

Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von Autoionisations- und  
Photodissoziationsprozessen des Stickstoffmoleküls nach  
monochromatischer Synchrotronstrahlanregung

Dissertation in Experimentalphysik

von

Lutz Werner

durchgeführt am  
Fachbereich Physik der  
Universität Kassel

unter Anleitung von  
Prof. Dr. A. Ehresmann

21. Oktober 2007

Datum der wissenschaftlichen Aussprache 12. Dezember 2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>11</b>
3.1	Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls . . . . .	12
3.2	Hochangeregte Zustände . . . . .	18
3.3	Photodissoziation . . . . .	19
3.3.1	Prädissoziation . . . . .	20
3.4	Photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	22
3.5	Die elektronische Struktur des N <sub>2</sub> -Moleküls . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>27</b>
4.1	Synchrotronstrahlung . . . . .	27
4.1.1	Abgestrahlte Leistung von beschleunigten relativistischen Teilchen	27
4.1.2	Winkelverteilung der Synchrotronstrahlung . . . . .	28
4.1.3	Das Strahlungsspektrum . . . . .	29
4.1.4	Undulatorstrahlung . . . . .	30
4.2	BESSY II-Strahlrohre . . . . .	34
4.3	Die PIFS-Apparatur . . . . .	39
4.4	Datenerfassung . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Vorauswertung</b>	<b>52</b>
5.1	Fluoreszenzübergänge . . . . .	52
5.2	Untergrundrauschen . . . . .	53
5.3	Energiekalibrierung der anregenden Photonen . . . . .	55
5.4	Normierung der Daten auf den Fluss der anregenden Photonen . . . . .	58
5.5	Relative Quanteneffizienz . . . . .	59
5.5.1	Die relative laterale Quanteneffizienz . . . . .	61

---

5.5.2	Die relative spektrale Quanteneffizienz . . . . .	65
5.6	Absolutnormierung von Emissionsquerschnitten . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Valenzschalenexperimente</b>	<b>73</b>
6.1	Motivation . . . . .	73
6.2	Experimentelle Details . . . . .	76
6.3	Absolute partielle Emissionsquerschnitte nach der Neutraldissoziation von hochangeregten Zuständen . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der Innerschalenexperimente</b>	<b>85</b>
7.1	Motivation . . . . .	85
7.2	Experimentelle Details . . . . .	87
7.3	Analyse der $N_2^+$ ( $C \rightarrow X$ )-Fluoreszenz . . . . .	89
7.3.1	Vorraussetzungen zur Bestimmung von Emissionsquerschnitten .	92
7.3.2	Emissionsquerschnitte der C-X-Fluoreszenzbanden . . . . .	98
7.3.3	Vibrationsanalyse der $N_2^+$ ( $C - X$ )-Fluoreszenz . . . . .	106
7.3.4	Hintergrundfluoreszenz . . . . .	110
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
<b>9</b>	<b>Anhänge</b>	<b>115</b>
9.1	Anhang A - Fluoreszenzübergänge . . . . .	115
9.2	Anhang B - Zweidimensionale Fluoreszenzspektren . . . . .	120
9.3	Anhang C - Absolute Emissionsquerschnitte . . . . .	123

# 1 Abstract

The interaction between synchrotron radiation and molecules offers an excellent basis for investigations of photon-induced molecular processes, like (resonant) photoexcitation, photoionisation and photodissociation. If this excitation is combined with fluorescence spectroscopy it is possible to measure partly on a quantitative basis absolute state selective cross sections when excited particles are formed.

It has been recently shown that some neutral photodissociation processes of the  $O_2$  ( $c^4 \Sigma_u^-$ )  $n l \lambda$   $^3 \Sigma_u^-$ , ( $v = 0, 1$ ) and some CO Rydberg states are fragment-state selective [UMK 95, LLV 00, Lie 01, Sch 02, LES 02]. The molecules dissociate into neutral fragments where one of the fragments is in a Rydberg state as well and where the effective principal quantum number of the Rydberg electron is conserved during the transition from the molecular Rydberg state to the fragment Rydberg state.

$N_2$  Rydberg states ( $C$   $^2 \Sigma_u^+$ )  $n s \sigma$  ( $v$ ) were investigated in the present work using monochromatized synchrotron radiation to clarify whether such a behavior can also be observed in  $N_2$ . Dispersed fluorescence from excited NI fragments in the spectral range from 80 nm to 150 nm in the exciting-photon energy ranges from 23 eV to 24,3 eV and from 25.6 eV to 26,7 eV was investigated. The exciting-photon energy ranges were chosen such that they lie just beneath the thresholds for dissociative ionisation into the fragments  $NII(^3P) + NI(^4S)$  and  $NII(^3P) + NI(^2D)$ . In these exciting-photon energy regions intensities from NI fragment fluorescence transitions were measured as functions of the exciting-photon energy with a very narrow bandwidth and put to an absolute scale. These investigations should give new insights in the decay behaviour of super-excited states.

Fluorescence spectroscopy experiments in combination with synchrotron radiation were mainly focused on outer-shell excitations of molecules (e.g. [Pol 91, Hat 99, LES 02]), whereas the decay of inner shell excitations was investigated only scarcely by this technique (see e.g. [MGB 00]). The excitation of an inner shell electron in a molecule induces very complex relaxation processes, which are governed by the competition between autoionization and fragmentation of the molecule. Therefore aspects of the decay

of the  $1s^{-1}\pi_g^*$  resonance of  $N_2$  were investigated by fluorescence spectroscopy, measuring dispersed VUV-fluorescence intensities ( $135\text{ nm} \leq \lambda_{fl} \leq 208\text{ nm}$ ) as complementary experiments to the fluorescence studies performed by [MGB 00].

Synchrotron radiation from the storage ring BESSY II (Berlin) has been used for the vibrationally selective inner-shell photoexcitation of the  $N_2(1s^{-1}\pi_g^*)(v)$ -resonances. The subsequent autoionization into different vibrational levels of the  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+$  electronic state were investigated using photon-induced dispersed fluorescence spectroscopy (PIFS) [SLV 01], which has proven to be a powerful tool for molecular spectroscopy (e.g. [LES 02, EWK 04]), by measuring the fluorescence intensities of  $N_2^+ C - X$  bands as functions of the exciting-photon energy. Simultaneously to the dispersed fluorescence intensities the photoabsorption and the photoion signal were measured.

## 2 Einleitung

Die Wechselwirkung von Synchrotronstrahlung mit Molekülen bietet eine exzellente Basis für Untersuchungen der drei wesentlichen photoneninduzierten Prozesse, der (resonanten) Photoanregung, der Photoionisation und der Photodissoziation, welche für eine Vielzahl von Prozessen in der Physik, Chemie und Biologie von großer Bedeutung sind. Dabei stellt die Ionenpaarbildung einen Spezialfall der Photodissoziation dar.

Untersuchungen an einfachen, meist zwei- oder dreiatomigen Molekülen, sollen dabei helfen die Molekülstruktur und die Dynamik photoneninduzierter Prozesse und von deren Nachfolgeprozessen mit Hilfe der Quantentheorie zu beschreiben. Hinzu kommt, dass einige dieser kleinen Moleküle Hauptbestandteile der Erdatmosphäre sind, im speziellen  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$ , und ihre Wechselwirkung mit dem breiten spektralem Fluss der Sonne [HCS 97] viele komplexe chemische Reaktionen verursacht. Beispielsweise sei hier die Reaktion eines  $\text{NI } 2d^22p^3(^2D)$ -Fragmentes, was nach der Photodissoziation des Stickstoffmoleküls gebildet wird (siehe [Cle 86]), mit  $\text{O}_2$  genannt, wodurch  $\text{NO}$  gebildet werden kann, welches wesentlich zur Zerstörung von Ozon beiträgt [Cru 71]. Die Bestimmung von absoluten Photodissoziationsquerschnitten, vor allem in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen ist daher von großem Interesse. Zusätzlich kann man Einblicke in die Zerfallsprozesse hochangeregter elektronischer Zustände im Molekül erhalten, untersucht man die Anregungsenergieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für fragmentzustandsselektive Photodissoziation, den sogenannten partiellen Photodissoziationquerschnitt. Durch die Messung von zustandsselektiven Emissionsquerschnitten kann auf partielle Photodissoziationsquerschnitte geschlossen werden.

Mit der photoneninduzierten Fluoreszenzspektroskopie (PIFS) wurden bereits erfolgreich Photodissoziations- und Photoionisationsprozesse in der Vergangenheit untersucht (siehe z.B. [Ehr 94, SLV 97, Vol 00, Lie 01]). Ein großer Vorteil dieser Methode gegenüber ionen- und elektronenspektroskopischen Untersuchungen ist die Möglichkeit der Untersuchung von Photodissoziationsprozessen, bei denen ausschließlich neutrale Fragmente gebildet werden. Voraussetzung hierfür ist, dass sich mindestens ein Frag-

ment in einem angeregten Zustand befindet und strahlend relaxiert.

Zerfälle der von [Pla 62] vorhergesagten hochangeregten Zustände („super-excited-states“), Zustände einer gewissen Lebensdauer, die sowohl über der ersten Dissoziations- als auch Ionisationsgrenze liegen, gehören zu den weniger verstandenen Prozessen in der Molekülphysik (siehe z.B. [UMK 95]). In den Arbeiten von [UMK 95, Lie 01] wurden Photodissoziationsprozesse von  $O_2$  fragmentzustandsselektiv untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass molekulare  $O_2$ -Rydbergzustände („super-excited states“), die gegen den  $c\ ^4\Sigma_u^-$ -Zustand des  $O_2^+$ -Ions konvergieren ein fragmentzustandsspezifisches Dissoziationsverhalten zeigen. Für die beobachteten Rydberserien konnte in [Lie 01] durch eine entsprechend schmale Bandbreite der anregenden Photonen und einer hohen Fluoreszenzauflösung festgestellt werden, dass die Bindungsenergie des Elektrons beim Übergang vom molekularen zum atomaren Rydbergzustand erhalten bleibt, was zur Erhaltung der effektiven Hauptquantenzahl führte. In der Arbeit von [Sch 02] wurde eine entsprechende Untersuchung am CO-Molekül durchgeführt und es wurde ein ähnliches Verhalten dissoziierender molekularer Rydbergzustände beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen erstmals absolute Emissionsquerschnitte für die Photodissoziation in neutrale Fragmente des Stickstoffmoleküls im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 26,7 eV im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen 80 nm und 150 nm bestimmt werden. Als Quelle der anregenden Photonen dient dabei das Undulatorstrahlrohr U125/1-PGM bei BESSY II, Berlin. In diesem Anregungsenergiebereich wurden von [Cod 66] zwei Progressionen von Rydbergzuständen beobachtet, die gegen den  $C\ ^2\Sigma_u^+$  ( $v$ )-Zustand des  $N_2^+$  Moleküls konvergieren. Zusätzlich zur Absolutnormierung der gemessenen Fragmentfluoreszenz nach der Photodissoziation dieser hochangeregten Zustände, soll überprüft werden, ob ein zustandsselektiver Zerfall dieser molekularen Rydbergzustände zu beobachten ist. Des Weiteren liegen in diesem Energiebereich möglicherweise weitere molekulare Rydbergzustände die gegen andere ionische Zustände des Stickstoffmoleküls konvergieren und gegebenenfalls ausgezeichnet werden können.

In den meisten Experimenten wurde der Hauptaugenmerk auf die Anregung eines äußeren Elektrons (siehe beispielsweise [LES 02], [Hat 99] und [Pol 91]) gerichtet, wohingegen Zerfallsprozesse von Zuständen eines angeregten Innerschalenelektrons nur wenig mit Fluoreszenzspektroskopie untersucht wurden (z.B. [MGB 00]). Die Anregung eines Innerschalenelektrons in einem Molekül bewirkt sehr komplexe Relaxationsprozesse, die hauptsächlich durch die konkurrierenden Prozesse der Autoionisation und der Fragmentation des Moleküls bestimmt werden. Von [MGB 00] wurde die Anregung eines



---

Innerschalenelektrons im Stickstoffmolekül in den  $1s^{-1}\pi_g^*$ -Zustand und dessen Zerfall in den  $N_2^+$   $A$  und  $B$  Zustand mit anschließender Relaxation in den molekülionischen Grundzustand untersucht.

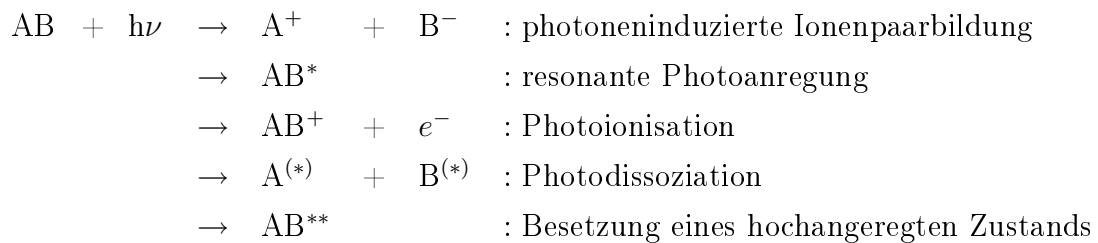
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es die Untersuchungen von [MGB 00] zu ergänzen. Daher wurde ein Innerschalenelektron vibrationsselektiv in die  $1s^{-1}\pi_g^*(v_r)$ -Resonanz angeregt, die dann in die vibronischen  $N_2^+ C \ ^2\Sigma_u^+(v'')$  Zustände autoionisiert. Die nachfolgende  $N_2^+(C-X)$  Fluoreszenz sollte dann als Maß für die Autoionisationswahrscheinlichkeiten der Innerschalenresonanz in den  $N_2^+ C$ - Zustand gemessen werden. Diese Untersuchungen wurden an den Undulatortrahlrohren U49/2-PGM1 und U56/2-PGM1 bei BESSY II, Berlin, durchgeführt.



# 3 Theorie

Es gibt mehrere Prozesse der Anregung und Relaxation eines Moleküls, deren Grundlagen in diesem Kapitel beschrieben und diskutiert werden. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick zu den verschiedenen Prozessen, bei dem ein zweiatomiges Molekül AB ein Photon der Energie  $h\nu$  absorbiert.

Zu Beginn dieses Kapitels wird auf die zur Interpretation von Atom- und Molekül-



**Tab. 3.1:** Tabellarische Übersicht der möglichen Prozesse bei Absorption eines Photons durch ein zweiatomiges Molekül.

spektren notwendigen quantenmechanischen Grundlagen eingegangen, wobei für eine ausführliche Darstellung auf [Her 50, HW 98, Dem 03, LBF 04] verwiesen wird. Es schließt sich die Beschreibung der Anregung von hochangeregten Zuständen, sogenannte „super-excited-states“ und deren Zerfall an, da sie im Rahmen dieser Arbeit, vor allem im Hinblick auf die Photodissoziation, untersucht wurden. Anschließend wird die Methode der photoneninduzierten Fluoreszenzspektroskopie (PIFS), als zentrale Messmethode dieser Arbeit, vorgestellt und deren grundlegende Prinzipien dargestellt. Die Beschreibung der elektronischen Struktur des Stickstoffmoleküls, das im Mittelpunkt der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen stand, bildet den Abschluss dieses Kapitels.

### 3.1 Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls

Mittels der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

lässt sich ein Molekül mit  $K$  Kernen (Masse der Kerne  $M_k$  mit der Ladung  $Z_k \cdot e$ ) und  $N$  Elektronen (der Masse  $m_e$  und der Ladung  $-e$ ) im Gesamtenergiezustand  $E$  beschreiben. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  setzt sich dabei aus den kinetischen und potentiellen Energien aller Elektronen und Kerne zusammen, beschrieben im nichtrelativistischen Fall durch die Operatoren  $\hat{T}$  und  $\hat{V}$ :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3.2)$$

Der Term der potentiellen Energie setzt sich wiederum aus den Anteilen der Coulomb-Abstoßung der Kerne  $V_{KK}$ , der Anziehung der Elektronen durch die Kerne  $V_{Ke}$  und der Coulomb-Abstoßung der Elektronen  $V_{ee}$  zusammen:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{k>k'}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k \cdot Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dabei wurden die Abkürzungen

$$R_{k,k'} = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|, \quad r_{i,k} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|, \quad r_{i,i'} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}| \quad (3.4)$$

für die Beträge der Abstände zwischen den Teilchen in Gl. 3.3 benutzt. In dieser Darstellungsform ist der Einfluss der Elektronen- und Kernspinwechselwirkung bereits vernachlässigt worden.

Die Schrödingergleichung wird somit durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\left( -\frac{\hbar}{2m_0} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Psi = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3.5)$$

Da die Schrödingergleichung nicht exakt lösbar ist, müssen physikalisch begründete Näherungen eingeführt werden, wie beispielsweise die Born-Oppenheimer-Näherung, die im nächsten Abschnitt genauer beschrieben wird.

**Die Born-Oppenheimer-Näherung** Die Grundidee der Born-Oppenheimer-Näherung liegt in der Separation der Kern- und Elektronenbewegung. Dies wird dadurch begründet, dass sich Kerne aufgrund ihrer größeren Masse viel langsamer bewegen als Elektronen ( $m_P/m_e \approx 1836$ ). Dies hat wiederum zur Folge, dass Elektronen unmittelbar der Kernbewegung folgen und sich die Kerne in einem über die Elektronenbewegung gemittelten Potential aufhalten. Im Folgenden wird von einem zweiatomigen Molekül (AB) mit dem Kernabstand  $\mathbf{R}$  ausgegangen.

Unter der Annahme, dass die kinetische Energie der Kerne in Gl. 3.5 viel kleiner ist als die elektronische Energie, kann dieser Energieanteil mit Störungsrechnung behandelt werden. Dabei wird das Molekül mit einem starren Kerngerüst gerechnet, bei dem die kinetische Energie der Kerne Null ist. Der Hamiltonian wird dadurch in einen ungestörten Anteil, bei dem die Elektronen alleine bei einer festen Kernkoordinate  $\mathbf{R}$  betrachtet werden und einen Störterm, in dem die kinetische Energie der Kerne behandelt wird, aufgeteilt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad \text{mit } \hat{H}_0 = \hat{T}_e + V \quad \text{und} \quad \hat{H}' = \hat{T}_K. \quad (3.6)$$

Der Term der ungestörten Schrödingergleichung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_0 \phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m^{(0)} \phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3.7)$$

Die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  der vollständigen Schrödingergleichung, lässt sich durch eine Reihenentwicklung:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.8)$$

mit dem Entwicklungskoeffizienten  $\chi_m(\mathbf{R})$ , der der Kernwellenfunktion entspricht und nur von den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  abhängt, und der elektronischen Wellenfunktion  $\phi_m^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  der elektronischen Zustände  $m$  angeben.

Setzt man Gl. 3.8 in die Schrödingergleichung 3.5 ein, unter Verwendung von Gl. 3.6 und 3.7, multipliziert von links mit der konjugiert komplexen Lösungsfunktion  $\phi_n^{*el}$  und integriert über die Elektronenkoordinate  $\mathbf{r}$ , erhält man (siehe z.B. [Dem 03]):

$$H' \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m (c_{nm} \chi_m(\mathbf{R})) = (E - E_n^0(R)) \chi_n, \quad (3.9)$$

wobei  $c_{nm}$  die Kopplung zwischen dem n-ten und m-ten Elektronenzustand durch die Kernbewegung beschreibt:

$$c_{nm} = \int \phi_n^{*el} H' \phi_m^{el} d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{2} \left[ \int \phi_n^{*el} \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m^{el} d\mathbf{r} \right] \frac{\partial}{\partial R_k}. \quad (3.10)$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung werden alle Matrixelemente  $c_{nm}$  null gesetzt und somit die Kopplung zwischen der Kernbewegung und der Elektronenhülle vernachlässigt und die Gl. 3.7 und 3.9, die zuvor ein gekoppeltes Gleichungssystem gebildet haben, gehen in zwei entkoppelte Gleichungen über:

$$\hat{H}_0 \phi_n^{el}(\mathbf{r}) = E_n^{(0)} \phi_n^{el}(\mathbf{r}), \text{ (vgl. Gl 3.7)} \quad (3.11)$$

$$(\hat{T}_K + E_n^{(0)}) \chi_n(\mathbf{R}) = E_{n,i} \chi_{n,i}(\mathbf{R}). \quad (3.12)$$

**Rovibronische Spektren** Die Energie die bei einem Übergang von einem rovibronischen Zustand in einen anderen rovibronischen Zustand frei oder aufgebraucht wird (wobei die verschiedenen möglichen Übergänge im Molekül in schematischer Form in Abb. 3.1 dargestellt sind) kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\Delta E = h\nu = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (3.13)$$

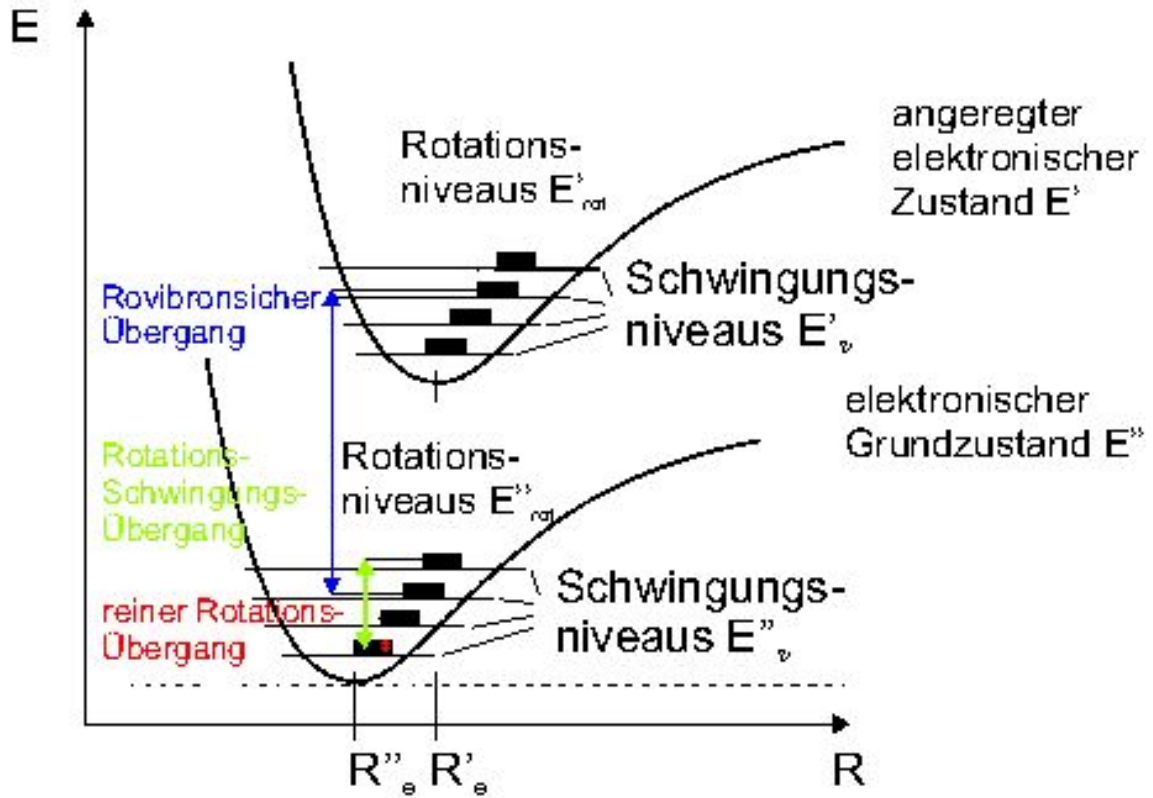
$$= E'_{el,0} - E''_{el,0} + E_{v'} - E_{v''} + E'_{rot} - E''_{rot} \quad (3.14)$$

$$= hc [T'_e - T''_e + G'_{v'} - G''_{v''} + F'_{v'}(J') - F''_{v''}(J'')]. \quad (3.15)$$

Dabei verteilt sich die Energie auf die drei möglichen internen Anregungen, dem elektronischen, dem Vibrations- und dem Rotationsanteil. Dabei bezeichnen die Termwerte mit einem (*l*) den energetisch höheren Zustand, bzw. (*ll*) den niedrigeren Zustand. Die Termwerte des entsprechenden Elektronenzustands im Minimum seiner Potentialkurve werden dabei mit  $T_e$  bezeichnet,  $G_v$  bezeichnet die Termwerte des anharmonischen Oszillators und  $F_v(J)$  entspricht den Termwerten des schwingenden Rotators unter Berücksichtigung der Zentrifugalaufweitung und der Schwingungs-Rotations-Kopplung. Betrachtet man die verschiedenen Schwingungsübergänge, so spricht man von einem Bandenzug (oder von einer Progression), wenn man einen Schwingungszustand ( $v'$ , bzw.  $v''$ ) konstant hält und jeweils den zweiten Schwingungsterm variiert. Von einer Bandengruppe (oder auch Bandensequenz) spricht man, wenn  $\Delta v = v' - v''$  konstant bleibt.

**Fluoreszenzübergänge** Zerfällt ein molekularer Zustand der Energie  $E_i$  mit der Eigenfunktion  $\Psi'$  mittels elektrischer Dipolstrahlung strahlend in den niedrigeren Zustand der Energie  $E_k$  mit der Eigenfunktion  $\Psi''$ , so ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess proportional zum Quadrat des Übergangsmoments:

$$\mathbf{D}_{ik} = \int \Psi'^* \mathbf{p} \Psi'' d\tau. \quad (3.16)$$



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Energieniveaus eines Moleküls und die möglichen Übergänge im Molekül (nach [Dem 03]).

Dabei wird davon ausgegangen, dass die Dipolnäherung angewendet werden kann und  $\mathbf{p}$  entspricht dem elektrischen Dipolmomentvektor, der in einen Elektronen- und Kernanteil aufgespalten werden kann:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_k. \quad (3.17)$$

Falls die zuvor beschriebene Born-Oppenheimer-Näherung gültig ist, kann die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  eines rovibronischen Übergangs in ein Produkt aus elektronischer ( $\Psi_e$ ), Schwingungs- ( $\Psi_v$ ) Rotations-eigenfunktion ( $\Psi_{rot}$ ) aufgespalten werden:

$$\mathbf{D}_{ik} = \int \Psi_e'^* \Psi_v'^* \Psi_{rot}'^* \mathbf{p}_e \Psi_e'' \Psi_v'' \Psi_{rot}'' d\tau + \int \Psi_e'^* \Psi_v'^* \Psi_{rot}'^* \mathbf{p}_k \Psi_e'' \Psi_v'' \Psi_{rot}'' d\tau \quad (3.18)$$

Der zweite Summand aus Gl. 3.18 kann wiederum umgeschrieben werden in:

$$\int \Psi_v'^* \Psi_{rot}'^* \mathbf{p}_k \Psi_v'' \Psi_{rot}'' d\tau_{v,rot} \cdot \int \Psi_e'^* \Psi_e'' d\tau_e, \quad (3.19)$$

da der Operator  $\mathbf{p}_k$  unabhängig von den Elektronenkoordinaten ist. Die elektronischen Wellenfunktionen unterschiedlicher energetischer Zustände sind orthogonal zueinander und daher wird das zweite Integral in Gl. 3.19, bei Betrachtung von Übergängen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen, Null und das Übergangsmoment ergibt sich zu:

$$\mathbf{D}_{ik} = \int \Psi_v'^* \Psi_{rot}'^* \mathbf{p}_e(R) \Psi_v'' \Psi_{rot}'' d\tau_{v,rot}, \quad (3.20)$$

wobei  $\mathbf{p}_e(R) = \int \Psi_e'^* \mathbf{p}_e \Psi_e''$  das elektronische Übergangsmoment in Abhängigkeit des Kernabstands  $R$  ist.

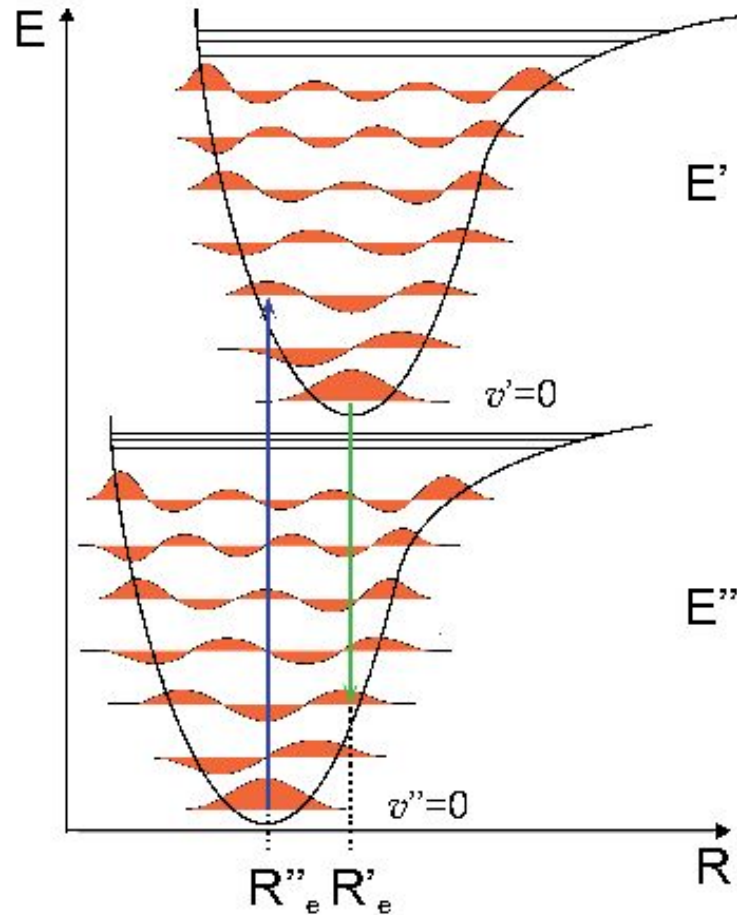
**Franck-Condon Prinzip** Die Intensität eines rovibronischen Übergangs ist proportional zum Quadrat des Betrages seines Übergangsmomentes  $\mathbf{D}_{ik}$ . Die Summation über alle drei Raumrichtungen und über alle möglichen magnetischen Quantenzahlen  $M_J'$  und  $M_J''$  der Rotationsniveaus ergibt, wenn  $\mathbf{p}_e(R)$  nur schwach von der Kernkoordinate abhängt:

$$\sum_{M_J', M_J''} (D_x^2 + D_y^2 + D_z^2) = \left| \int \Psi_v'^* \mathbf{p}_e(R) \Psi_v'' d\tau_v \right|^2 S_{J', \Lambda'}^{J'', \Lambda''} \quad (3.21)$$

$$= (\mathbf{p}_e(\bar{R}))^2 \left| \int \Psi_v'^* \Psi_v'' d\tau_v \right|^2 S_{J', \Lambda'}^{J'', \Lambda''}. \quad (3.22)$$

Dabei ist der erste Faktor in Gl. 3.22 von der mittleren Ortskoordinate der Elektronen,  $\bar{R}$ , abhängig und ist das Absolutquadrat des elektronischen Dipolübergangsmomentes, der zweite Faktor ist der Franck-Condon-Faktor und der letzte Faktor der Hönl-London-Faktor, der wiederum von den Rotationsquantenzahlen ( $J'$ ,  $J''$ ) der entsprechenden Rotationsniveaus, sowie der Projektionen der Bahndrehimpulse auf die Kernverbindungsachse ( $\Lambda'$ ,  $\Lambda''$ ) der entsprechenden elektronischen Zustände abhängt. Dabei ist für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen ausschlaggebend. Große Übergangswahrscheinlichkeiten existieren dann, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Moleküls für den betreffenden Kernabstand in beiden Schwingungszuständen hoch ist. Übergänge in andere Schwingungszustände ist ebenfalls möglich, jedoch von geringerer Wahrscheinlichkeit. In Abb. 3.2 ist das Franck-Condon-Prinzip für den Fall der Absorption (blauer Pfeil in Abb. 3.2) eines Photons von  $v'' = 0$  des energetischen Zustands  $E''$  in einen höheren energetischen Zustand  $E'$  ist für denjenigen Schwingungsterm  $v'$  anschaulich mit Hilfe der entsprechenden Potentialkurven und der Wellenfunktionen der Schwingungszustände dargestellt. Analoges gilt für den Fall der Emission (grüner Pfeil in Abb. 3.2).





**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung zur Erläuterung des Franck-Condon-Prinzips. Die beiden Potentialkurven haben verschiedene Gleichgewichtsabstände  $R_e$ . Nähere Beschreibung siehe Text.

**Auswahlregeln** Die Auswahlregeln für einen Dipolübergang von einem quantenmechanischen Zustand der Energie  $E_i$  in einen Zustand der Energie  $E_k$  resultieren aus der Bedingung, dass das Dipolübergangsmoment ungleich null ist. Für den Gesamtdrehimpuls  $J$ , inklusive der Rotation, muss gelten:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (3.23)$$

wobei ein  $0 \rightarrow 0$  Übergang verboten ist.

Bezüglich des Verhaltens der Gesamteigenfunktion bei Inversion am Koordinatenursprung gilt die Auswahlregel (Paritätsregel):

$$+ \leftrightarrow - \quad (3.24)$$

Dabei wird ein molekularer Zustand mit  $+$  oder  $-$  bezeichnet, wenn die Gesamteigenfunktion unverändert bleibt oder ihr Vorzeichen wechselt, wenn alle Teilchen eine Inversion am Koordinatenursprung erfahren.

Für ein Molekül mit identischen Kernen gilt es eine zusätzliche Symmetrie der Gesamteigenfunktion bezüglich des Austauschs der Kerne zu berücksichtigen:

$$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a, \quad (3.25)$$

Dabei wird die Gesamtwellenfunktion des mit „+“ bezeichneten Rotationsniveaus als symmetrisch ( $s$ ) bezgl. des Kernaustausches bezeichnet, wenn es sich um einen geraden elektronischen Zustands handelt, bzw. antisymmetrisch ( $a$ ) für die mit „-“ bezeichneten Rotationsniveaus.

Bei zweiatomigen homonuklearen Molekülen werden die Elektronenzustände zusätzlich nach ihrem Verhalten der elektronischen Eigenfunktionen bei Inversion am Ladungsschwerpunkt in gerade  $g$  und ungerade  $u$  Zustände unterteilt. Dabei gilt die Auswahlregel:

$$g \leftrightarrow u, u \leftrightarrow u, a \leftrightarrow a. \quad (3.26)$$

Ist die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses  $\Lambda$  auf die Kernverbindungsachse definiert, wie es in den Hundischen Kopplungsfällen (a) und (b) gegeben ist, gilt zusätzlich:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \text{ und } \Delta S = 0. \quad (3.27)$$

Wobei  $S$  die resultierende Spinquantenzahl beschreibt.

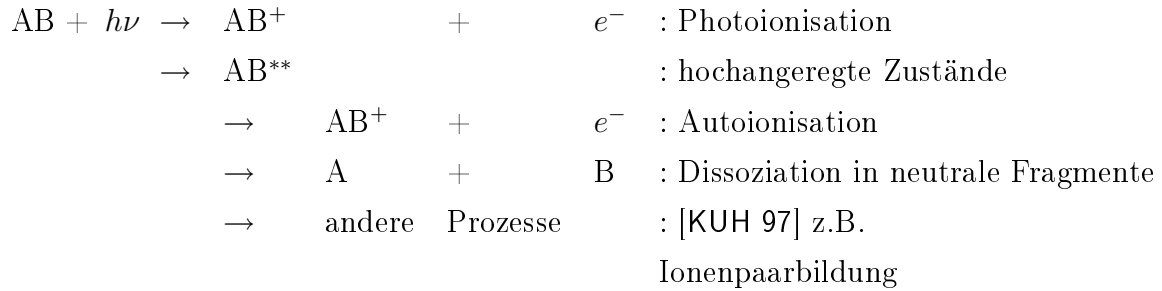
Der elektronische Anteil der Wellenfunktionen von  $\Sigma$ -Zuständen reagiert symmetrisch, bzw. antisymmetrisch gegenüber einer Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsline und es gilt für einen Dipolübergang die Regel:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \text{ bzw. } \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-. \quad (3.28)$$

## 3.2 Hochangeregte Zustände

Sogenannte „superexcited states“ (hochangeregte Zustände) [Pla 62] sind Zustände einer gewissen Lebensdauer, die über der ersten Ionisationsenergie und der ersten Dissoziationsgrenze liegen. Die möglichen Zerfallsprozesse von hochangeregten Zuständen sind in Tab. 3.2 angegeben, wobei die Hauptzerfallsmechanismen die Autoionisation und die Dissoziation in neutrale Fragmente sind.

Andere mögliche Prozesse, wie beispielsweise die Ionen-Paar-Bildung sind möglich, besitzen jedoch sehr geringe Anregungsquerschnitte ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [KUH 97].



**Tab. 3.2:** Übersicht der möglichen Zerfallskanäle von hochangeregten Zuständen.

### 3.3 Photodissoziation

Der Prozess der Fragmentation eines Moleküls nach Absorption eines oder mehrerer Photonen wird als Photodissoziation bezeichnet. Dabei ist ein Ein-Photon-Photodissoziationsprozess durch eine reine Rotations-Schwingungs-Anregung fast immer unmöglich, im Gegensatz zu einem rovibronischen Übergang. Die durch das Photon abgegebene Energie wird dabei in innere Energie des Moleküls umgewandelt und sobald die Bindungsenergie des elektronischen Grundzustands überschritten wird, kann eine Fragmentation des Moleküls eintreten.

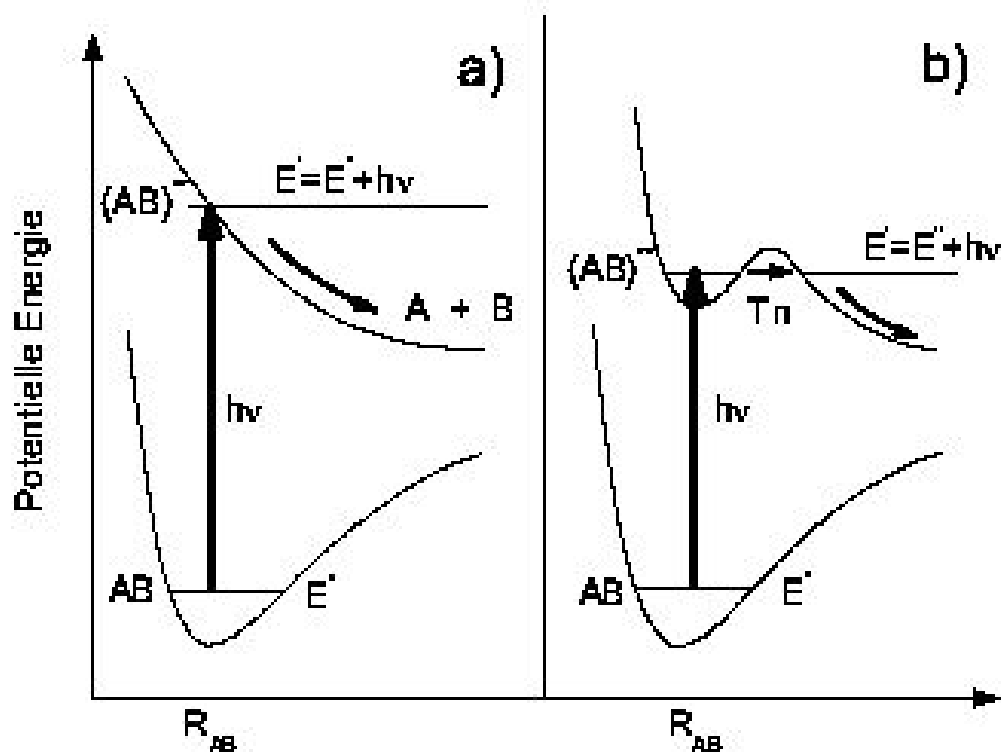
Man unterscheidet dabei zwischen zwei möglichen Dissoziationsmechanismen, der direkten und der indirekten Photodissoziation, wobei letzterer auch als Prädissoziation bezeichnet wird. Abbildung 3.3 zeigt dabei schematisch die unterschiedlichen Mechanismen, die zur Fragmentation eines gebundenen Moleküls führen können. Für die direkte Photodissoziation (Abb. 3.3a)) wird durch Absorption eines Lichtquants ein repulsiver Zustand ((AB)\*\*) angeregt, der zur Dissoziation in die Fragmente (A) und (B) führt. Im Fall der Prädissoziation (Abb. 3.3b)) wird ein quasigebundener Zustand nach Absorption eines Photons besetzt, der eine direkte Fragmentation des Moleküls durch eine Einschränkung verhindert. In Abb. 3.3b) ist der Fall dargestellt, dass eine Potentialbarriere durchtunnelt werden muss ( $T_n$ ), damit das Molekül dissoziiert.

### 3.3.1 Prädissociation

Bei der Prädissociation wird zwischen zwei Fällen unterschieden (siehe [Her 50, Dem 03, LBF 04]):

- Prädissociation durch Rotation (Abb. 3.4 (a))
- Elektronische Prädissociation (Abb. 3.4 (b) und (c))

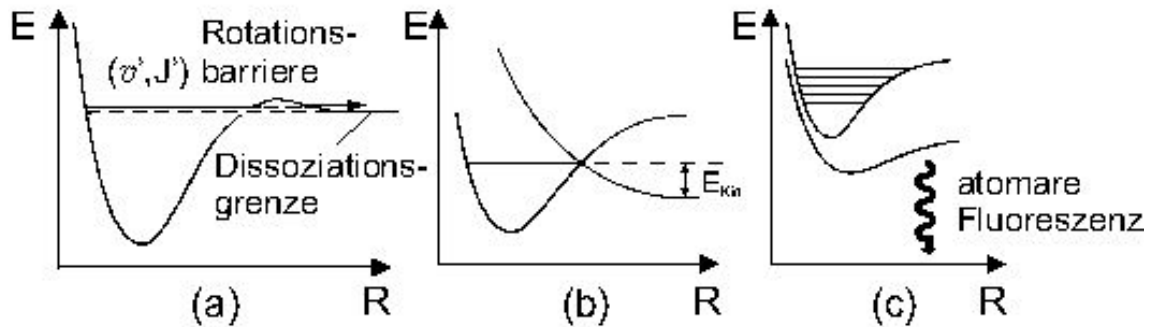
Im erstgenannten Fall, wird durch die Rotation des Moleküls ein Zentrifugalpotential dem elektronischen Potential des angeregten Molekülzustands addiert. Dies kann wiederum zu einer Rotationsbarriere der Potentialkurve des angeregten elektronischen Zustands führen. Befindet sich das Molekül dabei in einem Rotations-Vibrationszustand oberhalb der Dissoziationsenergie und unterhalb des Maximums der Rotationsbarriere, kann das Molekül durch tunneln zerfallen und dieser Prozess wird als Prädissociation



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung der direkten a) und indirekten b) Photodissoziation (nach [Sch 93]).

durch Rotation bezeichnet (Abb 3.4 (a)).

Der zuvor beschriebene Prädissoziationsmechanismus involviert nur eine Potential-



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung verschiedener Prädissoziationsmechanismen (nach [Dem 03]). (a) Prädissoziation durch tunneln. (b) Wird ein elektronischer Zustand von einem anderen elektronischen Zustand gekreuzt, kann ein Molekül durch Wechselwirkung dieser Zustände dissoziieren. (c) Durch die Wechselwirkung eines elektronischen Zustandes mit Kontinuumszuständen eines anderen elektronischen Zustands kann das Molekül dissoziieren.

kurve, wohingegen bei der elektronischen Prädissoziation ein zweiter elektronischer Zustand am Prozess beteiligt ist. Für den Fall (b) ist die Prädissoziationsrate abhängig vom Überlapp der Schwingungswellenfunktion der beiden am Prozess beteiligten elektronischen Zustände. Am Kreuzungspunkt der beiden Potentialkurven ist der Überlapp maximal. Befindet sich der Überlapp im inneren Teil der Potentialkurven, d.h. im repulsiven Teil, wie im Fall (c) dargestellt, existiert dort im Allgemeinen kein Kreuzungspunkt. Der energetische Abstand zwischen diesen beiden Potentialkurven ändert sich kaum über einen weiten Energiebereich und man findet kein scharfes Maximum der Linienverbreiterung durch Prädissoziation. Die Linienbreite der Absorptionslinie wächst mit steigender Energie langsam an, bis in der Nähe der Dissoziationsgrenze des angeregten Zustands die direkte Dissoziation einsetzt [Dem 03].

Da die Prädissoziation ein Spezialfall einer Störung darstellt [Her 50] unterliegt sie den Auswahlregeln von [Kro 28], unabhängig vom Kopplungsschema.

- $\Delta J = 0, + \leftrightarrow -$  und  $s \leftrightarrow a$ .
- Für die Hundschen Kopplungsfälle (a) und (b) gilt zusätzlich:  
 $\Delta S = 0$  und  $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ .

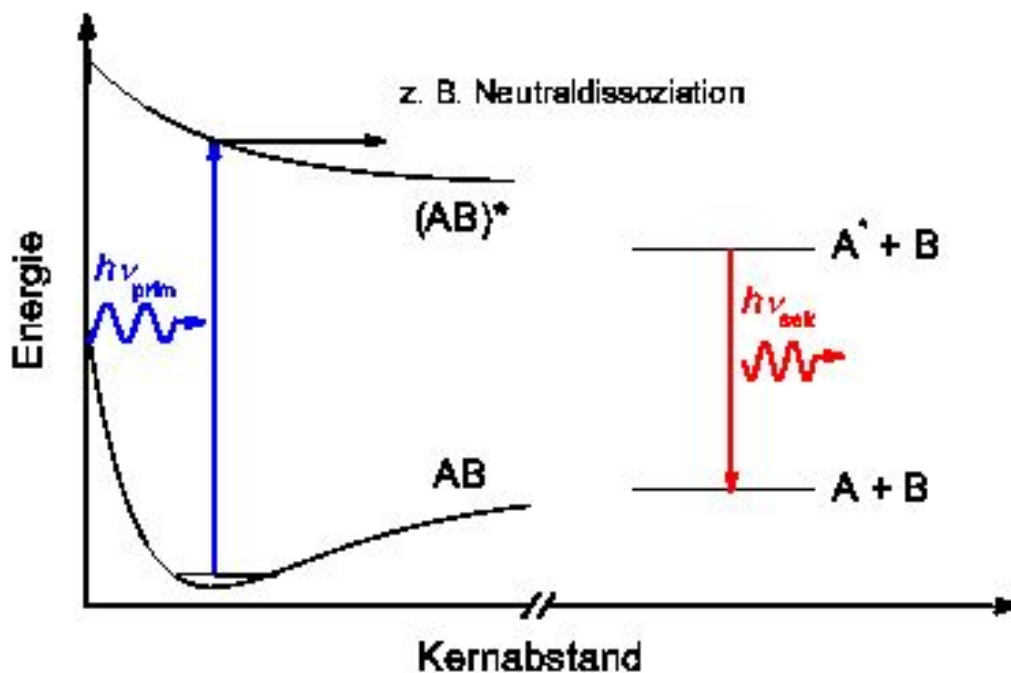
- Für den Hundschen Kopplungsfall (c) gilt:  
 $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ .
- Für homonukleare zweiatomige Moleküle gilt bezüglich der Gesamteigenfunktionen bei Austausch der Kerne:  
 $s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a$  und  $a \leftrightarrow s$ .

Durch sogenannte Effekte zweiter Ordnung, beispielsweise ausgelöst durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung, ist es möglich, dass es zu einer schwachen Prädissoziation kommt. Dadurch steigt die Anzahl der möglichen Prädissoziationsmechanismen stark an und es können andere Auswahlregeln gelten. Eine ausführlichere Behandlung dieser Fälle ist in [LBF 86, Lef 90, LBF 04] dargestellt.

### 3.4 Photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Die Methode der photoneninduzierten (dispergierten) Fluoreszenzspektroskopie (PIFS) wurde bereits in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Schmoranzer verwendet und stetig weiterentwickelt (siehe z.B. [SZ 78, SMN 86, SLV 01]). Der Erfolg dieses Messverfahrens bezüglich fluoreszenzspektroskopischer Untersuchungen von Atomen und Molekülen konnte bereits in vielen Arbeiten gezeigt werden (siehe z.B. [SLV 97, LPS 03, EKW 04]). Das Messprinzip kann recht einfach anhand Abb. 3.5 erläutert werden. Monochromatisierte Synchrotronstrahlung ( $h\nu_{\text{prim}}$ ) regt ein Molekül aus einem Zustand (AB) in einen energetisch höheren Zustand (AB\*) über einen Einphotonenprozess an. Das Molekül kann sich im angeregten Zustand, wie in der Abb. 3.5 dargestellt, in einem repulsiven Zustand befinden und in die Fragmente (A\*) und (B) dissoziieren. Die nachfolgende Relaxation des angeregten Fragments (A\*) kann unter Emission eines Fluoreszenzphotons ( $h\nu_{\text{sek}}$ ) geschehen, welches durch die Detektoren registriert wird. Durch eine entsprechende Analyse ist es möglich, den Zustand des Fragments (A\*) nach der Dissoziation zu bestimmen. In einigen Fällen, beispielsweise im Anregungsenergiebereich nahe einer Dissoziationsschwelle, kann man auch den elektronischen Zustand des Partnerfragments nach der Dissoziation bestimmen.

Der größte Vorteil dieser Messmethode ist die Entkopplung der Bandbreite der anregenden Photonen (Primärauflösung) von der Fluoreszenzauflösung im Sekundärmonochromator (Sekundärauflösung), im Gegensatz zu anderen Methoden, beispielsweise der Photoelektronenspektroskopie. Der Nachteil der spektroskopischen Untersuchung mittels der PIFS-Methode liegt darin, dass nur eine geringe Raumwinkelausnutzung



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung des Prinzips zur Anwendung photoneninduzierter Fluoreszenzspektroskopie zur Untersuchung von Dissoziationsprozessen eines Moleküls AB (nach [Lie 01]).

möglich ist. Der Fluoreszenznachweis wird vor allem im VUV durch eine geringe Nachweiseffizienz zusätzlich erschwert und erfordert lange Messzeiten. Da es sich bei PIFS um eine optische Nachweismethode handelt, müssen eventuelle Kaskadeneffekte in Betracht gezogen und gegebenenfalls berücksichtigt werden.

### 3.5 Die elektronische Struktur des N<sub>2</sub>-Moleküls

Das Stickstoffmolekül liegt in seinem Grundzustand in der elektronischen Konfiguration  $(1\sigma_g^2)(1\sigma_u^2)(2\sigma_g^2)(2\sigma_u^2)(3\sigma_g^2)(1\pi_u^4) \ ^1\Sigma_g^+$  ( $v = 0$ ) vor. Wird dem neutralen Stickstoffmolekül im Grundzustand eine Energie von 9,759 eV zugeführt, kann das Molekül aus dem Grundzustand in das Fragmentpaar  $\text{NI } ^4\text{S} + \text{NI } ^4\text{S}$  zerfallen [LK 77]. In Tab. 3.3 sind verschiedene Dissoziationsfragmente und die entsprechend notwendigen Dissoziationsenergien aufgeführt. Die Dissoziationsenergie  $D_0$  des  $\text{N}_2^+$ -Ions wurde durch die Glei-

**Tab. 3.3:** Dissoziationsenergien (in eV) des  $N_2$  Moleküls und des  $N_2^+$  Moleküliions (aus [LK 77]).

$N_2$	$D_0$ [eV]	$N_2^+$	$D_0$ [eV]
$^4S + ^4S$	9,759	$^4S + NII \ ^3P$	8,713
$^4S + ^2D$	+2,383	$^4S + NII \ ^1D$	+1,899
$^4S + ^2P$	+3,576	$^2D + NII \ ^3P$	+2,383

chung  $D_0(N_2^+) = D_0(N_2) - I(N_2) + I(N)$  bestimmt, wobei  $I(N_2)$  der Ionisationsenergie des Stickstoffmoleküls entspricht, bzw.  $I(N)$  der Ionisationsenergie des Stickstoffatoms (siehe [LK 77]).

Bei einer Energiezufuhr von 15,580 eV wird ein ( $3\sigma$ )-Elektron aus dem Molekülorbital in das Ionisationskontinuum angehoben und das Molekül ionisiert. Tabelle 3.4 gibt die verschiedenen experimentellen Ionisationspotentiale für verschiedene Elektronen des Stickstoffmoleküls an [BLK 92]. Potentialkurven des Stickstoffmoleküls und der in die-

**Tab. 3.4:** Ionisationspotentiale (in eV) des  $N_2$  Moleküls.

<sup>a)</sup> Photoabsorptionsdaten aus [KKM 96].

<sup>b)</sup> Daten aus [BLK 92].

<sup>c)</sup> Aus [CMS 89] für  $v = 0$ .

MO	$IP_{ex}^{adb}$	$IP_{ex}^{vert}$
$1\sigma_g^2 (1\sigma_u^2)$	410 <sup>a)</sup>	
$2\sigma_u^2$	18,751 <sup>b)</sup>	18,751 <sup>b)</sup>
$1\pi_u^4$	16,693 <sup>b)</sup>	16,926 <sup>b)</sup>
$3\sigma_g^2$	15,580 <sup>b)</sup>	15,580
$1s^{-1}1\pi_g^*$ <sup>c)</sup>	400,868	

ser Arbeit relevanten  $N_2^+$ -Zustände werden in den entsprechenden Kapiteln gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit werden molekulare Rydbergzustände untersucht, die gegen den  $(C \ ^2\Sigma_u^+)(v)$ -Zustand konvergieren. Dieser Zustand wird durch die Mischkonfiguration  $(2\sigma_u^2 1\pi_u^3 3\sigma_g^1 1\pi_g^1)$  und  $(2\sigma_u^1 1\pi_u^4 3\sigma_g^2)$  beschrieben. Von [Cod 66] wurden zwei Progressionen von Rydbergzuständen, mit der möglichen Konfiguration  $ns \ ^1\Sigma_u^-$ , ausgezeichnet und später von [UKK 92] ergänzt. Über die bekannte Rydbergformel (siehe



z.B. [Wu 87]):

$$E_{\text{Molekül}}(v) = I_{\text{Molekül}}(v) - \frac{R_{\text{Molekül}}}{(n_{\text{Molekül}} - \delta_{\text{Molekül}})^2} \quad (3.29)$$

können die entsprechenden Rydbergzustände berechnet werden. Dabei entspricht  $E_{\text{Molekül}}(v)$  der Energie des Rydbergzustands mit der Hauptquantenzahl  $n_{\text{Molekül}}$  im entsprechenden Schwingungszustand  $v$ .  $I_{\text{Molekül}}(v)$  ist die Ionisierungsenergie des betrachteten Zustands im  $v$ -ten Vibrationszustand und  $R_{\text{Molekül}}$  entspricht der Rydbergkonstanten für das entsprechende Molekül. Der Quantendefekt  $\delta_{\text{Molekül}}$  berücksichtigt das Eindringen des Elektrons in die tieferliegenden Schalen. Da die Elektronen dann ein größeres elektrisches Feld sehen, ist das Elektron stärker gebunden. Daraus folgt, dass der Quantendefekt von Null verschieden ist und je nach Bahndrehimpulsquantenzahl und Projektion auf die Kernverbindungsachse variiert.



# 4 Experimenteller Aufbau

Um einen Überblick über die in den Experimenten benutzten Komponenten, sei es die beim Elektronenspeicherring BESSY II verwendeten Strahlrohre oder die Fluoreszenzspektroskopieapparatur selbst, zu erhalten, werden die relevanten experimentellen Komponenten in den nächsten Kapiteln näher erläutert. Dabei wird zunächst auf die verwendete Strahlungsquelle der Synchrotronstrahlung eingegangen. Im Anschluss werden die in den Experimenten verwendeten Strahlrohre bei BESSY II (Berlin) beschrieben. Die Beschreibung der Fluoreszenzspektroskopieapparatur und ihre einzelnen Komponenten beendet dann das Kapitel.

## 4.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist seit ihrer ersten Beobachtung in den 40er Jahren vor allem bei spektroskopischen Messungen immer wichtiger geworden. Die Gründe dafür sind die breite spektrale Durchstimmbarkeit bei gleichzeitig hohem Photonenfluss, die scharfe Vorwärtsbündelung, vor allem bei Einsatz von Wigglern und Undulatoren, der berechenbaren gepulsten Zeitstruktur und die variable Polarisation. Die bereits in vielen Arbeiten beschriebenen Grundlagen (siehe z.B. [Ehr 94, Vol 00, Lie 01]) werden in den nächsten Kapiteln kurz zusammengefasst. Für eine ausführliche theoretische Behandlung und Herleitung der Formeln wird dabei auf [Jac 99] und [Wil 96] verwiesen.

### 4.1.1 Abgestrahlte Leistung von beschleunigten relativistischen Teilchen

Eine beschleunigte Ladung strahlt nach den Gesetzen der Elektrodynamik Energie in Form von elektromagnetischen Wellen ab. Ein Teilchen mit der Ladung  $e$  und einem Impuls  $\vec{p} = m_0\vec{v}$ , strahlt unter der Voraussetzung, dass  $v \ll c$  ist, die Gesamtleistung:

$$P_s = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 m_0^2 c^3} \left( \frac{d\vec{p}}{dt} \right)^2 \quad (4.1)$$

ab. Dabei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum,  $m_0$  die Ruhemasse des Teilchens und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

Nähert sich die Geschwindigkeit des Teilchens der Lichtgeschwindigkeit an ( $v \approx c$ ), wird die abgestrahlte Leistung durch die lorentzinvariante Gleichung beschrieben:

$$P_s = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0 (m_0 c^2)^2} \left[ \left( \frac{d\vec{p}}{d\tau} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left( \frac{dE}{d\tau} \right)^2 \right]. \quad (4.2)$$

Der Ausdruck  $d\tau$  ist definiert als:

$$d\tau = \frac{1}{\gamma} dt, \quad \text{mit } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (4.3)$$

Wird das relativistische Teilchen auf einer Kreisbahn gehalten, so erfolgt die Beschleunigung orthogonal zur Bewegungsrichtung. Dadurch bleibt die Energie  $E$  des Teilchens konstant ( $\frac{dE}{d\tau} = 0$ ).

Die gesamte Strahlungsleistung kann in diesem Fall wie folgt geschrieben werden:

$$P_s = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{1}{(m_0 c^2)^4} \frac{E^4}{R^2}. \quad (4.4)$$

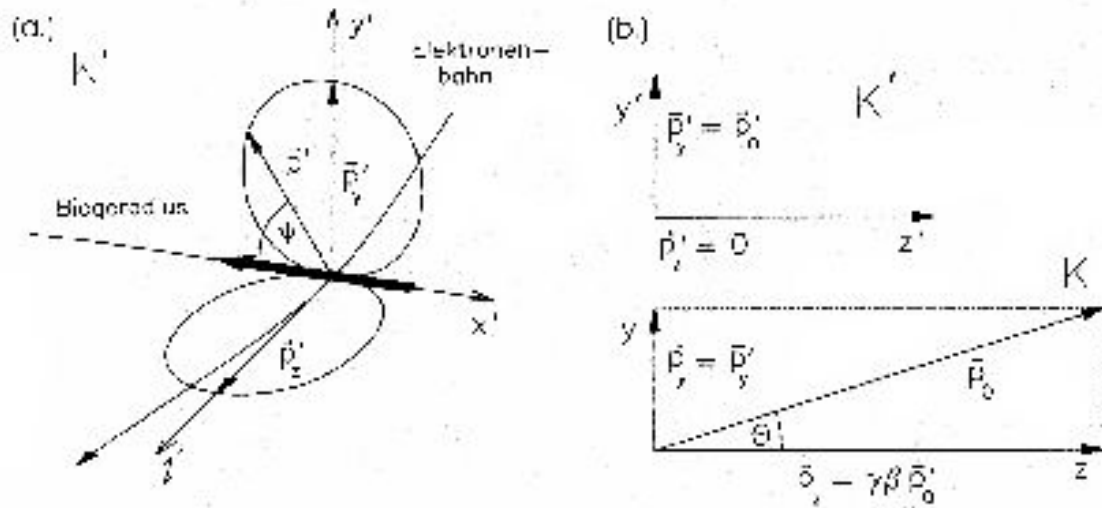
Dabei ist  $E$  die Teilchenenergie und  $R$  der Radius der Teilchenbahn. Durch den Term  $\frac{1}{(m_0)^4}$  wird die Massenabhängigkeit zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung ersichtlich, daher werden bevorzugt Elektronen oder Positronen zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung benutzt.

### 4.1.2 Winkelverteilung der Synchrotronstrahlung

Betrachtet man ein beschleunigtes Teilchen, dessen Geschwindigkeit nichtrelativistisch ist, so wird seine abgestrahlte Leistung im Rahmen der klassischen Elektrodynamik mit der Winkelverteilung eines Hertzschen Dipols beschrieben:

$$\frac{dP_s}{d\Omega} = \frac{e^2}{16\pi^2\epsilon_0 m_0^2 c^3} \left( \frac{d\vec{p}}{dt} \right)^2 \sin^2 \Psi. \quad (4.5)$$

Die Berechnung für die Winkelverteilung eines relativistischen Teilchens erfolgt mittels der Lorentztransformation des Impulses in Gl. 4.5 vom Koordinatensystem des Teilchens  $K'$  in das Laborkoordinatensystem  $K$  (siehe Abb. 4.1). Dadurch transformiert sich die  $\sin^2 \Psi$ -Abhängigkeit des Ruhesystems in ein scharfes Strahlungsfeld in Bewegungsrichtung des Teilchens (siehe Abb. 4.2). Der Öffnungswinkel des Strahlungskegels aus Abb. 4.2 errechnet sich zu  $2\Theta = \frac{2}{\gamma}$ . Dabei werden die Photonen um die Richtung des Geschwindigkeitsvektors der bewegten Ladung emittiert.



**Abb. 4.1:** (a.) Winkelverteilung eines Hertzschen Dipols und (b.) Transformation des Impulses vom Koordinatensystem des Teilchens ( $K'$ ) in das Laborkoordinatensystem ( $K$ ) (aus [Wil 96]).

### 4.1.3 Das Strahlungsspektrum

Das Strahlungsspektrum der Synchrotronstrahlung wurde erstmals von [Sch 49] berechnet. Der von ihm gefundene Ausdruck besitzt die Form:

$$\frac{d\dot{N}}{d\epsilon/\epsilon} = \frac{e\gamma^4 I}{3\epsilon_0 R \hbar \omega} \cdot S_S \left( \frac{\omega}{\omega_k} \right), \quad (4.6)$$

mit der Anzahl der emittierten Photonen  $N$ , dem Ablenkradius der Teilchenbahn  $R$ ,  $\epsilon$  der Photonenenergie,  $I$  dem Strahlstrom der bewegten Elektronen und  $\omega_k$  der kritischen Frequenz, die das Strahlungsspektrum in zwei Bereiche gleicher Leistung teilt, wobei  $\omega_k$  berechnet wird durch:

$$\omega_k = \frac{3c\gamma^3}{2R}. \quad (4.7)$$

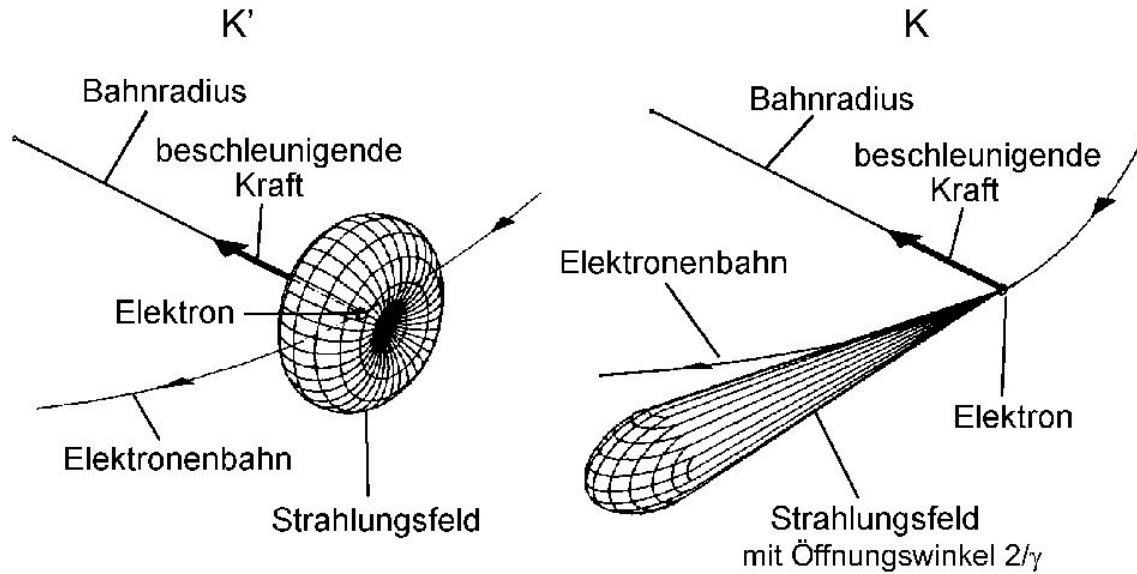
Die Spektralfunktion  $S_S$  ist gegeben durch den Ausdruck

$$S_s(\xi) = \frac{9\sqrt{3}}{8\pi} \xi \int_{\xi}^{\infty} K_{5/3}(\xi) d\xi, \quad (4.8)$$

wobei  $K_{5/3}$  eine modifizierte Besselfunktion ist.

Die Funktion

$$\frac{d^2 P}{d\omega d\Theta} = \frac{8\pi R e^2 \omega^4}{3c^3} \cdot \gamma^4 \left( \frac{1}{\gamma^2} + \Theta^2 \right) \left( (K_{2/3})^2(\chi) + \left( \frac{\Theta^2}{\frac{1}{\gamma^2} + \theta^2} \right) (K_{1/3})^2(\chi) \right), \quad (4.9)$$



**Abb. 4.2:** Transformation der axialsymmetrischen Strahlungsverteilung vom Schwerpunktsystem in die scharf nach vorn gebündelte Verteilung im Laborsystem (aus [Wil 96]).

mit

$$\chi = \pi \frac{\omega}{\omega_k} (1 + \gamma^2 \Theta^2)^{3/2}, \quad (4.10)$$

ist die pro Umlaufzeit der Teilchen im Azimutwinkelintervall  $d\Theta$  um den Winkel  $\Theta$  vertikal zur Teilchenbahnebene für das Frequenzintervall  $d\omega$  gemessene Leistung. Der erste Klammerterm in Gl. 4.9 beschreibt die in der Bahnebene polarisierte Strahlung und der zweite geklammerte Term die entsprechend dazu orthogonal polarisierte Strahlung.

#### 4.1.4 Undulatorstrahlung

Die Erzeugung von Synchrotronstrahlung durch Elektronen, die mittels eines einfachen Ablenkmagneten eine Bahnänderung erfahren, bewirkt die Abstrahlung eines ganzen Strahlungsfächers. Für eine Vielzahl von Experimenten wird durch eine Blende ein großer Teil dieses Fächers ausgeblendet, um einen schmalen Synchrotronstrahl für das Experiment zu erhalten, wobei ein großer Teil des Photonennflusses verloren geht.

Zur Erzeugung eines Synchrotronstrahls mit hohem Photonennfluss und gleichzeitiger schmaler Bündelung werden in einem Synchrotron der dritten Generation gerade Teilabschnitte mit Undulatoren in den Speicherring eingebaut. Ein Undulator besteht im einfachsten Fall aus zwei periodisch angeordneten Magnetstrukturen mit der Undu-

lulatorperiode  $\lambda_u$ . Der Abstand  $g$  der Magnetbänke kann voneinander variiert werden (siehe Abb. 4.3). Die periodisch angeordneten Magnete bewirken innerhalb des Undulators ein periodisches Magnetfeld entlang der Elektronentrajektorie, wodurch die Elektronen auf eine sinusförmige Wellenbahn gezwungen werden. Aufgrund der permanenten Richtungsänderung beim Durchlaufen des Undulators emittieren die Elektronen Synchrotronstrahlung. Auf jeder dieser gekrümmten Bahnen strahlen die Elektronen tangential in einem engen vertikalen Fächer Synchrotronstrahlung ab. Ist hierbei die Auslenkung der Elektronen klein, so erfolgt die Abstrahlung des Synchrotronlichtes in einem engen Kegel in Propagationsrichtung und die einzelnen Moden können sich kohärent überlagern.

Die Eigenschaften der Undulatorstrahlung werden durch die Bewegungsgleichung ei-

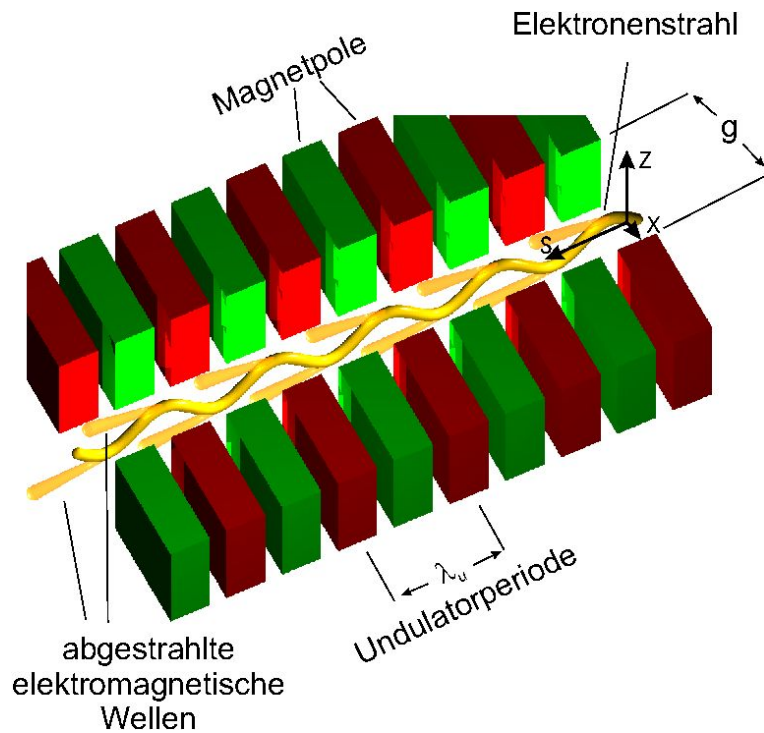
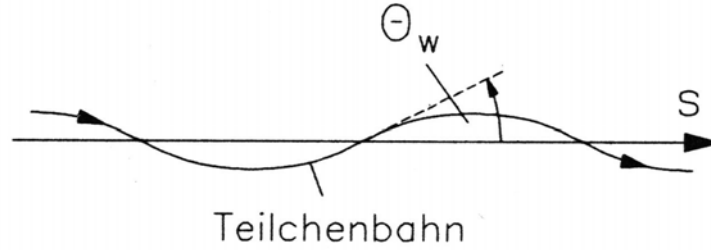


Abb. 4.3: Schematische Darstellung eines Undulators (nach [Kie 06]).

nes Elektrons im Magnetfeld definiert. Verwendet man das Koordinatensystem aus Abb. 4.3 und nimmt an, dass das Magnetfeld in  $x$ -Richtung keine Komponente besitzt und daher unendlich ausgedehnt ist, lassen sich Komponenten des  $\vec{B}$ -Feldes schreiben als:

$$B_z(s, z) = B_{max} \cosh(k_u z) \cos(k_u s), \quad (4.11)$$

$$B_s(s, z) = B_{max} \sinh(k_u z) \sin(k_u s) \quad (4.12)$$



**Abb. 4.4:** Teilchenbahn im Undulator (aus [Wil 96]).

und dem maximalen Betrag:

$$B_{max} = \frac{B_0}{\cosh\left(\pi \frac{g}{\lambda_u}\right)}. \quad (4.13)$$

Dabei ist  $B_0$  der Wert der magnetischen Flussdichte in der Mitte der Polfläche. Aus den Gl. 4.11 und Gl. 4.12 wird ersichtlich, dass bei fester Polgeometrie nur eine Variation des Abstands der Magnetstrukturen  $g$  die magnetische Flussdichte und somit auch die Ablenkung des Elektronenstrahls verändert, die wiederum die bevorzugt abgestrahlte Wellenlänge vorgibt. Durch Lösen der Bewegungsgleichung des Elektrons im Magnetfeld werden die Charakteristika eines Undulators beschrieben. Für den maximalen Ablenkwinkel des Elektrons beim Nulldurchgang gegen die Trajektorie (siehe Abb. 4.4) erhält man:

$$\Theta_w = \frac{1}{\gamma} \frac{\lambda_u e}{2\pi m_e c} \cdot B_{max}. \quad (4.14)$$

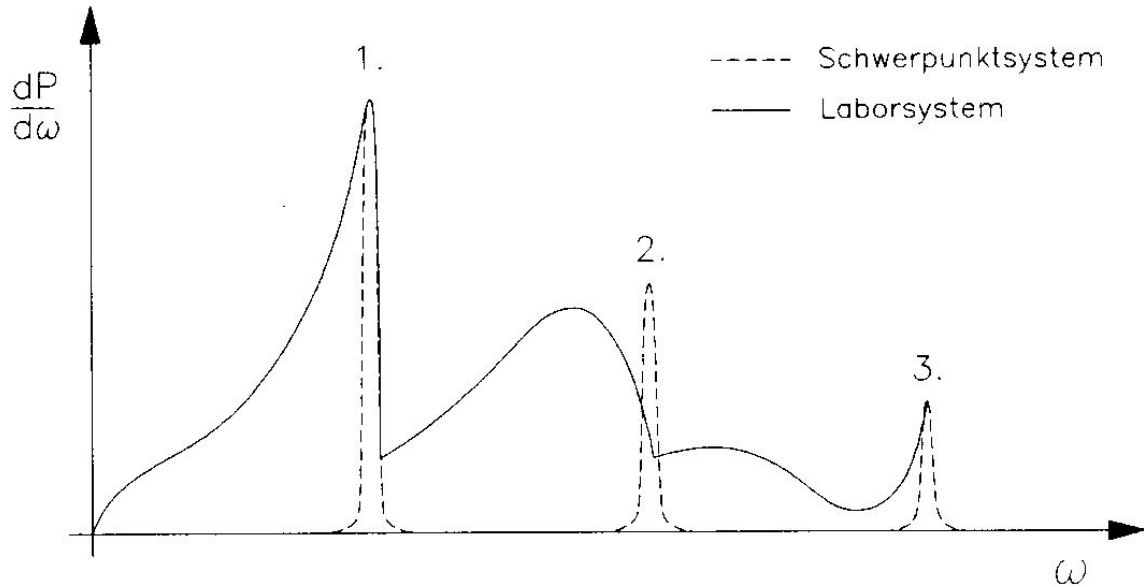
Mit dem Bahnablenkwinkel  $\Theta_w$  und dem natürlichen Öffnungswinkel der Synchrotronstrahlung  $\Theta = \frac{1}{\gamma}$ , lässt sich der Parameter  $K$  bestimmen:

$$K = \frac{\Theta_w}{\Theta}. \quad (4.15)$$

Wenn der Parameter  $K \leq 1$  ist, wird die gesamte Strahlung in einen sehr kleinen Öffnungswinkel emittiert, wodurch die einzelnen Wellenzüge miteinander interferieren und dadurch zu  $n^2$  ( $n$  entspricht der Anzahl der Perioden) proportionale Strahlungsintensitäten erreicht werden können (Undulatorbetrieb). Ist der Parameter  $K > 1$  und somit der Bahnablenkwinkel  $\Theta_w$  größer als der natürliche Öffnungswinkel  $\Theta$ , spricht man von einem Wiggler und die Strahlungsintensität ist proportional zur Anzahl  $n$  der Perioden der Magnetstrukturen des Wigglers (Definition nach [Wil 96]).

Der Parameter  $K$  geht auch bei der Berechnung des Emissionspektrum ein und es





**Abb. 4.5:** Darstellung eines Undulatorspektrums im Laborsystem, bzw. Schwerpunktsystem. Die mit 2. und 3. gekennzeichneten Linien stellen höhere Harmonische im Undulatorspektrum dar (aus [Wil 96]).

ergibt sich für die im Laborkoordinatensystem beobachtete Wellenlänge:

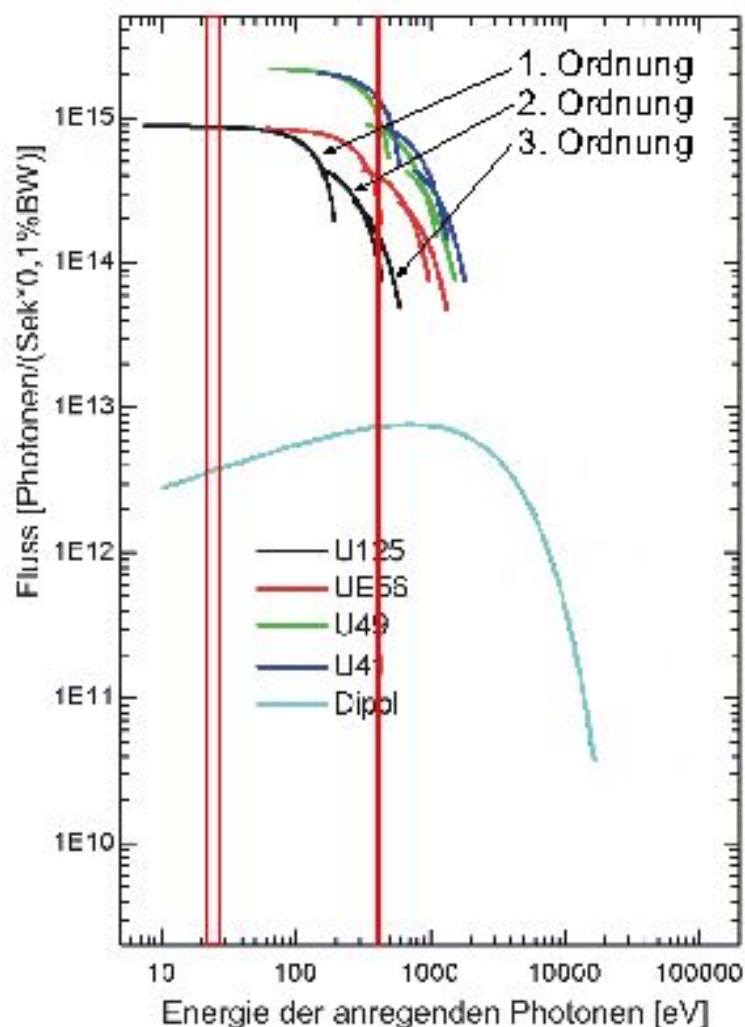
$$\lambda_W = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \Theta_0^2 \right). \quad (4.16)$$

Wie man Gl. 4.16 entnimmt, wird die beobachtete Wellenlänge durch die Undulatorperiode  $\lambda_u$ , der Energie der Elektronen (in  $\gamma$  enthalten), dem Undulatorparameter  $K$  und dem Abstrahlwinkel  $\Theta_0$  im Laborsystem bestimmt. Durch einen größer werdenden Abstrahlwinkel  $\Theta_0$ , d.h. bei größer werdendem Beobachtungswinkel gegenüber der Strahlachse  $s$  (vgl. Abb. 4.4), nimmt die Wellenlänge zu und man beobachtet hinter dem Undulator mit zunehmendem Abstand von der Strahlachse eine Rotverschiebung. Abbildung 4.5 zeigt ein berechnetes Spektrum der von einem Undulator emittierten Strahlung. Im Laborsystem sind die Frequenzen durch den relativistischen Dopplereffekt verbreitert, im Schwerpunktsystem existieren nur scharfe Linien. Da sich die Elektronen im Undulator nicht exakt sinusförmig bewegen, entstehen auch Oberwellen und das Undulatorspektrum weist höhere Harmonische auf, gekennzeichnet durch 2. und 3. in Abb. 4.5, deren Intensität allerdings mit steigender Ordnungszahl abnimmt.

## 4.2 BESSY II-Strahlrohre

Die in diesem und dem nächsten Abschnitt beschriebenen Strahlrohre wurden für die Experimente der Innerschalenanregung gewählt, da sie über einen hohen Fluss der anregenden Photonen verfügen. Abbildung 4.6 zeigt den berechneten Photonenfluss in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen für verschiedene Strahlrohre bei BESSY II. Anhand Abb. 4.6 und unter Berücksichtigung der Fokusgröße der entsprechenden Strahlrohre wird im Vorfeld ein geeignetes Strahlrohr gewählt.

Bei BESSY II wurde ein neues Konzept von Plangittermonochromatoren zum Aufbau der Strahlrohre verwendet, bei dem das Plangitter mit parallelem Licht bestrahlt wird



**Abb. 4.6:** Berechneter Fluss der anregenden Photonen für verschiedene Strahlrohre bei BESSY II, Berlin (aus [Bes 07]).

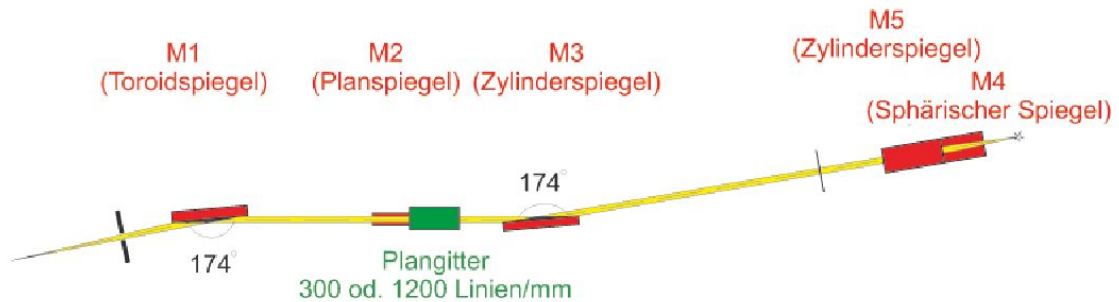
[FS 97], anstatt wie zuvor mit divergentem Licht. Die Vorteile dieses Konzepts wird im nächsten Abschnitt genauer diskutiert.

### Das U125/1-PGM Strahlrohr

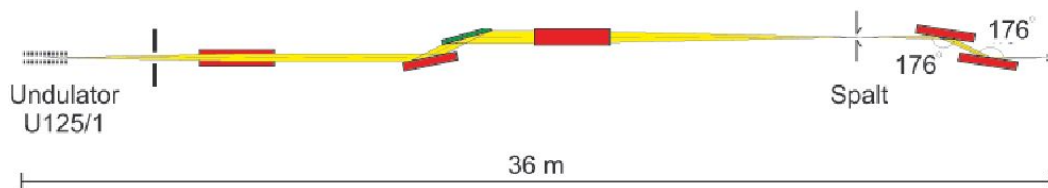
Die Experimente zur Bestimmung von absoluten Emissionsquerschnitten von Dissoziationsfragmenten des Stickstoffmoleküls nach Anregung eines Valenzschalenelektrons wurde am niederenergetischen Undulatorstrahlrohr U125/1-PGM [PJH 95, FS 97, FSG 98], der mit einem Plangittermonochromator (PGM) ausgestattet war, bei BESSY II (Berlin) durchgeführt. Der Undulator besteht aus 32 magnetischen Perioden, dabei besitzt jede Periode eine Länge von 125 mm, und wurde als Quelle der Synchrotronstrahlung verwendet, um linear polarisiertes Licht zu erzeugen. Der schematische Aufbau des Strahlrohrs ist in Abb. 4.7 gezeigt.

Über den goldbeschichteten Toroidspiegel M1 wird die Synchrotronstrahlung um  $6^\circ$

Strahlengang im Monochromator, von oben betrachtet



Strahlengang im Monochromator, von der Seite betrachtet



**Abb. 4.7:** Aufbau der Optik des Strahlrohrs U125/1-PGM (aus [FSG 98]). Nähere Beschreibung siehe Text.

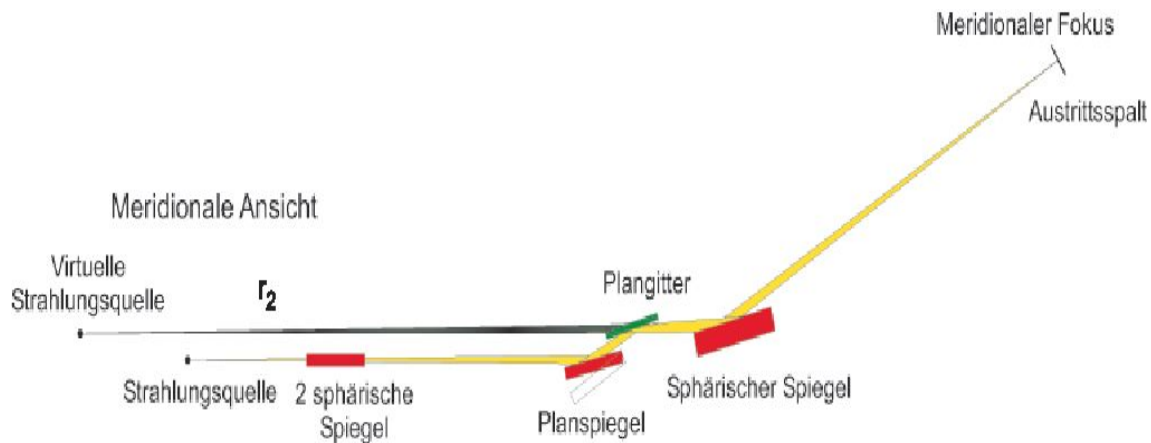
horizontal abgelenkt und gleichzeitig kollimiert, so dass sie parallel auf den ebenfalls mit Gold beschichteten Planspiegel M2 fällt. Die Synchrotronstrahlung wird vom Planspiegel M2 auf das Plangitter reflektiert. Der Monochromator ist mit zwei goldbeschichteten Plangittern ausgestattet (300 Linien/mm und 1200 Linien/mm), die in situ ausgetauscht werden können und die Synchrotronstrahlung dispergiert.

Um die Vorteile des neuen Designs der bei BESSY II verwendeten Plangittermonochromatoren wird der  $c_{ff}$ -Wert (fixed-focus-constant) betrachtet (siehe auch [PJH 95, FS 97]).

Die Plangitter-Fokus Bedingung [PJH 95]:

$$\frac{\sin\beta}{\sin\alpha} = c_{ff} \quad (4.17)$$

gibt das Verhältnis zwischen  $\beta$ , dem Winkel der gebeugten Strahlung zur Gitternormalen, und  $\alpha$ , dem Winkel der einfallenden Strahlung zur Gitternormalen, an. Für



**Abb. 4.8:** Schematische Darstellung eines PGM-Strahlrohrs. Der Planspiegel und das Plangitter sind dabei um kleine Winkel variierbar (nach [PJH 95]).

ein besseres Verständnis des  $c_{ff}$ -Werts soll zunächst von einer Bestrahlung des Plangitters mit divergenten Licht ausgegangen werden. Dadurch erhält man eine virtuellen Quellpunkt der monochromatisierten Strahlung ( $r_2$ ), wie in Abb. 4.8 dargestellt, dessen Abstand zur Mitte des Plangitters durch die Gitter-Fokus Gleichung:

$$\frac{\sin^2\alpha}{r_1} - \frac{\sin^2\alpha}{R} + \frac{\sin^2\beta}{r_2} - \frac{\sin^2\beta}{R} = 0, \quad (4.18)$$

bestimmt werden kann. Dabei entspricht  $r_1$  dem Abstand der Mitte der Quelle der monochromatisierten Strahlung zur Mitte des Planspiegels und  $R$  dem Krümmungsradius des Gitters. Für den Fall eines Plangitters geht  $R \rightarrow \infty$ , und man erhält durch Umformen von Gl. 4.18:

$$r_2 = -r_1 \left( \frac{\sin\beta}{\sin\alpha} \right)^2. \quad (4.19)$$

Unter der Plangitter-Fokus Bedingung wird das Verhältnis  $\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$  konstant gehalten, was zur Folge hat, dass das Abstandsverhältnis zwischen virtueller und realer Strahlungsquelle konstant bleibt [PJH 95]:

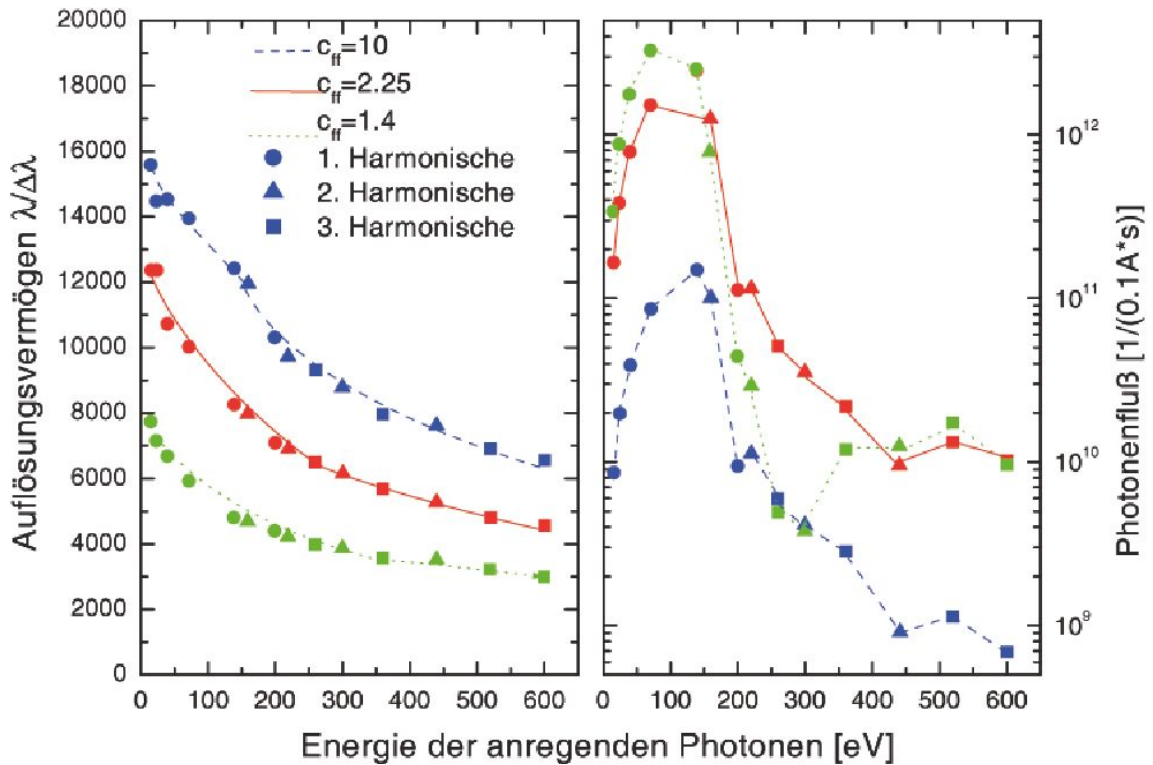
$$r_2 = -r_1 \cdot c_{ff}^2. \quad (4.20)$$

Durch die Gittergleichung:

$$n \cdot \lambda = d(\cos\alpha - \cos\beta), \quad (4.21)$$

werden die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  für eine vorgegebene Photonenenergie und einen vorgegebenen  $c_{ff}$ -Wert ermittelt.

Durch die Verwendung des Toroid-Spiegels, wie im Fall des U125/1-PGM Strahlrohrs,



**Abb. 4.9:** Einfluss verschiedener  $c_{ff}$ -Werte auf das Auflösungsvermögen und den Photonенfluss in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für einen Austrittsspalt von  $20 \mu\text{m}$ , beim 300 Linien/mm-Gitter des U125/1-PGM Strahlrohrs (nach [FSG 98]).

ist  $r_1$  als der Abstand der Mitte der Quelle der Synchrotronstrahlung und der Mitte des Toroidspiegels definiert. Da paralleles Licht auf das Plangitter fällt liegt der virtuelle Quellpunkt der monochromatisierten Strahlung im Unendlichen. Somit befindet sich der vertikale Fokus, der somit nur durch den Zylinderspiegel M3 vorgegeben wird, sich

immer auf dem Austrittsspalt, der zwischen  $0\ \mu\text{m}$  bis  $2000\ \mu\text{m}$  variiert werden kann. Eine variable Winkeleinstellung des Planspiegels M2 bewirkt eine variable Einstellung des Winkels der einfallenden Strahlung ( $\alpha$ ) zur Gitternormalen und eine variable Einstellung des Plangitters bewirkt eine variable Einstellung des Winkels der gebeugten Strahlung ( $\beta$ ) zur Gitternormalen in diesem Aufbau.

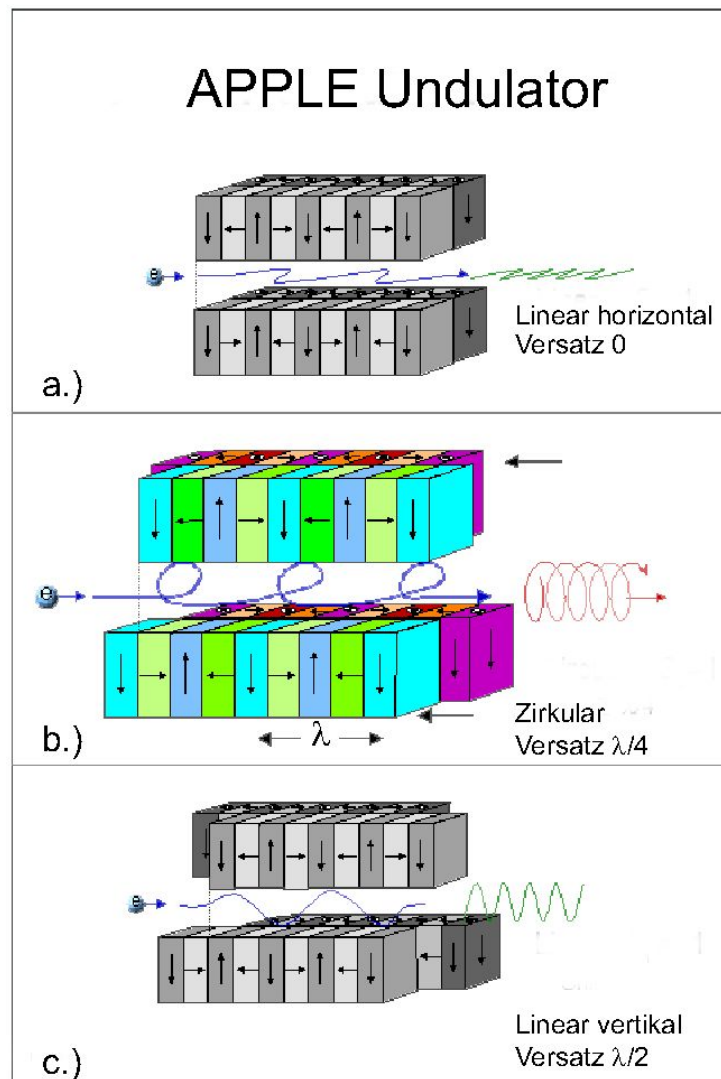
Eine Änderung des  $c_{ff}$ -Wertes zu größeren Zahlen bewirkt eine bessere Auflösung, hat jedoch zum Nachteil, dass der Photonenfluss und die Verringerung von höheren Harmonischen schlechter wird, bzw. umgekehrt für kleinere  $c_{ff}$ -Werte (siehe Abb. 4.9).

Die Vorteile eines solchen PGM-Strahlrohrs sind, dass die Lage des Fokus der dispergierten Strahlung einzig durch den Zylinderspiegel M3 vorgegeben wird und somit immer auf dem Austrittsspalt liegt und der  $c_{ff}$ -Wert in einem weiten Bereich variiert werden kann.

Eine Refokussierungsoptik hinter dem Spalt, bestehend aus dem goldbeschichteten sphärischen Spiegel M4 und dem ebenfalls goldbeschichteten Zylinderspiegel M5, bildet den Fokus der monochromatisierten Synchrotronstrahlung auf eine vorgegebene Position ab. Am Zylinderspiegel M5 wird mittels des Photoeffektes der Fluss der dort auftreffenden Photonen detektiert, der als Maß für den Photonenfluss innerhalb der Gastargetzelle verwendet werden kann (später auch Leckstrom genannt).

### Das UE56/2-PGM1 Strahlrohr

Der die Synchrotronstrahlung erzeugende Undulator des Strahlrohrs UE56/2 ist vom Typ APPLE II (Advanced Planar Polarizing Light Emitter). Der BESSY II UE56/2 Undulator besteht aus zwei hintereinander angeordneten APPLE Undulatoren mit  $\lambda_u=56\ \text{mm}$  und einer Periode von  $2\times 30$  Magnetstrukturen. Wie in Abb. 4.10 gezeigt, besitzen sowohl die oberen als auch die unteren Magnetbänke Permanentmagnete in den Raumrichtungen orthogonal und parallel zur Strahlrichtung. Durch die Verschiebung der einzelnen horizontalen Magnetbänke um ein Viertel der Undulatorperiode  $\lambda_u$  gegeneinander in Strahlrichtung, bzw. gegen Strahlrichtung entsteht ein spiralförmiges Feld, welches in Abhängigkeit des Abstands der oberen und unteren Magnetbänke, eine zirkulare bzw. elliptische Flugbahn der Elektronen verursacht. Somit entsteht zirkular bzw. elliptisch polarisierte Synchrotronstrahlung (siehe Abb. 4.10b.)). Werden die horizontalen Magnetbänke um jeweils eine halbe Undulatorperiode zueinander verschoben, siehe Abb. 4.10c.), so entsteht vertikal linear polarisierte Synchrotronstrahlung. Der Aufbau der optischen Komponenten des UE56/2-PGM1 Strahlrohrs ist, bis auf

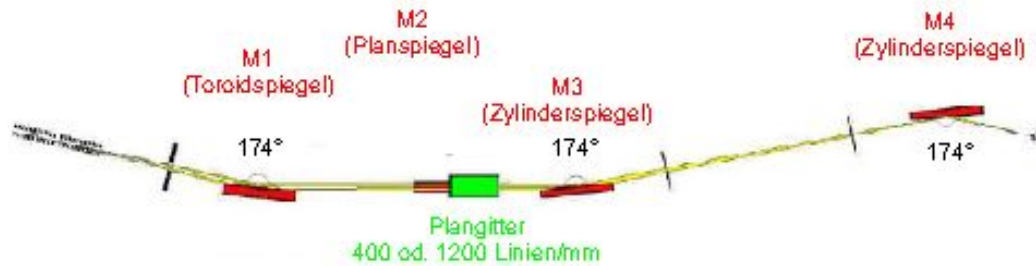


**Abb. 4.10:** Schematischer Aufbau eines Undulators vom Typ APPLE (nach [Bes 07]).

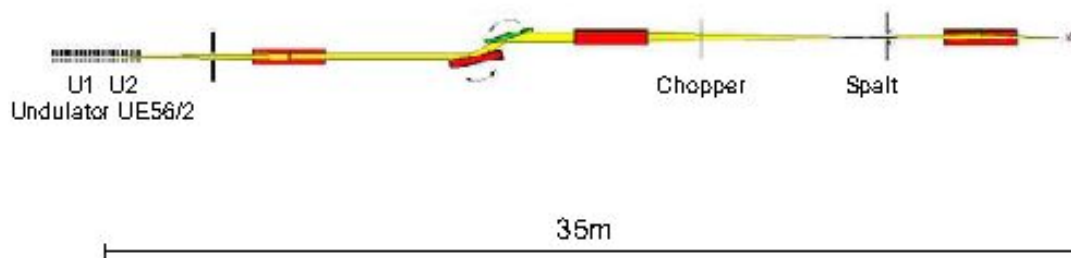
- a.) Linearer Modus, kein Versatz der horizontalen Magnetbänke und somit Erzeugung von horizontal polarisiertem Licht.
- b.) Zirkularer Modus, Versatz der horizontalen Magnetbänke um ein Viertel der Undulatorperiode und somit Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht.
- c.) Linearer Modus, Versatz der horizontalen Magnetbänke um jeweils eine halbe Undulatorperiode und somit Erzeugung von vertikal polarisiertem Licht.

die Postmonochromatoroptik, analog zum Aufbau des U125/1-PGM Strahlrohrs (siehe Abb. 4.7), wobei die Spiegel M1, M3 und M4 jeweils platinbeschichtet sind. Die Postmonochromatoroptik besteht aus dem M4 Spiegel der die Synchrotronstrahlung um  $174^\circ$  horizontal ablenkt, vertikal und horizontal um den Faktor (10:1) verkleinert und auf das Experiment fokussiert.

### Strahlengang im Monochromator, von oben betrachtet



### Strahlengang im Monochromator, von der Seite betrachtet



**Abb. 4.11:** Aufbau der Optik des Strahlrohrs UE 56/2-PGM1 (nach [Bes 07]). Erläuterung siehe Text.

### Das U49/2-PGM1 Strahlrohr

Da eine variable Polarisierung nicht benötigt wurde und wie anhand Abb. 4.6 ersichtlich liefert der Undulator U49/2 ( $\lambda_u=49,4$  mm und einer Periode von 84 Magnetstrukturen), für Energien der anregenden Photonen um 400 eV, einen höheren Photonenfluss gegenüber dem UE56/2 Strahlrohr.

Der Aufbau des Strahlrohrs, der in Abb. 4.12 dargestellt ist, ähnelt weitestgehend den bereits zuvor beschriebenen Strahlrohren. Bis auf den platinbeschichteten Planspiegel M2 sind alle anderen optischen Komponenten goldbeschichtet. Abbildung 4.13 zeigt den Photonenfluss für die verschiedenen Primärgitter und Harmonischen der Synchro-



## Strahlengang im Monochromator, von oben betrachtet

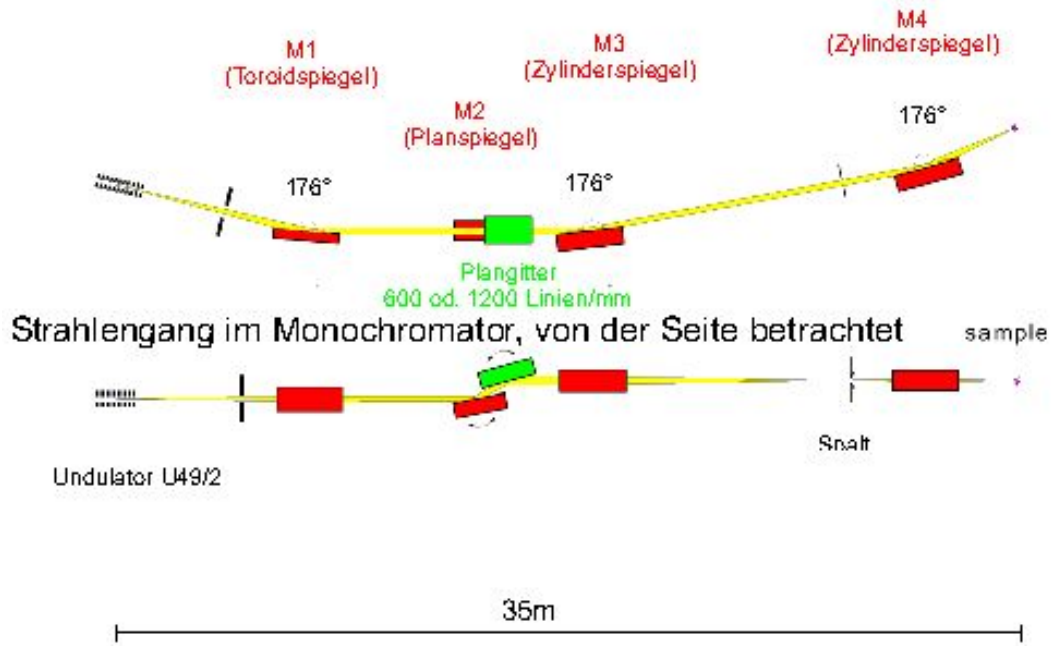


Abb. 4.12: Aufbau der Optik des Strahlrohrs U49/2-PGM (nach [Bes 07]).

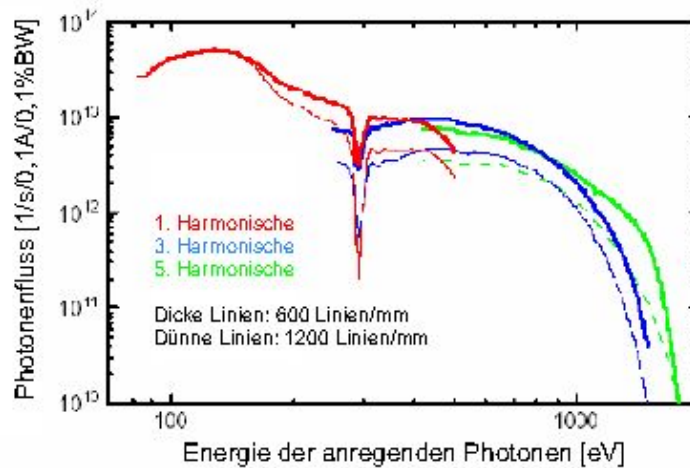


Abb. 4.13: Photonenfluss des U49/2-PGM1 Strahlrohrs für die beiden zur Verfügung stehenden Plangitter. Der Photonenfluss ist für einen  $c_{ff}=2,25$ , bei einem Austrittspalt von  $150 \mu\text{m}$  [Bes 07] vermessen worden.

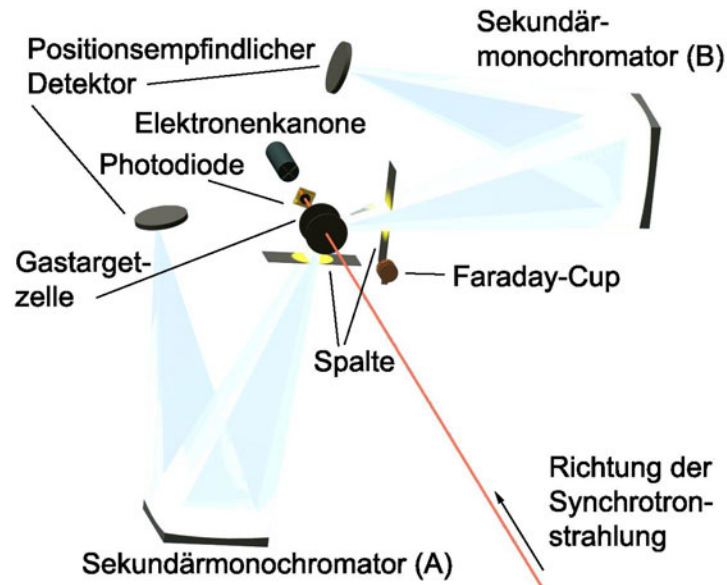
tronstrahlung. Durch diese, für alle Strahlrohre von BESSY zur Verfügung gestellten Abbildungen, kann man im Vorfeld das für das Experiment geeignetste Primärgitter wählen. Daher wurde für die Experimente das 600 Linien/mm Gitter in erster Ordnung gewählt, so dass ein Kompromiss zwischen Auflösung und hohem Photonfluss gefunden wurde.

### 4.3 Die PIFS-Apparatur

Die Apparatur für photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie (PIFS) besteht im Wesentlichen aus einer differentiell gepumpten Druckstufe, einer Gastargetzelle und zwei 1m-Normal-Incidence-Monochromatoren (NIM), die mit ortsempfindlichen Detektoren ausgestattet werden können. Durch den Einsatz verschiedener Detektor-Beugungsgitter-Kombinationen ist es möglich, in einem Fluoreszenzwellenlängenbereich von 30 nm bis 700 nm dispergiert Messungen durchzuführen. Des Weiteren stehen zwei optische Systeme zur Polarimetrie zur Verfügung. Durch in der Gastargetzelle isoliert angebrachte Blenden, werden simultan zur Fluoreszenzmessung Photoelektronen, bzw. -ionen detektiert. Ebenfalls zeitgleich wird über eine Photodiode der transmittierte Photonfluss gemessen. Abbildung 4.14 stellt eine schematische Übersicht der PIFS Apparatur dar, wobei in den nächsten Abschnitten die verschiedenen Komponenten genauer erläutert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Dissoziation von Stickstoff in mindestens ein angeregtes Fragment und dessen Fluoreszenzemission im Wellenlängenbereich zwischen  $80 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Fluo}} \leq 150 \text{ nm}$  untersucht. Bedingt durch die Nachweiseffizienz und der 'Blazewellenlänge' der verwendeten Gitter, war es notwendig, mit zwei verschiedenen Gitter-Fluoreszenzdetektor Kombinationen zu arbeiten. Bei den Experimenten mit Anregung eines Innerschalenelektrons wurden ebenfalls zwei verschiedene Gitter-Fluoreszenzdetektor-Kombinationen benutzt, um einen Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen  $135 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Fluo}} \leq 208 \text{ nm}$  abzudecken. In Tab. 4.3 sind die in den verschiedenen Experimenten verwendeten Komponenten aufgeführt.

#### Druckstufe

Bedingt durch einen geringen Abstand zwischen dem Nutzerventil der Strahlrohre und ihrer Fokusposition (z.B. 959 mm bei dem Strahlrohr U49/2-PGM1) und der von BESSY II vorgegebenen Bedingung, dass der Druck am letzten Nutzerventil  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar nicht überschritten werden darf, wird eine in der Vergangenheit entwickelte spezielle



**Abb. 4.14:** Schematischer Aufbau der Apparatur für photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie (PIFS). Eine ausführlichere Beschreibung findet sich im Text.

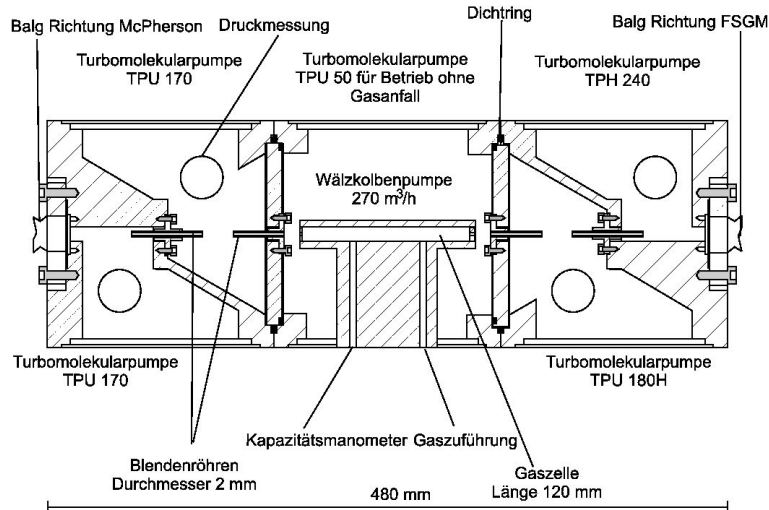
Druckstufe benutzt (siehe [Lie 01]).

Eine Besonderheit dieser Druckstufe besteht darin, dass ein Gasabsorber eingebaut werden kann, um höhere Harmonische der Undulatorstrahlung zu unterdrücken. Ent-

	1. Offener VUV Bereich (80 nm-115 nm)	2. EUV Bereich (115 nm-190 nm)	3. EUV Bereich (165 nm-205 nm)
reziproke Gitterkonstante	2400 Linien/mm	1200 Linien/mm	1200 Linien/mm
'Blazewellenlänge'	80 nm	150 nm	150 nm
Oberflächenbeschichtung	Platin	MgF <sub>2</sub> auf Al	MgF <sub>2</sub> auf Al
Krümmungsradius	995,4 mm	995,4 mm	995,4 mm
Hersteller	Milton & Roy	Milton & Roy	Milton & Roy
Detektor	Eigenbau	ITT	Quantar Tech. Inc.
Spektralbereich [nm]	30-120	115-200	165-300
Rauschcounts [s <sup>-1</sup> ]	5-8	3-4	1-2

(gesamte Detektoroberfläche)

**Tab. 4.1:** Daten der in den Sekundärmonochromatoren verwendeten Gitter und Detektoren.



**Abb. 4.15:** Aufbau der Druckstufe (aus [Lie 01]).

sprechende Untersuchungen dazu wurden in der Arbeit von [Lie 01] durchgeführt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde auf einen Gasabsorber verzichtet, da die bei BESSY II verwendeten PGM-Strahlrohre nur einen geringen Anteil an höher harmonischer Synchrotronstrahlung besitzen. Die Abb. 4.15 zeigt den Aufbau der Druckstufe.

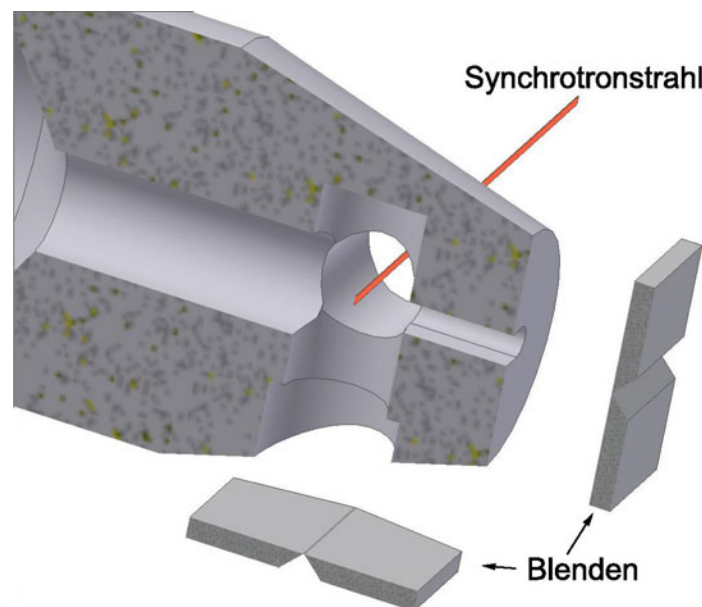
Zum Aufbau der Druckstufe wurde auf ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes Bauteilsystem zurückgegriffen, das entsprechend modifiziert war. Die Aufteilung der einzelnen Würfel in je zwei separate Pumpkammern ermöglicht eine große Pumpleistung auf kurzer Strecke. Die einzelnen Kammern des Bauteilwürfels sind jeweils mit einem isoliert angebrachten Blendenröhrchen ( $\varnothing 2$  mm) verbunden. Bedingt durch die Herstellung der Bauteilwürfel als zentrierte Drehteile und der mittigen Positionierung der Blendenröhrchen, liegen alle Blendenröhrchen auf einer Achse. Die Blenden verringern nicht nur den Gasdurchfluss, sondern können ebenfalls zur Strahllagendiagnostik der Synchrotronstrahlung benutzt werden, indem man den Photostrom misst. Ebenfalls zur Strahllagendiagnostik wurde eine in den Strahlengang fahrbare Photodiode, vor der ersten Blendenöffnung in Richtung Nutzerventil angebracht.

### Gastargetzellenblock und Gastargetzelle

In der kollaborierenden Gruppe aus Gießen wurde von [Zim 03] ein Gastargetzellenblock und eine Gastargetzelle konstruiert und von [Kam 04] weiterentwickelt. Der Gastargetzellenblock wurde so konzipiert, dass die beiden Sekundärmonochromatoren und

ein unter  $45^\circ$  angebrachter polarisationsempfindlicher Detektorzweig angebaut werden konnten. Konstruktionstechnisch konnte ein Winkel von  $54^\circ$  nicht realisiert werden, wie er aus physikalischer Sicht (Messung unter dem magischen Winkel) wünschenswert gewesen wäre. Desweiteren befindet sich in ihm eine schwenkbare Photodiode, sowie ein schwenkbarer Faraday-Cup und die Eintrittsspalte für die beiden Sekundärmonochromatoren. Die zylindrische Gastargetzelle selbst wird mit zwei isoliert angebrachten Blenden, mit einer Blendenöffnung für den Synchrotronstrahl von 2 mm, bzw. 1 mm Durchmesser, auf die optische Achse der Synchrotronstrahlung in den Block eingeführt. Durch diesen modularen Aufbau können verschiedene Gastargetzellen benutzt werden, um beispielsweise mittels eines Glasquarzfensters den Sekundär-Monochromator (A) (siehe Abb. 3.5) vom Vakuum zu trennen. Ebenso wurde eine Mu-Metall Gastargetzelle gefertigt, um Magnetfelder innerhalb des Wechselwirkungsvolumens bei Polarimetrie-messungen zu vermeiden (siehe [Kam 04]).

Der Gastargetzellenblock wird auf den Eintrittsstutzen des Sekundärmonochromators (A) befestigt und eine Turbomolekularpumpe saugt das aus der Wechselwirkungszone austretende Targetgas ab. Die einzeln verfahrbaren Spaltbacken der Eintrittsspalte für die Sekundärmonochromatoren sind in 25 mm Abstand vom Fokus der Synchrotron-



**Abb. 4.16:** Maßstabsgetreue Schnittzeichnung der Gastargetzelle. Der eingezeichnete Synchrotronstrahl hat die Ausmaße  $100 \times 800 \mu\text{m}$  und die Spalte besitzen eine Öffnung von jeweils  $100 \mu\text{m}$ .

strahlung im Block integriert. Beide Spalte können über Drehdurchführungen stufenlos bis auf eine Spaltbreite von 5 mm geöffnet werden und erlauben somit auch die Fokussierung des Synchrotronstrahls auf die Detektoren. Die Notwendigkeit die Spaltbacken einzeln zu verfahren, ist durch die variable vertikale Lage des Synchrotronstrahls notwendig.

Der Anschluss an die Druckstufe kann an beiden Seiten des Targetzellenwürfels geschehen, wobei nur an einer Seite des Targetzellenwürfels eine Elektronenkanone angeschlossen werden kann. In Abb. 4.16 ist eine maßstabsgetreue Schnittzeichnung der Gastargetzelle abgebildet. Der eingezeichnete Synchrotronstrahl ( $100 \times 800 \mu\text{m}$ ) hat die Ausmaße, die das Undulatorstrahlrohr UE56/2-PGM1 bei den durchgeführten Experimenten im Fokusbereich des Strahlrohrs besaß. Die in Abb. 4.16 eingezeichneten Spaltbacken sind auf einen  $100 \mu\text{m}$  Spalt eingestellt.

### Sekundärmonochromatoren

**McPherson 1m-NIM** Der Sekundärmonochromator (A) aus Abb. 4.14 ist ein 1 m Normal-Incidence-Monochromator der Firma McPherson vom Typ 225. Bei diesen Monochromatoren schließen Ein- und Austrittsarm einen Winkel von  $15^\circ$  ein. Der große Vorteil dieses Monochromators ist, dass Eintrittspalt, Detektor und Gitter sich auf einer Rowland-Kreis Anordnung befinden und somit das Gitter bei der Rotation auch gleichzeitig translatiert, wird um eine Fokussierung über den gesamten verfahrbaren Wellenlängenbereich beizubehalten.

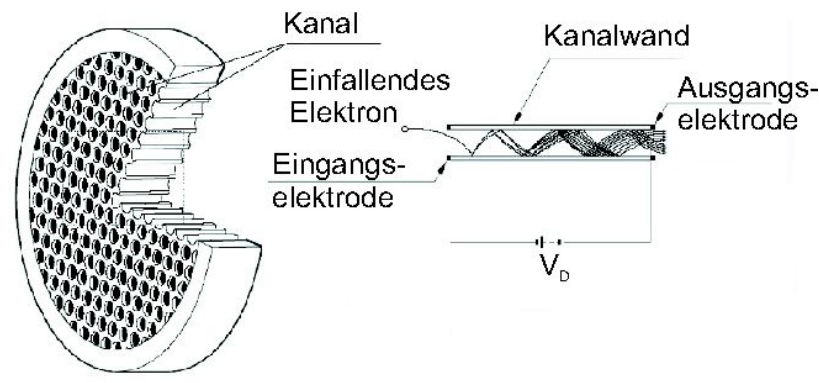
**Eigenbau 1m-NIM** Der zweite verwendete Sekundärmonochromator (B) in Abb. 4.14 wurde in der kooperierenden Arbeitsgruppe gebaut [Wil 99]. Als Eintrittsöffnung dient ein CF-35-Flansch und ein CF-100-Flansch ist die Austrittsöffnung des Gehäuses. Der Ein- und Austrittsarm schliessen einen Winkel von  $20^\circ$  ein. Die Größe der Gitterkammer ermöglicht die Verwendung der kommerziellen Gitterhalter des McPherson-Monochromators. Ein Mechanismus zur Gitterdrehung ist in die Gitterkammer eingebaut worden, ohne jedoch wie bei den McPherson-Monochromatoren das Gitter gleichzeitig zu translatieren, wodurch die Fokussierung auf die Austrittsspaltposition bei einer Gitterdrehung nicht beibehalten werden kann. Seine kompakte Bauweise ist jedoch der Vorteil dieses Monochromators und er kann somit relativ einfach transportiert werden um vorbereitende Experimente außerhalb von BESSY durchzuführen. Der Abstand zwischen Gitterposition und Detektor wurde von [Wil 99] auf 964 mm eingestellt.

### Mikrokanalplatten-Detektoren

Die in den Experimenten verwendeten ortsauflösenden Detektoren besitzen alle Mikrokanalplatten (MCP; microchannelplates) als Sekundärelektronenvervielfacher. Gerade im Bereich des Vakuumultravioletts (VUV) und des extremen Ultravioletts (EUV) haben MCP-Detektoren ihren größten Einsatzbereich. Die seit Anfang der 70er Jahre zur Verfügung stehenden Sekundärelektronenvervielfacher können selbst geringe Photonennraten nachweisen und sind aufgrund ihres sehr geringen Rauschverhaltens für Einzelphotonenmessung bisher unerreicht.

Mikrokanalplatten sind, wie bereits erwähnt, Sekundärelektronenvervielfacher, die aus einer Matrix von einigen Millionen paralleler Glaskapillaren (Durchmesser  $6\ \mu\text{m}$  bis  $50\ \mu\text{m}$ ) bestehen, deren Plattendicke etwa  $0,5\ \text{mm}$  bis  $1\ \text{mm}$  beträgt. Abbildung 4.17 zeigt den Aufbau und das Prinzip einer Mikrokanalplatte. In der Herstellung werden mehrere tausend Kapillaren in hexagonalen Zylindern (Kanälen) zusammenschmolzen und am Ende werden ihre Stirnseiten mit einer metallischen Schicht bedampft, um damit die Kanäle parallel zu schalten. Im Allgemeinen sind die Kanäle in einem Winkel von  $5^\circ$ - $15^\circ$  gegen die Oberfläche geneigt, um eine optimale Elektronenauslösung an der Kapillarwand durch das einfallende Teilchen zu erreichen. Abhängig von der Beschichtung der Mikrokanalplatte kann die Nachweisempfindlichkeit für verschiedene Wellenlängen gesteigert oder verringert werden.

Ein für den Verstärkungsfaktor wichtiges Verhältnis ist die Relation von Kanallänge



**Abb. 4.17:** Aufbau und Funktionsweise einer Mikrokanalplatte.

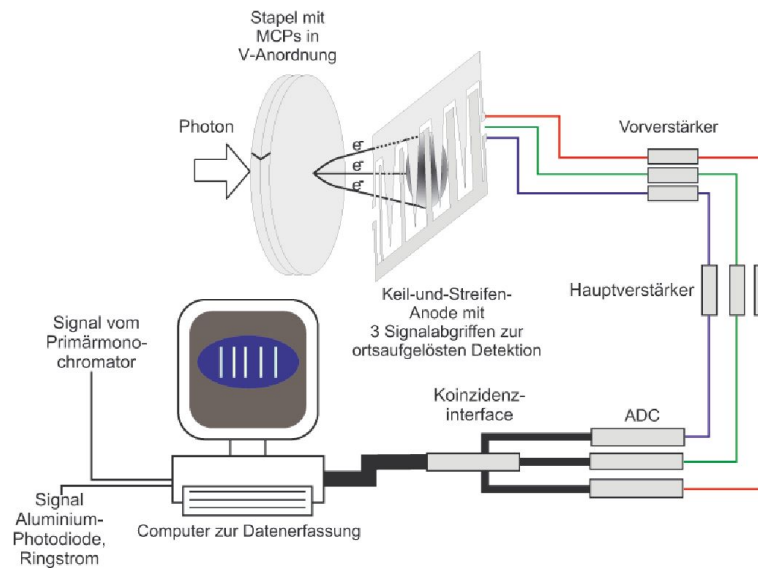
zu Kanaldurchmesser, die meist zwischen 40 und 50 liegt. Unter Beachtung des Wandmaterials und der angelegten Beschleunigungsspannung (um  $1000\ \text{V}$ ) können Verstärkungsfaktoren von etwa  $10^4$  erreicht werden. Die Beschränkung auf diesen Faktor ist

durch die Ionenrückkopplung bedingt, die dadurch entsteht, dass die große Anzahl von Elektronen am Kanalende Restgasmoleküle ionisieren, die durch die angelegte Beschleunigungsspannung entgegengesetzt zu den Elektronen beschleunigt werden. Bei einer genügend hohen Geschwindigkeit der Ionen können wiederum Elektronen aus der Kanalwand ausgelöst werden. Durch diese Ionenrückkopplung können Kanalplatten beschädigt oder sogar zerstört werden. Da der Restgasdruck im Detektorbereich eine entscheidende Rolle einnimmt, werden die Detektoren erst ab einem Umgebungsdruck von unter  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar in Betrieb genommen. In den meisten MCP-Detektoren werden mehrere Mikrokanalplatten hintereinander angeordnet, um höhere Verstärkungsfaktoren zu erreichen. Um eine Ionenrückkopplung zu vermeiden, werden sie so angeordnet, dass ihre gegen die Oberfläche geneigten Kanalachsen nicht parallel, sondern V-förmig aufeinander treffen. Eine solche Anordnung nennt man Chevron-Kaskade oder auch V-Stack. Bei drei aufeinander folgenden Kanalplatten spricht man von einem Z-Stack. Durch das einfallende Teilchen wird ein Sekundärelektron ausgelöst, welches wiederum beim Durchlaufen der Mikrokanalplatte weitere Elektronen auslöst (siehe Abb. 4.17). Die am Ende der Mikrokanalplatte austretende Elektronenwolke wird durch eine Gegenspannung aufgeweitet. Durch geeignete Anodentypen wird die Elektronenwolke in drei bis vier ortsabhängige Anteile aufgeteilt und man kann durch Verhältnisbildung den Ladungsschwerpunkt der aufgetroffenen Elektronenwolke bestimmen.

**Keil- und Streifenanoden** Abbildung 4.18 zeigt den Detektionszweig für einen MCP-Detektor, ausgestattet mit einer Keil- und Streifenanode. Der abgebildete Detektor ist für den Wellenlängenbereich von etwa 30 nm bis 120 nm nutzbar. Da für diesen Detektionsbereich keine geeigneten Fenstermaterialien zur Verfügung stehen, wird er unter Vakuum betrieben und erfordert den Umgebungsdruck  $< 3 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Auf die Mikrokanalplatte auftreffende Photonen lösen, wie zuvor beschrieben, innerhalb der Kapillaren Sekundärelektronen aus, bis letztendlich eine Elektronenwolke auf die Germaniumschicht der Spiegelladungsanode auftrifft. Auf deren elektrisch isolierten Rückschicht befindet sich eine Keil- und Streifenstruktur. In diese Struktur wird durch Influenz eine Ladung eingebracht, die sich auf die drei Anodensegmente, entsprechend der Verteilung der Elektronenwolke, verteilt. Die entsprechend erzeugten Ströme werden von den ladungsempfindlichen Vorverstärkern in Spannungspulse gewandelt, die wiederum von den Hauptverstärkern (Fa. TENNELEC, Mod. TC241) in die Analog-Digital Wandler (ADC) (Fa. Silena, Modell 7411) eingespeist werden. Die ADCs wandeln das analoge Ladungssignal um und geben digitale Signale an ein Koin-

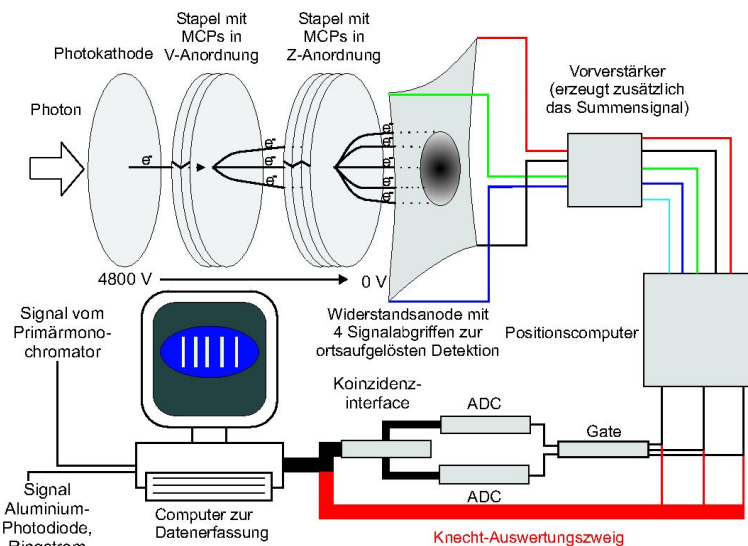




**Abb. 4.18:** Schematische Darstellung des MCP-Detektorszweigs mit einer Keil- und Streifenanode (aus [Lie 01]). Ebenfalls eingezeichnet sind die Komponenten zur Signaldatenverarbeitung.

zidenzinterface weiter, das die Gültigkeit dieser Signale überprüft. Wenn auf allen drei Kanälen gleichzeitig ein Signal anliegt und somit die Koinzidenzbedingung erfüllt ist, wird die Information an einen Computer weitergeleitet, der daraufhin die Positionsbestimmung durchführt.

**Widerstandsanoden** Für den Fluoreszenzbereich über 115 nm sind die in der Arbeitsgruppe befindlichen Detektoren mit einer Widerstandsanode ausgestattet. Exemplarisch wird der sogenannte „CsI“-Detektor, wie in Abb. 4.19 dargestellt, beschrieben. Der vakuumgekapselte, mit einem  $\text{MgF}_2$  Fenster ausgestattete „CsI“-Detektor besitzt fünf Mikrokanalplatten, die in einem V- und einem Z-Stapel angeordnet sind. Ein auf die Photokathode ( $\varnothing$  25 mm) auftreffendes Photon löst ein Elektron aus, das wiederum in Richtung des V-Stapel beschleunigt wird und dort weitere Elektronen auslöst. Die letztendlich aus dem Z-Stapel austretende Elektronenwolke trifft dann auf die Widerstandsanode, an deren vier Ecken die entsprechenden Ströme abgegriffen werden. Diese Signale werden an die Vorverstärker (Fa. Surface Science, Modell 24012) weitergeleitet und in Spannungen umgewandelt. Gleichzeitig wird ein Summensignal generiert. Die Positionsbestimmung des aufgetroffenen Photons wird für diesen Anodentyp durch einen Positionscomputer (Fa. Surface Science, Modell 2401) berechnet und kann als



**Abb. 4.19:** Schematische Darstellung des Detektorzweigs des MCP-Detektors (in diesem Fall des CsI-Detektors) mit einer Widerstandsanode(nach [Lie 01]).

analoges oder digitales Signal ausgelesen werden, wobei die Datenerfassung über das analoge Signal erfolgt. Die Datenverarbeitung dieser Signale erfolgt mittlerweile durch das in der Arbeitsgruppe entwickelte Programm KNECHT (siehe [Klu 03]). Wie man Abb. 4.19 entnimmt, gibt der Positionscomputer drei Signale weiter, die der x- und y-Koordinate, sowie dem „Strobe“-Signal, das die Gültigkeit des Signals anzeigt. Wenn die Datenerfassung mit dem Programm aus der kooperierenden Arbeitsgruppe aus Gießen erfolgt (PAFORDOS), so gibt die „Gate“-Karte (Fa. TENNELEC, Typ TC 308 Dual Linear Gate) im Falle eines gültigen „Strobe“-Signals das analoge Positionssignal an die ADCs (Fa. Silena, Modell 7411) weiter, die die Signale wiederum auf das Koinzidenzinterface weiterleiten. Zur Unterdrückung des elektronischen Rauschens wird im Koinzidenzinterface die Gültigkeit der eingehenden Signale erneut überprüft.

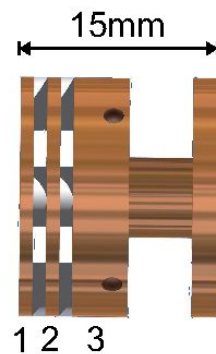
## Elektronenstoßmessungen

Durch Anschluss einer Elektronenkanone an den Gastargetzellenwürfel (siehe Abb. 4.14) ist es möglich, innerhalb einer Messzeit sowohl den Fluoreszenznachweis nach Photonenanregung als auch nach Elektronenstoß zu untersuchen. Speziell zur Charakterisierung der Monochromator-Detektor Kombination (siehe Kap. 5.5) werden bekannte absolute Fluoreszenzemissionsquerschnitte nach Elektronenstoßanregung benutzt. Innerhalb des Gastargetzellenwürfels ist ein Faradaycup eingebaut, der bei Messungen

durch Elektronenstoßanregung, auf die optische Achse geschwenkt werden kann.

Der Cup wurde sehr klein gehalten, um ihn sehr dicht ans Wechselwirkungsvolumen

#### Seitenansicht



**Abb. 4.20:** Schematischer Aufbau des Elektronencup (nach [Kam 04]).

anbringen zu können. Dadurch sollen Verluste und damit einhergehende Fehler minimiert werden. Die erste Blende in Richtung Wechselwirkungszone (1) wird dabei aus Abschirmungsgründen geerdet, die zweite (2) mit einer Spannung von -50 V belegt um Sekundärelektronenverlust aus dem Inneren des Cups zu vermeiden. Die dritte Blende (3) ist als mechanischer Abschluss direkt mit dem Cup verbunden.

### Strahllagendiagnostik

Da die PIFS-Apparatur auf eine optische Achse mit dem Synchrotronstrahl gebracht werden muss, sind insgesamt vier Blenden und drei in den Strahlengang einbringbare Photodioden eingebaut worden, wie es z.T. in den vorhergehenden Abschnitten erwähnt wurde. Dadurch soll die Justage der Apparatur erleichtert werden. Die ebenfalls zuvor beschriebenen Komponenten (Druckstufe und Gastargetzelle) müssen jedoch zunächst auf eine optische Achse, beispielsweise mit Hilfe eines Lasers, eingerichtet werden. Die Justage, bzw. Kontrolle der Strahllage mittels dieser Elemente ist dadurch bedingt, dass nicht alle Strahlrohre ein Nutzerventil mit Bleiglasfenster besitzen und somit die Justage der Apparatur auf die optische Achse mit Hilfe der 0. Ordnung der Synchrotronstrahlung möglich ist. Weiterhin muss im Strahlzeitbetrieb eine mögliche Strahllagenänderung der Synchrotronstrahlung schnell erkannt und korrigiert werden. Eine Photodiode direkt hinter dem letzten Nutzerventil, innerhalb der Druckstufe,

dient dabei als erster Kontrollpunkt. Die durch die Synchrotronstrahlung an den isoliert aufgebauten Blenden in der Druckstufe ausgelösten Elektronen werden mit einem Amperemeter gemessen. Im Bereich zwischen der Druckstufe und dem Gastargetzellenblock kann ebenfalls eine Photodiode in den Strahlengang gefahren werden. Die nächsten zwei Blenden, an der Gastargetzelle selbst angebracht, dienen zum Einen der Strahlagekontrolle und des Weitern zur Detektion der in der Wechselwirkungszone entstehenden Photoelektronen, bzw. -ionen. Im normalen Messbetrieb wird dazu die entlang der Propagationsrichtung des Synchrotronstrahls hintere Blende mit einer positiven Spannung von etwa +10 V belegt und an der vorderen Blende der anliegende Photoionenstrom mitprotokolliert. Die letzte Photodiode ist schwenkbar sehr nahe am Wechselwirkungsvolumen befestigt und dient im Messbetrieb zur Detektion des transmittierten Photonenflusses.

## 4.4 Datenerfassung

Zur Datenerfassung werden in der Arbeitsgruppe verschiedene Programme (EMP, PA-FORDOS und Knecht) benutzt, die wiederum demselben Messverfahren zugrunde liegen und in den nachfolgenden Abschnitten kurz erläutert werden.

**Das Multiplex-Verfahren** Zwei unterschiedliche Arten der Multiplex-Messungen werden bei der Datenaufnahme benutzt und sollen kurz erläutert werden.

Bei dem Multiplex-Scan-Verfahren wird ein vorgegebener Bereich der anregenden Photonen mit einer konstanten, jedoch frei wählbaren Schrittweite und Verweildauer pro Messpunkt mehrfach sequenziell abgerastert. Die auf den ortsempfindlichen Detektoren auftreffende Fluoreszenzphotonen werden durch ein Datenerfassungsprogramm in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen gespeichert. Das somit entstehende zweidimensionale Spektrum wird gespeichert und in späteren Auswerteschritten weiterverarbeitet. Die Ansteuerung des Primärmonochromators, sowie die Vorgabe der Messpunkte und deren Verweildauer pro angesteuerter Energie, wird von dem Steuercomputer des Strahlrohrmonochromators (Primärmonochromator) übernommen. Bei der Einstellung der Durchläufe und der Zeitspanne pro Messpunkt, ist auf verschiedene Aspekte zu achten. Eine geeignete Wahl der Schrittweite der Energieschritte muss gewährleisten, dass innerhalb der Bandbreite der anregenden Photonen genug Datenpunkte erfasst werden und gleichzeitig eine ausreichende Statistik pro Messpunkt gesammelt wird. Die Injektion von neuen Elektronenbunches in den Speicherring unter-

brechen den normalen Messbetrieb und müssen berücksichtigt werden.

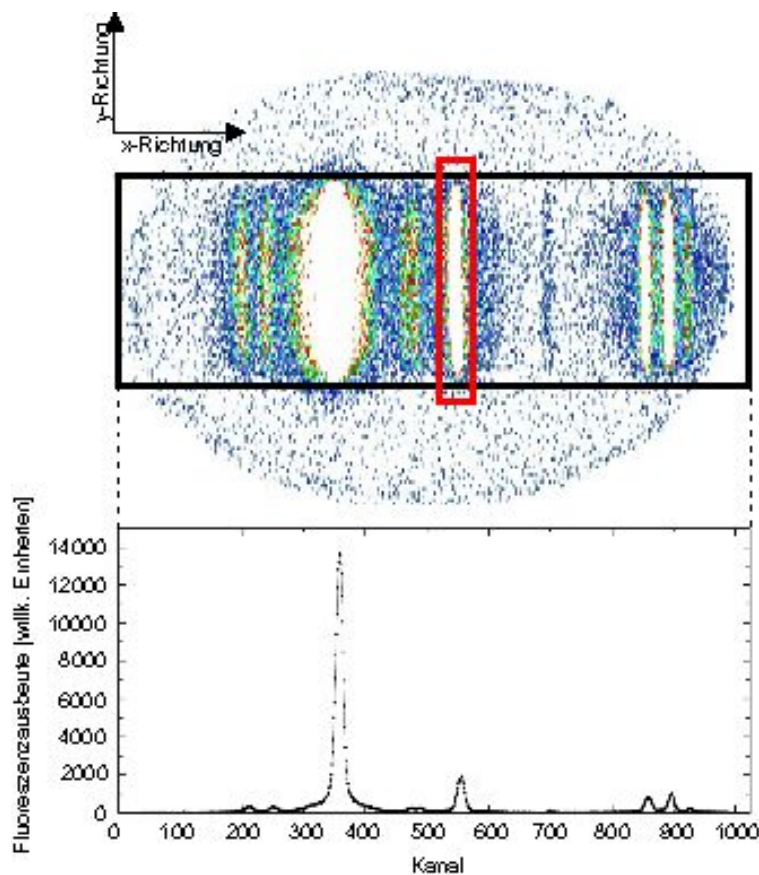
Neben dem Scan-Verfahren ist es auch möglich ladungs- oder zeitnormierte Messungen durchzuführen. Bei einer ladungsnormierten Messung werden die von der Photodiode oder dem Faradaycup ausgegebenen Ladungen in Pulse gewandelt und vom entsprechenden Messprogramm weiterverarbeitet. So ist es möglich Messungen unter nahezu gleichen Bedingungen durchzuführen.

**EMP** Ein von BESSY zur Verfügung gestelltes Steuerprogramm (EMP Extended Measurement Program [Bes 95]) wird dazu genutzt die Monochromatoren zu steuern und zeitgleich ein Steuersignal an die Messprogramme weiterzuleiten, um die Datenaufnahme zu regeln. Innerhalb des EMP-Programms werden Verweildauer auf einer Energieposition, der zu verfahrenende Energiebereich und die Schrittweite festgelegt. Verschiedene Datensignale, wie beispielsweise den über ein Amperemeter gemessene Photostrom des Refokussierspiegels (siehe Kap. 4.2), werden über EMP protokolliert und in Abhängigkeit der eingestellten Primärenergie in einer ASCII-Datei gespeichert. In der Regel wird zusätzlich zum bereits genannten Photostrom des Refokussierspiegels ebenfalls das Photodiodensignal, der Ringstrom und das innerhalb der Targetzelle detektierte Photoionensignal protokolliert. In Abhängigkeit des verwendeten Strahlrohrs werden weitere Parameter des Primärmonochromators gespeichert.

Beide in den nächsten Abschnitten beschriebene Datenaufnahmeprogramme können die im Frame-Puls Rahmen (siehe Abb. reffig:DB) registrierten Ereignisse als TTL-Puls weitergeben, wodurch eine einfache Vorauswertung von Emissionsquerschnitten ermöglicht wird.

**PAFORDOS** Das Programmpaket PAFORDOS (Position Analyser for DOS) wurde in der kooperierenden Arbeitsgruppe aus Gießen entwickelt ([Sta 94, Sta 98]) und erlaubt die Datenaufnahme der von den MCP-Detektoren detektierten Photonen. Neben der Datenaufnahme ist die graphische Datendarstellung in (Quasi-) Echtzeit, die Speicherverwaltung und spätere Analyse die Hauptaufgaben des Programms. Die Speicherung der Spektren erfolgt in einer speziellen Listmode-Datei, die eine nachträgliche Analyse der Messungen mit veränderten Parametern unter PAFORDOS ermöglicht. Eine genauere Beschreibung des Programms und seiner einzelnen Funktionen ist in den Arbeiten von [Sta 94, Sta 98] zu finden. Ein typisches Spektrum ist in Abb. 4.4 gezeigt.

**Knecht** Die Portierung des 1994 entwickelten auf DOS basierenden Messprogramms PAFORDOS auf moderne Rechner unterlag der Problematik, dass die DOS-Oberfläche komplett durch das Betriebssystem Windows bei den heutigen Rechnern abgelöst worden ist. Dadurch wurde es notwendig ein weiteres Meßwerterfassungsprogramm zu entwickeln. Dieses Programm arbeitet unter LabVIEW und eine erste Version zur Daten-



**Abb. 4.21:** Im oberen Graphen ist ein typisches zweidimensionales Detektorbild, wie es durch die Messdatenerfassung PAFORDOS aufgenommen wird, dargestellt. Das eingezeichnete schwarze Rechteck stellt den Summationsrahmen („Summenrahmen“) dar, in dem für jeden beinhalteten Fluoreszenzkanal entlang der y-Achse summiert wird. Das rote Rechteck stellt den „Frame-Puls Rahmen“ dar. Beide Spektren stellen ein Fluoreszenzspektrum von Stickstoff im Wellenlängenbereich zwischen 115 nm und 135 nm nach Anregung mit Photonen im Energieintervall zwischen 23,4 eV und 23,82 eV dar.

aufnahme und Datenverarbeitung steht bereits zur Verfügung [Klu 03].

Die Speicherung der Messdaten in einer ASCII-Protokoll-Datei im XML-Standard erlaubt eine einfachere Auswertung der aufgenommenen Messdaten, benötigt jedoch eine 10- bis 100-fache Dateigröße im Vergleich zu PAFORDOS.

Seit der Entwicklung von Knecht [Klu 03] wurde das Programm kontinuierlich den Messanforderungen angepasst und besteht mittlerweile aus vier Teilprogrammen die unterschiedliche Aufgaben übernehmen:

- **JustageKnecht:** Ermöglicht eine schnelle Datenaufnahme und graphische Darstellung der aufgenommenen Messdaten für die Justage des Detektors in den Fokuspunkt des Gitters des Sekundärmonochromators. Für die Vergleichbarkeit der Daten besteht die Möglichkeit die Datenaufnahme mit einer vorgegebenen Zählrate zu steuern.
- **MessKnecht:** Protokolliert und speichert die aufgenommenen Datensignale in einer XML-Datei unter vorher festgesetzten Parametern.
- **AbsolutKnecht:** Ein vorgegebener Wert eines extern eingelesenen Datensignals, beispielsweise das Faraday-Cup-Signal, muss erreicht werden, um die Datenaufnahme bei AbsolutKnecht zu stoppen.
- **AnalyseKnecht:** Die aufgenommenen Daten können um einen Winkel um den Mittelpunkt des Detektorbildes gedreht werden, wie auch die Grenzen des Summenrahmens gesetzt werden. Der Summenrahmen gibt die Grenzen an, innerhalb deren die registrierten Ereignisse im Anschluss in eine neue XML-Datei gespeichert werden.



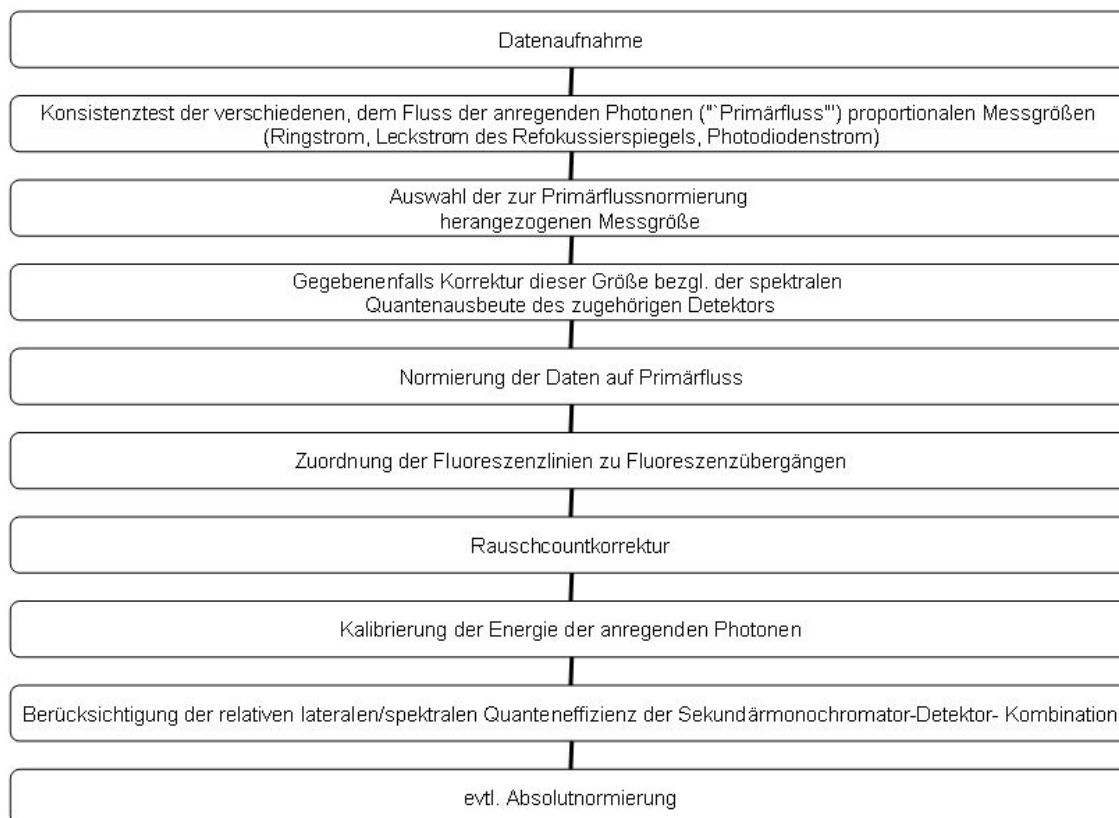


# 5 Vorauswertung

Um die experimentell gewonnenen Daten einer Interpretation zugänglich zu machen, geschieht die Verarbeitung in mehreren Schritten. Dabei getroffene Annahmen, wie beispielsweise ein linearer Zusammenhang zwischen nomineller Schrittweite und real angesteuerten Photonenenergie der Primärmonochromatoren, werden zunächst überprüft. Werden, wie in der vorliegenden Arbeit, auch absolute Emissionsquerschnitte ermittelt, bedarf es einer Reihe experimenteller Erkenntnisse, die in Vorarbeiten gesammelt und zum Teil bei jeder Messperiode wiederholt werden müssen. Erst danach ist es möglich die ermittelten Spektren korrekt auszuwerten und zu interpretieren. Der Verarbeitungsprozess ist schematisch im nachfolgenden Flussdiagramm dargestellt. Die bei der Datenaufnahme benutzten Programme sind im Abschnitt 4.4 erläutert und die Normierung der über die MCP-Detektoren aufgenommenen Fluoreszenzdaten auf den einfallenden Photonfluss durch den Refokussierspiegel der entsprechenden Strahlrohre wurde in Abschnitt 4.2 beschrieben. Die nächsten Abschnitte orientieren sich am Flussdiagramm und geben den Überblick über die notwendigen Vorarbeiten zur Interpretation der experimentellen Daten.

## 5.1 Zuordnung der Fluoreszenzlinien zu Fluoreszenzübergängen

Die Bestimmung der Wellenlänge und damit die Zuordnung der beobachteten Fluoreszenzlinien zu Übergängen aus Tab. 9.1 [Kel 87], erfolgte in einem mehrstufigen Verfahren, welches bereits in früheren Arbeiten beschrieben wurde (siehe z.B. [Ehr 94, Vol 00, Lie 01]). Bei diesem Verfahren werden zunächst zwei markanten Fluoreszenzlinien Übergänge nach [Kel 87] zugeordnet und mittels linearer Regression eine vorläufige Dispersion bestimmt. Dann werden mittels der zuvor bestimmten Dispersion den weiteren Fluoreszenzlinien Übergänge zugeordnet und erneut eine lineare Regression durchgeführt. Diese Schritte werden so oft wiederholt, bis allen Fluoreszenzlinien



Übergänge zugeordnet werden konnten. Abbildung 5.1 zeigt ein Beispiel dieses Verfahrens für den Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen 115 nm und 135 nm. Im unteren Graphen der Abb. 5.1 ist der lineare Zusammenhang zwischen der Kanalnummer und der Fluoreszenzwellenlänge erkennbar. In diesem Fall war kein mehrstufiges Verfahren nötig.

## 5.2 Untergrundrauschen

Die in den Experimenten verwendeten, ortsauflösenden Detektoren basieren auf dem Messprinzip der Einzelphotonenzählung, unterliegen jedoch wie jeder andere Detektortyp einem statistischen elektronischen Rauschen. Aus Tab. 4.3 ist ersichtlich, dass das Untergrundrauschen über der gesamten Detektoroberfläche gering ist, jedoch in der Auswertung wie folgt berücksichtigt wurde. Zur Rauschcount-Bestimmung wurden ausschließlich Bereiche innerhalb der in y-Richtung (entlang der Energie der anregenden Photonen) aufintegrierten Spektren gewählt, in denen keine Fluoreszenz auftritt

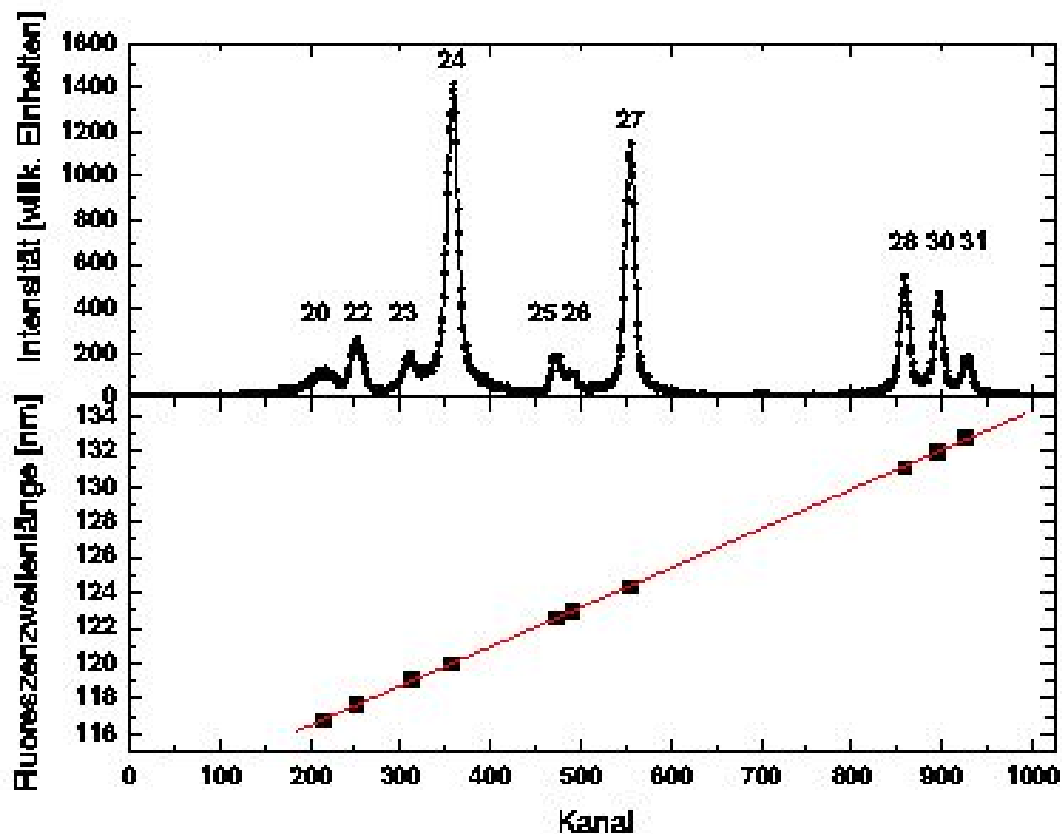


Abb. 5.1: Zuordnung von Ni Fluoreszenzlinien im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen 115 nm und 135 nm im Anregungsenergiebereich zwischen 26,4 eV und 26,7 eV zu Fluoreszenzübergängen nach [Kel 87]. Die im Graphen nummerierten Fluoreszenzlinien entsprechen den entsprechenden Übergängen aus Tab. 9.1.

(siehe z.B. Abb. 5.1 zwischen Kanal 0 und 100). Diese wurden dann bezüglich ihres Mittelwertes korrigiert, wobei die durch die Korrektur entstehenden negativen Daten im Anschluss auf Null gesetzt wurden. Bei Zwischenbereichen mit Fluoreszenzanteilen wurde das Untergrundrauschen dadurch bestimmt, dass die Bereiche vor und hinter diesen Zwischenbereichen gemittelt wurde. Alle präsentierten Daten, außer den aus Abbildung 7.3, wurden entsprechend aufbereitet.

### 5.3 Energiekalibrierung der anregenden Photonen

Im Allgemeinen wird angenommen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der zu verfahrenen Schrittweite und der real angesteuerten Energie des Primärmonochromators besteht. Um dies zu überprüfen wurden die in dieser Arbeit verwendeten Primärmonochromatoren in zwei unterschiedlichen Experimenten getestet.

**Niederenergetisches Strahlrohr** Im Fall des Primärmonochromators des Strahlrohrs U125/1 PGM1 4.2 wurde mittels der energetischen Abstände von He-Resonanzen [Kel 87, NIS 07] im Energiebereich zwischen 23,6 eV und 24,8 eV der lineare Zusammenhang zwischen nomineller Schrittweite und angefahrener Photonenenergie getestet. Die Abb. 5.2

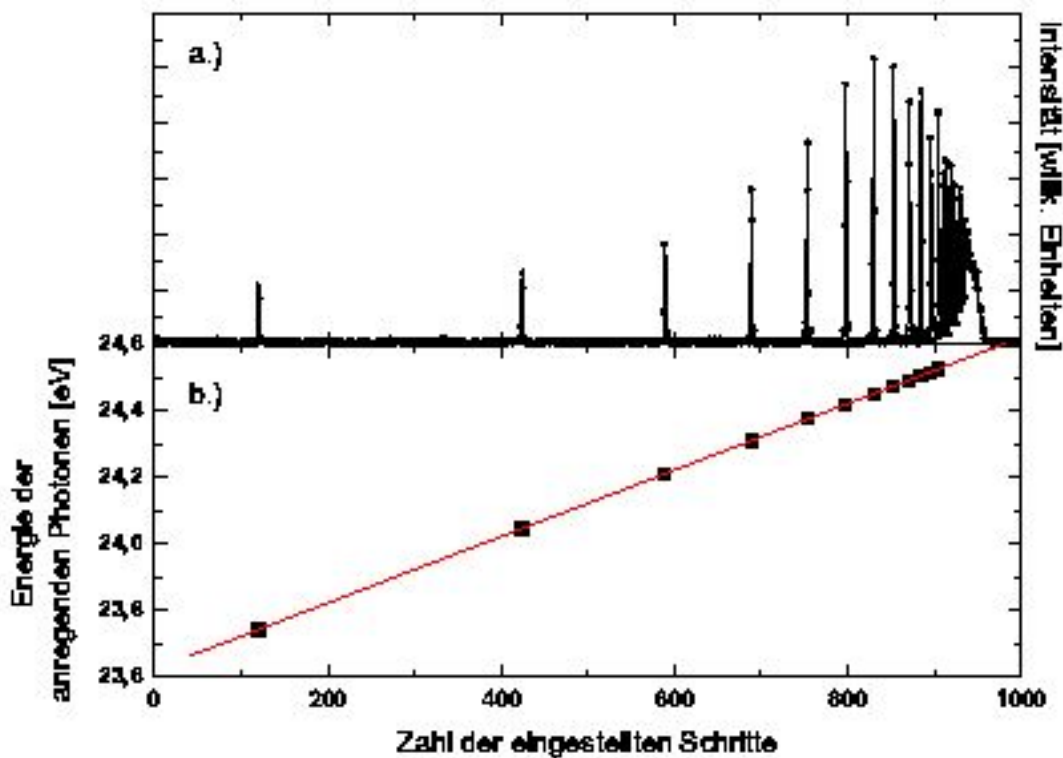


Abb. 5.2: a.) He-Fluoreszenzintensität ( $50 \text{ nm} \leq \lambda_{Fluo} \leq 60 \text{ nm}$ ) in Abhängigkeit von der vom Primärmonochromator gefahrenen Schrittweite, des Undulators U125/1, aufgenommen mit der Gitter-Detektor Kombination Nr.1 aus Tab.4.3. b.) Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Schrittzahl des Primärmonochromators und der Energie der anregenden Photonen (die rote Linie entspricht der linearen Regression).

zeigt das Ergebniss der Überprüfung der Linearität für den Primärmonochromator U125/1 PGM1. Der obere Graph zeigt Heliumresonanzen, ermittelt aus der  $1snp\ ^1P^\circ$  Rydbergserie. Die lineare Regression, im unteren Graphen der Abb. 5.2 dargestellt, ergibt eine Steigung von 0,999 meV bei einem Fehler von 0,001 meV an ( $1\sigma$  Unsicherheit). Daher wird im Folgenden von einem linearen Energieschritten dieses Primärmonochromators ausgegangen.

**Hochenergetische Strahlrohre** Für die Innerschalenexperimente wurde die Linearität des entsprechenden Primärmonochromators anhand der energetischen Positionen der  $N_2\ 1s^{-1}\pi_g^*(v)$  Resonanzen [CMS 89] überprüft. Die energetischen Positionen der  $N_2\ 1s^{-1}\pi_g^*(v)$  Resonanzen wurden mittels der Gleichung

$$E(v) = E_0 + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{\omega_e}{2} + \frac{\omega_e x_e}{4} \quad (5.1)$$

ermittelt (siehe auch [HB 80]). Dabei wurden die Daten aus [CMS 89] für die Energieposition des ersten Vibrationszustandes der  $N_2\ 1s^{-1}\pi_g^*(v=0)$  Resonanz  $E_0$  (400,868 eV), dem Vibrationsabstand  $\omega_e$  (235,2) und der Anharmonizitätskonstanten  $\omega_e x_e$  (1,9) verwendet. Daraufhin wurde der aus den Messungen gewonnene Ionenstrom benutzt, um mittels Voigt-Profilen die energetischen Positionen der unterschiedlichen Resonanzen zu bestimmen. Unter der festen Voraussetzung einer natürlichen Linienbreite von 115(4) meV [PVK 99] der  $N_2\ 1s^{-1}\pi_g^*(v)$  Resonanz und einer experimentellen Bandbreite der anregenden Photonen von etwa 75 meV wurde die Kurvenanpassung durchgeführt. Sie reproduziert das experimentelle Ergebnis sehr gut. Vergleicht man nun die in der Regression bestimmten Ergebnisse der energetischen Positionen der unterschiedlichen Schwingungszustände der  $N_2\ 1s^{-1}\pi_g^*(v)$  Resonanz mit den berechneten Positionen aus Gleichung 5.1 (siehe Abb. 5.3b.), so erhält man für die Steigung der linearen Regression  $0,999 \pm 0,004$  meV. Somit kann auch hier von einem linearen Zusammenhang zwischen der real angesteuerten Energie des Primärmonochromators und der zu verfahrenen Schrittweite ausgegangen werden. Da die eingestellte Energie am jeweiligen Primärmonochromator nicht unbedingt mit der tatsächlichen Energie der anregenden Photonen übereinstimmt, muss eine Überprüfung und gegebenenfalls eine Korrektur der Energie vorgenommen werden. Für die Valenzschalenelektronenexperimente kann dies entweder mittels der energetischen Position der Xe 5s-Schwelle bestimmt werden (siehe z.B. [Lie 01, Ehr 94]), oder auch anhand der energetischen Positionen der He-Resonanzen aus Kap. 5.3.

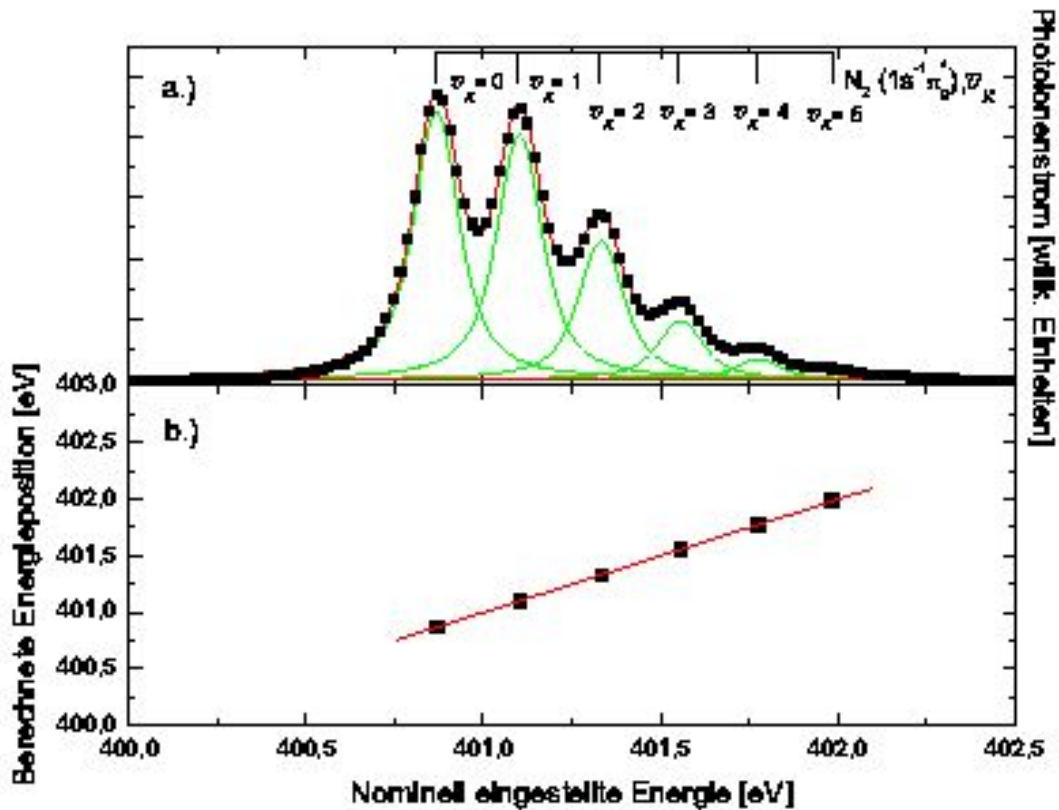


Abb. 5.3: a.) Intensität der im Photoionenstrom gemessenen  $N_2 1s^{-1}\pi_g^*(v)$ -Resonanzen in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen. Die grünen Linien entsprechen den einzelnen Voigt-Profilen der entsprechenden  $1s^{-1}\pi_g^*(v)$ -Resonanz und die rote Linie gibt die Gesamtintensität der Fit-Funktion wieder. b.) Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen der berechneten Energieposition über Gl. 5.1 und der sich aus dem Voigt-Fit ergebende angefahrte Energieposition des Primärmonochromators.

Im Falle der Innerschalenresonanzexperimente wurden die Ergebnisse bezüglich der energetischen Position der  $N_2 1s^{-1}\pi_g^*(v=0)$  Resonanz aus [CMS 89] normiert.

## 5.4 Normierung der Daten auf den Fluss der anregenden Photonen

Ein wichtiger zu beachtender Punkt ist ebenfalls die Normierung der gemessenen Fluoreszenzcounts auf den Fluss der in die Targetzelle einfallenden Photonen. Ein Maß für die einfallenden Photonen ist der Photodiodenstrom, gemessen am Ende der Targetzelle, der Leckstrom des Refokussierspiegels des Strahlrohrs, oder der Ringstrom. Falls das Photodiodensignal zur Primärflussnormierung benutzt wird, müssen Absorptionseffekte berücksichtigt werden (siehe z.B. [Lie 01]). Falls sich die Quanteneffizienz des Refokussierspiegels nicht in dem entsprechenden Anregungsenergiebereich ändert, so ist es einfacher diesen zur Normierung zu nutzen. In den experimentellen Ergebnissen

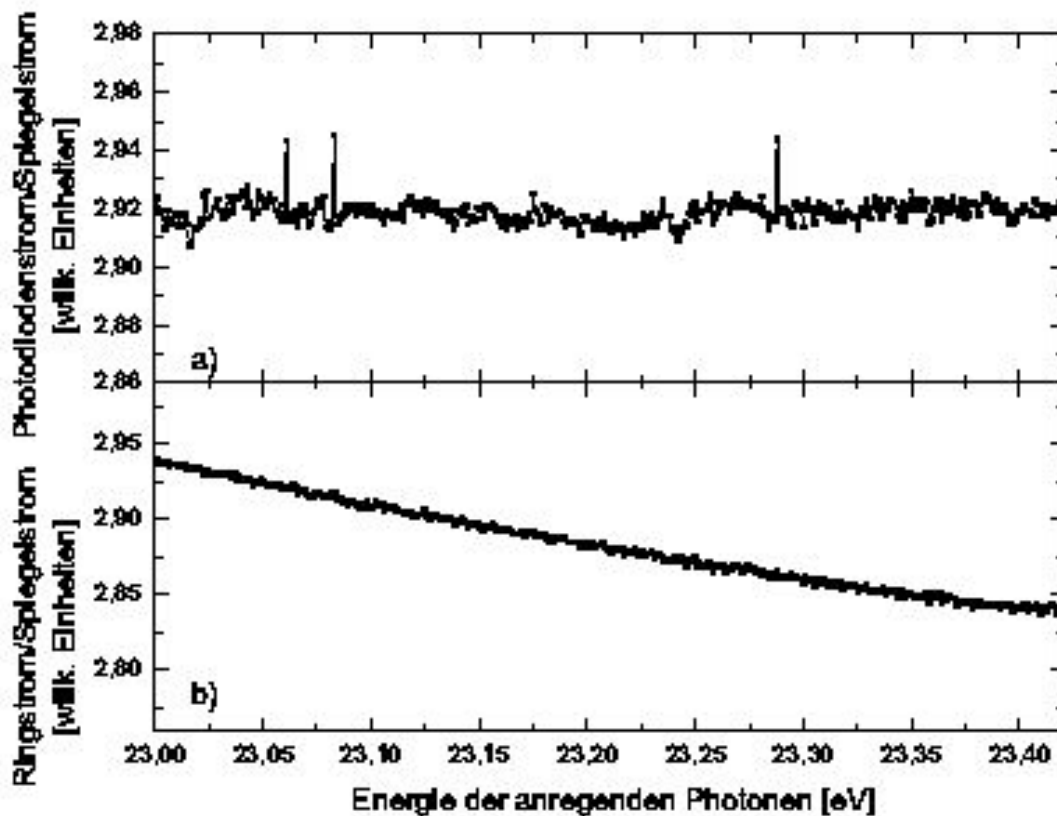


Abb. 5.4: a) Verhältnis zwischen dem gemessenen Photodiodenstrom und dem Leckstrom des Refokussierspiegels. b) Verhältnis zwischen dem gemessenen Ringstrom und dem Leckstrom des Refokussierspiegels.

wurden die Spektren immer bezüglich des Leckstroms des Refokussierspiegels normiert. Abbildung 5.4a) zeigt das Verhältnis zwischen dem gemessenen Photodiodenstrom und dem Leckstrom des Refokussierspiegels, bzw. das Verhältnis zwischen dem gemessenen Ringstrom und dem Leckstrom des Refokussierspiegels (Abweichung  $< 3\%$ ). Durch das nahezu konstante Verhältnis dieser Messgrößen wird nachgewiesen, dass der Leckstrom des Refokussierspiegels zu Normierung benutzt werden kann. Zusätzlich ist ein Vergleich zwischen den verschiedenen zur Normierung benutzten Messgrößen in Abb. 5.11 gezeigt. Zwischen den unterschiedlichen Auswerteverfahren besteht ein Unterschied im Mittel von 6%. Ebenfalls ist anhand der Abb. 5.11 ersichtlich, dass die Quanteneffizienz des Refokussierspiegels innerhalb des Messintervalls als konstant angenommen werden kann, da sich der Kurvenverlauf der Literaturkurve, sowie der gemessenen, absolutnormierten Kurve decken.

## 5.5 Relative Quanteneffizienz der Sekundärmonochromator-Detektor-Kombination

Eine elementare Rolle zur Bestimmung von absoluten Emissionsquerschnitten nimmt die Nachweisempfindlichkeit des Sekundärmonochromator-Detektor-Systems ein. Zur Bestimmung der Quanteneffizienz werden absolute elektronenstoßinduzierte Emissionsquerschnitte  $\sigma_{\text{abs}}(E, \lambda)$  der Edelgase Krypton, sowie Argon und von Stickstoff benutzt. Die gemessene Fluoreszenzintensität nach Elektronenstoßanregung mit Elektronen von  $E=3$  keV kinetischer Energie wird mit bekannten absoluten Fluoreszenzemissionsquerschnitten verglichen. Die vom Raumwinkel  $\Omega$ , bei den Winkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$ , abhängig gemessene Intensität  $I_{\text{gem}}(\lambda, x, y, \vartheta, \varphi, \Pi)$  für eine Fluoreszenzlinie der Wellenlänge  $\lambda$ , welche auf der Detektoroberfläche im Intervall  $(\Delta x, \Delta y)$  um die Koordinate  $(x, y)$  liegt, ist mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  zur Erzeugung dieser Linie durch die Beziehung

$$I_{\text{gem}}(\lambda, x, y, \vartheta, \varphi, \Pi) = I_0 k \eta_{\text{MD}}(\lambda, x, y) \sigma_{\text{abs}}(\lambda) f(\lambda, \vartheta, \varphi, \Pi) \quad (5.2)$$

verknüpft (siehe z.B. [Ehr 94]).  $I_0$  entspricht dabei der Intensität der anregenden Elektronen,  $\eta_{\text{MD}}(\lambda, x, y)$ , die mit den positionsempfindlichen Detektoren im Allgemeinen wellenlängen- und ortsabhängigen, absoluten Quanteneffizienz der Monochromator-Detektor-Kombination.  $f(\lambda, \vartheta, \varphi, \Pi)$  berücksichtigt eine mögliche anisotrope Verteilung der Fluoreszenzstrahlung und eine mögliche unterschiedliche Reflektivität des Gitters für Fluoreszenzphotonen unterschiedlicher Polarisation ( $\Pi$ ). Der Faktor  $k$  aus Gleichung



chung 5.2 ist eine apparaturspezifische Konstante, die über die Beziehung

$$k = nl \frac{\Omega}{4\pi} \quad (5.3)$$

mit der Länge der leuchtenden Säule  $l$ , dem für den Detektor einsehbaren Raumwinkel  $\Omega$  und der Teilchenzahldichte  $n$  zusammenhängt. Die Teilchenzahldichte  $n = \frac{N}{V}$  resultiert aus der idealen Gasgleichung

$$n = \frac{p}{k_B T}, \quad (5.4)$$

mit dem Druck  $p$ , der Boltzmannkonstanten  $k_B$ , der Temperatur  $T$ , der Teilchenzahl  $N$  und dem Volumen  $V$ . Für die relative Quanteneffizienz bezüglich einer Linie der Wellenlänge  $\lambda_{\text{ref}}$  an der Position  $(x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}})$  auf dem Detektor erhält man durch Umformung von Gleichung 5.2 und Verhältnisbildung

$$\frac{\eta_{\text{MD}}(\lambda, x, y)}{\eta_{\text{MD}}(\lambda_{\text{ref}}, x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}})} = \frac{I_{\text{gem}}(\lambda, x, y, \vartheta, \varphi, \Pi)}{I_{\text{gem}}(\lambda_{\text{ref}}, x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}, \vartheta, \varphi, \Pi)} \cdot \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{ref}}) \cdot f(\lambda_{\text{ref}}, \vartheta, \varphi, \Pi)}{\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \cdot f(\lambda, \vartheta, \varphi, \Pi)}. \quad (5.5)$$

Durch die Verhältnisbildung fällt der experimentell schwer zu bestimmende apparaturspezifische Faktor  $k$  heraus. Somit kann aus Gleichung 5.5 über gemessene elektronenstoßinduzierte Fluoreszenzintensitäten bei bekannten absoluten Emissionsquerschnitten  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda) \cdot f(\lambda, \vartheta, \varphi, \Pi)$  in Richtung der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  die relative Quanteneffizienz bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Quanteneffizienz der Monochromator-Detektor Kombination  $\eta_{\text{MD}}(\lambda, x, y)$  in die von einander unabhängige laterale und spektrale Quanteneffizienz aufgeteilt werden kann, setzt man daher den Produktansatz

$$\eta_{\text{MD}}(\lambda, x, y) = \eta_{\text{MD}_{\text{sp}}}(\lambda) \eta_{\text{MD}_{\text{lat}}}(x, y) \quad (5.6)$$

an.  $\eta_{\text{MD}_{\text{sp}}}(\lambda)$  entspricht der spektralen Quanteneffizienz und beschreibt das Ansprechvermögen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Fluoreszenzphotons. Die laterale Quanteneffizienz  $\eta_{\text{MD}_{\text{lat}}}(x, y)$  gibt, bei fester Fluoreszenzwellenlänge, die Variation der Quanteneffizienz mit dem Auftreffort des Fluoreszenzphotons auf dem Detektor an. Zu beachten ist, dass die spektrale und laterale Nachweisempfindlichkeit von Alterungsprozessen oder Verschmutzungen der einzelnen Komponenten des Detektors, bzw. Gitters, beeinflusst wird. Weiterhin kann eine nicht optimale Anpassung der Verstärkungselektronik zu Variationen in der Nachweiseffizienz führen. Da das Experiment nach jeder Meßperiode wieder abgebaut wird, kann sich die Ausleuchtung der Gitteroberfläche, die Lage des anregenden Photonenstrahls vor dem Eintrittspalt des Sekundärmonochromators und die Position des Gitters beim nächsten Aufbau verändern. Dies hat zur

Folge, dass die relative laterale und spektrale Nachweisempfindlichkeit für jede Messperiode neu bestimmt werden muss. Die zur Bestimmung der Quanteneffizienz gemessenen Spektren wurden alle unter den gleichen Bedingungen aufgenommen, d.h. das Produkt von anregendem Elektronenfluss und Aufnahmezeit war konstant (Ladungsnormierte Messung).

### 5.5.1 Die relative laterale Quanteneffizienz

Bei der Aufnahme von Spektren mit zweidimensional ortsauflösenden Detektionssystemen wird folgendes Koordinatensystem auf der Oberfläche des Detektors definiert. Die x-Achse zeigt in Dispersionsrichtung und die y-Achse steht senkrecht dazu, siehe dazu auch Abbildung 4.20. Zur quantitativen Intensitätsbestimmung wird nur entlang der y-Koordinate integriert, um die Zählrate einer einzelnen Fluoreszenzlinie zu bestimmen. Es werden daher im Folgenden nur die aufsummierten Linienintensitäten als Funktion der x-Koordinate betrachtet. Es wird nicht näher untersucht, wie die Intensitätsverteilung innerhalb einer einzelnen Linie mit der y-Koordinate variiert. Die Ortsabhängigkeit der Quanteneffizienz wurde mit 3 keV elektronenstoßangeregten Fluoreszenzlinien der Tab. 5.1 bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen Wirkungsquerschnitte und deren Unsicherheiten stammen aus [Jan 93] und [JMK 97].

**Tab. 5.1:** Die zur Bestimmung der spektralen und lateralen Quanteneffizienz verwendeten Fluoreszenzlinien mit den entsprechenden elektronenstoßinduzierten Emissionsquerschnitten aus [Jan 93, JMK 97]. Die angegebenen Unsicherheiten sind relativer Art. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte nach [Jan 93, JMK 97], wobei die Bezeichnung aus [Kel 87] verwendet wurde. Übergänge ohne Angabe eines Wirkungsquerschnitts sind nur zur Bestimmung der relativen lateralen Quanteneffizienz benutzt worden. Die mit einem V gekennzeichneten Übergänge wurden bisher nur vorhergesagt.

Nr.	Spezies	$\lambda$ [nm]	Übergang	$\sigma_{\text{abs}} \perp$ [Mb]	$\Delta\sigma_{\text{abs}} \perp$ [%]	
1	KrII	96,4971	$4s^1 4p^6 \ ^2S_{1/2}$	$\rightarrow 4s^2 4p^5 \ ^2P_{1/2}^o$	0,707	2,9
	KrI	96,3374	$4s^2 4p^5 ({}^2P_{3/2}^o) 5d \frac{3}{2} \left[ \frac{1}{2} \right]_1^o$	$\rightarrow 4s^2 4p^6 \ ^1S_0$		
2	KrII	91,7427	$4s^1 4p^6 \ ^2S_{1/2}$	$\rightarrow 4s^2 4p^5 \ ^2P_{3/2}^o$	0,554	2,7
3	KrIII	90,7117	$4s^0 4p^6 \ ^1S_0$	$\rightarrow 4s^1 4p^5 \ ^1P_1^o$	0,230	3,2
4	KrII	86,4821	$4s^2 4p^4 ({}^3P) 4d \ ^4D_{3/2}$	$\rightarrow 4s^2 4p^5 \ ^2P_{1/2}^o$	0,138	4,0
	KrI	86,2770	$4s^2 4p^5 ({}^2P_{1/2}^o) 8d \frac{1}{2} \left[ \frac{3}{2} \right]_1^o$	$\rightarrow 4s^2 4p^6 \ ^1S_0$		

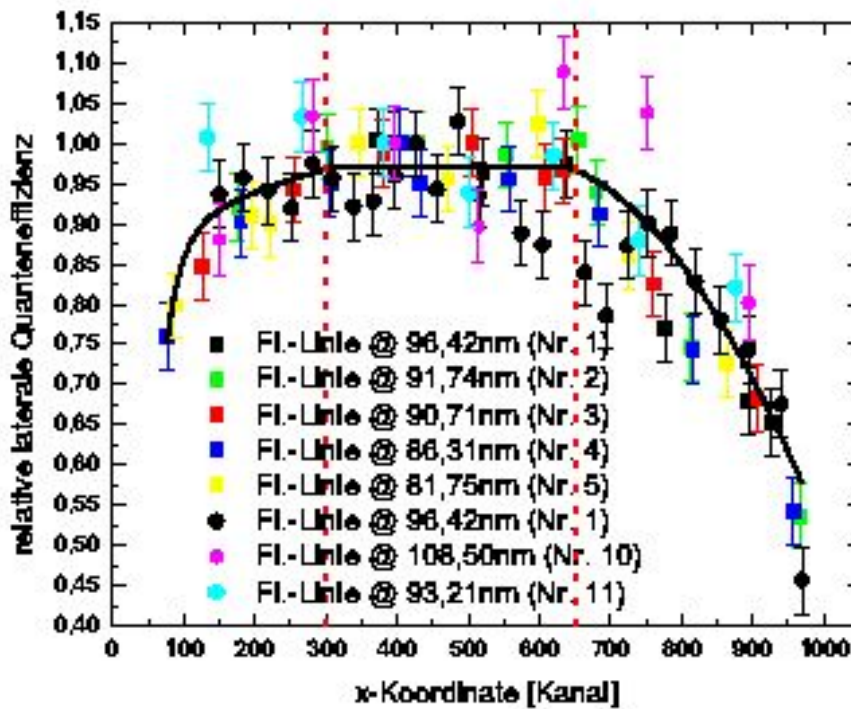
	KrIII	86,2582	$4s^1 4p^5 \ ^3P_2^o$	$\rightarrow$	$4s^2 4p^4 \ ^3P_2$		
	KrI	86,2198	$4s^2 4p^5 (^2P_{1/2}^o) 10s \frac{1}{2} [\frac{1}{2}]_1^o$	$\rightarrow$	$4s^2 4p^6 \ ^1S_0$		
5	KrII	81,8149	$4s^2 4p^4 (^1D) 5s \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$4s^2 4p^5 \ ^2P_{1/2}^o$	0,118	3,4
	KrIV	81,6820	$4s^1 4p^5 \ ^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$4s^2 4p^3 \ ^4S_{3/2}^o$		
6	NI	132,65639	$2s^2 2p^2 (^3P) 4s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$		
	NI	132,65707	$2s^2 2p^2 (^3P) 4s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$		
	NI	132,79170	$2s^2 2p^2 (^3P) 4s \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$		
	NI	132,79238	$2s^2 2p^2 (^3P) 4s \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$		
7	NI	131,05401	$2s^2 2p^2 (^3P) 3d \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$		
	NI	131,09429	$2s^2 2p^2 (^3P) 3d \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$		
	NI	131,09495	$2s^2 2p^2 (^3P) 3d \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$		
	NI	131,05401	$2s^2 2p^2 (^3P) 3d \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$		
8	NI	124,31711 V	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$		
	NI	124,31786	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$		
	NI	124,33058	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$		
	NI	124,33133 V	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$		
9	NI	120,0711	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s \ ^4P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	0,463	2,8
	NI	120,0224	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s \ ^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$		
	NI	119,9549	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s \ ^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$		
10	NII	108,5701	$2s^1 2p^3 \ ^3D_3^o$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^2 \ ^3P_2$	0,258	2,8
	NII	108,5546	$2s^1 2p^3 \ ^3D_2^o$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^2 \ ^3P_2$		
	NII	108,5529	$2s^1 2p^3 \ ^3D_1^o$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^2 \ ^3P_2$		
	NII	108,4580	$2s^1 2p^3 \ ^3D_2^o$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^2 \ ^3P_1$		
	NII	108,4562	$2s^1 2p^3 \ ^3D_1^o$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^2 \ ^3P_1$		
	NII	108,3990	$2s^1 2p^3 \ ^3D_1^o$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^2 \ ^3P_0$		
11	ArII	93,2054	$3s 3p^6 \ ^2S_{1/2}$	$\rightarrow$	$3s^2 3p^5 \ ^2P_{1/2}$	0,409	2,8

Zur Bestimmung der relativen lateralen Quanteneffizienz wurden die Fluoreszenzlinien in Schritten von etwa 100 Kanälen, was einer Schrittweite von etwa 0,24 nm entspricht, über die Oberfläche des Detektors entlang der Dispersionsebene verschoben. Die in den Abb. 5.5 und 5.6 dargestellten relativen Quanteneffizienzen der verschiedenen Fluoreszenzlinien wurde bezüglich ihrer Position in der Mitte des Detektors normiert. Die Unsicherheit der einzelnen Messpunkte setzt sich aus der Schwankung des Targetdruckes von etwa 7% [Men 93] und des Elektronenstroms von etwa 4%, so-

wie der statistischen Unsicherheit der Zählrate von unter 2% zusammen. Daraus ergibt sich eine quadratische Unsicherheit von etwa 8%. Wie man anhand der Abb. 5.5 und 5.6 erkennen kann, ist der Produktansatz aus Gleichung 5.6 gerechtfertigt, da der Verlauf der lateralen Quanteneffizienz, innerhalb der Unsicherheit, für die verschiedenen Wellenlängen gleich bleibt. Man erhält somit für die laterale Quanteneffizienz nach den Gleichungen 5.5 und 5.6 für die Beobachtungsrichtung senkrecht zum Elektronenstrahl, d.h.  $\vartheta=90^\circ$  (siehe Abbildung 4.14),

$$\frac{\eta_{\text{MD,lat}}(x)}{\eta_{\text{MD,lat}}(x_{\text{ref}})} = \frac{I_{\text{gem}}(x, \lambda, \vartheta = 90^\circ, \varphi, \Pi)}{I_{\text{gem}}(x_{\text{ref}}, \lambda, \vartheta = 90^\circ, \varphi, \Pi)}. \quad (5.7)$$

Für den CsI Detektor kann ein linearer Verlauf, wie er in Abb. 5.6 eingezeichnet ist,



**Abb. 5.5:** Relative laterale Quanteneffizienz des offenen VUV Detektors in Abhängigkeit vom Ort der nachgewiesenen Photonen. Die unterschiedlichen Farben geben die entsprechende Fluoreszenzlinien an und die verschiedenen Symbole unterschiedliche Messreihen. Die Zuordnung der Nummern der Fluoreszenzlinien (Fl.-Linie Nr.) zu den entsprechenden Übergängen ist in Tabelle 5.1 gegeben. Die Begrenzung des linearen Verlaufs der relativen lateralen Quanteneffizienz des Detektors ist durch die zwei rot gestrichelten Linien dargestellt.

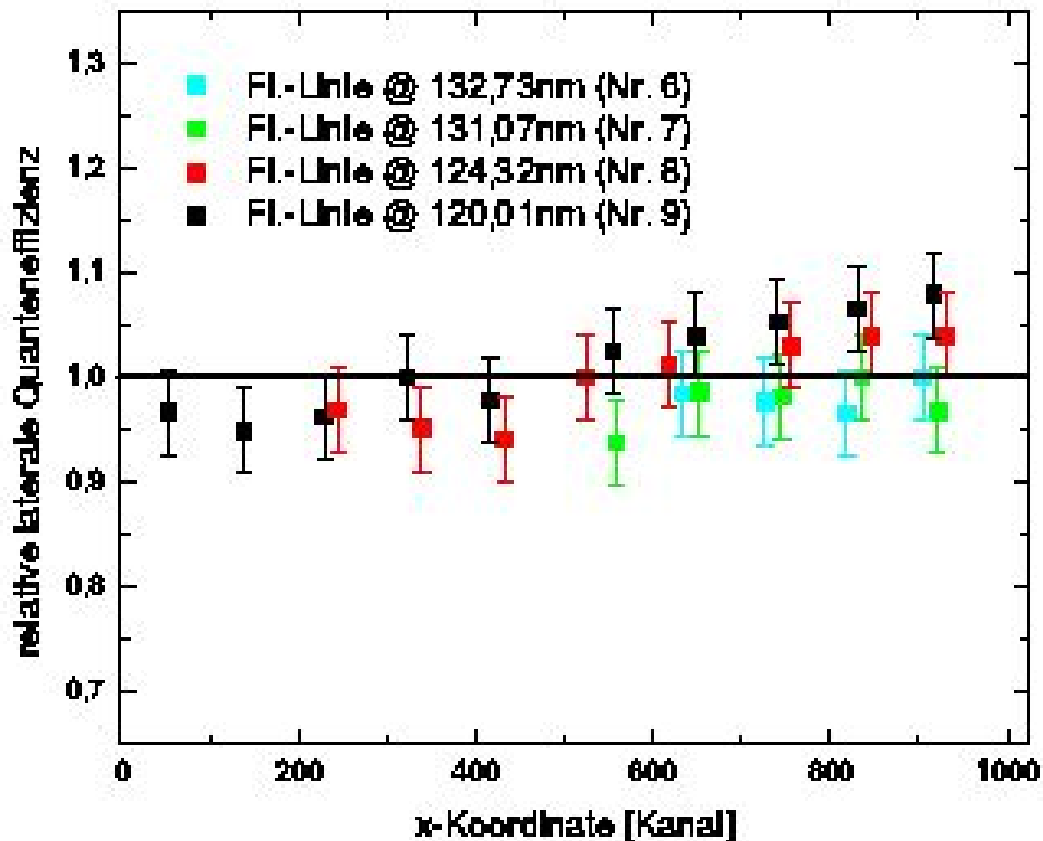


Abb. 5.6: Relative laterale Quanteneffizienz des CsI Detektors in Abhängigkeit vom Ort der nachgewiesenen Photonen. Die unterschiedlichen Farben geben die entsprechende Fluoreszenzlinien an. Die Zuordnung der Nummern der Fluoreszenzlinien (Fl.-Linie Nr.) zu den entsprechenden Übergängen ist in Tabelle 5.1 gegeben.

angenommen werden. Für den VUV Detektor wurde der Verlauf in drei Abschnitte aufgeteilt, einem linearen Bereich zwischen den Kanälen 300 bis 650, und den Bereichen am Rand der Detektoroberfläche, die mittels einem Polynom gefittet wurden. Im Falle des VUV-Detektors sind die Ergebnisse aus zwei unterschiedlichen Messzeiten eingetragen, um den Alterungseinfluss auf dem Detektor zu untersuchen. Eckige Markierungen stammen aus der Messzeit Januar 2004, runde Markierungen aus der Messzeit Januar 2006. Innerhalb der Fehlergrenzen kann eine Zeitabhängigkeit der relativen lateralen Quanteneffizienz nicht nachgewiesen werden. Zur Bestimmung der lateralen Quanteneffizienz wurden daher die Ergebnisse der Messzeit 2004 berücksichtigt.

### 5.5.2 Die relative spektrale Quanteneffizienz

In den Arbeiten von [Jan 93, JMK 97] wurde ein vergleichbarer Aufbau benutzt und es konnte gezeigt werden, dass eine durch polarisationsabhängige Effekte bedingte Unsicherheit von weniger als 1% angenommen werden kann und daher in der weiteren Betrachtung der Faktor  $f(\lambda, \vartheta, \phi, \Pi)$  vernachlässigt wird. Mit dem Ergebnis der relativen lateralen Quanteneffizienz aus Gleichung 5.7 ergibt sich Gleichung 5.5 zu

$$\frac{\eta_{\text{MD}_{\text{sp}}}(\lambda)}{\eta_{\text{MD}_{\text{sp}}}(\lambda_{\text{ref}})} = \frac{I_{\text{gem}}(x, \lambda, \vartheta = 90^\circ, \varphi)}{I_{\text{gem}}(x_{\text{ref}}, \lambda, \vartheta = 90^\circ, \varphi)} \cdot \frac{\sigma_{\text{abs}\perp}(E, \lambda_{\text{ref}})}{\sigma_{\text{abs}\perp}(E, \lambda)} \cdot \frac{\eta_{\text{MD}_{\text{lat}}}(\lambda_{\text{ref}})}{\eta_{\text{MD}_{\text{lat}}}(\lambda)}. \quad (5.8)$$

In Abb. 5.7 ist der Verlauf der relativen spektralen Quanteneffizienz für die Gitter-

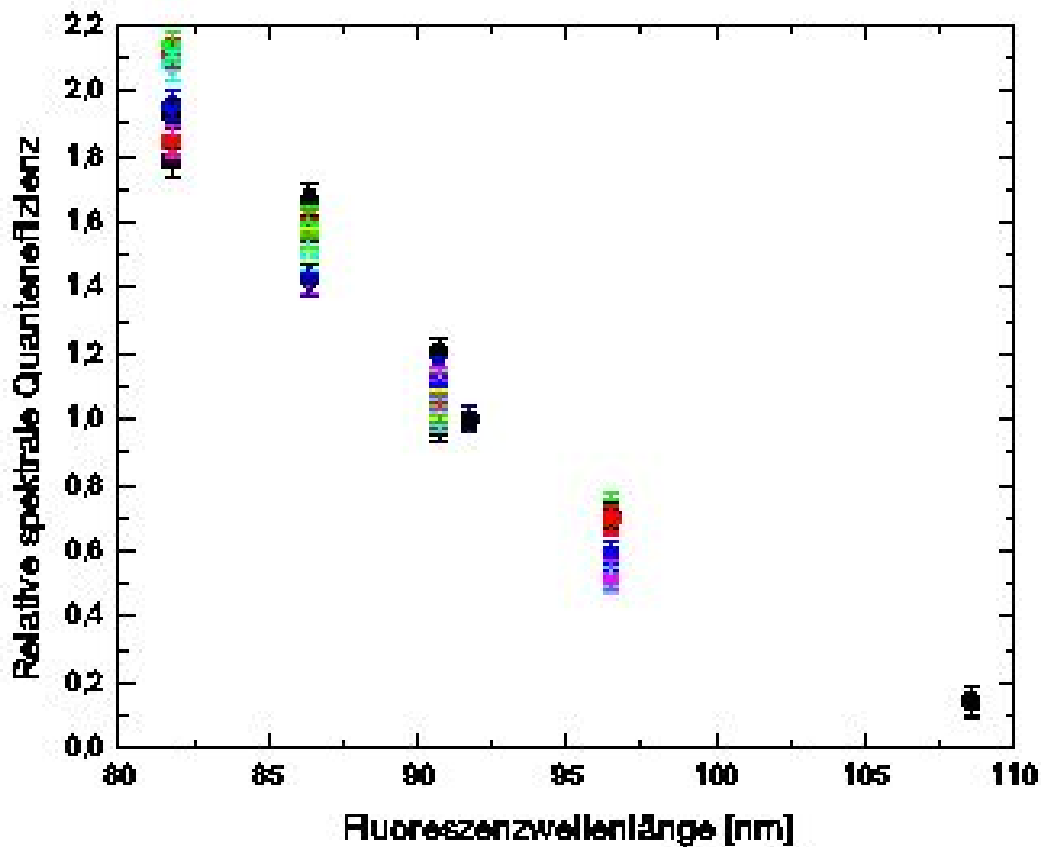


Abb. 5.7: Relative spektrale Quanteneffizienz in Abhängigkeit der nachgewiesenen Photonen. Unterschiedliche Farben geben unterschiedliche Messreihen an. Rechteckige Symbole zeigen die Ergebnisse der Messzeit 2004 und runde Symbole die Ergebnisse aus der Messzeit 2006.

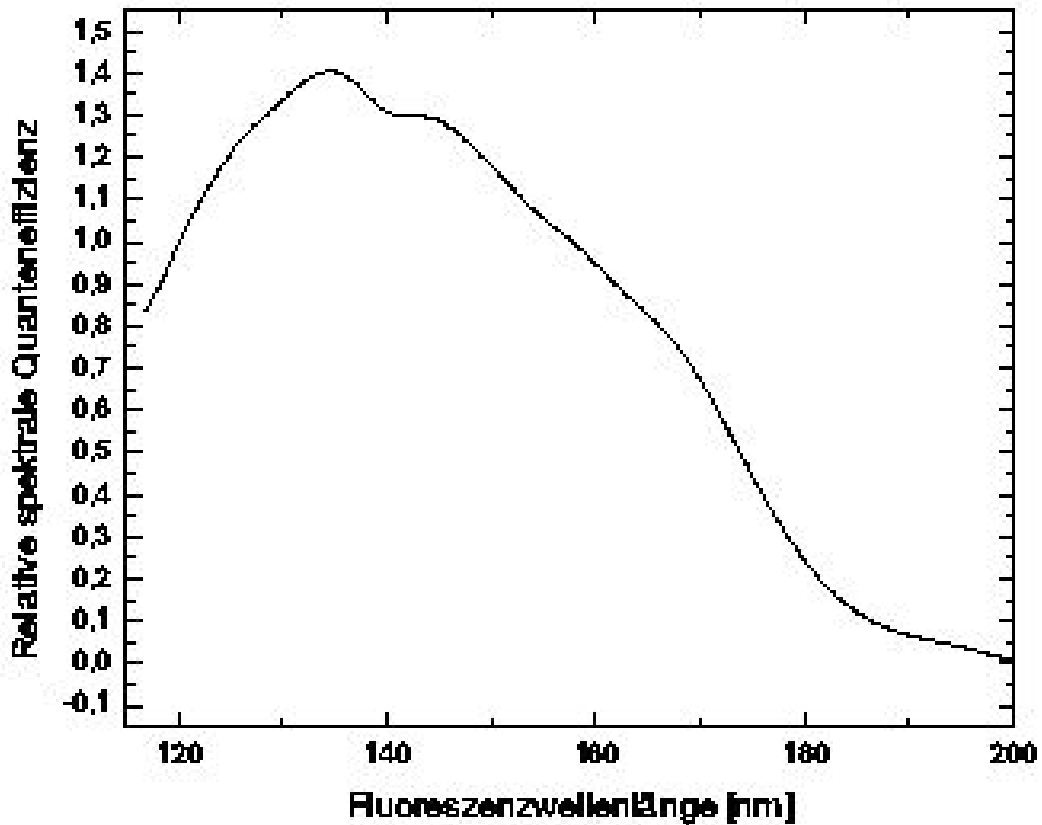


Abb. 5.8: Vom Hersteller [ITT 91] angegebene spektrale Quanteneffizienz des CsI-Detektors bei 120,01 nm auf 1 normiert.

Detektor Kombination Nr. 1 aus Tab. 4.3 veranschaulicht. Als Referenzwellenlänge ist die KrII-Fluoreszenzlinie bei 91,7427 nm (Nr. 2) verwendet worden. Für den CsI-Detektor wurde die Quanteneffizienz des Herstellers für den Verlauf der spektralen Quanteneffizienz benutzt [ITT 91] und mittels des NI-Multipletts bei 120,01 nm (Nr. 9) normiert. Die Einflüsse auf die spektrale Nachweiseffizienz wird durch den Blazewellenlängenwinkel und durch Variation der Reflektivität des Gitters um nicht mehr als 5% verändert. Ein Einfluss der lateralen Quanteneffizienz kann für den CsI-Detektor vernachlässigt werden, wie es in Abschnitt 5.5.1 gezeigt wurde.

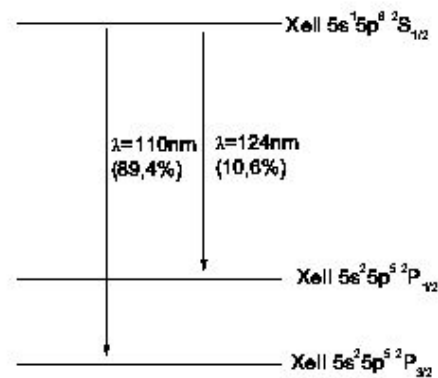
## 5.6 Absolutnormierung von Emissionsquerschnitten

Die experimentell gewonnenen relativen Emissionsquerschnitte werden auf den bekannten Xenon 5s-Subvalenzphotoionisationsquerschnitt in Schwellennähe aus [SLV 97] normiert. Dies geschieht durch integralen Vergleich der in eigenen Messungen relativ ermittelten XeII  $5s^25p^5 \ ^2P_{1/2,3/2}^o$ -Emissionsquerschnitte mit dem absoluten Subvalenzphotoionisationsquerschnitt, analog zu [Lie 01].

Der XeII  $5s^15p^6 \ ^2S_{1/2}$  Zustand zerfällt ausschließlich in die beiden Grundzustände des XeII Ions (XeII  $5s^25p^5 \ ^2P_{1/2,3/2}^o$ ) [SG 74], mit dem bekannten Verzweungsverhältnis von  $V = \frac{\sigma_1(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o)}{\sigma_2(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o)} = (0,119 \pm 0,018)$  [HC 71, LHB 72] (siehe Abb. 5.9).

Durch den dispergierten Fluoreszenznachweis wurde mit den Gitter-Detektor Kombinationen Nr. 1 und Nr. 2 aus Tab. 4.1, entsprechend des beobachteten Fluoreszenzübergangs, nur ein Anteil des Photoionisationsquerschnitt gemessen. Daher muss der jeweilige Anteil  $R$  des beobachteten Emissionsquerschnitts aus dem Photoionisationsquerschnitt bestimmt werden, wie in den Gleichungen 5.9 und 5.10 angegeben.

$$\begin{aligned}
 R_{110\text{nm}} &= \frac{\sigma_2(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o)}{\sigma_1(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o) + \sigma_2(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o)} \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{\sigma_1(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o)}{\sigma_2(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o)}} = \frac{1}{1 + V} \quad (5.9)
 \end{aligned}$$



**Abb. 5.9:** Zerfallsschema des angeregten XeII  $5s^15p^6 \ ^2S_{1/2}$  Zustands in die beiden Grundzustände XeII  $5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o$  und XeII  $5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o$ .



$$\begin{aligned}
R_{124\text{nm}} &= \frac{\sigma_1(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o)}{\sigma_1(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o) + \sigma_2(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o)} \\
&= \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{\sigma_1(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o)}{\sigma_2(\text{XeII } 5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o)}}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V}} \quad (5.10)
\end{aligned}$$

Die Anteile der entsprechenden Übergänge am gesamten Photoionisationsquerschnitt betragen  $R_{110\text{nm}} = (0,894 \pm 0,014)$ , bzw.  $R_{124\text{nm}} = (0,106 \pm 0,014)$ . Der Summationsansatz zur Bestimmung des Photoionisationsquerschnitts aus den Anteilen der entsprechenden Fluoreszenzübergänge ist dadurch gerechtfertigt, dass im Bereich der Anregungsschwelle keine Kaskaden auftreten können und somit die Summe der beiden absoluten Emissionsquerschnitte gleich dem des Photoionisationsquerschnitts ist.

Neben der normalen Untergrundkorrektur (siehe Kapitel 5.2) müssen bei der Bestimmung des Emissionsquerschnitts die Anteile von höheren Harmonischen des Undulators, die nicht durch die Beugungseffizienz des Gitters des Primärmonochromators vollständig unterdrückt wurden, berücksichtigt werden. Dazu wurde ein konstanter Untergrund, der durch den Fluoreszenzbeitrag vor Einsatz der Xe 5s-Schwelle im Mittelwert bestimmt wurde, vom Emissionsquerschnitt abgezogen. Dadurch, dass ein dispergiertes Spektrum aufgenommen wurde, werden nur Beiträge dieser Fluoreszenzlinie im Emissionsquerschnitt detektiert und höhere Harmonische liefern einen konstanten, schwächeren Beitrag zur Fluoreszenzlinie. Nach dieser Korrektur des Emissionsquerschnitts gilt für den einfallenden Photonenfluss  $\Phi^{\text{Prim}} = \frac{X_e \Phi^{\text{gem}}}{\eta(E)}$ . Dabei entspricht  $X_e \Phi^{\text{gem}}$  dem gemessenen Primärfluss (vgl. 5.3) und  $\eta(E)$  der Quanteneffizienz des Refokussierspiegels, der innerhalb des Anregungsenergiebereichs (23,38 eV-23,72 eV) als konstant angenommen werden kann. Der Zusammenhang zwischen den entsprechenden Emissionsquerschnitten und dem gemessenen Fluoreszenzphotonenfluss  $X_{\text{eII}} \Phi_{\text{Fluo}}^{\text{gem}}$  ergibt sich demnach zu:

$$X_e \Phi_{\text{Fluo}}^{\text{gem}} = \frac{X_e \Phi^{\text{gem}}}{\eta(E)} k_{X_e} \eta_{\text{MD}}^{\text{XeII}}(\lambda) \sigma^{\text{XeII}}(\lambda, E), \quad (5.11)$$

wobei  $k_{X_e}$  die Detektionsgeometrie und die Dichte des Targetgases beinhaltet.  $\eta_{\text{MD}}^{\text{XeII}}(\lambda)$  entspricht der absoluten Quanteneffizienz der Monochromator-Detektor-Kombination bei der Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda$ . Unter der Annahme, dass sich  $k_{X_e}$  und  $\frac{X_e \Phi^{\text{gem}}}{\eta(E)}$  innerhalb kleiner Energievariationen nicht ändern, kann das Produkt  $f = k_{X_e} \frac{X_e \Phi^{\text{gem}}}{\eta(E)}$  integral bestimmt werden. Der Kalibrierfaktor  $f$  ergibt sich nach Gleichung 5.11 zu

$$f = \frac{\int_{E_1}^{E_2} \frac{X_{\text{eII}} \Phi_{\text{Fluo}}^{\text{gem}}}{X_e \Phi^{\text{gem}}} dE}{\int_{E_1}^{E_2} \sigma^{\text{XeII}}(\lambda, E) dE}. \quad (5.12)$$

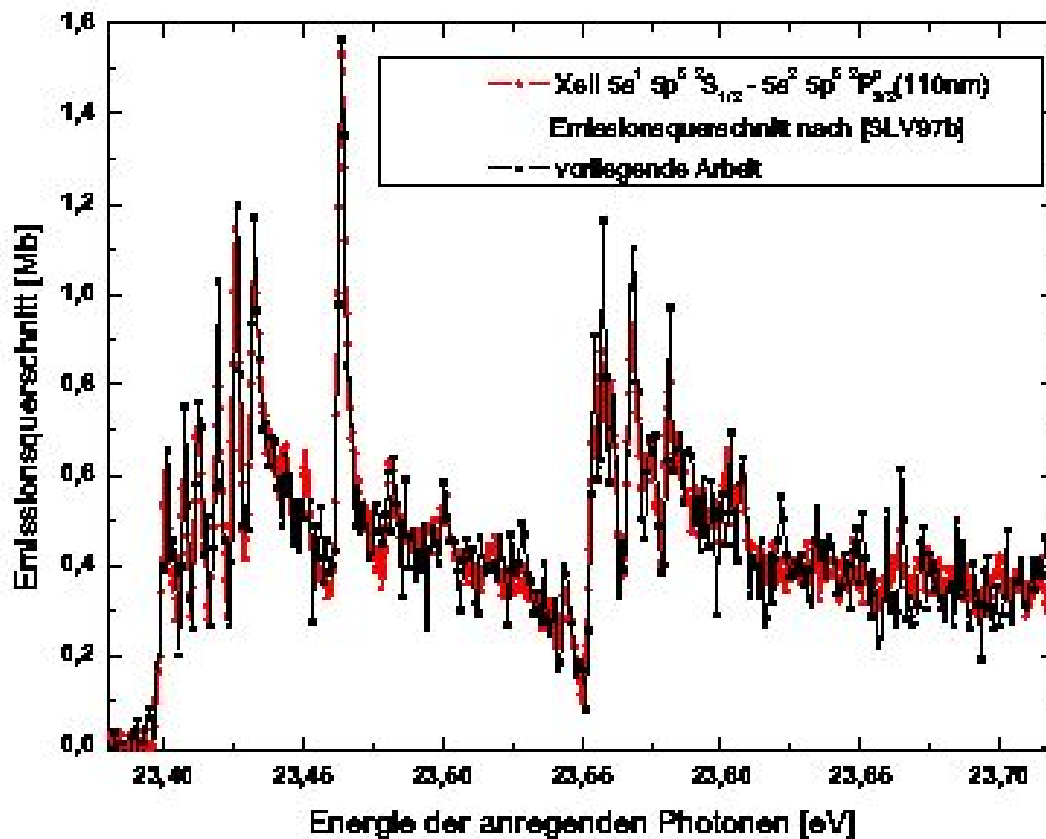


Abb. 5.10: Bestimmung des Kalibrierfaktors  $f$  aus Gl. 5.12 durch den integralen Vergleich zwischen dem gemessenen XeII  $5s^1 5p^5 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^2 5p^5 \ ^2P_{3/2}^o$ -Emissionsquerschnitt und dem Literaturwert [SLV 97].

In den Abb. 5.10 und 5.11 sind die Ergebnisse des integralen Vergleichs zwischen den absolutnormierten Emissionsquerschnitten und den, entsprechend des Übergangs skalierten, Literaturwerts gezeigt. In beiden Experimenten ergab sich eine Bandbreite der anregenden Photonen von 2 meV. Die Unsicherheit des Kalibrierfaktors beträgt 38% und setzt sich aus der Unsicherheit des absoluten Photoionisationsquerschnitts (37%), des Anteils ( $R_\lambda$ ) der gemessenen Fluoreszenz am gesamten Photoionisationsquerschnitt (2%), dem statistischen Fehler (6% für den Übergang bei 124nm, bzw. 8% für den Übergang bei 110 nm) zusammen, die quadratisch addiert wurden.

Unter der Voraussetzung, dass sich die Strahlänge und somit die Detektionsgeometrie sich nicht ändert, kann der Kalibrierfaktor  $f$  im selben Anregungsenergiebereich für ein anderes Targetgas zur Absolutnormierung benutzt werden. Um eine Veränderung

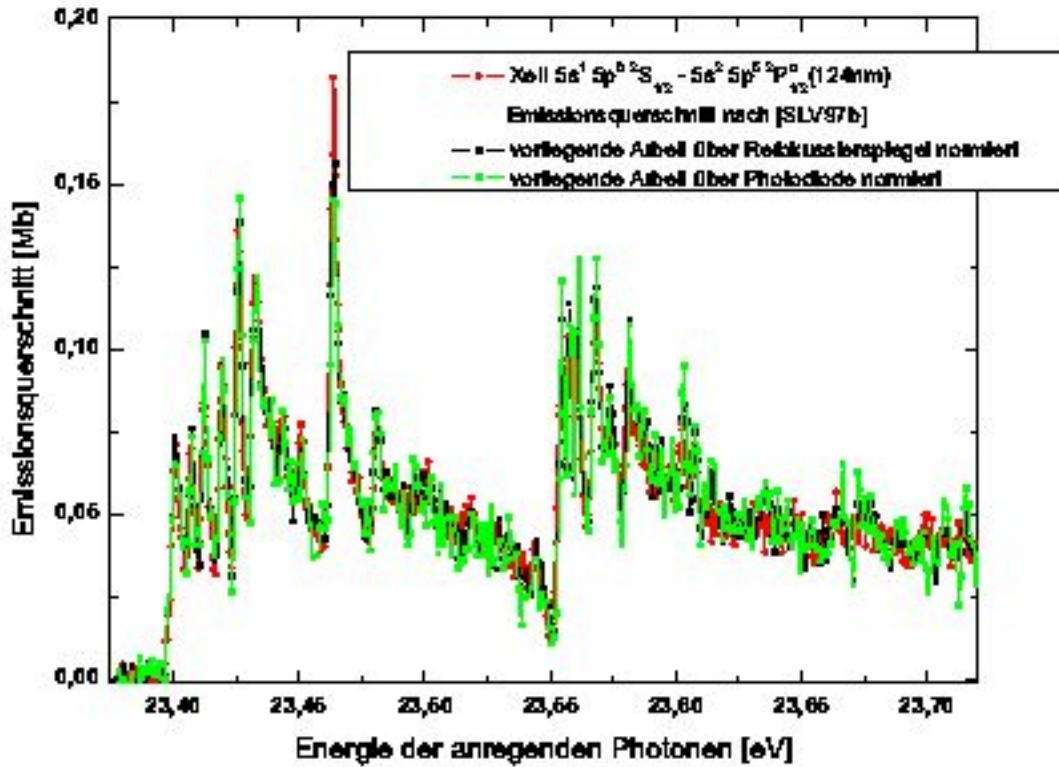


Abb. 5.11: Bestimmung des Kalibrierfaktors  $f$  durch integralen Vergleich zwischen dem gemessenen XeII  $5s^1 5p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^2 5p^5 \ ^2P^o_{1/2}$ -Emissionsquerschnitt und dem Literaturwert [SLV 97]. Die grüne Kurve zeigt das Ergebnis für die Normierung der anregenden Photonen mittels der sich am Ende der Targetzelle befindlichen Photodiode, die schwarze Messkurve die Normierung mittels des Leckstroms am Refokussierspiegel.

der Strahlage zu vermeiden, bzw. zu überprüfen wurde innerhalb einer Injektion eine Targetgasmessung vor und nach den Normierungsmessungen aufgenommen. Es gilt in diesem Fall für die relativen NI-Emissionsquerschnitte:

$${}^{\text{NI}}\Phi_{\text{Fluo}}^{\text{gem}} = \frac{N_2 \Phi^{\text{gem}}}{\eta(E)} k_{N_2} \eta_{\text{MD}}^{\text{NI}}(\lambda) \sigma^{\text{NI}}(\lambda, E). \quad (5.13)$$

Da der Targetdruck, der beobachtete Raumwinkel und die Quanteneffizienz des Refokussierspiegels bei allen Messungen gleich war, kann in Gleichung 5.13  $k_{N_2}$  durch  $k_{Xe}$  ersetzt werden und der absolute Emissionsquerschnitt  $\sigma^{\text{NI}}(\lambda, E)$  lässt sich bestimmen durch:

$$\sigma^{\text{NI}}(\lambda, E) = \frac{1}{f} \frac{\eta_{\text{MD}}^{\text{XeII}}(\lambda)}{\eta_{\text{MD}}^{\text{NI}}(\lambda)} \frac{{}^{\text{NI}}\Phi_{\text{Fluo}}^{\text{gem}}}{N_2 \Phi^{\text{gem}}}. \quad (5.14)$$

Als Beispiel und auch zur Überprüfung der Annahme bezüglich der Strahlmenge werden die Ergebnisse für den NI  $2s^22p^2(^3P)3s\ ^4P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^4S_{3/2}^o$  Übergang bei 120,01 nm in Abb. 5.12 präsentiert. Die im oberen Graph der Abb. 5.12 dargestellten Fehlerbalken werden durch die statistische Unsicherheit von 6% gebildet, die im unteren Graphen setzen sich aus dem Unsicherheitsfaktor des Kalibrierfaktors von 38%, der spektralen Quanteneffizienz des Detektors von 13% und der lateralen Quanteneffizienz des Detektors von 8%, der statistischen Unsicherheit von 6% zu einer quadratischen Gesamtunsicherheit von 41% zusammen.

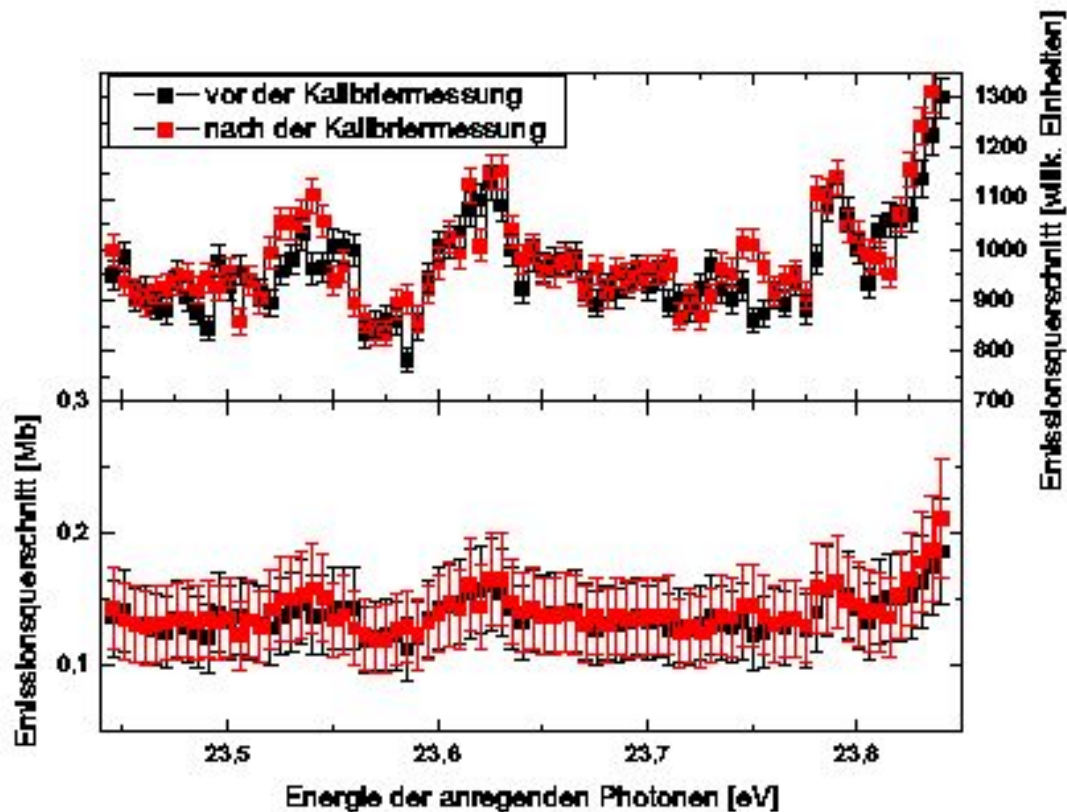


Abb. 5.12: Vergleich der vor (schwarze Messkurve), bzw. nach (rote Messkurve) den Kalibriermessungen aufgenommenen NI Emissionsquerschnitten des NI Fluoreszenzübergangs  $2s^22p^2(^3P)3s\ ^4P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^4S_{3/2}^o$  bei 120 nm im Anregungsenergiebereich zwischen 23,4 eV und 23,82 eV. Der obere Graph zeigt den Emissionsquerschnitt in willkürlichen Einheiten, der untere Graph stellt den durch den Kalibrierfaktor  $f$  bestimmten absoluten Emissionsquerschnitt dar.

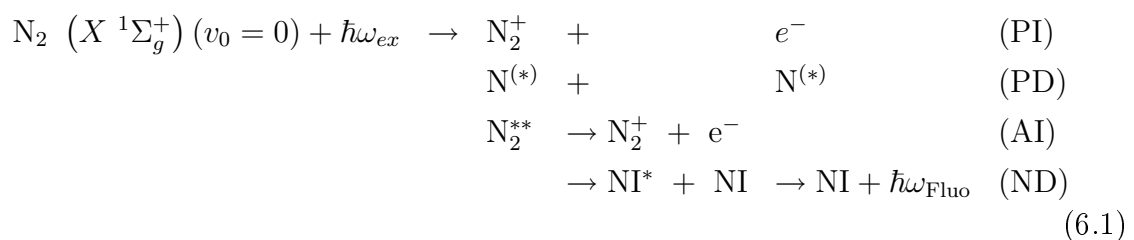


# 6 Ergebnisse der Valenzschalenexperimente

## 6.1 Motivation

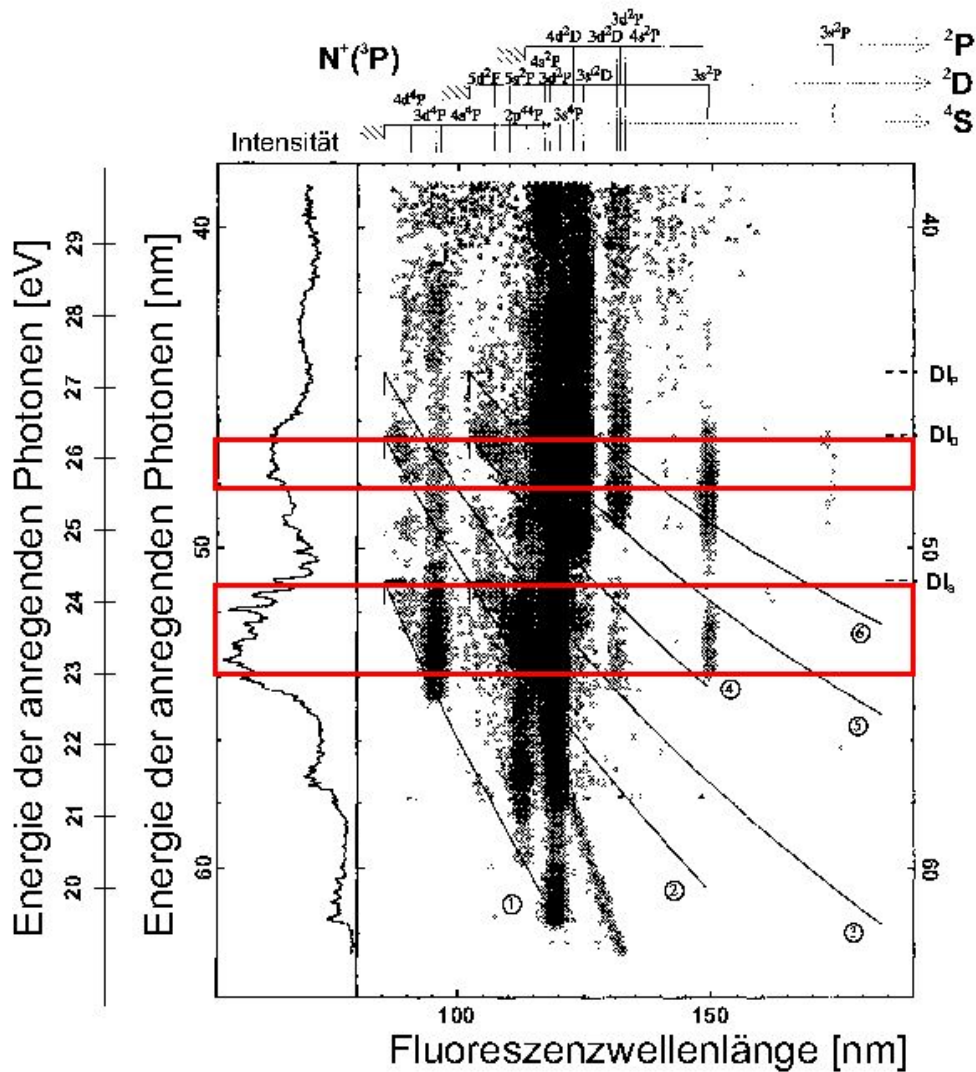
Die Untersuchung von hochangeregten Molekülzuständen („super-excited-states“) ist vor allem im Bereich der EUV Anregung von großem Interesse, da es sich dabei auch um Prozesse handelt, die in der Erdatmosphäre stattfinden. Ein in der Gasphase vorliegendes hochangeregtes Molekül ( $AB^{**}$ ) bietet dabei das fundamentale Beispiel dieser Zustände, an der man die konkurrierenden Zerfallsmechanismen Autoionisation (AI) und der Neutraldissoziation (ND) studieren kann. Die Neutraldissoziation ist bislang nur wenig untersucht worden, da sie der Schwierigkeit unterliegt die neutralen Fragmente nachzuweisen und dabei normalerweise einen sehr geringen Wirkungsquerschnitt besitzt (siehe z.B. [UMK 95, Uka 96, EMU 97, EKR 99]).

Der Prozessablauf kann schematisch dargestellt werden als:



Dabei wurden nur die wahrscheinlichsten Prozesse, der direkten Photoionisation (PI), der direkten Photodissoziation (PD) und die Anregung eines hochangeregten Zustands und dessen Hauptzerfallsmechanismen dargestellt. Andere Prozesse besitzen eine viel geringere Wahrscheinlichkeit und werden daher in der weiteren Betrachtung vernachlässigt. Photonen mit einer Energie die sowohl über der ersten Dissoziations- (9,759 eV) als auch über der Ionisationsgrenze (15,580 eV) des Stickstoffmoleküls ist, können einen hochangeregten Zustand des  $\text{N}_2$ -Moleküls besetzen.

Zum Nachweis der Neutraldissoziation (ND) eines hochangeregten Zustandes kann die



**Abb. 6.1:** Zweidimensionales  $N_2$ -Fluoreszenzspektrum als Funktion der Energie der anregenden Photonen und der Fluoreszenzwellenlänge (aus [Uka 96]). Nähere Erläuterung siehe Text.

PIFS (siehe Kap.3.4) benutzt werden. Durch die in der Gastargetzelle angebrachten Blenden ist es möglich die konkurrierenden Prozesse, wie sie in Gl. 6.1 dargestellt sind, zeitgleich zu detektieren. Der Erfolg des simultanen Nachweises der Neutraldissoziation und der Autoionisation konnte in [EWK 04] gezeigt werden, bzw. des Nachweises der Neutraldissoziation in den Arbeiten von [LLV 00, LES 02].

In [LLV 00, LES 02, EWK 04] wurde auch ein zustandsselektiver Zerfall der hochangeregten molekularen Rydbergzustände in atomare Rydbergzustände bei der Neutral-

dissoziation unter Erhaltung der effektiven Hauptquantenzahl des Rydbergelektrons nachgewiesen, was die Untersuchungen von [UMK 95] ergänzte. Dies war hauptsächlich durch eine sehr hohe spektrale Auflösung beim dispergierten Fluoreszenznachweis und einer schmalen Bandbreite der anregenden Photonen möglich geworden.

Ein zustandsselektiver Zerfall von hochangeregten molekularen Rydbergzuständen in atomare Rydbergzustände, unter Erhaltung der effektiven Hauptquantenzahl des Rydbergelektrons, ist dabei nicht nur im Sauerstoffmolekül, sondern auch bei Untersuchungen des Zerfalls von hochangeregten Zuständen in CO beobachtet worden [Sch 02]. Untersuchungen bezüglich des Zerfalls von hochangeregten Zuständen des Stickstoffmoleküls wurden von [UKK 92, Uka 96] durchgeführt. Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung in einem zweidimensionalen Fluoreszenzspektrum als Funktion der Energie der anregenden Photonen (20 eV-31,7 eV) und der Fluoreszenzwellenlänge (80 nm-190 nm).

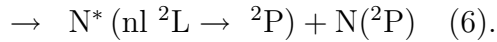
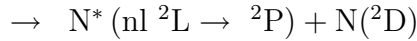
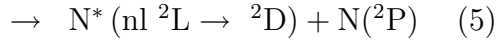
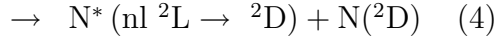
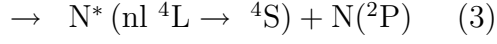
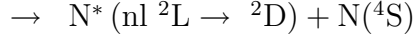
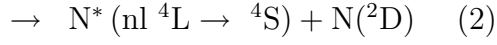
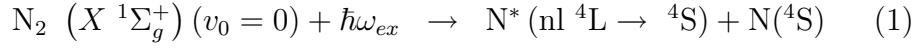
Die Untersuchungen von [Uka 96] wurden am 2,5 GeV Positronenspeicherung an der Photon Factory an einem 3 m-NIM durchgeführt. Dabei wurde eine Bandbreite der anregenden Photonen von etwa 50 meV erzielt. Für den dispergierten Fluoreszenznachweis wurde in [Uka 96] ein holographisches Gitter mit 1200 Linien/mm, mit einem Biegeradius von 20 cm bei einem Dispersionswinkel von 64°, in Verbindung mit einem CsI-Multichannelplate Detektor, der mit einer Widerstandsanode ausgestattet war, benutzt. Die Fluoreszenzauflösung ergab sich in [Uka 96] zu 2 nm. Die Linien 1-6 in Abb. 6.1 entsprechen den fragmentspezifischen dissoziativen Anregungsenergiegrenzen für 9 verschiedene Fragmentformationen, berechnet durch Gleichung:

$$\begin{aligned}
 E_{ex} &= D_0 + E_{A^*} + E_B \\
 &= D_0 + E_f + E_g + E_B \\
 &= D_0 + \frac{hc}{\lambda_{Fluo}} + E_g + E_B.
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

Dabei entspricht  $E_{ex}$  der Energie der anregenden Photonen,  $D_0$  der ersten Dissoziationsgrenze des zweiatomigen Moleküls (AB),  $E_{A^*}$  der Energie des ersten, angeregten Fragments und  $E_B$  der Energie des zweiten Fragments bei der Neutraldissoziation.  $E_{A^*}$  kann wieder aufgespalten werden in die Energie des Fluoreszenzphotons  $E_f$ , bzw.  $\frac{hc}{\lambda_{Fluo}}$ , und der inneren Energie des unteren Zustands  $E_g$ . Dabei wurden folgende Fragment-



formationen in Betracht gezogen:



Des weiteren sind in Abb. 6.1 die dissoziativen Ionisationsgrenzen (DI) für die Fragmentformation  $\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{N}(^4\text{S})$  ( $\text{DI}_\text{S}$ ),  $\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{N}(^2\text{D})$  ( $\text{DI}_\text{D}$ ) und  $\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{N}(^2\text{P})$  ( $\text{DI}_\text{P}$ ) eingezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bandbreite der anregenden Photonen um einen Faktor 10 verbessert und die Fluoreszenzauflösung ebenfalls um einen Faktor 10, um gegebenenfalls ein zustandsselektives Verhalten, wie es im Sauerstoffmolekül und dem Kohlenmonoxidmolekül beobachtet wurde, zu untersuchen. Aus Abb. 6.1 wird ersichtlich, dass der Fluoreszenzwellenlängenbereich  $150 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Fluo}} \leq 190 \text{ nm}$  fast keine Beiträge zum dispergierten Fluoreszenzemissionsspektrum besitzt und wurde daher in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Die Anregungsenergiebereiche wurden so gewählt, dass sie unterhalb der dissoziativen Ionisationsgrenzen  $\text{DI}_\text{S}$ , bzw.  $\text{DI}_\text{D}$  liegen. Des Weiteren ist der Anspruch dieser Arbeit absolute Emissionsquerschnitte nach der Photodissoziation der hochangeregten  $\text{N}_2$ -Zustände zu bestimmen und damit quantitative Einblicke in die Zerfallsprozesse von hochangeregten Zuständen zu geben.

## 6.2 Experimentelle Details

Die Untersuchung der Zerfallsdynamik der hochangeregten Molekülzustände in  $\text{N}_2$  wurde am Strahlrohr U125/2 PGM (siehe Kap. 4.2) des Elektronenspeicherrings BESSY II, Berlin, in mehreren Messperioden durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde die Rahmenbedingungen des Experiments gleich zu halten.

Mit der Sekundärmonochromator-Detektor-Kombination Nr. 1 aus Tab. 4.1 wurde die Fluoreszenzstrahlung im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen  $80 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Fluo}} \leq 120 \text{ nm}$  dispergiert und auf den offen betriebenen, zweidimensional-ortsauflösenden De-

tektor abgebildet. Mit der Sekundärmonochromator-Detektor-Kombination Nr.2 aus Tab. 4.1 wurde die Fluoreszenz der relaxierenden angeregten atomaren Fragmente im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen  $114 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Fluo}} \leq 150 \text{ nm}$  dispersiert und auf den zweidimensional-ortsauflösenden CsI-Detektor abgebildet. Es wurden keine Austrittsspalte des Sekundärmonochromators verwendet, was zu einer Fluoreszenzauflösung von etwa  $0,2 \text{ nm}$  führte. Die Auszeichnung der beobachteten Fluoreszenzübergänge erfolgte anhand Tab. 9.1, wobei die Bestimmung der Dispersion entsprechend Kap. 5.1 erfolgte.

Die Bandbreite der anregenden Photonen wurde zu  $2 \text{ meV}$ , bei einer Schrittweite von  $1 \text{ meV}$ , als Kompromiss zwischen hohem Photonenfluss und Auflösung gewählt. Für die beiden intensivsten Fluoreszenzübergänge  $\text{NI } 2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^4P_J \rightarrow \text{NI } 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$  bei  $120 \text{ nm}$  und  $\text{NI } 2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^2P_{3/2} \rightarrow \text{NI } 2s^2 2p^3 \ ^2D_J^o$  bei  $149 \text{ nm}$  konnte dabei eine ausreichende Statistik gesammelt werden. Für schwächeren Emissionsquerschnitte wurden jedoch die experimentellen Daten mit einer Gaussfunktion von  $5 \text{ meV}$  FWHM gefaltet, um einen statistischen Fehler der Emissionsquerschnitte von unter  $5\%$  zu erhalten. Die Fluoreszenzauflösung betrug für beide Detektoren etwa  $0,2 \text{ nm}$ . Die Gastargetzelle war mit molekularem Stickstoff bei Raumtemperatur ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) und einem Druck von  $27,6 \mu\text{bar}$  gefüllt. Der Druck wurde so gewählt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Teilchendichte und Fluoreszenzausbeute besteht. Mit einer fensterlosen GaAs (Schottky-Typ) Photodiode wurden zeitgleich zur Fluoreszenz die durch das Messgas transmittierten anregenden Photonen detektiert. Ebenfalls simultan zum Fluoreszenznachweis wurde das Photoionensignal innerhalb der Gastargetzelle detektiert (siehe dazu auch Abb. 4.14). Der Fluß der anregenden Photonen wurde durch den Leckstrom des Refokussierspiegels des Strahlrohrs protokolliert und zur Normierung der experimentellen Daten auf den Einfall der anregenden Photonen benutzt.

Die Energie der anregenden Photonen wurde im Energiebereich zwischen  $23 \text{ eV}$  und  $24,3 \text{ eV}$  und zwischen  $25,6 \text{ eV}$  und  $26,4 \text{ eV}$  variiert.

## 6.3 Absolute partielle Emissionsquerschnitte nach der Neutraldissoziation von hochangeregten Zuständen

In Abb. 6.2 ist das zweidimensionale Fluoreszenzspektrum im Energiebereich der anregenden Photonen zwischen 23 eV und 24,3 eV und im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen 113 nm und 135 nm dargestellt. Abbildung 6.2 a) zeigt die mittels des CsI Detektors detektierten Fluoreszenzphotonen, normiert auf den Fluss der anregen-

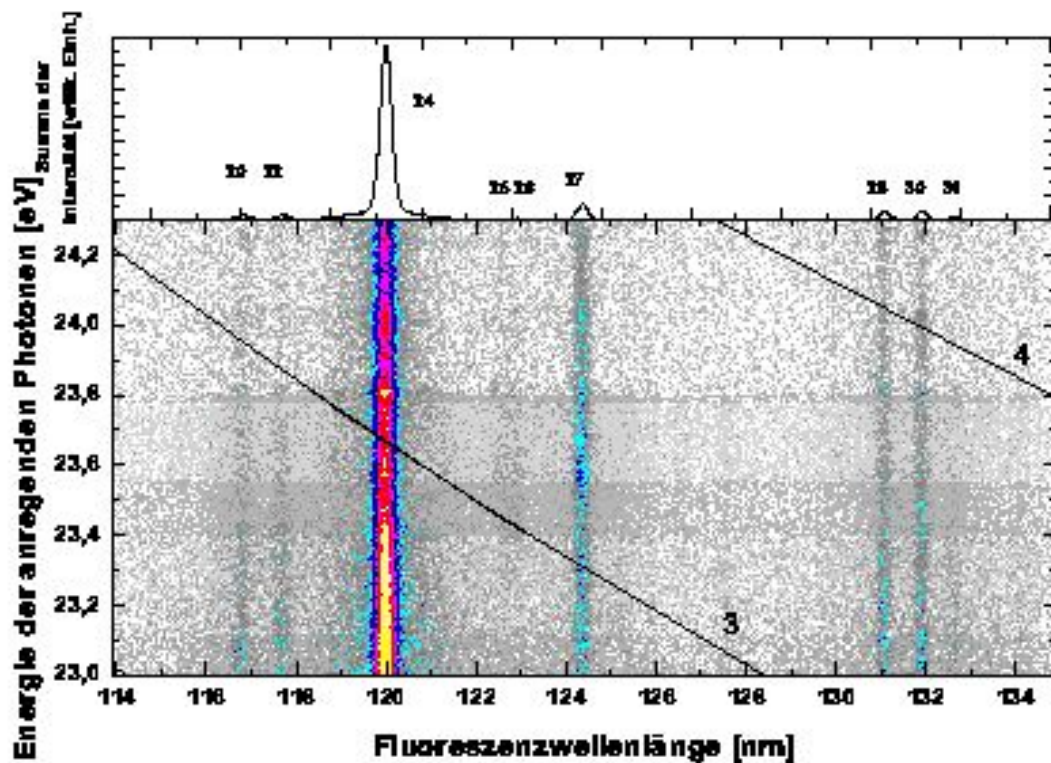


Abb. 6.2: a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV, normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Nummerierung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach Tabelle 9.1.

den Photonen, jedoch ohne Berücksichtigung der spektralen Quanteneffizienz, die in Abb. 5.8 abgebildet sind. Die eingezeichneten Linien in Abb. 6.2a) entsprechen den Rechnungen bzgl. den fragmentspezifischen dissoziativen Anregungsenergiegrenzen aus Gl. 6.2 und die Nummerierung der Linien entspricht den Fragmentformationen wie sie in Gl. 6.3 angegeben ist. Wie man anhand der zweidimensionalen Fluoreszenzspektren erkennen kann, werden alle Dissoziationsfragmente ab ihrer Schwelle besetzt. Zur besseren Übersicht dieses Kapitels sind alle weiteren zweidimensionalen Fluoreszenzspektren dem Anhang angefügt (siehe 9.2).

Die aus den zweidimensionalen Fluoreszenzspektren extrahierten partiellen Emissionsquerschnitte wurden, wie in Kap. 5.6 beschrieben, absolut normiert. Die Abb. 6.3a) und 6.4b) zeigen als Beispiele für absolute partielle Emissionsquerschnitte die Fluoreszenzübergänge  $2s^22p^2(^3P)3s\ ^4P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^4S_J^o$  und  $2s^22p^2(^3P)3s\ ^2P_{3/2} \rightarrow 2s^22p^3\ ^2D_J^o$  (Linien 24 und 33 aus Tab. 9.1 bei 120,01 nm und 149,3 nm), die auch zur Diskussion der Ergebnisse herangezogen werden. Aufgrund der Fülle der bestimmten absoluten partiellen Emissionsquerschnitte sind alle weiteren Ergebnisse dem Anhang angefügt (siehe Kap. 9.2). Die in den Emissionsquerschnitten eingezeichneten molekularen Rydbergzustände in Abb. 6.3 und 6.4, die gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände konvergieren, wurden [Cod 66] entnommen, bzw. durch den von [UKK 92] bestimmten Quantendefekt ( $\delta = 0,95$ ) mit Hilfe der Rydbergformel (Gl. 3.29) bestimmt. In den Abb. 6.3b) und 6.4b) ist der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom eingezeichnet. Der absolute Fehler dieser Emissionsquerschnitte beträgt 43%, der sich aus der Unsicherheit des Kalibrierfaktors von 41%, der Unsicherheit der relativen lateralen und spektralen Quanteneffizienz von 13% und dem statistischen Fehler für diese beiden Fluoreszenzübergänge von 5% quadratisch zusammensetzt.

Wie man in den Abb. 6.3 und 6.4 sehen kann, sind die Emissionsquerschnitte durch molekulare Rydbergzustände stark strukturiert, besitzen jedoch auch einen quasi-kontinuierlichen Fluoreszenzbeitrag. Eine Möglichkeit einen solchen Fluoreszenzbeitrag zu erhalten, der sich mit den Beiträgen der molekularen Rydbergzustände überlagert, ist eine direkte Photodissoziation über ein Dissoziationskontinuum im neutralen Stickstoffmolekül. Ein Vergleich der Fluoreszenzrate mit der Prädissociationsrate spricht jedoch für eine geringe Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses, jedoch kann ein entsprechend hohes Übergangsmoment existieren. Die jedoch wahrscheinlichere Erzeugung dieses Fluoreszenzbeitrags ist die Überlagerung von verschiedenen Rydbergzuständen und deren Vibrationsstruktur, was in den nächsten Abschnitten diskutiert wird.

Von [BLK 92] wurden, durch eine HeII Anregung, Photoelektronenspektren von  $N_2$

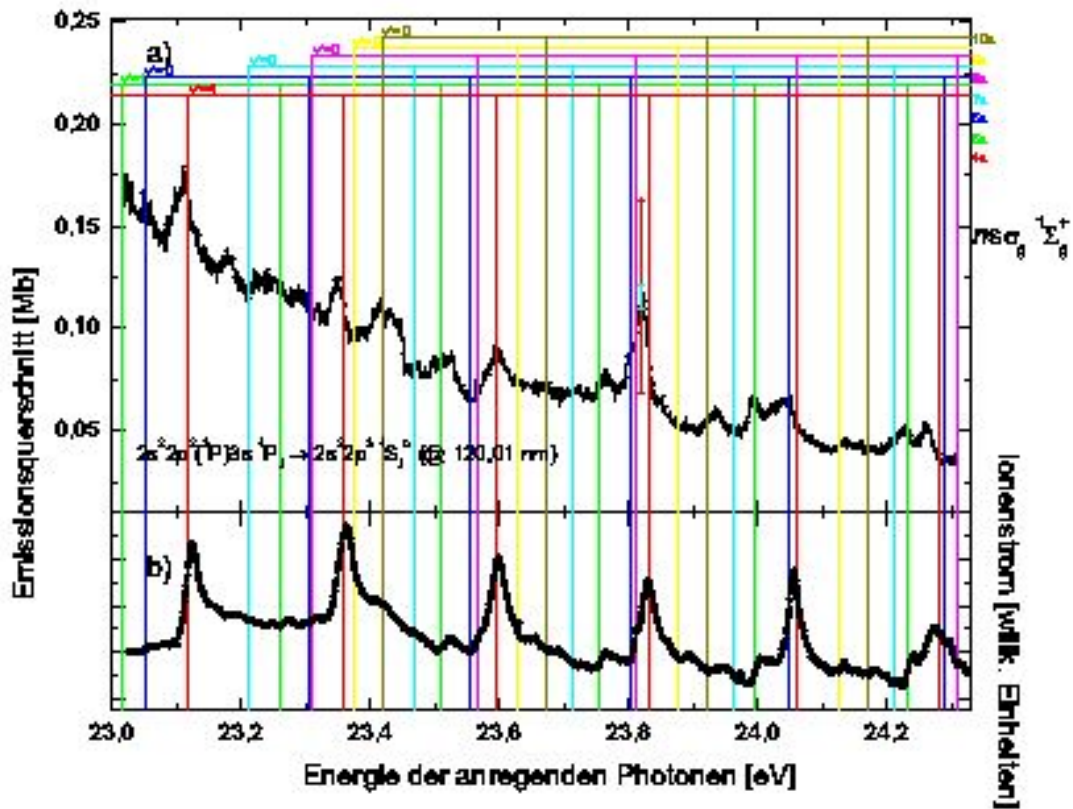


Abb. 6.3: a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s {}^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_J^o$  (Linie 24 aus Tab. 9.1 bei 120,01 nm). Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C {}^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände (siehe Text).

im Energiebereich zwischen 23 eV und 35 eV gemessen. Ein vergrößerter Ausschnitt des Photoelektronenspektrums nach Anregung eines Innervalenzschalenelektrons mit einer Energie von  $h\nu=40,8$  eV ist in Abb. 6.5 gezeigt. Zu den bereits bekannten energetischen Positionen der  $N_2^+ C {}^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände ist eine weitere Progression zu erkennen, die [BLK 92] Übergängen zu den  $N_2^+ 2 {}^2\Pi_g(v)$ -Zuständen zugeordnet hat. Der Vibrationsabstand dieser zweiten Progression beträgt etwa 86 meV und überlappt zum Teil mit den  $N_2^+ C {}^2\Sigma_u^+(v)$ -Zuständen. Molekulare Rydbergzustände die gegen die genannten ionischen Zustände des Stickstoffmoleküls konvergieren würden folglich ebenfalls überlappen, was eine Auszeichnung der Rydbergzustände, die gegen den entsprechenden  $N_2^+ 2 {}^2\Pi_g(v)$ -Zustand konvergieren, erschwert. Im Vergleich zu den Untersuchungen von

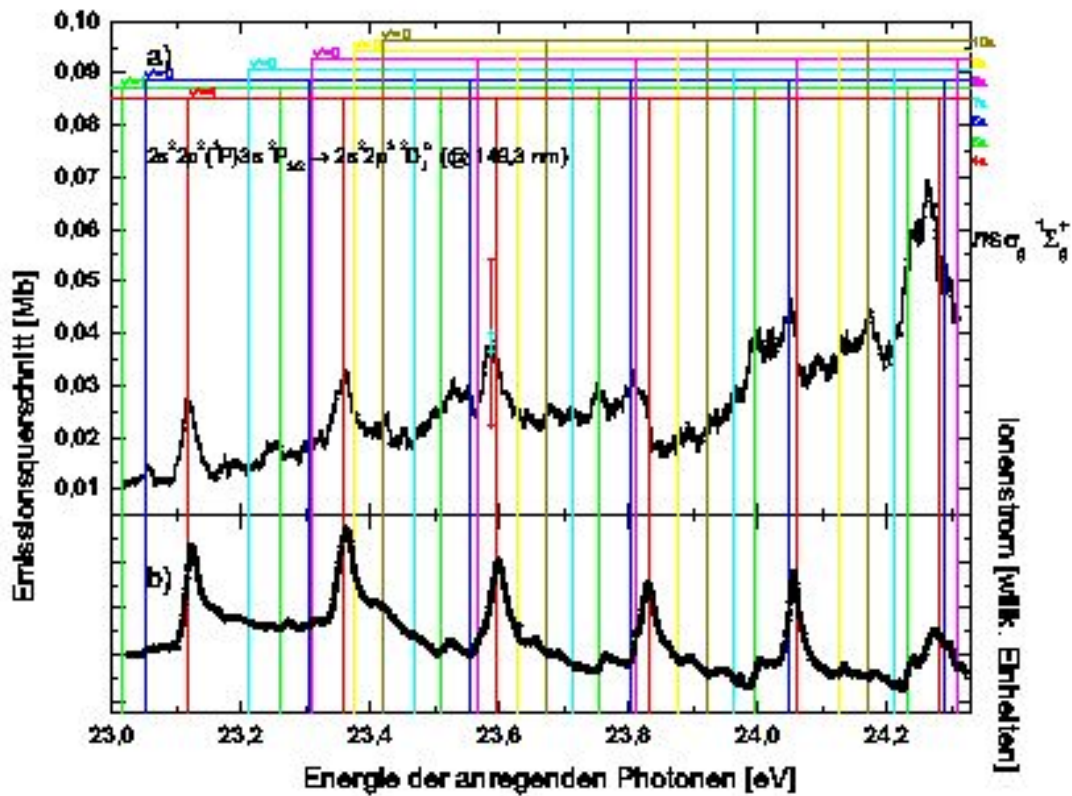


Abb. 6.4: a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P) 3s \ ^2P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^2D_j^o$  (Linie 33 aus Tab. 9.1 bei 149,3 nm). Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ ^2\Sigma_u^+$  ( $v$ )-Zustände (siehe Text).

hochangeregten Zuständen des Sauerstoffmoleküls die gegen die  $O_2^+ \ c \ ^4\Sigma_u^-$  ( $v$ )-Zustände konvergieren (siehe [Lie 01, LES 02]) sieht man, dass dort die ionischen  $O_2^+ \ c \ ^4\Sigma_u^-$ - und  $O_2^+ \ 3 \ ^2\Pi_u$ -Zustände energetisch weit voneinander getrennt sind und nur zwei Vibrationszustände für den  $O_2^+ \ c \ ^4\Sigma_u^-$  beobachtet werden (siehe [BWK 92]). Daher können die molekularen Rydbergzustände die gegen die  $O_2^+ \ c \ ^4\Sigma_u^-$  ( $v$ )-Zustände konvergieren im Fluoreszenzemissionsquerschnitt von [LES 02] und im Photoabsorptionsspektrum aus [HSM 93] energetisch gut voneinander getrennt beobachtet werden.

Das Fluoreszenzemissionsspektrum aus [UKK 92] in Abb.6.6 verdeutlicht in Zusammenhang mit den Beobachtungen von [YTM 97] die Komplexität der partiellen Emissionsquerschnitte. Dort werden, wie auch zuvor von [BLK 92, Jos 66] 15 energetische

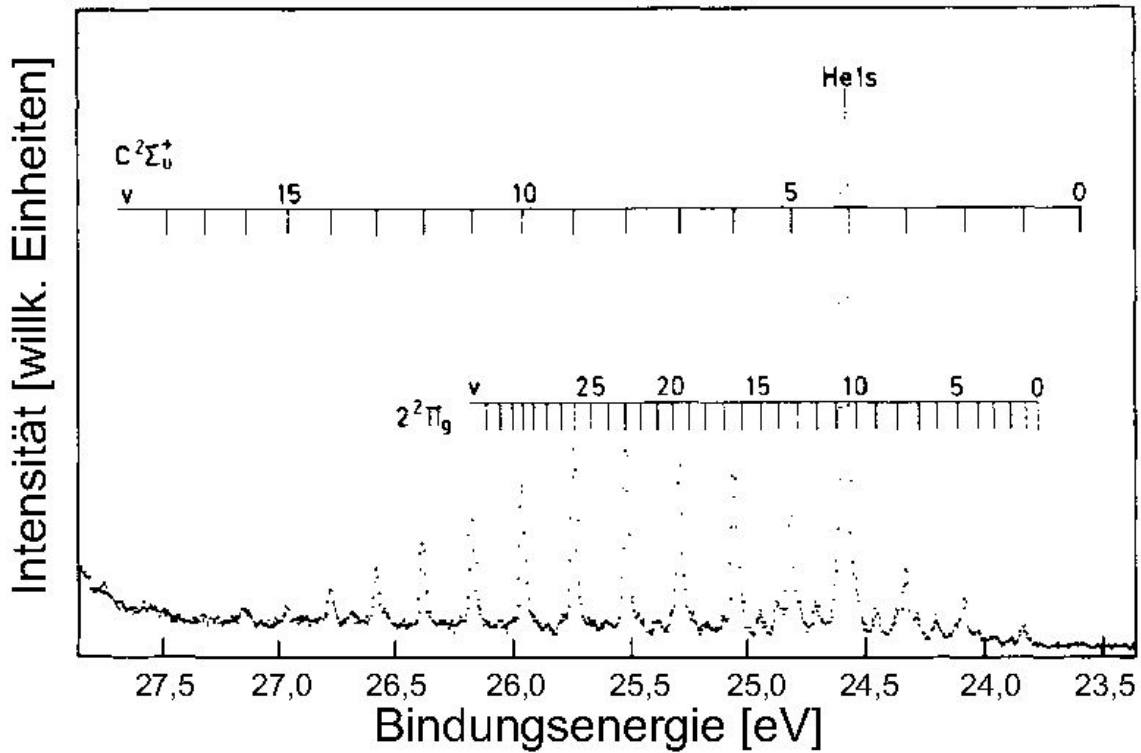


Abb. 6.5: HeII Anregungs-Photoelektronenspektrum ( $h\nu=40,8$  eV) von N<sub>2</sub> aus [BLK 92].

Positionen von Vibrationszuständen des N<sub>2</sub><sup>+</sup> C<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustands und 39 energetische Positionen der Vibrationszustände des N<sub>2</sub><sup>+</sup> 2<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-Zustands angegeben. Dabei erstreckt sich der energetische Abstand dieser Vibrationszustände über etwa 3,4 eV für den N<sub>2</sub><sup>+</sup> C<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustand, bzw. 2,6 eV für den N<sub>2</sub><sup>+</sup> 2<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-Zustand. Betrachtet man nun den energetischen Abstand der entsprechenden  $n s \sigma_g$  <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> molekularen Rydbergzustände, so liegt deren energetischer Abstand unter 1 eV (vgl. Abb. 6.6). Somit überlagern sich bereits die Vibrationsstrukturen der ersten drei molekularen Rydbergzustände bei einer Energie von 23 eV.

Ebenfalls zu berücksichtigen ist, dass sich die Potentialkurven der entsprechenden molekularen Rydbergzustände immer leicht unterscheiden, damit jedoch zu unterschiedlichen Dissoziationsgrenzen führen können. Dies spiegelt sich dann in verschiedenen Wellenfunktionen wieder, die unter Berücksichtigung der Franck-Condon Faktoren, zu einer unterschiedlichen Intensitätsverteilung führen kann. Die in dieser Arbeit untersuchten Emissionsquerschnitte sind dadurch sehr unterschiedlich zu den beobachteten Emissionsquerschnitten aus [Lie 01].

Eine Berechnung der molekularen Rydbergzustände die gegen den N<sub>2</sub><sup>+</sup> 2<sup>2</sup>Π<sub>g</sub> (v)-

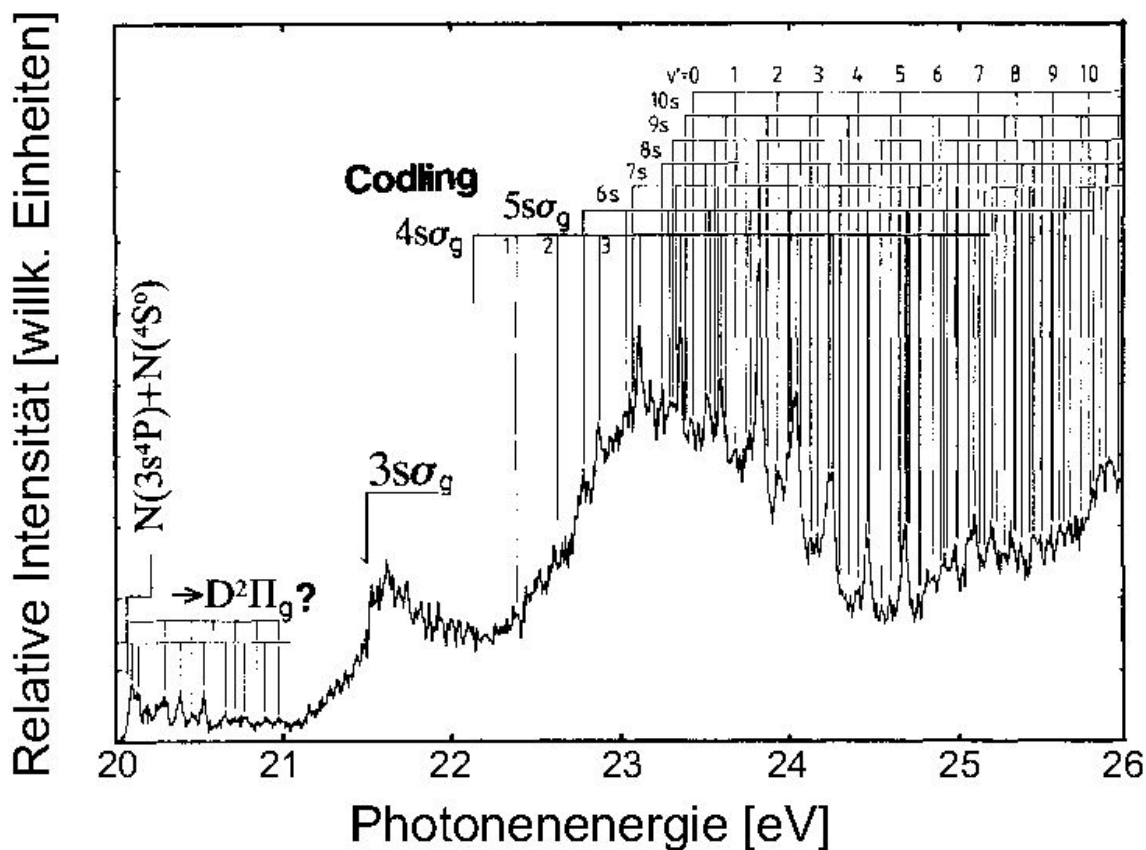


Abb. 6.6: Fluoreszenzemissionsspektrum (108 nm-180 nm) (aus [UKK 92]).

Zustand konvergieren, mit einem Quantendefekt um  $\delta = 1$  für einen  $ns$ -Charakter, erfolgte zwar zur Analyse der Daten, jedoch ist eine Auszeichnung dieser molekularen Rydbergzustände aufgrund der starken Überlagerung, wie zuvor beschrieben, selbst mit einer Rotationsanalyse nicht möglich. Jedoch sei für eine mögliche Existenz dieser Rydbergzustände auf den Peak bei etwa 23,18 eV hingewiesen, der keinem der aufgeführten Rydbergzustände die gegen den  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+$ -Zustand konvergieren, zugeordnet werden kann.





# 7 Ergebnisse der Innerschalenexperimente

## 7.1 Motivation

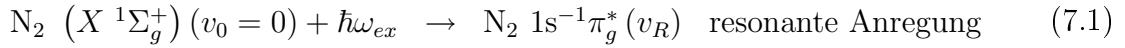
Experimente die den  $N_2^+$  ( $C\ ^2\Sigma_u^+(v')$ ) Zustand bisher untersuchten wurden hauptsächlich durch Anregung eines (Sub-) Valenzschalenelektrons erzielt, wie beispielsweise durch HeII-Anregung in [BLK 92]). Eine Besonderheit der  $N_2^+$  ( $C\ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X\ ^2\Sigma_g^+(v'')$ ) Emissionsbanden ist, dass Emissionsbanden mit einem  $v' \geq 3$  einen deutlich schwächeren Emissionsquerschnitt besitzen, als Emissionsbanden mit einem  $v' < 3$  (siehe z.B. [Car 59, Jos 66]), was gegensätzlich zur Franck-Condon-Analyse ist. Um diese Anomalie zu erklären benutzte [Car 59] das Modell von [Dou 52], der eine schwache Prädissoziation als Ursache für die geringeren Emissionsquerschnitte für die Vibrationszustände  $v' \geq 3$  des  $C\ ^2\Sigma_u^+$  Zustandes angibt. In der Literatur wurde in den darauffolgenden Jahren zwei Prädissoziationsmechanismen, direkte und indirekte Prädissoziation, diskutiert (siehe z.B. [LL 74, LBJ 88, TA 75b, RL 75]). Der Prozess der direkten homogenen Prädissoziation ist inzwischen in der Literatur als der wahrscheinlichere angenommen und daher in dieser Arbeit als Prädissoziation bezeichnet. In dieser Arbeit wurde der Prädissoziationsmechanismus des  $N_2^+$   $C$ -Zustands nach Bevölkung dieses Zustands über die  $1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz fluoreszenzspektroskopisch untersucht.

Die Zerfalldynamik der  $N_2\ 1s^{-1}\pi_g^*$  Innerschalenresonanz wurde in den Arbeiten von [ESF 83, EPL 87] experimentell untersucht und in den Rechnungen von [Fin 95] zum elektronischen Anteil des Auger Zerfalls der  $\pi^*$  Resonanz wurde eine hohe Wahrscheinlichkeit der Besetzung des  $N_2^+$  ( $C\ ^2\Sigma_u^+$ ) Zustands vorhergesagt. Nach schwingungsselektiver Anregung der  $N_2\ 1s^{-1}\pi_g^*$  Innerschalenresonanz durch monochromatisierte Synchrotronstrahlung kann durch Autoionisation der  $N_2^+$  ( $C\ ^2\Sigma_u^+$ ) Zustand besetzt werden. Die darauf folgende Relaxation in den Grundzustand des Moleküls, kann fluoreszenzspektroskopisch untersucht werden, analog zu den Arbeiten von

[MMS99, MGB 00], in denen die Bandensysteme der  $N_2^+$  ( $A \ ^2\Pi_u \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$ ) und  $N_2^+$  ( $B \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$ ) Übergänge nach Anregung eines Innerschalenelektrons erfolgreich fluoreszenzspektroskopisch untersucht [MMS99, MGB 00] wurden.

Die Analyse der  $N_2^+$  Fluoreszenzübergänge nach Anregung und nachfolgender Autoionisation der  $1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz gibt Informationen über die Autoionisationsprozesse in den entsprechenden molekülionischen Zustand. In dieser Arbeit wurde nun erstmalig die Zerfallsdynamik der  $N_2^+$  ( $C \ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+(v'')$ ) Fluoreszenzübergänge nach Anregung eines Innerschalenelektrons und nachfolgender Autoionisation untersucht. Dadurch ist es möglich gleichzeitig die Zerfallsdynamik der Innerschalenresonanz in den  $N_2^+$  ( $C \ ^2\Sigma_u^+$ ) Zustand und die darauffolgenden  $N_2^+$  ( $C \ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+(v'')$ ) Fluoreszenzübergänge zu analysieren. Eine direkte Bevölkung des  $N_2^+$  ( $C$ ) Zustands ist für dieses Experiment vernachlässigbar gering (vergleiche [MMS99, MGB 00]). Die experimentell bestimmten Emissionsquerschnitte werden zusätzlich mit theoretisch berechneten Emissionsquerschnitten verglichen.

Die für das Experiment relevanten Prozesse können schematisch folgendermaßen beschrieben werden. Mittels Synchrotronstrahlung wird das Stickstoffmolekül aus seinem Grundzustand resonant in die verschiedenen Schwingungszustände der  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Resonanz angeregt. Die Bandbreite der anregenden Strahlung ist dabei so klein, dass individuelle Vibrationszustände  $v_R$  der Innerschalenresonanz angeregt werden können.



Die  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Resonanz kann über zwei verschiedene Auger Prozesse in den  $N_2^+$   $C$ -Zustand zerfallen, da der  $C \ ^2\Sigma_u^+(v')$  Zustand durch eine starke Mischung der Konfigurationen  $2\sigma_u^2 1\pi_u^3 3\sigma_g^1 1\pi_g^1$  und  $2\sigma_u^1 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$  beim Gleichgewichtsabstand beschrieben wird [TA 75a, RL 75]. Der Spectator-Auger-Prozess überwiegt dabei mit etwa 70 % gegenüber dem Participator-Auger-Zerfall [Dem 07]. Die Besetzung der  $N_2^+$   $A \ ^2\Pi_u$  und  $B \ ^2\Sigma_u^+$  geschieht hingegen vorwiegend über einen Participator-Auger-Zerfall. Die angeregten  $C \ ^2\Sigma_u^+(v')$  Zustände können durch Aussenden eines Fluoreszenzphotons in einen  $2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$  ( $X \ ^2\Sigma_g^+$ ) ( $v''$ ) Zustand, einen  $2\sigma_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^1$  ( $D \ ^2\Pi_g$ ) ( $v''$ ) Zustand zerfallen, oder prädissoziieren. Überschlagsrechnungen [Dem 07] haben ergeben, dass der Fluoreszenzzerfall in den  $D \ ^2\Pi_g(v'')$  Zustand vernachlässigbar gering ist und die drei niedrigsten Schwingungszustände des  $C \ ^2\Sigma_u^+(v' = 0, 1, 2)$  Zustands nicht prädissoziieren [LL 74]. Daher werden nachfolgende Prozesse zur Entstehung der  $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$

Fluoreszenz betrachtet:

$$1s^{-1}\pi_g^*(v_R) \Rightarrow \begin{cases} 70\% \text{Spectator} \\ 30\% \text{Participant} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 3\sigma_g^1 1\pi_g^1 \\ 2\sigma_u^1 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 \end{array} \right\} (C \ ^2\Sigma_u^+) v' + e^- \quad (7.2)$$

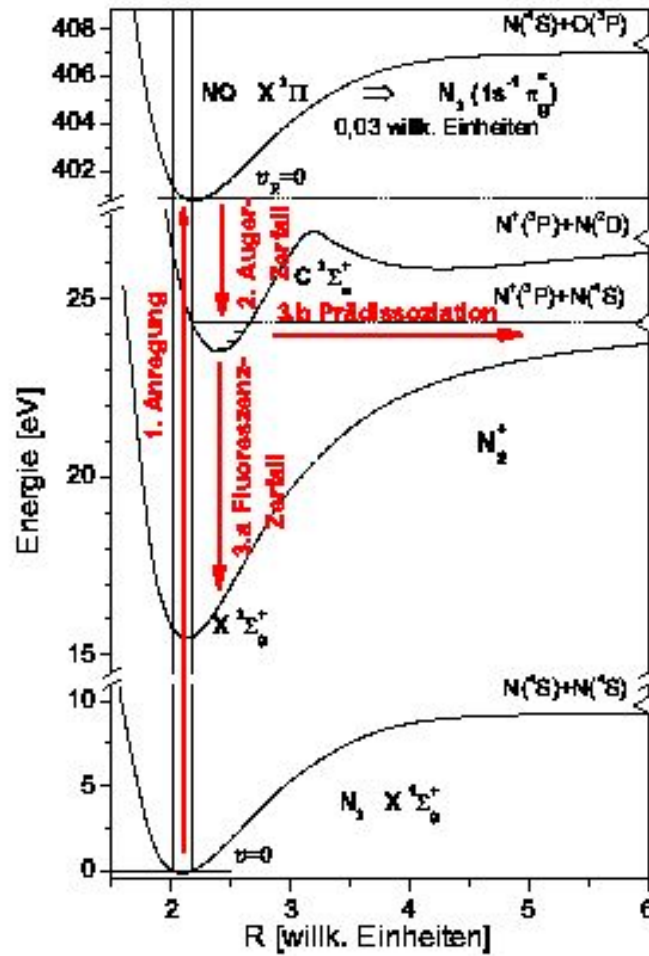
$$\left\{ \begin{array}{l} 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 3\sigma_g^1 1\pi_g^1 \\ 2\sigma_u^1 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 \end{array} \right\} (C \ ^2\Sigma_u^+) v' \rightarrow 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1 (X \ ^2\Sigma_g^+) v'' + \hbar\omega_{Fluo}^{Mol}. \quad (7.3)$$

Dabei bedeuten einfache Pfeile elektrische Dipolübergänge und Doppelpfeile Coulombwechselwirkung. Die schematischen Prozesse des Auger- und Fluoreszenzzerfalls (Gl. 7.2 und 7.3) sind schrittweise dargestellt, wobei LVI-Effekte (Lifetime-Vibrational-Interference) dabei vernachlässigt werden können [EWK 06a]. Auf den Einfluss von LVI-Effekten zwischen verschiedenen Anregungsmöglichkeiten in Gl. 7.2 wird in Kap. 7.3.1 explizit eingegangen.

Abb. 7.1 stellt den für diese Arbeit untersuchten Prozess aus Gl. 7.2 und 7.3 nochmals mit Hilfe der entsprechenden Potentialkurven des Stickstoffmoleküls, respektive des Stickstoffmolekülions, dar. Neben den in Abb. 7.1 eingezeichneten Potentialkurven sind ebenfalls die entsprechenden Dissoziationsgrenzen und ihre entsprechenden Fragmente, sowie der Franck-Condon Bereich vom Grundzustand des Stickstoffmoleküls in die  $N_2 \ 1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz eingezeichnet. Die Potentialkurven in Abb. 7.1 sind [EWK 06a] entnommen.

## 7.2 Experimentelle Details

Die Experimente nach Anregung eines Innerschalenelektrons wurden an den Strahlrohren UE56/2 PGM1 und U49/2 PGM1 (siehe Kap. 4.2) bei BESSY II, Berlin, durchgeführt. Dabei wurden die zwei für den Wellenlängenbereich zwischen 135 nm bis 208 nm nutzbaren positionsempfindlichen Detektoren aus Tab. 4.1 benutzt. Für den Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen  $135 \text{ nm} \leq \lambda_{Fluo} \leq 190 \text{ nm}$  wurde mit dem CsI-Detektor eine Fluoreszenzauflösung von etwa 0,3 nm erreicht und in den Messungen mit dem CsTe-Detektor für den Wellenlängenbereich zwischen  $165 \text{ nm} \leq \lambda_{Fluo} \leq 208 \text{ nm}$  eine um den Faktor drei bessere Fluoreszenzauflösung von 0,1 nm erzielt. Für beide Messungen wurde eine Schrittweite von 20 meV eingestellt, bei einer Bandbreite der anregenden Photonen von 75 meV bzw. 70 meV, um ein Optimum zwischen hohem Photonenfluss und Auflösung zu erreichen. Die Energie wurde im ersten Experiment zwischen 400 eV und 402 eV und im zweiten Experiment zwischen 400 eV und 403 eV variiert. Durch den höheren Photonenfluss des U49/2 PGM1 Strahlrohrs konnte ein



**Abb. 7.1:** Potentialkurven für das Stickstoffmolekül im Grundzustand, der  $N_2$   $1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz, für den  $N_2^+$  ( $C^2\Sigma_u^+$ ) Zustand und für den Grundzustand des Stickstoffmoleküls  $N_2^+$  ( $X^2\Sigma_g^+$ ), für die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse. Die verschiedenen Prozessschritte sind ebenfalls eingezeichnet.

ausreichendes Signal zu Rauschverhältnis erreicht werden um die experimentellen Daten und ihre Interpretation für den Schwingungszustand  $v_R=5$  der Innerschalenresonanz zu erweitern. Die Gastargetzelle war in beiden Experimenten mit molekularem Stickstoff bei Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) und einem Druck von  $27,6 \mu\text{bar}$  gefüllt. Der Druck wurde so gewählt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Teilchendichte und Fluoreszenzausbeute besteht. Mit einer fensterlosen GaAs (Schottky-Typ) Photodiode wurde gleichzeitig zur Fluoreszenz auch die, durch das Messgas transmittierten,

anregenden Photonen detektiert. Simultan dazu wurde auch das Photoionensignal innerhalb der Gastargetzelle detektiert.

### 7.3 Analyse der $N_2^+$ ( $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$ )-Fluoreszenz nach Anregung der $N_2 \ 1s^{-1}\pi_g^*$ Resonanz

Abbildung 7.2 zeigt das zweidimensionale Fluoreszenzspektrum im Energiebereich der anregenden Photonen zwischen 400 eV und 402 eV und im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen 135 nm und 190 nm. Abbildung 7.2 a) zeigt die mittels des CsI Detektors detektierten Fluoreszenzphotonen, normiert auf den Fluss der anregenden Photonen, jedoch ohne Berücksichtigung der relative lateralen und spektralen Quanteneffizienz, die in Abb. 7.2 d) abgebildet und in Kapitel 5.5.2 diskutiert ist. Abbildung 7.2 b) zeigt die über die anregende Photonenenergie aufintegrierte Fluoreszenzlinienintensität. Die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte anhand Tab. 7.1, wobei die Dispersion mit Hilfe der atomaren Fluoreszenzübergänge bestimmt wurde. Die Eichung der Fluoreszenzwellenlänge erfolgte an der Linie 8 aus Tab. 7.1. Die berechneten Positionen der  $N_2^+(C \rightarrow X)$  Vibrationsbanden sind durch vertikale Linien angedeutet. Abbildung 7.2 c) gibt das Photoabsorptionssignal in Abhängigkeit der anregenden Photonen an.

Wie anhand Abb. 7.2 d) zu erkennen ist, nimmt die Quanteneffizienz des CsI-Detektors für Wellenlängen  $>170$  nm merklich ab. Um die experimentellen Daten zu erweitern wurde deshalb der CsTe-Detektor im zweiten Experiment verwendet. Abbildung 7.3 zeigt das zweidimensionale Fluoreszenzspektrum, aufgenommen mit dem CsTe-Detektor, im Anregungsenergiebereich zwischen 400 eV und 403 eV und im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen 165 nm und 208 nm. Analog zu Abb. 7.2 sind die Abb. 7.3 b)-d) dargestellt. Auch hier ist die zweidimensionale Darstellung bezüglich der spektralen Quanteneffizienz nicht korrigiert. Die Energie der anregenden Photonen in Abb. 7.2 und 7.3 wurden auf die energetische Position des vibronischen  $N_2 \ 1s^{-1}\pi_g^*(v_R = 0)$ -Zustands kalibriert (siehe auch Abschnitt 5.3).

Nr.	$\Delta\lambda_{exp}^a$ [nm]	$\Delta\lambda_{calc}^b$ [nm]	Spezies	Übergang	$\Delta v$
1	141,19–141,20		NI	$2s^22p^2(^1D)3s \ ^2D_{J'} \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2P_{J''}$	
		141,62	$N_2^+$	$C \ ^2\Sigma_u^+, v' \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+, v''$	3
2	145,64–146,22	145,73–146,07	$N_2^+$	$C \ ^2\Sigma_u^+, v' \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+, v''$	2

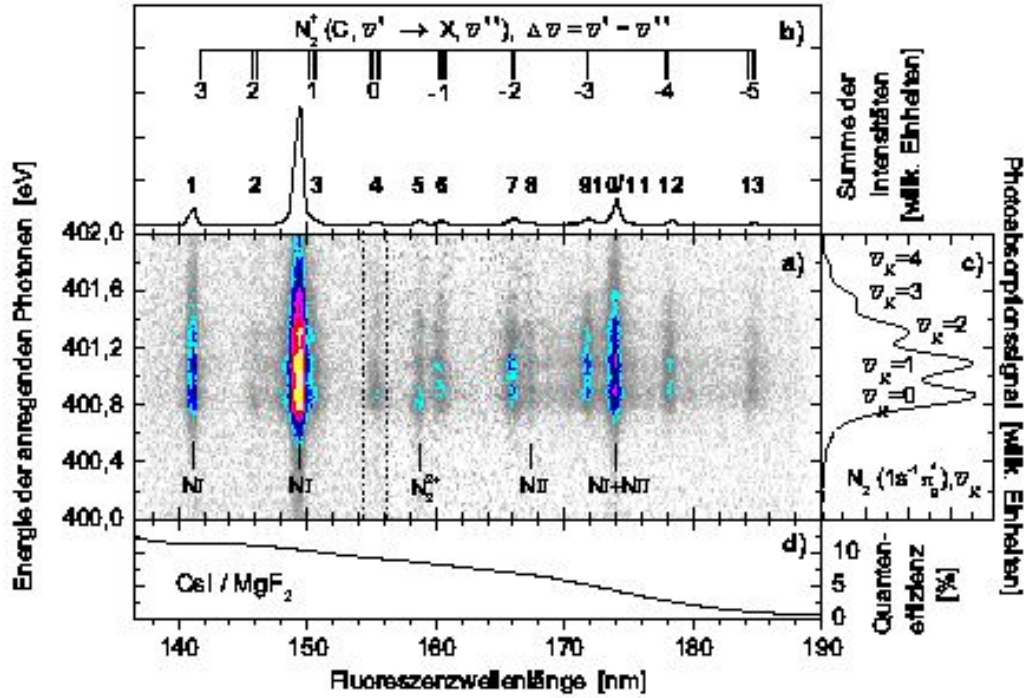
Nr.	$\Delta\lambda_{exp}^a$ [nm]	$\Delta\lambda_{calc}^b$ [nm]	Spezies	Übergang	$\Delta v$
3	149,26–149,47		NI	$2s^2 2p^2(^3P) 3s^2 P_{J'}$ → $2s^2 2p^3^2 D_{J''}$	
		150,16–150,73	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	1
4	154,35–156,27	154,92–155,63	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	0
5	157,94–159,41		$N_2^{2+}$	$D^1 \Sigma_u^+, v'$ → $X^1 \Sigma_g^+, v''$	0
6	159,63–161,19	160,25–160,76	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–1
7	165,98–116,86	165,90–166,20	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–2
8	167,57–167,59		NII	$2s^2 2p^1(^2P) 3p^3 S_{J'}$ → $2s^1 2p^3^3 P_{J''}$	
9	171,59–172,97	171,80–171,90	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–3
10	174,03–174,32		NII	$2s^2 2p^1(^2P) 3p^3 D_{J'}$ → $2s^1 2p^3^3 P_{J''}$	
11	174,27–174,53		NI	$2s^2 2p^2(^3P) 3s^2 P_{J'}$ → $2s^2 2p^3^2 P_{J''}$	
12	177,82–179,49	177,70–178,10	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–4
13	184,23–186,69	184,00–184,80	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–5
14	185,79–186,26		NII	$2s^2 2p^1(^2P) 4p^3 D_{J'}$ → $2s^2 2p^1(^2P) 3s^3 P_{J''}$	
15	188,50–188,52		NIII	$2s^2(^1S) 4f^2 F_{J'}$ → $2s^2(^1S) 3d^2 D_{J''}$	
	188,74		NII	$2s^2 2p^1(^2P) 4p^1 P_{J'}$ → $2s^2 2p^1(^2P) 3s^1 P_{J''}$	
16	190,51–192,98	190,50–191,80	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–6
17	197,78–200,31	197,50–199,20	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–7
18		204,80–207,00	$N_2^+$	$C^2 \Sigma_u^+, v'$ → $X^2 \Sigma_g^+, v''$	–8

**Tab. 7.1:** Auszeichnung der beobachteten Fluoreszenzlinien nach resonanter Anregung der  $N_2$   $1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz. Die Liniennummerierung entspricht der aus den Abb. 7.2 b) und 7.3 b).

<sup>a)</sup> Wellenlänge der  $N_2^+$  Fluoreszenzübergänge im Experiment, atomare Fluoreszenzübergänge sind bezüglich ihrer Feinstrukturkomponenten gemittelt [Kel 87].

<sup>b)</sup> Berechnete Positionen der  $N_2^+$  Fluoreszenzübergänge (nur  $v' = 0 \dots 3$  Vibrationszustände wurden berücksichtigt) [EWK 06a, EWK 06b].

Alle  $N_2^+$  ( $C \rightarrow X$ ) Fluoreszenzlinien sind Überlagerungen einzelner Fluoreszenzbanden mit gleichem  $\Delta v = v' - v''$  (Bandensequenzen), wobei die Fluoreszenzlinien mit einem  $\Delta v = 3$  und 1 mit atomaren Fluoreszenzlinien überlagert sind. Alle anderen Vibrationsübergänge sind gut beobachtbar und von anderen Fluoreszenzlinien getrennt. Relative Emmisionsquerschnitte  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v)$  die den  $N_2^+$  ( $C \rightarrow X$ ) Übergängen zuzuordnen sind wurden für jeden Anregungsenergieschritt bestimmt, in dem die, auf den



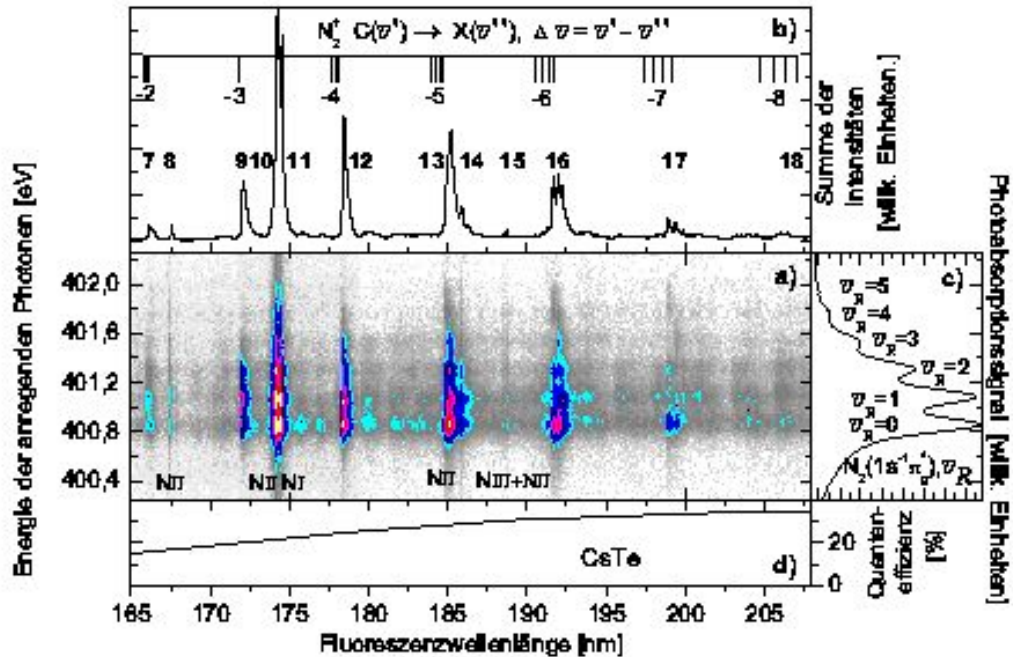
**Abb. 7.2:** a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 400 eV und 402 eV. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Energiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach Tab. 7.1. c) Photoabsorptionssignal als Funktion der anregenden Photonen. d) Spektrale Quanteneffizienz des Detektors [ITT 91] (nach [EWK 06a]).

einfallenden Photonfluss normierten und unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz des Detektors korrigierten, Fluoreszenzintensitäten in einem Wellenlängenintervall der in Tab. 7.1 angegebenen Position  $\lambda_{exp}(\Delta v)$ :

$$\sigma_C^X(\omega, \Delta v) \propto I(\omega, \lambda_{\Delta v}^{exp}) = \int_{\lambda_{exp}(\Delta v)} I_{\Delta v}(\omega, \lambda) d\lambda, \quad (7.4)$$

aufintegriert wurde.





**Abb. 7.3:** a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 400 eV und 403 eV. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Energiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach Tab. 7.1. c) Photoabsorptionssignal als Funktion der anregenden Photonen. d) Spektrale Quanteneffizienz des Detektors [ITT 91] (nach [EWK 06b]).

### 7.3.1 Voraussetzungen zur Bestimmung von Emissionsquerschnitten

Um experimentell bestimmte Emissionsquerschnitte der  $C \ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+(v'')$  Übergänge mit berechneten Werten zu vergleichen, sollen an dieser Stelle die wichtigsten Punkte erläutert werden, wie man die Emissionsquerschnitte theoretisch berechnen kann (siehe [EWK 04, EWK 06a, EWK 06b]).

Um die  $C \rightarrow X$  Emissionsquerschnitte  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v)$  und  $\sigma_C^X(\lambda, \Delta v)$  zu berechnen wurde die Methode aus [EWK 06a] verwendet.  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Emissionsquerschnitte wurden

berechnet durch:

$$\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega, \lambda_{v'v''}) = \sigma_{Cv'}(\omega) \cdot \chi_{Cv'}^{Xv''}(\lambda_{v'v''}). \quad (7.5)$$

Dabei entspricht  $\sigma_{Cv'}(\omega)$  dem Wirkungsquerschnitt wie die  $C(v')$  Zustände aus dem  $N_2 X^1\Sigma_g^+(v_0 = 0)$  Grundzustand über die  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Resonanz bevölkert werden.  $\chi_{Cv'}^{Xv''}(\lambda_{v'v''})$  entspricht der Fluoreszenzrate der  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Banden in verschiedene  $X(v'')$  Zustände bei gegebenen  $C(v')$ .  $\omega$  entspricht der Energie der anregenden Photonen und  $\lambda_{v'v''}$  der Fluoreszenzwellenlänge der Bande (die den molekularen Term beschreibenden Quantenzahlen sind der Übersichtlichkeit halber von hier an weggelassen worden). Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{Cv'}(\omega)$  kann nun mit der Kramers-Heisenberg Formel (siehe dazu [CMS 89, GTM 98]) berechnet werden, unter Vernachlässigung der direkten Photoionisationsamplitude in den  $N_2^+ C$ -Zustand:

$$\sigma_{Cv'}(\omega) = \frac{4}{3}\pi^2\alpha a_0^2\omega \cdot \sum_{\beta} \left| \sum_{v_r} \frac{\langle v' | \mathbf{V}_{\pi^*}^{C\beta\varepsilon}(R) | v_r \rangle \langle v_r | \mathbf{D}_0^{\pi^*}(R) | 0 \rangle}{\omega - E_{v_r} + i \cdot \Gamma_{\pi^*}/2} \right|^2. \quad (7.6)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante und  $a_0$  das Quadrat des Bohrschen Radius, der die Einheit der Wirkungsquerschnitte von atomaren Einheiten zu Mb konvertiert.  $\mathbf{V}_{\pi^*}^{C\beta\varepsilon}(R)$  und  $\mathbf{D}_0^{\pi^*}(R)$  entsprechen den elektronischen Übergangsmomenten, verknüpft mit dem Coulomb, bzw. dem elektrischen Dipoloperator, wobei der Dipolübergangoperator in seiner Längenform benutzt wird. Beide sind vom internuklearen Abstand  $R$  abhängig. Die Energie  $\omega$  ist mit der Energie des Auger-Elektrons  $\varepsilon$  und der Energie des  $C^2\Sigma_u^+(v')$  Zustands,  $E_{Cv'}$ , durch  $\omega = E_{Cv'} + \varepsilon$  verknüpft.  $\beta$  bezeichnet verschiedene Auger-Zerfallskanäle und  $E_{v_R}$  ist die Energie des  $N_2 1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Zustandes. Die natürliche Breite  $\Gamma_{\pi_g^*}$  der  $1s^{-1}\pi^*(v_r)$  Zustände ist hauptsächlich mit dem Augerzerfall verbunden:

$$\Gamma_{\pi^*} = \sum_{\Lambda} \Gamma_{\pi^*}^{\Lambda}. \quad (7.7)$$

Die partielle Breite  $\Gamma_{\pi^*}^{\Lambda}$  wird dabei mittels der Franck-Condon-Näherung über das Matrixelement  $\mathbf{V}_{\pi^*}^{\Lambda\beta\varepsilon}$  in atomaren Einheiten berechnet. Beim Gleichgewichtsabstand  $R$  errechnet sich die partielle Breite zu:

$$\Gamma_{\pi^*}^{\Lambda} = 2\pi \sum_{\beta} \left| \mathbf{V}_{\pi^*}^{\Lambda\beta\varepsilon} \right|^2. \quad (7.8)$$

Dabei bezeichnet  $\Lambda$  die internen Quantenzahlen, beispielsweise die Elektronenkonfiguration und den molekularen Term.

Gleichung 7.6 kann unter Vernachlässigung der  $R$ -Abhängigkeit der Übergangsmomente, die beim Gleichgewichtsabstand (Franck-Condon-Näherung) berechnet werden, umgeschrieben werden zu (siehe auch [GA 96, MMS99]):

$$\sigma_{Cv'}(\omega) = \frac{4}{3}\pi^2 \alpha a_0^2 \omega \cdot |\mathbf{D}_0^{\pi^*}|^2 \sum_{\beta} \left| \mathbf{V}_{\pi^*}^{C\beta\varepsilon} \right|^2 \left| \sum_{v_R} \frac{\langle v' | v_R \rangle \langle v_R | 0 \rangle}{\omega - E_{v_R} + i \cdot \Gamma_{\pi^*}/2} \right|^2. \quad (7.9)$$

Wenn die Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Vibrationszuständen  $v_R$  klein sind, wird der integrale Wirkungsquerschnitt des  $N_2 X^1\Sigma_g^+(0) \rightarrow N_2 1s^{-1}\pi_g^*(v_R) \Rightarrow N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v') + e^-$  Übergangs, bei festem Vibrationszustand  $v_R$  der Energie  $\bar{\omega} = E_{v_R}$ , berechnet zu:

$$\bar{\sigma}_{Cv'}(v_R) = \frac{4}{3}\pi^2 \alpha a_0^2 \bar{\omega} \cdot |\mathbf{D}_0^{\pi^*}|^2 \langle v' | v_R \rangle^2 \langle v_R | 0 \rangle^2 \chi_{\pi^*}^C. \quad (7.10)$$

Dabei ist das Verzweigungsverhältnis  $\chi_{\pi^*}^C$  für die Bevölkerung des  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v')$  Zustands durch den Auger-Zerfall, gegeben durch:

$$\chi_{\pi^*}^C = \frac{\Gamma_{\pi^*}^C}{\Gamma_{\pi^*}}. \quad (7.11)$$

Dieser Term wurde, unter Verwendung von Gl. 7.7 und 7.8 für die totale und partielle Auger-Breite, und dem bekannten Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left| \frac{1}{\omega - E_{v_R} + i \cdot \Gamma_{\pi^*}/2} \right|^2 = \frac{2\pi}{\Gamma_{\pi^*}}, \quad (7.12)$$

in Gl. (7.9) eingesetzt.

Die Fluoreszenzausbeute  $\chi_{Cv'}^{Xv''}(\lambda_{v'v''})$  des  $C^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v'')$  Übergangs aus Gl. (7.5) errechnet sich zu:

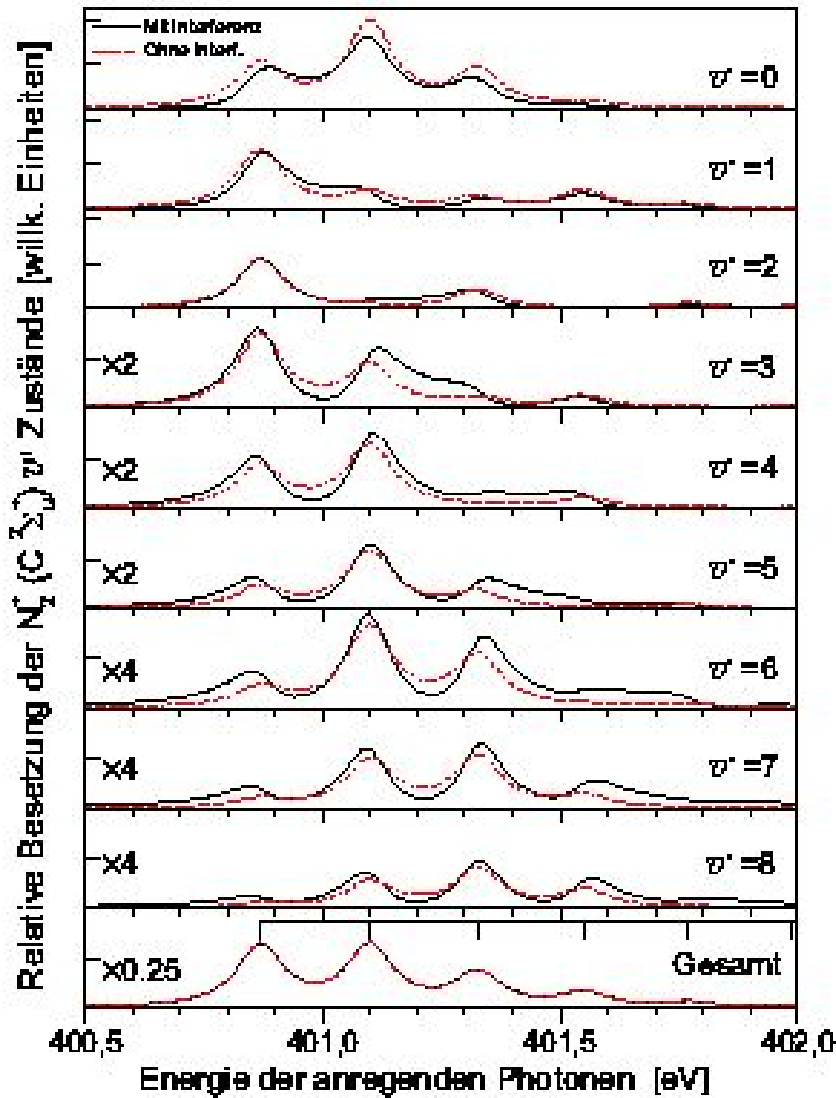
$$\chi_{Cv'}^{Xv''}(\lambda_{v'v''}) = \frac{\Gamma_{Cv'}^{Xv''}(\lambda_{v'v''})}{\Gamma_{Cv'}}. \quad (7.13)$$

Die Fluoreszenzwahrscheinlichkeit  $\Gamma_{Cv'}^{Xv''}$ , die der partiellen strahlenden Breite in atomaren Einheiten entspricht, wird von [Sob 72] angegeben als:

$$\Gamma_{Cv'}^{Xv''} = \frac{4}{3 \cdot g_{Cv'}} \left( \frac{2\pi}{\lambda_{v'v''}} \right)^3 |\langle v'' | \mathbf{D}_C^X(R) | v' \rangle|^2. \quad (7.14)$$

Dabei ist  $g_{Cv'}$  das statistische Gewicht der  $C(v')$ -Zustände, wobei  $g_{Cv'} = 1$  ist. Die totale Breite des  $C^2\Sigma_u^+(v')$  Zustandes  $\Gamma_{Cv'}$  in Gl. (7.13) entspricht der Summe der strahlenden Breite  $\Gamma_{Cv'}^{\Lambda v''}$  und der dissoziativen Breite  $\Gamma_{Cv'}^{\Lambda diss}$ :

$$\Gamma_{Cv'} = \sum_{\Lambda v''} \Gamma_{Cv'}^{\Lambda v''} + \sum_{\Lambda diss} \Gamma_{Cv'}^{\Lambda diss} \quad (7.15)$$



**Abb. 7.4:** Berechnete Wirkungsquerschnitte der Besetzung der  $C\ 2\Sigma_u^+(v')$  Vibrationszustände aus der  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Resonanz. Rechnungen unter Berücksichtigung von LVI-Effekten zwischen den verschiedenen Besetzungskanälen sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, ohne Interferenzeffekte mit gestrichelten Linien (aus [EWK 06a]).

Dabei entspricht  $\Lambda v''$  dem unteren Zustand (im vorliegenden Fall dem  $X\ 2\Sigma_g^+(v'')$  Zustand).

Fasst man Gl. 7.5, 7.13 und 7.14 zusammen erhält man folgenden Ausdruck zur Be-

stimmung der Fluoreszenz-Wirkungsquerschnitte:

$$\sigma_{Cv''}^{Xv''}(\omega, \lambda_{v'v''}) = \sigma_{Cv'}(\omega) \frac{4}{3 \cdot g_{Cv'}} \left( \frac{2\pi}{\lambda_{v'v''}} \right)^3 \frac{|\langle v'' | \mathbf{D}_C^X(R) | v' \rangle|^2}{\sum_{\Lambda v''} \Gamma_{Cv''}^{\Lambda v''} + \sum_{\Lambda_{diss}} \Gamma_{Cv''}^{\Lambda_{diss}}} \quad (7.16)$$

Um den Einfluss der LVI-Effekte, schematisch dargestellt in Abb. 7.5, bei der Bevölkerung der  $C \ 2\Sigma_u^+$  ( $v'$ ) Zustände über die  $1s^{-1}\pi_g^*$  ( $v_R$ ) Resonanz zu untersuchen, wurden die Wirkungsquerschnitte der Bevölkerung des  $C$  Zustands aus der Innerschalenresonanz einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung von Interferenzeffekten theoretisch berechnet. In Abb. 7.4 ist das Ergebnis dieser Rechnungen dargestellt. Man kann erkennen, dass LVI-Effekte vernachlässigbar gering sind.

Die beobachteten Fluoreszenzintensitäten der Bandensequenzen sind durch die individuellen Rotationsübergänge der einzelnen Banden und durch die Fluoreszenzauflösung verbreitert. Daher werden die Rotationsstrukturen der  $K'(v')$  nach  $K''(v'')$  Fluoreszenzbanden durch eine Rotationsverteilungsfunktion  $RV_{K'v'}^{K''v''}(\lambda - \lambda_{v'v''})$ , ähnlich zu [EWK 04], berechnet:

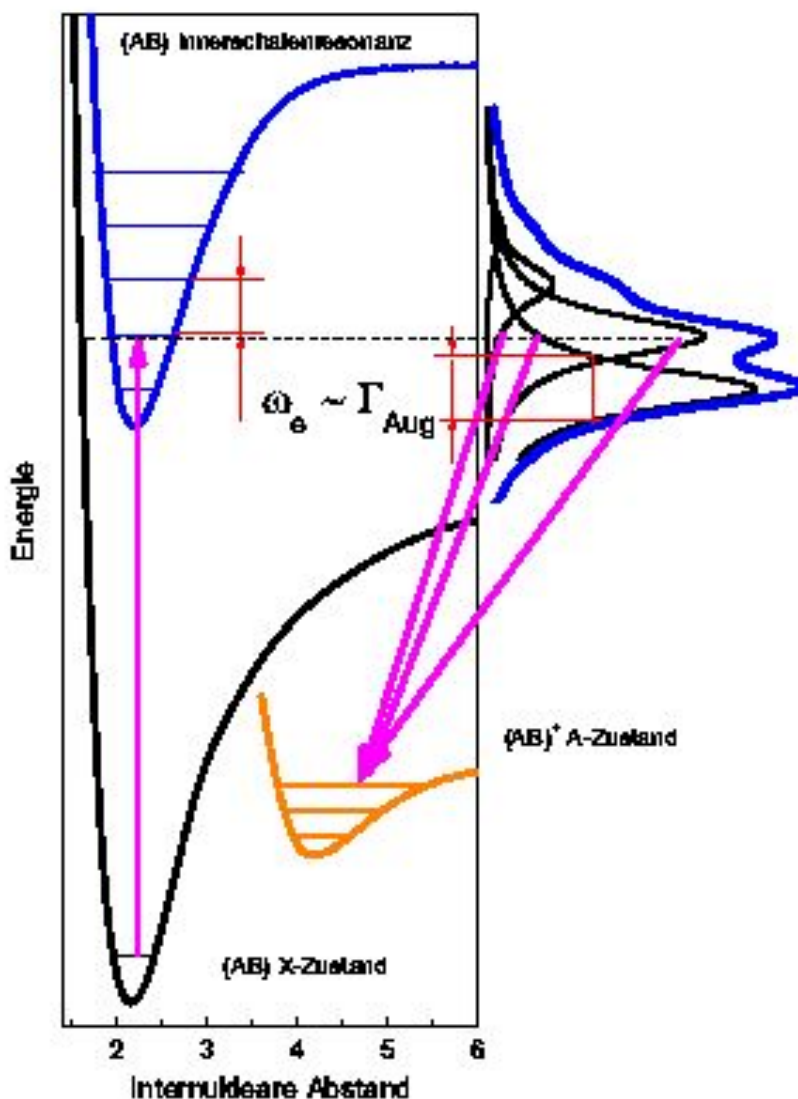
$$RV_{K'v'}^{K''v''}(\lambda - \lambda_{v'v''}) = \sum_{J', \mathcal{B}} I^{rot}(J', \mathcal{B}) \cdot G(\lambda - \lambda_{v'J', v''J''}(\mathcal{B}); \Delta\lambda_{fl}). \quad (7.17)$$

Die Apparatefunktion für die experimentelle Fluoreszenzauflösung wird durch eine Gaussfunktion genähert und ist im vorliegenden Fall um ein Vielfaches größer, als die natürliche (strahlende) Breite der entsprechenden rovibronischen Übergänge. Die relativen Intensitäten der  $K'(v', J') \rightarrow K''(v'', J'')$  Übergänge,  $I^{rot}(J', \mathcal{B})$ , die in Gl. 7.17 eingehen, ist gegeben durch:

$$I^{rot}(J', \mathcal{B}) = \frac{S(J', \mathcal{B})}{Q^{rot}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{1,4388(\text{Kcm}) \cdot B'_e(\text{cm}^{-1}) \cdot J'(J'+1)}{T(\text{K})} \right)^2 \right], \quad (7.18)$$

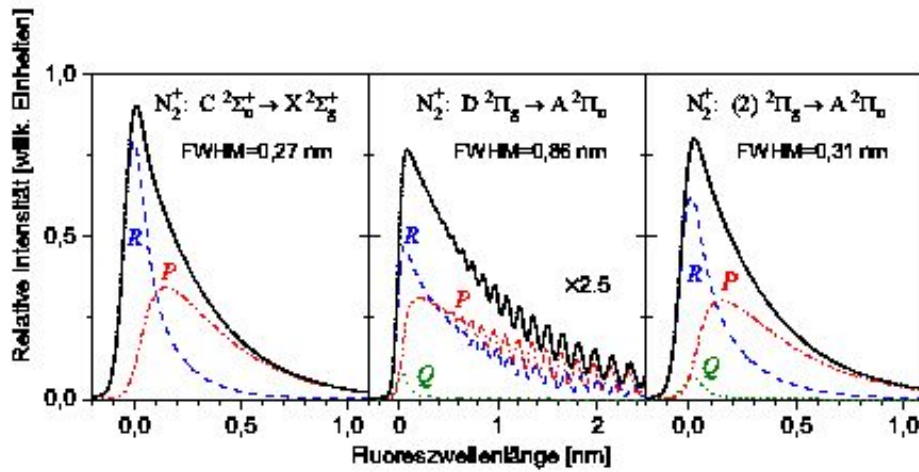
wobei  $\mathcal{B}$  den entsprechenden  $\mathcal{P}$ -,  $\mathcal{Q}$ - oder  $\mathcal{R}$  Rotationszweig beschreibt.  $S(J', \mathcal{B})$  sind die Hönl-London-Faktoren ([Her 50]),  $hc/k = 1,4388 \text{ K} \cdot \text{cm}$ ,  $B'_e$  die Rotationskonstante des  $K'$  Zustands,  $T$  die Temperatur und  $Q^{rot}$  normiert die gesamte Intensität auf  $\sum_{J', \mathcal{B}} I^{rot}(J', \mathcal{B}) = 1$ . Die im Experiment gemessenen Fluoreszenzintensitäten  $I(\omega, \lambda)$  können direkt mit den berechneten Wirkungsquerschnitten der individuellen Fluoreszenzbanden  $\sigma_{K'v'}^{K''v''}(\omega, \lambda_{v'v''})$  (Gl. 7.5) nach Faltung mit der Rotationsverteilungsfunktion  $RV_{K'v'}^{K''v''}(\lambda - \lambda_{v'v''})$  (Gl. 7.17) verglichen werden:

$$\sigma_{K'}^{K''}(\omega, \lambda) = \sum_{v', v''} \sigma_{K'v'}^{K''v''}(\omega, \lambda_{v'v''}) \cdot RV_{K'v'}^{K''v''}(\lambda - \lambda_{v'v''}). \quad (7.19)$$



**Abb. 7.5:** Schematische Darstellung der Bevölkerung eines elektronisch angeregten Zustandes ( $(AB)^+$  A-Zustand) über eine Innerschalenresonanz aus dem Grundzustand eines Moleküls (AB) bei dem LVI-Effekte (Lifetime Vibrational Interference) auftreten können. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Besetzung eines rovibronischen Zustands ( $(AB)^+$  A-Zustand) setzt sich aus den Anteilen der einzelnen Vibrationsanteilen der Innerschalenresonanz zusammen.

Abbildung 7.6 zeigt die berechneten Rotationsstrukturen und das Ergebnis für die Faltung mit der experimentellen Auflösung für die  $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ,  $D^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u$



**Abb. 7.6:** Typische Rotationsstrukturen für Fluoreszenzbanden der  $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$ ,  $D \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$  und  $(2) \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$  Übergänge im  $N_2^+$  MolekÜlion. Die Beiträge der individuellen  $\mathcal{P}$ -,  $\mathcal{Q}$ - und  $\mathcal{R}$ - Rotationszweige sind ebenfalls dargestellt. Die Rotationsverteilung wurde entsprechend für eine experimentelle Auflösung von 0,1 nm gerechnet. Die schwarze Kurve repräsentiert die gesamte Intensität.

und  $(2) \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$  Fluoreszenzübergänge.

### 7.3.2 Vergleich der Emissionsquerschnitte der C-X-Fluoreszenzbanden mit verschiedenen theoretischen Modellen

Die aus den 2d-Graphen ermittelten Emissionsquerschnitte sind, unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz des entsprechenden Detektors, für die einzelnen Fluoreszenzbanden mit gleichem  $\Delta v$  in Abb. 7.7 als Funktion der Energie der anregenden Photonen dargestellt. Zusätzlich ist in Abb. 7.7 der gemessene Ionenstrom und das Photoabsorptionssignal in Abhängigkeit der anregenden Photonenenergie gezeigt. Zahlenwerte für die relativen doppelt integrierten Emissionsquerschnitte der  $C \rightarrow X$  Fluoreszenzlinien,

$$\bar{\sigma}_C^X(\Delta v) = \int_{\Delta E} \sigma_C^X(\omega, \Delta v) d\omega \quad (7.20)$$

sind ebenfalls in Abb. 7.7 dokumentiert (siehe dazu auch Gl. 7.4). Sie steigen mit abnehmendem  $\Delta v$  um mehr als eine Größenordnung. Deshalb sind die dargestellten

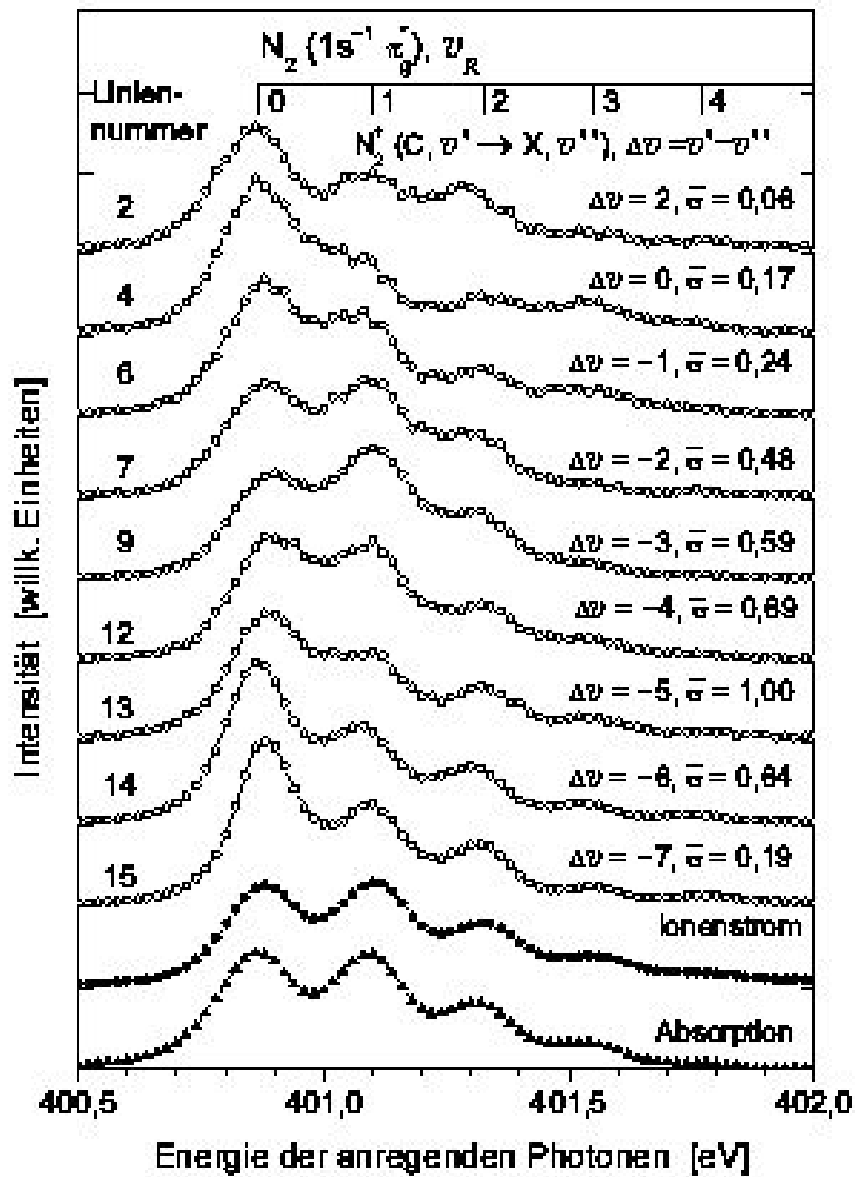


Abb. 7.7: Fluoreszenzintensitäten der beobachteten  $C \ 2\Sigma_u^+ (v') \rightarrow X \ 2\Sigma_g^+ (v'')$  Übergänge mit einem festen  $\Delta V$ . Die Daten wurden aus den 2d-Graphen über Gl. 7.4 entnommen. Alle Emissionsquerschnitte sind im Verhältnis zu  $\bar{\sigma}_C^X (\Delta v = -5) = 1$  (Gl. 7.20) dargestellt ( $\bar{\sigma} = \frac{\bar{\sigma}_C^X (\Delta v)}{\bar{\sigma}_C^X (\Delta v = -5)}$ ). Die Nummerierung der Linien ist die gleiche wie in den Abb. 7.2, 7.3 und Tab. 7.1. Die experimentell bestimmten Positionen der Vibrationszustände der  $1s^{-1}\pi_g^* (v_R)$  Zustände [CMS 89] sind ebenfalls eingezeichnet (nach [EWK 06a]).



Emissionsquerschnitte in der Abb. 7.7 bezüglich  $\bar{\sigma}_C^X$  ( $\Delta v = -5$ ) ins Verhältnis gesetzt. Die allgemeine Form zur Ermittlung der  $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$  Emissionsquerschnitte in Gl. 7.16 kann durch Berücksichtigung folgender Punkte vereinfacht werden.

- (i) Es werden nur Fluoreszenzbeiträge der  $C \ ^2\Sigma_u^+$  ( $v' = 0 \dots 3$ ) Zustände berücksichtigt. Die Prädissoziation der Vibrationszustände mit  $v' \geq 3$  wird vernachlässigt.
- (ii) Da die Wahrscheinlichkeit eines  $C \ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow D \ ^2\Pi_g(v'')$  Fluoreszenzüberganges um einen Faktor zwei geringer ist, als die eines  $C \ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenzübergangs, bedingt durch den Energieterm  $\lambda_{v'v''}^{-3}$ , wird dieser nicht berücksichtigt.
- (iii) Durch die Berechnung der Bevölkerung der  $C \ ^2\Sigma_u^+(v')$  Vibrationszustände in willkürlichen Einheiten, können die konstanten Vorfaktoren in Gl. 7.16 vernachlässigt werden und Gl. 7.16 kann wie folgt umgeschrieben werden:

$$\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega, \lambda_{v'v''}) \propto \sigma_{Cv'}(\omega) \cdot \lambda_{v'v''}^{-3} \frac{|\langle v'' | \mathbf{D}_C^X(R) | v' \rangle|^2}{\sum_{v''} \lambda_{v'v''}^{-3} |\langle v'' | \mathbf{D}_C^X(R) | v' \rangle|^2}. \quad (7.21)$$

Die beobachteten integrierten Intensitäten  $I(\omega, \lambda_{\Delta v})$  aus Abb. 7.7, ermittelt durch Gl. 7.4, werden durch den folgende Ausdruck bestimmt:

$$\sigma_C^X(\omega, \Delta v) \propto \sum_{v'} \sigma_{Cv'}^{X(v'-\Delta v)}(\omega, \lambda_{v'(v'-\Delta v)}). \quad (7.22)$$

Berechnete Emissionsquerschnitte  $\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega, \lambda_{v'v''})$  aus Gl. 7.21 und  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v)$  aus Gl. 7.22 sind in den Abb. 7.8, 7.9 und 7.10 den gemessenen Emissionsquerschnitten  $I(\omega, \lambda_{\Delta v})$  gegenübergestellt.

Abbildung 7.8 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen (offene Kreise) und berechneten Emissionsquerschnitten (rote Linien) der  $C \ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz der Bandensequenzen  $\Delta v = (2, 1, 0, -1)$ . Individuelle Banden mit konstantem  $\Delta v$  sind für ein  $v' = 0 \dots 3$  ebenfalls abgebildet. Durch die Überlagerung mit atomaren Fluoreszenzlinien konnte der Emissionsquerschnitt für die Bandensequenz mit einem  $\Delta v = 1$  nicht aus den experimentellen Daten extrahiert werden. Der Einfluss der zuvor diskutierten LVI-Effekte ist in Abb. 7.8 für die im Emissionsquerschnitt Bandensequenz mit einem  $\Delta v = 1$  gezeigt. Die gestrichelte Kurve zeigt die Rechnung ohne den Einfluss der LVI-Effekte und die gepunktete Linie mit Einfluss von LVI-Effekten, wobei bei beiden Kurven die Faltung mit einer Gaussfunktion der Halbwertsbreite von 100 meV für die Bandbreite der anregenden Photonen noch nicht stattfand. Den Einfluss der

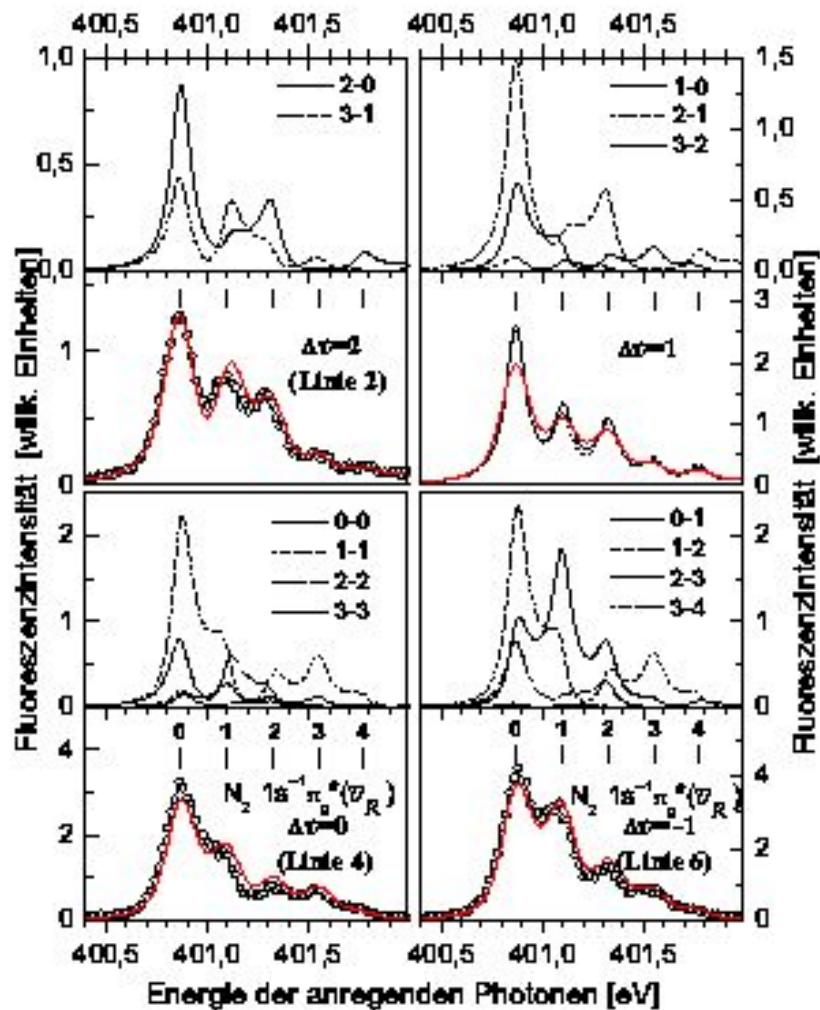
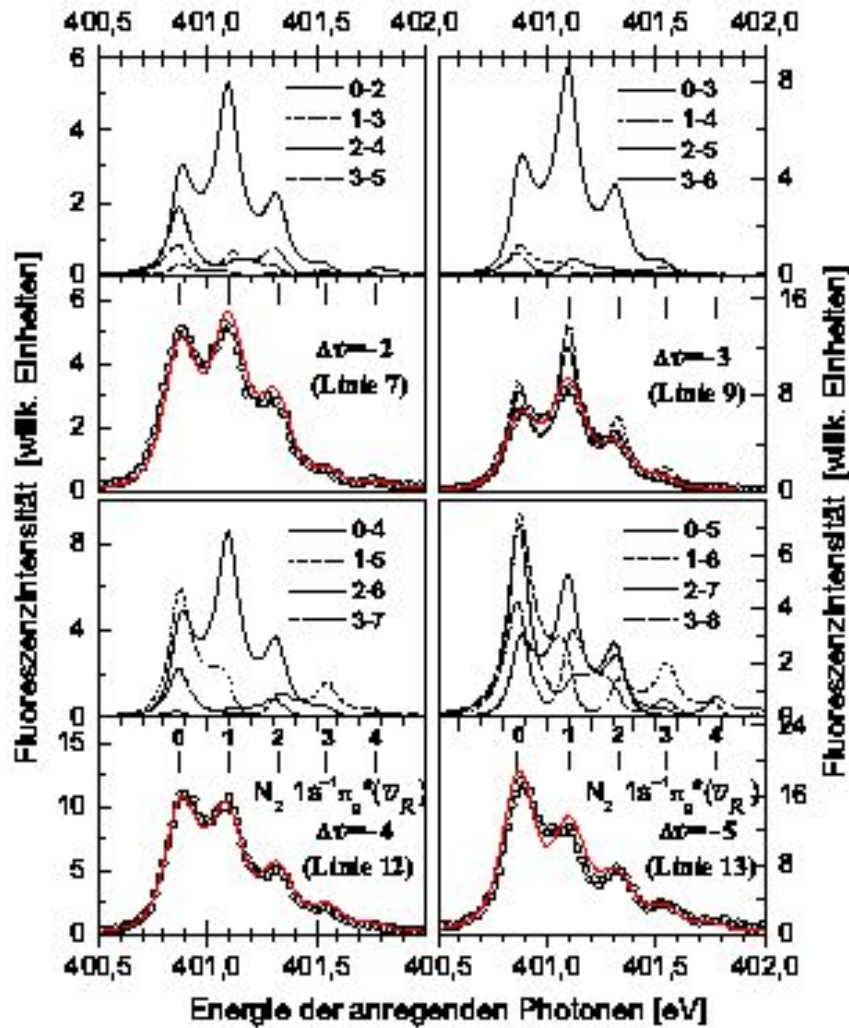


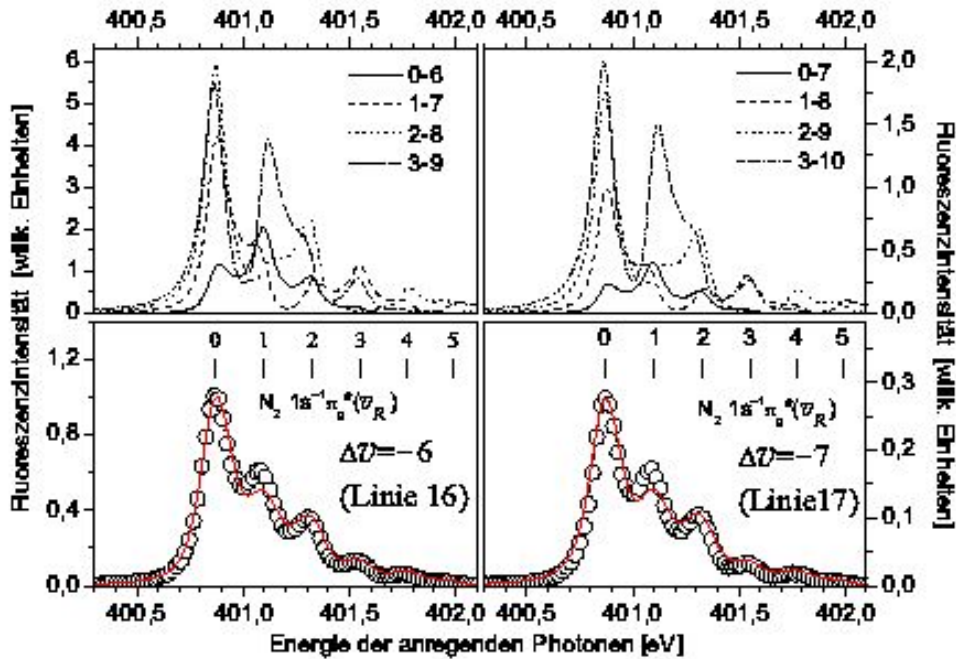
Abb. 7.8: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Emissionsquerschnitten der  $C\ 2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X\ 2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz der Bandensequenzen  $\Delta v = v' - v''$  (2, 1, 0, -1). Berechnete individuelle Banden mit  $\Delta v = \text{const.}$  sind für den Fall  $v' = 0 \dots 3$  ebenfalls dargestellt. Die berechneten totalen Wirkungsquerschnitte (rote Linien) sind mit einer Gaussfunktion der Halbwertsbreite FWHM 100 meV gefaltet worden (nach [EWK 06a]). Die schwarzen offenen Kreise rapresentieren die experimentellen Daten.

Faltung sieht man durch Vergleich der Rechnung ohne Einfluss von LVI-Effekten (gestrichelte Linie) und der roten Linie für die Bandensequenz mit einem  $\Delta v = 1$  in Abb. 7.8. Der Vergleich zwischen den gemessenen (offene Kreise) und berechneten Emissionsquerschnitten (rote Linien) der  $C\ 2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X\ 2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz für die Bandensequenzen  $\Delta v = -2 \dots -5$  ist in Abb. 7.9 dargestellt. Der Einfluss der LVI-



**Abb. 7.9:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Emissionsquerschnitten der  $C \ 2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X \ 2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz der Bandensequenzen  $\Delta v = v' - v''$  ( $-2, -3, -4, -5$ ). Berechnete individuelle Banden mit  $\Delta v = \text{const.}$  sind für den Fall  $v' = 0 \dots 3$  ebenfalls dargestellt. Die berechneten totalen Wirkungsquerschnitte (rote Linien) sind mit einer Gaussfunktion der Halbwertbreite FWHM 100 meV gefaltet worden (nach [EWK 06a]). Die schwarzen offenen Kreise rapresentieren die experimentellen Daten.

Effekte und der Faltung der berechneten Daten mit einer Gaussfunktion von 100 meV für die Bandbreite der anregenden Photonen ist in Abb. 7.9 für den Fall der Banden-



**Abb. 7.10:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Emissionsquerschnitten der  $C\ 2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X\ 2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz der Bandensequenzen  $\Delta v = v' - v''$  ( $-6, -7$ ). Berechnete individuelle Banden mit  $\Delta v = \text{const.}$  sind für den Fall  $v' = 0 \dots 3$  ebenfalls dargestellt. Die berechneten totalen Wirkungsquerschnitte (rote Linien) sind mit einer Gaussfunktion der Halbwertbreite FWHM 100 meV gefaltet worden (nach [EWK 06b]). Die schwarzen offenen Kreise r presentieren die experimentellen Daten.

sequenz  $\Delta v = -3$  abgebildet. Ebenso sind in Abb. 7.9 individuelle Banden mit einem konstantem  $\Delta v$ , analog zu Abb. 7.8, gezeigt. In Abb. 7.10 ist der Vergleich zwischen den experimentell bestimmten (offene Kreise) mit den berechneten Emissionsquerschnitten (rote Linien) Emissionsquerschnitten der  $C - X$  Fluoreszenz für die Bandensequenzen  $\Delta v = -6, -7$  gezeigt und auch die berechneten individuellen Bandensequenzen mit konstantem  $\Delta v$ .

Sowohl die berechneten, als auch die gemessenen Emissionsquerschnitte sind auf den Wert des  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v = -5)$ , integriert über  $\omega$  sei  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v = -5) = 100\%$ , normiert worden. Um die berechneten Daten mit dem Experiment besser vergleichen zu können, sind sie mit einer Gaussfunktion der Halb-

wertsbreite 100 meV für die Halbwertsbreite der anregenden Photonen gefaltet worden. Wie aus den Abb. 7.8, 7.9 und 7.10 zu erkennen ist, werden die Emissionsquerschnitte  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v)$  hauptsächlich durch die ersten drei Vibrationszustände  $C \ ^2\Sigma_u^+$  ( $v' = 0, 1, 2$ ) bestimmt.

Erst die Wechselwirkung zwischen den partiellen Emissionsquerschnitten  $\sigma_{C0}^{Xv''}(\omega, \lambda_{0v''})$ ,  $\sigma_{C1}^{Xv''}(\omega, \lambda_{1v''})$  und  $\sigma_{C2}^{Xv''}(\omega, \lambda_{2v''})$  beschreibt die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität bezüglich der Energie der anregenden Photonen.

Um den Prozess der resonant angeregten  $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$  Fluoreszenzübergänge besser verstehen zu können ist die Berechnung der  $\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega, \lambda_{v'v''})$  (Gl. 7.21) Emissionsquerschnitte in verschiedenen Näherungen durchgeführt worden.

**VFC** *Vereinfachte Franck-Condon-Näherung.* Diese Näherung entspricht der Franck-Condon-Näherung, bei der die Abhängigkeit des  $\mathbf{D}_C^X(R)$  Terms vom internuklearen Abstand  $R$  und zusätzlich dazu der wellenlängenabhängige Faktor  $(\lambda_{v'v''})^{-3}$  aus Gl. 7.14 vernachlässigt werden. Nach diesem Ansatz wird das Übergangsmoment  $|\langle v'' | \mathbf{D}_C^X(R) | v' \rangle|^2$  durch den Franck-Condon-Faktor  $\langle v'' | v' \rangle^2$  ersetzt, analog dem Ansatz aus [MMS99]. Es werden Beiträge aus allen  $C \ ^2\Sigma_u^+(v')$  Zuständen berücksichtigt.

**FC** *Franck-Condon-Näherung.* Zusätzlich zur VFC-Näherung wird der Wellenlängenterm  $(\lambda_{v'v''})^{-3}$  in Gl. 7.14 berücksichtigt.

**ÜM** *Übergangsmomentnäherung.* Zusätzlich zur Franck-Condon-Näherung wird die Abhängigkeit des Dipolübergangsmomentes  $\mathbf{D}_C^X(R)$  vom internuklearen Abstand  $R$  berücksichtigt.

Rechnungen mit den oben aufgeführten Näherungen liefern sehr ähnliche Ergebnisse für die Emissionsquerschnitte  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v)$  bezüglich ihrer Abhängigkeit von  $\omega$ . Die Näherungen liefern unterschiedliche Ergebnisse für die berechneten doppelt integrierten Werten der  $C \rightarrow X$  Fluoreszenz,  $\bar{\sigma}_C^X(\Delta v)$  (siehe Gl. 7.20), die in Tab. 7.3.2 angegeben sind. Die Tab. 7.3.2 stellt die experimentellen Ergebnisse, unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz der Detektoren, den verschiedenen theoretischen Näherungen gegenüber.

Die Franck-Condon-Näherung liefert zu kleine Werte bezüglich kleiner  $\Delta v$  Vibrationsübergängen, ebenso, vernachlässigt man zusätzlich den wellenlängenabhängigen Term  $(\lambda_{v'v''})^{-3}$  (VFC-Näherung). Berücksichtigt man die Abhängigkeit des Terms  $\bar{\sigma}_C^X(\Delta v)$

Näherung	$N_2^+$ ( $C \ ^2\Sigma_u^+, v' \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+, v''$ ), $\Delta v = v' - v''$												
	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9
Exp. <sup>a</sup>		6		17	24	48	59	69	100				
Exp. <sup>b</sup>						16(9)	52(7)	69(6)	100	64(5)	19(2)		
Theorie. VFC	21	25	30	36	45	55	66	76	100	146	71	3	1
Theor. FC	43	48	53	60	68	76	84	86	100	126	55	2	1
Theor. ÜM	5	7	10	15	22	33	47	65	100	159	85	4	2
Theorie <sup>c</sup>	3	5	9	15	20	35	47	70	100	74	22	1	
Theorie <sup>d</sup>	0.5	4	10	14	25	38	53	84	100	64	18	1	

**Tab. 7.2:** <sup>a)</sup> Daten bezüglich der Quanteneffizienz des CsI Detektors korrigiert (siehe Abb. 7.2 d));

<sup>b)</sup> Daten bezüglich der Quanteneffizienz des CsTe Detektors korrigiert (siehe Abb. 7.3 d));

<sup>c)</sup> Die Daten werden bezüglich der Prädissoziation der  $v' \geq 3$  Zustände korrigiert. Nur Fluoreszenzanteile der  $v' = 0, 1, 2, 3$  Vibrationszustände werden berücksichtigt;

<sup>d)</sup> Die Prädissoziation der  $v' \geq 3$  Zustände werden berücksichtigt in Gl. 7.5.

Doppelt integrierte Emissionsquerschnitte,  $\bar{\sigma}_C^X(\Delta v)$ , für Bandensequenzen (relativ bezüglich der  $\Delta v = -5$  in Prozent), beobachtet in der  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Fluoreszenz von  $N_2^+$  nach resonantem  $N_2(1s^{-1}\pi_g^*)$  Auger Zerfall, berechnet in verschiedenen Näherungen (aus [EWK 06b]).

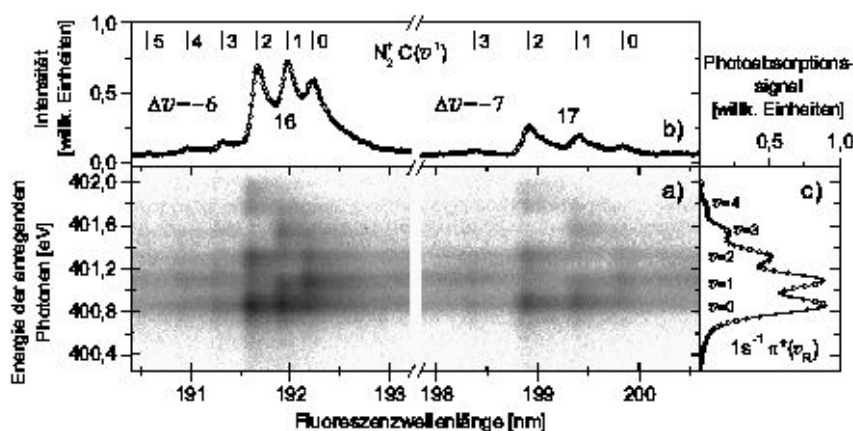
von  $\Delta v$  innerhalb der ÜM-Näherung und unter Berücksichtigung der Anteile der Prädissoziation von  $C \ ^2\Sigma_u^+(v')$  Zuständen durch Vernachlässigung der Terme mit einem  $v' \geq 3$ , so stimmen die experimentellen und theoretischen Werte sehr gut überein. Vor allem ist der Effekt der Prädissoziation bei einem  $\Delta v = -6$  deutlich zu erkennen bei der die  $C - X$  Fluoreszenzintensität deutlich abnimmt. Der starke Unterschied zwischen dem Experiment mit dem CsTe-Detektor und Theorie für die Fluoreszenzbande mit einem  $\Delta v = -2$  ist durch eine starke Abnahme der Transmission durch das Quarzglasfenster des Detektors zu erklären.

Der Einfluss der verschiedenen Schwingungszustände der  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Resonanz auf die Emissionsquerschnitte der  $C \ ^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz wird am Beispiel der Übergänge mit einem  $\Delta v = -6, -7$  im nächsten Abschnitt gezeigt.

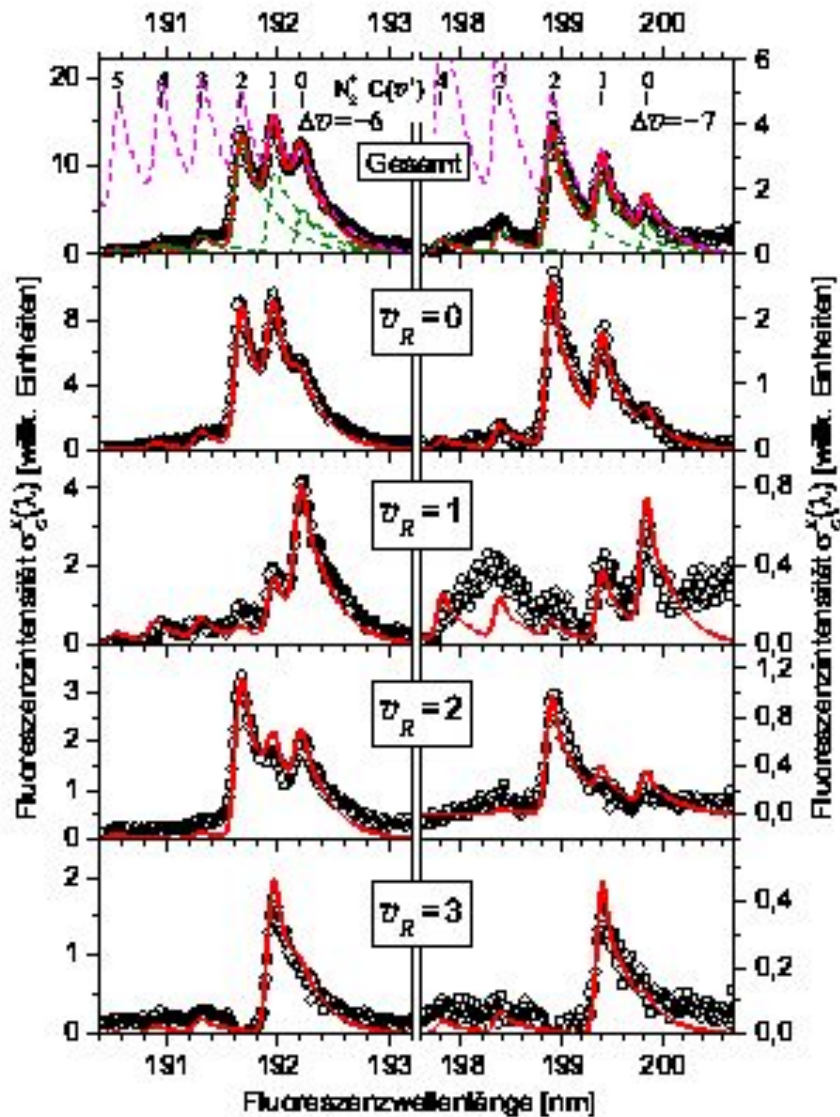
### 7.3.3 Vibrationsanalyse der $N_2^+$ ( $C - X$ )-Fluoreszenz

Um den Vorteil der Darstellungsweise der zweidimensionalen Fluoreszenzspektren zu verdeutlichen, ist in Abb. 7.11 ein vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 7.3 im Fluoreszenzwellenlängenbereich der  $\Delta v = -6$  und  $\Delta v = -7$  Sequenzen gezeigt. Die hohe experimentelle Fluoreszenzauflösung ermöglicht die Trennung unterschiedlicher Fluoreszenzbanden mit gleichem  $\Delta v$  und somit eine genauere Analyse der Emissionsquerschnitte der von einzelnen Bandensequenzen. In Abb. 7.11 a) kann man bereits sehr deutlich die einzelnen Banden und den Einfluss der verschiedenen Schwingungszustände der Inner-schalenresonanz auf den Emissionsquerschnitt erkennen.

Der Einfluss der Prädissoziation ist in Abb. 7.12 für diese Schwingungsbanden nochmals verdeutlicht, indem die Fluoreszenzintensitäten, ohne Prädissoziation, als magenta gepunktete Kurve abgebildet sind. Durch die Prädissoziation der Schwingungszustände mit einem  $v \geq 3$  sind die Emissionsquerschnitte dieser individuellen Banden mit einem  $C(v' \geq 3) \rightarrow X(v' - \Delta v)$  deutlich schwächer. Betrachtet man die Stärke der unterschiedlichen Schwingungsbanden in Abhängigkeit der verschiedenen Schwingungszu-



**Abb. 7.11:** a.) Vergrößerter Ausschnitt des dispergierten Fluoreszenzspektrums aus Abb. 7.3 als Funktion der Energie der anregenden Photonen und der Fluoreszenzwellenlänge. b.) Über die Energie der anregenden Photonen aufintegrierte Fluoreszenzintensität. Die experimentellen Positionen der unterschiedlichen  $N_2^+$   $C(v')$  Ausgangszustände sind durch vertikale Linien gezeigt. c.) Photoabsorptionsspektrum der  $N_2^+$  ( $1s - 1\pi_g^*$ ) Resonanz.



**Abb. 7.12:** Aus den gemessenen Intensitäten bestimmte (offene Kreise) und berechnete (rote Linien) Wirkungsquerschnitte  $\sigma_C^X(\lambda, v_R)$  für  $N_2^+(C - X)$  Fluoreszenzbanden, bevölkert über verschiedene Vibrationszustände  $v_R$  der  $1s^{-1}\pi^*$  Innerschalenresonanz. Die obersten Graphen zeigen die Gesamtintensitäten der  $\sigma_C^X(\lambda)$  Fluoreszenzbanden mit  $\Delta v = -6$  und  $-7$ . Die berechneten Positionen der  $N_2^+(C(v'))$  Zustände sind durch vertikale Striche dargestellt. Partielle Emissionsquerschnitte der individuellen  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Banden (gestrichelte Linien) sind unter Berücksichtigung (oliv gestrichelte Linien) und Vernachlässigung (magenta gepunktete Linien) der Prädissociation der  $v' \geq 3$  Zustände in den oberen Graphen eingezeichnet.



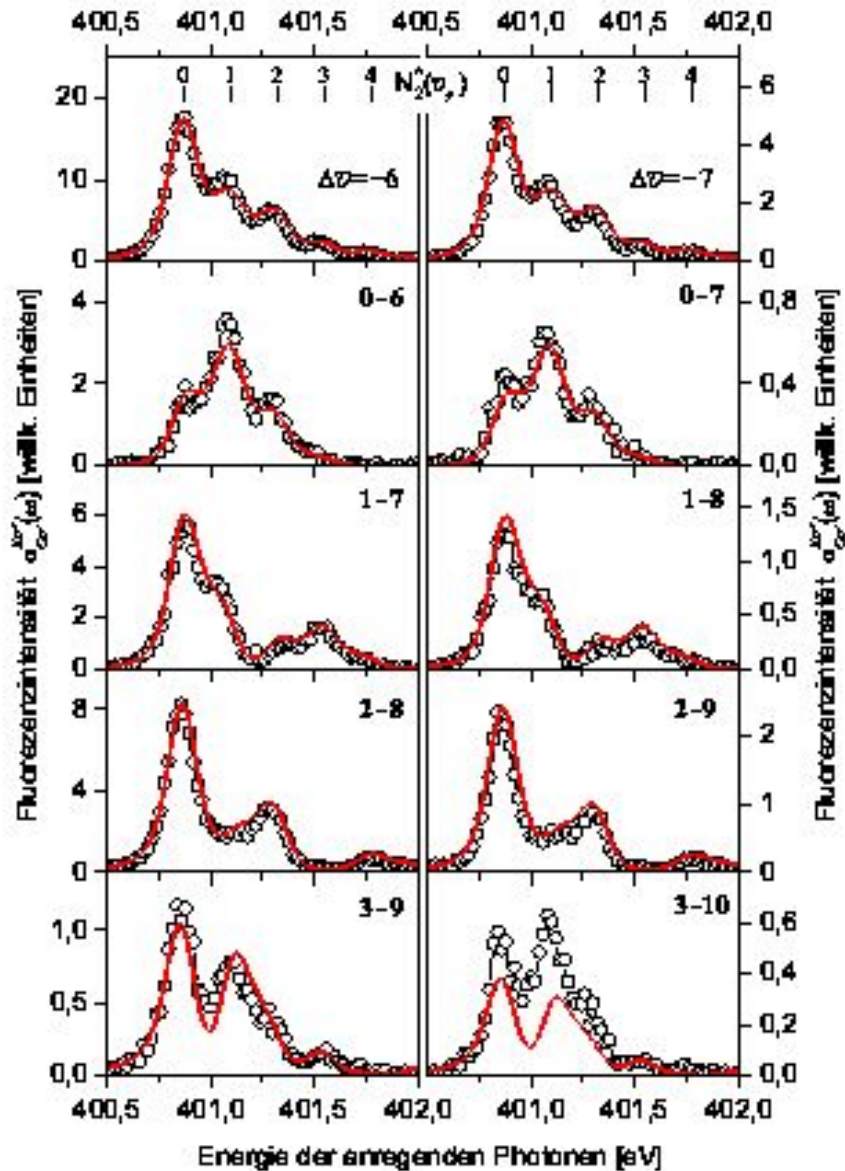
stände der  $N_2 \pi^*(v_R)$ -Resonanz (Abb. 7.12) wird deutlich, wie stark die Intensität der  $C \rightarrow X$  Fluoreszenz mit der anregenden Energie der Photonen, bzw. der  $v_R$  Zustände, variiert. Auffällig ist dabei, dass teilweise prädissoziierende Zustände des  $N_2^+ C(v')$  Systems stärker oder gleich stark bevölkert werden, wie die Zustände mit einem  $v' = 0, 1, 2$ , wie beispielsweise für den Fall  $v_R=1$  für  $\Delta v = -7$  die berechneten Wirkungsquerschnitte in Abb. 7.12 zeigen. Die experimentellen Wirkungsquerschnitte,  $\sigma_C^X(\lambda, v_R)$ , in Abhängigkeit der verschiedenen Schwingungszustände  $v_R$  der Innerschalenresonanz, wurden aus den gemessenen Fluoreszenzintensitäten  $I(\omega, \lambda)$  für jede Fluoreszenzwellenlänge der Fluoreszenzbanden mit einem  $\Delta v = -6$  und  $-7$  folgendermaßen bestimmt:

$$I(\omega, \lambda) = \sum_{v_R} \sigma_C^X(\lambda, v_R) \cdot \int L(\omega' - E_{v_R}; \Gamma_{\pi^*}) G(\omega - \omega'; \Gamma_{\text{app}}) d\omega'. \quad (7.23)$$

Das Integral auf der rechten Seite der Gl. 7.23 ist ein Voigtprofil, das die Faltung des Lorentzprofils der natürlichen Linienbreite der Innerschalenresonanz  $\Gamma_{\pi^*}$  mit dem Gaussprofil der Bandbreite der anregenden Photonen  $\Gamma_{\text{app}}$  beschreibt, unter der Voraussetzung, dass eine Interferenz zwischen den einzelnen Vibrationszuständen  $v_R$  der Innerschalenresonanz zwischen verschiedenen Besetzungskanälen der ionischen Zustände vernachlässigbar klein sind. Die Gültigkeit dieser Annahme wurde bereits zuvor in Kap. 7.3.1 und in [MMS99, EWK 06a] gezeigt.

Die mittels Gl. 7.19 berechneten Emissionsquerschnitte, die durch eine einzige  $v_R$  Resonanz bestimmt werden, sind in Abb. 7.12 dargestellt. Dabei wurde die berechnete Rotationsverteilungsfunktion  $RV_{Cv'}^{Xv''}(\lambda - \lambda_{v'v''})$  (Gl. 7.17) benutzt. Abbildung 7.12 illustriert die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Emissionsquerschnitten  $\sigma_C^X(\lambda, v_R)$  der  $N_2^+(C - X)$  Fluoreszenzübergänge, bevölkert durch verschiedene Schwingungszustände  $v_R$  der  $1s^{-1}\pi_g^*$  Innerschalenresonanz. Der Unterschied zwischen den berechneten und gemessenen Emissionsquerschnitten  $\sigma_C^X(\lambda, v_R)$  und  $\sigma_C^X(\lambda, \Delta v)$  ist durch den Überlapp der  $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$  Fluoreszenz und der Hintergrundfluoreszenz  $(2) \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$ , bzw.  $D \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$ , des Stickstoffmoleküls bedingt.

Aus Abb. 7.12 wird ersichtlich, dass die Rotationsverteilungsfunktion  $RV_{Cv'}^{Xv''}(\lambda - \lambda_{v'v''})$  aus Gl. 7.17 die beobachtete Fluoreszenzverteilung der  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Banden widerspiegelt. Daher wurde die  $RV_{Cv'}^{Xv''}(\lambda - \lambda_{v'v''})$  Funktion aus Abb. 7.6 benutzt um gemessene Emissionsquerschnitte  $\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega)$  für individuelle  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Fluoreszenzbanden zu extrahieren. Dafür wurde die Wellenlängenabhängigkeiten der gemessenen Fluoreszenzintensitäten  $I(\omega, \lambda)$  durch Gl. 7.19 für jeden Energieschritt der anregenden Photonen gefittet. Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega)$ , die in diesem Experiment

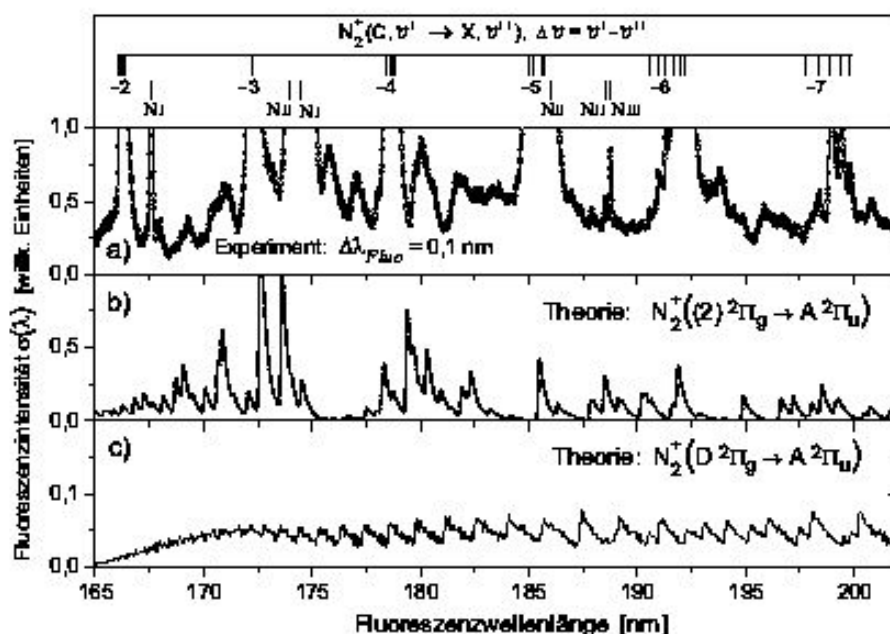


**Abb. 7.13:** Vergleich zwischen gemessenen (offene Kreise) und berechneten (rote Linien)  $\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega)$  Emissionsquerschnitte für individuelle  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Fluoreszenzbanden des  $N_2^+(C-X)$  Systems nach Anregung der  $N_2^+(1s^{-1}\pi_g^*)$  Resonanz. Die oberen Graphen stellen die gemessenen integrierten Emissionsquerschnitte  $\sigma_C^X(\omega, \Delta v)$  für  $\Delta v = -6, -7$  den berechneten gegenüber. Experimentelle Positionen der unterschiedlichen  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Vibrationszustände sind in den oberen Graphen durch vertikale Linien angedeutet. Die berechneten Emissionsquerschnitte sind mit einer Gaussfunktion von 100 meV FWHM gefaltet worden.

innerhalb der Fluoreszenzbanden mit einem  $\Delta v = -6, -7$  aufgelöst werden konnten, sind den theoretisch berechneten Emissionsquerschnitten  $\sigma_{Cv'}^{Xv''}(\omega, \lambda_{v'v''})$  (Gl. 7.21), in Abb. 7.13 gegenübergestellt.

### 7.3.4 Hintergrundfluoreszenz

Wie man anhand der Abb. 7.2 und 7.3 erkennen kann, überlappen die  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Fluoreszenzbanden und die NI-, NII- sowie die NIII-Fluoreszenzlinien ab etwa 164 nm mit einer schwachen Hintergrundfluoreszenz. Das erste mal wurde die schwache Hinter-

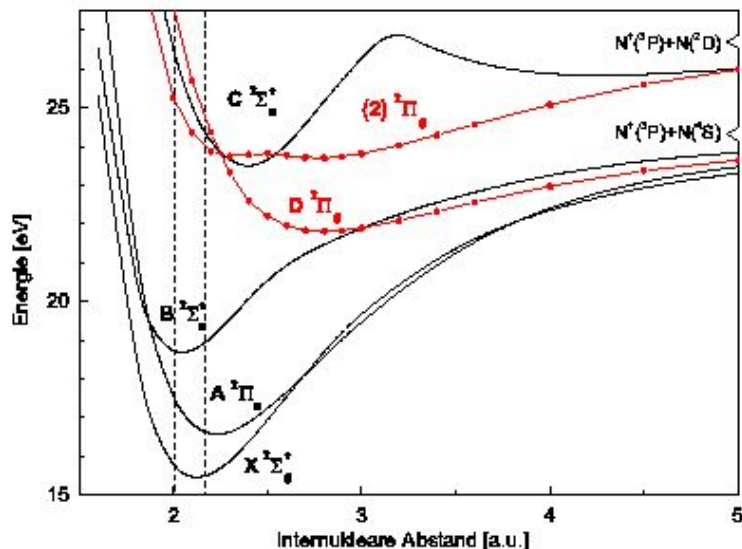


**Abb. 7.14:** Fluoreszenzspektrum im Wellenlängenbereich zwischen  $165 \text{ nm} \leq \lambda_{Fluo} \leq 205 \text{ nm}$  nach Anregung der  $N_2^+(1s^{-1}\pi^*)$  Innerschalenresonanz. Die Fluoreszenzintensität wurde über den Energiebereich der anregenden Photonen (400 eV-403 eV) integriert. a) zeigt die experimentell gewonnenen Daten (siehe Abb. 7.3) in Vergrößerung. b) und c) präsentieren partielle Fluoreszenzspektren berechnet für die  $(2) \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$  und  $D \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$  Fluoreszenzbanden in  $N_2^+$ . Entsprechende Übergänge aus Tab. 7.1 für  $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$  Fluoreszenzbanden, NI-, NII- und NIII-Fluoreszenzübergänge sind in a) angedeutet.

grundfluoreszenz von [HM 71] beobachtet. Da die Fluoreszenzemission nicht aufgelöst werden konnte, wurde sie zunächst mit den  $N_2^+$  ( $D \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$ ) Janin-d'Arc-Banden in Verbindung gebracht. Aus Abb. 7.14 wird ersichtlich, dass einige Fluoreszenzlinien weder atomaren Übergängen, noch Übergängen im  $C \rightarrow X$  System entsprechen.

Um die Hintergrundfluoreszenz erklären zu können, wurden die Potentialkurven der  $^2\Sigma_{g,u}^\pm$ ,  $^2\Delta_{g,u}$ ,  $^2\Pi_{g,u}$  und  $^2\Phi_{g,u}$  Zustände des  $N_2^+$  Ions mit Hilfe des MRCI Ansatzes (siehe auch [EWK 04, EWK 06a]) berechnet [Dem 06]. Es zeigte sich, dass im beobachteten Fluoreszenzwellenlängenintervall nur Beiträge aus den  $D \ ^2\Pi_g(v')$  und  $(2) \ ^2\Pi_g(v' \leq 7)$  Zuständen beobachtet werden können.

Für den Fall der  $D \ ^2\Pi_g$ - und  $(2) \ ^2\Pi_g$ -Zustände wurden die entsprechenden Potentialkurven in diabatischer Näherung berechnet, da sie sich als die geeignetsten für diesen Fall erwiesen haben [Dem 07, BLK 92]. In Abb. 7.15 sind die entsprechenden am Prozess beteiligten, Potentialkurven abgebildet. Partielle Emissionsquerschnitte der  $(2) \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$  und  $D \ ^2\Pi_g \rightarrow A \ ^2\Pi_u$  Fluoreszenzübergänge, integriert über die Energie der anregenden Photonen, sind in Abb. 7.14 b) und 7.14 c) dargestellt. Aus



**Abb. 7.15:** Potentialkurven einiger Dublettzustände im  $N_2^+$  Ion. Die Energieskala ist bezüglich dem  $v = 0$  Schwingungszustand des neutralen Stickstoffmoleküls im Grundzustand normiert. Die entsprechenden Dissoziationsgrenzen sind am rechten Rand mit Dreiecken markiert und die gestrichelte Linie gibt den Franck-Condon Bereich für den Grundzustand des  $N_2$  Moleküls an.

dieser Abbildung wird ersichtlich, dass die  $D \ ^2\Pi_g(v') \rightarrow A \ ^2\Pi_u(v'')$  Fluoreszenzbanden durch ihre breite Struktur (siehe Abb. 7.6) stark überlappen und somit einen nahezu konstanten Beitrag zur Fluoreszenz liefern. Dahingegen wird klar, dass einige der vorher nicht ausgezeichneten Fluoreszenzlinien durch die  $(2) \ ^2\Pi_g(v') \rightarrow A \ ^2\Pi_u(v'')$  Fluoreszenzbanden zustande kommen (z.B. bei 169 nm, 171 nm, 180 nm und 182 nm).

Trotz der guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist es nicht gelungen allen Strukturen in Abb. 7.14 a) Übergänge zuzuordnen (beispielsweise bei 176 nm, 177 nm, 194 nm und 196 nm).

## 8 Zusammenfassung

Autoionisations- und Photodissoziationsprozesse von molekularem Stickstoff wurden mit Hilfe der photoneninduzierten Fluoreszenzspektroskopie nach Anregung von monochromatisierter Synchrotronstrahlung untersucht. Dabei wurden zwei Anregungsprozesse untersucht. Die Anregung eines Sub-Valenzschalenelektrons diente zum Studium des Photodissoziationsverhaltens von hochangeregten Zuständen („super-excited-states“) und die aus den Experimenten gewonnenen partiellen Emissionsquerschnitte wurden absolut normiert. Durch Anregen eines Innerschalenelektrons wurde die  $1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz schwingungselektiv angeregt und die darauf folgende Autoionisation in den  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustand und dessen Relaxation durch Fluoreszenzemission in den Grundzustand des Stickstoffions untersucht.

Erstmalig wurden partielle Emissionsquerschnitte nach Photodissoziation in neutrale Fragmente von hochangeregten Zuständen von atomarem Stickstoff im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 26,7 eV und im Fluoreszenzwellenlängenintervall zwischen 80 nm und 150 nm absolut bestimmt. Trotz einer um den Faktor 10 verbesserten Bandbreite der anregenden Photonen und Fluoreszenzauflösung gegenüber [Uka 96] konnten keine Hinweise auf ein selektives Zerfallsverhalten der molekularen Rydbergzustände in atomare Rydbergzustände, wie es im Fall des Sauerstoffmoleküls [LLV 00] oder des Kohlenmonoxidmoleküls [Sch 02] ist, gefunden werden.

Durch die starke Überlappung der verschiedenen molekularen Rydbergzustände die gegen die  $C^2\Sigma_u^+(v)$ - und  $2^2\Pi_u^+(v)$  Zustände des  $N_2^+$  Moleküls konvergieren ist eine Auszeichnung von einzelnen Rydbergzuständen die gegen den  $2^2\Pi_u^+(v)$  Zustand konvergieren, trotz einer sehr hohen Fluoreszenzauflösung und schmaler Bandbreite der anregenden Photonen nicht möglich.

Die schwingungselektive Besetzung der  $1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz des Stickstoffmoleküls ermöglichte eine detaillierte Analyse des Autoionisationsverhaltens der Innerschalenresonanz in den  $N_2^+ C$ -Zustand durch Analyse der nachfolgenden Relaxation des  $C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustands durch molekulare Fluoreszenz in den Grundzustand des Molekülions. Durch die sehr hohe Fluoreszenzauflösung war es auch möglich eine vibrationsaufgelöste Ana-

---

lyse der  $N_2^+$  ( $C \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma_g^+$ ) Fluoreszenzübergänge für  $\Delta v = -6$  und  $-7$  vorzunehmen. Durch eine Rotationsanalyse der verschiedenen möglichen Fluoreszenzbanden war es dann auch möglich die erstmalig von [HM 71] beobachtete Hintergrundfluoreszenz näher zu analysieren und die Ergebnisse von [HM 71] zu erweitern. Es wurde gezeigt, dass  $D \ ^2\Pi_g(v') \rightarrow A \ ^2\Pi_u(v'')$  Fluoreszenzbanden, aufgrund ihrer breiten Struktur, einen nahezu konstanten Beitrag zur Hintergrundfluoreszenz liefern, wohingegen die  $(2) \ ^2\Pi_g(v') \rightarrow A \ ^2\Pi_u(v'')$  Fluoreszenzbanden ausgeprägte Fluoreszenzstrukturen beitragen, die in den jeweiligen Spektren identifiziert werden konnten.

Die dadurch gewonnenen neuen Erkenntnisse erweiterten nicht nur den bisherigen Wissensstand in der Literatur, sondern legen auch den Grundstock für weitere Experimente zur fluoreszenzspektroskopischen Analyse von Autoionisations- und Photodissoziationsprozessen nach Anregung eines Innerschalenelektrons eines Moleküls.

# 9 Anhänge

## 9.1 Anhang A - Fluoreszenzübergänge

**Tab. 9.1:** Zuordnung der beobachteten atomaren Fluoreszenzlinien des Stickstoffs zu Übergängen [NIS 07], innerhalb der Auflösung. Die Schwellenenergie wurde aus der Dissoziationsenergie von 9,759 eV [HH 79] und der entsprechenden Fluoreszenzanregungsenergie berechnet, unter der Annahme, dass sich das im Dissoziationsprozess entstehende Partnerfragment im NI-Grundzustand  $2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$  befindet.

Nr.	Wellenlänge [nm]	Übergang in NI	Schwelle [eV]
1	86,5227	$2s^2 2p^2(^3P)9s \ ^4P_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	24,089
	86,5835	$2s^2 2p^2(^3P)9s \ ^4P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	24,079
	86,6180	$2s^2 2p^2(^3P)9s \ ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	24,073
2	86,9404	$2s^2 2p^2(^3P)8s \ ^4P_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	24,020
	87,0026	$2s^2 2p^2(^3P)8s \ ^4P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	24,010
	87,0367	$2s^2 2p^2(^3P)8s \ ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	24,004
3	87,5277	$2s^2 2p^2(^3P)6d \ ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,924
	87,5657	$2s^2 2p^2(^3P)6d \ ^4P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,918
	87,5721	$2s^2 2p^2(^3P)6d \ ^4P_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,917
	87,6067	$2s^2 2p^2(^3P)7s \ ^4P_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,911
	87,6646	$2s^2 2p^2(^3P)7s \ ^4P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,902
	87,6988	$2s^2 2p^2(^3P)7s \ ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,897
4	88,5973	$2s^2 2p^2(^3P)5d \ ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,753
	88,6226	$2s^2 2p^2(^3P)5d \ ^4P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,749
	88,6333	$2s^2 2p^2(^3P)5d \ ^4P_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,747
	88,7458	$2s^2 2p^2(^3P)6s \ ^4P_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,730
	88,8024	$2s^2 2p^2(^3P)6s \ ^4P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,721
	88,8372	$2s^2 2p^2(^3P)6s \ ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,715
5	90,6207	$2s^2 2p^2(^3P)4d \ ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	23,441



	90,6432	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d {}^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	23,437
	90,6619	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d {}^4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	23,434
6	90,9697	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5s {}^4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	23,388
	91,0278	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5s {}^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	23,379
	91,0645	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5s {}^4P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	23,374
7	91,5612	$\text{NII } 2s 2p^3 {}^3P_1^o$	$\rightarrow$	$\text{NII } 2s^2 2p^2 {}^3P_0$	
	91,5962	$\text{NII } 2s 2p^3 {}^3P_0^o$	$\rightarrow$	$\text{NII } 2s^2 2p^2 {}^3P_1$	
	91,6012	$\text{NII } 2s 2p^3 {}^3P_2^o$	$\rightarrow$	$\text{NII } 2p^2 {}^3P_1$	
	91,6020	$\text{NII } 2s 2p^3 {}^3P_1^o$	$\rightarrow$	$\text{NII } 2p^2 {}^3P_1$	
	91,6701	$\text{NII } 2s 2p^3 {}^3P_2^o$	$\rightarrow$	$\text{NII } 2p^2 {}^3P_2$	
	91,6710	$\text{NII } 2s 2p^3 {}^3P_1^o$	$\rightarrow$	$\text{NII } 2p^2 {}^3P_2$	
8	95,2303	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^4D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,778
	95,2415	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^4D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,777
	95,2523	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^4D_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,775
	95,3415	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^4P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,763
	95,3655	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,760
	95,3970	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,756
	95,4104	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,754
9	96,3990	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s {}^4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,621
	96,4626	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s {}^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,612
	96,5041	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s {}^4P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$	22,607
10	98,0623	$2s 2p^4 {}^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}^o$	24,786
	98,0706	$2s 2p^4 {}^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{3/2}^o$	24,786
11	98,9265	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d {}^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}^o$	24,676
	98,9335	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d {}^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{3/2}^o$	24,676
	98,9350	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d {}^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{3/2}^o$	24,676
	99,0773	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d {}^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}^o$	24,656
	99,0829	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d {}^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}^o$	24,656
	99,0858	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d {}^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{3/2}^o$	24,656
	99,0914	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d {}^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}^o$	24,656
12	100,0145	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 4s {}^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}^o$	24,539
	100,0145	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 4s {}^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}^o$	24,539
	100,0232	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 4s {}^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{3/2}^o$	24,539
	100,0232	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 4s {}^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 {}^2D_{3/2}^o$	24,539

13	106,7614	$2s^2 2p^2(^3P)5d \ ^2F_{7/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	23,756
	106,8512	$2s^2 2p^2(^3P)5d \ ^2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	23,746
	106,8612	$2s^2 2p^2(^3P)5d \ ^2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	23,756
14	108,2706	$2s2p^4 \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	24,786
15	109,0191	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2S_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$	24,707
	109,0195	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2S_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	24,707
16	109,3227	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$	24,676
	109,3232	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	24,676
	109,3246	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$	24,676
	109,3251	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	24,676
	109,5088	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$	24,656
	109,5161	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	24,656
	109,7237	$2s^2 2p^2(^3P)4d \ ^2F_{7/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	23,442
	109,8155	$2s^2 2p^2(^3P)4d \ ^2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	23,433
	109,8260	$2s^2 2p^2(^3P)4d \ ^2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	23,433
	110,0360	$2s^2 2p^2(^3P)5s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	23,410
	110,0465	$2s^2 2p^2(^3P)5s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	23,410
	110,1291	$2s^2 2p^2(^3P)5s \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	23,402
	17	110,6549	$2s^2 2p^2(^1D)4s \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$
110,6553		$2s^2 2p^2(^1D)4s \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	24,539
110,6553		$2s^2 2p^2(^1D)4s \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	24,539
18	113,4165	$2s2p^4 \ ^4P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	20,691
	113,4415	$2s2p^4 \ ^4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	20,688
	113,4980	$2s2p^4 \ ^4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	20,683
19	116,3884	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	22,795
	116,4002	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	22,795
	116,4206	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	22,792
	116,4325	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	22,792
20	116,7448	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2F_{7/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	22,762
	116,8334	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	22,756
	116,8417	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	22,754
	116,8536	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	22,754
21	117,0674	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	22,734
	117,1084	$2s^2 2p^2(^3P)3d \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	22,730

	117,1203	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{3/2}^o$	22,730
22	117,6510	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{5/2}^o$	22,681
	117,6630	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{3/2}^o$	22,681
	117,7695	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s \ 2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{3/2}^o$	22,671
23	118,8969	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,762
	118,9228	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	23,760
	118,9234	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,760
	119,0921	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	23,745
	119,0926	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,745
	119,1013	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	23,745
	119,1019	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,745
24	119,9550	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s \ 4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 4S_{3/2}^o$	20,095
	120,0223	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s \ 4P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 4S_{3/2}^o$	20,089
	120,0710	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s \ 4P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 4S_{3/2}^o$	20,085
25	122,5026	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d \ 2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,456
	122,5368	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	23,453
	122,5374	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,453
26	122,8407	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d \ 2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	23,428
	122,8413	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d \ 2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,428
	122,8785	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	23,425
	122,8791	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	23,425
27	124,3171	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3s \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{5/2}^o$	22,116
	124,3179	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3s \ 2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{5/2}^o$	22,116
	124,3306	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3s \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{3/2}^o$	22,116
	124,3313	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3s \ 2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2D_{3/2}^o$	22,116
28	131,0540	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	22,795
	131,0943	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	22,792
	131,0950	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	22,792
29	131,6035	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 4P_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	22,756
	131,6291	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2F_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	22,754
30	131,8998	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	22,734
	131,9005	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	22,734
	131,9669	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{1/2}^o$	22,730
	131,9676	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d \ 2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ 2P_{3/2}^o$	22,730

31	132,6564	$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$	22,681
	132,6571	$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	22,681
	132,7917	$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$	22,671
	132,7924	$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^2P_{1/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	22,671
32	141,1931	$2s^2 2p^2(^1D)3s \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$	22,116
	141,1939	$2s^2 2p^2(^1D)3s \ ^2D_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	22,116
	141,1948	$2s^2 2p^2(^1D)3s \ ^2D_{5/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$	22,116
33	149,2625	$2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$	20,449
	149,2820	$2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$	20,449
	149,4675	$2s^2 2p^2(^3P)3s \ ^2P_{3/2}$	$\rightarrow$	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{1/2}^o$	20,439

## 9.2 Anhang B - Zweidimensionale Fluoreszenzspektren

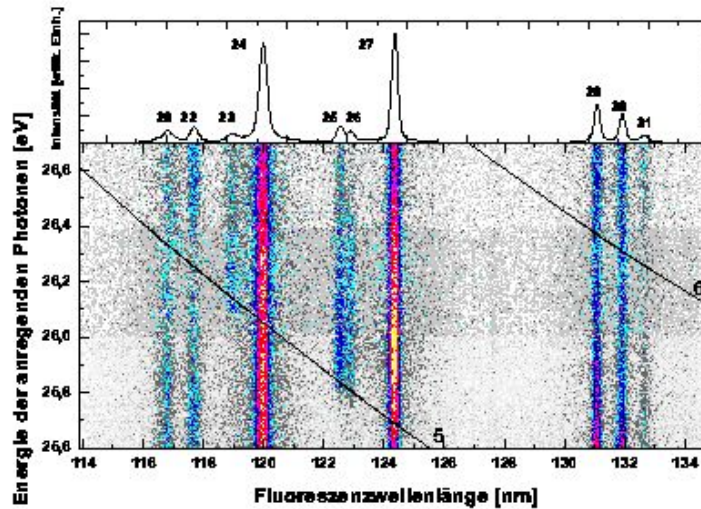
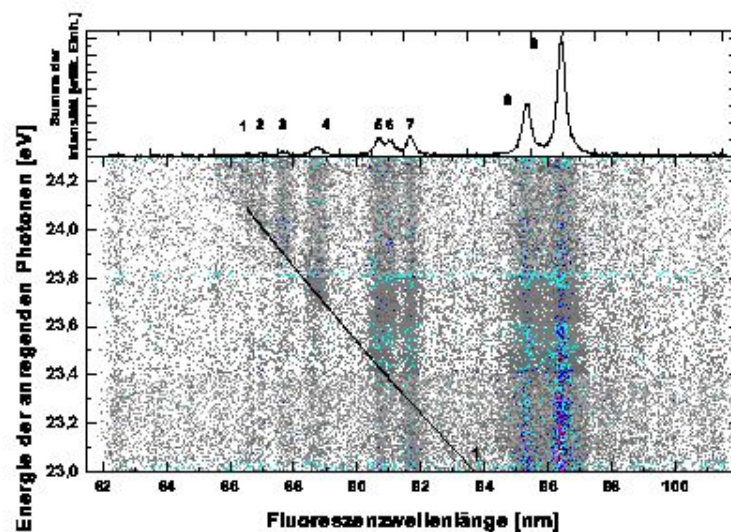
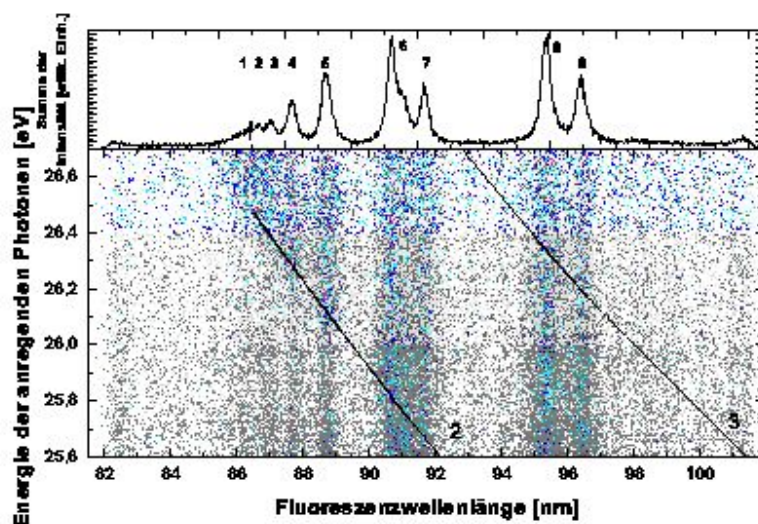


Abb. 9.1: a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV, normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach [Kel 87].

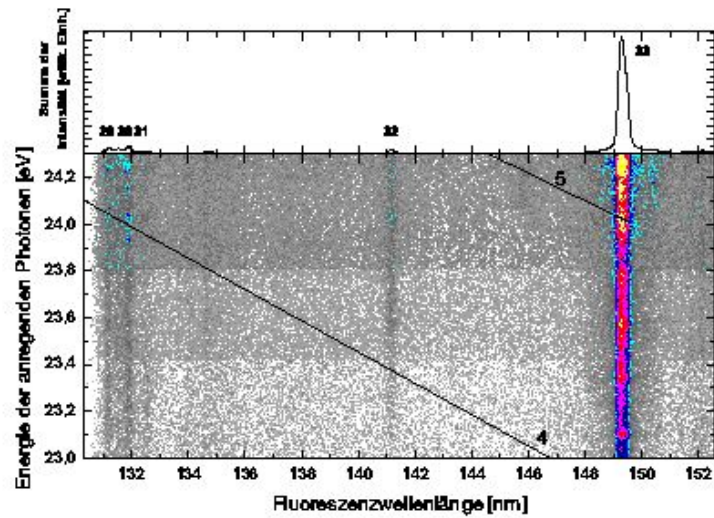


(a)

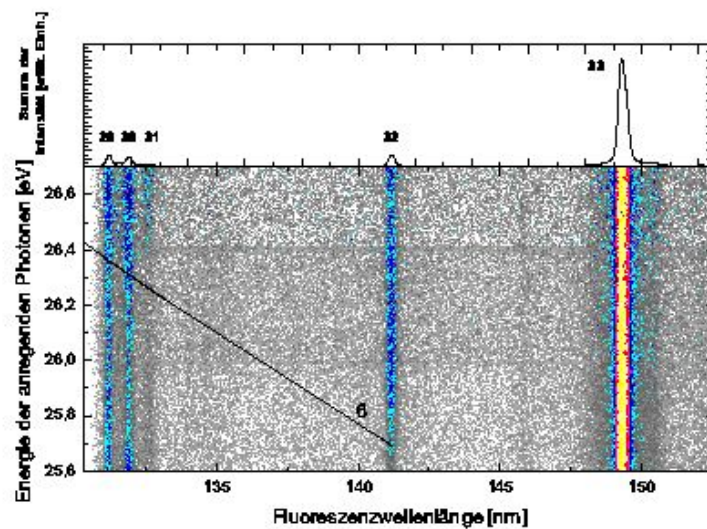


(b)

**Abb. 9.2:** a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 23,0 eV und 24,3 eV (a), bzw. 25,6 eV und 26,7 eV (b), normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach [Kel 87].



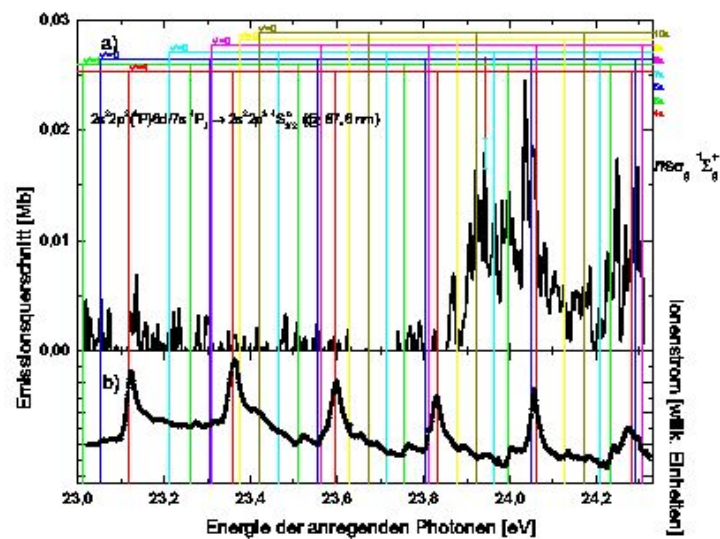
(a)



(b)

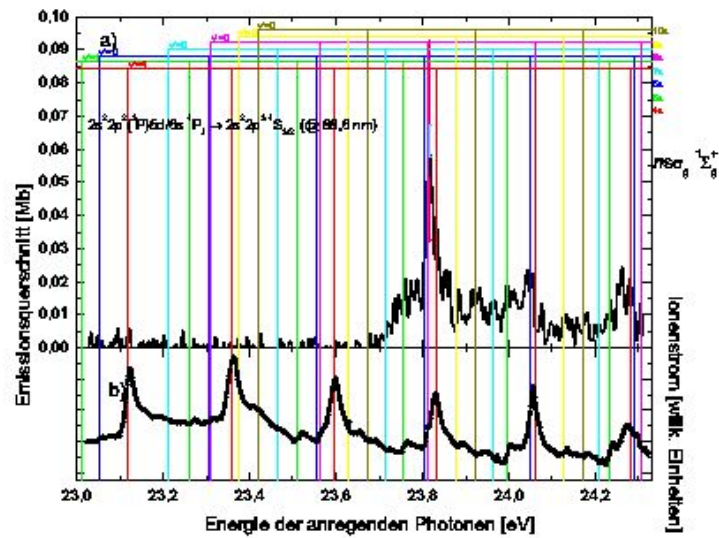
**Abb. 9.3:** a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV, bzw. 25,6 eV und 26,7 eV (b), normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach [Kel 87].

### 9.3 Anhang C - Absolute Emissionsquerschnitte

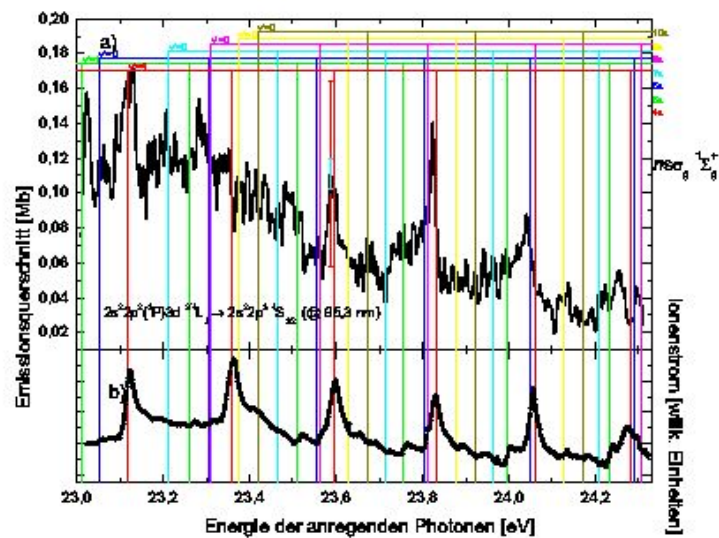


**Abb. 9.4:** a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 6d/7s \ 4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ 4S_{3/2}^o$  (Linie 3 aus Tab. 9.1 bei 87,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ 2\Sigma_u^+ (v)$ -Zustände.





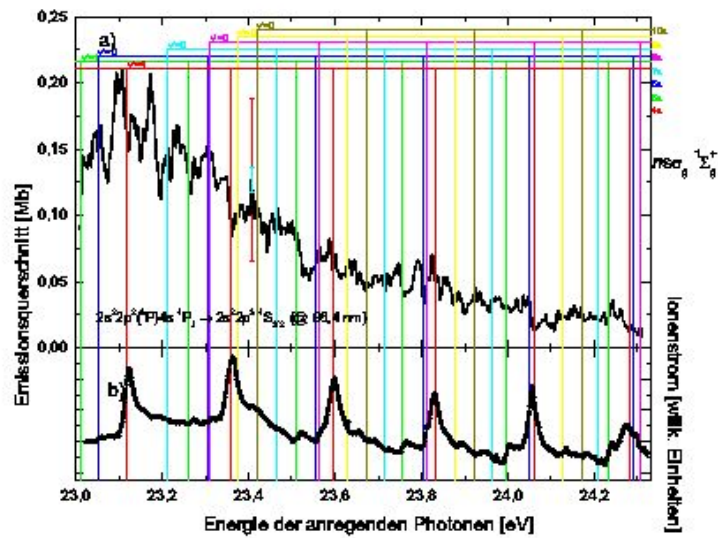
(a)



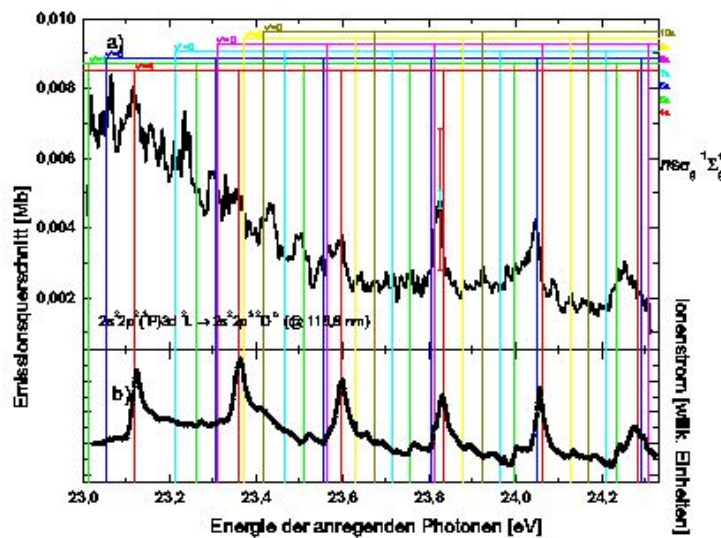
(b)

**Abb. 9.5:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d/6s {}^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$  (Linie 4 aus Tab. 9.1 bei 88,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

(b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^{4/2}L_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$  (Linie 8 aus Tab. 9.1 bei 95,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.



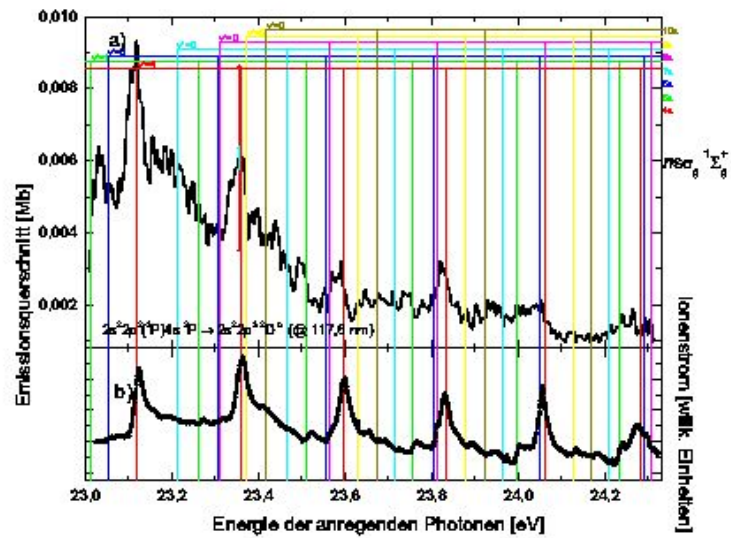
(a)



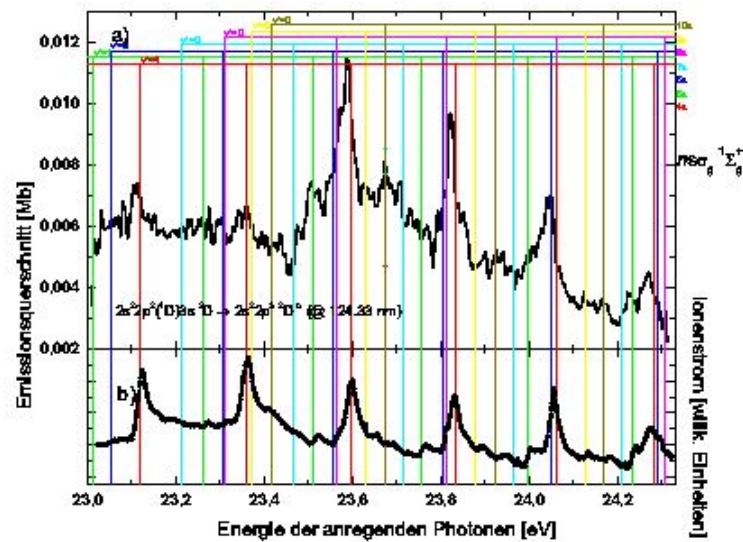
(b)

**Abb. 9.6:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s {}^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$  (Linie 9 aus Tab. 9.1 bei 96,4 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

(b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d {}^{4/2}L_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^2D_J^o$  (Linie 20 aus Tab. 9.1 bei 116,8 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

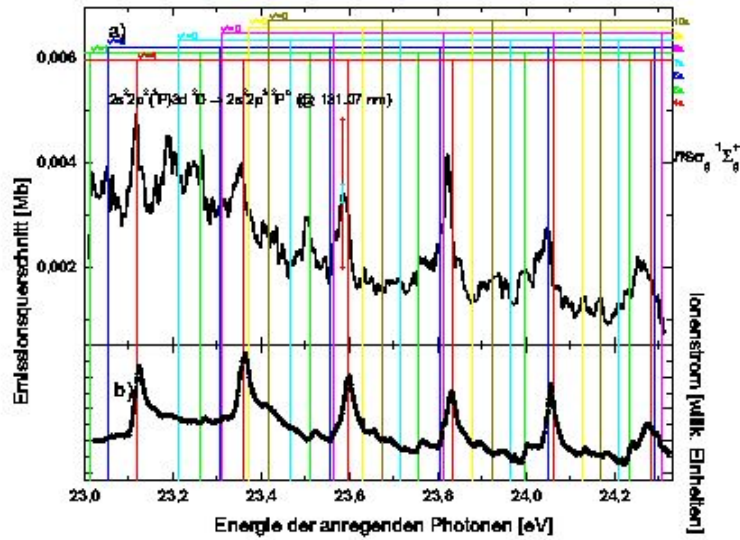


(a)

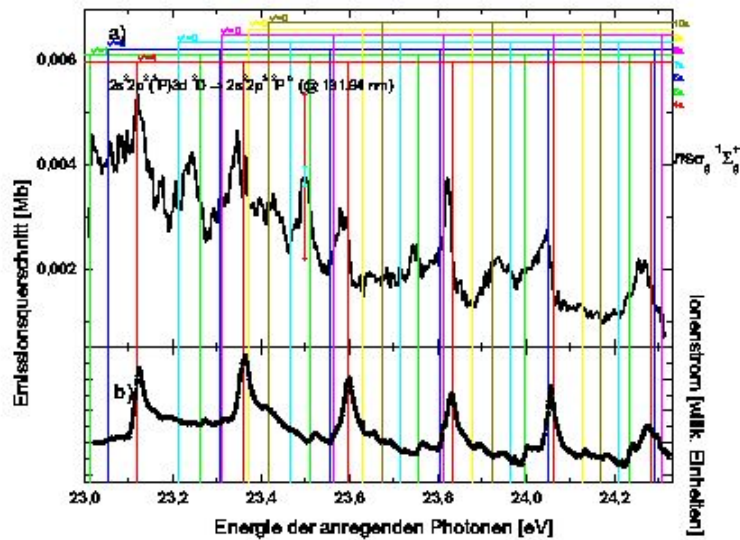


(b)

**Abb. 9.7:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s \ 2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ 2D_J^o$  (Linie 22 aus Tab. 9.1 bei 117,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ 2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^1D) 3s \ 2D_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ 2D_J^o$  (Linie 27 aus Tab. 9.1 bei 124,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ 2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

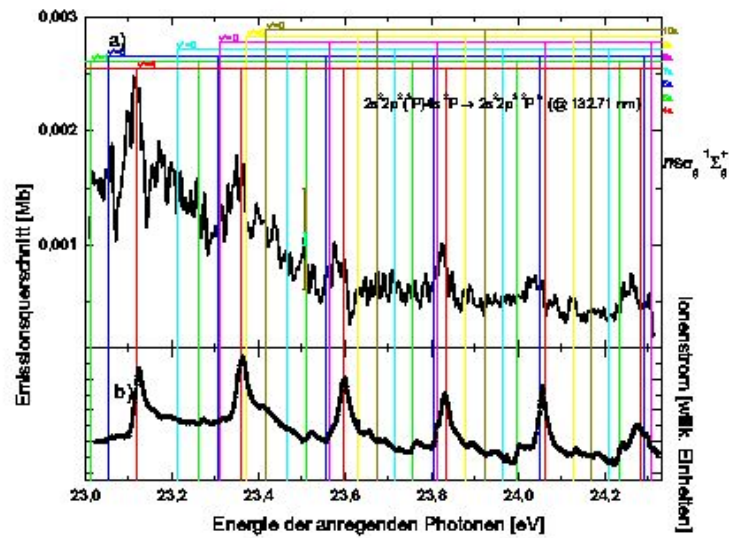


(a)

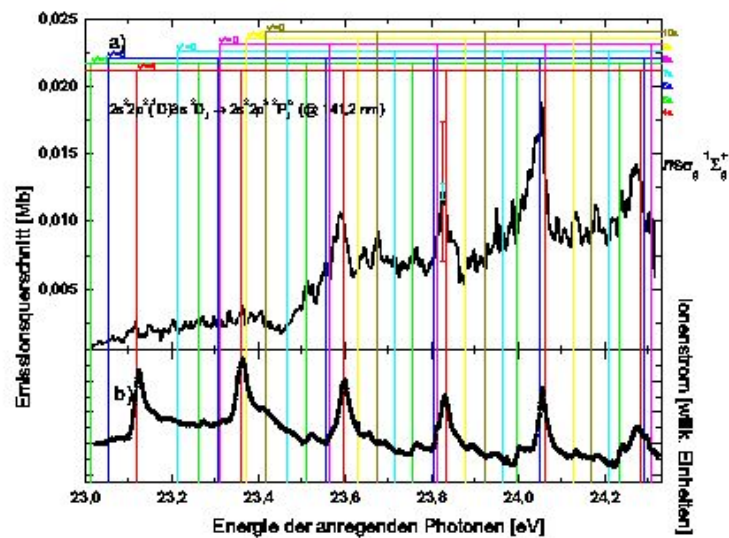


(b)

**Abb. 9.8:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2P^o_0$  (Linie 28 aus Tab. 9.1 bei 131,07 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2P^o_0$  (Linie 30 aus Tab. 9.1 bei 131,94 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.



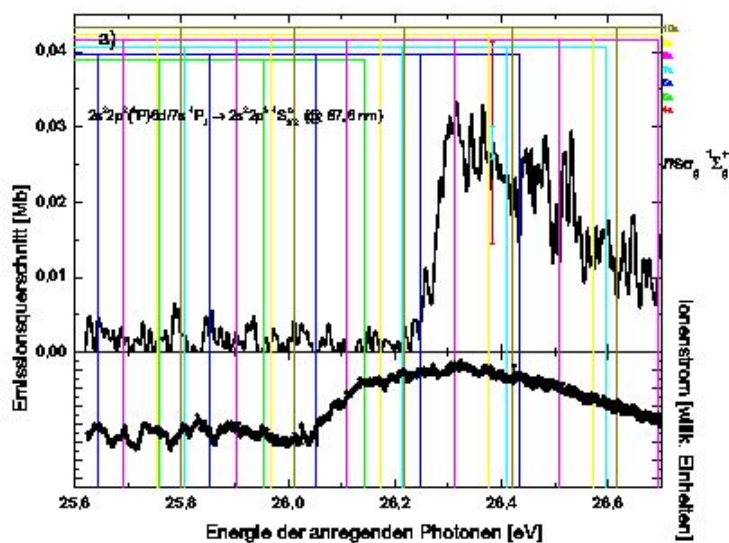
(a)



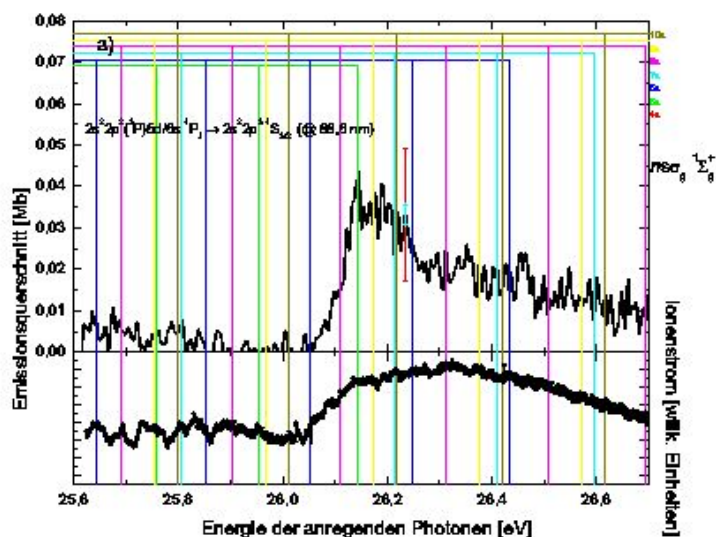
(b)

**Abb. 9.9:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4s\ ^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2P_J$  (Linie 31 aus Tab. 9.1 bei 132,71 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^1D)3s\ ^2D_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2P_J$  (Linie 32 aus Tab. 9.1 bei 141,20 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.



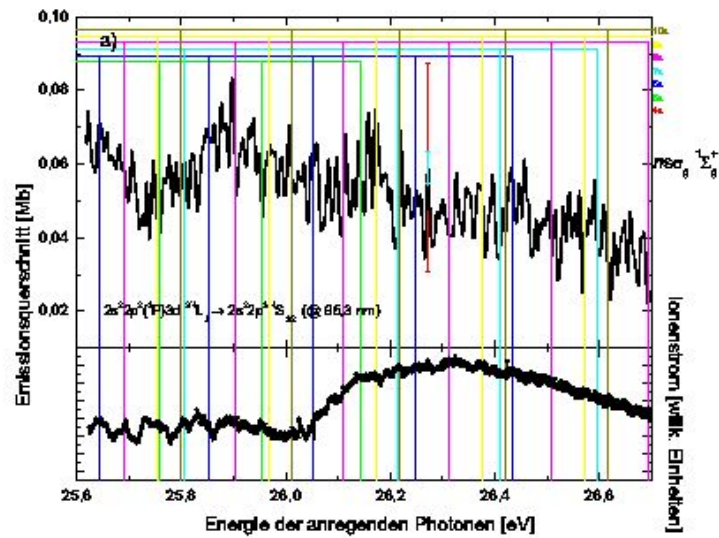


(a)

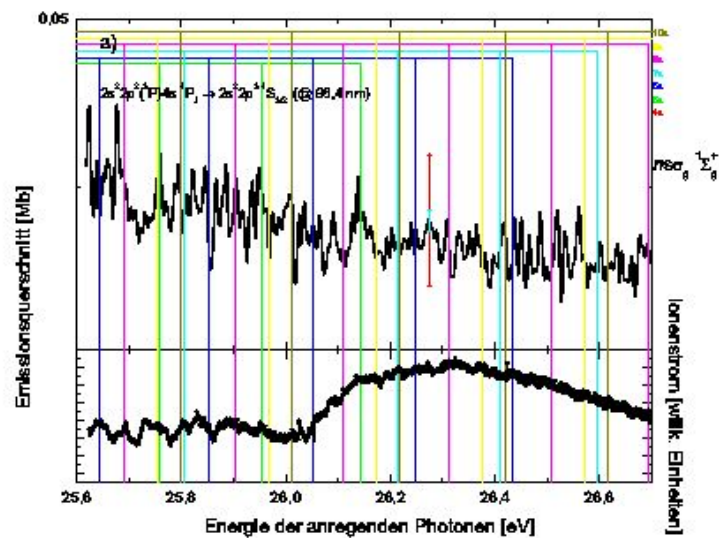


(b)

**Abb. 9.10:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 6d/7s {}^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$  (Linie 3 aus Tab. 9.1 bei 87,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d/6s {}^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}^o$  (Linie 4 aus Tab. 9.1 bei 88,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.



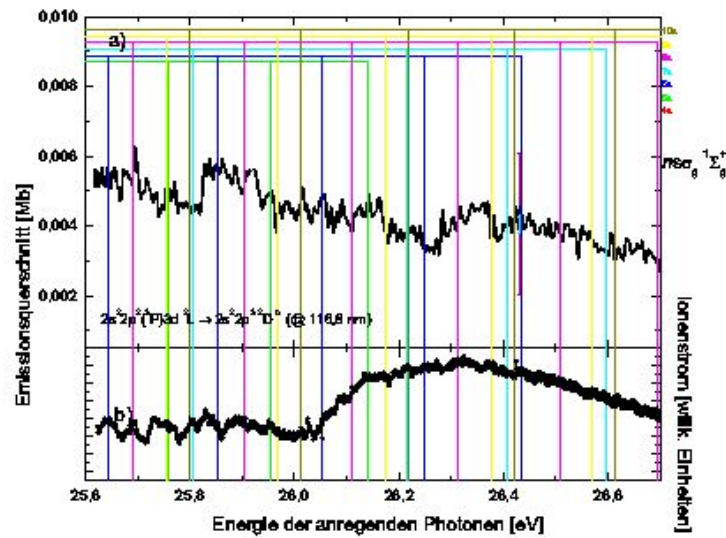
(a)



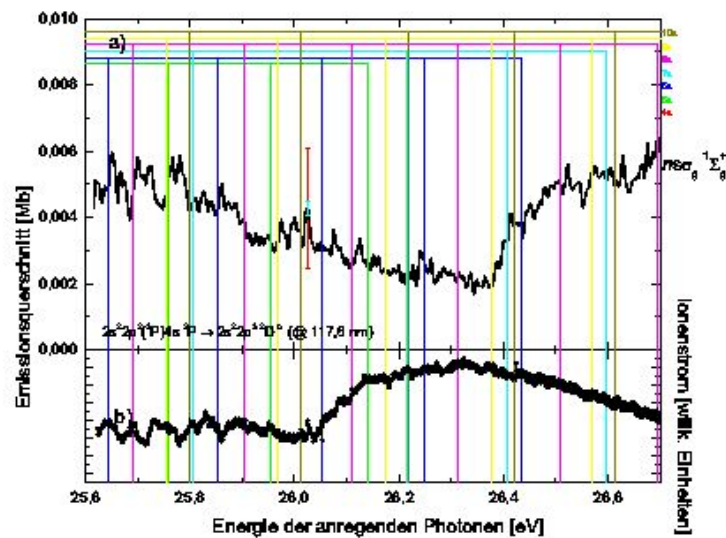
(b)

**Abb. 9.11:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d/6s {}^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}$  (Linie 4 aus Tab. 9.1 bei 88,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C {}^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

(b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s {}^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}$  (Linie 9 aus Tab. 9.1 bei 96,4 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C {}^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.



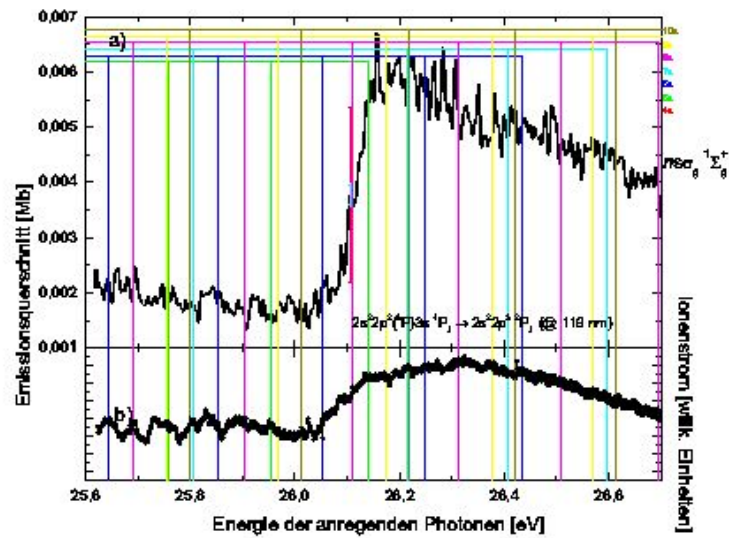
(a)



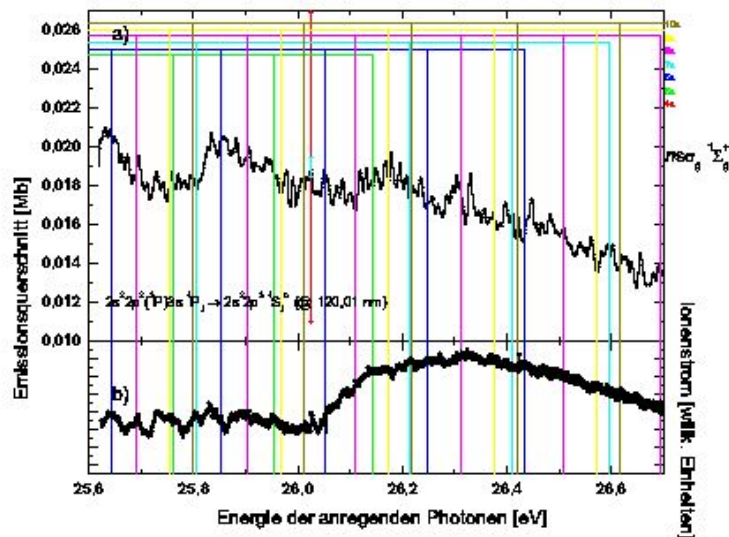
(b)

**Abb. 9.12:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s^2 {}^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^2D_J^o$  (Linie 21 aus Tab. 9.1 bei 117,1 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 4s^2 {}^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 {}^2D_J^o$  (Linie 22 aus Tab. 9.1 bei 117,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.



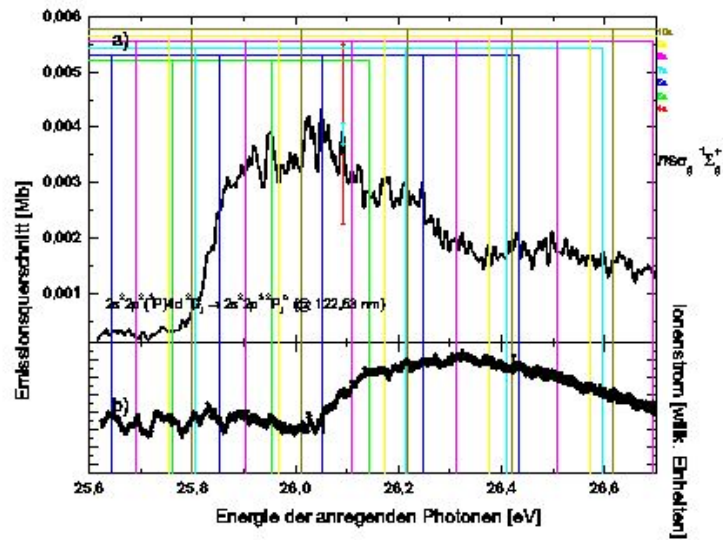


(a)

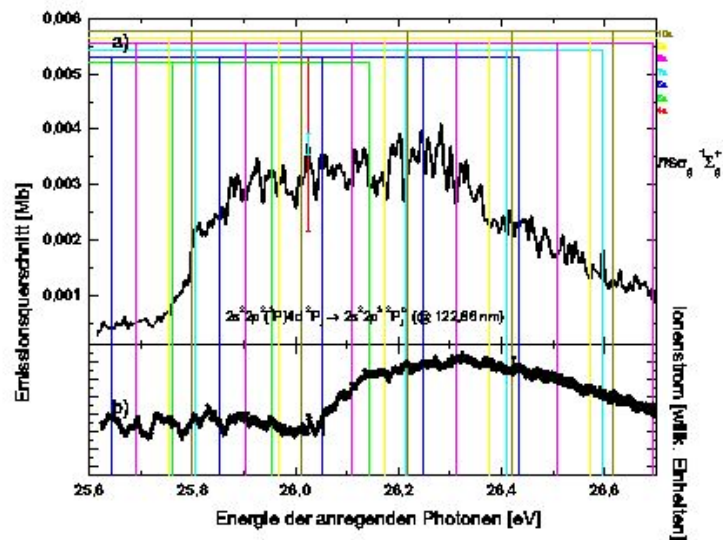


(b)

**Abb. 9.13:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 5d \ 2D_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ 2D_J^0$  (Linie 23 aus Tab. 9.1 bei 119 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ 2\Sigma_u^+ (v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s \ 4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ 4S_J^0$  (Linie 24 aus Tab. 9.1 bei 120,01 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ 2\Sigma_u^+ (v)$ -Zustände.

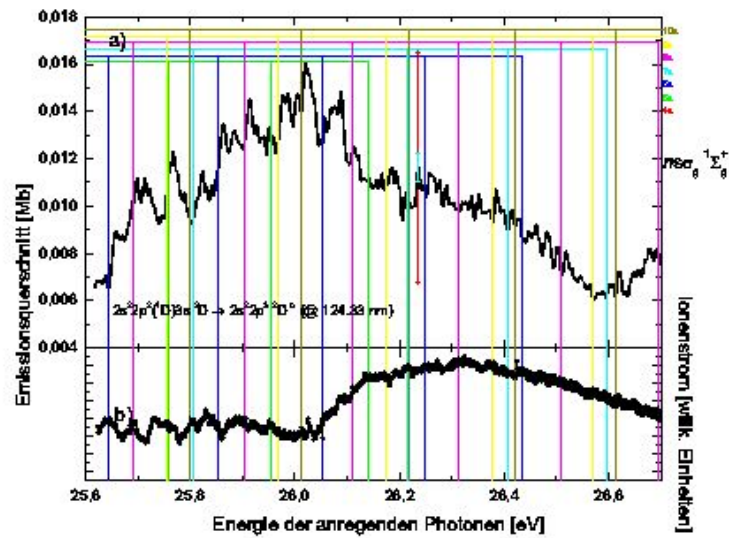


(a)

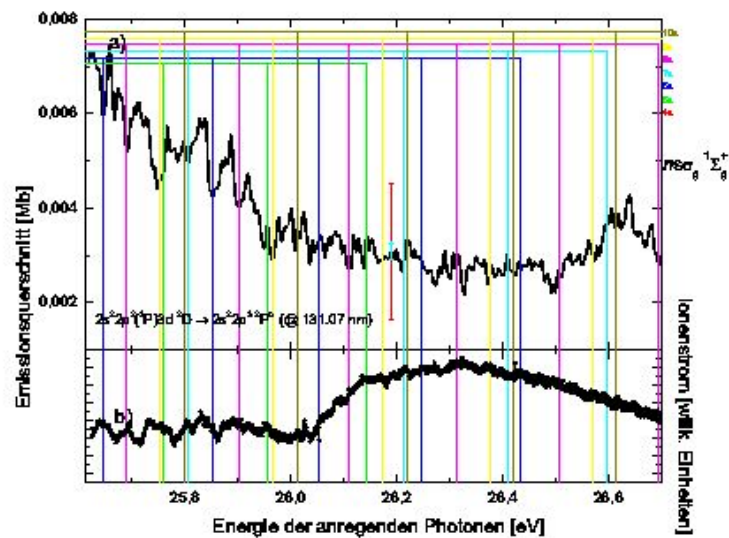


(b)

**Abb. 9.14:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4d^2 D_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^2P_J^o$  (Linie 25 aus Tab. 9.1 bei 122,5 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4d^2 P_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^2P_J^o$  (Linie 26 aus Tab. 9.1 bei 122,9 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

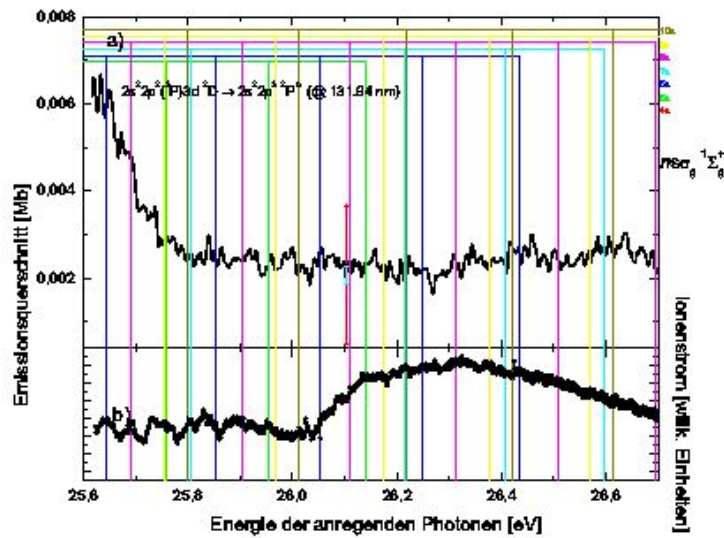


(a)

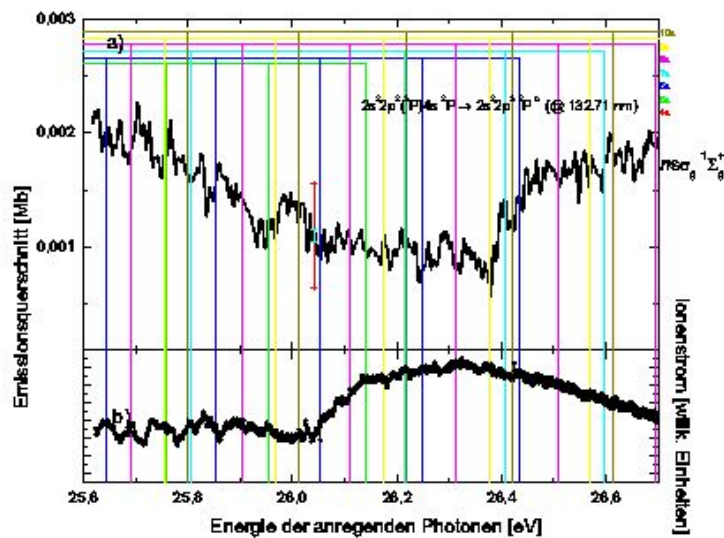


(b)

**Abb. 9.15:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^1D)3s^2 D_J \rightarrow 2s^2 2p^3^2 D_J^o$  (Linie 27 aus Tab. 9.1 bei 124,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)3d^2 D_J \rightarrow 2s^2 2p^3^2 P_J^o$  (Linie 28 aus Tab. 9.1 bei 131,07 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

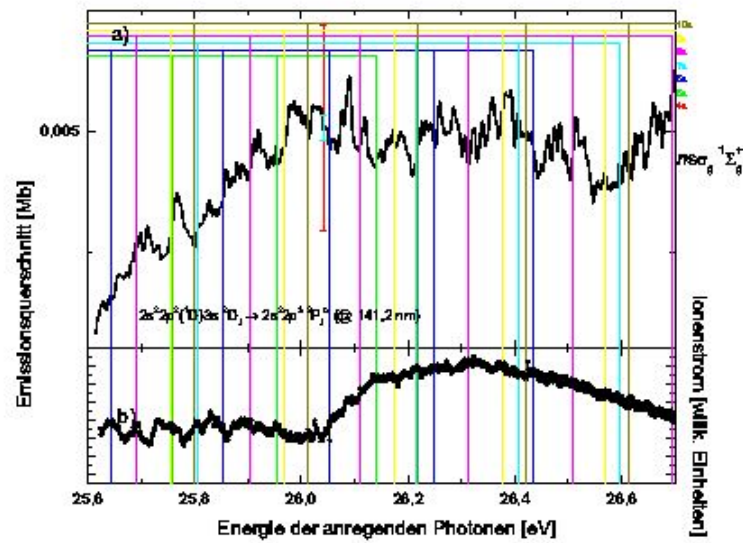


(a)

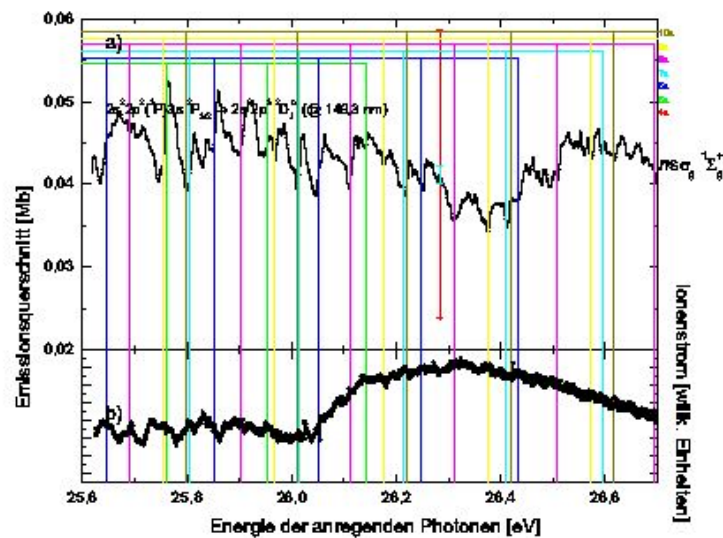


(b)

**Abb. 9.16:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)3d^2\ ^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 30 aus Tab. 9.1 bei 131,94 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4s^2\ ^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 31 aus Tab. 9.1 bei 132,71 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.



(a)



(b)

**Abb. 9.17:** (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^1D) 3s \ ^2D_J \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^2P_J^o$  (Linie 32 aus Tab. 9.1 bei 141,20 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P) 3s \ ^2P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 \ ^2D_J^o$  (Linie 33 aus Tab. 9.1 bei 149,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ \ C \ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.

## Anhang D - Publikationen in Zeitschriften

- 1 A. Ehresmann, S. Klumpp, L. Werner, H. Schmoranzer, S. Kammer, S. Mickat, K.-H. Schartner, I. D. Petrov, Ph.V. Demekhin, V. L. Sukhorukov  
Observation and identification of doubly excited KrI  $4s^24p^4 5snl$  Rydberg series  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, L251-7 (2004)
- 2 M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann, H. Schmoranzer  
Photodissociation of doubly excited states of  $H_2$  into  $H(2s)$  and  $H(2p)$  fragments  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 2677-2684 (2004)
- 3 A. Ehresmann, L. Werner, S. Klumpp, H. Schmoranzer, Ph.V. Demekhin, B.M. Lagutin, V.L. Sukhorukov, S. Mickat, S. Kammer, B. Zimmermann, K.-H. Schartner  
De-excitation dynamics of Rydberg states in  $O_2$ : II. Vibrational and rotational structure of  $2\sigma_u^{-1} (c^4\Sigma_u^-)(ns/nd)\sigma_g {}^3\Sigma_u^-(v = 0, 1)$  states  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 4406-22 (2004)
- 4 I. D. Petrov, Ph. V. Demekhin, B. M. Lagutin, V. L. Sukhorukov, S. Kammer, S. Mickat, K.-H. Schartner, A. Ehresmann, S. Klumpp, L. Werner, H. Schmoranzer  
Strongly perturbed Rydberg series originating from KrII  $4p^45s$  ionic states  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena **144-147**, 35-8 (2005)
- 5 S. Mickat, K.-H. Schartner, S. Kammer, R. Schill, L. Werner, S. Klumpp, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, V. L. Sukhorukov  
Absolute cross sections and branching ratios for radiative decay of doubly excited helium determined by photon induced fluorescence spectroscopy  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, 2613-28 (2005)
- 6 K.-H. Schartner, R. H. Schill, D. Hasselkamp, S. Mickat, S. Kammer, L. Werner, S. Klumpp, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, B. M. Lagutin, V. L. Sukhorukov  
Partial wave analysis of interfering Kr  $3d^95p$  resonant Raman Auger transitions based on measurements of alignment and orientation parameters within the natural line width

- J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, 4155-70 (2005)
- 7\* A. Ehresmann, L. Werner, S. Klumpp, S. Lucht, H. Schmoranzer, S. Mickat, R. Schill, K.-H. Schartner, Ph.V. Demekhin, M.P. Lemeshko, V.L. Sukhorukov  
Studying the  $N_2^+$  ( $C\ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^2\Sigma_g^+$ ) fluorescence excited via the  $1s^{-1}\pi^*$  resonance  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, 283-304 (2006)
- 8\* A. Ehresmann, L. Werner, S. Klumpp, H. Schmoranzer, S. Mickat, R. Schill, K.-H. Schartner, Ph.V. Demekhin, M.P. Lemeshko, V.L. Sukhorukov  
Predissociation of the  $N_2^+$  ( $C\ ^2\Sigma_u^+$ ) state observed via  $C\ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^2\Sigma_g^+$  fluorescence after resonant  $1s^{-1}\pi^*$  excitation of  $N_2$  molecule  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, L119-126 (2006)
- 9 S. Kammer, K.-H. Schartner, S. Mickat, R. H. Schill, A. Ehresmann, S. Klumpp, L. Werner, H. Schmoranzer, I. D. Petrov, Ph. V. Demekhin and V. L. Sukhorukov  
Cross sections for photoabsorption and  $3p^4 4s, 3d$  satellite production at energies of the doubly excited  $Ar\ 3p^4(^3P)4s\ ^2P_{3/2,1/2}\ np$  resonances  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, 2757-2771 (2006)
- 10 M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann, H. Schmoranzer  
Observation of the oscillating absorption spectrum of a double-well state: the  $B''\bar{B}\ ^1\Sigma_u^+$  state of  $H_2$   
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, F19-F26 (2007)
- 11 V. L. Sukhorukov, I. D. Petrov, Ph. V. Demekhin, H. Schmoranzer, S. Mickat, S. Kammer, K.-H. Schartner, S. Klumpp, L. Werner and A. Ehresmann  
Interaction between doubly-excited  $4p^4 n l n' l'$  resonances in KrI  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 1295-1307 (2007)
- 12 K.-H. Schartner, R. Schill, D. Hasselkamp, S. Mickat, S. Kammer, L. Werner, S. Klumpp, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, B. M. Lagutin and V. L. Sukhorukov  
Interference between resonant Raman Auger decay and direct excitation manifested in orientation and alignment of  $KrII\ 4p^4(^1D)5p\ ^2P_{3/2}$  ions  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 1443-1450 (2007)

- 13 M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann, H. Schmoranzer  
Cross sections for the ionization continuum of  $H_2$  in the 15.3-17.2 eV energy range  
J. Chem. Phys. **126**, 094306 (2007)
- 14 M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann, H. Schmoranzer  
Study of the  $B^{\prime\prime}\bar{B}^1\Sigma_u^+$  state of  $H_2$ : transition probabilities from the ground state,  
dissociative widths, and Fano parameters  
J Chem Phys. **126**(14):144303 (2007)
- 15 Ph.V. Demekhin, D. V. Omel'yaneko, B. M. Lagutin, V.L. Sukhorukov, L. Werner,  
A. Ehresmann, K.-H. Schartner, H. Schmoranzer  
Predissociation of the  $2\sigma_u^{-1} (c^4\Sigma_u^-), v$  states of the oxygen molecular ion  
Russian Journal of Physical Chemistry B **1**(3), 213 (2007)
- 16\* Ph.V. Demekhin, V.L. Sukhorukov, L. Werner, A. Ehresmann, K.-H. Schartner,  
H. Schmoranzer  
Investigation of  $N_2^+ (C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  fluorescence excited through Auger decay  
of the  $1s^{-1}\pi^*$  resonance  
Optics and Spectroscopy: **102**(3), 330 (2007)
- 17 Ph.V. Demekhin, D. V. Omel'yaneko, B. M. Lagutin, V.L. Sukhorukov, L. Werner,  
A. Ehresmann, K.-H. Schartner, H. Schmoranzer  
Investigation of Photoionization and Photodissociation of an oxygen molecule  
by the method of coupled differential equations  
Optics and Spectroscopy: **102**(3) 318 (2007)

\* mit direktem Bezug zur Arbeit.



## Anhang E - Lebenslauf

Name: Werner Lutz  
 Geburtsdatum: 13. März 1974  
 Geburtsort: Grünstadt  
 Familienstand: ledig  
 Staatsangehörigkeit: deutsch

---

1980 – 1984	Grundschule Eisenberg
1984 – 1993	Staatliches Nordpfalzgymnasium Kircheimbolanden
16. Juni 1993	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
1993 – 1994	Zivildienst Deutsches Rotes Kreuz, Kircheimbolanden Ausbildung zum Rettungssanitäter
1994 – 1996	Universität Kaiserslautern Studium der Technoinformatik
1996 – 2003	Universität Kaiserslautern Studium der Physik Vertiefungsrichtung Technische Physik mit den Nebenfächern Medizinische Physik und Informatik
30. September 1998	Vordiplom
1999 – 2000	Auslandsstudium University of Salford, England
28. Februar 2003	Abschluß als Diplom-Physiker
01. Juni 2003 – 31. März 2005	Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Schmoranzer an der TU Kaiserslautern
seit 01. April 2005 – 30. September 2007	Weiterführung der Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Ehresmann an der Universität Kassel

## Anhang F - Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen, denen ich danken möchte.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Ehresmann für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit. Die konstruktiven Diskussionen, die Förderung und die Unterstützung während der Promotion haben zum Erfolg dieser Arbeit wesentlich beigetragen.

Herrn Prof. Dr. T. Baumert danke ich für seine Bereitschaft als Zweitgutachter an diesem Promotionsverfahren mitzuwirken.

Herrn Prof. Dr. H. Schmoranzler möchte ich meinen Dank aussprechen, da die Promotion in seiner Arbeitsgruppe in Kaiserslautern begonnen wurde und seine Unterstützung während dieser Zeit und auch nach dem Umzug nach Kassel von unschätzbarem Wert war.

Einen großen Beitrag durch seine Ratschläge, Aufmunterungen, Korrekturen dieser Arbeit und vor allem seine Freundschaft hatte Herr Dr. D. Engel. Für diese Unterstützung die vieles erleichtert hat und vieles mehr möchte ich ihm danken.

Für die gute und lange Zusammenarbeit möchte ich mich bei meinem Kollegen Herrn S. Klumpp bedanken. Die vielen gemeinsamen Messzeiten wurden nicht nur die gute Zusammenarbeit, sondern auch durch so manche angenehme Stunde erleichtert. Vor allem die gemeinsame Kaffeesucht während der Aufenthalte bei BESSY hat zu vielen konstruktiven Gesprächen geführt.

Ebenso möchte ich meinem Kollegen Herrn W. Kielich danken, der seit seinem Beitritt in die AG nicht nur die wissenschaftliche Seite bereichert hat. Durch die sportlichen Wettstreite während der Messzeiten, den gemeinsamen außeruniversitären Aktivitäten und seiner Unterstützung während des Schreibens dieser Arbeit wurde vieles wieder einfacher.

Bei meiner Kollegin T. Weis möchte ich mich für schöne Zeit die wir gemeinsam im Büro nebeneinander verbrachten bedanken. Die vielen entspannenden Gespräche haben dafür gesorgt, dass mit neuer Energie so manches Problem erneut angegangen werden konnte.

Bei Herrn S. Lucht möchte ich mich während der gemeinsamen Zeit in der AG Schmoranzler und den gemeinsamen Messzeiten während dieser Zeit bedanken.

For the extraordinary collaboration and the friendship resulting from this cooperation I would like to thank our russian colleagues Prof. Dr. V. L. Sukhorukov, Prof.

Dr. B. M. Lagutin, Prof. Dr. I. D. Petrov and Prof. Dr. Ph. V. Demekhin. I would like to thank them all for their hospitality I received during my stay in Rostov on Don. Especially Prof. Dr. V. L. Sukhorukov and Prof. Dr. Ph. V. Demekhin be thanked for their help during this work.

Bei der kooperierenden Gruppe unter der Leitung von Prof. Dr. K.-H. Schartner, möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit während der gemeinsamen Messzeiten bedanken. Bei Herrn Prof. Dr. K.-H. Schartner möchte ich mich für viele wertvolle Diskussionen während dieser Messzeiten bedanken. Für die gemeinsamen Stunden während der Messzeiten und auch so manche gemütliche abendliche Stunde während der Messzeiten möchte ich mich bei den Herren Dr. S. Mickat, Dr. S. Kammer, Dr. R.-H. Schill bedanken.

For the great collaboration I would like to thank Prof. Dr. M. Glass-Maujean. Her experience with synchrotron radiation experiments and the discussion inside and outside of BESSY were fruitful and enjoyable during our stay in Berlin.

Für das außergewöhnlich gute Arbeitsklima bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der AG Ehresmann und auch bei allen ehemaligen Kollegen aus der AG Schmoranzner.

Den Mitarbeitern von BESSY, insbesondere Herrn Dr. G. Reichardt, Herrn Dr. R. Follath und Herrn Dr. O. Schwarzkopf, danke ich besonders. Ihre Unterstützung während den Messzeiten hat vieles vereinfacht.

Bei allen Freunden möchte ich mich für Ihre seelische und moralische Unterstützung danken.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die Unterstützung und Förderung während all dieser Jahre bedanken. Meine Eltern Hans und Ruth Werner, meine Schwester Christiane, mein Schwager Torsten und mein Neffe Torben Neu waren immer für mich da. Meiner Freundin Kathrin danke ich einfach für alles.

## Anhang G - Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Kassel, den

(Lutz Werner)



# Literaturverzeichnis

- [Amu 90] M. Y. Amusia:  
Atomic Photoeffect, Plenum Press, New York (1990).
- [Bes 95] EMP Handbuch  
<http://www.bessy.de> (1995).
- [Bes 07] Bessy Homepage  
<http://www.bessy.de> (2007).
- [BLK 92] P. Baltzer, M. Larsson, L. Karlsson, B. Wannberg, M. Carlsson Göthe,  
Phys. Rev. A **46**, 5545 (1992).
- [BWK 92] P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, M. Carlsson Göthe, M. Larsson,  
Phys. Rev. A **45**, 4347 (1992).
- [CAC 89] A. Cesar, H. Ågren, V. Carravetta,  
Phys. Rev. A **40**(1), 187-206 (1989).
- [Car 59] P. K. Carroll,  
Can. J. Phys. **37**, 880-9 (1959).
- [Cle 86] D. D. Cleary,  
J. Geophys. Res. **91**, 11337 (1986).
- [CMS 89] C. T. Chen, Y. Ma, F. Sette,  
Phys. Rev. A **40**, 6737-6740 (1989).
- [Cod 66] K. Codling,  
Astrophys. J. **143**, 552 (1966).
- [Cru 71] P. J. Crutzen,  
J. Geophys. Res. **76**, 7311 (1971).

- [Dem 03] W. Demtröder:  
Molekülphysik, Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, München (2003).
- [Dem 06] Ph. V. Demekhin,  
private Mitteilung (2006).
- [Dem 07] Ph. V. Demekhin,  
private Mitteilung (2007).
- [Dou 52] A. E. Douglas,  
Can. J. Phys. **30**, 302–313 (1952).
- [Ehr 94] A. Ehresmann,  
Dissertation, Universität Kaiserslautern (1994).
- [EKR 99] P. Eрман, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne, J. Rius i Riu, M. Stan-  
kiewicz, K. Yoshiki Franzén,  
Phys. Rev. A **60**, 426 (1999).
- [EKW 04] A. Ehresmann, S. Klumpp, L. Werner, H. Schmoranzler, S. Kammer, S.  
Mickat, K.-H. Schartner, I. D. Petrov, Ph.V. Demekhin, V. L. Sukhoru-  
kov,  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys: **37**, L251-7 (2004).
- [EMU 96] A. Ehresmann, S. Machida, M. Ukai, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kou-  
chio, Y. Hatano, K. Ito, T. Hayaishi,  
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **29**, 3629 (1996).
- [EMU 97] A. Ehresmann, S. Machida, M. Ukai, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kou-  
chio, Y. Hatano, K. Ito, T. Hayaishi,  
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **30**, 1907 (1997).
- [EPL 87] W. Eberhardt, E. W. Plummer, I. W. Lyo, R. Carr, W. K. Ford,  
Phys. Rev. Lett. **58**, 207–210 (1987).
- [ESF 83] W. Eberhardt, J. Stohr, J. Feldhaus, E. W. Plummer, F. Sette,  
Phys. Rev. Lett. **51**, 2370–2373 (1983).
- [ESN 98] M. Evans, S. Stimson, C. Y. Ng, C-W Hsu,  
J. Chem. Phys. **109**, 1285 (1998).

- [EWK 04] A. Ehresmann, L. Werner, S. Klumpp, H. Schmoranzer, Ph. V. Demekhin, B. M. Lagutin, V. L. Sukhorukov V L, S. Mickat, S. Kammer, B. Zimmermann, K. H. Schartner,  
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **37**, 4406-22 (2004).
- [EWK 06a] A. Ehresmann, L. Werner, S. Klumpp, S. Lucht, H. Schmoranzer, S. Mickat, R. Schill, K. H. Schartner, P. V. Demekhin, M.P. Lemesko, V. L. Sukhorukov V L,  
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **39**, 283-304 (2006).
- [EWK 06b] A. Ehresmann, L. Werner, S. Klumpp, P. V. Demekhin, M.P. Lemesko, V. L. Sukhorukov V L, K. H. Schartner, H. Schmoranzer,  
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **39**, L119-L126 (2006).
- [Fin 95] R. Fink,  
J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **76**, 295-300 (1995).
- [FS 97] R. Follath, F. Senf,  
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **390**, 388 (1997).
- [FSG 98] R. Follath, F. Senf, W. Gudat,  
J. Synchrotron Rad. **5**, 769 (1998).
- [GA 96] F. Gel'mukhanov und H. Ågren,  
Phys. Rev. A **54**(5), 3960-3970 (1996).
- [GMK 77] F. K. Gel'Mukhanov, L. N. Mazalov, A. V. Kondratenko,  
Chem. Phys. Lett. **46**, 133-137 (1977).
- [GRH 75] T. R. Govers T R, C. A. van de Runstraat, F. J. de Heer,  
Chem. Phys. **9**, 285 (1975).
- [GTM 98] Z. W. Gortel, R. Teshima, D. Menzel,  
Phys. Rev. A **58**, 1225-1246 (1998).
- [Hat 99] Y. Hatano,  
Phys. Rep. **313**, 109 (1999).
- [HB 80] A. P. Hitchcock und C. E. Brion,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **18**, 1-21 (1980).



- [HC 71] F. J. de Heer und J. D. Carrière,  
J. Chem. Phys. **55**, 3829 (1971).
- [HCS 97] J. Hollandt, W. Curdt, U. Schühle, K. Wilhelm,  
Phys. Bl. **53**, 1101 (1997).
- [Her 50] G. Herzberg:  
Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules, sec. Edition, Van Nostrand Reinhold Comp., Cincinnati, Toronto, New York, Melbourne, London (1950).
- [HH 79] K. P. Huber und G. Herzberg:  
Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Comp., New York, Cincinnati, London, Atlanta, Toronto, Dallas, Melbourne, San Francisco (1979).
- [HM 71] R. F. Holland und W. B. Maier II,  
J. Chem. Phys. **55**, 1299-314 (1971).
- [HSM 93] D. M. P. Holland, D. A. Shaw, S. M. McSweeney, M. A. MacDonald, A. Hopkirk, M. A. Hayes,  
Chem. Phys. **173**, 315 (1993).
- [HW 98] H. Haken, H. C. Wolf:  
Molekülphysik und Quantenchemie Springer, Stuttgart (1998).
- [ITT 91] ITT Defense Technology Corporation,  
Microchannel Plate Photomultiplier Tube Test Report (1991).
- [Jac 99] J. D. Jackson:  
Classical Electrodynamics, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (1999).
- [Jan 93] W. Jans,  
Dissertation, Technische Universität Berlin (1993).
- [JMK 97] W. Jans, B. Möbus, M. Kühne, G. Ulm,  
Phys. Rev. A **55** 3, 1890-1898 (1997).
- [Jos 66] K.C. Joshi,  
Proc. Phys. Soc. **87**, 285-92 (1966).

- [Kam 04] S. Kammer,  
Dissertation, Justus-Liebig Universität Gießen (2004).
- [Kel 87] R. L. Kelly,  
J. Phys. Chem. Ref. Data **16** Suppl. 1, 85 (1987).
- [Kie 06] W. Kielich,  
Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern (2006).
- [KKM 96] B. Kempgens, A. Kivimaki, M. Neeb, H. M. Koppe, A. M. Bradshaw, J. Feldhaus,  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 5389 (1996).
- [Klu 03] S. Klumpp,  
Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (2003).
- [Kra 91] B. Kraus,  
Dissertation, Justus-Liebig Universität Gießen (1991).
- [Kro 28] R. de L. Kronig,  
Z. Phys. **50**, 347 (1928).
- [KUH 97] N. Kouchi, M. Ukai, Y. Hatano,  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 2319 (1997).
- [LBF 86] H. Lefebvre-Brion, R. W. Field:  
Perturbations in the spectra of diatomic molecules,  
Academic Press Inc., Orlando, San Diego, New York, Austin, Boston,  
London, Sydney, Tokyo, Toronto (1986).
- [LBF 04] H. Lefebvre-Brion und R. W. Field:  
The spectra and dynamics of diatomic molecules, Elsevier Academic  
Press, Amsterdam, San Diego, Oxford, London (2004).
- [LBJ 88] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher und Jr.,  
J. Chem. Phys. **88**(1), 329–336 (1988).
- [Lef 90] H. Lefebvre-Brion,  
J. Chem. Phys. **93** (1990) 5898.

- [LES 02] H. Liebel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, Ph. V. Demekhin, B. M. Lagutin, V. L. Sukhorukov,  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, 895-905 (2002).
- [LHB 72] B. F. J. Luyken, F. J. de Heer, R. Ch. Baas,  
Physica **61**, 200 (1972).
- [Lie 01] H. Liebel,  
Dissertation, Universität Kaiserslautern (2001).
- [Lin 69a] E. Lindholm,  
Ark. Fys. **40** 97, (1969).
- [Lin 69b] E. Lindholm,  
Ark. Fys. **40**, 117 (1969).
- [LK 77] A. Lofthus und P. H. Krupenie,  
J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, 113 (1977).
- [LL 74] A. J. Lorquet und J. C. Lorquet,  
J. Chem. Phys. **26**(1), 138-143 (1974).
- [LLV 00] H. Liebel, S. Lauer, F. Vollweiler, R. Müller-Albrecht, A. Ehresmann,  
H. Schmoranzer, G. Mentzel, K.-H. Schartner, O. Wilhelmi,  
Phys. Lett. A **267**, 357 (2000).
- [LPS 03] B.M. Lagutin, I.D. Petrov, V.L. Sukhorukov, A. Ehresmann, Yu.A. Schutov,  
H. Schmoranzer, B. Zimmermann, S. Mickat, S. Kammer, K.-H. Schartner,  
Phys. Rev. Lett. **90**, 073001 (2003).
- [Men 93] G. Menzel,  
Dissertation, Justus-liebig Universität Gießen (1993).
- [MMH 74] O. Michels, T Mikes, W. Hunter,  
Appl. Opt. **13**, 1223 (1974).
- [MGB 00] A. Marquette, M. Gisselbrecht, W. Benten, M. Meyer,  
Phys. Rev. A **62**, 022513-1-11 (2000).

- [MMS99] A. Marquette, M. Meyer, F. Sirotti, R. F. Fink R F,  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, L325–L333 (1974).
- [Moo 71] C. E. Moore,  
Atomic Data Levels (NBS Circular No 467), Washington DC: US Govt.  
Printing Office
- [NIS 07] National Institute of Standart and Technology  
<http://physics.nist.gov/> (2007)
- [PJH 95] H. Petersen, C. Jung, C. Hellwig, W.B. Peatman, W. Gudat,  
Rev. Sci. Instrum. **66**, 1 (1995).
- [Pla 62] R.L. Platzman,  
Radiat. Res. **17**, 419 (1962).
- [Pol 91] E. D. Poliakoff E D,  
Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules  
and Clusters, edited by Ng C Y (World Scientific, Singapore) (1991).
- [PVK 99] K. C. Prince, M. Vondráček, J. Karvonen, M. Coreno, R. Camilloni, L.  
Avaldi, M. de Simone,  
J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **101–103**, 141–147 (1999).
- [Rei 88] M. Reißer,  
Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1988).
- [RL 75] A. L. Roche und H. Lefebvre-Brion,  
Chem. Phys. Lett. **32**(1), 155-158 (1975).
- [Sam 67] J. A. R. Samson:  
Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy John Wiley & Sons, Inc.,  
New York, London, Sydney (1967).
- [SG 74] J. A. R. Samson und J. L. Gardner,  
Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy Phys. Rev. Lett. **33**, 671  
(1974).
- [Sch 46] J. Schwinger,  
Phys. Rev. **70**, 798 (1946).

- [Sch 49] J. Schwinger,  
Phys. Rev. **75**, 1912 (1949).
- [Sch 93] R. Schinke:  
Photodissociation Dynamics Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Victoria (1993).
- [Sch 02] M. Schlüter,  
Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (2002).
- [SDY 83] V. L. Sukhorukov, V. F. Demekhin, V. A. Yavna, I. D. Petrov, L. A. Demekhina, S. V. Lavrent'ev ,  
Coord. Chem. (Sov.) **9**, 158 (1983).
- [SG 75] J. A. R. Samson, J. L. Gardner,  
Can. J. Phys. **53**, 1948 (1975).
- [SLV 97] H. Schmoranzer, S. Lauer, F. Vollweiler, G. Reichardt, K-H. Schartner, G. Mentzel, O. Wilhelmi, V. L.Sukhorukov, B. M. Lagutin, I. D. Petrov,  
Phys. Rev. Lett. **79**, 4546 (1997).
- [SLV 01] H. Schmoranzer, H. Liebel, F. Vollweiler, R. Müller-Albrecht, A. Ehresmann, K-H. Schartner B. Zimmermann,  
Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **A 467-468**, 1526-8 (2001).
- [SMN 86] H. Schmoranzer, K. Molter, T. Noll, J. Imschweiler,  
Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **A 246**, 485-7 (1986).
- [Sob 72] I. I. Sobelman:  
Introduction to the theory of atomic spectra, first edn Pergamon Press Oxford - New York - Toronto (1972).
- [Sta 94] U. Staude,  
Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1994).
- [Sta 98] U. Staude,  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998).

- [Ste 97] H. Steffes,  
Dissertation, Universität Kaiserslautern (1997).
- [Suk 05] V. L. Sukhorukov,  
private Mitteilung (2005).
- [SVT 05] O. Siegmund, J. Vallerger, A. Tremsin,  
Proc. SPIE **5898**, „UV, X-Ray, and Gamma-Ray Space Instrumentation  
for Astronomy XIV“, 113-123 (2005).
- [SZ 78] H. Schmoranzler und R. Zietz,  
Phys. Rev. A **18**, 1472-5 (1978).
- [TA 75a] E. W. Thulstrup und A. Andersen,  
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **8**, 965-976 (1975).
- [TA 75b] J. Tellinghuisen und D. L. Albritton,  
Chem. Phys.Lett. **31**, 91 (1975).
- [Uka 96] M. Ukai,  
J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **79**, 423 (1996).
- [UKK 92] M. Ukai, K. Kameta, N. Kouchi, Y. Hatano, K. Tanaka,  
Phys. Rev. A **46**, 7019 (1992).
- [UMK 95] M. Ukai, S. Machida, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano,  
K. Tanaka,  
Phys. Rev. Lett. **74**, 239 (1995).
- [Vol 00] F. Vollweiler,  
Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000).
- [Wil 99] O. Wilhelmi,  
Dissertation, Justus-Liebig Universität Gießen (1999).
- [Wer 03] L. Werner,  
Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (2003).
- [Wil 96] K. Wille:  
Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen  
Teubner, Stuttgart (1996).

- [Wu 87] C. Y. R. Wu,  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **37**, 1 (1987).
- [YFP 87] K. Yoshino, D. E. Freeman, W. H. Parkinson,  
J. Phys. Chem. Ref. Data **13**, 207 (1984).
- [YTM 97] H. Yoshii, T. Tanaka, Y. Morioka, T. Hayaishi, R. I. Hall,  
J. Molec. Spec. **186**, 155-161 (1997).
- [Zim 03] B. Zimmermann,  
Dissertation, Justus-Liebig Universität Gießen (2003).

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung unterschiedlicher Energieniveaus eines Moleküls und die möglichen Übergänge im Molekül (nach [Dem 03]). . . . .	15
3.2	Schematische Darstellung zur Erläuterung des Franck-Condon-Prinzips. Die beiden Potentialkurven haben verschiedene Gleichgewichtsabstände $R_e$ . Nähere Beschreibung siehe Text. . . . .	17
3.3	Schematische Darstellung der direkten a) und indirekten b) Photodissoziation (nach [Sch 93]). . . . .	20
3.4	Schematische Darstellung verschiedener Prädissoziationsmechanismen (nach [Dem 03]). (a) Prädissoziation durch tunneln. (b) Wird ein elektronischer Zustand von einem anderen elektronischen Zustand gekreuzt, kann ein Molekül durch Wechselwirkung dieser Zustände dissoziieren. (c) Durch die Wechselwirkung eines elektronischen Zustandes mit Kontinuumszuständen eines anderen elektronischen Zustands kann das Molekül dissoziieren. . . . .	21
3.5	Schematische Darstellung des Prinzips zur Anwendung photoneninduzierter Fluoreszenzspektroskopie zur Untersuchung von Dissoziationsprozessen eines Moleküls AB (nach [Lie 01]). . . . .	23
4.1	(a.) Winkelverteilung eines Hertzschen Dipols und (b.) Transformation des Impulses vom Koordinatensystem des Teilchens ( $K'$ ) in das Laborkoordinatensystem ( $K$ ) (aus [Wil 96]). . . . .	29
4.2	Transformation der axialsymmetrischen Strahlungsverteilung vom Schwerpunktssystem in die scharf nach vorn gebündelte Verteilung im Laborsystem (aus [Wil 96]). . . . .	30
4.3	Schematische Darstellung eines Undulators (nach [Kie 06]). . . . .	31
4.4	Teilchenbahn im Undulator (aus [Wil 96]). . . . .	32



4.5	Darstellung eines Undulatorspektrums im Laborsystem, bzw. Schwerpunktsystem. Die mit 2. und 3. gekennzeichneten Linien stellen höhere Harmonische im Undulatorspektrum dar (aus [Wil 96]). . . . .	33
4.6	Berechneter Fluss der anregenden Photonen für verschiedene Strahlrohre bei BESSY II, Berlin (aus [Bes 07]). . . . .	34
4.7	Aufbau der Optik des Strahlrohrs U125/1-PGM (aus [FSG 98]). Nähere Beschreibung siehe Text. . . . .	35
4.8	Schematische Darstellung eines PGM-Strahlrohrs. Der Planspiegel und das Plangitter sind dabei um kleine Winkel variierbar (nach [PJH 95]).	35
4.9	Einfluss verschiedener $c_{ff}$ -Werte auf das Auflösungsvermögen und den Photonenfluss in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für einen Austrittsspalt von $20 \mu\text{m}$ , beim 300 Linien/mm-Gitter des U125/1-PGM Strahlrohrs (nach [FSG 98]). . . . .	36
4.10	Schematischer Aufbau eines Undulators vom Typ APPLE (nach [Bes 07]).	
	a.) Linearer Modus, kein Versatz der horizontalen Magnetbänke und somit Erzeugung von horizontal polarisiertem Licht.	
	b.) Zirkularer Modus, Versatz der horizontalen Magnetbänke um ein Viertel der Undulatorperiode und somit Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht.	
	c.) Linearer Modus, Versatz der horizontalen Magnetbänke um jeweils eine halbe Undulatorperiode und somit Erzeugung von vertikal polarisiertem Licht. . . . .	37
4.11	Aufbau der Optik des Strahlrohrs UE 56/2-PGM1 (nach [Bes 07]). Erläuterung siehe Text. . . . .	38
4.12	Aufbau der Optik des Strahlrohrs U49/2-PGM (nach [Bes 07]). . . . .	38
4.13	Photonenfluss des U49/2-PGM1 Strahlrohrs für die beiden zur Verfügung stehenden Plangitter. Der Photonenfluss ist für einen $c_{ff}=2,25$ , bei einem Austrittsspalt von $150 \mu\text{m}$ [Bes 07] vermessen worden. . . . .	38
4.14	Schematischer Aufbau der Apparatur für photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie (PIFS). Eine ausführlichere Beschreibung findet sich im Text. . . . .	39
4.15	Aufbau der Druckstufe (aus [Lie 01]). . . . .	41
4.16	Maßstabsgetreue Schnittzeichnung der Gastargetzelle. Der eingezeichnete Synchrotronstrahl hat die Ausmaße $100 \times 800 \mu\text{m}$ und die Spalte besitzen eine Öffnung von jeweils $100 \mu\text{m}$ . . . . .	42

4.17	Aufbau und Funktionsweise einer Mikrokanalplatte. . . . .	43
4.18	Schematische Darstellung des MCP-Detektorszweigs mit einer Keil- und Streifenanode (aus [Lie 01]). Ebenfalls eingezeichnet sind die Komponenten zur Signaldatenverarbeitung. . . . .	44
4.19	Schematische Darstellung des Detektorzweigs des MCP-Detektors (in diesem Fall des CsI-Detektors) mit einer Widerstandsanode(nach [Lie 01]).	45
4.20	Schematischer Aufbau des Elektronencup (nach [Kam 04]). . . . .	46
4.21	Im oberen Graphen ist ein typisches zweidimensionales Detektorbild, wie es durch die Messdatenerfassung PAFORDOS aufgenommen wird, dargestellt. Das eingezeichnete schwarze Rechteck stellt den Summationsrahmen („Summenrahmen“) dar, in dem für jeden beinhalteten Fluoreszenzkanal entlang der y-Achse summiert wird. Das rote Rechteck stellt den „Frame-Puls Rahmen“ dar. Beide Spektren stellen ein Fluoreszenzspektrum von Stickstoff im Wellenlängenbereich zwischen 115 nm und 135 nm nach Anregung mit Photonen im Energieintervall zwischen 23,4 eV und 23,82 eV dar. . . . .	49
5.1	Zuordnung von NI Fluoreszenzlinien im Fluoreszenzwellenlängenbereich zwischen 115 nm und 135 nm im Anregungsenergiebereich zwischen 26,4 eV und 26,7 eV zu Fluoreszenzübergängen nach [Kel 87]. Die im Graphen nummerierten Fluoreszenzlinien entsprechen den entsprechenden Übergängen aus Tab. 9.1. . . . .	54
5.2	a.) He-Fluoreszenzintensität ( $50 \text{ nm} \leq \lambda_{Fluo} \leq 60 \text{ nm}$ ) in Abhängigkeit von der vom Primärmonochromator gefahrenen Schrittweite, des Undulators U125/1, aufgenommen mit der Gitter-Detektor Kombination Nr.1 aus Tab.4.3. b.) Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Schrittzahl des Primärmonochromators und der Energie der anregenden Photonen (die rote Linie entspricht der linearen Regression). . . . .	55
5.3	a.) Intensität der im Photoionenstrom gemessenen $\text{N}_2 1s^{-1}\pi_g^*(v)$ -Resonanzen in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen. Die grünen Linien entsprechen den einzelnen Voigt-Profilen der entsprechenden $1s^{-1}\pi_g^*(v)$ -Resonanz und die rote Linie gibt die Gesamtintensität der Fit-Funktion wieder. b.) Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen der berechneten Energieposition über Gl. 5.1 und der sich aus dem Voigt-Fit ergebende angefahrte Energieposition des Primärmonochromators. . . . .	57

5.4	a) Verhältnis zwischen dem gemessenen Photodiodenstrom und dem Leckstrom des Refokussierspiegels. b) Verhältnis zwischen dem gemessenen Ringstrom und dem Leckstrom des Refokussierspiegels. . . . .	58
5.5	Relative laterale Quanteneffizienz des offenen VUV Detektors in Abhängigkeit vom Ort der nachgewiesenen Photonen. Die unterschiedlichen Farben geben die entsprechende Fluoreszenzlinien an und die verschiedenen Symbole unterschiedliche Messreihen. Die Zuordnung der Nummern der Fluoreszenzlinien (Fl.-Linie Nr.) zu den entsprechenden Übergängen ist in Tabelle 5.1 gegeben. Die Begrenzung des linearen Verlaufs der relativen lateralen Quanteneffizienz des Detektors ist durch die zwei rot gestrichelten Linien dargestellt. . . . .	63
5.6	Relative laterale Quanteneffizienz des CsI Detektors in Abhängigkeit vom Ort der nachgewiesenen Photonen. Die unterschiedlichen Farben geben die entsprechende Fluoreszenzlinien an. Die Zuordnung der Nummern der Fluoreszenzlinien (Fl.-Linie Nr.) zu den entsprechenden Übergängen ist in Tabelle 5.1 gegeben. . . . .	64
5.7	Relative spektrale Quanteneffizienz in Abhängigkeit der nachgewiesenen Photonen. Unterschiedliche Farben geben unterschiedliche Messreihen an. Rechteckige Symbole zeigen die Ergebnisse der Messzeit 2004 und runde Symbole die Ergebnisse aus der Messzeit 2006. . . . .	65
5.8	Vom Hersteller [ITT 91] angegebene spektrale Quanteneffizienz des CsI-Detektors bei 120,01 nm auf 1 normiert. . . . .	66
5.9	Zerfallsschema des angeregten XeII $5s^15p^6 \ ^2S_{1/2}$ Zustands in die beiden Grundzustände XeII $5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o$ und XeII $5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o$ . . . . .	67
5.10	Bestimmung des Kalibrierfaktors $f$ aus Gl. 5.12 durch den integralen Vergleich zwischen dem gemessenen XeII $5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{3/2}^o$ -Emissionsquerschnitt und dem Literaturwert [SLV 97]. . . . .	69
5.11	Bestimmung des Kalibrierfaktors $f$ durch integralen Vergleich zwischen dem gemessenen XeII $5s^15p^6 \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5 \ ^2P_{1/2}^o$ -Emissionsquerschnitt und dem Literaturwert [SLV 97]. Die grüne Kurve zeigt das Ergebnis für die Normierung der anregenden Photonen mittels der sich am Ende der Targetzelle befindlichen Photodiode, die schwarze Messkurve die Normierung mittels des Leckstroms am Refokussierspiegel. . . . .	70

- 5.12 Vergleich der vor (schwarze Messkurve), bzw. nach (rote Messkurve) den Kalibriermessungen aufgenommenen NI Emissionsquerschnitten des NI Fluoreszenzübergangs  $2s^22p^2(^3P)3s^4P_J \rightarrow 2s^22p^3^4S_{3/2}^o$  bei 120 nm im Anregungsenergiebereich zwischen 23,4 eV und 23,82 eV. Der obere Graph zeigt den Emissionsquerschnitt in willkürlichen Einheiten, der untere Graph stellt den durch den Kalibrierfaktor  $f$  bestimmten absoluten Emissionsquerschnitt dar. . . . . 71
- 6.1 Zweidimensionales  $N_2$ -Fluoreszenzspektrum als Funktion der Energie der anregenden Photonen und der Fluoreszenzwellenlänge (aus [Uka 96]). Nähere Erläuterung siehe Text. . . . . 74
- 6.2 a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV, normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Nummerierung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach Tabelle 9.1. . . . . 78
- 6.3 a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3s^4P_J \rightarrow 2s^22p^3^4S_J^o$  (Linie 24 aus Tab. 9.1 bei 120,01 nm). Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände (siehe Text). . . . . 80
- 6.4 a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3s^2P_{3/2} \rightarrow 2s^22p^3^2D_J^o$  (Linie 33 aus Tab. 9.1 bei 149,3 nm). Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände (siehe Text). . . . . 81
- 6.5 HeII Anregungs-Photoelektronenspektrum ( $h\nu=40,8$  eV) von  $N_2$  aus [BLK 92]. 82
- 6.6 Fluoreszenzemissionsspektrum (108 nm-180 nm) (aus [UKK 92]). . . . . 83
- 7.1 Potentialkurven für das Stickstoffmolekül im Grundzustand, der  $N_2 1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz, für den  $N_2^+ (C^2\Sigma_u^+)$  Zustand und für den Grundzustand des Stickstoffmolekülions  $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$ , für die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse. Die verschiedenen Prozessschritte sind ebenfalls eingezeichnet. 88

- 7.2 a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 400 eV und 402 eV. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Energiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach Tab. 7.1. c) Photoabsorptionssignal als Funktion der anregenden Photonen. d) Spektrale Quanteneffizienz des Detektors [ITT 91] (nach [EWK 06a]). . . . . 91
- 7.3 a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 400 eV und 403 eV. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Energiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach Tab. 7.1. c) Photoabsorptionssignal als Funktion der anregenden Photonen. d) Spektrale Quanteneffizienz des Detektors [ITT 91] (nach [EWK 06b]). . . . . 92
- 7.4 Berechnete Wirkungsquerschnitte der Besetzung der  $C^2\Sigma_u^+(v')$  Vibrationszustände aus der  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Resonanz. Rechnungen unter Berücksichtigung von LVI-Effekten zwischen den verschiedenen Besetzungskanälen sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, ohne Interferenzeffekte mit gestrichelten Linien (aus [EWK 06a]). . . . . 95
- 7.5 Schematische Darstellung der Bevölkerung eines elektronisch angeregten Zustandes  $((AB)^+ A\text{-Zustand})$  über eine Innerschalenresonanz aus dem Grundzustand eines Moleküls (AB) bei dem LVI-Effekte (Lifetime Vibrational Interference) auftreten können. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Besetzung eines rovibransichen Zustands  $((AB)^+ A\text{-Zustand})$  setzt sich aus den Anteilen der einzelnen Vibrationsanteilen der Innerschalenresonanz zusammen. . . . . 97

- 7.6 Typische Rotationsstrukturen für Fluoreszenzbanden der  $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ,  $D^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u$  und  $(2)^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u$  Übergänge im  $N_2^+$  Molekülion. Die Beiträge der individuellen  $\mathcal{P}$ -,  $\mathcal{Q}$ - und  $\mathcal{R}$ - Rotationszweige sind ebenfalls dargestellt. Die Rotationsverteilung wurde entsprechend für eine experimentelle Auflösung von 0,1 nm gerechnet. Die schwarze Kurve repräsentiert die gesamte Intensität. . . . . 98
- 7.7 Fluoreszenzintensitäten der beobachteten  $C^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v'')$  Übergänge mit einem festen  $\Delta V$ . Die Daten wurden aus den 2d-Graphen über Gl. 7.4 entnommen. Alle Emissionsquerschnitte sind im Verhältnis zu  $\bar{\sigma}_C^X(\Delta v = -5) = 1$  (Gl. 7.20) dargestellt ( $\bar{\sigma} = \frac{\bar{\sigma}_C^X(\Delta v)}{\bar{\sigma}_C^X(\Delta v = -5)}$ ). Die Nummerierung der Linien ist die gleiche wie in den Abb. 7.2, 7.3 und Tab. 7.1. Die experimentell bestimmten Positionen der Vibrationszustände der  $1s^{-1}\pi_g^*(v_R)$  Zustände [CMS 89] sind ebenfalls eingezeichnet (nach [EWK 06a]). . . . . 99
- 7.8 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Emissionsquerschnitten der  $C^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz der Bandensequenzen  $\Delta v = v' - v''$  (2, 1, 0, -1). Berechnete individuelle Banden mit  $\Delta v = \text{const.}$  sind für den Fall  $v' = 0 \dots 3$  ebenfalls dargestellt. Die berechneten totalen Wirkungsquerschnitte (rote Linien) sind mit einer Gaussfunktion der Halbwertsbreite FWHM 100 meV gefaltet worden (nach [EWK 06a]). Die schwarzen offenen Kreise repräsentieren die experimentellen Daten. 101
- 7.9 Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Emissionsquerschnitten der  $C^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v'')$  Fluoreszenz der Bandensequenzen  $\Delta v = v' - v''$  (-2, -3, -4, -5). Berechnete individuelle Banden mit  $\Delta v = \text{const.}$  sind für den Fall  $v' = 0 \dots 3$  ebenfalls dargestellt. Die berechneten totalen Wirkungsquerschnitte (rote Linien) sind mit einer Gaussfunktion der Halbwertsbreite FWHM 100 meV gefaltet worden (nach [EWK 06a]). Die schwarzen offenen Kreise repräsentieren die experimentellen Daten. . . . . 102



- 7.14 Fluoreszenzspektrum im Wellenlängenbereich zwischen  $165 \text{ nm} \leq \lambda_{Fluo} \leq 205 \text{ nm}$  nach Anregung der  $\text{N}_2^*(1s^{-1}\pi^*)$  Innerschalenresonanz. Die Fluoreszenzintensität wurde über den Energiebereich der anregenden Photonen (400 eV-403 eV) integriert. a) zeigt die experimentell gewonnenen Daten (siehe Abb. 7.3) in Vergrößerung. b) und c) präsentieren partielle Fluoreszenzspektren berechnet für die  $(2) {}^2\Pi_g \rightarrow A {}^2\Pi_u$  und  $D {}^2\Pi_g \rightarrow A {}^2\Pi_u$  Fluoreszenzbanden in  $\text{N}_2^+$ . Entsprechende Übergänge aus Tab. 7.1 für  $C {}^2\Sigma_u^+ \rightarrow X {}^2\Sigma_g^+$  Fluoreszenzbanden, NI-, NII- und NIII-Fluoreszenzübergänge sind in a) angedeutet. . . . . 110
- 7.15 Potentialkurven einiger Dublettzustände im  $\text{N}_2^+$  Ion. Die Energieskala ist bezüglich dem  $v = 0$  Schwingungszustand des neutralen Stickstoffmoleküls im Grundzustand normiert. Die entsprechenden Dissoziationsgrenzen sind am rechten Rand mit Dreiecken markiert und die gestrichelte Linie gibt den Franck-Condon Bereich für den Grundzustand des  $\text{N}_2$  Moleküls an. . . . . 111
- 9.1 a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $\text{N}_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV, normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach [Kel 87]. . . . . 120
- 9.2 a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $\text{N}_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 23,0 eV und 24,3 eV (a), bzw. 25,6 eV und 26,7 eV (b), normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach [Kel 87]. . . . . 121



- 9.3 a) Zweidimensionales Fluoreszenzanregungsspektrum von  $N_2$  im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV, bzw. 25,6 eV und 26,7 eV (b), normiert auf den Fluss der anregenden Photonen. Fluoreszenzintensitäten sind in einer 15-stufigen logarithmischen Falschfarbenskala als Funktion der Fluoreszenzwellenlänge und der Energie der anregenden Photonen dargestellt. b) Aufintegrierte Fluoreszenzintensität über den Anregungsenergiebereich der anregenden Photonen, die Auszeichnung der Fluoreszenzlinien erfolgte nach [Kel 87]. . . . . 122
- 9.4 a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)6d/7s\ ^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 3 aus Tab. 9.1 bei 87,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 123
- 9.5 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)5d/6s\ ^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 4 aus Tab. 9.1 bei 88,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^{4/2}L_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 8 aus Tab. 9.1 bei 95,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 124
- 9.6 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4s\ ^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 9 aus Tab. 9.1 bei 96,4 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.  
 (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^{4/2}L_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 20 aus Tab. 9.1 bei 116,8 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 125

- 9.7 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)4s\ ^2P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 22 aus Tab. 9.1 bei 117,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^1D)3s\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 27 aus Tab. 9.1 bei 124,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 126
- 9.8 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3d\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 28 aus Tab. 9.1 bei 131,07 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3d\ ^2P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 30 aus Tab. 9.1 bei 131,94 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 127
- 9.9 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)4s\ ^2P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 31 aus Tab. 9.1 bei 132,71 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^1D)3s\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 32 aus Tab. 9.1 bei 141,20 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 23 eV und 24,3 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 128

- 9.10 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)6d/7s\ ^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 3 aus Tab. 9.1 bei 87,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)5d/6s\ ^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 4 aus Tab. 9.1 bei 88,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 129
- 9.11 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)5d/6s\ ^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 4 aus Tab. 9.1 bei 88,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4s\ ^4P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^4S_{3/2}^o$  (Linie 9 aus Tab. 9.1 bei 96,4 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- 130
- 9.12 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4s\ ^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 21 aus Tab. 9.1 bei 117,1 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^2 2p^2(^3P)4s\ ^2P_J \rightarrow 2s^2 2p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 22 aus Tab. 9.1 bei 117,6 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 131

- 9.13 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)5d\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 23 aus Tab. 9.1 bei 119 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3s\ ^4P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^4S_J^o$  (Linie 24 aus Tab. 9.1 bei 120,01 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 132
- 9.14 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)4d\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 25 aus Tab. 9.1 bei 122,5 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)4d\ ^2P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 26 aus Tab. 9.1 bei 122,9 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 133
- 9.15 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^1D)3s\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 27 aus Tab. 9.1 bei 124,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3d\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 28 aus Tab. 9.1 bei 131,07 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 134

- 9.16 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3d\ ^2P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 30 aus Tab. 9.1 bei 131,94 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)4s\ ^2P_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 31 aus Tab. 9.1 bei 132,71 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 135
- 9.17 (a) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^1D)3s\ ^2D_J \rightarrow 2s^22p^3\ ^2P_J^o$  (Linie 32 aus Tab. 9.1 bei 141,20 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände.
- (b) a) Absoluter partieller Emissionsquerschnitt für den Übergang  $2s^22p^2(^3P)3s\ ^2P_{3/2} \rightarrow 2s^22p^3\ ^2D_J^o$  (Linie 33 aus Tab. 9.1 bei 149,3 nm) im Anregungsenergiebereich zwischen 25,6 eV und 26,7 eV. Der simultan zur Fluoreszenz gemessene Ionenstrom ist in b) aufgetragen. Die eingezeichneten Rydbergzustände konvergieren gegen die  $N_2^+ C\ ^2\Sigma_u^+(v)$ -Zustände. . . . . 136

# Tabellenverzeichnis

3.1	Tabellarische Übersicht der möglichen Prozesse bei Absorption eines Photons durch ein zweiatomiges Molekül. . . . .	11
3.2	Übersicht der möglichen Zerfallskanäle von hochangeregten Zuständen.	19
3.3	Dissoziationsenergien (in eV) des N <sub>2</sub> Moleküls und des N <sub>2</sub> <sup>+</sup> Molekülions (aus [LK 77]). . . . .	24
3.4	Ionisationspotenziale (in eV) des N <sub>2</sub> Moleküls. a): Photoabsorptionsdaten aus [KKM 96]. b): Daten aus [BLK 92]. c) Aus [CMS 89] für $v = 0$ . . . . .	24
4.1	Daten der in den Sekundärmonochromatoren verwendeten Gitter und Detektoren. . . . .	40
5.1	Die zur Bestimmung der spektralen und lateralen Quanteneffizienz verwendeten Fluoreszenzlinien mit den entsprechenden elektronenstoßinduzierten Emissionsquerschnitten aus [Jan 93, JMK 97]. Die angegebenen Unsicherheiten sind relativer Art. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte nach [Jan 93, JMK 97], wobei die Bezeichnung aus [Kel 87] verwendet wurde. Übergänge ohne Angabe eines Wirkungsquerschnitts sind nur zur Bestimmung der relativen lateralen Quanteneffizienz benutzt worden. Die mit einem V gekennzeichneten Übergänge wurden bisher nur vorhergesagt. . . . .	61

- 7.1 Auszeichnung der beobachteten Fluoreszenzlinien nach resonanter Anregung der  $\text{N}_2 1s^{-1}\pi_g^*$  Resonanz. Die Liniennummerierung entspricht der aus den Abb. 7.2 b) und 7.3 b).
- a) Wellenlänge der  $\text{N}_2^+$  Fluoreszenzübergänge im Experiment, atomare Fluoreszenzübergänge sind bezüglich ihrer Feinstrukturkomponenten gemittelt [Kel 87].
- b) Berechnete Positionen der  $\text{N}_2^+$  Fluoreszenzübergänge (nur  $v' = 0 \dots 3$  Vibrationszustände wurden berücksichtigt) [EWK 06a, EWK 06b]. . . . . 90
- 7.2 a) Daten bezüglich der Quanteneffizienz des CsI Detektors korrigiert (siehe Abb. 7.2 d));
- b) Daten bezüglich der Quanteneffizienz des CsTe Detektors korrigiert (siehe Abb. 7.3 d));
- c) Die Daten werden bezüglich der Prädissoziation der  $v' \geq 3$  Zustände korrigiert. Nur Fluoreszenzanteile der  $v' = 0, 1, 2, 3$  Vibrationszustände werden berücksichtigt;
- d) Die Prädissoziation der  $v' \geq 3$  Zustände werden berücksichtigt in Gl. 7.5.
- Doppelt integrierte Emissionsquerschnitte,  $\bar{\sigma}_C^X(\Delta v)$ , für Bandensequenzen (relativ bezüglich der  $\Delta v = -5$  in Prozent), beobachtet in der  $C(v') \rightarrow X(v'')$  Fluoreszenz von  $\text{N}_2^+$  nach resonantem  $\text{N}_2 (1s^{-1}\pi_g^*)$  Auger Zerfall, berechnet in verschiedenen Näherungen (aus [EWK 06b]). . . . . 105
- 9.1 Zuordnung der beobachteten atomaren Fluoreszenzlinien des Stickstoffs zu Übergängen [NIS 07], innerhalb der Auflösung. Die Schwellenenergie wurde aus der Dissoziationsenergie von 9,759 eV [HH 79] und der entsprechenden Fluoreszenzanregungsenergie berechnet, unter der Annahme, dass sich das im Dissoziationsprozess entstehende Partnerfragment im NI-Grundzustand  $2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$  befindet. . . . . 115