

Aufbau eines hocheffizienten Photoelektron-Photoion- Koinzidenzexperiments

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Departments Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Sascha Deinert
aus Neumünster

Hamburg
2013

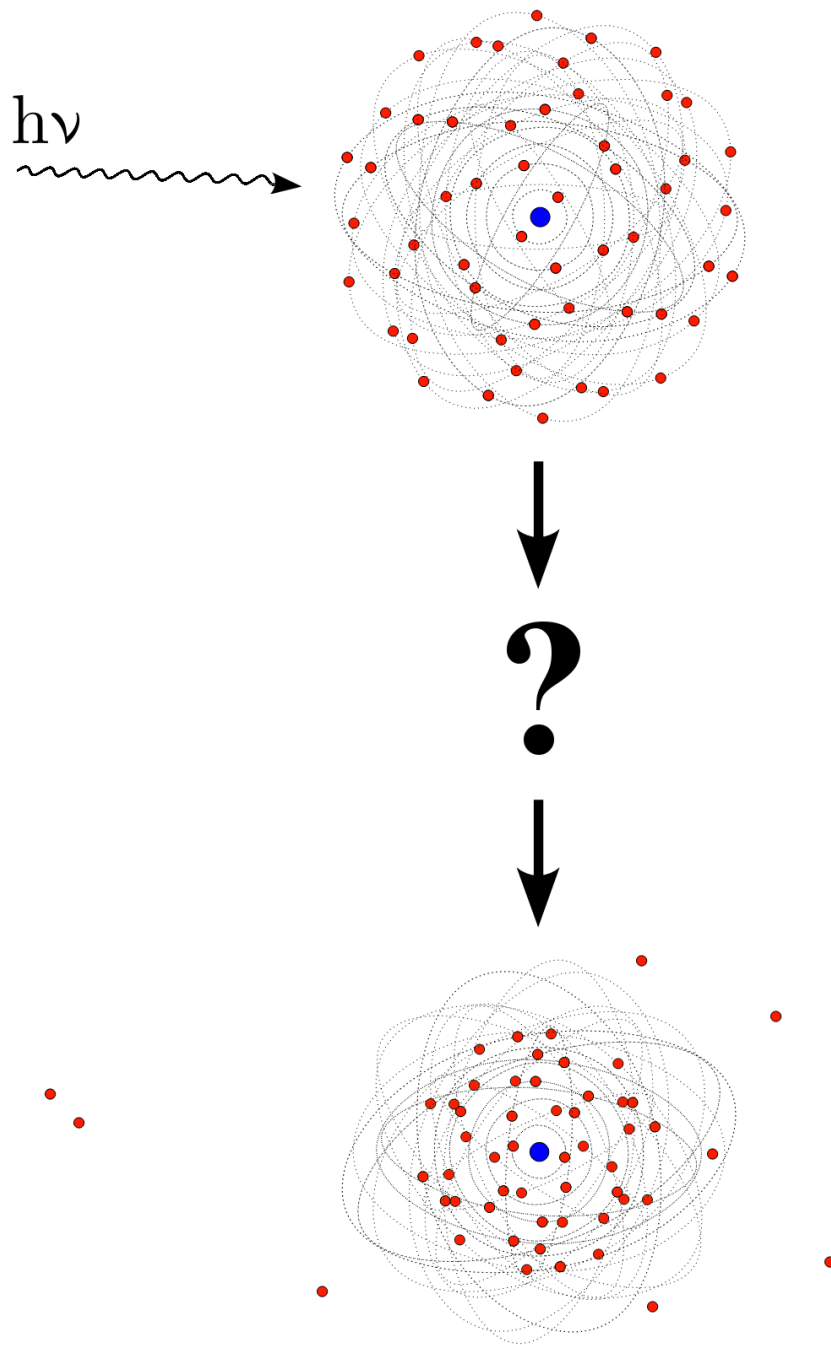
Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. Markus Drescher Dr. Jens Viefhaus
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. Markus Drescher Dr. Michael Meyer
Datum der Disputation:	17. April 2013
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Priv. Doz. Dr. Michael Martins
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. Peter Hauschildt
Dekan der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften:	Prof. Dr. Heinrich Graener

Abstract

This thesis describes the design, setup and characterization of a highly efficient photoelectron-photoion-coincidence-spectrometer together with first experiments. The spectrometer consists of a combination of a short ion-Time-of-Flight-spectrometer and an electron-Time-of-Flight-spectrometer with a magnetic bottle for highly efficient electron detection and is adapted to the needs of the P04-beamline at the storage ring PETRA III at the Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY). This combination allows highly efficient coincidence measurements of decay processes of atomic and molecular samples as a result of photoexcitation and -ionization. Simulation tools for construction and measurements for the characterization of the single parts are presented. The coincidence-spectrometer itself was characterized with regard to efficiency, mass resolution (262 au) and energy resolution (up to $\Delta E/E = 3,1\%$). Experiments on the electronic photoionization dynamics of Xenon after 3d-innershell excitation have been performed. At photon energies in the range of 670,25 eV - 920,25 eV a shift of the auger electron signal depending on the charge state and a double excitation of Xe^{5+} - and Xe^{6+} -ions at photon energies of 744,25 eV have been observed. In addition the branching ratio for the different charge states have been determined. Examinations on Nitrous Oxide verified the so-called NACHT-effect in the electronic signal, where the quadrupole moment of the oxygen $1s \rightarrow 3\pi^*$ -resonance has an ionizing effect on the innershell electrons of the neighboring Nitrogen atoms depending on the distance with respect to the Oxygen atom. At photon energies of 539 eV the branching ratio for the fragments of CO_2 has been determined. In addition signs for the synthesis of O_2 -molecules and an intensity distribution in the coincidence signal have been observed, which can be explained by molecular vibrations. Furthermore the use of the spectrometer for time-resolved measurements at the P04-beamline is described. This thesis closes with an outlook including suggestions for instrumental optimization and motivations for future measurements.

Kurzfassung

Diese Arbeit beschreibt Design, Aufbau, Charakterisierung sowie die ersten Experimente mit einem hocheffizienten Photoelektron-Photoion-Koinzidenzspektrometer. Das Spektrometer besteht aus der Kombination eines kurzen Ionen-Flugzeitspektrometers und eines Elektronen-Flugzeitspektrometers mit magnetischer Flasche für den hocheffizienten Elektronennachweis und ist an die Bedürfnisse des P04-Strahlrohrs am Speicherring PETRA III des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) angepasst. Durch diese Kombination sind hocheffiziente Koinzidenzmessungen von Zerfallsprozessen atomarer und molekularer Proben infolge von Photoanregung und -ionisation möglich. Die als Konstruktionshilfe verwendeten Simulationen und Charakterisierungsmessungen der einzelnen Bestandteile werden vorgestellt. Das Koinzidenzspektrometer als Einheit wird in Bezug auf Effizienz, Massenauflösung (262 au) und Energieauflösung (bis zu $\Delta E/E = 3,1 \%$) charakterisiert. Experimentell wurde zunächst die elektronische Photoionisationsdynamik von Xenon nach 3d-Innerschalenanregung untersucht. So wurden Verschiebungen der Augerelektronenenergien in Abhängigkeit von der Ladungsstufe bei Anregungsenergien von 670,25 eV - 920,25 eV und eine Doppelanregung der Xe^{5+} - und Xe^{6+} -Ionen bei einer Anregungsenergie von 744,25 eV beobachtet. Des Weiteren wurden die Verzweigungsverhältnisse für die verschiedenen Ladungsstufen in diesem Energiebereich bestimmt. Bei Untersuchungen an Distickstoffmonoxid konnte im elektronischen Signal der sogenannte NACHT-Effekt nachgewiesen werden, bei dem das Quadrupolmoment der Sauerstoff $1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz eine abstandsabhängige ionisierende Wirkung auf die Innerschalenelektronen der beiden benachbarten Stickstoffatome ausübt. Bei Messungen an CO_2 mit einer Anregungsenergie von 539 eV wurde das Verzweigungsverhältnis der Molekülfragmente bestimmt. Daneben wurden Anzeichen für die Synthese von O_2 -Molekülen und Intensitätsverteilungen im Koinzidenzsignal beobachtet, die sich anhand von Molekülschwingungen erklären lassen. Ferner wird der Einsatz des Spektrometers für zeitaufgelöste Messungen am P04-Strahlrohr beschrieben. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick, in dem Maßnahmen zur instrumentellen Optimierung vorgeschlagen und künftige Messungen motiviert werden.



Zwischen Wahnsinn und Verstand
liegt oft nur eine dünne Wand.

Daniel Düsentrieb

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen der experimentellen Arbeit	5
2.1	Photoionisation	6
2.1.1	Folgeprozesse der Innerschalenanregung und -ionisation in isolierten Atomen	6
2.1.2	Folgeprozesse der Innerschalenanregung und -ionisation in nicht-isolierten Systemen	8
2.2	Flugzeitspektroskopie	13
2.2.1	Flugzeitspektroskopie von Elektronen zur Bestimmung der kinetischen Energie	13
2.2.2	Flugzeitspektroskopie von Ionen zur Bestimmung des Masse-/Ladungsverhältnisses	13
2.3	Die Experimentierumgebung an der P04- <i>Beamline</i> bei PETRA III	14
2.3.1	Der Speicherring PETRA III	14
2.3.2	Undulatorstrahlung	14
2.3.3	Die P04- <i>Beamline</i>	16
2.3.4	Experimente im Vakuum	17
2.4	Aufbau und Funktion eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers	17
2.5	Funktion einer magnetischen Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer	19
2.5.1	Magnetische Spiegel und Flaschen	19
2.5.2	Die magnetische Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer	22
2.6	Datenaufnahme	23
2.6.1	Messung von Flugzeitspektren	24
2.6.2	Messung von Flugzeitserien	25
2.6.3	Messung von Koinzidenzen	27
3	Entwicklung, Aufbau und Funktion des Koinzidenzspektrometers	31
3.1	Konzept eines Flugzeitspektrometers nach Eland und Feifel für PEPICO-Messungen	32
3.1.1	Aufbau	32
3.1.2	Teilchenbewegung im elektrischen und magnetischen Feld	33
3.1.3	Maßnahmen zur Adaption an die P04- <i>Beamline</i>	33
3.2	Simulationen als Basis der Konstruktion	33
3.2.1	Simion	34
3.2.2	Radia	34

Inhaltsverzeichnis

3.3	Adaption eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers für die P04- <i>Beamline</i>	35
3.4	Adaption eines Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche für die P04- <i>Beamline</i>	38
3.4.1	Konstruktion eines Magnetsystems für ein inhomogenes Magnetfeld	38
3.4.2	Charakterisierung des inhomogenen Magnetfelds	40
3.4.3	Homogenes Magnetfeld der Spule	44
3.4.4	Aufbau des Elektronen-ToF-Spektrometers	44
3.5	Vakuumkammer und Experimentperipherie	46
3.6	Aufbau des adaptierten Koinzidenzspektrometers und Vergleich	48
4	Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers	51
4.1	PEPECO- und PEPICO-Betriebsmodus	52
4.2	Massenauflösung	52
4.3	Energieauflösung	54
4.3.1	Energieauflösung ohne zusätzliche Retardierung	54
4.3.2	Energieauflösung mit Retardierung	56
4.4	Transmission	58
4.4.1	Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers	59
4.4.2	Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers	60
4.5	Nachweiswahrscheinlichkeit der Flugzeitspektrometer	63
4.6	Bestimmung der Effizienzen	64
4.6.1	Effizienz für den PEPICO-Betrieb	65
4.6.2	Effizienz für den PEPECO-Betrieb	70
4.7	Zusammenfassung der Charakterisierung	72
5	Experimente	75
5.1	Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon	75
5.1.1	PEPICO-Messungen an Xenon	76
5.1.2	PEPECO-Messungen an Xenon	80
5.1.3	Weitere Effizienzbetrachtungen	84
5.1.4	Bestimmung des Ionen-Verzweigungsverhältnisses	87
5.1.5	Zusammenfassung zu den Xenon-Untersuchungen	89
5.2	Nachweis des NACHT-Effekts an N_2O	90
5.3	Messung von Ion-Ion-Koinzidenzen an CO_2	92
5.4	Zeitaufgelöste Messungen	96
6	Ausblick	99
6.1	Apparative Veränderungen	100
6.1.1	Verbesserung der elektronischen Energieauflösung	100
6.1.2	Optimierung des Gaseinlasssystems	101
6.1.3	Alternativer Aufbau eines Koinzidenzspektrometers	101

Inhaltsverzeichnis

6.2	Datenaufnahme und -auswertung	104
6.2.1	Verwendung von Analog-Digital-Wandlern zur totzeitfreien Messung	104
6.2.2	Datenauswertung	104
6.3	Experimenteller Ausblick	104
6.3.1	Koinzidenzmessungen zur ICD-Untersuchung	104
6.3.2	Untersuchung von elektronischen Zerfällen und Augerkaskaden	105
6.3.3	Untersuchungen zum NACHT-Effekt	105
6.3.4	Untersuchung von Molekülschwingungen an CO ₂	105
6.3.5	Zeitaufgelöste Experimente	106
7	Zusammenfassung	107
	Abkürzungen und Symbole	111
	Literaturverzeichnis	113
A	Technische Zeichnungen und Daten	123
B	Photonenfluss der BW3-Beamline	127

Abbildungsverzeichnis

1.1	Häufigkeit des Begriffs <i>Atom</i> in der Literatur	1
1.2	Beispiel einer Augerkaskade	3
2.1	Schema einer Photoionisationsanregung	6
2.2	Fluoreszenz und Augerzerfall nach Photoionisation	7
2.3	<i>Participator</i> - und <i>Spectator</i> -Zerfall nach Innerschalenanregung . . .	8
2.4	Schema einer Doppelanregung	8
2.5	Schema des <i>Exchange ICD</i>	9
2.6	Schema des <i>Direct ICD</i>	9
2.7	Schema des ETMD	10
2.8	Schema des Franck-Condon-Prinzips	12
2.9	Undulator der P04- <i>Beamline</i>	15
2.10	Aufbau der P04- <i>Beamline</i>	16
2.11	Ionen-ToF-Spektrometer nach Wiley & McLaren	17
2.12	Reflexion an einem magnetischen Spiegel	19
2.13	Van-Allen-Gürtel	21
2.14	Schema des magnetischen Führungsfelds nach Kruit & Read	22
2.15	Schema des Elektronen-Flugzeitspektrometers nach Eberhardt . . .	23
2.16	Aufbau und Funktion eines MCP-Detektors	24
2.17	Messung und Darstellung von Flugzeitspektren	25
2.18	Entstehung von Flugzeitserien	26
2.19	Entstehung und Darstellung von PEPICO-Matrizen	28
2.20	Darstellung von PEPECO- und PIPICO-Matrizen	29
3.1	Koinzidenzspektrometer nach Eland und Feifel	32
3.2	DORIS III - Pulsstruktur und Messung mit einem Prototyp des Ionen-ToF-Spektrometers	36
3.3	Flugzeitmessung und -simulation von Argonionen bei FLASH	37
3.4	CAD-Modell des Ionen-ToF-Spektrometers	37
3.5	Ursprüngliches und neues Magnetkonzept im Vergleich	39
3.6	Flussdichte über dem Dreiermagneten	42
3.7	Vergleich der Flussdichte für das ursprüngliche und das neue Ma- gnetkonzept	44
3.8	Flussdichte über dem Dreiermagneten	45
3.9	Aufbau der Gasnadel	47
3.10	Das adaptierte Koinzidenzspektrometer im Vergleich als CAD- und Simion-Darstellung	48
3.11	Vergleich der Koinzidenzspektrometer	49
4.1	PEPICO-Messung an Xenon zur Bestimmung der Massenauflösung .	53

Abbildungsverzeichnis

4.2	Flugzeitserie für Neon zur Bestimmung der Energieauflösung	55
4.3	Flugzeitsimulation für Neon 2s-Elektronen bei $E_{\text{Phot}} = 200 \text{ eV}$	56
4.4	Retardiertes Elektronen-ToF-Spektrum für N_2O auf der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ - Resonanz	57
4.5	Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers	60
4.6	Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers	61
4.7	Schweifbildung in der PEPICO-Matrix zwischen Xe^{2+} und Xe^{1+} . .	67
4.8	Absoluter Elektronen-Streuquerschnitt für Xenon	67
4.9	Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers im PEPICO-Betrieb für Xe^{1+}	68
4.10	Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers im PEPICO-Betrieb	69
4.11	Verhältnis der Zählraten aller Elektronen und Ionen über alle La- dungsstufen im PEPICO-Betrieb	69
4.12	Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers im PEPECO-Betrieb für Xe^{1+}	71
4.13	Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers im PEPECO-Betrieb	71
4.14	Verhältnis der Zählraten aller Elektronen und Ionen über alle La- dungsstufen im PEPECO-Betrieb	72
5.1	PEPICO-Matrix für Xenon bei $E_{\text{Phot}} = 709,25 \text{ eV}$	76
5.2	Elektronen-ToF-Serien für Xe^{1+} - Xe^{4+}	78
5.3	Elektronen-ToF-Serien für Xe^{5+} - Xe^{8+}	79
5.4	PEPECO-Matrix für Xenon bei $E_{\text{Phot}} = 709,25 \text{ eV}$	80
5.5	Elektronisches Flugzeitspektrum der Xenon-Messung	81
5.6	Elektronische Anteile der PEPECO-ROIs	82
5.7	Effizienzen für Xe^{1+} - Xe^{8+} ohne Untergrundabzug	85
5.8	Effizienzen für Xe^{1+} - Xe^{8+} mit Untergrundabzug	87
5.9	Xenon-PIPICO-Matrix bei $E_{\text{Phot}} = 680 \text{ eV}$	87
5.10	Verzweigungsverhältnis für Xe^{1+} - Xe^{8+}	88
5.11	N_2O -Flugzeitserie zum NACHT-Effekt	91
5.12	NACHT-Effekt an N_2O	92
5.13	Messung und Simulation zur Fragmentierung von CO_2 -Molekülen . .	93
5.14	Zeitaufgelöste Messung an CO_2 mit Störsignal	98
6.1	Alternatives Konzept eines Elektron-Ion-ToF-Spektrometers	102
6.2	Simion-Simulation eines alternativen Koinzidenzspektrometers	103
A.1	CAD Zeichnungen des Ringmagnets mit Polkappe	123
A.2	CAD Zeichnungen des Dreiermagneten	124
A.3	CAD Zeichnungen der Vakuumkammer	125
B.1	Photonenfluss an der BW3-Beamline bei DORIS III	127

Tabellenverzeichnis

4.1	Natürliches Isotopenverhältnis von Xenon	52
4.2	Berechnete Werte zur Massenauflösung des Ionen-ToF-Spektrometers	54
4.3	Vergleich der Gyrationenradien r_g zum Test der Simulation	62
4.4	Bindungsenergien der Xenon-Orbitale	65
4.5	Datenstruktur einer PEPICO-Koinzidenzmessung	66
5.1	Energiebereiche der PEPECO-ROIs	81
5.2	Untergrundabzug für PEPICO-Messungen bei $E_{\text{phot}} = 703,75 \text{ eV}$. .	86
5.3	Verzweigungsverhältnisse der Xenon-Ionisation im Vergleich	89
5.4	Zählraten der PIPICO-Messung an CO_2 bei $E_{\text{phot}} = 539 \text{ eV}$	95

Einführung

„If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms — particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another.“ [1]

Mit diesen Worten beschrieb Richard Feynman die Atomhypothese als die seiner Meinung nach größte wissenschaftliche Erkenntnis.

Der Begriff des Atoms wurde von Leukipp (vermtl. 480 - 420 v. Chr.) und seinem Schüler Demokrit (etwa 460 - 370 v. Chr.) geprägt. Sie nahmen an, dass alles aus physikalisch unteilbaren Atomen zusammengesetzt ist; dass sich zwischen den Atomen der leere Raum befindet; dass Atome unzerstörbar sind; dass Atome immer in Bewegung sind; dass es unendlich viele Atome gibt und auch, dass es verschiedene Atomsorten in Bezug auf Form und Größe gibt [2]. Angesichts der Ähnlichkeiten mit dem heutigen Atommodell und seiner Erfolge wirkt es etwas befremdlich, dass die Idee des Atoms erst gegen 1800 u.a. durch John Dalton (1766 - 1844) nachhaltig wieder aufgegriffen wurde (s. Abb. 1.1). So führte der andauernde Modellbildungsprozess z.B. zum Aufbau des Periodensystems der Elemente, welches heute die Basis für den ganzen Wissenschaftszweig der Chemie bildet, zur Formulierung der Quantenmechanik, auf der nach Schätzungen des Nobelpreisträgers Leon Ledermann etwa 40 % des amerikanischen Bruttosozialprodukts basieren [3], aber auch zur Entwicklung technischer Geräte zur Untersuchung von Quantenprozessen, für deren Messung und Manipulation auch jüngst der Physik-Nobelpreis des Jahres 2012 vergeben wurde.

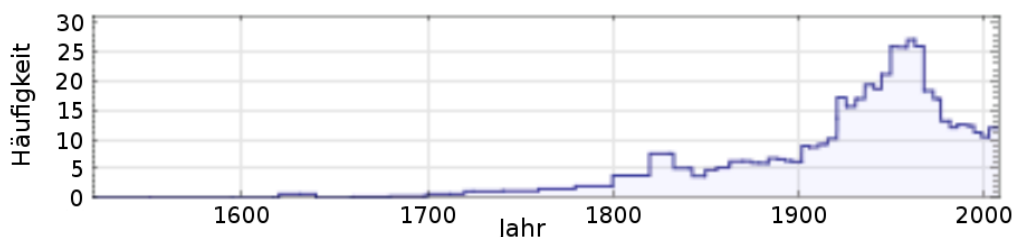


Abb. 1.1: Verwendung des Begriffs *Atom* in der Literatur der letzten 500 Jahre [4,5]. Aufgetragen ist die Häufigkeit pro 10^6 Worte.

Der über 2000-jährige Stillstand der Atomphysik muss wohl vor dem Hinter-

grund gesehen werden, dass erst mit Galileo Galilei (1564 - 1642) ein Wechselspiel aus Theorie und Experiment einsetzte, und sich der Interessenschwerpunkt von allgemeinen philosophischen Fragen auf konkrete physikalische und chemische Probleme zu verlagern begann [6]. Damit zeigt sich, welche zentrale Bedeutung dem Experiment zukommt und rechtfertigt den großen Aufwand, mit dem der Aufbau technischer Geräte und Anlagen zur Untersuchung von Quantenprozessen betrieben wird.

Eine solche Anlage ist die P04-*Variable Polarization XUV Beamline* des neuen PETRA III Speicherrings am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY). Hier können u.a. die Vorgänge und energetischen Verhältnisse in der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen und deren Manipulation mittels Experimenten zur Photoionisationsdynamik von Atomen und Molekülen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde ein an die P04-*Beamline* angepasstes Spektrometer für koinzidente Flugzeit- bzw. *Time-of-Flight*-Messungen (ToF) aufgebaut. Eine Erläuterung des Arbeitstitels „Aufbau eines hocheffizienten Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperiments“ soll einen einleitenden Überblick über seine Funktionsweise und die verwendete Methodik verschaffen.

Flugzeitspektroskopie von Photoelektronen und -Ionen

Bei der Photoionisation wird ein Atom durch die Wechselwirkung eines Photons mit einem Elektron aus der Atomhülle ionisiert. Dabei werden ein oder mehrere Elektronen freigesetzt. Die Photoionisation von Molekülen kann zusätzlich zur Entstehung mehrerer ionisierter Molekülfragmente führen. Zur Flugzeitspektroskopie nutzt man eine gepulste Lichtquelle und es wird die Flugzeit solcher Photoelektronen und -ionen zwischen dem Ionisationszeitpunkt in einer Ionisationszone und der Ankunft an einem Detektor gemessen.

Aus der Flugzeitmessung von Photoionen lässt sich die Masse oder, wenn die Ionisation in einem elektrischen Feld stattfindet, das Masse-/Ladungsverhältnis bestimmen. Im Gegensatz dazu hängt die Flugzeit der freigesetzten Elektronen von der Photonenenergie und den energetischen Verhältnissen in der Elektronenhülle während des Ionisationsprozesses ab.

Koinzidenzmessungen

Bei einer Koinzidenzmessung wird im Allgemeinen ein einzelnes Ereignis als Ursache für das Auftreten zweier oder mehrerer zeitlich korrelierter Signale angenommen. Im Fall der Flugzeitspektroskopie bildet die Photoionisation das Ereignis, während Elektronen und Ionen mit ihrer Ankunft am Detektor die Signale erzeugen. Durch die Korrelationsannahme steht zum einen ein zusätzlicher Signalfilter zur Verfügung, womit annähernd untergrundfreie Messungen ermöglicht werden. Dabei gelangen einzelne Untergrundsignale, die z.B. durch das Rauschen des Detektors erzeugt werden, wegen der fehlenden Korrelation nicht zur Auswertung. Zum anderen ermöglichen Messungen von Koinzidenzen qualitative und quantitative Analysen

der korrelierten Prozesse, die infolge des Photoneneinfalls im untersuchten System ablaufen (s. Abb. 1.2).

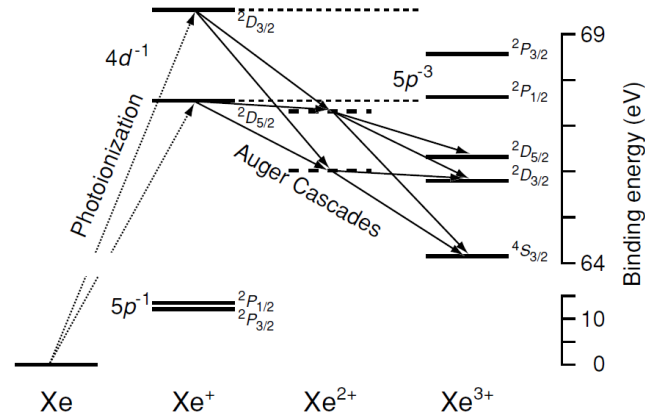


Abb. 1.2: Beispiel für einen Zerfallsprozess von Xenon infolge von Photoionisation [7]. Das Xenonatom kann auf verschiedenen Wegen zu einem Xe³⁺-Ion in unterschiedlichen Energiezuständen zerfallen. Mit dem Koinzidenzspektrometer wird eine qualitative und quantitative Untersuchung der unterschiedlichen Zerfallswege ermöglicht.

Hocheffiziente Flugzeitspektroskopie

Die hocheffiziente Flugzeitspektroskopie zeichnet sich dadurch aus, dass möglichst viele Photoelektronen und -ionen gemessen werden. Nimmt man einmal an, dass Elektronen und Ionen nach der Ionisation in den gesamten Raumwinkel emittiert werden, so hängt die Wahrscheinlichkeit einer Messung ohne weitere Maßnahmen von der Größe des Detektors und seinem Abstand zur Ionisationszone ab. Vor allem im Hinblick auf Koinzidenzmessungen, bei denen wegen der Korrelationsannahme wenigstens zwei Signale pro Ereignis notwendig sind, ist die Effizienz daher von entscheidender Bedeutung, da die Gesamteffizienz das Produkt der Wahrscheinlichkeiten für den jeweiligen Einzelnachweis ist.

Zeitaufgelöste Messungen

Neben den genannten Punkten sollte das Koinzidenzspektrometer auch für zeitaufgelöste Messungen verwendbar sein. Darunter versteht man die Untersuchung dynamischer Prozesse in der Elektronenhülle während der Ionisation. Mit der Methode zeitaufgelöster Messungen sollen am derzeit im Aufbau befindlichen *European-XFEL* u.a. chemische Reaktionen gefilmt werden [8], indem z.B. die Reaktion durch einen optischen Lichtpuls initiiert wird und die Reaktionsprodukte durch den nachfolgenden Röntgenlaserpuls nachgewiesen werden. Ähnliche, sogenannte *Pump-Probe*-Experimente, können auch mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden, hier jedoch - im Gegensatz zur Femtosekunden-Zeitauflösung am XFEL - nur mit Picosekunden-Genauigkeit.

Der Aufbau des Koinzidenzspektrometers orientierte sich an einem zunächst für Laborexperimente konzipierten Gerät, das von John H.D. Eland und Raimund Feifel entwickelt wurde [9]. Dabei wurde ein hocheffizientes Ionen-ToF-Spektrometer, das Ionen mittels elektrischer Felder auf einen einzelnen Detektor leitet, mit einem Flugzeitspektrometer kombiniert, dass Elektronen über ein magnetisches Führungsfeld sehr effizient auf einen zweiten Detektor führt. Einem direkten Einsatz eines baugleichen Spektrometers an der P04-*Beamline* steht im Wege, dass die typischen Flugzeiten mit den Pulsperioden an PETRA III inkompatibel sind. Darüber hinaus liegen auch keine Erfahrungen zur Messung von sehr schnellen bzw. hochenergetischen Elektronen mit einem solchen Detektor vor, wie sie an der P04-*Beamline* zu erwarten sind.

In dieser Arbeit werden Aufbau und Funktion des Koinzidenzspektrometers erläutert und Einsatzmöglichkeiten anhand von exemplarischen Messungen aufgezeigt.

In den weiteren Teilen werden zunächst die experimentellen Grundlagen wie verschiedene Photoionisationsmechanismen, die Funktion der Spektrometerkomponenten und der Datenaufnahme sowie die Umgebung der P04-*Beamline* behandelt. Es folgt ein Kapitel über die konstruktive Arbeit, was insbesondere die Adaption des Modellkonzepts auf Basis von Simulationen an die P04-*Beamline* betrifft. Im vierten Kapitel werden Messungen zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers vorgestellt. Nach einer Beschreibung erster Experimente schliesst die Arbeit mit Ausblick und Zusammenfassung ab.

Grundlagen der experimentellen Arbeit

Inhaltsangabe

2.1 Photoionisation	6
2.1.1 Folgeprozesse der Innerschalenanregung und -ionisation in isolierten Atomen	6
2.1.2 Folgeprozesse der Innerschalenanregung und -ionisation in nicht-isolierten Systemen	8
2.2 Flugzeitspektroskopie	13
2.2.1 Flugzeitspektroskopie von Elektronen zur Bestimmung der kinetischen Energie	13
2.2.2 Flugzeitspektroskopie von Ionen zur Bestimmung des Masse-/Ladungsverhältnisses	13
2.3 Die Experimentierumgebung an der P04-<i>Beamline</i> bei PETRA III	14
2.3.1 Der Speicherring PETRA III	14
2.3.2 Undulatorstrahlung	14
2.3.3 Die P04- <i>Beamline</i>	16
2.3.4 Experimente im Vakuum	17
2.4 Aufbau und Funktion eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers	17
2.5 Funktion einer magnetischen Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer	19
2.5.1 Magnetische Spiegel und Flaschen	19
2.5.2 Die magnetische Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer	22
2.6 Datenaufnahme	23
2.6.1 Messung von Flugzeitspektren	24
2.6.2 Messung von Flugzeitserien	25
2.6.3 Messung von Koinzidenzen	27

Zu Beginn dieses Kapitels werden physikalische Prozesse beschrieben, zu deren Untersuchung das für diese Arbeit aufgebaute Koinzidenzspektrometer verwendet

werden kann. Es folgen eine Übersicht über die Experimentierumgebung der P04-*Beamline* bei PETRA III und ein Überblick über die Entwicklung und Funktionsweise der beiden verwendeten ToF-Spektrometertypen. Das Kapitel schließt mit Erläuterungen zur Datenaufnahme und Darstellung von Messungen.

2.1 Photoionisation

Bei der Photoionisation wird die Ionisation eines Atoms oder Moleküls mittels Strahlung herbeigeführt. Im einfachsten Fall koppelt genau ein Photon an ein atomares Valenzelektron, das mit einer Bindungsenergie (E_B) kleiner oder gleich der Photonenenergie (E_{Phot}) an das Atom gebunden ist, und überträgt seine Energie auf das Elektron. Das Elektron besitzt damit genug Energie, um das Coulombpotential des Atoms zu verlassen und ins Kontinuum zu gelangen, wobei ein Kation zurückbleibt. Bereits Einstein beschrieb diesen Prozess als Quanteneffekt [10], wofür ihm der Nobelpreis von 1921 verliehen wurde, und es ergibt sich für die kinetische Energie E_{kin} des sogenannten Photoelektrons:

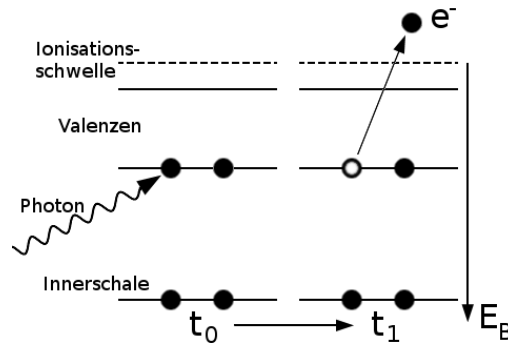


Abb. 2.1: Schema einer Photoionisationsanregung über die Ionisationsschwelle

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Phot}} - E_B \quad (2.1)$$

In vielen Fällen, wie bei der Anregung von Innerschalenelektronen, kommt es zu weiteren Prozessen, die im Folgenden differenziert nach der Umgebung des angeregten Systems betrachtet werden.

2.1.1 Folgeprozesse der Innerschalenanregung und -ionisation in isolierten Atomen

Für die Wechselwirkung eines Photons mit einem atomaren Innerschalenelektron gibt es abhängig von der Photonenenergie zwei Möglichkeiten:

- Das Elektron erhält genügend Energie, um mit einer kinetischen Energie nach Gleichung 2.1 ins Kontinuum zu entkommen (Innerschalenionisation).
- Das Elektron wird in einen höheren gebundenen Zustand angeregt und verbleibt im Atom (Innerschalenanregung). Dabei kann es eine Leerstelle in der Valenzschale besetzen oder einen Zustand in einer bis dahin gänzlich unbesetzten Schale. Im letzten Fall spricht man von einem Atom im Rydbergzustand.

2.1. Photoionisation

Bei der Neubesetzung der Innerschalenvakanz sind verschiedene Prozesse möglich, die im Folgenden beschrieben werden.

Innerschalenionisation - Charakteristische Fluoreszenz

Ein Elektron aus einer höheren Schale besetzt unter Emission eines Photons die Innerschalenvakanz. Die Photonenenergie entspricht der Bindungsenergiedifferenz, die als charakteristische Fluoreszenz bezeichnet wird [11].

Innerschalenionisation - Augerzerfall

Beim Augerzerfall wird die Innerschalenvakanz durch ein Elektron aus einer höheren Schale besetzt. Es kommt dabei zu einem strahlungslosen Übergang, bei dem die freigewordene Energie auf ein Elektron mit geringerer Bindungsenergie übertragen wird [12]. Dieses Elektron gelangt so ins Kontinuum und es bleibt ein doppelt geladenes Kation zurück. Darüber hinaus kann der Augerprozess kaskadierend ablaufen, sodass auch höhere Ladungsstufen zugänglich sind. Werden dabei zwei oder mehr Augerelektronen simultan erzeugt, so wird die freigewordene potentielle Energie auf die Augerelektronen offenbar zufällig verteilt. Eine effiziente Untersuchung dieser Prozesse wird mit dem vorgestellten Koinzidenzspektrometer ermöglicht.

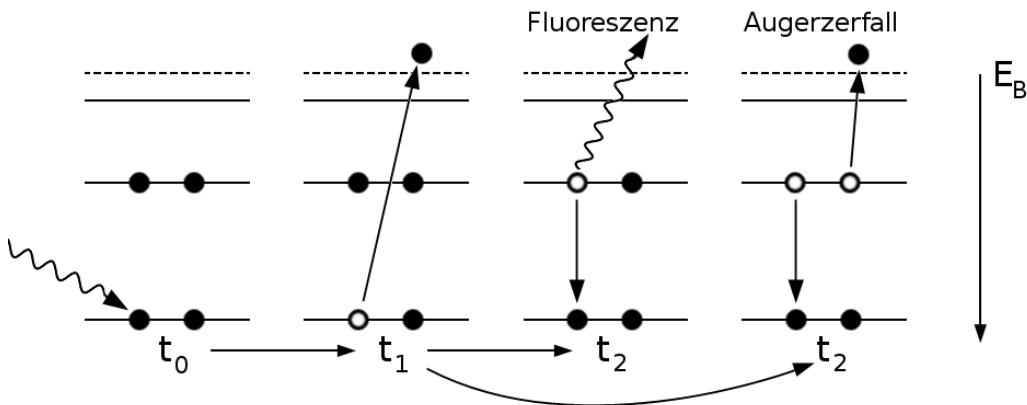


Abb. 2.2: Fluoreszenz und Augerzerfall infolge von Photoionisation

Innerschalenanregung - *Participant Decay*

Das infolge von Innerschalenanregung auf ein Rydbergniveau angeregte Elektron kehrt wieder zur Innerschalenvakanz zurück und setzt einen Augerprozess in Gang. Das angeregte Elektron nimmt also am Ionisationsprozess teil, man spricht vom *Participant Decay* [13].

Innerschalenanregung - *Spectator Decay*

Im Gegensatz zum *Participant Decay* füllt ein anderes als das auf dem Rydbergniveau befindliche Elektron die Innerschalenvakanz auf. Nach der Innerschalenan-

regung ist das erste Elektron nicht am weiteren Ionisationsprozess beteiligt und nimmt damit sozusagen die Rolle eines Zuschauers ein. Dieser Prozess wird daher als *Spectator Decay* bezeichnet [13].

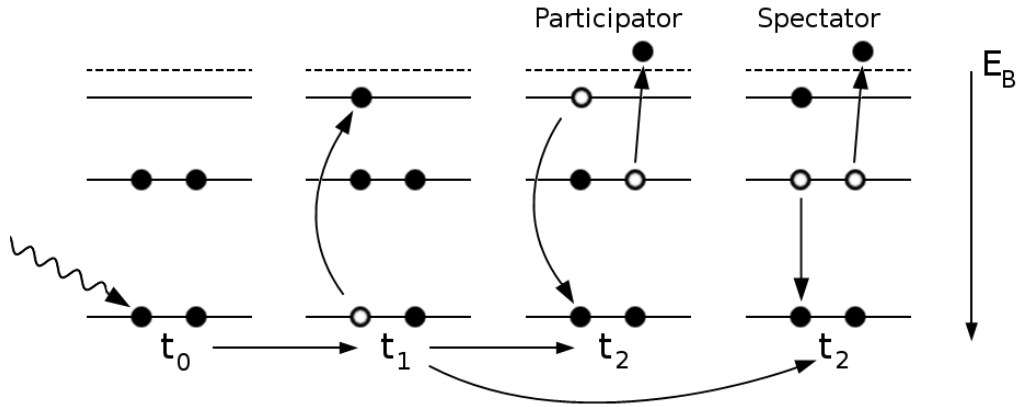


Abb. 2.3: *Participator*- und *Spectator*-Zerfall infolge von Innerschalenanregung

Innerschalenanregung - Doppelanregung

Der Prozess der Innerschalenionisation kann unterdrückt werden und stattdessen zu einer Doppelanregung führen, wenn die kinetische Energie des Photoelektrons ausreicht, um ein weiteres Elektron anzuregen. In diesem Fall werden das Photoelektron und das zweite Elektron in eine höhere Schale angeregt. Wegen der Energieerhaltung ist die Doppelanregung nur möglich, wenn die Summe der einzelnen Anregungsenergien E_i und der geänderten Wechselwirkungsenergie ΔE zwischen den beiden angeregten Elektronen genau der Photonenenergie E_{Phot} entspricht [14]:

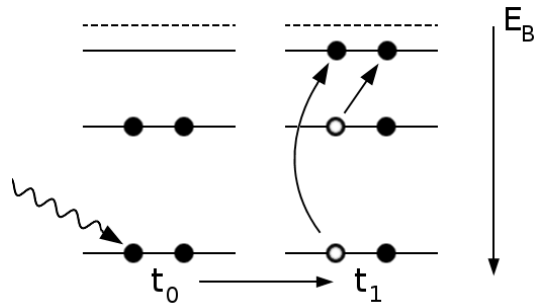


Abb. 2.4: Schema einer Doppelanregung

$$E_{\text{Phot}} = E_1 + E_2 + \Delta E \quad (2.2)$$

2.1.2 Folgeprozesse der Innerschalenanregung und -ionisation in nicht-isolierten Systemen

Befinden sich in der Umgebung eines Atoms oder Moleküls mit einer Innerschalenlücke noch weitere Monomere, so öffnen sich zusätzliche Zerfallskanäle der Autoionisation. Diese Prozesse werden erläutert, ihre Benennung folgt Ueda et al. [15].

2.1. Photoionisation

Einen Überblick über Arbeiten zum intermolekularen Coulombzerfall (ICD) bietet die Datenbank der Universität Heidelberg [16].

Exchange ICD (eICD)

Cederbaum et al. [17] führten 1997 den Begriff des *intermolecular Coulombic decay* für einen bis dahin unbekannten Zerfallskanal ein. Die Abkürzung ICD wird heute auch für *interatomic Coulombic decay* verwendet, wobei inzwischen der hier beschriebene *exchange ICD* (eICD) von dem *direct ICD* (dICD, s.u.) unterschieden wird.

Beim eICD werden demnach Leerstellen in Innervalenzschalen durch Valenzelektronen von benachbarten Atomen oder Molekülen aufgefüllt, was zu einem Absinken der Doppelionisationsenergie führt. Als Beispiel für diesen Prozess wurde anhand von Rechnungen das Absinken der Doppelionisationsenergie von Fluorwasserstoff-Trimeren gegenüber HF-Monomeren um ca. 9 eV auf 36,4 eV erklärt. Der Zerfallskanal in der Trimerumgebung öffnet sich durch den Transfer eines Elektrons aus dem 1π - oder 3σ -Orbital eines vollständigen HF-Monomers in die Vakanz des Fluor $2s$ -Orbitals des bereits einfach ionisierten HF-Monomers.

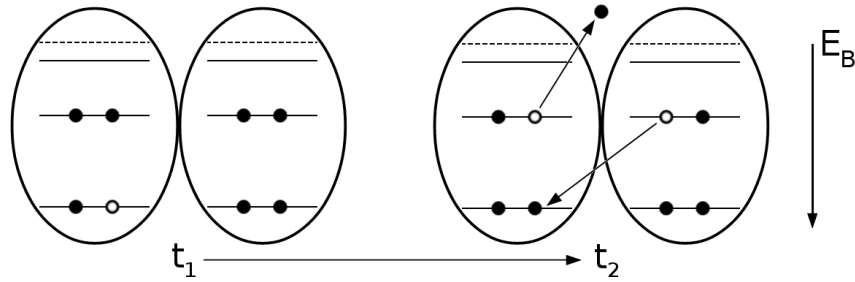


Abb. 2.5: Schema des *Exchange ICD* an einem Dimer

Direct ICD (dICD)

Beim dICD wird die Vakanz der Innervalenzschale durch ein Elektron desselben Monomers besetzt. Die freigesetzte Energie wird an ein benachbartes Monomer abgegeben, das ein Elektron aus seiner Valenzschale emittiert [18].

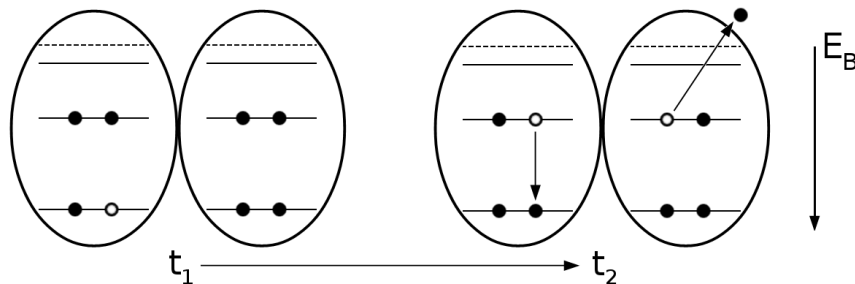


Abb. 2.6: Schema des *Direct ICD* an einem Dimer

Der ICD spielt sich in der Regel bei der Besetzung von Vakanzen der Innervalenzschalen ab. Die Lebensdauern von Vakanzen in tiefer gelegenen Schalen sind kürzer, wodurch der interatomare Augerzerfall bevorzugt ist [17]. Einen Beleg für die Existenz beider ICD-Kanäle findet sich z.B. bei Kreidi et al., bei dem beide Zerfallskanäle in einem einzelnen Experiment an Neondimeren beobachtet wurden [19].

Electron-Transfer-Mediated Decay (ETMD)

Ein dem ICD verwandter Effekt wurde 2001 von Zobeley et al. [20] beschrieben und 2011 von Ueda et al. [15] an Argon-Dimeren nachgewiesen. Dabei handelt es sich um den *Electron-Transfer-Mediated Decay* (ETMD), bei dem die Vakanze der Innervalenz wie beim eICD durch ein Elektron aus der Valenzschale eines Nachbaratoms aufgefüllt wird. Mit der freigesetzten Energie wird aber im Gegensatz zum eICD kein Valenzelektron des Empfängeratoms emittiert, sondern ein zweites Elektron aus der Valenzschale des Spenderatoms. Die Ionisationsstufe des anfänglich ionisierten Atoms wird also um eine Ladung gesenkt, während die Ladungsstufe des Spenderatoms zweifach erhöht wird.

Das aufgebaute Koinzidenzspektrometer verwendet elektrische Felder zur Beschleunigung von Ionen und deren anschließender Flugzeitmessung. Der ETMD kann daher nur bei höheren Ionisationsstufen gemessen werden, bei denen auch nach der Reduktion der Ladungsstufe im Empfängeratom eine Ladung verbleibt.

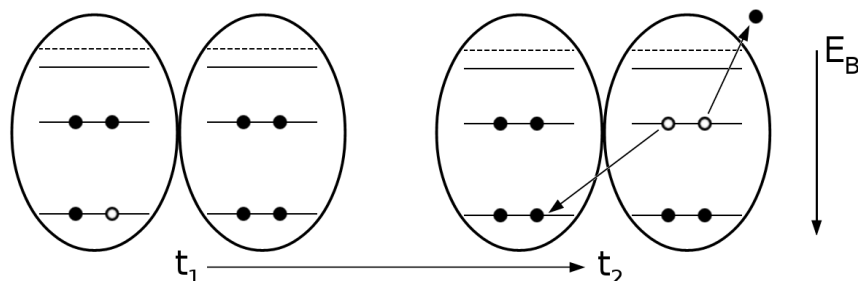


Abb. 2.7: Schema des ETMD an einem Dimer

Coulombexplosion

Im Gegensatz zum ETMD gehen aus den beiden ICD-Varianten wenigstens zwei positiv geladene Ionen hervor. Durch die Coulombabstoßung der positiven Ladungen kann dann ein Zerfall des Molekülions induziert werden, den man als *Coulombexplosion* bezeichnet. Beim ETMD kann die Ladungsreduktion des Empfängermonomers zur Bildung eines elektrisch neutralen Monomers führen.

MARPE- und NACHT-Effekt

In der gängigen Lehrmeinung werden Bindungen zwischen Atomen durch den Austausch von Valenzelektronen vermittelt, wodurch sich diese nicht mehr einem einzelnen Atom zuordnen lassen. Im Gegensatz dazu sind Innerschalenelektronen lokalisiert und lassen sich einem bestimmten Atom zuordnen. Diese Lokalisation führt

2.1. Photoionisation

aber nicht zur Isolation gegen die atomare Umgebung. Ein Beispiel hierfür ist das N_2O -Molekül. Dieses bildet eine lineare Geometrie und der Aufbau folgt einer asymmetrischen Reihenfolge $\text{N}_t\text{-N}_c\text{-O}$ (N_t = terminales Stickstoffatom, N_c = zentrales Stickstoffatom). Durch die Anwesenheit des stark elektronegativen Sauerstoffatoms sind die Bindungsenergien der lokalisierten $1s$ -Elektronen der beiden Stickstoffatome signifikant unterschiedlich ($E_{\text{B},1s(\text{N}_c)} = 412,5 \text{ eV}$, $E_{\text{B},1s(\text{N}_t)} = 408,5 \text{ eV}$), man spricht von einem *chemical shift*.

Eine andere Wechselwirkung von Innerschalenelektronen beschreibt den Effekt der *multi-atom resonant photoemission* (MARPE) [21, 22]. Hier wurde bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) an u.a. MnO -Kristallen eine von Einfallswinkel und Anregungsenergie abhängige Intensitätsverteilung des $\text{O}1s$ -Signals, insbesondere im Bereich der $\text{Mn}2p_{3/2} \rightarrow 3d$ -Innerschalenanregung, beobachtet. Dieses Phänomen ist im Bild unabhängiger Innerschalenelektronen am O- bzw. Mn-Atom nicht zu erwarten und wird mit einer kollektiven Resonanzanregung der Innerschalenelektronen des Magnesiums in der Umgebung des Sauerstoffs erklärt.

Die Untersuchungen zum MARPE-Effekt motivierten weitere Experimente bei denen 2004 der vergleichbare Effekt des *nearest-neighbor-atom core-hole transfer* (NACHT) nachgewiesen wurde. Statt eines Festkörpers mit seiner großen Nachbarschaft für jedes Atom, wurde die Probe auf molekulare Dimensionen reduziert, wofür u.a. N_2O verwendet wurde [23, 24]. Bei diesen Untersuchungen wurde eine leichte Emissionsänderung in der dreidimensionalen Winkelverteilung der $\text{N}1s$ -Elektronen im Bereich der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanzanregung bei $534,6 \text{ eV}$ gegenüber angrenzenden Energiebereichen gemessen. Diese Änderung wird auf eine schwache, abstandsabhängige Quadrupolwechselwirkung zwischen dem $\text{O}1s$ -Elektron und den $\text{N}1s$ -Elektronen zurückgeführt.

Molekülanregungen - Schwingung, Vibration und Rotation

Neben elektronischen Anregungen können an Molekülen mit Schwingungen und Rotationen noch weitere energetische Anregungen beobachtet werden. Zur Beschreibung von Vibrationen oder auch Dehnungsschwingungen, bei denen die Atomkerne in einem Molekül entlang einer Achse schwingen, wird häufig die *Born-Oppenheimer-Näherung* herangezogen. Diese Annahme geht davon aus, dass die Kernschwingungsperiode in einem Molekül wegen der größeren Masse der Kerne langsam gegen die Elektronenbewegung ist. Dadurch kann sich die Elektronenhülle praktisch momentan auf den jeweiligen Kernabstand einstellen [14], sodass die elektronische Wellenfunktion entkoppelt von der Kernwellenfunktion betrachtet werden kann.

Dasselbe Argument wird unter dem Begriff des *Franck-Condon-Prinzips* verwendet, um Änderungen des molekularen Vibrationszustands bei elektronischer Anregung zu erklären. Auch hier reagiert die Elektronenhülle schnell gegenüber der Kernbewegung auf eine Anregung und wird deshalb im Potentialkurvendiagramm als senkrechter Übergang dargestellt (s. Abb. 2.8). Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den, mit der Anregung neu eingenommenen, Vibrationszustand hängt dabei vom

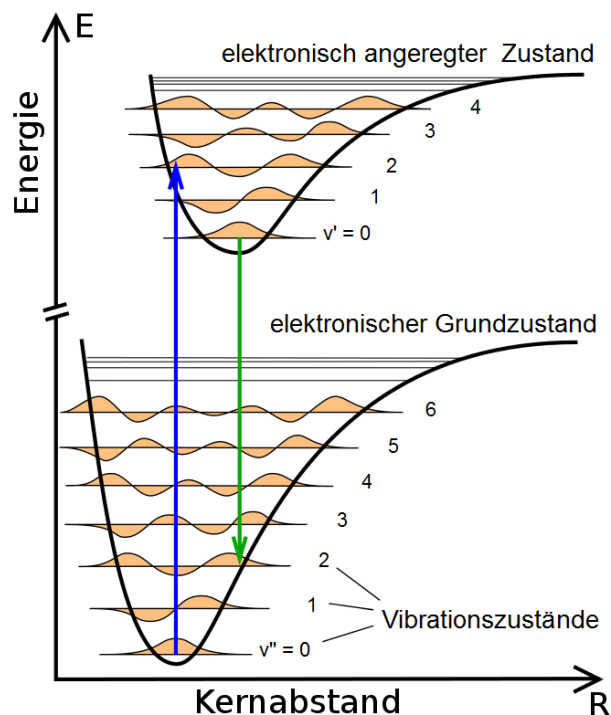


Abb. 2.8: Potentialkurvendiagramm zum Franck-Condon-Prinzip [25]

Übergänge zwischen elektronischen Zuständen sind kurz verglichen mit der Kernschwingungsperiode in einem Molekül und können mit senkrechten Pfeilen dargestellt werden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit des neuen Vibrationszustands hängt vom Überlapp der Wellenfunktionen zwischen Anfangs- und Endzustand ab.

Wellenfunktionsüberlapp des Anfangs- und Endzustands ab. Spektroskopisch werden Vibrationsübergänge üblicherweise im nahen Infrarotbereich beobachtet [26].

Im Gegensatz zu Vibrationen oder auch Dehnungsschwingungen beschrieb R. Renner 1935 Knickschwingungen am Beispiel des linear aufgebauten CO_2 -Moleküls [27]. Diese Knickschwingungen zerstören die Linearität des Moleküls und bringen eine zusätzliche Drehimpulskomponente ein. In der Folge spalten elektronisch entartete Zustände (Π , Δ ...) in unterschiedliche elektronische Niveaus auf, wobei das Maß dieser Aufspaltung im Bereich der potentiellen Energie der Knickschwingung liegen kann.

Das für diese Arbeit aufgebaute Spektrometer verfügt nur über eine begrenzte Auflösung, weshalb Vibrationseffekte kaum beobachtbar sein sollten. Ebenso spielen Rotationsanregungen bei den Messungen keine Rolle, da deren Energien bei den meisten Molekülen zwischen 10^{-3} eV und 10^{-4} eV liegen [26]. Dagegen sollten durch Knickschwingungen verursachte Effekte sichtbar werden, wenn die Energieaufspaltung der entarteten Zustände im Bereich von einigen Elektronenvolt liegt.

2.2 Flugzeitspektroskopie

Bei den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Vorgängen handelt es sich um energetische Prozesse in der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen. Zur Untersuchung solcher Prozesse mittels Flugzeitspektroskopie wird aus der Teilchenflugzeit (t) zunächst auf die kinetische Energie (E_{kin}) von Ionen und Elektronen geschlossen:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.3)$$

$$\text{mit } v = \frac{s}{t} \quad (\text{Teilchengeschwindigkeit}) \quad (2.4)$$

Dabei beschreibt m die Teilchenmasse und s die Länge der Flugstrecke. Mit der Methode der Flugzeitmessung von Elektronen können dann Aussagen über die energetischen Bedingungen in der Elektronenhülle während des Ionisationsprozesses abgeleitet werden. Für Ionen hingegen folgt aus der Flugzeitmessung das Masse-/Ladungsverhältnis, woraus sich z.B. Erkenntnisse zum Fragmentierungsprozess von Molekülen gewinnen lassen.

2.2.1 Flugzeitspektroskopie von Elektronen zur Bestimmung der kinetischen Energie

Durch die Flugzeitmessung der Photoelektronen bei bekannter Anregungsenergie (E_{Phot}) kann auf die Bindungsenergie im Atom bzw. Molekül zum Zeitpunkt der Ionisation geschlossen werden. Formal ergibt sich aus Gl. 2.1, 2.3 und 2.4:

$$E_B = E_{Phot} - \frac{1}{2} \frac{ms^2}{t^2} \quad (2.5)$$

Sind alle übrigen Parameter bekannt, ergibt sich aus der gemessenen Flugzeit die Bindungsenergie E_B .

2.2.2 Flugzeitspektroskopie von Ionen zur Bestimmung des Masse-/Ladungsverhältnisses

Bei der Photoionisation findet bis auf den üblicherweise verschwindend kleinen Beitrag durch den Rückstoßimpuls des Elektrons auf das erheblich schwerere Ion kein Energietransfer zwischen Photon und Atomkern statt. Stattdessen werden die erzeugten Ionen nach der Ionisation in einem elektrischen Feld (Feldstärke E) über eine definierte Strecke (d) zum Detektor beschleunigt. Ionen mit gleicher Ladung (q) gewinnen bei hinreichend kleiner Ionisationszone annähernd die gleiche kinetische Energie:

$$E_{kin,Ion} = qEd \quad (2.6)$$

Zusammen mit Gl. 2.3 und 2.4 ergibt sich:

$$E_{kin,Ion} = qEd = \frac{1}{2} \frac{ms^2}{t^2} \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow t = \sqrt{\frac{m}{q} \frac{s^2}{2Ed}} \quad (2.8)$$

Aus der Messung der Flugzeit lässt sich daher das Masse-/Ladungsverhältnis von Ionen ableiten. Im weiteren Verlauf wird im Zusammenhang mit der Ionen-ToF-Messung der kürzere Begriff der Massenauflösung verwendet.

2.3 Die Experimentierumgebung an der P04-*Beamline* bei PETRA III

2.3.1 Der Speicherring PETRA III

Im Speicherring PETRA III werden Positronen mit einer Energie von 6 GeV in einem ringförmigen Vakuumrohrsystem gespeichert¹. Der Vakuumdruck liegt bei ca. $1 \cdot 10^{-9}$ hPa, was aufgrund von Restgaskollisionen zu einer mittleren Lebensdauer der gespeicherten Positronen von etwa 10 Stunden führt.

Die Positronen werden in Paketen (*Bunches*) gebündelt, von denen bis zu 960 bei einem Strom von 100 mA gleichzeitig im Speicherring umlaufen. Im *Top-Up* genannten Betriebsmodus werden die durch Restgaskollisionen schrumpfenden *Bunches* im Abstand von wenigen Minuten nachgefüllt, was einen annähernd konstanten Strom im Speicherring gewährleistet.

Ein Oktant des 2304 m langen Speicherrings befindet sich in der rund 300 m langen Max-von-Laue-Halle. In der Halle befinden sich 14 Strahlrohre (*Beamlines*) mit 30 Messplätzen. Dort, wo die Positronen die stationären, magnetischen Wechselfelder passieren, die von sogenannten Undulatoren erzeugt werden, wird die Undulator- oder allgemeiner Synchrotronstrahlung produziert. Hier zweigen die Strahlrohre tangential vom Speicherring ab, wobei der Positronenstrahl mithilfe eines Dipolmagneten von der Strahlung separiert wird.

2.3.2 Undulatorstrahlung

Die magnetischen Wechselfelder von Undulatoren werden durch alternierend gepolte Permanentmagnete erzeugt, die sich entlang der Positronenbahn (im Folgenden auch Undulatorachse genannt) in zwei Reihen in der Vertikalen gegenüberstehen. Die Länge des P04-Undulators beträgt 5 m. Durch die Lorentzkraft werden die Positronen im Undulator - wechselweise mit dem alternierenden Magnetfeld - um Bruchteile eines Millimeters von einer geraden Flugbahn in der Horizontalen ausgelenkt. Auf diesem Slalomkurs geben die Positronen Energie in Form von Strahlung

¹Seit Anfang 2013 werden Elektronen verwendet. Von der Inbetriebnahme bis Anfang 2013, und damit während der Experimente, wurden Positronen gespeichert, weshalb zur besseren Lesbarkeit im weiteren Text nur Positronen als Strahlungsquelle aufgeführt werden.

2.3. Die Experimentierumgebung an der P04-Beamline bei PETRA III

ab, die sich als Lichtkegel in Bewegungsrichtung der Positronen ausbreitet. Die abgestrahlte Wellenlänge λ_l ergibt sich aus [28]:

$$\lambda_l = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \cdot \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \vartheta^2 \right) \quad (2.9)$$

$$\text{mit } K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi m_e c} \quad (\text{Undulatorparameter}) \quad (2.10)$$

Dabei ist λ_u die Undulatorperiode, also der Abstand zweier Punkte gleicher magnetischer Flussdichte hinsichtlich Stärke und Richtung, γ der Lorentzfaktor, ϑ der Emissionswinkel zur Undulatorachse, B_0 die maximale magnetische Flussdichte in der Bewegungsebene des Positrons und m_e in diesem Fall die Positronenmasse. Der Undulatorparameter muss bei einem Undulator definitionsgemäß von einer Größe $\lesssim 1$ sein, ansonsten handelt es sich um einen sogenannten Wiggler. Die Flussdichte B_0 - und damit die Wellenlänge λ_l des abgestrahlten Lichts - kann über das *Undulatorgap*, d.h. den Abstand der Magnete, variiert werden.

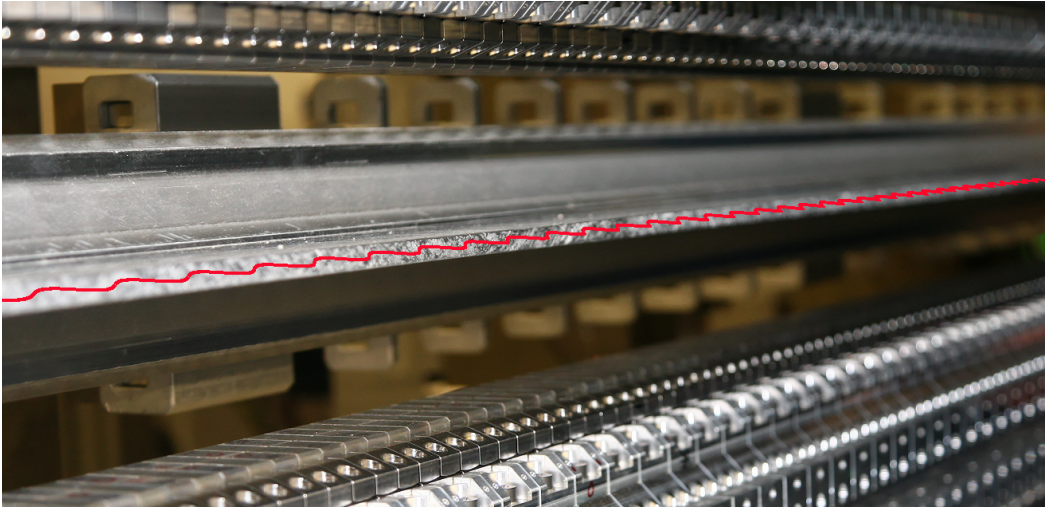


Abb. 2.9: Magnetreihen des P04-Undulators mit schematischer Positronentrajektorie im Vakuumrohr. Das *Undulatorgap* ist mit 150 mm maximal geöffnet und wird im Betrieb bis zu einer Lücke von knapp 12 mm geschlossen. Mit etwas Mühe lässt sich an der unteren Magnetreihe die für einen APPLE-II-Undulator charakteristische Unterteilung in zwei Halbreihen erkennen.

Die beiden Magnetreihen des an der P04-Beamline verwendeten Undulators sind zusätzlich in zwei Halbreihen entlang der Undulatorachse geteilt. Durch eine Verschiebung dieser Halbreihen gegeneinander können die Positronen auch in der Vertikalen ausgelenkt werden, um die Polarisation der emittierten Strahlung zu manipulieren. Damit steht an der P04-Beamline Strahlung mit variabler Polarisation zur Verfügung. Dieser Undulatortyp wird als APPLE-II bezeichnet (zweite Entwicklungsstufe eines *Advanced Planar Polarized Light Emitter*).

2.3.3 Die P04-Beamline

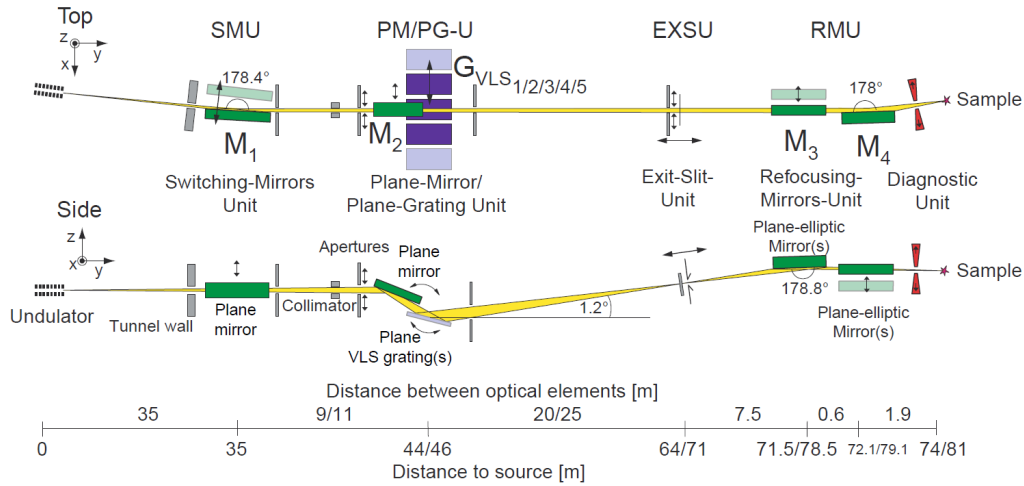


Abb. 2.10: Schematischer Aufbau der P04-Beamline [29]. Die Undulatorstrahlung wird über einen Schaltspiegel (SMU) auf die Monochromatoreinheit (PM/PG-U) gebeugt. Von hier gelangt die Strahlung durch den Ausgangsspalt (EXSU) auf die Refokussieroptiken (RMU), die die Strahlung auf das Experiment fokussieren.

Die Undulatorstrahlung wird über einen Schaltspiegel hinter dem Undulator in einen der beiden Zweige der P04-Beamline gelenkt. Derzeit ist nur der längere der beiden Zweige im Betrieb. Nach der Aufbauphase wird es zur optimalen Auslastung der P04-Beamline aber möglich sein, am Ende beider Zweige wechselweise zwei unterschiedliche Experimente zu bedienen. Einige Meter hinter der Plattform des längeren Zweigs, auf der reguläre Nutzerexperimente durchgeführt werden, befindet sich das stationäre PIPE-Experiment (*Photon Ion Spectroscopy at PETRA III*). Zwischen Plattform und PIPE wurden die P04-Experimente mit dem Koinzidenzspektrometer durchgeführt.

Nach dem Schaltspiegel wird die Strahlung über einen Planspiegel auf ein Monochromatorgitter mit variabler Liniendichte gelenkt, das einerseits eine Energieauflösung der Beamline von 10^4 und mehr bietet, und andererseits den Strahl auf den Austrittsspalt fokussiert. Hinter dem Austrittsspalt befinden sich zwei Sätze von Kirkpatrick-Baez-Optiken, die die Strahlung mit zwei unterschiedlichen Brennweiten entweder auf die Probe der Nutzerexperimente oder das PIPE-Experiment fokussieren.

Nach der endgültigen Fertigstellung und Justierung wird den Nutzern eine Weichröntgenquelle mit folgenden Eigenschaften zur Verfügung stehen [29]:

- Photonenenergie: (< 100) 250 – 3000 eV
- Auflösungsvermögen: $> 10^4$ (bis zu $3 \cdot 10^4$ @ 1 keV)
- Photonenfluss: $> 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (bis zu $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$)

2.4. Aufbau und Funktion eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers

- Fokussdurchmesser: $10 \cdot 10 \text{ } \mu\text{m}^2$ / $50 \cdot 50 \text{ } \mu\text{m}^2$
- Polarisation: zirkular, linear (horizontal, vertikal, elliptisch)
- Pulsabstand: 8 - 192 ns (960/240/60/40-Bunchmodus)
- Pulsdauer: $\sim 100 \text{ ps}$

2.3.4 Experimente im Vakuum

Die Experimente mit dem Koinzidenzspektrometer müssen aus unterschiedlichen Gründen in einer Hochvakuumumgebung ($< 10^{-6} \text{ hPa}$) stattfinden:

- Die verwendete Strahlung liegt im Bereich vieler Absorptionskanten und würde bei Normaldruck auf kürzester Distanz absorbiert.
- Das Koinzidenzspektrometer ist über das Strahlrohr direkt mit dem Speicherring verbunden.
- Die mittlere freie Weglänge von Ionen und Elektronen ist bei den verwendeten Energien an Luft minimal.
- Die MCP-Detektoren arbeiten nur bei einem Maximaldruck von ca. 10^{-5} hPa .

2.4 Aufbau und Funktion eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers

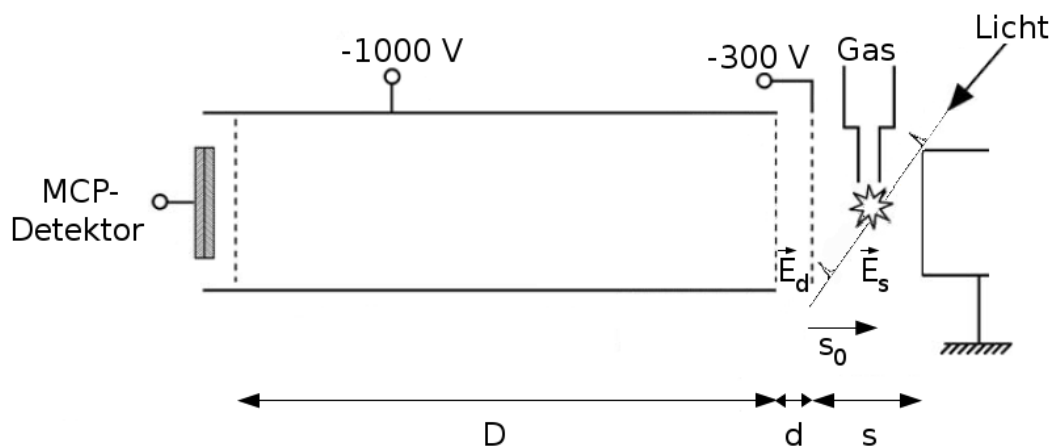


Abb. 2.11: Ionen-ToF-Spektrometer nach Wiley & McLaren [30] mit Beispielpotentialen. Das Schnittvolumen aus Licht- und Gasstrahl bildet die Ionisationszone. Durch die optimierten elektrischen Feldstärken E_s und E_d werden die Ionen so zum MCP-Detektor beschleunigt, dass Ionen mit gleichem Masse-/Ladungsverhältnis zum selben Zeitpunkt auf dem Detektor eintreffen.

Kapitel 2. Grundlagen der experimentellen Arbeit

Zur effizienten Flugzeitmessung von Ionen wird ein Wiley & McLaren Flugzeitspektrometer verwendet [30]. Dieses zeichnet sich durch eine Geometrie aus, bei der sich die Ionisationszone in einem homogenen elektrostatischen Feld E_s zwischen zwei parallelen Scheibenelektroden befindet. Diese Elektroden werden im weiteren Text als *Pusher* (Elektrode, die Kationen aus der Ionisationszone abstößt) und *Extractor* (Elektrode, die Kationen aus der Ionisationszone anzieht) bezeichnet. Die Kationen werden nach der Photoionisation in Richtung des *Extractors* beschleunigt und gelangen durch eine Öffnung oder ein Netz in ein weiteres homogenes elektrisches Feld E_d bevor sie die feldfreie Driftröhre erreichen, an deren Ende sich ein MCP-Detektor befindet.

Neben der Größe der Ionenquelle hängt die Massenauflösung auch von der Verteilung der kinetischen Ionenenergie zum Zeitpunkt der Ionisation ab. Wiley & McLaren definieren diese Kriterien als Raum- und Energieauflösung:

- Raumauflösung M_s : Die Fähigkeit des Spektrometers, Massen trotz der endlichen Größe der Ionenquelle aufzulösen
- Energieauflösung M_0 : Die Fähigkeit des Spektrometers, Massen trotz unterschiedlicher kinetischer Energien zum Zeitpunkt der Ionisation aufzulösen

Ein Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometer ermöglicht eine Optimierung der Massenaufklärung durch die Kompensation der unterschiedlichen Energien und Positionen zum Zeitpunkt der Ionisation. Dabei hängt die Massenaufklärung nur von dem, über die Elektrodenpotentiale eingestellten, Verhältnis E_s/E_d ab. So gilt formal für die Raumauflösung bei festen Abständen s , s_0 , d und D (s. Abb. 2.11):

$$M_s \approx 16k_0 (s_0/\Delta s)^2 \quad (2.11)$$

Mit den Substitutionen:

$$k_0 = 1 + \frac{dE_d}{s_0E_s} \quad (2.12)$$

$$\Delta s = s_{max} - s_{min}$$

Die verwendeten Werte müssen dabei die folgende Bedingung für die Länge der Driftröhre erfüllen:

$$D = 2s_0k_0^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \frac{d}{s_0} \right) \quad (2.13)$$

Die Verwendung von zwei elektrischen Feldern lässt sich hier auch anschaulich begründen. So nehmen Ionen im Feld E_s umso mehr kinetische Energie auf, je weiter entfernt sie vom Detektor entstehen. Schnellere Ionen überholen deshalb an irgendeinem (virtuellen) Punkt vor oder hinter dem Detektor die langsameren Ionen, die einen kürzeren Weg zum Detektor haben. Durch das zusätzliche Feld

2.5. Funktion einer magnetischen Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer

E_d können die Ionen dann so beschleunigt oder gegebenenfalls abgebremst werden, dass dieser Überholpunkt genau auf dem Detektor liegt.

Ferner gilt für die Energieauflösung für Ionen mit einer Anfangsenergie U_0 :

$$M_{\vartheta} = \frac{1}{4} \left(\frac{qs_0 E_s + qd E_d}{U_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_0 + 1}{k_0^{1/2}} - \frac{k_0^{1/2} - 1}{k_0 + k_0^{1/2} s_0} d \right) \quad (2.14)$$

Die Massenauflösung $M_{s,\vartheta}$ des Spektrometers ergibt sich dann aus:

$$\frac{1}{M_{s,\vartheta}} = \frac{1}{M_s} + \frac{1}{M_{\vartheta}} \quad (2.15)$$

2.5 Funktion einer magnetischen Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer

2.5.1 Magnetische Spiegel und Flaschen

Als magnetischer Spiegel wird eine im Idealfall zylindersymmetrische Magnetfeldkonfiguration bezeichnet, die hauptsächlich in eine ausgezeichnete Richtung wirkt (im Folgenden die negative z-Richtung), in dieser Richtung aber auch einen kleinen Gradienten besitzt [31]. Mit anderen Worten beschreibt ein magnetischer Spiegel den Übergang zwischen zwei Regionen unterschiedlicher magnetischer Flussdichte.

Reflexion am inhomogenen Magnetfeld

Der Begriff des magnetischen Spiegels beruht auf der reflektierenden Wirkung für elektrisch geladene Teilchen. Abbildung 2.12 zeigt eine solche Reflexion im Feldlinienbild eines magnetischen Spiegels.

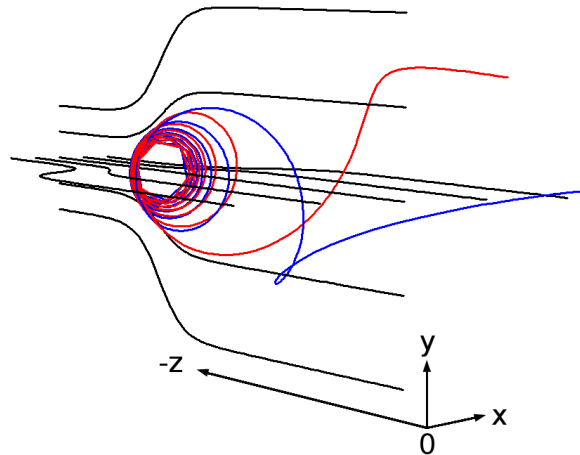


Abb. 2.12: Schematische Reflexion eines einfallenden Elektrons an einem magnetischen Spiegel im Feldlinienbild. Die magnetischen Feldlinien sind schwarz, die Trajektorie ist vor der Reflexion rot, danach blau dargestellt.

Kapitel 2. Grundlagen der experimentellen Arbeit

Bewegt sich z.B. ein Elektron im zunächst homogenen Magnetfeld in Richtung des Bereichs höherer Flussdichte, so stellt sich seine Trajektorie als eine wegen der Lorentzkraft kreiselnde Bewegung dar, deren Schwerpunkt einer einzelnen Feldlinie folgt. Für den sogenannten Gyrationradius r_g dieser Kreiselbewegung im homogenen Magnetfeld der Flussdichte B gilt:

$$r_g = \frac{mv_{\perp}}{|q|B} \quad (2.16)$$

Dabei ist $v_{\perp}$ die zum Magnetfeld transversale Komponente der Geschwindigkeit, m die Teilchenmasse und q die Ladung. Das Elektron hat vor dem Eintritt in den inhomogenen Bereich des Magnetfelds an der Stelle z_0 mit der Flussdichte B_0 eine Gesamtgeschwindigkeit v_0 . Die Gesamtgeschwindigkeit ist eine Konstante der Bewegung im Magnetfeld, $v_{\perp}$ und $v_{\parallel}$ (Geschwindigkeitskomponente parallel zum Magnetfeld) sind es hingegen nicht und es gilt an einer beliebigen Stelle im Magnetfeld:

$$v_{\parallel}^2 + v_{\perp}^2 = v_0^2 \quad (2.17)$$

Die obige Bedingung des kleinen Gradienten ist erfüllt, wenn sich das Feld während einer Rotation nicht wesentlich ändert. Mit dieser Annahme gilt:

$$\frac{v_{\perp}^2}{B} = \frac{v_{\perp,0}^2}{B_0} \quad (2.18)$$

Zusammen mit Gleichung 2.17 ergibt sich:

$$v_{\parallel}^2 = v_0^2 - v_{\perp,0}^2 \frac{B(z)}{B_0} \quad (2.19)$$

Für einen hinreichend großen Wert von $B(z)$ neutralisieren sich die beiden Terme auf der rechten Seite, $v_{\parallel}$ verschwindet und das Elektron wird reflektiert. Mit dem Winkel ϑ zwischen der z -Richtung und der Bewegungsrichtung des Elektrons vor dem Eintritt in das inhomogene Magnetfeld folgt:

$$v_0^2 = v_0^2 \sin^2 \vartheta \cdot \frac{B(z)}{B_0} \quad (2.20)$$

$$\Rightarrow \vartheta = \arcsin \sqrt{\frac{B_0}{B(z)}} \quad (2.21)$$

Setzt man für $B(z)$ die maximale Flussdichte B_{Max} ein, so ergibt sich ein Grenzwinkel für die Reflexion am magnetischen Spiegel. Die Reflexion eines geladenen Teilchens am magnetischen Spiegel hängt somit nur von seinem Eintrittswinkel und nicht, wie man intuitiv vermuten könnte, von seiner Energie ab.

Zusammen mit der Bedingung aus Gleichung 2.18 lässt sich aus Gleichung 2.16 noch der Gyrationradius in Abhängigkeit von $B(z)$ bestimmen:

$$r_g(B(z)) = \frac{m}{|q|\sqrt{B(z)}} \frac{v_{\perp,0}}{\sqrt{B_0}} \quad (2.22)$$

2.5. Funktion einer magnetischen Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer

Parallelisierung von Elektronentrajektorien

Kehrt man die Betrachtungsweise um und untersucht die Trajektorie des reflektierten Elektrons, so findet man für $v_{\parallel}$ einen Anstieg auf dem Weg in den Bereich geringerer Flussdichte. Diesen Effekt kann man sich zunutze machen, wenn Elektronen im Bereich der maximalen Flussdichte durch Ionisation freigesetzt werden, sodass $B_0 = B_{\text{Max}}$ gilt. Für solche Elektronen reduziert sich $v_{\perp}$ mit abnehmender Flussdichte $B(z)$ zugunsten von $v_{\parallel}$ auf einen Anteil $B(z)/B_{\text{Max}}$ (vgl. Gl. 2.19). Bei hinreichend großen Übergängen $B_{\text{Max}} \rightarrow B(z)$ können Elektronen so ohne Energieverluste auf nahezu parallele Bahnen in Richtung eines Detektors geführt werden, was Grundlage für eine effiziente Flugzeitmessung ist.

Die magnetische Flasche

Die Kopplung zweier magnetischer Spiegel zur Speicherung geladener Teilchen wird in der Regel als magnetische Flasche bezeichnet. Ein Beispiel für natürliche magnetische Flaschen sind die über der Erdatmosphäre gelegenen Van-Allen-Gürtel. Sie sind gekennzeichnet durch zwei toroidale Bereiche, in denen Elektronen und Protonen gespeichert sind (s. Abb. 2.13). Durch die Verdichtung des Erdmagnetfelds in der Nähe der Magnetpole stehen sich hier zwei magnetische Spiegel gegenüber, zwischen denen die Elektronen und Ionen oszillieren.

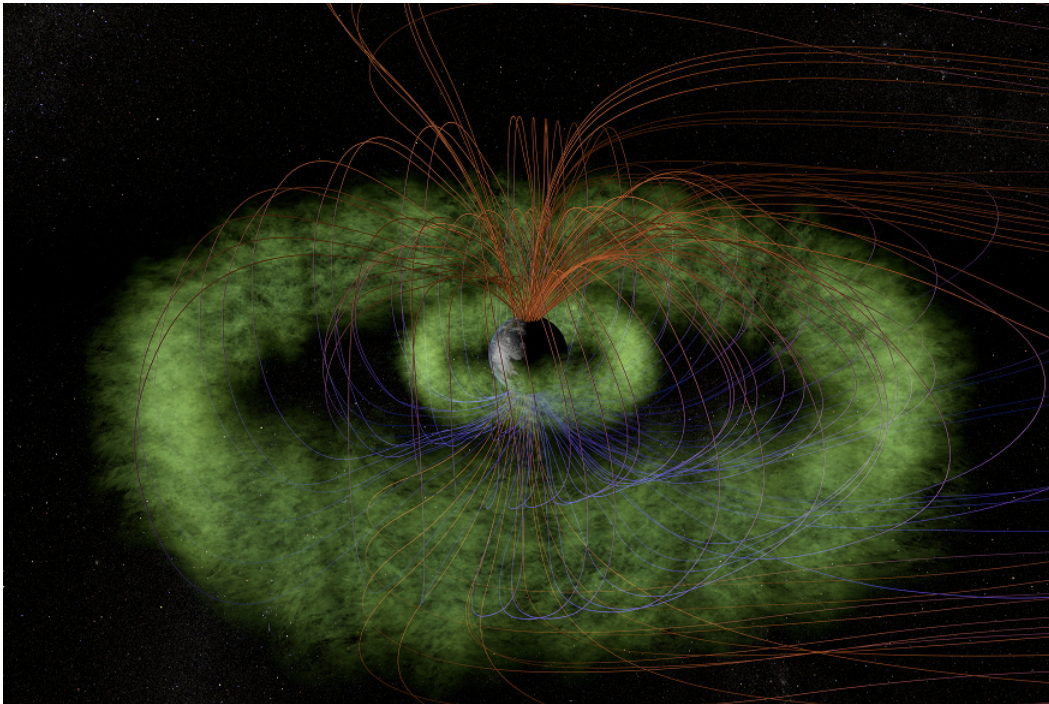


Abb. 2.13: Van-Allen-Gürtel der Erde mit einigen Magnetfeldlinien, die teilweise durch den Sonnenwind verbogen sind [32]. Im inneren Gürtel befinden sich hauptsächlich Protonen ($E_{\text{kin}} > 10 \text{ MeV}$), im äußeren Gürtel hauptsächlich Elektronen ($E_{\text{kin}} < 10 \text{ MeV}$) [33].

In der spezifischen Literatur zum Aufbau eines effizienten Elektronen-ToF-Spektrometers wird durchweg der Begriff der magnetischen Flasche verwendet, auch wenn dabei nur ein einzelner magnetischer Spiegel zum Einsatz kommt. Für den weiteren Text wird diese Nomenklatur übernommen. Um im Feldlinienbild zu bleiben, werden die Zonen mit hoher bzw. niedriger homogener Flussdichte auch als Flaschenhals bzw. Flaschenbauch bezeichnet.

2.5.2 Die magnetische Flasche in einem Elektronen-ToF-Spektrometer

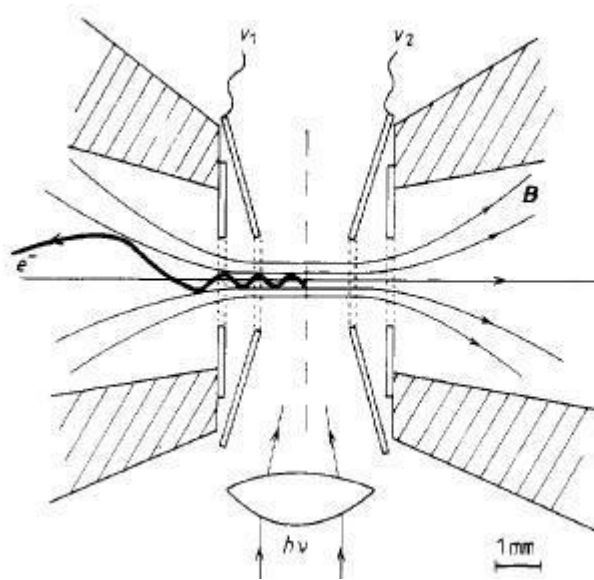


Abb. 2.14: Magnetisches Führungsfeld nach Kruit und Read [34]

Zur effizienten Flugzeitmessung von Elektronen wurde 1983 von Kruit und Read [34] die Verwendung eines magnetischen Führungsfeldes vorgeschlagen. Dabei werden zwei magnetische Flaschen antiparallel ausgerichtet und ihre Flaschenhälse überlagert (s. Abb. 2.14). Die mit Elektromagneten erzeugte Flussdichte von ca. 1 T fällt nach einigen Millimetern auf wenige Millitesla ab, wo für den Flaschenbauch die Felder von Spulen, die um die Elektronendriftröhren gewickelt sind, überlagert werden.

Die Photoionisationszone befindet sich im Zentrum dieser Magnetfeldkonfiguration. Durch den Feldverlauf werden nach der Ionisation die in die beiden 2π -Halbräume emittierten Elektronen auf parallele Bahnen geführt und ihre Flugzeiten am Ende der beiden Flugstrecken von einzelnen Detektoren gemessen.

Dieses Verfahren wurde 1992 von Cha *et al.* [35] so abgewandelt, dass sich die Ionisationszone im inhomogenen Feldbereich einer magnetischen Flasche befindet. Die magnetische Flasche wird hier durch die Kombination eines zylindrischen Permanentmagneten mit einer kegelförmigen Weicheisenpolkappe gebildet. Wie später gezeigt wird, hat die Weicheisenpolkappe eine feldformende und

2.6. Datenaufnahme

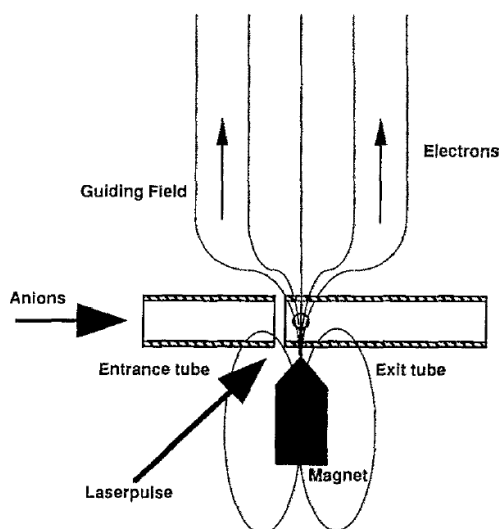


Abb. 2.15: Elektronen-Flugzeitspektrometer nach Cha *et al.* [35]

-fokussierende Funktion (s. Abs. 3.4). Die Flussdichte in der Ionisationszone wird mit 150 mT angegeben, während die Flussdichte im Flaschenbauch 0,2 mT beträgt. Diese Abwandlung wurde 2002 von Eland *et al.* [36] aufgegriffen, um zunächst Photoelektron-Photoelektron-Koinzidenzen (PEPECO) an NO-Molekülen zu messen, bevor es 2006 nach Implementierung eines Ionen-ToF-Spektrometers bei Experimenten mit Photoelektron-Photoion-Koinzidenzen (PEPICO) Verwendung fand (s. Abs. 3.1) [9].

2.6 Datenaufnahme

Zur Flugzeitmessung der Ionen und Elektronen werden Detektoren mit *Microchannelplates* (MCPs) am Ende der Flugstrecken verwendet. MCPs sind im Prinzip dünne Glasplättchen, die mit Kanälen von üblicherweise einigen Mikrometern Durchmesser durchzogen sind (s. Abb. 2.16). Die Oberflächen auch und insbesondere der Kanalwände sind mit halbleitendem Material beschichtet. Die Kanäle sind etwas gegen das Lot zur MCP-Oberfläche gekippt. Tritt ein Ion oder Elektron in den Kanal einer MCP ein, so trifft es wegen der Neigung auf die Kanalwand, wo es Sekundärelektronen erzeugt. Durch eine an den MCP-Oberflächen angelegte Spannung werden diese Sekundärelektronen beschleunigt, die ihrerseits wieder auf die Wände treffen und weitere Sekundärelektronen erzeugen. Durch das Hintereinanderschalten mehrerer MCPs wird über diesen Elektronenvervielfältigungsprozess ein messbarer Spannungsstoß erzeugt. Im hier aufgebauten Experiment wird der Spannungsstoß weiter verstärkt, bevor dieses Signal über einen *Constant Fraction Discriminator* (CFD) in einen Rechteckpuls umgewandelt und an einen *Time to Digital Converter* (TDC) weitergereicht wird. Der TDC ist an die *Bunchuhr* des Speicherrings angeschlossen, ordnet das Signal zeitlich zum Strahlungspuls ein und leitet es zur

Auswertung an das Messprogramm *Elecion* weiter. Die so gemessenen Flugzeiten werden von *Elecion* gespeichert und als Flugzeitspektren in eindimensionalen, bzw. als Koinzidenzen in zweidimensionalen Histogrammen dargestellt.

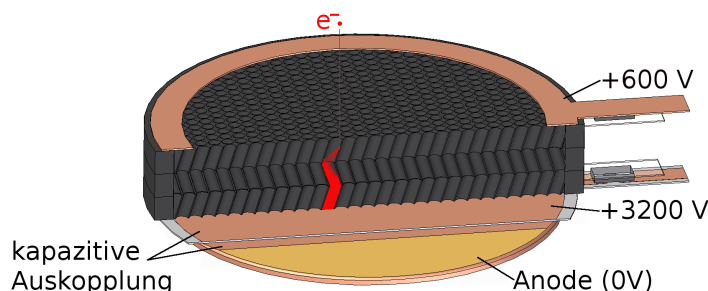


Abb. 2.16: Aufbau und Funktion eines MCP-Detektors

Ein Ring aus Kupferfolie versorgt die, der Ionisationszone zugewandte, Seite der oberen MCP mit einer positiven Spannung (hier ca. +600 V). Das MCP-Triplett liegt, getrennt durch eine Kapazität, auf einer vergoldeten Kupferanode. Der anodenseitige Teil der Kapazität ist potentialfrei. Die MCP-Seite ist mit einem positiven Potential gegen die obere MCP belegt (ca. +3200 V). Es entsteht ein positives Potentialgefälle über den hochohmigen MCPs.

Tritt ein Elektron in einen Kanal der oberen MCP ein, kollidiert es aufgrund der Neigung der Kanalachsen mit der Kanalwand unter Bildung von Sekundärelektronen. Durch das positive Potentialgefälle werden die Sekundärelektronen in Richtung der Anode beschleunigt und weitere Sekundärelektronen werden erzeugt. So wird schließlich ein für die weitere Auswertung nutzbarer Spannungstoß von einigen Millivolt erzeugt, der über die kapazitive Auskopplung und die Anode aus der Vakuumkammer abgeleitet wird. Der Ionennachweis verläuft bei angepasster Polarität analog.

Die verwendeten MCPs haben einen Durchmesser von ca. 34 mm und eine Dicke von etwa 0,4 mm. Der Kanaldurchmesser der MCPs beträgt 5 μm bei einem Abstand zwischen den Kanalzentren von 6 μm . Die Kanalachsen sind mit 12° gegen das Lot der Oberfläche geneigt. Das Verhältnis der durch Kanalöffnungen eingenommenen Fläche zur gesamten MCP-Oberfläche liegt bei 60 % (*Open-Area-Ratio*).

2.6.1 Messung von Flugzeitspektren

Elecion verwertet die Flugzeitmessungen, indem es Spektren generiert, bei denen die Intensität gegen die Zeit als Histogramm aufgetragen wird. Die Skalierung der Zeitachse ergibt sich aus der Dauer eines Messzyklus, dessen Länge wiederum durch die Umlaufdauer eines *Bunches* definiert ist. Ein Messzyklus startet mit dem *Bunchmarker* des Speicherrings und endet mit dem Beginn des folgenden Messzyklus. Die typische Dauer eines Messzyklus ist durch technische Erfordernisse des TDCs auf wenigstens eine Mikrosekunde begrenzt und beträgt 1,928 μs (DORIS III, doppelte

2.6. Datenaufnahme

Umlaufdauer eines *Bunches*) bzw. $7,685 \mu\text{s}$ (PETRA III, einfache Umlaufdauer). Die Breite der einzelnen Zeitkanäle oder Bins des Histogramms und damit die Zeitauflösung liegt bei 60 ps (DORIS III) bzw. 120 ps (PETRA III).

Da mehrere *Bunche* im Ring gespeichert sind, wiederholen sich die gemessenen Spektren innerhalb eines Messzyklus. Die Spektren werden nach der Messung über ein Pythonskript zu einem Einzelspektrum aufaddiert, welches genau eine Lichtpulsperiode umfasst (s. Abb. 2.17).

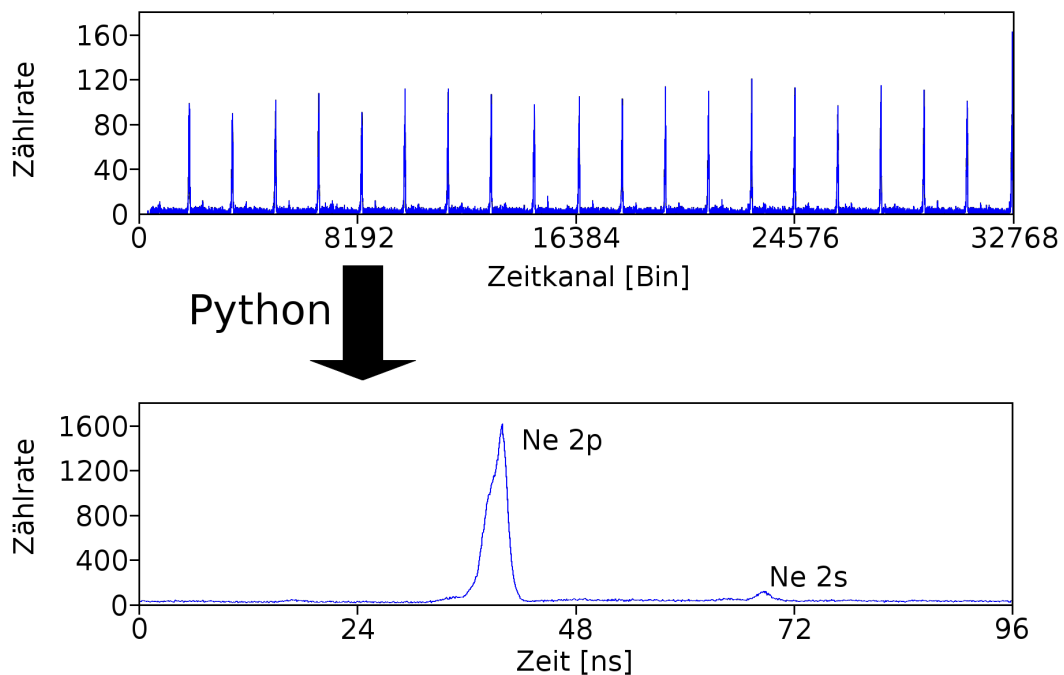


Abb. 2.17: Messung und Darstellung von Flugzeitspektren

Oben: 20 Neon-Einzelspektren innerhalb eines Messzyklus von $1,928 \mu\text{s}$ (Anregungsenergie $E_{\text{phot}} = 60 \text{ eV}$, DORIS III, 10-Bunchmodus)

Unten: Mittels eines Pythonskripts werden die 20 Spektren zu einem aufaddiert. Der Hauptpeak bei 42 ns entspricht dem Signal der Neon 2p-Elektronen, der kleinere Peak bei 72 ns kennzeichnet die langsameren Neon 2s-Elektronen.

2.6.2 Messung von Flugzeitserien

Zur Untersuchung von Flugzeiten in Abhängigkeit der Photonenenergie werden einzelne Spektren gebündelt in sogenannten Flugzeitserien dargestellt. Dazu werden die Intensitäten aller Einzelspektren nach der Messung farblich codiert und im Anschluss werden die einzelnen Spektren in einer zweidimensionalen Matrix zeilenweise gegen die Flugzeiten aufgetragen (s. Abb. 2.18). Dieser Prozess wird von einem Pythonskript ausgeführt.

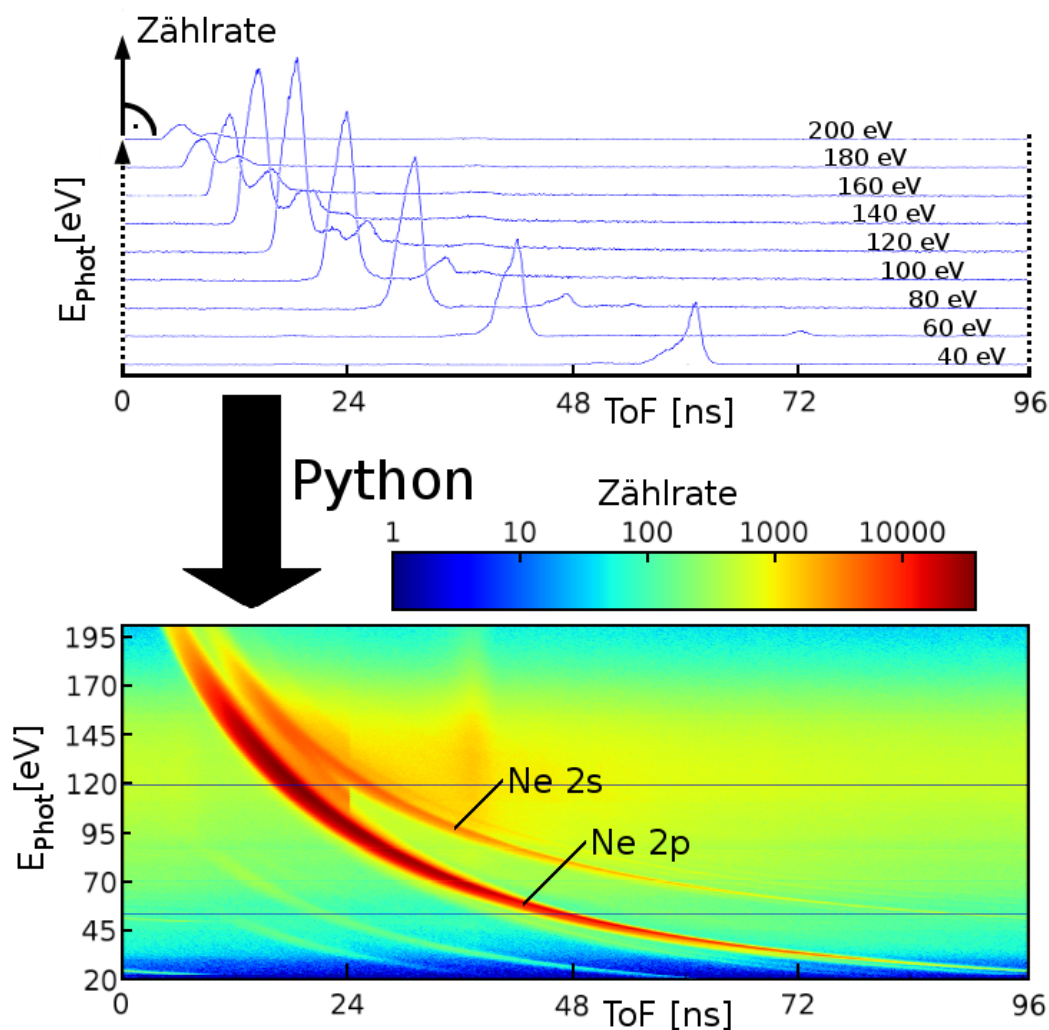


Abb. 2.18: Flugzeitmessungen von Neon-Elektronen mit Flugzeitserie an der BW3-*Beamline* bei DORIS III

Oben: Neun einzelne Flugzeitspektren von Neon ($E_{\text{Phot}} = 40 \text{ eV} - 200 \text{ eV}$).

Unten: Durch Bearbeitung mit einem Pythonskript lassen sich 361 Einzelspektren von Neon als Flugzeitserie von 20 eV bis 200 eV darstellen. Zu erkennen sind die Photoelektronen der Neon 2p-Linie (ab 21,5 eV) und der schwächeren Neon 2s-Linie (ab 48,5 eV). Weitere Photoelektronenlinien werden durch höhere Harmonische der BW3-*Beamline* erzeugt oder sind Restgassignaturen. Vertikale Linien kennzeichnen Augerelektronen bzw. bei ca. 40 ns ein artifizielles Signal, das der Bildung von Sekundärelektronen an einem Netz zugeschrieben wird (s. Abs. 3.3). Durch den automatischen Messbetrieb wurden auch signalfreie Spektren während der Speicherringinjektion aufgenommen, zu erkennen an den horizontalen Balken bei 50 eV und 119 eV. Die Zunahme von Signal und Untergrund ab ca. 40 eV wird durch den steigenden Photonenfluss der BW3-*Beamline* verursacht (s. Anhang B).

2.6. Datenaufnahme

Diese Darstellungsform bietet einen Überblick über viele Einzelspektren zur einfacheren Zuordnung spektraler Peaks wie z.B.:

- Photoelektronenpeaks können wegen der Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie von der Photonenenergie anhand ihrer hyperbolischen Form identifiziert werden.
- Die Hyperbelform der Photoelektronenpeaks erlaubt eine Abschätzung der Ionisationsschwelle.
- Augerelektronen haben kinetische Energien, die in der Regel unabhängig von der Photonenergie sind, und hinterlassen dadurch vertikale Strukturen in den Flugzeitserien.
- Nebenpeaks lassen sich identifizieren. Diese werden z.B. von höheren Harmonischen der Undulatorstrahlung, höheren Ordnungen des Monochromators oder gelegentlich von unerwünschten Nebenbunchen des Speicherrings erzeugt.

2.6.3 Messung von Koinzidenzen

Neben der Darstellung von reinen Flugzeitspektren von Elektronen oder Ionen sind mit Elecion gleichzeitig Koinzidenzmessungen möglich. Dabei kommen nur Messzyklen zur Auswertung, in denen die Flugzeiten von wenigstens zwei Teilchen gemessen werden. Bei schwachem Untergrundsignal und einer geringen Ereigniswahrscheinlichkeit innerhalb eines Messzyklus wird dann bei einer Koinzidenz *cum hoc ergo propter hoc* auf ein einzelnes, echtes Ionisationsereignis geschlossen.

Im weiteren Text wird zwischen folgenden Koinzidenzen unterschieden:

- **Echte Koinzidenzen:** Es werden nur Signale von Elektronen und Ionen gemessen, die durch genau ein Photoionisationsereignis innerhalb eines Messzyklus entstehen.
- **Zufällige Koinzidenzen:** Es werden Signale von Elektronen und Ionen gemessen, die in unterschiedlichen, voneinander unabhängigen Photoionisationsereignissen innerhalb eines Messzyklus entstehen.
- **Falsche Koinzidenzen:** Es werden Signale von nicht unmittelbar mit der Photoionisation in Zusammenhang stehenden erzeugten Elektronen, Ionen und/oder Dunkelereignissen gemessen, die innerhalb eines Messzyklus auftreten.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Koinzidenzmessungen lag das Untergrundsignal bei 1-5 Hz, während die Ereignisrate selten 5 kHz überschritt. Die Messzyklusfrequenz lag bei ca. 519 kHz (DORIS III), bzw. ca. 130 kHz (PETRA III). Auch wenn der Anteil zufälliger Koinzidenzen zwar nicht vernachlässigbar ist, zeigt sich bereits der Vorteil einer, wegen der Koinzidenzbedingung, annähernd untergrundfreien Messmethode.

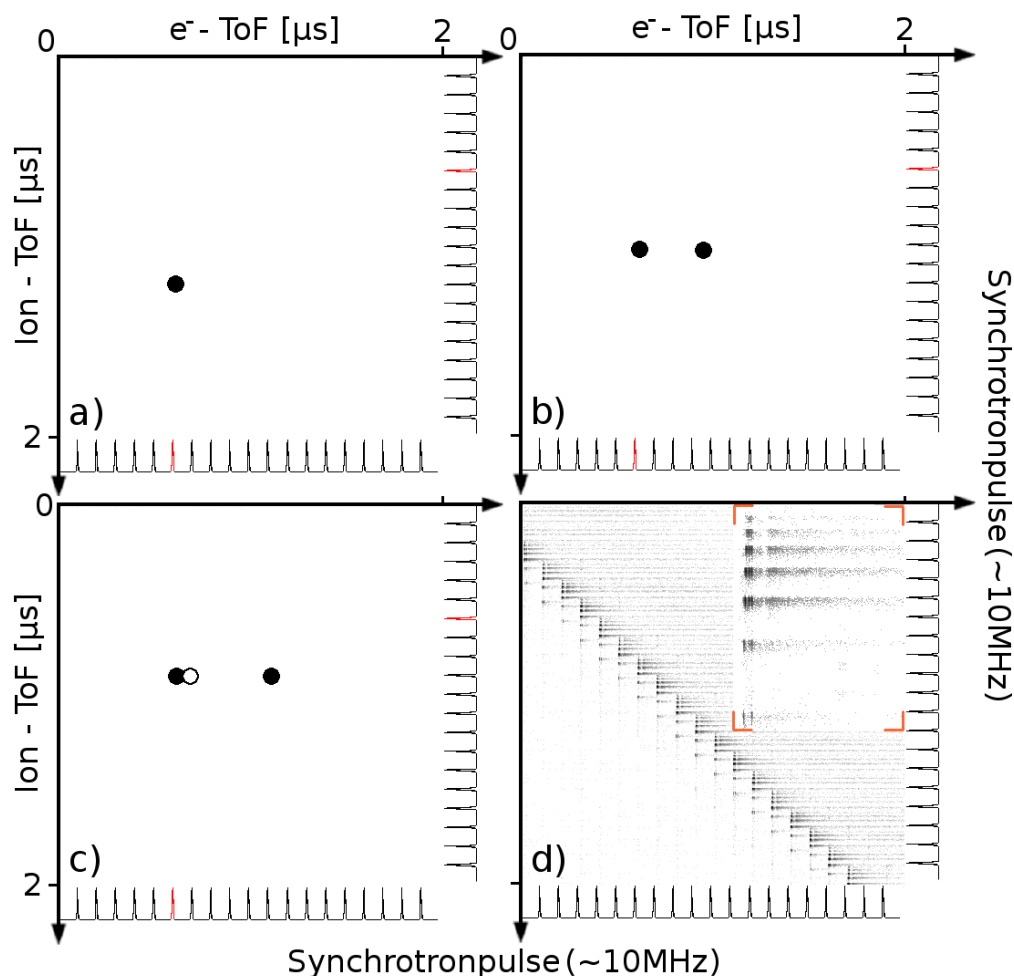


Abb. 2.19: Entstehung und Darstellung von PEPICO-Matrizen

a) - c): Schematische Darstellung einzelner Xenon-PEPICO-Messzyklen

a) Die innerhalb eines Messzyklus gemessenen Flugzeiten des Elektrons und Ions einer Einfachionisation werden gegeneinander aufgetragen. b) Bei Doppelionisation werden zwei Elektronen gemessen. Die Flugzeit des Ions verkürzt sich aufgrund der stärkeren Beschleunigung. c) Nach einer Dreifachionisation trifft beispielsweise das zweite Elektron innerhalb der Totzeit des TDCs von 20 ns auf den MCP-Detektor und gelangt nicht zur Auswertung (s. Abs. 4.5).

Der ionisierende Synchrotronpuls ist stets rot gekennzeichnet.

d): Xenon-PEPICO-Matrix ($E_{\text{Phot}} = 864,25 \text{ eV}$)

Über die gesamte Messdauer von 60 s werden alle Messzyklen zu einer Koinzidenzmatrix aufaddiert. Die verschiedenen Ladungsstufen bis Xe^{8+} sind zu erkennen. Zu beachten ist, dass es in der Darstellung zu Überlagerungen zwischen langsamen Ionen- und Elektronkoinzidenzen eines Spektrums und schnellen Ionen- und Elektronkoinzidenzen eines Folgespektrums kommen kann (der „Elektronenschweif“ eines langsamen Ions ragt in das Folgespektrum). Die zusätzliche Grafik zeigt einen Zoom in das durch ein Pythonskript zusammengeschobene Spektrum (s. Abs. 4.2).

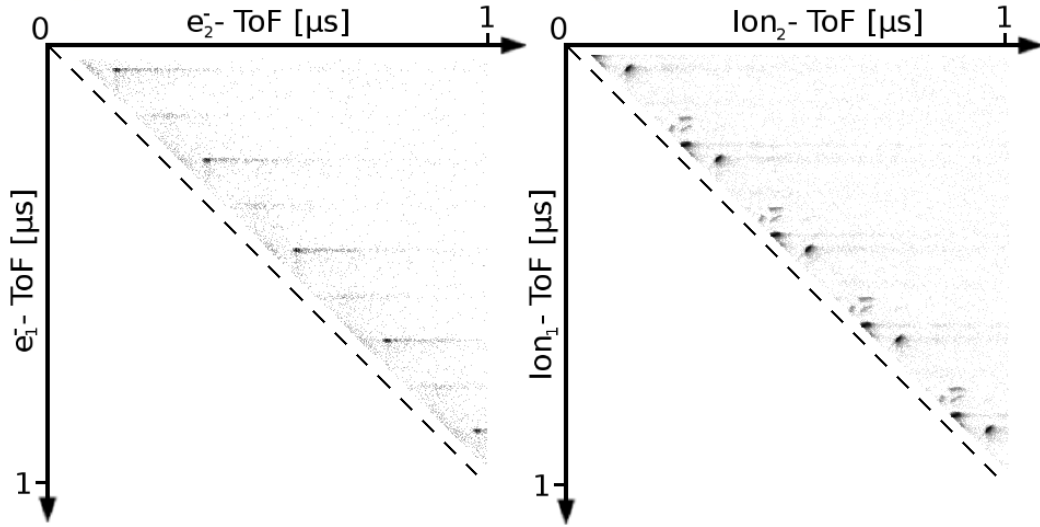


Abb. 2.20: Darstellung von PEPECO- und PIPICO-Matrizen

links: PEPECO-Matrix einer N_2O -Messung ($E_{\text{Phot}} = 470 \text{ eV}$)

rechts: PIPICO-Matrix einer CO_2 -Messung ($E_{\text{Phot}} = 539 \text{ eV}$, s. Abb. 5.13)

Wird innerhalb eines Messzyklus eine Koinzidenz gemessen, so wird die Flugzeit des ersten ankommenden Teilchens auf der vertikalen Achse, die Flugzeit des folgenden Teilchens aber auf der horizontalen Achse aufgetragen. Koinzidenzen werden daher nur in der rechten, oberen Hälfte der Matrix dargestellt. Durch die Totzeit der TDCs können nur Flugzeiten in Koinzidenz gemessen werden, wenn deren Unterschied wenigstens 20 ns beträgt, zu erkennen am signalfreien Bereich oberhalb rechts, entlang der Diagonalen.

Elektron-Ion-Koinzidenzen

Kommt es während eines Messzyklus zu einem Ionisationsereignis, so lassen sich die mit den beiden Detektoren gemessenen Flugzeiten von Photoelektronen- und Ionen als Matrix in einem zweidimensionalen Histogramm mit separaten Achsen auftragen. Die Integration aller Messzyklen bildet die Ionisationsstufen mit den zugehörigen Elektronenflugzeiten bzw. den daraus folgenden Energien ab. Abbildung 2.19 zeichnet die Entstehung und den Aufbau einer PEPICO-Matrix am Beispiel einer Xenon-Messung nach. Die Anzahl echter Koinzidenzen K_{eI} ergibt sich aus dem Produkt der Ionenzahl m und der Elektronenzahl n :

$$K_{eI} = n \cdot m$$

Wie bei den einfachen Flugzeitspektren hängt die Anzahl der dargestellten Einzelspektren in den Koinzidenzmatrizen von der Zeitdauer des gewählten Messzyklus und der Anzahl der im Speicherring befindlichen *Bunche* ab. Auch hier können die Einzelspektren durch ein Pythonskript aufaddiert werden.

Elektron-Elektron-Koinzidenzen

Gehen aus einem Ionisationsereignis zwei oder mehr Photo- und Augerelektronen hervor, dann können deren Flugzeiten in einer PEPECO-Matrix aufgetragen werden, wobei immer dieselbe Achse für die kürzere bzw. längere Flugzeit verwendet wird. Dadurch wird nur die halbe Matrix zur Darstellung verwendet. Die Anzahl der Koinzidenzen K_{ee} hängt von der Anzahl n der produzierten Elektronen ab:

$$K_{ee} = \sum_{k=2}^n (k-1) = \frac{n \cdot (n-1)}{2}$$

Messungen von Ion-Ion-Koinzidenzen verlaufen analog. Abbildung 2.20 zeigt am Beispiel von Messungen an N_2O und CO_2 typische PEPECO- und PIPICO-Matrizen.

Entwicklung, Aufbau und Funktion des Koinzidenzspektrometers

Inhaltsangabe

3.1	Konzept eines Flugzeitspektrometers nach Eland und Feifel für PEPICO-Messungen	32
3.1.1	Aufbau	32
3.1.2	Teilchenbewegung im elektrischen und magnetischen Feld . .	33
3.1.3	Maßnahmen zur Adaption an die P04- <i>Beamline</i>	33
3.2	Simulationen als Basis der Konstruktion	33
3.2.1	Simion	34
3.2.2	Radia	34
3.3	Adaption eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers für die P04-<i>Beamline</i>	35
3.4	Adaption eines Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche für die P04-<i>Beamline</i>	38
3.4.1	Konstruktion eines Magnetsystems für ein inhomogenes Magnetfeld	38
3.4.2	Charakterisierung des inhomogenen Magnetfelds	40
3.4.3	Homogenes Magnetfeld der Spule	44
3.4.4	Aufbau des Elektronen-ToF-Spektrometers	44
3.5	Vakuumkammer und Experimentperipherie	46
3.6	Aufbau des adaptierten Koinzidenzspektrometers und Vergleich	48

Das für diese Arbeit aufgebaute Koinzidenzspektrometer orientiert sich an einem von John Eland und Raimund Feifel verwendeten Konzept [9]. Dabei werden ein Ionen-ToF-Spektrometer und ein Elektronen-ToF-Spektrometer mit magnetischer Flasche kombiniert.

Zunächst werden das Konzept und die technischen Hilfsmittel zur Konstruktion vorgestellt, bevor für einzelne Komponenten Messungen zur Qualitätssicherung und Maßnahmen zur Adaptionen an die P04-*Beamline* beschrieben werden. Das Kapitel schließt mit einem Vergleich von Konzept und adaptiertem Koinzidenzspektrometer.

3.1 Konzept eines Flugzeitspektrometers nach Eland und Feifel für PEPICO-Messungen

3.1.1 Aufbau

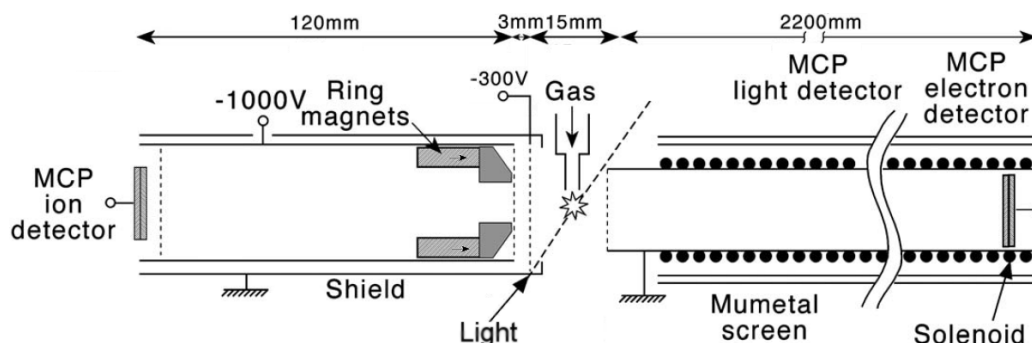


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Spektrometers für PEPICO-Messungen nach Eland und Feifel [9]

Das von Eland und Feifel verwendete Koinzidenzspektrometer kombiniert ein Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometer mit einem Elektronen-ToF-Spektrometer mit magnetischer Flasche (s. Abb. 3.1). Für die magnetische Flasche wird dabei eine Weicheisenpolkappe mit einer 10 mm Apertur auf einem ringförmigen, parallel zur Spektrometerachse magnetisierten Permanentmagneten aus einer Neodym-Eisen-Bor-Legierung (NdFeB) platziert. Dieser Magnetaufbau ist in der 12 cm langen Driftröhre des Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers montiert und erzeugt ein inhomogenes Magnetfeld mit einer Flussdichte von 70 mT im Bereich der Ionisationszone.

Die Elektroden des Ionen-ToF-Spektrometers sind durch Netze realisiert. Für eine homogen feldfreie Ionendriftröhre wird deren detektorseitiges Ende von einem weiteren Netz abgeschlossen, hinter dem sich der MCP-Detektor befindet. Die Verwendung von Netzen verhindert Felddurchgriffe wie sie z. B. bei Aperturen in Scheibenelektroden auftreten können, was insbesondere der Auflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers abträglich sein kann. Andererseits leidet bei der Verwendung von Netzen die Transmission und verringert damit die Effizienz insbesondere hinsichtlich der Koinzidenzen (vgl. Abs. 4). Darüber hinaus entstehen Sekundärelektronen an den Netzen, wenn diese von Ionen, Elektronen oder Photonen getroffen werden. Solche Sekundärelektronen führen zu zusätzlichen *Peaks* in den Elektronen-ToF-Spektren und stärkerem Untergrundrauschen.

Die geerdete Elektronendriftröhre mit einer Länge von 2,2 m und einem Spulenfeld von ca. 1 mT schließt an den *Pusher* an. Eine um die Spule angebrachte μ -Metallabschirmung reduziert Störungen von außen wie z.B. durch das Erdmagnetfeld.

3.2. Simulationen als Basis der Konstruktion

3.1.2 Teilchenbewegung im elektrischen und magnetischen Feld

Der Einfluss der Lorentzkraft auf Trajektorien geladener Teilchen ist abhängig von der Teilchenmasse. Die vergleichsweise schweren Ionen folgen daher im Wesentlichen dem elektrischen Feld und passieren auch die Apertur der Polkappe, wo die Flussdichte maximal ist. Das für die Ionen-ToF-Messung notwendige elektrische Feld beschleunigt allerdings die Elektronen und verringert dadurch die Auflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers. Daher wird der *Extractor* bis 200 ns nach der Ionisation auf einem niedrigen Potential gehalten, mit dem Elektronen mit einer kinetischen Energie von wenigstens 0,5 eV in die Driftröhre gezogen werden. So ist sichergestellt, dass auch die langsamsten Elektronen die Ionisationszone durch den *Pusher* verlassen haben, wenn 200 ns nach der Ionisation das Potential des *Extractors* von -300 V eingeschaltet wird. Die relativ langsamen Ionen haben sich zu diesem Zeitpunkt kaum vom Ionisationsort entfernt.

3.1.3 Maßnahmen zur Adaption an die P04-*Beamline*

Zur Adaption des Koinzidenzspektrometers an die P04-*Beamline* waren einige Änderungen im Aufbau notwendig. So musste nach Möglichkeit sichergestellt werden, dass alle Ionen aus demselben Photoionisationsereignis auch demselben Strahlungspuls zugeordnet werden können. So besteht mit zunehmender Länge der Ionendriftröhre die Gefahr, dass langsame Ionen aus einem Ionisationsereignis von schnelleren Ionen einer späteren Ionisation überholt werden. Deshalb wurde die Länge der Ionendriftröhre auf eine minimale Länge reduziert.

Ferner war bekannt, dass die Magnetgeometrie nur empirisch bestimmt wurde. Eine simulationsgestützte Optimierung sollte einen Überblick darüber verschaffen, inwiefern Veränderungen zur Erweiterung hinsichtlich der Energieauflösung und dem für flugzeitspektroskopische Untersuchungen zugänglichen Energiebereich führen. Solche Simulationen sollten auch Teilchentrajektorien zumindest qualitativ sichtbar machen, um z.B. die Ursachen für Störsignale zu identifizieren.

Darüber hinaus sollte noch ein zusätzliches Retardierpotential zwischen *Pusher* und Elektronendriftröhre zur Steigerung der Energieauflösung eingefügt werden.

3.2 Simulationen als Basis der Konstruktion

Zum Aufbau des Koinzidenzspektrometers wurden die Programme Solid Edge¹ für die Teilekonstruktion, Simion 8.0 & 8.1² für die Trajektorien simulation geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern und das Mathematica-Addon Radia [37] zur Berechnung der Magnetfelder genutzt.

¹Siemens PLM Software

²Scientific Instrument Services, Inc. (SIS)

3.2.1 Simion

Die mit Solid Edge konstruierten Teile werden als Dateien im stl-Format in Simion importiert und dort durch die Zuweisung von Potentialen als Elektroden definiert. Im stl-Format werden dreidimensionale Körper anhand ihrer Oberflächen definiert, wobei die Oberflächen als Facettenstruktur von Dreiecken genähert werden. Simion hingegen teilt den dreidimensionalen Raum durch ein Gitter in sogenannte Voxel ein, würfelförmige Volumenelemente, die ein dreidimensionales Analogon zu Pixeln in Grafiken bilden. Zur Simulation werden die Voxel dann definiert als Elemente einer potentialtragenden Elektrodenoberfläche oder des elektrischen Felds im leeren Raum, in dem die Teilchenbewegung berechnet wird.

Die felderzeugenden Elektroden werden daher durch facettierte und gevoxelte Oberflächen in Simion repräsentiert. Bei hinreichend kleinem Voxelraster haben sich die Simulationen qualitativ als zuverlässig erwiesen, für quantitative Diskussionen von Simulationsergebnissen sind diese Näherungen aber zu berücksichtigen.

3.2.2 Radia

Radia berechnet Magnetfelder über einen iterativen Algorithmus, der nach einer vorgegebenen Anzahl von Iterationsschritten oder hinreichend geringen Veränderungen des Magnetfelds zwischen zwei Iterationen abbricht. Die berechneten Flussdichten werden als Textdateien unter Angabe der drei Raumkoordinaten in Millimetern und der Flussdichtekomponenten in den drei Raumrichtungen in Tesla abgespeichert. Die durch ein Pythonskript formatierte Textdatei wird dann als Magnetfeld in Simion eingefügt. Das Verfahren ist mit einigen Schwierigkeiten behaftet, die inzwischen so weit kontrolliert werden, dass für den jeweiligen Einzelfall Problemlösungen gefunden werden können. Dies betrifft unter anderem:

- Die Magnetfeldberechnung mit Radia führt gelegentlich zu unrealistischen Werten, wenn Flussdichten auf Symmetrieachsen oder anderen, durch die Geometrie der magnetischen Struktur ausgezeichneten, Koordinaten berechnet werden. Eine Verschiebung der Koordinaten um einige Mikrometer führt häufig zu plausiblen und mit Magnetfeldmessungen übereinstimmenden Ergebnissen, ohne die Simulationsergebnisse wesentlich zu verzerren.
- In Radia können keine konkav geformten Einzelmagnete definiert werden. Solche Körper müssen daher durch mehrere Einzelsegmente genähert werden.
- Eine Kontrollinstanz für die Flussdichteberechnung ist die dreidimensionale Darstellung der Flussdichte in einer Raumebene (s. Abb. 3.6). Es ist unklar, warum die Darstellung gelegentlich einen fehlerhaften Anschein erweckt, obwohl die Ergebnisse plausibel sind, und sogar in guter Übereinstimmung mit Messdaten stehen (z.B. Abb. 3.8, rechts).
- Simion verwendet magnetische Potentiale zur Trajektorien simulation in Magnetfeldern analog der Simulation in elektrischen Feldern. Das hat zur Kon-

3.3. Adaption eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers für die P04-*Beamline*

sequenz, dass der Raum, in dem die Trajektorien berechnet werden, keine geschlossenen Magnetfeldlinien enthalten darf.

- Simion bevorzugt die Verwendung von ausschließlich positiven Koordinaten mit einem in der Regel nicht-metrischen Voxelraster. Magnetfeldberechnungen in Radia hingegen gestalten sich effizienter durch Ausnutzung von Symmetrien entlang der Achsen eines metrischen Koordinatensystems. Mit dem Python-Skript zur Formatierung der Textdatei für den Import in Simion kann eine geeignete Koordinatentransformation durchgeführt werden. Gleichzeitig prüft das Skript die Flussdichtekomponenten benachbarter Raumkoordinaten auf größere Abweichungen, um eventuelle Fehlberechnungen zu finden.

3.3 Adaption eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers für die P04-*Beamline*

Die Pulsperiode von PETRA III liegt mit höchstens 192 ns (40-Bunchmodus) im Bereich zu erwartender Ionenflugzeiten oder darüber. Dadurch können langsame Ionen eines Synchrotronpulses im Spektrometer von schnelleren Ionen eines Folgepulses ein- oder überholt werden (s. Abb. 3.2). In der spektralen Darstellung erschwert oder verhindert dieser Umstand zum einen die Zuordnung einzelner *Peaks* im Flugzeitspektrum. Zum anderen überlagern die Koinzidenzen langsamer Ionen und Elektronen mit den Koinzidenzen schneller Ionen und Elektronen des Folgepulses (vgl. Abb. 2.19). Weil die Ionenflugzeit direkt von der Länge der Flugstrecke abhängt (s. Gl. 2.8), wurde die Konstruktion des Ionen-ToF-Spektrometers unter dem Aspekt der Flugstreckenminimierung vorgenommen. So wurde zunächst der Prototyp eines kurzen Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers am BW3-Strahlrohr von DORIS III und später bei FLASH erfolgreich getestet. Diese Messungen dienen auch als Test der Simulationen (s. Abb. 3.3).

Für das Ionen-ToF-Spektrometer des Koinzidenzspektrometers wurde daher die baulich bedingte, minimale Länge von etwa 30 mm gewählt³. Auf gepulste elektrische Felder für zeitlich separierte Elektronen- und Ionen-ToF-Messungen, wie im Aufbau von Eland und Feifel beschrieben [9], wurde in der Aufbauphase des Spektrometers verzichtet. Es wurden bisher nur elektrostatische Felder verwendet.

Die Verwendung von Netzen wird wegen der beobachteten Bildung von Sekundärelektronen vermieden (s. Abb. 2.18). Für die felderzeugenden Elektroden werden deshalb Titanbleche mit einer 2,5 mm Apertur für den Durchgang der Ionen und Elektronen verwendet. Bei der Wahl der Aperturgröße musste die Transmission, also die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen aus der Ionisationszone zum Detektor gelangt, gegen auflösungsmindernde Durchgriffe elektrischer Felder aus benachbarten Bereichen abgewogen werden. Dabei sollte die Größe aller Elektrodenaperturen für einen möglichst homogenen und symmetrischen Felddurchgriff identisch sein.

³Der Abstand Pusher - Extractor im Koinzidenzspektrometer ist variabel. Bei einem Abstand von 4 mm beträgt die Gesamtlänge des Spektrometers 30 mm.

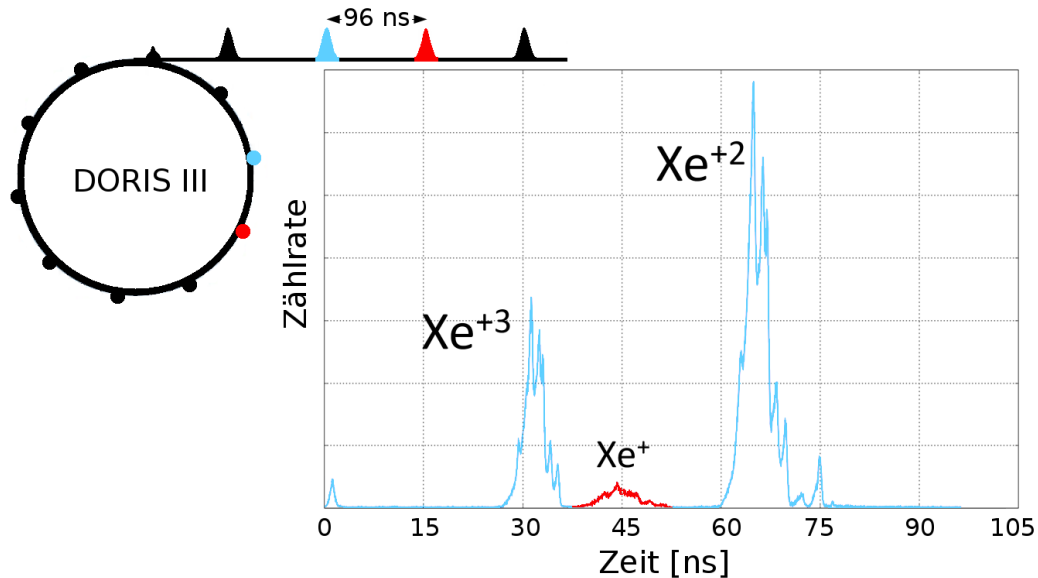


Abb. 3.2:

Oben links: Schema der Pulsstruktur von DORIS III mit einem Bunchabstand von 96 ns im 10-Bunchmodus

Rechts: Xenonspektrum, gemessen mit dem ersten Prototypen eines kurzen Ionen-ToF-Spektrometers an der BW3 Beamline bei DORIS III. Xe⁺-Ionen des rot gekennzeichneten Pulses werden im Flugzeitspektrum zwischen den Xe³⁺- und Xe²⁺-Ionen des blau gekennzeichneten Folgepulses gemessen.

Anhand von Simulationen wurde deshalb ein Aperturdurchmesser von 2,5 mm als sinnvoller Kompromiss ausgewählt. Allerdings lassen sich Felddurchgriffe und Transmissionsverluste nicht vollständig vermeiden.

Die Wände der Ionen-Driftröhre bestehen im Wesentlichen aus vergoldeten NdFeB-Magneten mit Weicheisen-Polkappe für die magnetische Flasche (s. Abb. 3.4 und Abs. 3.4). Die Ionendriftröhre wird direkt von den MCPs abgeschlossen, die ihrerseits, durch eine Kapazität getrennt, auf einer vergoldeten Kupferanode aufliegen (s. Abb. 2.16).

Unterhalb der Anode sorgt ein kleiner Stabmagnet (1,4 T) in Verbindung mit den NdFeB-Magneten für die Ablenkung von MCP-generierten Sekundärelektronen. Die verwendeten MCPs besitzen ein *Open-Area-Ratio* von 60 %. Ionen, die nicht in die Kanäle der MCPs gelangen, sondern auf der MCP-Oberfläche auftreffen, erzeugen auf der Oberfläche freie Elektronen, die durch die elektrischen und magnetischen Felder direkt zum Elektronendetektor geführt werden können, wo sie ein artifizielles Signal erzeugen. Simulationen zeigen, dass ein Großteil dieser Sekundärelektronen mit Energien bis zu 200 eV durch den Einbau des zusätzlichen Magneten zur Wand der Ionendriftröhre abgelenkt werden.

3.3. Adaption eines Wiley & McLaren Ionen-ToF-Spektrometers für die P04-Beamline

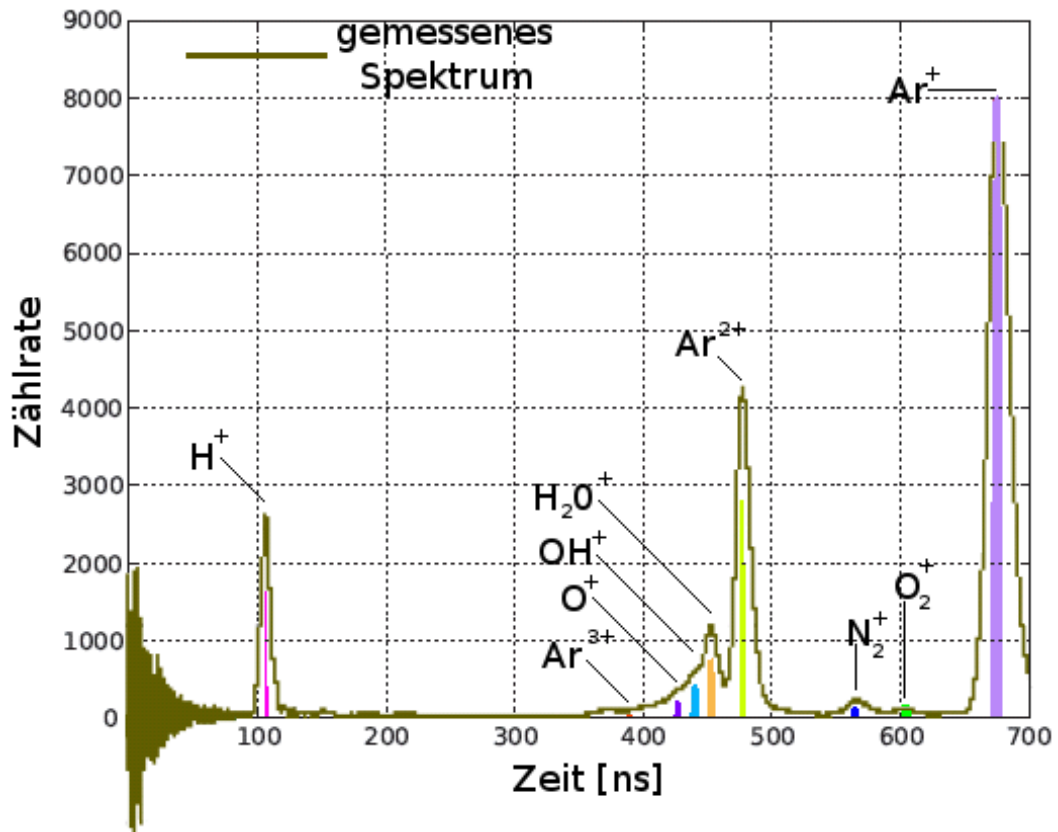


Abb. 3.3: Ionen-ToF-Messung und -Simulation für Argon- und Restgasionen (farbige Balken) bei FLASH mit einem ca. 30 mm langen Ionen-ToF-Spektrometer

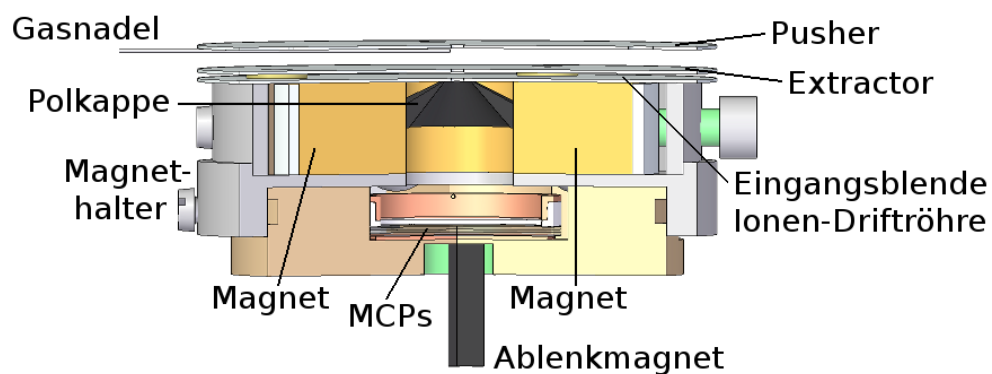


Abb. 3.4: CAD-Modell des Ionen-ToF-Spektrometers; Magnete, Eingangsblende, Polkappe und MCPs bilden die Ionen-Driftröhre (vgl. Abb. 3.10).

3.4 Adaption eines Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche für die P04-*Beamline*

3.4.1 Konstruktion eines Magnetsystems für ein inhomogenes Magnetfeld

Für die Konstruktion der magnetischen Flasche wurden zunächst einige Magnetkonfigurationen von Ring- und Zylindermagneten mit und ohne Weicheisenpolkappe anhand von Radia-Simulationen untersucht. So wurden in der Simulation unter Beachtung räumlicher Randbedingungen (Platz in der Kammer, MCP-Durchmesser) die Material- und Formparameter der Magneten und Polkappen mit dem Ziel der Maximierung der Flussdichte bei gleichzeitig schnellem Abfall des Verhältnisses $B(z)/B_{\text{Max}}$ (s. Abs. 2.5.1) optimiert. Dadurch sollte einerseits der für die Elektronenmessung zugängliche Energiebereich maximiert werden. So wächst mit zunehmender Elektronenenergie der Gyrationradius an (s. Gl. 2.16), wodurch solche schnellen Elektronen nicht mehr effizient zum Elektronendetektor geführt werden können, weil sie z.B. die Eintrittsblende der Elektronendriftröhre nicht passieren oder auf die Wand der Elektronendriftröhre treffen. Andererseits sollte über den schnellen Abfall von $B(z)/B_{\text{Max}}$ ein effizienter Parallelisierungsprozess der Elektronentrajektorien gewährleistet werden.

Die abgeleiteten Erkenntnisse zur Maximierung der Flussdichte durch konstruktive Maßnahmen wurden im Prototyp eines Ringmagneten mit Polkappe verarbeitet (s. Abb. 3.5, links) und lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Größe und Magnetisierung des Magneten sowie Sättigungsmagnetisierung und Form der Polkappe stehen im direkten Zusammenhang mit der erreichbaren Flussdichte.
- Die Form der Polkappe sollte konisch unter einem Winkel von etwa 45° zur Symmetrieachse zulaufen, muss aber nicht notwendigerweise einen spitzen Kegel bilden. Eine Kegelstumpfform mindert die maximale Flussdichte nur unwesentlich.
- Die Polkappe sollte an der Kegelbasis nur die halbe Wandstärke des Magneten abdecken und bündig mit dem inneren Rand des Ringmagneten abschließen.
- Modifikationen an der Polkappenspitze, wie z.B. ein ringförmiger Absatz, erlauben leichte Variationen der Position des Flussdichtemaximums im freien Raum in Richtung der virtuellen Kegelspitze. So liegt für die betrachtete Geometrie aus Abbildung 3.5 das Maximum des magnetischen Flusses ca. 2 mm von der Polkappenspitze entfernt (s. Abb. 3.7).

Die Diskrepanz der nominellen Magnetisierung von 1,4 T für die verwendeten Magnete, der berechneten äußeren Flussdichte von wenigen 100 mT in der Nähe der Magnetoberfläche und der mit dem Ringmagneten tatsächlich erreichbaren Flussdichte von nur ca. 90 - 100 mT in der Ionisationszone führte unweigerlich

3.4. Adaption eines Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche für die P04-Beamline

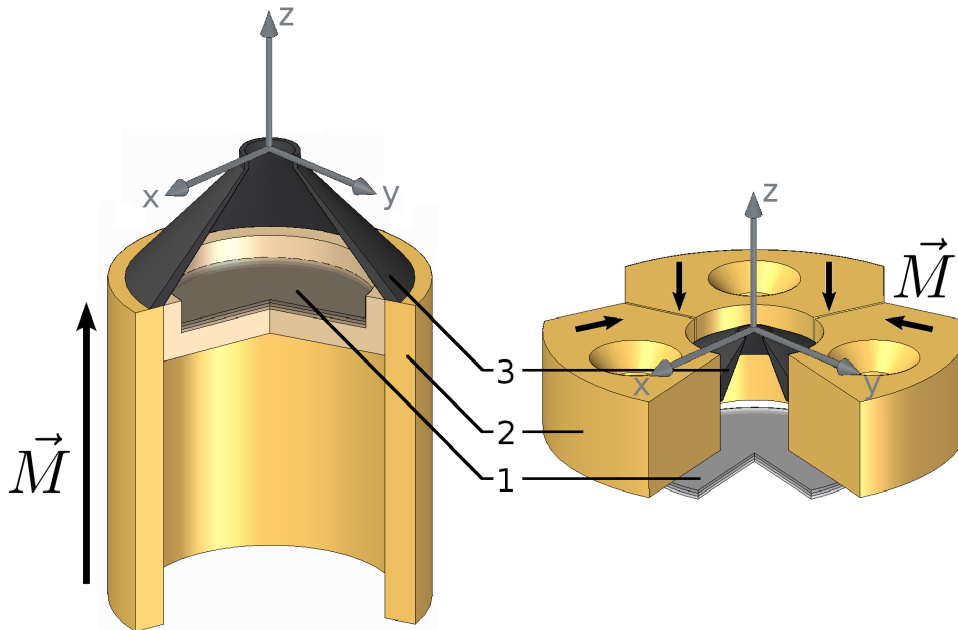


Abb. 3.5: Magnetprototypen im Vergleich

links: Ringmagnet mit axialer Magnetisierung (Gesamthöhe 56 mm)

rechts: Dreiermagnet mit radialer Magnetisierung (Höhe 15 mm), Bohrungen dienen der Montage

(1) MCPs für die Ionen-ToF-Messung (2) Ringmagnet (3) Polkappe, optimiert für eine maximale Flussdichte im Abstand von ca. 2 mm

Der Ursprung der Koordinatensysteme befindet sich im Zentrum am oberen Rand der Polkappenspitze (vgl. Abb. 3.7, 3.6 und 3.8); Pfeile geben die Magnetisierungsrichtung an und zeigen vom Südpol zum Nordpol; beide Modelle sind im selben Maßstab dargestellt (s. Anhang A)

zur Suche nach alternativen Ansätzen der Magnetkonstruktion zur Steigerung der Flussdichte. So könnte bei Verwendung einer größeren Vakuumkammer mit einem Innenvolumen von ca. $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$ (vgl. Abs. 3.5) ein größerer Ringmagnet mit einer entsprechend angepassten Polkappe verwendet werden. Bei realistischem Mitteleinsatz könnte so die Flussdichte in der Ionisationszone auf ca. 320 mT gesteigert werden.

Bei Verwendung einer solchen Kammer wäre auch der Einsatz eines sogenannten Halbach-Arrays möglich. Bloch et al. berichten über den Aufbau eines solchen Arrays [38], bei dem 192 Magnete mit unterschiedlichen Magnetisierungen wie bei einer Orange in 12 Scheiben um die Symmetrieachse angeordnet sind. Im Zentrum dieser Konstruktion liegt die Flussdichte über 4,3 T. Eine Adaption an das Koinzidenzspektrometer erfordert zwar eine Reduzierung der Magnete, die erreichbare Flussdichte in der Ionisationszone läge aber immer noch bei ca. 1 T [39].

Eine eher theoretische Erwägung war die Einbettung der Polkappe in einen Supraleiter, der das magnetische Feld aus seinem Inneren verdrängt. So zeigen Si-

Kapitel 3. Entwicklung, Aufbau und Funktion des Koinzidenzspektrometers

mulationen, dass der magnetische Fluss nicht nur an der Polkappenspitze, sondern aus der gesamten Oberfläche der Polkappe austritt. Durch Einbettung der Polkappe in einen Supraleiter sollte sich das Austreten des magnetischen Flusses aus der Polkappenoberfläche unterdrücken und auf die Polkappenspitze fokussieren lassen. Eine Simulation mit supraleitenden Materialien bietet Radia allerdings nicht an.

Ein weiterer Ansatz, der in eine ähnliche Richtung geht, gründet auf dem Hinweis von Dr. Markus Tischer, dem Gruppenleiter der DESY-Arbeitsgruppe FS-US (Forschung mit Synchrotronstrahlung - Undulatorsysteme), der den Einsatz von seitlich an der Polkappe angebrachten Magneten vorschlug, um „weiteren Fluss in die Kappe zu pumpen“.

Die verschiedenen Ansätze wurden während der Fertigungsphase des Ringmagnetsystems untersucht. So wurde ein alternatives Magnetmodell entwickelt, in dem drei Magnete mit ihrem Nordpol in radialer Magnetisierung um die Polkappe angeordnet sind (s. Abb. 3.5, rechts). Dabei wird der magnetische Fluss unter Aufwendung mechanischer Arbeit gegen die Magnetpole im zentralen Bereich komprimiert (Die Nordpole der Magnete stehen im 120° Winkel gegeneinander). So lässt sich eine höhere Flussdichte generieren, als es mit gleichen Mengen magnetischen Materials bei einer axial magnetisierten Ringgeometrie möglich wäre (s. Abb. 3.7). In einem Vorläufer dieses Dreiermagneten wurde auch die Verwendung von acht gegeneinander gepolten Einzelmagneten getestet, jedoch stand hier die mit wachsender Zahl der Einzelmagnete deutlich aufwendigere Montage einem nur geringen Zuwachs der Flussdichte gegenüber. Stert et al. [40] beschreiben ohne weitere Herleitung den Einsatz eines ähnlichen Magnetaufbaus mit vier Einzelmagneten in einem Flugzeitspektrometer für PEPICO-Messungen an Ammoniakclustern.

Für den weiteren Aufbau des Koinzidenzspektrometers wurde das Konzept des Dreiermagneten hinsichtlich Montage, Flussdichte und Anpassung an die Ionentrjektorien optimiert. Dazu stehen drei Versionen des Dreiermagneten zur Verfügung, die sich im Durchmesser der zentralen Öffnung zur Platzierung der Polkappe unterscheiden (Öffnungsdurchmesser 10 mm, 15 mm und 20 mm). So lässt sich bei einem kleinen Öffnungsdurchmesser von 10 mm eine maximale Flussdichte von 870 mT erzeugen, allerdings können hier Ionen bei ungeeigneten elektrischen Feldern (s. Abs. 4.4.1) mit der Innenwand der Polkappe kollidieren. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde daher nur der Dreiermagnet mit 20 mm Öffnungsdurchmesser verwendet, bei dem dieser Effekt minimiert ist. Dieser Dreiermagnet erzeugt eine Flussdichte von über 540 mT im Abstand von 2 mm über der Polkappe und über 400 mT in der Ionisationszone.

3.4.2 Charakterisierung des inhomogenen Magnetfelds

Als Gütetest für die Radia-Simulationen wurde die magnetische Flussdichte über den verschiedenen Magnetkonfigurationen vermessen. Dabei sollte auch geklärt werden, ob es beim Dreiermagneten durch die Kompression des magnetischen Flusses zu Veränderungen der Magnetisierung der einzelnen Magnete kommt, bzw. ob Radia diesen Effekt berücksichtigt. Darüber hinaus dienten die Messungen der Qualitäts-

3.4. Adaption eines Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche für die P04-Beamline

sicherung der verwendeten Magnete und als Test der Temperaturbeständigkeit der Magnetisierung bei komprimierten Flüssigkeiten.

Messmittel

Für die Flussdichtemessungen standen eine handgeführte Hallsonde und die Undulatorenmessbank der DESY-Arbeitsgruppe FS-US zur Verfügung. An der Messbank werden üblicherweise die Magnetfelder von Undulatoren vermessen. Dazu wird eine motorisierte Sonde entlang der Undulatorachse durch das Undulatorgap gefahren während die Flussdichte gemessen wird. Die Sonde besteht aus zwei Messköpfen, einer Hallsonde, die $\mathfrak{B}_z$ ⁴ über den Halleffekt bestimmt, und einer Flusssonde, also einer Spule, die $\mathfrak{B}_y$ aus der Veränderung des induzierten Stroms bei einer Bewegung durch den Undulator misst.

Qualitätssicherung

An der Undulatorenmessbank wurden in einer ersten Messreihe zur Qualitätssicherung des verwendeten Magnetmaterials die Flussdichten einfacher Konfigurationen von Ring- und Vollzylindermagneten mit und ohne Polkappe ermittelt⁵. Dabei wurde auch der für das Koinzidenzspektrometer optimierte Ringmagnet untersucht (s. Abb. 3.5, links). Messungen und Simulationen zeigten eine gute Übereinstimmung, insbesondere für $\mathfrak{B}_z$ lagen die Abweichungen nicht über 5% und größtenteils deutlich darunter.

Test der Temperaturbeständigkeit

Die verwendeten NdFeB-Einzelmodule mit einer Curietemperatur von 310° C können nach Herstellerangaben in einer Umgebung von bis zu 100° C ohne irreversible Verluste der Magnetisierung eingesetzt werden. Da die Vakuumsysteme vor dem Messzeitbetrieb für bessere Vakuumbedingungen üblicherweise ausgeheizt werden, stellte sich die Frage, ob diese maximale Einsatztemperatur durch die gegensätzliche Polarisierung der Einzelmodule absinkt. Für einen Test der Temperaturbeständigkeit stand mit dem ausgedienten Vorläufer des Dreiermodulen ein definiertes Konstrukt aus acht gegeneinander polarisierten Einzelmodulen zur Verfügung. Über dessen Zentrum wurde nach Erwärmungsphasen mit sukzessiv ansteigenden Temperaturen die maximale Flussdichte mit der handgeführten Hallsonde bestimmt [39]. Dabei wurde ein deutlicher und irreversibler Verlust der Flussdichte bei einer Erwärmung über 60° C ermittelt. Auf das Ausheizen wurde deshalb unter Inkaufnahme eines etwas höheren Kammerdrucks im weiteren Verlauf verzichtet.

⁴Im Folgenden werden die Flussdichtekomponenten abgekürzt als $\mathfrak{B}_x$ (Horizontale Komponente, ggf. in Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung), $\mathfrak{B}_y$ (Horizontale Komponente, ggf. transversal zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung) und $\mathfrak{B}_z$ (Vertikale Komponente). $\mathfrak{B}$ kennzeichnet den Betrag der Flussdichte.

⁵Es wurden ausschließlich vergoldete NdFeB-Magnete der Firma HKCM-Engineering (Eckernförde) mit einer Magnetisierung von 1,4 T und Polkappen aus Weicheisen (Vacoflux 50) der Firma Vakuumschmelze (Hanau) verwendet.

Charakterisierung des Dreiermagneten

Für die Flussdichtemessungen über dem Dreiermagneten wurde die Sonde der Undulatormessbank zunächst 5 mm über dessen Zentrum einjustiert ($x = 0$, $y = 0$, $z = 5$; s. Abb. 3.5). Die Höhenposition wurde durch eine seitliche $\mathfrak{B}_z$ -Messung über dem Südpol des Dreiermagneten bestimmt. Die Höhe des Dreiermagneten beträgt 15 mm ($-15 \text{ mm} < z < 0 \text{ mm}$). Bei einer $\mathfrak{B}_z$ -Messung entlang der Höhenachse kommt es auf halber Höhe ($z = -7,5 \text{ mm}$) zu einem Richtungswechsel und damit zu einem Nulldurchgang der Messung. An dieser Stelle befindet sich eine Feldlinienscheide: Feldlinien, die unterhalb dieser Höhe in den Südpol eintreten, verlaufen unter dem Dreiermagneten, wohingegen Feldlinien, die über dem Dreiermagneten verlaufen, oberhalb dieser Höhe in den Südpol eintreten. Daraus definiert sich eine Referenzhöhe für die Höhenskalierung. Die zentrale Position ($x = 0$, $y = 0$) über dem Dreiermagneten wurde über das $\mathfrak{B}_z$ -Maximum einer Rasterfeldmessung in einer Ebene 5 mm über der Oberfläche des Magneten definiert.

Nach dieser Positionierung wurden $\mathfrak{B}_y$ und $\mathfrak{B}_z$ in der horizontalen Ebene vermessen. Aus Effizienzgründen wurde die Messung in unterschiedlichen Rastern in

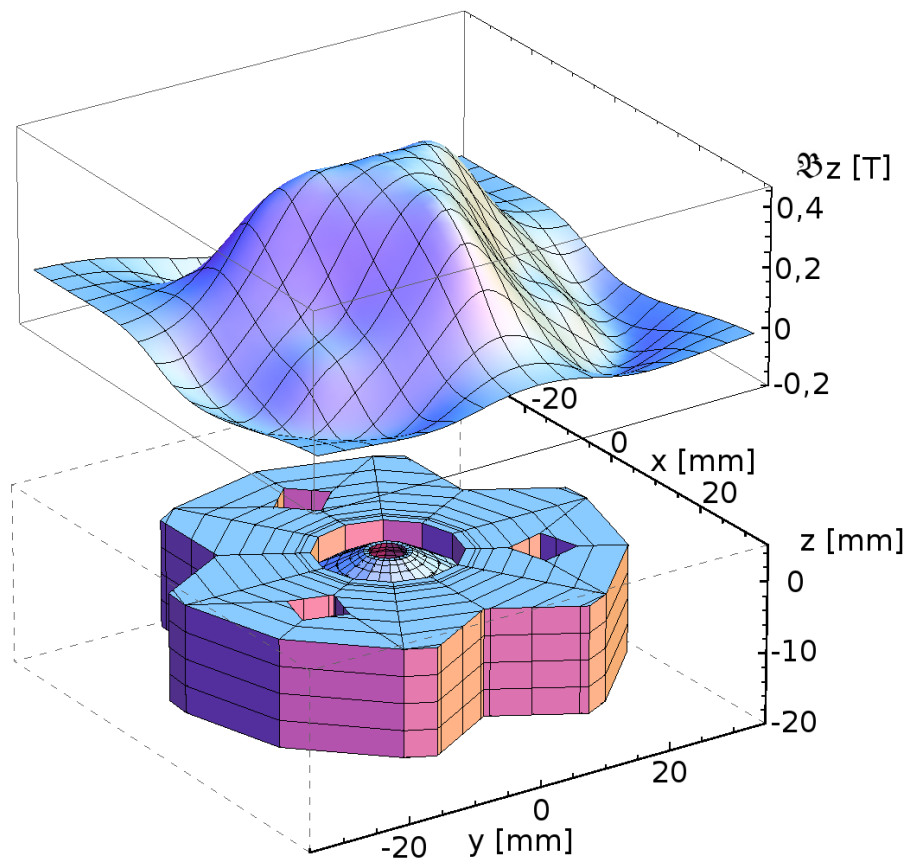


Abb. 3.6: $\mathfrak{B}_z$ -Messung in einem Abstand von 5 mm über dem verwendeten Dreiermagneten (Öffnungsdurchmesser zum Einlass der Polkappe 20 mm)

3.4. Adaption eines Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche für die P04-Beamline

x- und y-Richtung aufgenommen ($-50 \text{ mm} < x < 50 \text{ mm}$, Abstand der Messpunkte 0,25 mm; $-50 \text{ mm} < y < 50 \text{ mm}$, Abstand der Messpunkte 5 mm). Danach wurde die Probe um 90° gedreht und die Messung wiederholt, um $\mathfrak{B}_x$ zu bestimmen. $\mathfrak{B}_x$ und $\mathfrak{B}_y$ wurden allerdings nur bis zu einem Wert von 93,1 mT erfasst und konnten in dieser Höhe nicht vollständig gemessen werden. Abbildung 3.6 zeigt daher $\mathfrak{B}_z$ in der Ebene 5 mm über der Magnetoberfläche. Die Messung wurde in einer Höhe von 20 mm über der Oberfläche wiederholt. Hier konnten auch $\mathfrak{B}_x$ und $\mathfrak{B}_y$ wegen des geringeren Flusses vollständig gemessen werden. Die Messdaten wurden in Radia importiert und Differenzen zwischen Messung und Simulation gebildet. Für die Abweichung von Simulation und Messung bedeutet das, dass der Unterschied an jedem Messpunkt...

- ...in der Ebene 5 mm über dem Magneten für $\mathfrak{B}_z$ unter 2 mT liegt. Das entspricht einer Abweichung von weniger als 0,5%.
- ...in der Ebene 20 mm über dem Magneten für $\mathfrak{B}_z$ unter 3 mT liegt. Das entspricht einer Abweichung von weniger als 3%.
- ...in der Ebene 20 mm über dem Magneten für $\mathfrak{B}_x$ und $\mathfrak{B}_y$ unter 10 mT liegt. Das entspricht einer Abweichung von weniger als 20%.

Zur Messung der Flussdichteentwicklung entlang der z-Achse wurde das zentrale Volumen über der Polkappe vermessen ($-5 \text{ mm} < x < 5 \text{ mm}$, Abstand der Messpunkte 1 mm; $-5 \text{ mm} < y < 5 \text{ mm}$, Abstand der Messpunkte 1 mm; $5 \text{ mm} < z < 105 \text{ mm}$, Abstand der Messpunkte 0,25 mm). Abbildung 3.7 zeigt neben einem Vergleich von $\mathfrak{B}_z$ für Ring- und Dreiermagnet die Abweichung von Simulation und Messung auf der z-Achse ($x = y = 0 \text{ mm}$).

Die Unterschiede zwischen Messung und Simulation für $\mathfrak{B}_x$ und $\mathfrak{B}_y$ lassen sich mit dem Aufbau der Sonde mit zwei separaten Messköpfen erklären. Da die Positionskalibration ausschließlich über $\mathfrak{B}_z$ vorgenommen wurde, ist zu vermuten, dass der Messpunkt der Flusssonde etwas abseits vom Messpunkt der Hallsonde liegt. Die weiteren Abweichungen sollten sich mit Näherungen bei der Definition der Magnetkörper, dem Iterationsprozess zur Feldberechnung durch Radia (s. Abs. 3.2) und dem Messfehler der Undulatormessbank erklären lassen.

Im Allgemeinen führt die Simulation von Magnetfeldern mit Radia zu vernünftigen Ergebnissen. So zeigt Abbildung 3.8 das Magnetfeld über dem Dreiermagneten in unterschiedlichen Abständen. Es wird deutlich, dass das Magnetfeld in unmittelbarer Nähe der Oberfläche vom Aufbau des Dreiermagneten geprägt ist. Mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche verwächst das Feld aber zu einer weniger strukturierten Form. Der für die Experimente relevante Bereich zwischen den 2,5 mm großen Aperturen in *Pusher* und *Extractor* ist somit kaum durch solche Strukturen gekennzeichnet.

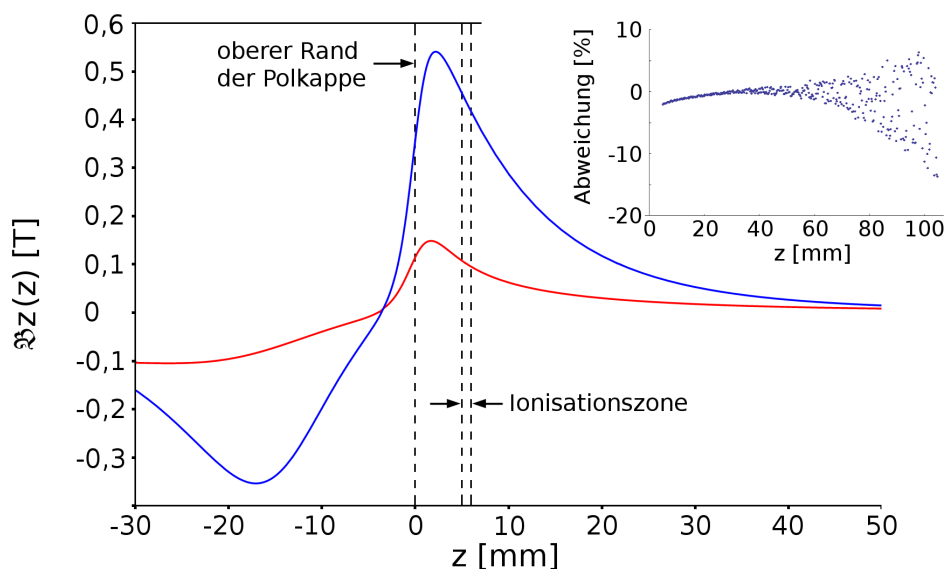


Abb. 3.7:

Zentrales Bild: Berechnetes $\mathfrak{B}_z$ der Magnetsysteme aus Abbildung 3.5 entlang der z -Achse ($x = y = 0$ mm, roter Graph: Ringmagnet, blauer Graph: Dreiermagnet).

Oben rechts: Abweichung von $\mathfrak{B}_z$ -Messung und -Simulation für den Dreiermagneten entlang der z -Achse. Dazu ist für alle Messpunkte die Differenz von Messung und Simulation mit dem jeweiligen Messwert ins Verhältnis gesetzt worden. Da es sich um einen relativen Fehler handelt, fallen Messfehler der Sonde und Berechnungsfehler bei größeren Abständen zum Magneten stärker ins Gewicht.

3.4.3 Homogenes Magnetfeld der Spule

Zur Erzeugung des homogenen Teilfelds der magnetischen Flasche wurde eine Kupferspule⁶ mit $N = 1940$ Windungen bei einer Länge $l = 300$ mm verwendet. Die Spule wird in der Regel mit einer Stromstärke von ca. $I = 1$ A betrieben. Es gilt für die Flussdichte B in einer langen Spule:

$$B = \mu_0 \mu_r \frac{NI}{l}$$

$$\mu_0 = 12,566 \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2 \quad (\text{Magnetische Feldkonstante})$$

$$\mu_r = 1$$

Damit ergibt sich eine Flussdichte von ca. 8 mT in der Spule.

3.4.4 Aufbau des Elektronen-ToF-Spektrometers

Die drei Magnete sind wegen der starken Abstoßung in einem robusten Halter aus Edelstahl eingefasst und mit Schrauben fixiert. Der Zusammenbau kann wegen der wirkenden Kräfte nur über Führungen erfolgen.

⁶Firma Müller Elektrotechnik, Rodewisch

3.4. Adaption eines Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche für die P04-Beamline

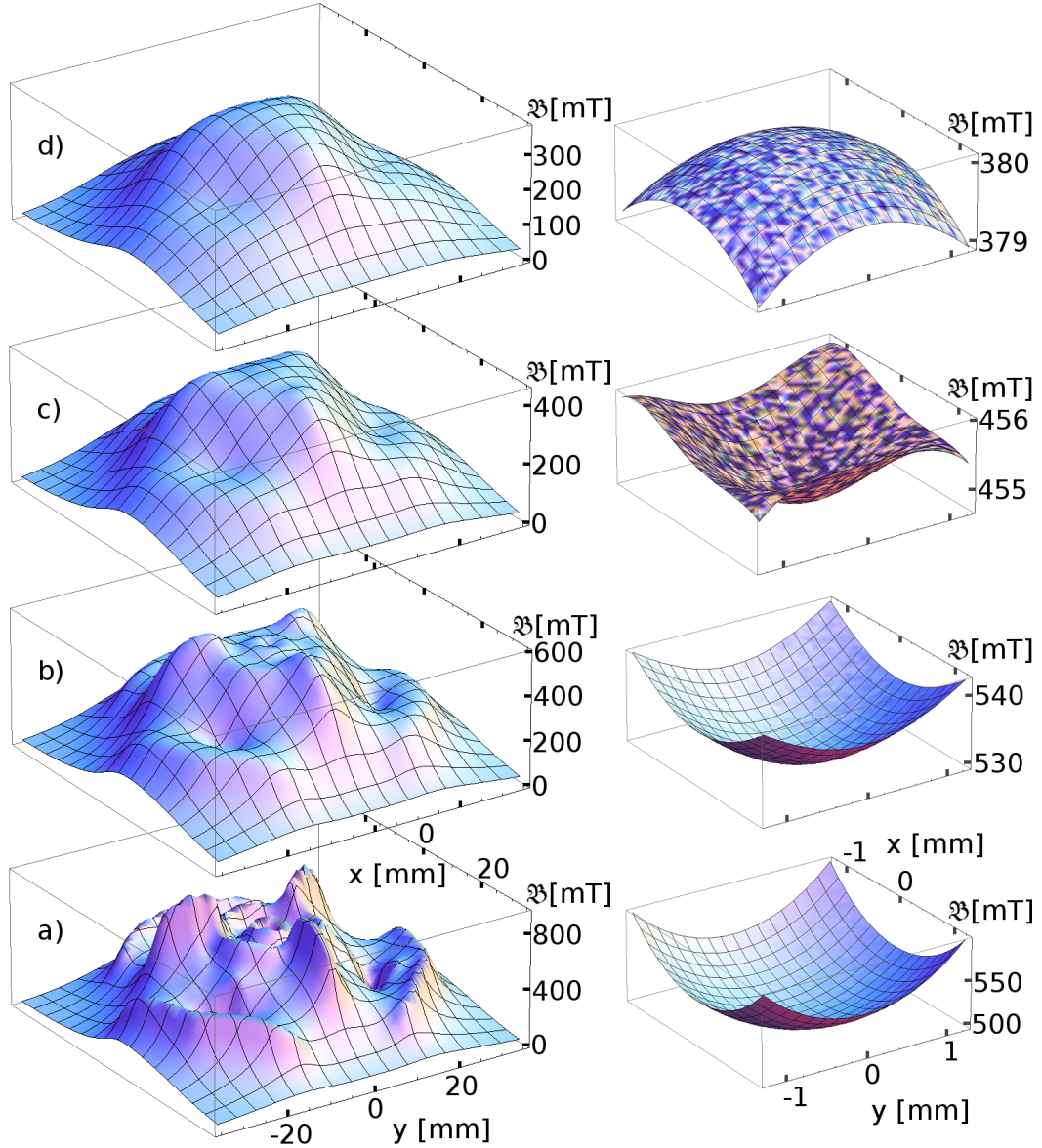


Abb. 3.8:

Links: $\mathfrak{B}$ berechnet für die gesamte Oberfläche des Dreiermagneten im Abstand von (a) 1 mm, (b) 3 mm, (c) 5 mm, (d) 7 mm zum Magneten. Bei Abständen von weniger als ca. 5 mm, also unterhalb der Ionisationszone (s. Abb. 3.7), ist die Flussdichte in horizontaler Richtung deutlich von der Struktur der Magneto­berfläche geprägt. Darüber verwachsen die Strukturen zu einem weniger strukturierten Feld.

Rechts: Der Zoom in die linke Abbildung zeigt $\mathfrak{B}$ im Bereich zwischen den 2,5 mm großen Aperturen der Elektroden über dem Zentrum des Dreiermagneten. Die Ursache der fleckigen Darstellung der Radia-Simulation ist unbekannt (s. Abs. 3.2).

Kapitel 3. Entwicklung, Aufbau und Funktion des Koinzidenzspektrometers

Die Elektronendriftröhre besteht aus einem entlüfteten Kupferrohr von etwa 30 cm Länge, zusammen mit einigen Adapterstücken beläuft sich der Abstand zwischen der Ionisationszone und dem Elektronen-Detektor auf ca. 31,5 cm. Die Eintrittsblende mit einer Apertur von 2,5 mm für die Elektronen befindet sich in einem Abstand von 1 mm zum *Pusher*, während das andere Ende vom Detektor abgeschlossen ist. Durch die Trennung von *Pusher* und Elektronendriftröhre kann für die Elektronen ein Retardierpotential angelegt werden.

Während sich die Elektronendriftröhre im Vakuum befindet, ist die Spule für das homogene Magnetfeld starr auf einem in die Vakuumkammer hineinragenden Flansch gelagert. Sie befindet sich damit außerhalb der Kammer, weshalb Ausgasungen im Vakuum infolge von Erwärmung während des Betriebs vermieden werden bzw. keine weiteren Maßnahmen zur Kühlung der Spule vorgenommen werden müssen. Die Spule ist außerdem mit μ -Metall ummantelt, um die Elektronen in der Driftröhre vor äußeren Einflüssen wie dem Erdmagnetfeld abzuschirmen.

3.5 Vakuumkammer und Experimentperipherie

Im Folgenden werden weitere wichtige Komponenten im Aufbau des Koinzidenzspektrometers aufgeführt. Auch hier ist die Verwendung amagnetischer Bauteile unverzichtbar, um Verzerrungen im Feld der magnetischen Flasche zu verhindern.

Vakuumkammer

Die Größe der verbauten Ionen- und Elektronen-ToF-Spektrometer erfordert eine Vakuumkammer mit einem Kammervolumen von ca. $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$. Hierfür wird eine würfelförmige Kammer⁷ verwendet (s. Anhang A).

Experimentiertisch

Die Kammer befindet sich auf einem motorisiertem Tisch, der in den drei Raumrichtungen frei verschoben werden kann. Darüber hinaus kann die Tischplatte gekippt und rotiert werden. Zur Positionierung des Koinzidenzspektrometers wird zunächst die Ionisationszone auf den Synchrotronstrahl justiert, bevor die Kammer dann so ausgerichtet wird, dass der Strahl möglichst parallel und nahe zum *Pusher* verläuft.

Dreiaachsenmanipulator zur Positionierung des Ionen-ToF-Spektrometers

Die Spule ist positionstarr zur Kammer gelagert. Daher muss das Ionen-ToF-Spektrometer mit dem Dreiermagneten in der Kammer frei positionierbar sein, damit durch die Überlagerung des inhomogenen Magnetfelds des Dreiermagneten mit dem homogenen Spulenfeld die magnetische Flasche entstehen kann. Zu diesem Zweck wurde ein kompakter, dreiachsiger Manipulator⁸ angeschafft.

⁷Firma VAB-Vakuumanlagenbau, Elmshorn

⁸Firma VG Scienta, Hastings, UK

3.5. Vakuumkammer und Experimentperipherie

Vakuum

Die Vakuumkammer ist an eine Scrollpumpe angeschlossen, mit der ein Vorvakuum von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ hPa erzeugt wird. Zwischengeschaltet zwischen Scrollpumpe und Kammer sind zwei Turbomolekularpumpen, mit denen nach Erreichen des Vorvakuums der Kammerdruck ohne Ausheizen weiter auf ca. $1 \cdot 10^{-8}$ hPa reduziert wird. Der Anschluss an das Strahlrohr erfolgt über eine differentiell gepumpte Druckstufe.

Gaseinlasssystem und Gasnadel

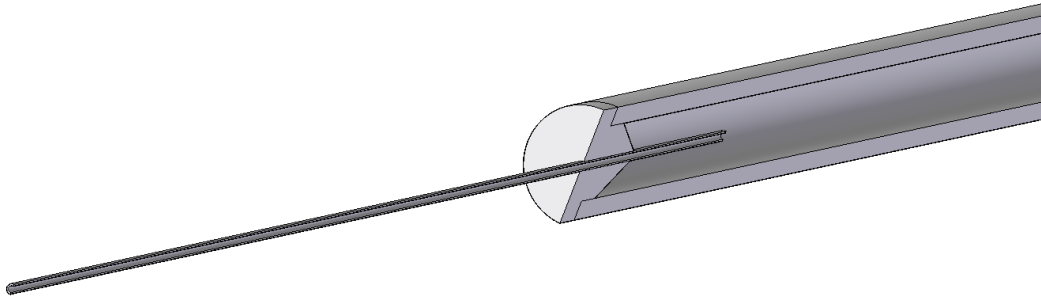


Abb. 3.9: Gasnadel mit Rohrhalterung im Querschnitt, alle Teile sind aus unmagnetischem Titan gefertigt. Die Länge der Gasnadel beträgt 100 mm, der Innendurchmesser 0,35 mm und die Wandstärke 0,08 mm.

Die verwendeten Gase werden in sogenannten Minicans geliefert (Flaschenvolumen 1 l, Fülldruck 1,2 MPa, Reinheit 2.5 (N_2O), bzw. 4.0 und besser). Die Minicans sind über ein Feindosierventil und eine absperrbare Pumpstufe mit einer Gasnadel verbunden, über die das Gas senkrecht zur Synchrotronstrahlung direkt in die Ionisationszone injiziert wird. Die Gasnadelposition ist über einen dreiachsigen Manipulator einstellbar, um den Gasfluss direkt auf die Ionisationszone zu richten. Üblicherweise wird das Probengas so dosiert, dass der gemessene Kammerdruck während einer Messung bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ hPa erreicht.

Die Konstruktion der Gasnadel war einigen zusätzlichen Anforderungen unterworfen:

- Kleiner Innendurchmesser zur Minimierung des Quellvolumens
- Dünne Wandstärke bzw. kleiner Außendurchmesser zur freien Positionierung zwischen *Pusher* und *Extractor*
- Elektrisch leitend, um über ein angelegtes Potential die Feldverzerrung des elektrischen Feldes durch Anwesenheit der Gasnadel zu minimieren

3.6 Aufbau des adaptierten Koinzidenzspektrometers und Vergleich

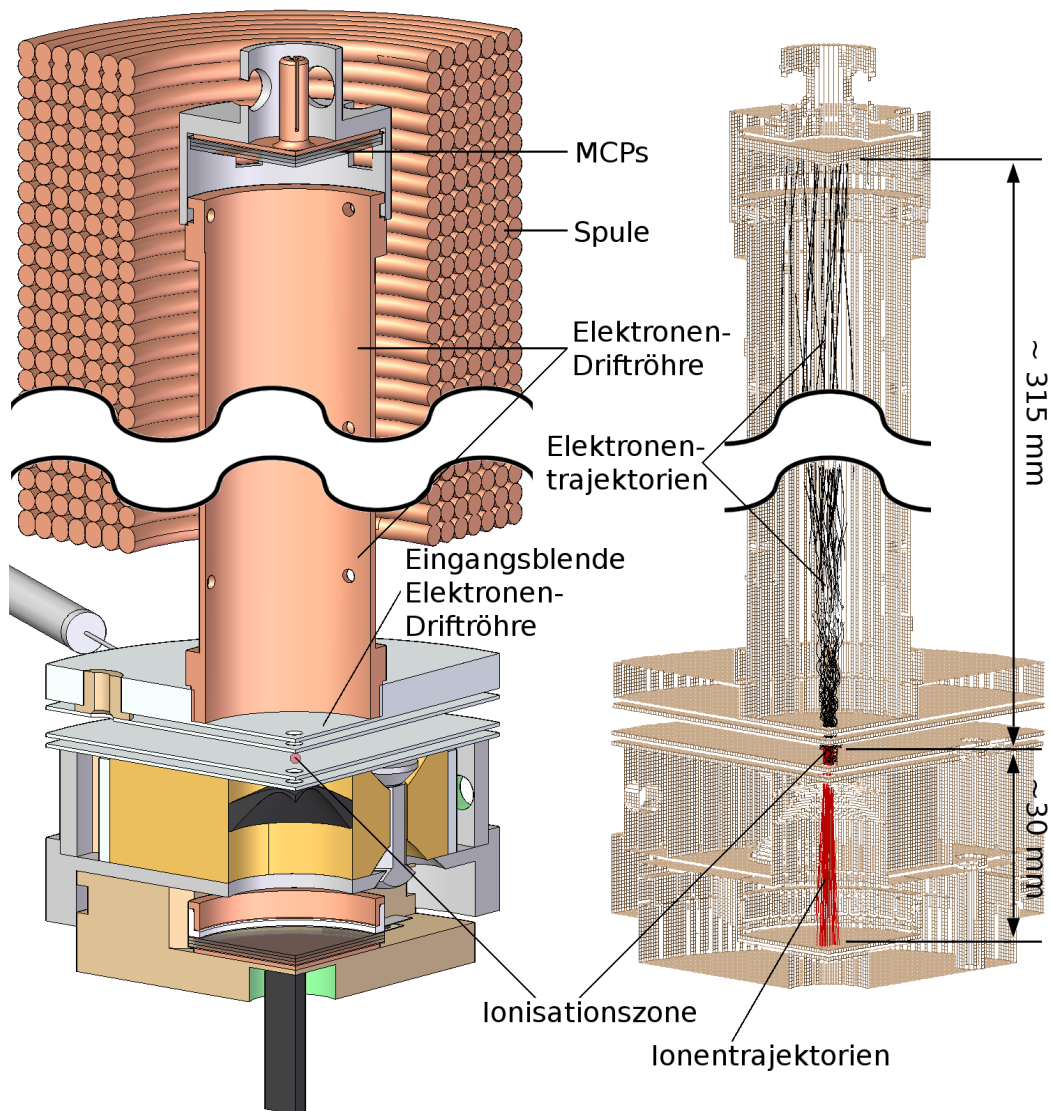


Abb. 3.10: Das adaptierte Koinzidenzspektrometer als CAD-Darstellung des Programms Solid Edge (links) und des Simulationsprogramms Simion (rechts) mit einigen Trajektorien (vgl. Abb. 3.4).

Bei der Kombination des Elektronen- und des Ionen-ToF-Spektrometers zu einem an die P04-Beamline angepassten Koinzidenzspektrometer wurden die folgenden wesentlichen Veränderungen gegenüber dem von Eland und Feifel verwendeten Modell vorgenommen:

3.6. Aufbau des adaptierten Koinzidenzspektrometers und Vergleich

- Insbesondere die Verkürzung der Driftröhren von Ionen- und Elektronen-ToF-Spektrometer wegen der kürzeren Pulsperiode von PETRA III führte zu einer kompakteren Bauweise.
- Durch Veränderungen der Magnetgeometrie aufgrund von Simulationen konnte die magnetische Flussdichte in der Ionisationszone um etwa 500 % erhöht werden, wodurch der für elektronenspektroskopische Untersuchungen zugängliche Energiebereich wächst.
- Der Einbau eines zusätzlichen Retardierpotentials zwischen *Pusher* und Elektronendriftröhre ermöglicht eine Manipulation der Energieauflösung bei der Flugzeitspektroskopie von Elektronen.
- Durch den Verzicht auf die Verwendung von Netzen wurde die Zahl von transmissionsmindernden Hindernissen und Quellen von Sekundärelektronen reduziert.

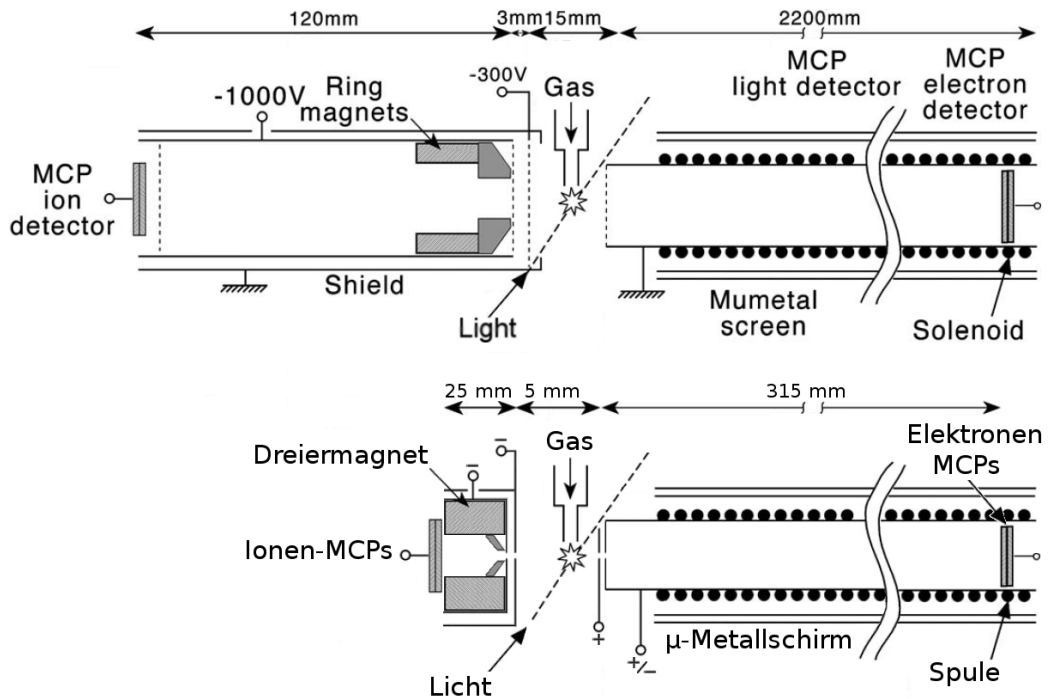


Abb. 3.11: Vergleich des Koinzidenzspektrometers von Eland und Feifel [9] (oben) und adaptiertes Modell (unten)

Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers

Inhaltsangabe

4.1	PEPECO- und PEPICO-Betriebsmodus	52
4.2	Massenauflösung	52
4.3	Energieauflösung	54
4.3.1	Energieauflösung ohne zusätzliche Retardierung	54
4.3.2	Energieauflösung mit Retardierung	56
4.4	Transmission	58
4.4.1	Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers	59
4.4.2	Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers	60
4.5	Nachweiswahrscheinlichkeit der Flugzeitspektrometer . . .	63
4.6	Bestimmung der Effizienzen	64
4.6.1	Effizienz für den PEPICO-Betrieb	65
4.6.2	Effizienz für den PEPECO-Betrieb	70
4.7	Zusammenfassung der Charakterisierung	72

Das Kapitel beginnt mit einer Beschreibung unterschiedlicher Betriebsarten des Koinzidenzspektrometers, bevor Messungen zur Charakterisierung vorgestellt werden. Die Charakterisierung bezieht sich auf die folgenden Eigenschaften:

- **Massenauflösung:** Das Auflösungsvermögen des Ionen-ToF-Spektrometers gibt an, welche Massen bzw. welche Massen-/Ladungsverhältnisse anhand der *Peaks* im Flugzeitspektrum noch unterschieden werden können.
- **Energieauflösung:** Die Energieauflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers wird durch $\Delta E_{\text{kin}}/E_{\text{kin}}$ beschrieben, dem Verhältnis der Differenzenergie zweier noch unterscheidbarer Elektronensignale zur kinetischen Energie des schnelleren Elektrons.
- **Effizienz:** Die Effizienz beschreibt das Verhältnis der Anzahl gemessener Elektronen bzw. Ionen bezogen auf die Zahl der tatsächlich generierten Teilchen. Die Effizienz hängt ab von Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit:

- Die Transmission beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen aus der Ionisationszone zum MCP-Detektor gelangen.
- Die Nachweiswahrscheinlichkeit beziffert die Anzahl der gemessenen Teilchen bezogen auf die Anzahl der Teilchen, die den MCP-Detektor erreichen.

4.1 PEPECO- und PEPICO-Betriebsmodus

Für Koinzidenzmessungen ist es notwendig, dass alle aus demselben Ionisationsereignis stammenden Ionen und Elektronen den jeweiligen Detektor auch innerhalb desselben Messzyklus erreichen. Bei Messzyklen von 2 μs oder 8 μs stellt das für die Ionen wegen der größeren Masse und geringeren Energie zum Ionisationszeitpunkt die größere Herausforderung dar.

So ist für die Massenauflösung das durch Potentiale eingestellte Verhältnis der Feldstärken E_s/E_d ausschlaggebend. Im Gegensatz dazu liegt es an der durchlaufenen Potentialdifferenz und damit an der aufgenommenen kinetischen Energie der Ionen, ob die Flugzeiten der Ionen und Elektronen im selben Messzyklus aufgenommen werden und es überhaupt zu Koinzidenzmessungen kommt. Daher werden für PIPICO- oder PEPICO-Experimente möglichst hohe Potentiale mit Feldstärken von einigen 1000 V/mm angelegt. Durch die so ebenfalls vermittelte Elektronenbeschleunigung leidet aber die Energieauflösung des Elektronenspektrometers in diesem Betriebsmodus. Das Retardierpotential, das durch die Trennung des *Pushers* von der Elektronendriftrohre zur Verfügung steht, kann die verringerte Auflösung nur teilweise restaurieren.

Für PEPECO- oder effiziente Elektronen-ToF-Messungen mit optimierter Energieauflösung hingegen werden nur geringe Potentiale angelegt, um mit Feldstärken von einigen 10 V/mm auch nur knapp über die Ionisationsschwelle angeregte Elektronen moderat zum Detektor zu beschleunigen.

4.2 Massenauflösung

Die Massenauflösung des Ionen-ToF-Spektrometers wurde mittels einer Xenon-PEPICO-Messungen an der P04-*Beamline* bestimmt. Bei einer Anregungsenergie von 680 eV wird Xenon bis zur achten Ladungsstufe ionisiert. In der PEPICO-Matrix (s. Abb. 4.1) lassen sich nicht nur die unterschiedlichen Ladungsstufen auflösen, sondern auch die häufigsten Xenonisotope (s. Tab. 4.1).

^{124}Xe	^{126}Xe	^{128}Xe	^{129}Xe	^{130}Xe	^{131}Xe	^{132}Xe	^{134}Xe	^{136}Xe
0,1%	0,09%	1,91%	26,4%	4,1%	21,29%	26,9%	10,4%	8,9%

Tab. 4.1: Natürliches Isotopenverhältnis von Xenon [41]

4.2. Massenauflösung

Dabei können für Xe^+ insbesondere die beiden Isotope ^{131}Xe und ^{132}Xe noch deutlich voneinander getrennt werden. Für Xe^{2+} ist diese Unterscheidung bereits schwieriger und für Xe^{3+} kaum noch möglich. Die Auflösungsgrenze wird daher wegen der Trennbarkeit der beiden Isotope für Xe^{2+} mit $M_{s,0} = 262$ angegeben.

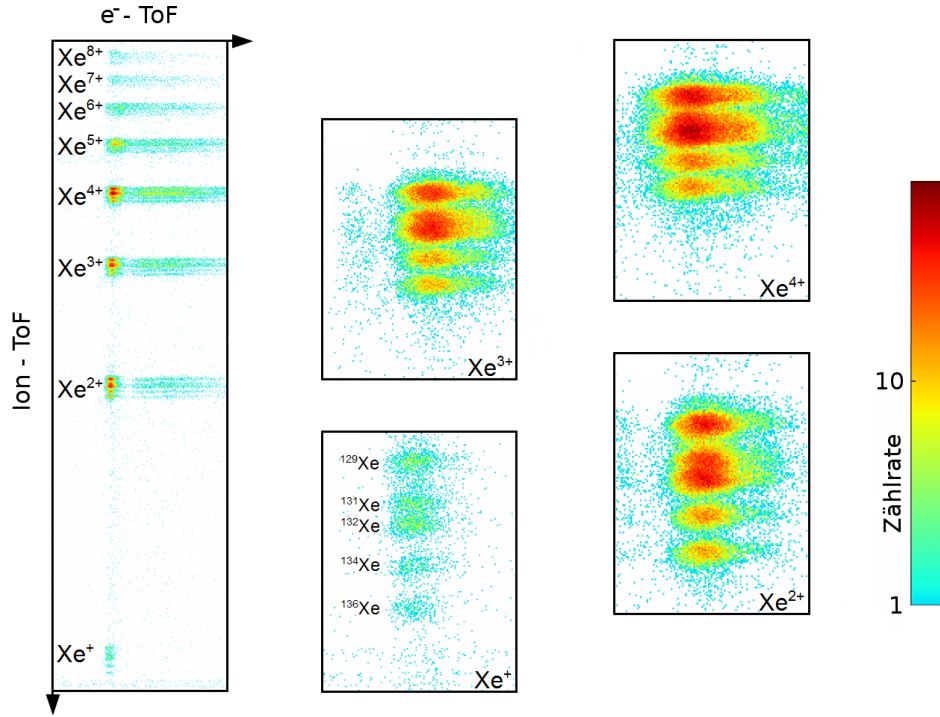


Abb. 4.1: Xenon-PEPICO-Messung zur Bestimmung der Massenauflösung des Ionen-ToF-Spektrometers

Durch Photoionisation bei $E_{\text{Phot}} = 680$ eV entstehen Xenonionen bis zur achten Ladungsstufe. Der Zoom in die ersten vier Ladungsstufen zeigt die Verteilung der fünf häufigsten Xenonisotope. Die Auflösung der beiden Isotope ^{131}Xe und ^{132}Xe sinkt dabei mit steigender Ladungsstufe unter die Auflösungsgrenze.

Dieser Wert liegt auch nahe der berechneten Größe von $M_{s,0} = 252$ (s. Tab. 4.2), wobei die verwendeten Größen zum Teil nur geschätzt werden konnten. Hilfreich war dabei die Längenbedingung für die Ionendriftröhre. So lassen sich durch iterative Näherung plausible Parameter für die Einstellungen finden, für die Gl. 2.13 erfüllt ist. Die in Tabelle 4.2 aufgeführten Werte zeigen darüber hinaus, dass die Massenauflösung des Ionen-ToF-Spektrometers durch die Energieauflösung M_0 beschränkt ist, während sich der Beitrag der Raumauflösung M_s an der Massenauflösung vernachlässigen lässt. So lässt sich aus Gl. 2.14 ableiten, dass eine höhere Auflösung am ehesten durch Senkung der Anfangsenergie U_0 zu erreichen ist. Eine Steigerung der Auflösung durch Änderung anderer Parameter ist durch bauliche Gründe begrenzt oder andere Eigenschaften würden gemindert (Länge des Ionen-ToF-Spektrometers, Auflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers).

Kapitel 4. Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers

Ausgangsgröße	Wert	berechnete Größe	Wert
E_s	$\frac{2900 \text{ V}}{6,7 \text{ mm}}$	k_0	1,633
E_d	$\frac{1700 \text{ V}}{1,5 \text{ mm}}$	D	23,7 mm
d	1,5 mm	M_s	100465
s_0	6,2 mm	$M_\emptyset$	253
Δs	0,1 mm	$M_{s,\emptyset}$	252
U_0	0,025 eV		

Tab. 4.2: Berechnete Werte zur Massenauflösung nach Gl. 2.11-2.15. Die Ausgangswerte für die Einstellungen, mit denen die in Abb. 4.1 dargestellte Messung aufgenommen wurde, konnten zum Teil nur geschätzt werden. Danach wurden sie iterativ genähert, bis die Bedingung für D erfüllt war (s. Gl. 2.13). Mit den so gefundenen Werten berechnet sich die Massenauflösung mit $M_{s,\emptyset} = 252$.

4.3 Energieauflösung

4.3.1 Energieauflösung ohne zusätzliche Retardierung

Die Energieauflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers wird anhand einer an der BW3-*Beamline* aufgenommenen Flugzeitserie an Neon zwischen 200 eV und 400 eV ermittelt. In diesem Energiebereich zeigen die Messungen hauptsächlich das Signal der Neon 2p- und 2s-Elektronen, deren Bindungsenergien bei 21,6 eV bzw. 48,5 eV liegen (s. Abb. 4.2). Weitere Linien werden durch die höheren Harmonischen der *Beamline* verursacht.

Die Flugzeitserie wurde unter ähnlichen Bedingungen aufgenommen, wie sie für die Darstellung in Abbildung 2.18 herrschten, das gilt insbesondere für die nur geringen elektrischen Feldstärken (Potentiale: *Extractor* 0 V, *Pusher* 40 V, Elektronendrifthöhre 38 V). Das Retardierpotential wurde mit einer Differenz von 2 V so eingestellt, dass der Energieverlust der Elektronen durch die Retardierung ungefähr der im Feld zwischen *Pusher* und *Extractor* aufgenommenen Energie entsprach. Dieser Abschnitt beschreibt daher die Auflösung ohne zusätzliche Retardierung.

Die Auflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers wird bei der Anregungsenergie bestimmt, bei der sich die Signale der 2p- und 2s-Elektronen nicht mehr voneinander unterscheiden lassen. Hier wird $\Delta E_{\text{kin}}/E_{\text{kin},2p}$ ermittelt, also das Verhältnis der Energiedifferenz zwischen 2p- und 2s-Elektronen ($\Delta E_{\text{kin}} = 26,9 \text{ eV}$) zu der kinetischen Energie der schnelleren 2p-Elektronen. Die beiden Elektronensignale lassen sich in der in Abbildung 4.2 dargestellten Flugzeitserie bis ca. 330 eV unterscheiden, woraus sich ein Wert von $26,9 \text{ eV}/308,4 \text{ eV} \approx 8,7 \%$ ergibt.

Linienbreite und Auflösung

Wie in Abbildung 4.2 zu sehen, liegen die Linienbreiten der Neon 2p- und 2s-Signale im Bereich einiger Nanosekunden. So werden im Elektronen-ToF-Spektrum für eine Anregungsenergie von 200 eV Linienbreiten von 4,6 ns (2p, FWHM) bzw. 3,6 ns (2s,

4.3. Energieauflösung

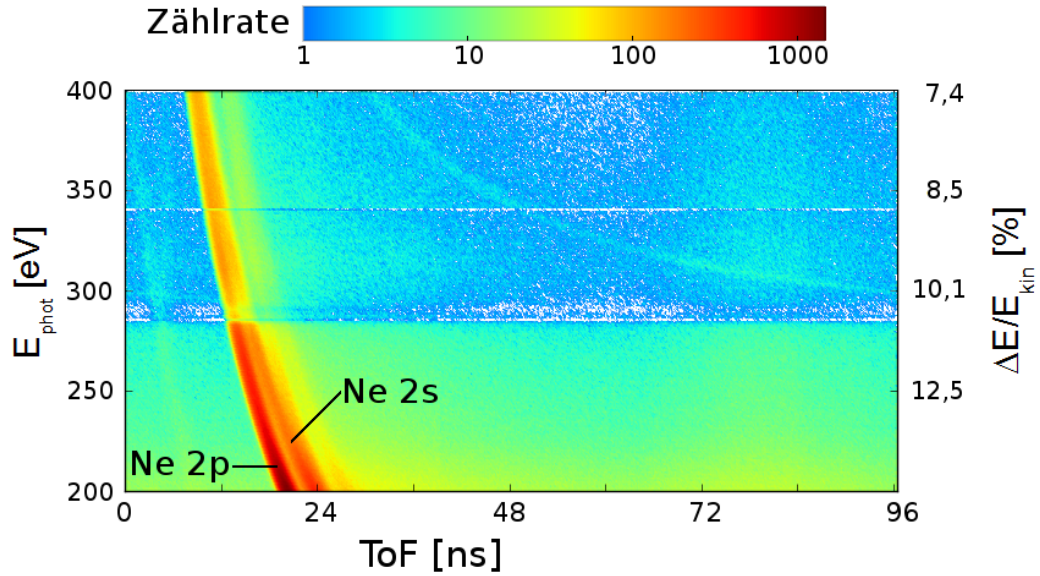


Abb. 4.2: Flugzeitserie für Neon bei 200 - 400 eV mit zusammenlaufenden Neon 2p- und 2s-Linien

Die Neon 2p- und 2s-Linie laufen mit zunehmender Anregungsenergie zusammen und lassen sich ab etwa 330 eV nicht mehr scharf voneinander trennen, was einer Auflösung von etwa 8,7 % entspricht. Weitere Linien werden durch die höheren Harmonischen der *Beamline* verursacht. Die Kontamination der Optiken an der BW3-*Beamline* mit Kohlenstoff schlägt sich in der schwächeren Zählrate oberhalb der Kohlenstoff 1s-Kante bei 284 eV nieder.

FWHM) gemessen. Der Blick auf die Simulation erklärt diese Linienbreite mit der vom Emissionswinkel ϑ (relativ zur z-Achse) abhängigen Ausprägung der Trajektorienspirale. Dazu kommt für Emissionswinkel von $\vartheta = (90+x)^\circ$, dass die Elektronen zunächst in das dichtere Magnetfeld eindringen, bevor sie wieder zurück in Richtung der Ionisationszone reflektiert werden. Durch diesen Umweg entstehen zusätzliche Flugzeitunterschiede im Vergleich zu einem ansonsten identischen Spiegelektron, welches aber unter einem Winkel von $\vartheta = (90-x)^\circ$ emittiert wurde. Eine Simulation mit jeweils 10000 Trajektorien zeigt einen Laufzeitunterschied von etwa 3,2 ns für Neon 2s-Elektronen mit Emissionswinkeln zwischen 0° und 120° (s. Abb. 4.3) und einer Anregungsenergie von 200 eV. Die Abweichung von gemessenen und aus der Simulation gewonnenen Werten lassen sich zum einen mit den nur schätzbaren Einstellungen der Messung erklären, die zur Nachstellung in der Simulation verwendet wurden. Zum anderen wurden für die Simulation Emissionswinkel jenseits des Grenzwinkels der Reflexion von 123° vernachlässigt. So gelangen in der Simulation zwar auch Elektronen mit einem größeren Emissionswinkel auf einem Umweg durch die Ionendriftröhre zum Elektronendetektor (s. Abb. 4.6(b) & 4.6(c)). Allerdings sind diese Trajektorien so chaotisch, dass aus deren Flugzeiten keine verwertbaren

Kapitel 4. Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers

Schlussfolgerungen gezogen werden können, sofern es sich dabei nicht sowieso um ein Artefakt der Simulation handelt.

Aus diesen Untersuchungen folgt daher, dass die Energieauflösung durch die Winkelverteilung der Elektronenemission und den damit verbundenen Laufzeitunterschieden, die vor der Parallelisierung der Elektronentrajektorien entstehen, begrenzt ist. Eine verbesserte Energieauflösung ließe sich durch eine Reduzierung des Grenzwinkels erreichen, wofür lediglich die Ionisationszone über eine Veränderung der Kammerposition in Richtung des Flussdichtemaximums verschoben werden muss (vgl. Gl. 2.21 und Abb. 3.7). Hierbei gilt es, die verbesserte Auflösung gegen eine geringere Transmission abzuwägen. Diese Erkenntnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Mucke et al. zur Untersuchung der Linienform des elektronischen Signals bei der Photoionisation von Helium [42].

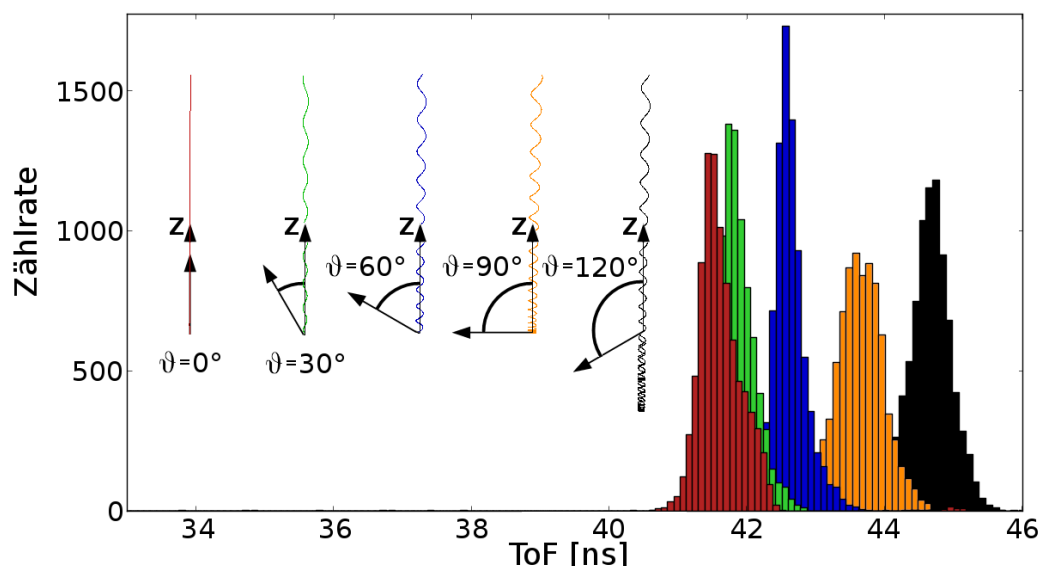


Abb. 4.3: Flugzeitsimulation für Neon 2s-Elektronen bei $E_{\text{Phot}} = 200$ eV

Es wurden Flugzeitspektren von jeweils 10000 Neon 2s-Elektronen mit unterschiedlichen Emissionswinkeln ϑ bei einer Anregungsenergie von 200 eV simuliert. Dabei zeigen sich Laufzeitunterschiede von bis zu 3,2 ns für Emissionswinkel zwischen 0° und 120° . Diese Laufzeitunterschiede erklären sich durch die vom Emissionswinkel abhängige, unterschiedlich stark ausgeprägte Trajektorienspirale bzw. durch das Eindringen in das dichtere Magnetfeld mit anschließender Reflexion des Elektrons für $\vartheta = 120^\circ$. Die dargestellten Trajektorien stammen aus der Simulation und der Abstand zwischen Quell- und Endpunkt entspricht einer Länge von ca. 4 mm.

4.3.2 Energieauflösung mit Retardierung

Am Beispiel einer N_2O -Messung soll die Steigerung der Energieauflösung durch Retardierung erläutert werden.

Bei N_2O handelt es sich um ein lineares, asymmetrisch aufgebautes Molekül.

4.3. Energieauflösung

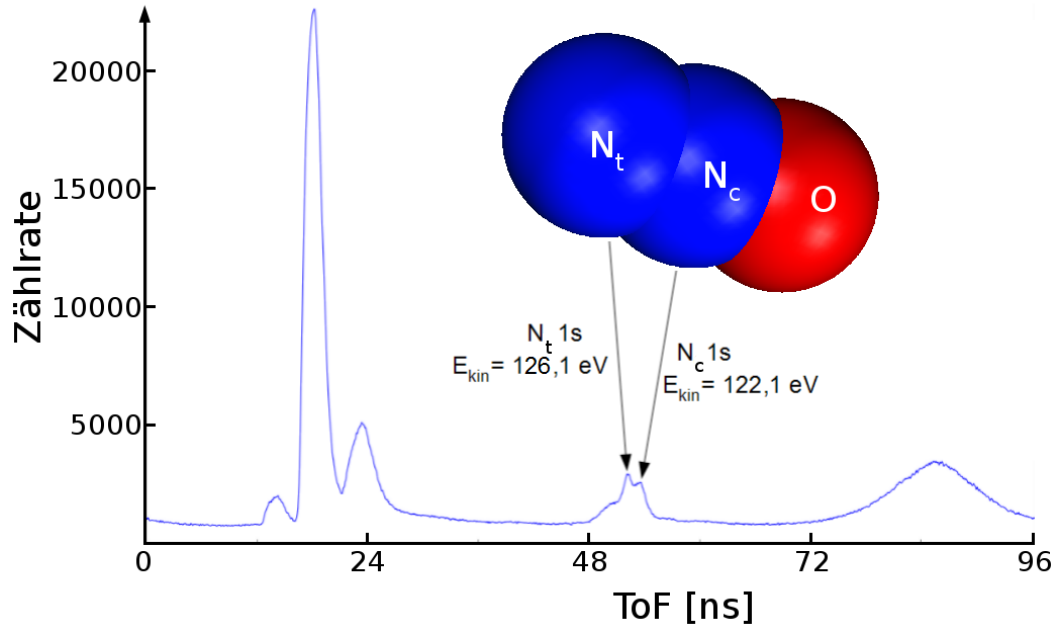


Abb. 4.4: Retardiertes Elektronen-ToF-Spektrum für N_2O auf der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz bei 534,6 eV. Durch Retardierung lässt sich die Auflösung des Spektrometers auf wenigstens 3,1 % verbessern, sodass sich die beiden Peaks der 1s-Elektronen der N_c - und der N_t -Atome immer noch unterscheiden lassen.

Durch die Anwesenheit des Sauerstoffatoms ist die Bindungsenergie des 1s-Elektrons im zentralen Stickstoffatom (N_c) mit 412,5 eV um 4 eV gegen die Bindungsenergie des 1s-Elektrons im terminalen Stickstoffatom (N_t) von 408,5 eV verschoben (*chemical shift*, s. Abs. 2.1.2). Zur Messung des NACHT-Effekts an N_2O mit einem Elektronen-ToF-Spektrometer ist es notwendig, die Signale der beiden 1s-Elektronen im Bereich der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz bei 534,6 eV voneinander zu trennen (s. Abs. 5.2).

Die zu diesem Zweck notwendige Auflösung von 3,1 % wurde über eine im Vergleich zur Neon-Messung aus Abschnitt 4.3.1 stärkere Retardierung erreicht (Potentiale: *Extractor* 5 V, *Pusher* 41 V, Elektronendriftröhre 0 V). Durch die Potentialdifferenz zwischen *Pusher* und Elektronendriftröhre verlieren die Elektronen mit 41 eV mehr kinetische Energie als sie zwischen *Extractor* und *Pusher* aufnehmen (etwa 10 eV - 15 eV). Dadurch nehmen die Laufzeitunterschiede von Elektronen mit unterschiedlichen Anfangsenergien zu, was zu einer höheren Auflösung führt. Die gesteigerte Auflösung geht dabei zu Lasten der Transmission bei niedrigeren Anregungsenergien. So können Elektronen das Retardierpotential gar nicht erst überwinden, wenn ihre Anfangsenergie nicht wenigstens 26 eV - 31 eV beträgt. Für die Untersuchungen zum NACHT-Effekt ist das aber unerheblich, da die Energien der untersuchten 1s-Elektronen des Stickstoffs im N_2O -Molekül bei Anregungen im Bereich der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz deutlich über 100 eV liegen.

Maßnahme zur Optimierung

Die in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Auflösungbegrenzung durch die vom Emissionswinkel abhängigen Laufzeitunterschiede wurde während der Konstruktion des Spektrometers nicht bedacht. Berücksichtigt man dieses Verhalten, so liegt der Schluss nahe, dass die Retardierung erst im homogenen Spulenfeld erfolgen sollte, nachdem die Trajektorien parallelisiert wurden. Wegen der angestrebten kompakten Bauweise des Koinzidenzspektrometers setzt die Retardierung der Elektronen aber unmittelbar nach der Passage des Pushers ein und damit in unmittelbarer Nähe zur Ionisationszone mitten im inhomogenen Magnetfeld (s. Abb. 3.7). Dadurch halten sich die Elektronen länger als nötig im inhomogenen Magnetfeld des Dreiermagneten auf, die Parallelisierung wird zeitlich verzögert und der Beitrag der Retardierung zur Auflösungsoptimierung wird teilweise gemindert. Bei der Weiterentwicklung des Spektrometers sollte das Retardierpotential daher ca. 5 cm in Richtung des homogenen Magnetfelds verschoben werden.

4.4 Transmission

Die Erörterungen zur Transmission basieren auf Ergebnissen von Trajektoriensimulationen, die qualitativ mit Beobachtungen während der Justagephase der Messzeitvorbereitung im Einklang stehen. Diese Betrachtungen sind aber im Wesentlichen theoretischer Natur, da keine entkoppelten Messungen für Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit verfügbar sind. Insbesondere wird in der Simulation ein absolutes Vakuum angenommen; Wechselwirkungen von Elektronen und Ionen mit Proben- und Restgas bleiben hier also unberücksichtigt. Daher wird die Transmission später noch einmal im Zusammenhang mit der Effizienz anhand von Messungen diskutiert (s. Abs. 4.6).

Den Trajektoriensimulationen liegen die Parameter der BW3-*Beamline* von DORIS III zugrunde, die hinreichend für den brillanteren Strahl der P04-*Beamline* sind. Die Trajektorien hängen dabei ganz wesentlich von den Eigenschaften der Ionisationszone ab. So wurde in den Simulationen für die Ionisationszone angenommen, dass sich diese...

- ...zentriert zwischen den beiden ebenfalls zueinander zentrierten Elektroden (*Pusher* und *Extractor*) befindet.
- ...mit ihrem Zentrum in einem Abstand von 0,5 mm zum *Pusher* befindet.
- ...der Gasverteilung entsprechend gaußförmig über einen horizontalen Bereich von 2,6 mm entlang der Röntgenstrahlachse erstreckt¹.
- ...dem Profil der Synchrotronstrahlung entsprechend gaußförmig über einen horizontalen Bereich von 0,6 mm entlang der Gasstrahlachse erstreckt.

¹Hierfür wurde die in der Arbeitsgruppe der P04-Beamline vorhandene Expertise zur Simulation der Gasverteilung einer Gasnadel im Vakuum verwendet (s.a. [43])

4.4. Transmission

- ...dem Profil der Synchrotronstrahlung entsprechend gaußförmig in der Vertikalen über einen Bereich von 0,2 mm erstreckt.

Insbesondere für die Ionentrajektorien ist ein homogenes elektrisches Feld entscheidend für die Transmission. Mit der Gasnadel in der Nähe der Ionisationszone existiert prinzipiell ein Störpotential für das elektrische Feld. Sowohl für Messungen als auch für die Simulation konnten aber Potentialeinstellungen und Positionen gefunden werden, die die Transmission nur minimal beeinträchtigen. Auf die Rolle des Gasnadelpotentials wird deshalb im Weiteren nicht eingegangen.

Soweit nicht anders angegeben, wurde für die Simulationen eine isotrope Emission angenommen.

4.4.1 Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers

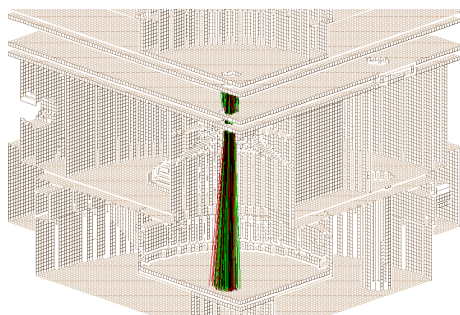
Zunächst wird die Transmission von verschiedenen Ionen (H^+ , Ne^+ , Xe^+) betrachtet. Dabei ist das Verhältnis E_s/E_d für die Massenauflösung optimiert. Die Potentialdifferenz zwischen *Pusher* und *Extractor* liegt bei 1320 V und die kinetische Energie bei 40 meV (mittlere thermische Energie bei Raumtemperatur). In diesem Fall bewegen sich die Ionen auf einer annähernd geraden Trajektorie senkrecht zu den Äquipotentialflächen zwischen den Elektroden bis zum MCP-Detektor. Eine Trajektorien-Simulation von jeweils 10000 Ionen ergibt eine massenunabhängige Transmission von beinahe 96 % (s. Abb. 4.5(a)). Der Transmissionsverlust von 4 % entsteht durch Ionen, die wegen der Quellverteilung nicht zwischen den Aperturen generiert werden und dadurch auf den *Extractor* treffen. Eine Reduzierung der Potentiale auf ca. 1 % unter Beibehaltung des auflösungsoptimierten Verhältnisses E_s/E_d verlängert die Flugzeiten um einen Faktor von ca. 10. Dabei formen sich die Trajektorien des Wasserstoffs unter Einwirkung des Magnetfelds zu Spiralen. Die Transmission aller Ionen bleibt aber nahezu unverändert.

Zum Vergleich wird die Veränderung der Transmission bei nicht für die Massenauflösung optimierten Potentialen untersucht. Dazu wurde $E_s = E_d$ gesetzt. Die Transmission zeigt ein leichtes Auffächern der Trajektorien und die Transmission sinkt auf 92 % - 93 %, wobei die Transmission für das leichte H^+ -Ion geringfügig weniger abnimmt als für Ne^+ und Xe^+ (s. Abb. 4.5(b)). Das kann ein statistischer Effekt sein oder an dem für die Wasserstoffionen stärkeren Einfluss des Magnetfelds liegen. Eine Reduzierung der Potentiale auf 1 % führt auch hier nicht zu wesentlichen Änderungen der Transmission.

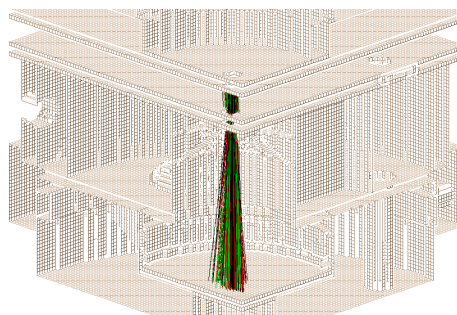
Einen deutlicheren Effekt bringt die Veränderung der Anfangsenergie, wie sie durch eine Coulombexplosion vermittelt wird. Für eine Anfangsenergie von 15 eV fächern die Trajektorien noch etwas weiter auf und die Transmission sinkt auf 84,6 % bzw. 84,4 % für Ne^+ und Xe^+ , während sie sich für H^+ wieder im geringeren Maße auf 86,1 % reduziert (s. Abb. 4.5(c)).

Zuletzt wurde die Transmission für kleine Feldstärken, wie sie bei effizienten Elektronen-ToF-Messungen vorkommen, mit zusätzlicher Coulombexplosion simuliert. Hier fällt die Transmission für Ne^+ und Xe^+ auf unter 6 %. Für H^+ liegt die

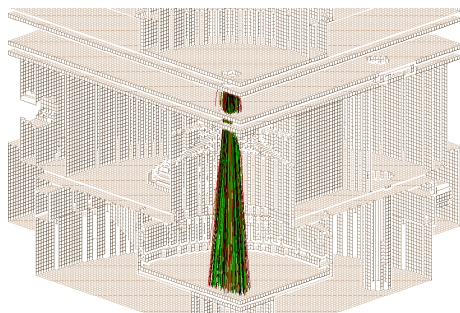
Kapitel 4. Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers



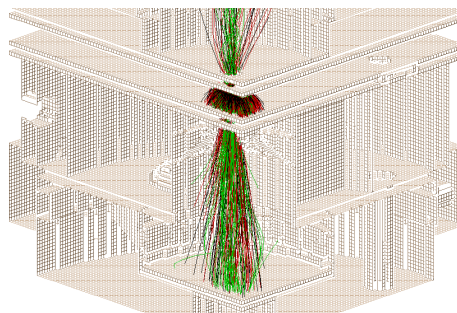
(a) $E_{\text{kin}} = 40 \text{ meV}$, $E_s/E_d \approx 0,206$
 $U_{\text{Ex}} = -1320 \text{ V}$, $U_{\text{Dr}} = -3150 \text{ V}$
 $T_{\text{H}^+} = 95,8\%$, $T_{\text{Ne}^+} = 95,9\%$, $T_{\text{Xe}^+} = 95,9\%$



(b) $E_{\text{kin}} = 40 \text{ meV}$, $E_s/E_d = 1$
 $U_{\text{Ex}} = -2450 \text{ V}$, $U_{\text{Dr}} = -3150 \text{ V}$
 $T_{\text{H}^+} = 93,1\%$, $T_{\text{Ne}^+} = 92,1\%$, $T_{\text{Xe}^+} = 92,4\%$



(c) $E_{\text{kin}} = 15 \text{ eV}$, $E_s/E_d \approx 0,206$
 $U_{\text{Ex}} = -1320 \text{ V}$, $U_{\text{Dr}} = -3150 \text{ V}$
 $T_{\text{H}^+} = 86,1\%$, $T_{\text{Ne}^+} = 84,6\%$, $T_{\text{Xe}^+} = 84,4\%$



(d) $E_{\text{kin}} = 15 \text{ eV}$, $E_s/E_d \approx 0,206$
 $U_{\text{Ex}} = -44 \text{ V}$, $U_{\text{Dr}} = -105 \text{ V}$
 $T_{\text{H}^+} = 18,6\%$, $T_{\text{Ne}^+} = 5,5\%$, $T_{\text{Xe}^+} = 5,8\%$

Abb. 4.5: Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers (vgl. Abb. 3.10) mit und ohne optimierte Massenauflösung ($E_s/E_d = 0,21$ und $E_s/E_d = 1$) bzw. mit und ohne Coulombexplosion ($E_{\text{kin}} = 40 \text{ eV}$ und $E_{\text{kin}} = 15 \text{ eV}$). Zusätzlich angegeben sind jeweilige Potentiale für *Extractor* (U_{Ex}) und Ionendriftröhre (U_{Dr}) und die Transmissionen für H^+ (grüne Trajektorien), Ne^+ (rot) und Xe^+ (schwarz), ermittelt anhand von Simulationen mit jeweils 10000 Ionen. Die Potentiale des *Pushers* und der Elektronendriftröhre betragen jeweils 0 V.

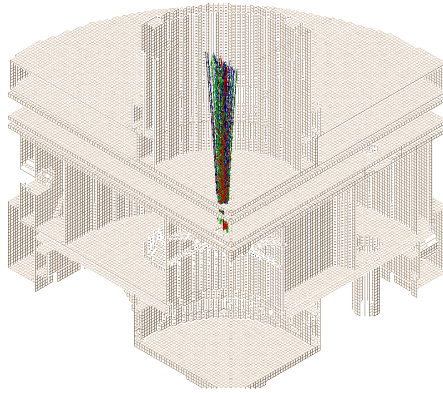
Transmission noch bei 18,6 %, was für die Führungseigenschaften der magnetischen Flasche für leichte Ionen spricht (s. Abb. 4.5(d)). Zusätzlich sind Ionen zu erkennen, die wegen der hohen Anfangsenergie auch in die Elektronendriftröhre eindringen.

4.4.2 Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers

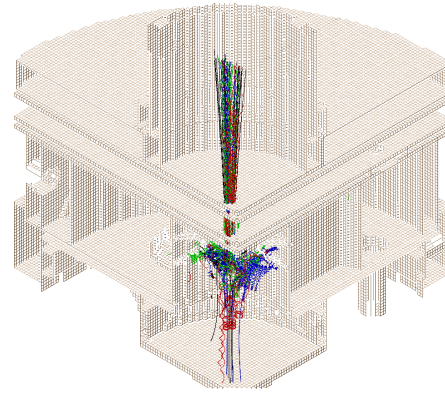
In Abschnitt 2.5.1 wurde festgestellt, dass die Reflexion eines Elektrons an einem inhomogenen Magnetfeld nicht von seiner Energie sondern nur von seinem Emissionswinkel abhängt. Da die Elektronen im Koinzidenzspektrometer aber in ein zusätzliches elektrisches Feld emittiert werden, soll hier auch die energieabhängige Transmission untersucht werden.

Im Elektronen-ToF-Spektrometer ist das einzige Netz des Koinzidenzspektrome-

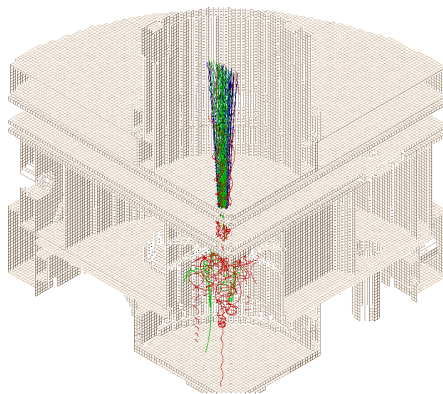
4.4. Transmission



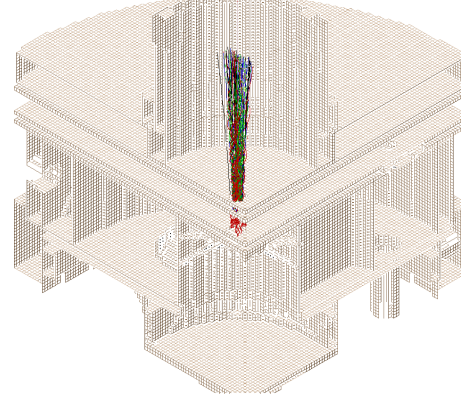
(a) $U_{Ex} = U_{Dr} = 0 \text{ V}$, $\vartheta = 0^\circ - 115^\circ$
 $T_{2\text{eV}} = 85,7\%$, $T_{20\text{eV}} = 84,3\%$
 $T_{200\text{eV}} = 79,9\%$, $T_{2000\text{eV}} = 67,5\%$



(b) $U_{Ex} = U_{Dr} = 0 \text{ V}$, $\vartheta = 115^\circ - 180^\circ$
 $T_{2\text{eV}} = 43,2\%$, $T_{20\text{eV}} = 26,6\%$
 $T_{200\text{eV}} = 13,9\%$, $T_{2000\text{eV}} = 7,1\%$



(c) $U_{Ex} = -44 \text{ V}$, $U_{Dr} = -105 \text{ V}$
 $T_{2\text{eV}} = 86\%$, $T_{20\text{eV}} = 84,9\%$
 $T_{200\text{eV}} = 71,2\%$, $T_{2000\text{eV}} = 51,6\%$



(d) $U_{Ex} = -1320 \text{ V}$, $U_{Dr} = -3150 \text{ V}$
 $T_{2\text{eV}} = 86\%$, $T_{20\text{eV}} = 84,9\%$
 $T_{200\text{eV}} = 82,9\%$, $T_{2000\text{eV}} = 72,6\%$

Abb. 4.6: Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers für verschiedene Elektronenenergien und unterschiedliche Potentialeinstellungen (vgl. Abb. 3.10). Angegeben ist die Transmission für unterschiedliche Emissionsenergien (schwarze Trajektorien: 2 eV, blau: 20 eV, grün: 200 eV, rot: 2000 eV). Die Potentiale des *Pushers* und der Elektronendriftröhre betragen jeweils 0 V.

ters vor dem MCP-Detektor verbaut, um eine elektrisch feldfreie Elektronendriftröhre zu gewährleisten. Für das Netz ist eine Transmission von 90 % angegeben, die in Simion nicht simuliert werden kann. Für die realen Verhältnisse muss die hier berechnete Transmission daher um 10 % gemindert angenommen werden.

Zunächst wird die Elektronentransmission für ein potentialfreies Koinzidenzspektrometer simuliert. Für Elektronenenergien von 2 eV, 20 eV, 200 eV und 2000 eV zeigt die Simulation einen einheitlichen Grenzwinkel von ca. 115° . Die berechnete Flussdichte liegt im Zentrum der Ionisationszone bei ca. 425 mT, die maximale Flussdichte liegt bei 545 mT (s. Abb. 3.7). Berücksichtigt man, dass eine gaußför-

Kapitel 4. Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers

mige Elektronenquelle simuliert wurde, wodurch die Elektronen in Bereichen leicht unterschiedlicher Flussdichten emittiert werden, deckt sich der in der Simulation gefundene Grenzwinkel mit dem aus Gl. 2.21 abgeleiteten Wert von etwa 118° .

Zunächst wurde die Transmission von jeweils 10000 Elektronen für eine isotrope Emission über einen Raumwinkel von 0° - 115° gegen die z-Richtung simuliert. Es zeigt sich eine mit zunehmender Elektronenenergie sinkende Transmission zwischen 67,5 % und 85,7 % (s. Abb. 4.6(a)). Eine genauere Untersuchung erklärt die energieabhängige Transmission mit dem Anstieg der Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen höherer Energie wegen des größeren Gyrationradius am *Pusher* oder an der Eingangsblende der Driftröhre hängenbleiben.

In diesem Zusammenhang wurden Simulation und Gl. 2.22 auf Konsistenz geprüft, indem die Gyrationradien für verschiedene Emissionswinkel in der Ionisationszone und am Ende der Elektronendriftröhre verglichen wurden (s. Tab. 4.3).

Emissionswinkel	R ₂ eV	R ₂₀ eV	R ₂₀₀ eV	R ₂₀₀₀ eV
30°	0,15	0,12	0,11	0,14
60°	0,16	0,12	0,13	0,13
90°	0,15	0,13	0,13	0,12
115°	0,14	0,13	0,13	0,12

Tab. 4.3: Vergleich der Gyrationradien r_g zum Test der Simulation

Nach Gleichung 2.22 ist der Gyrationradius r_g in der magnetischen Flasche umgekehrt proportional zur Wurzel der Flussdichte. Für Flussdichtewerte von $B_I = 425$ mT (Ionisationszone) und $B_{EDr} = 8$ mT (Elektronendriftröhre) ergibt sich $\sqrt{B_{EDr}/B_I} \approx 0,137$. Mit diesem Wert sind die aus der Simulation abgeleiteten Verhältnisse $R_{E_{kin}} = \sqrt{r_{g,EDr}/r_{g,I}}$ für verschiedene Emissionswinkel und Elektronenenergien zu vergleichen. Die Simulation zeigt sich konsistent mit dem formal bestimmten Wert.

Bei einer Emission in den komplementären Raumwinkel zwischen 115° - 180° werden die Elektronen nicht mehr direkt vom Magnetfeld zum Elektronendetektor reflektiert. Stattdessen treffen die Elektronen auf den *Extractor* oder dringen in die Ionendriftröhre ein, wo sie zunächst im Feld des Dreiermagneten umher vagabundieren. Von dort können die Elektronen schließlich entweder von der Oberfläche der Ionendriftröhre absorbiert oder wieder in Richtung der Ionisationszone zurückgeworfen werden, sodass es zu einer verzögerten Transmission von bis zu 43,2 % kommt (s. Abb. 4.6(b)). Für die isotrope Emission in den gesamten Raumwinkel beträgt die Transmission im potentialfreien Koinzidenzspektrometer 73,3 % (2 eV), 68,1 % (20 eV), 60,8 % (200 eV) und 51,1 % (2000 eV).

Bei der Verwendung von kleinen Potentialen wie im PEPECO-Betrieb ($U_{Ex} = -44$ V, $U_{Dr} = -105$ V) ändert sich der Grenzwinkel in Abhängigkeit der Elektronenenergie. So findet sich für Energien von 2 eV und 20 eV kein Grenzwinkel mehr, während er für 200 eV bei 134° liegt und für 2000 eV bei 116° . Für eine isotrope Emission liegt die Transmission zwischen 51,6 % und 86 % (s. Abb. 4.6(c)).

4.5. Nachweiswahrscheinlichkeit der Flugzeitspektrometer

Für größere Potentiale wie im PEPICO-Betrieb ($U_{\text{Ex}} = -1320 \text{ V}$, $U_{\text{Dr}} = -3150 \text{ V}$) steigt die Transmission auch für schnellere Elektronen (s. Abb. 4.6(d)). Hier sind die elektrischen Felder stark genug, um alle Elektronen in Richtung des Elektronendetektors zu lenken.

4.5 Nachweiswahrscheinlichkeit der Flugzeitspektrometer

Der Signaltransfer zwischen MCP-Detektor und dem Messprogramm Elecion ist für Elektronen und Ionen identisch und wurde in Abschnitt 2.6 beschrieben. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für Ionen und Elektronen, die den MCP-Detektor erreichen, kann durch die nachfolgend beschriebenen Einflüsse gemindert werden.

Open-Area-Ratio der MCPs

Der Hersteller² gibt für die verwendeten MCPs einen Wert von 60 % als *Open-Area-Ratio* an, also für das Verhältnis der durch Kanalöffnungen eingenommenen Fläche zur gesamten MCP-Oberfläche. Legt man die Herstellerangaben zu Kanaldurchmesser (5 μm) und Kanalabstand (6 μm) zugrunde, ergibt sich ein Wert von ca. 62,9 %. Ionen oder Elektronen, die zwar den MCP-Detektor erreichen, dort aber auf die MCP-Oberfläche treffen, erzeugen keine Sekundärelektronen in den Kanälen und tragen daher nicht zur Messung bei, wodurch die Nachweiswahrscheinlichkeit auf etwa 60 % begrenzt ist.

Erzeugung von Sekundärelektronen in den Mikrokanälen

Der Prozess der Sekundärelektronenerzeugung in den Mikrokanälen der MCPs muss hinreichend starke Spannungspulse erzeugen. Die Effizienz dieses Prozesses kann durch Steigerung der über den MCPs abfallenden Spannung gesteigert werden, wobei Spannungsdurchschläge vermieden werden müssen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit sollte mit den verwendeten Spannungen maximal um 10 % gemindert sein.

Diskriminierung echter Signale

Der am CFD einstellbare Schwellenwert legt ein Mindestpotential fest, das der verstärkte MCP-Puls erreichen muss, damit das Signal zur Auswertung gelangt. Andernfalls wird das Signal blockiert. Der bei Messungen verwendete Threshold lässt sich für Ionen- und Elektronensignal um mehr als 20 % variieren ohne einen sichtbaren Effekt auf die Zählrate auszuüben. Der CFD sollte die Nachweiswahrscheinlichkeit daher kaum beeinflussen.

²PHOTONIS, Sturbridge, USA

Kapitel 4. Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers

Totzeit der TDCs

Die Totzeit der TDCs beträgt 20 ns. Von geladenen Teilchen gleicher Art wird daher nur das schnellste gemessen, wenn deren Flugzeiten sich um weniger als 20 ns unterscheiden. Da die Flugzeiten von unterschiedlichen Parametern abhängen, lässt sich kein einzelner Wert für die Nachweiswahrscheinlichkeit angeben. Hier kann nur wie folgt differenziert werden:

- Bei PIPICO-Messungen ist die Nachweiswahrscheinlichkeit für das Ionen-ToF-Spektrometer für Ionen mit gleichem oder ähnlichem Masse/Ladungsverhältnis wegen deren ähnlicher Flugzeiten reduziert (z.B. für C^+/O^+ - oder O^+/O^+ -Koinzidenzen an CO_2 , s. Abb. 5.13). Bei Ionen mit deutlich unterschiedlichem Masse-/Ladungsverhältnis oder bei schwächeren elektrischen Feldern hat die Totzeit der TDCs keinen mindernden Einfluss auf die Nachweiswahrscheinlichkeit.
- Bei PEPECO-Messungen kommen der Nachweiswahrscheinlichkeit die Retardierung und die Abwesenheit stark beschleunigender elektrischer Felder zugute. Allerdings sind die Elektronenflugzeiten wegen der geringeren Elektronenmasse in der Regel auch deutlich kürzer als die der Ionen, sodass das für PEPECO-Messungen deutliche Totzeitverluste erwartet werden können.
- Bei PEPICO-Messungen wird die Beschränkung der Nachweiswahrscheinlichkeit am deutlichsten. Durch die hohen elektrischen Feldstärken für eine optimierte Ionen-ToF-Auflösung werden die Elektronen zusätzlich beschleunigt. Trotz Retardierung werden die Flugzeiten daher so sehr verkürzt, dass, unabhängig von der anfänglichen kinetischen Energie, oft nur das schnellste Elektron zur Auswertung gelangt.

Zusammengefasste Nachweiswahrscheinlichkeit

Für die Nachweiswahrscheinlichkeit lässt sich aufgrund des *Open-Area-Ratio* der MCPs eine obere Grenze von etwa 60 % angeben. Die Obergrenze fällt wegen des unterschiedlich effizienten Prozesses bei der Sekundärelektronenerzeugung in den MCP-Kanälen noch etwas geringer aus und dürfte daher zwischen 55 % und 60 % liegen. Dieser Wert sollte in Experimenten erreicht werden, bei denen sich die Ankunftszeit der einzelnen Teilchen auf dem MCP-Detektor um mehr als die Totzeit des TDCs unterscheidet. Bei kleineren zeitlichen Abständen werden nur die frühesten Ankunftszeiten gemessen und für nachfolgende Signale innerhalb der Totzeit der TDCs beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit 0 %.

4.6 Bestimmung der Effizienzen

In diesem Abschnitt werden die Effizienzen der beiden Spektrometer anhand der Messung von einfach ionisiertem Xenon bestimmt. Zur Effizienzbestimmung des

4.6. Bestimmung der Effizienzen

Elektronen-ToF-Spektrometers werden dafür zunächst alle Messzyklen auf Ionen-Messungen mit genau einem Xe^{1+} -Ion gefiltert, was den Nachweis für ein Photoionisationsereignis liefert, bei dem genau ein Photoelektron entsteht. Aus der anschließenden Zählung der Messzyklen mit einem koinzident gemessenen bzw. nicht-gemessenen Elektron ergibt sich die Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers. Die Effizienzbestimmung des Ionen-ToF-Spektrometers erfolgt analog über den Ionisationsnachweis durch ein Photoelektron in Koinzidenz mit einem Xenon-Ion.

4.6.1 Effizienz für den PEPICO-Betrieb

Zur Effizienzbestimmung für den PEPICO-Betrieb wird eine Xenon-Messreihe verwendet, die mit einer Messdauer von je 60 Sekunden an 501 Messpunkten und bei Anregungsenergien zwischen 670,25 eV und 920,25 eV an der BW3-*Beamline* aufgenommen wurde. Die Potentialdifferenzen lagen bei 1770 V zwischen Ionen-Driftröhre und *Extractor*, bei 1380 V zwischen *Extractor* und *Pusher* und bei 0 V zwischen *Pusher* und Elektronendriftröhre. Die Messreihe wurde an vier Messpunkten zwischen 813,25 eV und 814,75 eV von einer Speicherringinjektion unterbrochen. Diese Punkte wurden nachträglich vermessen und in die Messreihe eingefügt.

Die durchschnittliche Zählrate des Ionen-ToF-Spektrometers lag bei knapp 3,6 kHz mit einem Maximum von 7 kHz bei einer Energie von 705,75 eV. Der Kammerdruck lag bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ hPa, für die Ionisationszone wird ein Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ hPa oder mehr angenommen. Die Dauer eines Messzyklus lag bei 2 μs , bzw. es wurde mit einer Messzyklusfrequenz von 500 kHz gemessen. Die Elektronen-Bindungsenergien für Xenon unterhalb von 920 eV sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	4s	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	5s	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$
M ₄	M ₅	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	O ₁	O ₂	O ₃
689	676,4	213,2	146,7	145,5	69,5	67,5	23,3	13,4	12,1

Tab. 4.4: Bindungsenergien [eV] der Xenon-Orbitale unterhalb von 920 eV [44]

Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers

Für eine experimentelle Effizienzbestimmung wurden die Koinzidenzen des Xe^{1+} -Ions untersucht, da Nachweisverluste durch die Totzeit der TDCs hier nur für zufällige Koinzidenzen zu erwarten sind. Für diese Untersuchung wurden aus der Xenon-Messreihe deshalb alle Messzyklen mit einem Pythonskript herausgefiltert, die genau ein Xe^{1+} -Ion und entweder genau ein oder kein Elektron enthalten. Zum besseren Verständnis ist die prinzipielle Form der mit dem Messprogramm Elecion aufgenommenen Daten in Tabelle 4.5 dargestellt.

Unterhalb von 676,4 eV können die Photoelektronen des Xe^{1+} -Ions nur aus dem 4s-Orbital oder darüber liegenden Orbitalen stammen. Die Photoelektronen besitzen hier also eine kinetische Energie von einigen hundert Elektronenvolt. Oberhalb

Kapitel 4. Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers

Anzahl gemessener e^-	Datensatz Xe^{1+}	Datensatz Xe^{2+}
0	$\{[ToF\ Xe^{1+}], []\}$	$\{[ToF\ Xe^{2+}], []\}$
1	$\{[ToF\ Xe^{1+}], [ToF\ e_1^-]\}$	$\{[ToF\ Xe^{2+}], [ToF\ e_1^-]\}$
2	-	$\{[ToF\ Xe^{2+}], [ToF\ e_1^-, ToF\ e_2^-]\}$

Tab. 4.5: Datenstruktur einer PEPICO-Koinzidenzmessung

Elecion speichert Zeitsignale separat für jeden Messzyklus (symbolisiert durch die geschweiften Klammern) und jeden Detektor (symbolisiert durch die eckigen Klammern). Wird kein Elektron oder Ion gemessen, bleibt die Klammer leer.

von 676,4 eV und ab 689 eV stammen die Photoelektronen des Xe^{1+} -Ions hauptsächlich aus den beiden 3d-Orbitalen. Nach den Betrachtungen in Abschnitt 4.4.2 wäre somit unterhalb von 676,4 eV eine Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers von ca. 80 % zu erwarten. Oberhalb der Ionisationskanten sollte die Transmission dann wegen der niedrigen Elektronenenergie auf etwa 86 % steigen, um mit weiter wachsender Anregungsenergie wieder langsam abzufallen. Diese Werte müssen mit der Nachweiswahrscheinlichkeit (ca. 55 %, s. Abs. 4.5) und der Transmission des Netzes vor dem Elektronen-MCP-Detektor (90 %) korrigiert werden, womit sich eine theoretische Effizienz zwischen 39,6 % - 42,6 % ergibt. In diesen Überlegungen sind weder Totzeit- noch Transmissionsverluste durch Wechselwirkungen der Elektronen mit Xenonatomen oder Restgasteilchen berücksichtigt.

Durch die Skript-Filterung wird das Ionensignal als Referenz für das Elektrensignal nutzbar, da bei der Erzeugung eines Xe^{1+} -Ions genau ein Elektron frei wird, aus dessen Messung bzw. Nichtmessung sich die Effizienz ergibt. Eine Fehlerquelle dieser Effizienzbestimmung sind zufällige Koinzidenzen, bei denen innerhalb eines Messzyklus das Xe^{1+} -Ion sowie ein weiteres Ion beliebiger Ladungsstufe generiert wird. Bei einer Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers von 56,7 % (s. u.) entspricht das einer Wahrscheinlichkeit von maximal $7\text{ kHz}/(500\text{ kHz} \times 0,567) \approx 2,5\%$, dass in einem beliebigen Messzyklus, in dem ein Xe^{1+} -Ion erzeugt wird, noch ein zweites Ion erzeugt wird. Die Filterbedingung ist erfüllt, wenn das zweite Ion mit einer Wahrscheinlichkeit von 43,3 % nicht und zusätzlich genau ein Elektron des zweiten Ions gemessen wird. Der durch zufällige Koinzidenzen verursachte Fehler der Effizienz liegt damit bei maximal 1,1 % ($\approx 0,025 \times 0,433$).

Eine weitere Fehlerquelle bildet die bisher vernachlässigte Wechselwirkung der Elektronen mit dem Probengas. Die Inseln, die die einzelnen Ladungsstufen in der PEPICO-Matrix repräsentieren, sind durch einen Schweif verbunden (s. Abb. 4.7). Während über dessen Ursache lange nur gemutmaß wurde, hat sich bei der Effizienzbestimmung der Verdacht erhärtet, dass es sich hierbei um Koinzidenzen von Ionen und Elektronen handelt, die durch Stöße der freigesetzten Elektronen mit Xenonatomen erzeugt werden.

Die mit der Gasnadel in die Ionisationszone injizierten Xenonatome breiten sich im Vakuum der Kammer mit einer Vorzugsrichtung entlang der Gasnadelachse

4.6. Bestimmung der Effizienzen

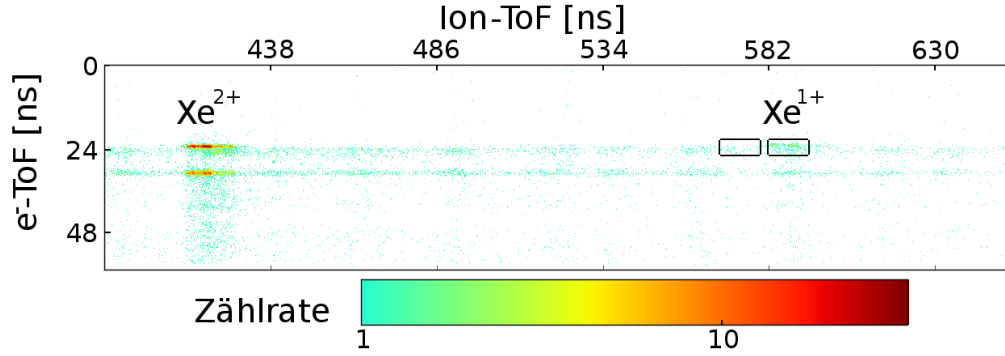


Abb. 4.7: Schweifbildung in der PEPICO-Matrix im Bereich zwischen Xe^{2+} und Xe^{1+} bei einer Anregungsenergie von 704,25 eV. Die ROI der Koinzidenzen von Xe^{1+} -Ionen und Elektronen ist durch das rechte Rechteck gekennzeichnet, die linke ROI kennzeichnet den für den Untergrundabzug verwendeten Bereich.

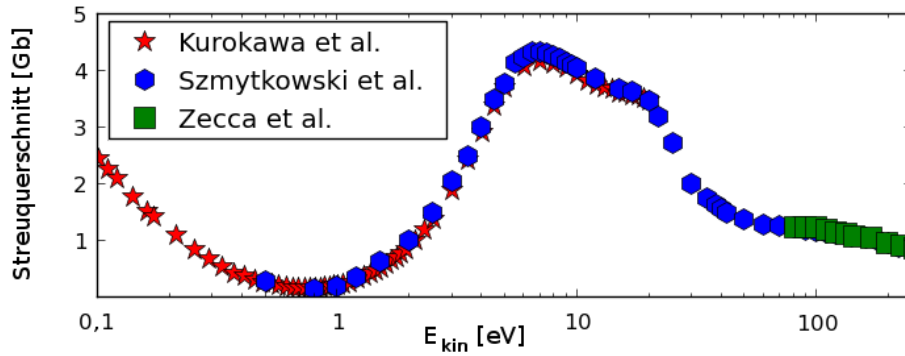


Abb. 4.8: Absoluter Elektronen-Streuquerschnitt für Xenon [45–47]

und senkrecht zum Synchrotronstrahl aus. Die Atome haben beim Austritt aus der Gasnadel aber auch eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Gasnadelachse, sodass das Gas auch in Richtung der Spektrometerachse entweichen kann. Für die Photoelektronen besteht damit auf dem Weg zum Detektor die Möglichkeit für elastische und inelastische Stöße, wobei der Streuquerschnitt von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt (s. Abb. 4.8). Zur Effizienzbestimmung wurde daher ein Untergrundabzug durchgeführt, um solche falschen Koinzidenzen zu eliminieren. Die Effizienz wurde hiernach aus dem Verhältnis von Elektron- Xe^{1+} -Koinzidenzen über alle Xe^{1+} -Messungen (s. Abb. 4.9) bestimmt.

An den einzelnen Messwerten lässt sich bis etwa 682 eV eine Effizienz von bis zu 30 % ablesen, bevor sie innerhalb von 10 eV auf fast 10 % abfällt. Es folgt ein lokales Maximum von 14,6 % bei 697 eV, bevor ein erneuter Abfall bis 7 % bei 704 eV einsetzt. Danach erholt sich die Effizienz mit steigender Anregungsenergie bis zu einem Wert von etwa 20 %. Diese Energieabhängigkeit der Effizienz lässt sich wieder mit der Streuung der Elektronen an Xenon-Atomen erklären. So liegen die beiden Minima der Effizienz 6 eV bzw. 8 eV über den beiden 3d-Ionisationskanten.

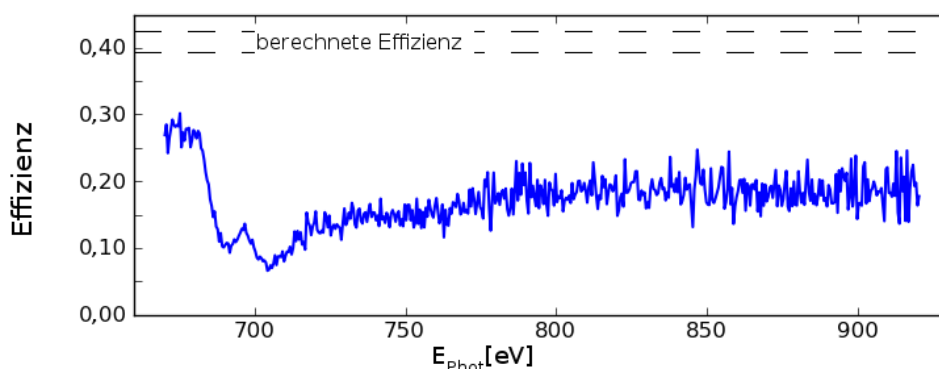


Abb. 4.9:

Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers im PEPICO-Betrieb für Xe^{1+}

Bei diesen kinetischen Energien befindet sich das Maximum des Streuquerschnitts. Die einsetzende Regeneration der Effizienz bei 704 eV liegt 15 eV bzw. 28 eV über den Ionisationskanten. In diesem Energiebereich klingt auch der Streuquerschnitt stärker ab.

Im Ergebnis bleibt festzuhalten, dass die Effizienz ohne Totzeitverluste wegen der Streuung am Probengas energieabhängig ist. Für das Xenon-Beispiel liegt die Effizienz bei einer Elektronenenergie von mehreren 100 eV bei bis zu 30 %, unmittelbar über den Ionisationskanten unterhalb von 10 % und wächst mit zunehmender Energie wieder auf wenigstens 20 % an.

Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers

Analog zur Bestimmung der Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers können aus der Xenon-Messung auch solche Messzyklen herausgefiltert werden, bei denen wenigstens ein Elektron gemessen wurde. Die Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers ergibt sich dann aus dem Verhältnis, das die Zahl der Messzyklen, die wenigstens ein Elektron und genau ein Ion enthalten, zur Zahl der Messzyklen bildet, die wenigstens ein Elektron enthalten. Auch hier führen zufällige Koinzidenzen zu einer erhöhten Effizienzbestimmung. Durch die im Vergleich zur Messzyklusfrequenz niedrige Ionisationsrate wird dieser Fehler jedoch klein gehalten. Aufgrund der Untersuchungen in Abschnitt 4.4.1 zur Transmission und zur Nachweiswahrscheinlichkeit in Abschnitt 4.5, sollte die Messung eine Effizienz von 55 % - 60 % zeigen.

Die nach diesem Verfahren ausgewertete Messung ist in Abbildung 4.10 dargestellt und zeigt eine über den gesamten Energiebereich gemittelte Effizienz von knapp 56,7 %. Es zeigen sich aber lokale Schwankungen von 1 - 2 % mit Maxima bei 685 eV und 697 eV, während bei 692 eV und 704 eV Minima auftreten. Diese Schwankungen in der Nähe der Ionisationskanten werden auf die im Detail nicht analysierbaren Streuprozesse der elektronischen Referenz zurückgeführt. Im Bereich zwischen 797 eV und 813 eV schwankt die Effizienz zwischen Werten von 55,5 % und

4.6. Bestimmung der Effizienzen

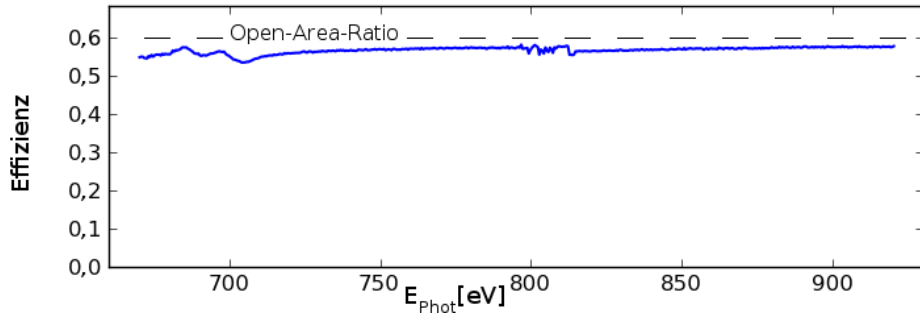


Abb. 4.10: Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers im PEPICO-Betrieb

58,1 %, was möglicherweise auf dieselbe Ursache wie die außerplanmäßige Injektion bei 813,25 eV zurückzuführen ist. Eine andere Erklärung bieten Doppelanregungseffekte, bei denen jeweils ein Elektron aus dem 3d- und 4p-Orbital angeregt wird (vgl. Abs. 5.1.2).

Im Großen und Ganzen liegt die Effizienz mit durchschnittlich 56,7 % aber relativ stabil im erwarteten Bereich.

Zählratenvergleich der beiden Spektrometer

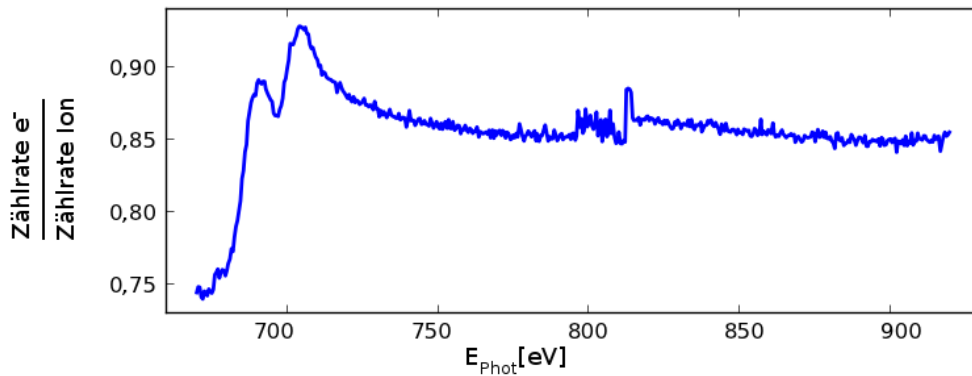


Abb. 4.11: Verhältnis der Zählraten aller Elektronen und Ionen über alle Ladungsstufen im PEPICO-Betrieb

Abschließend ist in Abbildung 4.11 noch einmal das Verhältnis aller gemessenen Elektronen und Ionen über alle Ladungsstufen aufgetragen. Es zeigt sich über den gesamten Energiebereich, dass mehr Ionen als Elektronen gemessen werden. Wenn man berücksichtigt, dass bei einer Ionisation sehr wahrscheinlich 4 oder mehr Elektronen freigesetzt werden (s. Abs. 5.1.1), wird deutlich, wie erheblich Transmissions- und Nachweisverluste des Elektronen-ToF-Spektrometers durch Elektronenstoß an Xenon-Atomen und TDC-Totzeit sind. Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist die Ausrichtung von Ionen- und Elektronen-ToF-Spektrometer. Die Ausrichtung der beiden Spektrometer zueinander, ist wegen einer Vielzahl von Positions- und Feld-

Kapitel 4. Experimente zur Charakterisierung des Koinzidenzspektrometers

parametern nicht einfach zu bewerkstelligen, und die Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers reagiert relativ sensibel. So ist auch bei sorgfältigster Ausrichtung nicht auszuschließen, dass die optimale Position zur Messung nicht vollständig erreicht wurde.

4.6.2 Effizienz für den PEPECO-Betrieb

Zur Effizienzbestimmung für den PEPECO-Betrieb wird eine Xenon-Messung verwendet, die an der BW3-*Beamline* bei Anregungsenergien von 400 eV - 750 eV und mit je 20 Sekunden Messdauer an 71 Messpunkten aufgenommen wurde. Die Potentialdifferenzen lagen bei 55 V zwischen Ionen-Driftröhre und Extractor, bei 36 V zwischen Extractor und Pusher und bei -41 V zwischen Pusher und Elektronen-driftröhre.

Die durchschnittliche Zählrate des Ionen-ToF-Spektrometers lag bei knapp 2,9 kHz, ihr Maximum von 10,6 kHz bei einer Energie von 705 eV. Die Messung wurde aus Zeitgründen mit weniger Messpunkten vorgenommen als die zur Charakterisierung des PEPICO-Betriebs angelegte Messreihe (s. Abs. 4.6.1). Der Kammerdruck lag nach wie vor bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ hPa (Druck in der Ionisationszone wenigstens $1 \cdot 10^{-3}$ hPa) und es wurde mit einer Messzyklusfrequenz von 500 kHz gemessen.

Zur Effizienzbestimmung im PEPECO-Betrieb wurde dasselbe Verfahren wie für den PEPICO-Betrieb verwendet.

Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers

Nach den Betrachtungen in Abschnitt 4.4.2 entspricht die Transmission des PEPECO-Betriebs oberhalb der Ionisationskanten der Transmission des PEPICO-Betriebs. Unterhalb der Ionisationskanten wird aber für Elektronen mit einigen hundert Elektronenvolt aus dem 4s-Orbital oder höher liegenden Orbitalen eine etwas geringere Transmission erwartet, da die Elektronen das elektrische Feld überwinden und auch durch den Hals der magnetischen Flasche in Richtung der Ionendriftröhre entkommen können. Dieses Verhalten spiegelt der Effizienzverlauf in der Tat wider (s. Abb. 4.12).

Die Effizienz fällt von etwa 30 % bei 400 eV kontinuierlich ab auf ca. 22 % bei 670 eV, bevor sie auf ein Minimum von knapp 2,5 % bei 705 eV einbricht. Im PEPECO-Betrieb unterscheidet sich die Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers bei höheren Elektronenenergien also etwas vom PEPICO-Betrieb, zeigt sonst aber ein ähnliches Verhalten, insbesondere an der 3d-Ionisationskante. Hier ist der Effizienzeinbruch noch etwas deutlicher, da die Elektronen nur moderat durch ein äußeres elektrisches Feld beschleunigt werden. Bei geringer Anfangsenergie und Energieaufnahme im elektrischen Feld ändert sich auch der Streuquerschnitt kaum und es kommt häufiger zu Stößen mit Xenon-Atomen.

4.6. Bestimmung der Effizienzen

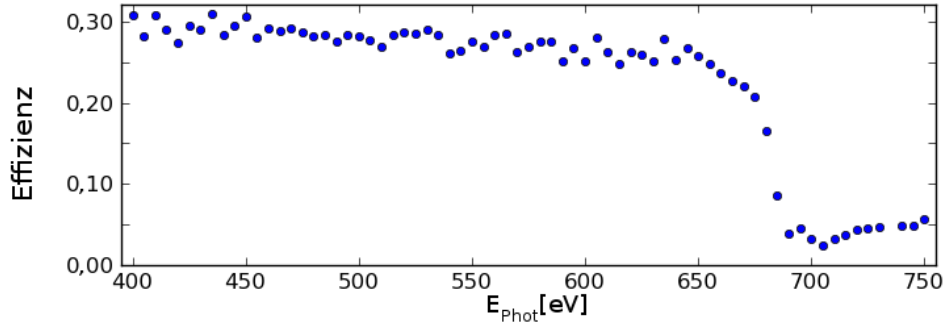


Abb. 4.12:

Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers im PEPECO-Betrieb für Xe^{1+}

Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers

Im PEPECO-Betrieb werden alle elektrischen Felder für die optimale Energieauflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers eingestellt. Wegen der Felddurchgriffe durch die Aperturen gilt das auch für das Potential der Ionendriftröhre. So hängen die Potentialeinstellungen der jeweiligen Einzelmessung sehr sensibel von Positionsparametern (Abstand *Pusher* - *Extractor*, Abstand der Ionisationszone zum *Pusher*) und gegebenenfalls von der Retardierung ab. Da die elektrischen Potentiale durch die Anforderung der einzelnen Elektronenmessung vorgegeben sind und das Ionen-ToF-Spektrometer somit nicht optimierbar ist, lassen sich nur schwierig allgemeine Aussagen zur Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers im PEPECO-Betrieb ableiten, weshalb darauf verzichtet wurde. Hier wird daher ohne weitere Diskussion nur die gemessene Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers von etwa 24 % - 26 % präsentiert (s. Abb. 4.13). Im Bereich der Ionisationskanten der 3d-Orbitale findet sich wieder eine etwas größere Schwankung, im Allgemeinen stellt sich aber eine relativ stabile Effizienz ein.

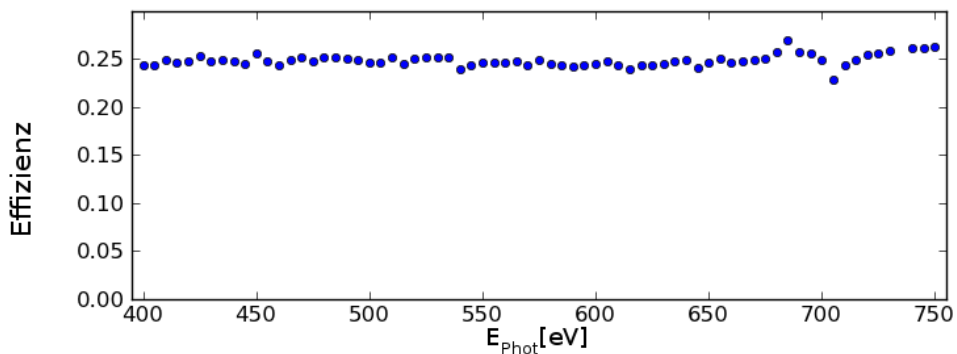


Abb. 4.13: Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers für alle Ladungsstufen im PEPECO-Betrieb

Zählratenvergleich der beiden Spektrometer

Auch für den PEPECO-Betrieb ist noch einmal das Verhältnis aller gemessenen Elektronen und Ionen aufgetragen (s. Abb. 4.14). Es bestätigt sich die Erkenntnis, dass die Effizienz durch Totzeit- und Transmissionsverluste deutlich beschränkt ist und unterstreicht die Notwendigkeit einer alternativen, möglichst totzeitfreien Messelektronik, um einen deutlichen Zugewinn der Effizienz zu erreichen.

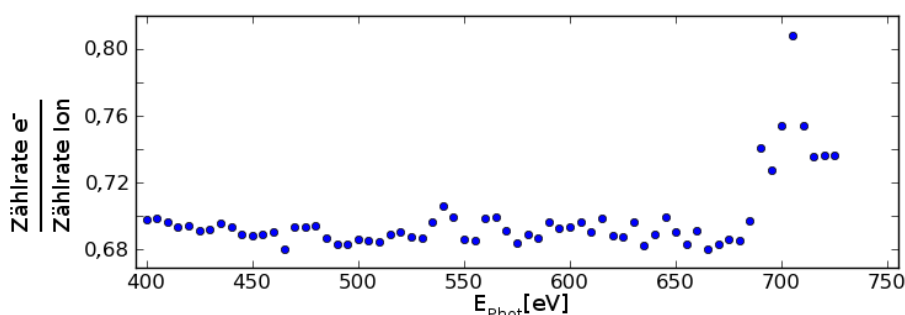


Abb. 4.14: Verhältnis der Zählraten aller Elektronen und Ionen über alle Ladungsstufen im PEPECO-Betrieb

4.7 Zusammenfassung der Charakterisierung

Zum Abschluss der Charakterisierung sollen noch einmal die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst werden.

Das Ionenspektrometer erlaubt mit einem Wert von $M_{s,0} = 262$ die Identifikation elementarer Ionen und Molekülfragmente auch höherer Ladungsstufen und kann auch formal gut genähert werden. Eine Verbesserung wäre am ehesten durch eine Reduzierung der thermischen Energie des Probengases zu erreichen.

Die Energieauflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers wurde mit 8,7 % (ohne Retardierung) bzw. 3,1 % (mit Retardierung) bestimmt. Eine höhere Auflösung ließe sich unter Hinnahme von Transmissionsverlusten durch Verlagerung der Ionisationszone in Richtung des Flussdichtemaximums oder bauliche Maßnahmen wie z.B. die Verschiebung des Retardierpotentials erreichen.

Reine Transmissionsmessungen sind nicht möglich, mit der Simulation steht aber ein analytisches Hilfsmittel zur Verfügung. Dabei zeigt sich, dass die Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers für verschiedene Massen ähnlich ist. Das Magnetfeld zeigt nur im PEPECO-Messmodus in Kombination mit Coulombexplosionen einen deutlichen Einfluss auf leichte Ionen. Die Transmission des Elektronen-ToF-Spektrometers ist abhängig von der Anregungsenergie, bietet aber auch bei schwächeren elektrischen Feldern und Elektronenenergien von 2000 eV noch eine Transmission von über 50 %.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ist im Wesentlichen limitiert durch das *Open-Area-Ratio* der MCPs (60 %) und die Totzeit der TDCs (20 ns).

4.7. Zusammenfassung der Charakterisierung

Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit lassen sich kombiniert als Effizienz messen. Die Messungen lassen sich mit den Erkenntnissen zu den beiden Einzelparametern nachvollziehen. So ist die Effizienz des Ionen-ToF-Spektrometers relativ stabil gegen die Anregungsenergie. Die Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers leidet hingegen unter Transmissionsverlusten durch Streuung der Elektronen am Probengas. Eine Optimierung des Gaseinlasssystems ist daher äußerst wünschenswert. Das zur Effizienzbestimmung verwendete Verfahren, bei dem die Spektrometer als gegenseitige Referenz dienen, produziert sinnvolle Ergebnisse, sodass im künftigen Messbetrieb zeitraubende Kalibrationsmessungen in vielen Fällen entfallen.

Experimente

Inhaltsangabe

5.1 Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon	75
5.1.1 PEPICO-Messungen an Xenon	76
5.1.2 PEPECO-Messungen an Xenon	80
5.1.3 Weitere Effizienzbetrachtungen	84
5.1.4 Bestimmung des Ionen-Verzweigungsverhältnisses	87
5.1.5 Zusammenfassung zu den Xenon-Untersuchungen	89
5.2 Nachweis des NACHT-Effekts an N_2O	90
5.3 Messung von Ion-Ion-Koinzidenzen an CO_2	92
5.4 Zeitaufgelöste Messungen	96

In diesem Kapitel werden die Einsatzmöglichkeiten des Koinzidenzspektrometers an exemplarischen Messungen diskutiert. Dazu gehören Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon, zum effizienten Nachweis des NACHT-Effekts an N_2O durch den Einsatz der magnetischen Flasche, zum Verzweigungsverhältnis von CO_2 -Molekülfragmenten anhand von PEPICO-Messungen und von zeitaufgelösten Messungen mithilfe eines PEPICO-Experiments an Xenon.

5.1 Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

In diesem Abschnitt sollen die Möglichkeiten zur Untersuchung insbesondere elektronischer Effekte der Photoionisationsdynamik anhand von Koinzidenzmessungen aufgezeigt werden. Dazu wird dieselbe Xenon-Messung genutzt, die in Abschnitt 4.6.1 der Effizienzcharakterisierung im PEPICO-Betrieb diente. Da das Koinzidenzspektrometer im PEPICO-Betrieb mit einer reduzierten Energieauflösung betrieben wird, ist eine quantitative Analyse der zu diskutierenden Effekte mit Schwierigkeiten behaftet. Allerdings können die elektronischen Prozesse nicht nur hinsichtlich der Anregungsenergie, sondern auch in Abhängigkeit der jeweiligen ionischen Ladungsstufe untersucht werden. Daher wird die genannte Messreihe auch wegen einer belastbaren Statistik und vieler Messpunkte in einem größeren Energiebereich exemplarisch verwendet, um einen allgemeinen Überblick über die Untersuchungsmethoden zu geben. Für zukünftige Messungen sind die Parameter aber auf den

jeweiligen Einzelfall zu optimieren, um die zu untersuchenden spezifischen Merkmale besser herauszuarbeiten.

5.1.1 PEPICO-Messungen an Xenon

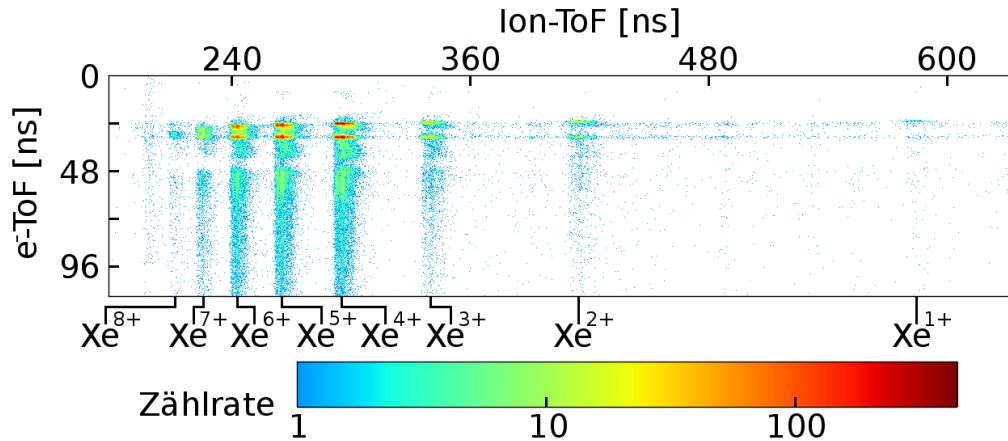


Abb. 5.1: Beispiel einer Xenon-PEPICO-Matrix bei $E_{\text{phot}} = 709,25 \text{ eV}$

Abbildung 5.1 zeigt die PEPICO-Matrix für Xenon bei einer Anregungsenergie von 709,25 eV. Zu erkennen sind die acht Ladungsstufen des Xenons und die koinzidente elektronische Verteilung, die wenigstens für die Ladungsstufen Xe^{2+} bis Xe^{6+} zwei deutliche Maxima bei Elektronenflugzeiten von ca. 24 ns und 30 ns ausbildet. Außer für das einfach ionisierte Xenon bilden sich zu allen Ionen in der Matrixdarstellung auch elektronische Schweife aus, die langsame Elektronen kennzeichnen. Diese Schweife werden durch eine Lücke bei einer Flugzeit von etwa 40 ns unterbrochen. Ebenfalls zu erkennen sind die Verbindungslinien zwischen den beiden elektronischen Maxima der „Ladungsinseln“, deren Entstehung der Stoßionisation von Xenonatomen durch Photoelektronen zugeschrieben wird (s. Abs. 4.6.1).

Da die Ionenkomponente der Koinzidenzen schon im Zusammenhang mit der Charakterisierung der Massenauflösung diskutiert wurde (s. Abs. 4.2), soll im Folgenden der elektronische Anteil genauer untersucht werden. So konnten zunächst anhand der PEPICO-Matrix die Flugzeiten der unterschiedlichen Ladungsstufen eingegrenzt werden. Über ein Pythonskript wurden dann alle Messzyklen der gesamten Messreihe dahingehend analysiert, dass zu jedem über die Flugzeit identifizierten Ion alle Elektronenflugzeiten extrahiert wurden. Dadurch konnte für jede Ionensorte eine individuelle Flugzeitserie erstellt werden (s. Abb. 5.2 & 5.3).

Zur Identifizierung der Linien in den Flugzeitserien wurde die Zeitachse in eine Energieachse konvertiert. Dazu wurde zunächst angenommen, dass das dominante Signal in der Xe^{1+} -ToF-Serie von Photoelektronen aus der O-Schale erzeugt wird. Zusammen mit dem deutlichen Fluoreszenzsignal in den Flugzeitserien von Xe^{4+} , Xe^{5+} und Xe^{6+} , dem bekannten Abstand von 31,5 cm zwischen Ionisationszone und Elektronendetektor und der Elektronenflugzeit in Kombination mit der Anre-

5.1. Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

gungsenergie ließ sich der Ionisationszeitpunkt mit etwa 7,6 ns bestimmen und eine Energieskala ableiten. Durch diese Analyse konnte auch der Zugewinn der kinetischen Energie im elektrischen Feld zwischen Pusher und Extractor ermittelt werden. Dieser Zugewinn wurde unter Berücksichtigung der Ausdehnung der Ionisationszone mit $450 \text{ eV} \pm 35 \text{ eV}$ bestimmt. Anhand dieser Energiekalibration wurden alle weiteren Linien in den acht Flugzeitserien den Photo- und Augerelektronen zugeordnet, wegen der im PEPICO-Betrieb verringerten Energieauflösung sind aber nur Hauptschalenübergänge identifizierbar (s. Abb. 5.2).

Die Flugzeitserien weisen nun einige Merkmale auf, die anhand einzelner PEPICO-Matrizen kaum deutlich werden. So lässt sich erkennen, dass die Augerlinie des MNN-Übergangs mit zunehmender Ladungsstufe zu niedrigeren Energien verschoben wird, während die Linie des NOO-Übergangs relativ stabil bei etwa 500 eV verbleibt. Die mögliche Ursache hierfür soll in Anlehnung an Gleichung 2.1 formal diskutiert werden. So gilt:

$$E_{kin} = E_{Auger} - E_B \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet E_{Auger} die durch den Augerübergang freigewordene Energie, E_B die Bindungsenergie des emittierten Elektrons und E_{kin} seine kinetische Energie bei der Ankunft am Detektor. Da sich für den MNN-Übergang die kinetische Energie des emittierten Elektrons mit zunehmender Ladungsstufe reduziert, muss entweder E_B größer oder E_{Auger} kleiner werden. Für den zweiten Fall müssen sich die Bindungsenergien der am Augerübergang beteiligten Schalen durch den Ionisationsprozess dahingehend ändern, dass die freiwerdende Bindungsenergie mit steigender Ladungsstufe absinkt. Die Änderung der Bindungsenergien der am Übergang beteiligten Schalen in Abhängigkeit der produzierten Ladungsstufe müsste zwar auch beim NOO-Übergang auftreten, es wird aber angenommen, dass sich dieser Effekt aufgrund der geringen Energieauflösung nicht beobachten lässt. Eine Kontrollmessung mit entsprechend optimierten Parametern kann hier Gewissheit verschaffen.

Eine solche Kontrollmessung ist auch deswegen notwendig, da insbesondere die Linien der Photoelektronen aus den 3d-Orbitalen sowie des NOO-Übergangs ab einer Anregungsenergie von etwa 885 eV einen leichten Knick beschreiben, sodass die Elektronenenergien entweder weniger schnell zunehmen (Photoelektron der 3d-Orbitale) bzw. sogar abnehmen (Augerelektronen des NOO-Übergangs). Bei den anderen Linien lässt sich dieser Knick allenfalls errahnen, auch hier verhindert die Energieauflösung eine genauere Analyse. Als nicht-physikalische Ursache dieses Phänomens kommen in erster Linie Schwankungen der Potentiale oder der Strahllage in Frage.

Durch die Einführung der Energieskala wird auch deutlich, dass es sich bei dem in den Koinzidenzen beobachteten Elektronenschweif wohl um ein Artefakt handelt. So wurde oben festgestellt, dass der Zugewinn der Elektronenenergien durch das elektrische Feld bei $450 \text{ eV} \pm 35 \text{ eV}$ liegt. Dieser Zugewinn betrifft alle Elektronen, sodass bei instantanen Zerfällen keine Elektronen mit Flugzeiten von mehr als ca. 35 ns zu erwarten sind. Es wird daher angenommen, dass es sich bei die-

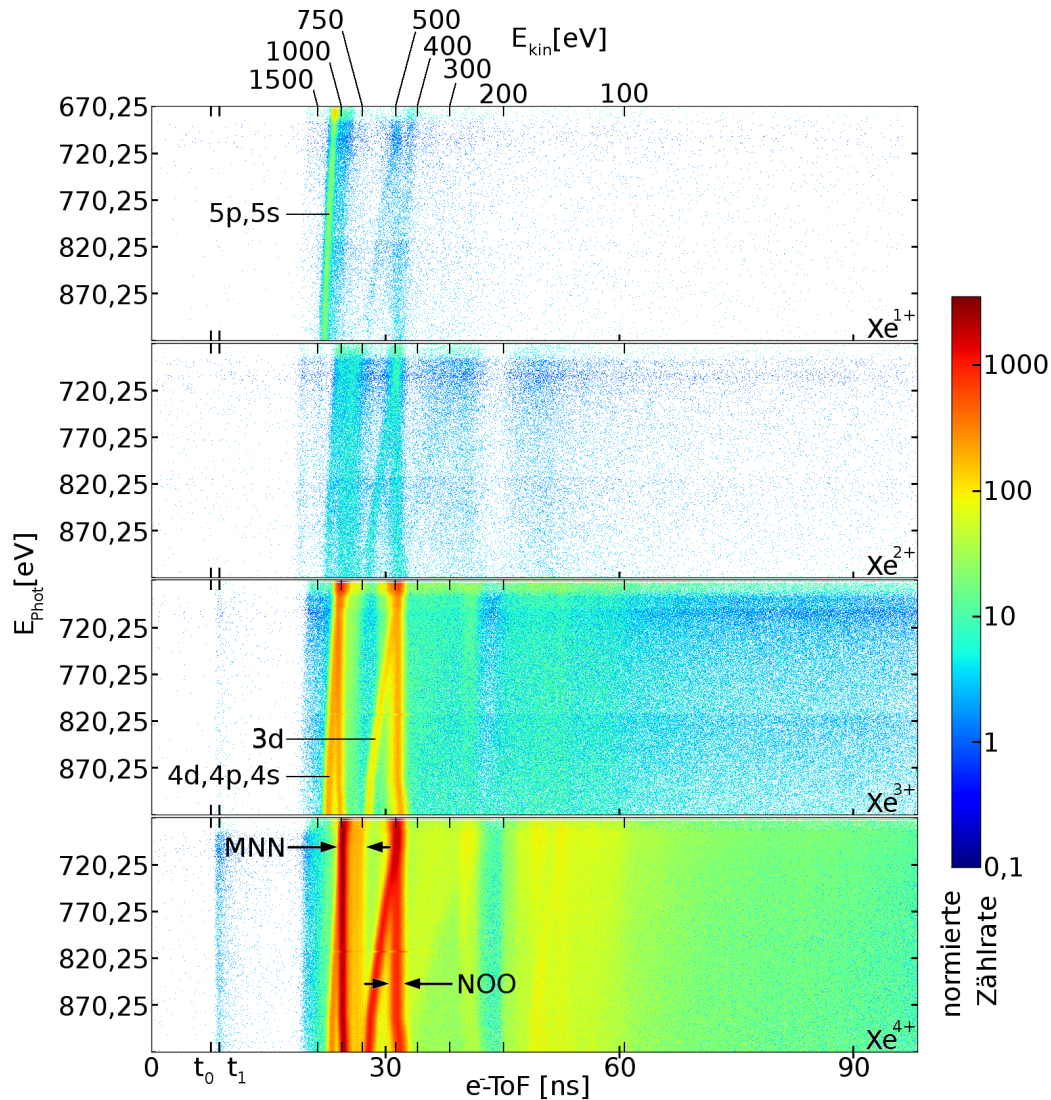


Abb. 5.2: Elektronen-ToF-Serien für Xe^{1+} - Xe^{4+} (s.a. Abb. 5.3)

Über ein Pythonskript wurde das elektronische Signal der Xenon-Messreihe separat für alle Ionenladungsstufen als Flugzeitserie ausgewertet. Anhand des Fluoreszenzsignals in der Xe^{4+} -ToF-Serie bei t_1 , dem bekannten Abstand zwischen Ionisationszone und Elektronendetektor von 31,5 cm und mit der Annahme, dass das dominante Signal in der Xe^{1+} -ToF-Serie von Photoelektronen aus den 5p- und 5s-Orbitalen erzeugt wird, konnte der Ionisationszeitpunkt t_0 berechnet und die Flugzeitskala in eine Energieskala konvertiert werden. Daraus konnte auch der Zugewinn der kinetischen Elektronenenergie von etwa $450 \text{ eV} \pm 35 \text{ eV}$ im elektrischen Feld zwischen *Pusher* und *Extractor* abgeleitet werden. Mit dieser Hilfe wurden die Photoelektronenlinien der 3d-, 4d-, 4p- und 4s-Orbitale (s. Xe^{3+} -ToF-Serie) und die beiden Augerlinien (s. Xe^{4+} -ToF-Serie) identifiziert und mit der Literatur verglichen [48,49]. Die dominante MNN-Augerlinie stammt dabei aus den $M_{45}N_{45}N_{45}$ -Übergängen.

5.1. Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

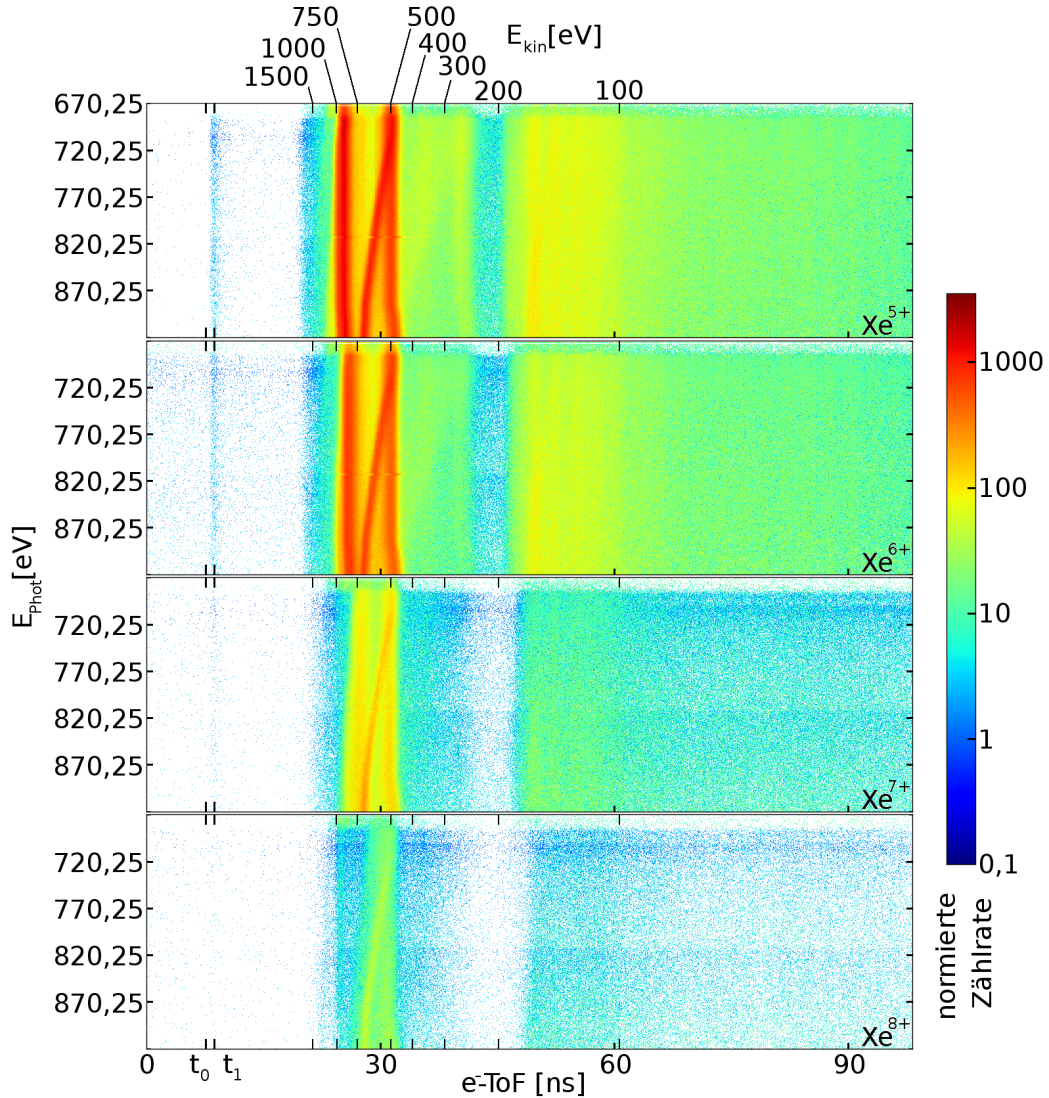


Abb. 5.3: Elektronen-ToF-Serien für Xe^{5+} - Xe^{8+} (s.a. Abb. 5.2)

Die Flugzeitserien wurden so normiert, dass für alle Ladungsstufen dieselbe Intensitätsskala gilt. Durch Vergleich der Flugzeitserien werden Merkmale sichtbar, die in einzelnen PEPICO-Matrizen nur schwer zu erkennen sind. So zeigt sich wie die Linie des MNN-Übergangs über die unterschiedlichen Ladungsstufen zu niedrigeren Energien verschoben wird. Des Weiteren zeigen wenigstens die Linien der Photoelektronen aus den 3d-Orbitalen wie auch die NOO-Linie einen Knick bei einer Anregungsenergie von etwa 885 eV. Ferner finden sich im Signal der in den PEPICO-Matrizen als elektronische Schweife dargestellten Bereiche Echosignale der Photo- und Augerelektronenlinien, die analog zum klassischen Franck-Hertz-Versuch als Produkt einer Stoßionisation im Bereich zwischen der Ionisationszone und *Pusher* interpretiert werden.

sen langsameren Elektronen zum einen um Sekundärelektronen handelt, die durch Stoßionisation echter Photo- und Augerelektronen an Xenon-Atomen im Bereich zwischen der Ionisationszone und *Pusher* entstehen. Da die Sekundärelektronen auch in kleinerem Abstand zum Pusher entstehen, ist der Energiezuwachs geringer, wodurch spätere Ankunftszeiten am Detektor möglich werden. Zum anderen geben die Photo- und Augerelektronen einen Teil ihrer kinetischen Energie ab und gelangen so verzögert zum Detektor. Wie im klassischen Franck-Hertz-Versuch [50] kann sich die Stoßionisation wiederholen, sobald die Elektronen ausreichend Energie aus dem Feld aufgenommen haben, was sich in den Flugzeitserien als verwaschenes Echosignal der Elektronenlinien zeigt.

Als Gegenargument dieser Interpretation lässt sich anführen, dass die Intensität des elektronischen Signals bei Flugzeiten von mehr als 35 ns bei den höchsten Ladungsstufen Xe^{7+} und Xe^{8+} wieder abnimmt, obwohl die Zahl der freigesetzten Elektronen steigt, und diese im elektrischen Feld beschleunigt werden, sodass für eine Stoßionisation ausreichend Energie zur Verfügung stehen sollte. So wäre eine alternative physikalische Deutung, dass durch die Photoionisation auch ein nennenswerter Anteil von angeregten Zuständen erzeugt wird, die eine Lebensdauer im Nanosekundenbereich aufweisen. In jedem Fall zeigt auch diese Beobachtung die Notwendigkeit von Kontrollmessungen, wobei der Gasdruck oder das Gaseinlasssystem selbst modifiziert werden sollten.

5.1.2 PEPECO-Messungen an Xenon

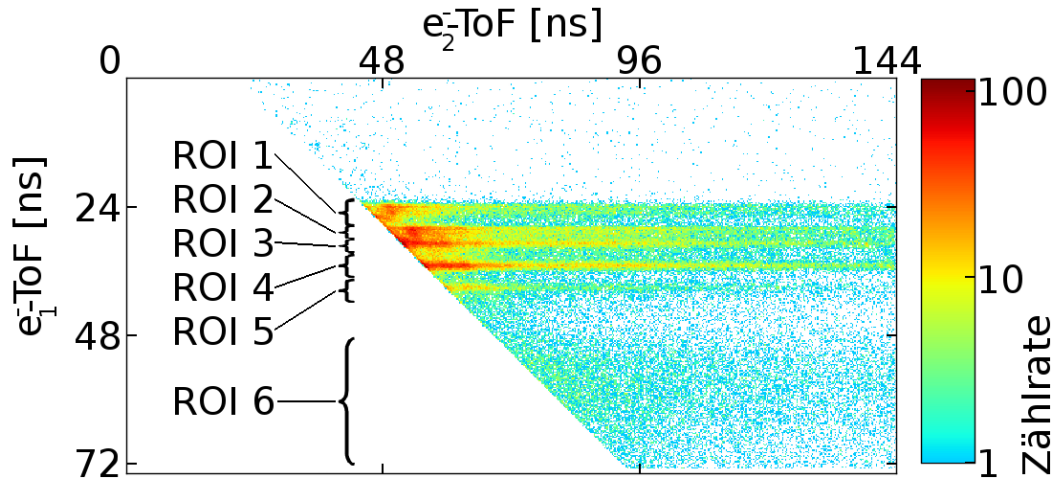


Abb. 5.4: Xenon-PEPECO-Matrix bei $E_{\text{Phot}} = 709,25$ eV (s.a. [48] & Tab. 5.1) Die PEPECO-Matrix zeigt sowohl Koinzidenzen von Photo- und Augerelektronen mit aus Stoßprozessen entstandenen Sekundärelektronen (ROI 1-3) als auch reine Sekundärelektronenkoinzidenzen (ROI 4-6).

Trotz der im PEPICO-Betrieb reduzierten Energieauflösung konnten in den PEPECO-Matrizen durch Koinzidenzen ausgezeichnete Bereiche voneinander ab-

5.1. Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

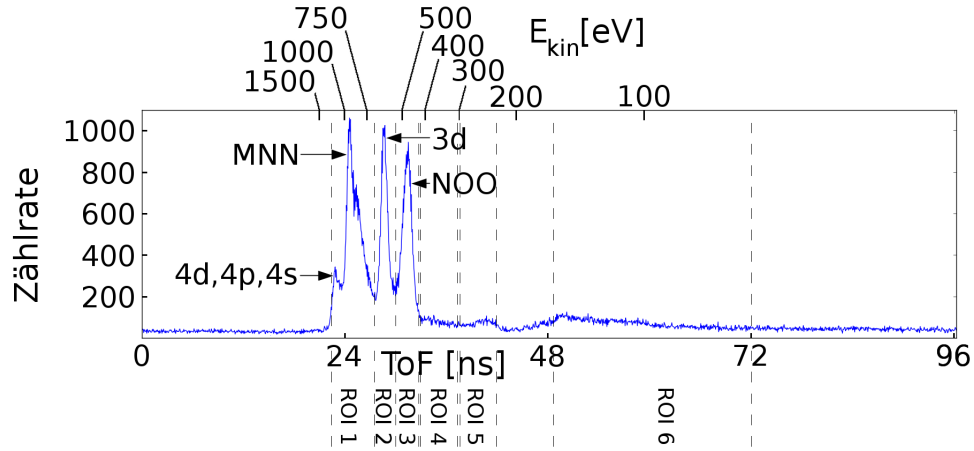


Abb. 5.5: Elektronisches Flugzeitspektrum der Xenon-Messung bei einer Anregungsenergie von 850,25 eV (vgl. Abb. 5.4 & 5.2).

ROI	1	2	3	4	5	6
$E_{\text{kin, total}} \text{ (Max) [eV]}$	1240	712	560	440	314	167
$E_{\text{kin, total}} \text{ (Min) [eV]}$	712	560	446	320	240	68
Ursprung e_1^-						
Orbitale (Photoelektron)	5p,5s	4d,4p,4s	3d			
Übergang (Augerelektron)	MNN		NOO			

Tab. 5.1: Energiebereiche der PEPECO-ROIs (s. Abb. 5.4) definiert über die kinetische Energie des schnellsten Elektrons e_1^- beim Eintritt in die feldfreie Elektronen-Driftröhre. Die e_1^- aus ROI 1-3 nehmen im elektrischen Feld etwa 450 eV zusätzliche Energie auf, bei den e_1^- aus ROI 4-6 handelt es sich um Sekundärelektronen. Die Ursprungsangabe bezieht sich auf den Augerübergang bzw. das Orbital, aus dem e_1^- bei Anregungsenergien bis etwa 800 eV hervorgeht.

gegrenzt werden. Abbildung 5.4 zeigt die PEPECO-Matrix mit anhand der Koinzidenzen definierter Energiebereiche für eine Anregungsenergie von 709,25 eV. Die zugehörigen ROI-Grenzen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Die ROIs definieren sich über die Ankunftszeit des ersten Elektrons (e_1^-). Dabei zeigt die Zeit-Energiekonvertierung, dass nur die ersten drei ROIs Koinzidenzen von Photo- oder Augerelektronen enthalten können, da die e_1^- -Elektronenenergie am Detektor wenigstens 460 eV beträgt. Die in Koinzidenz gemessenen Elektronen hingegen können entsprechend der Argumentation in Abschnitt 5.1.1 nur durch Stoßionisation entstandene Elektronen sein, da echte Augerelektronen wegen der beschleunigenden Felder eine kinetische Energie von wenigstens 450 eV besitzen und damit während der Totzeit der TDCs eintreffen. Die ROIs 4-6 zeigen dagegen ausschließlich Koinzidenzen von Elektronen, die aus Stoßprozessen hervorgehen. Ein weiteres Manko dieser Untersuchung besteht darin, dass sich das Photoelektronen-

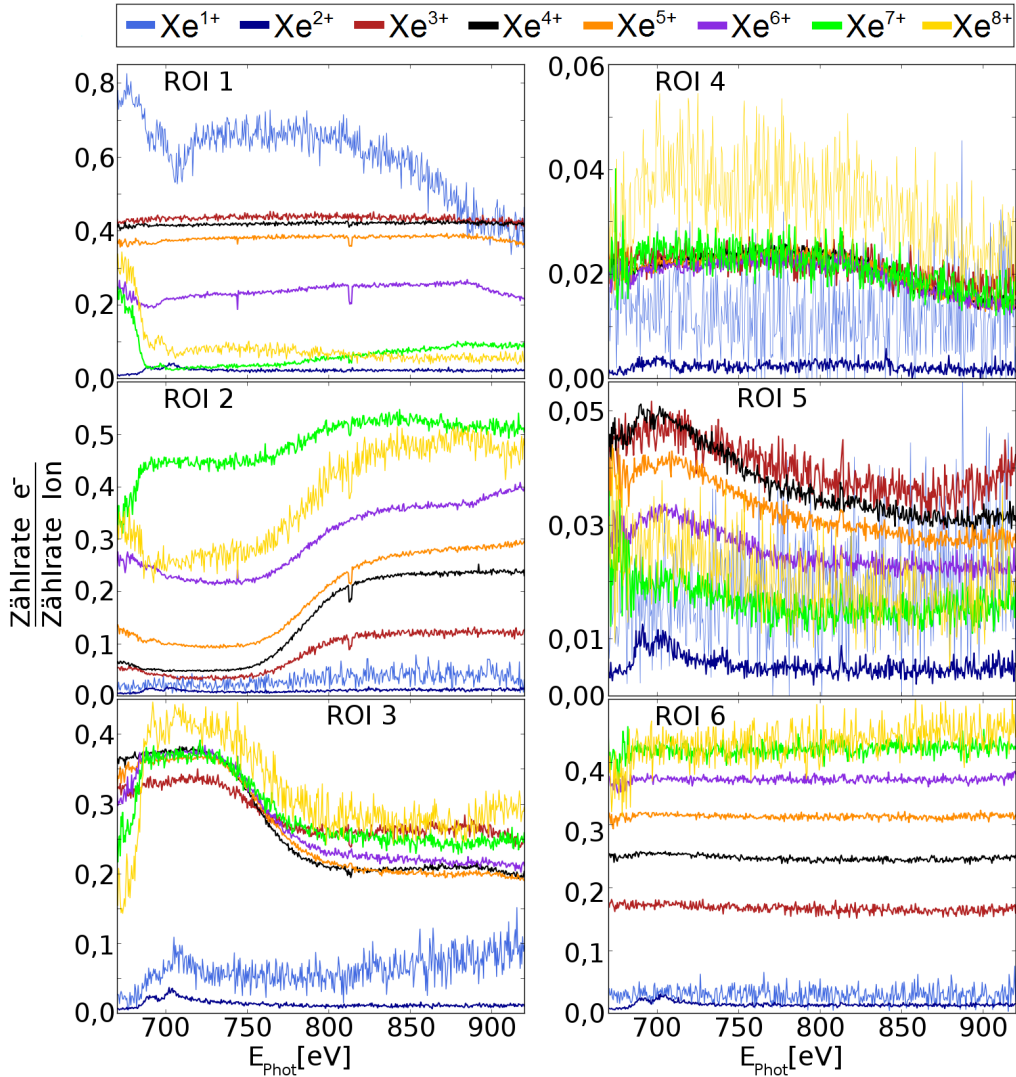


Abb. 5.6: Elektronenzählraten der PEPECO-ROIs aus Abbildung 5.4

Die Zählraten wurden auf die jeweilige Ionenzählrate normalisiert. Auffällig ist die vermutete Doppelanregung im Signal von Xe^{5+} und Xe^{6+} bei 744,25 eV (ROI 1).

signal mit steigender Anregungsenergie durch die ROIs bewegt. So besitzen aus den 3d-Orbitalen stammende Photoelektronen bei einer Anregungsenergie von etwa 786 eV bis 799 eV nach der Ionisation eine kinetische Energie von etwa 110 eV. Durch das elektrische Feld erhöht sich diese Energie um 450 eV auf ca. 560 eV. Während die Koinzidenzen der Photoelektronen aus den 3d-Orbitalen zu Anfang der Messung also in der dritten ROI gemessen werden, findet man sie bei Anregungsenergien oberhalb von ca. 800 eV in der zweiten ROI wieder.

Trotz dieser Schwächen, lassen sich in der weiteren Untersuchung physikalische Effekte beobachten. So wurde das einfache, nicht-koinzidente Elektronensignal in den durch Koinzidenzen definierten Zeitintervallen durch ein Pythonskript den un-

5.1. Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

verschiedenen ionischen Ladungsstufen zugeordnet. Die Elektronenzählraten wurden dann für die sechs ROIs getrennt über die Anregungsenergie aufgetragen (s. Abb. 5.6). Dabei wurde die Elektronenzählrate auf die jeweilige Ionenzählrate normalisiert. Im Folgenden sollen Merkmale der in Abbildung 5.6 dargestellten Messungen beschrieben und interpretiert werden.

Elektronisches Signal der Xe^{1+} -Ionisation

Das Photoelektronensignal der Xe^{1+} -Ionisation in ROI 1 zeigt bei 693 eV und 704 eV einen Abfall, wie er schon aus der Effizienzcharakterisierung bekannt ist. Eine gegenläufige Entwicklung zeigt das Signal in ROI 3. Dadurch, dass die 3d-Orbitale bei diesen Anregungsenergien für die Photoionisation zugänglich werden, werden offensichtlich auch Vakanzen in den 3d-Orbitalen produziert, die durch Fluoreszenzzerfall aufgefüllt werden und keine höher geladenen Ionen hinterlassen.

Bei Anregungsenergien ab etwa 820 eV sinkt die Zählrate in ROI 1 ab, während sie in ROI 3 leicht ansteigt, was ein Indiz dafür ist, dass die Produktion von Vakanzen der 3d-Orbitale, die durch Fluoreszenzzerfall aufgefüllt werden, zumindest relativ zunimmt.

Elektronisches Signal der Xe^{2+} -Ionisation

Das elektronische Signal der Xe^{2+} -Ionisation zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass die Zählrate in allen ROIs extrem niedrig ist. Während die Ursache hierfür nicht geklärt werden konnte, wird der Ionisationsprozess von Xe^{2+} noch in Abschnitt 5.1.3 weiter diskutiert.

Elektronisches Signal der Xe^{3+} - und Xe^{4+} -Ionisation

Die Elektronenzählrate der Xe^{3+} -Ionisation steigt in ROI 2 ab einer Anregungsenergie von etwa 760 eV an, während in ROI 3 eine gegenläufige Bewegung auftritt. Dieses Verhalten lässt sich für alle weiteren Ladungsstufen beobachten und wird mit der Verschiebung des Photoelektronensignals von ROI 3 nach ROI 2 interpretiert. In ROI 2 ist bei Anregungsenergien von 812,75 eV bis 814,25 eV ein kleiner Einbruch der Zählrate von etwa 0,11 auf einen Wert von 0,09 zu beobachten, der auch im Signal anderer Zählraten und ROIs zu finden ist. Einerseits handelt es sich genau um die Messpunkte, die wegen einer Speicherringinjektion nachträglich aufgenommen wurden, andererseits sollte dieser Einbruch in allen Signalen auftreten, wenn es sich um ein Artefakt handelt. Darüber hinaus sollte eine auf Intensitätsschwankungen der Lichtquelle beruhende Abweichung der Elektronenzählrate durch die Normalisierung auf das Ionensignal unterbunden werden. Dass dieses Verfahren funktioniert, ist daran zu erkennen, dass die Zählrate vor und nach der Injektion keinen Sprung zeigt, obwohl die Strahlintensität nach der Injektion um ca. 40 % höher liegt. Eine alternative physikalische Erklärung wäre daher eine Doppelanregung (s. Abs. 2.1.1). Da ein weniger zweifelbehaftetes Doppelanregungsmerkmal

bei Xe^{5+} und Xe^{6+} vorliegt, wird die Diskussion dort fortgesetzt. Die Zählraten der Xe^{3+} - und Xe^{4+} -Ionisation verlaufen im Allgemeinen ähnlich.

Elektronisches Signal der Xe^{5+} - und Xe^{6+} -Ionisation

Bei einer Anregungsenergie von 744,25 eV zeigen die Zählraten einen Abfall von 0,38 auf 0,36 (Xe^{5+}) bzw. von 0,23 auf 0,19 (Xe^{6+}). Es wird eine Doppelanregung angenommen (s. Abs. 2.1.1), bei der ein Elektron aus dem $3d_{5/2}$ -Orbital mit einer Bindungsenergie von $E_B = 676,4$ eV und ein Elektron des $4d_{3/2}$ -Orbitals ($E_B = 69,5$ eV) in höhere unbesetzte Zustände angeregt werden, sodass die summierte Bindungsenergie der beiden angeregten Elektronen 1,65 eV ($= 676,4 \text{ eV} + 69,5 \text{ eV} - 744,25 \text{ eV}$) beträgt. Ein weiteres Merkmal weist insbesondere die Zählrate für Xe^{6+} auf, bei der der Kurvenverlauf ab etwa 885 eV einen Knick beschreibt, bei dem die Zählrate abnimmt (ROI 1) bzw. zunimmt (ROI 2). In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf den Knick in den Flugzeitserien in Abschnitt 5.1.2 verwiesen, der ebenfalls bei 885 eV einsetzt. Der Knick tritt weniger deutlich auch bei anderen Linien vor allem in ROI 3 auf. Ob hierfür eine physikalische Ursache existiert, ist unbekannt, aber die vorher vermuteten Schwankungen der Potentiale oder der Strahlage können wohl ausgeschlossen werden, da solche Schwankungen alle Zählraten betreffen müssten, was nicht der Fall ist (z.B. Zählraten für Xe^{3+} - und Xe^{4+} in ROI 2).

Elektronisches Signal der Xe^{7+} - und Xe^{8+} -Ionisation

Die Elektronenzählraten für die Xe^{7+} - und Xe^{8+} -Ionisation fallen insbesondere dadurch auf, dass sie deutlichen Veränderungen im Bereich der 3d-Ionisationskanten unterworfen sind. Das spricht für eine Veränderung des Prozesses, aus dem die höheren Ladungsstufen hervorgehen.

5.1.3 Weitere Effizienzbetrachtungen

Wie in Abschnitt 4.6.1 beschrieben, wurden für die Effizienzbestimmung des Elektronen-ToF-Spektrometers im PEPICO-Betrieb alle Messzyklen auf Koinzidenzen von Xe^{1+} -Ionen mit keinem oder genau einem Elektron gefiltert. Im Laufe der Auswertung wurde der Filter auch so eingestellt, dass alle Messzyklen nach Koinzidenzen von Ionen beliebiger Ladungsstufe mit wenigstens einem Elektron durchsucht wurden. Erwartet wurde, dass eine so ermittelte Effizienz mit zunehmender Ladungsstufe monoton steigen sollte, weil mehr Elektronen die Chance haben, zur Auswertung zu gelangen. Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung zunächst ohne einen Untergrundabzug.

Neben den Schwankungen der so gemessenen Effizienz im Bereich der 3d-Ionisationskanten zeigt sich, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Ion mit wenigstens einem Elektron in Koinzidenz zu messen, entgegen den Erwartungen für Xe^{4+} und Xe^{5+} mit ca. 90 % am größten ist. Dies lässt sich so interpretieren, dass mit zunehmender Ladungsstufe zwar die Anzahl der messbaren Elektronen steigt, jedoch die Anregungsenergie auf immer mehr Elektronen verteilt wird. Dadurch verlassen die

5.1. Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

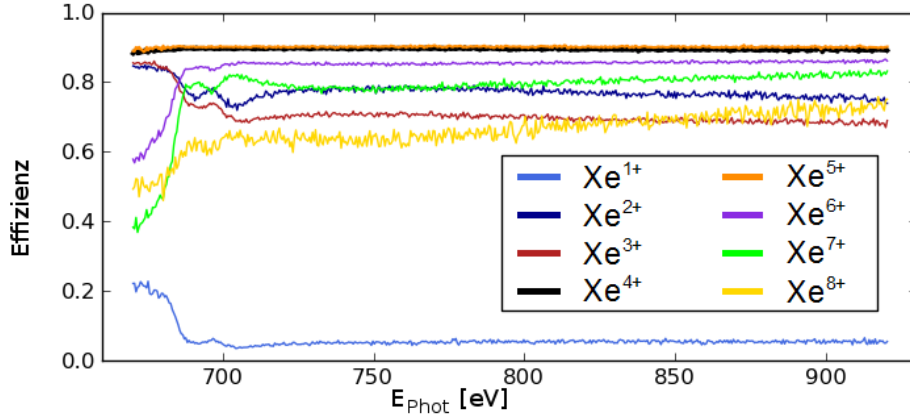


Abb. 5.7: Effizienzbestimmung ohne Untergrundabzug anhand von elektronenfreien und koinzidenten Ionenmessungen für Xe^{1+} - Xe^{8+}

Elektronen das entstehende Xenon-Ion mit zunehmender Ladungsstufe mit weniger Energie, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse steigt (s. Abb. 4.8) und die Effizienz sinkt. Außerdem ist zu bemerken, dass die Effizienz für die Elektronen des Xe^{2+} -Ions über der Effizienz für Elektronen des Xe^{3+} -Ions liegt. Dieselbe Auswertung wurde noch einmal mit einem Untergrundabzug durchgeführt, der an einem Beispiel in Tabelle 5.2 erläutert wird.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 5.8 dargestellt und zeigt für die Koinzidenzen des Xe^{2+} -Ions ein unerwartetes Ergebnis mit maximalen Effizienzen von 282 % und 706 % bei Anregungsenergien von 692,25 eV und 703,75 eV. Anhand des Zahlenbeispiels in Tabelle 5.2 könnte darauf geschlossen werden, dass einige Ionen den Detektor nicht mehr im Zeitfenster der Xe^{2+} -ROI erreichen und stattdessen im Untergrund gemessen werden. Diese Verschiebung der Ionenflugzeit könnte aber nur durch eine zusätzliche Beschleunigung verursacht werden, wie sie z.B. bei einer Coulombexplosion auftritt.

In diesem Zusammenhang muss auf ein Signal in den PIPICO-Matrizen von Xenon-Messungen eingegangen werden, das seinen Ursprung nicht in zufälligen Koinzidenzen haben kann. Dieses Signal wurde während unterschiedlicher Messzeiten sowohl an der BW3- als auch an der P04-*Beamline* mit unterschiedlichen Versionen (unterschiedliche Gasnadeln und Elektroden) und Betriebsparametern des Koinzidenzspektrometers beobachtet. Abbildung 5.9 zeigt die PIPICO-Matrix einer an der P04-*Beamline* aufgenommenen Messung, in der die Koinzidenz besonders deutlich hervortritt. Dieses Signal findet hier vor allem deshalb Erwähnung, weil die Flugzeitdifferenz der beiden koinzidenten Ionen mit der Flugzeitdifferenz des Xe^{2+} -Ions und des Xe^{5+} -Ions übereinstimmt, die aus der zugehörigen PEPICO-Matrix abgelesen werden kann (vgl. Abb. 5.1). Ferner kann durch Vergleich mit der PEPICO-Matrix das Masse-/Ladungsverhältnis des schnellen Ions mit $22 - 25 \frac{\text{amu}}{e}$ ($\approx$ Masse Xe^{5+}) und des langsamen Ions mit $63 - 67 \frac{\text{amu}}{e}$ ($\approx$ Masse Xe^{2+}) abgeschätzt werden. Eine Hypothese zur Erklärung dieser Koinzidenz ist die Annahme eines ICDs, bei dem

Kapitel 5. Experimente

	Messung		Untergrund		Untergrundfreie Messung		Effizienz [%] 7 (6/5)
	Ion	Ion+e ⁻	Ion	Ion+e ⁻	Ion	Ion+e ⁻	
	1	2	3	4	5 (1 - 3)	6 (2 - 4)	
Xe ¹⁺	11317	456	7553	143	3764	313	8,3
Xe ²⁺	7561	5680	6786	207	775	5473	706
Xe ³⁺	20239	13996	1303	135	18936	13861	73,2
Xe ⁴⁺	103940	92738	387	245	103166	92248	89,4
Xe ⁵⁺	74394	66768	576	448	73242	65872	89,9
Xe ⁶⁺	45348	38512	383	242	44582	38028	85,3
Xe ⁷⁺	8622	7188	651	67	7971	7121	89,3
Xe ⁸⁺	1998	1281	-	-	(1998)	(1281)	(63,8)

Tab. 5.2: Beispiel für einen Untergrundabzug ($E_{\text{Phot}} = 703,75 \text{ eV}$)

In den ROIs der acht Elektron-Ion-Koinzidenzen wurden durch die Filtereinstellung sowohl Messzyklen mit genau einem Ion ohne koinzidentes Elektron als auch Messzyklen mit genau einem Ion in Koinzidenz mit wenigstens einem Elektron ausgezählt (Spalte 1 & 2). Die gleiche Zählung wurde für eine benachbarte ROI durchgeführt, um Untergrundsignale abzuschätzen, wie sie durch Stoßionisation entstehen (Spalte 3 & 4, vgl. Abb. 4.7). Durch Differenzbildung folgen die untergrundbefreiten Messwerte (Spalte 5 & 6), deren Quotient (Spalte 7) die Effizienz ergibt. Für Xe⁸⁺ konnte kein sinnvoller Untergrundabzug durchgeführt werden, da unmittelbar im Anschluss an die ROI-Grenze vermutete Restgaskoinzidenzen liegen.

ein Xenon-Dimer in ein Xe²⁺-Ion und ein Xe⁵⁺-Ion zerfallen. Durch die folgende Coulombexplosion erhalten die beiden Ionen einen zusätzlichen Impuls, wodurch die Massenauflösung gemindert wird, sodass einerseits keine deutlicheren „Isotopeninseln“ entstehen. Andererseits können sich dadurch auch die Flugzeiten der Ionen so verschieben, dass das Masse-/Ladungsverhältnis der Ionen nur näherungsweise angegeben werden kann, und die Ionen in den Untergrund-ROIs der PEPICO-Matrix auftauchen. Darüber hinaus werden bei diesem ICD sieben Elektronen frei. Wenn aber nur das Xe²⁺-Ion zur Auswertung gelangt, ist die Filterbedingung erfüllt, und der Xe²⁺-Nachweis erscheint sehr effizient.

Als Gegenargument für diese Hypothese kann das Auftreten einer weiteren Koinzidenz in derselben Matrix angeführt werden, bei dem ein Ion mit einem Masse-/Ladungsverhältnis von $45 - 50 \frac{\text{amu}}{e}$ koinzident mit dem Xe⁵⁺-Ion gemessen wird. Hier lässt sich die Flugzeittdifferenz in der PEPICO-Matrix nicht wiederfinden. Ferner stellt sich die Frage nach dem Ursprung von Xenon-Dimeren und warum es fast ausschließlich zum angenommenen Xe²⁺/Xe⁵⁺-Zerfall kommt. Auch wenn der Ursprung dieser Koinzidenz nach weiteren Untersuchungen mit unterschiedlichen ROIs und Filtereinstellungen nicht geklärt werden konnte, wird hierin der Grund für die ungewöhnliche Effizienz der Xe²⁺-Messung vermutet.

5.1. Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

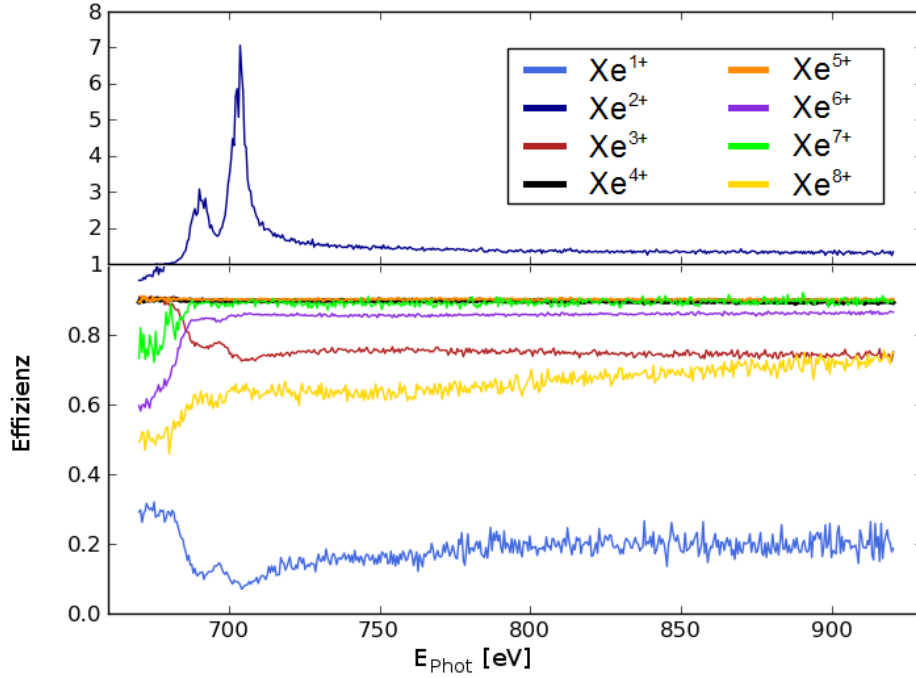


Abb. 5.8: Effizienzbestimmung mit Untergrundabzug anhand von elektronenfreien und koinzidenten Ionenmessungen für Xe^{1+} - Xe^{8+}

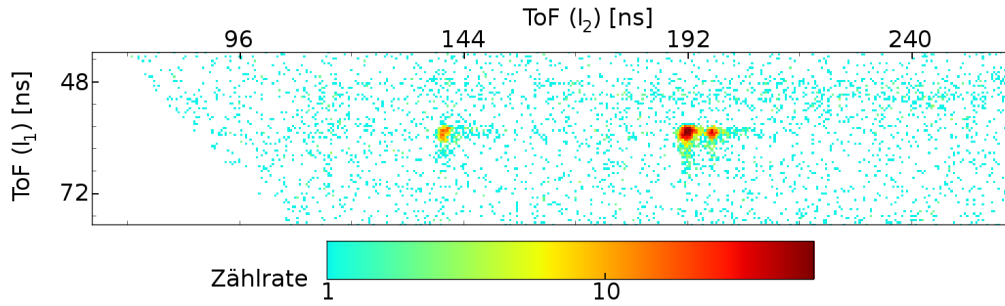


Abb. 5.9: Ion-Ion-Koinzidenzen in der Xenon-PIPICO-Matrix ($E_{\text{Phot}} = 680 \text{ eV}$) Die Masse-/Ladungsverhältnisse werden mit $22 - 25 \frac{\text{amu}}{\text{e}}$ (I_1) und $63 - 67 \frac{\text{amu}}{\text{e}}$ (I_2 , langsamere Ionen der Doppelkoinzidenz bei 192 ns) abgeschätzt. Wegen der Flugzeitdifferenz könnte es sich um eine Koinzidenz von Xe^{5+} und Xe^{2+} -Ionen aus einer Coulombexplosion infolge eines ICDs handeln. Der Ursprung der Koinzidenz bei 140 ns (I_2) ist unklar, das Masse-/Ladungsverhältnis wird mit $45 - 50 \frac{\text{amu}}{\text{e}}$ abgeschätzt.

5.1.4 Bestimmung des Ionen-Verzweigungsverhältnisses

In Abschnitt 4.6.1 wurden Zählraten von Xe^{1+} -Ionen und Elektronen, geeignete Filterbedingungen und gegenseitige Referenzierungen zur nahezu exakten Bestimmung der Effizienzen beider Spektrometer verwendet. Während die Totzeit der TDCs bei

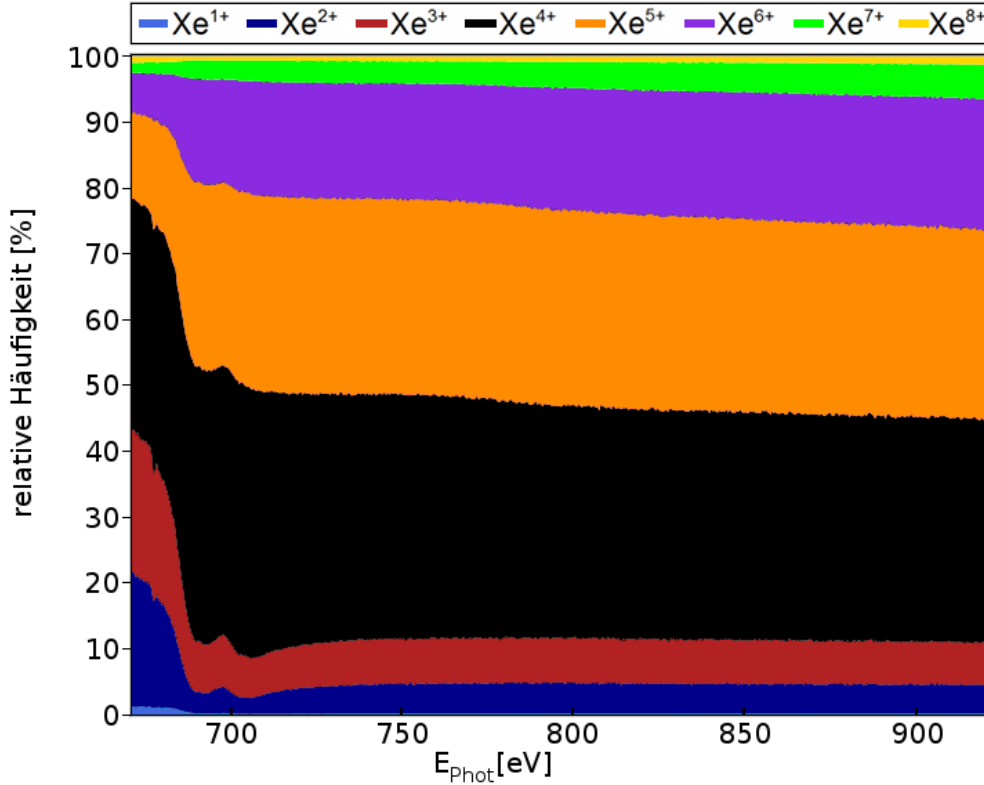


Abb. 5.10: Verzweungsverhältnis für Xe^{1+} - Xe^{8+} (vgl. Tab. 5.2, Spalte 6)

der Einfachionisation keine Rolle spielt, lässt sich dieses Verfahren nicht auf höhere Ladungsstufen übertragen, da unbekannt ist, wieviele Elektronen bei welchen Anregungsenergien den Detektor während der Totzeit erreichen und somit keine exakten Filterbedingungen gesetzt werden können. Da die TDCs in Zukunft durch totzeitfreie Analog-Digital-Wandler (ADC) ersetzt werden sollen und damit die Effizienzbestimmung der Spektrometer für höhere Ladungsstufen nach dem in Abschnitt 4.6.1 beschriebenen Verfahren möglich wird, wird sich auch das Verzweungsverhältnis der Ionisation, mit dem sich die Zerfallskanäle in die unterschiedlichen Ladungsstufen quantitativ bestimmen lassen, über große Energiebereiche sehr genau und effizient bestimmen lassen. Das Ergebnis einer solchen Untersuchung wird anhand der Zählrate, wie sie für Spalte 6 in Tabelle 5.2 ermittelt wurde, im Vorgriff auf diese zukünftigen Messungen demonstriert (s. Abb. 5.10).

Das so bestimmte Verzweungsverhältnis wurde mit Literaturwerten verglichen (s. Tab. 5.3). Die Übereinstimmung ist größtenteils zufrieden stellend, lediglich bei den selteneren Prozessen, die zu niedriger oder höher ionisierten Endzuständen führen, lassen sich Abweichungen erkennen, die aber keine Systematik zeigen. Die Abweichungen lassen sich mit der verwendeten Filterbedingung erklären, dass wenigstens ein Elektron in Koinzidenz zum Ion gemessen werden muss, wodurch die unbekannten Spektrometereffizienzen für die unterschiedlichen Zerfallskanäle nicht hinreichend kompensiert werden.

5.1. Untersuchungen zur elektronischen Photoionisationsdynamik von Xenon

E_{Phot} [eV]	Xe ¹⁺	Xe ²⁺	Xe ³⁺	Xe ⁴⁺	Xe ⁵⁺	Xe ⁶⁺	Xe ⁷⁺	Xe ⁸⁺
670 [51]	3,5	29	25	30	9	3	0,5	0,1
670,25	1,3	20,6	21,5	35,1	12,9	6,2	1,6	0,9
686 [51]	0,7	5	8,5	42	27	14	2,4	0,3
686,25	0,4	4,9	9,6	41,6	26	14,4	2,6	0,6
700 [51]	0,7	4	7,5	41	29	15	2,5	0,3
700 [48]	-	0,7	4,9	43	32	17	2,8	0,3
700,25	0,2	2,8	6,7	41,3	28,9	16,6	3	0,6
853 [51]	1,5	9,1	9,6	33,9	26,2	14,9	3,6	1,1
853,25	0,2	4,4	6,8	34,4	29,3	19,4	4,5	0,9
900 [51]	0,8	7	7	34	28	18	4,2	0,6
900,25	0,2	4,4	6,4	34,1	28,9	19,8	5	1,1

Tab. 5.3: Verzweungsverhältnisse [%] der Xenon-Ionisation im Vergleich; für die Messungen von Xe¹⁺ und Xe⁸⁺ liegt der statistische Fehler unter 0,09 %, bei allen anderen Messungen unter 0,05 %.

5.1.5 Zusammenfassung zu den Xenon-Untersuchungen

Die wesentlichen Ergebnisse der Xenon-Untersuchungen sollen wegen des Umfangs an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst werden.

Zunächst konnten anhand von PEPICO-Messungen zu jeder Ladungsstufe eigene Elektronen-ToF-Spektren separiert werden, die sich in Flugzeitserien über größere Energiebereiche zusammenfassen lassen (s. Abb. 5.2&5.3). Mit dieser Methode lassen sich Effekte wie z.B. die Verschiebung von Photoelektronenlinien in Abhängigkeit der Anregungsenergie oder die Verschiebung von Augerelektronenlinien in Abhängigkeit der Ladungsstufe übersichtlich darstellen. Die derzeit erzielte Energieauflösung verhindert allerdings eine genauere Analyse.

Als Alternative wurden die zugehörigen PEPECO-Daten untersucht, bei denen die Elektronenenergien als primäres Auswahlkriterium dienen und erst im Anschluss daran nach den Ladungsstufen differenziert wird. Mit dieser Methode lassen sich einige Merkmale wie die Doppelanregung im Signal der Xe⁵⁺- und Xe⁶⁺-Ionen deutlicher darstellen (s. Abb. 5.6). Tatsächlich handelt es sich bei beiden Untersuchungsmethoden um zwei ähnliche, sich ergänzende Herangehensweisen, bei denen die PEPICO-Messungen den nötigen Überblick verschaffen, während die PEPECO-Messungen detailliertere Einblicke in die jeweiligen elektronischen Zerfallskanäle gewähren.

Außerdem wurde die Effizienzbestimmung des Elektronen-ToF-Spektrometers nach der in Abschnitt 4.6 verwendeten Methode mit einer Variation des Datenfilters auf höhere Ladungsstufen erweitert. Dabei muss hingenommen werden, dass wegen der Totzeitverluste durch die TDCs bei der Messung von mehr als einem Elektron keine belastbaren Ergebnisse gewonnen werden können. Gleichwohl können an diesem Verfahren die Möglichkeiten zur Analyse von künftigen Messungen demonstriert werden, in denen totzeitfreie Messungen durch den Einsatz von ADCs vorge-

nommen werden. So wurde mit diesem Datenfilter das Verzweungsverhältnis für die unterschiedlichen Ladungsstufen des Xenon-Zerfalls über den gemessenen Energiebereich bestimmt, das im Wesentlichen mit der Literatur übereinstimmt, wenn im Einzelfall auch nicht-systematische Abweichungen zu erkennen sind (s. Abb. 5.10 & Tab. 5.3). Des Weiteren wurde mit diesem Datenfilter eine ungewöhnliche Effizienz für das elektronische Signal des Xe^{2+} -Zerfalls bestimmt, das zusammen mit einer PIPICO-Messung seinen Ursprung in einem ICD haben könnte, bei dem ein Xenon-Dimer in ein Xe^{2+} - und ein Xe^{5+} -Ion zerfällt (s. Abb. 5.8 & 5.9).

Die vorgestellten Untersuchungsmethoden zeigen daher Möglichkeiten zur Auswertung der mit dem neuen Koinzidenzspektrometer aufgenommenen Daten auf. Die Messungen zeigen aber auch Optimierungsbedarf in Bezug auf die Energieauflösung, Totzeitverluste und die durch Stoßprozesse erzeugten Sekundärelektronen, worauf noch einmal im Ausblick eingegangen wird (s. Abs. 6). Mit diesen Optimierungen sollten sich in Zukunft die Zerfallskanäle der Ionisation ladungsspezifisch und energetisch noch detaillierter analysiert lassen.

5.2 Nachweis des NACHT-Effekts an N_2O

Im Zusammenhang mit der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Optimierung, der Auflösung durch Retardierung, wurde der NACHT-Effekt an N_2O untersucht, bei dem das Quadrupolmoment der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz eine abstandsabhängige ionisierende Wirkung auf die Innerschalenelektronen der beiden benachbarten Stickstoffatome ausübt (s. Abs. 2.1.2). Die Messung wurde an der BW3-Beamline mit einer Messdauer von 1100 s je Einzelspektrum im Energiebereich zwischen 532,8 eV und 536,2 eV durchgeführt.

Messmethode

Guillemin et al. [23] konnten den NACHT-Effekt über winkelaufgelöste PES nachweisen. Dazu wurden drei Elektronen-ToF-Spektrometer in unterschiedlichen Winkeln um die Ionisationszone positioniert. Aus der Winkelverteilung konnte der sogenannte *non-dipole-parameter* γ bestimmt werden, der den Anteil der Photoelektronenemission in Ausbreitungsrichtung der ionisierenden Strahlung beschreibt [52]. Der NACHT-Effekt konnte lediglich in der *non-dipole*-Winkelverteilung nachgewiesen werden, wegen der schwachen Ausprägung des Effekts jedoch nicht im integrierten Signal. Im Gegensatz zu dieser Messmethode wurde für die hier dargestellten Messungen das integrierte Signal mit dem effizienten Elektronen-ToF-Spektrometer und entsprechend höherer statistischer Signifikanz aufgenommen.

Ergebnisse

Die angefertigte Flugzeitserie (s. Abb. 5.11) gibt einen Überblick über die Elektronen-ToF-Spektren in der Umgebung der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz bei 534,6 eV. Da sich

5.2. Nachweis des NACHT-Effekts an N_2O

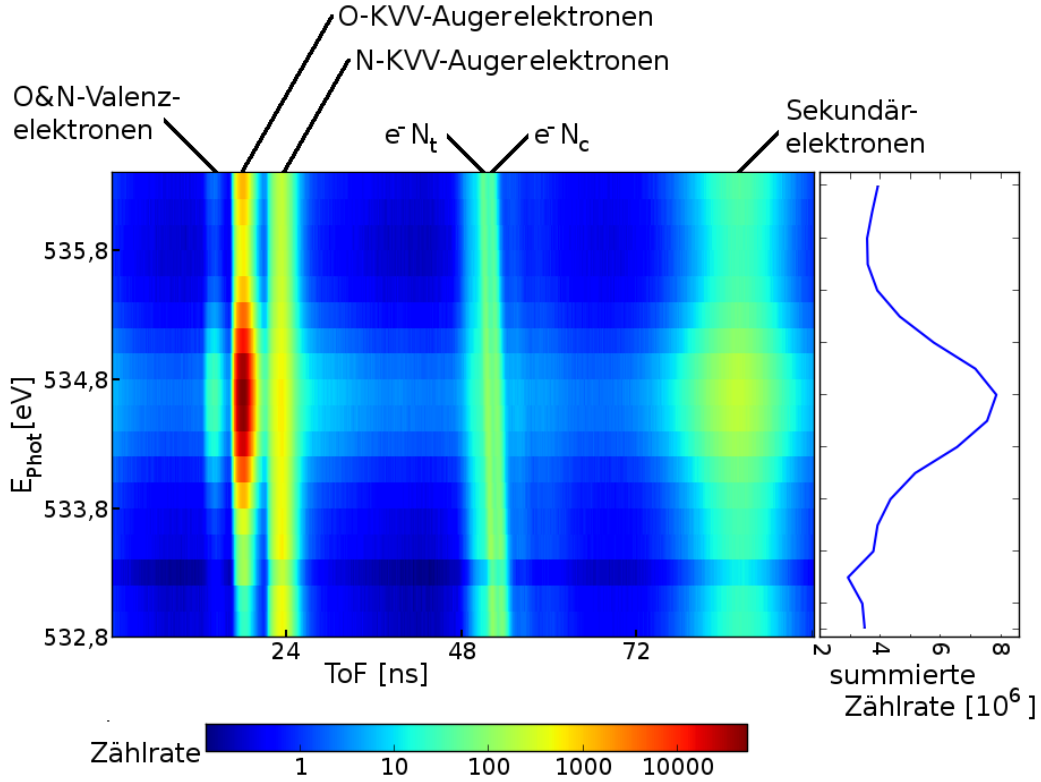


Abb. 5.11: Flugzeitserie an N_2O im Bereich der $O\ 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz bei 534,6 eV. Für den Nachweis des NACHT-Effekts ist eine Unterscheidung der elektronischen Signale der $1s$ -Elektronen der beiden Stickstoffatome N_c und N_t notwendig, was durch Retardierung erreicht wurde (s. Abs. 4.3.2). Die Abkürzung KVV kennzeichnet einen Augerübergang unter Beteiligung von Elektronen aus den Valenzorbitalen. Für die grafische Darstellung wird hier das Mittel der Zählrate über mehrere Zeitkanäle gebildet, wodurch die Zählrate teilweise unter eins liegt.

die $1s$ Elektronen der zentralen und terminalen Stickstoffatome wegen des *chemical shifts* von 4 eV in den Flugzeitspektren unterscheiden lassen, kann eine leichte Verschiebung des Photoelektronenverhältnisses N_{c1s}/N_{t1s} von $0,815 \pm 0,0033$ bei 532,8 eV auf $0,835 \pm 0,0034$ bei 534,2 eV zugunsten des N_{c1s} beobachtet werden (s. Abb. 5.12). Das entspricht einer Erhöhung des Anteils der $1s$ -Ionisation des dem Sauerstoff-Atom benachbarten N_c an der gesamten $N1s$ -Ionisationsrate von $(44,9 \pm 0,60)\%$ auf $(46 \pm 0,6)\%$.

Der NACHT-Effekt ist allerdings in der Tat schwach ausgeprägt und trägt nur in geringem Maße zum Ionisationsprozess bei. Darüber hinaus ist wegen des Überlapps der beiden Peaks eine bessere Energieauflösung des Spektrometers wünschenswert. Zusätzlich wäre für eine bessere quantitative Analyse in Zukunft eine Messung mit noch besserer statistischer Signifikanz über einen größeren Energiebereich erforderlich. Dies ist mit dem höheren Photoenenfluss an der P04-Beamline (gegenüber der BW3-Beamline) in Zukunft möglich.

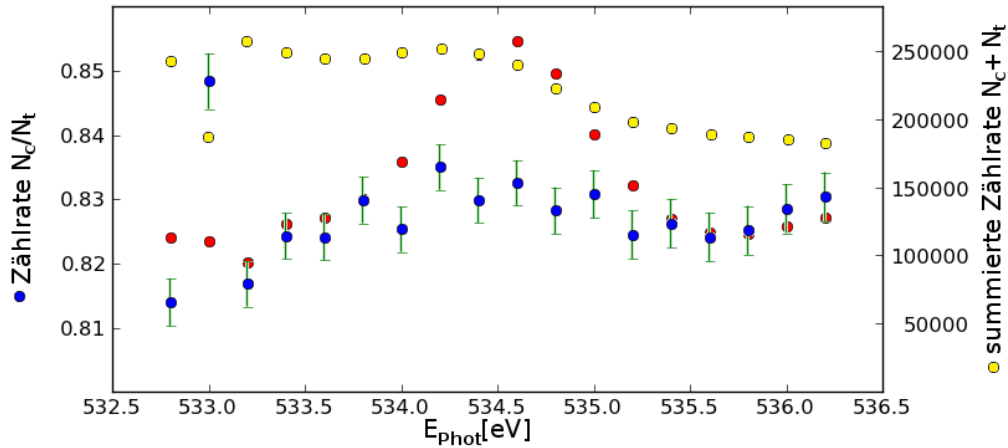


Abb. 5.12: NACHT-Effekt an N_2O

Das Verhältnis von N_c/N_t zeigt ebenso wie die summierte Zählrate beider Werte einen leichten Zuwachs im Bereich der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz bei 534,6 eV. Die über das gesamte Spektrum summierte Zählrate (rote Punkte, s. Abb. 5.11) zeigt eine leichte Verschiebung des Maximums gegen das Signal der $1s$ -Elektronen des Stickstoffs. Die Fehlerbalken zeigen den statistischen Fehler. Die Ursache für den erhöhten zweiten Messwert wird in einem Problem der Datenaufnahme vermutet.

5.3 Messung von Ion-Ion-Koinzidenzen an CO_2

Zur Vorbereitung für zeitaufgelöste Experimente wurde in einer der ersten Messungen an der P04-*Beamline* überhaupt die Photoionisation von CO_2 -Molekülen im Bereich der $1s$ -Kante von Sauerstoff untersucht. Dazu wurden Ionenkoinzidenzen über einen Zeitraum von knapp 8 Stunden bei einer nominellen Energie von 539 eV aufgenommen. Die Energieauflösung der P04-*Beamline* lag dabei allerdings noch im Bereich einiger Elektronenvolt, die Ionenzählrate lag bei 203 Hz.

Ergebnisse

Abbildung 5.13 zeigt die PIPICO-Matrix der Messung und eine Simulation zur Identifikation der Koinzidenzen. Um alle Koinzidenzen der Messung erkennbar in einer Matrix abzubilden, wurde eine logarithmische Intensitätsskala verwendet, da die Zählraten der doppelt geladenen Fragmente deutlich geringer sind als die übrigen Zählraten (s. Tab. 5.4). Durch individuelle lineare Skalierung werden weitere Intensitätsverteilungen innerhalb der einzelnen Koinzidenzen sichtbar, die in den zusätzlichen Grafiken abgebildet sind. Die Zählraten aller Koinzidenzen sind zusammengefasst in Tabelle 5.13 aufgeführt. Dabei werden die Koinzidenzen von Ionen mit ähnlichen Massen-/Ladungsverhältnissen wegen der Totzeitverluste nur teilweise erfasst.

Die Koinzidenzen zeichnen sich durch längliche Formen aus, die durch die Cou-

5.3. Messung von Ion-Ion-Koinzidenzen an CO_2

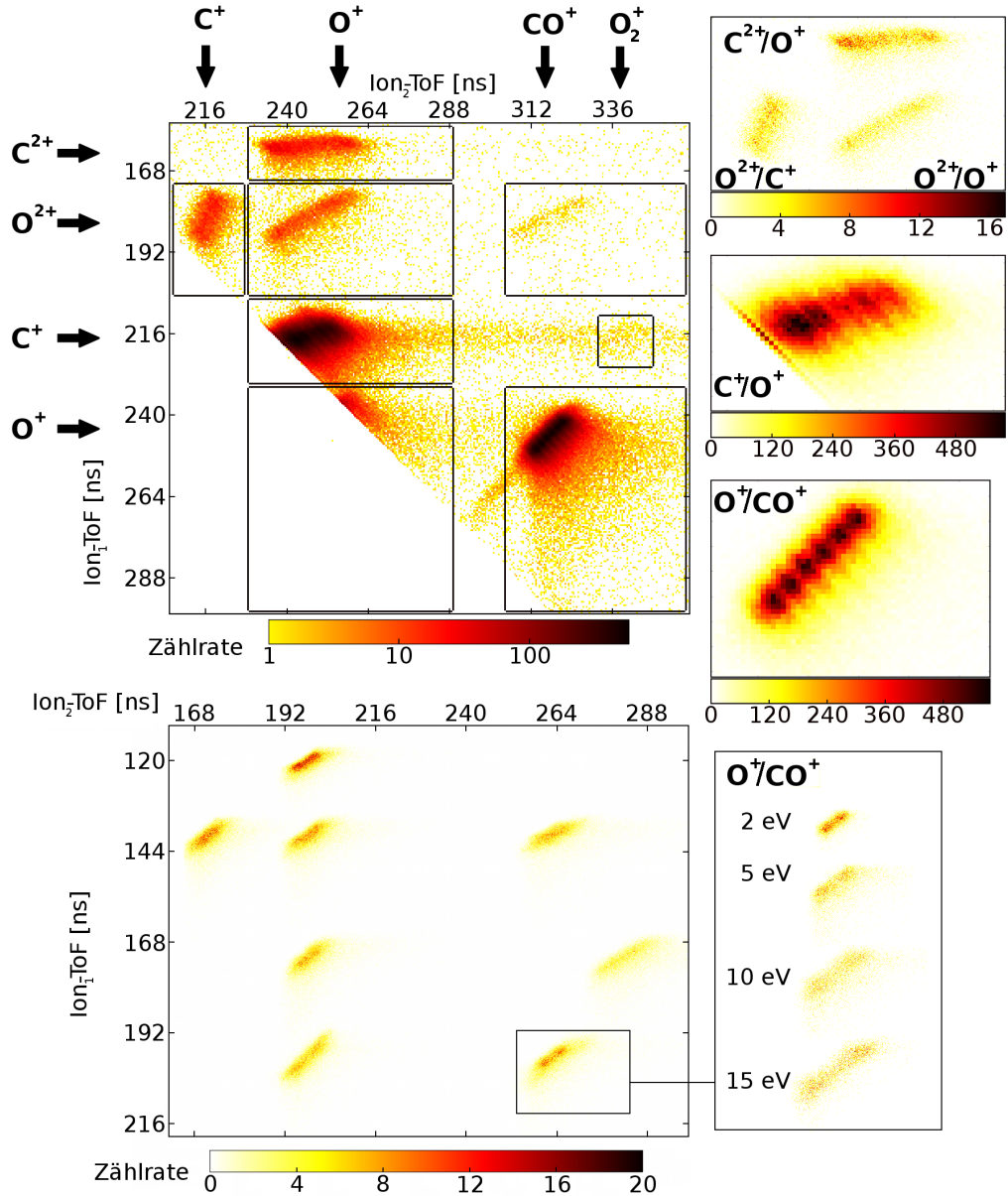


Abb. 5.13: Messung und Simulation zur Fragmentierung von CO_2 -Molekülen
Oben: CO_2 -PIPICO-Matrix der Messung bei $E_{\text{Phot}} = 539 \text{ eV}$ zum Gesamtüberblick in logarithmischer Farbskalierung (s. Tab. 5.4). Die drei Grafiken rechts zeigen weitere Intensitätsverteilungen innerhalb der Koinzidenzen durch lineare Skalierung.
Unten: Simulierte CO_2 -PIPICO-Matrix mit jeweils 10000 Ionen je Koinzidenz, Fragment und Energie bei Anfangsenergien der Molekülfragmente von 2 eV, 5 eV, 10 eV und 15 eV. Da zur Identifikation der Koinzidenzen deren relative Lage zueinander ausreicht und weil der Abstand zwischen *Pusher* und *Extractor* und die Lage der Ionisationszone nur grob abschätzbar waren, wurde kein eigenes Simulationsmodell erstellt, was Unterschiede von gemessenen und simulierten Flugzeiten erklärt. Die Grafik rechts zeigt am Beispiel der simulierten O^+/CO^+ -Koinzidenz die Verteilung durch unterschiedliche Anfangsenergien der Molekülfragmente.

lombexplosion infolge der Ionisation verursacht werden. Durch die Coulombexplosion erhalten die Molekülfragmente einen Impuls, der eine Erhöhung der Anfangsenergie U_0 herbeiführt (s. Gl. 2.14), was in einer reduzierten Massenauflösung resultiert. Bei der Bildung von zwei Ionenfragmenten, die nach der Coulombexplosion in entgegengesetzter Richtung auseinanderstreben, kommt es dann sowohl auf die Stärke des Impulses selbst, als auch auf seine Richtung relativ zur Spektrometerachse an. So gilt die Korrelation, dass die Koinzidenz in der Matrixdarstellung umso weiter entfernt vom Zentrum des Koinzidenzstreifens abgebildet wird, je größer die Rückstoßenergie und je kleiner der Winkel zwischen Spektrometerachse und Impulsvektor ist.

Mit dieser Argumentation lassen sich aus der Stellung des Koinzidenzstreifens auch Folgerungen für den Ionisationsvorgang selbst ableiten. So fällt z. B. auf, dass die C^{2+}/O^+ -Koinzidenzen in einem fast horizontalen Streifen in der Matrix dargestellt werden. Im Rückschluss ergibt sich also eine bessere Auflösung für das C^{2+} -Ion als für das O^+ -Ion, woraus wiederum abgeleitet werden kann, dass der Rückstoßimpuls für das C^{2+} -Ion minimal ist. Das lässt sich gut nachvollziehen, da CO_2 eine lineare Geometrie besitzt, bei der sich das Kohlenstoffatom im Zentrum befindet. So muss bei einem Zerfall, der als C^{2+}/O^+ -Koinzidenz nachgewiesen wird, noch ein drittes Molekülfragment in Form eines neutralen Sauerstoffatoms oder -Kations freigesetzt werden. Bei diesem Zerfall kann das C^{2+} -Ion aber nur dann quasi impulsfrei gemessen werden, wenn beide Sauerstoffatome gleichzeitig ionisiert werden und sich nach der Coulombexplosion in entgegengesetzter Richtung voneinander entfernen, damit sich die auf das C^{2+} -Ion übertragenen Impulse gegenseitig aufheben.

Die Darstellung der C^{2+}/O^+ -Koinzidenz mit linearer Intensitätsskala weist eine weitere Besonderheit auf. So erscheint die Flugzeitverteilung des Sauerstoffions bei kürzeren Flugzeiten intensiver als im Zentrum des Koinzidenzstreifens und nimmt bei längeren Flugzeiten wieder leicht zu. Hier gilt es aber zu beachten, dass der Koinzidenzstreifen eine Breite von ca. 30 ns besitzt. Die Koinzidenz des C^{2+} -Ions mit dem zweiten, langsameren Sauerstoffion kann daher wegen der TDC-Totzeit nur gemessen werden, wenn beide Sauerstoff-Ionen den Detektor im Abstand von wenigstens 20 ns erreichen. Das ist aber nur bei Zerfällen der Fall, bei denen die durch die Coulombexplosion vermittelte Impulskomponente in eine zur Spektrometerachse senkrechte Richtung für die Sauerstoffionen minimal ist, wodurch deren Koinzidenzen intensiver als andere erscheinen.

Solche Signalschwankungen können wegen der reduzierten Nachweiswahrscheinlichkeit also nur in Zerfällen mit mehr als zwei Fragmenten auftreten. Jedoch zeigen auch die O^+/CO^+ -Koinzidenzen Intensitätsverteilungen, bei denen ungeklärt ist, ob es sich um Artefakte handelt oder ob physikalische Prozesse wie z.B. Molekülschwingungen ursächlich sind. So werden in der Darstellung der O^+/CO^+ -Koinzidenzen bei linearer Skalierung sechs Intensitätsmaxima in äquidistanten Abständen von jeweils 2,5 ns - 3 ns sichtbar. Die den Molekülfragmenten durch Coulombexplosion vermittelte Energie wird als *kinetic-energy release* (KER) bezeichnet und wurde für ein ähnliches Ionen-ToF-Spektrometer von Masuoka et al. für 2 eV, 5 eV, 10 eV und 15 eV für die O^+ - CO^+ -Fragmente berechnet [53]. Die Ergebnisse dieser Be-

5.3. Messung von Ion-Ion-Koinzidenzen an CO₂

ROI	Zählrate	Verzweigungsverhältnis vollständiger ROIs [%]
C ²⁺ / O ⁺	11653	6,1 ± 0,06
O ²⁺ / C ⁺	6896	3,6 ± 0,04
O ²⁺ / O ⁺	7470	3,9 ± 0,05
O ²⁺ / CO ⁺	854	
C ⁺ / O ⁺	210701	
O ⁺ / O ⁺	7830	
O ⁺ / CO ⁺	165996	86,4 ± 0,29
C ⁺ / O ₂ ⁺	101 ± 29,7	0,05 ± 0,015
Summe aller ROIs	411501	
gesamte Matrix	420263	

Tab. 5.4: Zählraten der PIPICO-Messung an CO₂ aus Abbildung 5.13. Zur Bestimmung der C⁺/O₂⁺-Koinzidenzen wurde ein Untergrundabzug durchgeführt.

rechnung decken sich qualitativ mit Simulationen für diese Energien und das hier verwendete Ionen-ToF-Spektrometer (s. Abb 5.13 rechts unten). Die Simulation zeigt dabei auch, dass für jeden diskreten KER-Wert in der Koinzidenzmatrix zwei Intensitätsmaxima abgebildet werden. Anhand der Messung kann daher auf drei diskrete KER-Werte geschlossen werden, wobei gerade der äquidistante Abstand der Maxima allerdings auch auf ein Problem beispielsweise der Messelektronik hinweisen könnte, bei dem der Messung ein hochfrequentes Signal überlagert ist. So ist kaum zu erwarten, dass unterschiedliche, diskrete KER-Werte zu äquidistanten Abständen in der Darstellung der PIPICO-Matrix führen würden. Andererseits wurden in der Tat drei diskrete KER-Werte (4,5 eV, 6,5 eV und 9,4 eV) beobachtet, allerdings für Anregungsenergien zwischen 37 eV und 52 eV [54]. Bei dieser Untersuchung wurde aber auch festgestellt, dass bei einer Anregungsenergie von 37 - 40 eV nur ein KER-Wert (4,5 eV) existiert, während die beiden anderen Werte bei Anregungsenergien von 40 - 45 eV bzw. 45 - 50 eV hinzukommen. Eine entsprechende Kontrollmessung an der P04-*Beamline* mit besserer Energieauflösung sollte hier in Zukunft Klarheit verschaffen.

Darüber hinaus wird der O⁺/CO⁺-Koinzidenzstreifen durch eine schmale Linie in Richtung des Punktes mit den Flugzeitkoordinaten 281 ns/281 ns verlängert. Die Flugzeit von 281 ns entspricht der des CO₂²⁺-Ions. Die Linie entsteht dadurch, dass das angeregte CO₂²⁺-Ion in Zuständen unterschiedlicher Lebensdauer existiert, die in ein O⁺- und ein CO⁺-Ion dissoziieren (s. [55–57] und darin enthaltene Verweise). Je früher das CO₂²⁺-Ion dabei dissoziiert, desto weiter entfernt wird die Koinzidenz vom Koordinatenpunkt 281 ns/281 ns dargestellt. Eine Bestimmung der Lebensdauern solcher angeregter Zustände ist schwierig, da die Produkte des zerfallenden CO₂²⁺-Ions an unterschiedlichen Positionen der Beschleunigungs- oder Driftstrecke des Wiley & McLaren-ToF-Spektrometers erzeugt werden und somit keine direkte Konvertierung von Flugzeit und Lebensdauer vorgenommen werden kann. Ein rea-

litätsnahes Simulationsmodell könnte hier Hilfestellung leisten, allerdings konnten für die verwendete Messung der Abstand zwischen *Pusher* und *Extractor* und die Position der Ionisationszone nur grob abgeschätzt werden.

Neben den erwartbaren Zerfallskanälen, die zur Dissoziation des CO_2 -Moleküls führen, findet sich in der PIPICO-Matrix auch der Hinweis auf eine C^+/O_2^+ -Koinzidenz. In der Literatur findet sich ein vergleichbarer Syntheseeffekt bei der Photoanregung von H_2O -Molekülen [58–60]. Dabei wird ein Zerfallskanal aufgezeigt, bei dem das Wassermolekül durch eine Kombination aus Knick- und Dehnungsschwingungen in ein O^- -Ion und ein H_2^+ -Ion zerfallen kann. Beim Wassermolekül wie beim CO_2 -Molekül ist dieser Zerfallskanal nur schwach ausgeprägt und sollte wenigstens für das CO_2 in einer künftigen Messung mit besserer Statistik belegt werden. Darüber hinaus zeigt das Beispiel des Wassermoleküls, dass auch die Spektroskopie von Anionen bei der Photoionisation sinnvoll ist.

5.4 Zeitaufgelöste Messungen

In einer Kollaboration mit der Dynamix-Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Drescher der Universität Hamburg wurden erste zeitaufgelöste Experimente an der P04-*Beamline* durchgeführt. In diesem Abschnitt soll sowohl die Methode als auch das Koinzidenzspektrometer als ein den Nutzern zur Verfügung gestelltes Messinstrument beschrieben werden. Die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse werden von Dynamix veröffentlicht.

Bei den Experimenten wurde dem Synchrotronstrahl in der Ionisationszone des Koinzidenzspektrometers der Fokus eines von Dynamix bereitgestellten, gepulsten und der Synchrotronstrahlung annähernd kollinearen UV-Lasers räumlich und zeitlich überlagert. Damit kann unter Ausnutzung der Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung die Mehrfachanregung von Teilchen ps-zeitaufgelöst am Speicherring untersucht werden.

Eigenschaften des UV-Lasers

Der verwendete UV-Laser ist Teil eines mobilen Lasersystems, bei dem Wellenlängen bis zur vierten Harmonischen der Fundamentalen ($\lambda = 1030$ nm, Leistung 6000 mW, Pulsdauer 300 fs) erzeugt werden. Durch Konversionsverluste standen bei der verwendeten dritten Harmonischen (ca. 3,6 eV) bis zu 1800 mW zur Verfügung. Darüber hinaus verfügt das Lasersystem über ein Modul, um Laserpulse synchron zu den Synchrotronpulsen von PETRA III auszukoppeln. Die Pulsfrequenz des Lasers ist dann mit der Umlauffrequenz von PETRA III gelockt, sodass die Laserpulse immer nur mit dem Synchrotronpuls eines einzelnen *Bunches* ausgekoppelt werden. Neben der Synchronisation ist es mit dem Modul möglich, den zeitlichen Überlapp beider Pulse um bis zu 12 ns zu verschieben, um zeitaufgelöste Messungen in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen Laser und Synchrotronpuls vorzunehmen.

5.4. Zeitaufgelöste Messungen

Räumlicher Überlapp

Die Synchrotronstrahlung wurde durch eine im Abstand von ca. 3 m zur Ionisationszone befindliche quadratische Blende mit 100 μm Seitenlänge reduziert. Der Laser (Durchmesser etwa 3 mm) wurde mit einer Linse (Brennweite 15 cm) in die Ionisationszone fokussiert. Der räumliche Überlapp beider Strahlen wurde über Laseroptiken innerhalb und außerhalb des Vakuumsystems einjustiert und über einen in der Ionisationszone befindlichen Fluoreszenzschirm sichergestellt.

Eine Messung der Strahldurchmesser erfolgte über die Fluoreszenzabbildung auf dem Schirm und den Schattenwurf der in der Ionisationszone positionierten Gasnadel (Durchmesser 0,51 mm) auf einem weiteren Schirm hinter dem Spektrometer. Für den Synchrotronstrahl konnte der Durchmesser von ca. 100 μm bestätigt werden, für den Laserfokus wurde eine Fokusgröße von ca. 80 μm gemessen. Die Vermessung des Laserfokus wurde zur Vermeidung von Schäden im Spektrometer allerdings mit reduzierter Leistung durchgeführt. Während der Experimente wurde die maximale Leistung des Lasers verwendet, wobei vorher nicht beobachtete Streulichte effekte auftraten. Es ist denkbar, dass diese durch eine dem Laser inhärente Abhängigkeit des Strahlprofils von seiner Leistung erzeugt werden.

Zeitlicher Überlapp

Zur Sicherstellung des zeitlichen Überlapps wurde das an der Gasnadel gestreute Licht der Synchrotronstrahlung und des Lasers verwendet. Dazu wurde zunächst die Gasnadel in der Ionisationszone positioniert. Zum Schutz vor Beschädigung durch massives Streulichtsignal wurden die MCP-Potentiale auf eine minimale Nachweiswahrscheinlichkeit reduziert. Nacheinander wurde dann das Streulichtsignal der Synchrotronstrahlung und des Lasers auf der Gasnadel in den Flugzeitspektren des Elektronen- und Ionen-ToF-Spektrometers gemessen. Durch die geeignete Wahl des Zeitpunkts der Laserauskopplung konnten die Streulichtsignale in beiden Spektrometern gleichzeitig innerhalb der Zeitauflösung von 120 ps zum Überlapp gebracht werden.

Methodik für zeitaufgelöste Experimente

Am Beispiel von Xenon soll die Methodik der zeitaufgelösten Experimente erläutert werden. Unterhalb der $3d_{5/2}$ -Ionisierungsschwelle von Xenon befindet sich die $3d_{5/2} \rightarrow 6p$ -Resonanz bei 674 eV. Trifft ein Photon der Synchrotronstrahlung mit dieser Energie auf ein 3d-Elektron des Xenons, so wird dieses in ein 6p-Orbital angeregt und das Atom geht in einen Rydbergzustand über [61]. Für diese Anregung sind verschiedene Folgeprozesse möglich:

- Das 6p-Elektron fällt zurück in die Innerschale und ein Photon wird emittiert (charakteristische Fluoreszenz)
- Das 6p-Elektron fällt zurück in die Innerschale und ein Augerprozess wird in Gang gesetzt (*Participator Decay*)

- Zwischen der Innerschalenvakanz und Valenzelektronen wird ein Augerprozess in Gang gesetzt, während sich das Elektron im 6p-Orbital befindet (*Spectator Decay*)

Die Auger-Varianten führen zur Ionisation nach einem von der Anregungsenergie abhängigen Verzweungsverhältnis bis hin zur achten Ladungsstufe (s. Abs. 5.1.3). Allerdings kann dieser Prozess über metastabile Zwischenzustände ablaufen. Trifft währenddessen ein zweites Photon auf das Xenon-Atom, so kann ein solcher Zwischenzustand manipuliert werden, wodurch es zu einer veränderten Ionisationsdynamik kommt, die sich durch eine Veränderung des Verzweungsverhältnis oder neue Ladungsstufen nachweisen lässt [62].

Das zusätzliche Photon wurde im Experiment durch den Laser zugeführt, mit dem das 6p-Elektron über die Ionisationsschwelle von 676,4 eV getragen werden sollte. Durch eine Variation der Verzögerung (*Delay*) des Laserpulses zum Synchrotronpuls sollte die Lebensdauer des Rydbergzustands gemessen werden. Bei den ersten vorbereitenden Messungen dazu konnte gezeigt werden, dass das Koinzidenzspektrometer gut geeignet ist, um auch seltene Ereignisse effizient und praktisch untergrundfrei nachzuweisen. Zusätzlich erlaubt die Koinzidenzspektroskopie durch Streulichteefekte des Lasers hervorgerufene Störungen herauszufiltern, ohne die eigentliche Observable zu beeinträchtigen (s. Abb. 5.14).

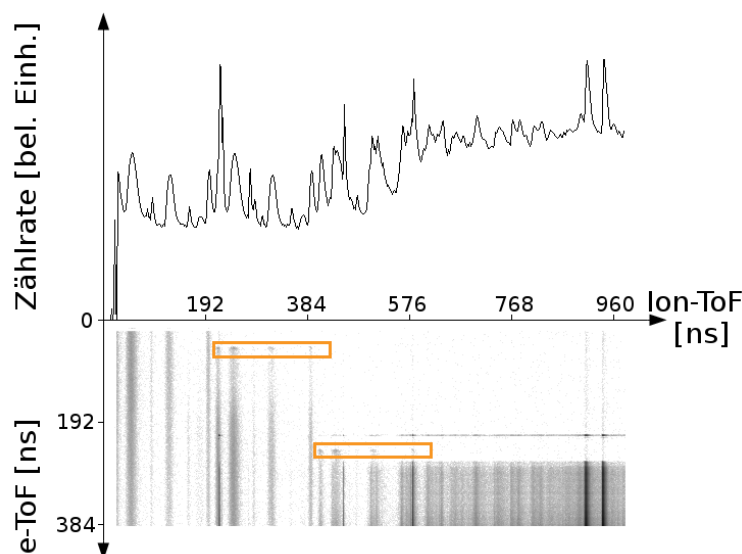


Abb. 5.14: Unten: Trotz der Störungen durch Streulicht des Lasers, lässt sich für diese CO₂-Messung eine vergleichende Auswertung der Ionenerzeugungsraten anhand der PEPICO-Matrix vornehmen. Der Laser ist auf den zweiten Synchrotronpuls synchronisiert (orange Box unten rechts). Der erste Synchrotronpuls erzeugt dagegen laserfreie Ionenspektren (orange Box oben links).

Oben: Das zugehörige Ionen-ToF-Spektrum lässt keine sinnvolle, vergleichende Auswertung zu.

KAPITEL 6

Ausblick

Inhaltsangabe

6.1	Apparative Veränderungen	100
6.1.1	Verbesserung der elektronischen Energieauflösung	100
6.1.2	Optimierung des Gaseinlasssystems	101
6.1.3	Alternativer Aufbau eines Koinzidenzspektrometers	101
6.2	Datenaufnahme und -auswertung	104
6.2.1	Verwendung von Analog-Digital-Wandlern zur totzeitfreien Messung	104
6.2.2	Datenauswertung	104
6.3	Experimenteller Ausblick	104
6.3.1	Koinzidenzmessungen zur ICD-Untersuchung	104
6.3.2	Untersuchung von elektronischen Zerfällen und Augerkaskaden	105
6.3.3	Untersuchungen zum NACHT-Effekt	105
6.3.4	Untersuchung von Molekülschwingungen an CO ₂	105
6.3.5	Zeitaufgelöste Experimente	106

Mit dem aufgebauten Koinzidenzspektrometer steht ein Messgerät zur Verfügung, mit dem eine Vielzahl von Photoionisationseffekten untersucht werden kann, und von denen nur einige im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden. Gleichwohl kann der aktuelle Aufbau nur als Entwicklungsstufe eines mustergültigen Koinzidenzspektrometers angesehen werden, da das Potential hinsichtlich Aufbau und Datenaufnahme noch nicht ausgeschöpft ist. So lässt sich z.B. durch konstruktive Veränderungen eine bessere Energieauflösung erreichen, der Einsatz von geeigneten Analog-Digital-Wandlern erlaubt totzeitfreie Messungen und die Datenauswertung kann auch wesentlich effizienter gestaltet werden, sodass schon im Messzeitbetrieb eine differenziertere Auswertung vorgenommen werden kann, um die Messzeit effizienter zu nutzen, und interessante Effekte sofort gezielt zu untersuchen.

Insbesondere der letzte Punkt ist ein Grund dafür, dass sich für einige der vorgestellten Messungen eine Wiederholung empfiehlt. Andererseits wurden mit dem Aufbau des neuen Spektrometers auch neue Auswertungsroutinen erstellt, deren Potential oder Notwendigkeit sich erst mit der Datenanalyse selbst ergab und sich vorher nicht erkennen ließ. Darüber hinaus bietet eine Wiederholung an der P04-*Beamline* besser aufgelöste Messungen bei einer besserer Statistik.

Dieses Kapitel enthält daher Vorschläge für apparative und experimentelle Veränderungen.

6.1 Apparative Veränderungen

6.1.1 Verbesserung der elektronischen Energieauflösung

Während die angestrebte Energieauflösung der P04-*Beamline* bei $\frac{\Delta E}{E} = 0,01\%$ liegt, wurde für die Energieauflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers mit Retardierung ein Wert von 3,1 % bestimmt. Eine Verbesserung ist wünschenswert, um elektronische Merkmale, wie z.B. die in Abschnitt 5.1.1&5.1.2 diskutierten, sowohl im PEPICO- als auch im PEPECO-Betriebsmodus besser zu untersuchen. Dazu sind größere Laufzeitunterschiede für Elektronen unterschiedlicher Energie und schmalbandigere Elektronensignale in den Einzelspektren und Flugzeitserien notwendig.

Verlängerung der Elektronendriftröhre

Größere Laufzeitunterschiede können relativ einfach durch eine Verlängerung der Elektronendriftröhre herbeigeführt werden. Die Auflösung der Elektronenenergie wächst dabei linear mit der Länge der Driftröhre und ist am ehesten durch die Deckenhöhe am Experimentierplatz begrenzt. Während der Abstand der Ionisationszone bis zum Elektronendetektor derzeit bei etwa 31,5 cm liegt, ist z.B. die von Eland et al. [9] genutzte Driftröhre ca. 2,2 m lang. Für ein stationäres Experiment an der P04-*Beamline* wäre eine Verlängerung auf ein ähnliches Maß sinnvoll, für den Einsatz an der BW3-*Beamline* war wegen der Deckenhöhe dort die verwendete kompakte Lösung notwendig. Für den Einsatz an anderen Synchrotronstrahlungsquellen muss die Länge im Einzelfall abgewogen werden.

Spätere Retardierung

Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, wurde eine kompakte Bauform des Koinzidenzspektrometers gewählt, wodurch sich das Retardierpotential im unmittelbaren Anschluss an den Pusher innerhalb des inhomogenen Magnetfelds befindet. Dadurch werden die Elektronen schon während des Parallelisierungsprozesses abgebremst, obwohl die dem Magnetfeld parallele Geschwindigkeitskomponente $v_{\parallel}$ der Elektronenbewegung eigentlich so schnell wie möglich maximiert werden soll. Bei der aktuellen Magnetfeldkonfiguration sollte die Retardierstrecke daher um etwa 4-5 cm in Richtung des homogenen Spulenfelds verlagert werden (vgl. Abb. 3.7).

Größere MCPs

Würden sich die Elektronen in einem ausschließlich homogenen Magnetfeld zwischen Ionisationszone und MCP-Detektor bewegen, dann wäre deren Flugzeit deutlich vom Emissionswinkel geprägt. So wäre die Flugzeit für ein Elektron minimal, das parallel zum Magnetfeld emittiert wird, wohingegen es nie am Detektor ankäme, wenn es senkrecht zum Magnetfeld emittiert würde.

Aus diesem Grund ist die Parallelisierung der Elektronentrajektorien durch das inhomogene Magnetfeld insbesondere im PEPECO-Betrieb notwendig. Der Grad der Parallelisierung hängt dabei vom Flussdichteverhältnis der Magnetfelder in der

6.1. Apparative Veränderungen

Ionisationszone und in der Spule ($^{425} \text{ mT}/8 \text{ mT}$) ab. So zeigt eine Beispielsimulation für eine PEPECO-Messung mit typischen elektrischen Feldstärken ohne zusätzliche Retardierung für parallel und senkrecht emittierte Elektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV einen relativ kleinen Laufzeitunterschied von ca. 0,5 ns.

In der Justagephase zur Vorbereitung von Messungen wurde das Spulenfeld über die Stärke des Spulenstroms so weit minimiert, dass bei weiterer Reduzierung des Spulenstroms deutliche Zählratenverluste auftraten. Daraus ließ sich schließen, dass die magnetfeldgeführten Elektronen die volle MCP-Oberfläche „ausleuchteten“. Sollen Transmissionsverluste vermieden werden, müssten daher größere MCPs verwendet werden, um die Flussdichte in der Spule weiter absenken zu können und den Grad der Parallelisierung zu erhöhen. Zum Test dieser Überlegungen wurde die Flussdichte in der Kalibrationsphase einer Messzeitvorbereitung auf ein Maximum von etwa 20 mT erhöht. Dabei wurde allenfalls eine geringe Verschlechterung der Auflösung festgestellt.

Angesichts des geringen Beitrags zur Auflösungsoptimierung und dem verbundenen (nicht zuletzt auch finanziellen) Aufwand sollte die Anschaffung größerer MCPs erst erwogen werden, wenn die Breite des elektronischen Signals in den Spektren durch andere Maßnahmen auf etwa eine Nanosekunde oder weniger reduziert werden konnte.

6.1.2 Optimierung des Gaseinlasssystems

Die verwendete Gasnadel ermöglicht die Freisetzung des Probengases in unmittelbarer Nähe der Ionisationszone. Wie Untersuchungen zeigen [43], propagiert das Gas aber nicht als definierter Strahl durch die Ionisationszone, sondern es bildet sich eine Wolke mit gaußförmigem Verteilungsprofil und einer Breite von etwa 2,6 mm (FWHM) vor der Gasnadelspitze. Wegen der beobachteten Streuprozesse der Photoelektronen am Probengas lassen auch die Experimente zur Charakterisierung der Effizienz diesen Schluss zu (s. Abs. 4.6). Bei diesen Streuprozessen kommt es zur Bildung von Sekundärelektronen und zusätzlichen Ionen und die Elektronentransmission erhält eine zusätzliche streuquerschnittsabhängige Komponente.

Für die Zukunft muss daher an der Verbesserung des Gaseinlasssystems zur Reduzierung dieser Effekte gearbeitet werden, um die auftauchenden artifiziellen Signale zu minimieren.

6.1.3 Alternativer Aufbau eines Koinzidenzspektrometers

Eland et al. [9] zeigten mit ihrem Koinzidenzspektrometer, dass bei Verwendung eines einzelnen Elektronen-ToF-Spektrometers mit magnetischer Flasche auch die Möglichkeit zur koinzidenten Ionenflugzeitmessung besteht. Wie in den Abbildungen 4.3 und 4.6 dargestellt, leiden dabei aber Transmission und Energieauflösung der Elektronenmessungen dadurch, dass die Elektronen, die in den magnetseitigen Halbraum emittiert werden, entweder gar nicht oder nur über den Umweg der Reflexion zum Detektor gelangen. Für reine Elektronen-ToF-Messungen ist es daher von

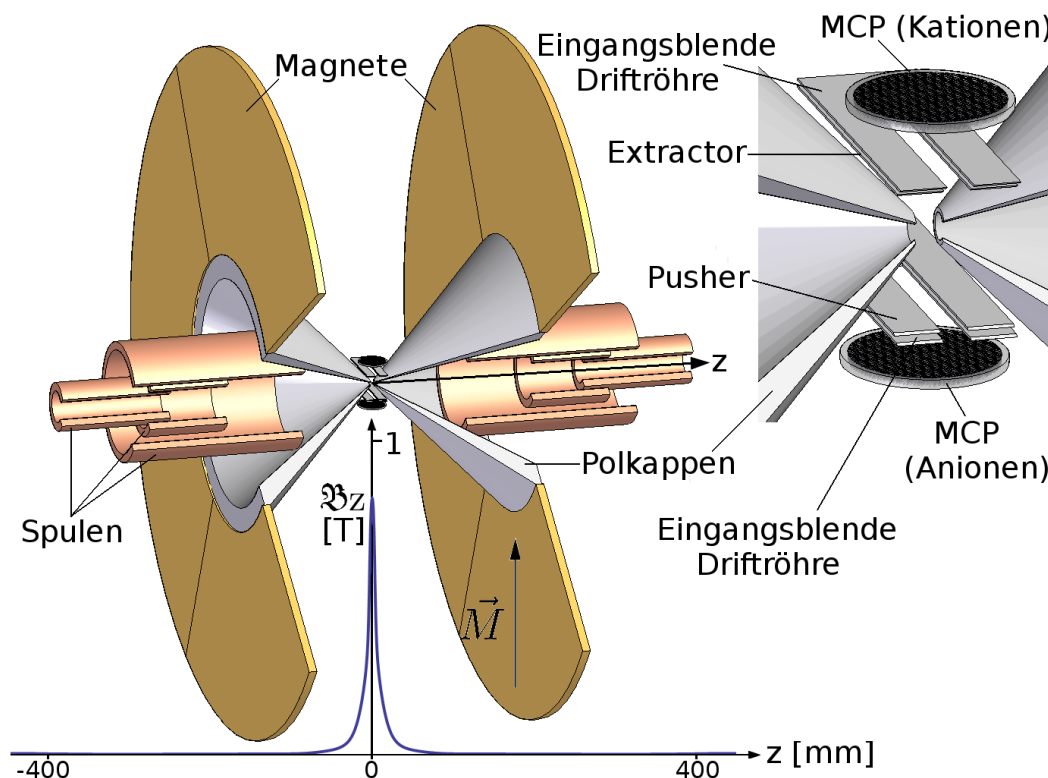


Abb. 6.1: Alternatives Konzept für ein Spektrometer zur ToF-Messung von Elektronen, Kationen und Anionen. Die goldfarbenen Magnete (Außendurchmesser 86 cm, 1,4 T) sind radial zur Spektrometerachse magnetisiert. Der magnetische Fluss wird durch die Polkappen (Vacoflux 50) auf die Ionisationszone fokussiert. Die kupferfarbenen Zylinder stellen die Spulen dar, die ein homogenes Feld von einigen Millitesla erzeugen. Darunter ist $B_z(z)$ entlang der Symmetrieachse aufgetragen. **Oben rechts:** Vergrößerte Darstellung der Ionisationszone und der potentialtragenden Teile des Ionenspektrometers (Polkappen, Pusher, Extractor, Eingang Driftröhre und MCPs)

Vorteil wie im Aufbau von Kruit&Read zwei Elektronen-ToF-Spektrometer mit magnetischer Flasche zu verwenden, die jeweils einen Halbraum der Messung abdecken (s. Abb. 2.14).

Im Verlauf der Arbeit wurde daher ein Konzept entwickelt, das den Aufbau von Kruit&Read mit einem Ionen-ToF-Spektrometer koppelt, um die in die zwei Halbräume emittierten Elektronen, Anionen und Kationen auf jeweils separaten Detektoren zu messen. Mit dieser Motivation wurde zunächst eine Kombination von Permanentmagneten, Weicheisenpolkappen und Spulen gesucht, um das magnetische Feld des Kruit&Read-Spektrometers nachzustellen. Da es sich nur um eine Machbarkeitsstudie handelte, wurde keine Größenoptimierung der Einzelkomponenten vorgenommen. Die gefundene Konfiguration wurde in Solid Edge konstruiert und die relevanten Bauteile für ein Wiley&McLaren-Ionen-ToF-Spektrometer wurden so

6.1. Apparative Veränderungen

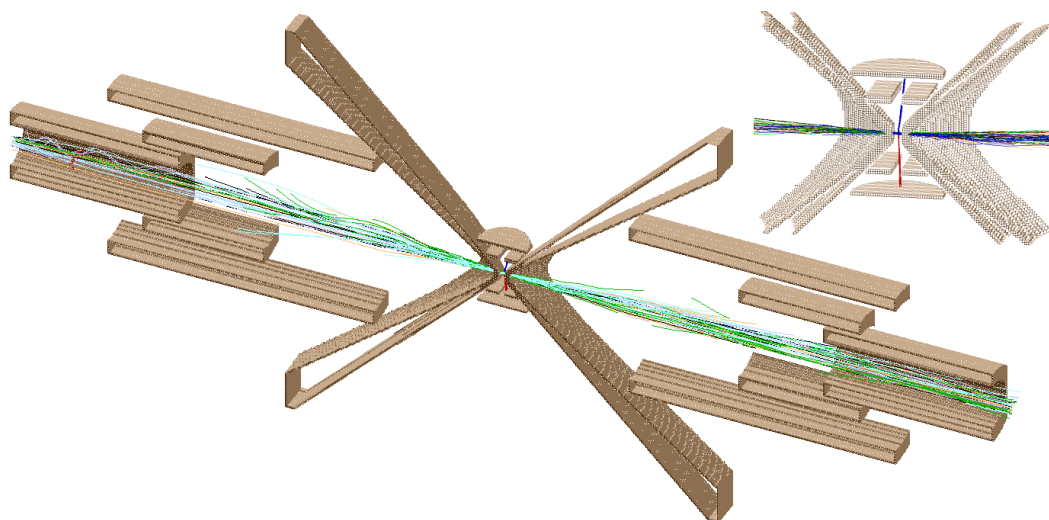


Abb. 6.2: Schnittansicht der Simion-Simulation eines alternativen Koinzidenzspektrometers (vgl. Abb. 6.1). Isotrop emittierte Elektronen mit Energien von $E_{\text{kin}} = 0,2 \text{ eV} - 2000 \text{ eV}$ werden über das Magnetfeld durch Polkappenöffnungen und Spulen entlang der Spektrometerachse geführt.

Oben rechts: Die Ionisationszone des alternativen Konzepts mit Simulation von Elektronen, Kationen (blaue Trajektorien, $^{20}\text{Ne}^+$) und Anionen (rote Trajektorien, $^{130}\text{Xe}^-$)

hinzugefügt, dass sich die Achsen der Ionen- und Elektronen-ToF-Spektrometer in der Ionisationszone kreuzen (s. Abb. 6.1).

Dieser Aufbau wurde zusammen mit seinem Magnetfeld in Simion importiert. Für die Trajektorien simulation konnten relativ einfach elektrische Potentiale gefunden werden, um Elektronen mit Energien von $0,2 \text{ eV} - 2000 \text{ eV}$, Kationen ($^{20}\text{Ne}^+$) und Anionen $^{130}\text{Xe}^-$ auf die dezidierten Detektoren zu führen (s. Abb. 6.2). Leichtere Ionen wie (H^+) oder ($^{20}\text{Ne}^{2+}$) wurden allerdings durch das Magnetfeld so stark abgelenkt, dass sie den vorgesehenen Detektor verfehlten. Die magnetische Flussdichte in der Ionisationszone lag bei etwa 700 mT , die elektrische Feldstärke bei 660 V/cm .

Diese Simulation sollte zeigen, dass es möglich ist, Elektronen und Ionen in Koinzidenz auf unterschiedlichen Detektoren zu messen. Es steht daher aus, Transmission, Massen- und Energieauflösung zu untersuchen. Nachdem zwei Achsen mit den Spektrometern belegt sind und die dritte Achse durch den Lichtweg eingenommen wird, muss auch geklärt werden, wie das Probengas in die Ionisationszone injiziert werden kann.

In diesem Zusammenhang muss angemerkt werden, dass neben den Elektroden des Ionen-ToF-Spektrometers auch die Polkappen relevante Potentiale im Bereich der Ionisationszone darstellen und sich Inhomogenitäten im elektrischen Feld ausbilden können. Inwiefern die Massenauflösung davon betroffen wäre, bleibt zu klären, es wird aber angenommen, dass auflösungsmindernde Effekte durch die symmetri-

sche Anordnung um die Ionisationszone reduziert werden. Auch im Hinblick auf das Magnetfeld sollte ein Verlust der Symmetrie vermieden werden. Die Entwicklung eines solchen Spektrometers ginge damit einher mit der Entwicklung eines neuen Gaseinlasssystems, das das Gas ohne Eingriffe in die symmetrische Konstruktion und Feldverteilung in die Ionisationszone injiziert.

6.2 Datenaufnahme und -auswertung

6.2.1 Verwendung von Analog-Digital-Wandlern zur totzeitfreien Messung

Durch die Totzeitverluste der TDCs sind PEPECO und PIPICO-Messungen nur möglich, wenn die Teilchen den MCP-Detektor in einem Abstand von wenigstens 20 ns erreichen. Wie in den Abschnitten 4.5&4.6 gezeigt, geht dadurch insbesondere das Signal vieler, insbesondere hochenergetischer Elektronen verloren. Zukünftig sollen die TDCs daher durch Analog-Digital-Wandler (ADCs) ersetzt werden, deren zeitliche Auflösung (Sampling Rate bis zu $4 \frac{\text{GS}}{\text{s}} = 250 \text{ ps}$) zwar geringer als die der TDCs (60 ps) ist, dafür aber totzeitverlustfreie Flugzeitmessungen erlaubt. Außerdem kann die Zeitauflösung durch Schwerpunktbildung und damit einhergehender Interpolation noch deutlich verbessert werden ($\lesssim 25 \text{ ps}$).

6.2.2 Datenauswertung

Die Daten der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit selbstverfassten Pythonskripten ausgewertet, die häufig an spezielle Probleme angepasst sind, die mit dem Aufbau eines neuen Spektrometers auftauchen. So wurden insbesondere die Programme zur Analyse der Koinzidenzmessungen neu entwickelt. Um zukünftige Messzeiten effizienter zu gestalten, sollten die Auswertungsroutinen laufzeitoptimiert und in einer benutzerfreundlichen Version mit grafischer Bedienoberfläche zusammengefasst werden, damit sie auch anderen Nutzern der P04-*Beamline* zur Verfügung gestellt werden können, die die Elecion-Software oder eine vergleichbare Datenaufnahme einsetzen.

6.3 Experimenteller Ausblick

6.3.1 Koinzidenzmessungen zur ICD-Untersuchung

In Abschnitt 5.1.3 wurde ein ICD als mögliche Ursache für beobachtete Ion-Ion-Koinzidenzen einer Xenon-Messung in Erwägung gezogen. Während ein ICD als Ursache weder ausgeschlossen noch bestätigt werden kann, zeigt sich aber, dass PIPICO-Matrizen ein Mittel zum ICD-Nachweis darstellen. So kann z.B. an PIPICO-Messungen von Edelgasdimeren das für den ICD typische Absinken der Doppelionisationsenergie nachgewiesen werden. Dabei würde bei sukzessiver Steigerung der Anregungsenergie ein sprunghafter Anstieg der Ion-Ion-Koinzidenzen unterhalb der atomaren Doppelionisationsschwelle auftreten.

6.3. Experimenteller Ausblick

Eine andere Form des Nachweises bietet die Verwendung von PEPICO-Messungen. Auch hier sollten unterhalb der Doppelionisationsschwelle Koinzidenzen nachweisbar sein, die nicht durch Anregung von Einzelatomen sondern nur durch einen ICD erklärbar wären. Darüber hinaus können PEPICO-Messungen auch für den Nachweis des ETMD genutzt werden, da nur ein einzelnes Ionenfragment in Koinzidenz mit Elektronen notwendig ist.

Auch für die Untersuchungen zum ICD sollte eine für die Erzeugung von Dimeren optimierte Quelle aufgebaut werden.

6.3.2 Untersuchung von elektronischen Zerfällen und Augerkaskaden

Anhand der Experimente mit Xenon zeigte sich, dass durch geeignete Filterung von Messdaten im Prinzip recht genaue Aussagen über elektronische Zerfallskanäle möglich sind. Eine genauere Auswertung wurde allerdings insbesondere durch die Totzeit der TDCs verhindert. Durch den geplanten Einsatz von ADCs sollten Untersuchungen von Augerkaskaden detaillierte Einblicke in die Zerfallswege bieten.

6.3.3 Untersuchungen zum NACHT-Effekt

Die bisher an N_2O durchgeführten Untersuchungen zum NACHT-Effekt zeigen im Energiebereich um die $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanz die erwartete leichte Verschiebung im Verhältnis der $\text{N}_c 1s$ - und $\text{N}_t 1s$ -Photoelektronen. Eine feinere Analyse im Hinblick auf eine bessere Energieauflösung und zur Reduzierung des statistischen Fehlers ist jedoch wünschenswert. Dazu sollten wegen des Überlapps der beiden zu untersuchenden Peaks (s. Abb. 4.4) zunächst die Maßnahmen zur Optimierung der Energieauflösung vorgenommen werden, um dann mit dem höheren Photonenfluss der P04-*Beamline* über einen größeren Energiebereich eine zeiteffizientere Messung als bisher vorzunehmen.

6.3.4 Untersuchung von Molekülschwingungen an CO_2

An den PIPICO-Messungen von CO_2 lassen sich verschiedene interessante Effekte beobachten (s. Abb. 5.13). So weist der O^+/CO^+ -Koinzidenzstreifen eine Intensitätsverteilung auf, deren Ursache in unterschiedlichen KER-Werten infolge von Molekülschwingungen liegen könnte. Drei unterschiedliche KER-Werte wurden schon bei Anregungsenergien von 37 eV - 52 eV gefunden, wobei deren Anzahl mit steigender Energie zunimmt [54]. Daher sollten PIPICO-Messungen mit steigender Anregungsenergie im Bereich der $1s$ -Kante des Sauerstoffs zum Nachweis der Molekülschwingungen durchgeführt werden.

Außerdem führt eine dünne Linie von Koinzidenzen vom O^+/CO^+ -Koinzidenzstreifen in den abbildungsfreien Bereich, die mit metastabilen Zuständen des angeregten CO_2^{2+} -Ions erklärt werden kann. Dabei zerfällt das CO_2^{2+} -Ion auf seinem Weg von der Ionisationszone zum Ionen-Detektor. Die Lebensdauern sind aus den

PIPICO-Matrizen allerdings nicht direkt ableitbar, gerade weil die Produkte des zerfallenden CO_2^{2+} -Ions an unterschiedlichen Positionen erzeugt werden und dadurch unterschiedliche Beschleunigungen erfahren. Daher müssen bei künftigen Messungen alle Betriebs- und Positionsparameter möglichst genau bestimmt werden, was insbesondere den bisher nur grob abschätzbaren eingestellten Abstand zwischen *Pusher* und *Extractor* und die nur indirekt ableitbare Position der Ionisationszone betrifft. Mit diesen Daten ließe sich ein realitätsnahes Simulationsmodell erzeugen, mit dem aus den Flugzeitmessungen die Lebensdauern abgeleitet werden können, wie dies schon von Slattery et al. [55] für geringere Anregungsenergien durchgeführt wurde.

Darüber hinaus sollte die Erzeugung von O_2^+ -Ionen mit einer belastbareren Statistik unterlegt werden.

6.3.5 Zeitaufgelöste Experimente

Während mit den bisher durchgeführten zeitaufgelösten Experimenten die Voraussetzungen hinsichtlich des räumlichen und zeitlichen Überlapps von Laser und Synchrotronstrahlung geschaffen wurden, litten die Messungen unter der geringen Energieauflösung der P04-*Beamline*. Viele Messungen wiesen dadurch geringe Zählraten auf und eine Interpretation der Ergebnisse gestaltet sich schwierig. Mit einer inzwischen deutlich verbesserten Energieauflösung wird es in Zukunft aber möglich sein, solche zeitaufgelösten Messungen mit wesentlich höheren Zählraten vorzunehmen. Hier bieten sich z.B. Lebensdaueruntersuchungen des CO_2^{2+} -Ions anhand der PIPICO-Messungen an, wie sie im vorigen Abschnitt diskutiert wurden.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war der Aufbau eines hocheffizienten Koinzidenzspektrometers zur Flugzeitspektroskopie von Photoelektronen und -ionen. Dabei wurden bisher nur empirisch bestimmte Parameter des Aufbaus von John Eland und Raimund Feifel [9] mithilfe von Simulationen aufgearbeitet und erfolgreich für den Einsatz an der P04-*Beamline* optimiert. So zeigen z.B. Simulationen, dass das Spektrometer zur Spektroskopie von Elektronen mit Energien von bis zu 2000 eV geeignet ist, was anhand der bisher durchgeführten Messungen für Elektronenenergien von bis zu 900 eV bestätigt werden kann. Der experimentelle Nachweis für höhere Energien steht zwar noch aus, sollte aber nur als weiterer Gütetest für die Simulation Verwendung finden. Die Energieauflösung des Elektronen-ToF-Spektrometers wurde dabei mit 8,7 % (ohne Retardierung) bzw. 3,1 % bestimmt (s. Abs. 4.3.1). Ionen können trotz der Minimierung der Flugstrecke mit zufrieden stellender Auflösung von 262 au gemessen werden (s. Abs. 4.2). Dabei war zu Beginn der Arbeit nicht geklärt, ob sich diese Eigenschaften sinnvoll in einem mit der P04-*Beamline* kompatiblen Messinstrument kombinieren lassen.

Auch formal sind die wesentlichen Vorgänge im Spektrometer verstanden. Darüber hinaus wird von den anfangs nur als Konstruktionshilfe verwendeten Simulationen angenommen, dass diese inzwischen sowohl qualitativ als auch quantitativ akzeptable Ergebnisse liefern, wie z.B. die Magnetfeldmessungen (s. Abs. 3.4.2) oder Vergleiche der berechneten Gyrationenradien mit den aus der Simulation abgeleiteten Werten (s. Tab. 4.3) zeigen. Auch hinsichtlich der Transmission passen die aus den Simulationen ableitbaren Größen recht gut zu den Messungen. So liegt die simulierte Transmission des Ionen-ToF-Spektrometers bei den meisten Versuchsbedingungen deutlich über 80 % und unter optimalen Bedingungen bei fast 96 % (s. Abs. 4.4.1). Für die Elektronen ist die Transmission hingegen differenzierter in Abhängigkeit der Anregungsenergie zu betrachten, wobei bei optimalen Bedingungen maximal 86 % erreicht werden (s. Abs. 4.4.2). Die Nachweiswahrscheinlichkeit ist durch das *Open-Area-Ratio* der MCPs auf ein Maximum von etwa 60 % begrenzt und leidet zusätzlich unter der Totzeit der TDCs (s. Abs. 4.5), die aber in künftigen Messungen durch totzeitfreie ADCs ersetzt werden. Die aus Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit ermittelte Effizienz konnte durch wechselseitige Referenzierung der beiden Spektrometer gemessen werden (s. Abs. 4.6). Dabei wurde für den hauptsächlich genutzten PEPICO-Betriebsmodus für das Ionen-ToF-Spektrometer eine annähernd energieunabhängige Effizienz von 56,7 % bestimmt. Die Effizienz des Elektronen-ToF-Spektrometers zeigte oberhalb der untersuchten 3d-Ionisationskanten von Xenon einen unerwarteten Abfall auf etwa 5 %. Dieser

Einbruch konnte durch Stoß- und Streuprozesse langsamer Elektronen erklärt werden, deren Streuquerschnitt für Xenon im Bereich von ca. 10 eV ein Maximum annimmt. So wurde für die Effizienz ein Wert von etwa 40 % erwartet, erreicht wurden jedoch auch abseits der Ionisationskanten maximal 30 %, was ebenfalls auf den nicht zu vernachlässigenden Streuquerschnitt auch für höhere Energien zurückgeführt wird.

Zur anschließenden Untersuchung der elektronischen Photoionisationsdynamik (s. Abs. 5.1) konnten separate Flugzeitserien für die unterschiedlichen Ladungsstufen von Xenon-Ionen erstellt werden. Hier finden sich interessante Merkmale, wie die Verschiebung der MNN-Augerlinien zu längeren Flugzeiten mit zunehmender Ladungsstufe oder eine auf die Xe^{5+} - und Xe^{6+} -Ionisation beschränkte Doppelanregung bei einer Anregungsenergie von 744,25 eV. Anhand dieser ladungsspezifischen Flugzeitserien lassen sich Zerfallsprozesse im Prinzip über große Energiebereiche energetisch aufschlüsseln. Diese Analyse ist aber noch durch die derzeitige Energieauflösung deutlich limitiert. Für detailliertere Analysen sollten daher die im Ausblick aufgezeigten Optimierungen vorgenommen werden.

Für die Untersuchungen an N_2O zum NACHT-Effekt (s. Abs. 5.2) ließ sich jedoch auch über die Potentialeinstellungen eine ausreichende Energieauflösung von 3,1 % erreichen. Hier konnte die ionisierende Wirkung des Quadrupolmoments der $\text{O } 1s \rightarrow 3\pi^*$ -Resonanzanregung über die effiziente Elektronenmessung nachgewiesen werden. Bisherige Ergebnisse konnten nur einen Effekt in der Elektronenwinkelverteilung zeigen [23].

Über PIPICO-Messungen an CO_2 wurde das Verzweigungsverhältnis für die Erzeugung molekularer Fragmente bei einer Anregungsenergie von 539 eV bestimmt (s. Abs. 5.3). Dabei wurden außerdem überraschende Hinweise für die Synthese von O_2^+ -Ionen und Intensitätsschwankungen insbesondere im Signal der O^+/CO^+ -Koinzidenzen beobachtet, die sich anhand von Molekülschwingungen erklären lassen.

Darüber hinaus wurde bei ersten Experimenten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Drescher (Universität Hamburg) gezeigt, dass sich das Koinzidenzspektrometer für zeitaufgelöste Untersuchungen an der P04-*Beamline* anbietet (s. Abs. 5.4).

Da mit steigender Anzahl von Simulationen und Messungen das Verständnis für die Funktionsweise und die Vorgänge innerhalb des Spektrometers anwuchs, ergaben sich auch regelmäßig neue Ideen hinsichtlich konstruktiver Optimierungen, von denen sich bisher nur einige umsetzen ließen. Daher wurde dem Ausblick ein eigenes Kapitel gewidmet (s. Abs. 6), in dem, neben analytischen und experimentellen Perspektiven, auch die derzeit als optimierungsbedürftig erkannten Punkte mit Lösungsansätzen anhand apparativer Veränderungen aufgeführt werden.

Für den wissenschaftlichen Betrieb steht aber schon jetzt ein vielfältig einsetzbares Messinstrument zur Verfügung, das in Kombination mit der P04-*Beamline*, die inzwischen ihre spezifizierten Betriebsparameter erreicht hat, sicherlich viele Fragen beantworten wird und vermutlich noch mehr neue Fragen aufwirft. Ein Beispiel hierfür ist das in Abschnitt 5.1.3 vermutete ICD-Signal der Xenon-PIPICO-Messung.

Falls es sich tatsächlich um einen echten ICD handelt, warum ist dann der Zerfall in ein Xe^{2+} und ein Xe^{5+} -Ion so dominant und was ist der Ursprung der bisher ungeklärten Koinzidenzsignale? Auch wenn es sich bei dieser Messung um ein Artefakt handeln sollte, so werden Untersuchungen zum ICD in Zukunft sicherlich einen primären Forschungsgegenstand für das Koinzidenzspektrometer darstellen, da es effektive Messungen erlaubt und Untersuchungsmethoden bereits aufgezeigt wurden. Ein weiteres Forschungsgebiet sind sicherlich hocheffiziente, zeitaufgelöste Koinzidenzuntersuchungen am Speicherring PETRA III. Vergleichbare Untersuchungen werden wegen kurzer Pulsdauern im Femtosekundenbereich und hoher Intensitäten üblicherweise mit (Freie-Elektronen-)Lasern vorgenommen, wohingegen Speicherringe eine höhere Pulsfrequenz bei geringerer Intensität anbieten. Wegen seiner Effizienz in Kombination mit der verwendeten Koinzidenzmethode ist das vorgestellte Spektrometer prädestiniert für den Einsatz am Speicherring. Eine Adaption für Untersuchungen an Freie-Elektronen Lasern wäre aber trotzdem sehr vielversprechend, da sich die bisherigen Messungen in der Regel entweder auf den Ionen- oder den Elektronennachweis beschränkten und Koinzidenzexperimente speziell am European XFEL durch die hohe Pulsfolgefrequenz (bis zu 27 kHz) möglich werden.

Abkürzungen und Symbole

$\mathfrak{B}_x$	horizontale Flussdichtekomponente, ggf. in Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung
$\mathfrak{B}_y$	horizontale Flussdichtekomponente, ggf. transversal zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung
$\mathfrak{B}_z$	vertikale Flussdichtekomponente
ADC	<i>Analog Digital Converter</i>
APPLE	<i>Advanced Planar Polarized Light Emitter</i>
BW3	<i>Bypass Wiggler 3</i>
CFD	<i>Constant Fraction Discriminator</i>
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
dICD	<i>direct Interatomic Coulombic Decay</i>
DORIS III	Doppel-Ring-Speicher III
E_{Phot}	Anregungs- oder Photonenenergie
eICD	<i>exchange Interatomic Coulombic Decay</i>
ETMD	Electron-Transfer-Mediated Decay
FS-US	Forschung mit Synchrotronstrahlung - Undulatorsysteme
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
ICD	<i>Interatomic Coulombic Decay</i>
KER	<i>kinetic-energy release</i>
MARPE	<i>Multiatom Resonant Photoemission</i>
MCP	<i>Microchannel Plate</i>
NACHT	<i>Nearest-Neighbor-Atom Core-Hole Transfer</i>
NdFeB	Neodym-Eisen-Bor
PEPECO	Photoelektron-Photoelektron-Koinzidenz
PEPICO	Photoelektron-Photoion-Koinzidenz
PES	Photoelektronenspektroskopie

Abkürzungen und Symbole

PETRA III Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage III

PIPE Photon Ion Spectroscopy at PETRA III

PIPICO Photoion-Photoion-Koinzidenz

ROI *Region of Interest*

TDC *Time-to-Digital-Converter*

ToF *Time-of-Flight*

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON, M. SANDS:
The Feynman Lectures on Physics, Vol. I.
Basic Books, 2011. (zitiert auf Seite 1.)
- [2] B. RUSSEL:
A History of Western Philosophy.
George Allen & Unwin Ltd, London, 1946. (zitiert auf Seite 1.)
- [3] G. HASINGER:
Das Schicksal des Universums.
Verlag C.H. Beck oHG. (zitiert auf Seite 1.)
- [4] SUCHMASCHINENANFRAGE ZUM BEGRIFF *Atom*.
<http://www.wolframalpha.com/input/?i=Atom>.
Abgerufen am 13. Februar 2013. (zitiert auf Seite 1.)
- [5] J.-B. MICHEL, Y.K. SHEN, A.P. AIDEN, A. VERES, M.K. GRAY, GOOGLE BOOKS TEAM, J.P. PICKETT, D. HOIBERG, D. CLANCY, P. NORVIG, J. ORWANT, S. PINKER, M.A. NOWAK, E.L. AIDEN:
Quantitative Analysis of Culture Using Millions of Digitized Books.
Science, 331:176–182, 2011. (zitiert auf Seite 1.)
- [6] K. BETHGE, G. GRUBER:
Physik der Atome und Moleküle.
VCH-Verlagsgesellschaft, 1990. (zitiert auf Seite 2.)
- [7] J. VIEFHAUS, M. BRAUNE, S. KORICA, A. REINKÖSTER, D. ROLLES, U. BECKER:
Auger cascades versus direct double Auger: relaxation processes following photoionization of the Kr 3d and Xe 4d, 3d inner shells.
J. Phys. B, 38:385, 2005. (zitiert auf Seite 3.)
- [8] Informationsseite zu den Forschungszielen des European-XFEL.
<http://www.xfel.eu/forschung/beispiele/>.
Abgerufen am 13. Februar 2013. (zitiert auf Seite 3.)
- [9] J.H.D. ELAND, R. FEIFEL:
Double ionisation of ICN and BrCN studied by a new photoelectron-photoion coincidence technique.
Chemical Physics, 327:85–90, 2006. (zitiert auf Seite 4, 23, 31, 32, 35, 49, 100, 101 und 107.)

Literaturverzeichnis

- [10] A. EINSTEIN:
Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.
Ann. d. Phys., 17:132, 1905. (zitiert auf Seite 6.)
- [11] D. ATTWOOD:
Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation.
Cambridge University Press, 2007. (zitiert auf Seite 7.)
- [12] P. AUGER:
Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X.
Compt. Rend, 180:65–68, 1925. (zitiert auf Seite 7.)
- [13] R. FEIFEL:
Resonant and Non-Resonant Electron Spectroscopy of Free Molecules and Free Clusters.
Dissertation, 2003. (zitiert auf Seite 7 und 8.)
- [14] W. DEMTRÖDER:
Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle, Festkörper.
Springer Verlag,
4. Auflage, 2010. (zitiert auf Seite 8 und 11.)
- [15] K. SAKAI, S. STOYCHEV, T. OUCHI, I. HIGUCHI, M. SCHÖFFLER, T. MAZZA, H. FUKUZAWA, K. NAGAYA, M. YAO, Y. TAMENORI, A.I. KULEFF, N. SAITO, K. UEDA:
Electron-Transfer-Mediated Decay and Interatomic Coulombic Decay from the Triply Ionized States in Argon Dimers.
PRL, 106:033401, 2011. (zitiert auf Seite 8 und 10.)
- [16] *Datenbank der Universität Heidelberg zum ICD.*
<http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/icd/ICD.refbase.html>.
Abgerufen am 13. Februar 2013. (zitiert auf Seite 9.)
- [17] L.S. CEDERBAUM, J. ZOBLEY, F. TARANTELLI:
Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters.
Phys. Rev. Lett., 79:4778, 1997. (zitiert auf Seite 9 und 10.)
- [18] R. SANTRA, L.S. CEDERBAUM:
Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters.
Phys. Rep., 368:1, 2002. (zitiert auf Seite 9.)
- [19] K. KREIDI, T. JAHNKE, T. WEBER, T. HAVERMEIER, R.E. GRISSENTI, X. LIU, Y. MORISITA, S. SCHÖSSLER, L.P.H. SCHMIDT, M. SCHÖFFLER, M. ODENWELLER, N. NEUMANN, L. FOUCAR, J. TITZE, B. ULRICH, F. STURM, C. STUCK, R. WALLAUER, S. VOSS, I. LAUTER, H.K. KIM, M. RUDLOFF, H. FUKUZAWA, G. PRÜMPER, N. SAITO, K. UEDA, A. CZASCH, O. JAGUTZKI,

- H. SCHMIDT-BÖCKING, S. K. SEMENOV, N. A. CHEREPKOV, R. DÖRNER:
Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in Ne₂.
J. Phys. B, 41:101002, 2008. (zitiert auf Seite 10.)
- [20] J. ZOBLEY, R. SANTRA, AND L.S. CEDERBAUM:
Electronic decay in weakly bound heteroclusters: Energy transfer versus electron transfer.
J. Chem. Phys, 115:5076, 2001. (zitiert auf Seite 10.)
- [21] A. KAY, E. ARENHOLZ, S. MUN, F.J. GARCÍA DE ABAJO, C.S. FADLEY, R. DENECKE, Z. HUSSAIN, M.A. VAN HOVE:
Multi-Atom Resonant Photoemission: A Method for Determining Near-Neighbor Atomic Identities and Bonding.
Science, 281:679, 1998. (zitiert auf Seite 11.)
- [22] A.W. KAY, F.J. GARCIA DE ABAJO, S.-H. YANG, E. ARENHOLZ, B. S. MUN, N. MANNELLA, Z. HUSSAIN:
Multiatom resonant photoemission.
Physical Review B, 63:115119, 2001. (zitiert auf Seite 11.)
- [23] R. GUILLEMIN, O. HEMMERS, D. ROLLES, S.W. YU, A.WOLSKA, I. TRAN, A. HUDSON, J. BAKER, D.W. LINDLE:
Nearest-Neighbor-Atom Core-Hole Transfer in Isolated Molecules.
Phys. Rev. Lett., 92:223002, 2004. (zitiert auf Seite 11, 90 und 108.)
- [24] R. GUILLEMIN, O. HEMMERS, D.W. LINDLE, S.T. MANSON:
Experimental investigation of nondipole effects in photoemission at the advanced light source.
Radiation Physics and Chemistry, 75:2258–2274, 2006. (zitiert auf Seite 11.)
- [25] *Vibronische Übergänge zur Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips.*
<http://de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip>.
Abgerufen am 16. Februar 2013. (zitiert auf Seite 12.)
- [26] T. MAYER-KUCKUCK:
Atomphysik.
Teubner Studienbücher,
5. Auflage, 1997. (zitiert auf Seite 12.)
- [27] R. RENNER:
Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen.
Zeitschrift für Physik, 92:172–193, 1934. (zitiert auf Seite 12.)
- [28] P. SCHMÜSER, M. DOHLUS, J. ROSSBACH:
Ultraviolet and Soft X-Ray Free-Electron Lasers.
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. (zitiert auf Seite 15.)

- [29] J. VIEFHAUS, F. SCHOLZ, S. DEINERT, L. GLASER, M. ILCHEN, J. SELTMANN, P. WALTER, F. SIEWERT:
The Variable Polarization XUV Beamline P04 at PETRA III: Optics, Mechanics and their Performance.
Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2012.10.110>. (zitiert auf Seite 16.)
- [30] W.C. WILEY, I.H. McLAREN:
Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution.
The Review of Scientific Instruments, 26(12):1150 – 1157, 1955. (zitiert auf Seite 17 und 18.)
- [31] J. D. JACKSON:
Klassische Elektrodynamik, 4. Auflage.
de Gruyter Verlag, 2006. (zitiert auf Seite 19.)
- [32] T. BENESCH, J. CARNS (NASA: *The Electric Atmosphere: Plasma is next NASA Science Target.*
http://www.nasa.gov/mission_pages/rbsp/news/electric-atmosphere.html.
Abgerufen am 13. Februar 2013. (zitiert auf Seite 21.)
- [33] R.A. MATZNER:
Geophysics, Astrophysics and Astronomy.
CRC Press LLC, 2001. (zitiert auf Seite 21.)
- [34] P. KRUIT, F.H. READ:
Magnetic field paralleliser for 2π electronspectrometer and electron-image magnifier.
J. Phys. E, 16:313–324, 1983. (zitiert auf Seite 22.)
- [35] C.Y. CHA, G. GANTEFÖR, W. EBERHARDT:
New experimental setup for photoelectron spectroscopy on cluster anions.
Rev. Sci. Instrum., 63:5661, 1992. (zitiert auf Seite 22 und 23.)
- [36] J.H.D. ELAND, S.S.W. HO, H.L. WORTHINGTON:
Complete double photoionisation spectrum of NO.
Chemical Physics, 290:27–34, 2002. (zitiert auf Seite 23.)
- [37] O. CHUBAR, P. ELLEAUME, J. CHAVANNE:
Radia 4.1.
<http://www.esrf.eu/Accelerators/Groups/InsertionDevices/Software/Radia>. (zitiert auf Seite 33.)
- [38] F. BLOCH, O. CUGAT, G. MEUNIER, J.C. TOUSSAINT:
Innovating Approaches to the Generation of Intense Magnetic Fields Design and Optimization of a 4 Tesla Permanent Magnet Flux Source.
IEEE Transactions on Magnetics, 34(5):2456–2468, 1998. (zitiert auf Seite 39.)

- [39] E. KHRAMOV:
Magnetic mirror based on Halbach sphere for the electron-ion coincidence spectrometer.
<http://www.desy.de/f/students/2011/reports/khramov.pdf>,
2011. DESY Sommerstudentenbericht. (zitiert auf Seite 39 und 41.)
- [40] V. STERT, W. RADLOFF, C.P. SCHULZ, I.V. HERTEL:
Ultrafast photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons.
The European Physical Journal D, 5:97–106, 1999. (zitiert auf Seite 40.)
- [41] K.J.R. ROSMAN, P.D.P. TAYLOR:
Isotopic Compositions of the Elements 1997.
Pure Appl. Chem., 70:217–235, 1998. (zitiert auf Seite 52.)
- [42] M. MUCKE, M. FÖRSTEL, T. LISCHKE, T. ARION, A.M. BRADSHAW, U. HERGENHAHN:
Performance of a short „magnetic bottle“ electron spectrometer.
Rev. Sci. Instrum., 83:063106, 2012. (zitiert auf Seite 56.)
- [43] J. SELTMANN:
Simulation und Test eines Gaseinlass-Systems für Synchrotronstrahlungs-Anwendungen.
Diplomarbeit, 2011. (zitiert auf Seite 58 und 101.)
- [44] A.C. THOMPSON, D.T. ATTWOOD, E.M. GULLIKSON, M.R. HOWELLS, J.B. KORTRIGHT, A.L. ROBINSON, J.H. UNDERWOOD, K.J. KIM, J. KIRZ, I. LINDAU, P. PIANETTA, H. WINICK, G.P. WILLIAMS, J.H. SCOFIELD:
X-RAY DATA BOOKLET.
Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001. (zitiert auf Seite 65.)
- [45] M. KUOKAWA, M. KITAJIMA, K. TOYOSHIMA, T. KISHINO, T. ODAGIRI, H. KATO, M. HOSHINO, H. TANAKA, K. ITO:
High-resolution total-cross-section measurements for electron scattering from Ar, Kr, and Xe employing a threshold-photoelectron source.
Physical Review A, 84:062717, 2011. (zitiert auf Seite 67.)
- [46] C. SZMYTKOWSKI, K. MACIAG, G. KARWASZ:
Absolute electron-scattering total cross section measurements for noble gas atoms and diatomic molecules.
Physica Scripta, 54:271–280, 1996. (zitiert auf Seite 67.)
- [47] A. ZECCA, G. KARWASZ, R. BRUSA, R. GRISENTI:
Absolute total cross section measurements for intermediate-energy electron scattering: IV. Kr and Xe.
J. Phys. B, 24:2737, 1991. (zitiert auf Seite 67.)

- [48] Y. TAMENORI, K. OKADA, S. NAGAOKA, T. IBUKI, S. TANIMOTO, Y. SHIMIZU, A. FUJII, Y. HAGA, H. YOSHIDA, H. OHASHI, I. H. SUZUKI:
A study on multi-charged Xe ions formed through 3d hole states using a coincidence technique.
J. Phys. B, 35:2799–2809, 2002. (zitiert auf Seite 78, 80 und 89.)
- [49] L.O. WERME, T. BERGMARK, K. SIEGBAHN:
The High Resolution $L_{2,3}MM$ and $M_{4,5}NN$ Auger Spectra from Krypton and $M_{4,5}NN$ and $N_{4,5}OO$ Auger Spectra from Xenon.
Phys. Scr., 6:141–150, 1972. (zitiert auf Seite 78.)
- [50] J. FRANCK, G. HERTZ:
Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben.
Verh. Dtsch. Phys., 16:457–467, 1914. (zitiert auf Seite 80.)
- [51] N. SAITO, I. H. SUZUKI:
Yields of multicharged Xe ions in the M-shell transition region.
J. Phys. B, 25:1785–1793, 1992. (zitiert auf Seite 89.)
- [52] J.W. COOPER:
Photoelectron-angular-distribution parameters for rare-gas subshells.
Phys. Rev. A, 47:1841–1851, 1992. (zitiert auf Seite 90.)
- [53] T. MASUOKA, E. NAKAMURA, A. HIRAYA:
Kinetic-energy release in the dissociation of CO_2^{2+} .
J. Chem. Phys., 104 (16):6200–6207, 1996. (zitiert auf Seite 94.)
- [54] G. DUJARDIN, D. WINKOUN:
State to state of the dissociation of doubly charged carbon dioxide cations.
J. Chem. Phys., 83:6222, 1985. (zitiert auf Seite 95 und 105.)
- [55] A. SLATTERY, T.A. FIELD, M. AHMAD, R.I. HALL, J. LAMBOURNE, F. PENENT, P. LABLANQUIE, J.H.D. ELAND:
Spectroscopy and metastability of CO_2^{2+} molecular ions.
J. Chem. Phys., 122:084317, 2005. (zitiert auf Seite 95 und 106.)
- [56] V. SHARMA, B. BAPAT, J. MONDAL, M. HOCHLAF, K. GIRI, N. SATHYAMURTHY:
Dissociative Double Ionization of CO_2 : Dynamics, Energy Levels, and Lifetime.
J. Phys. Chem. A, 111:10205–10211, 2007. (zitiert auf Seite 95.)
- [57] T.A. FIELD, J.H.D. ELAND:
Lifetimes of metastable molecular doubly charged ions.
Chem. Phys. Lett., 211:436–442, 1993. (zitiert auf Seite 95.)

- [58] M.N. PIANCASTELLI, A. HEMPELMANN, F. HEISER, O. GESSNER, A. RÜDEL, U. BECKER:
Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy.
Phys. Rev. A, 59:300–306, 1999. (zitiert auf Seite 96.)
- [59] A. HIRAYA, K. NOBUSADA, M. SIMON, K. OKADA, T. TOKUSHIMA, Y. SENBA, H. YOSHIDA, K. KAMIMORI, H. OKUMURA, Y. SHIMIZU, A.L. THOMAS, P. MILLIE, I. KOYANO, K. UEDA:
 H_2^+ formation from H_2O^+ mediated by the core-excitation-induced nuclear motion in H_2O .
Phys. Rev. A, 63:042705, 2001. (zitiert auf Seite 96.)
- [60] W.C. STOLTE, M.M. SANT’ANNA, G. OHRWALL, I. DOMINGUEZ-LOPEZ, M.N. PIANCASTELLI, D.W. LINDLE:
Photofragmentation dynamics of core-excited water by anion-yield spectroscopy.
Phys. Rev. A, 68:022701, 2003. (zitiert auf Seite 96.)
- [61] L. PARTANEN, R. SANKARI, S. OSMEKHIN, Z.F. HU, E. KUKK, H. AKSELA:
Multiple ionization of Xe - comparison of de-excitation pathways following $3d_{5/2}$ ionization and $3d_{5/2} \rightarrow 6d$ resonance excitation.
J. Phys. B, 38:1881–1893, 2005. (zitiert auf Seite 97.)
- [62] M. KRIKUNOVA, T. MALTEZOPOULOS, A. AZIMA, M. SCHLIE, U. FRÜHLING, H. REDLIN, R. KALMS, STEFAN CUNOVIC, N. M. KABACHNIK, M. WIELAND, M. DRESCHER:
Time-resolved ion spectrometry on xenon with the jitter-compensated soft x-ray pulses of a free-electron laser.
New Journal of Physics, 11:123019, 2009. (zitiert auf Seite 98.)

Anhang

Technische Zeichnungen und Daten

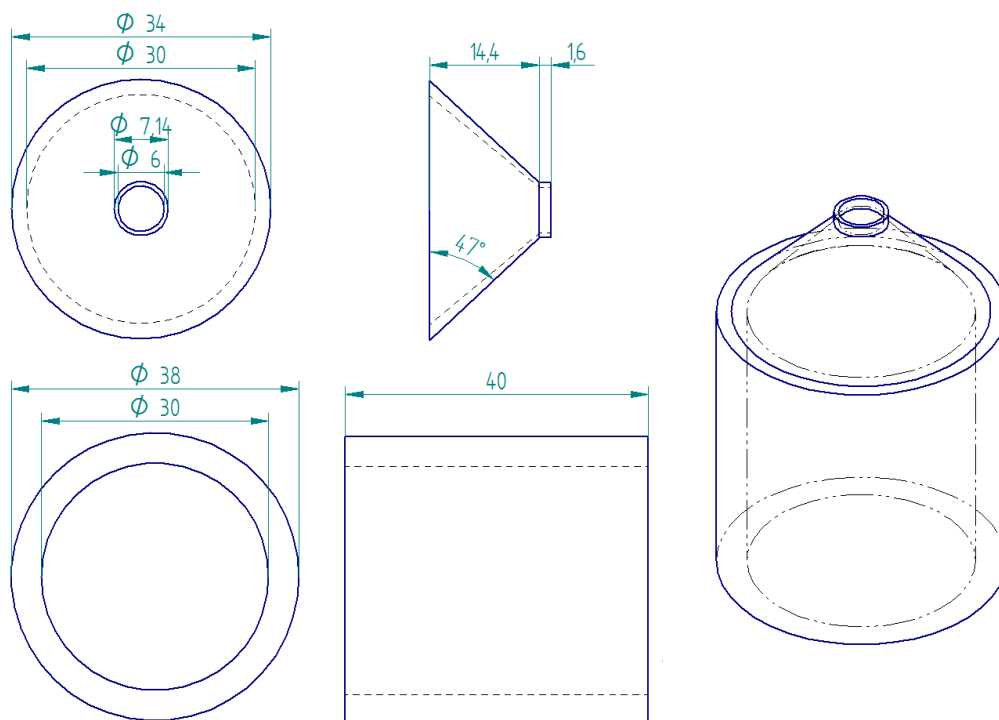


Abb. A.1: CAD Zeichnungen des Ringmagnets mit Polkappe

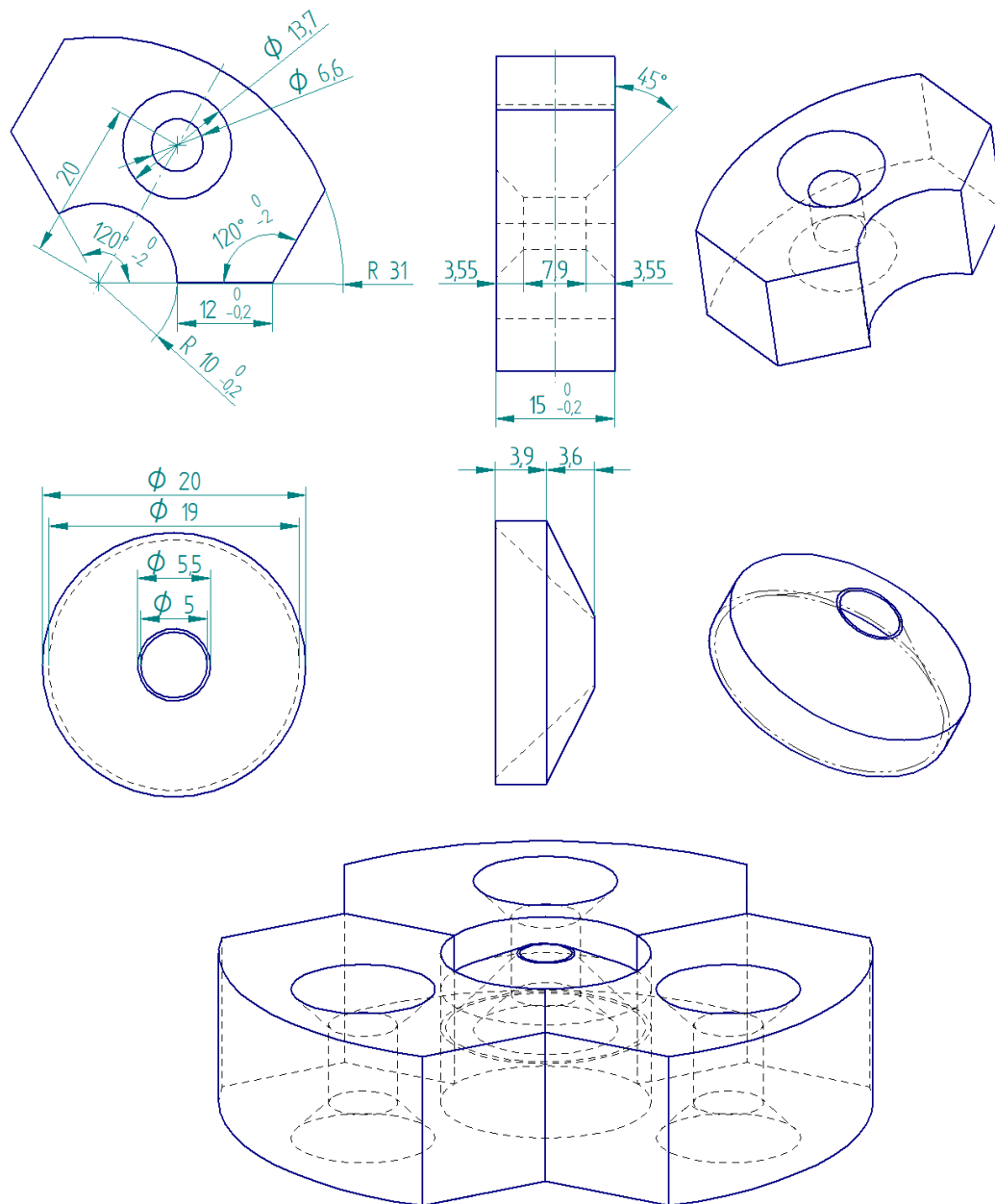


Abb. A.2: CAD Zeichnungen eines einzelnen Magnets, der Polkappe sowie des zusammengesetzten Dreiermagneten

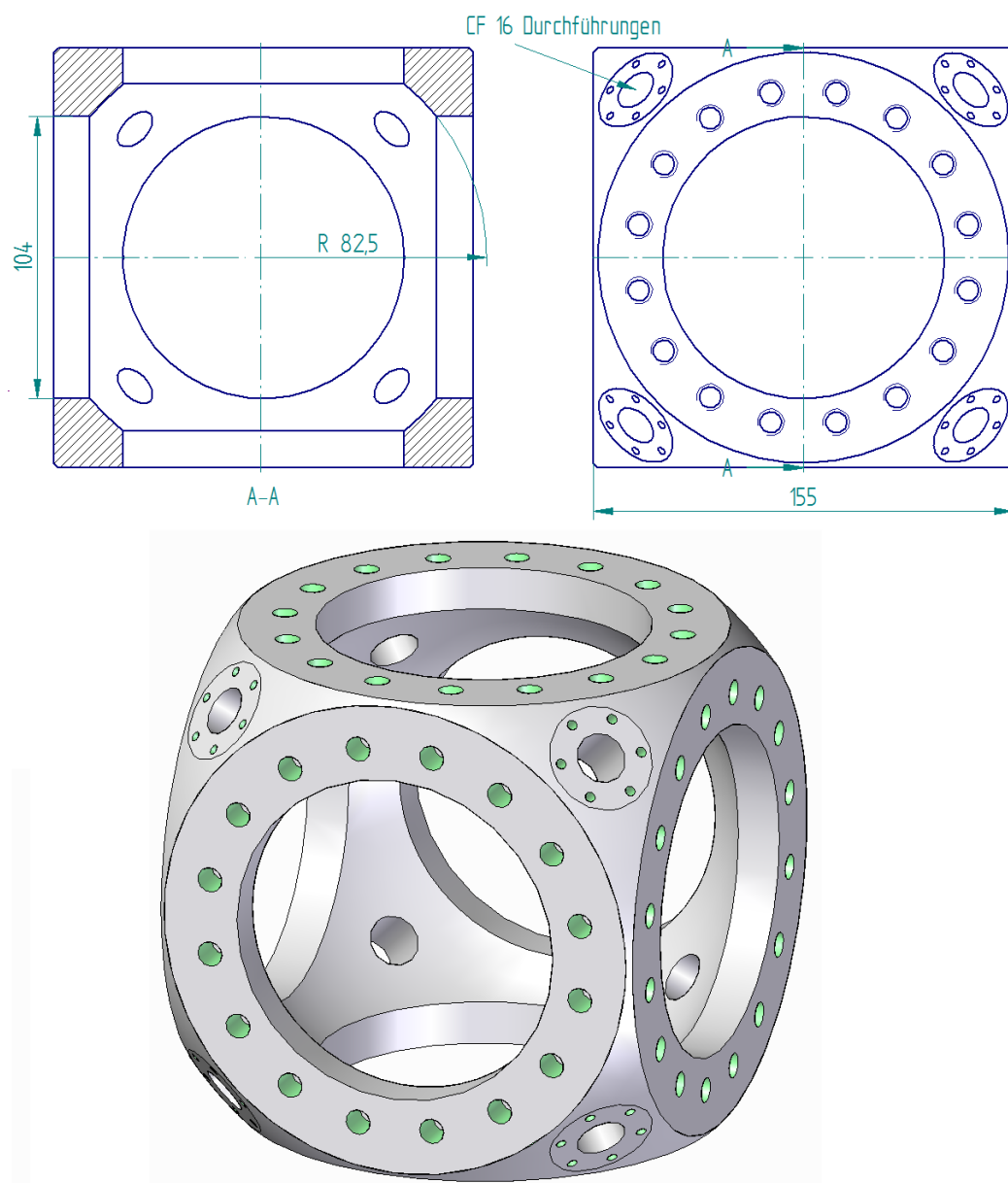


Abb. A.3: CAD Zeichnungen der Vakuumkammer

Photonenfluss der BW3-Beamline

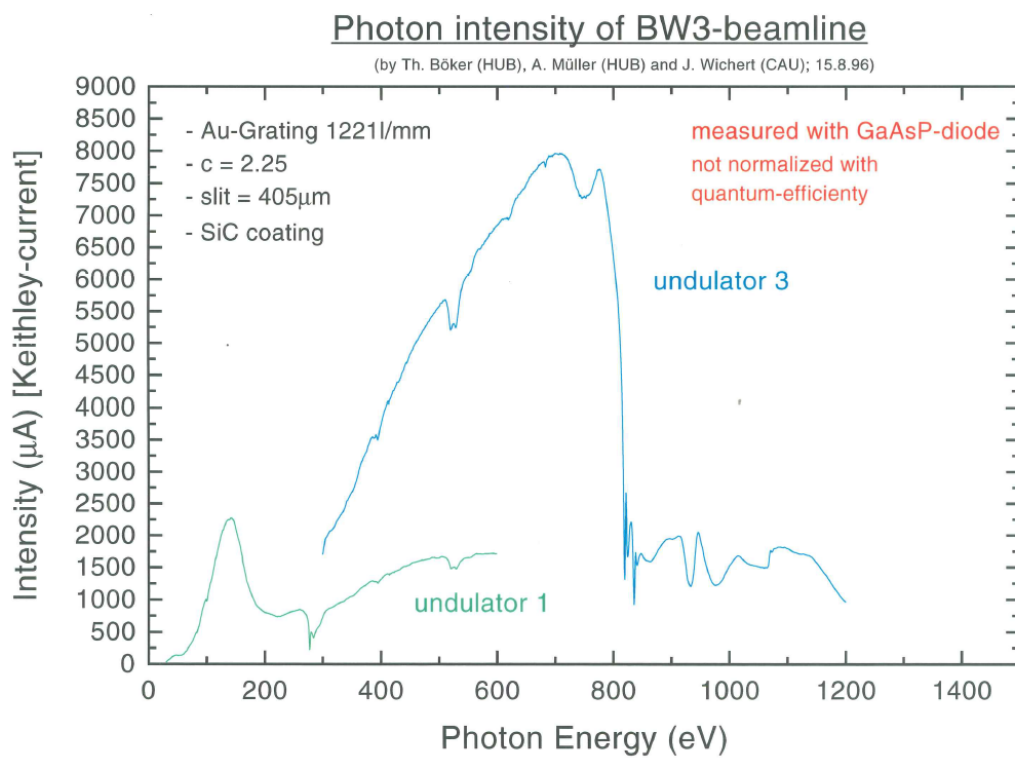


Abb. B.1: Photonenfluss an der BW3-Beamline bei DORIS III

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen auf unterschiedliche Weise beigetragen, bei denen ich mich herzlich bedanken möchte:

- Den Mitarbeitern der P04-Arbeitsgruppe, für die permanente Unterstützung speziell vor und während vieler Messzeiten:

Dr. Victor Aristov, Sergey Babenkov, Dr. Leif Glaser, Dr. Markus Ilchen, Dr. Olga Molodtsova, Jörn Seltmann, Frank Scholz, Peter Walter, Dr. Jens Viefhaus

- Dem wissenschaftlichen Nachwuchs, der nicht nur beim Schrauben eine große Hilfe war:

Lars Dammann, Hauke David, Svetlana Egorova, Juliana Franz, Evgeny Khramov, Piotr Konieczny, Chen Yi (Cedric), Sarah Rosenblatt, Henrik Schulz, Ivan Shevchuk, Beata Terka, Lukas Winkler

- Den Kollegen der Dynamix-Arbeitsgruppe, u. a. für die Beteiligung an spannenden zeitaufgelösten Experimenten:

Prof. Dr. Markus Drescher, Moritz Schlie, Philipp Wessels, Dr. Marek Wieland

- Den Kollegen der Arbeitsgruppe FS-Undulatorsysteme für kreative Tips zum Magnetaufbau und der Möglichkeit die Magnetfelder zu vermessen:

Dr. Uwe Englisch, Dr. Tankred Müller, Paul Neumann, Dr. Markus Tischer, Dr. Orkidia Zeneli

- Allen anderen, die einen Anteil am positiven Ausgang dieser Arbeit hatten, insbesondere:

Jens Brehling und Stephan Fleig stellvertretend für die Mitarbeiter der Werkstätten, dem HASYLAB/FS-PE Schichtdienst, Johannes Blume, Dr. Markus Braune, Dr. Jens Buck, Prof. Dr. Alexei Grum-Grizhmailo, Klaudia Hagemann, Mario Keller, Dr. Stephan Klumpp, Dr. Andre Knie, Dr. Michael Martins, Wolfgang Menck, Dr. Michael Meyer, Dr. Andre Rothkirch, Horst Zink

Ganz besonders bedanken möchte ich mich natürlich für das spannende Arbeitsthema und die gute Betreuung bei Dr. Jens Viefhaus.

Dieser Dank gilt auch Prof. Dr. Markus Drescher, der ebenfalls immer ein offenes Ohr und hilfreiche Tips parat hatte.

Danken möchte ich auch für die finanzielle Unterstützung von Seiten des DESY und dem BMBF-Projekt 05K10CHB.

Nicht zuletzt möchte ich mich für die Geduld und die Unterstützung bei Freunden, Verwandten und besonders bei meinem Vater bedanken.

Schlusserklärung

Hiermit versichere ich, diese Arbeit selbständig angefertigt zu haben. Die wesentlichen Quellen und Hilfsmittel sind angegeben. Ich erkläre mein Einverständnis mit der Auslage meiner Doktorarbeit in der Bibliothek des Fachbereichs Physik der Universität Hamburg.

Hamburg, den 3. Juni 2013

Sascha Deinert