

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 89-05
JUNI 1989

Untersuchungen über Zerfälle atomarer Resonanzen
mit Hilfe der Photoelektronen- und
Fluoreszenzspektroskopie

von

J. Meyer

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek Library
Zurückgabe due date	24. NOV. 1989	
Leihfrist Loan period:	7	days



**Untersuchungen über Zerfälle atomarer Resonanzen
mit Hilfe der Photoelektronen- und
Fluoreszenzspektroskopie**

**Experimentelle Diplomarbeit am Fachbereich Physik
der Universität Hamburg
vorgelegt von**

Jörg Meyer

Hamburg 1989

Investigations on decay channels of atomic resonances using photoelectron and fluorescence spectroscopy

by Jörg Meyer

Abstract

The photoelectron spectra of atomic Europium and Thulium in the photon energy range of the $5p^{-1}$ -thresholds have been determined with monochromatized synchrotron radiation emitted by the storage rings BESSY and DORIS. The undispersed synchrotron radiation has been used to investigate the Auger electron spectra of Europium and Thulium.

The $5p \rightarrow nd$ -excitations of Europium below the $5p^{-1}$ -thresholds strongly decay via autoionisation into the $4f^{-1}$ - and $6s^{-1}$ -continua. The observed satellite lines give proof of extensive electron correlation effects in this energy range. The autoionisation and Auger emission into the $5p^{-1}$ -continua are the dominant decay channels of the broad, asymmetric resonance above the $5p^{-1}(^6P)$ -threshold.

The broad resonance of Thulium shows, in accordance with Europium, the autoionisation into $4f^{-1}$ - and $6s^{-1}$ -states.

The decay of two-electron-excitations of Helium in the excitation energy range from 60 eV to 80 eV has been measured non-dispersive. The emitted fluorescence radiation, a secondary process following autoionisation into excited ionized states, has been detected. The shape of the resonances can be described by Fano-profiles.

*" Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens
endet nicht mit einem Schlußpunkt,
sondern mit Fragezeichen.
Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen,
und jede von ihnen
wird immer wieder von neuen Fragestellungen abgelöst. "*

Hermann Hesse

Inhaltsverzeichnis

1 Die physikalischen Grundlagen	3
1.1 Das N-Elektronenatom	3
1.2 Die Kopplungstypen	4
1.3 Photoionisationsprozesse	5
1.4 Autoionisation	8
1.5 Die atomaren Riesenresonanzen	9
2 Die experimentelle Anordnung	12
2.1 Die Strahlführung	12
2.2 Das Photoionisationsexperiment	13
2.3 Der Hochtemperaturofen	14
2.4 Der Zylinderspiegelanalysator	16
2.5 Die Nachweiselektronik	17
3 Analyse der Spektren	19
3.1 Die Spektrenarten	19
3.2 Einflußgrößen und Korrektur der Spektren	19
3.3 Fehlerquellen	21
4 Vorstellung und Diskussion der Spektren	23
4.1 Europium	23
4.1.1 Vorbemerkungen	23
4.1.2 Vorstellung und Diskussion bereits vorliegender Messungen	25
4.1.3 Resonante Photoemission im Bereich der 5p-Anregungen	28
4.1.4 Die Ionen-Ausbeute-Spektren des atomaren Europium	39
4.1.5 Vergleich der Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte mit Absorptions- und Ionen-Ausbeute-Spektren	40
4.1.6 Augerlinien in den Photoelektronenspektren	42
4.1.7 Das Elektronenstoßspektrum und das mit ungebeugter Synchrotronstrahlung aufgenommene Spektrum	47
4.1.8 Vergleich zu Festkörpermessungen	49
4.2 Thulium	54
4.2.1 Vorbemerkungen	54
4.2.2 Vorstellung und Diskussion bereits vorhandener Messungen	54
4.2.3 Resonante Photoemission im Bereich der 5p-Resonanzen	56
4.2.4 Die Ionen-Ausbeute-Spektren des atomaren Thulium	64
4.2.5 Das Elektronenstoßspektrum und das mit ungebeugter Synchrotronstrahlung aufgenommene Spektrum	66
4.2.6 Vergleich zu Festkörpermessungen	68

5 Die Fluoreszenz-Messungen	70
5.1 Vorbemerkungen	70
5.2 Spezifikation und Optimierung des Detektors	70
5.3 Theorie des Prozesses	74
5.4 Aufbau, Messungen und Vorstellung der Ergebnisse	76
5.5 Vergleich zu bereits vorhandenen Daten	78

Einleitung

Der Prozess des Herauslösen eines Elektrons aus Atomen wurde zuerst 1887 von H. Hertz entdeckt, und seit Anfang unseres Jahrhunderts als "Photoionisation" bezeichnet. Das umfangreiche Feld der Photoionisation ist nur ein Teil des generellen Gebiets der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomen, Molekülen und Festkörpern.

Einhergehend mit dem Gewinn vielfältiger Daten sind verschiedene Theorien entwickelt worden, die den Wechselwirkungsprozess beschreiben [Star 82].

Es hat sich gezeigt, daß die Wechselwirkung nicht einfach zwischen auslaufendem Elektron und einfallendem Photon stattfindet, sondern auch Korrelationseffekte mit den zurückbleibenden gebundenen Elektronen auftreten.

Seit ungefähr 20 Jahren steht mit der Synchrotronstrahlung eine intensive Lichtquelle für den VUV Bereich (5 eV-1000 eV) zur Verfügung, welcher für Untersuchungen auf diesem Gebiet eine entscheidende Rolle zufällt [Kunz 78, Rowe 78]. In diesem Energiebereich können mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie [Sieg 82] die Zerfälle atomarer Rumpfelektronenanregungen untersucht werden.

Die 5p Anregungen der atomaren Lanthanide und ihrer Nachbarelemente liegen im Photonenenergiebereich von 15 eV bis 40 eV.

In den bereits vorhandenen Absorptionsspektren dieser Elemente [Tracy 77] zeigen sich "Riesenresonanzen", ähnlich denen der 4d-Anregungsspektren der gleichen Elemente.

Dies war Motivation, den Zerfall der 5p-Anregungen an Europium und Thulium zu untersuchen. Bisher waren nur von den Elementen Barium [Kobr 83] und Ytterbium [Sven 86] Photoelektronenspektren bekannt.

Eine Vereinfachung der komplizierten Strukturen in den Spektren der Lanthaniden ist beim Europium und Thulium auf Grund einer halbgefüllten 4f-Schale (Europium $Xc\ 4f^7 6s^2$) beziehungsweise einer 4f¹³-Konfiguration (Thulium) zu erwarten.

Neben der Emission von Elektronen kann ein Zerfall von Rumpfelektronenanregungen auch über die Emission eines Fluoreszenzphotons erfolgen. Die wenigen Untersuchungen des Fluoreszenzzerfalls im Bereich der Lanthanide beschränken sich auf Messungen an Festkörpern [Nord 88, Zim 67].

Für die Durchführung von Fluoreszenz-Messungen an atomaren Lanthaniden innerhalb unserer Arbeitsgruppe müssen einige Vorarbeiten geleistet werden.

So bestand ein weiterer Teil meiner Arbeit darin, einen von Dipl.-Phys. M. Pähler konzipierten Fluoreszenzdetektor mit Hilfe der Helium-Fluoreszenz [Wood 80] zu erproben.

Die vorliegende Ausarbeitung gliedert sich in fünf Teile:

Kapitel 1 gibt eine breite Übersicht zu den physikalischen Grundlagen dieser Arbeit. Das zweite Kapitel macht mit dem Aufbau des Experiments und der prinzipiellen Funktionsweise vertraut.

Kapitel 3 geht auf die Durchführung der Messungen und deren Auswertung ein.

In Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse der Lanthaniden-Messungen vorgestellt, diskutiert und soweit es möglich war mit anderen Messungen verglichen.

Die Fluoreszenzmessungen werden in einem gesonderten Kapitel 5 vorgestellt.

1 Die physikalischen Grundlagen

1.1 Das N-Elektronenatom

Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)$ beschreibe ein Atom mit N Elektronen. Sie ist abhängig von den Orts- und Spinkoordinaten \vec{r}_i und \vec{s}_i . Diese Wellenfunktion ist Lösung der Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

mit dem Energieeigenwert E. Der Hamiltonoperator des N-Elektronenatoms ist näherungsweise durch die Formel [May 80]

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i \quad (2)$$

gegeben. \vec{l}_i ist der Bahndrehimpuls des i-ten Elektrons und m_e ist die Elektronenmasse. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, während der zweite und dritte Term die Beiträge der Coulombwechselwirkung der Elektronen mit dem Kern bzw. der Elektronen untereinander wiedergibt. Der vierte Term entspricht der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

In der Zentralfeldnäherung [Star 82], die nur die radialsymmetrischen Anteile der Terme 1-3 berücksichtigt, läßt sich die Gesamtwellenfunktion nunmehr in ein Produkt von N Einteilchenwellenfunktionen

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i) \quad (3)$$

separieren.

Die Einteilchen-Wellenfunktionen sind wiederum in einen Radialteil P , in eine winkelabhängige Kugelflächenfunktion Y und in einen spinabhängigen Teil χ separierbar.

$$\Phi_{n,l,m_l,m_s} = \frac{1}{r} P_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) \chi_{l,m_s}(s) \quad (4)$$

Die Einteilchenzustände sind durch die Quantenzahlen n, l, m_l, m_s charakterisiert. Die bisher noch unberücksichtigt gelassene Forderung des Pauli-Prinzips nach Antisymmetrie der Wellenfunktion wird durch den Ansatz von Ψ als Slaterdeterminante [May 80] der Eielektronen-Funktionen Φ , erfüllt. Die Annahme eines kugelsymmetrischen Potentials für alle Elektronen in der Zentralfeldnäherung reduziert das komplexe Problem der Lösung der gesamten Schrödingergleichung auf die Lösung einer Radialgleichung, in der das Potential noch nicht bekannt ist. Das Lösungsverfahren, das hier nicht skizziert werden soll, stammt von Hartree und wird als Methode selbstkonsistenter Felder bezeichnet. Das Verfahren ist die Grundlage der

HX-Methode (Hartree plus statistical exchange) [Cow 67/81], die von Prescher und Kerkhoff [Pre 88] mit dem RCG-Programm [Cow 68] zur Energielagenbestimmung der Europium-Resonanzen benutzt wurde.

Die bisher vernachlässigten Anteile der nicht-zentralen elektrostatischen Restwechselwirkung des Terms 3 in Gleichung 2 und der Spin-Bahn-Wechselwirkung werden in Störungstheorie 1. Ordnung berücksichtigt.

In Abhängigkeit davon welche der beiden Wechselwirkungen überwiegt, unterscheidet man verschiedene Kopplungstypen der beteiligten Drehimpulse.

1.2 Die Kopplungstypen

Die Bahndrehimpulse \vec{l}_i und die Spins \vec{s}_i sind auf Grund der Wechselwirkung der Elektronen untereinander keine Erhaltungsgrößen mehr.

Kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung gegenüber der Coulomb-Restwechselwirkung vernachlässigt werden, spricht man von der *LS-Kopplung*. In der LS-Kopplung (Russell-Saunders-Kopplung) koppeln zunächst die Bahndrehimpulse \vec{l}_i und die Spins \vec{s}_i jeweils zu

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$$

und hernach zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Als Notation für die Zustände in LS-Kopplung gilt üblicherweise $2S+1L_J$, in der $(2S+1)$ die Multiplizität ist.

Der andere Extremfall, in welchem die Coulomb-Restwechselwirkung gegen die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigbar ist, heißt *jj Kopplung*. In dieser Kopplungsart koppeln zuerst Bahndrehimpuls und Spin eines jeden Elektrons zu den Eielektronendrehimpulsen $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$, diese wiederum zum Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i$$

Als intermediär bezeichnet man einen Kopplungstyp bei dem beide Wechselwirkungen annähernd gleich stark sind. Die Reinheit eines bestimmten Kopplungstyps läßt sich zum Beispiel am Grad der Einhaltung der Auswahlregeln für die elektrische Dipolstrahlung ablesen. Allgemein gilt $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta l = \pm 1$ für das übergehende Elektron. Die Auswahlregeln in der LS-Kopplung führen auf $\Delta L = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0$, wobei jedoch Übergänge von $L = 0 \rightarrow L' = 0$ verboten sind. In der jj Kopplung gilt $\Delta j = 0, \pm 1$ $\Delta s = 0$, ebenfalls mit dem Verbot des Übergangs von $j = 0 \rightarrow j' = 0$.

Als eine der intermediären Kopplungstypen sei die in dieser Arbeit erwähnte *jK-Kopplung* vorgestellt [Cow 65/81]. Sie wird häufig bei angeregten Atomen verwendet.

Physikalische Grundlagen

Die Wechselwirkung zwischen ionischer Konfiguration, mit den Quantenzahlen $(l_1 s_1)$, und dem angeregten Elektron, mit den Quantenzahlen $(l_2 s_2)$, wird als schwach angenommen. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung $(l_1 s_1)$ der ionischen Konfiguration dominiert, während gleichzeitig die Spin-Bahn-Kopplung des angeregten Elektrons für große Werte von l_2 schwach wird. Dies bedingt, daß die elektrostatische Wechselwirkung, die zuvor zu $\vec{j}_1 = \vec{l}_1 + \vec{s}_1$ gekoppelten Drehimpulse \vec{l}_1 und \vec{s}_1 der ionischen Konfiguration mit dem Bahndrehimpuls \vec{l}_2 des angeregten Elektrons zu einem Vektor $\vec{K} = \vec{j}_1 + \vec{l}_2$ der Gesamtkonfiguration koppelt.

Der jK-Kopplungsmodus läßt sich demnach schreiben als:

$$((l_1 s_1) j_1, l_2) K, s_2] J.$$

1.3 Photoionisationsprozesse

Bei der Photoionisation eines Atoms kann eine Vielzahl verschiedenartiger Photo- und Augerelektronen emittiert werden.

Nachdem die Anregung eines Elektrons aus einer inneren Schale in einen diskreten oder Kontinuumszustand erfolgt ist, wird das entstandene Loch durch ein Elektron wieder aufgefüllt. Die "frei werdende" Energie wird entweder durch Emission eines Photons abgegeben (Fluoreszenzzerfall) oder auf ein Elektron übertragen, welches dann emittiert wird (Auger-Prozess).

Die Autoionisation ist ein Spezialfall des Auger-Prozesses, bei dem der Endzustand dem einer direkten Ionisation gleicht. Autoionisation und direkte Ionisation sind experimentell nicht unterscheidbar und die quantenmechanische Interferenz der beiden Prozesse führt zu "Beutler-Fano-Profilen" (siehe Abschnitt 1.4) im Absorptions- und Ausbeutespektrum.

Der Begriff "Auger-Prozess" wird für den Zerfall einer Kontinuumsanregung ($5p \rightarrow \epsilon l$) in den zweifach ionischen Endzustand gebraucht. Als Photoelektron wird das aus der Kontinuumsanregung stammende Elektron bezeichnet, während das aus dem Zerfall stammende als Auger-Elektron bezeichnet wird.

Die Photoelektronen können verschiedene Energiezustände einnehmen. Unter der Annahme, daß die Entstehung eines Elektron-Loch-Paares die übrigen Hüllenelektronen nicht beeinflusst, gilt Koopmann's Theorem [Koop 34].

Dies besagt, daß die Ionisationsenergie dem negativen Energieeigenwert $-E_B$ des Einteilchenzustands gleicht, den das herausgeschlagene Elektron verläßt.

Photoelektronen sind demnach durch feste Ionisationsenergien gekennzeichnet, während Augerelektronen konstante kinetische Energie besitzen, da sie nur durch die Energieeigenwerte der beteiligten Lochzustände bestimmt sind. Man kennzeichnet einen Augerprozess durch die Schreibweise K.L.M... für die Hauptquantenzahlen 1, 2, 3, ... und 1, (2, 3), (4, 5), ... für die beteiligten Drehimpulszustände $s, (p_{\frac{1}{2}}, \frac{3}{2}), (d_{\frac{3}{2}}, \frac{5}{2}), \dots$

Bei Mehrelektronenatomen stehen die Hüllenelektronen in Wechselwirkung miteinander.

Ein Zeichen für Korrelationseffekte ist das Auftreten von Satellitenlinien in den Photoelektronenspektren. Es sind Zustände der Photoelektronen, denen im Vergleich zur einfachen Ionisation kinetische Energie fehlt, die für die diskrete Anregung eines weiteren Elektrons benötigt wurde. Möglich sind auch Zustände mit kinetischen Energien oberhalb der "Hauptlinie". Ist der Endzustand der zusätzlichen Anregung nicht diskret, kommt es zu einer Doppelionisation. Der als kinetische Energie zur Verfügung stehende Energiebetrag verteilt sich dann auf die zwei Photoelektronen.

Um den Mechanismus der Satellitenerzeugung zu erklären kann man sich verschiedene "Bilder" bedienen.

Im "dynamischen Bild" der "shake"-Theorie [Åberg 76] ist die Satellitenerzeugung ein Prozess, dem der Emission eines Elektrons, infolge der Energiezufuhr durch das absorbierte Photon, eine Relaxation folgt. Es handelt sich um eine Umordnung der Elektronenladung im Atom um das entstandene Loch abzuschirmen. Dabei kommt es zur Übertragung eines Teils der Energie auf ein zweites Elektron. Infolge der unvollständigen Relaxation des Ions hat das zuerst emittierte Elektron eine verminderte kinetische Energie zur Hauptlinie. Dieser Zustand wird als "shake-up"-Satellit bezeichnet, sofern das zweite Elektron in einem diskreten Zustand endet. Die Umordnung während der Ionisation kann über Monopolanregungen stattfinden, oder über eine diskrete Dipolanregung, die von einer Monopolanregung ins Kontinuum begleitet wird (konjugierter "shake-up") [Wend 81].

Liegt der Zustand des zweiten Elektrons im Kontinuum so werden die Zustände als "shake-off"-Satelliten bezeichnet.

Das schematische Photoelektronenspektrum in Abbildung 1 [Rich 88] soll die zuvor gemachten Aussagen verdeutlichen.

Die erhöhte shake-off-Intensität an den Grenzwerten der kinetischen Energie resultiert aus Abschirmeffekten bei der Doppelionisation. Das langsamere der beiden Elektronen schirmt das schnellere von dem zurückbleibenden Doppelloch ab, was wiederum zu Energieverlusten des langsameren und zu Energiegewinn beim schnelleren führt [Cart 77].

Die "shake-down"-Satelliten zeichnen sich durch ihre Lage bei kinetischen Energien oberhalb der Hauptlinie aus. Wendin [Wend 81] erklärt das Auftreten dieser Zustände am Beispiel eines erzeugten $5p^{-1}$ -Lochs beim Barium.

Durch die Coulomb-Wechselwirkung des $5p^{-1}$ -Lochs mit unbesetzten $5d$ Zuständen rutschen diese energetisch unter die besetzten $6s$ -Zustände. Der Übergang der $6s$ -Elektronen in die unbesetzten $5d$ -Zustände wird "Interschalen-Ladungstransfer" von Wendin genannt. Die Umordnung wird in Form von "shake-down"-Satelliten im Photoelektronenspektrum deutlich.

Ein "statisches Bild" um den Mechanismus der Satellitenerzeugung zu interpretieren.

Physikalische Grundlagen

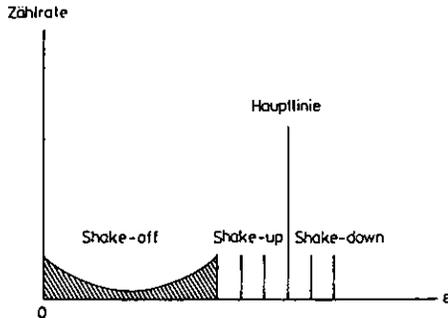


Abbildung 1: Schematisches Photoelektronenspektrum

liefert die Konfigurationswechselwirkung.

Bei der Konfigurationswechselwirkung im Grundzustand (ISCI) wird der Grundzustand als Linearkombination aus einer Hauptkonfiguration und einer Anzahl angeregter Konfigurationen gleicher Parität dargestellt [Mans 76, Shir 78].

$$\Psi_i = \sum_{\gamma} a_{\gamma} \psi_{\gamma} \quad (5)$$

γ wird als Abkürzung für die Gesamtheit der Quantenzahlen benutzt. Ziel ist es, die a_{γ} durch Diagonalisierung der Matrix des Hamiltonoperators zu bestimmen. Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation vom Anfangszustand eines Atoms Ψ_i in den Endzustand Ψ_f des resultierenden Ions plus auslaufendem Elektron ist gegeben durch:

$$\sigma_p(h\nu) = \frac{8\pi^2 h\nu}{3\alpha m_e c^2} |\langle \Psi_i | \sum_{n=1}^N r_n | \Psi_f \rangle|^2 \quad (6)$$

Eine Photoelektronenlinie erscheint nur im Spektrum wenn das Dipolmatrixelement nicht verschwindet. Separiert man die, als konstant angenommenen, Koeffizienten a_{γ} , so spiegeln die Quadrate der Mischungskoeffizienten a_{γ} , die Satellitenintensität wieder, sofern man das Matrixelement als Photonenenergie-unabhängig annimmt.

$$\langle \Psi_i | \sum_{n=1}^N r_n | \Psi_f \rangle = \langle \sum_{\gamma} a_{\gamma} \psi_{\gamma} | \sum_{n=1}^N r_n | \sum_{\beta} a_{\beta} \psi_{\beta} \rangle = \sum_{\gamma} a_{\gamma} \langle \psi_{\gamma} | \sum_{n=1}^N r_n | \Psi_f \rangle$$

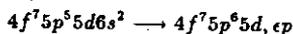
Diese Näherung ist nur gerechtfertigt, wenn der Bereich $\Delta h\nu$ der Resonanz klein gegenüber der kinetischen Energie ϵ des auslaufenden Elektrons ist.

Neben der ISCI partizipiert auch der Mechanismus der Konfigurationswechselwirkung im Endzustand (FISCI, CSCI) an der Satellitenerzeugung. Die Wellenfunktion des Endzustands Ψ_f wird analog zur Gleichung 5 aus (N-1)-Wellenfunktionen diskreter Zustände und einer Kontinuumswellenfunktion konstruiert [Mans 76]. Ein Indiz für die Existenz dieses Mechanismus ist das Auftreten von Satelliten mit kinetischen Energien oberhalb der Hauptlinie ("shake-down").

Als letzter Prozess der Erzeugung von Satelliten bleibt der "spectator"-Prozess zu erwähnen.

Am Beispiel eines Satelliten im Europium-Photoelektronenspektrum soll dies erläutert werden.

Einer resonanten Anregung $5p \rightarrow 5d$ folgt der Zerfall



bei dem das angeregte 5d-Elektron "Zuschauer" ist. Der Erzeugung eines $6s^{-2}5d$ -Satelliten geht demnach eine Anregung in bestimmte Resonanzen - nämlich nur $5p \rightarrow 5d$ -Resonanzen - voraus. Diese Resonanzen wären damit am Auftreten dieser Satelliten erkennbar. Leider ist dies nur selten der Fall, da die zuvor genannten Effekte eine eindeutige Zuordnung erschweren.

1.4 Autoionisation

Für Zustände die oberhalb der ersten Ionisationsschwelle liegen ist neben dem strahlenden Zerfall zurück in den Ausgangszustand auch eine Autoionisation möglich. Anhand von Fanos Behandlung [Fano 61, Fano 65] der Wechselwirkung zwischen einem diskreten autoionisierenden Zustand mit einem Kontinuum im gleichen Anregungsenergiebereich sollen die wesentlichen Zusammenhänge geschildert werden.

Sei ψ_i der Grundzustand des Atoms, ψ der ungestörte diskrete Zustand mit der Energie E_ψ und ϕ_E der Kontinuumszustand mit der gleichen Energie, dann wird die Wechselwirkung zwischen ψ und ϕ_E durch das Augermatrixelement

$$V_E = \langle \phi_E | H | \psi \rangle \quad (7)$$

beschrieben. Die Stärke des Autoionisationsübergangs ist dann durch $|V_E|^2$ gegeben. Der neue diskrete (gestörte) Zustand hat die Form

$$\Psi = \psi + \mathcal{P} \int \frac{V_E \cdot \phi_E}{(E - E')} dE'$$

\mathcal{P} steht für den Hauptwert des Integrals.

Die Resonanzenergie E_R ist gegenüber der ursprünglichen Energie E_ψ des diskreten

Physikalische Grundlagen

Zustands verschoben um $E_R = E_\psi + F(E)$, mit

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

Das Ergebnis für den Wirkungsquerschnitt der Anregung in einen aus diskreten Resonanzzustand und Kontinuum gemischten Endzustand ist ein "Beutler-Fano-Profil":

$$\sigma(E) = \sigma_a \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + \sigma_b \quad (8)$$

mit

$$\epsilon = \frac{E - E_R}{\pi |V_E|^2} = \frac{E - E_R}{\frac{1}{2} \Gamma} \quad q = \frac{\langle \Psi | r | \psi_i \rangle}{\pi V_E^* \langle \phi_E | r | \psi_i \rangle}$$

q wird als Asymmetrieparameter (Fano-Parameter), ϵ als reduzierte Energie und Γ als Halbwertsbreite des Autoionisationszustands eingeführt.

σ_a und σ_b sind die Wirkungsquerschnitte der resonanten bzw. nicht-resonanten, ungestörten Kontinuumsanregung.

Anschaulich betrachtet, beschreibt der Asymmetrieparameter q das Verhältnis von diskreter Anregung mit anschließendem Autoionisationszerfall zur direkten Kontinuumsanregung. Bei endlichen Werten des q -Parameters ergeben sich im allgemeinen asymmetrische Linienprofile. Im Grenzfall $q \rightarrow \infty$ geht das Fano-Profil in eine Lorentzkurve über, während für $q \rightarrow 0$ das Profil dem einer Fensterresonanz entspricht.

Im Fall des Europiums und Thuliums ist die Annahme der Wechselwirkung nur eines diskreten mit einem Kontinuumszustand allerdings eine grobe Vereinfachung, da eine Wechselwirkung mit mehreren Kontinua stattfindet.

Die Ausdehnung des Fano-Formalismus [Shore 68, Comb 82] auf diesen verallgemeinerten Fall, der Wechselwirkung zwischen diskreten Zuständen und mehreren Kontinua, würde die Situation bei den untersuchten Elementen berücksichtigen.

Eine ausführliche Darstellung des erweiterten Ansatzes ist in der Dissertation von M. Richter [Rich 88] nachzulesen.

1.5 Die atomaren Riesenresonanzen

Für Elektronen mit Werten $l \geq 2$ für die Bahndrehimpulsquantenzahl kann der Beitrag des Zentrifugalterms im effektiven Potential so groß werden, daß sich ein Doppelmuldenpotential ausbildet, von dessen Tiefe und der Höhe der trennenden Potentialbarriere es in empfindlicher Weise abhängt. In welchem Bereich die Wellenfunktion lokalisiert ist. Der Übergang der Wellenfunktion von der äußeren in die innere Potentialmulde kann sehr plötzlich erfolgen (Kollaps der Wellenfunktion).

Ursachen für das Kollabieren der Wellenfunktion können bereits minimale Veränderungen des Potentialverlaufs sein. Dies Verhalten ist konfigurationsabhängig, teilweise sogar termabhängig [Conn 78].

Dies Verhalten hat Auswirkungen auf den Absorptionsverlauf. Die Stärke des Übergangs ist durch den radialen Überlapp der Einteilchen-Wellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand gegeben [May 80].

$$R_{ij} = \int_0^{\infty} P_j(r)rP_i(r)dr \quad (9)$$

Ein Beispiel hierfür liefert die 4d-Photoionisation bei Xenon und den im Periodensystem folgenden Lanthaniden. Bei Xenon findet der Übergang der 4d-Elektronen noch in f-symmetrische Kontinuumszustände statt, wie sich in einem verzögerten Einsatz der 4d⁻¹εf-Ionisation zeigt [Sonn 82]. Mit zunehmender Kernladungszahl Z wird die innere Potentialmulde breiter und tiefer [Herm 69], in Folge dessen die 4d⁻¹4f-Wellenfunktion kollabiert. Der radiale Überlapp der Wellenfunktionen wird maximal und die Oszillatorstärke der 4d-Elektronen konzentriert sich in einer diskreten 4d⁻¹4f-Anregung [Conn 87, Rich 88]. Die Grundideen der Vorhersagen für Barium und Lanthan sind durch Experimente von M. Richter bestätigt worden [Rich 88].

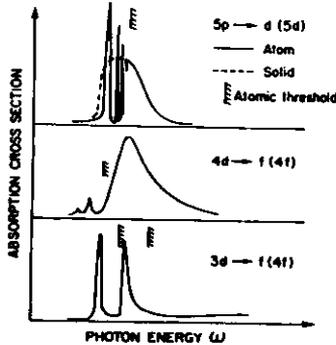


Abbildung 2: Photoabsorption von Lanthan im Bereich der 5p-, 4d- und 3d-Anregungen

Physikalische Grundlagen

Die Analogie zu den $4d$ -Anregungen findet sich bei den $5p$ -Anregungen im großen radialen Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen ($5p$ - und $5d$ -Orbitale).

Abbildung 2 [Wend 82] zeigt eine schematische Übersicht über die Photoabsorption von Lanthan und das unterschiedliche Schwellenverhalten.

Die $3d$ -Anregungen enden in diskreten $3d^{-1}4f$ -Resonanzen unterhalb der aufgespaltenen $3d$ -Ionisationsschwellen. Der radiale Überlapp mit ϵf -Kontinuumszuständen ist sehr gering (siehe Barium [Sonn 84]). Dagegen ist bei den $4d$ -Anregungen die Oszillatorstärke der $4d$ -Elektronen in einer breiten ϵf -Kontinuumsresonanz oberhalb der $4d^{-1}$ -Ionisationsschwelle konzentriert.

Bei den $5p$ -Anregungen ist die Zuordnung wesentlich schwieriger. Die $5p^{-1}$ -Schwelle teilt die Resonanzen in zwei Bereiche. Bei den diskreten Resonanzen unterhalb der $5p^{-1}$ -Ionisationsschwelle handelt es sich um Übergänge in gebundene $5p^{-1}5d$ -Zustände. Auch d -symmetrische Kontinuumszustände besitzen einen großen radialen Überlapp mit der $5p$ -Wellenfunktion. Dies äußert sich in der oberhalb der $5p^{-1}$ -Ionisationsschwelle einsetzenden Kontinuumsresonanz. Diese Situation wird durch das Aufspalten der $5p^{-1}$ -Schwelle noch komplexer.

Die Oszillatorstärke der $5p \rightarrow 5d$ -Anregungen sammelt sich hauptsächlich zwischen den beiden $5p^{-1}$ -Schwellen. Hier kann es sich um eine Kontinuumsresonanz oberhalb der niederenergetischen Schwelle, oder um diskrete Resonanzen, zu der hochenergetischen Ionisationsschwelle gehörend, handeln. Eine eindeutige Zuordnung wurde bisher nicht getroffen.

Wendin hat zuerst die Ausbildung einer atomaren $5p \rightarrow 5d$ -Riesenresonanz beim Barium vorausgesagt [Wend 79].

Inwieweit sich das Modell der Riesenresonanzen auch auf Europium und Thulium übertragen läßt, ist eine Fragestellung meiner Untersuchungen.

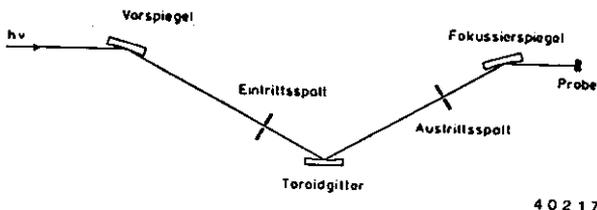


Abbildung 3: Schematischer Strahlengang durch einen Toroidgittermonochromator

2 Die experimentelle Anordnung

2.1 Die Strahlführung

Die in dieser Arbeit verwendeten Meßergebnisse sind an den Elektronenspeicherringen BESSY und DORIS gewonnen worden. In beiden Fällen wurde das Experiment durch Toroidgittermonochromatoren (TGM) mit monochromatisierter VUV-Strahlung im Bereich zwischen 20eV und 40eV (TGM 1, Gitter 2, BESSY) [Gud 82, Brad 84] bzw. 30eV und 40eV (TGM, Gitter 1, HASYLAB) [Schrö 83] versorgt.

Die Abbildung 3 soll den Strahlengang schematisch darstellen. Über eine Vorspiegeloptik [Rich 84] wird die Synchrotronstrahlungsquelle in den Eintrittsspalt abgebildet. Das Toroidgitter liefert die Abbildung des Eintrittsspalts in den Austrittsspalt und selektiert zugleich die Photonenenergie.

Durch Drehen des Gitters in der Vertikalebene wird die Monochromatorenergie durchgestimmt. Höhere spektrale Ordnungen sind dank optimierter Reflexionseigenschaften des ionengeätzten, holographisch korrigierten Gitters unterdrückt. Sie sollten aber vor jeder Meßzeit mit den aufzunehmenden Gitterkurven neu bestimmt werden. Die monochromatisierte Strahlung wird über einen weiteren Spiegel auf die Wechselwirkungszone fokussiert.

Der beschriebene Teil des Strahlführungssystems wird, von der Photoionisationskammer durch eine Druckstufe getrennt, unter Ultrahochvakuum betrieben. Die Photoionisationskammer wird bei einem Druck von $\leq 10^{-5}$ Torr betrieben.

Experimentelle Anordnung

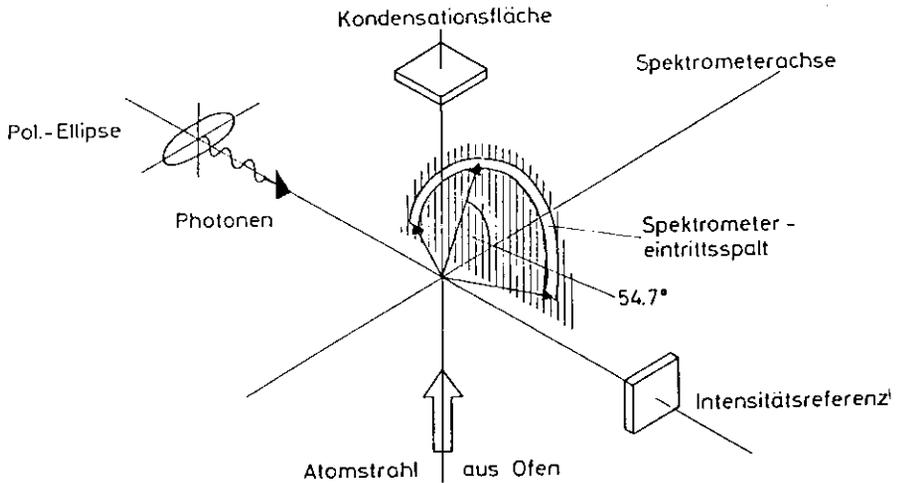


Abbildung 4: Das Photoionisationsexperiment [Schrö 83]

2.2 Das Photoionisationsexperiment

Die in Abbildung 4 gezeigte Grundsituation des Photoionisationsexperiments befindet sich innerhalb einer Probenkammer. Zum Schutz gegen äußere Magnetfelder ist die Kammer mit einer μ -Metall-Abschirmung ausgekleidet.

Im Wechselwirkungsvolumen treffen der, in einem Hochtemperaturofen (siehe Kapitel 2.3) erzeugte, Atomstrahl und die monochromatisierte Strahlung aufeinander. Der Metalldampf kondensiert nach Durchgang durch die Wechselwirkungszone auf der Kondensationsfläche eines N_2 -Kühlfingers.

Von den produzierten Elektronen gelangen nur die unter dem "magischen Winkel" von 54.74° zur Spektrometerachse emittierten in den Analysator, um dort energie-dispersiv selektiert zu werden.

Für die Aufnahme der Intensitätsreferenz wird eine Gold-Diode benutzt, auf die der Synchrotronstrahl nach Passieren des Wechselwirkungsvolumens trifft.

Bei bekannten photonenfluß-normierten Photoelektronenausbeuten [Gud 79] läßt sich mit den Gold-Dioden-Strom-Kurven der Photonenfluß abschätzen.

2.3 Der Hochtemperaturofen

Der Hochtemperaturofen beruht auf dem Elektronenstoßprinzip. In Abbildung 5 ist ein Schnitt durch diesen Ofen zu sehen. Das Herzstück dieser Neuentwicklung [Wetz 87] ist das Kathodensystem aus zwei Tantal-Zylindern, deren innerer Zylinder sich in Höhe des Tiegels auf vier konzentrisch angebrachte Wolfram-Drähte reduziert. Diese Anordnung der Wolfram-Drähte bedingt eine Kompensation der, durch den Heizstrom verursachten, Magnetfelder. Die durch Glühemission an den Wolfram-Drähten erzeugten freien Elektronen werden durch eine negative Hochspannung am Kathodensystem in Richtung des geerdeten Tiegelbehälters beschleunigt und erhitzen ihn durch Elektronenstoß.

Der Tiegelbehälter trennt wiederum den Kathodenraum von der Wechselwirkungszone der Photoionisationskammer, so daß keine Glühelktronen in den Analysator gelangen. Ferner schirmt eine wassergekühlte Kupferkappe den stark erhitzten Teil des Elektronenstoßofens gegen die Wechselwirkungszone ab, um eine thermische Erzeugung von Elektronen zu unterdrücken.

Bei einigen zu verdampfenden Elementen mußte der Tiegel modifiziert werden um längere Standzeiten und eine höhere Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen zu erhalten.

Eine beheizbare Düse mit einem Durchmesser von 5 mm, die den Atomstrahl bis ungefähr 1 cm an das Wechselwirkungsvolumen heranführt, wurde von M. Meyer entwickelt [Mey 88].

Das vom Heizstrom erzeugte Magnetfeld wird auf Grund der gegenläufigen Wicklung der Drähte innerhalb einer Stahlmantelung dieser Heizsysteme kompensiert. Diese Anordnung zeigte bei der Aufnahme der Europium-Spektren guten Erfolg. Erst das Auftreten einiger Defekte in den Heizsystemen erforderte ein kurzfristiges, neues Konzept ohne diese Heizsysteme.

So wurden paßgenaue 15 mm hohe Niob-Plättchen mit einer Bohrung von 1 mm oder 1.5 mm in den Tiegel eingesetzt. Um der Gefahr der Kondensation des Metaldampfs in der Bohrung zu begegnen, wurde das Plättchen bis in Höhe der Wolfram-Drähte in das Kathodensystem eingelassen, um einen Temperaturgradienten zwischen dem unteren Teil des Tiegels und dem Plättchen zu verhindern. Hier wurde durch die Paßgenauigkeit der Plättchen eine optimale Wärmekopplung zum Tiegel vorausge-

Experimentelle Anordnung

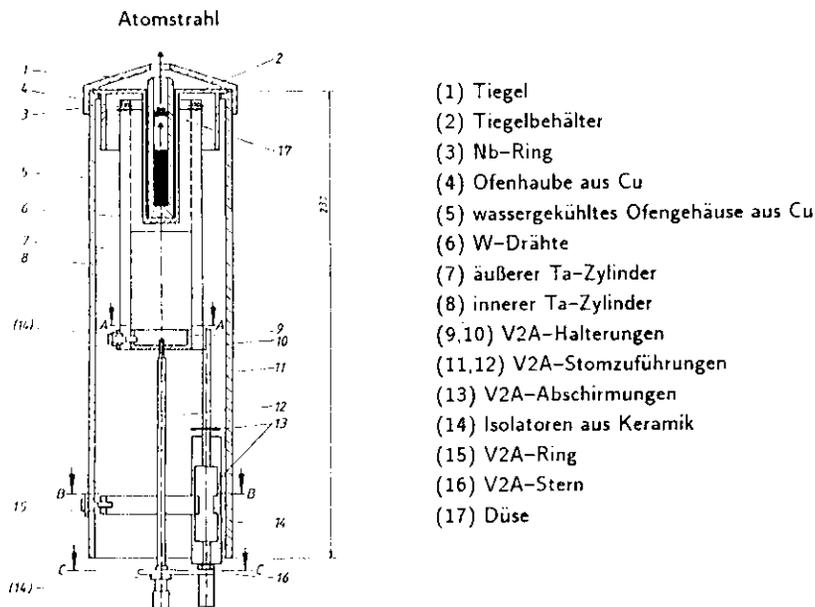


Abbildung 5: Schnitt durch den Hochtemperaturofen

setzt.

Die Standzeiten des Ofens verlängerten sich um einen Faktor 10 gegenüber der ursprünglichen Version.

Wichtig für den erfolgreichen Betrieb des Ofens bei Verdampfungstemperaturen bis etwa 1500 K ist es das Tiegel-, Düsen- und Plättchen-Material richtig zu wählen.

Ich habe Tantal-Tiegel, sowie Düsen und Plättchen aus Niob für die Messungen an Europium und Thulium benutzt. Ein Legieren der Materialien war nicht festzustellen.

Die, insbesondere bei Messungen mit dem Plättcheneinsatz benutzten Ofenleistungen (bis zu 700 W; 780 mA beim Thulium) lagen weit über denen von M. Richter *Rich 88* für die Erzeugung von 10^{-3} Torr Dampfdruck angegebenen. Dies ist auf die Veränderungen zu der dort benutzten Ofenversion zurückzuführen.

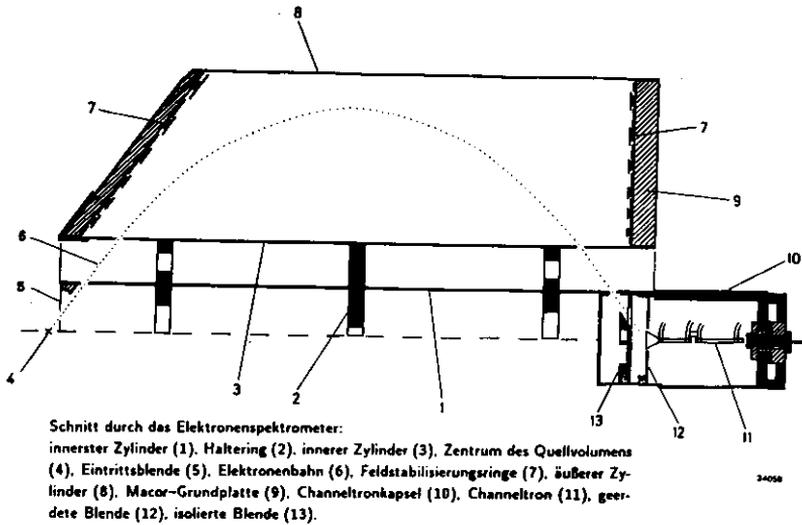


Abbildung 6: Der Zylinderspiegelanalysator

2.4 Der Zylinderspiegelanalysator

Zur Bestimmung der kinetischen Energien der Photo- und Augerelektronen dient ein Spektrometer des Typs CMA (Cylindrical Mirror Analyzer). Der Zylinderspiegelanalysator ist auf die Messungen an Metalldämpfen zugeschnitten. Unter der Berücksichtigung die Mündung des Hochtemperaturofens möglichst dicht an das Quellvolumen heranzuführen, sind die Zylinder nur unvollständig zu 180° ausgebildet [Schrö 83]. Die damit im Quellvolumen erreichbaren hohen Teilchenzahldichten ($> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) kompensieren den Raumwinkelverlust.

Das Spektrometer akzeptiert nur Elektronen, die unter einem Winkel von $54.74^\circ \pm 1.2^\circ$ zur Spektrometerachse emittiert werden. Der "magische Winkel" von 54.74° bewirkt eine Ausschaltung der asymmetrischen Winkelverteilung der Elektronen, sofern man eine elliptisch polarisierte Lichteinstrahlung voraussetzt.

Durch das Anlegen einer variablen Spannung U zwischen den Zylinderschalen ge-

Experimentelle Anordnung

langen nur Elektronen bestimmter kinetischer Energie,

$$\frac{E_A}{eV} = -(1.311 \pm 0.003) \frac{U}{V}$$

durch die Blenden in das mit 2.5 kV-3.0 kV betriebene Channeltron. E_A ist die eingestellte Analysatorenergie, während der Proportionalitätsfaktor als Spektrometerkonstante bezeichnet wird.

Der von M. Richter bestimmte Wert der Spektrometerkonstante wurde von mir mit 1.314 in einer nochmaligen Messung verifiziert.

Einzelheiten des Zylinderspiegelanalysators sind in Abbildung 6 dargestellt, und in aller Ausführlichkeit werden sie in der Dissertation von H. Schröder [Schrö 83] behandelt.

2.5 Die Nachweiselektronik

Das Prinzipschaltbild der verwendeten Nachweiselektronik ist in Abbildung 7 dargestellt.

Die Ansteuerung von Analysator und Monochromator erfolgt über einen PDP-11-Rechner.

Die Digitalspannungsquelle fährt, vom Rechner über ein Interface gesteuert, das für den gewünschten Analysatorbereich notwendige Spannungsintervall durch.

Die im Channeltron erzeugten Signale werden verstärkt und geformt zum CAMAC (Computer Aided Measurement And Control) weitergeleitet. Die Vorwahl-Einstellung des Zählers und die Größe des als Referenz verwendeten Gold-Dioden-Stroms (alternativ die des Speicherringstroms) regeln die Dauer der, bei fester Analysatorenergie durchgeführten Zählung von Impulsen.

Beide Daten, Anzahl der Impulse und eingestellte Analysatorenergie, werden im Rechner abgespeichert bevor die Digitalspannungsquelle den nächsthöheren Spannungswert an den Analysator legt.

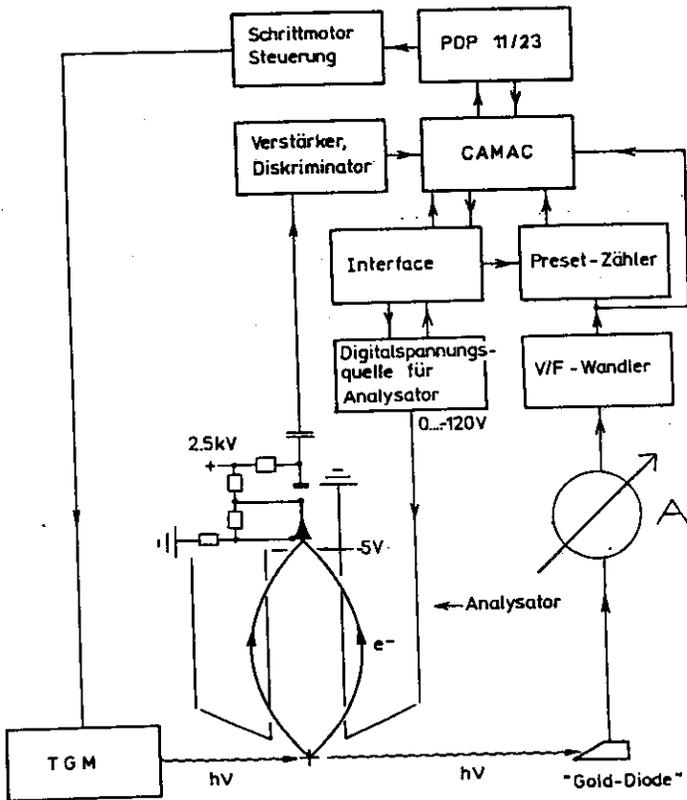


Abbildung 7: Schaltbild zur Nachweiselektronik

3 Analyse der Spektren

3.1 Die Spektrenarten

Die experimentelle Anordnung aus Kapitel 2 ermöglicht das Messen drei verschiedener Arten von Spektren.

Die EDCs (Energy Distribution Curves) werden auch Photoelektronenspektren genannt. Ihre Messungen finden bei fester Photonenenergie $h\nu$ statt. Sie zeigen, unter zur Hilfenahme der Einstein'schen Beziehung

$$\epsilon = h\nu - E_B, \quad (10)$$

die Zerfallskanäle einer diskreten Resonanz der Energie $h\nu$ auf. E_B ist die Bindungsenergie und ϵ gibt die kinetische Energie des auslaufenden Elektrons an.

Die Photoelektronenlinien sind bei Messungen an Metaldämpfen häufig um 0 – 2 eV gegenüber der wahren kinetischen Energie verschoben. Die Ursache liegt im Aufbau eines Kontaktpotentials ϕ durch Bedampfen der Analysatorblenden. Die in den Analysator eintretenden Elektronen werden um den Wert $e\phi$ retardiert.

Bei CIS Spektren (Constant Ionic State Spectra) wird der Wirkungsquerschnitt einer Photoelektronenlinie, mit der entsprechenden Bindungsenergie E_B , bei variierender Photonenenergie $h\nu$ gemessen. Dazu werden Monochromator und Analysator synchron verfahren. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt durch Messen der Fläche unter der entsprechenden Photoelektronenlinie bei jedem Photonenenergiepunkt.

Dies deutet bereits darauf hin, daß ein CIS-Spektrum auch durch Flächenauswertung der Photoelektronenlinie der Bindungsenergie E_B in den entsprechenden EDCs generiert werden kann.

Ebenfalls unter Variieren der Photonenenergie $h\nu$, aber bei fester Analysatoreinstellung, werden die CFS-Spektren (Constant Final State Spectra) aufgenommen. In diesem Fall wird der Wirkungsquerschnitt einer Augerlinie konstanter kinetischer Energie ϵ dargestellt. Auch hier ist eine indirekte Bestimmung des Wirkungsquerschnitts durch Flächenauswertung in den entsprechenden EDCs möglich.

3.2 Einflußgrößen und Korrektur der Spektren

Für die Auswertung der Rohspektren müssen wir die abbildenden Systeme beschreiben um eine Korrektur der Spektren durchführen zu können.

Eine detaillierte Beschreibung der nächsten Abschnitte findet sich in der Dissertation von M. Richter *Rich 88*, wieder. Ich beschränke mich auf die Darstellung der wesentlichen Ergebnisse.

Die Funktion, die die spektrale Transmission des Analysators bei eingestellter Analysatorenergie E_A beschreibt, wird Analysatorfunktion genannt. Sie ist annähernd eine Gauß-Funktion der Form [Rich 88]

$$A(E_A, \epsilon) = G * \exp\left[-\left(\frac{E_A - \epsilon + e\phi}{\frac{C}{2\sqrt{\ln 2}} E_A}\right)^2\right]. \quad (11)$$

G ist der Geometriefaktor, der dem vom Analysator akzeptierten Raumwinkel von 0.008% [Schrö 88] bei punktförmigem Quellvolumen entspricht. $e\phi$ ist die probenabhängige Kontaktenergie, während die Konstante C eine Quellvolumen-abhängige Größe ist.

Die Auflösung des Analysators, bei eingestellter Analysatorenergie, ist gleich der vollen Halbwertsbreite der Analysatorfunktion $\Gamma_A(E_A) = C E_A$. Die integrale Transmission des Analysators $T(E_A)$ ist proportional zu Γ_A und wächst daher linear mit E_A .

Der Monochromator liefert eine spektrale Photonenverteilung bei eingestellter Monochromatorenergie E_M . Die Monochromatorfunktion M beschreibt diese Verteilung, und kann näherungsweise als Gauß-Funktion angenommen werden. Als Normierungsbedingung für die Monochromatorfunktion gilt

$$\int_0^{\infty} M(E_M, h\nu) d h\nu = g(h\nu),$$

wobei $g(h\nu)$ die Anzahl der Photonen ist, die das benutzte Monochromatorgitter bei fester Monochromatorenergie liefert.

Der Photonenfluß, bei fest eingestelltem E_M , ist abhängig vom Speicherringstrom, den eingestellten Spaltgrößen und von der Strichzahl des Gitters.

Um die Abhängigkeit des Photonenflusses von der eingestellten Monochromatorenergie der jeweiligen Gitter zu erfassen werden sogenannte "Gitterkurven" mit einer Golddiode aufgenommen. Die Umrechnung auf einen absoluten Photonenfluß erfolgt dann mit Hilfe der Au-Ausbeutekurven von Henke bzw. Wolf [Hen 84, Wol 88].

Die Kenntnis der, die Apparatur beschreibenden, Funktionen $M(E_M, h\nu)$, $A(E_A, \epsilon)$ und der Gitterkurven machen eine Korrektur der Rohspektren möglich.

Die Auswertung einer EDC bedarf neben einer Untergrundkorrektur auch einer Berücksichtigung der Transmissionseigenschaften des Analysators.

Es wurde bereits die Proportionalität zwischen der integralen Transmission und der Analysatorenergie E_A angesprochen. Um die damit verbundenen linearen Flächenzuwächse der Intensitäten zu korrigieren, wird eine "Dispersionskorrektur" durch Multiplikation der EDC-Amplituden mit ϵ^{-1} vollzogen.

Die, für die Energieeichung der Spektren, wichtige Bestimmung des Kontaktpotentials ϕ , wird durch Messung an bekannten Augerlinien von Edelgasen vor und nach

Analyse der Spektren

den Metalldampf-Messungen vorgenommen.

Bei der Aufnahme der CIS-Spektren muß der variable Photonenfluß $g(h\nu)$ berücksichtigt werden. Die aufgenommenen Gitterkurven dienen der Normierung auf einen konstanten Photonenfluß. Zuvor muß wiederum der Einfluß der Analysatortransmission mit einbezogen werden, indem man an der ϵ -Skala eine Dispersionskorrektur durchführt.

Bei den CFS-Spektren vereinfacht sich die Korrektur, da die kinetische Energie ϵ auf einem konstanten Wert belassen wird. Es wird hier nur eine Normierung der Spektren auf konstanten Photonenfluß mit Hilfe der Gitterkurven vorgenommen.

3.3 Fehlerquellen

Die Abschätzung der Fehlergrößen gestaltet sich schwierig, da sich viele Fehlerquellen überlagern. Ich gehe hier auf die entscheidenden Größen ein.

Die Photonenflußdichte spielte bei den Messungen am Thulium eine entscheidende Rolle. Die Gitterkurve zeigte sehr geringe Werte des Photonenflusses bei $4.0 \cdot 10^9 \frac{\text{Photonen}}{30\text{mA} \cdot \text{DORIS} \cdot 1\text{sec}}$ bei $h\nu = 30\text{eV}$ an. Die Verlässlichkeit dieses, mit Hilfe der Gold-Dioden-Strom-Kurven, aufgenommenen Wertes liegt nach Richter bei 8% [Rich 88]. Die Absolutwerte der Gold-Dioden-Bestimmung haben Fehlergrenzen bis zu 50% [Schrö 83].

Eine Folge des geringen Photonenflusses und der relativ kurzen Standzeiten des Ofens waren die teilweise schwachen Zählraten beim Thulium. Die eingezeichneten Fehlerbalken, die aus der Zählrate, bei angenommener Poisson-Statistik, berechnet wurden, sollen die statistischen Fehler von bis zu 40% im Maximum verdeutlichen.

Eine weitere Fehlerquelle waren die Schwankungen der Teilchenzahldichte N_{Atom} im Wechselwirkungsvolumen, die durch Schwankungen in den Leistungen des nicht-stabilisierten Hochtemperaturofen-Netzgerätes verursacht wurden. Der relative Fehler muß auf Grund der hohen Leistungen des Ofens etwas oberhalb dem von M. Richter angenommenen Wert von 10% angesetzt werden [Rich 88].

Polarisationsmessungen [Beck 88] am Hasylab-TGM zeigten eine Verschiebung der Polarisationsellipse. Die detektierten Elektronen würden somit nicht mehr unter dem "magischen Winkel" von 54.7° in den Analysator eintreten. Die Folge wären das Auftreten von Winkelverteilungseffekten in den Spektren [Schrö 83].

Als letzter Punkt seien hier die Fehler der Auswertung angeführt. Bei der Flächen-

auswertung von Photo- und Augerlinien können große Fehler auftreten. Das Reduzieren des Untergrunds und die Entflechtung von Linien durch Gauß-Kurven-Anpassung liefern ebenso beträchtliche Fehler. Die Gesamtheit der Auswertungsfehler können somit bis zu 18% betragen [Rich 88].

Die Addition aller Fehlerquellen zeigt die Unsicherheit auf, mit denen die Spektren behaftet sind.

Vorstellung und Diskussion der Spektren

4 Vorstellung und Diskussion der Spektren

4.1 Europium

Europium: Der finnische Chemiker Johan Gadolin untersuchte 1794 einen außergewöhnlichen Gesteinsbrocken, der im schwedischen Ytterby gefunden worden war. Das Gestein enthielt fast alle Oxide der, bis dahin unbekannt, 'Selten-Erdmetalle' [Asim 84].

Entgegen ihrem Namen liegen diese Elemente beispielsweise häufiger vor als Blei. Der u. a. in Brasilien vorkommende Monazitsand enthält die meisten der 'Seltene Erden' [Moel 88].

Das Element Europium (Z=63) zählt zu den 'Seltene Erden', die auch Lanthanide genannt werden. Die Name ist in Anlehnung an den Kontinent Europa gegeben worden.

Die Trennung der Elemente gestaltet sich allerdings auf Grund der Ähnlichkeit ihrer Ionen - fast alle sind dreiwertig und von gleichem Radius - schwierig. Man trennt sie, indem man die unterschiedlichen Adsorptionsverhalten in Ionen-Austauschern ausnutzt.

Europium in seiner reinsten Form (99.99%) wird durch HV-Verdampfung von Eu_2O_3 in Tantal-Tiegeln gewonnen. Es schlägt sich an den Tiegelwänden als silber-graues Pulver nieder.

Europium ist eines der reaktivsten Lanthanide, schnell oxidierend an Luft und extrem feuergefährlich. Kommerziell wird Europium u. a. zur Dotierung von Laser-Materialien benutzt.

Allen Lanthaniden wird ein mittlerer Grad an Toxizität zugeschrieben, was vor allem auf ihre Eigenschaft die Blutgerinnung zu hemmen zurückzuführen ist.

Die Lanthanide sollten aus obigen Gründen mit Vorsicht behandelt werden.

4.1.1 Vorbemerkungen

Europium liegt in der Mitte der Lanthanidenreihe. Die 4f-Schale ist mit sieben Elektronen halb gefüllt.

Entsprechend der Hund'schen Regel lautet der Grundzustand $[\text{Xe}]4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$. Der nächsthöhere Zustand $[\text{Xe}]4f^7 5d 6s (^{10}D)$ liegt 1.6 eV über dem Grundzustand.

Den für die Photoemissionsmessungen nötigen Dampfdruck von 10^{-3} Torr erreicht man beim Europium bei 805 K [Hon 62], noch unterhalb des Schmelzpunkts von $T_S = 1099$ K.

Eine thermische Besetzung energetisch höhergelegener Zustände ist nach der Boltzmann-Verteilung bei 805 K auf Grund der großen Energiedifferenz zu vernachlässigen.

Die Photoemissionsmessungen zeigen überwiegende Übereinstimmungen mit den masseselektiven Eu-Ausbeutespektren von W. Fiedler [Fied 88]. Auf der folgenden Seite ist in Abbildung 8 das Energieniveau- und Zerfallsschema der atomaren 5p-Anregungen von Europium dargestellt.

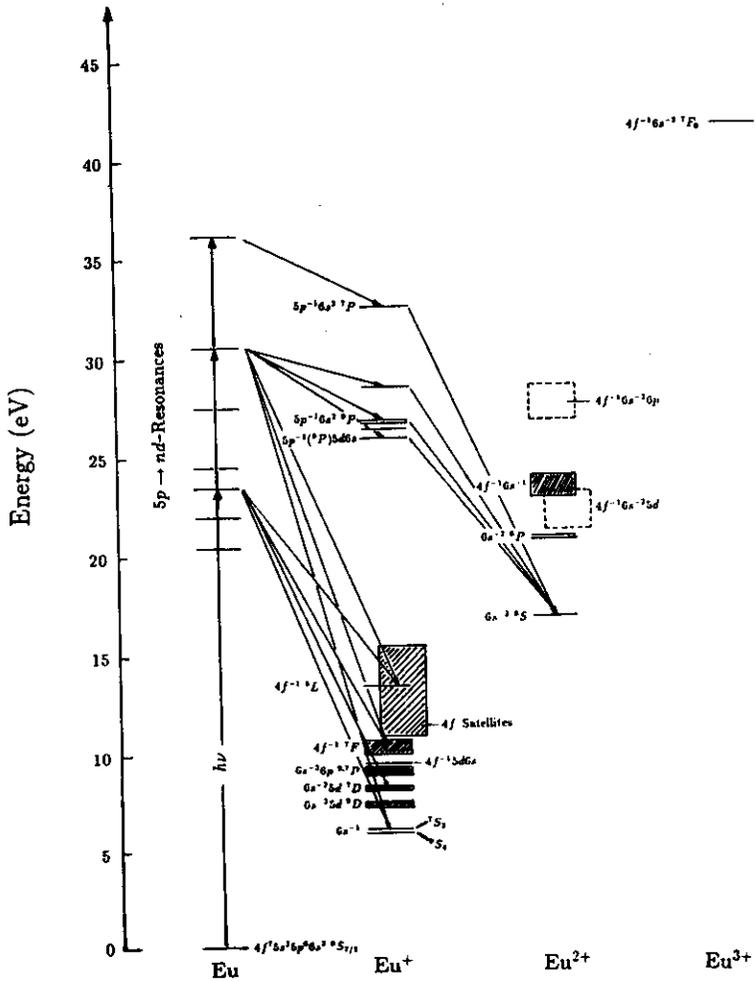


Abbildung 8: Das Energieniveau- und Zerfallsschema von Europium

Vorstellung und Diskussion der Spektren

4.1.2 Vorstellung und Diskussion bereits vorliegender Messungen

Als wichtige Grundlagen dienen mir das Absorptionsspektrum von Tracy [Tracy 77] und das He-I-Photoelektronenspektrum von Lee et.al. [Lee 77].

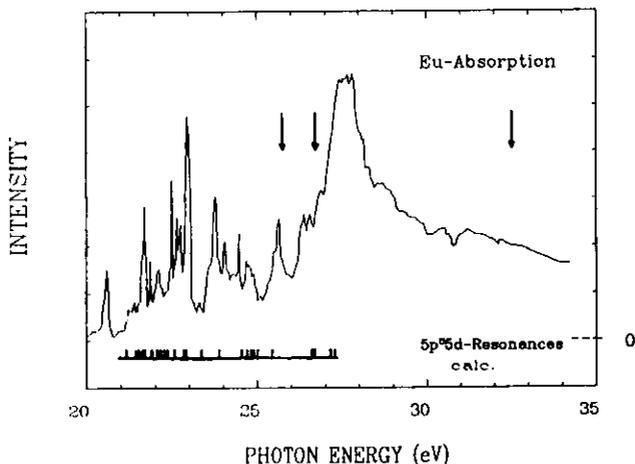


Abbildung 9: Europium-Absorptionsspektrum [Tracy 77] mit Ionisationsschwellen (↓)

Das photographisch detektierte Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 9) von atomarem Europium wurde im Photonenenergiebereich von 19 eV bis 38 eV mit einer Auflösung von $R = E/\delta E = 3300$ aufgenommen.

Es zeigt im niederenergetischen Bereich eine Vielzahl scharfer Resonanzen.

Die 4 eV breite, asymmetrische Resonanz bei 27.8 eV dominiert das Spektrum. Die Resonanzen sind nicht näher von Tracy bezeichnet worden.

In strenger LS-Kopplung sind drei $5p \rightarrow 5d$ -Anregungen möglich. Betrachtet man eine intermediäre Kopplung mit den Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta \pi = \pm 1$, so können 25 Zustände erreicht werden. Dies ist bereits ein Indiz dafür, daß die Vielzahl der Resonanzen nicht allein in strenger LS-Kopplung erklärbar sind.

Prescher und Kerkhoff [Pre 88] führten Rechnungen mit dem HX-Programm durch, die aber nicht alle Strukturen zuordnen konnten. Die Rechnungen geben die 25 Resonanzen wieder, die unter Beachtung der Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta \pi = \pm 1$ aus dem Grundzustand zu erreichen sind.

Den Rechnungen zufolge zeigt sich, daß die niederenergetischen Strukturen in der Hauptsache $5p \rightarrow 5d$ -Anregungen sind. Die ns -Anregungen sind bis zwei Größenordnungen schwächer. Die Intensitätsverhältnisse konnten nicht reproduziert werden. Die berechneten Lagen der $5p \rightarrow 5d$ -Resonanzen sind als Striche im Absorptionsspektrum (Abb. 9) angedeutet.

Für eine detaillierte Auswertung der Resonanzen wären vollständige Zuordnungen wünschenswert.

Für Tracy spielt die Spin-Bahn-Wechselwirkung der $5p^{-1}$ -Subkonfiguration zur Erklärung der Strukturen die entscheidende Rolle. Die von ihm benutzte jK-Kopplung erklärt die Linien im niederenergetischen Bereich mit Serien die auf der $5p^{-1}$ ($^2P_{3/2}$)-Konfiguration basieren. Sie sind durch Kopplung an die $4f$ -Schale vierfach aufgespalten $[\frac{3}{2}, \frac{7}{2}]_{2,3,4,5}$. Die zugehörigen Linien mit den niedrigsten Hauptquantenzahlen sind zwischen 20 eV und 24 eV, ungefähr 1 eV auseinanderliegend, zu erkennen. Zwei weitere Serien $[\frac{1}{2}, \frac{7}{2}]_{3,4}$, basierend auf der $5p^{-1}$ ($^2P_{1/2}$)-Konfiguration, konvergieren gegen die $5p^{-1}$ ($^2P_{1/2}$)-Ionisationsschwelle.

Ein eindeutiger Hinweis darauf, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht ausschließlich die Aufspaltung der Ionisationsschwellen verursacht, liefert die Aufspaltung der $5s^{-1}$ -Schwelle von ungefähr 4 eV. In diesem Fall liefert die Spin-Bahn-Wechselwirkung keinen Beitrag, und die Kopplung an die $4f$ -Schale erzeugt zwei Ionisationsschwellen der Form $4f^7 5s^1 5p^6 6s^2$ ($^9S, ^7S$) [Rich 88].

So ist auch die Aufspaltung der $5p^{-1}$ -Ionisationsschwellen nicht allein auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen. Eine Kopplung an die $4f^7$ -Konfiguration liefert zwei Schwellen der Form $4f^7(^8S_{7/2})5s^2 5p^6 6s^2$ (9P) und (7P).

M. Richter hat die Schwellen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie zugeordnet [Rich 88]. Die $5p^{-1}$ (9P)-Ionisationsschwelle liegt demnach bei 26.7 eV \pm 0.3 eV, während die $5p^{-1}$ (7P)-Ionisationsschwelle bei 32.5 eV \pm 0.3 eV liegt.

Die breite Struktur bei 27.8 eV wird im weiteren Text als Riesenresonanz bezeichnet. Beim Barium wurde die Struktur als resonante Überhöhung einer $5p^5 5d$ (1P_1)-Anregung von Wendin [Wend 79] vorhergesagt. Diese Vorstellung kann nicht unmodifiziert auf Europium übertragen werden, da auf Grund der vorhandenen $4f$ -Elektronen die $5p^5 5d$ -Resonanzen in mehrere Zustände aufspalten, wie im Spektrum deutlich zu erkennen ist.

Erste Photoemissionsmessungen an atomarem Europium wurden von Lee et.al. mit Hilfe der He-I-Resonanzlampe bei $h\nu = 21.2$ eV durchgeführt. Die He-I-Resonanz liegt in der Flanke einer Europium- $5p$ -Resonanz.

Das Spektrum in Abbildung 10 zeigt zwischen 5 eV und 15 eV Bindungsenergie prägnante Linien.

Neben den starken Hauptlinien $6s^{-1}$ und $4f^{-1}$ sind die hohen Satellitenintensitäten auffallend. Die Satelliten wurden von Lee et.al. auf Konfigurationsmischungen im Grundzustand (ISCI) zurückgeführt [Lee 77].

Vorstellung und Diskussion der Spektren

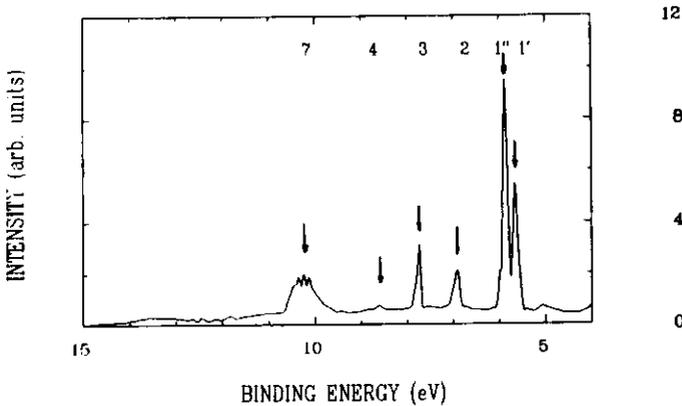


Abbildung 10: He-I-Photoelektronenspektrum [Lee 77]

Die Lagen der $6s^{-1}$ -Linie und deren Satelliten $6s^{-2}5d$ (9,7D) und $6s^{-2}6p$ (9,7P) waren bereits bekannt [Zalu 78], während die $4f^{-1}$ -Linien erstmals von Lee et.al. ausgemessen wurden. Die Zuordnung stützte sich auf Berechnungen von Brewer [Brew 71].

Zu höheren Bindungsenergien zeigen sich weitere Satelliten, die aber nicht aufgelöst werden. Die Photoelektronenlinien sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Linie	Konfiguration	E_B/eV
1'	$[Xe]4f^7 6s^9 S_4$	5.67
1''	$[Xe]4f^7 6s^7 S_3$	5.88
2	$[Xe]4f^7 5d^9 D$	6.96
3	$[Xe]4f^7 5d^7 D$	7.77
4	$[Xe]4f^7 6p^9 P$	8.67
5	$[Xe]4f^7 6p^7 P$	9.04
6	$[Xe]4f^6 5d 6s ?$	9.30
7	$[Xe]4f^6 6s^2 {}^7 F_{0-8}$	10.25 ± 0.35
7*	4f-Satelliten	10.50-15.50
8	$[Xe]4f^6 6s^2 {}^6 L$	13.40

Die Messungen können die wirklichen Intensitätsverhältnisse nicht wiedergeben, da der Effekt der Winkelverteilung der Photoelektronen nicht mit einbezogen wurde.

4.1.3 Resonante Photoemission im Bereich der $5p$ -Anregungen

Um eine Übersicht der hier auftretenden Zerfälle zu erhalten ist in Abbildung 8 das Zerfallschema von Europium dargestellt.

Die Resonanzen sind auf Grund ihrer Vielzahl im Energieniveauschema nur teilweise dargestellt. Für je einen Zustand unterhalb, zwischen und oberhalb der $5p^{-1}$ -Schwellen sind die Zerfälle eingezeichnet.

Die im Bereich der $5p$ -Resonanzen aufgenommenen Photoelektronenspektren spiegeln die Zerfallskanäle wieder. In den nachfolgenden Abbildungen 11 - 14 sind ausgewählte EDCs zu sehen.

Die Zahl der nachgewiesenen Photoelektronen im Maximum der $4f^{-1}$ -Linie bewegte sich dabei im Bereich von 300 bis 3000. In den Spektren wurde der Untergrund abgezogen.

Als erster Vergleich mit unseren Messungen wurde das Photoelektronenspektrum von Lee et.al. herangezogen.

Im Gegensatz zum He-I-Photoelektronenspektrum ist in unseren Spektren eine Trennung der um 0.2 eV getrennt liegenden beiden $6s^{-1}$ -Linien und der um 0.1 eV getrennten $4f^{-1}$ -Hauptlinienkomponenten nicht immer möglich. Die Auflösung ist begrenzt durch die Spektrometernauflösung von $\Delta\epsilon = 0.008\epsilon$ und der Monochromatorauflösung von 0.038 eV bei $h\nu = 25.00$ eV, entsprechend $R = E/\delta E = 530$.

In diesen Fällen wurden daher gemeinsame Wirkungsquerschnitte der $6s^{-1}$ -Linien ($1', 1'' = 1$) und der $4f^{-1}$ -Linie (7) aufgenommen.

Das Verzweigungsverhältnis der $6s^{-1}$ -Linien ließ sich mit Hilfe einer Anpassung mittels Gaußkurven an die experimentell gemessene Kurve ermitteln.

Die Photoelektronenspektren zeigen ein stark resonantes Verhalten. Über den gesamten Photonenenergie-Bereich von 20-40 eV ist die Hauptlinie $4f^{-1}$ deutlich zu erkennen, während die $6s^{-1}$ -Hauptlinie im höherenergetischen Bereich an Intensität verliert. Auffallend ist das wechselnde Verzweigungsverhältnis der $6s^{-1}$ -Linien (3S_4) und (1S_3). Auch bei der $4f^{-1}$ -Linie zeigen sich derartige Wechsel in den Intensitäten der J-Komponenten. Verzweigungsverhältnisse durch Fit-Prozeduren zu bestimmen waren auf Grund der Vielzahl der Linien allerdings nicht möglich.

Mit zunehmender Photonenenergie zeigt sich ein stärkerer Zerfall der Resonanzen in das $4f^{-1}$ -Kontinuum. Dies wird bei den im Folgenden noch diskutierten partiellen Wirkungsquerschnitten deutlich.

Neben den Hauptlinien treten in allen Spektren des niederenergetischen Bereichs bis 27 eV $6s^{-2}5d$ (6,7D)- und $6s^{-2}6p$ (6,7P)-Satelliten auf.

Die Photoelektronenlinie 6 zeigt ein plötzliches Ansteigen der Intensität im Bereich der Resonanzen zwischen $h\nu = 22.4$ eV und 23.0 eV. Eine Ankopplung an weitere Resonanzen im Bereich zwischen $h\nu = 23.8$ eV und 26.1 eV wird ersichtlich,

Vorstellung und Diskussion der Spektren

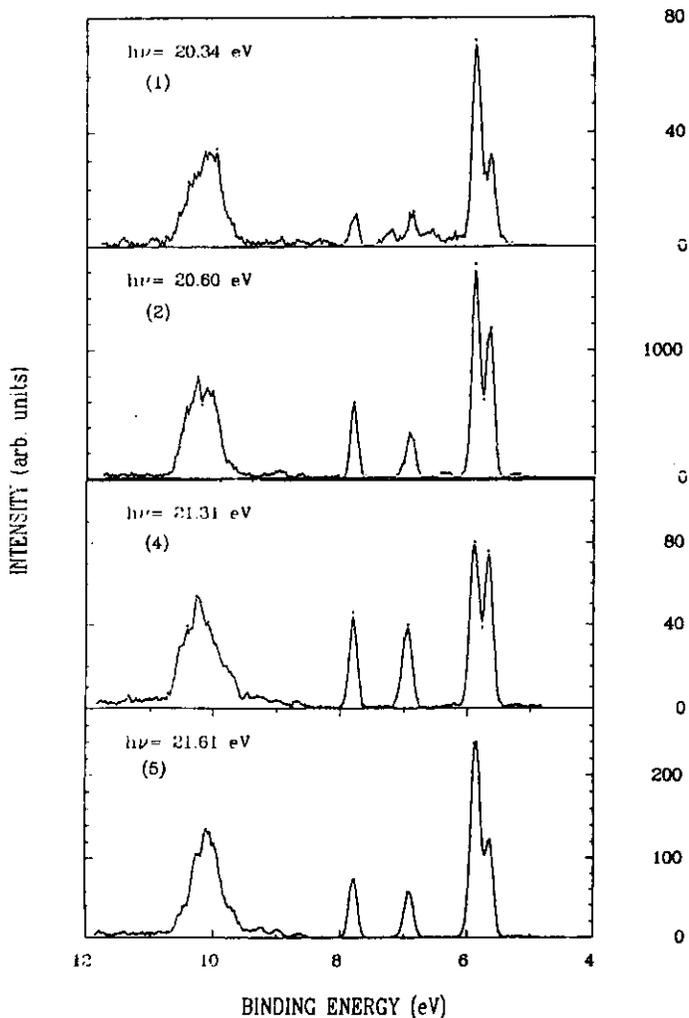


Abbildung 11: Europium-Photoelektronenspektren mit Resonanzzuordnung (Abb. 17)

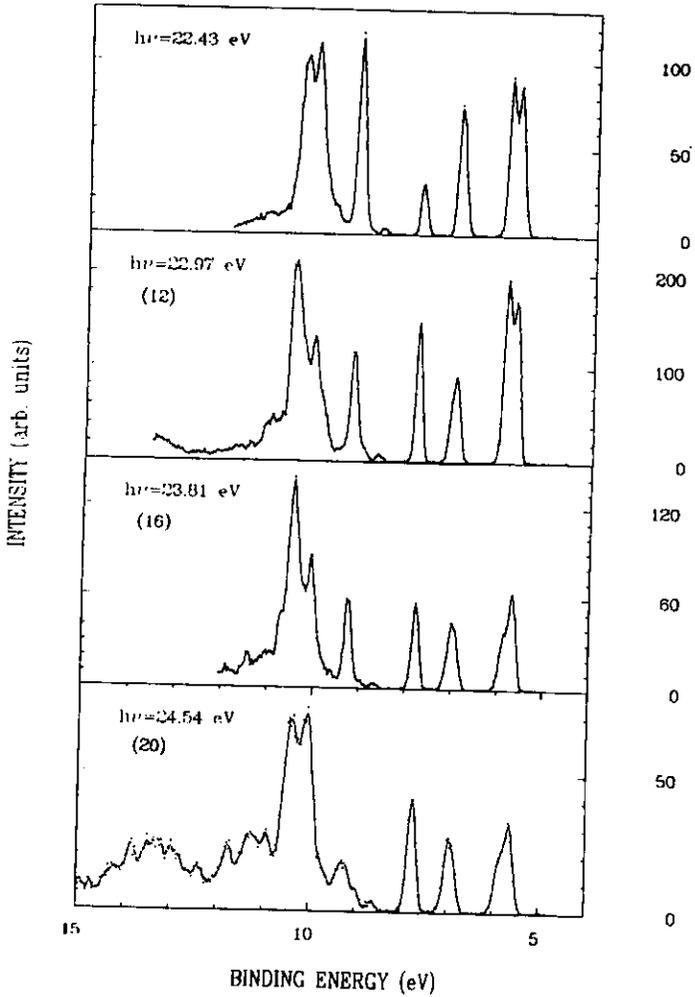


Abbildung 12: Europium-Photoelektronenspektren mit Resonanzzuordnung (Abb. 17)

Vorstellung und Diskussion der Spektren

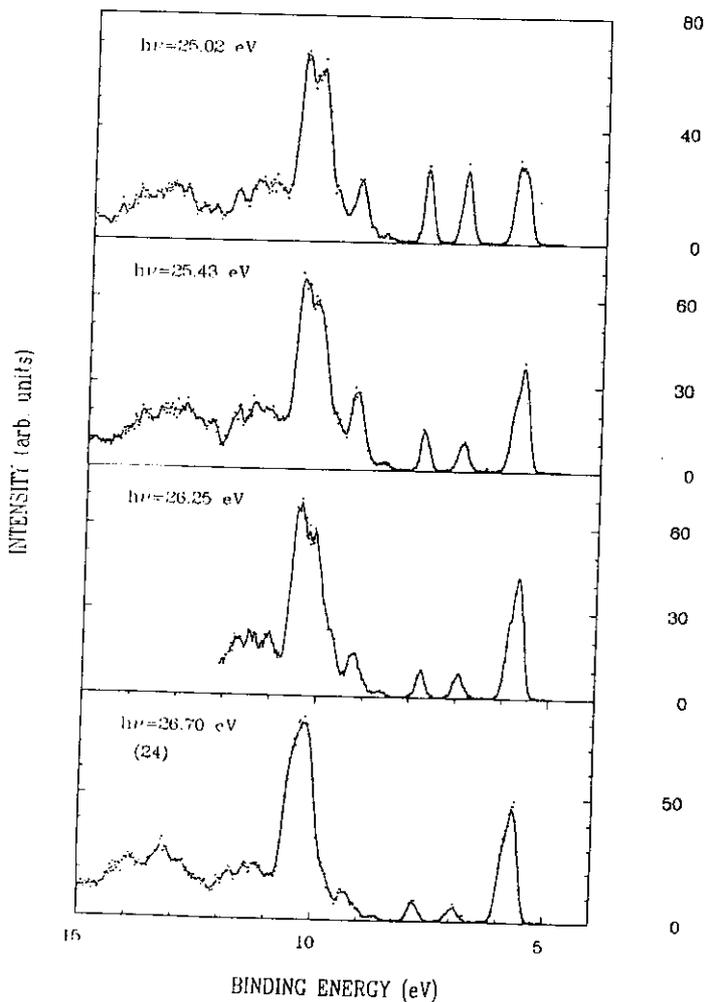


Abbildung 13: Europium-Photoelektronenspektren mit Resonanzzuordnung (Abb. 17)

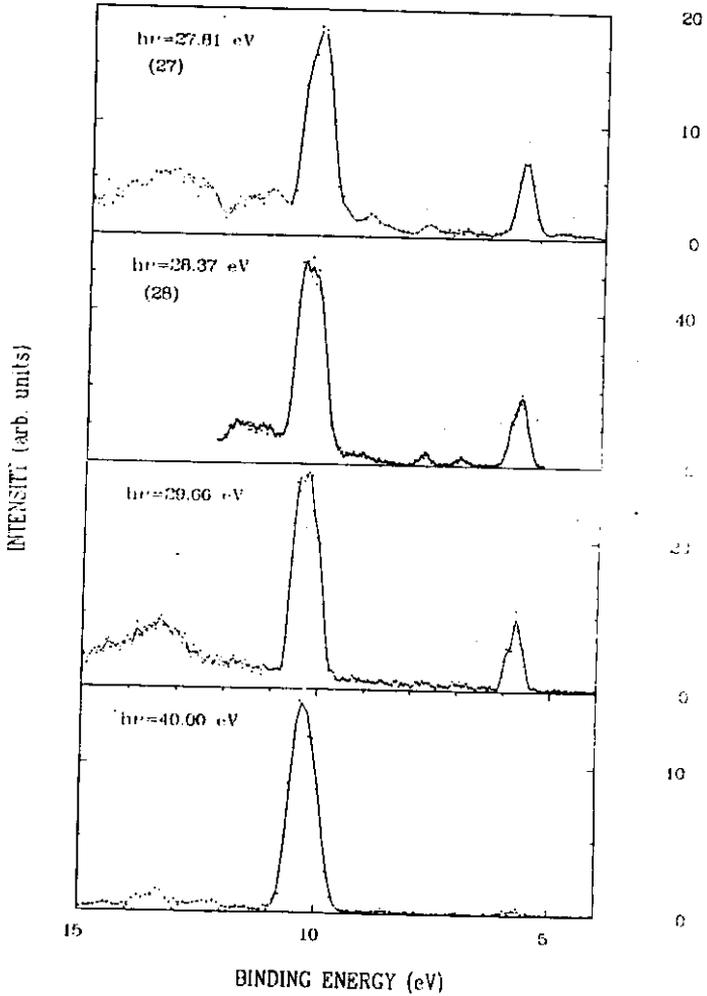


Abbildung 14: Europium-Photoelektronenspektren mit Resonanzzuordnung (Abb. 17)

Vorstellung und Diskussion der Spektren

ist aber weitaus schwächer als in dem zuvor genannten Bereich. Die Zuordnung der Linie stößt auf Schwierigkeiten. Die Spektren von Lee et.al. und Tabellenwerke [Zalu 78] zeigen keine in dem Energiebereich liegenden Photolinien. Eine Erklärung ist, daß es sich um Satelliten der Form $4f^{-1}6s5d$ handeln könnte. Eine andere weniger wahrscheinliche Möglichkeit ist die Verunreinigung durch molekulare Eu-Anteile (Eu-oxid, Eu-hydroxid).

Bei der Photonenenergie $h\nu = 24.54$ eV ist erstmals ein strukturiertes Band nicht-aufgelöster Satellitenlinien mit Bindungsenergien zwischen 10.7 und 15.0 eV zu sehen. Augerlinien sind in dem Photoelektronenspektrum auf Grund der Wahl des Anregungsbereichs unterhalb der $5p^{-1}$ -Ionisationsschwellen noch nicht zu sehen.

Im Folgenden werden zuerst die partiellen Wirkungsquerschnitte der Hauptlinien $6s^{-1}$, $4f^{-1}$ und der Satelliten $6s^{-2}5d$ (9,7D) untersucht.

Anschließend wird der gemeinsame partielle Wirkungsquerschnitt der Photolinie 6 mit dem in der Flanke liegenden Satelliten $6s^{-2}6p$ (7P) diskutiert. Zudem wird der partielle Wirkungsquerschnitt der $5p^{-1}$ -Linie vorgestellt.

Zuletzt wird das CIS-Spektrum der Linien des Satellitenbandes, mit Bindungsenergien zwischen 10.7 eV und 15.0 eV, behandelt.

Die drei letztgenannten partiellen Wirkungsquerschnitte wurden, vollständig oder teilweise, mit Hilfe der Flächenauswertung in den entsprechenden Photoelektronenspektren gewonnen.

Auf die Fehlerquellen dieser Methode ist bereits in Kapitel 3 eingegangen worden.

Da die extrem komplexen Resonanzstrukturen in der Absorption und in den partiellen Wirkungsquerschnitten, bedingt durch die niedrige Auflösung des Monochromators, nicht zu entwirren waren, und zudem eine Zuordnung der Strukturen fehlt, können keine detaillierten Untersuchungen durchgeführt werden. Ich werde die Spektren beschreiben und auf deutlichen Unterschiede eingehen.

Um eine schnellere Identifizierung der Resonanzen zu ermöglichen habe ich die Resonanzen im Spektrum der Summe aller partiellen Wirkungsquerschnitte, weiterhin als Σ bezeichnet (Abbildung 17), durchnummeriert.

Die partiellen Wirkungsquerschnitte (Abbildungen 15 und 16) wurden mit Hilfe des EDC bei $h\nu = 26.70$ eV aufeinander normiert. Der $5p^{-1}$ -Kanal wurde mit Hilfe der Flächenauswertung an den bereits normierten $4f^{-1}$ -Wirkungsquerschnitt angepaßt. Die partiellen Wirkungsquerschnitte der beiden Hauptlinien zeigen ein grundsätzlich ähnliches Verhalten im niederenergetischen Bereich. Beide Hauptlinien koppeln an alle $5p$ -Resonanzen des Absorptionsspektrums. Das Verzweigungsverhältnis der partiellen Wirkungsquerschnitte $4f^{-1}$ zu $6s^{-1}$ zeigt einen nahezu konstanten Verlauf im niederenergetischen Bereich. Schon in den Resonanzen 9 bis 12 erfährt das Verzweigungsverhältnis einen leichten Anstieg, der sich dann im höherenergetischen

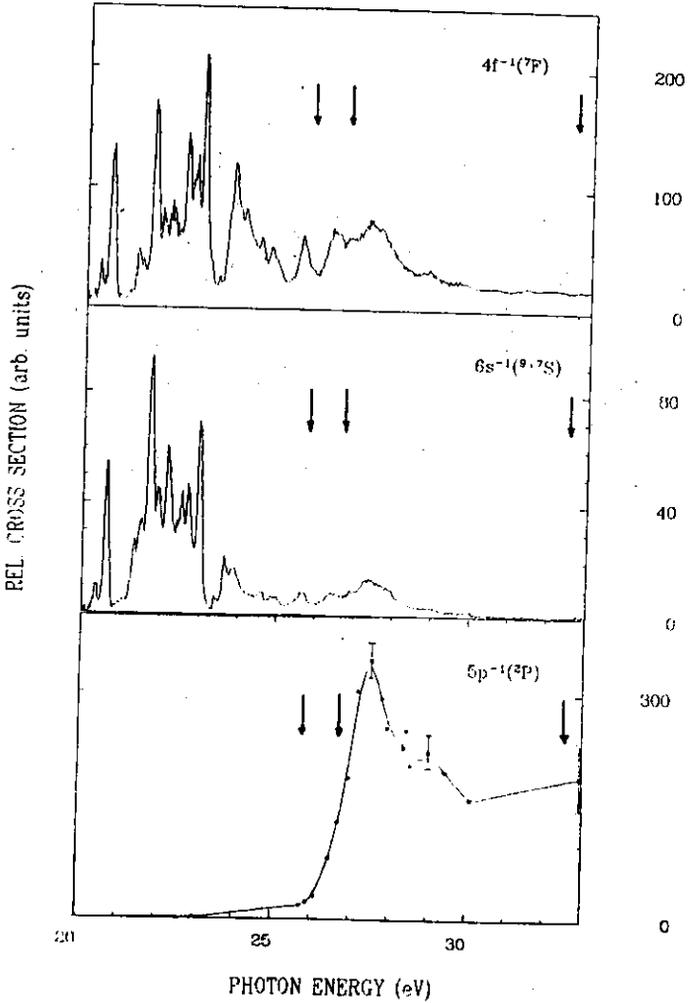


Abbildung 15: Partielle Wirkungsquerschnitte von Europium mit Schwellen (1)

Vorstellung und Diskussion der Spektren

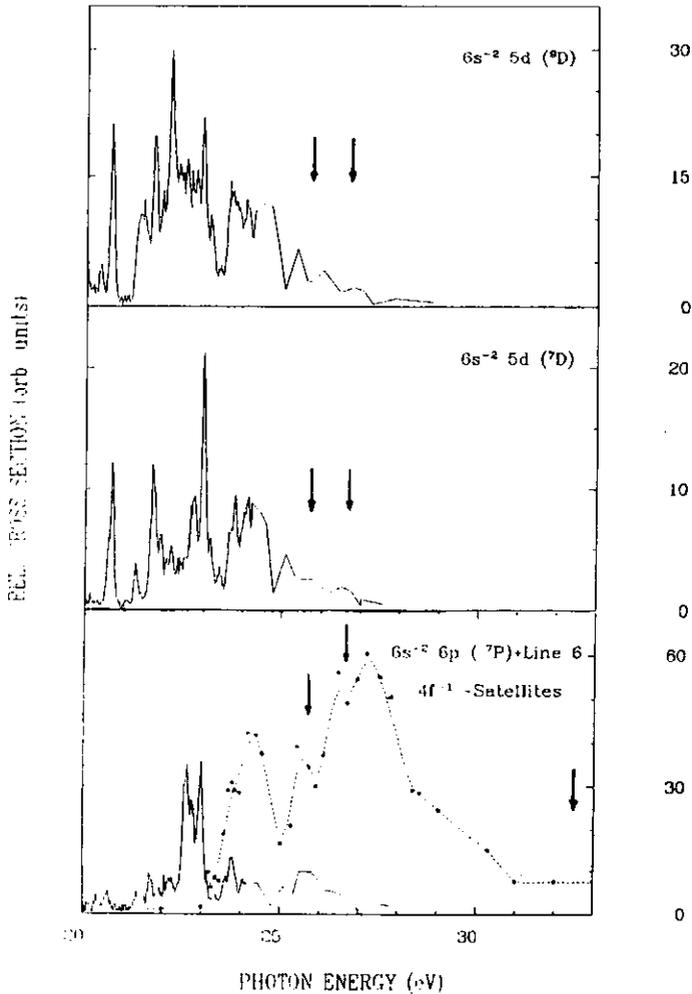


Abbildung 16: Partielle Wirkungsquerschnitte von Europium mit Schwellen (1)

Bereich fortsetzt. Die $6s^{-1}$ -Linie koppelt schwächer an die Resonanzen oberhalb von $h\nu = 23.00$ eV.

Der partielle Wirkungsquerschnitt der $4f^{-1}$ -Linie verliert, bezogen auf die niederenergetischen Resonanzen 1 - 13, in dem hochenergetischen Bereich auch an Intensität. Doch stellt das $4f^{-1}$ -Kontinuum für die höherenergetischen Resonanzen, insbesondere der 'Riesenresonanz', einen nicht zu vernachlässigenden Zerfallskanal dar, der einen Großteil der Oszillatorstärke aufnimmt.

Eine starke Kopplung der niederenergetischen $5p$ -Resonanzen an das $6s^{-1}$ -Kontinuum wurde bereits beim Samarium [Pre 85] entdeckt. Ebenso wurde eine Dominanz des $4f^{-1}$ -Zerfallskanals in der 'Riesenresonanz' des Samariums festgestellt. In dieser Hinsicht sind die Ergebnisse beim Europium und Samarium konsistent. Die Halbwertsbreiten der Riesenresonanzen bewegen sich zwischen 1.85 eV ($6s^{-1}$) und 2.00 eV ($4f^{-1}$), was auf mehrere Zustände innerhalb der Riesenresonanz schließen läßt. Oberhalb der Riesenresonanz zeigt der $4f^{-1}$ -Wirkungsquerschnitt einen nahezu strukturlosen horizontalen Verlauf, während der $6s^{-1}$ -Zerfallskanal gänzlich an Bedeutung verliert.

Ein ähnliches Verhalten wie die Hauptlinie sollten die $6s^{-2}5d$ -Satelliten der $6s^{-1}$ -Hauptlinie zeigen.

Die ungenauen Verläufe im hochenergetischen Bereich lassen sich durch die Bestimmung mit Hilfe der Flächenauswertung in den EDCs erklären. Unterschiede zeigen sich deutlicher im niederenergetischen Bereich. So werden auch markante Veränderungen in den CIS-Spektren der verschiedenen Zustände (9D) und (7D) deutlich. Der partielle Wirkungsquerschnitt der $6s^{-2}5d$ (9D)-Linie zeigt ein der Hauptlinie analoges Verhalten, mit den Ausnahmen der teilweisen Unterdrückung des Zerfalls in der Resonanz 5, und der Überhöhung in den Resonanzen 16 - 21.

Sehr auffällig wird der Unterschied zum CIS-Spektrum der Hauptlinie bei der $6s^{-2}5d$ (7D)-Linie. Die Resonanzen 6 - 11 sind stark unterdrückt, während die Resonanz 12 und die darauffolgenden Strukturen 13 - 21 resonant erhöht sind.

Die schon diskutierte Photolinie 6 mit dem in der Flanke liegenden Satellit $6s^{-2}6p$ (7P) nehmen in bestimmten Bereichen des Anregungsspektrums am Zerfall der Resonanzen teil. Der, in Teilbereichen mit Hilfe der Flächenauswertung gewonnene, gemeinsame partielle Wirkungsquerschnitt gibt die schon in den Photoelektronenspektren angedeuteten Verhältnisse gut wieder. Die resonanten Überhöhungen im CIS-Spektrum in der Region zwischen $h\nu = 22.4$ eV und $h\nu = 23.0$ eV sind in der Hauptsache auf den Intensitätsgewinn der Photolinie 6 zurückzuführen, wie in den EDCs zu erkennen ist.

Nun fehlen noch zwei weitere Zerfallskanäle.

Der $5p^{-1}$ -Zerfallskanal wurde indirekt aus den Augerintensitäten bestimmt.

Ausgehend von der Annahme alle $5p^{-1}$ -Zustände zerfallen über Augeremission in den

Vorstellung und Diskussion der Spektren

zweifach ionischen Endzustand, wurden Flächenauswertungen in den entsprechenden EDCs (siehe Abbildung 21) vorgenommen. Bei der Reduzierung des Untergrunds zeigte sich eine Photonenenergie-Abhängigkeit des Untergrunds, was als Indiz für weitere Augerlinien im Untergrund gewertet werden kann. Um auch diese Intensität im partiellen Wirkungsquerschnitt der $5p^{-1}$ -Linie zu berücksichtigen, wurde der ausgewertete Wirkungsquerschnitt noch mit einem Faktor multipliziert.

Um den Faktor zu bestimmen wurden die Resonanzen 1 + 2 im Ausbeutespektrum sowie in der Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte (ohne $5p^{-1}$) flächenausgewertet und angepaßt, um die verschiedenen Auflösungen der Spektren zu berücksichtigen. Durch die dann folgende Subtraktion der Summe der Wirkungsquerschnitte Σ vom Ausbeutespektrum $\text{Eu}^+ + \text{Eu}^{2+}$ ergibt sich ein Differenzspektrum, das den $5p^{-1}$ -Zerfallskanal wiederspiegelt. Durch Vergleich der Höhen der Differenzkurve und des ausgewerteten $5p^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts in der Riesenresonanz ergibt sich ein Faktor von 1.6. Die Richtigkeit dieses Faktors sollte sich bei der Reproduktion des Ausbeutespektrums über den ganzen Spektralbereich durch die Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte zeigen.

Oberhalb von $h\nu = 23.0$ eV mündet ein Großteil der Oszillatorstärke in das breite Band der nicht-aufgelösten Satelliten, welches sich in den EDCs oberhalb von $E_B = 10.5$ eV zeigt. Der gemeinsame Wirkungsquerschnitt, der ausschließlich durch Flächenauswertung bestimmt wurde, gibt die Struktur der Resonanzen 16–30 in Umrissen wieder. Eine Kopplung an die 'Riesenresonanz' ist zu erkennen. Die Spektren und Tabellenwerke [Zalu 78] lassen den Schluß zu, daß es sich bei der überwiegenden Anzahl der Linien um Satelliten der $4f^{-1}$ -Hauptlinie handelt. Die schwache Ankopplung an die niederenergetischen Resonanzen und die stärkere Ankopplung an die höherenergetischen Resonanzen schließen 6s-Satelliten weitgehend aus.

Auf die Erzeugung der Satellitenlinien wurde bereits in Kapitel 1 eingegangen. Benutzt man das dort beschriebene "statische Bild", so stehen als Erklärung die Möglichkeiten der Konfigurationsmischung und das "spectator"-Modell zur Verfügung. Bei der Konfigurationsmischung würde man von einem Grundzustand

$$i) = a[|Xc\rangle 4f^7 6s^2] + b[|Xc\rangle 4f^7 6s 5d] + c[|Xc\rangle 4f^7 5d^2] + d[|Xc\rangle 4f^7 6p^2] + \dots$$

ausgehen, wobei aus der Satellitenintensität auf die Konfigurationsmischungskoeffizienten a, b, c, d, \dots geschlossen werden kann. Das einfache Bild der Konfigurationswechselwirkung im Grundzustand versagt bei hohen Intensitäten der Satellitenlinien relativ zu den Hauptlinien. Es müssen weitere Mechanismen anwesend sein, um die Satellitenintensität erklären zu können [Rosen 79].

In der LS-Kopplung ist im Rahmen der Autoionisation noch das "spectator"-Modell für die Erzeugung von Satelliten zu nennen (siehe Kapitel 1.3). Nimmt man dieses Modell als Basis, so kann auf Grund des Auftretens der $6s^{-2}5d$ -Satelliten auf eine resonante Anregung $5p \rightarrow 5d$ mit anschließender Autoionisation in das $6s^{-2}5d$ -

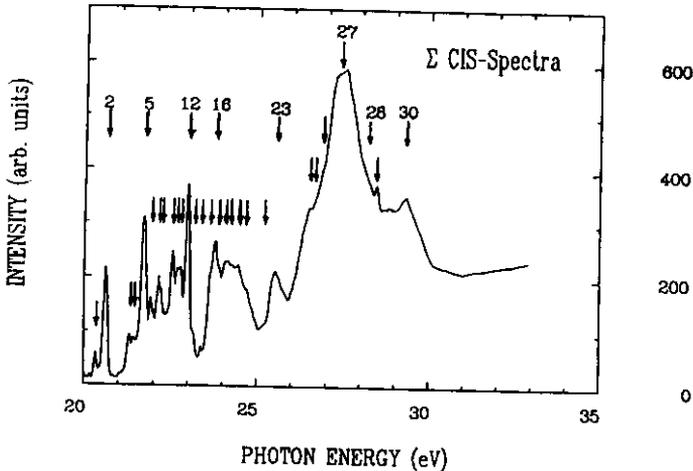


Abbildung 17: Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte

Kontinuum geschlossen werden.

Unter der Prämisse, daß es sich bei den Resonanzen in der Hauptsache um $5p \rightarrow nd$ -Anregungen handelt, läßt die Vielzahl und die Intensität der Satelliten folgende Deutung in Hinblick auf ihre Erzeugung zu.

Neben den beiden beschriebenen Mechanismen ist auch die Möglichkeit der Konfigurationsmischung im angeregten Zustand (FISCI) als Mechanismus zur Erzeugung von Satellitenlinien im "statischen Bild" der Konfigurationsmischungen nicht auszuschließen. Dagegen wurde diese Möglichkeit von Lee et.al. [Lee 77] als sehr unwahrscheinlich eingeschätzt. Die "shake"-Theorie (siehe Kapitel 1) liefert gleichwertige Erklärungen, worauf ich aber nicht eingehen werde.

Ein Blick sei noch auf das Phänomen der Riesenresonanzen gerichtet. Da die Riesenresonanz zwischen den Schwellen liegt, kann es sich um eine Kontinuumsanregung oder um eine Autoionisation in den $5p^{-1}$ -Kanal handeln. Eine eindeutige Unterscheidung kann man nicht fällen. Schon im Absorptionsspektrum ist erkennbar, daß es sich um mehrere Zustände handelt, auf die sich die Oszillatorstärke der $5p$ -Elektronen verteilt. Diese Aufspaltung ist möglicherweise die Folge der angenommenen Konfigurationsmischung. Diese Ursache wurde bereits beim Barium für die Aufspaltung der

Vorstellung und Diskussion der Spektren

'Riesenresonanz' von Baig et.al. verantwortlich gemacht [Baig 84].

4.1.4 Die Ionen-Ausbeute-Spektren des atomaren Europium

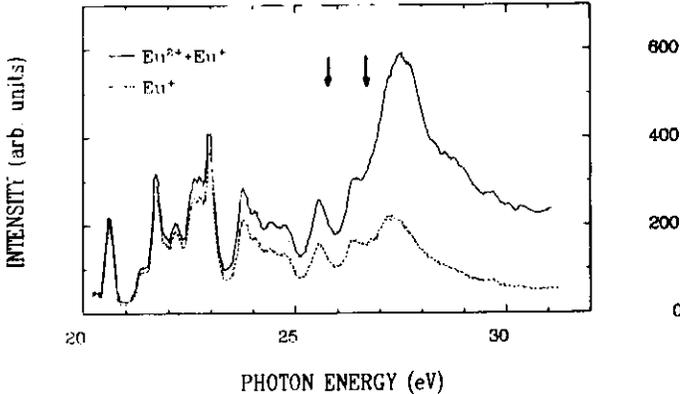


Abbildung 18: Die Ionen-Ausbeutespektren von Europium [Fied 88]

Bevor ich auf den Vergleich der partiellen Wirkungsquerschnitte, respektive deren Summe, mit dem Absorptionsspektrum eingehe, werden die von W. Fiedler [Fied 88] gemessenen Ausbeutespektren vorgestellt.

Die durch Photoionisationsprozesse gebildeten Eu-Ionen werden bei der Aufnahme der Spektren nach ihrem Ionisationsgrad selektiert und detektiert.

Der Nachweis der Photo-Ionen geschieht massen- und ladungsselektiv durch ein Laufzeitspektrometer. Dabei werden die Ionen durch kurze Spannungspulse aus dem Wechselwirkungsvolumen von Atom- und Synchrotronstrahl gezogen und nach Durchfliegen einer Driftstrecke registriert. Durch Setzen von entsprechenden Zeitfenstern können die Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppelionisation gleichzeitig aufgenommen werden.

In der Abbildung 18 erkennt man eine Differenz zwischen der Summe ($Eu^{+} + Eu^{2+}$) und der Eu^{+} -Ausbeute. In den höherenergetischen Resonanzen läßt die Differenz auf den Einfluß von Autoionisationszerfällen in das $5p^{-1}$ (3P)-Kontinuum schließen. Der Nachweis dieser Zerfälle geschieht indirekt über den anschließenden Augerzerfall in den doppelt-ionischen Endzustand.

Die oberhalb der $5p^{-1}$ -Schwellen erzeugten Eu^{2+} -Ionen können neben einer resonanten Erzeugung auch vom Zerfall einer $5p \rightarrow el$ -Kontinuumsanregung herrühren. Eine

Unterscheidung der beiden Anteile ist nicht möglich.

Schon unterhalb der $5p^{-1}$ (9P)-Schwelle treten zweifach geladene Photo-Ionen auf. Ford et.al. [Ford 87] bezeichneten Zwischenzustände einiger Augerzerfälle mit der $5p^{-1}$ ($^2P_{3/2}$) $5d6s$ -Konfiguration bei einer Energie von 25.74 eV. Dies bedeutet, daß neue Ionisationsschwellen auch unterhalb von 26.70 eV ($5p^{-1}6s^2$ (9P)-Ionisationsschwelle) Augeremissionen zulassen.

Eine weitere Erklärung liefern resonante shake-off-Prozesse in den doppelt-ionischen Zustand. Die shake-off-Elektronen treten in den EDCs als kontinuierlicher Untergrund mit kinetischen Energien von 0 eV bis $h\nu - 16.9$ eV auf.

Der Verlauf des bisher noch nicht explizit erwähnten Eu^{2+} -Ausbeutespektrums gibt den partiellen Wirkungsquerschnitt der $5p^{-1}$ -Linie im hochenergetischen Bereich wieder.

Das durch Division der beiden Ausbeute-Spektren gebildete Verzweungsverhältnis Eu^{2+}/Eu^{+} bestätigt den Verlauf des von Codling et.al. [Codl 81] aufgenommenen Verzweungsverhältnisses.

4.1.5 Vergleich der Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte mit Absorptions- und Ionen-Ausbeute-Spektren

Die ausgewertete Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte muß, unter Vernachlässigung des Fluoreszenzzerfalls, das Absorptionsspektrum reproduzieren. Somit liefert ein Vergleich Informationen über die Zerfallskanäle. Ferner wird die Summe Σ der partiellen Wirkungsquerschnitte mit den Ausbeutespektrum $Eu^{+} + Eu^{2+}$ verglichen. Dies ist in diesem Fall statthaft, da ein weiterer Zerfall in Eu^{3+} -Ionen auf Grund der Dreifachionisationsschwelle bei 41.83 eV in dem Photonenenergiebereich energetisch nicht erlaubt ist. Die Spektren sind in Abbildung 19 dargestellt und sollen hier diskutiert werden.

Die Diskrepanz in den Intensitäten von Absorption und Ionen-Ausbeute ist sehr auffällig. Die Strukturen des Absorptionsspektrums werden, trotz der geringen Auflösung des Ausbeutespektrums, wiedergegeben. Die Verlässlichkeit des Hauptmaximumprofils in der Absorption muß geringer eingeschätzt werden, da bei Photoplatten-Aufzeichnungen oftmals Nichtlinearitäten auftreten. Trotzdem muß auch die Möglichkeit des Fluoreszenzzerfalls in Betracht gezogen werden. Insbesondere an Seltenerd-Festkörpern ist der Fluoreszenzzerfall bereits beobachtet worden [Shul 88].

Die Summe Σ zeigt im Vergleich mit dem Ausbeute-Spektrum eine gute Übereinstimmung. Für die Anpassung der Summe Σ war eine Multiplikation des $5p^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts mit einem Faktor 1.6 notwendig. Dies deutet auf die bereits erwähnten Augerkanäle im reduzierten Untergrund hin.

Vorstellung und Diskussion der Spektren

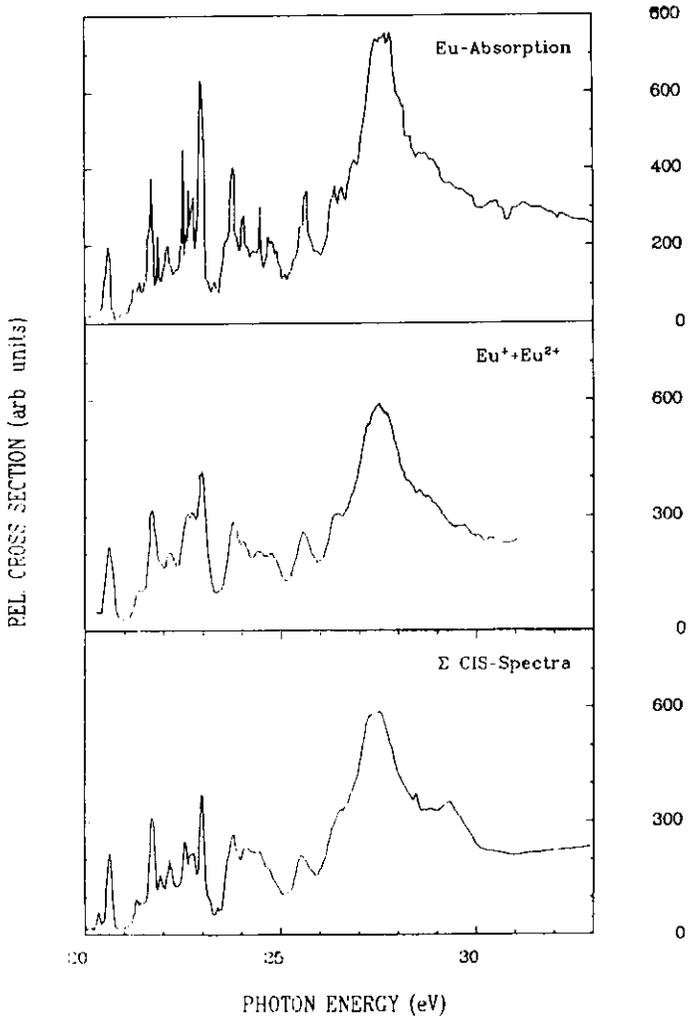


Abbildung 19: Vergleich von Absorption, Ionen-Ausbeute und Σ

Die auch unterhalb der $5p^{-1}$ (9P)-Schwelle fehlende Intensität kann auf die Reduktion des Untergrunds in den EDCs zurückzuführen sein, die zur Bestimmung des partiellen Wirkungsquerschnitts des Satellitenbandes benutzt wurden. Die Auflösung im niederenergetischen Bereich ist mit 0.038 eV bei $h\nu = 25.00$ eV besser als die der Ausbeutespektren. Die damit verbundene deutlichere Trennung der Resonanzen und die Überprüfung der Resonanzlagen in der Summe Σ wird mit Hilfe eines Vergleichs zum Absorptionsspektrum getan.

Wie auch dem Ausbeutespektrum fehlt es der Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte Σ oberhalb der $5p^{-1}$ -Schwelle an Intensität zum Absorptionsspektrum. Die ausgezeichnete Auflösung des Absorptionsspektrums von $E/\delta E = 3300$ zwingt zu einem Vergleich der Strukturen. So zeigt sich, daß im Rahmen der Genauigkeit auch die Lagen der Resonanzen der Summe Σ im niederenergetischen Bereich gut wiedergegeben werden.

Im hochenergetischen Bereich wird das Auflösungsvermögen durch die Summation mit indirekt-bestimmten (flächen-ausgewerteten) partiellen Wirkungsquerschnitten verschlechtert. Ein Blick (Abb. 15,16) auf die einzelnen direkt-bestimmten partiellen Wirkungsquerschnitte zeigt im hochenergetischen Bereich gute Übereinstimmung in den Resonanzlagen.

4.1.6 Augerlinien in den Photoelektronenspektren

Aus den Augerspektren lassen sich, im Gegensatz zu den Eu^{2+} -Ausbeutespektren, die Endzustände der zurückbleibenden Eu^{2+} -Ionen bestimmen. Im Folgenden wird das Verhalten der einzelnen Augerlinien in den EDCs untersucht. Messungen von Ford et.al. [Ford 87] dienen mir als Grundlage.

In Abbildung 21 sind die Augerlinien in den EDCs zu sehen. Zuvor wurden die Augerlinien von mir mit der Notation "A1" bis "A11" belegt. Diese Zuordnung ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Augerlinien "A3" und "A4" sind nicht deutlich zu trennen, ebenso findet eine Überlagerung der Linien "A8", "A9" und "A10" statt. Den EDCs ist allen gemeinsam, daß sie einen Untergrund von Streu- und shake-off-Elektronen besitzen. Die in der Abbildung 21 gezeigten Spektren der Photoneuenergien $h\nu = 29.66$ eV und $h\nu = 32.92$ eV besitzen im Bereich der Augerlinien einen stark asymmetrischen Anteil an Streuelektronen, der nicht reduziert worden ist. Die Augerlinien können sowohl resonant als auch durch $5p \rightarrow el$ -Kontinuumsanregung erzeugt werden. Eine Unterscheidung dieser beiden Anteile ist nicht möglich.

Entgegen den Zuordnungen von Ford et.al. habe ich eine Kopplung der $4f$ -Elektronen an die Konfigurationen mitberücksichtigt. Im Bereich der kinetischen Energien von $8 - 12$ eV wurden die Augerlinien dem

Vorstellung und Diskussion der Spektren

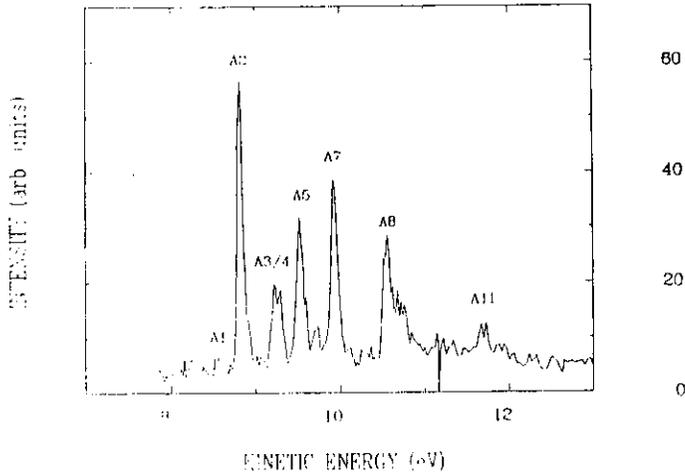


Abbildung 20: Das Augerlinien-Spektrum (mit Notation)

Zerfall der Zustände $Eu^{2+}; Xe; 5p^{-1}4f^76s^2$ (9P) und $Eu^{2+}; Xe; 5p^{-1}4f^7(^9P)6s5d$ in den Grundzustand von Eu^{2+} zugeordnet.

Als sehr starke Augerlinien erweisen sich "A2", "A5", "A7" und "A8". Die Linie "A2" wurde dem Zerfall des $5p^{-1} (^9P)6s5d$ Zustands in den $Eu^{2+} 6s^2$ -Grundzustand zugeordnet. Auch die Linie "A5" erhält diese Zuordnung. Der Zerfall vom Zwischenzustand $5p^{-1} (^9P)6s^2$ in den Grundzustand von Eu^{2+} wurde von Ford et.al. der Struktur "AS" zugeschrieben. Die Linie "A7" ist von Ford et.al. nicht näher bezeichnet worden.

Auf Grund der $5p^{-1} (^9P)$ Ionisationsschwelle bei $h\nu = 26.7$ eV rechne ich sie dem Zwischenzustand $5p^{-1}6s^2$ (9P) zu. Da ein Zerfall in den Grundzustand des Eu^{2+} maximale Intensität haben soll, würde dies die hohe Intensität der Linie erklären Ford 87.

Die Zuordnung der Linie "AS" von Ford et.al. wirft damit einige Fragen auf. Die Diskrepanz von 0.75 eV zu dem, durch Photoemissionsmessungen, bestimmten Wert der $5p^{-1} (^9P)6s^2$ Ionisationsschwelle von 26.7 eV ± 0.3 eV deutet darauf hin, daß es sich hierbei nicht um diesen Zwischenzustand handelt. Eine neue Zuordnung wurde nicht getroffen.

Die weiteren Zwischenzustände und ihre Bezeichnungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Nun soll näher auf die Ionisationsschwellen eingegangen werden. Die in Abbildung 21 zu sehenden Augerlinien "A1" und "A2" treten erstmals im EDC der Photonenenergie $h\nu = 25.74$ eV auf. Da sie unterhalb der $5p^{-1} (^9P)$ Schwelle liegen, ist dies ein Hinweis auf weitere, schwächere Schwellen der Form $5p^{-1} (^9P) 6s5d$ oder $5p^{-1} (^9P) 5d^2$. Sie wurden im Bereich von 25.15 eV bis 26.43 eV von Ford et.al. vorausgesagt [Ford 87].

Notation	ϵ/eV	eig. Zuordnung	Ford et.al.
"A1"	8.54	$5p^{-1} (^9P)6s5d$	
"A2"	8.82	$5p^{-1} (^9P)6s5d$	$5p^{-1}6s5d (^4P_{1,2})$
"A3/A4"	9.26	$5p^{-1} (^9P)6s5d$	$5p^{-1}6s5d (^4P_{3,2})$
"A5"	9.51	$5p^{-1} (^9P)6s5d$	$5p^{-1}6s5d (^4P_{3,2})$
"A6"	9.72	$5p^{-1}6s^2 (^9P)$	
"A7"	9.92	$5p^{-1}6s^2 (^9P)$	
"A8"	10.56	?	$5p^{-1}6s^2$
"A9/A10"	10.71	?	
"A11"	11.60	?	

Hinweis: Der Endzustand ist überall der Grundzustand des Eu^{2+} .

Werden weitere Schwellen überschritten so treten neue Augerlinien in den EDCs auf.

Im EDC von $h\nu = 29.66$ eV sind weitere Linien "A3" bis "A11" zu sehen. Augerlinien, die der Erzeugung eines $5p^{-1} (^7P)$ -Lochs folgen, müssen oberhalb der entsprechenden Schwelle bei 32.5 eV auftreten. Die von Ford angenommene $5p^{-1} (^2P_{1,2})$ -Schwelle liegt bei 32.77 eV, einem Wert der in der Toleranz des von M. Richter bestimmten Wertes liegt [Rich 86]. Die oberhalb dieser Schwelle aufgenommenen EDCs zeigen allerdings keine sich deutlich abhebbenden Strukturen die auf Augeremissionen hinweisen. Die von Ford et.al. gemessene Augerlinie mit 15.86 eV kinetischer Energie hat in unseren Spektren eine so geringe Intensität, daß sie im relativ starken Untergrund der Streu- und shake-off-Elektronen verschwindet.

Das Schwellenverhalten der Augerlinien kann in den EDCs bei $h\nu = 25.74$ eV und $h\nu = 26.70$ eV beobachtet werden. Oberhalb dieser Schwellen treten neue Augerlinien auf, bei denen auch PCI-Effekte erwartet werden. Eine nähere Untersuchung der EDCs zeigt allerdings nur schwache PCI-Effekte.

Vorstellung und Diskussion der Spektren

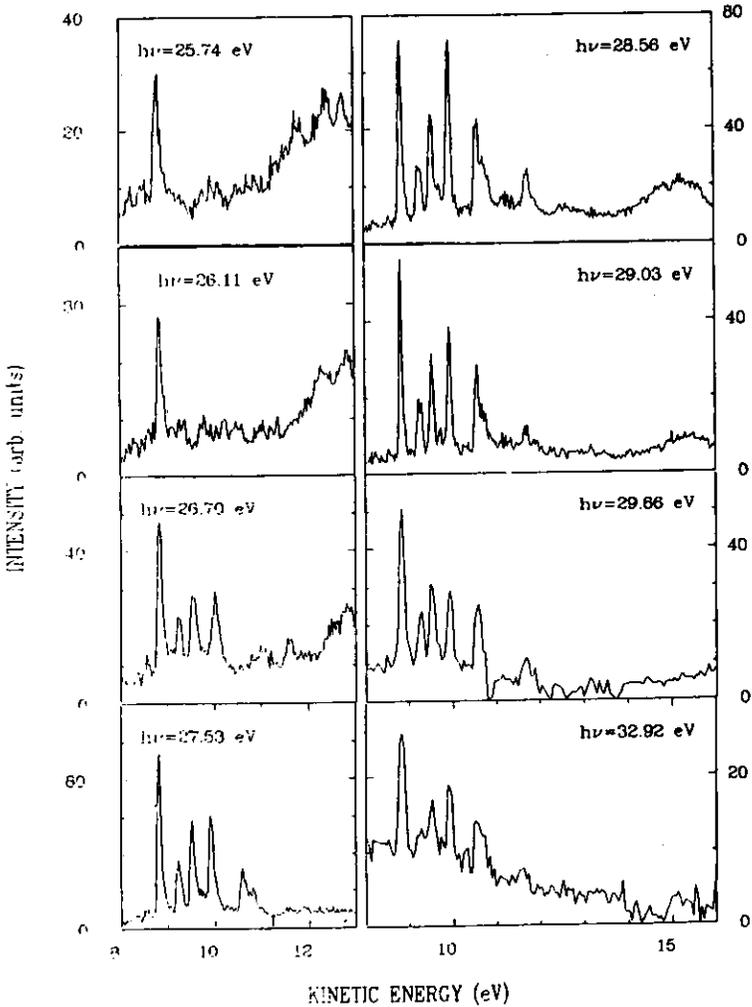


Abbildung 21: Die Augerlinien in den Photoelektronenspektren

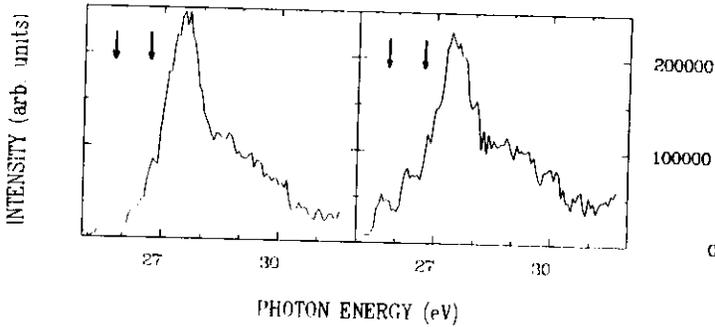


Abbildung 22: Die partiellen Wirkungsquerschnitte der Augerlinien "A7" (links) und "A2" (rechts)

Im EDC von $h\nu = 26.7$ eV zeigt die Augerlinie "A7" einen PCI-Effekt. Sie ist um 0.07 eV zu höheren kinetischen Energien verschoben.

Nun seien noch die partiellen Wirkungsquerschnitte zweier Augerlinien in Abbildung 22 dargestellt. Hierfür wurden die Linien "A2" und "A7" ausgewählt, da sie von zwei verschiedenen Schwellen herrühren. Das CFS-Spektrum der Linie "A2" zeigt deutlich die der $5p^{-1}6s^2$ (9P)-Schwelle vorgelagerten Strukturen. Dies zeugt von einem Zerfall von Zuständen der Form $5p^{-1}$ (9P) $6s5d$ unterhalb der $5p^{-1}$ (9P)-Schwellen. Der Einsatz der Augeremissionen ist bereits bei $h\nu = 25.6$ eV zu erkennen. Vergleicht man hiermit das CFS-Spektrum der Linie "A7", so wird deutlich, daß die Augeremissionen dieses Zustands erst bei $h\nu = 26.7$ eV einsetzen. Beiden CFS-Spektren ist der steile Abfall oberhalb der 'Riesenresonanz' gemeinsam.

Unter der Annahme, daß sich das Verzweungsverhältnis der verschiedenen $5p^{-1}$ (9P)-Augerkanäle nicht mit der Photonenenergie ändert, kann man den Verlauf des jeweiligen CFS-Spektrums auf die weiteren Augerlinien, die den gleichen Schwellen zugeordnet werden, übertragen.

Die Feststellung der $5p^{-1}$ -Wirkungsquerschnitt sei der Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte der Augerlinien proportional ist gerechtfertigt, wenn ein erzeugter $5p^{-1}$ -Zustand bevorzugt über Augeremission zerfällt.

Der $5p^{-1}$ -Wirkungsquerschnitt wurde daraufhin durch Bestimmung der Augerlinienstärke bis zur Schwelle hin extrapoliert (siehe Kapitel 4.1.3.).

Vorstellung und Diskussion der Spektren

4.1.7 Das Elektronenstoßspektrum und das mit ungebeugter Synchrotronstrahlung aufgenommene Spektrum

Nachdem die Augerlinien in den Photoelektronenspektren untersucht worden sind, behandle ich jetzt die Augerspektren, die mit der 0. Ordnung des Monochromators und durch Elektronenstoßanregung [Rich 87] aufgenommen worden sind.

Für die Messung eines Elektronenstoßspektrums wird an Stelle der Druckstufe eine Elektronenkanone vor die Kammer installiert. Die Elektronenstoßanregung mit 1.5 keV-Elektronen ist vergleichbar einer Dipolanregung durch "weißes" Licht. Wird "weißes" Licht des ungebeugten Synchrotronstrahls verwendet, so ergibt sich ein ähnliches Spektrum wie bei der Verwendung von 1.5 keV-Elektronen.

Der Gewinn der Autoionisationsstrukturen des 0. Ordnung-Spektrums gegenüber dem Elektronenstoßspektrum (Abbildung 23) gibt einen Hinweis auf das andersartige Anregungsspektrum.

Die dargestellten Spektren sind bezüglich des Untergrunds und der Analysator-Dispersion korrigiert.

Die Strukturen zwischen 8 eV und 11 eV kinetischer Energie sind leicht als die schon vorher diskutierten Augerlinien zu identifizieren. Die Energielagen sind an den von Ford et.al. bestimmten Wert der Augerlinie "A2" von $\epsilon = 8.82$ eV angepaßt.

Unterschiede in den relativen Höhen der einzelnen Linien sind auf die Unterschiede in den spektralen Anregungsspektren zurückzuführen [Wetz 87]. Der Unterschied macht sich nicht nur bei den Augerlinien bemerkbar, sondern ist auch deutlich im resonanten Teil der Spektren erkennbar.

Im Überlapp-Bereich zwischen Autoionisationsstrukturen und Augerlinien liegt die Augerlinie "A8", der noch eine Autoionisationsstruktur überlagert ist.

Die resonanten Strukturen oberhalb von 10.5 eV sollen mit Hilfe des CIS-Spektrums einer Photolinie erklärt werden.

Vorrausgesetzt ein Photoelektronenspektrum bestehe aus nur einer Photolinie, so wird bei Aufnahme eines CIS-Spektrums, der partielle Wirkungsquerschnitt dieser Linie durch synchrones Verfahren von Monochromator und Analysator nach der Beziehung $\epsilon = h\nu - E_B$ aufgenommen. Bei Aufnahme eines Spektrums in der 0. Ordnung bzw. durch Elektronenstoßanregung wird "weißes" Licht eingestrahlt. Dies bedeutet, ein Verfahren des Spektrometers über den gesamten Bereich des Spektrums nimmt den partiellen Wirkungsquerschnitt dieser Photolinie in Abhängigkeit von der kinetischen Energie auf.

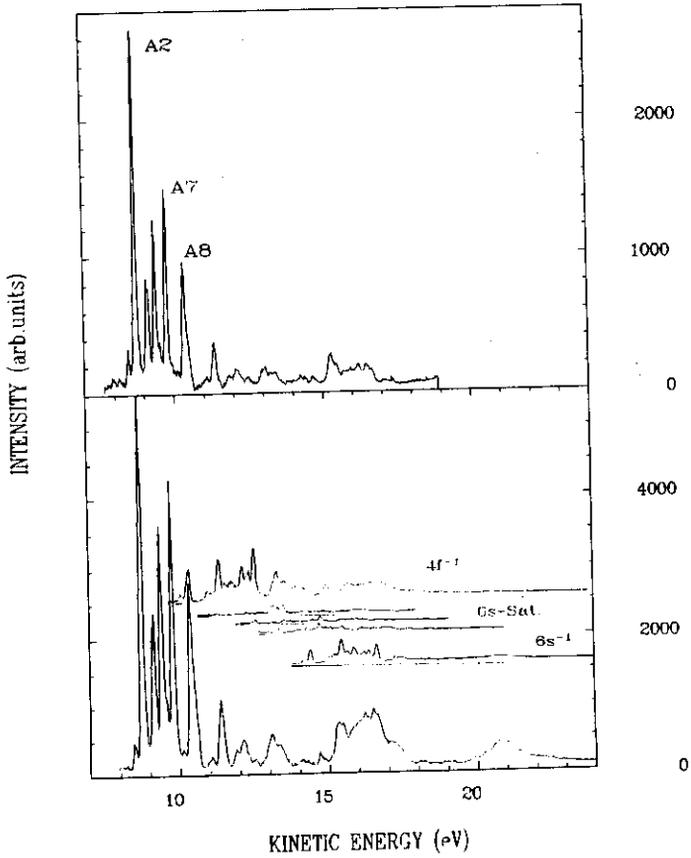


Abbildung 23: Das Elektronenstoß-Spektrum (oben) bzw. das 0. Ordnung-Spektrum (unten) mit den verschobenen partiellen Wirkungsquerschnitten

Vorstellung und Diskussion der Spektren

Sind aber, wie im Falle Europiums, mehrere Photolinien vorhanden, so spiegeln die resonanten Strukturen die Summe der um ihre Bindungsenergie verschobenen partiellen Wirkungsquerschnitte wieder. Im Elektronenstoßspektrum sind die Strukturen der Wirkungsquerschnitte erkennbar. Es fehlt der Anteil der $4f$ -Satelliten, die einen starken Untergrund in den Spektren erzeugen. Deutlich erkennbar ist die resonante Erhöhung des $6s^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts, sowie der nieder- und hochenergetischen Teile des $4f^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts. Einige Resonanzen des $4f^{-1}$ -Kanals sind unterdrückt. Die Augerlinie "A8" ist, wie erwähnt, noch von einer Resonanz des $4f^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts überlagert.

Allgemein hinterlassen die Autoionisationsstrukturen in den Spektren den Eindruck als seien sie gegenüber der Summe "verschmiert". Eine genaue Betrachtung dagegen zeigt, daß die Summe nicht exakt wiedergegeben werden kann, da die partiellen Wirkungsquerschnitte der $4f$ -Satelliten fehlen. Ferner müßten die partiellen Wirkungsquerschnitte der Hauptlinien noch in ihre Komponenten aufgespalten werden. Die dann auftretenden Bindungsenergie-differenzen würden auch zu einer "Verschmierung" der Strukturen führen.

Im 0. Ordnung-Spektrum werden die Höhenverhältnisse nicht wiedergegeben. Der $6s^{-1}$ -Wirkungsquerschnitt ist resonant erhöht, während einige Resonanzen des $4f^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts gänzlich fehlen.

Abschließend können die Linienlagen der Augerstrukturen von Ford et.al. durch unsere Messungen bestätigt werden.

4.1.8 Vergleich zu Festkörpermessungen

Als Abschluß der Untersuchungen der $5p$ -Anregungen des Elements Europium sollen Parallelen unserer Daten zu Festkörpermessungen gezogen werden.

Als Grundlagen für den Vergleich dienen Elektronenenergie-Verlust-Spektren von Netzer et.al. [Netz 85] und Photoemissionsmessungen von Yeh et.al. [Yeh 84] bzw. Rossi [Ros 87]. Desweiteren wird auf Absorptionsmessungen von Miyahara et.al. [Miya 82] zurückgegriffen.

Bei der Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie wird die Probe mit monoenergetischen Elektronen beschossen. Die Energieverluste der transmittierten oder reflektierten Elektronen werden spektroskopiert. Netzer et.al. benutzten letzteres Verfahren (REELS).

Typisch für die Verluste sind Anregungen von Phononen, bei denen Verluste von einigen meV pro Phonon auftreten. Ein weiterer typischer Verlustprozess in elektrischen Leitern ist die Anregung eines Plasmons. Bei einem Plasmon handelt es sich um einen gequantelten, kollektiven, longitudinal schwingenden Anregungszustand des

"Leitungselektronengases". Der Energieverlust beträgt ein ganzzahliges Vielfaches der Plasmonenergie.

Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), die von Yeh et.al. bzw. Rossi verwendet wurde, handelt es sich um ein analoges Verfahren zur Photoelektronen-Spektroskopie, wie wir es an atomaren Elementen benutzt haben. Die von den aufgedampften Probenfilmen emittierten Elektronen werden unter einem Winkel von 45° zur Oberfläche mit Hilfe eines Zylinderspiegelanalysators analysiert.

Das Elektronenenergie-Verlust-Spektrum (Abb. 24) ist über die Verlustenergie E_L aufgetragen und zeigt deutliche Strukturen. Diese Strukturen sind numeriert um eine Identifizierung zu erleichtern.

Bei Struktur 1 handelt es sich um elastisch gestreute Elektronen. Valenzanregungen und Plasmonverluste überlagern sich zwischen $E_L = 5 - 10$ eV. Ein zweiter schwächerer Plasmonverlust tritt bei $E_L = 17$ eV auf.

Die Struktur 8 wird der $5p$ -Anregung zugeordnet. Oberhalb von $E_L = 40$ eV treten $5s$ -Verluste auf.

Das Anregungsspektrum ist auf Grund der hohen Elektronenenergie dipolartig, so daß keine höheren Multipolordnungen berücksichtigt werden. Das REELS entspricht demnach qualitativ einer Absorption mit Synchrotronstrahlung, wie auch der Vergleich zu dem Miyahara et.al.-Spektrum zeigt.

Notation	E_L /eV	eigene Zuordnung	Zuordnung	
1	0	elastische Streuung	elastische Streuung	<i>Miya 82</i>
2	5 - 10	Valenzanregungen	Valenzanregungen	<i>Miya 82</i>
3	10.0	Plasmon	Plasmon	<i>Miya 82</i>
4	16.0	?	Exziton	<i>Miya 82</i>
5	17.0	Plasmon	Plasmon	<i>Miya 82</i>
6	19.5	?	Interbandübergang	<i>Miya 82</i>
7	24.5	?	?	
8	30.4	$5p$ -Anregung	$5p^5 5d^1 P_1$ -Anregung	<i>Netz 85</i>
9	40.0	$5s$ -Anregung	Plasmon und $5s$ -Anregung	<i>Netz 85</i>

Das Festkörperspektrum von Netzer et.al. ist deutlich einfacher als das Absorptionsspektrum des atomaren Europiums [Tracy 77]. Die Aufmerksamkeit sollte auf die Struktur bei $E_L = 30.4$ eV gerichtet werden. Sie zeigt keine eindeutige Resonanzform.

Vorstellung und Diskussion der Spektren

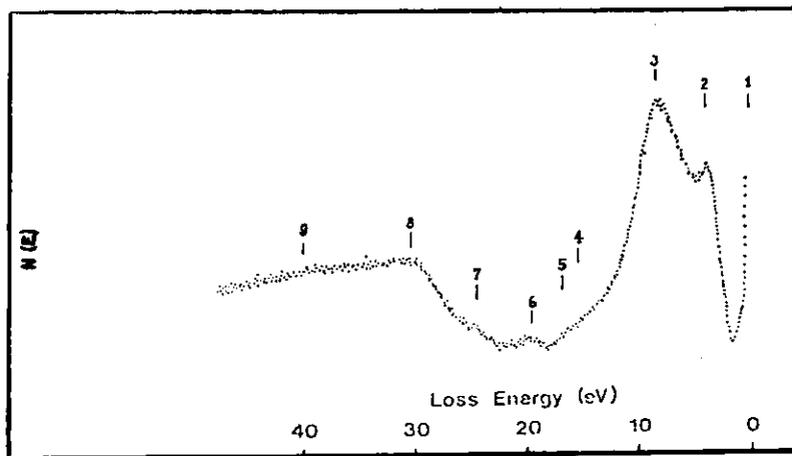


Abbildung 24: Das Elektronenenergie-Verlust-Spektrum von Europium [Netz 85]

sondern eher die einer Kante an der 5p-Anregungen einsetzen. Netzer et.al. haben sie einer $5p^55d$ (1P_1)-Resonanz zugeordnet, wie sie Wendin [Wend 73] für Barium vorhergesagt hatte. Sie liegt etwa 6 eV oberhalb der $5p_{1/2}^1$ -Schwelle.

Durch den stark delokalisierten Charakter der Leitungsbandelektronen in den metallischen Lanthaniden seien laut Netzer et.al. keine Konfigurationsmischungen der Form $6s^2 \cdot 6s5d$ möglich, und es kann deshalb eine Formresonanz des genannten Typs im Spektrum auftreten.

Diese Zuordnung habe ich nicht übernommen, da keine eindeutige Resonanz im Spektrum zu erkennen ist.

Um auch einen Vergleich zu unseren Photoelektronenspektren zu erhalten werden die Photoemissionsmessungen von Yeh et.al. bzw. Rossi vorgestellt.

Yeh et.al. haben im Photonenenergie-Bereich von 13- 31 eV eine Serie UPS-Spektren aufgenommen. Die in den EDCs sichtbaren Strukturen wurden durchnummeriert. Ihre Zuordnung wurde in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Ich werde auf einige Zerfallskanäle näher eingehen.

Notation	E_B/eV	Zuordnung	
1	1.0	Valenzband	[Yeh 84]
2	2.5	$4f^{-1}$	[Yeh 84]
5	18.9	$5p_{3/2}^{-1}$	[Ley 79]
6	24.5	$5p_{1/2}^{-1}$	[Ley 79]

Notation	ϵ/eV	Zuordnung	
3	10.0	"CKE 1"	[Ros 87]
4	1.0	?	

Oberhalb der $5p_{3/2}^{-1}$ -Ionisationsschwelle bei 18.9 eV treten deutlich erkennbare Strukturen in den EDCs auf. Bei der Bindungsenergie von 2.5 eV ist die $4f^{-1}$ -Linie in allen Photoelektronenspektren zu erkennen. Sie zeigt ein resonantes Maximum bei $h\nu = 20$ eV.

Die Strukturen 5 und 6 bei den Bindungsenergien 18.9 eV und 24.5 eV sind der $5p_{3/2}^{-1}$ - bzw. $5p_{1/2}^{-1}$ -Ionisation zugeordnet. Die $5p_{1/2}^{-1}$ -Linie ist dabei wesentlich schwächer als ihr Pendant.

Auffallend sind die Auger-ähnlichen Strukturen 3 und 4. Sie bewegen sich mit konstanter kinetischer Energie durch die Serie der EDCs. Die Deutung der Strukturen wurde zuerst von Rossi [Ros 87] geliefert. Die von ihm mit "CKE 1" bezeichnete Struktur 3 kann mit Hilfe eines einfachen Bildes folgendermaßen erklärt werden.

Wenn ein $5p^{-1}$ -Loch erzeugt wird, kann es zu einer Neuordnung der 5d-Zustände oberhalb der Fermi-Energie ϵ_F führen. Der 5d-Zustand versucht das entstandene $5p^{-1}$ -Loch abzuschirmen und sinkt dabei energetisch unter die Fermi-Energie. Der anschließende Zerfall dieses Elektron-Loch-Paares erfolgt dann über Zurückfallen des 5d-Elektrons in das $5p^{-1}$ -Loch unter gleichzeitiger Emission eines $4f$ -Elektrons. Aus der Serie der EDCs wird deutlich, daß die Strukturen 3-5 erst oberhalb der $5p_{3/2}^{-1}$ -Schwelle, und der Struktur 6 oberhalb der $5p_{1/2}^{-1}$ -Schwelle erzeugt werden.

Im Vergleich zum Atom liegen die Bindungsenergien der $5p$ -Elektronen im Festkörper um 7.8 eV bzw. 8 eV tiefer, was auf Relaxationsprozesse zurückzuführen ist. Der

Vorstellung und Diskussion der Spektren

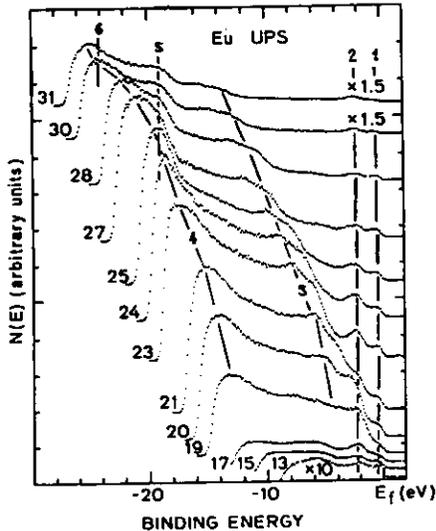


Abbildung 25: Die Photoelektronenspektren von Europium [Yeh 84]

Zerfall unterhalb der $5p^{-1}$ -Schwellen findet in äquivalente Kanäle wie beim Atom statt. Auch im Festkörper ist oberhalb der $5p^{-1}$ -Schwellen ein zusätzlicher Zerfall in Auger-ähnliche Zustände, sowie in die $5p^{-1}$ -Kontinua zu verzeichnen. Es sei nochmal darauf hingewiesen, daß es sich um keinen korrekten Auger-Zerfall handelt, sondern um einen durch Abschirmeffekte induzierten Zerfall.

4.2 Thulium

Thulium: Auch beim Thulium soll eine kurze Beschreibung des Elements folgen. Das beim Europium über die Entdeckung Gesagte gilt auch beim Thulium. Der Name stammt vom nordischen Namen Skandinaviens 'Thule' ab [Asim 84].

Thulium ($Z=69$) gehört ebenfalls zu der Gruppe der 'Seltenerden', und ähnelt in Bezug auf die Toxizität dem Europium. Es reagiert stark mit Luft und Halogenen.

Das Metall hat ein silber-graues Aussehen und ist leicht bearbeitbar. Es wird in der Hauptsache durch Reduktion des Oxids mit Lanthan, oder durch Calcium-Reduktion des Thuliumfluorids gewonnen [Glö 82]. Thulium hat bisher nicht viele praktische Anwendungen gefunden. Es wird hauptsächlich in Ferriten für die Mikrowellentechnik benutzt.

4.2.1 Vorbemerkungen

Mit der Kernladungszahl $Z=69$ ist Thulium eines der schwereren Lanthanide, und liegt in der Reihe der Seltenerd-Elemente vor Ytterbium. Es besitzt dreizehn 4f-Elektronen, und somit fehlt ihm ein Elektron zur Komplettierung der 4f-Schale. Den Hundschen Regeln zur Folge besitzt das atomare Thulium den Grundzustand $[\text{Xe}]4f^{13}6s^2 ({}^2F_{7/2})$.

Der nächsthöhere Zustand liegt 1.06 eV über dem Grundzustand und wird als $[\text{Xe}]4f^{12} ({}^3H_6) 5d_{3/2}6s^2$ bezeichnet [Zalu 78]. Eine thermische Besetzung oberhalb des Grundzustands ist bei Temperaturen zwischen 1030 K und 1500 K zu vernachlässigen.

Der für die Photoemissionsmessungen nötige Dampfdruck von 10^{-3} Torr wird bei $T=1030$ K erreicht [Hon 62]. Für die neuartige Düsenkonstruktion wurde ein höherer Dampfdruck benötigt. Die Temperatur wurde an bekannten Ofenleistungen abgeschätzt. Der Schmelzpunkt Thuliums liegt bei $T_S = 1800$ K, so daß sich keine aggressiven Schmelzen bilden konnten.

Die am HASYLAB-TGM gewonnenen Daten zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung mit den Tm-Ausbeutespektren [Fied 88] und den Absorptionmessungen [Tracy 77].

4.2.2 Vorstellung und Diskussion bereits vorhandener Messungen

Zum Zeitpunkt der Photoemissionsmessungen lagen im Bereich der 5p-Resonanzen des atomaren Thuliums ein Absorptionsspektrum von Tracy [Tracy 77], und Ionen-Ausbeutespektren von Holland et.al. [Holl 81] vor.

Für die Auswertung meiner Messungen habe ich das Absorptionsspektrum (Abbildung 26) als Ausgangspunkt gewählt.

Die von Tracy benutzte photographische Aufnahmemethode lieferte eine Auflösung

Vorstellung und Diskussion der Spektren

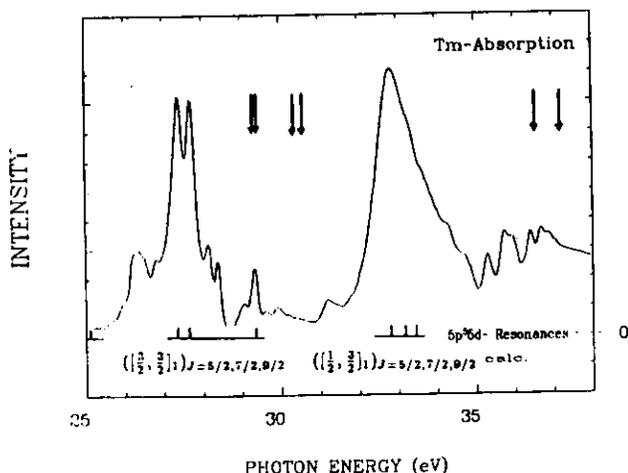


Abbildung 26: Das Absorptionsspektrum [Tracy 77] mit Ionisationsschwellen (1)

von $E/\delta E = 3300$ im Photonenenergie-Bereich von 24 eV bis 38 eV.

Im niederenergetischen Bereich werden eine Vielzahl von sich überlagernder Resonanzen deutlich. Der hochenergetische Teil des Spektrums wird von der etwa 3 eV breiten asymmetrischen 'Riesenresonanz' bei $h\nu = 32.84$ eV dominiert. Im Gegensatz zum Europium sind die niederenergetischen Resonanzen wesentlich breiter und zeigen eine nahe Verwandtschaft zu denen des Ytterbiums in Energielage und Resonanzprofil.

Tracy hat die Thulium Resonanzen nicht näher bezeichnet. In strenger LS-Kopplung sind fünf $5p \rightarrow 5d$ -Anregungen möglich. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung nimmt mit steigender Kernladungszahl Z zu. Eine exakte Beschreibung der Verhältnisse beim Thulium liefert die intermediäre Kopplung, jedoch ist näherungsweise die Annahme der jj -Kopplung gerechtfertigt.

Ich habe Dirac-Fock-Rechnungen in jj -Kopplung durchgeführt um die dominierenden Strukturen des Thuliums zuzuordnen.

Ausgehend von einer Dipolanregung eines $5p$ -Elektrons in einen $5d$ -Zustand sind bei Beachtung der Auswahlregeln 9 Zustände in jj -Kopplung zu erreichen.

Die mit Hilfe des GRANT-Programms durchgeführten Berechnungen wiesen den $4f$ -

Elektronen eine 'spectator'-Rolle beim Anregungsprozess zu, da sie keine Kopplung an die $5p^5 5d$ -Resonanzen durchführten. Da eine Berechnung der Grundzustandsenergie mißlang, wurden die berechneten Strukturen den experimentellen durch Verschieben angepaßt.

Die Aufspaltung in zwei Gruppen, mit $5p_{3/2}^{-1}$ -Loch bzw. $5p_{1/2}^{-1}$ -Loch, wird von der hierfür verantwortlichen Spin-Bahn Wechselwirkung verursacht. Dies, wenn auch erwartete Ergebnis spiegelt sich eindrucksvoll in den Strukturen wieder. Die Übereinstimmung in den relativen Energielagen ist sehr gut. Die $5p_{3/2}^5 5d_{5/2}$ Resonanzen haben keine Intensität, während die $5p_{3/2}^5 5d_{3/2}$ - und $5p_{1/2}^5 5d_{3/2}$ -Resonanzen die dominanten Strukturen erklären können.

Für detailliertere Aussagen müßten Zuordnungen in jK-Kopplung getroffen werden, entsprechend denen von Tracy beim Ytterbium gemachten [Tracy 77]. Da diese sich ähneln ist ein Vergleich in einigen Punkten gerechtfertigt.

Die den beiden starken $5p^5 5d$ -Linien folgenden Resonanzen sind wahrscheinlich sich überlagernde Rydbergserien, die nicht genau zugeordnet werden können. Unsicherheit besteht bei der von mir als $[5p_{3/2}^5 5d_{3/2}]_{9/2}$ berechneten Linie, die entsprechend der Intensitätshöhe beim Ytterbium als $5p^5 6d$ -Zustand bezeichnet wird [Tracy 77].

In der von mir untersuchten 'Riesenresonanz' finden sich die $5p_{1/2}^5 5d_{3/2}$ Resonanzen wieder, denen in der hochenergetischen Flanke die entsprechenden Rydbergserien folgen.

Über die Lagen der Ionisationsschwellen wurden von Tracy [Tracy 77] Vorhersagen getroffen.

Die in jK-Kopplung auftretenden Schwellen, die auf der $5p_{1/2}^{-1}$ Subkonfiguration beruhen, liegen danach bei $h\nu = 36.6$ eV und $h\nu = 37.2$ eV, während die auf der $5p_{3/2}^{-1}$ Subkonfiguration beruhende vierfach aufgespaltene Ionisationsschwelle bei $h\nu = 30.6$ eV, $h\nu = 30.35$ eV, $h\nu = 29.4$ eV und $h\nu = 29.3$ eV liegt.

4.2.3 Resonante Photoemission im Bereich der $5p$ -Resonanzen

Da die Photoelektronenspektren auf Grund sehr geringer Photonenflüsse an Zählrateproblemen kranken, habe ich mich auf den zu messenden Bereich der Riesenresonanz von $h\nu = 31$ eV bis $h\nu = 38$ eV beschränkt.

Die gemessenen Photoelektronenspektren sind in den nachfolgenden Abbildungen 28 - 30 dargestellt.

Die Abbildung 27 zeigt die getroffenen Zuordnungen, die in der darauffolgenden Tabelle aufgelistet sind.

Im Maximum der $4f^{-1}$ (3H_6)-Linie lag die Zahl der nachgewiesenen Elektronen zwischen 40 und 150. Eine Ausnahme bildet das Spektrum der Photonenenergie 32.81

Vorstellung und Diskussion der Spektren

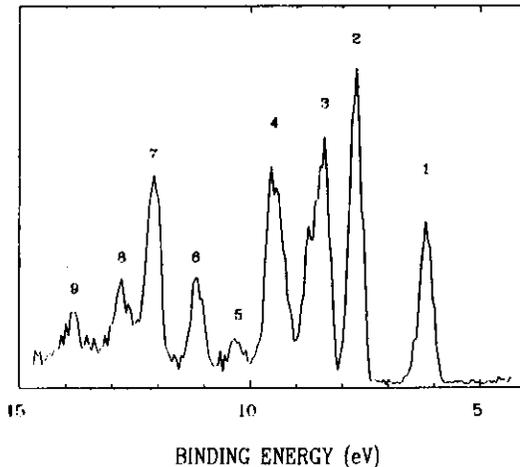


Abbildung 27: Photoelektronenspektrum $h\nu = 32.84$ eV mit Notation

eV, wo die Zahl der nachgewiesenen Elektronen bei 490 im Maximum lagen. Die Trennung der Linien wird durch die Spektrometerauflösung und die Monochromatorauflösung von $E/\delta E = 360$ bei $h\nu = 33$ eV begrenzt.

Die dargestellten Photoelektronenspektren zeigen ein resonantes Verhalten. Neben den $4f^{-1}$ -Linien tritt in allen EDCs die $6s^{-1}$ -Linie auf. Die Intensität der $6s^{-1}$ -Linie nimmt oberhalb der Riesenresonanz sehr schnell ab, und ist im EDC der Energie $h\nu = 40.00$ eV nur noch andeutungsweise zu erkennen. Die auftretenden $4f^{-1}$ -Linien sind mit Hilfe der "sudden-approximation"-Berechnungen des $4f$ -Multipletts von Gerken [Gerken 63] zugeordnet worden.

In der "sudden-approximation" wird ein plötzliches Einschalten eines Rumpflochs im Atom angenommen, bei dem das austretende Photoelektron die angeregten Zustände des zurückbleibenden Ions widerspiegelt. Diese Näherung ist für Anregungsenergien oberhalb der Ionisationsschwelle gut erfüllt. Das EDC bei $h\nu = 40$ eV gibt noch nicht die von Gerken berechneten Intensitätsverhältnisse wieder, da die Ionisationsschwelle nur 2.8 eV entfernt liegt.

Linie	Konfiguration	E_B/eV
1	[Xe]4f ¹³ 6s ³ F _{4,3}	6.20
2	[Xe]4f ¹² 6s ² ³ H ₆	7.72
3	[Xe]4f ¹² 6s ² ³ F ₄	8.39
	[Xe]4f ¹² 6s ² ³ H ₅	8.74
4	[Xe]4f ¹² 6s ² ³ H ₄	9.18
	[Xe]4f ¹² 6s ² ³ F ₃	9.48
	[Xe]4f ¹² 6s ² ³ F ₂	9.54
5	[Xe]4f ¹² 6s ² ¹ G ₄	10.28
6	[Xe]4f ¹² 6s ² ¹ D ₂	11.10
7	[Xe]4f ¹² 6s ² ¹ I ₆	12.10
	[Xe]4f ¹² 6s ² ³ P ₀	12.18
8	[Xe]4f ¹³ 7s ?	12.65
9	[Xe]4f ¹² 6s5d ?	13.84

In der Linie 3 sind die 4f⁻¹ (³F₄)- und die 4f⁻¹ (³H₅)-Linie nicht aufgelöst. Eine Anpassung von Gauß-förmigen Profilen zeigte ein Fehlen von Intensität, die auf 4f-Satelliten zurückzuführen ist. Die 4f-Satelliten bilden einen kontinuierlichen Untergrund im Bindungsenergie-Bereich von 8 - 15 eV.

Die in der Linie 4 sich wiederfindenden 4f⁻¹-Linien (³H₄, ³F₃, ³F₂) haben etwa gleiche Intensität. Linie 5 wird der Konfiguration 4f⁻¹ (¹G₄) zugeordnet, während die Linie 6 der 4f⁻¹ (¹D₂)-Hauptlinie entspricht. Die Linie 7 wiederum besteht aus zwei 4f⁻¹-Linien (¹I₆, ³P₀), die mit einer Anpassung zweier Gaußkurven reproduziert werden konnte. Die Photolinie 8 wurde entsprechend Tabellenwerken [Zalu 78] einem 6s-Satelliten 4f¹³6s⁻²7s zugeordnet, der vermutlich auf einem starken 4f-Satelliten-Untergrund sitzt. Linie 9 entspricht einem Satelliten der Konfiguration 4f¹²6s5d. Durch die große Anzahl weiterer Satelliten in dem Bereich sind bei den letztgenannten Linien auch starke Anteile weiterer Linien in den Strukturen zu vermuten [Zalu 78].

Um die Absorption und die Ausbeute-Spektren rekonstruieren zu können, wurden die partiellen Wirkungsquerschnitte der 6s⁻¹- und der 4f⁻¹ (³H₆)-Linie aufgenommen. Die weiteren dargestellten partiellen Wirkungsquerschnitte der Linien 3, 4, 7 wurden durch Flächenauswertung gewonnen. Da die Punktdichte der EDCs über den gesamten Bereich der Riesenresonanz nicht genügend hoch war, kann nur der grobe Verlauf wiedergegeben werden. So sind aus den Spektren die Lagen der Maxima nur bedingt zu bestimmen.

Vorstellung und Diskussion der Spektren

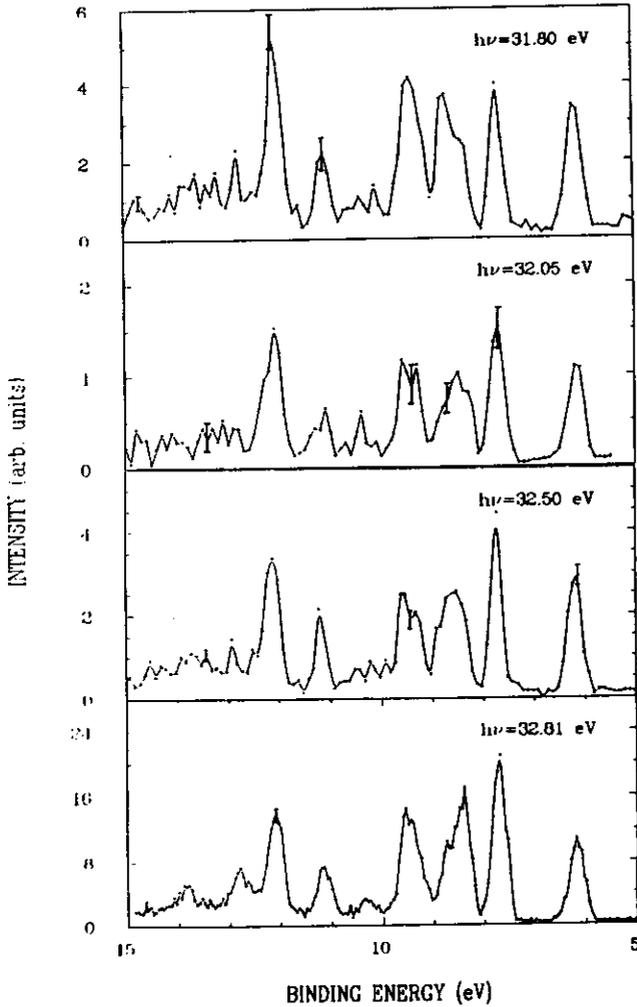


Abbildung 28: Thulium-Photoelektronenspektren

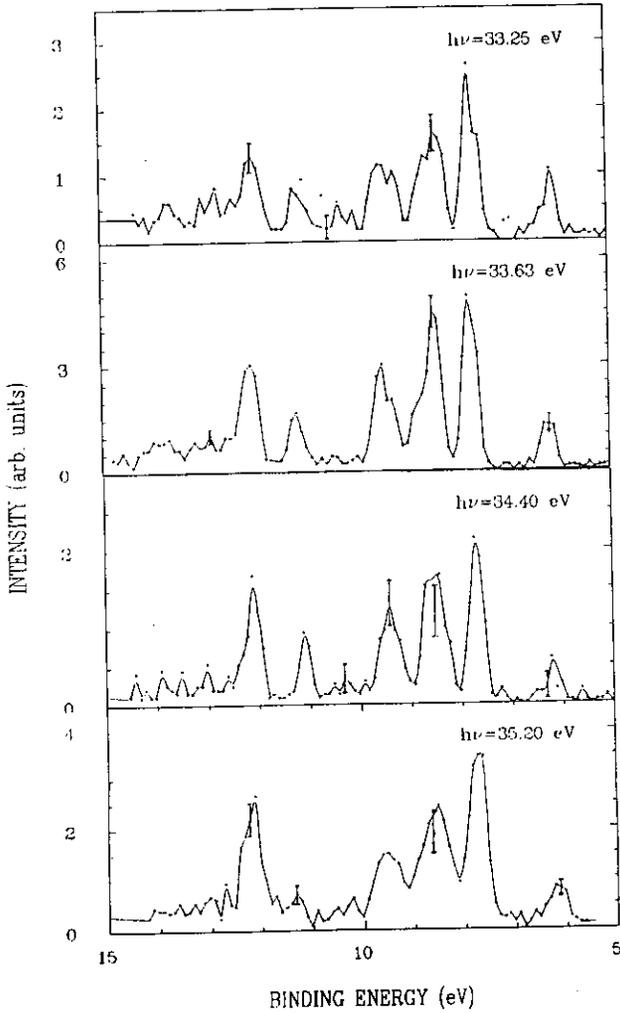


Abbildung 29: Thulium-Photoelektronenspektren

Vorstellung und Diskussion der Spektren

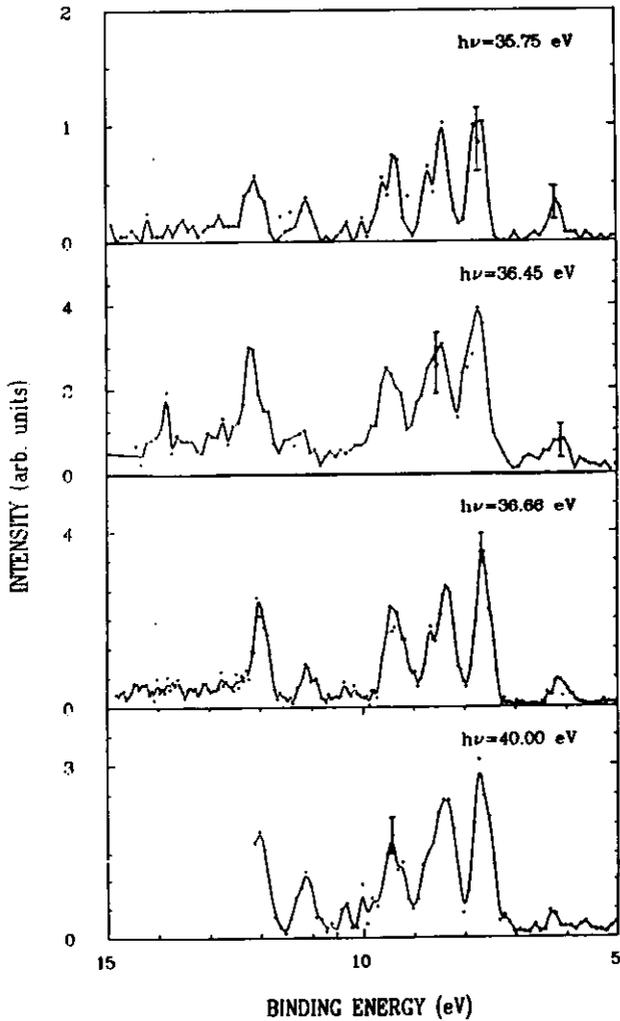


Abbildung 30: Thulium-Photoelektronenspektren

Zu einer vollständigen Analyse des Zerfalls der Riesenresonanz fehlt der $5p^{-1}$ -Kanal. Eine indirekte Bestimmung durch Flächenauswertung der Augerlinienstärke war nicht möglich, da die Augerlinien nur in einem Photoelektronenspektrum annähernd zu erkennen waren.

Mit Hilfe des Spektrums $h\nu = 32.81$ eV sind die partiellen Wirkungsquerschnitte in Abbildung 31 aufeinander normiert worden.

Die Struktur der Riesenresonanz wird von allen partiellen Wirkungsquerschnitten wiedergegeben. Auffallend ist der vorzeitige Einsatz des $6s^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts, dessen Maximum etwa 0.2 eV niedriger als das Maximum des $4f^{-1}$ (3H_6)-Wirkungsquerschnitts liegt.

Die Intensität der $6s^{-1}$ -Linie fällt oberhalb der Riesenresonanz stark ab, und eine Ankopplung an die hochenergetischen Resonanzen findet kaum statt. Unterhalb der Riesenresonanz zeigen sich zwei deutliche Strukturen, die einen starken Zerfall in das $6s^{-1}$ -Kontinuum widerspiegeln. Die Halbwertsbreite der Riesenresonanz im Absorptionsspektrum liegt bei 1.6 eV, während sie im CIS-Spektrum der $6s^{-1}$ -Linie nur 1.1 eV breit ist.

Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Struktur der Riesenresonanz aus mehreren $5p$ -Resonanzen besteht, die nur bedingt in das $6s^{-1}$ -Kontinuum zerfallen. Dies Ergebnis bestätigt die aus den Dirac-Fock-Rechnungen gewonnenen Daten.

Die $4f^{-1}$ (3H_6)-Linie zeigt hingegen Übereinstimmung mit der Absorption in Lage und Form der Resonanz. Sie bildet mit den weiteren $4f^{-1}$ -Linien den bevorzugten Zerfallskanal der Riesenresonanz. Die Strukturen in der hochenergetischen Flanke sind relativ zum Maximum von höherer Intensität als im Absorptionsspektrum, während die Intensität in den folgenden Rydbergserien wieder zu schwinden beginnt. Die Intensitäten der niederenergetischen Strukturen sind im $4f^{-1}$ (3H_6)-Kanal von der gleichen Größenordnung wie im $6s^{-1}$ -Kanal.

Die Feststellungen lassen sich nur teilweise auf die durch Flächenauswertung gewonnenen partiellen Wirkungsquerschnitte der $4f^{-1}$ -Linien übertragen. Deutlich wird trotz der geringen Punktdichte, daß auch diese $4f^{-1}$ -Linien einen bevorzugten Zerfallskanal bilden.

Zusammenfassend zeigen die $4f^{-1}$ -Linien demnach eine Ankopplung an alle Resonanzen in dem Photonenenergie-Bereich, während die $6s^{-1}$ -Hauptlinie an die Strukturen vor der Resonanz stärker ankoppelt und zu höheren Photonenenergien schnell an Intensität verliert. Bereits in der, in mehrere Zustände aufgespaltenen, Riesenresonanz zeigt sich dieses Verhalten und führt zu einer verringerten Halbwertsbreite dieser Struktur.

Vorstellung und Diskussion der Spektren

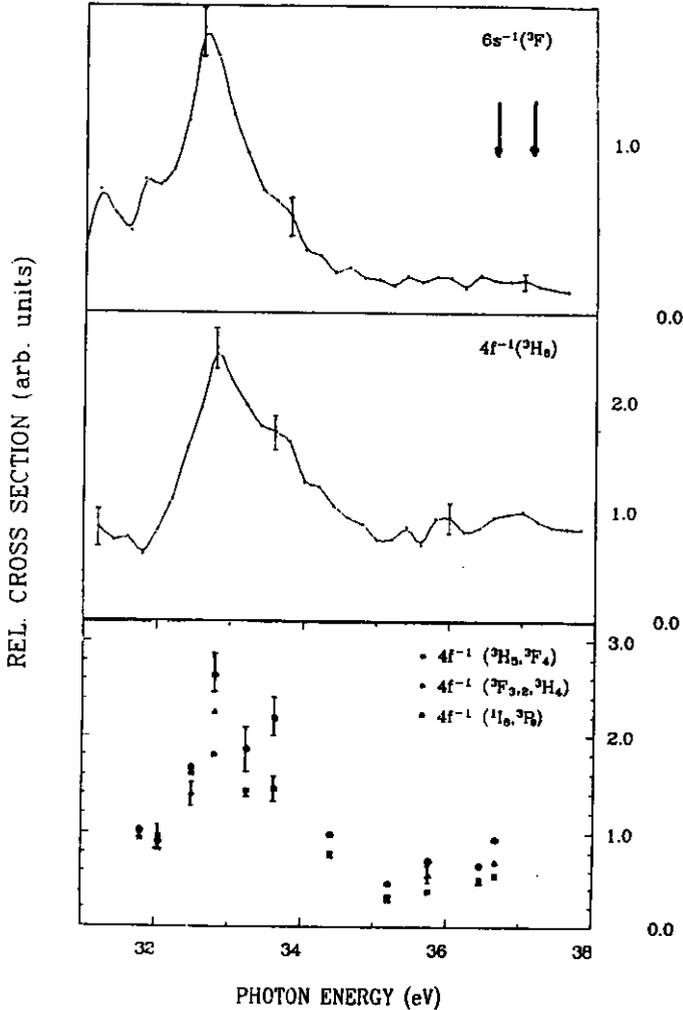


Abbildung 31: Partielle Wirkungsquerschnitte von Thulium mit Schwellen (↓)

Eine Summation der dargestellten partiellen Wirkungsquerschnitte für einen Vergleich mit der Absorption erschien mir nicht sinnvoll, da ein entscheidender Zerfallskanal, das $5p^{-1}$ -Kontinuum, nicht mitberücksichtigt werden konnte.

4.2.4 Die Ionen-Ausbeute-Spektren des atomaren Thulium

Die Abbildung 32 zeigt in der Mitte die von W. Fiedler [Fied 88] gemessenen (digitalisiert und geglättet) Tm-Ausbeutespektren. Die aus dem Tm^{+} -Ausbeutespektrum und dem Tm^{2+} -Ausbeutespektrum gebildete Summe ($Tm^{2+} + Tm^{+}$) besitzt einen ähnlichen Verlauf wie das Absorptionsspektrum [Tracy 77]. Auf Grund der geringen Auflösung ist es allerdings nicht möglich die resonanten Strukturen der Absorption als diskrete Linien wiederzugeben.

Auffallend ist die fehlende Intensität oberhalb der $5p_{3/2}^{-1}$ -Ionisationsschwelle, die sich in der Riesenresonanz und den folgenden Strukturen niederschlägt. Die problematische Kalibrierung der Photoplatte-Schwärzung bei photographischer Detektion und Nichtlinearitäten können die Ursache für diesen Effekt sein. Eine zweite, physikalische Ursache wäre der Fluoreszenzzerfall. In den Festkörpern der 'Seltenen Erden' ist dieser Zerfall im Bereich der $5p$ -Resonanzen bereits beobachtet worden [Shul 88].

Wesentlich stärker als beim Europium beobachtet man beim Thulium den Zerfall der Resonanzen unterhalb der $5p_{3/2}^{-1}$ -Schwelle in den zweifach-ionischen Endzustand. Die schon beim Europium gewonnene Erkenntnis von weiteren Ionisationsschwellen, die mit der Erzeugung eines $5p^{-1}$ -Lochs entstehen, wird beim Thulium noch wesentlich ausgeprägter vermutet.

Die neu entstandenen Ionisationsschwellen der Form $5p^5(^2P_{3/2})4f^{13}6s5d$ und $5p^5(^2P_{3/2})4f^{13}5d^2$ liegen energetisch günstiger als die $5p^5(^2P_{3/2})6s^2$ -Schwelle. Diese Situation läßt sich im Bild eines "shake-down"-Prozesses erklären. Die Anwesenheit eines $5p^{-1}$ -Loches bedingt eine Umordnung der äußeren Schalen, in der die unbesetzten $5d$ -Zustände energetisch unter die besetzten $6s$ -Zustände rutschen. Für die durch das Lochpotential beeinflussten $6s$ -Elektronen ist es möglich in die $5d$ -Zustände zu fallen. Das Ergebnis ist ein Zustand mit geringerer Bindungsenergie als jener der Hauptlinie.

Bereits Holland et al. [Holl 81] sagten beim Ytterbium die Existenz von weiteren Ionisationsschwellen voraus, so daß die Annahme auch beim Nachbarlement Thulium gerechtfertigt scheint.

Eine weitere Möglichkeit die Resonanzen im Tm^{2+} -Ausbeutespektrum zu erklären wären shake-off-Prozesse, die auf Grund der hohen Intensität einen starken Untergrund in den EDCs erzeugen müßten. Um in diesem Punkt Klarheit zu gewinnen wären weitere EDCs unterhalb der $5p_{3/2}^{-1}$ -Schwelle wünschenswert.

Vorstellung und Diskussion der Spektren

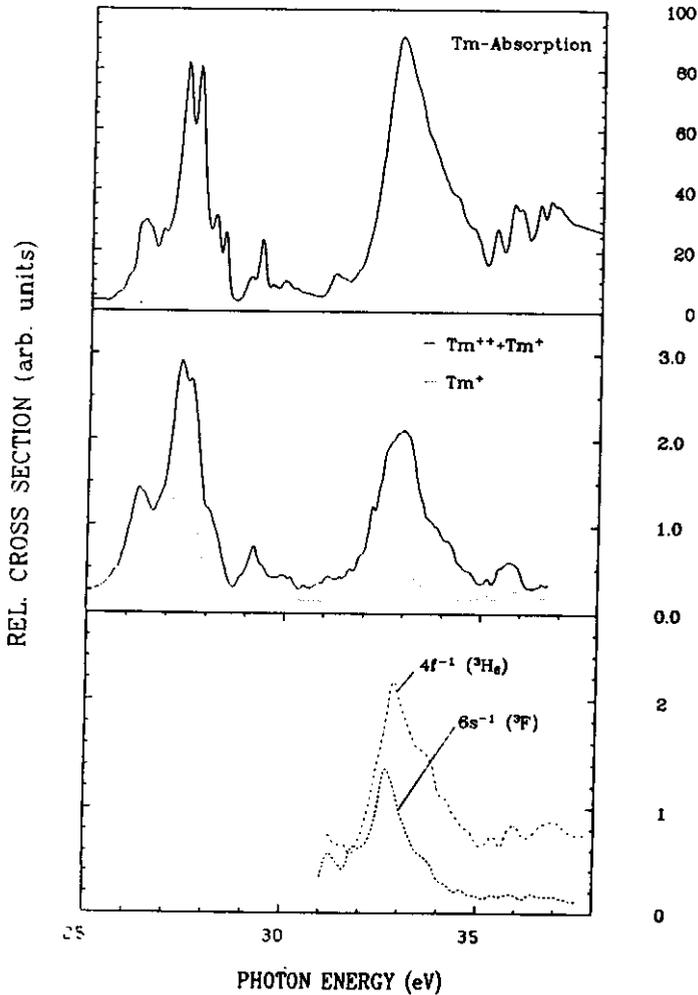


Abbildung 32: Vergleich der Absorption (oben) mit dem Ionen-Ausbeutespektrum Tm^+ - Tm^{2+} (mitte) und den partiellen Wirkungsquerschnitten (unten)

Zur Gegenüberstellung sind in Abbildung 32 auch das Absorptionsspektrum und die partiellen Wirkungsquerschnitte der Linien $6s^{-1}$ und $4f^{-1}$ (3H_6) dargestellt. Eine Übereinstimmung der Energielagen und Resonanzformen der partiellen Wirkungsquerschnitte ist zu der Absorption eher gegeben als zu den Ausbeutespektren. Dies läßt sich auf die geringe Auflösung des Ausbeutespektrums zurückführen.

4.2.5 Das Elektronenstoßspektrum und das mit ungebogter Synchrotronstrahlung aufgenommene Spektrum

Bereits beim Europium lieferten das Elektronenstoßspektrum und das 0. Ordnungsspektrum Informationen über die Augerlinien und Autoionisationsstrukturen. Das Elektronenstoßspektrum wurde 1987 von M. Richter [Rich 84] gemessen. In der Abbildung 33 sind die Spektren dargestellt. Um eine Vorstellung von der Zusammensetzung der Strukturen zu geben sind auch die verschobenen CIS-Spektren in der Abbildung 33 enthalten. Ferner wird die mit geringer Punktdichte und schlechter Statistik gemessene Augerlinie zur Verdeutlichung dargestellt.

Die in den beiden Augerspektren beobachteten Unterschiede in den relativen Höhen der Strukturen sind auf die spektrale Verteilung des weißen Lichts der 0. Ordnung und beim Elektronenstoß zurückzuführen.

Im Elektronenstoßspektrum sind die drei starken Augerlinien im Bereich zwischen 8 – 10 eV kinetischer Energie zu sehen, die dem Zerfall des $5p_{3/2}^{-1}$ -Lochs zugeordnet werden. Ferner spiegelt die bei 12.35 eV liegende starke Augerlinie den Zerfall des $5p_{3/2}^{-1}6s^2$ Zustands in den Tm^{2+} -Grundzustand wieder.

Dies bestätigt die von Tracy vorhergesagte $5p_{3/2}^{-1}6s^2$ Ionisationsschwelle bei $h\nu = 30.6$ eV [Tracy 77].

Die zuvor genannten Augerlinien rühren möglicherweise von $5p_{3/2}^{-1}6s5d$ - oder $5p_{3/2}^{-1}5d^2$ Schwellen her, die dann bei 25.6 eV, 26.5 eV und 27.2 eV liegen würden, sofern der Zerfall in den Tm^{2+} -Grundzustand erfolgt. Der Zerfall in diesen Endzustand sollte als dominant angesehen werden [Ford 87].

Bei den höherenergetischen Strukturen handelt es sich um Autoionisationsresonanzen der Hauptlinien im Bereich der $5p$ -Anregungen.

Die breite Struktur zwischen 22 eV und 30 eV konnte dem Zerfall der Riesenresonanz in die Hauptlinien zugeordnet werden, wie die Darstellung verrät.

Die abgebildete verschobene Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte reproduziert die Strukturen im 0. Ordnungsspektrum sehr gut, während die Struktur im Elektronenstoßspektrum flacher verläuft.

Dies kann auf die schon erwähnten Unterschiede in den Anregungsspektren zurückgeführt werden [Wetz 87].

Vorstellung und Diskussion der Spektren

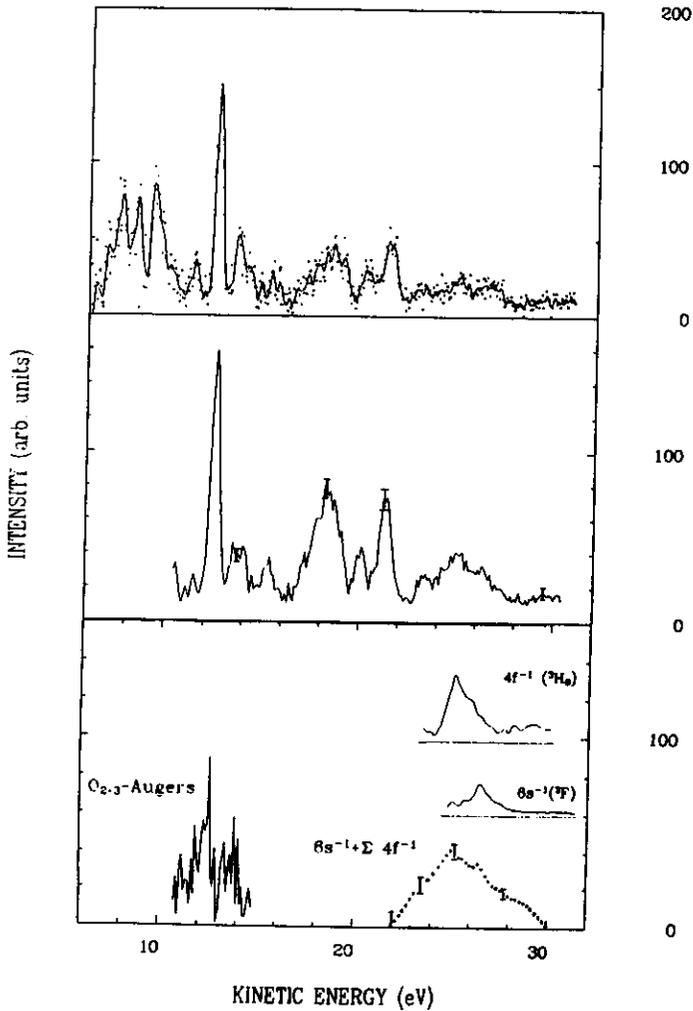


Abbildung 33: Das Elektronenstoßspektrum (oben), das 0. Ordnung-Spektrum (mitte) und die verschobenen partiellen Wirkungsquerschnitte sowie deren Summe (unten)

4.2.6 Vergleich zu Festkörpermessungen

Entsprechend den Betrachtungen beim Europium soll ein Vergleich der atomaren Messungen zu Festkörperdaten den Abschluß meiner Untersuchungen über die 5p-Anregungen beim Thulium bilden. Als Grundlagen dienten mir die Elektronenenergie-Verlust-Spektren von Netzer et.al. [Netz 85] und Onsgaard et.al. [Onsg 83]. Die Grundlagen der Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie (EELS) wurden bereits im vorherigen Unterkapitel vorgestellt.

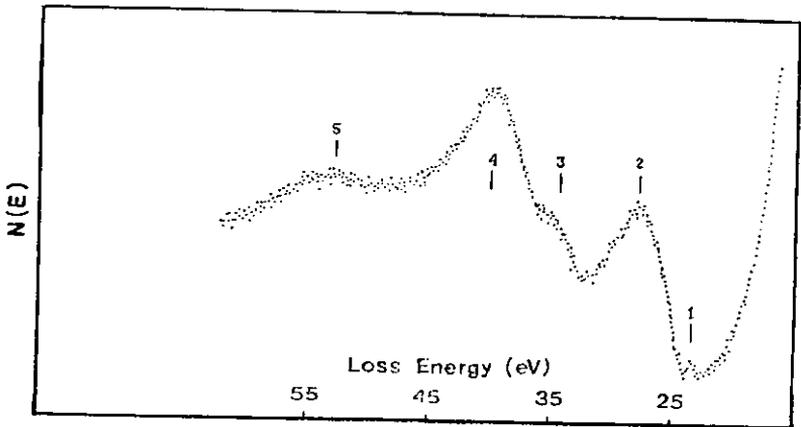


Abbildung 34: Das Elektronenenergie-Verlust-Spektrum [Netz 85]

In den REELS des Thuliums, die mit einer Einschüßenergie von 1600 eV von Netzer et.al. aufgenommen wurden, zeigen sich deutliche Strukturen. Die Numerierung der Strukturen in der Abbildung 34 ist in der darauffolgenden Tabelle erklärt. In dem Thulium-REELS ist ein anderer Energie-Bereich gewählt worden. Entsprechend den Europium-Daten sind aber im niederenergetischen Verlustenergie-Bereich auch Strukturen von elastisch gestreuten Elektronen, sowie Plasmon und Valenzan-

Vorstellung und Diskussion der Spektren

regungsverluste vorhanden. Dargestellt ist beim Thulium der für uns interessante Bereich zwischen 15 eV und 60 eV Verlustenergie.

Notation	E_L/eV	eigene Zuordnung	Zuordnung	
1	23.0	?	?	
2	27.0	Plasmon	Plasmon	[Onsg 83]
3	34.0	?	?	
4	40.5	5p-Anregung	5p ⁵ 5d (¹ P ₁)-Anregung	[Netz 85]
5	52.0	5s-Anregung	5s-Anregung	[Netz 85]

Der Plasmon-Verlust bei $E_L = 27eV$ ist stärker ausgebildet als beim Europium. Zugleich ist der Verlust bei $E_L = 34 eV$ deutlicher zu erkennen als beim Europium. Eine Zuordnung dieser Struktur oberhalb der 5p_{1/2}⁻¹-Ionisationsschwelle von 31.8 eV ist nicht getroffen worden.

Auch beim Thulium ist eine dominante Struktur oberhalb der 5p⁻¹-Schwelle zu erkennen.

Sie läßt sich deutlicher als beim Europium als Resonanz erkennen. Die 5s-Verluste liegen etwa 12 eV getrennt von der Struktur 4, die ich einer 5p-Anregung zugeordnet habe. Netzer et.al. haben diese Struktur einer 5p⁵5d (¹P₁)-Anregung zugeordnet. Die Erklärung für die Ausbildung dieser Resonanz führten Netzer et.al., wie schon beim Europium, auf die Unterbindung der Konfigurationswechselwirkung durch den delokalisierten Charakter der Leitungsbandelektronen zurück. Die Folge wäre die Möglichkeit der Ausbildung einer Formresonanz oberhalb der 5p⁻¹-Schwellen.

Die 5p⁻¹-Ionisationsschwellen liegen beim Thulium-Festkörper 6 eV bzw. 5.4 eV unterhalb denen des Atoms. Dies ist wie schon beim Europium auf Relaxationsprozesse zurückzuführen.

In der Hinsicht der Erniedrigung der 5p-Bindungsenergien gegenüber dem Atom und dem Auftreten einer breiten Struktur oberhalb der 5p⁻¹-Ionisationsschwelle sind die Festkörper-Daten zwischen Thulium und Europium konsistent.

Für einige der auftretenden Unterschiede, insbesondere der relativen Energieverschiebungen, können die unterschiedlichen Valenzen der Metalle, Europium ist divalent und Thulium ist trivalent, die Ursache sein.

5 Die Fluoreszenz-Messungen

5.1 Vorbemerkungen

Ein bereits entwickelter Fluoreszenzdetektor sollte nach längerer Lagerung wieder aktiviert werden. Mit der Aktivierung wurde zugleich eine Option zur Veränderung von Potentialverhältnissen im Detektor geschaffen. Diese Konstruktion wurde benötigt um die Detektion von geladenen Teilchen zu unterbinden. Die Funktionstüchtigkeit wurde mit Hilfe der Helium-Fluoreszenz getestet.

Im Hinblick auf Messungen an den 'Seltene Erden' ist diese Messung ein Test für die Weiterentwicklung einer Apparatur gewesen, mit der auch die Fluoreszenz an atomaren 'Seltene Erden' gemessen werden kann.

Dieses Kapitel wird sich mit der Spezifikation des Detektors, dessen Regenerierung und Optimierung, sowie der experimentellen und theoretischen Seite des Fluoreszenzprozesses befassen.

In diesem Zusammenhang standen neue Theoriedaten [Burk 88, Hay 88] zur Verfügung, die bisher noch nicht mit experimentellen Ergebnissen verglichen wurden.

Ältere experimentelle Daten [Wood 82/80, Lind 85/87, Koss 88, Dhez 73, Madd 65] wurden für eine Einschätzung unserer Messungen herangezogen.

5.2 Spezifikation und Optimierung des Detektors

Einhergehend mit der Intention das Fluoreszenzlicht zu detektieren, muß die Untergrundzählrate, die durch Streulicht, Elektronen und Ionen verursacht wird, minimiert werden. Zu diesem Zweck mußte eine Optimierung des Detektors erfolgen. Zuerst werde ich den Aufbau und die Funktionsweise des Detektors beschreiben.

Entsprechend der Abbildung 35 sind in einem Edelstahlgehäuse ein Photoelektronenvervielfacher vom Typ Johnson MM1, eine CsJ-Kathode von ungefähr 1000 Ångström Schichtdicke und ein mit Aluminiumfolie belegtes Kupfernetz von 35 μm Maschengröße als Eintrittsfenster dienend, angeordnet.

Die Akzeptanz des Detektors beträgt bei 10 mm entferntem Wechselwirkungsvolumen und einem Öffnungswinkel von 35° etwa 4% des gesamten Raumwinkels.

Um die Elektronen und Ionen simultan zu unterdrücken ist die Option der Veränderung des elektrischen Feldes durch Anlegen von Potentialen am Aluminiumfenster, an der Kathode und am Netz geschaffen worden.

Einfallende Fluoreszenzlicht-Photonen der Energie 40.8 eV werden auf der CsJ-Kathode mit einer Effizienz von 0.3 bis 0.4 Elektronen pro einfallendem Photon [Card 70, Lenth 74] konvertiert.

Signal ausgekoppelt. Die Weiterverarbeitung erfolgt analog den Channeltronimpulsen.

Die Verstärkung liegt nach Angaben des Herstellers für eine Hochspannung von 2.5 kV je nach Alterungsgrad bei 10^4 bis 10^5 . Diese Werte wurden auf Grund der langen Lagerung an Luft (etwa 1 Jahr) nicht erreicht. Es war eine gründliche Regeneration des Photoelektronenvervielfachers nötig um eine spürbare Verbesserung der Verstärkung zu erzielen.

Entsprechend den Anleitungen von Howoldt [How 89] wurde der Elektronenvervielfacher zweimal à 2 Minuten in eine siedende 10-prozentige bzw. 20-prozentige RBS 50-Lösung gelegt. Teile des grünlichen Belags lösten sich. Es blieb eine bläuliche Färbung der Dynodennetze zurück. Es zeigte sich, daß die Effizienz des Detektors etwa um einen Faktor 5 geringer gegenüber neuwertigen Detektoren [Johns Lab] war.

Um das Verfahren der Optimierung kurz darzustellen, greife ich die wesentlichen Punkte auf, die uns während unserer zweiwöchigen Meßzeit auffielen.

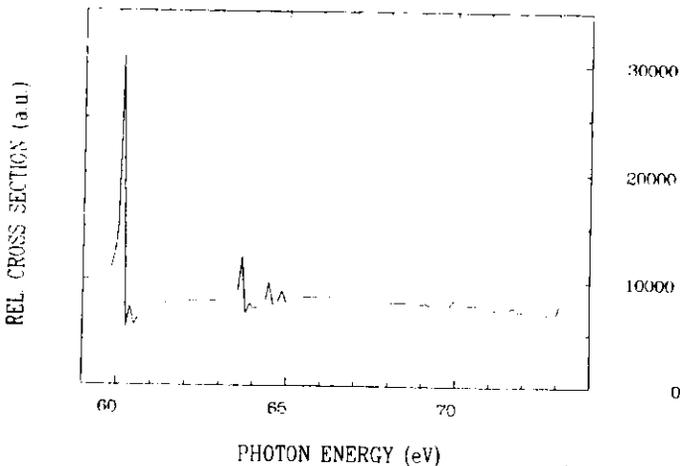


Abbildung 36: Elektronen- und Ionenlinien vor der Optimierung des Detektors

Zur Signaloptimierung ist die Helium-Fluoreszenz geeignet. (Der Anregungs- und Zerfallsprozess, der zur Helium-Fluoreszenz führt, ist in Abbildung 37 dargestellt.) Der von uns benutzte Kammerdruck lag bei Werten, die kleiner als $1.5 \cdot 10^{-4}$ Torr

Fluoreszenz-Messungen

waren. Laut Angaben des Herstellers sollte der Elektronenvervielfacher nicht bei einem Druck oberhalb von 10^{-4} Torr betrieben werden.

Um den Detektor zu prüfen, werden zuerst die Elektronen und metastabilen Ionen detektiert. Das in Abbildung 36 vorgestellte Spektrum zeigt die Elektronen- und Ionenlinien, die mit den eingestellten Parametern von -60 V an der Aluminiumfolie, -140 V am Eingangsnetz (gegenüber Erdpotential) und der Kathode auf Erdpotential aufgenommen wurden. Die Optimierung auf eine Detektion von Photonen wird danach vorgenommen und im Folgenden beschrieben.

Zuerst wird die Hochspannung zur Signaloptimierung variiert, während Kathode und Aluminiumfolie auf Erdpotential liegen. Die Signale werden auf dem Oszilloskop dargestellt um eventuelle Nachschwinger des Signalimpulses in ihren Spitzenwerten zu messen. Die Schwelle des Diskriminators wird dann so eingestellt, daß die Nachschwinger unterdrückt werden.

Ausgehend von +211 V gegenüber Erdpotential am Dynodeneingangsnetz sollte eine Optimierung der Kathoden- und Folienspannung erfolgen. Der Aluminiumfolie wird ein positives Potential von +72 V gegenüber Erdpotential vorgegeben um die bei dem Hintergrunddruck sehr vielzählig auftretenden Ionen vom Eintrittsfenster fernzuhalten. Eine vollständige Isolierung des Gehäuses mit Aluminiumfolie sollte weiteres Eindringen von Ionen verhindern. Zugleich verhindert eine negative Vorspannung der Kathode von -265 V, daß Primär- und Sekundärelektronen, die an der Aluminiumfolie entstehen können, auf die Kathode gelangen. Das Eingangsnetz des offenen Elektronenvervielfachers ist, wie erwähnt, mit +211 V gegen Erdpotential, positiv vorgespannt um einerseits transmittierte Ionen zu reflektieren und andererseits konvertierte Elektronen zu beschleunigen. Dieses Potential ist wie die zuvor erwähnten Potentiale separat einstellbar.

Es gibt mehrere Hinweise darauf, daß wir Fluoreszenz detektieren. Nach Reduzierung des Untergrunds mit Hilfe von Leerspektren (ohne Helium) ist deutlich der starke Anstieg der Intensität oberhalb der $n=2$ -Schwelle zu erkennen. Neben der Fluoreszenz können auch metastabile Ionen den Anstieg der Intensität verursachen, was aber bei den eingestellten Potentialen sehr unwahrscheinlich ist. Daß wir Photonen detektieren, ist an dem sehr deutlichen Abfall der Intensität oberhalb der $Al_{2,3}$ -Kante zu erkennen. Das vorhandene Streulicht wird oberhalb dieser Absorptionskante des Aluminiums absorbiert.

Ferner wird als weiterer Beweis die zeitliche Struktur der Signalimpulse in Korrelation mit der gepulsten Synchrotronstrahlung angesehen. Mit einer von E. v. Raven [Rav 88] entwickelten Elektronik war es möglich die Zeitstruktur der Signalimpulse aufzulösen. Zeitlich scharf definierte Signalimpulse entstanden nur, wenn die geladenen Teilchen unterdrückt wurden. Bei Veränderung der Potentialverhältnisse wurden durch die unterschiedlichen Flugzeiten der Elektronen und Ionen die scharfen Zeitstrukturen zerstört.

Verbesserungsvorschläge, wie ein separates Abpumpen des Detektors, wurden be-

Fluoreszenz-Messungen

Wir detektieren das Fluoreszenzlicht nicht energie-dispersiv mit unserem Detektor. Um weitere Informationen über den Zerfallsprozess zu erhalten wäre ein Sekundärmonochromator erforderlich. Eindeutige Zuordnungen über den zerfallenden Zustand können von uns nur unterhalb der $n=3$ -Ionisationsschwelle von Helium getroffen werden.

Die Zwei-Elektronen-Anregung ist bereits in den 20er Jahren von Boyce und Compton [*Compt 28*] diskutiert worden. Madden und Codling [*Madd 65*] beobachteten die Helium-Resonanzen im Absorptionsspektrum. Mit Hilfe der Theorie von Fano wurde der Zerfall über Autoionisation anhand von Linienprofilen nachgewiesen. Am Beispiel der Serie, die zur $n=2$ -Ionisationsgrenze führt, soll der Charakter der Autoionisationsresonanzen näher erläutert werden. Neben den Zuständen $2snp$ führen auch die Zustände $2pns$ zur $n=2$ -Seriengrenze. Beide Serien haben dieselbe Hauptlinie $2s2p$ (1P). Die Zustände der Serien liegen energetisch eng beieinander und sind zu gleichen Anteilen untereinander gemischt. Cooper et.al. [*Coop 68*] führten unabhängige Wellenfunktionen $u(2snp)$ und $u(2pns)$ ein. Die Mischungszustände lassen sich als Linearkombinationen schreiben

$$\Psi(sp, 2n\pm) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u(2snp) \pm u(2pns)]$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten vom Grundzustand $He\ 1s^2$ in die antisymmetrischen Zustände $\Psi(sp, 2n-)$ ist verschwindend gering, so daß nur die symmetrischen Zustände diskutiert werden. Resonanzen der $n=3$ -Serien sind analog zu bezeichnen.

Die Zwei-Elektronen-Anregungen unterhalb der $n=2$ -Schwelle zeigen Fluoreszenzzerfall, der von Baltzer und Karlsson detektiert werden konnte [*Bal 86*]. Das von uns detektierte Fluoreszenzlicht ist oberhalb der $n=2$ -Schwelle bei 65.4 eV beobachtbar. Die angeregten Zustände der Form $\Psi(sp, xn+)$, mit $x > 2$, können über Autoionisation in das $n=2$ -Kontinuum zerfallen. Der erreichte $He^+ 2p$ -Zustand zerfällt über einen elektrischen Dipolübergang mit einer Lebensdauer von 10^{-10} s in den $He^+ 1s$ -Grundzustand. Dagegen ist der $He^+ 2s$ -Zustand metastabil mit einer Lebensdauer von 1.9 ms, und sein natürlicher Zerfall ist ein Zwei-Photonen-E1-Übergang [*Wood 80*]. Relaxation über Stoßprozesse werden erst bei Drücken von mehr als 0.2 Torr signifikant [*Wood 80*].

Wir detektieren nur den Fluoreszenzzerfall vom $He^+ 2p$ -Zustand, da die Ionen im metastabilen $2s$ -Zustand nicht unter Emission eines Fluoreszenzphotons zerfallen. Den möglichen Zwei-Photonen-Zerfall detektieren wir nicht da, die Ionen auf Grund ihres Vertikalimpulses bereits aus dem Wechselwirkungszone gedriftet sind.

Oberhalb der $n=3$ -Ionisationsschwelle tritt ein weiterer Fluoreszenzzerfall auf. Die höher liegenden Resonanzen können autoionisierend in das $n=3$ -Kontinuum zerfallen, um von dort unter Emission eines Fluoreszenzphotons von 48.4 eV in den Grund-

zustand von He^+ zu gelangen. Eine Unterscheidung der Photonen, vom He^+ 2p-Zustand ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$) und vom He^+ 3p-Zustand ($h\nu = 48.4 \text{ eV}$), ist ohne Sekundärmonochromator nicht möglich.

Ausgehend vom He^+ 3s-Zustand ist aber auch ein Kaskadenzerfall in das He^+ 2p-Kontinuum mit anschließender Fluoreszenz in den He^+ -Grundzustand möglich. Woodruff und Samson wiesen den Prozess als dominant nach [Wood 80].

Der Nachweis nur des letzten Teilprozesses, des Fluoreszenzzerfalls, läßt durch Auswertung der Linienform noch Rückschlüsse auf die vorangegangenen Prozesse zu.

Die beobachteten Resonanzen lassen sich mit Hilfe der Theorie von Fano [Fano 61/65] parametrisieren. Der bereits in Kapitel 1 erwähnte *q-Parameter* gibt das Verhältnis von diskreter Anregung mit anschließendem Autoionisationszerfall zu direkter Kontinuumsanregung an. Bisherige experimentell bestimmte Fano-Parameter liegen zwischen $q=0.48$ und $q=1.36$ für die $3s3p$ -Resonanz bei $h\nu = 69.91 \text{ eV}$.

Die Autoionisationsresonanzen und deren *q-Parameter* wurden unter Verwendung der Photoelektronenspektroskopie [Lind 85/87], der Fluoreszenzspektroskopie [Wood 80/82], Absorptions- [Dhez 73] und Ionenausbeutemessungen bestimmt [Koss 88].

5.4 Aufbau, Messungen und Vorstellung der Ergebnisse

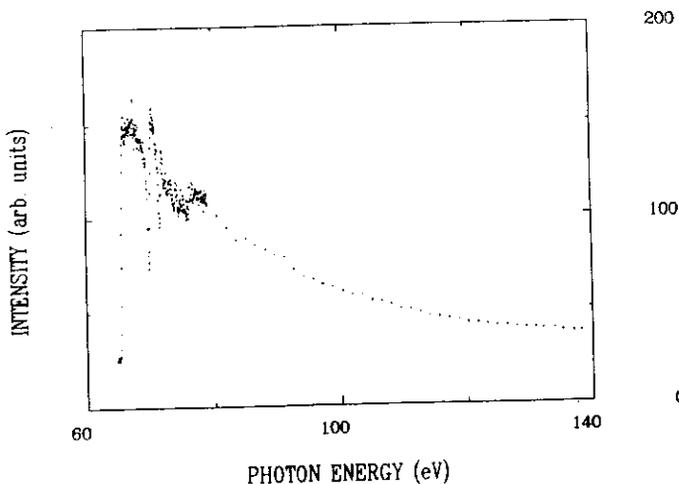


Abbildung 38: Fluoreszenzspektrum nach der Optimierung des Detektors

Fluoreszenz-Messungen

Der Aufbau des Experiments ist dem der Photoelektronenmessungen analog. Die Änderungen betreffen die Vakuumkammer, die gegen ein Vakuumkreuz von 100 mm Durchmesser ausgetauscht wurde. Dieses Kreuz wird von der rückwärtigen Seite mit einem Pumpstand auf einen Druck von ungefähr $1.0 \cdot 10^{-4}$ Torr gehalten. Senkrecht zur Synchrotronstrahlrichtung sind der Fluoreszenzdetektor und gegenüberliegend der Gaseinlaß angebracht. Der Gaseinlaß endet 1 cm unterhalb des Wechselwirkungsvolumens.

Nachdem durch Optimierung des Detektors die Elektronen- und Ionenlinien (Abbildung 36) unterdrückt worden waren, wurde das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Photonen (Anregungsspektren) aufgenommen. Die Messungen wurden mit dem Monochromatorgitter G1 und Eintritts- und Austrittsspalten von $1000 \mu\text{m}$ bzw. $1100 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die $3s3p$ -Resonanz wurde zudem mit einer Auflösung von $E/\delta E = 550$ bei Spaltgrößen von $250/400 \mu\text{m}$ untersucht.

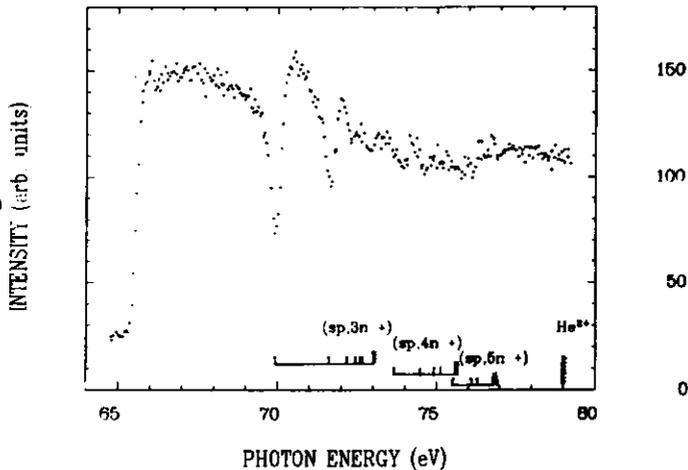


Abbildung 39: Die Fluoreszenz-Resonanzen mit Serien-Bezeichnungen

Ein Gesamtspektrum der Fluoreszenz über den Photonenenergie-Bereich von 60 eV bis 140 eV zeigt die Abbildung 38. Deutlich zu erkennen ist der steile Anstieg der Fluoreszenz oberhalb der $n=2$ -Ionisationsschwelle bei $h\nu = 65.4 \text{ eV}$.

Die Autoionisationsresonanzen der $n=3$ -Serie zeigen zwischen 69 eV und 73 eV Profile von Fensterresonanzen, wie in Abbildung 39 zu sehen ist. Die weiteren Serien

konnten nicht aufgelöst werden. Oberhalb der He^{2+} -Schwelle von 78.98 eV zeigt die Fluoreszenz einen stetigen Abfall der Intensität.

Die Resonanzen zur $n=3$ -Serie sind mit höherer Punktdichte im Bereich zwischen 64 eV und 80 eV aufgenommen worden. In der Darstellung 39 sind deutlich die asymmetrischen Linienformen zu erkennen. Auch die $n=4$ - und $n=5$ -Resonanzen zeigen andeutungsweise diese Linienform. Der in den Rohspektren vorhandene Untergrund wurde durch Aufnahme von Leerspektren ohne Helium abgeschätzt und reduziert. Der in willkürlichen Einheiten aufgetragene relative Wirkungsquerschnitt zeigt einen bleibenden Untergrund, der Zählraten von 4 – 5 Impulsen pro Sekunde entspricht.

Auch bei der Aufnahme der $3s3p$ -Resonanz mit erhöhter Auflösung ist ein Untergrund zu erkennen (Abbildung 40), der nach Reduktion mit Leerspektren zurückbleibt. (Die Zählraten bewegen sich im Bereich von 2 – 3 Impulsen/Sekunde). Die $3s3p$ -Resonanz zeigt ein Fensterprofil, in dem die Zählrate fast bis auf das Untergrundniveau sinkt. Der nicht-resonante Untergrund $\sigma_0(h\nu)$ wurde als konstant über den Bereich der Resonanz angenommen. Die mit diesen Rahmenbedingungen bestimmte Energielage der Resonanz wurde mit Hilfe der Fano-Parametrisierung bei einer Energie von $E_R = 69.92$ eV und der Fano-Parameter mit $q = 0.38 \pm 0.05$ bestimmt. Nachdem die experimentelle Kurve mit einer Gaußkurve der Breite 0.135 eV, entsprechend der Monochromatorfunktion, entfaltet wurde, ergab sich eine natürliche Halbwertsbreite von $\Gamma = 0.18 \pm 0.02$ eV. Die starken Schwankungen in den Werten werden durch den statistischen Fehler der Messung verursacht.

5.5 Vergleich zu bereits vorhandenen Daten

Zu den von uns durchgeführten Messungen lagen mehrere ältere experimentelle Daten, sowie theoretische Kurven neueren Datums vor.

Einen entsprechenden experimentellen Aufbau benutzten Woodruff und Samson [Wood 80/82] am Elektronenspeicherring Tantalus (Stoughton/Wiscounsin). Die Fluoreszenzstrahlung wurde mit einem Proportionalzähler detektiert. Die Spektren zeigen sehr ähnliche Strukturen über den gesamten Photonenenergiebereich von 60 – 140 eV.

Bei Woodruff und Samson ist eine deutliche Trennung der ersten Mitglieder der Serien zur $n=3$ - und $n=4$ -Ionisationschwelle auszumachen. Erst die höheren Serienmitglieder, sowie die $n=5$ -Autoionisationsresonanzen sind nicht mehr deutlich zu trennen. In der $3s3p$ -Resonanz liegt die Untergrundzählrate bei null.

Unsere Messungen zeigen in dem Bereich der $n=3$ -Serie deutliche Fensterresonanzen, während die $n=4$ -Serie schwächere Strukturen aufweist. Die Untergrundzählrate verschwindet in unseren Spektren nicht.

Fluoreszenz-Messungen

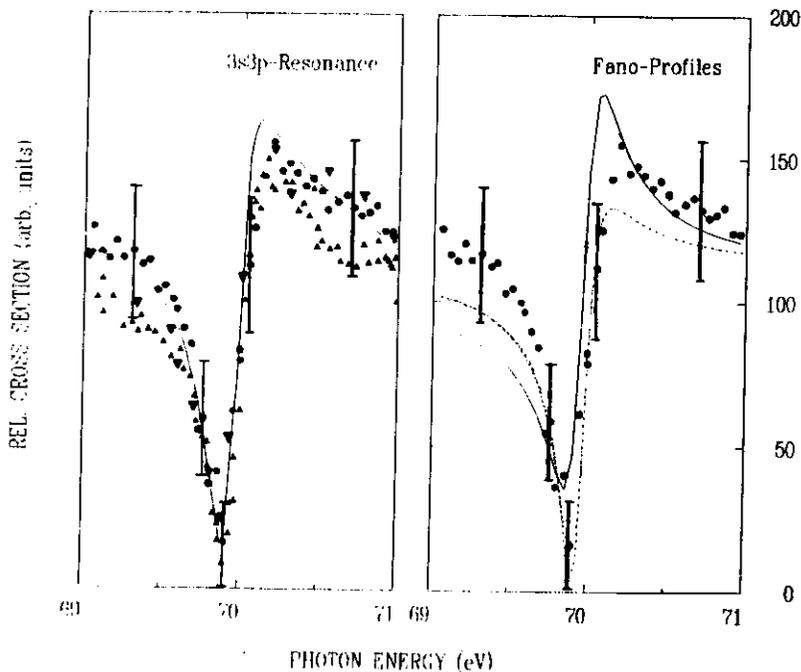


Abbildung 40: Die $3s3p$ -Resonanz von Helium. Links: Neben den eigenen Messungen (●) sind die experimentellen Daten von Woodruff/Samson (▲), Lindle et.al. (▼) [Lind 85] und eine Theorie von Hayes/Scott für den $n=2$ -Wirkungsquerschnitt (—) dargestellt. Rechts: Neben eigenen Messungen (●) sind die Fano-Profile für die Messungen von Woodruff/Samson (---) und der Theorie von Burkov et.al. (—) dargestellt.

Oberhalb der Resonanzstrukturen zeigt sich in beiden Spektren ein Abfall des Fluoreszenzsignals. Die Intensität des Fluoreszenzlichts liegt in beiden Messungen bei $h\nu = 140$ eV bei 10% des maximalen Signals. Diese Daten geben auch die Rechnungen von Jacobs und Burke [Jac 67] wieder.

Noch näher untersucht wurde nun die $3s3p$ -Resonanz. Sie wurde mit einer Auflösung von $E/\delta E = 550$ aufgenommen. In dieser Resonanz wurde der Fano-Parameter bestimmt um ihn mit bekannten Werten zu vergleichen.

In der Abbildung 40 sind die experimentellen Daten [Wood 80] und eine theoretische Kurve [Hay 88], sowie eine Gegenüberstellung der Fano-Parametrisierung dargestellt. Die Anpassung unserer Messungen an die Daten von Woodruff und Samson wurde außerhalb der Resonanz im niederenergetischen Teil des Spektrums vorgenommen. Zudem wurde das Minimum der Zählrate in der $3s3p$ -Resonanz dem von Woodruff/Samson angepaßt. Die Anpassung der theoretischen Daten vereinfachten sich, da absolute Wirkungsquerschnitte wie bei den experimentellen Daten von Woodruff/Samson bestimmt worden waren.

Die Kurve von Woodruff/Samson liegt noch innerhalb des statistischen Fehlers unserer Messungen, der durch die Fehlerbalken angegeben wird. Im Gegensatz zu unseren Messungen detektieren Woodruff/Samson neben den Fluoreszenzzerfall vom $\text{He}^+ 2p$ -Zustand auch Fluoreszenzintensität die indirekt vom $\text{He}^+ 2s$ -Zustand herrührt.

Die Experimentierkammer wurde bei einem Druck oberhalb von 0.2 Torr betrieben [Wood 80], wo die Stoßwahrscheinlichkeit der Heliumionen im $2s$ -Zustand mit neutralen Heliumatomen nicht mehr vernachlässigbar ist. So können durch Energieübertragung bei Stößen von Heliumionen ($2s$ -Zustand) mit neutralen Heliumatomen $\text{He}^+ 2p$ -Ionen erzeugt werden. Diese wiederum können über Fluoreszenz zerfallen. Eine weitere Erklärung für die erhöhte Intensität in den Resonanzflanken könnte eine bessere Auflösung sein.

Lindle et.al. haben den $n=2$ -Wirkungsquerschnitt ($2p,2s$) mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Die Messungen liegen innerhalb des statistischen Fehlers unserer Messung.

In Abbildung 40 (links) ist weiterhin noch der berechnete $n=2$ -Wirkungsquerschnitt von Hayes/Scott [Hay 88] zu erkennen. Er zeigt innerhalb unserer Meßgenauigkeiten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

In der folgenden Tabelle sind die bestimmten und berechneten Fano-Parameter aufgeführt. Hier wurde neben unseren Messungen und denen von Woodruff/Samson, auf experimentell bestimmte Werte von Lindle et.al., Kossmann et.al., Dhez/Ederer und auf Theorie-Daten von Burkov et.al. zurückgegriffen. Der relative Fehler unserer Parameter wurde durch verschiedene Anpassungen bestimmt.

Der in der Tabelle auftauchende Parameter ρ^2 wird auch Korrelationskoeffizient ge-

Fluoreszenz-Messungen

nannt, und läßt sich auch mit Hilfe der bekannten Parameter σ_a , σ_b , q und ϵ beschreiben

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_b} * \left[\frac{(q + \epsilon)^2}{(q^2 + 2\epsilon - 1)} \right].$$

Die Tabelle zeigt deutlich die Unterschiede in den mit verschiedenen Meßmethoden bestimmten Parametern.

Messung/Theorie	q	ρ^2	Γ (eV)	σ
eigene Messung (88)	0.38 ± 0.05	0.910 ± 0.07	0.180 ± 0.02	n=2 (2p)
Woodruff et.al. (82)	0.48 ± 0.09	0.980	0.178	n=2 (2p,2s teilw.)
Lindle et.al. (85)	0.70	0.880	0.178	n=2 (2p,2s)
Burkov et.al. (88)	0.96	0.670	0.212	n=2 (2p,2s)
Lindle et.al. (87)	1.30 ± 0.05	0.057 ± 0.005	0.178 ± 0.012	total (2p,2s,1s)
Kossmann et.al. (88)	1.32 ± 0.05	0.043 ± 0.005	0.200 ± 0.02	total (2p,2s,1s)
Dhez et.al. (73)	1.36 ± 0.2	0.012 ± 0.003	0.132 ± 0.014	total (2p,2s,1s)

Tabelle: Die Fano-Parameter der 3s3p-Resonanz

Die Unterschiede der verschiedenen Parameter zeigt auch die rechte Darstellung in Abbildung 40. Innerhalb der Fehlergrenzen unserer Messungen liegt die Fano-Parametrisierung von Woodruff/Samson. Die Fano-Kurve von Lindle et.al. [Lind 85] wurde nicht dargestellt, da der reduzierte Untergrund $\sigma_b(h\nu)$, der bei Lindle et.al. linear mit der Photonenenergie abnimmt, die Parametrisierung verändert. Keine Übereinstimmung war mit der errechneten Kurve von Burkov et.al. zu erzielen.

Lindle et.al. bestimmten 1985 den n=2-Wirkungsquerschnitt der 3s3p-Resonanz mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie [Lind 85]. Während wir nur den Fluoreszenzzerfall des He⁺ 2p-Zustands detektieren, haben Lindle et.al. beide Zerfallskanäle der 3s3p-Resonanz in den entarteten n=2-Zustand gemessen. Der Unterschied der Daten von Lindle et.al. zu den Messungen von Woodruff/Samson ist möglicherweise dadurch zu erklären, daß der Transfer der He⁺ 2s-Ionen durch elastischen Stoß mit neutralen Atomen in die fluoreszierenden He⁺ 2p-Zustände nicht für alle He⁺-Ionen im 2s-Zustand stattfindet. So detektieren Woodruff/Samson nicht den gesamten

$n=2$ -Wirkungsquerschnitt.

In einer zweiten Veröffentlichung haben Lindle et.al. [Lind 87] den totalen Wirkungsquerschnitt gemessen. Die Fano-Parameter liegen in Übereinstimmung mit Ionen-Ausbeute-Messungen von Kossman et.al. [Koss 88] und Absorptionsmessungen von Dhez und Ederer [Dhez 79]. Bei diesen Messungen tritt ein weiterer Zerfallskanal hinzu. Neben der Autoionisation in die entarteten $2s$ - und $2p$ -Zustände wird auch ein Zerfall in den $1s$ -Zustand des He^+ gemessen.

Für Kossman et.al. ist eine Unterscheidung der Endzustände mit dem e/m -TOF-Spektrometer nicht möglich.

Auch bei den Photoelektronenausbeuten von Lindle et.al. [Lind 87] sind alle Zerfallskanäle detektiert worden. Die übereinstimmenden Daten der Fano-Parameter in Absorption, Ionen-Ausbeute und Photoelektronen-Ausbeute sind konsistent, da die Summe aller partiellen Wirkungsquerschnitte die Absorption reproduzieren sollte.

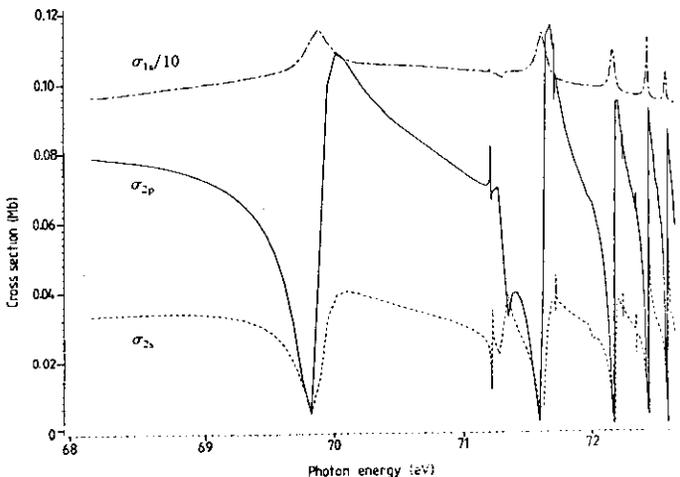


Abbildung 41: Berechnete partielle Wirkungsquerschnitte aller Zerfallskanäle [Hay 88]

Die Abbildung 41 zeigt die von Hayes et.al. berechneten Wirkungsquerschnitte aller drei Zerfallskanäle der $3s3p$ -Resonanz. Die Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte $2s$ und $2p$ wurde bereits in Abbildung 40 (linkes Bild) gezeigt. Errechnete und experimentell gewonnene Verzweungsverhältnisse zwischen den $2s$ - und $2p$ -Zerfallskanälen verifizieren die Kurven [Biz 82, Lind 85, Chang 80]. Deutlich zu

Fluoreszenz-Messungen

erkennen sind die unterschiedlichen Resonanzprofile der Zerfallskanäle.

Mit Hilfe dieser Berechnungen und der erwähnten unterschiedlichen Detektion lassen sich bereits qualitativ einige Unterschiede in den Fano-Parametern erklären.

Eine weitere Ursache für die Diskrepanzen wurde bisher außer Acht gelassen.

Entscheidenden Einfluß auf die Form der Resonanz hat die Reduzierung des Untergrunds $\sigma_b(h\nu)$. Während wir den Untergrund als konstant in der $3s3p$ -Resonanz angenommen haben, wurde der Untergrund $\sigma_b(h\nu)$ bei den Messungen von Lindle et.al. [Lind 87, Lind 85], Kossman et.al. [Koss 88] und Dhez/Ederer [Dhez 79] mit zunehmender Photonenenergie als fallend angenommen. Woodruff/ Samson haben dazu keine Angaben gemacht.

Durch die Reduzierung unterschiedlich verlaufender Untergrund-Wirkungsquerschnitte $\sigma_b(h\nu)$ wird das Profil der Resonanz verändert. Die deutlichen Diskrepanzen in den Fano-Parametern sind in erster Linie darauf zurückzuführen.

Ein Vergleich der Fano-Parameter ist in sofern nur bedingt durchführbar, da neben der Bestimmung von $\sigma_b(h\nu)$ auch Unterschiede durch die Detektion verschiedener Zerfallskanäle die Werte beeinflussen. Berücksichtigt man diese Vorgaben, so stimmen unsere Daten mit vergleichbaren Daten von Woodruff/Samson innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Zerfälle atomarer Resonanzen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie an den Lanthaniden Europium und Thulium im Bereich der $5p$ -Anregungen untersucht, sowie mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie die Zerfälle der Zwei-Elektronen-Anregungen beim Helium.

Zur experimentellen Durchführung standen mir ein bereits erprobtes Photoionisationsexperiment und ein neu konzipiertes Fluoreszenzexperiment zur Verfügung. Die Daten wurden am TGM des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors und am TGM des BESSY aufgenommen.

Die Absorptionsspektren der atomaren Lanthanide Europium und Thulium werden im Bereich der $5p$ -Anregungen von breiten, asymmetrischen Riesenresonanzen zwischen den $5p^{-1}$ -Schwellen dominiert. Europium zeigt eine Vielzahl scharfer Resonanzen auch unterhalb der $5p^{-1}$ -Schwellen, während Thulium zwei starke und mehrere schwächere Resonanzen unterhalb der $5p^{-1}$ -Schwellen zeigt.

Die Resonanzen unterhalb der $5p^{-1}$ -Ionisationsschwellen zerfallen beim Europium über Autoionisation in das $4f^{-1}$ - und $6s^{-1}$ -Kontinuum. Weitere Zerfallskanäle spiegeln sich in den relativ zu den Hauptlinien starken Satellitenlinien wieder.

Die dominanten Zerfälle in der Riesenresonanz finden über Augeremission und Autoionisation in das $5p^{-1}$ -Kontinuum statt. Die Autoionisation in die Zustände $4f^{-1}$ und $6s^{-1}$ ist wesentlich schwächer als der zuvor genannte Zerfall.

Beim Thulium ist der Zerfall in das $5p^{-1}$ -Kontinuum nicht untersucht worden. Der Zerfall der Riesenresonanz in die Hauptlinien $4f^{-1}$ und $6s^{-1}$ ist beim Thulium ausgeprägt.

Beide Elemente zeigen innerhalb der Riesenresonanz ein konsistentes Verhalten der Hauptlinien-Wirkungsquerschnitte $4f^{-1}$ und $6s^{-1}$. Die Intensität des $6s^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts wird relativ zum $4f^{-1}$ -Wirkungsquerschnitt mit steigender Photonenenergie schwächer.

Die Funktionstüchtigkeit eines Fluoreszenzdetektors wurde mit Hilfe der Helium-Fluoreszenz getestet. Der Test lieferte positive Ergebnisse. Die experimentellen Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit bereits bekannten Messungen.

Die Zwei-Elektronen-Anregungen des Heliums zerfallen über Autoionisation in angeregte einfach-ionische Zustände, die wiederum unter Emission eines Fluoreszenzphotons in den ionischen Endzustand zerfallen können. Die Resonanzstrukturen können durch Fano-Profile gut angepaßt werden.

Literaturverzeichnis

- Åberg 76* Åberg, in Photoionization and other Probes of Many-Electron Interactions, Herausg. F. Wuilleumier, Plenum Press, New York (1976)
- Asim 84* Asimov, Asimovs Guide to Science 1, Basic Books Inc., Publ., New York (1984)
- Baig 84* Baig, Connerade, Mayhew, Sommer, J. Phys. B 17, 371 (1984)
- Bal 88* Baltzer, Karlsson, Phys. Rev. A 38, 2322 (1988)
- Beck 88* Becker, TU Berlin, persönliche Mitteilung
- Biz 82* Bizau, Wuilleumier, Dhez, Ederer, Chang, Krummacher, Schmidt, Phys. Rev. Lett. 48, 588 (1982)
- Brad 84* Bradshaw, Braun, Buchholz, Fröhling, Gaupp, Peatman, Petersen, Pflüger, Schäfers, Wolf, BESSY Jahresbericht 1984, 43 (1984)
- Brew 71* Brewer, J. Opt. Soc. Am. 61, 1666 (1971)
- Burk 88* Burkov, Letyaev, Strakhova, Zajac, J. Phys. B 21, 1195 (1988)
- Card 70* Cardona, Haensel, Lynch, Sonntag, Phys. Rev. B 2, 1117 (1970)
- Cart 77* Carter, Kelly, Phys. Rev. A 16, 1545 (1977)
- Chang 80* Chang, J. Phys. B 13, L 551 (1980)
- Codi 81* Holland, Codling, J. Phys. B 14, L 359 (1981)
- Comb 82* Combet-Farnoux, Phys. Rev. A 25, 287 (1982)
- Compt 28* Boyce, Compton, J. Franklin Inst. 205, 497 (1928)
- Conn 78* Connerade, Contemp. Phys. 19, 415 (1978)
- Conn 87* in Giant Resonances in Atoms, Molecules and Solids, Herausg. J.P. Connerade, J.M. Esteva, R.C. Karnatak, Plenum Press, New York-London (1987)
- Coop 63* Cooper, Fano, Prats, Phys. Rev. Lett. 10, 518 (1963)
- Cow 65* Cowan, Andrew, J. Opt. Soc. Am. 55, 502 (1965)
- Cow 67* Cowan, Phys. Rev. 163, 54 (1967)
- Cow 68* Cowan, J. Opt. Soc. Am. 58, 808 (1968)
- Cow 81* Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra, University of California Press, Berkeley etc. (1981)
- Dhez 73* Dhez, Ederer, J. Phys. B 6, L 59 (1973)
- Fano 61* Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- Fano 65* Fano, Cooper, Phys. Rev. 137, A1364 (1965)
- Fied 88* Fiedler, bisher unveröffentlichte Messungen und Jahresbericht BESSY 1987, 128 (1987)

- Ford 87* Ford, Forrest, Pejcev, Smith, Sokhi, Ross, J. Phys. **B 20**, 4241 (1987)
- Gerke 83* Gerken, Dissertation Universität Hamburg 1982, Interner Bericht DESY F41-83/03, Hamburg (1983)
- Glö 82* Glöckner, Abitur-Wissen Chemie, Herausg. Glöckner, Fischer TB, 128 (1982)
- Gud 79* Gudat, Kunz, in Synchrotron Radiation, Topics in Current Physics 10, Herausg. C. Kunz, Springer-Verlag, Berlin etc. (1979)
- Gud 82* Gudat, Kisker, Rothberg, Depauteux, Nucl. Instr. Methods **195**, 233 (1982)
- Hage 74* Hagemann, Gudat, Kunz, Interner Bericht DESY SR-74/8, Hamburg (1974)
- Hay 88* Hayes, Scott, J. Phys. **B 21**, 1499 (1988)
- Hen 84* Henke, Knauer, Premaratne, J. Appl. Phys. **52**, 1509 (1984)
- Herm 68* Herman, Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1963)
- Holl 81* Holland, Codling, Chamberlain, J. Phys. **B 14**, 839 (1981)
- Hon 62* Honig, R.C.A. Rev. **23**, 567 (1962)
- How 83* Howoldt, Staatsexamensarbeit Universität Hamburg 1983, unveröffentlicht
- Jac 63* Jacobs, Burke, J. Phys. **B 5**, L 67 (1963)
- Johns Lab* Johnsson Laboratories Inc., Particle and Photon Detection Systems, Cockeysville (Maryland/USA)
- Kobr 83* Kobrin, Rosenberg, Becker, Southworth, Truesdale, Lindle, Thornton, White, Poliakoff, Shirley, J. Phys. **B 16**, 4339 (1983)
- Koop 34* Koopmans, Physica **1**, 104 (1934)
- Koss 88* Kossmann, Krässig, Schmidt, J. Phys. **B 21**, 1489 (1988)
- Kunz 78* Kunz, in Topics in Current Physics 10, Synchrotron Radiation, Herausg. C. Kunz, Springer-Verlag, Berlin etc. (1978)
- Lee 77* Lee, Süzer, Matthias, Rosenberg, Shirley, J. Chem. Phys. **66**, 2496 (1977)
- Lenth 74* Lenth, Diplomarbeit Universität Hamburg 1974, Interner Bericht DESY F41-74/10, Hamburg (1974)
- Ley 79* Ley, Cardona, in Topics in Applied Physics **27**, Photoemission in Solids 2, Herausg. L. Ley, M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin etc. (1979)

- Lind 85* Lindle, Ferret, Becker, Kobrin, Truesdale, Kerkhoff, Shirley, Phys. Rev. **A 31**, 714 (1985)
- Lind 87* Lindle, Ferret, Heimann, Shirley, Phys. Rev. **A 36**, 2112 (1987)
- Madd 65* Madden, Codling, Astrophys. J. **141**, 364 (1965)
- Mans 76* Manson, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **9**, 21 (1976)
- May 80* Mayer-Kuckuck, Atomphysik, B.G. Teubner, Stuttgart (1980)
- Mey 88* M. Meyer, bisher unveröffentlichte Konstruktion
- Miya 82* Miyahara, Ishii, Hanyu, Okhuma, Yanaguchi, J. Phys. Soc. Japan **51**, 1839 (1982)
- Moel 88* Muecke, Moeller, in Spektrum der Wissenschaften März 1988, Seite 96 (1988)
- Netz 85* Netzer, Strasser, Rosina, Matthew, J. Phys. **F 15**, 753 (1985)
- Nord 88* Nordgren, Nyholm, Mårtensson, Bray, Rubensson, Wassdahl, Clark, Blendell, Ederer, Caufield, Callcott, Zhang, Tsang, Cramm, Phys. Rev. **B 37**, 2293 (1988)
- Onsg 83* Onsgaard, Chorkendorff, Sørensen, Physica Scripta **T 4**, 169 (1983)
- Pre 85* Prescher, Richter, Schmidt, Sonntag, Wetzel, in 2. Conf. on Atomic and Molecular Physics 1985, Herausg. A.E. de Vries and M.J. van der Wiel, Amsterdam University Press, 86 (1985)
- Pre 88* Prescher, Kerkhoff, bisher unveröffentlichte Rechnungen
- Rav 88* von Raven, bisher unveröffentlichte Konstruktion
- Rich 84* Richter, Diplomarbeit Universität Hamburg 1984, Interner Bericht DESY F41-85/05, Hamburg (1984)
- Rich 87* Richter, bisher unveröffentlichte Daten
- Rich 88* Richter, Dissertation Universität Hamburg 1988, Interner Bericht DESY F41-88/05, Hamburg (1988)
- Rowe 78* Rowe, Synchrotron Radiation Source, in Topics in Current Physics 10, Synchrotron Radiation, Herausg. C. Kunz, Springer-Verlag, Berlin etc. (1979)
- Ros 87* Rossi, in Giant Resonances in Atoms, Molecules and Solids, Herausg. J.P. Connerade, J.M. Esteva, R.C. Karnatak, Plenum Press, New York-London (1979)
- Rosen 79* Rosenberg, White, Thornton, Shirley, Phys. Rev. Lett. **43**, 1384 (1979)
- Schrö 83* Schröder, Dissertation Universität Hamburg 1983, Interner Bericht DESY F41-83/05, Hamburg (1983)

- Shir 78* Shirley, in Topics in Applied Physics 26, Photoemission in Solids 1, Herausg. L. Ley and M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin etc. (1978)
- Shore 68* Shore, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)
- Shul 88* Shulakov, Leningrad State Univ., persönliche Mitteilung
- Sieg 82* Siegbahn, Karlsson, Photoelectron Spectroscopy, in Handbook of Physics **31**, Herausg. W. Mehlhorn, Springer-Verlag, Berlin etc. (1982)
- Sonn 82* Sonntag, in Recent Advances in Analytical Spectroscopy, Herausg. K. Fuwa, Pergamon Press, Oxford etc. (1982)
- Sonn 84* Sonntag, Nagata, Sato, Satow, Yagishita, Yanagihara, J. Phys. **B 17**, L 55 (1984)
- Star 82* Starace, Theory of Atomic Photoionization, in Handbook of Physics **31**, Herausg. W. Mehlhorn, Springer-Verlag, Berlin etc. (1982)
- Sven 86* Svensson, Krause, Carlsson, Radojevic, Johnson, Phys. Rev. **A 33**, 1024 (1986)
- Tracy 77* Tracy, Proc. Roy. Soc. **A 357**, 485 (1977)
- Yeh 84* Yeh, Nogami, Rossi, Lindau, J. Vac. Sci. Techn. **A 2**, 969 (1984)
- Wend 73* Wendin, Phys. Lett. **46 A**, 114 (1973)
- Wend 81* Wendin, Structure and Bonding **45**, Breakdown of One-Electron Pictures in Photoelectron Spectra, Springer-Verlag, Berlin etc. (1981)
- Wend 82* Wendin, in X-Ray and Atomic Inner-Shell Physics 1982 (Intern. Conf. University of Oregon), Herausg. B. Crasemann, Amer. Inst. Physics Press, New York (1982)
- Wetz 87* Wetz, Dissertation Universität Hamburg 1987, Interner Bericht DESY F41-87/04, Hamburg (1987)
- Wol 88* Wolf, Birken, Kunz, bisher unveröffentlichte Messungen
- Wood 80* Woodruff, Samson, Phys. Rev. Lett. **45**, 110 (1980)
- Wood 82* Woodruff, Samson, Phys. Rev. **A 25**, 848 (1982)
- Zalu 78* Martin, Zalubas, Hagan, Atomic Energy Levels - The Rare Earth Elements, Institute for Basic Standards NBS, US Government Printing Office, Washington (1978)
- Zim 67* Zimkina, Formichev, Gribovskii, Zhukova, Sov. Phys. Solid State **9**, 1128 (1967)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1988/89 am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) und am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY).

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Professor Sonntag, der mich zu dieser Arbeit anregte. Seine ständige Diskussionsbereitschaft und die hilfreichen Hinweise haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ohne die gute und kameradschaftliche Zusammenarbeit mit allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Besonders prägend war für mich die fruchtbare experimentelle Zusammenarbeit mit Dr. M. Richter, dem ich auch für die vielen anregenden Diskussionen um die Interpretation meiner Messungen danke.

Den Herren Dipl.-Phys. M. Pahler, der mich durch meine erste Meßzeit begleitete, Dipl.-Phys. M. Meyer, der mit seiner unendlichen Geduld auch die schwierigsten experimentellen Katastrophen zu überstehen half und Dipl.-Phys. E. von Raven, der mir die vielen Details der Elektronik und Verarbeitungsprogramme vertraut machen konnte, gilt mein Dank.

Für die stete Hilfsbereitschaft möchte ich mich insbesondere bei meinem Zimmergenossen Jan Rüder herzlich bedanken.

Für die Überlassung bisher unveröffentlichter Messungen sei den Herren Dr. T. Prescher, Dr. M. Richter und Dipl.-Phys. W. Fiedler gedankt.

Allen Mitgliedern vom HASYLAB und den Mitarbeitern der Institutswerkstatt danke ich hiermit für die schnelle und zuverlässige Hilfe.

Ich versichere, diese Arbeit eigenständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt zu haben.

Hamburg, den 14.2.1989

