

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 83-05
FEBRUAR 1983



Resonante Photoemission der Atome Cr, Mn und Cu

bei Anregung der 3p - Schale

von

Herbert Schröder

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

“Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser“

Resonante Photoemission der Atome Cr, Mn und Cu
bei Anregung der 3p - Schale

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Herbert Schröder
aus Kisdorf

Hamburg
1982

Resonant Photoemission of Atomic Cr, Mn,
and Cu in the Region of Discrete 3p-Excitations

A b s t r a c t

By means of a new toroidal grating monochromator and a cylindrical mirror electron analyzer the resonant photoemission of Cr, Mn, and Cu atoms has been obtained. In the region of the discrete $3p^6 3d^5 4s^n \rightarrow 3p^5 3d^6 4s^n$ excitations of Cr and Mn the 3d and 4s photoemission is strongly enhanced. The 3d cross sections display asymmetric Fano-type profiles whereas the 4s cross sections are symmetric. In Cu, 2-electron-satellites show up in the region of the $3p^6 3d^{10} 4s \rightarrow 3p^5 3d^{10} 4s^2$ excitations. The characteristic features of the resonant photoemission of atomic Cr, Mn, and Cu are well described by Davis' and Feldkamp's extension of the Fano theory treating the interaction between discrete states and continuum states.

Gutachter der Dissertation

Prof. Dr. B. Sonntag

Prof. Dr. P. E. Toschek

Gutachter der Disputation

Prof. Dr. C. Kunz

Prof. Dr. P. E. Toschek

Datum der Disputation

21. 1. 1983

Sprecher des Fachbereichs Physik
und Vorsitzender des
Promotionsausschusses

Prof. Dr. P. Stähelin

Inhaltsverzeichnis

	Seite		Seite
I. Einleitung	- 1 -		
II. Theoretische Betrachtungen zur Photoemission	- 5 -	V. Vorstellung und Diskussion der Meßergebnisse	- 77 -
II.1. Einelektronennäherung und Zentralfeldmodell	- 5 -	V.1. Grundsätzliche Anmerkungen	- 77 -
II.2. Theorien zur Elektronenkorrelation	- 9 -	V.2. Mangan	- 80 -
II.2.1. Einfache Theorien zur Erklärung der Bindungsenergien	- 10 -	V.3. Chrom	- 97 -
II.2.2. Vielteilchen-Theorien der Photo- ionisation	- 15 -	V.4. Kupfer	- 108 -
II.3. Wechselwirkung zwischen diskreten und Kontinuumsanregungen	- 21 -	VI. Zusammenfassung	- 115 -
II.4. Winkelverteilung der Photoelektronen	- 26 -	Anhang I Optische Parameter des Toroidgitter- monochromators	- 119 -
II.4.1. Zusammenhang von Lichtpolarisation und Winkelverteilung	- 26 -	Anhang II Parameter und Kenngrößen des Elektronen- spektrometers	- 125 -
II.4.2. Untersuchungen zur Spektrometer- geometrie	- 28 -	Literaturliste	- 127 -
II.5. Kopplungstypen und "spectator model"	- 31 -		
II.6. Multiplettaufspaltung in der LS-Kopplung	- 34 -		
III. Experimenteller Aufbau	- 38 -		
III.1. Generelle Betrachtungen	- 38 -		
III.2. Toroidgittermonochromator (TGM)	- 41 -		
III.3. Strahlführungssystem	- 45 -		
III.4. Elektronenspektrometer	- 49 -		
III.5. Probenkammer	- 55 -		
III.6. Elektronik	- 57 -		
IV. Eigenschaften der Apparatur	- 60 -		
IV.1. Justierung	- 60 -		
IV.2. Photonenfluß	- 64 -		
IV.3. Spektrale Auflösung	- 66 -		
IV.4. Elektronenspektrometer	- 69 -		
IV.5. Separation spektraler Ordnungen	- 72 -		
IV.6. Polarisation und ihr Einfluß auf die Messung	- 75 -		

I. Einleitung

Die Erschließung des vakuumultravioletten Spektralbereichs (VUV) durch die Synchrotronstrahlung hat sich in der Atomphysik, wie auf vielen anderen Gebieten, als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Insbesondere haben die zum Teil deutlichen Abweichungen von einem wasserstoffähnlichen Verhalten, die sich sowohl in den Atom- als auch in vielen Festkörperspektren zeigen, eine anhaltend intensive Fortentwicklung der Atomtheorie und der Experimentiertechnik hervorgerufen. Nachdem die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie im VUV zunächst vorwiegend anhand von Absorptions- und Reflexionsmessungen studiert wurde, sind in den letzten Jahren fortgeschrittene experimentelle Methoden, wie z. B. die Photoelektronenspektroskopie, immer mehr in den Vordergrund getreten. Eine neue Generation leistungsstarker Monochromatoren ermöglicht in zunehmendem Maße auch Photoelektronenspektroskopie an freien Atomen (Sonn 82, Wuil 81). Die Kenntnis des atomaren Verhaltens ist für die Weiterentwicklung der Atomtheorie sowie zur Interpretation von Spektren der Festkörper und chemischer Verbindungen von großem Wert.

Resonanzeffekte zeugen von der Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Schalen des Atoms bzw. zwischen verschiedenen Kanälen der Photoionisation. Sie gehören zu den Vielteilcheneffekten, die das Verhalten der Atome im VUV-Bereich entscheidend prägen. Diese Effekte können nicht mehr im Rahmen einfacher Zentralfeldnäherungen beschrieben werden. Verfahren wie z. B. die Hartree-Fock-Methode müssen durch Vielteilchen-Theorien ersetzt werden. Selbst mit diesen Theorien wurde eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment bisher fast ausschließlich für Systeme mit geschlossenen Schalen erreicht. In diesem Zusammenhang sind vor allem die "Many-Body-Perturbation-Theorie" (MBPT), die "Random-Phase-Approximation with Exchange" (RPAE) und die "R-Matrix-Methode" zu nennen (AmCh 75, Star 82). Für Atome, welche wie die 3d-Übergangsmetalle offene Schalen aufweisen, befriedigt das theoretische Verständnis der Anregungs- und Photoionisationsprozesse bisher weit weniger, wenngleich einige vielversprechende Ansätze vorliegen (DaFe 77, DaFe 81/1, AmIC 81). Diese Ansätze zeigen, daß Multiplettaufspaltungen und Konfigurations-

wechselwirkungen in den Anfangs- und Endzuständen das Erscheinungsbild der Spektren wesentlich mitprägen.

Die Photoelektronenspektroskopie eröffnet die Möglichkeit, die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse um eine Fülle zusätzlicher Informationen zu erweitern. Durch die Fähigkeit dieser Meßmethode, einzelne Anregungs- und Zerfallskanäle experimentell zu trennen, sind Aussagen über Bindungsenergien, partielle Wirkungsquerschnitte, Zerfallsprozesse und Konfigurationswechselwirkungen möglich, die empfindliche Tests der theoretischen Modelle darstellen.

Die Elemente Sc (Z=21) - Cu (Z=29) sind Systeme mit offenen Schalen, die sich zum Studium von Effekten der Elektronenkorrelation besonders eignen. Bei Anregung im VUV konkurrieren diskrete 3p-Anregungen mit der 3d- und 4s-Ionisation (BrSW 78, BrSW 79). Innerhalb dieser Gruppe verkörpern Cr, Mn und Cu hinsichtlich ihrer Elektronenkonfiguration jeweils einen bestimmten Typ. Ausgehend vom Cr mit der Konfiguration $3p^6 3d^5 4s$ führt das Auffüllen der 4s-Schale zum Mn, das Auffüllen der 3d-Schale zum Cu.

Eine wesentliche Voraussetzung für derartige Photoemissionsmessungen an freien Atomen ist ein Monochromator deutlich überdurchschnittlicher Lichtstärke mit festem Ein- und Austrittsarm. Der Wunsch, Anregungen innerer Elektronen zu studieren, resultiert in einem Arbeitsbereich der Größenordnungen $10^1 - 10^2$ eV, was technisch gesehen streifenden Lichteinfall ("grazing incidence") auf dem Dispersionsgitter des Monochromators und allen Spiegeln des Strahlführungssystems bedeutet. Diese Anforderungen sind durch einen Toroidgittermonochromator erfüllbar, insbesondere aufgrund seiner hohen Akzeptanz bei ausreichender Auflösung.

Bei der Entwicklung eines Systems zur Spektroskopie der Photoelektronen ergeben sich zahlreiche Problemstellungen, die in den folgenden, sich teilweise widersprechenden Forderungen zusammengefaßt sind:

- Die Messung partieller Wirkungsquerschnitte setzt voraus, daß der Einfluß der nicht isotropen Winkelverteilung der Photoelektronen ausgeschlossen wird.

- Die Dichte der untersuchten Atome muß im Kreuzungsbereich mit dem Photonenstrahl groß genug sein, um hinreichende Zählraten und damit eine akzeptable Statistik zu ermöglichen. Das Erreichen dieser Dampfdichte setzt hohe Temperaturen (bei den 3d-Übergangsmetallen bis ca. 1500 °C) voraus. Die 3d-Übergangsmetalle sind in flüssigem Zustand gegenüber allen anderen Metallen und vielen Keramikarten extrem aggressiv. Dies gilt mit Einschränkungen auch für Cu.
- Die Spektroskopie der Photoelektronen darf weder durch Einflüsse der sehr hohen Temperaturen (Wärmestrahlung, thermische Elektronen) noch durch Magnetfelder (Hochtemperaturofen) vereitelt werden.
- In der Probenkammer darf der Druck außerhalb des Quellvolumens während der Messung den 10^{-5} mbar-Bereich nicht überschreiten; im vakuumtechnisch angrenzenden Strahlführungssystem sind UHV-Bedingungen erforderlich.

Das Kapitel II gibt dem Leser eine Einführung in die Photoelektronenspektroskopie an Atomen. Wegen des Umfangs dieses Gebietes hinsichtlich der beobachtbaren Effekte und der in Frage kommenden Photoemissions-Meßtechniken wurde hier eine Einschränkung gewählt, die auf die Messungen dieser Arbeit und deren Interpretation vorbereitet. Ein Schwerpunkt liegt auf der Wechselwirkung diskreter Zustände mit Kontinua, ein weiterer auf der Winkelverteilung der Photoelektronen. Die entscheidende Bedeutung der Spektrometer-Geometrie für die Messung partieller Wirkungsquerschnitte wird hergeleitet. Der umfangreiche experimentelle Aufbau ist in Kapitel III beschrieben. Ergänzend findet man in den Anhängen I und II Zusammenstellungen der optischen bzw. elektronenoptischen Parameter des Toroidgittermonochromators und des Elektronenspektrometers. Das Kapitel IV legt im Wesentlichen die experimentell ermittelten Eigenschaften der Gesamtapparatur dar. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften sind weitgehend Methoden der Photoelektronenspektroskopie herangezogen worden. Das Kapitel IV wird insofern durch Kapitel II ebenso vorbereitet wie das Kapitel V, welches die Vorstellung und Diskussion der Meßergebnisse enthält. Da das Mn bisher theoretisch

besser verstanden ist als das Cr, wird es zuerst behandelt. Diese Reihenfolge bietet den Vorteil, bei der Diskussion des Cr Analogieschlüsse ziehen zu können und auf Unterschiede zum Mn hinzuweisen. Am Cu schließlich wird gezeigt, daß die gefüllte 3d-Schale ein gegenüber Cr und Mn stark abweichendes Verhalten in der Photoemission hervorruft und auf andersartige Resonanzeffekte führt.

II. Theoretische Betrachtungen zur Photoemission

II.1. Einelektronennäherung und Zentralfeldmodell

Im strengen Einelektronenbild sieht das Elektron im Grundzustand wie im angeregten Zustand dasselbe Potential $V(r)$. Das Photoelektronenspektrum (EDC) besteht gewöhnlich aus mehreren scharfen Linien ("Hauptlinien") bei den kinetischen Energien E_{kin} , welche jeweils einem atomaren Niveau entsprechen. Es gilt die Beziehung

$$E_{kin} = h\nu - E_B \quad (II.1.1)$$

wobei $h\nu$ die Photonenenergie ist. Die Bindungsenergien E_B sind durch die negativen Hartree-Fock Energieeigenwerte des Atoms gegeben. (Koopmans' Theorem (Koop 34)).

In einem realen Atom ergibt sich die Bewegung eines jeden Elektrons als Reaktion auf das momentan vom Kern und allen anderen Elektronen hervorgerufene Potential. Dies bedeutet z.B., daß nach der Entfernung eines Elektrons durch Absorption eines Photons (Photoionisation) das restliche System auf das entstandene Loch reagieren wird, indem es eine neue, energetisch möglichst günstige Anordnung einzunehmen trachtet. Dabei kann es unter bestimmten Bedingungen zur Anregung anderer Elektronen kommen. Die tatsächlich beobachteten Spektren weichen daher hinsichtlich der Bindungsenergien und der Anzahl der Linien vom Einelektronenbild ab.

Ein typisches Beispiel einer EDC mit Hauptlinien und Satelliten ist das Photoelektronenspektrum der äußeren Schalen von Xe (Abb. II.1.1.). Neben den auf Grund des Einteilchenmodells zu erwartenden 4d-, 5s- und 5p-Photoemissionslinien erkennt man zahlreiche Auger-Linien. Sie sind ein Indiz für Zerfallsprozesse im Ion als Reaktion auf das entstandene 4d-Loch. Weiterhin enthält das Spektrum auf der niederenergetischen Seite der 5s-Linie eine Gruppe schwächerer Strukturen. Sie zeigen, daß das Ion mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in energetisch höheren Zuständen zurückbleiben kann, als es der normalen 5s- bzw. 5p-Emission entspricht. Diese sog. "shake-up"-Satelliten sind nur im Rahmen von Theorien erklärbar, die über das Einelektronenbild hinausgehen (Wolf 79).

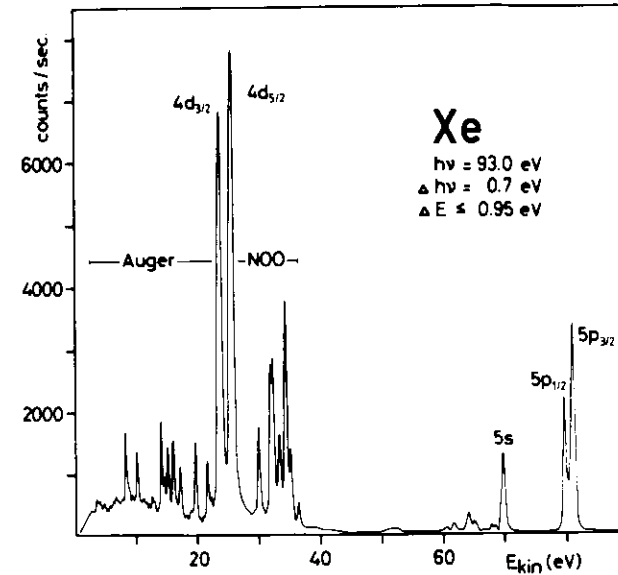


Abb. II.1.1 Photoelektronenspektrum des Xe bei 93,0 eV Photonenenergie

Die Wirkungsquerschnitte der Photoionisation sind im allgemeinen von der Photonenenergie abhängig. Eine Grundlage für das Verständnis dieser Abhängigkeit liefert die zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung, deren wesentliches Ergebnis

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_b | H' | \phi_a \rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a - h\nu) \quad (II.1.2.)$$

als Fermis Goldene Regel bekannt ist (Weis 78). W_{ba} ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Übergang vom Zustand ϕ_a nach ϕ_b unter dem Einfluß einer schwachen zeitabhängigen Störung H' . Die δ -Funktion steht für die Energieerhaltung.

In einem Zentralfeldmodell werden die Gesamtwellenfunktionen in Produkte von Einteilchen-Wellenfunktionen zerlegt (FaCo 68, Star 82). Der Betrag des obigen Matrixelements ist dann insbesondere durch

den Überlapp der Radialwellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand des Elektrons festgelegt. In der Dipolnäherung haben die Radialmatrixelemente die Form

$$R_{\ell\pm 1} = \int_0^{\infty} P_{n,\ell}(r) r P_{\epsilon,\ell\pm 1}(r) dr \quad (\text{II.1.3.})$$

wobei die Radialwellenfunktion $P_{n,\ell}(r)/r$ multipliziert mit der Kugelflächenfunktion $Y_{\ell,m\ell}(\phi,\theta)$ und der Spinfunktion $\chi^{\sigma}(m_s)$ die vollständige Eielektronen-Wellenfunktion, das Spin-Orbital, ergibt (Weis 78). Die Funktionen $P_{n,\ell}(r)$ erfüllen die Eigenwertgleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r)\right) P_{n,\ell}(r) = \epsilon_{n,\ell} P_{n,\ell}(r) \quad (\text{II.1.4.})$$

Das effektive Potential $V_{\text{eff}}(r)$ ergibt sich z.B. als Summe des Hartree-Slater Potentials $U(r)$ und des Zentrifugalterms $\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$

$$V_{\text{eff}}(r) = U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \quad (\text{II.1.5.})$$

Die Radialwellenfunktionen sowie die Hartree-Slater Potentiale (Slat 60) wurden von Herman und Skillman (HeSk 63) berechnet.

Ein Beispiel für den Einfluß auf den Photoionisationsquerschnitt zeigt Abb. II.1.2. Die Xe 4d Photoionisation wird hauptsächlich durch Übergänge in f-symmetrische Kontinuumszustände bestimmt. Im Bereich der Schwelle hat das auslaufende Elektron eine kinetische Energie nahe Null. Die entsprechende Radialwellenfunktion überlappt kaum mit der 4d-Wellenfunktion, was den verzögerten Einsatz der Absorption und Photoemission erklärt. Mit wachsender Energie nimmt der Überlapp und damit die Übergangswahrscheinlichkeit zu. Wegen des unterschiedlichen Vorzeichens der 4d und ϵf Wellenfunktionen im Bereich des Überlapps ist das Matrixelement für kleine ϵ negativ. Bei $\epsilon = 0,6 \text{ Ry}$ wird der Betrag des Matrixelements maximal, um bei weiter ansteigender kinetischer Elektronenenergie wieder abzufallen.

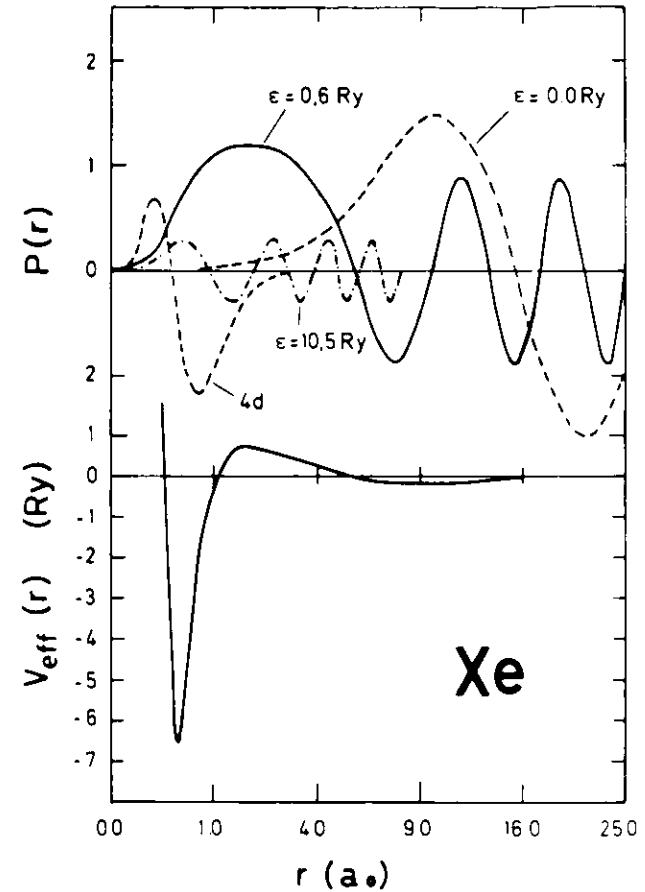


Abb. II.1.2. oben: Xe-4d $P_{4,d}(r)$ - und f-Kontinuum $P_{\epsilon,f}(r)$ -Radialwellenfunktionen für verschiedene kinetische Energien ϵ . unten: Effektives Potential $V_{\text{eff}}(r)$ für f-Elektronen des Xe (nach Sonn 82)

Die positiven und negativen Anteile kompensieren sich schließlich bei $\epsilon = 10,5$ Ry zu Null. Dieser Effekt führt im Meßspektrum zum sog. Cooper-Minimum. Ein Vergleich zeigt, daß dieses Modell den Verlauf des 4d-Photoionisationsquerschnittes im Xe qualitativ wiedergibt (Sonn 82).

Das Zentralfeldmodell stellt eine Näherung dar, welche durchaus qualitative Berechnungen des Photoionisationsquerschnittes sowie erste Einsichten in die wesentlichen Mechanismen der Photoionisation ermöglicht. Weiterhin bildet es eine Basis für die Entwicklung theoretischer Methoden zur Behandlung von Mehrelektroneneffekten.

II.2. Theorien zur Elektronenkorrelation

Photoemissionsexperimente liefern eine Vielzahl von Ergebnissen, die im Rahmen von Zentralfeldmodellen nicht mehr erklärbar sind. Die Effekte, die diese Ergebnisse hervorrufen, können unter dem Begriff "Elektronenkorrelation" zusammengefaßt werden. Ein Indiz für Korrelationseffekte sind z.B. die im vorigen Abschnitt erwähnten Satellitenlinien. Korrelationseffekte beeinflussen jedoch auch andere im Photoemissionsexperiment erfaßbare Größen. Als wichtige Beispiele seien die partiellen Wirkungsquerschnitte verschiedener Anregungskanäle, der Winkelverteilungsparameter β (HWCM 76, ScDM 82) und die Spinpolarisation der Photoelektronen genannt (HSTW 79). Auch das "branching ratio", d.h. das Verhältnis partieller Wirkungsquerschnitte für die Photoemission aus Spin-Bahn-aufgespalteten Niveaus, unterliegt Korrelationseffekten (WADS 77).

Mit Ausnahme sehr leichter Atome entstehen Korrelationseffekte insbesondere im Bereich der äußeren Schalen. Der Grund liegt zum einen darin, daß das zentrale Coulomb-Potential des Kerns mit zunehmendem Abstand durch die Elektronen modifiziert wird. Dadurch wird die Behandlung des Potentials, welches das auslaufende Elektron beeinflusst, in der Zentralfeld-Näherung zunehmend unrealistisch. Zum anderen liegen im Bereich äußerer Schalen besetzte und unbesetzte Konfigurationen des Atoms bzw. Ions energetisch nahe beieinander, wodurch die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Konfigurationen für die Photoemission eine nicht vernachlässigbare Rolle spielt (Star 82).

Während ein Teil der Korrelationseffekte durch eine einfache Beschreibung zugänglich ist, lassen sich andere nur im Rahmen von Vielteilchentheorien befriedigend behandeln. Die folgenden Kapitel sollen dem Leser einen Überblick über die Theorien zur Elektronenkorrelation ermöglichen. Dabei sind die Schwerpunkte bewußt so gesetzt, daß sie ihm die Grundlagen für das Verständnis der Meßergebnisse und unserer Interpretation verschaffen. Einen ausgezeichneten Gesamtüberblick findet man z.B. in den Artikeln von Starace (Star 80, Star 82).

II.2.1. Einfache Theorien zur Erklärung der Bindungsenergien

Nach der Entfernung eines Photoelektrons aus dem Atom werden die zurückbleibenden Elektronen sich auf die neuen Potentialverhältnisse einstellen (Relaxation). Dieser Vorgang läßt sich beschreiben als Abschirmung des entstandenen Loches, aber auch als Kontraktion infolge der jetzt stärker spürbaren Coulomb-Anziehung des Kerns. Bei diesem Prozeß spielt die kinetische Energie des auslaufenden Elektrons eine entscheidende Rolle. Sie beeinflusst sowohl die energetische Lage als auch die Intensität von Photoemissionslinien.

Im weitesten Sinne lassen sich auch Prozesse wie der Auger-Zerfall und die Emission von Fluoreszenzstrahlung als Relaxationsprozesse ansehen (Star 80). Befindet sich das langsam auslaufende Photoelektron währenddessen noch im Bereich des Ions, so kommt es zu einer "post collision interaction" (PCI). Falls auf die Photoionisation ein Auger-Zerfall folgt, kann die PCI sowohl die kinetische Energie des Photoelektrons als auch des Auger-Elektrons beeinflussen, wie in Abb. II.2.1.1. dargestellt. Einer Innerschalen-Photoionisation, die ein Photoelektron mit der kinetischen Energie ϵ_1 erzeugt (a), folgt ein Auger-Zerfall (b). Das Auger-Elektron hat die kinetische Energie ϵ_2 . Die EDC für den Fall $\epsilon \gg 0$ (keine PCI) ist in (c) dargestellt. Wenn aber $\epsilon \gtrsim 0$, ergeben sich Energieverschiebungen gemäß (d). Bildlich gesprochen wandert das Rumpfloch beim Auger-Zerfall nach außen und wird demzufolge aus der Sicht des Photoelektrons weniger wirksam abgeschirmt. Insbesondere jedoch vollzieht sich durch den schnellen Austritt des Auger-Elektrons ein Übergang vom einfach zum zweifach

geladenen Ion. Dadurch gelangt das Photoelektron in ein energetisch niedrigeres Kontinuums- oder gar in ein Rydbergniveau. Das schnellere Auger-Elektron wiederum gewinnt kinetische Energie, weil das langsame Photoelektron das Coulombpotential des Kerns mit abschirmt. Die Energieverschiebungen beim PCI-Effekt lassen sich im Rahmen einerhalbklassischen Analyse sehr gut vorhersagen, wie Niehaus (Nieh 77) gezeigt hat. Eine neuere, zusammenfassende Beschreibung der PCI-Effekte gibt Schmidt (Schm 82).

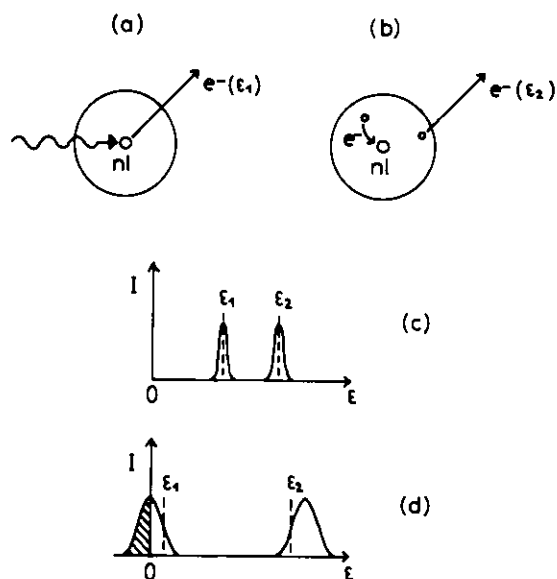


Abb. II.2.1.1. PCI-Effekt am Beispiel eines Auger-Zerfalls
(nach Star 80)

- a) Innerschalen-Photoionisation
- b) Auger-Prozess
- c) EDC für den Fall $\epsilon \gg 0$ (keine PCI)
- d) EDC für den Fall $\epsilon \gtrsim 0$ (Linienverschiebung durch PCI)

Liegt die Photonenenergie deutlich oberhalb der Schwelle, so dominieren Effekte, die mit der schnellen Kontraktion des Systems der restlichen Elektronen zusammenhängen. In der Regel bezeichnet man mit dem Begriff Relaxation lediglich die Anpassung des Systems an die neuen Potentialverhältnisse. Diese Anpassung läßt sich in einem Hartree-Fock-Verfahren berücksichtigen. Korrelationseffekte sind dann solche, die im Hartree-Fock-Bild nicht enthalten sind. In der Hartree-Fock-Beschreibung des Photoionisationsprozesses, die sich insbesondere bei Atomen mit abgeschlossenen Schalen bewährt hat, wendet man das Hartree-Fock-Verfahren auf das Ion an, dabei bleibt das Loch in der Unterschale, in der es erzeugt wurde (KeMa 72). Dieses Modell erklärt nicht nur die Bindungsenergien der Hauptlinien zufriedenstellend, sondern es vermag auch den Verlauf von Photoionisationsquerschnitten über der Photonenenergie deutlich besser vorherzusagen als das einfache Zentralfeldmodell (Star 70).

Die plötzliche Erzeugung des Loches ("Sudden Approximation") führt in der EDC zu zusätzlichen Strukturen, die höher angeregten Zuständen des Ions entsprechen. Einen Ansatz zur Erklärung dieser Satelliten bietet die "Shake"-Theorie von Åberg (Åber 76). Åberg beschreibt darin einen Zwei-Stufen-Prozess, der folgendermaßen abläuft: Zunächst verläßt ein Elektron den Atomrumpf infolge Energiezufuhr durch das absorbierte Photon. Dies führt zu einer Umordnung der Elektronenladung im Atom, weil die umgebende Elektronenwolke das entstandene Loch abzuschirmen versucht (Relaxation). Dabei kommt es zur Übertragung eines Teils der Energie auf ein zweites Elektron, das in ein höheres diskretes Niveau (shake-up) oder ins Kontinuum (shake-off) angeregt wird. Infolge dieser unvollständigen Relaxation des Ions hat das im ersten Schritt emittierte Elektron eine verminderte kinetische Energie gegenüber der Hauptlinie.

Die Intensität von shake-up oder shake-off-Satelliten kann bei Photonenenergien knapp oberhalb der Schwelle gegen Null gehen, wenn durch langsames Austreten des Photoelektrons das Ion vollständig relaxiert (adiabatische Näherung). Im Bereich niedriger Photonenenergien gewinnt der konjugierte shake-up an Bedeutung (Wend 81). Dieser Einfang des Photoelektrons mit der Übertragung seiner überschüssigen Energie auf das shake-off-Elektron läßt sich auch als PCI-Effekt darstellen.

Die Auger- und Autoionisationsprozesse stellen innerhalb der Mehr-elektroneneffekte einen Spezialfall dar. Im Hinblick auf die Interpretation der Meßergebnisse werden sie im folgenden ausführlicher behandelt. Wir wollen die unterschiedlichen Zerfallsprozesse, die einer Anregung des Atoms folgen können, anhand der Abb. II. 2.1.2. diskutieren.

Zunächst erfolge eine Anregung aus der inneren Schale c_1 in den Zustand a (b). Wird das Loch in c_1 von einem Elektron eines höheren Niveaus (hier c_3) unter Aussendung von Licht der Frequenz $\nu_F = (E_{c_3} - E_{c_1})/h$ wieder aufgefüllt, so spricht man von Fluoreszenz (c). Konkurrierend dazu kann in einem strahlungslosen Prozeß z.B. die freiwerdende Energie $E_{c_2} - E_{c_1}$ einem Elektron in c_3 übertragen werden, welches dadurch ins Kontinuum k angehoben wird (reiner Auger-Übergang, (d)).

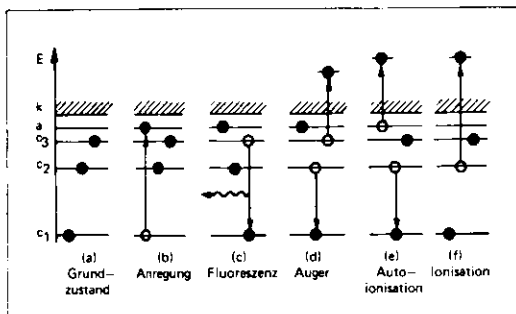


Abb. II.2.1.2. Zerfallskanäle eines diskreten angeregten Zustands

Die Fluoreszenz und der reine Auger-Übergang sind unabhängig davon möglich, ob der Zustand a ober- oder unterhalb der Kontinuumsgrenze liegt. Im Falle der diskreten Anregung kann der nachfolgende Auger-Zerfall jedoch auch so ablaufen (e), daß er einer Autoionisation gleichkommt (Autoionisationszerfall). Das Ion bleibt im gleichen Endzustand zurück wie bei einer Ionisation (f). Da die Prozesse "diskrete Anregung und Autoionisation" und "Ionisation" vom gleichen Anfangszustand in den gleichen Endzustand führen, sind sie im Experiment nicht zu unterscheiden. Ihre Interferenz zeigt sich in typischen

asymmetrischen Profilen (Fano-Profil (Fano 61)), die der Photoionisationsquerschnitt durchläuft. Der reine Auger-Zerfall führt nicht zu dieser Asymmetrie, da sein ionischer Endzustand nicht durch eine einfache Ionisation erreichbar ist.

Die Wahrscheinlichkeit eines Auger-Prozesses ist proportional zum Quadrat des Übergangsmatrixelements

$$W_{fi} \sim \left| \langle \phi_f \mid \sum_{i < j} e^2/r_{ij} \mid \phi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II.2.1.1.})$$

Die maßgebliche Wechselwirkung ist die Coulomb-Abstoßung der Elektronen. ϕ_i und ϕ_f bezeichnen den Anfangs- und Endzustand des Atoms (AnJS 77, BuAs 72).

Für den Überlapp der Wellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand spielt es eine erhebliche Rolle, ob 2 oder mehr der Einelektronenzustände c_i in Abb. II.2.1.2. derselben Hauptschale n angehören. Hat n für c_1 und c_2 oder c_1 und c_3 denselben Wert, so heißt dieser Übergang Coster-Kronig-Zerfall. Ein Super-Coster-Kronig-Zerfall liegt vor, wenn die Orbitale c_1, c_2 und c_3 in derselben Hauptschale liegen. Der große Überlapp der Wellenfunktionen führt zu einer sehr kleinen Lebensdauer des ursprünglichen Lochzustandes und damit zu einer starken Linienverbreiterung (McGu 72). Coster-Kronig-Zerfälle sind von L-, Super-Coster-Kronig-Zerfälle von M-Anregungen ab möglich.

Die Auger-Auswahlregeln lassen sich leicht herleiten. Weil die elektrostatische Wechselwirkung $\sum_{i < j} e^2/r_{ij}$ eine interne Wechselwirkung und der Auger-Zerfall ein interner Prozeß des Atoms ist, sind der Gesamtdrehimpuls \vec{J} und seine Komponente J_z streng erhalten, in der LS-Kopplung (siehe II.5.) zusätzlich auch $\vec{L}, L_z, \vec{S}, S_z$. Für LS-gekoppelte Wellenfunktionen kann das Auger-Matrixelement

$$\langle S' L' J' M_J' \mid \sum_{i < j} e^2/r_{ij} \mid S L J M_J \rangle \quad (\text{II.2.1.2.})$$

nur dann von Null verschieden sein, wenn $S = S', L = L', J = J'$ und

$M_j = M'_j$. Für die Drehimpuls-Quantenzahlen der direkt am Auger-Zerfall beteiligten Elektronen gilt

$$(\ell_1 + \ell_2) - (\ell'_1 + \ell'_2) = \text{ganze gerade Zahl} \quad (\text{II.2.1.3.})$$

auf Grund der Paritätserhaltung, da die Parität gegeben ist durch (Weis 78)

$$p = (-1)^{\ell_1} \cdot (-1)^{\ell_2} \cdot \dots \cdot (-1)^{\ell_N} \quad (\text{II.2.1.4.})$$

II.2.2. Vielteilchen-Theorien der Photoionisation

Eine ausführliche Behandlung der zahlreichen Vielteilchen-Theorien, die zur Beschreibung des Photoionisationsprozesses herangezogen wurden, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Wir werden daher zunächst in einem einfachen Bild den gemeinsamen physikalischen Gehalt dieser Theorien skizzieren. Nach einer Aufzählung bzw. kurzen Charakterisierung der wichtigsten Methoden und Ansätze folgt vorbereitend auf das Kap. II.3. und die Interpretation unserer experimentellen Ergebnisse in Kap. V. eine etwas breitere Darstellung der CI-Methode.

Die Abb. II.2.2.1. zeigt in Form von Diagrammen die wesentlichen Effekte, die im Rahmen der Vielteilchen-Theorien der Photoionisation behandelt werden können (nach Star 80 und Wend 81).

a) Virtuelle Doppelanregungen

Vor der Absorption sind zwei Elektronen virtuell aus ihren Unterschalen heraus angeregt. Die Absorption des Photons bewirkt die Rückführung eines Elektrons in seine Unterschale. Gleichzeitig wird das andere Elektron emittiert.

b) Wechselwirkungen zwischen Kanälen

Die Absorption des Photons führt zunächst zur Anregung eines Elektrons aus der $n_0 \ell_0$ -Schale in die $n_1 \ell_1$ -Schale. Dieses Elektron überträgt einem anderen Elektron der $n_1 \ell_1$ -Schale seine Energie,

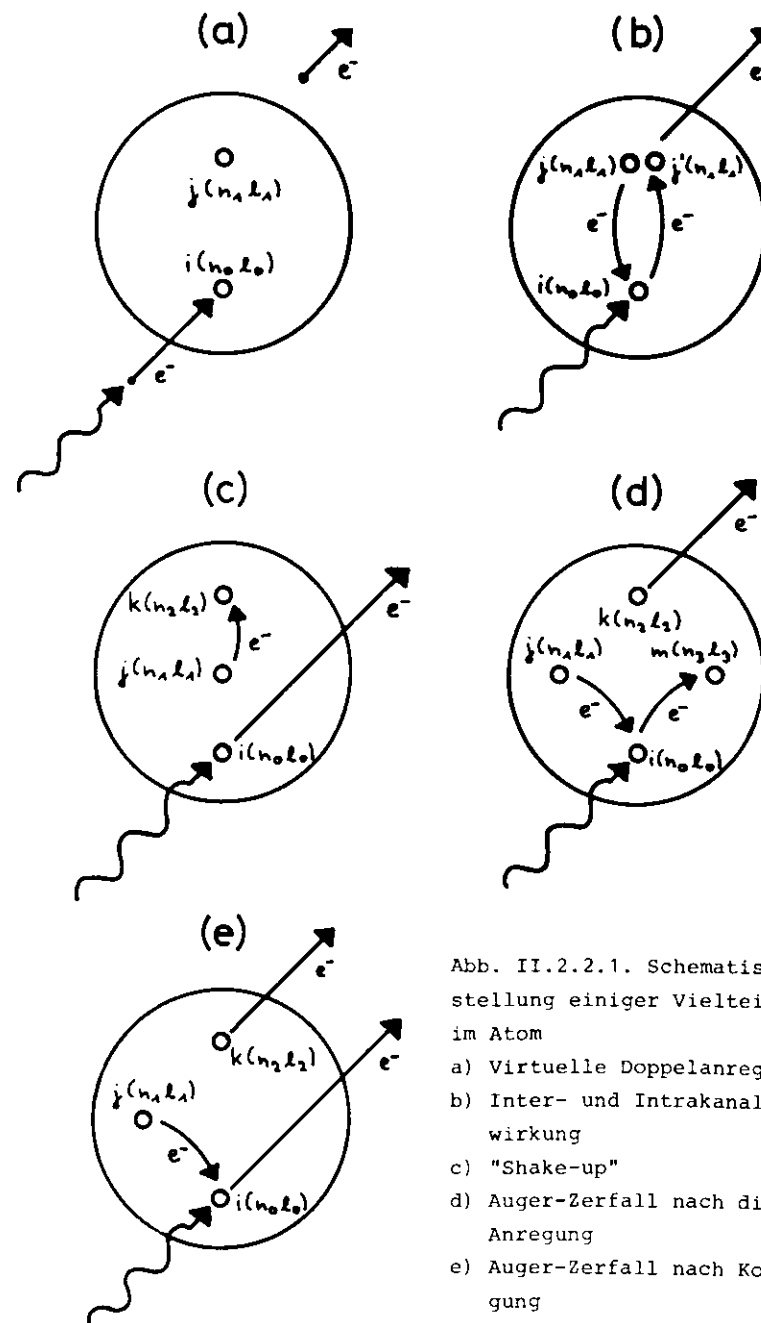


Abb. II.2.2.1. Schematische Darstellung einiger Vielteilchen-Effekte im Atom
 a) Virtuelle Doppelanregung
 b) Inter- und Intra-Kanal-Wechselwirkung
 c) "Shake-up"
 d) Auger-Zerfall nach diskreter Anregung
 e) Auger-Zerfall nach Kontinuumsanregung

bevor es seinen ehemaligen Platz wieder einnimmt. b) schließt den Autoionisationszerfall einer diskreten Anregung ein, nämlich dann, wenn die $n_0 \ell_0$ -Schale energetisch tiefer liegt als $n_1 \ell_1$ und die Auswahlregeln einen solchen Übergang erlauben. Falls $n_0 \ell_0 = n_1 \ell_1$, so spricht man von Intrakanal-Wechselwirkung. Die Intrakanal-Wechselwirkung ist in der Hartree-Fock-Beschreibung des Photoionisationsprozesses bereits berücksichtigt (Star 70).

c) "Shake-up"

Der "Shake"-Prozeß wurde bereits im vorigen Kapitel erläutert. Unter Fall c) sollen hier alle Prozesse zusammengefaßt werden, in denen die Ionisation von der Anregung eines weiteren Elektrons begleitet wird (z.B. auch inelastische Streuung).

d), e) Auger-Zerfall

Der Auger-Zerfall kann sowohl auf eine diskrete als auch auf eine Kontinuumsanregung folgen. Im letzteren Fall (e) bleibt ein zweifach geladenes Ion zurück. Der in b) enthaltene Autoionisationszerfall kann als Sonderfall von d) angesehen werden.

Als zwei der bekanntesten Methoden zur Behandlung dieser Korrelations-effekte sind zunächst die MBPT und die RPAE zu nennen. Das MBPT-Verfahren ("Many-Body Perturbation Theory") von Kelly (Kell 76) hat die Optimierung des Übergangsmatrixelements zum Ziel, ohne daß die Gesamtwellenfunktionen vom Anfangs- und Endzustand bestimmt werden müssen. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen werden störungstheoretisch mit Hilfe von Feynman-Graphen erfaßt, ein Verfahren, das zuerst von Brueckner und Goldstone zur Untersuchung der Wechselwirkung der Nukleonen im Atomkern angewendet wurde (Brue 59, Gold 57). Die Methode hat den Vorteil, daß jeder Term in der störungstheoretischen Entwicklung einer bestimmten physikalischen Wechselwirkung zugeordnet werden kann. Die der MBPT ähnliche RPA- bzw. RPAE-Methode ("Random Phase Approximation with Exchange") von Amusia (AmCh 75) und Wendin (Wend 76) ist ebenfalls auf die direkte Bestimmung der Übergangsmatrixelemente ausgerichtet, so daß Korrelationen in den Anfangs- und Endzuständen gleichermaßen berücksichtigt werden. Der

Unterschied zwischen MBPT und RPAE besteht hauptsächlich darin, daß die MBPT sämtliche Korrelationsarten in wenigen Ordnungen berücksichtigt, wohingegen die RPAE sich auf wenige Korrelationsarten beschränkt, diese aber bis zur unendlichen Ordnung berechnet.

Beide Verfahren wurden bisher am erfolgreichsten bei der Berechnung der Photoionisation schwerer Atome mit abgeschlossenen Schalen angewendet (MBPT: z.B. Kell 78, RPAE: z.B. AmCC 71). Durch einen Kunstgriff gelang Amusia et al. (AmIC 81, Amus 81) kürzlich die Berechnung des Photoionisationsquerschnittes von Mn im Bereich der 3p-Schwelle mit der RPAE-Methode (Abb. II.2.2.2.). Entsprechend den zwei möglichen Spin-Einstellungen der Elektronen wurde jede Schale in zwei Teilschalen zerlegt, wodurch beim Mn zwei Systeme mit geschlossenen Schalen entstehen.

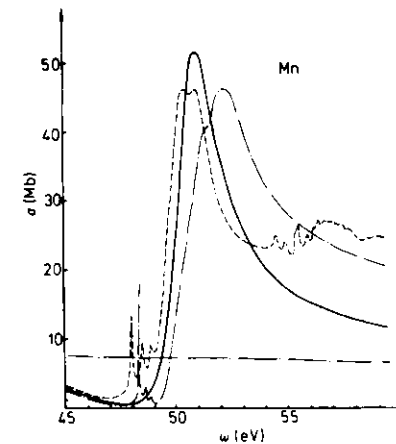


Abb. II.2.2.2. Photoionisationsquerschnitt von Mn im Bereich der 3p-Schwelle

(--- Experiment (BrSW 78); -·-·- Hartree-Fock-Näherung; - - - Berechnung von Davis und Feldkamp (DaFe 78); — RPAE-Berechnung; nach AmIC 81)

Um auch relativistische Feinstruktureffekte zu berücksichtigen, haben Johnson et al. die RPA zur RRPA ("Relativistic RPA") erweitert. Dadurch gelangen präzisere Beschreibungen von δ -Parametern, "branching

ratios" und Spinpolarisation bei Edelgasen (JoCh 79, JCHL 80). Als weitere wichtige Methoden der Vielteilchen-Theorie seien an dieser Stelle die TDLDA ("Time-Dependent Local Density Approximation", ZaSo 80), die R-Matrix-Theorie (Burk 78, Tayl 77), das Übergangsmatrix-Verfahren (Chan 77, ChPa 76) und der MCHF ("Multiconfigurational Hartree-Fock")-Ansatz (SwAr 77) genannt. Das MCHF-Verfahren (siehe auch Froe 82) stellt eine fortgeschrittene CI-Methode dar. Im Hinblick auf das folgende Kapitel sollen jetzt die Grundzüge der CI-Verfahren erläutert werden.

Beim CI-Verfahren ("Configuration Interaction") wird die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Konfigurationen des Vielteilchensystems betrachtet. Im Grundzustand ("Ground State CI", GSCI) stellt man die Vielteilchenzustände als Linearkombinationen von Wellenfunktionen dar, die einerseits der Hauptkonfiguration, andererseits einer Anzahl angeregter Konfigurationen gleicher Parität entsprechen. Die Unschärferelation erlaubt die kurzzeitige Besetzung energetisch höher gelegener Konfigurationen umso eher, je niedriger die CI-Anregungsenergie ist. Obwohl die Zahl der "virtuellen" Konfigurationen prinzipiell unendlich groß ist, muß man sich bei praktischen Anwendungen natürlich durch eine sinnvolle Vorwahl endlich vieler Konfigurationen beschränken. Um auch die Elektronenkorrelation in den Endzuständen ("Final State CI", FSCI) zu erfassen, läßt sich nach dem gleichen Prinzip die Wellenfunktion im Endzustand als

$$\psi_{KE} = \sum_{i=1}^n a_i(E) \phi_i + \sum_{k=1}^m \int b_{kE'}(E) \psi_{kE'} dE' \quad (\text{II.2.2.1.})$$

schreiben. Die ϕ_i repräsentieren angeregte, diskrete Zustände, während die ψ_{kE} , Kontinuumszustände bezeichnen. Diese Kontinuumszustände gehören wiederum unterschiedlichen Kanälen an, was durch den Index k , der den jeweiligen diskreten Zustand des zurückbleibenden Ions bezeichnet, beschrieben wird. Für jedes k beinhaltet die Integration über E' sowohl die Summation über diskrete Zustände im Kanal k als auch die Integration über die Kontinuumszustände. E' ist die Gesamtenergie der Konfiguration, K charakterisiert die Wellenfunktion. Das Ziel des Verfahrens ist die Bestimmung der Koeffizienten $a_i(E)$ und $b_{kE'}(E)$ durch Diagonalisierung der Matrix des Hamilton-Operators,

die durch die Konfigurationen in Gl. (II.2.2.1.) gebildet wird (Star 82).

Gl. (II.2.2.1.) enthält einige interessante Sonderfälle. Bei Abwesenheit diskreter angeregter Zustände des Atoms wird ψ_{KE} zu einer Superposition von Kontinuumswellenfunktionen verschiedener Kanäle.

$$\psi_{KE} = \sum_{k=1}^m \int b_{kE'}(E) \psi_{kE'} dE' \quad (\text{II.2.2.2.})$$

Das CI-Verfahren behandelt dann die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Kanälen. Existiert eine solche Wechselwirkung nicht, so wird

$$\psi_{KE} = \int b_{kE'}(E) \psi_{kE'} dE' \quad (\text{II.2.2.3.})$$

Nach wie vor sind in der Integration etwaige diskrete Niveaus innerhalb des Kanals enthalten. Das Verfahren behandelt jetzt die Wechselwirkung innerhalb eines Kanals. Die Bestimmung der Koeffizienten b_{kE} , liefert eine Wellenfunktion ψ_{kE} , die derjenigen einer Hartree-Fock-Methode äquivalent ist (Star 82, FaCo 68).

Wenn ein oder mehrere ϕ_i oberhalb der Ionisationsgrenze eines oder mehrerer Kanäle k liegen, so kann die Konfigurationswechselwirkung zu einem Übergang aus dem Zustand ϕ_i in ein Kontinuum führen. Man spricht vom "Autoionisationszerfall" des Zustandes ϕ_i , der bereits in II.2.1. betrachtet wurde. Im einfachsten Fall wird

$$\psi_E = a(E) \phi_i + \int b_{E'}(E) \psi_{E'} dE' \quad (\text{II.2.2.4.})$$

Diese Situation der Wechselwirkung eines diskreten Zustandes mit einem Kontinuum wird im Artikel von Fano (Fano 61) ausführlich diskutiert. Im nächsten Kapitel werden wir uns näher mit der Wechselwirkung zwischen diskreten Zuständen und Kontinua befassen.

II.3. Wechselwirkung zwischen diskreten und Kontinuumsanregungen

Liegen ein oder mehrere diskrete Zustände des Atoms energetisch in ein oder mehrere Kontinua eingebettet, so beobachtet man an den Meßgrößen im Photoemissionsexperiment häufig drastische Veränderungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Partielle Wirkungsquerschnitte, aber auch β -Parameter (KrCa 82) und die Spinpolarisation (HSTW 79) können dann charakteristische asymmetrische Verläufe zeigen. Voraussetzung ist, daß Zustände in den Kontinua durch Autoionisation der diskreten Zustände erreichbar sind. Der Vorgang läßt sich als besonders interessanter Fall von Konfigurationswechselwirkung (CI) deuten: sind einem diskreten Zustand andere Zustände gleicher Parität beigemischt, so können diese mit gewissen Wahrscheinlichkeiten eingenommen werden. Handelt es sich dabei um Kontinuumszustände, so ist ihre Besetzung nicht reversibel, da sie die Autoionisation des Atoms bedeutet.

Anhand von Fano's Behandlung der Wechselwirkung zwischen einem diskreten autoionisierenden Zustand und einem Kontinuum sollen die wesentlichen Zusammenhänge sowie die übliche Parametrisierung zusammengestellt werden (Fano 61). Es seien i der Grundzustand des Atoms, ϕ der diskrete Zustand bei der Energie E_ϕ und ψ_E ein Kontinuumszustand bei derselben Energie. Die Wechselwirkung zwischen ϕ und ψ_E über die Coulomb-Abstoßung der Elektronen wird durch das Auger-Matrixelement $\langle \psi_E | H' | \phi \rangle = V_E$ beschrieben. Die Stärke des Autoionisationsüberganges von ϕ nach ψ_E ist dann durch $|V_E|^2$ gegeben.

Durch die Störung infolge der elektrostatischen Wechselwirkung werden dem Zustand ϕ Kontinuumszustände beigemischt. Der neue diskrete Zustand ϕ hat die Gestalt

$$\phi = \phi + P \int V_E \cdot \psi_E / (E-E') dE' \quad (II.3.1.)$$

wobei E' dem Energiewert E benachbarte Energiewerte im Kontinuum und P den Cauchy'schen Hauptwert des Integrals bezeichnet. Die Resonanzenergie E_R ist gegen die ursprüngliche Energie E_ϕ des diskreten Zu-

stands gemäß $E_R = E_\phi + F(E)$ verschoben, dabei ist $F(E)$ gegeben durch

$$F(E) = P \int |V_{E'}|^2 / (E-E') dE' \quad (II.3.2.)$$

Bezeichnet man mit ψ_E den Endzustand und mit T einen geeigneten Übergangsoperator (z.B. den elektrischen Dipoloperator), so ist das Matrixelement

$$\langle \psi_E | T | i \rangle = \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \phi | T | i \rangle \sin \Delta - \langle \psi_E | T | i \rangle \cos \Delta \quad (II.3.3.)$$

Der Phasenparameter Δ - die Phasenverschiebung ist eine Folge der Konfigurationswechselwirkung zwischen ψ_E und ϕ - hat die Gestalt

$$\Delta = - \arctan \frac{\pi |V_E|^2}{E-E_\phi - F(E)} \quad (II.3.4.)$$

und erfährt somit eine starke Variation beim Durchgang von E durch die Resonanzenergie $E_R = E_\phi + F(E)$. Da $\sin \Delta$ eine ungerade, $\cos \Delta$ jedoch eine gerade Funktion von $E - E_R$ ist, interferieren die beiden Beiträge zu $\langle \psi_E | T | i \rangle$ unter- und oberhalb der Resonanzenergie mit unterschiedlicher Phase. Der Wirkungsquerschnitt, welcher proportional $|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2$ ist, wird auf der einen Seite der Resonanz infolge destruktiver Interferenz sehr klein, auf der anderen Seite infolge konstruktiver Interferenz resonanzartig überhört.

Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2$ und $|\langle \phi | T | i \rangle|^2$ wird üblicherweise durch eine einfache Kurvenschar dargestellt. Mit der reduzierten Energievariablen

$$\epsilon = - \cot \Delta = \frac{E-E_\phi - F(E)}{\pi |V_E|^2} = \frac{E-E_\phi - F(E)}{1/2 \Gamma} \quad (II.3.5.)$$

wobei $\Gamma = 2\pi |V_E|^2$ die durch Autoionisation entstehende Breite des

Zustands ϕ ist, und dem q -Parameter (Asymmetrieparameter)

$$q = \frac{\langle \phi | T | i \rangle}{\sqrt{V_E} \langle \psi_E | T | i \rangle} \quad (\text{II.3.6.})$$

wird

$$\frac{|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2}{\langle \psi_E | T | i \rangle^2} = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (\text{II.3.7.})$$

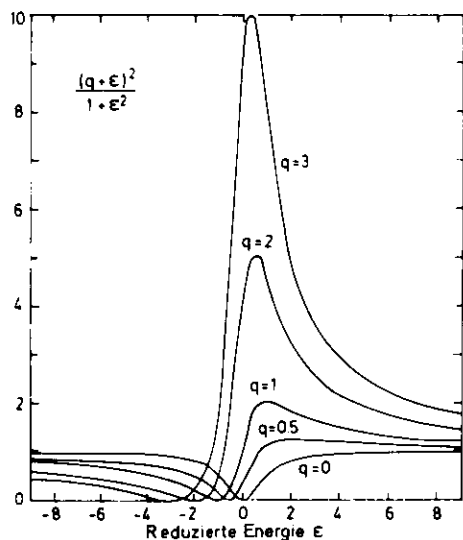


Abb. II.3.1. Fano-Profile für verschiedene q -Werte (nach Fano 61)

In Abb. II.3.1. ist eine Auswahl von Fano-Profilen mit einigen willkürlichen positiven q -Parametern zusammengestellt. Symmetrische Profile erhält man nur in den Extremfällen $q = 0$ (Fensterlinie) und $q = \infty$ (Lorentz-Profil). Im ersten Fall ist das Produkt aus der

Stärke der Kontinuumsanregung und dem Autoionisationszerfall erheblich größer, im zweiten Fall vernachlässigbar klein verglichen mit der Stärke der diskreten Anregung (siehe Gl. II.3.6.). Bei endlichen Werten des q -Parameters ergeben sich die typischen asymmetrischen Fano-Profile; für negative q ist das Bild an der Achse $\epsilon = 0$ zu spiegeln.

Fano (Fano 61) bzw. Fano und Cooper (FaCo 65, FaCo 68) untersuchten außer der Wechselwirkung zwischen einem diskreten Zustand und einem Kontinuum auch die Wechselwirkung zwischen einem diskreten Zustand und mehreren Kontinua sowie die Wechselwirkung zwischen mehreren diskreten Zuständen und einem Kontinuum. Die allgemeinste Situation, nämlich die Wechselwirkung zwischen mehreren diskreten Zuständen und mehreren Kontinua wurde von Fano (Fano 75), vor allem aber von Mies (Mies 68) sowie von Davis und Feldkamp (DaFe 77) betrachtet. Davis' und Feldkamps Formalismus stellt eine Verallgemeinerung von Fanos Behandlung dar und wurde später von denselben Autoren auf die Photoemission ausgedehnt (DaFe 81/1).

In Vorbereitung auf die Diskussion unserer Mn-Messungen, die eine Modellrechnung einschließt, wollen wir abschließend die Erweiterung von Fanos Theorie auf die Situation der Wechselwirkung zweier diskreter Zustände und zweier Kontinua (2×2 - Fall) skizzieren. Das Modell gründet sich auf die Arbeiten DaFe 77 und DaFe 81/1 von Davis und Feldkamp. Den 2×2 - Fall behandeln Davis und Feldkamp bereits in ähnlicher Weise in ihrem Artikel über das Mn $M_{2,3}$ -Absorptionsspektrum (DaFe 78), ohne jedoch auf die Photoemission einzugehen. In der folgenden Charakterisierung des Modells sind spezielle Bedingungen, wie sie beim Mn-Atom z.B. durch Auswahlregeln vorgegeben sind, noch nicht enthalten.

Es sei ein physikalisches System (z.B. ein Atom) angenommen, das die diskreten Zustände ϕ_1 und ϕ_2 einnehmen kann. Diese Zustände mögen im Energiebereich der Zustände $\psi_{1\epsilon}$ und $\psi_{2\epsilon}$ liegen, die zwei unterschiedlichen Kontinua angehören. Die ϕ_1 und $\psi_{k\epsilon}$ sind orthonormiert. Die Eigenwerte des Hamilton-Operators H sind durch die Diagonalmatrixelemente gegeben.

$$\langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = E_i \quad i = 1, 2 \quad (\text{II.3.8.})$$

Das nicht-diagonale Matrixelement

$$\langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle = \lambda \quad (\text{II.3.9.})$$

repräsentiert eine Störung, die zu einer Mischung der ϕ_i führt. Sind z.B. die ϕ_i reine LS-gekoppelte Zustände, so bewirkt die Spin-Bahn-Wechselwirkung in Gestalt des Matrixelements λ , daß ϕ_1 ein Anteil von ϕ_2 beigemischt wird und umgekehrt.

Die Konfigurationswechselwirkung mischt den diskreten Zuständen Anteile aus dem Kontinuum bei. Sie wird beschrieben durch die Autoionisationsmatrixelemente

$$V_{ki}(E) = \langle \psi_{k\epsilon} | H | \phi_i \rangle \quad i, k = 1, 2 \quad (\text{II.3.10.})$$

Die V_{ki} bestimmen die Lebensdauern der diskreten Zustände und legen die Γ -Matrix fest

$$\Gamma_{ji}(E) = \pi \sum_k V_{kj}^*(E) V_{ki}(E) \quad k, i, j = 1, 2 \quad (\text{II.3.11.})$$

Bei Davis und Feldkamp entspricht Γ nicht der vollen, sondern der halben Breite einer Linie in halber Höhe (DaFe 77). Die Konfigurationswechselwirkung bewirkt - entsprechend Gl. II.3.2. - eine Energieverschiebung der Zustände ϕ_i um

$$F_{ii} = \sum_k P \int \frac{1}{E-E'} V_{ki}^*(E) V_{ki}(E) dE' \quad i, k = 1, 2 \quad (\text{II.3.12.})$$

Ziel des Verfahrens ist wiederum die Bestimmung der Eigenfunktionen Ψ_E in der Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi_E = E\Psi_E \quad (\text{II.3.13.})$$

durch Errechnen der Koeffizienten in der Entwicklung

$$\Psi_E = \sum_i a_i(E) \phi_i + \sum_k \int b_k(E, E') \psi_{k\epsilon} dE' \quad (\text{II.3.14.})$$

Die Wahrscheinlichkeiten für Anregungen in die beiden Kontinuumskanäle werden dann durch die entsprechenden Übergangsmatrixelemente bestimmt.

II.4. Winkelverteilung der Photoelektronen

II.4.1. Zusammenhang von Lichtpolarisation und Winkelverteilung

Ausgehend von allgemeingültigen Invarianzprinzipien fand Yang (Yang 48), daß bei einem Stoßexperiment zwischen Photonen und einem unpolarisierten Target die emittierten Teilchen einer Winkelverteilung folgen, die sich als Linearkombination von 1 und $\cos^2\theta$ angeben läßt. Dabei ist θ der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor des einlaufenden Photons und der Richtung des auslaufenden Teilchens. Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Theorems ist die elektrische Dipolnäherung, d.h. die den Photonen zugeordnete Wellenlänge muß groß sein gegen die Ausdehnung der Targetteilchen.

Für den Fall der Photoionisation eines unpolarisierten Targets durch linear polarisiertes Licht brachten Cooper und Zare (CoZa 68) das Yang'sche Theorem auf die Form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left(1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2\theta - 1) \right) \quad (\text{II.4.1.1.})$$

Hier ist σ der totale Photoionisationsquerschnitt. Der Asymmetrie-Parameter β , der alle wesentlichen Informationen enthält, legt die Winkelverteilung für einen gegebenen Photoionisationsprozeß vollständig fest. Da der differentielle Photoionisationsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ nicht negativ sein kann, ist β auf den Bereich $-1 \leq \beta \leq +2$ eingeschränkt. Obwohl im folgenden nicht benötigt, sei die Beziehung für den β -Parameter der Vollständigkeit wegen angegeben. In der LS-Kopplung ist β bei Atomen mit abgeschlossenen Schalen für einen Zustand der Drehimpulsquantenzahl ℓ gegeben durch

$$\beta = \frac{\ell(\ell-1)R_{\ell-1}^2 + (\ell+1)(\ell+2)R_{\ell+1}^2 - 6\ell(\ell+1)R_{\ell+1}R_{\ell-1} \cos(\delta_{\ell+1} - \delta_{\ell-1})}{(2\ell+1) \{ \ell R_{\ell-1}^2 + (\ell+1)R_{\ell+1}^2 \}} \quad (\text{II.4.1.2.})$$

$R_{\ell\pm 1}$ bezeichnet die bekannten Dipol-Radialmatrixelemente und δ_ℓ ist die Phasenverschiebung der ℓ -ten Partialwelle (CoZa 69).

Eine größere Zahl von Arbeiten befaßt sich mit dem Einfluß der Polarisation des Lichtes auf die Winkelverteilung der Photoelektronen. Schmidt (Schm 73) behandelt den für Synchrotronstrahlungs-Experimente wichtigen Fall elliptischer Polarisation. Samson und Starace (SaSt 75) zeigten, daß teilweise linear polarisiertes Licht zur selben Winkelverteilung führt wie elliptisch polarisiertes. In beiden Fällen läßt sich die Winkelverteilung durch eine Erweiterung der Beziehung (II.4.1.1.) gewinnen, indem man das Licht in zwei senkrecht zueinander schwingende, linear polarisierte Anteile zerlegt.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_x}{I_0} \frac{\sigma}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta_x - 1) \right\} + \frac{I_y}{I_0} \frac{\sigma}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2 \theta_y - 1) \right\} \quad (\text{II.4.1.3.})$$

θ_x und θ_y sind die Winkel zwischen dem Richtungsvektor des austretenden Elektrons und dem jeweiligen Polarisationsvektor. Die Faktoren I_x/I_0 und I_y/I_0 wichten die beiden Anteile bezüglich der Lichtintensität $I_0 = I_x + I_y$ (siehe z.B. MaSt 82). Als wesentliches Ergebnis bleibt festzustellen, daß die Kohärenz beider Anteile, wie sie bei elliptisch polarisiertem Licht gegeben ist, keinen Einfluß auf die Winkelverteilung

hat. Gleichung (II.4.1.3.) enthält das unpolarisierte bzw. zirkular polarisierte Licht als Sonderfall ($I_x = I_y$).

II.4.2. Untersuchungen zur Spektrometergeometrie

Die Meßergebnisse dieser Arbeit wurden mit einem Elektronenspektrometer vom Typ CMA gewonnen. Die akzeptierten Elektronenbahnen bilden idealisiert einen halbierten Kegelmantel, der mit der Kegellachse (=CMA-Achse) einen Winkel $\theta_m = \arccos \sqrt{1/3} \approx 54.7^\circ$ (sog. magischer Winkel) einschließt. Da im benutzten Spektralbereich ($h\nu < 100$ eV) die elektrische Dipolnäherung sehr gut erfüllt ist, wollen wir unser Meßproblem anhand der oben erläuterten Winkelverteilung erörtern.

Gleichung (II.4.1.3.) sowie andere bekannte Darstellungen der Winkelverteilung bei elliptisch polarisiertem Licht (z.B. in Sams 82 oder MaSt 82) lassen sich auf die Form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{\beta}{4} \left\{ (1+P) (3 \cos^2 \theta_x - 1) + (1-P) (3 \cos^2 \theta_y - 1) \right\} \right\} \quad (\text{II.4.2.1.})$$

bringen (Schm 79), die als Ausgangsgleichung unserer Überlegungen dienen soll. Der Zusammenhang zwischen den Hauptachsen der Polarisationsellipse, E_x und E_y , und dem Polarisationsgrad P ist gegeben durch

$$P \equiv \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y} = \frac{E_x^2 - E_y^2}{E_x^2 + E_y^2} \equiv \cos 2\varepsilon \quad (\text{II.4.2.2.})$$

$$\text{mit } \tan |\varepsilon| = \frac{E_y}{E_x} \quad (\text{Elliptizität}) \quad (\text{II.4.2.3.})$$

Aus Abb. II.4.2.1. wird deutlich, daß der Einfluß der Spaltorientierung eines CMA durch Integration über ϕ_α und ϕ_γ ermittelt werden kann. Die Anwendung des Kosinussatzes für schiefwinklige sphärische Dreiecke

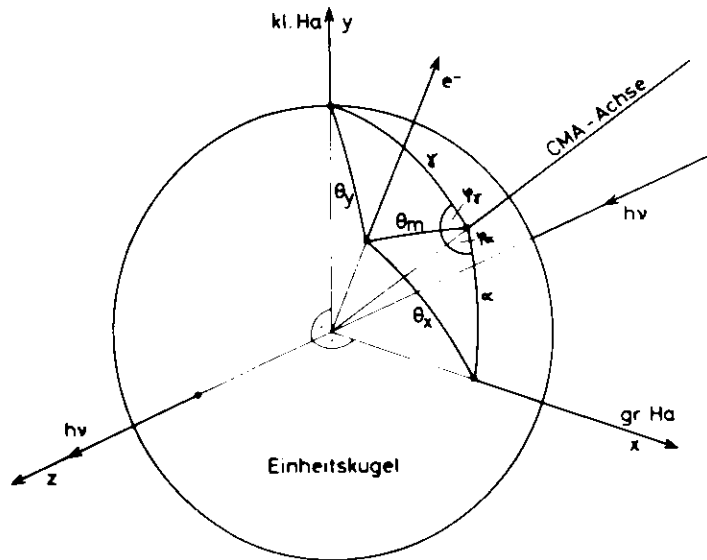
$$\cos \theta_x = \cos \alpha \cos \theta_m + \sin \alpha \sin \theta_m \cos \phi_\alpha \quad (\text{II.4.2.4})$$

bzw. $\cos \theta_y = \cos \gamma \cos \theta_m + \sin \gamma \sin \theta_m \cos \phi_\gamma \quad (\text{II.4.2.5})$

führt nach Einsetzen von $\cos^2 \theta_m = 1/3$ und $\sin^2 \theta_m = 2/3$ auf

$$\int_{\phi_\alpha^1}^{\phi_\alpha^2} 3 \cos^2 \theta_x - 1 \, d\phi_\alpha = \sqrt{2} \sin 2\alpha \left[\sin \phi_\alpha \right]_{\phi_\alpha^1}^{\phi_\alpha^2} + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \left[\sin 2\phi_\alpha \right]_{\phi_\alpha^1}^{\phi_\alpha^2} \quad (\text{II.4.2.6})$$

mit einem entsprechenden Ergebnis für die ϕ_γ -Integration. Somit läßt sich für eine Elimination des Einflusses der Winkelverteilung beim Meßprozeß die Bedingung



$$(1+P) (\sqrt{2} \sin 2\alpha \left[\sin \phi_\alpha \right]_{\phi_\alpha^1}^{\phi_\alpha^2} + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \left[\sin 2\phi_\alpha \right]_{\phi_\alpha^1}^{\phi_\alpha^2} +$$

$$(1-P) (\sqrt{2} \sin 2\gamma \left[\sin \phi_\gamma \right]_{\phi_\gamma^1}^{\phi_\gamma^2} + \frac{1}{2} \sin^2 \gamma \left[\sin 2\phi_\gamma \right]_{\phi_\gamma^1}^{\phi_\gamma^2}) \equiv 0 \quad (\text{II.4.2.7.})$$

aufstellen. Für ein $54,7^\circ$ -Spektrometer mit vollem Azimut ($\phi_\alpha^1 + 2\pi = \phi_\alpha^2$, $\phi_\gamma^1 + 2\pi = \phi_\gamma^2$) ist die Bedingung wegen der Integration des Sinus über volle Perioden stets erfüllt. Beschränken wir uns auf den halben Azimut und setzen die unteren Integrationsgrenzen ϕ_α und ϕ_γ , so ergibt sich mit $\sin(\phi_\alpha^1 + \pi) = -\sin \phi_\alpha^1$

$$2\sqrt{2} \{ (1+P) \sin 2\alpha \sin \phi_\alpha + (1-P) \sin 2\gamma \sin \phi_\gamma \} \equiv 0 \quad (\text{II.4.2.8.})$$

Die formal unendlich vielen Lösungen dieser Gleichung sind für den Experimentator durch folgende Grundsituationen gekennzeichnet (vergl. Abb. II.4.2.1.):

1. $\gamma = \frac{\pi}{2}$
 - a) $\alpha = 0$ CMA-Achse in x-Richtung, Azimut-Orientierung beliebig
 - b) $\alpha = \frac{\pi}{2}$ CMA-Achse in z-Richtung, " " "
 - c) $\phi_\alpha = 0$ CMA-Achse in x-z-Ebene, " " nicht beliebig

2. $\alpha = \frac{\pi}{2}$
 - a) $\gamma = 0$ CMA-Achse in y-Richtung, Azimut-Orientierung beliebig
 - b) $\gamma = \frac{\pi}{2}$ wie 1.b)
 - c) $\phi_\gamma = 0$ CMA-Achse in y-z-Ebene, " " nicht beliebig

3. $\alpha + \gamma = \frac{\pi}{2}$, $\phi_\alpha = 0$, $\phi_\gamma = -\pi$
 CMA-Achse in x-y-Ebene, Azimut-Orientierung nicht beliebig

Die Untersuchung zeigt, daß der Einfluß der anisotropen Winkelverteilung der Photoelektronen nicht nur durch ein 54,7°-Spektrometer mit vollem (360°-) Azimut ausgeschaltet werden kann. Unter gewissen Bedingungen eröffnet auch ein halber (180°-) Azimut diese Möglichkeit. In unserem Fall fiel die Entscheidung für die Situation 1.a).

II.5. Kopplungstypen und "spectator model"

In der Zentralfeldnäherung ist jedes Spinorbital $\psi_i(\lambda_j)$ durch die 4 Quantenzahlen $n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$ gekennzeichnet. In einem N-Elektronen-Atom hängt die Gesamtwellenfunktion Ψ damit von 4 N Quantenzahlen ab. In der Hartree-Fock-Formulierung wird Ψ als Determinante geschrieben (Slater-Determinante).

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\lambda_1) & \dots & \psi_N(\lambda_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\lambda_N) & \dots & \psi_N(\lambda_N) \end{vmatrix} \quad (II.5.1.)$$

Diese Darstellung stellt die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion in Bezug auf die Vertauschung von Raum- und Spinkoordinaten sicher und berücksichtigt dadurch das Pauli-Prinzip in allgemeiner Form. Hierdurch geht u.a. die Austauschwechselwirkung ins Hartree-Fock-Bild ein. Jeder Index i in der Determinante steht für einen vollständigen Satz von Quantenzahlen, λ_j bezeichnet die Raum- und Spinkoordinaten des j-ten Elektrons.

Der Hamiltonoperator hat in der Zentralfeldnäherung die Gestalt

$$H_{ZF} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \left\langle \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (II.5.2.)$$

Er enthält die kinetische Energie, die potentielle Energie im Feld des Kerns sowie die potentielle Energie der über eine Kugel gemittelten elektrostatischen Abstoßung der Elektronen. Durch diese Mittelung wird der nichtzentrale Anteil der elektrostatischen Abstoßung,

$$\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle, \text{ in der Zentralfeldnäherung vernachlässigt.}$$

Weiterhin enthält H_{ZF} nicht die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\sum_i \vec{r}_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ (Weiss 78). Die vollständige Coulomb-Abstoßung $\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$

und die Spin-Bahn-Wechselwirkung führen zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Drehimpulse im Atom, so daß die obigen Quantenzahlen teilweise durch sinnvollere zu ersetzen sind. Wir wollen diese Einflüsse im folgenden kurz diskutieren.

Beide Wechselwirkungen sind interne Wechselwirkungen des Atoms. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} und eine seiner Komponenten, J_z , sind daher streng erhalten. Quantenmechanisch folgt, daß die Operatoren der elektrostatischen Abstoßung und der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit den Drehimpulsoperatoren J^2 und J_z vertauschen (Schi 68). Die Coulomb-Abstoßung $\sum_{i < j} e^2/r_{ij}$ ist eine spinunabhängige Wechselwirkung und erhält daher den Gesamtspin \vec{S} sowie S_z , außerdem mit s_{z1} die Spinrichtung des einzelnen Elektrons. Wegen der Beziehung

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{l}_i + \sum_i \vec{s}_i = \sum_i \vec{j}_i \quad (II.5.3.)$$

ist unter dem Einfluß von $\sum_{i < j} e^2/r_{ij}$ auch der Gesamtdrehimpuls \vec{L} erhalten. Gleiches gilt für L_z . Die Coulomb-Abstoßung erhält die \vec{l}_i , nicht jedoch die l_{iz} . Kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung gegenüber der Coulomb-Abstoßung vernachlässigt werden, spricht man von der LS-Kopplung oder Russell-Saunders-Kopplung. Sie herrscht bei leichten, vielfach auch noch bei mittelschweren Atomen vor. Der Gesamtdrehimpuls \vec{L} und der Gesamtspin \vec{S} dürfen als getrennte Systeme behandelt werden. Die Wellenfunktion ist jetzt - im Gegensatz zur Slater-Determinante - gekoppelt. Sie ist gekennzeichnet durch die in dieser Näherung guten Quantenzahlen n_i, l_i, L, S, J, M_J oder

n_i, l_i, L, S, M_L, M_S .

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\sum_i \frac{1}{r_i} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ erhält als Einteilchen-Wechselwirkung den Gesamtdrehimpuls \vec{j}_i des einzelnen Elektrons und dessen Komponente j_{zi} . \vec{L}, L_z, \vec{S} und S_z sind jedoch nicht konstant, die beiden Systeme aus Bahndrehimpulsen und Spins treten in Wechselwirkung. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} ergibt sich in diesem Fall sinnvollerweise nicht durch Vektoraddition von \vec{L} und \vec{S} , sondern als Vektorsumme der \vec{j}_i . Der Extremfall, in welchem die Coulomb-Abstoßung gegen die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigbar ist, heißt jj-Kopplung. Sie herrscht bei den schweren Atomen vor. Die gekoppelten Wellenfunktionen sind jetzt durch die Quantenzahlen n_i, l_i, j_i, J und M_J charakterisiert.

Sind weder L, S noch j_i auch nur näherungsweise gute Quantenzahlen, so liegt intermediäre Kopplung vor. Die elektrostatische Abstoßung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung sind von gleicher Größenordnung. Dieser Fall ist bei vielen Atomen in der Mitte des Periodensystems realisiert (Weis 78, Wood 75, Hell 74).

Die Reinheit eines bestimmten Kopplungstyps läßt sich z.B. am Grad der Einhaltung der Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung ablesen. Die LS-Kopplung führt auf

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{II.5.4.})$$

$$\Delta S = 0 \quad (\text{II.5.5.})$$

wobei jedoch Übergänge $L = 0 + L = 0$ verboten sind. In der jj-Kopplung gilt

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{II.5.6.})$$

ebenfalls mit dem Verbot des Überganges $0 + 0$ (Wood 75).

In der LS-Kopplungsnaheung ist häufig das "spectator model" anwendbar. In diesem Modell geht man davon aus, daß bei Übergängen in andere Schalen nur die übergehenden Elektronen selbst betroffen sind. Die restlichen Elektronen bleiben unbeteiligte "spectators". So gilt bei Absorption eines Photons für das angeregte Elektron

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad (\text{II.5.7.})$$

$$\Delta m_s = m_{sf} - m_{si} = 0 \quad (\text{II.5.8.})$$

l_i und l_f sind die Drehimpulsquantenzahlen vor und nach der Anregung, m_{si} und m_{sf} die Quantenzahlen der Spinorientierung. Diejenigen Elektronen, die in der ursprünglichen Schale des angeregten Elektrons verbleiben, ändern die Kopplung ihrer Drehimpulse untereinander nicht. Außerdem läßt das "spectator model" keinerlei Spinumklapp-Prozesse zu.

Der neue Gesamtbahndrehimpuls und -spin der Schale, in die das Elektron angeregt wurde, ergibt sich durch einfache vektorielle Addition von \vec{l}_f und \vec{s}_f zu den bisherigen Werten. Die Drehimpulskopplung der übrigen Elektronen untereinander wird auch in dieser Schale durch den Anregungsprozeß nicht beeinflusst.

Das "spectator model" ist sinngemäß auch auf Auger-Zerfälle anwendbar. Es ergeben sich dieselben Auswahlregeln wie in Kap. II.2.1.

II.6. Multiplettaufspaltung in der LS-Kopplung

Wir betrachten in diesem Abschnitt die Drehimpuls-Vektorkopplung in der LS-Näherung. Wie im Kapitel V deutlich wird, lassen sich die beobachteten atomaren bzw. ionischen Zustände nach LS-Termen klassifizieren. Grundsätzlich läßt sich der Gesamtdrehimpuls J durch sukzessive Addition der $2N$ Drehimpulse der Elektronen bilden. In der LS-Kopplung addieren sich die Bahndrehimpulse und Spins getrennt auf. Bei Kombination zweier Elektronen gilt

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \quad (\text{II.6.1.})$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad (\text{II.6.2.})$$

Die Regeln der Drehimpulskopplung ergeben (Mess 64)

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (\text{II.6.3.})$$

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} = L, L-1, \dots, -L \quad (\text{II.6.4.})$$

mit entsprechenden Gleichungen für die Spins. Die neuen, gekoppelten Wellenfunktionen sind Eigenfunktionen der Operatoren L^2 , L_z , S^2 und S_z . Sie lassen sich unter Verwendung der Clebsch-Gordon-Koeffizienten als Linearkombination der ungekoppelten Wellenfunktionen schreiben (ShMe 68). Die Konstruktion von Wellenfunktionen für 3 und mehr Elektronen kann z.B. nach der Methode der "fractional parentage" mit Hilfe der Tabellen von Nielsen und Koster durchgeführt werden (NiKo 63, Raca 42/1, 42/2, 43). Die Mehrelektronenzustände werden gewöhnlich in Termen gemäß $^{2S+1}L_J$ zusammengefaßt, wobei $2S+1$ die Multiplizität ist. Die Angabe von LS-Termenergien in Abhängigkeit von der Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses bedeutet eine näherungsweise Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Bild der LS-Kopplung.

Bei der Bildung der LS-Terme aus den einzelnen Drehimpulsen und Spins der Elektronen schränkt das Pauli-Prinzip die Zahl der tatsächlich möglichen Terme ein, sofern Elektronen mit denselben n und l (äquivalente Elektronen) vorkommen. Für die Kombination $n^n n' p$ ($l_1 = l_2 = 1$, $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$) ergeben sich die Terme $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$. Falls $n = n'$, so ist z.B. 3D unmöglich, weil $L = 2$ nach Gl. (II.6.4.) auch $M_L = 2$ beinhaltet. $M_L = 2$ erfordert jedoch $m_{l_1} = m_{l_2} = 1$, was nach dem Pauli-Prinzip nicht erlaubt ist, da zu $S = 1$ eine symmetrische Spinwellenfunktion gehört. Durch weitere derartige Überlegungen reduzieren sich für zwei äquivalente p-Elektronen die möglichen Terme auf $^1S, ^3P$ und 1D . Generell gilt für 2 äquivalente Elektronen $n l^2$ die Regel (Weis 78)

$$L + S = \text{ganze gerade Zahl} \quad (\text{II.6.5.})$$

Konfiguration	Term	Seniorität	
s^0	s^2	1S	
s		2S	
p^0	p^6	1S	
p	p^5	$^2P^0$	
p^2	p^4	$^1S, ^1D, ^3P$	
p^3		$^2P^0, ^2D^0, ^4S^0$	
d^0	d^{10}	1S	0
d^1	d^9	2D	1
d^2	d^8	1S	0
		$^1D, ^1G$	2
		$^3P, ^3F$	2
d^3	d^7	2D	1
		$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$	3
		$^4P, ^4F$	3
d^4	d^6	1S	0
		$^1D, ^1G$	2
		$^3P, ^3F$	2
		$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I$	4
		$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$	4
		5D	4
d^5		2D	1
		$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$	3
		$^4P, ^4F$	3
		$^2S, ^2D, ^2F, ^2G, ^2I$	5
		$^4D, ^4G$	5
		6S	5

Tab. II.6.1. Terme der s^n -, p^n - und d^n -Konfigurationen (nach Weis 78)

Die Tabelle II.6.1. enthält sämtliche Terme, die bei Kopplung äquivalenter s-, p- oder d-Elektronen mit dem Pauli-Prinzip verträglich sind. Da sich in abgeschlossenen Schalen sämtliche Drehimpulse gegenseitig aufheben - der Term ist also 1S -, ergeben sich aus Symmetriegründen für n äquivalente Elektronen jeweils dieselben Terme wie für n äquivalente Löcher. Für Elektronen von $l = 2$ aufwärts müssen zur eindeutigen Bezeichnung der Terme weitere Quantenzahlen eingeführt werden, und zwar im Falle der d-Elektronen die Seniorität v. Sie dient der Unterscheidung von Multipletts mit denselben L und S und bezeichnet diejenige Zahl äquivalenter Elektronen, bei der ein bestimmtes Multiplett erstmalig aufgetaucht ist.

Abschließend sei das Problem der sog. Parentage betrachtet. Fügt man z.B. im oben diskutierten Fall zweier äquivalenter p-Elektronen ein nicht äquivalentes p-Elektron hinzu, so ergeben sich aus dem 3P die Terme 4D , 4P , 4S , 2D , 2P , 2S , aus 1D die Terme 2F , 2D , 2P und aus 1S der Term 2P . Offenbar lassen sich einige dieser 3-Elektronen-Terme auf 2 oder gar 3 der 2-Elektronen-Terme ("parents") zurückführen. Die antisymmetrischen Wellenfunktionen n äquivalenter Elektronen können unter Benutzung geeigneter Koeffizienten als Linearkombinationen antisymmetrischer Wellenfunktionen für n - 1 äquivalente Elektronen dargestellt werden. Diese Koeffizienten sind die von Nielsen und Koster tabellierten "Fractional Parentage"-Koeffizienten (Weis 78, NiKo 63).

III. Experimenteller Aufbau

III.1. Generelle Betrachtungen

Einige der physikalischen und technischen Gesichtspunkte, die für den von uns beschrittenen Weg bei der Realisierung des Projektes ausschlaggebend waren, sollen vor der eigentlichen Experimentbeschreibung zusammenfassend erörtert werden.

Für jede Meßmethode, die auf einem Sekundärprozeß (wie z.B. der Photoemission) beruht, ist eine hohe Intensität des monochromatisierten Strahls erforderlich. Ist Spektroskopie von Photoelektronen an einem Strahl schwierig zu verdampfender Metalle, also an gasförmigen Proben vorgesehen, so wird eine deutlich überdurchschnittliche Intensität ($\geq 10^{11}$ Photonen/eV sec.) im monochromatischen Lichtstrahl unverzichtbar. Die im Vergleich zum Festkörper niedrige Teilchendichte sowie die Lebensdauer des Dampfstrahls setzen hier die Randbedingungen, wobei beide Größen innerhalb gewisser technischer und physikalischer Grenzen von der Qualität des Verdampfungssofens abhängen.

Eine derjenigen Größen, welche die obere Grenze des theoretisch im Experiment verfügbaren Photonenflusses bestimmen, ist der Raumwinkel, unter dem das Strahlführungssystem die vom Speicherring emittierte Synchrotronstrahlung akzeptiert. Bei gegebenem Mindestabstand zum Speicherring ist der Raumwinkel durch Fläche und Neigung des ersten Vorspiegels festgelegt. Gerade die Akzeptanz eines großen Raumwinkels bringt jedoch, besonders in Verbindung mit streifendem Lichteinfall, erhebliche Schwierigkeiten mit sich, denn die Fokussierung des vom ersten Vorspiegel akzeptierten Lichtes auf den Eintrittsspalt des Monochromators ist ein kompliziertes Problem, das sich im allgemeinen nicht mehr im Rahmen eines geschlossenen Formalismus der geometrischen Optik bewältigen läßt. Die Gründe liegen zum einen in der nicht punktförmigen Lichtquelle, zum anderen in der Tatsache, daß die Abstände der Spiegel untereinander oft nur wenig größer sind als die Spiegel selbst. Außerdem führen gerade im Bereich des streifenden Lichteinfalls die Qualitätsanforderungen bezüglich Oberflächenwelligkeit, Mikrorauigkeit sowie thermischer

und chemischer Eigenschaften des Materials in Verbindung mit der Notwendigkeit schwieriger Oberflächenformen oft an herstellungstechnische und finanzielle Grenzen.

Neben der Intensität ist eine brauchbare spektrale Auflösung eine selbstverständliche Eigenschaft eines jeden guten Monochromators. Da gute Auflösung jedoch häufig nur unter Verzicht auf Intensität erzielbar ist, wird man die Auslegung des Monochromators bezüglich der Auflösung an den Anforderungen des Experimentes orientieren. In unserem Fall heißt dies, daß die zu erwartende Energieauflösung des Elektronenspektrometers die Größenordnung bestimmte, die man bezüglich der Monochromatorauflösung tolerieren konnte.

Wegen der feststehenden Lichtquelle, dem Speicherring DORIS, muß zwangsläufig auch der Eintrittsspalt fest im Raume orientiert sein. Ein gleichfalls fester Austrittsspalt bietet den Vorteil, die Meßapparatur nicht nachfahren zu müssen, was meist nur unter unverhältnismäßigem technischem Aufwand möglich ist. Die Existenz fester Spalte bedeutet in der Regel wiederum, daß die Variation der Wellenlänge durch eine präzise, reproduzierbare Drehung des Gitters geschieht. Besteht zwischen einer beliebigen Wellenlängenvariation $\Delta\lambda$ und der entsprechenden mechanischen Veränderung am Gitterantrieb, z.B. einem Stempelvorschub, eine einfache, möglichst lineare Beziehung, so liegen - insbesondere im Hinblick auf eine spätere Experimentsteuerung mittels Rechner- besonders günstige Verhältnisse vor.

Je nach optischem Prinzip eines Monochromators kann es notwendig sein, den nutzbaren Spektralbereich mit mehr als nur einem Dispersionsgitter zu überdecken. Die Möglichkeit eines reproduzierbaren Gitterwechsels ohne Beeinträchtigung des Vakuums ist dann ein erheblicher Vorteil, da die Erzeugung eines Ultrahochvakuums einigen technischen und zeitlichen Aufwand erfordert. Ein gutes Ultrahochvakuum im Strahlführungssystem ist unerlässlich, um die Verschmutzung der optischen Flächen durch Reaktionsprodukte gering zu halten. Außerdem setzt natürlich allein der Anschluß an einen Speicherring ein hinreichendes Vakuum voraus.

In der Elektronenspektroskopie werden kinetische Energien von Elektronen gemessen. Um Messungen an Metaldämpfen zu ermöglichen, galt es, ein Spektrometer zu entwickeln, das den besonderen Anforderungen gewachsen sein würde. Diese Anforderungen sind gegeben durch die hohe thermische Strahlung - Ofentemperaturen bis 1500°C und mehr sollten möglich sein -, die bei solchen Temperaturen intensive Freisetzung thermischer Elektronen sowie durch die Notwendigkeit, das Quellvolumen des Spektrometers bis auf wenige cm an die Ofenmündung zu bringen, um einen Bereich möglichst hoher Teilchendichte zu nutzen.

Die richtigen relativen Intensitäten der Photoemissionslinien lassen sich bestimmen, wenn durch die konstruktive Auslegung des Spektrometers eine Integration über die Winkelverteilung der Photoelektronen während des Meßvorgangs gewährleistet ist. Neben dem - wie beim Monochromator - selbstverständlichen Wunsch nach hoher Transmission bei guter Auflösung war zu bedenken, daß gerade diese Größen bei der Wahl eines ungeeigneten Typs durch an entscheidenden Teilen - z.B. Netzen - kondensierenden Metaldampf negativ beeinflusst werden können.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt für das Konzept der Probenkammer zur Aufnahme des Spektrometers und des Ofens ist die schnelle Beseitigung des Dampfes nach dessen Durchkreuzen des Photonenstrahls. Metaldämpfe können bei ihrer Kondensation unerwünschte Kontaktpotentiale hervorrufen oder Isolationen überbrücken. Außerdem verschlechtern sie generell das Vakuum nicht nur in der Probenkammer, sondern auch im angrenzenden Strahlführungssystem. Deshalb ist für Experimente dieser Art ein differentielles Pumpsystem in jedem Fall unerlässlich.

Die vielseitigen Anforderungen an Hochtemperaturöfen zur Erzeugung von Dampfsäulen oder Dampfstrahlen lassen deren Entwicklung zu einem eigenen Problemkreis werden. In unserem Fall gehören zu den wichtigsten Forderungen an den Ofen die Erzeugung eines möglichst kollimierten Dampfstrahls hoher Dichte, der sich über einige Stunden aufrechterhalten läßt, sowie eine wirkungsvolle

Abschirmung der thermischen Strahlung nach außen. Weiterhin müssen die Magnetfelder der Ofenheizströme klein genug sein, keine merklichen Kräfte auf die nachzuweisenden Elektronen auszuüben, was angesichts der erforderlichen Heiztemperaturen nicht leicht zu erfüllen ist. Schließlich setzt das äußerst aggressive Verhalten vieler potentieller Probenmetalle im flüssigen Aggregatzustand - der sich nicht immer umgehen läßt - gemeinsam mit den hohen Temperaturen harte Randbedingungen hinsichtlich der Auswahl der Ofenmaterialien.

III.2. Toroidgittermonochromator (TGM)

Die Synchrotronstrahlung wird über ein Vorspiegelsystem, welches aus den drei Komponenten T_0 , T_1 und T_2 besteht, auf den Eintrittsspalt des Toroidgittermonochromators (TGM) gelenkt. Hinter dem Austrittsspalt trifft der monochromatisierte Strahl auf den Spiegel T_3 , der den Experimentfokus erzeugt. Ein- und Austrittsarm des TGM sind 2170 mm bzw. 3500 mm lang und schließen einen Winkel von 160° ein. Es besteht die Möglichkeit, 3 Toroidgitter über einen Schiebemechanismus unter Vakuum gegeneinander auszuwechseln. In der ersten Ausbaustufe wurden Gitter mit Strichzahlen von 750 mm^{-1} (G1), 1500 mm^{-1} (G2) und 3000 mm^{-1} (G3) gewählt, welche die Bereiche 31 - 62 eV ($400 - 200 \text{ \AA}$), 62 - 124 eV ($200 - 100 \text{ \AA}$) und 124 - 248 eV ($100 - 50 \text{ \AA}$), insgesamt also 3 Oktaven, überdecken. Die Gitter, die eine optisch nutzbare Fläche von 126 mm x 26 mm aufweisen, wurden vom Hersteller (Jobin Yvon, Frankreich) durch ein Laser-Interferenz-Verfahren mit ihrer Linienstruktur versehen. Anhand von Strahlführungsrechnungen ("ray-tracing") wurden die Krümmungsradien des Gitterkörpers sowie die Positionen der Lichtquellen bei der Herstellung des Interferenzmusters optimiert, um Abbildungsfehler, insbesondere den Astigmatismus und die Koma, möglichst gering zu halten (sog. holographische Korrektur, LePT 77). Neben dieser Möglichkeit der Korrektur ihrer Abbildungseigenschaften bieten holographisch erzeugte Gitter gegenüber mechanisch geritzten generell die Vorteile der Freiheit von Gittergeistern und eines sehr niedrigen Streulichtanteils (JoYv 82).

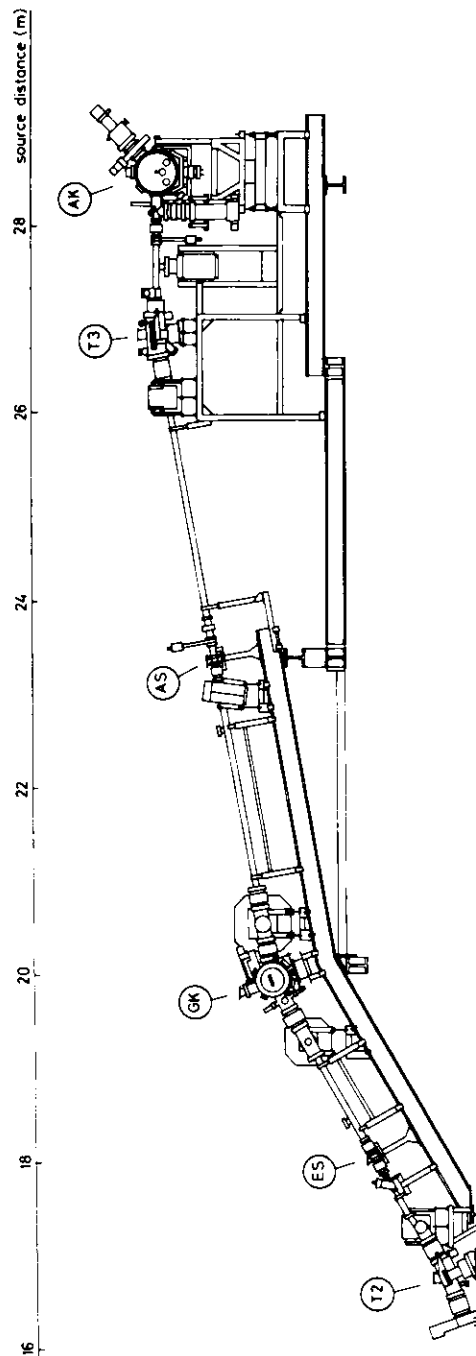


Abb. III.2.1. Im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) sichtbarer Teil des Experimentis;

T_0 und T_1 befinden sich innerhalb der Bleiabschirmung. ES = Eintrittsspalt, AS = Austrittsspalt, GK = Gitterkammer, AK = Analysator- bzw. Probenkammer; weitere Erklärungen im Text

Das Durchfahren der Wellenlänge wird beim Toroidgittermonochromator mittels einer Drehung des Gitters um dessen Querachse erreicht. Die Lage dieser Achse ist durch den Mittelpunkt der toroidförmigen, optisch genutzten Fläche bestimmt. Die Gitterdrehung geschieht durch den Vorschub eines Stempels, der über ein optisches Längenmeßsystem (Fa. Heidenhain) kontrolliert wird. Der sog. Sinusantrieb liefert eine einfache Beziehung zwischen der Wellenlänge und der Position des Stempels (siehe Abb. III.2.2.).

Die Gittergleichung lautet für die +1. Ordnung (Sams 67):

$$\lambda = d(\sin \tau_1 - \sin \tau_2) \quad (\text{III.2.1.})$$

d ist die Gitterkonstante (= reziproke Strichzahl). Aus der Abb. III.2.2. wird deutlich, daß für die Ein- und Ausfallwinkel τ_1 und τ_2 , den Drehwinkel δ sowie den Winkel γ zwischen Ein- und Austrittsarm die Beziehungen

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\gamma}{2} + \delta \\ \tau_2 &= \frac{\gamma}{2} - \delta \\ \tau_1 + \tau_2 &= \gamma \\ \tau_1 - \tau_2 &= 2 \delta \end{aligned} \quad (\text{III.2.2.})$$

gelten. Mit dem bekannten Theorem

$$\sin \tau_1 - \sin \tau_2 \equiv 2 \cos \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \sin \frac{\tau_1 - \tau_2}{2}$$

folgt
$$\lambda = 2d \cos \frac{\gamma}{2} \sin \delta \quad (\text{III.2.3.})$$

$$\lambda = 2 \frac{d}{s} \cdot \cos \frac{\gamma}{2} \cdot v \quad (\text{III.2.4.})$$

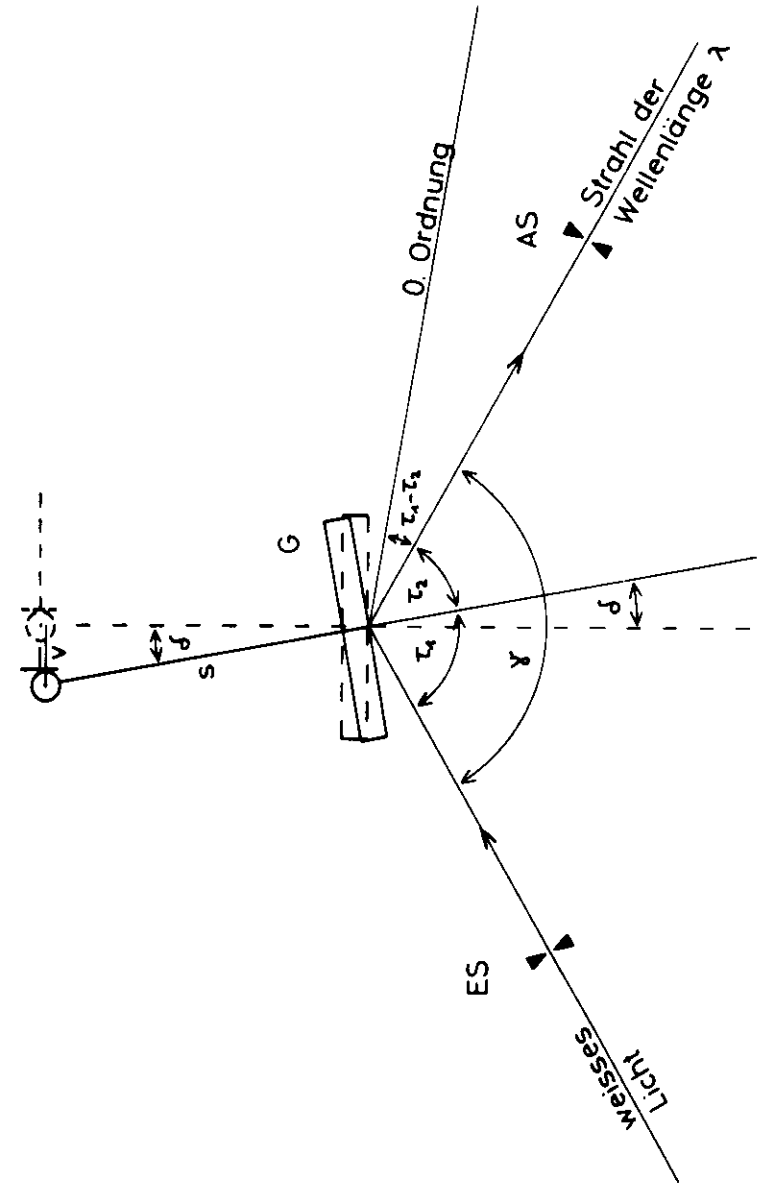


Abb. III.2.2. Geometrische Zusammenhänge am Toroidgittermonochromator (TCM)
Erläuterungen im Text

Einsetzen der Zahlenwerte $d = 1/1500$ mm (mittleres Gitter), $s = 231,53$ mm und $\gamma = 160^\circ$ führt auf

$$\lambda = 1 \cdot 10^{-6} \cdot v, \text{ d.h. } 1 \text{ mm Vorschub} \hat{=} 10 \text{ \AA}. \quad (\text{III.2.5.})$$

Der zum optischen Längenmeßsystem gehörige Zähler zählt in Einheiten von $1/10$ mm, so daß er für das 1500 mm^{-1} -Gitter direkt die Wellenlänge (\AA), für die anderen Gitter die Wellenlänge (\AA) skaliert mit dem Strichzahlenverhältnis angibt.

Die Ein- und Austrittsspalte bleiben beim Durchfahren der Wellenlänge im Raume fixiert. Eine kontinuierliche Variation der Spaltweiten von 0 - ~ 1600 μm und die Wahl 5 verschiedener fester Spaltlängen sind unter Vakuum möglich. Sichtfenster erlauben die Beobachtung der Lage des sichtbaren Lichtanteils auf den Spaltbacken.

III.3. Strahlführungssystem

Sämtliche 4 Spiegel des Strahlführungssystems befinden sich in Spiegelkammern des gleichen Standards (Hasylab-Spiegelkammer), die auf die jeweiligen Anforderungen konstruktiv abgestimmt sind. Die Spiegelkammern ermöglichen generell

- eine motorgetriebene, also fernbedienbare Schwenkung der Kammer um die Querachse der Spiegelfläche,
- eine Schwenkung des Spiegels um die Längsachse der Spiegelfläche und
- durch Montage auf einem Justiertisch eine Drehung der Kammer um die Senkrechte sowie Verschiebung in allen 3 Raumrichtungen um einige cm.

Der Planspiegel T_0 dient als Strahlteiler. Etwa 90% des Teilstrahls D.4 werden auf den Spiegel T_1 reflektiert, während der übrige Teil als "gerader Strahl" einem anderen Experiment zukommt. Die Hauptfunktion von T_0 in Bezug auf den TGM ist die Absorption der harten

Anteile der Synchrotronstrahlung (Röntgenanteil), um die z.T. sehr teuren nachfolgenden optischen Komponenten zu schützen. Zwecks guter Wärmeableitung von der Spiegeloberfläche besteht der Spiegelkörper aus massivem Kupfer. Die Spiegelkammer ermöglicht den zusätzlichen Einbau einer Wasserkühlung. In Meßpausen des TGM kann eine wassergekühlte Absorberklappe fernbetätigt in den Strahl geschwenkt werden, um T_0 abzuschatten.

Die Spiegel T_1 und T_2 haben die Aufgabe, die Lichtquelle auf den Eintrittsspalt des TGM abzubilden. Von der Ausdehnung der Lichtquelle abgesehen, wäre ein einziger Ellipsoid-Spiegel für diesen Zweck geeignet. Es war jedoch zu berücksichtigen, daß die erzielbare Auflösung sich mit zunehmender Gitterbreite drastisch verschlechtert (JoYv 78). Um die horizontale Konvergenz des Strahls vor dem Eintrittsspalt einem schmalen Gitter anzupassen, erwies sich bei den vorgegebenen Gesamtdimensionen des Experiments eine Kombination zweier Spiegel als unumgänglich. Die Verwendung nur eines fokussierenden Spiegels hätte eine nahezu 4-fache Gitterbreite erforderlich gemacht. Die Spiegelparameter und deren Bestimmung sind, wie alle wichtigen optischen Größen des Systems, in Anhang I zu finden.

Gute Auflösung in der Elektronenspektroskopie erfordert die Konzentration des monochromatischen Lichts auf einen möglichst kleinen Querschnitt (wenige mm^2), da dieser die Größe des Quellvolumens des Elektronenspektrometers bestimmt. Formal gesehen muß hierzu der Austrittsspalt über einen fokussierenden Spiegel mit möglichst kurzem Austrittsarm, also günstigem Abbildungsverhältnis, abgebildet werden. Dem steht der Wunsch entgegen, zwischen T_3 und dem Fokus Platz für eine differentielle Pumpstufe und ein Reflexionsfilter zur Unterdrückung höherer Ordnungen vorzusehen, das den Meßplatz zu einem späteren Zeitpunkt vervollkommen könnte. Außerdem stellt sich, wie auch bei der Vorspiegeloptik, die Frage, ob das Ellipsoid bzw. der Spiegel mit elliptischer Mantellinie durch ein weniger aufwendiges Toroid ersetzt werden kann.

Um einer Klärung dieser Frage näherzukommen, haben wir die Fokussierung von Spiegeln unterschiedlicher Oberflächengestalt an einem Tischrechner simuliert. Unsere zu diesem Zweck entwickelten Programme erlauben, das Längs- oder Querprofil eines Spiegels von einer Quelle aus mit einem Strahl l' zu überstreichen und dessen Auftreffpunkte auf der Bildebene zu berechnen (siehe Abb. III.3.1.). Dabei ist der Zusammenhang zwischen den Armlängen l_1 und l_2 , dem Glanzwinkel in Spiegelmitte, α , und den Krümmungsradien in Spiegelmitte, R und ρ , durch die Beziehungen

$$R = 2 \cdot \frac{l_1^v \cdot l_2^v}{l_1^v + l_2^v} \cdot \frac{1}{\sin \alpha} \quad (\text{vertikale Fokussierung}) \quad (\text{III.3.1.})$$

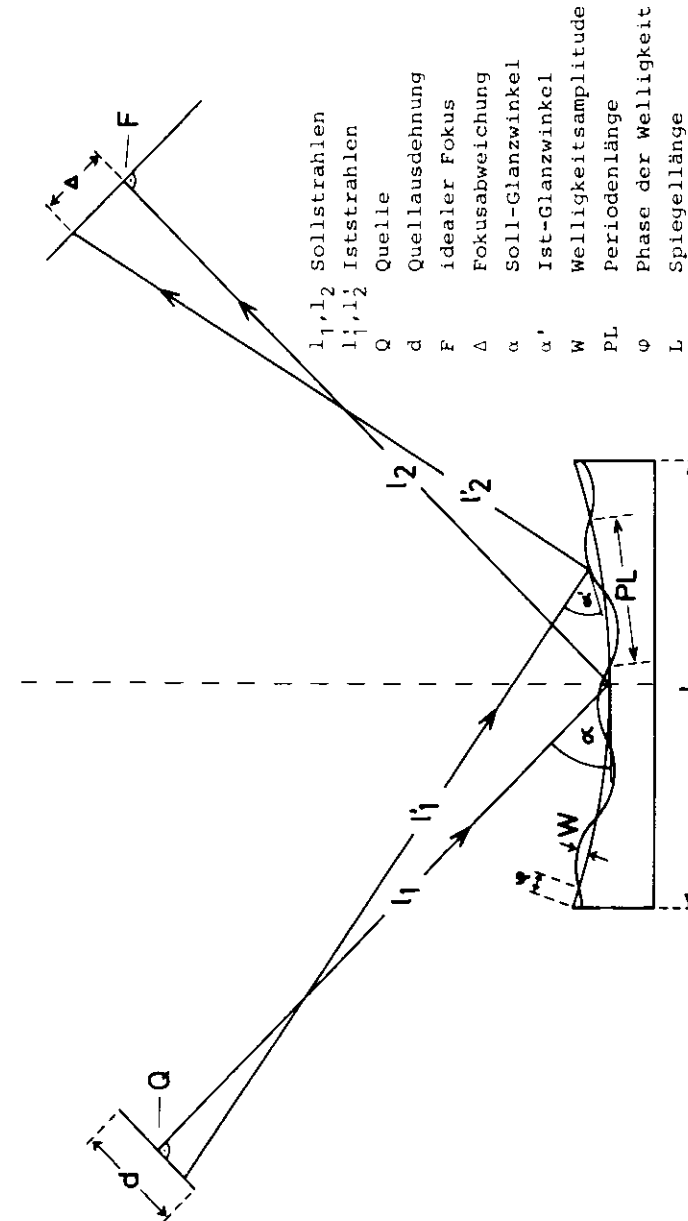
und $\rho = 2 \cdot \frac{l_1^h \cdot l_2^h}{l_1^h + l_2^h} \cdot \sin \alpha \quad (\text{horizontale Fokussierung}) \quad (\text{III.3.2.})$

gegeben (Sams 67). Neben der Entscheidung zwischen elliptischem und sphärischem Profil geben die Programme Aufschluß über

- den Einfluß einer Oberflächenwelligkeit (herstellungstechnisch bedingt) hinsichtlich Amplitude, Periode und Phase,
- den Einfluß der ausgedehnten Lichtquelle und
- die Folgen von Fehljustierungen (Armlängen oder Winkel falsch) bzw. Einflüsse eventueller Abweichungen von den geforderten Krümmungsradien,

wobei dieser letzte Punkt wiederum für die Konstruktion der Spiegelkammern, Justiervorrichtungen etc. von Bedeutung war. Die wesentlichen Schlüsse aus diesen Strahlführungsrechnungen lauteten hinsichtlich der Spiegel:

T_1 : Ein Spiegel mit sphärischer Mantellinie kann bei den bestehenden Armlängen eine befriedigende vertikale Fokussierung auf den Eintrittsspalt nicht erbringen. Die sphärische Aberration würde selbst bei punktförmiger Lichtquelle zu einer vertikalen Aufweitung des Fokus von nahezu 1 mm führen. Eine elliptische Mantellinie hin-



III.3.1. Prinzip unserer Strahlführungsrechnungen

gegen ermöglicht eine vertikale Fokusweite, die sich näherungsweise über das Abbildungsverhältnis von 0,2 aus der Höhe der Quelle bestimmen läßt. Eine vertikale Weite des T_1 -Fokus von 0,5 mm und weniger sollte daher erreichbar sein.

Hier muß angemerkt werden, daß die vertikale Ausdehnung des T_1 -Fokus nicht gleich der vertikalen Ausdehnung des gemeinsamen Fokus von T_1 und T_2 sein muß, obwohl T_2 in Längsrichtung plan ist. Zur Ermittlung der Gestalt des gemeinsamen Fokus sind erheblich aufwendigere Rechenprogramme erforderlich, welche die Strahlführung im dreidimensionalen Raum bei Hintereinanderanordnung mindestens zweier Spiegel simulieren und somit auch außeraxiale Strahlen berücksichtigen.

T_3 : Da T_3 den Austrittsspalt im Verhältnis 1:2 abbildet, ist bei einer angenommenen Spaltlänge von 4 mm eine horizontale Fokusausdehnung von 2 mm nicht unterschreitbar. Eine wesentlich niedrigere vertikale Fokausausdehnung anzustreben, ist in diesem Fall nicht sinnvoll, denn das Elektronenspektrometer muß ein Quellvolumen einsehen, das der größten Ausdehnung des Fokus entspricht, wenn der monochromatische Strahl voll genutzt werden soll. Unsere Strahlführungsrechnungen ergaben für ein Toroid eine Fokalgröße von ca. $2,2 \times 0,8 \text{ mm}^2$ bei einer Spaltgröße von $4 \times 0,4 \text{ mm}^2$, was den Anforderungen des Elektronenspektrometers kaum weniger genügt als die Fokalgröße $2 \times 0,2 \text{ mm}^2$ bei einer idealen Abbildung. Gemeinsam mit herstellungstechnischen Gründen hinsichtlich Material und Lieferzeit führten diese Ergebnisse zur Wahl einer toroidalen Form des Spiegels T_3 .

III.4. Elektronenspektrometer

Zur Bestimmung der kinetischen Energien der Photoelektronen wurde ein Spektrometer vom Typ CMA (cylindrical mirror analyser) entwickelt. Das Spektrometer - dargestellt in den Abbildungen III.4.1. und III.4.2. - ist in seiner Gesamtkonzeption auf die speziellen Anforderungen bei der Messung an Metalldämpfen bei hohen Temperaturen zugeschnitten. Eines der Hauptkennzeichen ist die bewußt

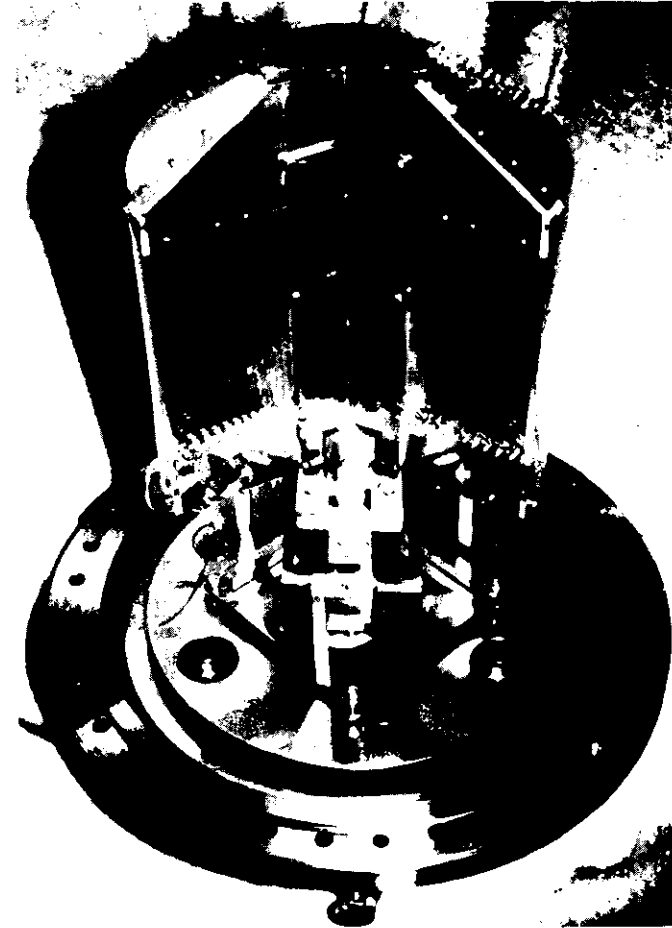


Abb. III.4.1. Elektronenspektrometer, über eine Halte- und Justiervorrichtung auf den Flansch NW 400 montiert

unvollständige Ausbildung der Zylinder (240° statt 360°). Die Spalte sind zu 180° um die Innenzylinder herumgeführt, so daß die vom Spektrometer akzeptierten Elektronenbahnen einen halben Kegelmantel bilden, wenn man von der Ausdehnung des Quellvolumens und der Weite des Eintrittsspalt es einmal absieht. Diese Geometrie bietet den Vorteil, die Mündung des Hochtemperaturofens nahe (im Experiment 2 - 3 cm) an das Quellvolumen heranführen zu können, ohne den Dampfstrahl - und somit auch die Wärmestrahlung des Ofens - auf das Spektrometer richten zu müssen. Die damit im Quellvolumen erreichbare hohe Teilchendichte ($> 10^{11}/\text{cm}^3$, Wagn 82) überwiegt den Raumwinkelverlust von 50% bei weitem. Die Beschränkung auf den 180° -Azimut bringt außerdem neben vereinfachter Konstruktion und Fertigung einen Gewinn hinsichtlich der Fertigungstoleranzen, wie Bishop et al. (BiCR 72) es in ihrer Arbeit ausführen.

Der Polarwinkel des Spektrometers, also der Winkel zwischen den akzeptierten Elektronenbahnen und der Spektrometerachse, beträgt im Mittel $54,7^\circ$. Dieser sog. "magische Winkel" bewirkt gemeinsam mit dem 180° -Azimut bei richtiger Justierung des Spektrometers eine Ausschaltung des Einflusses der asymmetrischen Winkelverteilung der Photoelektronen und ermöglicht somit die korrekte Bestimmung relativer Wirkungsquerschnitte. Dieses Thema wird in Kapitel II.7. ausführlich erörtert.

Die Metallteile des Spektrometers bestehen größtenteils aus Kupfer, das versilbert wurde, um eine bessere Oberflächenbeständigkeit zu erreichen. Ein hinreichend stabiler und vakuumtauglicher Isolator wurde in der bearbeitbaren Glaskeramik "Macor" gefunden. Diese Glaskeramik darf Temperaturen bis ca. 1000°C ausgesetzt werden (Schr 79). Diejenigen Flächen im Spektrometer, welche den Bereich des zylindersymmetrischen elektrischen Feldes zwischen dem äußeren und inneren Zylinder begrenzen, sind zur Unterdrückung unerwünschter Randeffekte mit je 12 bis 13 Kupferringen oder -stegen zur Feldstabilisierung bestückt. Über Widerstandsketten wird hier eine Potentialverteilung erreicht, die dem idealen logarithmischen Potentialverlauf hinreichend nahekommt. Die Soll-Potentiale der einzelnen Ringe und Stege sind im Anhang II zusammengestellt.

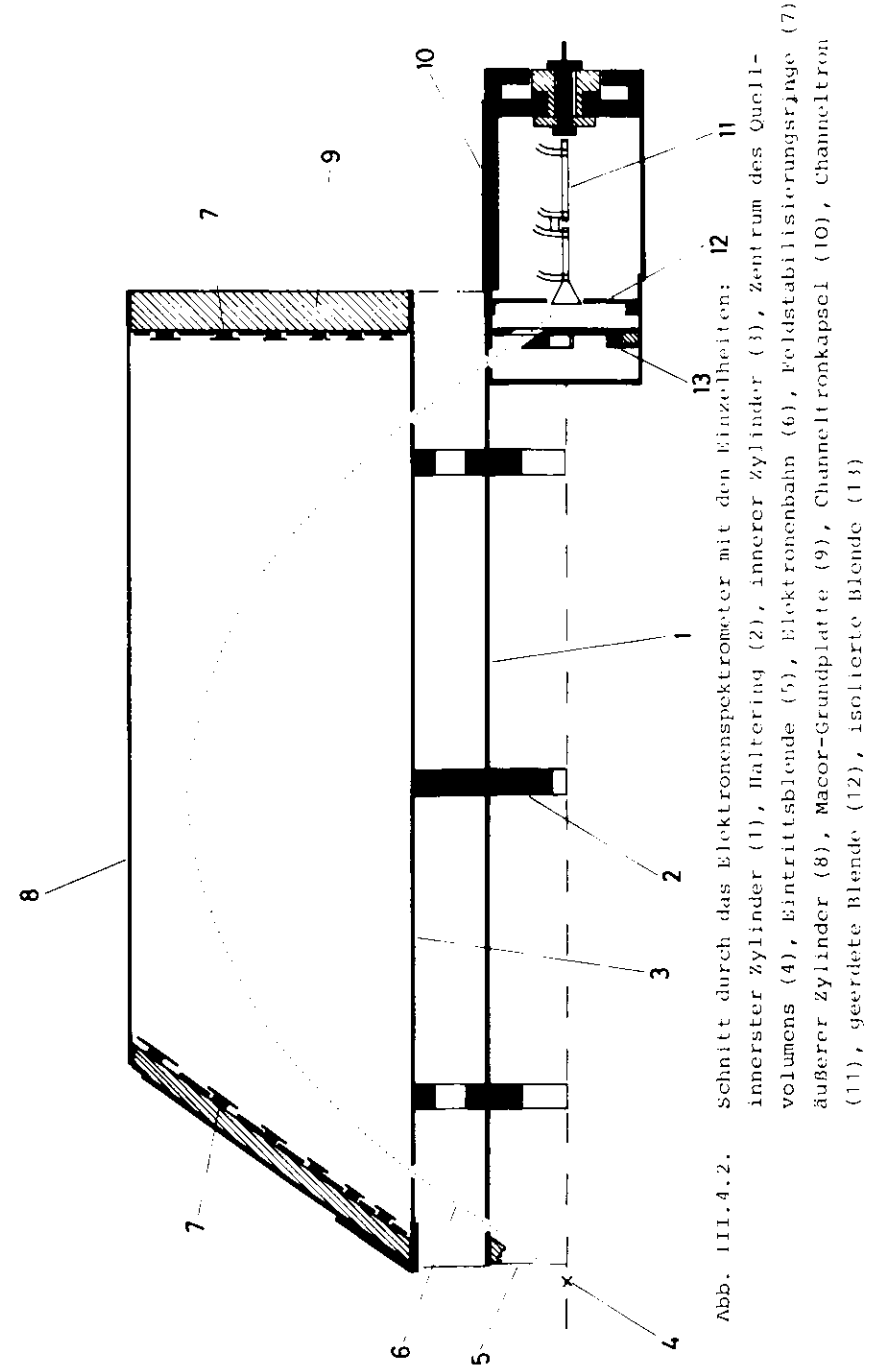


Abb. III.4.2. Schnitt durch das Elektronenspektrometer mit den Einzelheiten: 12 innerster Zylinder (1), Haltering (2), innerer Zylinder (3), Zentrum des Quellvolumens (4), Eintrittsblende (5), Elektronenbahn (6), Feldstabilisierungsringe (7) äußerer Zylinder (8), Macor-Grundplatte (9), Channeltronkapsel (10), Channeltron (11), geerdete Blende (12), isolierte Blende (13)

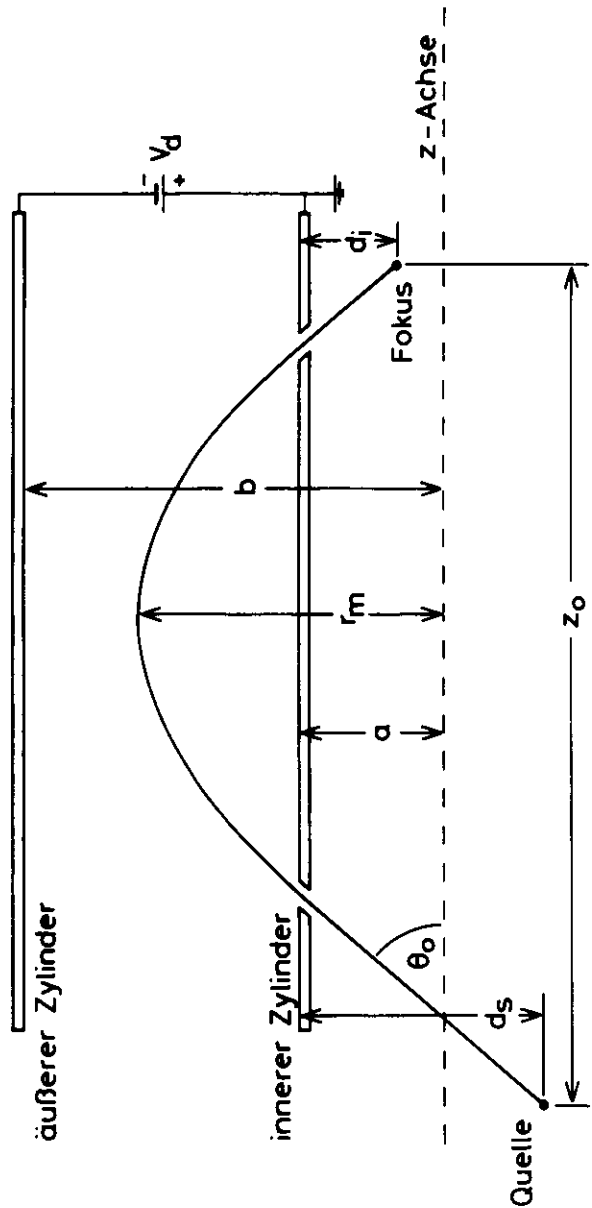


Abb. III.4.3. Prinzipbild zum zylindrischen Spiegelanalysator (CMA), Erläuterungen im Text

Die Channeltron-Kapsel besteht aus Aluminium und wird von der Spektrometer-Rückseite her in den innersten Zylinder geschoben. Sie enthält eine isolierte Blende, die während des Experiments mit ca. -5 V vorgespannt wird, um das Eindringen thermischer Elektronen in den Channeltron-Trichter zu unterbinden. Thermische Elektronen werden bei Ofentemperaturen über etwa 1000°C in solchen Mengen freigesetzt, daß sie bei fehlender Ausblendung das Channeltron (SEM 4213 bzw. 4219 der Firma Bendix) bis in seinen Sättigungsbereich treiben ($\sim 10^5$ Impulse/sec.) und Elektrenspektroskopie undurchführbar machen. Eine zweite Blende in der Channeltron-Kapsel schirmt den Raum vor dem Trichter gegen die Hochspannungszuführungen ab.

Die Optimierung und Festlegung der elektronenoptischen Parameter des Spektrometers geschah in enger Anlehnung an die Arbeit von J.S. Risley (Ris1 72). Unter Benutzung des Risley'schen Formalismus zur Beschreibung der Eigenschaften eines zylindrischen Spiegel-Analysators (CMA) wurden einige Rechnerprogramme erstellt, mit deren Hilfe eine günstige Parameter-Kombination numerisch gefunden wurde. Randbedingungen bei der Optimierung waren der erwartete Querschnitt des T_3 -Fokus - der Strahl sollte vollständig genutzt werden - und die Größe der Probenkammer.

Die Qualität eines zylindrischen Spiegel-Analysators wird wesentlich durch die Ableitungen $\partial z/\partial \theta$ und $\partial^2 z/\partial \theta^2$ bei $z = z_0$ bestimmt. Ein leicht von θ_0 abweichender Polarwinkel θ führt im allgemeinen zu einem $z \neq z_0$ (siehe Abb. III.4.3.). Für den CMA ist eine Fokussierung 2. Ordnung ($\partial z/\partial \theta = \partial^2 z/\partial \theta^2 = 0$) prinzipiell möglich. Sie führt jedoch mit $\theta_0 = 54,7^\circ$ auf $(d_s + d_i) \gg 2a$, was die Nutzung eines größeren Azimuts ausschließt (Ris1 72). In unserem Fall wurde daher die Optimierung der Parameter mit dem Ziel durchgeführt, nur $\partial z/\partial \theta$ verschwinden zu lassen (Fokussierung 1. Ordnung) und die Dispersion $D = E \partial z/\partial E$ zu maximieren. Durch die Wahl eines vergleichsweise engen Eintrittsspalt (3 mm) erweist sich die Fokussierung 1. Ordnung als hinreichend. Die Auflösung des Spektrometers wird somit fast ausschließlich von der Größe des Quellvolumens bestimmt. Bei Bezug auf die volle Linien-

breite in halber Höhe (FWHM) berechnet sie sich zu $\Delta E/E \approx 0,74\%$. Anhang II enthält eine Auflistung der wichtigsten Parameter und Kenngrößen des Spektrometers. Die Nomenklatur entspricht derjenigen aus dem Artikel von Risley (Ris1 72).

III.5. Probenkammer

Die zylindrische Proben- oder Analysatorkammer hat einen Innendurchmesser von 400 mm und ist mit Abschlußflanschen etwa 850 mm lang. Die Längsachse der in UHV-Technik ausgeführten Kammer steht senkrecht zur Strahlrichtung. Die Aufhängung der Kammer in ihrem Gestell ermöglicht für Justierzwecke eine Translation in allen 3 Raumrichtungen sowie unabhängige Drehungen um 3 Achsen. Insbesondere kann die Längsachse, die gleichzeitig Längsachse des in der Kammer befindlichen Spektrometers ist, der großen Hauptachse der Polarisationsellipse des monochromatischen Strahls angepaßt werden.

Zum Schutz gegen äußere Magnetfelder (Stromzuführungen des Hochtemperaturofens, Erdfeld, Getterpumpen) ist die Kammer innen mit 2 Lagen Mumetall ausgekleidet. Von der Unterseite her nimmt sie über einen Justierbalg den Hochtemperaturofen auf, welcher nach dem Prinzip der Widerstandsheizung funktioniert. Durch entgegengesetzt gerichtete Führung des Heizwechselstroms in 2 coaxialen Heizzylindern, deren innerer den Probentiegel enthält, wird eine weitgehende Kompensation des Magnetfeldes erreicht. Neben den Hitzeschildern des eigentlichen Ofens verhindert eine kupferne, wassergekühlte Abschirmhaube, die einen festen Bestandteil der Probenkammer darstellt, übermäßige Erhitzung der Kammer und des Spektrometers durch Wärmestrahlung. Eine ausführliche Beschreibung und Darstellung des Hochtemperaturofens gibt K.-G. Wagner in seiner Arbeit (Wagn 82).

Das Quellvolumen des Spektrometers ist nach oben hin von einem teilweise durchbrochenen Kondensationsschild umgeben, welcher an einem N_2 -Kühlfinger befestigt ist. Neben Substanzen, die durch

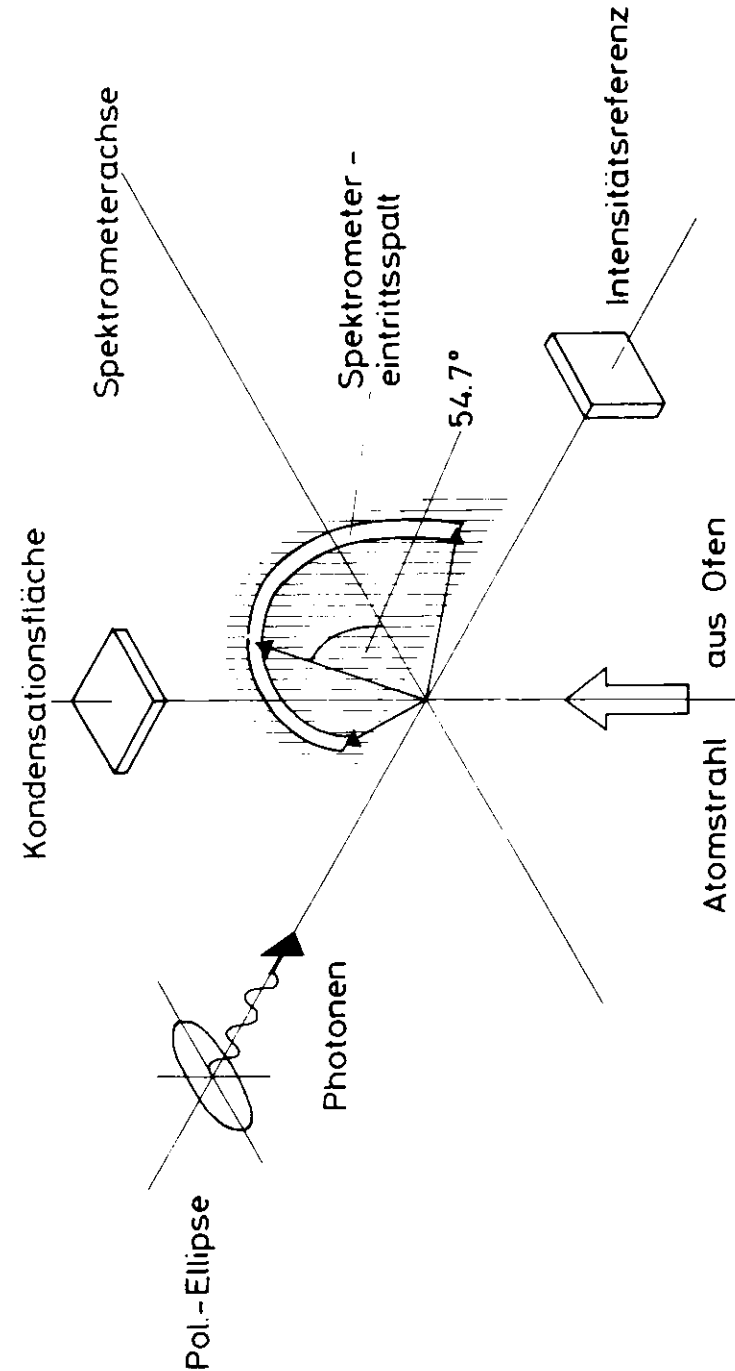


Abb. III.5.1.1. Geometrie des Photoemissionsexperiments

Ein in den Channeltron-Trichter gelangendes Elektron ruft im allgemeinen durch Sekundärelektronen-Emission eine Elektronenlawine hervor, die das Channeltron durchläuft und an seinem Ende austritt. Sie trifft ca. 1 - 2 mm hinter dem Channeltron auf ein Metallplättchen, das auf etwa 200 V höherem positiven Potential liegt als das Channeltron-Ende. Dieser elektrische Impuls wird über einen Kondensator ausgekoppelt und in den folgenden 4 Einheiten für das Ratemeter aufbereitet. Das Ratemeter liefert eine Gleichspannung (0 - 10 V), die der Zählraten-Anzeige proportional ist und als Ordinate auf den X-Y-Schreiber gegeben wurde.

IV. Eigenschaften der Apparatur

IV.1. Justierung

Die folgende Beschreibung soll sowohl unsere Erfahrungen bei der Erstjustierung darlegen als auch zukünftigen Experimentatoren ein Leitfaden sein. Die Gitterkammer, die Spaltgehäuse sowie alle Spiegelkammern besitzen Justierplatten, die bei richtiger Ausrichtung der jeweiligen Komponente im Raume waagrecht liegen. Die Position der Mitten der Justierplatten in Bezug auf die Gitter-, Spalt- oder Spiegelmitte kann den technischen Fertigungszeichnungen entnommen werden. Unter Benutzung der Daten aus Anhang I ergeben sich dann für die Justierplatten Soll-Positionen, die mit Hilfe von Theodolit, Nivelliergerät, Loten etc. eingemessen werden können. Mit diesem Verfahren ist eine Vorjustierung erreichbar, deren Genauigkeit im mm-Bereich liegt. Nach der Überprüfung von Abschnitten des Strahlführungssystems mittels Laser fand die Feinjustierung des Systems mit dem sichtbaren Anteil der Synchrotronstrahlung statt.

Der gemeinsame Fokus der Spiegel T_1 und T_2 weist deutliche Abbildungsfehler aus. Er besteht aus einem sehr hellen Teil am unteren Rand, welcher etwa den Ausmaßen des Eintrittsspalts entspricht, und einem sich nach oben und zu den Seiten hin anschließenden, in der Helligkeit stetig abnehmenden Bereich von insgesamt ca. 4 cm Durchmesser. Die Justierung der 3 Vorspiegel relativ zur Lichtquelle und zum Eintrittsspalt ist dann optimal, wenn Links-Rechts-Symmetrie besteht und der hellste Teil der Intensitätsverteilung auf dem Eintrittsspalt liegt. Bei Einblick in das Sichtfenster ist dieser nach außen scharf begrenzte, helle Teil der Gitterkammer zugewandt, da der Spalt über einen kleinen Spiegel betrachtet wird.

Sofern die Gitter untereinander und bezüglich des Gitterhalters exakt vorjustiert sind, sollte als nächstes versucht werden, mit dem Licht 0. Ordnung den Austrittsspalt zu treffen. Auch hier

muß im Idealfall wieder Links-Rechts-Symmetrie vorliegen. Diese Symmetrie kann sich jedoch, wie auch am Eintrittsspalt, als nicht vollkommen realisierbar erweisen, wenn die Lichtquelle infolge ungünstiger Lage des Elektronenstrahls im Speicherring DORIS abseits der Soll-Position liegt. Da die Radien der Gitterkörper für Wellenlängen des nutzbaren Spektrums, nicht aber für die 0. Ordnung ausgelegt sind, hat das Bild des Eintrittsspalts am Austrittsspalt eine Ausdehnung von nahezu einem cm und ist beim Durchfahren der Gitter leicht zu finden. Um zu verhindern, daß die an der Rohrwandung des Austrittsarms reflektierte 0. Ordnung bei etwas anderer Gitterstellung ebenfalls auf den Austrittsspalt gelangt, wurden Blenden in den Monochromator gesetzt.

Zur Justierung der Probenkammer ist es zweckmäßig, an den Ort der Intensitätsreferenz (siehe Abb. III.5.1.) zunächst ein Glasfenster zu setzen. Nun muß das Licht 0. Ordnung durch Justierung von T_3 und der Probenkammer so geführt werden, daß es die Röhrchen der differentiellen Pumpstufe berührungsfrei durchläuft und das Glasfenster mittig trifft. Noch vor der Montage der Intensitätsreferenz sollte die Position des Elektronenspektrometers überprüft werden. Das Zentrum des Quellvolumens liegt im Idealfall 5 mm vor der vorderen Kante des innersten Zylinders (vergl. Abb. III.4.2.). Die Höhen- und Seitenposition des Spektrometers wird folgendermaßen geprüft: Der NW 400 - Flansch der Probenkammer, der dem Spektrometer gegenüberliegt, besitzt in seiner Mitte ein Sichtfenster NW 16. Bei Einblick sieht man durch einen kreisförmigen Ausschnitt (Justierbohrung) im Kondensationsschild auf die Front des Spektrometers. Dessen Längsachse, realisiert durch den 120°-Knick im unteren Abschlußblech, ist auf den Kreis zu zentrieren (siehe Abb. IV.1.1.). Die Haltevorrichtung, welche das Spektrometer mit dem rückwärtigen NW 400 - Flansch verbindet, erlaubt eine Nachjustierung mittels Stellschrauben.

Die Wellenlängeneichung des TGM ist in zwei Schritte zerlegbar. Zunächst wird geprüft, ob ein Stempelvorschub Δv , so wie er vom Heidenhain-Zähler angezeigt wird, entsprechend dem Sinusantrieb einem durch Gl. III.2.4. gegebenen $\Delta \lambda$ zumindest im

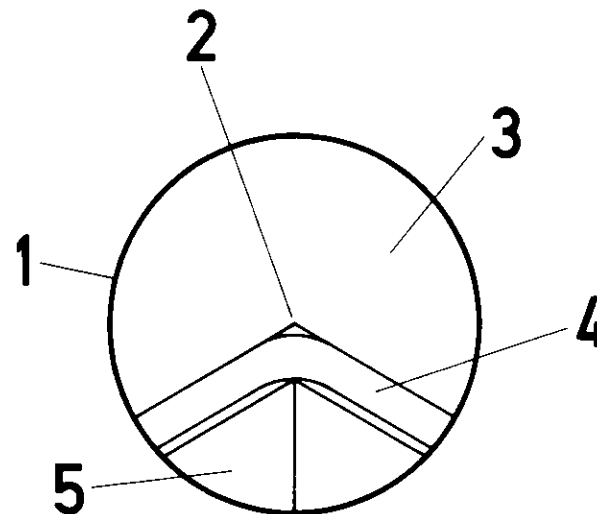


Abb. IV.1.1. Front des justierten Elektronenspektrometers, betrachtet durch die Justierbohrung im Kondensationsschild. Rand der Justierbohrung (1), 120°-Knick und Kreismitte (2), Spektrometer-Eintrittsblende (3), unteres Abschlußblech (4), Spektrometer-Längsstütze (5)

gesamten Fahrbereich eines Gitters entspricht. Abweichungen von Gl. III.2.4. könnten sich infolge schlechter Justierung oder mangelnder mechanischer Präzision des Gitterhalters bzw. -antriebs ergeben. Dazu wurde die Probenkammer nacheinander mit verschiedenen Edelgasen gefüllt. Messungen an geeigneten Absorptionslinien zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen dem Vor- bzw. Rücklauf des Zählers und der Variation der Wellenlänge. Im Rahmen der durch das Auflösungsvermögen des TGM vorgegebenen Meßgenauigkeit konnten keine Abweichungen von den Literaturwerten (CoMa 64, KTRB 77) festgestellt werden.

Im zweiten Schritt wird die 0,1-mm-Schale des Längenmeßsystems absolut an die tatsächliche Wellenlängenskala angepaßt. Die absolute Zuordnung der Anzeige des Heidenhain-Zählers zur Wellenlänge, wie in Abschnitt III.2. beschrieben, ist bereits grob realisiert, wenn man der 0. Ordnung den Zählerwert "0.00" zuordnet. Für eine exakte Wellenlängeneichung des Monochromators bei meß-

bereitem Photoemissionsaufbau bieten sich Resonanzeffekte der Edelgase an. Der Effekt und das Verfahren sollen am Beispiel Xenon kurz erläutert werden.

Nach Anregung der Xe 4d-Elektronen ins Kontinuum ($4d_{3/2}$: $h\nu > 69,52$ eV, $4d_{5/2}$: $h\nu > 67,55$ eV) treten im Photoemissionsspektrum Augerlinien auf, die mit dem Auffüllen des 4d - Loches durch ein 5p - Elektron und der Emission eines anderen 5p - Elektrons erklärt werden (siehe Abb. IV.1.2.). Sie werden gewöhnlich als $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}^-$ Augerlinien bezeichnet (WeBS 72). Regt man die $4d_{3/2}$ -bzw. $4d_{5/2}$ -Elektronen nicht ins Kontinuum, sondern durch geeignete Wahl der Photonenenergie selektiv in ein Rydberg-Niveau an, so erscheinen die $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}^-$ bzw. $N_{5,0}O_{2,3}O_{2,3}^-$ -Augerlinien im Elektronenspektrum zu höheren kinetischen Energien verschoben. Die zusätzliche kinetische Energie wird frei, weil das äußere Elektron die beiden beim Auger-Prozeß entstehenden 5p - Löcher abschirmt, was einer Erhöhung seiner Bindungsenergie gleichkommt (EbKK 78, Kalk 78). Die stärkste Absorptionslinie im Xenon entspricht der

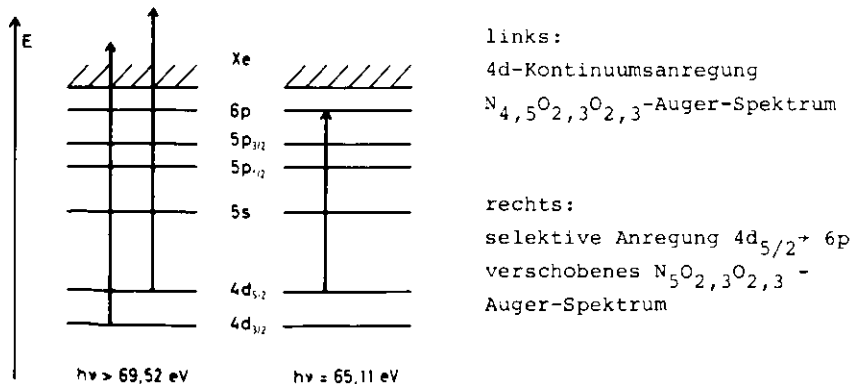


Abb. IV.1.2. Schema zum Xe $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}^-$ -Auger-Zerfall
Im Grundzustand sind die Niveaus bis einschließlich 5p besetzt.

Anregung von $4d_{5/2}$ nach 6p bei der Photonenenergie 65,11 eV und ist gleichermaßen für die Gitter G1 (750 mm^{-1}) und G2 (1500 mm^{-1}) geeignet. Indem man durch langsames Fahren des Gitters eine der resonanten (verschobenen) Augerlinien in ihrer Intensität maximiert, führt man also eine Wellenlängeneichung des Monochromators durch, die in ihrer Genauigkeit den Edelgas-Absorptionsmessungen (CoMa 64) bzw. Energieverlustmessungen (KTRB 77) entspricht und von Eigenschaften des Elektronenspektrums wie z.B. Verschiebungen durch Raumladungen oder Kontaktpotentiale unabhängig ist.

IV.2. Photonenfluß

Den im Experiment verfügbaren Photonenfluß bestimmten wir über den Photostrom der Golddiode. Die Photoausbeute dünner Goldschichten ist im Bereich 30 eV - 160 eV hinreichend gut bekannt (Lent 75, KoHK 74). In Abb. IV.2.1. sind die im jeweiligen Bandpass pro Sekunde bei 100 mA DORIS-Strahlstrom zur Verfügung stehenden Photonzahlen aufgetragen. Der Ausdruck Bandpass bezeichnet denjenigen schmalen Wellenlängenbereich, den der Monochromator dem Experiment gemäß seinem Auflösungsvermögen anbietet. In diesem Fall wurden Spaltweiten vom $1000 \mu\text{m}$ (ES) bzw. $1100 \mu\text{m}$ (AS), die im Experiment am häufigsten benutzt worden sind, zugrunde gelegt. Bei der derzeitigen Vorspiegeloptik ist der Photonenfluß überschlagsmäßig sowohl der Eintritts- als auch der Austrittsspaltweite proportional.

Weil im niederenergetischen Bereich höhere Ordnungen erheblich zum gesamten Photonenfluß beitragen - siehe IV.5. - ist mit der Kurve für G1 nur die Intensität der 1. Ordnung wiedergegeben. Für G2 und G3 spielen höhere Ordnungen eine geringere bzw. keine Rolle und wurden nicht abgezogen. Das relative Minimum der G1 -Kurve bei 65 eV erklärt sich aus dem Reflektivitätsminimum der Nickel-Legierung Kanigen, mit welcher die Spiegel T_0 und T_1 beschichtet sind (RiOs 82). Die breiten Maxima von G1 und G2 sind zum Teil auf die hohe Reflektivität von Au und Pt um 120 - 130 eV zurückzuführen (HaGK 74). Eine wesentliche, bei

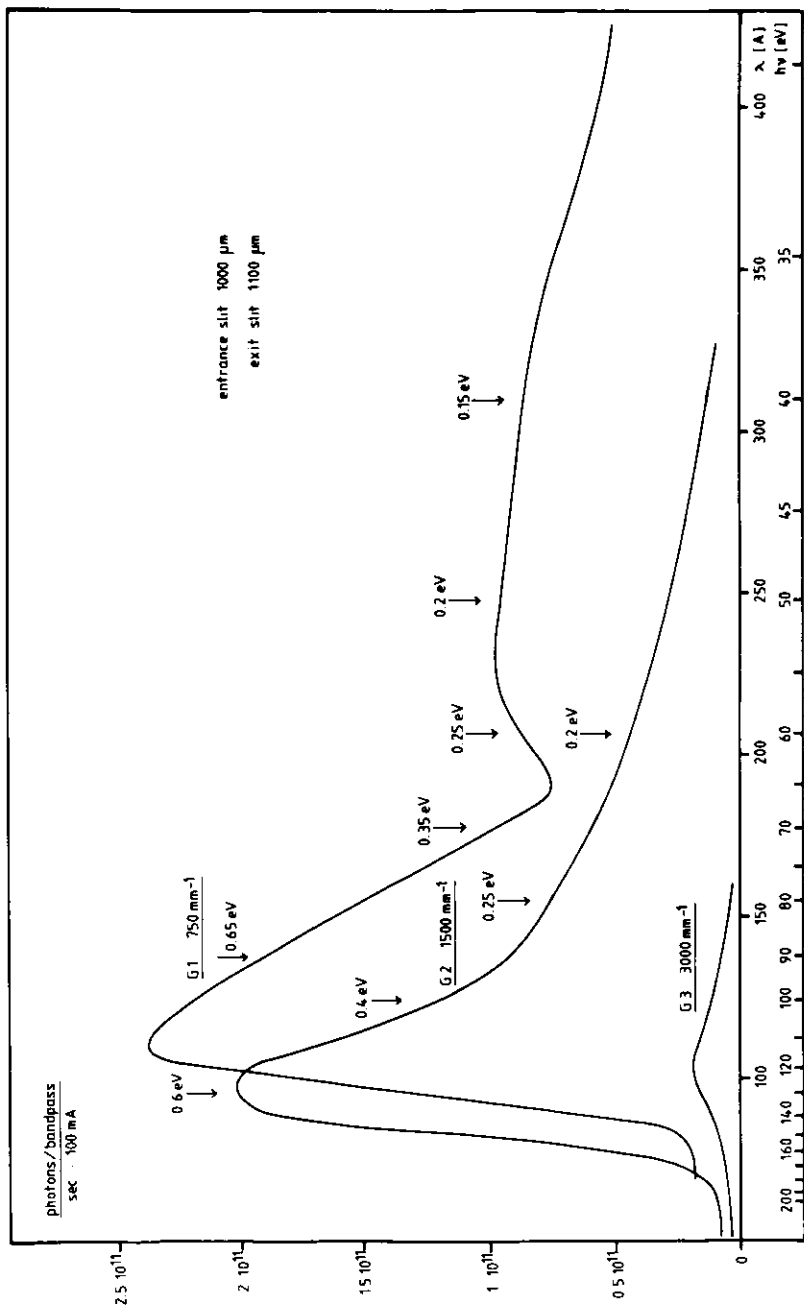


Abb. IV.2.1. Photonenfluß hinter T_3 . Für einige Wellenlängen bzw. Photonenenergien ist zusätzlich der Bandpass angegeben (+).

G1 dominierende Rolle spielt jedoch die Tatsache, daß außerhalb des Soll-Bereiches (G1 31 - 62 eV, G2 62 - 124 eV) die Bandpassbreite zunimmt, da die Gitter für diese Wellenlängen nicht optimiert sind.

Aus Abb. IV.2.1. wird klar, daß G3 für Photoemissionsexperimente an gasförmigen Proben wegen seiner geringen Effektivität nicht in Frage kommt. Eine der Ursachen ist möglicherweise die hohe Strichzahl von 3000 mm^{-1} . Auffallend ist, daß G3 selbst in seinem Soll-Bereich (124 - 248 eV) auch bei Bezug der Photonenzahlen auf gleiche Auflösungsintervalle kaum eine brauchbare Alternative zu G2 darstellt. Insgesamt erfüllt G3 die Intensitätserwartungen nicht.

IV.3. Spektrale Auflösung

Die Auflösung des TGM wird maßgeblich durch seine Instrumentenfunktion, also die Intensitätsverteilung in der Austrittsspaltenebene für eine feste Wellenlänge in Abhängigkeit von der Eintrittsspaltgröße und der ausgeleuchteten Gitterfläche, bestimmt. Diese Instrumentenfunktion wurde vom Hersteller (Jobin-Yvon) auf theoretischem Wege durch Strahlführungsrechnungen (ray-tracing) ermittelt und optimiert (Abb. IV.3.1., NoNS 74). Das Auflösungsvermögen ergibt sich als Produkt der Instrumentenfunktion und der linearen Dispersion, welche wiederum von der Gitterstrichzahl und der Geometrie des Monochromators abhängt (GiJa 67, Howe 80).

Die Kurve in Abb. IV.3.2. wurde über die Instrumentenfunktion und die Dispersion unter der Annahme einer Lichttransmission durch den Austrittsspalt von 75% bestimmt (siehe Abb. IV.3.1.) Der gestrichelte Teil gibt den Bereich an, für den das Gitter G1 nicht optimiert ist. Die Meßwerte gewannen wir an Photoemissionslinien atomarer Proben, indem wir den Beitrag des Elektronenspektrometers von der gemessenen Linienform entfalteteten. Die natürlichen Linienbreiten sind vernachlässigbar klein. Einige

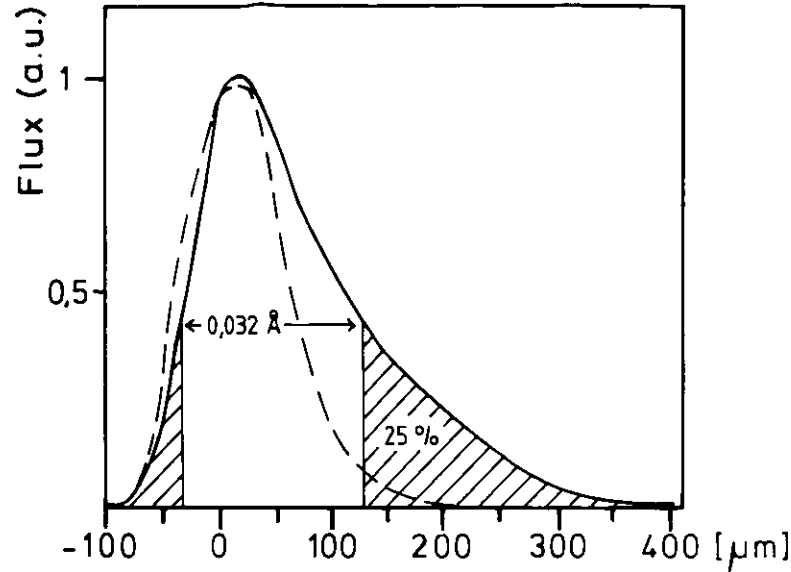


Abb. IV.3.1. Theoretische Instrumentenfunktionen in der Austritts-
spaltebene des TGM bei $\lambda = 50 \text{ \AA}$, 3000 mm^{-1} Gitterstrichzahl und $100 \mu\text{m}$
Eintrittsspaltweite. Die Dispersion beträgt $0,21 \text{ \AA}/\text{mm}$. Voll ausge-
leuchtetes Gitter (—). Ausgeleuchtete Gitterbreite 60 % (---).

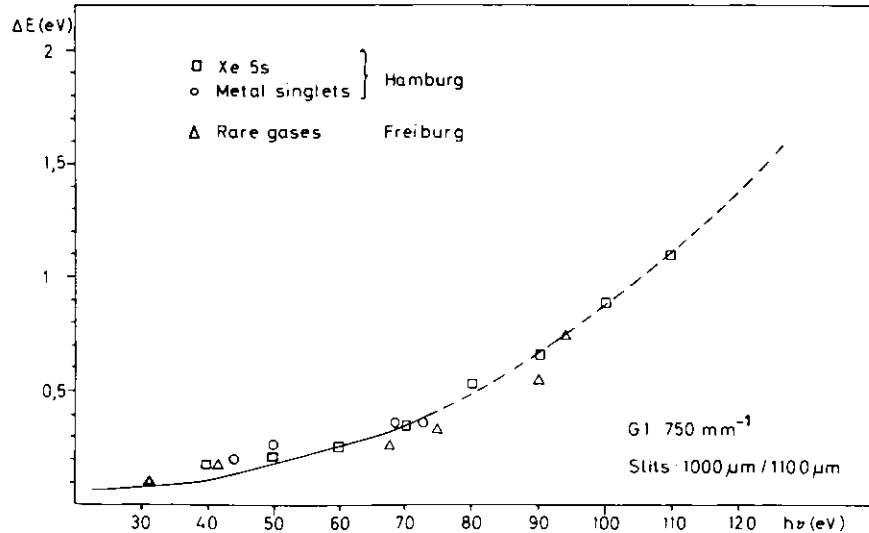


Abb. IV.3.2. Auflösungsvermögen des TGM; durchgezogene bzw. gestrich-
elte kurve: Theorie; Meßwerte durch Photoemission (PAX-Methode).

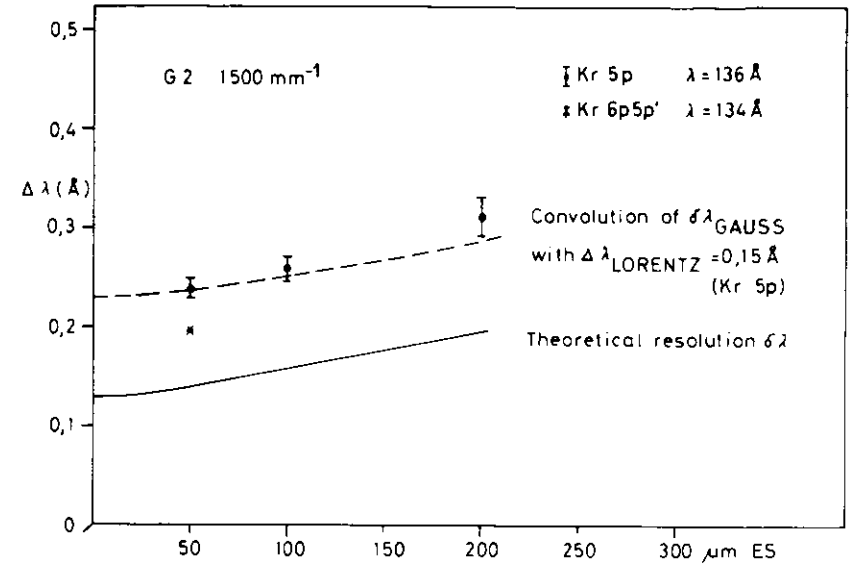


Abb. IV.3.3. Auflösungsvermögen des TGM; experimentelle Werte
aus Absorptionsmessungen an Krypton-Gas.

Meßpunkte der Universität Freiburg wurden zur Vervollständigung
mit in das Schaubild aufgenommen (siehe auch BSSS 82/4).

Absorptionsspektren von Edelgasen oder dünnen Folien stellen
einen direkteren, wenn auch hinsichtlich des Wellenlängenbe-
reichs erheblich punktuelleren Auflösungstest dar. Ein Beispiel
zeigt Abb. IV.3.3. Mit dem Gitter G2 gemessene Breiten der
Kr $3d_{5/2}5p$ Absorptionslinie bei $\lambda \approx 136 \text{ \AA}$ sind für unterschied-
liche Spaltweiten eingetragen. Eine Faltung der theoretischen
Monochromatorauflösung bei diesen Wellenlängen mit der natürli-
chen Linienbreite von $0,15 \text{ \AA}$ (KTRB 77) nähert die Meßwerte gut an.
Das Auflösungsvermögen beträgt somit in diesem Fall $\lambda/\Delta\lambda \approx 1000$.
Der als Kreuz eingetragene Wert bezeichnet die Trennung zweier
Linien im Meßspektrum, Kr $3d_{5/2}6p$ und Kr $3d_{3/2}5p$ bei 134 \AA , die
sich um $0,196 \text{ \AA}$ unterscheiden (KTRB 77).

IV.4. Elektronenspektrometer

Für die Erprobung des Elektronenspektrometers eignen sich besonders solche Linien, die hinsichtlich ihrer energetischen Lage und ihrer Breite von der Wellenlängeneichung und dem Auflösungsvermögen des Monochromators unabhängig sind. Es wurde deshalb das Krypton MNN Auger-Spektrum aufgenommen, das bei Anregung mit Photonenenergien oberhalb der 3d-Schwelle (~ 95 eV) auftritt. Die energetische Lage der Auger-Linien ist durch Messungen nach Elektronenstoß-Anregung (Mehl 65, WeBS 72) mit guter Genauigkeit bekannt. Abb. IV.4.1. zeigt einen Ausschnitt dieses Spektrums, der mitsamt der Statistik vom Meßblatt kopiert wurde, um die tatsächlichen Verhältnisse zu verdeutlichen.

Linie Nr.	Bezeichnung(Mehl 65, WeBS 72)	Energielage [eV] (WeBS 72) $\pm 0,10$
1	$M_5N_{2,3}N_{2,3} (^1S_0)$	51,15
2	$M_4N_{2,3}N_{2,3} (^1S_0)$	52,41
3	$M_5N_{2,3}N_{2,3} (^1D_2)$	53,45
4	$M_4N_{2,3}N_{2,3} (^1D_2), M_5N_{2,3}N_{2,3} (^3P_0, ^3P_1)$	54,70
5	$M_5N_{2,3}N_{2,3} (^3P_2)$	55,26
6	$M_4N_{2,3}N_{2,3} (^3P_0, ^3P_1)$	55,94
7	$M_4N_{2,3}N_{2,3} (^3P_2)$	56,51

Tabelle IV.4.1.: Daten der Krypton Auger-Linien von Abb. IV.4.1.

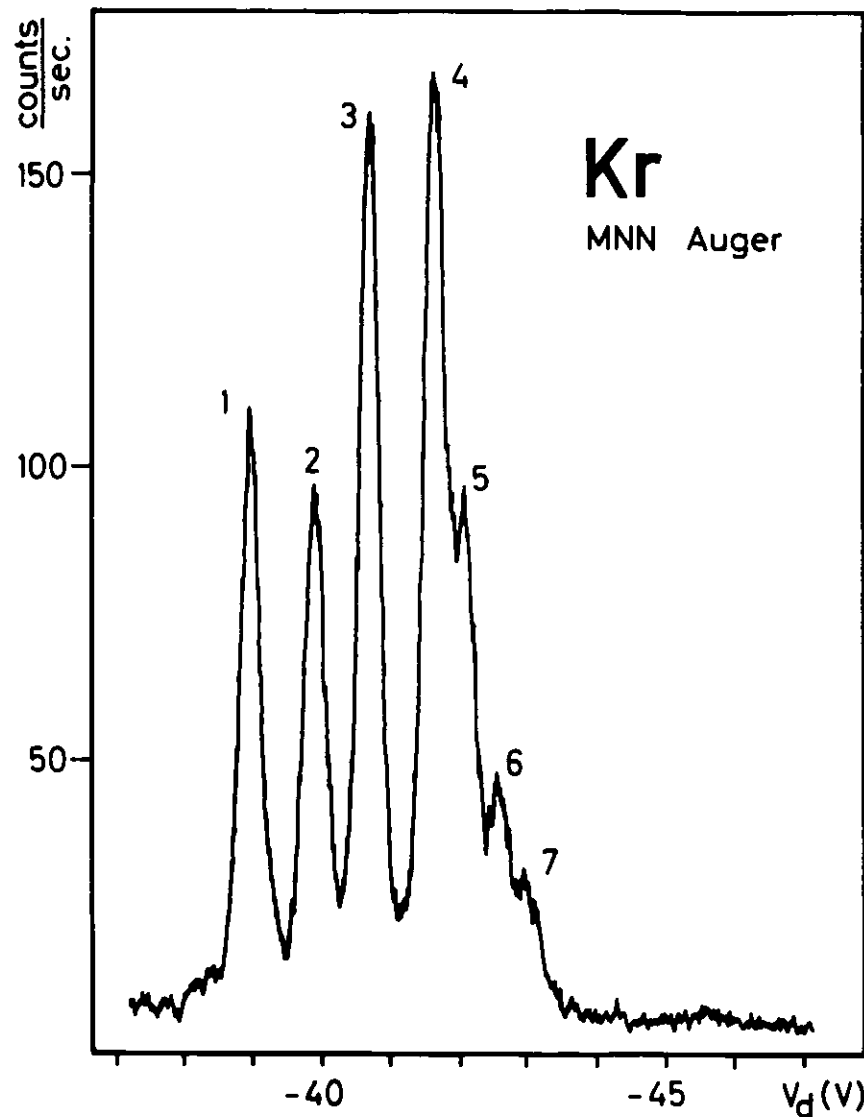


Abb. IV.4.1. Ausschnitt aus dem Krypton MNN Auger-Spektrum, gemessen nach Anregung mit 115 eV Photonen

Der Zusammenhang zwischen der Spannung an den Zylindern des Spektrometers und der kinetischen Energie der transmittierten Elektronen wird durch die Spektrometerkonstante V_d/E gegeben. Die Nullpunkte beider Skalen können aufgrund von Kontaktpotentialen geringfügig voneinander abweichen. Außerdem stellten Ohtani et al. fest, daß sich bei Elektronenstoßanregung das gesamte Auger-Spektrum in Abhängigkeit von der Stoßenergie um 0,2 - 0,3 eV verschiebt (ONSW 76). Um den Einfluß der Nullpunktlage auszuschließen, wurde die Spektrometerkonstante durch Differenzbildung ermittelt. Insgesamt etwa 50 Spannungsdifferenzen zwischen Linien des Krypton MNN Auger-Spektrums ergaben bei Bezug auf die Energiewerte nach Werme et al. (WeBS 72) als experimentell bestimmte Konstante

$$V_d/E = 0,764 \pm 0,002 \quad \text{V/eV} \quad (\text{IV.4.1.})$$

$$\text{bzw.} \quad E/V_d = 1,308 \pm 0,003 \quad \text{eV/V} \quad (\text{IV.4.2.})$$

unter Vernachlässigung des Vorzeichens. Diese Werte kommen den theoretischen Zahlen 0,76323 und 1,31022 recht nahe (siehe Anhang II).

Die Auflösung $\Delta E/E$ gibt das Verhältnis aus der Linienbreite, gemessen in halber Höhe, und der energetischen Lage einer Linie an. Voraussetzung ist dann allerdings eine vernachlässigbar kleine natürliche Linienbreite. In unserem Fall sind die natürlichen Breiten der Auger-Linien nicht vernachlässigbar, und die gemessene Linie ist eine Faltung gemäß

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x-\xi) \cdot L(\xi) \cdot d\xi, \quad (\text{IV.4.3.})$$

wobei L die natürliche Lorentzform der Linie ist. G repräsentiert die Form des Spektrometer-Transmissionsfensters, das durch eine Gaußfunktion angenähert werden kann (Krau 76).

Aus den Arbeiten von Werme et al. (WeBS 72) sowie Ohtani et al. (ONSW 76) ergeben sich unter Berücksichtigung der - sehr guten -

Spektrometerauflösung für die MNN-Auger-Linien des Kryptons natürliche Breiten zwischen 0.10 und 0.15 eV, wobei der letzte Wert realistischer sein dürfte. Nach Risley (Ris1 72) sollte die Auflösung unseres Spektrometers 0.74% betragen, was bezogen auf die Linien 1 - 3 des Kr-Spektrums (Abb. IV.4.1.) etwa 0.39 eV bedeutet. Die numerische Auswertung des Faltungsintegrals (IV.4.3.) führte auf Halbwertsbreiten von 0.45 eV (0.1 eV natürliche Breite) bis 0.48 eV (0.15 eV natürliche Breite). Die tatsächlich gemessene Breite der Linien 1 - 3 beträgt 0.46 ± 0.02 eV. Diese sehr gute Übereinstimmung zeigt, daß unser Spektrometer seine theoretische Auflösung voll erreicht. Für Messungen an Metaldämpfen bei hohen Temperaturen erwies sich eine Rundung auf den Wert $\Delta E/E = 0,8\%$ als realistisch.

Im Abschnitt II.4. wird gezeigt, daß die Wahl des Polarwinkels Θ_m ("magischer Winkel") den Einfluß der Winkelverteilung ausschließt. Es war jedoch abzuschätzen, welchen Meßfehler die endliche Weite der Spektrometer-Eintrittsspalte verursacht. Dazu wurde unter Berücksichtigung der Quellvolumenausdehnung die Verteilung der akzeptierten Polarwinkel in zweidimensionaler Näherung mit einem Rechnerprogramm ermittelt. Es ergab sich ein etwa dreieckförmiges, zu Θ_m symmetrisches Profil mit einer Halbwertsbreite von $2,9^\circ$. Die Gl. II.4.2.1. wurde nun gemäß Abschnitt II.4. integriert, allerdings ohne die Vereinfachungen, die sich durch Einsetzen von $\Theta = \Theta_m$ ergeben. Die Beiträge der Meßfehler für $\Theta_g = \Theta_m + 1,45^\circ$ und $\Theta_k = \Theta_m - 1,45^\circ$ unterscheiden sich, wie sich zeigte, selbst für $\beta = 2$ nur im Promill-Bereich (Annahme: Polarisation $P = 0,85$). Aufgrund der Symmetrie in der Verteilung der akzeptierten Polarwinkel dürfte daher der Meßfehler, der sich aus den endlichen Spaltweiten ergibt, auch in ungünstigen Fällen unter 1% liegen.

IV.5. Separation spektraler Ordnungen

Der Photostrom der Golddiode ermöglicht nur dann eine Normierung der gemessenen Photoelektronenspektren, wenn die Zusammensetzung

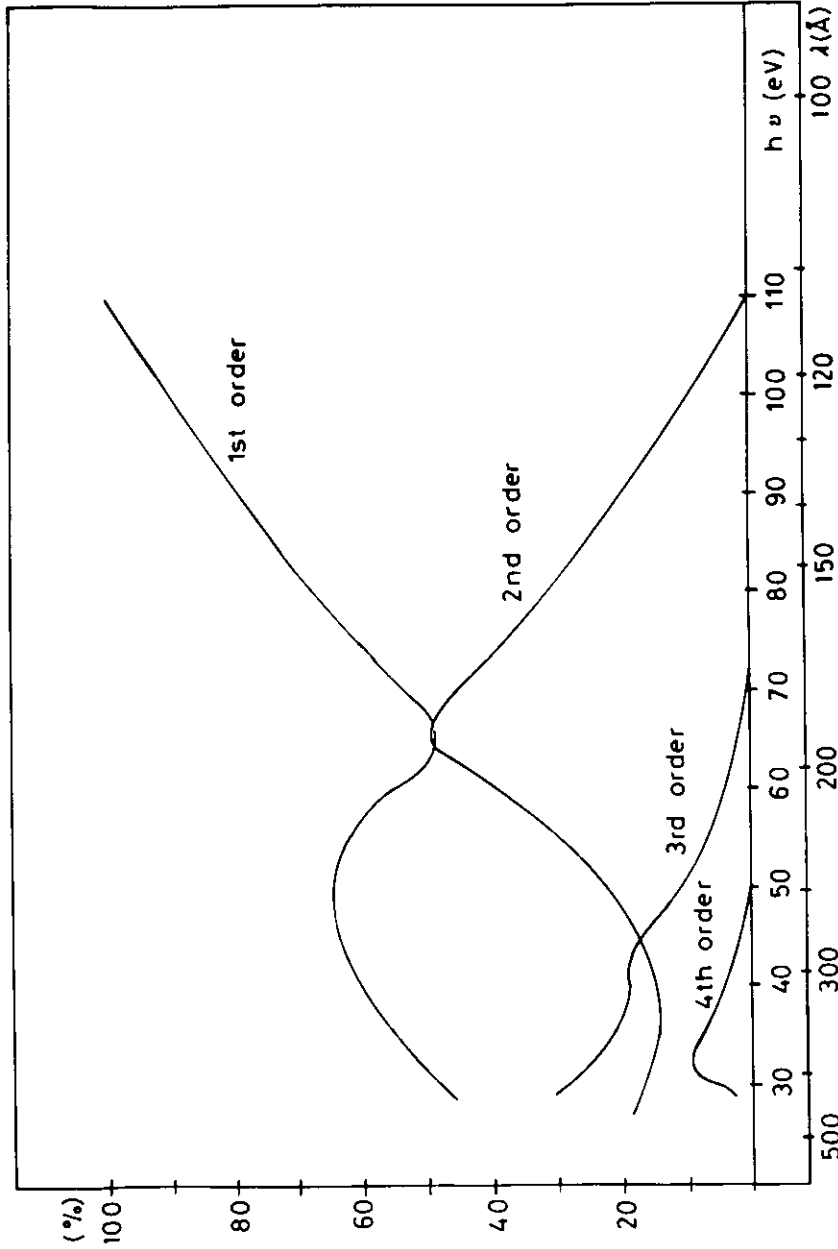


Abb. IV.5.1. Intensität der spektralen Ordnungen hinter T_3 , normiert auf die Gesamtintensität

des im Experiment genutzten Photonenstrahls aus den unterschiedlichen spektralen Ordnungen bekannt ist. Für das Gitter G 1 haben wir eine Bestimmung der höheren Ordnungen mit der sog. PAX-Methode (Krau 71) durchgeführt. Diese Methode ermöglicht Aussagen über eine Photonenquelle durch Photoemissionsmessungen an einer Probe, auch Konverter genannt, deren Bindungsenergien, partielle Wirkungsquerschnitte und eventuell Winkelverteilungsparameter gut bekannt sind. Wir benutzten die 2s- und 2p-Emission von Neon (WuKr 79). Bei niedrigen Photonenenergien in 1. Ordnung (~ 30 eV) sind im Photoelektronenspektrum Linien sichtbar, die von bis zu 5 spektralen Ordnungen herrühren.

3 Meßpunkte gehen auf die Ausnutzung des Auger-Spektrums von Krypton und Xenon zurück. Knapp unterhalb der 3d- bzw. 4d-Schwelle und außerhalb von Resonanzlinien (siehe IV.1.) werden die im Photoelektronenspektrum auftretenden MNN bzw. NOO Auger-Linien von der 2. Ordnung hervorgerufen. Ordnungen mit $n > 2$ sind hier vernachlässigbar. Die Erhöhung der Photonenenergie in 1. Ordnung über die Schwelle hinaus liefert bei Berücksichtigung des Verlaufs der partiellen Wirkungsquerschnitte für die 3d- bzw. 4d-Ionisation (Sams 82) einen Intensitätsvergleich zwischen 1. und 2. Ordnung.

Abb. IV.5.1. zeigt die nach diesen Verfahren erhaltenen Kurven für die 2. - 4. Ordnung bei G 1. Das Maximum der 2. Ordnung geht auf die hohe Reflektivität des Strahlführungssystems einschließlich Monochromator im Bereich um 130 eV zurück (HaGK 74). Die Kurven der 3. und 4. Ordnung wurden unter Berücksichtigung dieses Reflektivitätsmaximums durch die Meßpunkte gelegt. Infolge des Kanigen-Reflektivitätsminimums im Bereich der Nickel 3p-Schwelle (RiOs 82, SoHK 69) erreicht die 2. Ordnung bei etwa 65 eV ihre bemerkenswerte relative Höhe; 1. und 2. Ordnung sind hier im Experimentfokus zu etwa gleichen Teilen vertreten.

IV.6. Polarisation und ihr Einfluß auf die Messung

Synchrotronstrahlung ist vollständig polarisiertes Licht (SoTe 57, west 59). Die Kenntnis der Polarisation des monochromatisierten Strahls ist für unser Experiment wichtig, da erst eine Anpassung der Spektrometerjustierung an die Polarisationsellipse den Einfluß der nichtisotropen Winkelverteilung der Photoelektronen ausschließt. Die Polarisation des im Experiment zur Verfügung stehenden Lichts hängt zum einen davon ab, welcher Teil des vom Vorspiegelsystem akzeptierten Strahlenbündels letztlich in den Eintrittsspalt gelangt. Zum anderen beeinflusst jede Reflexion an einem optischen Element des Strahlführungssystems die Polarisation des Strahls, weil

- a) die Reflektivität für die s- und p- Anteile unterschiedlich ist (GrHa 68, HaGK 74), wodurch sich das Halbachsenverhältnis der Polarisationsellipse ändert und weil
- b) die s- und p- Anteile bei der Reflexion unterschiedliche Phasenverschiebungen erleiden (GrHa 68, Born 72), was zu einer Drehung der Polarisationsellipse um die Strahlachse führt und ebenfalls das Halbachsenverhältnis beeinflusst.

Mit Hilfe bekannter Winkelverteilungen der He 1s und Ne 2p Photoemission bestimmten Derenbach et al. den Azimutwinkel λ , der die Kippung der Ellipse gegen die Horizontale beschreibt, und das Halbachsenverhältnis E_b/E_a (Elliptizität) im Bereich 30 eV - 145 eV. Man fand einen stetigen, monotonen Verlauf von $\lambda = -8^\circ$, $E_b/E_a = 0,26$ ($\hat{=} P = 0,873$) für 30 eV nach $\lambda = -3^\circ$, $E_b/E_a = 0,44$ ($\hat{=} P = 0,676$) für 145 eV. (DeMS 82/1).

Wie sich nach der Inbetriebnahme von DORIS II im Sommer 1982 zeigte, hängen diese Werte von den Maschinenbedingungen ab und müssen somit nach größeren technischen oder maschinenphysikalischen Änderungen neu bestimmt werden. So ergab sich im August 1982 ein λ von typisch 0° bis $+4^\circ$ bei einem höheren Polarisationsgrad als zuvor (DeMS 82/2).

Wegen der Abhängigkeit des Winkels λ von der Photonenenergie ist die Kippung des Spektrometers bei einer gegebenen Justierung der Probenkammer nicht allen Wellenlängen des TGM-Spektralbereichs optimal angepaßt. Der Meßfehler ergibt sich aus Gl. II.4.2.8., d.h. der Ausdruck

$$Wf' = 2\sqrt{2} [(1+P)\sin 2\alpha \sin \phi_\alpha + (1-P)\sin 2\gamma \sin \phi_\gamma] \quad (IV.6.1.)$$

ist in Abhängigkeit von α zu berechnen. Dabei liegt die Spektrometerachse natürlich ständig in der x-y-Ebene (siehe Abb. II.4.2.1.), so daß gilt: $\alpha + \gamma = \frac{\pi}{2}$. Weiterhin ist $\phi_\alpha = \frac{\pi}{2}$ und $\phi_\gamma = -\frac{\pi}{2}$. Der obige Ausdruck läßt sich somit zu

$$Wf' = 4\sqrt{2} \cdot P \cdot \sin 2\alpha \quad (IV.6.2.)$$

vereinfachen. Gleichung II.4.2.1. liefert dann

$$Wf = \frac{\beta}{4\pi} \cdot Wf' = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \cdot \beta \cdot P \cdot \sin 2\alpha \quad (IV.6.3.)$$

Für einen realistischen Polarisationsgrad wie z.B. $P = 0,85$ mißt man folglich im ungünstigsten Fall ($\beta \approx 2$) eine Photoemissionslinie pro α -Grad mit etwa 2,7% veränderter Intensität im Vergleich zu einer hypothetischen, über 4π integrierenden Messung.

V. Vorstellung und Diskussion der Meßergebnisse

V.1. Grundsätzliche Anmerkungen

Die Aufnahme der im folgenden vorgestellten Photoelektronenspektren setzte das Erhitzen der Probensubstanzen auf Temperaturen voraus, die Dampfdrücken im Bereich $3 - 7 \times 10^{-3}$ mbar (Honi 62) entsprechen. Die Grenzen dieses günstigen Bereichs sind nach unten durch den steilen Abfall der Dampfdruckkurven, nach oben durch die Verschlechterung der Strömungseigenschaften des Dampfstrahls und allzu schnelles Zuwachsen der Ofendüse gegeben. Als Probenbehälter diente ein aufrecht stehender, röhrenförmiger Al_2O_3 -Tiegel. Der an Einzelheiten des Hochtemperaturofens interessierte Leser sei auf die Arbeit von Wagner (Wagn 82) hingewiesen. Einige wesentliche Daten der Probensubstanzen sind in der Tabelle V.1.1. zusammengestellt. Bei den angegebenen Füllmengen und Arbeitstemperaturen ließ sich typisch 6 - 10 Stunden unter konstanten Ofenbedingungen arbeiten.

Substanz	Form	Reinheit	Füllmenge	typische Arbeitstemp.	Schmelzpunkt
Cr	grobes Pulver	99,5%	4-7 g	1300°C	~ 1900°C
Mn	Granulat	99,9%	4-7 g	900°C	1244°C
Cu	Drahtstücke	99,99%	4-7 g	1200°C	1083°C

Tab. V.1.1. Daten der Probensubstanzen

Grundsätzlich ist ein Photoelektronenspektrum, welches an einem Metalldampfstrahl aufgenommen wird, nicht unbedingt ein atomares Spektrum. Ein etwaiger Molekülanteil in den Metalldämpfen darf in unserem Fall jedoch als vernachlässigbar klein angenommen werden. Diese Annahme wird gerechtfertigt durch die Absorptionsspektren der 3d-Übergangsmetalle Mn, Fe und Co (BrSW 79, BrSW 78) im Bereich der 3p-Anregungen. Diese Spektren sind in der Arbeit von Bruhn zusammengefaßt (Bruh 79). Es zeigt sich, daß die Feinstrukturen am Einsatz der 3p-Absorption vollständig in einem atomaren Bild erklärt werden können. Diese Zuordnung wird durch theoretische Berechnungen gestützt

(DaFe 78, Wolf 77, Comb 74). Gerade am Absorptionseinsatz, der in allen drei Fällen in einem Gebiet absolut niedriger Absorption liegt, sollten sich molekulare Absorptionsstrukturen erkennbar abheben, wenn der Metalldampf einen nennenswerten Molekülanteil enthält. In der Tat wird sich in den folgenden Abschnitten zeigen, daß auch unsere Ergebnisse in einem ausschließlich atomaren Bild zu erklären sind.

Ein weiteres Problem genereller Art ist die Besetzung angeregter Zustände infolge der hohen Temperatur der Probensubstanzen während der Messungen. Ist der energetische Abstand zum Grundzustand hinreichend klein, so kommen auch thermisch angeregte Zustände als Ausgangszustände elektronischer Anregungen in Frage. Die Energien der ersten angeregten Zustände liegen bei Cr 0,941 eV, bei Mn 2,114 eV und bei Cu 1,389 eV über dem Grundzustand (SuCo 77, CoSu 77, Moor 49). Nach der Boltzmann-Statistik sind die Grundzustände bei unseren Arbeitstemperaturen zu 99 % - 100 % besetzt, so daß thermisch angeregte Zustände bei der Interpretation der Spektren nicht berücksichtigt werden müssen.

Alle Photoionisations-Wirkungsquerschnitte sind in dieser Arbeit in relativen Einheiten angegeben, was hauptsächlich durch die nicht genau bekannte Teilchendichte ($> 10^{11}/cm^3$) im Quellvolumen des Spektrometers begründet ist. Die zeitliche Konstanz dieser Teilchendichte wurde allerdings durch regelmäßige Prüfung der Reproduzierbarkeit der Meßspektren unter Berücksichtigung des DORIS-Strahlstroms sorgfältig überwacht.

Um aus den experimentellen Spektren normierte Daten zu gewinnen, wie sie z.B. für einen Vergleich mit theoretischen Modellen erforderlich sind, müssen folgende Einflüsse beachtet werden:

- der Photonenfluß im monochromatisierten Strahl
- der Anteil höherer Ordnungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie
- die Transmission des Elektronenspektrometers
- die Streuung der Elektronen auf ihrem Weg durch das Spektrometer
- eine eventuell energieabhängige Nachweiswahrscheinlichkeit des Channeltrons.

Die Normierung entsprechend a) und b) erfolgte mit Hilfe der Intensitätsreferenz und der gemessenen Verteilung spektraler Ordnungen, die in Abb. IV.5.1. dargestellt ist. Die experimentelle Trennung der Einflüsse c) - e) ist schwierig. Nach Gardner und Samson ist die Transmission des CMA für Elektronenenergien $E_{\text{pass}} \geq 5$ eV konstant, wenn man sie auf gleiche Auflösungsintervalle ΔE bezieht (GaSa 73, GaSa 75). Durch Nachmessen bekannter Wirkungsquerschnitte an Edelgasen (WuKr 79, AWSK 78) fanden wir diese Konstanz im Rahmen der Meßfehler bestätigt. Dieses Ergebnis ist zugleich ein Indiz dafür, daß die Einflüsse d) und e) bei der Normierung der Meßdaten vernachlässigt werden können.

Unabhängig davon kann man den Einfluß der Streuung anhand der Untersuchungen von Adam abschätzen (Adam 78). In ihrer Arbeit zeigt sich, daß Streueffekte erst oberhalb $1 \cdot 10^{-4}$ mbar wichtig werden. Zu dieser Aussage gelangt Adam durch Messungen an Xe, das einen vergleichsweise großen Streuquerschnitt besitzt. Derartige Drücke herrschen in unserer Apparatur, abgesehen vom Verdampfungssofen selbst, jedoch allenfalls im Quellvolumen des Spektrometers. Streuung in diesem Bereich wiederum sollte sich im Photoelektronenspektrum durch zusätzliche Strukturen bemerkbar machen.

V.2. Mangan

Das Absorptionsspektrum des atomaren Mn ist im Bereich der 3p-Schwelle durch ein ausgeprägtes, asymmetrisches Profil gekennzeichnet, dem am Einsatz sowie auf der hochenergetischen Flanke vergleichsweise scharfe, symmetrische Linien überlagert sind (CoMM 76, BrSW 78). Bereits im Hinblick auf Messungen am Festkörper (SoHK 69) wurden in der Vergangenheit verschiedene Versuche unternommen, die starke Verbreiterung atomarer Absorptionslinien zum dominierenden Resonanzband zu erklären, so z.B. durch einen Autoionisationszerfall gemäß $3p^5 3d^6 4s^2 + 3p^5 3d^5 4s^2 \epsilon d$ (DSFS 71, Star 72). Dietz et al. (DMYC 74) deuteten das breite, asymmetrische Resonanzband als Folge der Wechselwirkung zwischen der diskreten Anregung $3p^6 3d^5 4s^2 + 3p^5 3d^6 4s^2$ und der Kontinuumsanregung $3p^6 3d^5 4s^2 + 3p^6 3d^4 4s^2 \epsilon f$ über den Super-Coster-Kronig-Zerfall $3p^5 3d^6 4s^2 + 3p^6 3d^4 4s^2 \epsilon f$. In jüngerer Zeit wurde diese Deutung, nicht zuletzt auf Grund der guten Übereinstimmung theoretischer Berechnungen durch Davis und Feldkamp (DaFe 78) mit den experimentellen Ergebnissen, bevorzugt.

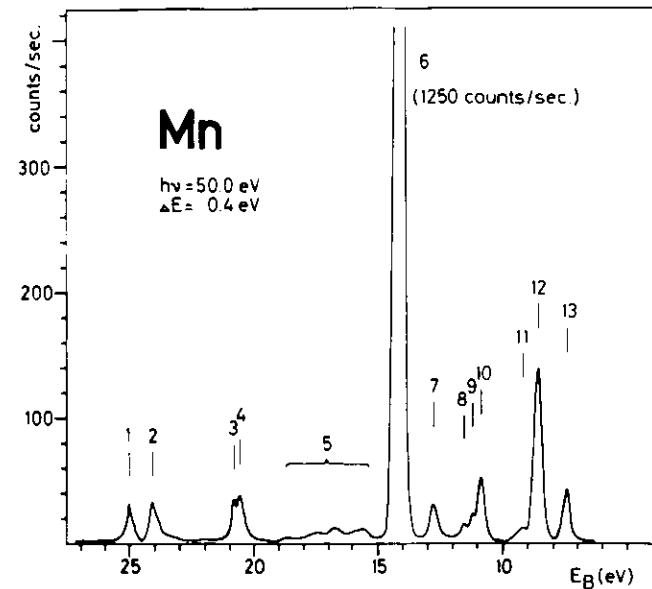


Abb. V.2.1. Photoelektronenspektrum von atomarem Mn bei $h\nu = 50$ eV

Linie	E_B (eV)	Zustände des Mn II
1	25.1 ± 0.2	$3d^4 (^5D) 4s n l$
2	24.2 ± 0.2	$3d^4 (^5D) 4s n l$
3	20.8 ± 0.2	$3d^4 (^5D) 4s 4p \ ^5P$ (ungewiß)
4	20.6 ± 0.2	$3d^4 (^5D) 4s 4p \ ^5F$ (ungewiß)
5	$15.4 - 17.7$	$3d^5 (^4X) 4p \ ^3, ^5X$
6	14.2 ± 0.15	$3d^4 (^5D) 4s^2 \ ^5D$
7	12.8 ± 0.1	$3d^5 (^4F) 4s \ ^5F$
8	11.5 ± 0.1	$3d^5 (^4D) 4s \ ^5D$
9	11.2 ± 0.1	$3d^5 (^4P) 4s \ ^5P$
10	10.8 ± 0.1	$3d^5 (^4G) 4s \ ^5G$
11	9.3 ± 0.1	$3d^6 (^5D) \ ^5D$
12	8.6 ± 0.05	$3d^5 (^6S) 4s \ ^5S_2$
13	7.44	$3d^5 (^6S) 4s \ ^7S_3$ Ref.

Tab. V.2.1. Experimentell bestimmte Bindungsenergien mit den entsprechenden Zuständen des Mn II. Die bei CoSu 77 tabellierte Energie der Mn II $3d^5 (^6S) 4s \ ^7S_3$ -Zustände wurde als Referenz verwendet.

Die Photoemission bietet die Möglichkeit, diese Vorstellungen experimentell zu bestätigen. Weiterhin kann im Photoemissionsexperiment zwischen mehreren Anregungs- und Zerfallskanälen unterschieden sowie deren Wechselwirkung mit Kontinua untersucht werden (BSSS 82/1).

Abb. V.2.1. zeigt das Photoemissionsspektrum (EDC) von Mn bei $h\nu = 50,0$ eV, d.h. im unmittelbaren Bereich der Resonanz. Das Mn-Atom hat den Grundzustand $3p^6 3d^5 4s^2 \ ^6S_{5/2}$. Die dominierende Linie (6) entspricht $3p^6 3d^4 (^5D) 4s^2 \ ^5D$ -Zuständen des einfach ionisierten Mn (Mn II), die sowohl durch den Prozeß $3p^6 3d^5 4s^2 + 3p^6 3d^4 4s^2 \ \epsilon l$ (3d-Kontinuumsemission) als auch durch $3p^6 3d^5 4s^2 + 3p^5 3d^6 4s^2 + 3p^6 3d^4 4s^2 \ \epsilon l$ (diskrete Anregung mit Autoionisationszerfall) erreicht werden können. Im Eielektronenbild wären außer der Linie (6) lediglich noch die Linien (12) und (13) zu erwarten. Sie entsprechen der Spin-Bahn aufgespaltenen 4s-Kontinuumsemission mit den ionischen Endzuständen $3p^6 3d^5 (^6S) 4s \ ^5S_2$ und $3p^6 3d^5 (^6S) 4s \ ^7S_3$. Diese Endzustände sind auch über einen Autoionisationszerfall gemäß $3p^5 3d^6 4s^2 + 3p^6 3d^5 4s \ \epsilon l$ erreichbar. Die Klassifizierung sämtlicher Linien nach Zuständen des

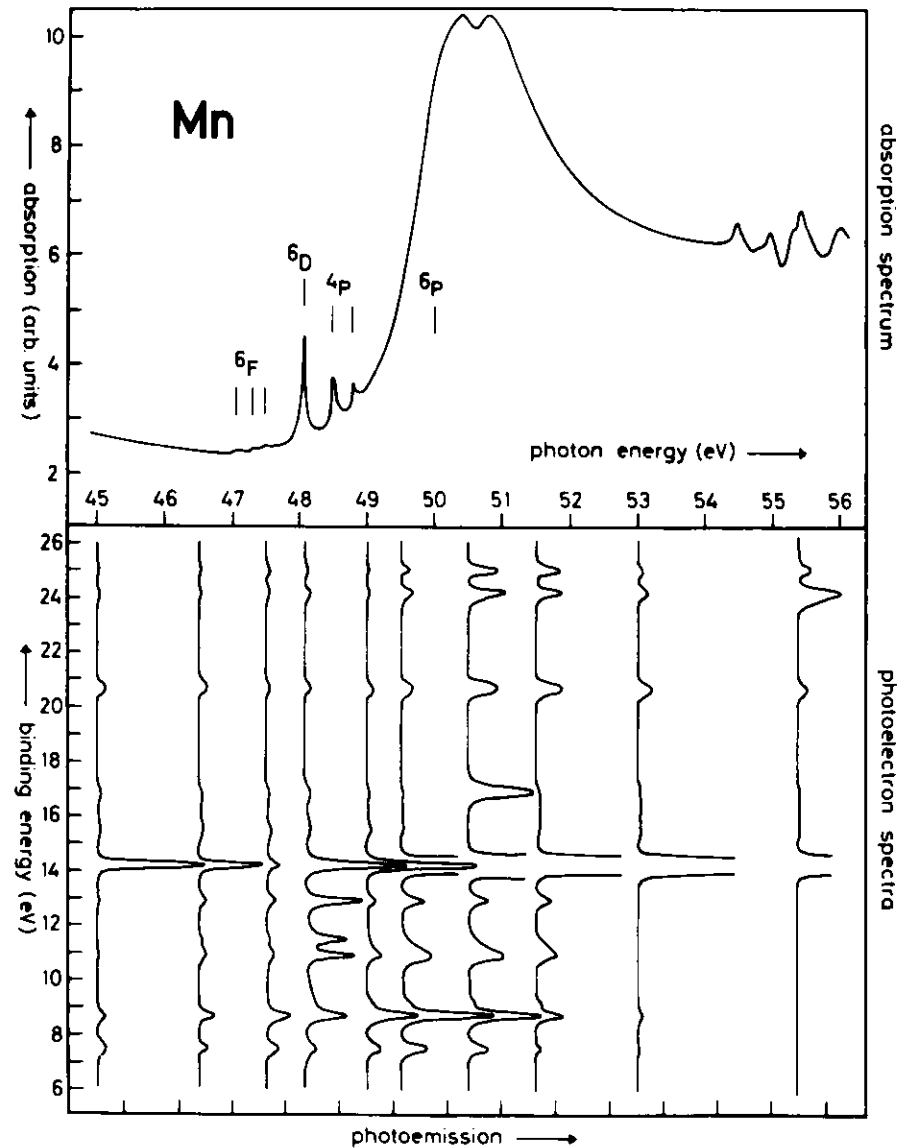


Abb. V.2.2. Serie von Photoelektronenspektren des atomaren Mn (untere Bildhälfte). Die Photonenenergien sind durch die Energieskala des Absorptionsspektrums (obere Bildhälfte) gegeben. Absorptionsspektrum nach BrSW 78.

Mn II ist in der Tabelle V.2.1. zusammengefaßt. Die Identifizierung wurde zum Teil nach den Tabellen von Corliss und Sugar (CoSu 77) vorgenommen, zum anderen Teil wird sie im fortlaufenden Text begründet.

In der Abb. V.2.2. ist eine Serie von Photoelektronenspektren gemeinsam mit dem Absorptionsspektrum dargestellt. Die Skala der Photonenenergien in der Bildmitte gilt gleichermaßen für das Absorptionsspektrum und die Photoelektronenspektren. Die im Absorptionsspektrum angegebenen LS-Terme sind der Arbeit von Davis und Feldkamp entnommen (DaFe 78). In strenger LS-Kopplung ist der Übergang $3p^5 3d^5 4s^2 \ ^6S_{5/2} \rightarrow 3p^5 3d^6 4s^2 \ ^6P_{3/2, 5/2, 7/2}$ wegen der Auswahlregeln $\Delta L = 0, \pm 1$ mit der Einschränkung $0 \neq 0$ und $\Delta S = 0$ der einzig erlaubte. Neben dieser dominierenden Anregung ermöglicht die Spin-Bahn-Wechselwirkung auch Übergänge nach $3p^5 3d^6 4s^2 \ ^6D_{3/2, 5/2, 7/2}$ und $3p^5 3d^6 4s^2 \ ^6F_{3/2, 5/2, 7/2}$. Außer der ΔL -Auswahlregel kann durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung auch die Regel $\Delta S = 0$ gebrochen werden. Die Folge sind Anregungen in Quartett- und Dublett-Zustände (vergl. Abb. V.2.3.). Nach Davis und Feldkamp haben die Absorptionsstrukturen bei 48,5 eV und 48,8 eV hauptsächlich 4P -Charakter. Die berechneten Energiezustände der $3p^5 3d^6 4s^2$ -Konfiguration mit nicht vernachlässigbarer Oszillatorstärke sind in Abb. V.2.3. eingezeichnet.

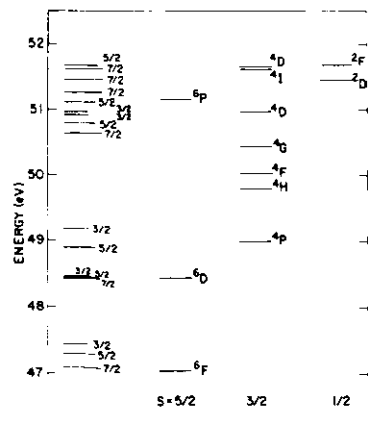


Abb. V.2.3. (nach DaFe 78)
Berechnete Energieniveaus der $3p^5 3d^6 4s^2$ -Konfiguration.
Links: Eigenwerte mit Resonanzverschiebung und Spin-Bahn-Wechselwirkung (gekennzeichnet durch J).
Rechts: Eigenwerte mit Resonanzverschiebung, ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung (gekennzeichnet durch ^{2S+1}L).

Bereits in der Abb. V.2.2. zeigt sich die starke Kopplung zwischen den diskreten 3p-Anregungen und der 3d- bzw. 4s-Kontinuumsemission. Die 3d-Linie (6) wird an der 3p-Schwelle nahezu unterdrückt, im Bereich des 6P hingegen resonanzartig überhöht. Die Kopplung an das 6D ist erheblich schwächer ausgeprägt. Die 4s-Hauptlinien (12 + 13) erfahren ebenfalls eine resonante Verstärkung, ohne jedoch im betrachteten Spektralbereich ein Minimum zu durchlaufen. In der Resonanz werden die 5S_2 -Zustände gegenüber den 7S_3 -Zuständen deutlich bevorzugt. Die 4s-Satelliten (7 - 10) können als rein resonant erzeugt angesehen werden. Sie koppeln stark an das 6D , sind allerdings auch im Bereich der Absorptionsmaxima bei 50 - 51 eV ähnlich intensiv.

Bevor wir die Photoemission des atomaren Mn anhand von Modellrechnungen diskutieren, sollen einige Ergebnisse der Arbeit von Davis und Feldkamp, in welcher das Absorptionsspektrum diskutiert wird (DaFe 78), zusammengestellt werden.

Davis und Feldkamp haben die Matrixelemente, die den Super-Coster-Kronig-Zerfall der 6P , 6D und 6F -Zustände beschreiben, berechnet. Sie sind darstellbar als

$$V_{ki}(E) = \langle \psi_{k\epsilon} | H' | \phi_i \rangle = \langle 3p^5 3d^4 4s^2 \epsilon f \ ^6L : H' : 3p^5 3d^6 4s^2 \ ^6L \rangle$$

$$= \sum_{m, m'} (-1)^{m+m'} \langle 2 \ 3 \ -m' \ m' | L O \rangle \langle 1 \ 2 \ -m \ m | L O \rangle \times$$

$$\langle 3p_m, \epsilon f_{m'} | e^2/r_{12} | 3d_m, 3d_m \rangle$$

(V.2.1.)

Das allgemeine Auger-Matrixelement (II.2.1.1.) ist hier auf Zwei-Teilchen-Matrixelemente zurückgeführt, die nur die unmittelbar am Auger-Zerfall beteiligten Elektronen enthalten. Die beiden Clebsch-Gordon-Koeffizienten vor dem elektrostatischen Matrixelement resultieren aus der Kopplung eines 3d-Elektrons mit einem ϵf -Elektron bzw. eines 3p-Elektrons mit einem 3d-Elektron. Davis und Feldkamp beschränken sich in ihrer Herleitung auf $M_L = 0$ und $M_S = 5/2$, da die zu bestimmenden Größen, nämlich V , Γ und F , nicht von der Orientierung der Drehimpulse abhängen.

Bei der Berechnung der Matrixelemente V_{ki} zeigt sich, daß der Super-Coster-Kronig-Zerfall des 6D verboten ist. Diese zusätzliche Auswahlregel ergibt sich aus den Symmetrieeigenschaften der Clebsch-Gordon-Koeffizienten (Mess 64). Auch die Hinzunahme der zuvor vernachlässigten Kontinua vom Typ ϵp oder ϵh ändert die Situation nicht. Insgesamt findet man für die Terme 6P , 6D , 6F :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\epsilon P} &= 1,64 \text{ eV} \\ \Gamma_{\epsilon D} &= 0 \text{ eV} \\ \Gamma_{\epsilon F} &= 0,02 \text{ eV} \end{aligned} \quad (\text{V.2.2.})$$

Diese Werte erklären das Auftreten der 6D - und 6F -Zustände im Absorptionsspektrum als scharfe Linien bei gleichzeitiger sehr starker Verbreiterung des 6P . Die geringe Breite der 6F -Zustände entsteht nicht durch Auswahlregeln, sondern durch einen Faktor $(2L + 1)^{-4}$, der in die Berechnung der Γ eingeht. Bezieht man neben dem $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Zerfall auch andere Zerfälle ein, z.B. $M_{2,3}M_{4,5}N_1$, so vergrößert sich $\Gamma_{\epsilon P}$ um etwa 0,2 eV, $\Gamma_{\epsilon D}$ und $\Gamma_{\epsilon F}$ um lediglich 0,01 - 0,02 eV.

Die Wechselwirkung der diskreten Zustände mit Kontinua bewirkt eine Resonanzverschiebung F (siehe Abschnitt II.3.). Davis und Feldkamp erhalten

$$F_{\epsilon P} = -2,2 \text{ eV} \quad (\text{V.2.3.})$$

während die 6D - und 6F -Zustände nahezu unverschoben bleiben. Für den Asymmetrieparameter q ergibt sich

$$q_{\epsilon P} = 2,0 \quad (\text{V.2.4.})$$

Dieser Wert wurde ebenso wie die $\Gamma_{\epsilon L}$ in Gl. (V.2.2.) in der Resonanz, d.h. bei 50 eV, bestimmt (DaFe 78).

Die Wechselwirkung eines diskreten Zustands mit einem Kontinuum (1x 1-Fall) wird durch Fanos Theorie beschrieben (Fano 61). Die Anpassung eines Fano-Profiles an den gemessenen Intensitätsverlauf gibt Aufschluß über den Grad der Interferenz, die Lebensdauer des diskreten Zustands und die Lage der Resonanzenergie. Ein erweitertes Modell, das die Existenz mehrerer diskreter Zustände und mehrerer Kontinua berücksichtigt, sollte eine genauere Beschreibung der Anregungs- und Zerfallsprozesse im Mn-Atom ermöglichen. Die theoretische Grundlage für ein solches Modell liefern die Arbeiten von Davis und Feldkamp, in denen die Autoren Fanos Theorie auf mehrere diskrete Zustände und mehrere Kontinua ausdehnen (DaFe 77, DaFe 81/1). Da sich die Situation mit zunehmender Zahl der diskreten Zustände und Kontinua rasch verkompliziert, wollen wir unsere Meßergebnisse im Rahmen eines 2 x 2-Modells diskutieren. Dabei wollen wir als diskrete angeregte Zustände das 6P und das 6D der $3p^5 3d^6 4s^2$ -Konfiguration berücksichtigen. Die beiden Kontinua entsprechen der 3d- bzw. der 4s-Emission. Wir sind uns natürlich bewußt, daß auch dieses Modell noch eine Vergrößerung der tatsächlichen Situation beinhaltet. So stellt die Auswahl der im Absorptionsspektrum dominierenden Terme 6P und 6D neben der Vernachlässigung der übrigen LS-Terme (vergl. Abb. V.2.3.) auch ein Zusammenfassen von 2 mal 18 LS-Zuständen dar, da eine Aufspaltung nach J und M_J nicht berücksichtigt ist. Entsprechende Überlegungen gelten für die Kontinua. Es zeigt sich jedoch, daß unser 2 x 2-Modell dem einfachen Fano-Fit bei der Beschreibung der Mn-Photoemission deutlich überlegen ist.

Bei Vernachlässigung aller Satellitenlinien läßt sich das Modell durch das Schema in Abb. V.2.4. darstellen. Die direkten Anregun-

gen vom Grundzustand ϕ_g aus führen nur nach ϕ_1 und ϕ_2 . Die Spin-Bahn-Wechselwirkung in der 3p-Schale wird durch das Matrixelement $\lambda = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle$ repräsentiert. λ ist proportional zum Spin-Bahn-Parameter ζ_{3p} . Die Spin-Bahn-Wechselwirkung in der 3d-Schale darf vernachlässigt werden (CoMM 76). Das Matrixelement λ mischt die Zustände ϕ_1 und ϕ_2 und ermöglicht dadurch Anregungen nach ϕ_2 . In unseren Modellrechnungen haben wir alle Matrixelemente sowie den Asymmetrieparameter q als Parameter behandelt.

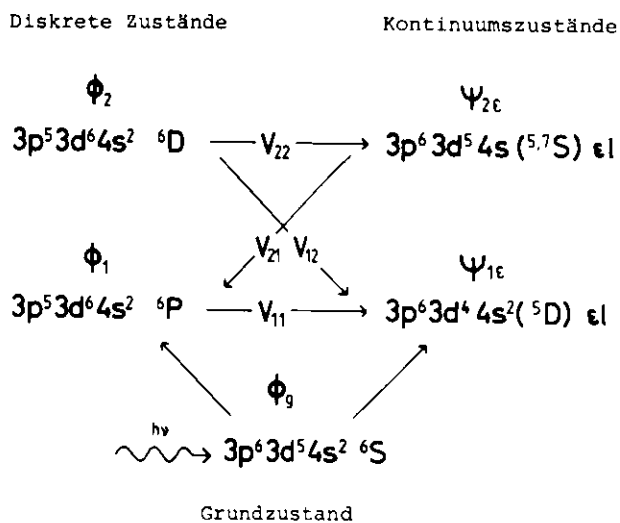


Abb. V.2.4. Schematische Darstellung des 2 x 2-Modells

Für die Autoionisationsmatrixelemente $V_{ki} = \langle \psi_{k\epsilon} | H | \phi_i \rangle$ gelten folgende Überlegungen: Der dominierende Zerfallsprozeß ist der Super-Coster-Kronig-Zerfall ($M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$) des diskreten Zustandes ϕ_1 . Er wird durch das Matrixelement V_{11} beschrieben. Der V_{21} entsprechende Coster-Kronig-Zerfall ($M_{2,3}M_{4,5}N_1$) sollte schwächer ausgeprägt sein, da nur zwei Elektronen statt drei mit derselben Hauptquantenzahl beteiligt sind. V_{12} steht für den $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Zerfall des 6D . Dieses Matrixelement ist gemäß DaFe 78 gleich Null. V_{22} schließlich muß

sehr klein sein, wenn man von Davis' und Feldkamps Wert 0,01 - 0,02 eV für $\Gamma_{\epsilon D}$ ausgeht, der sich bei der Berücksichtigung von z.B. $M_{2,3}M_{4,5}N_1$ -Auger-Zerfällen ergibt.

Abb. V.2.5. zeigt das Ergebnis unserer Modellrechnungen. Die gemessene 3d-Emission ist in Form ausgefüllter Kreise eingetragen, die summierte Emission der beiden 4s-Hauptlinien durch Kreuze. Die durchgezogenen Kurven wurden unter Beachtung der oben erläuterten Beziehungen an die Meßpunkte angepaßt. Die E_i sind die Resonanzenergien (Resonanzverschiebung F eingeschlossen). Offensichtlich ist das 2 x 2-Modell in der Lage, die wesentlichen Charakteristika der gemessenen Photoemissionspektren zu beschreiben. Die 3d-Linie durchläuft ein ausgeprägtes, asymmetrisches Resonanzprofil. Die Ankopplung an die 6D -Zustände scheint geringer als vom Modell vorhergesagt. Es ist jedoch zu bedenken, daß die begrenzte experimentelle Auflösung eine derart scharfe Linie stark auf Kosten der Höhe verbreitert. Eine Faltung der 6D -Linie mit der experimentellen Auflösung bestätigte die Höhenrelationen in Abb. V.2.5. Ebenso wie das 6D finden sich auch die 4P -Zustände zwischen 48 und 49 eV im $3p^6 3d^4 4s^2 ({}^5D)$ -Kanal wieder. Gleiches gilt für das zweite Maximum des breiten Absorptionsbandes, das nach Abb. V.2.3. $3p^5 3d^6 4s^2 \ ^4X$ -Zuständen zugeordnet werden kann. Im Bereich der feinen Strukturen im Absorptionsspektrum jenseits 54 eV zeigt sich ebenfalls eine Modulation der 3d-Emission. Eine weitere Abweichung zwischen Modell und Experiment entsteht durch die Tatsache, daß im Modell keine diskreten 4s-Anregungen vorgesehen sind.

Die Ankopplung der $3p^6 3d^5 4s ({}^{5,7}S)$ -Emission an das 6D ist, verglichen mit der Modellrechnung, im Experiment schwach ausgeprägt. Der Grund liegt in der Vernachlässigung von Kontinua der Art $3p^6 3d^5 ({}^4X) 4s \ \epsilon l$. Das X steht hier für eine Bahndrehimpulsquantenzahl 1-4, da P-, D-, F- und G-Zustände nach Tabelle II.6.1. die einzig erlaubten Quartetts in einer d^5 -Konfiguration bilden. Diese Kontinua spielen für den Zerfall der 6D -Zustände eine Hauptrolle. Bezieht man in $\Psi_{2\epsilon}$ die gesamte 4s-Emission, also die Linien 7-10, 12+13 ein, so ergeben sich die in Abb. V.2.6. dargestellten Verhältnisse. Hier stimmt die Aussage des Modells, daß das 6D sich hauptsächlich in der 4s-Emission widerspiegeln sollte, mit den Ergebnissen des Experiments überein. Diese

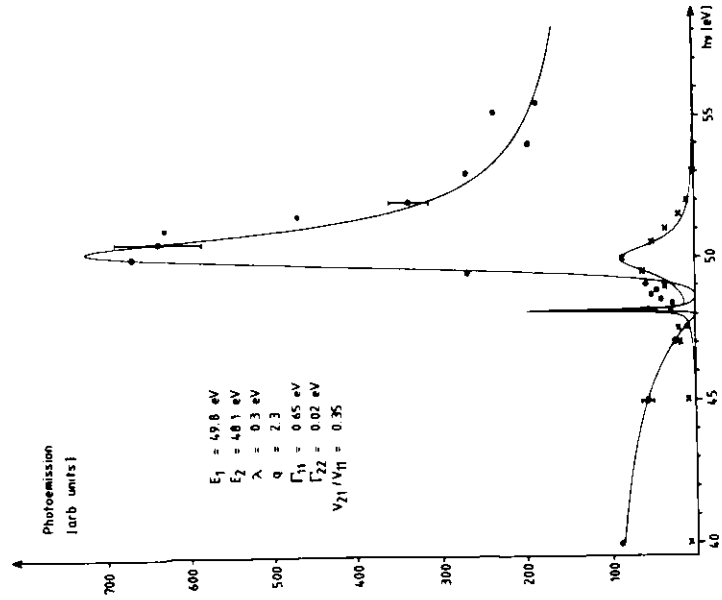


Abb. V.2.5. Experimentell bestimmte Intensität der $3d^4 4s^2 5D-$ (●) und der $3d^5 4s 5,7S-$ Photoemission (x). Ergebnis der Modellrechnung (—).

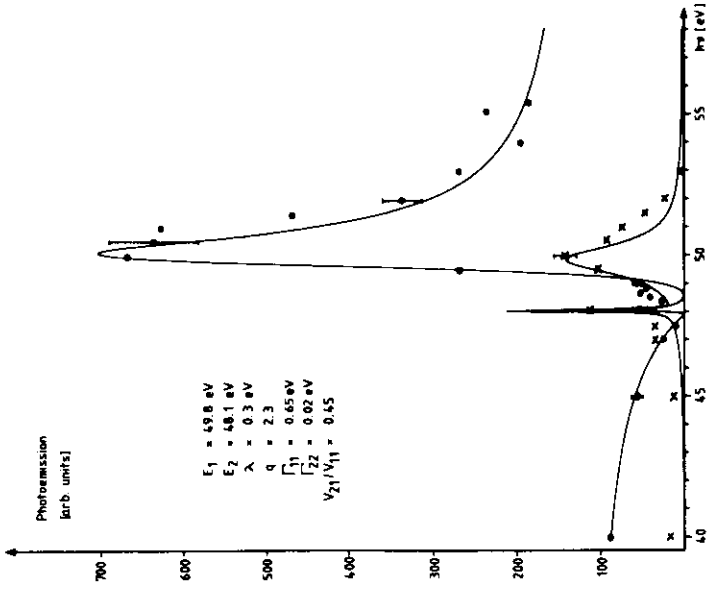


Abb. V.2.6. Experimentell bestimmte Intensität der $3d^4 4s^2 5D-$ (●) und der gesamten $4s$ -Photoemission (x). Ergebnis der Modellrechnung (—).

Übereinstimmung entsteht allein durch das Einbeziehen der $4s$ -Satellitenlinien. Eine Überlegung zur Parität hilft uns, dieses Verhalten zu verstehen: Für einen reinen $6D$ -Zustand lautet das Matrixelement

$$V_{22} = \langle 3p^6 3d^5 ({}^6S) 4s \epsilon d {}^6D | H | 3p^5 3d^6 4s^2 {}^6D \rangle \quad (V.2.5.)$$

weil die Auger-Auswahlregeln die Erhaltung von L und S verlangen. Im Kontinuumszustand ist die Bildung eines $6D$ nur möglich, indem an den vorgegebenen ionischen $5,7S$ -Zustand ein ϵd -Elektron koppelt. Dies bedeutet nun aber einen Paritätswechsel, der bei einem Auger-Zerfall nicht auftreten kann. Von der unterschiedlichen Parität der beiden Zustände kann man sich unter Beachtung der Gl. II.2.1.3 und II.2.1.4. leicht überzeugen. Die möglichen Endzustände des Zerfalls von ϕ_2 sind daher $3p^6 3d^5 ({}^4X) 4s \epsilon l$ mit $X = 1-4$ und $l = 1$ oder 3 .

In unserer Modellrechnung, so wie sie in Abb. V.2.4. und V.2.5. wiedergegeben ist, hätten wir im Idealfall $\Gamma_{22} = 0$ setzen müssen, da in diesem Bild alle Zerfallskanäle durch Auswahlregeln verschlossen sind. Es zeigt sich jedoch, daß unser 2×2 -Modell im Grenzfall $\Gamma_{22} \rightarrow 0$ eine Höhe der ϕ_2 -Linie voraussagt, die gleich derjenigen des Hauptmaximums ist. Solche Höhenverhältnisse sind in der Realität nicht gegeben. Dafür sprechen nicht nur unsere Faltungen mit der experimentellen Auflösung, sondern auch die Absorptionsmessungen (BrSW 78), die mit einem Auflösungsvermögen von 16 meV durchgeführt wurden (Bruh 82). Im anderen Fall (Abb. V.2.6.) stimmt das Γ_{22} mit der Theorie überein. Ein auffälliger Unterschied gegenüber Abb. V.2.5. ist die deutliche Reflexion des zweiten absoluten Absorptionsmaximums (50,83 eV (BrSW 78)) in den $3p^6 3d^5 ({}^4X) 4s \epsilon l$ -Kanälen. Diese Ankopplung stützt die Zuordnung dieses Maximums zu $3p^5 3d^6 4s^2 ({}^4X)$ -Zuständen.

Wir wollen jetzt die Diskussion der Photoelektronenspektren aus den Abb. V.2.1. und V.2.2. fortsetzen, ohne uns weiterhin am 2×2 -Modell zu orientieren. Dadurch können wir auch Resonanzeffekte erfassen, die nicht in die dominierende $3d$ - und $4s$ -Emission einzugliedern sind. Wir werden dabei, soweit möglich, mit dem "spectator model" arbeiten, das in Kap. II.5. erläutert wurde.

In der LS-Kopplung läßt das "spectator model" aus dem Grundzustand $3p^6 3d^5 4s^2 ({}^6S)$ nur Anregungen nach $3p^5 3d^6 4s^2 ({}^6P)$ zu. Die Elektronen der 3d-Schale bilden im Grundzustand ein Sextett, da ihre Spinquantenzahlen gleich sind (Hund'sche Regel). Wir dürfen ohne Beschränkung der Allgemeinheit "spin up" annehmen (vergl. z.B. AmIC 81). Das einzig mögliche Sextett einer d^5 -Konfiguration ist das 6S . Im angeregten Zustand gelangt ein Elektron mit entgegengesetztem Spin in die 3d-Schale. Im "spectator model" kann das entstandene Loch in der 3p-Schale in einem Auger-Prozess nur durch a) exakt dieses Elektron oder b) das "spin down"-Elektron der 4s-Schale aufgefüllt werden.

Im Fall a) ist die Emission eines 3d-Elektrons am wahrscheinlichsten. Der Endzustand $3p^6 3d^4 ({}^5D) 4s^2 \epsilon l {}^6P$ ist auch durch eine einfache Ionisation erreichbar und entspricht der Linie (6). Bei der Emission eines 4s-Elektrons ergeben sich Endzustände $3p^6 3d^5 ({}^6S) 4s ({}^{5,7}S) \epsilon p {}^6P$. Die Bevorzugung der 5S -Zustände in der Resonanz bedeutet im "spectator"-Bild, daß das "spin down"-Elektron, welches die 3p-Schale auffüllt, die freiwerdende Energie vorzugsweise dem "spin up"-Elektron der 4s-Schale überträgt.

Die Intensitätsprofile der $3p^6 3d^5 4s ({}^{5,7}S)$ -Linien über der Photonenenergie lassen sich, wie in Abb. V.2.7. am Beispiel der 5S -Linie gezeigt, durch Superposition zweier Lorentzkurven auf einem schwach abfallenden Untergrund darstellen. Die Symmetrie ist ein Beweis für die nur schwache Interferenz zwischen der 4s-Kontinuumsanregung und den diskreten Anregungen nach $3p^5 3d^6 4s^2 {}^6P, {}^6D$, auf die ein Zerfall gemäß $3p^5 3d^6 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^5 4s \epsilon l$ folgt. In Fanos Beziehung (Fano 61, vergl. Kap. II.3.)

$$q = \frac{\langle \phi | T | i \rangle}{\pi V_E^* \langle \psi_E | T | i \rangle} \quad (V.2.6.)$$

wird der q-Parameter in diesem Fall sehr groß, da die Matrixelemente im Nenner ein kleines Produkt ergeben. Sie beschreiben die Kontinuumsanregung und den Autoionisationszerfall. Zu der sehr schwachen 4s-Kontinuumsanregung tritt für die 6D -Zustände sogar das Verbot des Auger-Zerfalls in die betrachteten Kanäle.

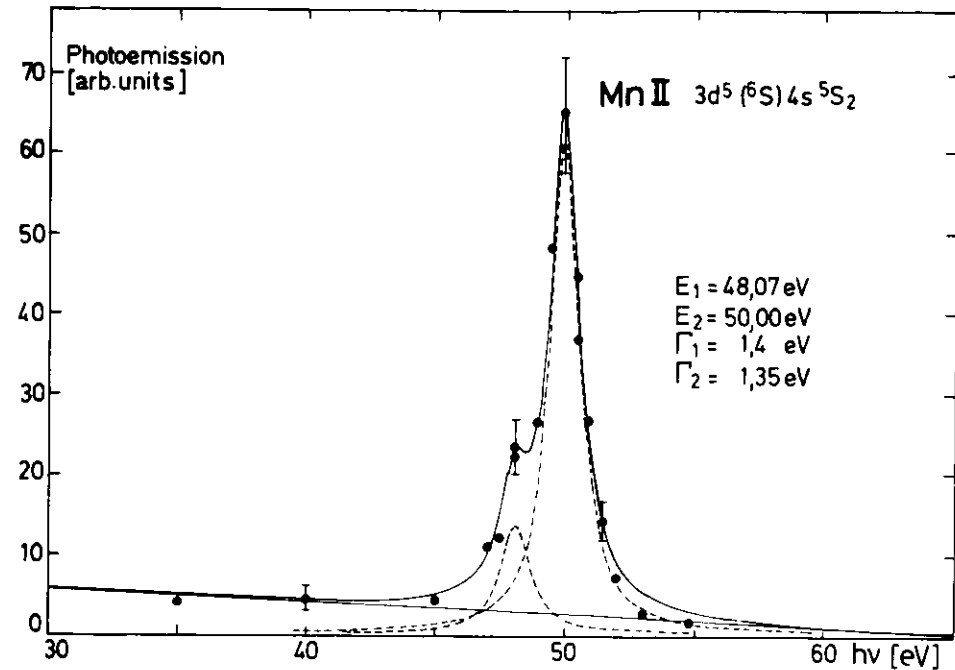


Abb. V.2.7. Experimentell bestimmte Intensität der $3p^6 3d^5 ({}^6S) 4s ({}^5S_2)$ -Photoemission (●), Annäherung der experimentellen Ergebnisse durch Superposition zweier Lorentz-Profile auf einen geradlinig abfallenden Untergrund.

Der Fall b), nämlich das Auffüllen des 3p-Loches durch ein 4s-Elektron führt im "spectator model" vorwiegend auf Zustände der Art $3p^6 3d^5 ({}^4X) 4s ({}^5X) \epsilon l$. Als Ausnahme sei zum einen der Zerfall $3p^5 3d^6 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^6 \epsilon p$ genannt, der im Photoelektronenspektrum die Linie (11) hervorruft. Weiterhin kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das 3d-"spin down"-Elektron emittiert werden. Dieser Prozess trägt zur $3p^6 3d^5 4s ({}^7S)$ -Linie bei (13). Wie wir bei der Diskussion der Modellrechnung gesehen haben, treten die ionischen Endzustände $3p^6 3d^5 ({}^4X) 4s ({}^5X)$ korreliert mit dem 6D , dem ersten (6P), aber auch dem

zweiten Maximum des Hauptabsorptionsbandes auf (vergl. Abb. V.2.6., Schulter in der 4s-Emission). Eine Darstellung des Intensitätsprofils der entsprechenden Photoemissionslinien durch Überlagerung von Linienformen wie in Abb. V.2.7. erwies sich als schwieriger, da eine Ankopplung sowohl an Sextett- als auch an Quartett-Zustände zu erfolgen scheint.

Die Photoemissionslinien (1) - (4) durchlaufen in ihrer Intensität, aufgetragen über der Photonenenergie, Fano-Profile, die dem Profil der 3d-Hauptlinie ähnlich sind. Im Bereich der feinen Absorptionsstrukturen um 55 eV zeigen die Linien (1) und insbesondere (2) deutliche Resonanzeffekte (siehe Abb. V.2.2.). Sie sollen daher im Zusammenhang mit diesen Absorptionsstrukturen diskutiert werden, als deren mögliche Ursache 3p-Rydberganregungen der Art $3p^6 3d^5 4s^2 + 3p^5 3d^5 4s^2 n\ell$ (COMM 76) sowie Doppelanregungen eines 3p- und eines 3d- oder 4s-Elektrons vorgeschlagen wurden (Bruh 79). Ein bevorzugter Zerfall der $3p^5 3d^5 4s^2 n\ell$ -Zustände führt in $3p^6 3d^4 4s n\ell \epsilon\ell'$ -Endzustände. Wir müssen hier eine eventuelle Änderung der besetzten Rydberg-Orbitale infolge der Neuordnung des Atoms mit geändertem Potential zulassen. Ein Super-Coster-Kronig-Zerfall gemäß $3p^5 3d^5 4s^2 n\ell + 3p^6 3d^3 4s^2 n\ell \epsilon\ell'$ ist nach dem "spectator model" nur dann möglich, wenn das von 3p nach $n\ell$ angeregte Elektron ebenso wie die 3d-Elektronen "spin up" hat. $3p^5 3d^5 4s^2 n\ell + 3p^6 3d^4 4s^2 \epsilon\ell'$ -Zerfälle sollten wegen des geringen Überlapps der $n\ell$ -Orbitale mit den 3p- und 3d-Orbitalen eine weniger wichtige Rolle spielen (DaFe 78). Die Konfigurationen $3p^6 3d^4 4s n\ell \epsilon\ell'$ sind auch über einen Anregungs- (z.B. "shake"-) Prozess $4s + n\ell$ erreichbar, der im Zusammenhang mit der resonanten 3d-Emission auftreten könnte. Somit würde die Zuordnung der Photoemissionslinien (1) und (2) zu ionischen Zuständen der Art $3p^6 3d^4 ({}^5D) 4s n\ell$ sowohl ihr asymmetrisches Profil in Abhängigkeit von der Photonenenergie als auch die resonante Erhöhung im Bereich um 55 eV erklären. Deutet man die Absorptionslinien um 55 eV als Doppelanregungen, so scheint sich keine ähnlich naheliegende Erklärung anzubieten.

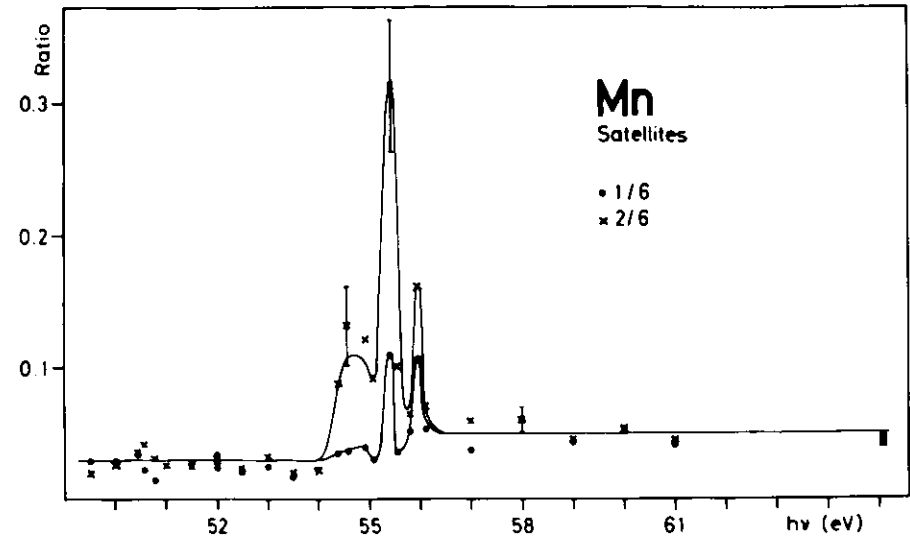


Abb. V.2.8. Intensität der Photoemissionslinien (1) und (2), normiert auf die Intensität der 3d-Hauptlinie (6).

Abb. V.2.8. zeigt das Intensitätsverhältnis zwischen den Linien (1, 2) und der Hauptlinie (6). Der ausgeprägteste Resonanzeffekt ist die Erhöhung der Linie (2), die an die Absorptionsstruktur bei 55,4 eV koppelt (vergl. Abb. V.2.2.). Die Tatsache, daß die Linien (1) und (2) sich nicht nur bei jeweils einer Photonenenergie resonant erhöhen, zeigt, daß eine eindeutige Trennung der Rydberg-Orbitale bei den hier betrachteten Prozessen nicht möglich ist. Endgültige Klarheit können hier vermutlich nur theoretische Berechnungen bringen, die auch die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Konfigurationen einbeziehen.

Die ionischen Zustände, die den Linien (1) und (2) entsprechen, liegen jenseits der Mn II-Ionisationsgrenze und sind daher in den Tabellen von Corliss und Sugar (CoSu 77) nicht enthalten. Das Linienpaar (3,4) hingegen liegt im Bereich der Zustände $3p^6 3d^4 4s 4p^5 P, ^5 F$. Wegen des Verbots von Dipolanregungen $3p^6 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^5 4s^2 4p$ sollte man eine Ankopplung an Absorptionsstrukturen über den Zerfall $3p^5 3d^5 4s^2 4p \rightarrow 3p^6 3d^4 4s 4p$ nicht erwarten. Eine Darstellung unserer Meßergebnisse entsprechend Abb. V.2.8. zeigte, daß eine solche Ankopplung tatsächlich kaum vorhanden ist.

Die Liniengruppe (5) hebt sich in den Spektren meist nur schwach ab (vergl. Abb. V.2.2.). Innerhalb dieser Gruppe zeigt eine Linie ($E_B = 16,8$ eV) eine scharfe Resonanz bei einer Photonenenergie von 50,6 eV. Die Intensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie ist in Abb. V.2.9. aufgetragen. Ein Vergleich mit den Tabellen von Corliss und Sugar ergibt, daß von der energetischen Lage her nur die ionischen Zustände $3d^5(^6S)5s^5,7S$ und $3d^5(^4D)4p^3P$ in Frage kommen.

Ein Auger-Zerfall von $3p^5 3d^6 4s^2$ 6X -Zuständen kann im "spectator model" nicht auf $3p^6 3d^5(^4X)4s^3X$ -Zustände des Mn II führen. Dies gilt auch dann, wenn im Zusammenhang mit dem Zerfall eine Anregung $4s \rightarrow 4p$ stattfindet. Das X steht für alle erlaubten Bahndrehimpuls-Quantenzahlen. Die betrachtete scharfe Resonanz tritt nun allerdings in einem Spektralbereich auf, in dem Anregungen in $3p^5 3d^6 4s^2$ 4X -Zustände zu erwarten sind. Nach Davis und Feldkamp (DaFe 78) liegen 4D und 4I als einzige Quartetts energetisch höher als das 6P (vergl. Abb. V.2.3.). Ihr Zerfall kann auf $3p^6 3d^5(^4X)4s, p^3,5X$ führen, wobei das 3X bevorzugt werden sollte, da der Zerfall vergleichbar ist mit jenem, welcher die Linien (12) und (13) resonant verstärkt.

Die Zuordnung der Photoemissionslinie bei $E_B = 16,8$ eV zu $3d^5(^6S)5s^5,7S$ ließe sich über einen Prozess $3p^6 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^5 4s^2 5s \rightarrow 3p^6 3d^5 5s$ versuchen. Es wäre dann jedoch unverständlich, warum dieser doch sehr schwache Zerfallskanal (vergl. Linie (11)) hier derart dominiert. Eine prinzipiell mögliche triviale Erklärung für die Linie bei $E_B = 16,8$ eV wäre die inelastische Streuung von Elektronen, die zur

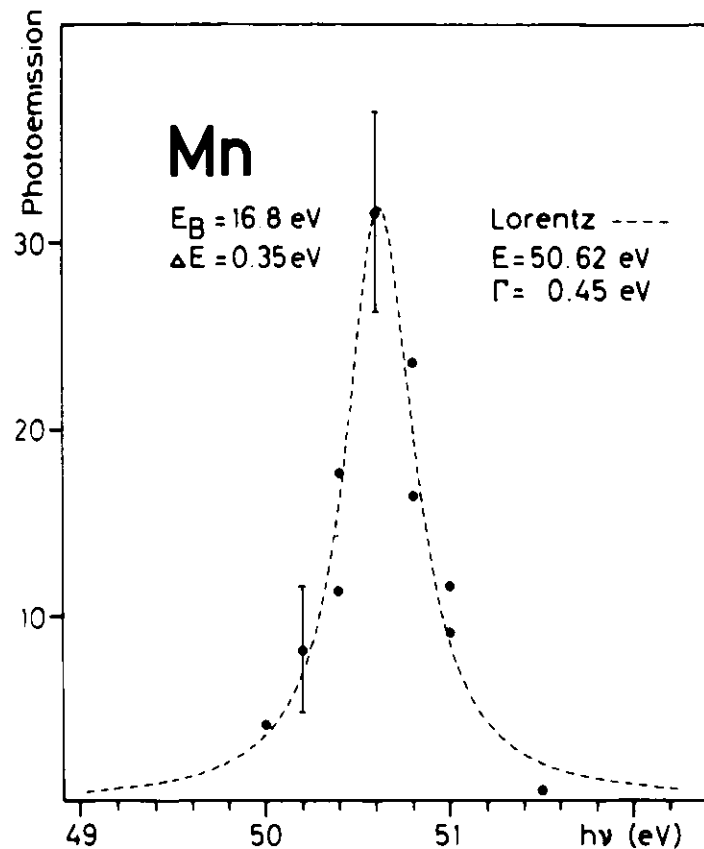


Abb. V.2.9. Intensität der Photoemissionslinie bei $E_B = 16,8$ eV (●). Angepaßtes Lorentzprofil (---).

Hauptlinie (6) gehören, an Mn-Atomen im Dampfstrahl. Diese Ursache scheidet jedoch allein schon aus folgenden Gründen aus: Eine einfache Abschätzung zeigt, daß die Wirkungsquerschnitte für die Anregung von Atomen mit Elektronen 2 - 3 Größenordnungen zu klein sind, um eine derartige Linie im Photoelektronenspektrum hervorzurufen (MaBG 69, SSRA 81). Weiterhin müßte das Intensitätsprofil über der Photonenenergie demjenigen der 3d-Hauptlinie in Breite und Asymmetrie gleichen, was offenbar nicht der Fall ist (vergl. Abb. V.2.5. und Abb. V.2.9.).

V.3. Chrom

Chrom hat den Grundzustand $3p^6 3d^5 4s^1 7S_3$ und steht im Periodensystem unmittelbar vor Mangan. Innerhalb der 3d-Übergangsmetalle spielt es mit seiner nur halb gefüllten 4s-Schale eine besondere Rolle. Theoretischen Berechnungen von Combet Farnoux zufolge sollte sich der Charakter der 3p-Absorptionsspektren beim Cr wandeln (Comb 74). Während sich das Hauptabsorptionsband, welches den $3p \rightarrow 3d$ -Anregungen entspricht, bei Sc, Ti und V über etwa 10 eV erstrecken sollte, wird für Mn, Fe, Co und Ni ein erheblich schmaleres, asymmetrisches Absorptionsband erwartet. Messungen am Festkörper haben diesen Trend qualitativ bestätigt (SoHK 69, WeGa 74, WeGa 76). Das symmetrische Resonanzband des Sc nimmt bis zum Cr an Breite und Asymmetrie zu. Während die Asymmetrie bis hin zum Ni in etwa erhalten bleibt, geht die Halbwertsbreite vom Cr (~ 26 eV) zum Mn (~ 14 eV) drastisch zurück. Für Mn - Ni ergaben Berechnungen, die sich auf die Wechselwirkung der Anregungen $3p^6 3d^n + 3p^5 3d^{n+1}$ und $3p^6 3d^n + 3p^6 3d^{n-1}$ auf über einen Super-Coster-Kronig-Zerfall gründen (DaFe 76, DaFe 78, CoBe 80), eine gute Übereinstimmung mit den atomaren Absorptionsspektren (BrSW 78, BrSW 79). Wegen der beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten, die hauptsächlich mit den benötigten hohen Temperaturen zusammenhängen, liegen bis heute keine experimentellen 3p-Spektren von atomarem Sc, Ti und V vor. Das 3p-Absorptionsspektrum von Cr wurde 1977 (Mans 77) sowie in erheblich verbesserter Qualität 1982 (BSSS 82/2) gemeinsam mit den Photoemissionsspektren veröffentlicht, die im folgenden vorgestellt werden.

Das Absorptionsspektrum des Cr (Abb. V.3.1.) unterscheidet sich erheblich von dem des Nachbarlements Mn (Abb. V.2.2.). Auffällig sind die größere Anzahl von Linien unterhalb des Hauptmaximums, die gegenüber Mn mehr symmetrische Form des Hauptmaximums und insbesondere die zahlreichen hohen, scharfen Rydberglinien oberhalb des Hauptmaximums. Die Interpretation dieses Spektrums stieß in der Vergangenheit auf erhebliche Schwierigkeiten und Widersprüche (Mans 77, Bruh 79). Mit Hilfe unserer Photoemissionsmessungen an Cr, aber auch durch Vergleich mit dem erheblich besser verstandenen Mn wollen wir zum Verständnis der resonanten 3p-Anregungen im Cr beitragen.

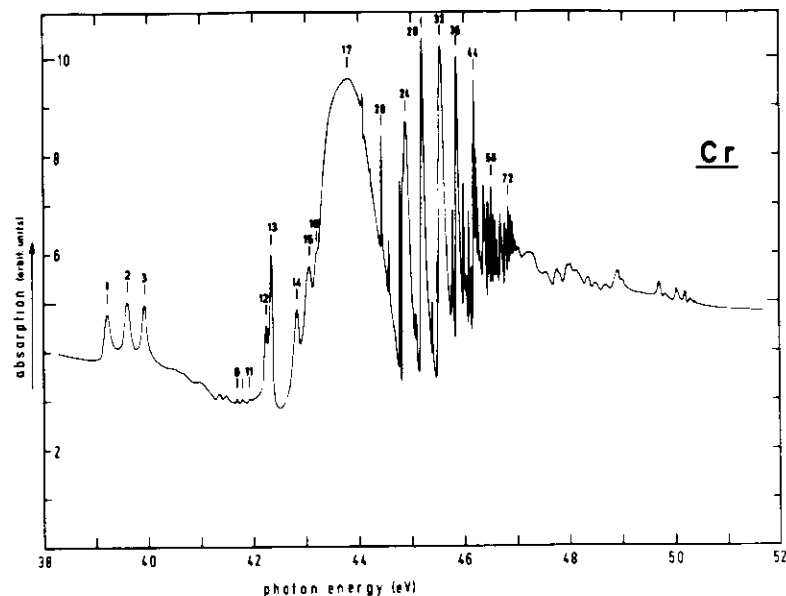


Abb. V.3.1. 3p-Absorptionsspektrum des atomaren Cr (nach BSSS 82/2)

Obwohl die Zuordnung der Absorptionslinien zum Teil erst im fortlaufenden Text begründet wird, sei sie bereits an dieser Stelle tabellarisch angegeben, um dem Leser die Orientierung zu erleichtern (Tab. V.3.1.). Eine noch ausführlichere Tabelle findet man im Artikel BSSS 82/2.

Tab. V.3.1. Absorptionslinien des Cr I mit Zuordnung nach BSSS 82/2. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Ungewissheit in den letzten Ziffern der Energiewerte. Die Lage des gesamten Spektrums kann um $\pm 0,04$ eV verschoben sein.

Linie	Energie (eV)	Zustand
1	39.207 (8) [^]	$3p^5 3d^5 4s^2$ $7P_4$
2	39.588 (8) [^]	$7P_3$
3	39.909 (8) [^]	$7P_2$

Linie	Energie (eV)	Zustand	
9	41.677 (10)	$3p^5 3d^6 4s$ 7F_4	
10	41.775 (10)		7F_3
11	41.913 (10)		7F_2
12	42.229 (5)	$3p^5 3d^6 4s$ ${}^7D_{2,3,4}$	
13	42.322 (3)		
14	42.804 (3)		
15	43.042 (7)	$3p^5 3d^6 ({}^4X) 4s$	
16	43.205 (8)		
17	43.80 (5)		${}^7P_{2,3,4}$
18	44.093 (6)	$3p^5 (3d^5 {}^6S) ({}^7P) 4s$ ${}^8P_{9/2} 5s$	
19	44.239 (5)		
20	44.439 (13)		
21	44.574 (13)	" " ${}^8P_{7/2} 5s$	
22	44.791 (8)	" " ${}^8P_{5/2} 5s$	
23	44.849 (2)		
24	44.896 (5)		${}^8P_{9/2} 4d$
25	45.043 (3)	" " ${}^8P_{9/2} 6s$	
26	45.065 (2)		
27	45.081 (2)		
28	45.099 (2)	" " ${}^8P_{7/2} 4d$	
29	45.217 (2)		
30	45.401 (1)		${}^8P_{7/2} 6s$
31	45.498 (1)	$3p^5 (3d^5 {}^6S) ({}^7P) 4s$ ${}^8P_{9/2} 5d$	
32	45.566 (3)		${}^8P_{5/2} 4d$
33	45.688 (2)		" " ${}^8P_{9/2} 6s$
34	45.740 (5)	" " ${}^8P_{9/2} 6d$	
35	45.790 (2)		
36	45.870 (2)		${}^8P_{7/2} 5d$
37	46.000 (2)	${}^8P_{9/2} 7d$	
38	46.038 (2)	" " ${}^8P_{7/2} 7s$	
39	46.052 (2)		
40	46.092 (2)		
41	46.118 (2)	" " ${}^8P_{9/2} 8d$	
42	46.154 (2)	" " ${}^8P_{9/2} 9d$	
43	46.187 (2)		
44	46.200 (2)		${}^8P_{9/2} 10d$
		${}^8P_{7/2} 6d$	
		${}^8P_{5/2} 5d$	

Linie	Energie (eV)	Zustand	
45	46.231 (2)	" " ${}^8P_{9/2} 11d$	
46	46.251 (2)	" " " 12d	
47	46.269 (2)	" " " 13d	
48	46.280 (2)	" " " 14d	
49	46.293 (2)	" " " 15d	
50	46.302 (2)	" " " 16d	
51	46.311 (2)	" " " 17d	
52	46.322 (2)	" " " 18d	
53	46.333 (2)	" " ${}^8P_{7/2} 7d$	
54	46.372 (2)		
55	46.457 (2)		${}^8P_{7/2} 8d$
56	46.482 (2)	" " ${}^8P_{5/2} 6d$	
57	46.497 (2)		
58	46.520 (2)		${}^8P_{7/2} 9d$
59	46.564 (2)	" " " 10d	
60	46.593 (2)	" " " 11d	
61	46.617 (2)	" " " 12d	
62	46.634 (2)	" " " 13d	
63	46.647 (2)	" " " 14d	
64	46.658 (2)	" " " 15d	
65	46.693 (2)	$3p^5 (3d^5 {}^6S) ({}^7P) 4s$ ${}^8P_{5/2} 7d$	
66	46.712 (2)		
67	46.725 (2)		
68	46.745 (2)		
69	46.779 (2)	" " " 8d	
70	46.805 (2)		
71	46.818 (2)		
72	46.842 (2)	" " " 9d	
73	46.885 (2)	" " " 10d	
74	46.915 (2)	" " " 11d	
75	46.938 (2)	" " " 12d	
76	46.956 (2)	" " " 13d	
77	46.969 (2)	" " " 14d	
78	46.986 (3)	" " " 15d	

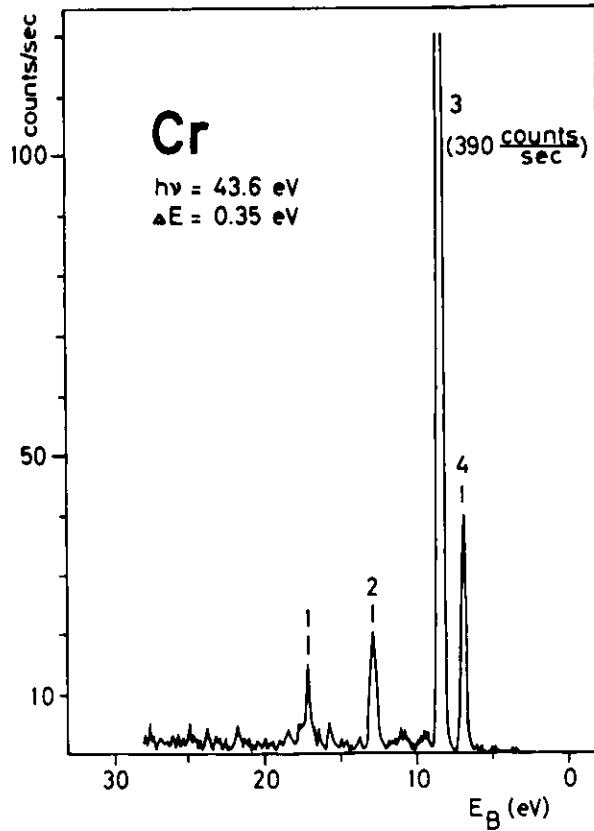


Abb. V.3.2. Photoelektronenspektrum des atomaren Cr bei 43,6 eV Photonenenergie

Im untersuchten Spektralbereich (30 - 70 eV) setzt sich das Photoelektronenspektrum des Cr hauptsächlich aus 4 Photoemissionslinien zusammen (Abb. V.3.2.). Ihre Klassifizierung nach Zuständen des Cr II -Ions ist in Tabelle V.3.2. zusammengestellt. Die Linie (3) entspricht der 3d-Emission und ist $3p^6 3d^4 ({}^5D) 4s {}^6D$ -Zuständen zuzuordnen. Die schwächere Linie (4) resultiert aus der 4s-Emission. Zwei Satellitenlinien (1,2) begleiten die 3d- und 4s-Hauptlinien im gesamten untersuchten Spektralbereich.

Tab. V.3.2. Experimentell bestimmte Bindungsenergien E_B mit den entsprechenden Zuständen des Cr II. Die bei SuCo 77 tabellierte Energie der Cr II $3p^6 3d^5 {}^6S$ -Zustände wurde als Referenz verwendet.

Linie	Bindungsenergie E_B (eV)	Zustände des Cr II
1	$17,0 \pm 0,2$	$3p^6 3d^4 ({}^5D) 5s {}^6D$
2	$12,7 \pm 0,2$	$3p^6 3d^4 ({}^5D) 4p {}^6F$
3	$8,2 \pm 0,1$	$3p^6 3d^4 4s {}^6D$
4	6,8	$3p^6 3d^5 {}^6S$ Ref.

In Analogie zum Mn sollte man eine starke Photonenenergie-Abhängigkeit der 3d-Emission erwarten, die durch die Interferenz zwischen den $3p^6 3d^5 4s + 3p^5 3d^6 4s$ -Anregungen und den $3p^6 3d^5 4s + 3p^6 3d^4 4s \epsilon l$ -Kontinuumsanregungen hervorgerufen wird. Diese Abhängigkeit ist in Abb. V.3.3. aufgetragen. Die Meßwerte im Bereich der Rydberg-Serien (44,5 - 47,5 eV) sowie der Absorptionslinien (1) - (3) (39 - 40 eV) sind bewußt fortgelassen. Die experimentellen Werte können durch ein Fano-Profil (vergl. II.3.)

$$\sigma_p \sim \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} \quad \text{mit } \epsilon = \frac{E-E_0}{1/2 \Gamma} \quad (\text{V.3.1.})$$

angenähert werden. Die beste Anpassung an die Meßwerte gelang mit den q , Γ und E_0 , die in Abb. V.3.3. enthalten sind. Der q -Wert von 3,1 weist gegenüber dem Wert 2,3 bei Mn eine etwas weniger ausge-

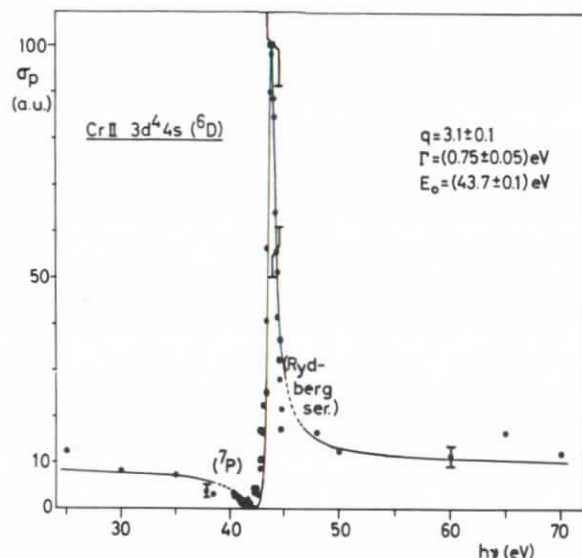


Abb. V.3.3. Experimentell bestimmte Intensität der Cr $3p^6 3d^4 4s^6 D$ -Linie (\cdot). Die Daten aus den gestrichelten Bereichen (---) sind nicht eingetragen. Die Meßwerte sind durch ein Fano-Profil (—) angenähert worden.

prägte Asymmetrie aus. Das Γ (0,75 eV) steht für eine Linienbreite, die nur etwa halb so groß ist wie die entsprechende Linienbreite bei Mn (1,3 eV). Nach den Auswahlregeln der LS-Kopplung führt die $3p \rightarrow 3d$ -Anregung vom Grundzustand $3p^6 3d^5 4s^7 S$ auf $3p^5 3d^6 4s^7 P$. Analog zum Mn sollten ebenso die schwächeren Übergänge nach $3p^5 3d^6 4s^7 D$ und $3p^5 3d^6 4s^7 F$ möglich sein. Unter diesem Aspekt geht aus Abb. V.3.3. eindeutig hervor, daß das Hauptmaximum (17) des Absorptionsspektrums $3p^5 3d^6 4s^7 P$ -Zuständen zuzuordnen ist. Die Abweichungen der Meßwerte von der ansteigenden Flanke des Fano-Profiles dokumentieren die Ankopplung an $3p^5 3d^6 4s^7 D$ und $3p^5 3d^6 (4X)$ $4s^5 X$ -Zustände. Diese Zustände zeigen sich im Absorptionsspektrum

in den Linien (12,13) bzw. (14-16). Die $7D$ -Linien erscheinen scharf, da der Super-Coster-Kronig-Zerfall dieser Zustände wie beim Mn durch Auswahlregeln verboten ist.

Die 3d-Satelliten, die den Cr II -Zuständen $3p^6 3d^4 (5D) 5s^6 D$ und $3p^6 3d^4 (5D) 4p^6 F$ entsprechen, durchlaufen Fano-Profile, die dem der Hauptlinie vergleichbar sind. Sie können sowohl im Zusammenhang mit der direkten 3d-Ionisation als auch beim Zerfall der $3p^5 3d^6 4s^7 P$ -Zustände in $3p^6 3d^4 5s^6 D$ bzw. $3p^6 3d^4 4p^6 F$ entstehen. Dieses Verhalten ähnelt dem der Satelliten (1-4) im Mn.

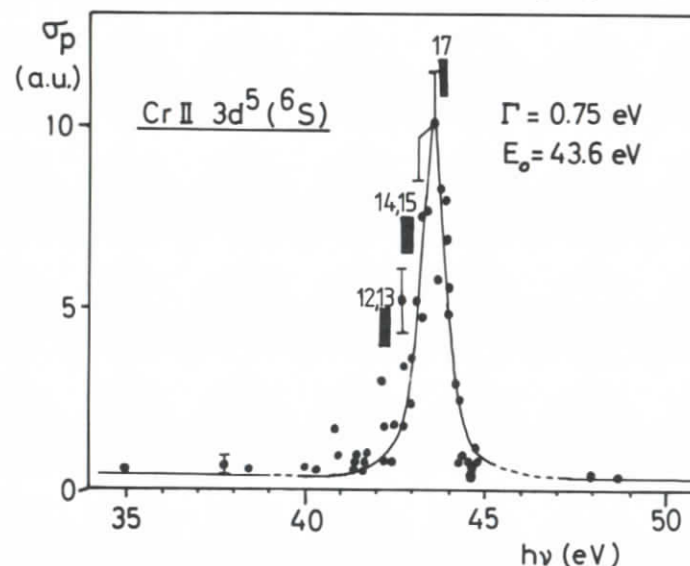


Abb. V.3.4. Experimentell bestimmte Intensität der Cr $3p^6 3d^5 6S$ -Linie (\cdot). In den gestrichelten Bereichen (---) sind keine Daten eingetragen. Die Meßwerte sind durch ein Lorentz-Profil (—) angenähert.

In Abb. V.3.4. ist die Intensität der 4s-Emission in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Zwecks besserer Übersichtlichkeit sind die gleichen Bereiche wie in Abb. V.3.3. ausgespart. Die Position einiger Absorptionsstrukturen ist durch schwarze Balken gekennzeichnet. Die 4s-Emission läßt sich im wesentlichen durch

eine Lorentzkurve darstellen. Die resonante Erhöhung entsteht hauptsächlich durch den Auger-Zerfall $3p^5 3d^6 4s^2 7P + 3p^6 3d^5 \epsilon l 7P$. Infolge der geringen Oszillatorstärke der Übergänge $3p^6 3d^5 4s + 3p^6 3d^5 \epsilon l$ ist eine interferenzartige Asymmetrie vernachlässigbar klein.

Die Zuordnung des Hauptmaximums im Absorptionsspektrum (17) zu $3p^5 3d^6 4s^2 7P$ -Zuständen, die durch die Abbildungen V.3.3. und V.3.4. belegt wird, scheint im Widerspruch zu den Hartree-Fock-Berechnungen Mansfields zu stehen (Mans 77). Mansfield erwartete die $3p^5 3d^6 4s^2 7P$ -Zustände bei $\sim 47,3$ eV. Diese Energie liegt oberhalb der Werte, die sich als $3p^5 3d^5 4s^2 8P$ -Ionisationsgrenzen ergaben. Die Lage solcher Niveaus oberhalb der wichtigsten Kontinuums-grenzen ist eine generelle Eigenschaft der leichten 3d-Übergangsmetalle Sc - Cr (Comb 74). Nach Mansfield folgt hieraus eine extrem kurze Lebensdauer der $3p^5 3d^6 4s^2 7P$ -Zustände durch Zerfall in unterschiedliche Kontinua. Der quasistationäre Charakter dieser Zustände erklärt seiner Ansicht nach, daß sie im Absorptionsspektrum lediglich als breiter Untergrund erscheinen. Mansfield übersieht jedoch, daß aufgrund von Korrelationseffekten, die im Hartree-Fock-Bild nicht enthalten sind, eine erhebliche Energieverschiebung der $3p^5 3d^6 4s^2 7P$ -Zustände zu erwarten ist. Neben ihrer Tendenz, Multiplettaufspaltungen zu überschätzen, berücksichtigen Hartree-Fock-Rechnungen insbesondere nicht die Resonanzverschiebungen, die sich für autoionisierende Zustände durch die Wechselwirkung mit Kontinua ergeben (siehe II.3.).

Connerade et al. (COMM 76) erhielten mit einem Hartree-Fock-Programm eine Aufspaltung der Mn $3p^5 3d^6 4s^2 6F, 6P$ -Zustände von ~ 6 eV. Der experimentelle Wert liegt hingegen bei 2,5 - 3 eV (vergl. V.2.). Die Diskrepanz entsteht hauptsächlich durch die Resonanzverschiebung der $6P$ -Zustände, die Davis u. Feldkamp mit - 2,2 eV angeben (DaFe 78). Überträgt man die Differenz zwischen der gemessenen Multiplettaufspaltung und dem Hartree-Fock-Ergebnis auf das Cr, so sollte das $3p^5 3d^6 4s^2 7P$ bei etwa 44 eV einzuordnen sein, was dem experimentellen Ergebnis von $43,7 \pm 0,1$ eV recht nahe kommt.

Hartree-Fock-Energien sollten umso realistischer sein, je weniger das betrachtete Niveau von einer Wechselwirkung mit Kontinua betroffen ist. Die $3p + 4s$ -Anregungen, die beim Cr im Gegensatz zum Mn möglich sind und auf $3p^5 3d^5 4s^2 7P_{2,3,4}$ -Zustände führen, liegen nach Mansfield bei $\sim 38,5$ eV und zeigen Aufspaltungen von 0,3 - 0,4 eV. Diesen Anregungen sind die Absorptionslinien (1-3) zuzuordnen. Unsere Photoemissionsmessungen ergaben, daß die 3 Linien zwischen 39 eV und 40 eV sich in allen 4 hauptsächlich Photoionisationskanälen widerspiegeln. Ursache sind Auger-Zerfälle der Form $3p^5 3d^5 4s^2 + 3p^6 3d^5 \epsilon l$ und die Coster-Kronig-Zerfälle $3p^5 3d^5 4s^2 + 3p^6 3d^4 4s \epsilon l$, die von $4s + 4p, 5s$ -Anregungen begleitet sein können.

Zwischen 44 eV und 47 eV enthält das Absorptionsspektrum eine Anzahl scharfer Linien mit zum Teil deutlich asymmetrischem Profil. Diese Linien lassen sich als drei Rydbergserien $3p^6 3d^5 4s + 3p^5 3d^5 4s$ nd beschreiben, die zu den Seriengrenzen $3p^5 3d^5 4s 8P_{9/2}$ ($46,365 \pm 0,01$ eV), $8P_{7/2}$ ($46,725 \pm 0,01$ eV) und $8P_{5/2}$ ($47,050 \pm 0,01$ eV) konvergieren (BSSS 82/2). Die Aufspaltung dieser Serien stimmt mit Mansfields Hartree-Fock-Werten recht gut überein, wenn gleich jene etwa 2,6 eV zu niedrig liegen. Im "spectator model" sind Rydberganregungen der Art $3p^6 3d^5 4s + 3p^5 3d^5 4s$ ns, nd möglich, die gegen die Seriengrenzen $3p^5 3d^5 (7P) 4s 8P$ und $3p^5 3d^5 (5P) 4s 6P$ konvergieren. Nun ergaben aber die Rechnungen Mansfields, daß die $6P$ -Seriengrenzen rund 15 eV oberhalb der $8P$ -Seriengrenzen zu erwarten sind, weshalb man alle im betrachteten Spektralbereich auftretenden Rydberglinien den $8P$ -Grenzen zuordnen sollte. Neben den $3p^5 3d^5 4s 8P$ nd -Serien, deren erste Vertreter die Linien (24), (29) und (32) sind, gehören danach die schwächeren Rydberglinien, die bereits auf der abfallenden Flanke des Hauptmaximums einsetzen, zu $3p^5 3d^5 4s 8P$ ns -Serien.

Die asymmetrische Form der $3p^5 3d^5 (7P) 4s (8P) nd$ -Rydberglinien ist ein Indiz für ihre Kopplung an Kontinua. Die Photoemissionsergebnisse in Abb. V.3.5. zeigen dies am Beispiel der $3p^6 3d^4 4s 6D$ -Linie. Ihre Intensität folgt dem Absorptionsprofil zwischen 44 eV und 47 eV. Die durchgezogene Linie in Abb. V.3.5. ist das Resultat einer Faltung der Absorptionsstrukturen aus Abb. V.3.1. mit einer

Gaußkurve von 0,15 eV Halbwertsbreite. Durch diese Faltung haben wir dem Auflösungsvermögen des Toroidgittermonochromators Rechnung getragen, das eine exakte Reproduktion des Absorptionsspektrums, welches mit 0,01 eV Auflösung gemessen wurde, nicht erlaubt. Im "spectator model" kann die Ankopplung der 3d-Hauptlinie an die $3p^5 3d^5 4s(^8P)nd$ -Zustände nur in der Weise erfolgen, daß die 3p-Schale durch das nd-Elektron wieder aufgefüllt wird, da die 3d- und 4s-Elektronen die falsche Spinrichtung haben. 3d-Emission führt dann in $3p^6 3d^4 4s(^6D) \epsilon l$ -Endzustände. Diese Situation unterscheidet sich grundsätzlich von der im Mn, welches eine gefüllte 4s-Schale besitzt. Wenn der beschriebene Zerfallsprozeß dominiert, sollte die Breite der Rydberglinien mit wachsendem n abnehmen, da der ohnehin geringe Überlapp mit den 3p- und 3d-Orbitalen ständig kleiner wird. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Tendenz. Die Photoemissionsmessungen haben uns weiterhin gezeigt, daß die $3p^6 3d^5 ^6S$ -Linie in ähnlicher Weise an die Rydbergserien koppelt wie die $3p^6 3d^4 4s ^6D$ -Linie, was analog zur $3p^6 3d^4 4s ^6D$ -Ankopplung erklärt werden kann.

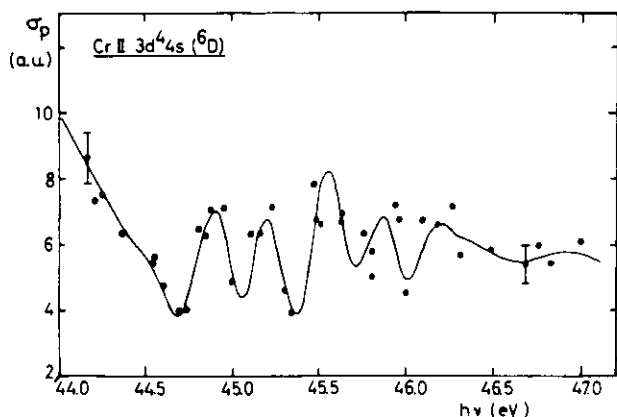


Abb.V.3.5. Experimentell bestimmte Intensität der Cr 3d-Photoemissionslinie im Bereich der $3p^6 3d^5 4s ^7S + 3p^5 (3d^5 ^6S) (^7P) 4s ^8P$ ns, nd Rydbergserien (•). Faltung des Absorptionsspektrums mit einer Gaußkurve von 0,15 eV Halbwertsbreite (—).

V.4. Kupfer

Die vollständig gefüllte 3d-Schale im Cu schließt 3p + 3d -Anregungen, die im Mn und Cr die Photoemission so wesentlich prägen, aus. Vom Grundzustand aus sind als energetisch niedrigste 3p-Anregungen Übergänge der Art $3p^6 3d^{10} 4s ^2S_{1/2} + 3p^5 3d^{10} 4s^2 ^2P_{1/2, 3/2}$ möglich. Rydberganregungen in unbesetzte ns, nd -Orbitale schließen sich an. Im Absorptionsspektrum (Abb. V.4.1.) zeigen sich die 3p + 4s -Anregungen in den Maxima (1) und (2) bei 73,15 eV bzw. 75,40 eV (BrSW 79). In einem Z+1-Modell ("equivalent-core model", (KTRB 77)) wurden die tabellierten Rydberg-Niveaus des Nachbar-elements Zn (Moor 49) unter Bezug auf die Absorptionsstrukturen (1) und (2) in die Abb. V.4.1. eingepaßt (BrSW 79). Sämtliche Absorptionsstrukturen sind einem mit der Photonenenergie abfallenden Untergrund überlagert. Theoretische Berechnungen von Davis u. Feldkamp (DaFe 81/2) ergeben bis auf den Untergrund und die Linienbreiten eine gute Übereinstimmung mit Abb. V.4.1.. Berechnungen im Rahmen der TDLDA (ZaSo 81) geben zumindest den prinzipiellen Verlauf richtig wieder.

Photoemissionsmessungen an atomarem Cu im Bereich der 3p-Anregungen sind zuerst von Chandesris et al. (CGCL 81) durchgeführt worden. In diesen Ergebnissen zeigt sich die Wichtigkeit des Super-Coster-Kronig-Zerfalls $3p^5 3d^{10} 4s^2 + 3p^6 3d^8 4s^2 \epsilon l$. Ihre Aussagekraft leidet jedoch darunter, daß die experimentelle Anordnung von Chandesris et al. keine Elimination des Einflusses der nicht isotropen Winkelverteilung der Photoelektronen gewährleistet. Im Gegensatz zu unserem Experiment, das durch die spezielle Geometrie derartige Einflüsse ausschließt (vergl. II.4.), hatten Chandesris et al. ihre Meßergebnisse mit Hilfe theoretisch bestimmter β-Parameter zu korrigieren, um zu partiellen Wirkungsquerschnitten zu gelangen (CGCL 81, BSSS 82/3).

Das Absorptionsspektrum enthält bei etwa 78 eV ein Minimum (Abb. V.4.1.). Als Ursache für dieses Minimum kommen generell ein negativer Asymmetrie- (q-) Parameter der 3p + 4s -Strukturen oder ein positiver q-Parameter in Frage, welcher höheren Anregungen der Art

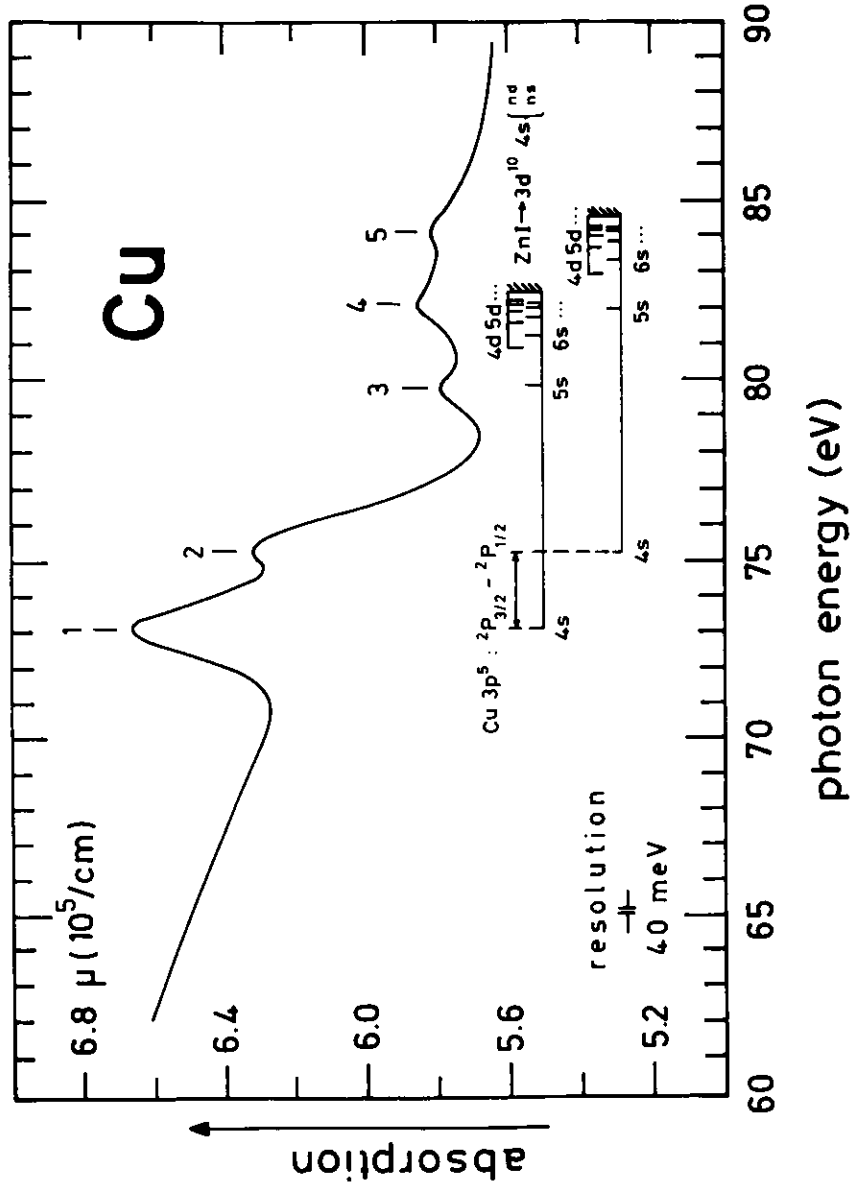


Abb. V.4.1. Absorptionsspektrum des atomaren Cu. Die Rydbergniveaus des Zn sind nach dem $Z + 1$ - Modell eingepaßt. Nach BrSW 79.

$3p + 5s, 3p + 4d, 3p + \epsilon l$ etc. zuzuordnen wäre. Nach Davis u. Feldkamp entsteht das Minimum durch Interferenz im $3p + nd, \epsilon d$ -Kanal (DaFe 81/2). Anhand der experimentellen Ergebnisse von Chandris et al. ist eine präzise Symmetrieaussage im Zusammenhang mit den $3p + 4s$ -Anregungen nicht möglich, da infolge mangelnder experimenteller Auflösung keine Trennung der $3p^5 3d^{10} 4s^2 ^2P_{1/2, 3/2}$ Spin-Bahn-Komponenten gelang (CGCL 81).

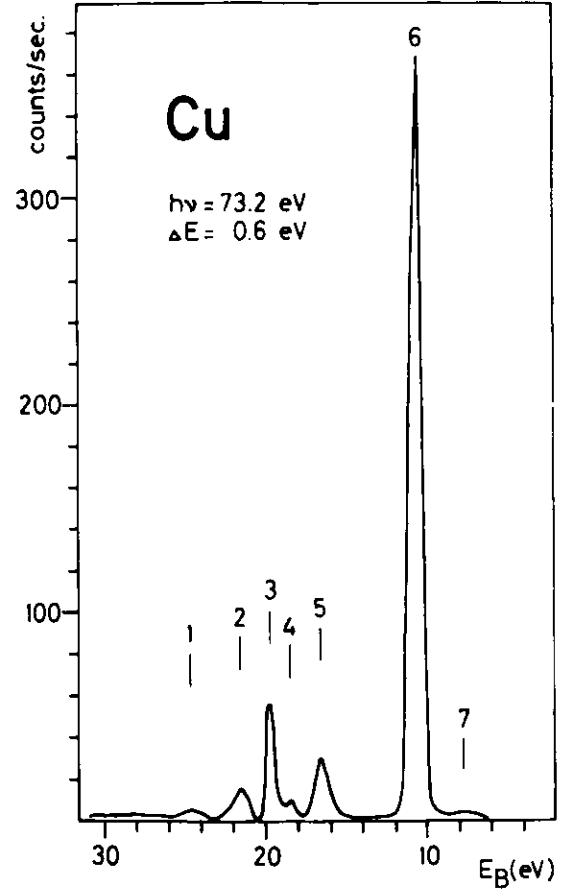


Abb. V.4.2. Photoelektronenspektrum des atomaren Cu bei 73,2 eV Photonenenergie

In Abb. V.4.2. ist das Photoemissionsspektrum des atomaren Cu bei 73,2 eV, nahe der Photonenenergie des $3p^6 3d^{10} 4s \rightarrow 3p^5 3d^{10} 4s^2$ $^2P_{3/2}$ -Übergangs, dargestellt. Die dominierende Linie entspricht der 3d-Emission und ist somit Cu II $3p^6 3d^9 4s$ $^1,^3D$ -Zuständen zuzuordnen. Die in Tabelle V.4.1. zusammengestellte Bezeichnung der Photoemissionslinien ergibt sich aus den Moore'schen Tabellen (Moor 49) und aus dem Artikel von Davis u. Feldkamp (DaFe 81/2). Eine Ausnahme bildet die Linie (2), deren Zuordnung zu $3p^6 3d^8 4s 4p$ -Zuständen von Chandesris et al. (CGCL 81) übernommen wurde. In Übereinstimmung mit diesen Autoren wurde festgestellt, daß die $3p^6 3d^9 4s$ -Linie (6) in ihrer Intensität durch die $3p^6 3d^{10} 4s \rightarrow 3p^5 3d^{10} 4s^2$ $^2P_{1/2,3/2}$ -Anregungen kaum beeinflusst wird. Die Intensität der übrigen Linien wurde auf die Linie (6) normiert.

Linie	Bindungsenergie E_B (eV)	Zustände des Cu II
1	$24,4 \pm 0,2$	$3d^8 4s^2$ 1S
2	$21,2 \pm 0,2$	$3d^8 4s 4p$
3	$19,5 \pm 0,2$	$3d^8 4s^2$ 1G
4	$18,3 \pm 0,2$	$3d^8 4s^2$ 1D
5	$16,3 \pm 0,2$	$3d^8 4s^2$ $^3F, 3d^9 4p$
6	$10,7 \pm 0,1$	$3d^9 4s$ $^3D, ^1D$
7	7,7	$3d^{10}$ 1S Ref.

Tab. V.4.1. Experimentell bestimmte Bindungsenergien E_B mit den entsprechenden Zuständen des Cu II. Die bei Moor 49 tabellierte Energie des Cu II $3p^6 3d^{10} 1s$ -Zustands wurde als Referenz verwendet.

Der Grund für die nahezu konstante Intensität der $3p^6 3d^9 4s$ -Linie ist die geringe Wahrscheinlichkeit der $3p^5 3d^{10} 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^9 4s$ ϵl Auger-Zerfälle. Sie ergibt für den q-Parameter

$$q = \frac{\langle \Phi | T | i \rangle}{\pi V_E^* \langle \Psi | T | i \rangle} \quad (V.4.1.)$$

einen großen Betrag, obgleich die direkte Anregung der $3p^6 3d^9 4s \epsilon l$ -Zustände der dominierende Photoionisationsprozeß ist (DaFe 81/2). Auf Grund dieses Ergebnisses und bei Berücksichtigung der Tatsache, daß der Super-Coster-Kronig-Zerfall $3p^5 3d^{10} 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^8 4s^2 \epsilon l$ mit einer Zweielektronenanregung $3p^6 3d^{10} 4s \rightarrow 3p^6 3d^8 4s^2 \epsilon l$ konkurriert, erwarteten Davis u. Feldkamp eine symmetrische Form der Absorptionslinien (1) und (2).

Die Intensität der $3p^6 3d^8 4s^2$ $^1G, ^3F, ^1D$ -Satelliten ist in Abb. V.4.3. aufgetragen. Es zeigt sich eine klare Trennung der beiden Spin-Bahn-Komponenten. Wie aus den gestrichelten Kurven hervorgeht, können die experimentellen Ergebnisse durch Superposition zweier Lorentzkurven dargestellt werden, die bei den Energien (73,15 eV, 75,40 eV) der $3p^6 3d^{10} 4s \rightarrow 3p^5 3d^{10} 4s^2$ $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ -Übergänge positioniert sind. Die symmetrische Linienform bestätigt, daß der Einfluß von Interferenzeffekten vernachlässigbar klein ist. Die Intensität der $3p^6 3d^8 4s^2$ 3F -Linie (5) ergab sich erst nach Abzug eines erheblichen, nicht resonanten Untergrundes. Dieser Untergrund entsteht durch einen $3d^9 4p$ -Satelliten der Hauptlinie, welcher die Folge einer intrinsischen inelastischen Streuung des auslaufenden 3d-Elektrons ist (DaFe 81/2). Derartige 4s + 4p-Anregungen fanden wir auch im Cr und Mn. Abb. V.4.3. schließt die Ergebnisse von Davis' und Feldkamps Berechnungen in Gestalt durchgezogener Kurven ein. Da die theoretisch ermittelte Halbwertsbreite von 3,42 eV den experimentellen Wert um mehr als einen Faktor 2 übersteigt, ist die Spin-Bahn-Aufspaltung in den theoretischen Kurven nicht aufgelöst. Die experimentelle Halbwertsbreite von 1,75 eV resultiert aus der natürlichen Linienbreite und der experimentellen Auflösung. Nach McGuire können derartige Abweichungen in theoretisch bestimmten Halbwertsbreiten durch die Verwendung von Hartree-Slater-Potentialen anstelle der genaueren Hartree-Fock-Potentiale entstehen (McGu 77).

Im Maximum beträgt die Intensität der $3p^6 3d^8 4s^2$ $^1G, ^3F, ^1D$ -Satelliten 16 %, 6 % und 2 % der $3p^6 3d^9 4s$ -Linie. Die gesamte $3p^6 3d^8 4s^2$ -Emission teilt sich wie folgt auf: 1G 63 %, 3F 27 %, 1D 6 %, $^3P+^1S$ 4 %. Andere LS-Multipletts kommen nach Abschnitt II.6. in der $3p^6 3d^8 4s^2$ -Konfiguration nicht vor. Zangwill u. Soven (ZaSo 81) geben die

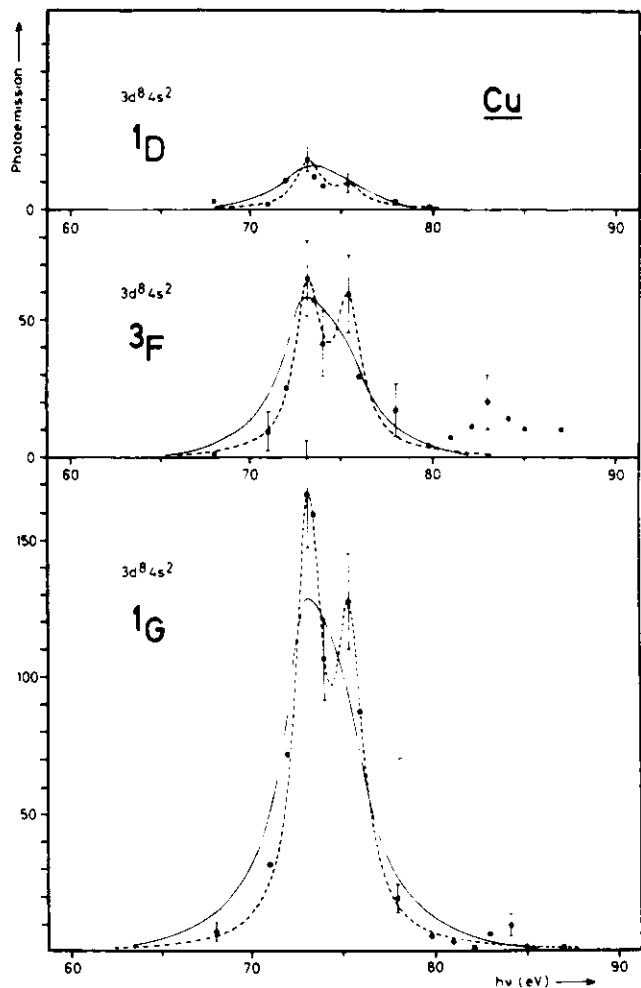


Abb. V.4.3. Experimentell bestimmte Intensität der $3d^8 4s^2$ 1G , 3F , 1D -Photoemissionslinien (\bullet) als Funktion der Photonenenergie. Ein nicht resonanter Untergrund wurde abgezogen (Signal/Untergrund 1D 13:1; 3F 1,5:1; 1G 32:1). Die experimentellen Werte sind durch eine Superposition zweier Lorentzkurven angenähert (---), die bei 73,15 eV und 75,40 eV positioniert sind und eine Halbwertsbreite von 1,75 eV haben. Theoretisch bestimmte Intensität nach DaFe 81/2 (—).

Intensität der Satelliten nicht in Form von Kurven an. Die von ihnen ermittelten Zahlenwerte sind: 1G 60 %, 3F 27 %, 1D 8 %, 3P 2 % und 1S 3 %. Die von Davis u. Feldkamp berechneten Anteile lauten: 1G 62 %, 3F 29 % und 1D 8 % (DaFe 81/2). Die experimentell und theoretisch bestimmten Anteile spiegeln sich in den Flächenverhältnissen der jeweils entsprechenden Kurven in Abb. V.4.3. wider.

VI. Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt Photoemissionsmessungen an freien Atomen der 3d-Übergangselemente Cr und Mn sowie an Cu. Im Vordergrund des Interesses stehen Resonanzeffekte, durch welche die Photoemission bei Anregung im Bereich der 3p-Schwellen geprägt wird. Diese Resonanzeffekte in der Photoemission konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals an atomarem Cr und Mn experimentell studiert werden. Im Falle des Cu gelang gegenüber bisher vorliegenden Ergebnissen (CGCL 81) eine deutliche Verbesserung in der Qualität.

Die im Experiment erfaßten Meßgrößen sind die partiellen Wirkungsquerschnitte der Photoionisation in unterschiedliche Kontinuumskanäle in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Meßtechnisch wurde dazu ein monochromatisierter Lichtstrahl der Photonenenergie 25 - 90 eV mit dem Metallampfstrahl eines Hochtemperaturofens gekreuzt. Die austretenden Photoelektronen wurden mit einem Elektronenspektrometer energiewahrend nachgewiesen.

Als Lichtquelle diente der Elektronenspeicherring DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY. Zur spektralen Zerlegung seiner Synchrotronstrahlung wurde in unserer Gruppe ein lichtstarker Toroidgittermonochromator (TGM) aufgebaut, der für den Bereich 30 - 250 eV ausgelegt ist. Der TGM besitzt feste Ein- und Austrittsarme von 217 cm bzw. 350 cm Länge, die einen Winkel von 160° einschließen. Drei holographisch korrigierte Toroidgitter sind unter Vakuum gegeneinander auswechselbar. Ein Hauptvorteil des TGM liegt neben seiner einfachen Mechanik in der Möglichkeit, durch Öffnen der Spalte ohne einen zu starken Verlust an Auflösung den Photonenfluß zu vervielfachen. So konnten z. B. die Messungen am Mn ($h\nu \approx 50$ eV) mit 1000 μm bzw. 1100 μm weiten Spalten bei einem Photonenfluß von $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ und einer Auflösung $\Delta h\nu = 0,2$ eV durchgeführt werden. Der TGM ist Bestandteil eines Strahlführungssystems, das die Synchrotronstrahlung unter einem Raumwinkel von $9 \times 2 \text{ mrad}^2$ akzeptiert. Dieses Strahlführungssystem enthält drei Vorspiegel und einen Fokussierspiegel für die monochromatische Strahlung. Das System, welches sich einschließlich

TGM über eine waagerechte Distanz von ca. 15 m erstreckt, versorgt im Labor einen VUV-Meßplatz, der sich insbesondere für Photoemissionsexperimente an gasförmigen Targets anbietet.

In Hinblick auf Experimente, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, wurde eine Probenkammer mit einem Elektronenspektrometer entwickelt, das auf die Messung partieller Wirkungsquerschnitte an schwierig zu verdampfenden Proben zugeschnitten ist. Die technischen Schwierigkeiten ergeben sich hauptsächlich aus den benötigten hohen Temperaturen (Orange- bis Gelbglut), den dafür erforderlichen starken Heizströmen (50 - 100 A) sowie der Aggressivität der Probenmaterialien im flüssigen Zustand, der sich nicht immer umgehen läßt. Um im Quellvolumen eine hinreichend hohe Teilchendichte zu ermöglichen, wurde ein Elektronenspektrometer vom Typ CMA entwickelt, welches die Photoelektronen bei einem Polariswinkel von $54,7^\circ$ unter einem Azimut von 180° akzeptiert. Theoretische Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, daß neben dem vollen Azimut (360°) auch diese Konfiguration geeignet ist, trotz anisotroper Winkelverteilung der Photoelektronen partielle Wirkungsquerschnitte korrekt zu messen. Die Spektrometerkonzeption und verschiedene Maßnahmen zur Abschirmung der Hitzestrahlung und der Magnetfelder des Verdampfungsofens ermöglichen einen Abstand von weniger als 2 cm zwischen der Ofenmündung und dem Quellvolumen des Spektrometers. Das günstige Verhältnis der Signale zum Untergrund erlaubte, die Rate der in der Elektronik aufbereiteten Pulse unmittelbar analog aufzuzeichnen.

Die untersuchten Elemente Cr, Mn und Cu verkörpern hinsichtlich ihrer Elektronenkonfiguration jeweils einen bestimmten Typ in Bezug auf diskrete 3p-Anregungen und anschließende Zerfälle. Im Cr sind sowohl die 3d- als auch die 4s-Schale halb gefüllt. Das Photoelektronenspektrum zeigt die eindeutige Dominanz der 3d- \rightarrow -Kontinuumsanregungen im untersuchten Spektralbereich. Die Abhängigkeit der Photoionisations-Wirkungsquerschnitte von der Photonenenergie ist geprägt durch die Wechselwirkung der $3p^6 3d^5 4s \rightarrow 3p^6 3d^4 4s$ \rightarrow $3p^6 3d^5 4s$ Kontinuumsanregungen mit den diskreten $3p^6 3d^5 4s \rightarrow 3p^5 3d^6 4s$, $3p^5 3d^5 4s^2$ Anregungen. Der partielle Wirkungsquerschnitt

der 3d-Emission durchläuft im Wesentlichen ein Fano-Profil mit der Resonanzenergie $E_0 = 43,7 \pm 0,1$ eV. Diese Resonanzenergie fällt mit dem Hauptmaximum des 3p-Absorptionsspektrums zusammen. Unsere Photoemissionsexperimente zeigen, daß das Hauptmaximum $3p^5 3d^6 4s^7 P$ Zuständen zugeordnet ist. Sie räumen daher die bisherigen Zweifel an der Zuordnung dieses Maximums aus und tragen zum Verständnis des komplizierten Cr-Absorptionsspektrums bei. Die 4s-Emission hat ihr Maximum bei derselben Photonenenergie. Die symmetrische Form des Resonanzprofils weist jedoch darauf hin, daß Interferenzeffekte hier im Gegensatz zur 3d-Emission kaum eine Rolle spielen. Die diskreten $3p^6 3d^5 4s^7 S + 3p^5 3d^6 4s^7 D$, $3p^5 3d^6 (4X) 4s$, $3p^5 3d^5 4s^2 7P$ Anregungen sowie die Rydberganregungen $3p^6 3d^5 4s^7 S + 3p^5 3d^5 4s (8P)$ ns, nd spiegeln sich als Resonanzen in der 3d- und 4s-Emission wider.

Im Mn ist die 4s-Schale gefüllt, was im Gegensatz zum Cr diskrete Anregungen der Art $3p + 4s$ ausschließt. Andererseits werden durch die Anwesenheit von Elektronen mit unterschiedlicher Spinorientierung in der 4s-Schale zusätzliche Zerfallskanäle der $3p^5 3d^6 4s^2 6P$, $6D$, $6F$ Zustände geöffnet. Diese Zerfälle führen auf $3p^6 3d^5 (4X) 4s^5 X$ Zustände des Mn II - Ions. Die entsprechenden Linien im Photoelektronenspektrum kann man als 4s-Satelliten ansehen, die zur gegenüber Cr größeren Linienvielfalt in der Mn-EDC beitragen. Die Resonanzen in der 3d- und 4s-Emission des Mn werden mit Hilfe eines theoretischen Modells diskutiert, das sich auf Arbeiten von Davis u. Feldkamp zur Wechselwirkung diskreter Zustände mit Kontinua stützt (DaFe 77, DaFe 81/1). In diesen Arbeiten gehen Davis u. Feldkamp in ähnlicher Weise wie Fano (Fano 61) von einem CI-Ansatz aus und erweitern Fanos Formalismus auf beliebig viele diskrete Zustände und Kontinua. Bei Auswahl der Mn $3p^5 3d^6 4s^2 6P$ und $3p^5 3d^6 4s^2 6D$ Zustände sowie der 3d- und 4s-Kontinua ergibt sich, daß die hauptsächlichlichen Effekte in der resonanten Photoemission des Mn-Atoms im Rahmen eines 2×2 - Modells beschrieben werden können. Analog zum Cr ist die 3d-Emission des Mn starken Interferenzeffekten unterworfen, die durch die Wechselwirkung der $3p^6 3d^5 4s^2 + 3p^5 3d^6 4s^2$ und $3p^6 3d^5 4s^2 + 3p^6 3d^4 4s^2 \epsilon l$ Anregungen über den Super-Coster-Kronig-Zerfall $3p^5 3d^6 4s^2 + 3p^6 3d^4 4s^2 \epsilon l$ entsteht. Insgesamt

bewährt sich bei Cr und Mn sowohl das LS-Kopplungsschema als auch das "spectator model". Es ist festzustellen, daß in Anregungs- und Zerfallsprozessen stets die Kanäle bevorzugt werden, die mit der LS-Kopplung und/oder dem "spectator model" verträglich sind.

Füllt man ausgehend vom Cr nicht die 4s-, sondern die 3d-Schale auf, so entsteht die $3p^6 3d^{10} 4s$ - Konfiguration des Cu. Im Gegensatz zu Cr und Mn fehlt die Möglichkeit diskreter $3p + 3d$ - Anregungen. Dieser grundlegende Unterschied verdeutlicht sich bereits im Absorptionsspektrum durch die Abwesenheit eines dominierenden Resonanzbandes. Die Resonanzeffekte in der Photoemission entstehen überwiegend durch den Super-Coster-Kronig-Zerfall der $3p^5 3d^{10} 4s^2$ - Konfiguration in $3p^6 3d^8 4s^2 1G, 3F, 1D \epsilon l$ Zustände. Unsere Meßanordnung erlaubte, die prozentualen Anteile der $1G, 3F$ und $1D$ Zustände erstmals unmittelbar experimentell zu bestimmen. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Davis u. Feldkamp (DaFe 81/2) überein, die den Zerfall der $3p^5 3d^{10} 4s^2 2P_{1/2,3/2}$ Zustände in LS-Kopplung berechneten. Im Gegensatz zu den Berechnungen Davis' u. Feldkamps sowie zu einem früheren Experiment (CGCL 81) zeigen unsere Ergebnisse die Spin-Bahn-Aufspaltung in der 3p-Schale. Dadurch ist eine eindeutige Symmetrieaussage möglich: Der Super-Coster-Kronig-Zerfall der $3p^5 3d^{10} 4s^2 2P_{1/2,3/2}$ Zustände ruft keine interferenzartige Asymmetrie in der Linienform hervor, weil die Zweielektronen-Anregung $3p^6 3d^{10} 4s + 3p^6 3d^8 4s^2 \epsilon l$ zu schwach ist. Der Auger-Zerfall $3p^5 3d^{10} 4s^2 + 3p^6 3d^9 4s \epsilon l$ ist ebenfalls schwach, was zu einer annähernd konstanten 3d-Photoemission im Bereich der $3p + 4s$ - Anregungen führt.

Anhang I: Optische Parameter des Toroidgittermonochromators

In diesem Abschnitt werden die optischen Parameter des Toroidgittermonochromators und des Strahlführungssystems sowie - soweit möglich - ihre Bestimmung anhand einfacher Beziehungen der geometrischen Optik dargelegt.

Abbildungsverhältnisse:

Die Vorspiegel sind so ausgelegt, daß - Abbildungsfehler vernachlässigt - ein 4 mm breites und 1 mm hohes, auf die Mitte des Quellvolumens der Synchrotronstrahlung zentriertes Rechteck auf den 3 mm langen und 200 µm weiten Eintrittsspalt abgebildet wird, d.h.

$$\text{horizontales Abbildungsverhältnis: } A^h = 0.75 = A_{T_1}^h \cdot A_{T_2}^h$$

$$\text{vertikales Abbildungsverhältnis: } A^v = 0.20 = A_{T_1}^v \cdot A_{T_2}^v$$

Der Spiegel T_0 ist plan und hat somit keine abbildenden Eigenschaften. Um die horizontale Konvergenz des Strahls vor dem Eintrittsspalt klein zu halten, was wegen der gleich großen Divergenz im Monochromator die Verwendung schmaler Gitter ermöglicht, wurde der Austrittsarm von T_1 bezüglich der horizontalen Fokussierung kleiner gewählt, als es der Entfernung des Eintrittsspalts entspricht. T_2 bildet den virtuellen horizontalen Fokus von T_1 auf den Eintrittsspalt ab. Mit den Bezeichnungen aus Abb. A I.1. ergibt sich somit:

$$A_{T_1}^h = \frac{c^h}{a+b} = \frac{c_1+c_2^h}{a+b} ; \quad A_{T_2}^h = \frac{d}{c^h}$$

$$A_{T_1}^v = \frac{c^v}{a+b} = \frac{c_1+c_2^v}{a+b} ; \quad A_{T_2}^v = \frac{d}{c^v}$$

TGM

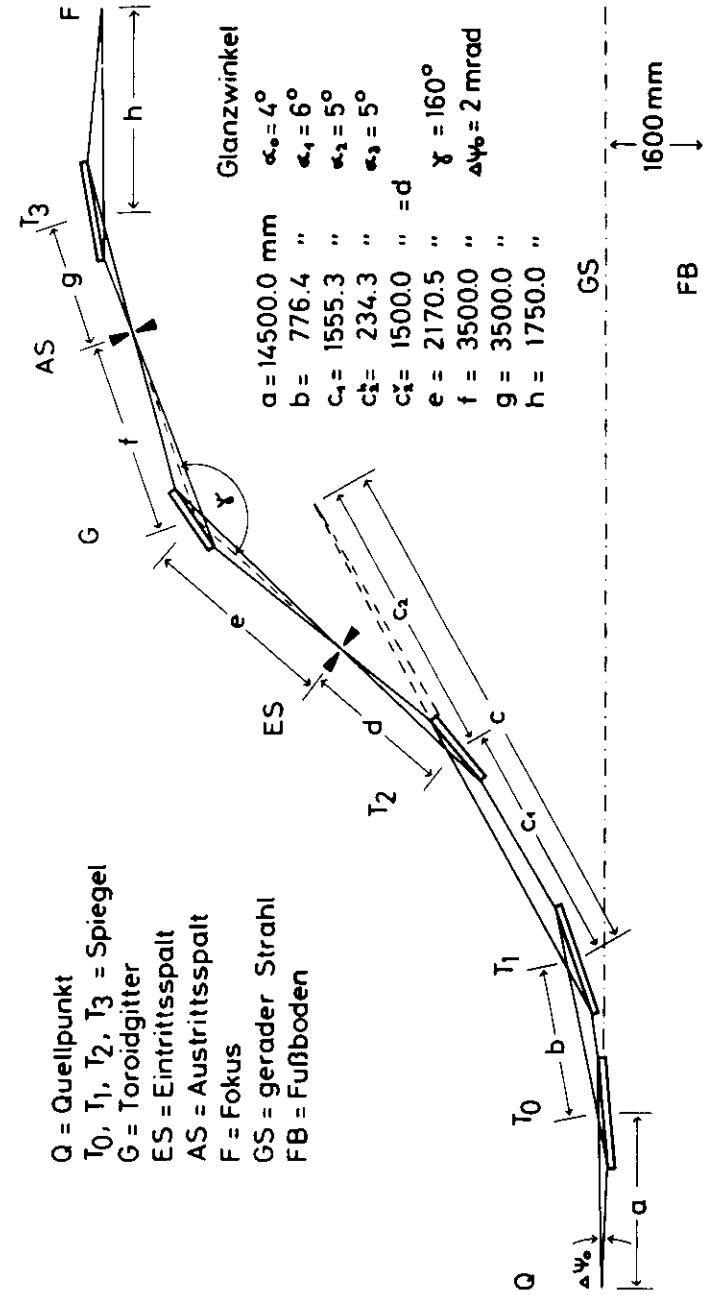


Abb. A I.1. Optische Parameter des Toroidgittermonochromators (TGM)

Es wurde $c_2^v = d$ gewählt, d.h. T_2 fokussiert in dieser Näherung vertikal nicht.

$$A_{T_1}^v = \frac{c_1+d}{a+b} = A^v \quad ; \quad A_{T_2}^v = 1$$

Für die Krümmungsradien eines Spiegels geltende Beziehungen (Sams 67):

$$\text{großer Radius (vertikale Fokussierung): } R = 2 \cdot \frac{l_1^v \cdot l_2^v}{l_1^v + l_2^v} \cdot \frac{1}{\sin \alpha}$$

$$\text{kleiner Radius (horizontale Fokussierung): } \rho = 2 \cdot \frac{l_1^h \cdot l_2^h}{l_1^h + l_2^h} \cdot \sin \alpha,$$

wobei l_1, l_2 den Ein- bzw. Austrittsarm und α den Glanzwinkel ($=90^\circ$ -Einfallswinkel) bezeichnen.

Mit den Parametern aus Abb. A I.1. folgt somit:

$$\frac{T_1}{R_1} = 2 \cdot \frac{(a+b) \cdot c^v}{a+b+c^v} \cdot \frac{1}{\sin \alpha_1} = 48716 \text{ mm}$$

$$\rho_1 = 2 \cdot \frac{(a+b) \cdot c^h}{a+b+c^h} \cdot \sin \alpha_1 = 334.9 \text{ mm}$$

$$\frac{T_2}{R_2} = 2 \cdot \frac{c_2^v \cdot d}{c_2^v - d} \cdot \frac{1}{\sin \alpha_2} = \infty, \text{ da } c_2^v = d$$

$$\rho_2 = 2 \cdot \frac{c_2^h \cdot d}{c_2^h - d} \cdot \sin \alpha_2 = -48.4 \text{ mm}$$

T_2 hat also konvex-zylindrische Gestalt.

$$\frac{T_3}{R_3} = 2 \cdot \frac{g \cdot h}{g+h} \cdot \frac{1}{\sin \alpha_3} = 26772 \text{ mm}$$

$$\rho_3 = 2 \cdot \frac{g \cdot h}{g+h} \cdot \sin \alpha_3 = 203.4 \text{ mm}$$

Für die Krümmungsradien der Gitter liefert die Theorie des Konkavgittermonochromators ohne holographische Korrektur die Beziehungen (Sams 67):

$$\frac{\cos^2 \tau_1}{l_1} - \frac{\cos \tau_1}{R} + \frac{\cos^2 \tau_2}{l_2} - \frac{\cos \tau_2}{R} = 0$$

$$\frac{1}{l_1} - \frac{\cos \tau_1}{\rho} + \frac{1}{l_2} - \frac{\cos \tau_2}{\rho} = 0$$

τ_1 und τ_2 sind die Ein- und Ausfallswinkel. Da diese beiden Winkel beim Toroidgittermonochromator durch die Gitterdrehung variiert werden, während die Position der Spalte feststeht, empfiehlt sich die Bestimmung der am besten angepaßten Krümmungsradien durch ein ray-tracing-Verfahren. Die holographische Erzeugung der Gitterstruktur auf einer toroidalen Oberfläche ermöglicht sogar, die Abbildungsfehler für mehr als eine Wellenlänge zu minimieren (NoNS 74, LePT 77).

Auf die Bestimmung der Längen und Breiten der optischen Komponenten soll hier nicht im Detail eingegangen werden. Alle Längen wurden berechnet gemäß

$$L = l \cdot \frac{\Delta \psi_0}{A_1^v \cdot \sin \alpha}$$

mit l = Eintritts- bzw. Austrittsarm

$\Delta \psi_0$ = maximale vertikale Strahldivergenz im TGM-Spektralbereich (2mrad)

A_1^v = vertikaler Abbildungsmaßstab bis zum optischen Element

α = Glanzwinkel

Die Breiten (in Spiegel- bzw. Gittermitte) bestimmen sich entsprechend

$$B = 1 \cdot \frac{\Delta\varphi_0}{A_1^h}$$

$\Delta\varphi_0$ = horizontale Strahldivergenz des vom 1. Spiegel (T_0) akzeptierten Lichtbündels (9 mrad)

A_1^h = horizontaler Abbildungsmaßstab bis zum optischen Element

Der Berechnung der Dimensionen von G und T_3 liegt eine Gitterstellung zugrunde, die der 0. Ordnung (Einfallswinkel = Ausfallswinkel) entspricht. Im Spektrum bietet sich das Gitter dem Eintrittsspalt in kleinerer und dem Austrittsspalt in größerer Projektion dar, da es in +1., also positiver Ordnung arbeitet (siehe Abschnitt III.2.). Weiterhin ist die photonenergieabhängige vertikale Divergenz $\Delta\psi$ der Synchrotronstrahlung zu berücksichtigen (KoKu 77). Eine Diskussion dieser Zusammenhänge sowie Entscheidungskriterien für die Auswahl der spektralen Ordnung bei der Optimierung eines TGM findet man bei Stockbauer und Madden (StMa 82). Aus ihrem Artikel wird klar, daß die Längen von G und T_3 nicht für alle Photonenenergien optimal angepaßt sein können. Eine gute Anpassung wird in der Mitte des Spektralbereichs von G2 erreicht.

Tab. A I.1.

Tabelle der optischen Komponenten des TGM-Strahlführungssystems

optisches Element	Spiegel- bzw. Gitterkörper $L_K \times B_K \times H_K$ [mm]	optisch nutzbare Fläche $L \times B$ [mm]	Krümmungsradien $R \times \rho$ [mm]	Material	Bedampfung	Hersteller
T_0 Planspiegel	420 x 135 x 50	416 x 133	$\infty \times \infty$	Cu + Kanigen	-	Zeiss
T_1 Rotationskörper mit elliptischer Mantellinie	350 x 180 x 50	293 x 138	Mittelwerte: 48716 x 334.9	Al + Kanigen	-	Zeiss 124
T_2 konvexer Zylinderspiegel	180 x 20 x 15	172 x 18	$\infty \times -48.4$	Glas B 270	Au	Zeiss
G_1, G_2, G_3 Toroidgitter	135 x 30 x 30	126 x 26	gegenwärtiger Satz 17129 ± 15 x 464.55 ± 0.07	Glas Duran 50 NSK	Au	Instruments S.A. Abt. Jobin- Yvon
T_3 Toroidspiegel	300 x 70 x 60	250 x 26	26772 x 203.4	Glas Duran 50 NSK	Pt, Au	Instruments S.A. Abt. SORO

Anhang II : Parameter und Kenngrößen des Elektronenspektrometers

Nomenklatur nach Risley (Ris1 72)

Polarwinkel $\theta = 54,74^\circ$ ("magischer Winkel")

$\Delta \theta = \pm 1,15^\circ$

Azimutwinkel $\phi = 180^\circ$

Raumwinkel $\int d\Omega = \int \sin \theta d\theta d\phi = \pi \int \sin \theta d\theta = 0,103$

$0,103/4\pi = 0,82\%$

Radius innerer Zylinder $a = 50$ mm

Radius innerster Zylinder $a' = 25$ mm

Radius äußerer Zylinder $b = 140$ mm

Quellausdehnung in z-Richtung $w_{sz} = 3$ mm

Austrittsspaltweite in z-Richtung $w_{ez} = 2$ mm

maximale Achsentfernung nicht-axialer Elektronen $r_c = 2$ mm

Abstand "Quelle"-innerer Zylinder $d_s = 22,2$ mm

Abstand "Bild"-innerer Zylinder $d_i = 15,0$ mm

Abstand "Quelle"- "Bild" projiziert auf die z-Achse $z_o = 266,04$ mm

Abstand des Scheitelpunktes der Elektronenbahn von der z-Achse $r_m(54,74^\circ) = 122,90$ mm

Dispersion $D = E \cdot \frac{dz}{dE} = 399,06$ mm

Basisauflösung $R \approx 1,47\%$

Auflösung $\Delta E/E$ hinsichtlich voller Linienbreite auf halber Höhe $\approx 0,74\%$

Theoretische Spektrometerkonstante $V_d/E = 0,76323$

$E/V_d = 1,31022$

Tab. A II.1.

Soll-Potentiale der Feldstabilisierung in Einheiten von V_d

Widerstände in k Ω

a) Vorderes Ringsystem

b) Hinteres Ringsystem und Seitenstege

Nr.	V	R	Nr.	V	R
innerer Zyl.	0,000		innerer Zyl.	0,000	
		82			82
1	0,064	100	1	0,064	100
2	0,142	120	2	0,142	100
3	0,236	80	3	0,220	100
4	0,298	120	4	0,298	100
5	0,392	80	5	0,376	100
6	0,454	120	6	0,454	100
7	0,548	80	7	0,532	100
8	0,610	100	8	0,610	100
9	0,688	100	9	0,688	100
10	0,766	100	10	0,766	100
11	0,844	120	11	0,844	100
12	0,938	80	12	0,922	70
äußerer Zyl.	1,000		13	0,977	30
			äußerer Zyl.	1,000	

Literaturliste

- Aber 76 T. Åberg; in Photoionization and other Probes of Many-Electron Interactions, Herausgeber F. Wuilleumier, Plenum Press, New York (1976)
- Adam 78 M. Y. Adam; Dissertation Universität Paris-Süd (1978)
- AmCC 71 M. Y. Amusia, N. A. Cherepkov, L. V. Chernysheva; Soviet Physics JETP 33, 90 (1971)
- AmCh 75 M. Y. Amusia u. N. A. Cherepkov; Case Studies in Atomic Physics 5, 47 (1975)
- AmIC 81 M. Y. Amusia, V. K. Ivanov, L. V. Chernysheva; J. Phys. B 14, L 19 (1981)
- Amus 81 M. Y. Amusia; "Collective Effects in Photoionization of Atoms", in: Adv. in Atomic a. Molecular Physics 17, (1981)
- AnJS 77 E. Antonides, E. C. Janse, G. A. Sawatzky; Phys. Rev. B 15, 1669 (1977)
- AWSK 78 M. Y. Adam, F. Wuilleumier, N. Sandner, S. Krummacher, V. Schmidt, W. Mehlhorn; Jap. J. Appl. Phys. 17, suppl. 17-2, 170 (1978)
- BiCR 72 H. E. Bishop, J. P. Coad, J. C. Rivière; J. Electron Spectr. Rel. Phen. 1, 389 (1972/73)
- Born 72 M. Born, "Optik", Dritte Auflage, Springer Verlag (1972)
- BrSW 78 R. Bruhn, B. Sonntag, H.-W. Wolff; Phys. Lett. A 69, 9 (1978)
- BrSW 79 R. Bruhn, B. Sonntag, H.-W. Wolff; J. Phys. B 12, 203 (1979)
- Brue 59 K. A. Brueckner; The Many-Body Problem, John Wiley a. Sons, Inc., New York (1959)
- Bruh 79 R. Bruhn; Dissertation Universität Hamburg (1979)
Interner Bericht Desy F41-79/08
- Bruh 82 R. Bruhn; persönliche Mitteilung
- BSSS 82/1 R. Bruhn, E. Schmidt, H. Schröder, B. Sonntag; Phys. Lett. A 90, 41 (1982)
- BSSS 82/2 R. Bruhn, E. Schmidt, H. Schröder, B. Sonntag; J. Phys. B 15, 2807 (1982)

- BSSS 82/3 R. Bruhn, E. Schmidt, H. Schröder, B. Sonntag; J. Phys. B 15, L 441 (1982)
- BSSS 82/4 R. Bruhn, E. Schmidt, H. Schröder, B. Sonntag; Proceed. of the Intern. Conf. on X-Ray and VUV Synchr. Rad. Instr., Hamburg 1982, wird veröffentlicht in Nucl. Instr. and Methods in Phys. Research
- BuAs 72 E. H. S. Burhop, W. N. Asaad; in: Adv. in Atomic and Molecular Physics 8, Herausg. D. R. Bates, I. Estermann, Academic Press, New York (1972)
- Burk 78 P. G. Burke; Journal de Physique 39, Coll. C-4, suppl. au n^o 7, 27 (1978)
- CGCL 81 D. Chandesris, C. Guillot, G. Chauvin, J. Lecante, Y. Petroff; Phys. Rev. Lett. 47, 1273 (1981)
- Chan 77 T. N. Chang; Phys. Rev. A 15, 2392 (1977)
- ChFa 76 T. N. Chang u. U. Fano; Phys. Rev. A 13, 263, 282 (1976)
- CoBe 80 F. Combet Farnoux u. M. Ben Amar; Phys. Rev. A 21, 1975 (1980)
- CoMa 64 K. Codling u. R. P. Madden; Phys. Rev. Lett. 12, 106 (1964)
- CoMa 68 K. Codling u. R. P. Madden; Phys. Rev. B 167, 587 (1968)
- Comb 74 F. Combet Farnoux; Phys. Fenn. 9, Suppl. S 1, 80 (1974)
- CoMM 76 J. P. Connerade, M. W. D. Mansfield, M. A. P. Martin; Proc. Roy. Soc. Lond. A 350, 405 (1976)
- CoZa 68 J. Cooper u. R. N. Zare; J. Chem. Phys. 48, 942 (1968)
- CoZa 69 J. Cooper u. R. N. Zare; in: Lectures in Theoretical Physics, Vol. XI-C, 317, Herausgeber S. Geltmann, K. T. Mahanthappa, W. E. Brittin, Gordon Breach, New York (1969)
- CoSu 77 C. Corliss u. J. Sugar; J. Phys. Chem. Ref. Data 6, 1253 (1977)
- DaFe 76 L. C. Davis u. L. A. Feldkamp; Solid State Commun. 19, 413 (1976)
- DaFe 77 L. C. Davis u. L. A. Feldkamp; Phys. Rev. B 15, 2961 (1977)
- DaFe 78 L. C. Davis u. L. A. Feldkamp; Phys. Rev. A 17, 2012 (1978)
- DaFe 81/1 L. C. Davis u. L. A. Feldkamp; Phys. Rev. B 23, 6239 (1981)

DaFe 81/2 L. C. Davis u. L. A. Feldkamp; Phys. Rev. A 24, 1862 (1981)

DeMS 82/1 H. Derenbach, R. Malutzki, V. Schmidt; Proceedings of the Intern. Conf. on X-Ray and VUV Synchr. Rad. Instr., Hamburg 1982, wird veröffentlicht in Nucl. Instruments and Methods in Phys. Research

DeMS 82/2 H. Derenbach, R. Malutzki, V. Schmidt; unveröffentlichte Mitteilung

DMYC 74 R. E. Dietz, E. G. McRae, Y. Yafet, C. M. Caldwell; Phys. Rev. Lett. 33, 1372 (1974)

DSFS 71 J. L. Dehmer, A. F. Starace, U. Fano, J. Sugar, J. W. Cooper; Phys. Rev. Lett. 26, 1521 (1971)

EbKK 78 W. Eberhardt, G. Kalkoffen, C. Kunz; Phys. Rev. Lett. 41, 156 (1978)

FaCo 65 U. Fano, C. W. Cooper; Phys. Rev. 137, A 1364 (1965)

FaCo 68 U. Fano, C. W. Cooper; Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968)

Fano 61 U. Fano; Phys. Rev. 124, 1866 (1961)

Fano 75 U. Fano; J. Opt. Soc. America 65, 979 (1975)

Froe 82 C. Froese Fischer; in: 8th International Conference on Atomic Physics, Program and Abstracts, Göteborg 1982

GaSa 73 J. L. Gardner u. J. A. R. Samson; J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 2, 267 (1973)

GaSa 75 J. L. Gardner u. J. A. R. Samson; J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 6, 53 (1975)

GiJa 67 A. Girard u. P. Jacquinet; "Principles of Instrumental Methods in Spectroscopy" in: Advanced Optical Techniques, A. C. S. van Heel, Amsterdam (1967)

Gold 57 J. Goldstone; Proc. Roy. Soc. A 239, 267 (1957)

GrHa 68 D. L. Greenaway u. G. Harbeke; Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press (1968)

HaGK 74 H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz; Interner Bericht Desy-SR-74/7 (1974)

Hell 74 K.-H. Hellwege; Einführung in die Physik der Atome, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1974)

HeSk 63 F. Herman u. S. Skillman; Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1963)

Honi 62 R. E. Honig; RCA Review 23, 567 (1962)

Howe 80 M. R. Howells; Nucl. Instr. Meth. 172, 123 (1980)

HSTW 79 U. Heinzmann, F. Schäfers, K. Thimm, A. Wolcke, J. Kessler; J. Phys. B 12, L 679 (1979)

HWCM 76 R. G. Houlgate, J. B. West, K. Codling, G. V. Marr; J. Electron Spectr. 9, 205 (1976)

JCHL 80 W. R. Johnson, K. T. Cheng, K. N. Huang, M. LeDourneuf; Phys. Rev. A 22, 989 (1980)

JoCh 79 W. R. Johnson, K. T. Cheng; Phys. Rev. A 20, 978 (1979)

JoYv 78 mündliche Information von der Firma Jobin-Yvon

JoYv 82 Handbook of Diffraction Gratings, Ruled and Holographic, Jobin-Yvon

Kalk 78 G. Kalkoffen; Dissertation Universität Hamburg (1978)

Kell 76 H. P. Kelly; in Photoionization and other Probes of Many-Electron Interactions, Herausgeber F. Wuilleumier, Plenum Press, New York (1976)

Kell 78 H. P. Kelly; Journal de Physique 39, Coll. C-4, suppl. au n^o 7, 16 (1978)

KeMa 72 D. J. Kennedy, S. T. Manson; Phys. Rev. A 5, 227 (1972)

KoHK 74 E. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz; Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Braunschweig (1974)

KoKu 77 E. E. Koch u. C. Kunz; Synchrotronstrahlung bei Desy, Ein Handbuch für Benutzer, Hamburg (1977)

Krau 71 M. O. Krause; Chem. Phys. Lett. 10, 65 (1971)

Krau 76 M. O. Krause; in Photoionization and other Probes of Many-Electron Interactions, Herausgeber F. Wuilleumier, Plenum Press, New York (1976)

KrCa 82 M. O. Krause, T. A. Carlson; wird veröffentlicht

KTRB 77 G. C. King, M. Tronc, F. H. Read, R. C. Bradford; J. Phys. B 10, 2479 (1977)

Koop 34 T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934)

KoTo 78 A. Kotani, Y. Toyozawa; in Synchrotron Radiation I, Kap. 4, Herausgeber C. Kunz, Topics in Current Physics, Springer-Verlag, Heidelberg (1978)

Lent 75 W. Lent; Diplomarbeit Universität Hamburg (1975), Interner Bericht Desy F41-75/07

LePT 77 D. Lepere, G. Passereau, A. Thevenon; in V. International Conference on VUV Radiation Physics, Extended Abstracts, Vol. 3

Mans 77 M. W. D. Mansfield; Proc. Roy. Soc. Lond. A 358, 253 (1977)

- MaBG 69 H. S. W. Massey, E. H. S. Burhop, H. B. Gilbody; Electronic and Ionic Impact Phenomena, 2. Auflage, Vol. 1, At the Clarendon Press, Oxford (1969)
- MaSt 82 S. T. Manson u. A. F. Starace; Rev. Mod. Phys. 54, 389 (1982)
- Matt 76 R. D. Mattuck; A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body-Problem, McGraw-Hill Book Company, New York (1976)
- McGu 72 E. J. McGuire; J. Phys. Chem. Solids 33, 577 (1972)
- McGu 77 E. J. McGuire; Phys. Rev. A 16, 2365 (1977)
- Mehl 65 W. Mehlhorn; Zeitschrift für Physik 187, 21 (1965)
- Mess 64 A. Messiah; Quantum Mechanics, Vol. 1 + 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964)
- Mies 68 F. H. Mies; Phys. Rev. 175, 164 (1968)
- Moor 49 C. E. Moore; Atomic Energy Levels, Circ. NBS 467 (1949, 1952, 1958)
- Nieh 77 A. Niehaus; J. Phys. B 10, 1845 (1977)
- NiKo 63 C. W. Nielsen u. G. F. Koster; Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations, M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts (1963)
- NoNS 74 H. Noda, T. Namioka, M. Seya; J. Opt. Soc. Am. 64, 1031 und 1037 (1974)
- ONSW 76 S. Ohtani, H. Nishimura, H. Suzuki, K. Wakiya; Phys. Rev. Lett. 36, 863 (1976)
- Raca 42/1 G. Racah, Phys. Rev. 61, 186 (1942)
- Raca 42/2 G. Racah, Phys. Rev. 62, 438 (1942)
- Raca 43 G. Racah, Phys. Rev. 63, 367 (1943)
- RiOs 82 J. Rife u. J. Osantowski; wird veröffentlicht
- Risl 72 J. S. Risley; Rev. Sci. Instr. 43, 95 (1972)
- Sams 67 J. A. R. Samson; Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc., New York (1967)
- Sams 82 J. A. R. Samson; in Handbuch der Physik, Vol. 31, Korpuskeln und Strahlung in Materie I, Herausgeber W. Mehlhorn, Springer Verlag, Berlin (1982)
- SaSt 75 J. A. R. Samson u. A. F. Starace; J. Phys. B 8, 1806 (1975)
- ScDM 82 V. Schmidt, H. Derenbach, R. Malutzki; J. Phys. B 15, L 523 (1982)

- Schi 68 L. I. Schiff; Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York (1968)
- Schm 73 V. Schmidt; Phys. Lett. A 45, 63 (1973)
- Schm 79 V. Schmidt; persönliche Mitteilung
- Schm 82 V. Schmidt; "Post-Collision Interaction in Inner-Shell Ionization", Beitrag zur Int. Conf. on X-Ray and Atomic Inner-Shell Phys., Eugene, Oregon (1982)
- Schr 79 Produktinformation der Firma Schröder Spezialglastechnik (1979)
- ShMe 68 B. W. Shore, D. H. Menzel; Principles of Atomic Spectra, John Wiley and Sons, Inc., New York (1968)
- Slat 60 J. C. Slater; Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1 und 2, McGraw-Hill Book Company, New York (1960)
- SoHK 69 B. Sonntag, R. Haensel, C. Kunz; Solid State Commun. 7, 597 (1969)
- Sonn 82 B. F. Sonntag; in Recent Advances in Analytical Spectroscopy, Herausgeber K. Fuwa, Pergamon Press (1982)
- SoTe 57 A. A. Sokolov u. I. M. Ternov; Soviet Phys. JETP 4, 396 (1957)
- SSRA 81 I. I. Shafranosh, T. A. Shishova, V. I. Romanyuk, I. S. Aleksakhin; Opt. Spectrosc. 50, 652 (1981)
- Star 70 A. F. Starace; Phys. Rev. A 2, 118 (1970)
- Star 72 A. F. Starace; Phys. Rev. B 5, 1773 (1972)
- Star 80 A. F. Starace; Applied Optics 19, 4051 (1980)
- Star 82 A. F. Starace; in Handbuch der Physik, Vol. 31, Korpuskeln und Strahlung in Materie I, Herausgeber W. Mehlhorn, Springer Verlag, Berlin (1982)
- StMa 82 R. Stockbauer u. R. P. Madden; Nucl. Instr. Meth. 195, 207 (1982)
- SuCo 77 J. Sugar u. C. Corliss; J. Phys. Chem. Ref. Data 6, 317 (1977)
- SwAr 77 J. R. Swanson u. L. Armstrong, Jr.; Phys. Rev. A 15, 661 (1977)
- Tayl 77 K. T. Taylor; J. Phys. B 10, L 699 (1977)
- WADS 77 F. Wuilleumier, M. Y. Adam, P. Dhez, N. Sandner, V. Schmidt, W. Mehlhorn; Phys. Rev. A 16, 646 (1977)
- Wagn 82 K.-G. Wagner; Diplomarbeit Universität Hamburg (1982)

- WeBS 72 L. O. Werme, T. Bergmark, K. Siegbahn; *Phys. Scr.* 6, 141 (1972)
- WeGa 74 C. Wehenkel u. B. Gauthé; *Phys. Lett. A* 47, 253 (1974) und *Phys. Stat. Sol. B* 64, 515 (1974)
- WeGa 76 C. Wehenkel u. B. Gauthé; *II. Int. Conf. Inner Shell Ioniz. Phen., Pt. 2*, 91 (Freiburg 1976)
- Weis 78 M. Weissbluth; *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York - San Francisco - London (1978)
- Wend 76 G. Wendin; in *Photoionization and Other Probes of Many-Electron Interactions*, Herausgeber F. Wuilleumier, Plenum Press, New York (1976)
- Wend 81 G. Wendin; *Breakdown of One-Electron Pictures in Photoelectron Spectra*, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York (1981)
- West 59 K. C. Westfold; *Astrophys. J.* 130, 241 (1959)
- Wolf 77 H.-W. Wolff; Programmsystem zur Errechnung von atomaren Spektren, unveröffentlicht
- Wolf 79 H.-W. Wolff; Dissertation Universität Hamburg (1979), Interner Bericht Desy F41-80/07
- Wood 75 G. K. Woodgate; *Elementare Struktur der Atome*, R. Oldenbourg Verlag, München - Wien (1975)
- Wuil 81 F. J. Wuilleumier; in *Atomic Physics, Vol. 7*, Herausgeber D. Kleppner u. F. M. Pipkin, Plenum Press, New York (1981)
- WuKr 79 F. Wuilleumier u. M. O. Krause; *J. Electr. Spectr.* 15, 15 (1979)
- Yang 48 C. N. Yang; *Phys. Rev.* 74, 764 (1948)
- ZaSo 80 A. Zangwill u. P. Soven; *Phys. Rev. A* 21, 1561 (1980)
- ZaSo 81 A. Zangwill u. P. Soven; *Phys. Rev. B* 24, 4121 (1981)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1979 - 1982 am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg in der Forschungsgruppe F 41 (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY.

Herr Prof. Dr. B. Sonntag gab die Anregung zu dieser Arbeit. Für seine intensive wissenschaftliche Betreuung und seinen insbesondere in der Aufbauphase des Experiments außergewöhnlichen persönlichen Einsatz gilt ihm mein besonderer Dank.

Mit Herrn Dr. R. Bruhn arbeitete ich hauptsächlich bei der Planung und dem Aufbau des Toroidgittermonochromators zusammen, mit Herrn Dipl.-Phys. E. Schmidt während der Inbetriebnahme der Meßapparatur und beim Test des Elektronenspektrometers. Herr Dipl.-Phys. K.-G. Wagner entwickelte den Hochtemperaturofen. Sie alle haben sich ebenso wie die Herren Dipl.-Phys. H.-E. Wetzel und H. Voss an den Messungen, die im Schichtbetrieb stattfanden, beteiligt. Ich bedanke mich dafür herzlich.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. V. Schmidt (Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg), der mich in die Eigenheiten des Spektrometerbaus und der atomaren Photoemission einführte. Herr Dr. L. C. Davis (Ford Motor Company, Michigan) formulierte dankenswerterweise das theoretische Modell, welches zur Interpretation der Mn-Photoemission herangezogen wurde.

Unter allen Werkstätten und Konstruktionsabteilungen, die am Projekt mitgearbeitet haben, möchte ich die Werkstatt des II. Instituts für Experimentalphysik, die unter anderem das Elektronenspektrometer fertigte, dankend hervorheben. Mein Dank gilt ebenso den Mitarbeitern des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB, die zur Realisierung des Projektes innerhalb einer akzeptablen Zeitspanne beigetragen haben.

Die meisten Fotoarbeiten zu dieser Dissertation wurden im DESY-Fotolabor ausgeführt. Frau M. Schmidt und Frau S. Weigert übernahmen große Teile der Schreibearbeit. Dafür spreche ich meinen Dank aus.