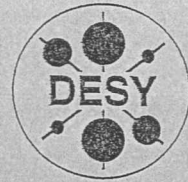


A



X1998-01604

DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON

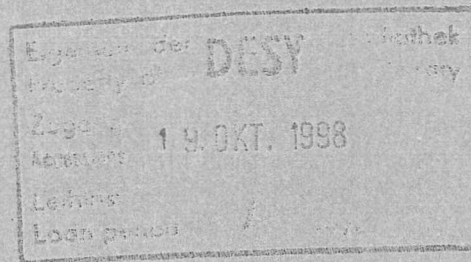


DESY-THESIS-1998-030
September 1998

Kombinierte Experimente zum
XUV-Dichroismus polarisierter Metallatome

von

A. Verweyen



ISSN 1435-8085

NOTKESTRASSE 85 - 22607 HAMBURG

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.

To be sure that your reports and preprints are promptly included in the
HEP literature database
send them to (if possible by air mail):

DESY
Zentralbibliothek
Notkestraße 85
22603 Hamburg
Germany

DESY
Bibliothek
Platanenallee 6
15738 Zeuthen
Germany

Kombinierte Experimente zum XUV-Dichroismus
polarisierter Metallatome

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Andreas Verweyen ✓

aus Münster/Westf.

Hamburg 1998

Kombinierte Experimente zum XUV-Dichroismus
polarisierter Metallatome

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. B. Sonntag
Prof. Dr. W. Neuhauser

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. B. Sonntag
Prof. Dr. A. Hemmerich

Datum der Disputation: 19. August 1998

Sprecher des Fachbereichs
Physik und Vorsitzender
des Promotionsausschusses: Prof. Dr. B. Kramer

Hamburg 1998

Zusammenfassung

Die 4f-Photoionisation polarisierter Europium-Atome in einem Atomstrahl wurde elektronenspektroskopisch untersucht. Die Atome wurden durch Laserpumpen mithilfe zirkular und linear polarisierter Laserstrahlung im orientierten bzw. ausgerichteten Grundzustand präpariert. Zur Ionisation oberhalb der 5p-Schwellen diente monochromatisierte Synchrotronstrahlung des Berliner Elektronen-Speicherrings BESSY. Ein starker Dichroismus in der 4f-Linie wurde sowohl an orientierten als auch an ausgerichteten Eu-Atomen beobachtet. Der Verlauf des Dichroismus im Photoelektronenspektrum ließ sich sehr gut im Rahmen der LS-Kopplung beschreiben. Die Normierung des Dichroismus auf den Photoionisations-Wirkungsquerschnitt verschafft direkten experimentellen Zugang zu den Amplituden und Phasen der Dipolmatrixelemente und damit zur Dynamik der Photoionisation. Starke Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand, welche mit hochauflösender Elektronenspektroskopie belegt werden konnten, verdeutlichten die Notwendigkeit, den Mehrteilchenaspekt der atomaren Photoionisation zu berücksichtigen. Der Vergleich des atomaren Spektrums mit dem magnetischen Zirkulardichroismus im 4f-Spektrum eines dünnen Eu-Films auf Gd ergab ein hohes Maß an Übereinstimmung und belegt den atomaren Charakter des Dichroismus in der 4f-Photoionisation gebundener Eu- und Gd-Atome.

Combined experiments on XUV dichroism of polarized metal atoms

Abstract

The 4f photoionization of polarized Europium atoms in an atomic beam was studied by electron spectroscopy. The atoms were prepared in the oriented or aligned ground state by optical pumping with circularly or linearly polarized laser radiation. Monochromatized synchrotron radiation of the electron storage ring BESSY (Berlin) was used to ionize the atoms well above the 5p thresholds. A strong dichroism in the 4f main line was observed for oriented as well as for aligned Eu atoms. The shape of the dichroism in the photoelectron spectrum could be explained very well within an LS-coupling model. Detailed information on the amplitudes and phases of the dipole matrix elements, and therefore on the dynamics of photoionization, could be extracted by normalization to the photoionization cross section. Strong configuration interaction in the final state, which was confirmed by independent high-resolution photoelectron spectroscopy, established the necessity to take into account the many-body aspect of atomic photoionization. The dichroism in the atomic spectrum closely agrees with the corresponding circular magnetic dichroism in the 4f spectrum of a thin film of Eu on Gd, which emphasizes the atomic character of dichroism in the 4f photoionization of bound Eu and Gd atoms.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Einleitung | 1 |
| 1 Grundlagen des Experiments | 3 |
| 1.1 Präparation polarisierter Atome durch Laserpumpen | 4 |
| 1.2 Photoionisation am Undulatorstrahl 31.1 von BESSY | 13 |
| 1.3 Photoelektronenspektroskopie | 18 |
| 2 Winkelverteilung von Photoelektronen polarisierter Atome | 26 |
| 2.1 Allgemeine Form | 26 |
| 2.2 Dichroismus in der Winkelverteilung | 29 |
| 2.3 Näherungen | 32 |
| 2.4 Dichroismus-Messungen mit dem Zylinderspiegel-Analysator | 35 |
| 3 Dichroismus in der 4f-Photoionisation von Europium | 41 |
| 3.1 Dichroismus im Photoelektronenspektrum | 41 |
| 3.2 Normierter Dichroismus | 55 |
| 3.3 Hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum | 70 |
| 3.4 Vergleich mit einer Monolagen-Schicht Eu auf Gd | 77 |
| Zusammenfassung | 88 |
| A Geometriefaktoren | 91 |
| B Atome mit P,D,F,...-Symmetrie | 92 |
| Literatur | 95 |

Einleitung

Polarisiertes Licht wird seit langer Zeit zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern und Grenzflächen benutzt. Magneto-optische Methoden im Sichtbaren beruhen auf der Änderung der Lichtpolarisation in Reflexion (Kerr-Effekt) und Transmission (Faraday-Effekt). In einem wegweisenden Experiment wurde 1987 am Hamburger Synchrotronstrahlungs-Labor HASYLAB eine starke Abhängigkeit der Absorption zirkular polarisierter Röntgenstrahlung von der Orientierung der magnetisierten Probe demonstriert [1]. Dieser Effekt wird allgemein als Dichroismus bezeichnet. Später wurde - in einem atomaren Modell - der über das Anregungsspektrum einer inneren Schale integrierte Dichroismus mit dem magnetischen Grundzustands-Moment in Verbindung gebracht [2], was den Weg zur inzwischen weitverbreiteten Anwendung des Dichroismus in der Röntgenabsorption wies [3-6]. Der besondere Vorzug der Methode gegenüber den eingangs genannten ist der elementspezifische Zugang, indem die Energie monochromatisierter Synchrotronstrahlung auf die charakteristischen Absorptionskanten abgestimmt wird.

Der Nachweis des Dichroismus im nichtresonant angeregten Photoelektronen-Signal, erstmals gelungen 1990 am Berliner Elektronen-Speicherring BESSY [7], weist zusätzliche methodische Stärken auf. Der elementspezifische Zugang verbindet sich hier mit der Oberflächenempfindlichkeit, was besonders für die Untersuchung von ultradünnen Filmen und Schichtsystemen von großem Wert ist. Im Vergleich zur spinpolarisierten Photoemission [8, 9, und Referenzen darin], einer komplementären, seit langem etablierten Methode, profitiert man von höheren Zählraten, da eine aufwendige Spinanalyse der Photoelektronen entfallen kann. Bei der abbildenden Photoemissions-Mikroskopie magnetischer Domänen [10, 11] kann man von der guten Auflösung von Elektronenoptiken im Vergleich zu heute verfügbaren Röntgenoptiken Gebrauch machen.

Zur theoretischen Interpretation der Experimente wurden in der Vergangenheit meist Eielektronen-Modelle herangezogen. Der springende Punkt dabei ist die Frage, inwieweit der Mehr-elektronen-Charakter der Atome bzw. Ionen in der Beschreibung zu berücksichtigen ist. Es gibt bisher kaum experimentelle Untersuchungen an freien polarisierten Atomen, die zur Klärung dieser Problematik beitragen könnten. Messungen des Dichroismus in den 3p-Photoelektronenspektren laserpolarisierter Cr-Atome in unserer Arbeitsgruppe belegten die Notwendigkeit, die starke 3p-3d-Austauschwechselwirkung im ionischen Endzustand zu berücksichtigen [12]. Darüber hinaus sind uns keine Experimente zum Dichroismus in der Innerschalen-Photoionisation polarisierter 3d-Übergangsmetallatome oder offenschaliger atomarer Lanthanide bekannt. Die Untersuchung der Bedeutung von Mehrelektronen-Effekten im Röntgen-UV-Dichroismus polarisierter Metallatome am Beispiel der 4f-Photoionisation von Eu ist Gegenstand dieser Arbeit. Voraussetzung für einen

empfindlichen Test der atomaren Theorie ist eine ausreichende Meßstatistik; hier profitieren wir vom beträchtlichen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt für die 4f-Schale der Seltenen Erden im XUV.

Atomphysikalisch besonders reizvoll ist die Möglichkeit eines „vollständigen“ Photoionisations-Experiments mithilfe winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie an polarisierten Atomen [13–16]. Darunter versteht man die Bestimmung der Dipolamplituden und -phasen für die Übergänge in unterschiedliche Kanäle. Das Pionierexperiment im XUV wurde an laserpolarisiertem Ytterbium ($Z=70$) mithilfe einer Ar I-Lampe durchgeführt [14]. Fortschritte auf diesem Weg zum vollständigen Photoionisations-Experiment wurden durch die Kombination unterschiedlicher Dichroismus-Meßgrößen am Beispiel der 5p-Photoionisation laserpolarisierter Eu-Atome erzielt [17]. Der mit linear polarisierter Strahlung bestimmte Dichroismus orientierter Atome reagiert sehr empfindlich auf die Phasen der Kontinuums-Wellenfunktionen, weshalb er für die Atomphysik eine sehr interessante Größe ist.

Photoionisations-Experimente an Eu-Atomen haben in der Vergangenheit vor allem Interesse im Zusammenhang mit der „Riesenresonanz“ im Bereich der 4d-Anregungen um 140 eV gefunden [18, 19, und Referenzen darin]. Innerhalb der Seltenen Erden spielt Europium eine zentrale Rolle, da die halbgefüllte 4f-Schale - gemäß der Hundschen Regel - zu maximalem Spin und verschwindendem Bahndrehimpuls im Grundzustand $^8S_{7/2}$ führt, was den theoretischen Zugang sehr erleichtert. Aufgrund niedriger Verdampfungstemperaturen (900 K für 1 hPa Dampfdruck [20]) ist es in der Gasphase wesentlich einfacher zugänglich als die übrigen Seltenen Erden. Als Beispiel sei das im Periodensystem benachbarte Gadolinium (Gd, $Z=64$) mit einer entsprechenden Temperatur von 1900 K angeführt. Es wird aufgrund seiner gleichen Rumpfstruktur $4f^7$ wie Eu in dieser Arbeit häufig zum Vergleich herangezogen. In der festen Phase weisen Eu und Gd in Schichten und dünnen Filmen sowie in Verbindungen interessante magnetische Eigenschaften auf, welche eine Reihe aktueller Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung stimulierten [8, 21–26, und Referenzen darin]. Hervorzuheben ist auch die große technische Bedeutung magnetischer Seltenerd-Verbindungen. Gd besitzt eine Sättigungsmagnetisierung von $> 7 \mu_B$ und ist damit ein wesentlich stärkerer Ferromagnet als Fe mit $2.2 \mu_B$. Superstarke Permanentmagnete aus Seltenerd-Verbindungen besitzen ein weitreichendes Anwendungspotential [27]; naheliegendes Beispiel sind die Magnetstrukturen von Undulatoren zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung.

1 Grundlagen des Experiments

Das kombinierte Experiment zur Photoelektronenspektroskopie an laserangeregten und -polarisierten Metallatomen wurde Mitte der 80er Jahre am Berliner Elektronen-Speicherring BESSY aufgebaut und seitdem kontinuierlich weiterentwickelt. Im ersten Kapitel dieser Arbeit soll im wesentlichen dieser experimentelle Aufbau dargestellt werden. Neben dem apparativen Aspekt werden weiterhin einige zum Verständnis des Experiments hilfreiche Grundlagen erläutert. Einen Überblick über die Meßanordnung gibt Abbildung 1.1. Mithilfe eines widerstandsbeheizten Ofens wird

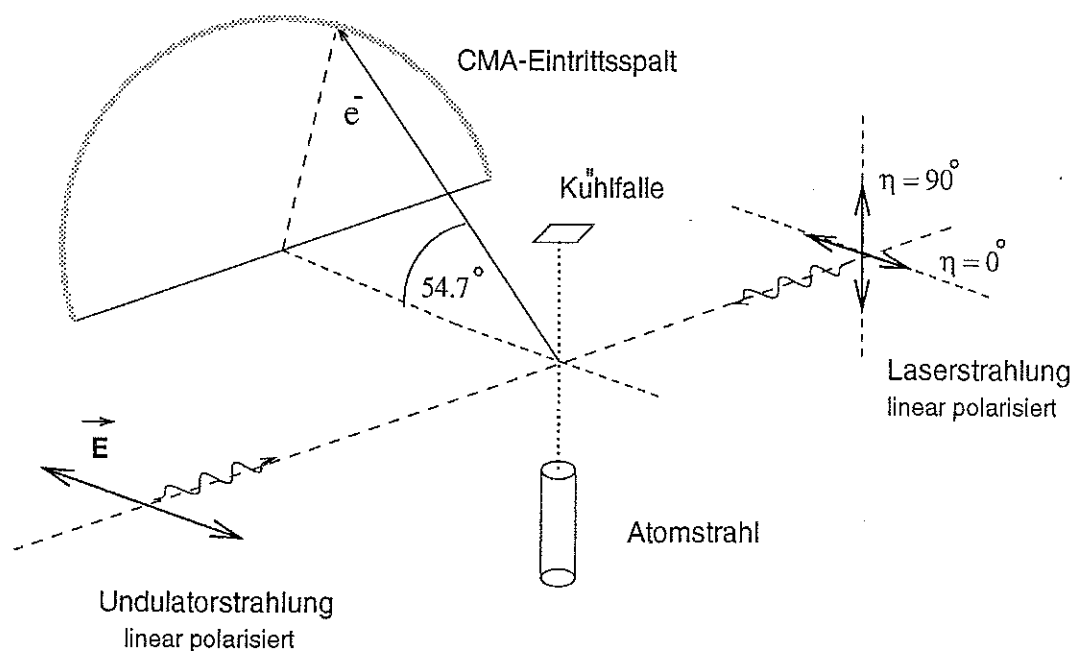


Abbildung 1.1: Experimentelle Anordnung, hier am Beispiel linear polarisierter Laserstrahlung.

ein Strahl freier Eu-Atome erzeugt. Die Atome werden durch (linear oder zirkular) polarisierte Laserstrahlung im polarisierten Grundzustand präpariert. Die Präparation der Atome wird in Abschnitt 1.1 genauer erklärt. Entgegengesetzt zum Laser verläuft der Synchrotronstrahl des Berliner Elektronen-Speicherrings BESSY, der die Ionisation der Atome bewirkt. Der Undulatorstrahl 31.1, an dem alle hier vorgestellten Experimente durchgeführt wurden, ist Gegenstand des Abschnitts 1.2. Der Kreuzungspunkt von Atom-, Laser- und Synchrotronstrahl befindet sich im Akzeptanzvolumen des Analysators, der die ausgelösten Photoelektronen nachweist. Die verwendeten Spektrometer, die Signalverarbeitung und einige Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie werden in Abschnitt 1.3 vorgestellt.

1.1 Präparation polarisierter Atome durch Laserpumpen

Der Eu-Atomstrahl wurde mithilfe eines widerstandsbeheizten Ofens produziert, dessen Konstruktion in Abbildung 1.2 illustriert ist [28]. Die zur Erzeugung eines Dampfdrucks von 10^{-2} hPa

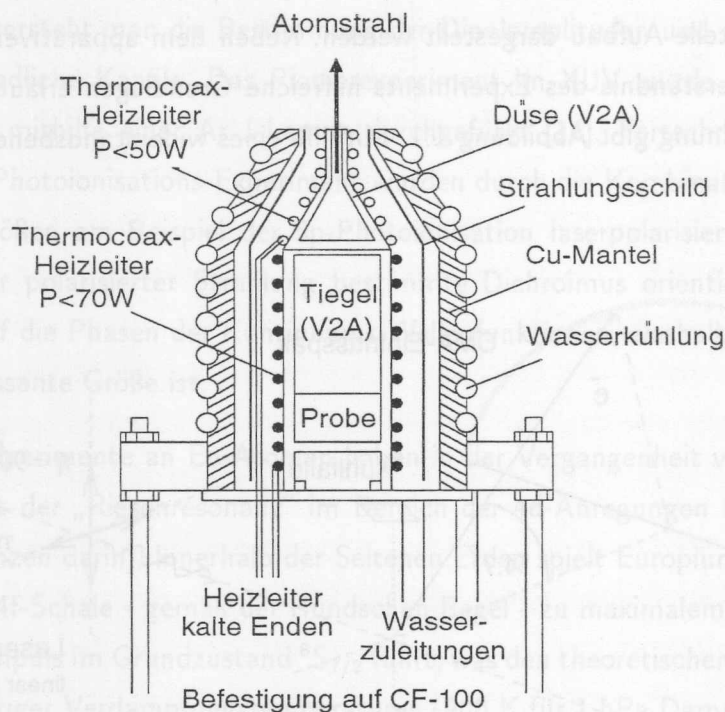


Abbildung 1.2: Schematische Zeichnung der Atomstrahlquelle.

notwendigen Temperaturen von 900 K [20] werden mühelos mit kommerziellen Widerstandsheizleitern erreicht. Ein Heizleiter mit einem Durchmesser von 1.5 mm ist in 16 Windungen eng um den Tiegel gewickelt. Dabei ist der Heizleiter in seinem Innern doppeladrig geführt, um durch die entgegengesetzten Stromflüsse die Magnetfelder zu kompensieren, welche die Photoelektronenspektroskopie behindern könnten. Unterhalb von 1100 K sublimiert Eu [20], so daß das Auftreten aggressiver Schmelzen vermieden wird und (einfach zu verarbeitender) Edelstahl als Tiegelmateriale verwendet werden kann. Um ein Verstopfen der zur Kollimation des Atomstrahls dienenden Düse zu verhindern, wurde neben dem Tiegel-Heizleiter ein zweiter, um die Düse gewickelter Heizleiter verwendet. Nach der Durchquerung der Wechselwirkungszone werden die Atome auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefroren. Mit der gezeigten Anordnung läßt sich ein sehr stabiler Atomstrahl ohne weiteres über einen Meßtag hinweg aufrechterhalten, was zur Messung des empfindlich auf Dampfdruckschwankungen reagierenden Dichroismus von großem Vorteil ist. Eine Tiegelfüllung Eu (5–10 g, Reinheit 99.9%) reichte für 100–150 Meßstunden.

Davon profitierte der im Rezipienten erreichte Enddruck, der einen Tag nach dem Abpumpen des Rezipienten bei 10^{-6} hPa liegt und im Laufe einer Meßwoche um zwei Größenordnungen abnimmt. Die Spektren am TGM6 wurden bei Restgasdrücken im Bereich von 10^{-8} – 10^{-9} hPa aufgenommen.

Um die Eu-Atome im polarisierten Grundzustand zu präparieren, wurde die gängige Methode des optischen Pumpens angewendet [29]. Dazu wurde der Atomstrahl mit einem Laserstrahl gekreuzt, dessen Frequenz auf den Resonanzübergang¹ $4f^7 6s^2 \ ^8S_{7/2} \rightarrow 4f^7 (6s6p \ ^1P) \ ^8P_{5/2}$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 466.2$ nm abgestimmt war. Bei dem Lasersystem [30, 31] handelte es sich um einen Dauerstrich-Farbstoffringlaser COHERENT CR 699. Er wird von einem Ar⁺-Laser INNOVA 20 derselben Firma gepumpt, in unserem Fall im Ultravioletten mit einer Leistung von 4 W. Die Ausgangsleistung des Farbstofflasers betrug bei einer Wellenlänge von 466.2 nm 50–100 mW im „single-mode“-Betrieb; die Bandbreite lag im Bereich von 1 MHz. Für Messungen mit einer typischen Dauer von 30 Minuten ist eine aktive Frequenzstabilisierung des Lasers unumgänglich. Das Prinzip ist im unteren rechten Teil der Abbildung 1.6 auf S. 20 illustriert: Ein kleiner Teil der mit 1600 Hz modulierten Laserintensität wird ausgekoppelt und mit einem Referenz-Atomstrahl gekreuzt. Die Intensität der mithilfe eines Photoelektronen-Vervielfachers bestimmten Resonanzfluoreszenz wird als Optimierungssignal in die elektronische Steuerung des Ringresonators rückgekoppelt (Mitten-Nachregelung). Das Fluoreszenzspektrum, welches durch die Verstimmung der Laserfrequenz gewonnen wird, ist in Abbildung 1.3 zu sehen. Die durchgezogene Linie wurde mit einem gut kollimierten Atomstrahl und reduzierter Laserleistung (2.5 mW) aufgenommen, um Doppler- und Sättigungsverbreiterung zu reduzieren. Das Spektrum offenbart die Aufspaltungen der Feinstrukturkomponente $J=7/2 \rightarrow J'=5/2$ auf einer GHz-Skala. Es sind zwei Liniengruppen erkennbar, die den beiden Isotopen ^{153}Eu und ^{151}Eu mit 52% bzw. 48% natürlicher Häufigkeit zugeordnet wurden [32]. Jede Liniengruppe ist in 6 Linien aufgespalten, welche die Hyperfeinstruktur (HFS)-Aufspaltung $F' = |I - J'|, \dots, I + J'$ des angeregten Zustands J' aufgrund des Kernspins $I=5/2$ von ^{153}Eu und ^{151}Eu reflektieren. Die vergleichsweise kleine HFS-Aufspaltung des Grundzustands wurde aufgrund der Lebensdauererweiterung von ~ 23 MHz nicht aufgelöst [32]. Dieser Umstand ist hier in zweierlei Hinsicht von Vorteil: (i) Zur theoretischen Beschreibung der Photoionisation in Kapitel 2 kann J weiterhin als gute Quantenzahl betrachtet und der Einfluß des Kernspins vernachlässigt werden [33]; (ii) fast alle HFS-Zustände des Grundzustands werden vom (mit ~ 1 MHz schmalbandigen) Laser angeregt, so daß der Pumpprozess nicht zum Erliegen kommt. Die gepunktete Kurve in Abbildung 1.3 wurde bei einer schlechteren Kollimation des Atomstrahls aufgenommen; hier sind stärkere Doppler- und Sättigungsverbreiterungen erkennbar. Die Situation im Photoionisations-Experiment (Verbreiterung 100–200 MHz) lag zwischen den

¹Hier wird die Notation $^{2S+1}L_J$ der LS-Kopplung benutzt.

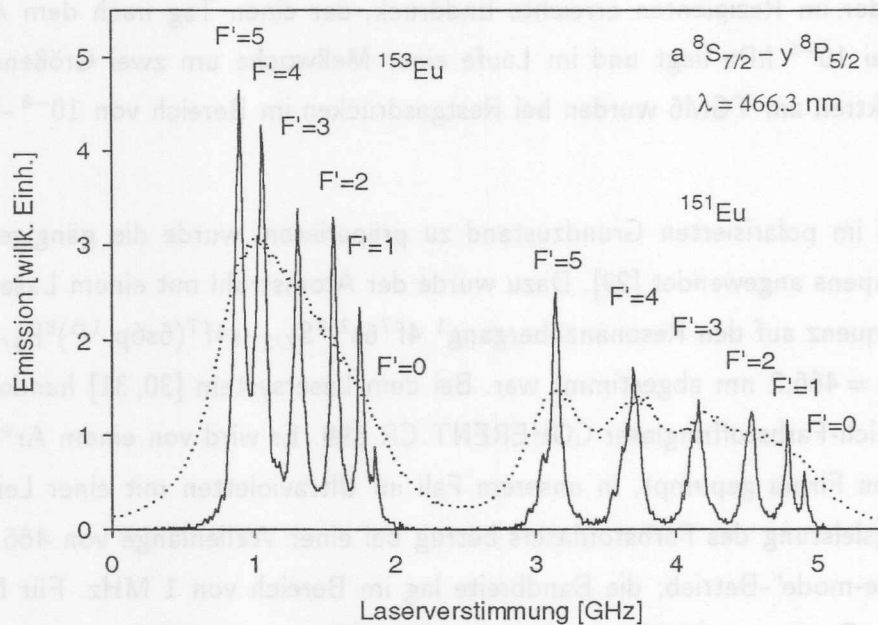


Abbildung 1.3: Resonanzfluoreszenzspektren von atomarem Eu in der Anregung $4f^7 6s^2 \ ^8S_{7/2} \rightarrow 4f^7 (6s6p \ ^1P) \ ^8P_{5/2}$ bei 466.2 nm. Zum Vergleich: 240 GHz entsprechen 1 meV.

beiden in Abbildung 1.3 gezeigten Kurven.

Die aus dem Ofen austretenden Atome sind - in Abwesenheit äußerer Felder - zunächst unpolarisiert, d.h. sie sind gleichverteilt über die magnetischen Unterniveaus des Grundzustands. Die Einwirkung durch das Strahlungsfeld des Lasers führt zu einer Umverteilung der Besetzung der Zeeman-Niveaus und damit zur Polarisation der Atome. Das Prinzip des Laserpumpens ist in Abbildung 1.4 anhand zirkular polarisierter Laserstrahlung illustriert. Im oberen Teil der Abbildung sind die Besetzungszahlen der Zeeman-Niveaus mit Magnetquantenzahlen M_J vor dem Pumpen durch die Höhe der Balken gegeben. Für die Absorption eines linkszirkular polarisierten, sich in z-Richtung ausbreitenden Photons gilt die Auswahlregel $\Delta M = +1$, weshalb die Atome im mittleren Teil der Abbildung zu positiven Quantenzahlen M_J hin angeregt werden (durchgezogene Linien). Im Rahmen dieser Arbeit wird grundsätzlich die verbreitete, aus der Optik stammende Definition [34] der Strahlungspolarisation verwendet. Daher besitzt ein linkszirkular polarisiertes Photon (LCP) positive Helizität und ist damit rechtshändig. Die angeregten Atome können spontan in den Grundzustand zerfallen (gestrichelte Linien), wobei sie den Auswahlregeln $\Delta M = 0, \pm 1$ unterliegen (der Index J wird im folgenden weggelassen). Eine erneute Anregung aus dem Grundzustand ist möglich, und es kommt zur Ausbildung des Pumpzyklus. Nach einer hinreichenden Zahl von Pumpzyklen ähnelt die Verteilung der Atome über die magnetischen Unterniveaus der im unteren Teil der Abbildung 1.4 gezeigten. Etwa die Hälfte der Atome befindet sich jeweils in

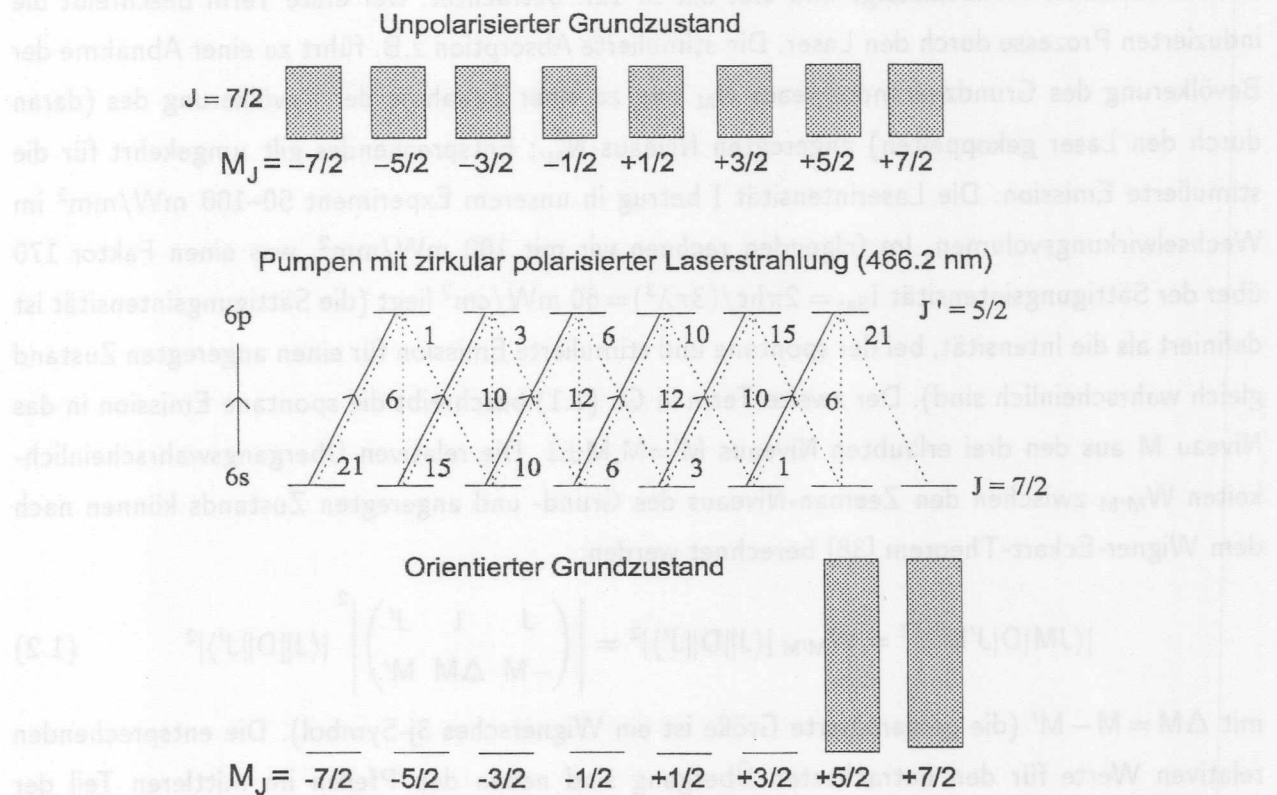


Abbildung 1.4: Schema des optischen Pumpens zur Präparation orientierter Eu-Atome. Die Balken geben die Besetzungszahlen der magnetischen Unterniveaus wieder.

den Niveaus $M=+5/2$ und $M=+7/2$, von wo aus sie nicht weiter angeregt werden können; der Grundzustand ist damit orientiert.

Die im unteren Teil der Abbildung 1.4 angedeuteten Werte für die Besetzungszahlen können quantitativ aus einem Ratengleichungsmodell abgeschätzt werden [35]. Dazu werden für Grund- und angeregten Zustand Gleichungen für die zeitliche Veränderung der Besetzungszahlen aufgestellt, die den Mechanismen der induzierten Absorption und Emission sowie der spontanen Emission Rechnung tragen. Die Koeffizienten dieser Terme in den Ratengleichungen sind durch die sog. Einstein-Koeffizienten gegeben [36]. Die Ratengleichung für den Grundzustand kann in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\frac{dN_M}{dt} = -\frac{1}{\tau} \frac{I}{I_{\text{Sat}}} g' W_{M'M} (N_M - N'_{M'}) + \frac{1}{\tau} g' \sum_{M'_1=M, M \pm 1} W_{M'_1 M} N'_{M'_1} - \frac{1}{\tau_{\text{Depol}}} (N_M - \langle N_M \rangle) \quad (1.1)$$

Dabei ist $\tau = 6.8$ ns die Lebensdauer des angeregten Zustands [37] und $g=8$ bzw. $g'=6$ (die gestrichelten Größen bezeichnen hier den angeregten Zustand) sind die statistischen Gewichte. Der dritte Term in Gl. (1.1) beschreibt Prozesse, die die atomare Polarisation verringern können;

er wird zunächst vernachlässigt und erst auf S. 12f. betrachtet. Der erste Term beschreibt die induzierten Prozesse durch den Laser. Die stimulierte Absorption z.B. führt zu einer Abnahme der Bevölkerung des Grundzustandsniveaus N_M und zu einer Zunahme der Bevölkerung des (daran durch den Laser gekoppelten) angeregten Niveaus $N'_{M'}$; Entsprechendes gilt umgekehrt für die stimulierte Emission. Die Laserintensität I betrug in unserem Experiment 50–100 mW/mm² im Wechselwirkungsvolumen. Im folgenden rechnen wir mit 100 mW/mm², was einen Faktor 170 über der Sättigungsintensität $I_{\text{Sat}} = 2\pi\hbar c / (3\tau\lambda^3) = 60 \text{ mW/cm}^2$ liegt (die Sättigungsintensität ist definiert als die Intensität, bei der spontane und stimulierte Emission für einen angeregten Zustand gleich wahrscheinlich sind). Der zweite Term in Gl. (1.1) beschreibt die spontane Emission in das Niveau M aus den drei erlaubten Niveaus $M'=M, M\pm 1$. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{M'M}$ zwischen den Zeeman-Niveaus des Grund- und angeregten Zustands können nach dem Wigner-Eckart-Theorem [38] berechnet werden:

$$|\langle JM|D|J'M'\rangle|^2 = W_{M'M} |\langle J||D||J'\rangle|^2 = \left| \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & \Delta M & M' \end{pmatrix} \right|^2 |\langle J||D||J'\rangle|^2 \quad (1.2)$$

mit $\Delta M = M - M'$ (die geklammerte Größe ist ein Wignersches 3j-Symbol). Die entsprechenden relativen Werte für den betrachteten Übergang sind neben den Pfeilen im mittleren Teil der Abbildung 1.4 eingezeichnet. An dieser Stelle soll kurz auch die Anregung mit linear polarisierter Laserstrahlung ($\Delta M = 0$) angesprochen werden. Hier erhält man aufgrund der symmetrischen Verhältnisse in Abbildung 1.4 auch symmetrische Verteilungen der Besetzungszahlen. Bei einer Anregung von $J \rightarrow J-1$ überwiegen dabei die Übergangswahrscheinlichkeiten „nach außen“, d.h. zu den Niveaus $M_J = \pm 7/2$ hin.

Das System von Ratengleichungen ((1.1) und die entsprechende Gleichung für den angeregten Zustand) läßt sich nun iterativ lösen. Dabei wurde angenommen, daß die Flugstrecke der Atome durch das Lichtfeld des Lasers $\sim 1 \text{ mm}$ beträgt und daß die XUV-Strahlung kollinear zum Laser verläuft, d.h. es wurde eine über die Flugstrecke von 1mm gemittelte Polarisation errechnet. Die auf diese Weise ermittelten Besetzungszahlen liegen schon sehr nahe dem Grenzfall unendlich langer Pumpdauer: Für linkszirkular polarisierte Laserstrahlung sind demnach die Atome zu jeweils etwa 50% in den Niveaus $M_J = +5/2, +7/2$, für linear polarisierte Laserstrahlung zu je 50% in den äußeren Niveaus $M_J = \pm 7/2$. Im folgenden sollen die Verhältnisse beim Laserpumpen von Eu mit dem gut untersuchten Cr [35, 39] verglichen werden. Die wichtigsten Parameter für Eu und Cr sind in Tabelle 1.1 zusammengetragen. Δt gibt dabei die Flugzeit der Atome durch das Lichtfeld des Lasers an. Um den Grenzfall unendlich langer Pumpdauer näherungsweise zu erreichen, müssen nach Gl. (1.1) zwei Bedingungen erfüllt sein: (i) die Flugzeit durch den Laserstrahl muß lang gegen die Lebensdauer sein ($\Delta t/\tau \gg 1$), um hinreichend viele spontane Zerfälle zu ermöglichen, die die Polarisation bewirken (2. Term); (ii) Die Laserintensität muß ausreichend

| | $\lambda[\text{nm}]$ | $I[\frac{\text{mW}}{\text{mm}^2}]$ | $I_{\text{Sat}}[\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}]$ | $\frac{I}{I_{\text{Sat}}}$ | $\tau[\text{ns}]$ | $\Delta t[\mu\text{s}]$ | $\frac{\Delta t}{\tau}$ | $\frac{\Delta t}{\tau} \frac{I}{I_{\text{Sat}}}$ | $\nu_{\text{Dopp}}^{\text{max}}[\text{MHz}]$ | $\frac{\nu_{\text{Dopp}}^{\text{max}}}{\nu_{\text{nat}}}$ |
|----|----------------------|------------------------------------|---|----------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--|--|---|
| Cr | 429.1 | 150 | 17 | 880 | 31.7 | 1.1 | 35 | $3.1 \cdot 10^4$ | 210 | 42 |
| Eu | 466.2 | 100 | 60 | 170 | 6.8 | 2.6 | 380 | $6.5 \cdot 10^4$ | 100 | 4.3 |

Tabelle 1.1: Vergleich der Parameter, die die Laseranregung von Cr- und Eu-Atomen beeinflussen.

groß sein ($\frac{\Delta t}{\tau} \frac{I}{I_{\text{Sat}}} \gg 1$), damit die Atome hinreichend oft angeregt werden (1. Term). Beide Bedingungen sind sowohl für Cr als auch für Eu gut erfüllt; dennoch ergab die Simulation für Cr unter ähnlichen Bedingungen und ohne Stöße keine vollständige Polarisation [35]. Der Grund liegt hauptsächlich darin, daß bisher die (lineare) Dopplerverschiebung $\nu_{\text{Dopp}} = -\nu v_{\text{trans}}/c$ der Resonanzlinie außer acht gelassen wurde, wobei v_{trans} die transversale thermische Geschwindigkeit der Atome im Wechselwirkungsvolumen darstellt und $\nu = c/\lambda$ die Resonanzfrequenz. Die Dopplerverschiebung kann durch eine Abschwächung der Laserintensität um einen Faktor berücksichtigt werden, der durch ein Lorentzprofil der Breite $\nu_{\text{Dopp}}/\nu_{\text{nat}}$ geprägt ist [35], wobei $\nu_{\text{nat}} = (2\pi\tau)^{-1}$ die natürliche Halbwertsbreite der Linie ist. Dahinter steht die Vorstellung, daß ein Atom mit einer transversalen Geschwindigkeitskomponente aufgrund der Energieunschärfe des Übergangs eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt, dennoch ein Laserphoton absorbieren zu können. Der Vergleich anhand der Tabelle 1.1 zeigt, daß bei Eu die geringeren Temperaturen und die höhere Masse sowie die kleinere Lebensdauer des Übergangs die Dopplerverbreiterung stark reduzieren. Während für Cr die über die Dopplerverschiebung gemittelte Intensität daher nur noch ein Zehntel der Sättigungsintensität betrug [35], liegt die gemittelte Intensität bei Eu immer noch im Bereich der Sättigung ($I/I_{\text{Sat}} \approx 5-10$). An dieser Stelle sei daran erinnert, daß bei Eu effektiv nur 52% der Atome im Atomstrahl (^{153}Eu) überhaupt polarisiert werden können, während die restlichen 48% (^{151}Eu) aufgrund der Isotopieverschiebung nicht gepumpt werden. Hier kommt dem Cr zugute, daß das häufigste Isotop ^{52}Cr immerhin 84% der Isotopenmischung ausmacht. Zum Vergleich sei kurz erwähnt, daß das Eu benachbarte Element Gd in dieser Hinsicht sehr unvorteilhaft ist, da es fünf ähnlich häufige Isotope aufweist, so daß das häufigste Isotop ^{158}Gd einen Anteil von nur 25% aufweist.

Statistische Tensoren der atomaren Polarisation

Die atomare Polarisation eines Ensembles von Atomen im Zustand $|JM\rangle$ kann durch die Angabe der Multipolmomente (state multipoles) $\rho_{k_0 q_0}(J, J')$ der atomaren Dichtematrix beschrieben werden [40, 41]. Sie sind mit den Matrixelementen der atomaren Dichtematrix $\langle J'M'|\rho|JM\rangle$ wie folgt

verbunden [40, Gl. 4.3.3]

$$\rho_{k_0 q_0}(J, J') = \sum_{M, M'} (-1)^{J'-M'} \sqrt{2k_0 + 1} \begin{pmatrix} J' & J & k_0 \\ M' & -M & -q_0 \end{pmatrix} \langle J'M' | \rho | JM \rangle \quad (1.3)$$

Im vorliegenden Abschnitt sollen die Multipolmomente, die auch statistische Tensoren genannt werden, durch die aus dem Ratengleichungsmodell für Eu ermittelten Besetzungszahlen ausgedrückt und berechnet werden. Für die Beschreibung der Photoionisation mit inkohärenter Synchrotronstrahlung kann die Kohärenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand vernachlässigt und die Dichtematrix als diagonal angenommen werden [35]. Weiterhin gibt es keine kohärente Kopplung zwischen Zuständen unterschiedlicher Magnetquantenzahlen M bzw. M' . Bei einer diagonalen Dichtematrix sind nur Multipolmomente mit $J=J'$ relevant [40, S. 96]; in einem Koordinatensystem, wo die z -Achse parallel zu einer (noch zu spezifizierenden) Symmetrieachse \vec{A} der atomaren Polarisation ist, existieren weiterhin nur die Momente $q_0 = 0$ [41]. Sie entsprechen ganz einfach den Besetzungszahlen n_{JM} der Zeeman-Niveaus. Häufig werden auch die auf das Monopolmoment ρ_{00} normierten Momente verwendet, die mit $A_{k_0 0}$ bezeichnet werden:

$$A_{k_0 0} = \frac{\rho_{k_0 0}}{\rho_{00}} \quad (1.4)$$

Für die diagonale Dichtematrix geht Gl. (1.3) über in

$$A_{k_0 0}(J) = \left[\sum_M n_{JM} \right]^{-1} \sum_M (-1)^{J-M} \sqrt{(2J+1)(2k_0+1)} \begin{pmatrix} J & J & k_0 \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} n_{JM} \quad (1.5)$$

Das Monopolmoment $A_{00} = 1$ entspricht einer Gleichverteilung der Atome über die magnetischen Unterniveaus, d.h. einem unpolarisierten Zustand. Die Verteilungen der höheren Momente seien am Beispiel von Eu erläutert. Für den Drehimpuls $J = 7/2$ des Grundzustands ergibt sich der Zusammenhang mit den Besetzungszahlen aus Gl. (1.5) explizit wie folgt:

$$A_{10}\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{21}} \frac{1}{\sum_M n_{JM}} \left[-7n_{-\frac{7}{2}} - 5n_{-\frac{5}{2}} - 3n_{-\frac{3}{2}} - n_{-\frac{1}{2}} + n_{+\frac{1}{2}} + 3n_{+\frac{3}{2}} + 5n_{+\frac{5}{2}} + 7n_{+\frac{7}{2}} \right] \quad (1.6)$$

$$A_{20}\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{21}} \frac{1}{\sum_M n_{JM}} \left[+7n_{-\frac{7}{2}} + n_{-\frac{5}{2}} - 3n_{-\frac{3}{2}} - 5n_{-\frac{1}{2}} - 5n_{+\frac{1}{2}} - 3n_{+\frac{3}{2}} + n_{+\frac{5}{2}} + 7n_{+\frac{7}{2}} \right] \quad (1.7)$$

$$A_{30}\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{33}} \frac{1}{\sum_M n_{JM}} \left[-7n_{-\frac{7}{2}} + 5n_{-\frac{5}{2}} + 7n_{-\frac{3}{2}} + 3n_{-\frac{1}{2}} - 3n_{+\frac{1}{2}} - 7n_{+\frac{3}{2}} - 5n_{+\frac{5}{2}} + 7n_{+\frac{7}{2}} \right] \quad (1.8)$$

$$A_{40}\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{77}} \frac{1}{\sum_M n_{JM}} \left[+7n_{-\frac{7}{2}} - 13n_{-\frac{5}{2}} - 3n_{-\frac{3}{2}} + 9n_{-\frac{1}{2}} + 9n_{+\frac{1}{2}} - 3n_{+\frac{3}{2}} - 13n_{+\frac{5}{2}} + 7n_{+\frac{7}{2}} \right] \quad (1.9)$$

$$A_{50}\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{273}} \frac{1}{\sum_M n_{JM}} \left[-7n_{-\frac{7}{2}} + 23n_{-\frac{5}{2}} - 17n_{-\frac{3}{2}} - 15n_{-\frac{1}{2}} + 15n_{+\frac{1}{2}} + 17n_{+\frac{3}{2}} - 23n_{+\frac{5}{2}} + 7n_{+\frac{7}{2}} \right] \quad (1.10)$$

$$A_{60}\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{33}} \frac{1}{\sum_M n_{JM}} \left[+n_{-\frac{7}{2}} - 5n_{-\frac{5}{2}} + 9n_{-\frac{3}{2}} - 5n_{-\frac{1}{2}} - 5n_{+\frac{1}{2}} + 9n_{+\frac{3}{2}} - 5n_{+\frac{5}{2}} + n_{+\frac{7}{2}} \right] \quad (1.11)$$

Das Moment A_{10} entspricht einer linearen asymmetrischen Verteilung und wird als Orientierung bezeichnet; die höheren ungeraden Momente A_{30}, A_{50} sind ebenfalls asymmetrisch. Die geraden

Momente A_{20}, A_{40}, A_{60} repräsentieren dagegen symmetrische Verteilungen der Atome über die Zeeman-Niveaus. Das Moment A_{20} wird als Ausrichtung (Alignment) bezeichnet.

Durch die Koordinatentransformation vom atomaren System ins Laborsystem werden die Komponenten $q_0 \neq 0$ im allgemeinen wieder bevölkert [41, Gl. 2]; das ist eine Folge der Tensor-Eigenschaften der Multipole $A_{k_0 q_0}$. Im Rahmen des in Kapitel 2 beschriebenen Formalismus [41] wird die Abhängigkeit der Multipole von den Koordinaten aus den Multipolmomenten $A_{k_0 0}$ herausgezogen und in sog. Geometriefaktoren hineingenommen. Der differentielle Photoionisations-Wirkungsquerschnitt wird dort in Abhängigkeit von Multipolmomenten angegeben, die im atomaren (körperfesten) System definiert sind, wo die z-Achse in Richtung des Symmetrievektors \vec{A} weist. Die entsprechenden Größen $\bar{A}_{k_0 0}$, die mit einem Querstrich versehen werden, hängen definitionsgemäß nicht mehr von der Wahl des Laborsystems ab. Für zirkular polarisierte Laserstrahlung transformieren sich die Komponenten $q_0 = 0, \pm 1$ des Tensors A_{1q_0} wie die Komponenten eines Vektors [40]. Deshalb spricht man hier vom Orientierungsvektor \vec{A} ; er weist in Richtung des Photonenspins [40, Gl. 4.3.15]. Für die Absorption eines sich entlang der z-Achse ausbreitenden LCP Photons gilt die Auswahlregel $\Delta M = +1$ [36]. In Abbildung 1.4 werden somit die Atome effektiv „nach rechts“ gepumpt, und man erhält ein positives Moment A_{10} . Der Spin weist dann in z-Richtung (Helizität $+\hbar$) und es folgt [41, Gl. 2] $\bar{A}_{k_0 0} = A_{k_0 0}$. Für RCP Strahlung gilt aufgrund einer ähnlichen Überlegung $A_{k_0 0} = (-1)^{k_0} \bar{A}_{k_0 0}$. Für linear polarisierte Laserstrahlung bilden die Komponenten A_{2q_0} den Alignment-Tensor zweiten Ranges; sie sind proportional zu den sphärischen Komponenten des elektrischen Quadrupoltensors [40, Gl. 4.3.18]. Der Symmetrievektor \vec{A} zeigt hier in Richtung des Feldstärkevektors der Laserphotonen [41]. Wird die z-Achse ebenfalls in Richtung des Feldstärkevektors gewählt, so gilt die Auswahlregel [36] $\Delta M = 0$; es folgt $\bar{A}_{k_0 0} = A_{k_0 0}$ gemäß [41, Gl. 2].

Die auf die beschriebene Weise ermittelten Werte für die Multipolmomente von Eu sind in Tabelle 1.2 zusammengetragen. Sie wurden noch mit dem Faktor 0.52 multipliziert, da das Isotop ^{151}Eu mit 48% Häufigkeit ja nicht gepumpt werden kann. In den Zeilen 1 und 4 wurden depolarisierende Prozesse vernachlässigt. Orientierte Atome zeichnen sich durch eine asymmetrische Besetzung der magnetischen Unterniveaus des Grundzustands aus. Dabei sind neben den asymmetrischen Momenten $\bar{A}_{10}, \bar{A}_{30}, \dots$ auch die symmetrischen Momente $\bar{A}_{20}, \bar{A}_{40}, \dots$ besetzt; wie wir sehen werden, tragen sie jedoch nicht zum Dichroismus bei. Durch Pumpen mit linear polarisierter Laserstrahlung werden die geraden Multipolmomente der atomaren Polarisation $\bar{A}_{20}, \bar{A}_{40}, \dots$ in reiner Form präpariert. Ungerade Momente können dagegen nicht erzeugt werden, da die Auswahlregel $\Delta M = 0$ beim Pumpen symmetrische Verteilungen bedingt. Ohne Stöße ist die Ausrichtung \bar{A}_{20} beinahe maximal ($\sqrt{7}/\sqrt{3} \approx 1.53$). Die Orientierung \bar{A}_{10} erreicht dagegen selbst im Grenzfall unendlicher Pumpdauer nicht ganz den Maximalwert $\sqrt{7}/\sqrt{3}$, da das Niveau $M=+5/2$

| | \bar{A}_{10} | \bar{A}_{20} | \bar{A}_{30} | \bar{A}_{40} | \bar{A}_{50} | \bar{A}_{60} | Anregung |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| Laser zirkular polarisiert | | | | | | | |
| 1 Stoßrate 0 | 0.68 | * | 0.09 | * | -0.25 | * | 0.00 |
| 2 Stoßrate 0.01 | 0.63 | * | 0.07 | * | -0.23 | * | 0.02 |
| 3 Stoßrate 0.1 | 0.42 | * | 0.01 | * | -0.12 | * | 0.08 |
| Laser linear polarisiert | | | | | | | |
| 4 Stoßrate 0 | — | 0.79 | — | 0.41 | — | 0.09 | 0.00 |
| 5 Stoßrate 0.01 | — | 0.74 | — | 0.39 | — | 0.08 | 0.02 |
| 6 Stoßrate 0.1 | — | 0.52 | — | 0.26 | — | 0.06 | 0.09 |

Tabelle 1.2: Aus dem Ratengleichungsmodell ermittelte Werte für die statistischen Tensoren $\bar{A}_{k_0,0}$ der atomaren Polarisation. Die für das Experiment anzunehmende Stoßrate liegt im Bereich von $\tau_{\text{Depol}}^{-1} \lesssim 0.01\tau^{-1}$.

mit LCP Strahlung nicht angeregt werden kann. Man könnte versuchen, diese Einschränkung durch Pumpen des Übergangs nach $J'=7/2$ (statt $J'=5/2$) bei 462.7 nm zu umgehen.

Depolarisierende Prozesse

Experimente zur Photoionisation an polarisierten Atomen lassen sich prinzipiell nur bei niedrigen Dampfdichten im Wechselwirkungsvolumen durchführen. Strahlungseinfang der Fluoreszenzphotonen durch andere Atome im Strahl verursacht bei starken Resonanzübergängen eine Herabsetzung der atomaren Polarisation bis hin zur völligen Auslöschung, was die Dampfdichten auf etwa 10^{10} Atome/cm³ beschränkt [42]. In ähnlicher Weise wirken Stöße der Atome untereinander. In Tabelle 1.2, Zeilen 2,3 und 5,6, wurden zwei Situationen betrachtet, wo derartige polarisationsmindernde Prozesse zugelassen werden. In der Ratengleichung (1.1) werden sie durch den dritten Term berücksichtigt. Von diesen Prozessen wurde angenommen, daß sie die Besetzungszahlen der magnetischen Unterniveaus nivellieren, jedoch den Anregungsgrad unbeeinflusst lassen (elastische Stöße). Daher ist dieser Term proportional der Abweichung der Besetzungszahlen N_M von der mittleren Besetzung $\langle N_M \rangle$ der Zeeman-Niveaus. Stöße im angeregten Zustand werden in der der Gl. (1.1) entsprechenden Gleichung für den angeregten Zustand berücksichtigt. Die depolarisierenden Prozesse seien durch eine mittlere Zeitkonstante τ_{Depol} charakterisiert; für atomare Stöße z.B. kann man τ_{Depol}^{-1} als Stoßrate interpretieren. Diese Zeitkonstante hängt mit der mittleren freien Weglänge l_{Depol} und der thermischen Geschwindigkeit v über $\tau_{\text{Depol}} = l_{\text{Depol}}/v$ zusammen. Die in Tabelle 1.1 untersuchten Stoßraten von 0.01 bzw. 0.1 (in Einheiten der inversen Lebensdauer

τ^{-1}) entsprechen mittleren freien Weglängen von $250 \mu\text{m}$ bzw. $25 \mu\text{m}$. Interessanterweise steigt in unserem Modell der Anregungsgrad für zunehmende Stoßraten stark an. Das liegt daran, daß die Atome aus den „dunklen“ Niveaus $M=+5/2, +7/2$ (zirkular polarisierte Laserstrahlung) bzw. $M=\pm 7/2$ (linear polarisierte Laserstrahlung) des Grundzustands ständig herausgestoßen werden und danach wieder angeregt werden können. Wir können jedoch ausschließen, daß der Anregungsgrad in unserem Experiment größer als 1–2% war. Die Photoionisation der laserangeregten Eu-Atome würde nämlich zu einer verschobenen 4f-Linie im Photoelektronenspektrum führen. Die entsprechende Reduktion der 4f-Linie des Grundzustands konnten wir (im direkten Vergleich zweier Messungen mit ein- und ausgeschaltetem Laser) im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachten. Im weiteren gehe ich von einer Stoßrate von $0.01\tau^{-1}$ aus, welche in unserem Modell zu einem Anregungsgrad von 2% führt, der noch verträglich mit den experimentellen Beobachtungen ist. Die entsprechende freie Weglänge von $250 \mu\text{m}$ gleicht übrigens dem Wert, der für die Experimente an laserpolarisiertem Cr angenommen wurde [35, 39], was aufgrund der gleichen geometrischen Verhältnisse und bei Annahme ähnlicher Dampfdichten plausibel ist.

1.2 Photoionisation am Undulatorstrahl 31.1 von BESSY

Im folgenden Abschnitt werden die Meßplätze TGM6 und TGM5 am Strahl 31.1 von BESSY vorgestellt, die zur Photoionisation der Eu-Atome genutzt wurden. Weiterhin sollen einige zum Verständnis notwendige Begriffe der atomaren Photoionisation eingeführt werden. Dem interessierten Leser sei hierzu die Monographie von V. Schmidt [43] empfohlen. Einen Überblick über experimentelle und theoretische Arbeiten zur atomaren Photoionisation geben V. Schmidt [44] sowie B. Sonntag und P. Zimmermann [18]. Aktuelle Entwicklungen sind in einem kürzlich erschienenen Sammelband [45] dargestellt.

Experimente an polarisierten Atomen in einem Atomstrahl werden prinzipiell durch niedrige Teilchenzahldichten erschwert, denn eine mögliche Erhöhung der Dampfdichte würde zu einer Herabsetzung der atomaren Polarisation durch Strahlungseinfang und Stoßprozesse führen (s. Abschnitt 1.1). Daher ist man unbedingt auf höchste Photonenflüsse angewiesen, wie sie zur Zeit im XUV nur von Undulatoren erreicht werden. Wie im nachfolgenden erläutert wird, ist es kein Zufall, daß unser kombiniertes Experiment seit über 10 Jahren, d.h. seit Inbetriebnahme des TGM6 bei BESSY, ausschließlich an diesem Undulator-Meßplatz durchgeführt wird.

Der BESSY-Undulator U1

Der 800 MeV-Elektronen-Speicherring BESSY I gehört mit einem Umfang von 62.4 m zu den kleineren Ringen und ist für den Betrieb im XUV optimiert (kritische Energie $E_c = 650$ eV [46]). Im Nutzerbetrieb kann ein sehr hoher Strom von 800 mA nach einer Injektion gespeichert werden (zum Vergleich: 120 mA beim Speicherring DORIS III, HASYLAB). Der Undulator U1 [47] wurde 1987 in eines der vier geraden Teilstücke des Speicherrings eingebaut. Der 2.5 m lange Undulator besteht aus einer periodischen Anordnung von Permanentmagneten (35 Perioden der Länge 7 cm). Bei einem Polschuh-Abstand (Gap) der Magnete von 48 mm beträgt das Magnetfeld 0.18 T [47], woraus sich ein Undulator-Parameter von $K \simeq 1.2$ ergibt. Bei einem Gap von 48 mm liegt das Maximum der Fundamentalen bei 48 eV, und die Breite der spektralen Verteilung der Undulatorstrahlung beträgt 3–4 eV. Alle hier vorgestellten Messungen wurden in der ersten Undulator-Harmonischen durchgeführt, welche einen für unser Experiment sehr vorteilhaft hohen Grad an linearer Polarisierung aufweist. Er wurde durch Messungen der Photoelektronen-Winkelverteilung in der 5s-Linie von Xe am TGM6 zu 98% bestimmt [48].

TGM6

Die Experimente an laserpolarisiertem Eu wurden am Strahlrohr 31.12 von BESSY durchgeführt, das mit einem Toroidgitter-Monochromator (TGM6) ausgestattet ist. Aufgrund der unübertroffenen Photonenflüsse im XUV um 40 eV und des sehr hohen Polarisationsgrades ist dieser Strahl für unser Experiment vorzüglich geeignet. Eine schematische Skizze der Strahlführung ist in Abbildung 1.5 gezeigt. Die Voroptik des TGM6 verkleinert die Abbildung 1:3, um eine Verbesserung der Auflösung zu erzielen [49]. Der Ablenkwinkel am Vorspiegel und am Gitter (2θ) beträgt 145° , was vergleichsweise steil ist. Am TGM6 stehen drei Gitter mit Strichzahlen von 450, 900 und 1690 Linien/mm² zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Gitter 2 (900 Linien/mm²) verwendet, das im Bereich von 30–60 eV die höchsten Reflektivitäten aufweist. Die Spaltweiten wurden bei allen hier vorgestellten Messungen auf 500 μm festgehalten. Für diese Einstellungen wurde 1991 in der Na 3s→3p-Anregung bei $\hbar\omega = 30.77$ eV eine relative Auflösung von $E/\Delta E \gtrsim 500$ bestimmt [31]. Im Rahmen einer Meßzeit Anfang 1997 bestimmten wir eine relative Auflösung von ~ 1500 bzw. ~ 900 in der Ne 2s→3p-Anregung bei 45.54 eV für Spaltweiten von 125 μm bzw. 250 μm . Diese Werte sind geringfügig kleiner als die entsprechenden am Na bestimmten Werte ($E/\Delta E \gtrsim 1500$ bzw. $\gtrsim 1000$) [31], stimmen jedoch im Rahmen des Fehlers von 10% noch überein. Daher gehen wir von einer Auflösung von 500 ± 50 bei $\hbar\omega = 45.55$ eV und 500 μm -Spalten aus.

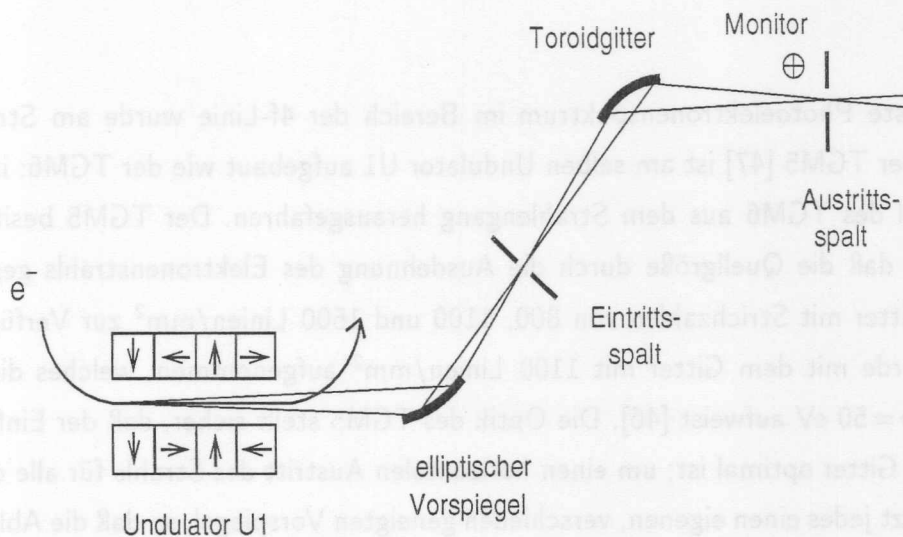


Abbildung 1.5: Strahlführung am TGM6-Meßplatz von BESSY.

Der Elektronenstrom im Speicherring fällt nach einer Injektion innerhalb von nur 3h von 750 mA auf 300 mA ab, weshalb eine entsprechende Normierung sinnvoll ist. Der Photonenfluß wurde mithilfe eines Draht-Monitors bestimmt, der knapp oberhalb des Austrittsspalt des TGM6 angebracht ist. Gemessen wird der totale Photostrom des Drahtes, der näherungsweise proportional zum Photonenfluß ist. Die Normierung des Signals auf den Photostrom erfolgte mithilfe eines Preset-Zählers; Details werden im Zusammenhang mit der Meßelektronik in Abschnitt 1.3 erläutert.

Der TGM6 besitzt keinen refokussierenden Spiegel hinter dem Austrittsspalt, so daß der Strahl divergent austritt. In Bezug auf den effektiven Photonenfluß ist das in unserem Experiment jedoch nicht von Nachteil, da auch Atomstrahl und Laserstrahl im Wechselwirkungsvolumen eine gewisse Ausdehnung besitzen. Allerdings können sich Strahlage-Schwankungen der Speicherring-Elektronen auf den XUV-Strahl übertragen. Daher wurde der Strahlengang nach Justierung der Optik mithilfe vertikaler Blenden (Baffles) festgelegt, die vor den Eintritts- und Austrittsspalten des TGM6 angebracht sind. Die Baffles wurden rechts und links unabhängig voneinander so weit zugezogen, daß der Strahl praktisch noch vollständig durchtritt. Auf diese Weise erhielten wir Abstände der Baffles von 2–3 mm. Der Vorteil der Verwendung der Baffles liegt darin, daß Strahlage-Schwankungen vom Flußmonitor registriert werden.

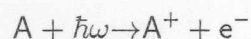
TGM5

Das hochaufgelöste Photoelektronenspektrum im Bereich der 4f-Linie wurde am Strahl 31.11 aufgenommen. Der TGM5 [47] ist am selben Undulator U1 aufgebaut wie der TGM6; im Betrieb ist der Vorspiegel des TGM6 aus dem Strahlengang herausgefahren. Der TGM5 besitzt keinen Eintrittsspalt, so daß die Quellgröße durch die Ausdehnung des Elektronenstrahls gegeben ist. Es stehen drei Gitter mit Strichzahlen von 800, 1100 und 1500 Linien/mm² zur Verfügung; das Eu-Spektrum wurde mit dem Gitter mit 1100 Linien/mm² aufgenommen, welches die höchste Auflösung bei $\hbar\omega = 50$ eV aufweist [46]. Die Optik des TGM5 stellt sicher, daß der Einfallswinkel für jedes der drei Gitter optimal ist; um einen horizontalen Austritt des Strahls für alle drei Gitter zu erhalten, besitzt jedes einen eigenen, verschieden geneigten Vorspiegel, so daß die Ablenkwinkel ($2\theta = 154^\circ - 168^\circ$) an Vorspiegel und Gitter gleich sind. Wie der TGM6 besitzt auch der TGM5 keinen Refokussierspiegel.

Die Auflösung des TGM5 konnte durch eine Einschränkung der Gitter-Ausleuchtung mithilfe einstellbarer Aperturen [47, BESSY Jahresbericht] wesentlich gesteigert werden. Dagegen brachte das Zuziehen des Austrittsspalts fast keinen Gewinn mehr, vgl. [47, Abb. 11]; deshalb konnten wir mit offenen Spalten arbeiten. Bei dieser Einstellung kann man am TGM5 eine relative Auflösung $E_{\text{Mono}}/\Delta E_{\text{Mono}}$ von mehr als 1200 erzielen [46], was im Einklang mit unseren Messungen ist.

Atomare Photoionisation

Im XUV-Spektralbereich ist die Photoionisation der dominierende Prozeß in der Wechselwirkung von Licht mit Atomen. Dabei wird aus einem Atom A durch ein Photon ein Elektron ausgelöst, zurück bleibt ein einfach geladenes Ion:



Die Wirkung des Photons auf das Atom kann für heute verfügbare Synchrotronstrahlungsquellen als kleine Störung angesehen werden. Die Photoionisationsrate w vom atomaren Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ ist dann durch „Fermis Goldene Regel“ gegeben; in der Dipolnäherung gilt:

$$w \propto |\langle f|D|i\rangle|^2 \quad (1.12)$$

wobei $D = e \sum_j z_j$ den Dipoloperator bezeichnet und z_j die z-Koordinate des Elektrons j . Die Energieerhaltung bedingt, daß die Summe aus kinetischer Energie des Photoelektrons E_{kin} und der Bindungsenergie des ausgelösten Elektrons E_B gleich der Photonenenergie sein muß:

$$E_B = \hbar\omega - E_{\text{kin}} \quad (1.13)$$

Die Wellenfunktionen $|i\rangle$ und $|f\rangle$ sind Eigenfunktionen des atomaren Hamiltonoperators (in atomaren Einheiten)

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - Z \sum_i \frac{1}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.14)$$

Neben der kinetischen Energie des Elektrons, der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern sowie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wurde hier noch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt; andere relativistische Korrekturen wurden vernachlässigt. Der dritte Term im Hamilton-Operator beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und führt damit zu einem Mehrteilchen-Problem. Besonders schwierig ist die Beschreibung des Endzustands: die restlichen Elektronen ordnen sich als Antwort auf das Innerschalenloch um (Relaxation); weiterhin führt die langreichweitige Coulombkraft zu merklichen Wechselwirkungen zwischen dem auslaufenden Photoelektron und den übrigen Elektronen. Die starken Wechselwirkungen im Endzustand machen die Entwicklung komplexer theoretischer Näherungsverfahren notwendig; sie werden von A. Starace [50] beschrieben.

Ausgangspunkt ist das Modell unabhängiger Elektronen (Einteilchenbild), bei dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch ein mittleres Radialpotential genähert wird. Die Lösung der Schrödingergleichung führt dann zum Schalenmodell des Atoms, wo unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips die niedrigsten Elektronen-Orbitale besetzt werden, welche durch die Einelektronen-Quantenzahlen (n, l, m_l, m_s) gekennzeichnet sind. Atomare Zustände werden durch die Angabe der Elektronenkonfiguration, d.h. der besetzten Orbitale (nl) bezeichnet. Optimierte Einelektronen-Wellenfunktionen können mit dem selbstkonsistenten Hartree-Fock-Verfahren (HF) bestimmt werden [51]. In dieser Arbeit betrachten wir häufig den Fall, daß die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen über die Spin-Bahn-Wechselwirkung dominiert:

$$\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \gg \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.15)$$

Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung sind Bahndrehimpuls L und Spin S des Atoms (die sich aus der Vektorsumme der einzelnen Drehimpulse der Elektronen ergeben) gute Quantenzahlen, und der Gesamtdrehimpuls folgt aus der Kopplung von L und S :

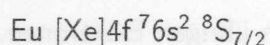
$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i; \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i; \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.16)$$

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung kann nun als Störung betrachtet werden. Sie führt zu einer Aufspaltung eines LS-Terms in Niveaus unterschiedlicher Gesamtdrehimpulse $J = |L - S|, \dots, L + S$ (Feinstruktur) gemäß der Landéschen Intervallregel [36]:

$$E(J) - E(J - 1) = A J \quad (1.17)$$

wobei A eine Konstante darstellt. Dieses Kopplungsschema wird als LSJ-Kopplung bezeichnet und gilt für die schwach gebundenen Elektronen leichter Atome. Für die 4f-Schale von Eu ist die LS-Näherung noch gut gerechtfertigt. Im anderen Extremfall, d.h. falls die Spin-Bahn-Wechselwirkung über die Coulomb-Wechselwirkung dominiert, gilt die jj-Kopplung. Zunächst koppeln Bahndrehimpuls und Spin jedes einzelnen Elektrons zum Gesamtdrehimpuls j_i , deren Kopplung wiederum den Gesamtdrehimpuls des Atoms ergibt: $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ und $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$. Die jj-Kopplung beschreibt näherungsweise die Kopplung stark gebundener Elektronen schwerer Elemente.

Als Beispiel betrachten wir den Grundzustand von atomarem Eu. Er wird durch die Angabe der Elektronenkonfiguration und des LS-Terms $^{2S+1}L_J$ näherungsweise wie folgt beschrieben:



wobei die Rumpfkongfiguration gleich der Edelgaskongfiguration von Xe ist. Die 4f-Elektronen bevorzugen gemäß der Hundschen Regel eine parallele Spinorientierung, woraus der maximale Spin von $S=7/2$ folgt. Über Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sind dem Grundzustand generell andere Konfigurationen beigemischt (Initial state configuration interaction, ISCI); außerdem führen Abweichungen von der LS-Kopplung zur Beimischung weiterer LS-Terme. Diese Mischungen sind für den Grundzustand von Eu unbedeutend, wie man am Koeffizienten 0.98 des Zustands $4f^7 6s^2 \ ^8S_{7/2}$ in der Grundzustands-Wellenfunktion erkennt [52].

1.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine etablierte experimentelle Technik zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörperoberflächen [53, 54]. In diesem Abschnitt stelle ich die von uns verwendeten Spektrometer vor und erläutere einige zum Verständnis hilfreiche Grundlagen anhand eines gemessenen Photoelektronenspektrums von Eu.

Zylindrischer Spiegelfeld-Analysator

Die ausgelösten Photoelektronen wurden mithilfe dispersiver elektrostatischer Analysatoren energie-selektiv nachgewiesen. Bei den Experimenten an laserpolarisiertem Eu handelte es sich um einen zylindrischen Spiegelfeld-Analysator (Cylindrical mirror analyzer, CMA) [55]. Die Spektrometerachse liegt parallel zur Polarisationsachse der Synchrotronstrahlung. Elektronen, deren kinetische Energie innerhalb eines Auflösungsintervalls ΔE_{kin} der (durch die zwischen den Zylindern anliegenden Spannung definierten) Paßenergie entspricht ($E_{\text{kin}} = E_{\text{Paß}}$), werden von einem

Kanalvervielfacher (Channeltron) nachgewiesen. Eine schwach negativ geladene Blende zwischen Austrittsspalt und Channeltron sorgt für eine Unterdrückung des Untergrunds langsamer Elektronen. Die Auflösung des CMA beträgt $E_{Pa\beta}/\Delta E_{Pa\beta} = 125$. Fast alle Photoelektronenspektren dieser Arbeit sind über einen sehr kleinen Energiebereich aufgenommen worden, weshalb eine Korrektur in Hinsicht auf die spektrale Transmission des CMA entfallen kann.

Der 180°-CMA besitzt nicht die volle Zylindersymmetrie; Elektronen werden nur im oberen der beiden Halbräume nachgewiesen, die durch die Polarisationsebene des XUV-Lichts definiert sind. Wie bereits in Abbildung 1.1 angedeutet, gelangen weiterhin nur Elektronen in den CMA, die nahe dem „magischen Winkel“ von $\theta = 54.7^\circ$ relativ zur Polarisationsachse der Synchrotronstrahlung emittiert werden. Damit hat es die folgende Bewandnis. Die Winkelverteilung der mit linear polarisierter (Dipol-)Strahlung ausgelösten Elektronen ist nicht isotrop; sie besitzt die Form [50]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta(\omega)P_2(\cos\theta)] \quad (1.18)$$

Dabei ist $\sigma = \sigma(\omega)$ der (winkelintegrierte) Photoionisations-Wirkungsquerschnitt, der im folgenden kurz als Wirkungsquerschnitt bezeichnet wird. Der dynamische Anisotropieparameter $\beta(\omega)$, welcher Werte zwischen (-1) und 2 annehmen kann, bestimmt, wie stark die Winkelverteilung von der isotropen Emission $\beta=0$ abweicht. Die Winkelcharakteristik des Anisotropie Terms ist durch das Legendre-Polynom $P_2(\cos\theta) = 3/2 \cos^2\theta - 1/2$ geprägt, wobei θ der Winkel zwischen der Richtung des auslaufenden Elektrons und dem Polarisationsvektor des XUV-Lichts ist. Das Legendre-Polynom $P_2(\cos\theta)$ weist nun bei 54.7° eine Nullstelle auf, so daß die Messung unter diesem Winkel die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts σ unabhängig von der spezifischen Stärke der Anisotropie erlaubt. Gleichzeitig folgt, daß der β -Parameter mit diesem Analysator experimentell nicht zugänglich ist.

Die Meßelektronik zur Steuerung und Auswertung des Experiments ist in Abbildung 1.6 dargestellt. Die Steuerung des Lasers und des TGM6 wurde bereits in den Abschnitten 1.1 und 1.2 erwähnt. Hier soll kurz die Signalverarbeitung angesprochen werden. Die aus dem Channeltron kapazitiv ausgekoppelten Pulse werden nach einer Verstärkung diskriminiert und in den Zähler geleitet. Die Integrationszeit des Signals pro Meßpunkt wird im Zähler durch den Photostrom gesteuert, der vom Drahtmonitor im Strahlrohr über ein Ampèremeter und einen Wandler abgenommen wird. Mit diesem „Preset“-Verfahren wird die Normierung auf den Photonenfluß elektronisch erledigt, was die Auswertung der Daten erheblich erleichtert. Der in Abbildung 1.6 angedeutete Nachweis der Resonanzfluoreszenz mithilfe eines Photoelektronen-Vervielfachers dient zur Kontrolle der Laseranregung, worauf bei Eu jedoch verzichtet werden konnte.

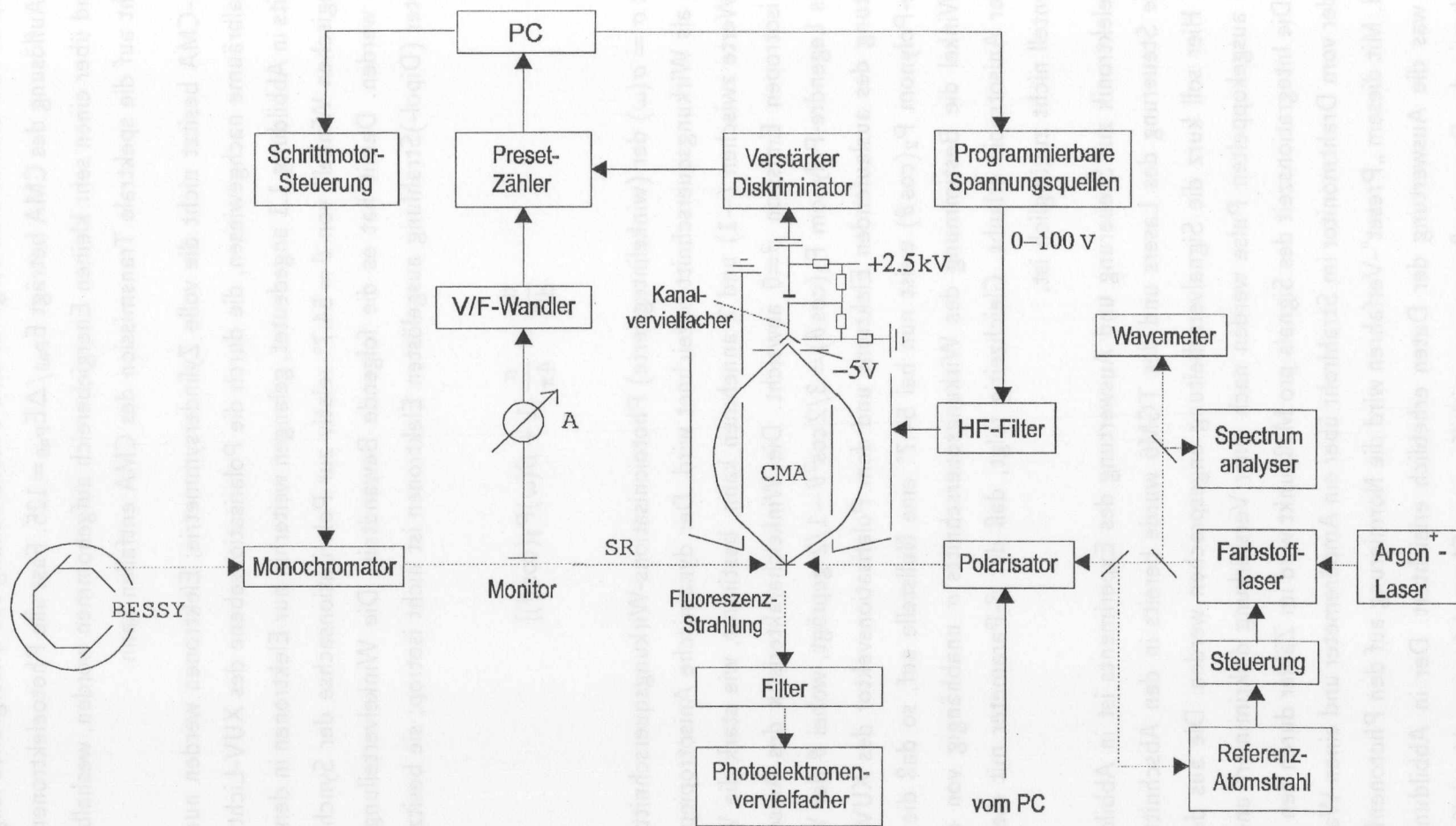


Abbildung 1.6: Prinzip-Schaltbild der Meßelektronik für das kombinierte Experiment mit Laser- und Synchrotronstrahlung. Strahlengänge sind mit gepunkteten Linien angedeutet.

Hemisphärischer Analysator Scienta SES-200

Zur hochaufgelösten Messung im Bereich der 4f-Linie von Eu konnte ein kommerzielles, in Uppsala entwickeltes Photoelektronen-Spektrometer [56] eingesetzt werden, das uns seit 1996 zur Verfügung steht. Es wurde bereits in zwei Diplomarbeiten ausführlich charakterisiert [28, 57]. Das Spektrometer besteht aus einem Halbkugel-Analysator mit 200 mm Radius, einer vorgeschalteten Elektronenoptik und einem Vielkanal-Detektor. Ein großer Vorzug gegenüber dem CMA besteht in dem genau abgestimmten System von elektronenoptischen Linsen, das die Elektronen durchlaufen, bevor sie in den Analysator eintreten. Zusätzlich kann die Abbildung mit einer Reihe von Ablenkplattenpaaren korrigiert werden (Einzelheiten s. [28]). Mithilfe der Linsen werden die Elektronen so beschleunigt bzw. retardiert, daß die Elektronen einer festgelegten kinetischen Energie am Eintrittsspalt des Analysators die Paßenergie aufweisen. Das Spektrum wird durch eine Durchstimmung der Linsenpotentiale gewonnen. Neun feste Paßenergien von 2–500 eV können durch die zwischen den Halbkugelschalen anliegende Spannung gewählt werden. Die maximal erreichbare Auflösung des Analysators bei der minimalen Paßenergie und zugezogenem Eintrittsspalt beträgt [56] $E_{Paß}/\Delta E_{Paß} \lesssim 2000$. Der Betrieb des Analysators bei konstant gehaltener Paßenergie entspricht auch einer konstanten Auflösung $\Delta E_{Paß}$ (constant resolution mode). Durch Retardierung der Elektronen kann auf Kosten der Transmission die Auflösung gesteigert werden; Umgekehrtes gilt für eine Beschleunigung der Elektronen. In jedem Experiment kann durch Wahl der Paßenergie und der Spaltweite des Eintrittsspalt es ein optimaler Kompromiß zwischen Auflösung und Transmission gefunden werden. Die Spaltweite kann zwischen 200 und 4000 μm variiert werden. In unserem Fall waren die Elektronen etwa 40 eV schnell, und die Auflösung sollte bei $\Delta E_{kin} \lesssim 40$ meV liegen, was der Auflösung des TGM5 entsprach. Um diese Auflösung zu erzielen, wählten wir eine Paßenergie von 20 eV und 800 μm Eintrittsspaltweite [57].

Das Spektrometer war so am Strahlrohr montiert, daß wie beim CMA nur Elektronen in das Spektrometer gelangten, die nahe dem magischen Winkel $\theta = 54.7^\circ$ relativ zur Polarisationsachse der Synchrotronstrahlung emittiert wurden. Im Vergleich zum CMA (0.82% von 4π) sieht der SES-200 nur einen geringfügig kleineren Raumwinkel ein ($\lesssim 0.5\%$ von 4π) [58], obwohl der Eintrittsspalt (Länge 25 mm) wesentlich kürzer als der des CMA ist (Länge 157 mm). Der Grund ist darin zu sehen, daß die Elektronenoptik auch zur Vergrößerung des eingesehenen Raumwinkels führen kann, vgl. [43, S. 140f.]. Trotz des etwas geringeren akzeptierten Raumwinkels ist die Luminosität des SES-200 bei gleichen Eintrittsspaltweiten und Paßenergien um ein Vielfaches höher als die des CMA, wie sich bei Testmessungen mit beiden Analysatoren im Mai 1998 bestätigte. Hier kommt dem SES-200 der Vielkanal-Nachweis der Elektronen mithilfe eines ortsauflösenden Detektors zugute. Die Elektronen werden durch zwei Vielkanal-Platten (Multichannel plates) ver-

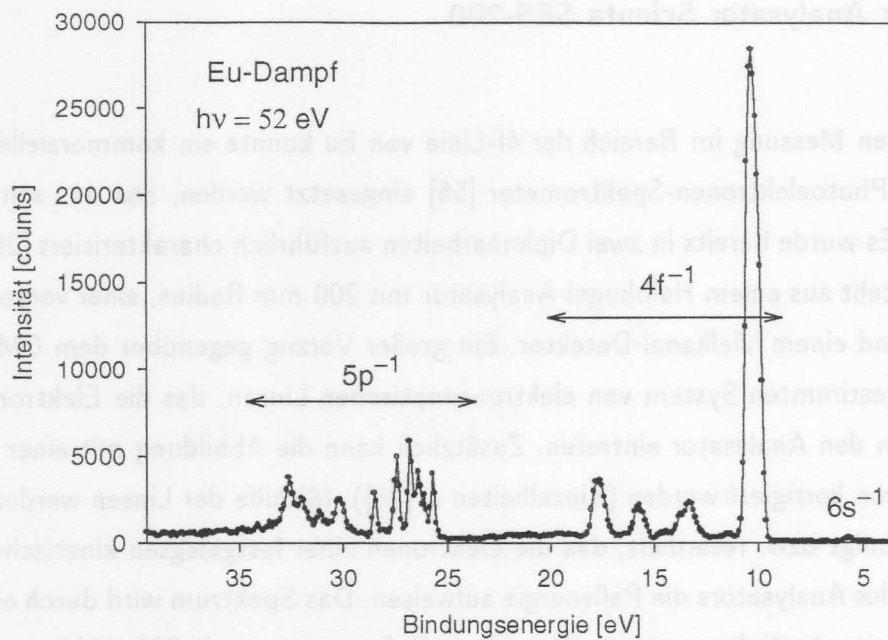


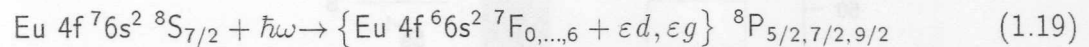
Abbildung 1.7: Photoelektronenspektrum von atomarem Eu im Bereich der äußeren Schalen 6s, 4f und 5p. Die Bindungsenergie wurde mithilfe der ersten Ionisationsschwelle $\text{Eu}^+ 4f^7 6s^9 S_4$ bei 5.670 eV geeicht.

stärkt, mit einem Phosphoreszenzschirm konvertiert und die Photonen mithilfe einer CCD-Kamera (Durchmesser der empfindlichen Fläche 40 mm) nachgewiesen. In der dispersiven Richtung wird so simultan ein Spektralbereich von $0.1 \cdot E_{\text{Paß}}$ um die Paßenergie aufgenommen, während das Signal in der nichtdispersiven Richtung integriert wird.

Photoionisation von Eu-Atomen

Die theoretischen Überlegungen zur atomaren Photoionisation auf S. 16ff. sollen in diesem Abschnitt durch die Diskussion des experimentellen Photoelektronenspektrums von Eu mit Leben gefüllt werden. Das in Abbildung 1.7 gezeigte Spektrum wurde bei einer Photonenenergie von 52 eV mit dem CMA über einen größeren Bereich kinetischer Energien aufgenommen. Die Bindungsenergie wurde mithilfe der Einsteinschen Beziehung (1.13) aus der gemessenen kinetischen Energie der Elektronen ermittelt. Die Linien bei 6 eV, oberhalb von 10 eV und oberhalb von 25 eV können durch den Vergleich mit früheren Messungen [59] der Ionisation der 6s-, 4f- und 5p-Schale zugeordnet werden. Das Photoelektronenspektrum reflektiert damit unmittelbar das Schalenmodell des Atoms, das aus dem Einteilchenbild folgt. Die $4f^{-1}$ -Hauptlinie bei 10 eV Bindungsenergie dominiert das Spektrum in Übereinstimmung mit Einelektronen-Rechnungen [60],

die einen Wirkungsquerschnitt von 4 Mb angeben. Der zugehörige Photoionisationsprozeß lautet



Ausgehend vom 8S -Grundzustand verbleibt das Photoion nach der Emission eines 4f-Elektrons in der Einkonfigurationsnäherung im Zustand $4f^6 6s^2 \text{ } ^7F$. Dieser Zustand liegt energetisch unterhalb der niedrigsten Eu^{2+} -Schwelle bei 17.9 eV und kann daher nicht über einen Augerprozeß zerfallen. Darunter versteht man den strahlungslosen Zerfall eines durch Ionisation erzeugten Innerschalen-Lochzustandes unter Emission eines Augerelektrons, wodurch das Ion in den nächsthöheren Ladungszustand ($2+$) übergeht. Die energetischen Verhältnisse bei der 4f-Ionisation von Eu sollen mithilfe des in Abbildung 1.8 gezeigten vereinfachten Termschemas illustriert werden. Ausgehend vom Grundzustand des neutralen Eu-Atoms ist die direkte Photoionisation ins grau unterlegte $4f^{-1}$ -Kontinuum von Eu II mit einem Pfeil angedeutet. Die übrigen, nicht schraffierten Kästchen von Eu II geben keine Kontinua wieder, sondern deuten Bereiche mit einer großen Anzahl von einzelnen Zuständen des Ions an. Die kinetische Energie des Photoelektrons ergibt sich anschaulich als Differenz der Photonenenergie (Pfeilspitze) und der Bindungsenergie des ionischen Endzustands. Der ionische Endzustand $\text{Eu II } 4f^6 6s^2$ ist metastabil gegen einen strahlenden Zerfall in den Eu II -Grundzustand $4f^7 6s$, denn ein solcher Zerfall müßte einen ($\Delta l = 3$)-Übergang involvieren. Aus diesem Grund liegen für das $4f^6 6s^2 \text{ } ^7F_J$ -Multipllett von Eu II keine optischen Daten vor; die in den NBS-Tabellen [52] angegebenen Energien der Eu II-Zustände basieren auf der Analyse des Funkenspektrums. Aus dem oben Gesagten folgt, daß die Lebensdauer verbreiterung des ionischen Endzustands der 4f-Linie auf einer eV-Skala verschwindend klein ist. Die Feinstrukturaufspaltung $J = 0, \dots, 6$ konnte im gezeigten Spektrum (Abbildung 1.7) dennoch nicht aufgelöst werden, da sie unterhalb der instrumentellen Verbreiterung lag.

Gegenüber der 4f-Linie ist die 6s-Linie in Abbildung 1.7 bei 5.7 eV sehr stark unterdrückt, was ebenfalls von den Einelektronen-Rechnungen [60] nachvollzogen wird (50 kBarn bei 50 eV). An die 6s-Linie wurde zur Eichung der Bindungsenergie die Überlagerung zweier Gaußprofile angepaßt, welche die beiden Endzustände 7S_3 und 9S_4 der Konfiguration $4f^7 6s$ widerspiegeln [52]. Sie ließen sich mit dem CMA nicht trennen, da ihr Abstand von 207 meV unterhalb der Auflösung des CMA von $\Delta E_{\text{Paß}} = 370$ meV liegt. Die Anpassung der Linie reproduzierte jedoch den o.g. Abstand der Zustände sehr gut.

Oberhalb der 4f-Linie, d.h. zu höheren Energien hin, werden ausgeprägte Satelliten der 4f-Photolinie sichtbar. Sie entstehen auf die eine oder andere Art als Folge des Mehrelektronen-Charakters des Photoionisationsprozesses, von dem bereits auf S. 17 die Rede war. Eine mögliche Ursache können Mischungen im Endzustand sein, die aus der Abweichung von reiner LSJ-Kopplung entstehen; dadurch werden z.B. der 7F -Linie Terme der Symmetrie 5X beigemischt.

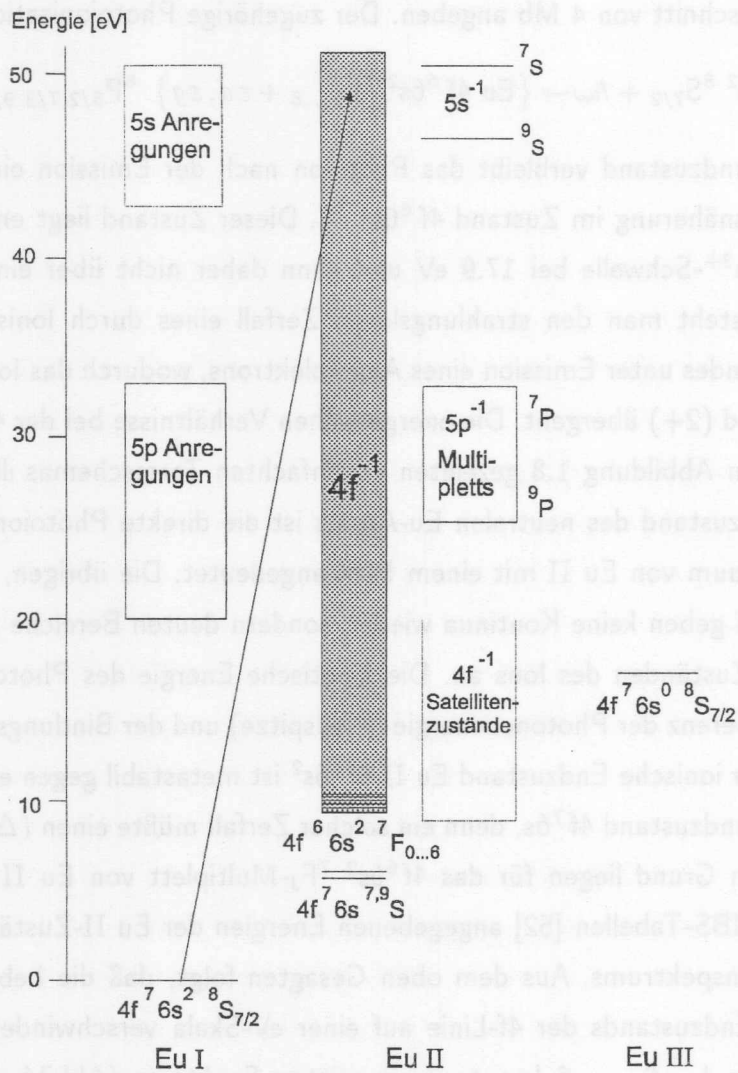


Abbildung 1.8: Vereinfachtes Termschema zur 4f-Photoionisation von Eu-Atomen im XUV-Spektralbereich.

Umgekehrt besitzen die 5X -Zustände ein gewisses Maß an 7F -Charakter, weshalb sie aus dem 8S -Grundzustand angeregt werden können. HF-Rechnungen in der Einkonfigurationsnäherung [61] sagen starke 5X -Satelliten bei 12–13 eV voraus. Daneben gibt es auch „shake-up“-Prozesse, bei denen simultan zur 4f-Emission ein oder mehrere Valenzelektronen angeregt werden (oberhalb der niedrigsten Doppellionisationsschwelle bei 17.9 eV kann auch ein Valenzelektron ins Kontinuum angeregt werden, was als „shake-off“ bezeichnet wird). Allgemeiner kann man „shake“-Prozesse als Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand verstehen. Im vorliegenden Fall könnte es sich um Wechselwirkungen der Valenzkonfigurationen $6s^2$, $5d6s$ und $5d^2$ handeln. Die hohen Drehimpulse des 4f-Lochs und der 5d-Elektronen führen im vorliegenden Fall allerdings zu äußerst linienreichen Spektren, die eine Zuordnung zu den gemessenen Strukturen zwischen 13–18 eV

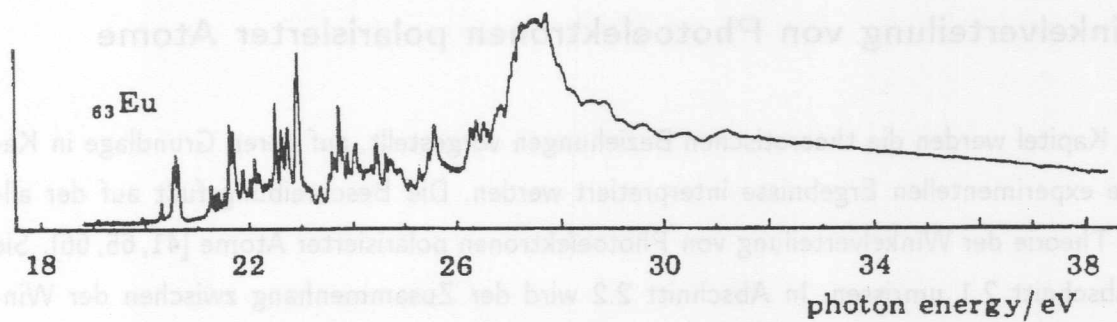


Abbildung 1.9: Photoabsorption von atomarem Eu im Bereich der 5p-Anregungen.

(Abbildung 1.7) wenig aussichtsreich erscheinen lassen.

Oberhalb von 25 eV Bindungsenergie treten die Linien der $5p^{-1}$ -Multipletts hervor. Sie lassen sich grob in zwei Bereiche unterteilen, nämlich in die schärferen 9P -Endzustände unterhalb von 29 eV Bindungsenergie und in die oberhalb davon liegenden 7P -Austauschkomponenten, die aufgrund von Augerzerfällen verbreitert sind [62]. Im vorliegenden Zusammenhang mußten wir darauf achten, den Einfluß der höchst komplexen 5p-Resonanzen auszuschließen. Bei der resonant verstärkten 4f-Photoionisation wird ein 5p-Elektron in ein unbesetztes Orbital angehoben, und das Inner-schalenloch zerfällt nichtstrahlend. In diesem Zerfall füllt das angeregte („Participator“-)Elektron das 5p-Loch auf, und die freiwerdende Energie wird an ein 4f-Elektron übertragen, welches das Atom verläßt. Im Grunde handelt es sich dabei um einen Augerprozeß, der meist als Autoionisation bezeichnet wird. Das komplexe Photoabsorptionsspektrum im Bereich der 5p-Resonanzen ist in Abbildung 1.9 gezeigt. Es wurde bereits vor über 20 Jahren am 500 MeV-Synchrotron der Universität Bonn mit einem 1m-Spektrograph im senkrechten Einfall auf photographische Platten aufgenommen [63]. Die niederenergetischen scharfen Strukturen werden dem $5p_{3/2}$ -Loch zugeordnet und die höherenergetischen, breiteren Strukturen dem $5p_{1/2}$ -Loch; eine detaillierte Zuordnung war bisher nicht möglich. Wir haben generell mit Photonenenergien oberhalb von 38 eV gearbeitet, wo man davon ausgehen kann, daß der Einfluß der 5p-Resonanzen klein ist. Oberhalb von 33 eV ist die Absorption strukturlos und flach (Abbildung 1.9) und rührt hauptsächlich vom 4f-Kontinuum und von der einsetzenden 5p-Kontinuumsabsorption her. Im Einklang mit dieser Beobachtung liegen die höchsten von uns bestimmten 5p-Schwellen unterhalb von 33 eV, wie aus Abbildung 1.7 ersichtlich wird. Es sei angemerkt, daß man bei Anregungsenergien um 50 eV im Bereich der 5s-Schwellen liegt, die elektronenspektroskopisch zu 46.5 eV (9S) und 50.4 eV (7S) bestimmt wurden [59]. Jedoch sind die 5s-Resonanzen der Seltenen Erden schwach und vor allem sehr stark verbreitert (im Festkörper fast 4 eV [64]), so daß wir ihren Einfluß vernachlässigen können.

2 Winkelverteilung von Photoelektronen polarisierter Atome

In diesem Kapitel werden die theoretischen Beziehungen vorgestellt, auf deren Grundlage in Kapitel 3 die experimentellen Ergebnisse interpretiert werden. Die Beschreibung fußt auf der allgemeinen Theorie der Winkelverteilung von Photoelektronen polarisierter Atome [41, 65, 66]. Sie wird in Abschnitt 2.1 umrissen. In Abschnitt 2.2 wird der Zusammenhang zwischen der Winkelverteilung von Photoelektronen und dem Dichroismus hergestellt. Für Anregungsenergien im Röntgen-UV (XUV, 10 bis 200 eV) läßt sich die Beschreibung durch die Einführung einer Reihe von Näherungen vereinfachen. Diese nichtrelativistische Formulierung des Modells wurde von Th. Dohrmann angestoßen [67] und im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Kooperation mit N. Kabachnik und A. Grum-Grzhimailo weiter ausgeführt und verallgemeinert [68]. Sie wird in Abschnitt 2.3 vorgestellt. In Abschnitt 2.4 wird der Zusammenhang der mit unserem Analysator zugänglichen Dichroismus-Meßgrößen mit der allgemeinen Theorie der Winkelverteilung hergestellt.

2.1 Allgemeine Form

Wir betrachten den Photoionisationsprozeß, bei dem das Atom im Anfangszustand durch einen wohldefinierten Gesamtdrehimpuls \vec{J}_0 und weitere Quantenzahlen γ_0 charakterisiert ist. Ein gebundenes Elektron ($n l_0$) wird durch ein Photon $\hbar\omega$ ausgelöst und ins Kontinuum ϵl_j befördert:

$$\gamma_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [\gamma_f(n l_0)^{-1} J_f + \epsilon l_j] J \quad (2.1)$$

Es ist zu beachten, daß im Gegensatz zur Bezeichnung in Kapitel 1 die Quantenzahlen des atomaren Anfangszustands mit dem Index „0“ versehen werden, während die Quantenzahlen ohne Index den Endzustand (Elektron + Ion) bezeichnen. Der ionische Endzustand wird im weiteren mit dem Index „f“ (final) bezeichnet. In der Dipolnäherung gilt für den Bahndrehimpuls des Elektrons $l = l_0 \pm 1$. Nach der Emission des Elektrons bleibt das atomare System im ionischen Endzustand $\gamma_f J_f$ zurück. Auch hier bezeichnet γ_f alle übrigen Quantenzahlen. Die Drehimpulse des Ions \vec{J}_f und des Photoelektrons \vec{j} koppeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . In der Dipolnäherung kann J die Werte $J_0, J_0 \pm 1$ annehmen.

Die Verallgemeinerung der in Gl. (1.18) angegebenen Winkelverteilung für den Fall beliebig polarisierter Atome und beliebig polarisierter Strahlung ist zuerst von Klar und Kleinpoppen [65] angegeben worden. Die vorliegende Arbeit orientiert sich an der Darstellung von Baier, Grum-Grzhimailo und Kabachnik [41]. Im quantenmechanischen Dichtematrix-Formalismus wird das

statistische Ensemble von polarisierten Atomen und polarisierten Photonen durch die zugehörigen Dichteoperatoren beschrieben [40]. Die Herleitung des differentiellen Wirkungsquerschnitts ist bereits ausführlich diskutiert worden [31, 35], weshalb hier auf eine eingehende Darstellung verzichtet werden kann. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation polarisierter Atome lautet nach Baier et al. [41]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \sum_{k_0 k k_\gamma} \bar{A}_{k_0 0} \beta_{k_0 k k_\gamma} F_{k_0 k k_\gamma} \right] \quad (2.2)$$

mit dem winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt σ aus Gl. (1.18). Die normierten statistischen Tensoren $\bar{A}_{k_0 0}$ beschreiben die atomare Polarisation im Anfangszustand. Sie wurden bereits in Abschnitt 1.1 eingeführt. Die Geometriefaktoren $F_{k_0 k k_\gamma}$ sind unabhängig von der Dynamik der Photoionisation; sie beschreiben die Geometrie des experimentellen Aufbaus:

$$F_{k_0 k k_\gamma}(\theta_a, \varphi_a; \theta_e, \varphi_e; p_1, p_2, p_3) = 4\pi \sum_{q_0 q q_\gamma} (k_0 q_0, k q | k_\gamma q_\gamma) Y_{k_0 q_0}(\theta_a, \varphi_a) Y_{k q}(\theta_e, \varphi_e) \rho_{k_\gamma q_\gamma}^\gamma(p_1, p_2, p_3) \quad (2.3)$$

Sie enthalten die Richtung des atomaren Polarisationsvektors \vec{A} in Form von Kugelflächenfunktionen $Y_{k_0 q_0}(\theta_a, \varphi_a)$. Diese sind über einen Clebsch-Gordan-Koeffizienten mit den Kugelflächenfunktionen $Y_{k q}(\theta_e, \varphi_e)$ verknüpft, die die Winkelabhängigkeit der Photoelektronen beinhalten. Die Winkel des Symmetrievektors der atomaren Polarisation θ_a, φ_a mit Index „a“ und die Winkel des Impulsvektors der Photoelektronen θ_e, φ_e mit Index „e“ sind in Bezug auf das Laborsystem definiert, welches geeignet gewählt werden kann. Für den hier verwendeten Aufbau ist zusätzlich eine Integration über den Eintrittsspalt des CMA durchzuführen. Die entsprechenden Geometriefaktoren $G_{k_0 k k_\gamma}$ des CMA werden in Abschnitt 2.4 besprochen. In die Geometriefaktoren geht weiterhin die Polarisation der XUV-Strahlung in Form der statistischen Tensoren der Photonen $\rho_{k_\gamma q_\gamma}^\gamma$ ein. Sie hängen von den Stokes-Parametern [43] p_1, p_2, p_3 ab, wobei p_1 und p_2 den linearen Polarisationsgrad in zwei zueinander um 45° geneigten Richtungen und p_3 den zirkularen Polarisationsgrad angeben. Die entsprechenden Formeln werden im Zusammenhang mit der CMA-Geometrie in Abschnitt 2.4 angegeben.

Von grundlegendem atomphysikalischen Interesse sind die verallgemeinerten Anisotropiekoeffizienten $\beta_{k_0 k k_\gamma}$, die die Winkelverteilung der Photoelektronen bestimmen. Als dynamische Parameter verschafft ihre Messung Zugang zu den Dipolmatrixelementen und den entsprechenden Phasen der auslaufenden Elektronen. Die Bedeutung derartiger „vollständiger“ Photoionisations-Experimente und die Fortschritte auf dem Weg zu ihrer Realisierung [17, 62] wurden bereits in der Einleitung hervorgehoben. Komplementär zum dynamischen Aspekt enthalten die Anisotropieparameter auch die Beschreibung der Drehimpulskopplung des ionischen Endzustands, die im Hinblick auf die Interpretation der Dichroismus-Spektren von großer Bedeutung ist. Bevor die allgemeine Formel für

| Restriktionen | Ursprung | Beispiele | |
|--|---|---------------------|---------------------|
| | | Cr 3p ⁻¹ | Eu 4f ⁻¹ |
| k ₀ ≤ 2J ₀ | 3j-Symbol in Gl. (1.5) | k ₀ ≤ 6 | k ₀ ≤ 7 |
| ≤ 2l ₀ | 9j-Symbol in Gl. (2.22) | k ₀ ≤ 2 | k ₀ ≤ 6 |
| k _γ ≤ 2 | analog zu k ₀ , J _γ = 1 | | |
| k ≤ k ₀ + k _γ , ≥ k ₀ - k _γ | 9j-Symbol in Gl. (2.5) | | |
| gerade | Cl.-Gordan-Koeff. in Gl. (2.5) | k=0,2,4 | k=0,2,4,6,8 |

Tabelle 2.1: Wertebereiche der Summationsindizes k₀, k, k_γ im Wirkungsquerschnitt Gl. (2.2). Die Quantenzahlen J₀, l₀ sind in Gl. (2.1) definiert.

die Anisotropiekoeffizienten angegeben wird, soll noch die folgende alternative Formulierung des differentiellen Wirkungsquerschnitts in Abhängigkeit von Parametern B_{k₀k_γ} eingeführt werden [41]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi\alpha\omega}{3(2J_0+1)} \sum_{k_0 k k_\gamma} \bar{A}_{k_0 0} B_{k_0 k k_\gamma} F_{k_0 k k_\gamma} \quad (2.4)$$

Die B_{k₀k_γ}-Parameter für den durch Gl. (2.1) beschriebenen Photoionisationsprozeß in Abhängigkeit von den Dipolmatrixelementen ⟨γ_fJ_f, l_j: J||D||γ₀J₀⟩ lauten [41]:

$$B_{k_0 k k_\gamma} = 3\hat{J}_0 \sum_{JJ' l l' j j'} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-1/2} \hat{J}' \hat{j} \hat{j}' \hat{l} \hat{l}' (l_0 l' 0 | k_0) \begin{Bmatrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l' & j' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & J & J_f \\ J' & j' & k \end{Bmatrix} \\ \times \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{Bmatrix} \langle \gamma_f J_f, l_j : J || D || \gamma_0 J_0 \rangle \langle \gamma_f J_f, l' j' : J' || D || \gamma_0 J_0 \rangle^* \quad (2.5)$$

Hier wurde die Kurznotation $\hat{J}=(2J+1)^{1/2}$ eingeführt. Die in geschweiften Klammern eingeschlossenen Größen sind 6j- und 9j-Symbole, die geklammerte Größe ist ein Clebsch-Gordan-Koeffizient. Diese Drehimpulskopplungs-Größen und ihre Eigenschaften werden in einer Vielzahl von Büchern behandelt [38, 69]. Die Dipolmatrixelemente deuten die Kopplung im ionischen Endzustand an: Der Gesamtdrehimpuls des Ions \vec{J}_f und des Photoelektrons \vec{j} koppeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . In Gl. (2.5) wurde auf die in [41] angegebene Summation über $\gamma_f J_f$ verzichtet, da hier grundsätzlich feinstrukturaufgelöste Messungen betrachtet werden. Die Summation über k₀k_γ in Gl. (2.2) bzw. (2.4) läuft über alle positiven ganzen Zahlen. Letztlich trägt jedoch nur eine kleine Zahl von Parametern bei, da sich Restriktionen aus der Drehimpulskopplung ergeben; diese sind in der Tabelle 2.1 aufgeführt. Hervorzuheben ist die Einschränkung der statistischen Tensoren $\bar{A}_{k_0 0}$ durch die Bedingung k₀ ≤ 2l₀, wobei l₀ der Bahndrehimpuls des ausgelösten (gebundenen) Elektrons darstellt. Sie ergibt sich im Rahmen der Näherungen, die in Abschnitt 2.3 eingeführt werden. Die-

se Beschränkung erleichtert die Analyse erheblich, wie sich am Beispiel der 3p-Photoionisation von Cr zeigt: Bisher mußte zur Interpretation des LD ad hoc die Annahme gemacht werden, daß die Terme $\propto \bar{A}_{40}$ vernachlässigbar gegen jene $\propto \bar{A}_{20}$ sind [12, 35, 39]. Diese Annahme ist nun innerhalb der in Abschnitt 2.3 gemachten Näherungen streng gerechtfertigt, da $k_0 \leq 2$ für die Emission eines p-Elektrons gilt.

Der Zusammenhang der Anisotropiekoeffizienten $\beta_{k_0 k k \gamma}$ und $B_{k_0 k k \gamma}$ ergibt sich aus der folgenden Normierung [41, Gl. 17]:

$$\beta_{k_0 k k \gamma} = \frac{B_{k_0 k k \gamma}}{\mathcal{S}} \quad (2.6)$$

$$\mathcal{S} = \sum_{J l_j} |\langle \gamma_f J_f, l_j : J || D || \gamma_0 J_0 \rangle|^2 \quad (2.7)$$

Bei der Größe \mathcal{S} handelt es sich um die Verallgemeinerung der aus der optischen Spektroskopie bekannten Linienstärke [70] ins Ionisationskontinuum, und daher im Grunde um die Oszillatorstärke bzw. um den Photoionisations-Wirkungsquerschnitt σ [41, Gl. 19]:

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \alpha \omega}{3(2J_0 + 1)} \mathcal{S} \quad (2.8)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich linear polarisierte Synchrotronstrahlung verwendet. In diesem Fall reproduziert sich Gl. (1.18) aus Gl. (2.2), falls die Terme der atomaren Polarisation mit $k_0 \geq 1$ gleich Null gesetzt werden. Die Eins in Gl. (1.18) entspricht dem Beitrag von $\beta_{000} = \sqrt{3}$. Der konventionelle β -Parameter ist wie folgt mit β_{022} verknüpft [41, Gl. 21]:

$$\beta = -\sqrt{\frac{10}{3}} \beta_{022} \quad (2.9)$$

Zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt polarisierter Atome trägt dagegen nur β_{202} bei, wie sich aus der Integration über den gesamten Raumwinkel ergibt [41, Gl. 25]:

$$\int_{4\pi} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega = \sigma \left[1 - \sqrt{10/3} \bar{A}_{20} \beta_{202} P_2(\cos \theta_a) \right] \quad (2.10)$$

2.2 Dichroismus in der Winkelverteilung

Um direkten Zugang zu den Multipolmomenten A_{10}, A_{20}, \dots der atomaren Polarisation bzw. zu den entsprechenden dynamischen Parametern $\beta_{1kk\gamma}, \beta_{2kk\gamma}, \dots$ zu erhalten, ist es vorteilhaft, geeignete Differenzen in der Photoelektronen-Intensität I für zwei unterschiedliche Polarisationszustände der Atome zu betrachten². Dadurch nämlich entfällt der in Gl. (1.18) angegebene dominierende Beitrag des Monopolterms A_{00} . Wir betrachten getrennt orientierte und ausgerichtete Atome.

²Natürlich kann auch die Polarisation der XUV-Photonen geändert werden, um den Dichroismus zu messen [71]; in dieser Arbeit beschränke ich mich auf die Drehung der atomaren Polarisation.

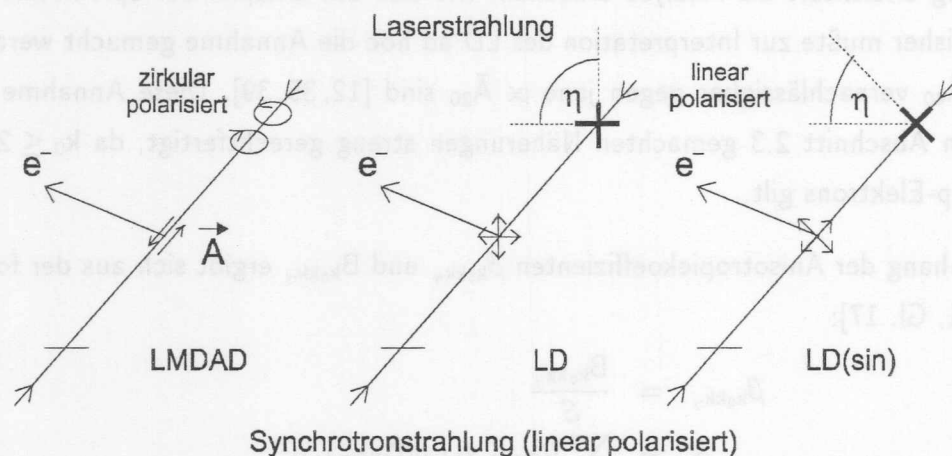


Abbildung 2.1: Experimentelle Anordnungen zur Messung verschiedener Formen des Dichroismus in der Photoionisation. Der Vektor \vec{A} der Orientierung (links) zeigt in Richtung des Photonenspins.

Orientierte Atome

Werden die Atome mithilfe zirkular polarisierter Laserstrahlung präpariert, so spricht man - in Anlehnung an Ferromagnete, die in einem äußeren Magnetfeld orientiert werden können - von einer Orientierung der Atome. Der lineare magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung (LMDAD) ergibt sich für zwei wechselseitig antiparallele Orientierungen der Atome; er wird mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung gemessen. Die Bezeichnung geht auf N. Cherepkov zurück, der Pionierarbeit bei der Beschreibung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie polarisierter Atome und Moleküle geleistet hat [72]. Der magnetische Zirkulardichroismus (CMD) wird stattdessen mit zirkular polarisierter XUV-Strahlung bestimmt. Er wurde in dieser Arbeit nicht gemessen, steht jedoch in engem Zusammenhang mit dem LMDAD, worauf wir in Abschnitt 3.4 beim Vergleich mit Oberflächenmessungen eingehen werden.

Die von uns verwendete Anordnung kollinearier Strahlen zur Messung des LMDAD ist links in Abbildung 2.1 gezeigt. Der LMDAD beruht auf den unterschiedlichen Vorzeichen der ungeraden Momente A_{10}, A_{30}, \dots der atomaren Polarisation für die beiden unterschiedlichen Orientierungen. Die geraden Momente tragen in der Differenz für zwei antiparallele Orientierungen dagegen grundsätzlich nicht zur Winkelverteilung der Photoelektronen bei, da sie ihr Vorzeichen nicht ändern, wie man z.B. anhand von Gl. (1.7) erkennt. Für die theoretische Beschreibung ist es sinnvoll, zwei Parameter B_{LMDAD} bzw. β_{LMDAD} wie folgt einzuführen, die den LMDAD bzw. den

auf den Wirkungsquerschnitt normierten LMDAD beschreiben:

$$\frac{I(\uparrow\uparrow) - I(\uparrow\downarrow)}{I(\uparrow\uparrow) + I(\uparrow\downarrow)} = \frac{\bar{A}_{10}B_{\text{LMDAD}}}{S} = \bar{A}_{10}\beta_{\text{LMDAD}} \quad (2.11)$$

Die Pfeile geben an, daß der Orientierungsvektor \vec{A} parallel (Laserstrahlung RCP) bzw. antiparallel (LCP) zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung orientiert ist. Zur Definition der Strahlungspolarisation siehe S. 6. Die Stärke der atomaren Orientierung \bar{A}_{10} wird auf der rechten Seite der Gleichung als Vorfaktor herausgezogen, da ihr Wert von den experimentellen Bedingungen abhängt, z.B. der Laserintensität. Die Normierung der Differenz der gemessenen Photoelektronenintensitäten I auf die Summe dient dazu, die Abhängigkeit von experimentellen Größen wie der Zahl der einfallenden Photonen, der Dampfdichte im Atomstrahl, der Luminosität des CMA und der Effizienz des Channeltrons zu eliminieren.

Ausgerichtete Atome

Durch optisches Pumpen mit linear polarisierter Laserstrahlung werden die Atome ausgerichtet. Der lineare Dichroismus ausgerichteter Atome (LD) ist definiert als die mit linear polarisierter XUV-Strahlung gemessene Differenz in den Intensitäten I für zwei zueinander senkrechte Ausrichtungen der Atome. Der Winkel η zwischen den beiden Polarisationsvektoren von Laser- und Synchrotronstrahlung in der kollinearen Geometrie kann mithilfe eines Fresnel-Rhombus durchgestimmt werden. Dieser Freiheitsgrad erlaubt die Messung zweier unabhängiger Parameter, die wir hier als LD und LD(sin) bezeichnen (Abbildung 2.1 Mitte und rechts). Der LD ist definiert als Differenz, bei der die Atome parallel ($\parallel, \eta = 0^\circ$) bzw. senkrecht ($\perp, \eta = 90^\circ$) zur Polarisationsachse der XUV-Strahlung ausgerichtet sind:

$$\frac{I(\parallel) - I(\perp)}{I(\parallel) + 2 \cdot I(\perp)} = \frac{\bar{A}_{20}B_{\text{LD}}}{S} = \bar{A}_{20}\beta_{\text{LD}} \quad (2.12)$$

Der etwas befremdliche Faktor 2 in der Normierung auf die Linienstärke hat seine Richtigkeit [73, Gl. 7]. Der LD(sin) ist gegenüber dem LD um 45° gedreht, d.h. er wird bei den Winkeln $\eta = \pm 45^\circ$ bestimmt:

$$\frac{I(45^\circ) - I(-45^\circ)}{I(\parallel) + 2 \cdot I(\perp)} = \frac{\bar{A}_{20}B_{\text{LD}(\sin)}}{S} = \bar{A}_{20}\beta_{\text{LD}(\sin)} \quad (2.13)$$

Der LD, nicht jedoch der LD(sin), kann aufgrund des Beitrags von β_{202} (Gl. 2.33) auch in vollständig winkelintegrierenden Experimenten gemessen werden (s. Gleichung 2.10). Aus diesem Grund kann beim LD auf den Zusatz „AD“ verzichtet werden kann. Allerdings sollte man nicht vergessen, daß der LD selbst in niedrigster Ordnung $k_0 = 2$ im allgemeinen einen winkelabhängigen Beitrag enthält, nämlich den von β_{242} , der integriert über 4π verschwindet.

2.3 Näherungen

Die im XUV-Spektralbereich angeregten Photoelektronenspektren offenschaliger Atome reflektieren LSJ-gekoppelte Endzustände. Am besten gilt dies für die 3p-Schale der 3d-Übergangsmetalle und die 4d-Schale der Seltenen Erden aufgrund der ausgesprochen starken Interschalen- bzw. Intraschalen-Kopplung des Innerschalenlochs an die offene 3d- bzw. 4f-Schale. Aus ähnlichen Gründen ist die LSJ-Näherung ein guter Ausgangspunkt zur Beschreibung der 3s- und 3d-Spektren der 3d-Übergangsmetalle und der 4f-, 5s- und 5p-Spektren der Seltenen Erden, wobei Abweichungen bei den schweren Seltenen Erden auftreten. Das 4f-Spektrum von Eu wird gut in LSJ-Kopplung beschrieben. Hier soll daher die in Abschnitt 2.2 vorgestellte Theorie für LSJ-gekoppelte Endzustände entwickelt werden. Die nichtrelativistische Näherung und die Einkonfigurationsnäherung werden eingeführt, um die Zahl der dynamischen Parameter auf ein Minimum zu reduzieren und anhand der vereinfachten Formeln allgemeine Zusammenhänge aufzuzeigen.

Die dynamischen Dipolmatrixelemente, welche die Anisotropiekoeffizienten Gl. (2.5) prägen, sind in Abschnitt 2.1 für jJ_f -gekoppelte Endzustände $|\gamma_f J_f, l j : J\rangle$ angegeben worden. Falls L und S gute Quantenzahlen darstellen, schreibt sich der Photoionisationsprozeß Gl. (2.1)

$$\gamma_0 L_0 S_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [\gamma_f (nl_0)^{-1} L_f S_f J_f + \epsilon l s] \text{LSJ} \quad (2.14)$$

Dabei wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung des Kontinuumselektrons vernachlässigt, was im allgemeinen eine sehr gute Näherung darstellt. Die Transformation der Endzustands-Wellenfunktion im Dipolmatrixelement von jJ_f - nach LS-Kopplung [70, Gl. 20.29] führt auf

$$\langle \gamma_f L_f S_f [J_f], l \frac{1}{2} [j] : J \| D \| \gamma_0 J_0 \rangle = \sum_{LS} \hat{L} \hat{S} \hat{J}_f \hat{j} \begin{Bmatrix} L_f & l & L \\ S_f & \frac{1}{2} & S \\ J_f & j & J \end{Bmatrix} \langle \gamma_f L_f l [L] S_f \frac{1}{2} [S] : J \| D \| \gamma_0 L_0 S_0 J_0 \rangle \quad (2.15)$$

Die Dipolmatrixelemente auf der rechten Seite werden mit D_{ILSJ} bezeichnet. Im folgenden wird die Näherung gemacht, daß die Dipolmatrixelemente nicht von J, J_f abhängen; dann folgt [70, Gl. 31.34, 31.38]

$$D_{ILSJ} = (-1)^{L+S_0+J_0+1} \hat{J}_0 \hat{S}_0^{-1} \begin{Bmatrix} L & J & S_0 \\ J_0 & L_0 & 1 \end{Bmatrix} D_{ILS} \delta_{SS_0} \quad (2.16)$$

Hier bezeichnet

$$D_{ILS} = \langle \gamma_f L_f S_f, l \frac{1}{2} : LS \| D \| \gamma_0 L_0 S_0 \rangle$$

die Dipolmatrixelemente in LS-Kopplung. Der Spin-Index wird beibehalten, da die Dipolmatrixelemente im allgemeinen über das „Parentage“-Schema zur Beschreibung der Endzustands-Wellenfunktion [70, §31.5] noch vom Spin S abhängen. Obige Annahmen begründen die nichtrelativistische Näherung für die Übergangsmatrixelemente. Es soll jedoch betont werden, daß die

Feinstrukturaufspaltung J_f des ionischen Endzustands weiterhin berücksichtigt wird. Innerhalb der nichtrelativistischen Näherung läßt sich die Summation über $j j' J J'$ in Gl. (2.5) nun analytisch ausführen [69]. Die Rechnung ergibt folgenden Ausdruck für die Anisotropiekoeffizienten [68]:

$$B_{k_0 k k_\gamma} = 3 \hat{J}_0^3 \hat{J}_f^2 (-1)^{J_f + L_f - S_0 - 1/2 + k_0} \sum_{x_0 x_f x} (\hat{x}_0 \hat{x}_f \hat{x})^2 (-1)^{x_f + x} \begin{Bmatrix} S_f & S_f & x_f \\ L_f & L_f & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & S_f & x_f \\ S_0 & S_0 & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k_0 & k & k_\gamma \\ x & x_0 & x_f \end{Bmatrix} \\ \times \sum_{LL'L'} (-1)^{L+L'+L'} \hat{L} \hat{L}' \hat{L} (10L'0|k0) \begin{Bmatrix} L_0 & S_0 & J_0 \\ L_0 & S_0 & J_0 \\ x_0 & x_f & k_0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_0 & 1 & L \\ L_0 & 1 & L' \\ x_0 & k_\gamma & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_f & l & L \\ L_f & l' & L' \\ x_f & k & x \end{Bmatrix} D_{ILS} D_{l'L'S}^* \quad (2.17)$$

Die Summe über die künstlichen Quantenzahlen $x_0 x_f x$ läuft über alle ganzen Zahlen, wird aber praktisch durch Dreiecksungleichungen auf wenige Summanden eingeschränkt. Zur Auswertung des normierten Dichroismus benötigt man den Wirkungsquerschnitt Gl. (2.7); er lautet in dieser Näherung [68]

$$S = \hat{J}_0^2 \hat{J}_f^2 (-1)^{J_f + J_0 + 1/2} \sum_x (-1)^{x} \hat{x}^2 \begin{Bmatrix} L_0 & L_0 & x \\ S_0 & S_0 & J_0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_0 & S_0 & x \\ S_f & S_f & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & S_f & x \\ L_f & L_f & J_f \end{Bmatrix} \\ \times \sum_{LL'L'} (-1)^{L+L'+L'} \hat{L} \hat{L}' \begin{Bmatrix} L_f & L_f & x \\ L & L' & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & x \\ L_0 & L_0 & 1 \end{Bmatrix} D_{ILS} D_{l'L'S}^* \quad (2.18)$$

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit einer Arbeit über den Photoionisations-Wirkungsquerschnitt im Falle aufgelöster atomarer Feinstruktur [74, Gln. 7,8].

In vielen Fällen geht man bei der theoretischen Beschreibung der Photoionisation von der Einkonfigurationsnäherung aus: Es wird nur die Endzustandskonfiguration berücksichtigt, die sich aus der Grundzustandskonfiguration durch die Entfernung eines Elektrons aus dem Orbital ($n l_0$) ergibt. Weiterhin wird die Annahme gemacht, daß die Radialwellenfunktionen im Endzustand nicht mehr von der Mehrelektronen-Kopplung, d.h. von den Quantenzahlen L_0, S_0, L_f, S_f, L, S abhängen. Hinter beiden Annahmen verbirgt sich physikalisch die Vernachlässigung von Mehrelektronen-Wechselwirkungen. Mit den obigen Näherungen können die Mehrelektronen-Dipolmatrixelemente D_{ILS} aus Gl. (2.17) auf die Eielektronen-Dipolmatrixelemente D_l reduziert werden:

$$D_{ILS} \rightarrow \text{Kopplungsfaktor} \times D_l \times \langle \text{Photoion} | \text{Atom}^* \rangle \quad (2.19)$$

$$D_l = |D_l| i^{-l} e^{i\delta_l} = \langle \varepsilon l || d || n l_0 \rangle \quad (2.20)$$

Hier wurden die Dipolamplituden $|D_l|$ und Phasen δ_l der komplexen Dipolmatrixelemente gemäß der üblichen Phasenkonvention [43, 50] eingeführt. Die Phasen δ_l enthalten die langreichweitige Coulombstreuphase σ_l und die zusätzliche Phasenverschiebung durch das kurzreichweitige atomare Potential. Die Dynamik der Photoionisation wird in dieser Näherung von drei dynamischen

Parametern beschrieben, nämlich den Dipolamplituden $|D_{l_0-1}|$, $|D_{l_0+1}|$ und der Phasendifferenz $\delta_{l_0-1} - \delta_{l_0+1}$. Der Drehimpuls-Kopplungsfaktor in Gl. (2.19) trägt in Verbindung mit der Energieaufspaltung der Endzustände der Inter- bzw. Intraschalen-Kopplung der Elektronen Rechnung (die Reduktion der Dipolmatrixelemente entspricht also nicht dem vollständigen Übergang in das Einelektronenbild). Das Überlappintegral $\langle \text{Photoion} | \text{Atom}^* \rangle$ auf der rechten Seite von Gl. (2.19) berücksichtigt die Relaxation des Atomrumpfes. Der Zustand $|\text{Atom}^*\rangle$ bezeichnet das unrelaxierte Atom mit Innerschalenloch. In der „Frozen core“-Näherung, wo die Radialwellenfunktionen der unbeteiligten Elektronen nicht relaxieren und somit in Anfangs- und Endzustand identisch sind, ergibt das Überlappintegral den Wert 1 und kann ignoriert werden. Die Relaxation des Atomrumpfes führt dazu, daß das Überlappintegral von 1 abweicht. Wir kommen bei Gelegenheit auf die Auswirkungen der ionischen Relaxation zurück.

Infolge der Reduktion Gl. (2.19) können die Summationen über LL' in Gl. (2.17) analytisch durchgeführt werden. Die Anisotropieparameter faktorisieren letztlich in Koeffizienten $C_{k_0}(L_f, S_f, J_f)$, die die Drehimpulskopplung im ionischen Endzustand beinhalten, und in „reduzierte Anisotropieparameter“ $b_{k_0kk_\gamma}$ [68]:

$$B_{k_0kk_\gamma} = C_{k_0}(L_f, S_f, J_f) \cdot b_{k_0kk_\gamma} \quad (2.21)$$

Die gesamte Dynamik des Photoionisationsprozesses steckt dann in den reduzierten Einelektronengrößen

$$b_{k_0kk_\gamma} = \sum_{l'l'} (-1)^{l+l'} \hat{l} \hat{l}' \langle l_0, l'0 | k_0 \rangle \begin{Bmatrix} l_0 & l & 1 \\ l_0 & l' & 1 \\ k_0 & k & k_\gamma \end{Bmatrix} D_l D_{l'}^* \quad (2.22)$$

die nur noch vom Bahndrehimpuls des auslaufenden Elektrons abhängen. Aus einer Dreiecksungleichung folgt $k_0 \leq 2l_0$ und damit unmittelbar, daß innerhalb der beschriebenen Näherungen kein Dichroismus in der Emission eines s-Elektrons ($l_0=0$) beobachtet werden kann. Die reduzierten Anisotropiekoeffizienten hängen nicht mehr von den Drehimpuls-Quantenzahlen des Ions ab und sind folglich konstant in allen Photolinien des Einkonfigurations-Spektrums. Das hat bemerkenswerte Konsequenzen für die Beschreibung des Dichroismus im Photoelektronenspektrum: Die relative Stärke des Dichroismus in jeder durch die Quantenzahlen L_f, S_f, J_f des Ions charakterisierten Photolinie wird unter Zugrundelegung von Einelektronen-Dipolmatrixelementen allein durch die Drehimpulskopplung beschrieben³. Für den magnetischen Dichroismus sind dabei nach dem in Abschnitt 2.2 Gesagten in niedrigster Ordnung die Drehimpulskopplungs-Koeffizienten C_1 maßgeblich, für den linearen Dichroismus die Koeffizienten C_2 .

³Einschränkend muß hinzugefügt werden, daß der Beitrag höherer Multipolmomente der atomaren Polarisation noch von der Dynamik abhängt; das kann man daran erkennen, daß Gl. (2.21) nicht im Rang k_0 der statistischen Tensoren \bar{A}_{k_0} faktorisiert.

Die Kopplungskoeffizienten C_{k_0} können mithilfe der Racah-Algebra ermittelt werden [70]. Im folgenden konzentriere ich mich auf den einfachen Fall $L_0 = 0$, der insbesondere Atome mit halbgefüllten Schalen wie das ausführlich untersuchte atomare Cr $3d^5 4s^1 S_3$ [12, 35, 39, 75, 76] und das Eu $4f^7 6s^2 S_{7/2}$ betrifft. Atome mit nichtverschwindendem Bahndrehimpuls werden in Anhang B behandelt.

Atome mit S-Symmetrie

Für $L_0 = 0$ ist die „Parentage“ aufgrund des maximalen Spins eindeutig, und die Reduktion der Dipolmatrixelemente führt auf [70, Gl. 31.38]

$$D_{ILS} = \hat{S}_0 D_I \delta_{L_f l_0} \quad (2.23)$$

Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf der rechten Seite auf die Angabe des ionischen Überlappintegrals verzichtet. Das Einsetzen von Gl. (2.23) und $L_0 = 0$, $L = L' = 1$ sowie Ausführung der Summen über $x_0 x_f x$ in Gl. (2.17) führt auf die faktorisierte Form Gl. (2.21); die Drehimpulskopplungs-Faktoren für Atome mit S-Symmetrie sind gegeben durch [68]

$$C_{k_0}^S(L_f, S_f, J_f) = 3 \hat{S}_0^3 \hat{J}_f^2 (-1)^{k_0 + L_f + J_f - J_0 - 1/2} \begin{Bmatrix} S_f & S_f & k_0 \\ L_f & L_f & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & S_f & k_0 \\ S_0 & S_0 & \frac{1}{2} \end{Bmatrix} \quad (2.24)$$

Für den Wirkungsquerschnitt Gl. (2.18) ergibt sich in ähnlicher Weise

$$S^S = \frac{(2J_f + 1)(2S_0 + 1)}{(2L_f + 1)(2S_f + 1)} \sum_l |D_l|^2 \quad (2.25)$$

Für Atome mit S-Symmetrie kann man Gl. (2.17) sogar direkt vereinfachen, ohne auf die Näherung Gl. (2.23) zurückgreifen zu müssen. Einsetzen von $L_0 = 0$, $L = L' = 1$ und Ausführung der Summen über $x_0 x_f x$ in Gl. (2.17) ergibt [68]

$$B_{k_0 k k_\gamma}^S(J_f) = \hat{S}_0^{-2} C_{k_0}^S(J_f) \times \sum_{l'l'} (-1)^{l+l'} \hat{l} \hat{l}' (l0, l'0 | k_0) \begin{Bmatrix} L_f & l & 1 \\ L_f & l' & 1 \\ k_0 & k & k_\gamma \end{Bmatrix} D_{l1S} D_{l'1S}^* \quad (2.26)$$

Die Drehimpulskopplungsfaktoren $C_{k_0}^S(J_f)$ sind durch Gl. (2.24) gegeben. Bemerkenswerterweise faktorisieren die Winkelverteilungsparameter für Atome mit S-Symmetrie in der nichtrelativistischen Näherung vollständig im Gesamtdrehimpuls des Ions J_f .

2.4 Dichroismus-Messungen mit dem Zylinderspiegel-Analysator

Das von uns eingesetzte Elektronenspektrometer (CMA) zeichnet sich durch eine mit der Integration über 180° Azimutwinkel verbundenen Steigerung der Zählrate aus. Eine Integration über

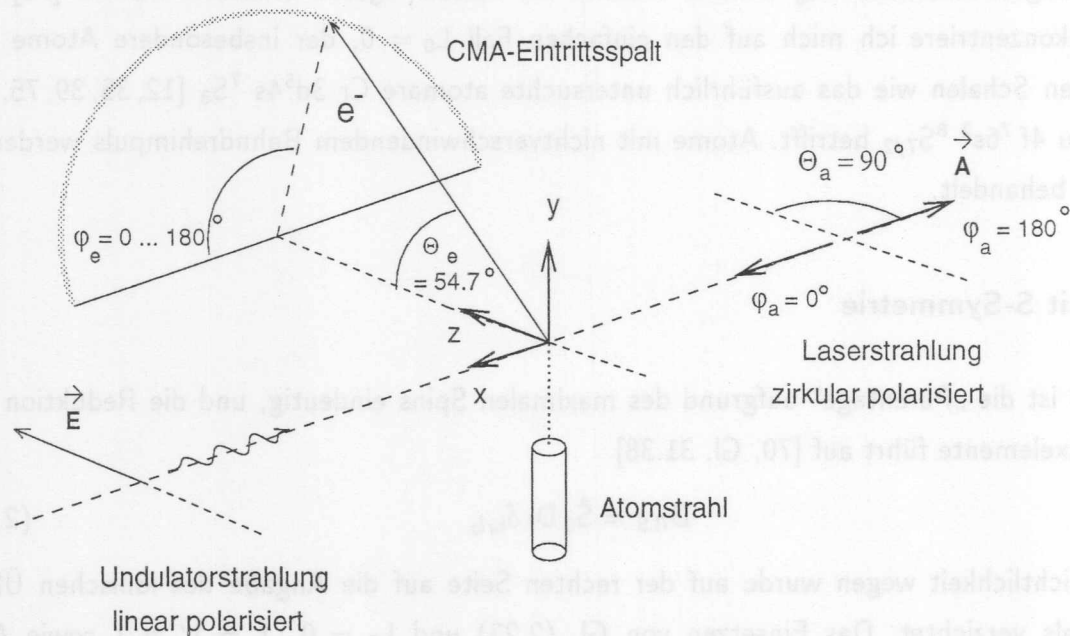


Abbildung 2.2: Definition des Koordinatensystems für den Zylinderspiegel-Analysator, hier gezeigt für zirkular polarisierte Laserstrahlung zur Messung des LMDAD.

den vollen Azimutwinkel käme in unserer Geometrie, wo die Spektrometerachse parallel zum Polarisationsvektor der XUV-Strahlung angeordnet ist, dagegen einer Integration über den gesamten Raumwinkel gleich. Mit einem 360°-CMA könnte der LMDAD, der nur in der Winkelverteilung auftritt, deshalb nicht gemessen werden. Ziel dieses Abschnitts ist es, die in den Gleichungen (2.11)–(2.13) eingeführten Dichroismus-Meßgrößen B_{LMDAD} , B_{LD} und $B_{\text{LD}(\sin)}$ für den von uns verwendeten CMA mit den in der theoretischen Beschreibung benutzten Anisotropieparametern $B_{k_0 k k_\gamma}$ in Verbindung zu bringen.

Die Geometrie des 180°-CMA ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Das eingezeichnete Koordinatensystem ist so gewählt, daß es sich zur rechnerischen Durchführung der Integration über den 180°-Halbkreis des CMA eignet. Die z-Achse weist in Richtung des Feldvektors der XUV-Strahlung und die x-Achse in Ausbreitungsrichtung der Laserphotonen. Die Winkel des Symmetrievektors \vec{A} der atomaren Polarisation θ_a, φ_a und des Elektronenimpulses θ_e, φ_e sind ebenfalls gekennzeichnet. Der CMA ist so konstruiert, daß Elektronen nur unter dem magischen Winkel $\theta_e = 54.7^\circ$ nachgewiesen werden (s. Diskussion im Anschluß an Gl. 1.18). Die Geometrie-Faktoren $F_{k_0 k k_\gamma}$ Gl. (2.3) sind durch die CMA-Geometriefaktoren $G_{k_0 k k_\gamma}$ zu ersetzen, die der Integration über den Azimutwinkel φ_e Rechnung tragen [41, 73]:

$$G_{k_0 k k_\gamma}(\theta_a, \varphi_a) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi F_{k_0 k k_\gamma}(\theta_a, \varphi_a, \theta_e = 54.7^\circ, \varphi_e; p_1, p_2, p_3) d\varphi_e \quad (2.27)$$

$$\begin{array}{cccccc} \rho_{00}^\gamma & \rho_{10}^\gamma & \rho_{1\pm 1}^\gamma & \rho_{20}^\gamma & \rho_{2\pm 1}^\gamma & \rho_{2\pm 2}^\gamma \\ \hline 1/\sqrt{3} & 0 & \pm p_3/2 & -(1+3p_1)/2\sqrt{6} & -ip_2/2 & (1-p_1)/4 \end{array}$$

Tabelle 2.2: Multipolmomente $\rho_{k_\gamma q_\gamma}^\gamma$ der Photonen-Dichtematrix in der Geometrie aus Abbildung 2.2; Details zur Berechnung s. [31]. In der Fundamentalen des Undulators kann näherungsweise $p_1=1$ und $p_2=p_3=0$ angenommen werden.

Die Normierung $1/\pi$ geht auf A. Grum-Grzhimailo et al. zurück [73]. Sie hat den Vorzug, daß sich die mit dem CMA gemessene Intensität in Analogie zu Gl. (2.2) schreiben läßt, wobei im wesentlichen nur die Geometriefaktoren F durch G zu ersetzen sind:

$$I = C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \left[1 + \sum_{k_0 k k_\gamma} \bar{A}_{k_0 0} \beta_{k_0 k k_\gamma} G_{k_0 k k_\gamma} \right] \quad (2.28)$$

Wird auf die Normierung $1/\pi$ verzichtet, ist die Eins in Gl. (2.28) durch ein π zu ersetzen. Die Konstante C_{exp} hängt von schwer zu bestimmenden experimentellen Größen wie der Dampfdichte im Atomstrahl ab. Es ist zu beachten, daß die statistischen Tensoren $\rho_{k_\gamma q_\gamma}^\gamma(p_1, p_2, p_3)$ der XUV-Photonen, die in den Geometriefaktoren $G_{k_0 k k_\gamma}$ eingehen, vom Koordinatensystem abhängen. Die Photonen-Multipolmomente in der CMA-Geometrie [31] sind in Tabelle 2.2 angegeben. Die CMA-Geometriefaktoren hängen allgemein noch von den Winkeln (θ_a, φ_a) der atomaren Polarisation ab, die sich für zirkular und linear polarisierte Laserstrahlung unterscheiden. Diese beiden Fälle sollen hier gesondert betrachtet werden.

Zirkular polarisierte Laserstrahlung

Für zirkular polarisierte Laserstrahlung zeigt der Vektor \vec{A} der atomaren Orientierung in Richtung des Spins der Laserphotonen. Die sich daraus ergebenden Winkel θ_a, φ_a für die CMA-Geometriefaktoren Gl. (2.27) sind in Tabelle 2.3 angegeben. Wir wenden uns zunächst separat dem Nenner in Gl. (2.11) zu. Nach [39, Gl. 38] gilt unter Vernachlässigung von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60}

$$\frac{I(\uparrow\uparrow) + I(\uparrow\downarrow)}{2} = C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \cdot \left[1 - \bar{A}_{20} \sqrt{\frac{5}{3}} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{202} + \frac{\sqrt{7}}{6} \beta_{242} \right) \right] \quad (2.29)$$

Der Term proportional zu \bar{A}_{20} in den eckigen Klammern ist betragsmäßig klein gegenüber 1, in unserem Experiment lag er im Bereich von 0.05. Er spielt für die Bestimmung des normierten Dichroismus keine große Rolle und wird vernachlässigt, da die Unsicherheit in der Orientierung \bar{A}_{10} überwiegt. In dieser Näherung entspricht der Nenner in Gl. (2.11) einer Normierung auf den

| Polarisation der Laserstrahlung | θ_a | φ_a |
|---------------------------------|------------|-------------|
| RCP | $\pi/2$ | π |
| LCP | $\pi/2$ | 0 |
| Linear | η | $\pi/2$ |

Tabelle 2.3: Winkel θ_a, φ_a des Symmetrievektors \vec{A} der atomaren Polarisation für verschiedene Polarisationszustände der Laserstrahlung. Die Winkel sind in Bezug auf das in Abbildung 2.2 gezeigte Koordinatensystem definiert.

winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt σ :

$$\frac{I(\uparrow\uparrow) + I(\uparrow\downarrow)}{2} \simeq C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \quad (2.30)$$

Der normierte LMDAD in der CMA-Geometrie kann nun durch Einsetzen von Gl. (2.28) in Gl. (2.11) mithilfe der Tabelle A.2 in Anhang A unter Beachtung von Gl. (2.30) ohne weiteres berechnet werden. Wir erhalten bis zur Ordnung $k_0=5$

$$B_{\text{LMDAD}} = + \frac{i\sqrt{2}}{36\pi\sqrt{3}} \left[72\sqrt{5}B_{122} + 2\sqrt{2} \frac{\bar{A}_{30}}{\bar{A}_{10}} \left(9\sqrt{10}B_{322} + 25B_{342} \right) + \frac{\bar{A}_{50}}{\bar{A}_{10}} \left(50B_{542} - 3\sqrt{7}B_{562} \right) \right] \quad (2.31)$$

Linear polarisierte Laserstrahlung

Das Vorgehen ist hier analog zum obigen Fall. Für linear polarisierte Laserstrahlung ist die Symmetrieachse der atomaren Polarisation parallel zum Feldvektor der Laserstrahlung. Die entsprechenden Winkel θ_a, φ_a sind ebenfalls in Tabelle 2.3 angegeben. Ich schließe mich der üblichen Konvention an, den Winkel θ_a zwischen den Polarisationsvektoren der beiden Strahlungsquellen, der mithilfe des optischen Polarisators durchgestimmt werden kann, mit η zu bezeichnen. Die Normierung ergibt sich in diesem Fall zu [73, Gl. 7]

$$\frac{I(\parallel) + 2 \cdot I(\perp)}{3} \simeq C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \quad (2.32)$$

da Terme $\propto A_{40}$ gegenüber 1 vernachlässigbar sind. Analog zu B_{LMDAD} folgt für den LD Gl. (2.12) in der Ordnung $k_0=6$ unter Benutzung von Tabelle A.1 aus Anhang A

$$B_{\text{LD}} = \frac{1}{6336\sqrt{3}} \left[-1056 \left(3\sqrt{10}B_{202} - \sqrt{35}B_{242} \right) - 20 \frac{\bar{A}_{40}}{\bar{A}_{20}} \left(77B_{440} + 10\sqrt{154}B_{442} + 20\sqrt{22}B_{462} \right) + 7 \frac{\bar{A}_{60}}{\bar{A}_{20}} \left(210\sqrt{22}B_{642} + 88\sqrt{13}B_{660} + 16\sqrt{1001}B_{662} - 121\sqrt{14}B_{682} \right) \right] \quad (2.33)$$

Die Messung des LD bei paralleler und senkrechter Ausrichtung der Atome relativ zur Polarisationsachse der Strahlung ist die nächstliegende, aber nicht die einzige Art, den linearen Dichroismus zu bestimmen. Inzwischen gibt es Beispiele, wo der LD(sin) den LD an Stärke überwiegt, so z.B. in der um 50 eV angeregten 5p-Emission von Eu-Atomen [62]. Dieser Befund wird verständlich, wenn der Wirkungsquerschnitt Gl. (2.28) in Harmonische von η entwickelt wird [73, Gl. 15]⁴ (die höheren Momente A_{40} und A_{60} werden hier vernachlässigt):

$$\begin{aligned} I(\eta) &= C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \left[1 + \bar{A}_{20} 2\beta_{\text{LD}(\cos)} P_2^0(\cos\eta) + \bar{A}_{20} \beta_{\text{LD}(\sin)} P_2^1(\cos\eta) \right] \\ &= C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \left[a + \frac{3}{2} \bar{A}_{20} (\beta_{\text{LD}(\cos)} \cos 2\eta + \beta_{\text{LD}(\sin)} \sin 2\eta) \right] \end{aligned} \quad (2.34)$$

wobei die Konstante a nicht von η abhängt. In der Ordnung $k_0 = 2$ können also tatsächlich zwei unabhängige Dichroismus-Parameter gemessen werden. Der LD hat eine kosinusförmige Abhängigkeit⁵ von η mit Periode π , der LD(sin) entsprechend eine sinusförmige. Für den LD(sin) ergibt die Auswertung der Geometriefaktoren die Beziehung

$$\begin{aligned} B_{\text{LD}(\sin)} &= \frac{1}{498960\pi\sqrt{3}} \left[15840 \left(21\sqrt{10}B_{220} + 5\sqrt{14}(3B_{222} + \sqrt{5}B_{242}) \right) \right. \\ &\quad - 600 \frac{\bar{A}_{40}}{\bar{A}_{20}} \left(99\sqrt{70}B_{422} + 385\sqrt{2}B_{440} + \sqrt{77}B_{442} - 196\sqrt{11}B_{462} \right) \\ &\quad \left. + 7 \frac{\bar{A}_{60}}{\bar{A}_{20}} \left(-6300\sqrt{11}B_{642} + 11627\sqrt{26}B_{660} + 1619\sqrt{2002}B_{662} + 27792\sqrt{7}B_{682} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.35)$$

Es lohnt sich, Gl. (2.34) umzuschreiben, indem man von den unabhängigen Parametern $\beta_{\text{LD}(\sin)}$, $\beta_{\text{LD}(\cos)}$ zu den Größen $\beta_{\text{LD}}^{\text{max}}$, δ^{tilt} übergeht [73, Gl. 24]:

$$I(\eta) = C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \left[a + \frac{3}{2} \bar{A}_{20} \beta_{\text{LD}}^{\text{max}} \cos 2(\eta - \delta^{\text{tilt}}) \right] \quad (2.36)$$

$$\beta_{\text{LD}}^{\text{max}} = \sqrt{\beta_{\text{LD}}^2 + \beta_{\text{LD}(\sin)}^2} \quad (2.37)$$

$$\tan 2\delta^{\text{tilt}} = \frac{\text{LD}(\sin)}{\text{LD}(\cos)} \quad (2.38)$$

Aus Gl. (2.36) kann man ablesen, daß bei einem Winkel $\eta = \delta^{\text{tilt}}$, dem sog. „Phasentilt“ [73], der lineare Dichroismus mit maximalem Signal bestimmt werden kann. Das ist im Hinblick auf eine denkbare Anwendung des dichroitischen Effekts, z.B. zur Bestimmung des Polarisationsgrades der XUV-Strahlung, von Interesse. Aus atomphysikalischer Sicht kommt dem Phasentilt Bedeutung bei der Extrahierung von Matrixelementen und Phasen zu [17, 62]. Nach Gl. (2.38) stellt er ein Maß für die relativen Stärken von LD(sin) und LD(cos) dar; durch die Verhältnisbildung wird der Einfluß der nur ungenau bekannten atomaren Ausrichtung \bar{A}_{20} eliminiert. Der Phasentilt kann durch Einsetzen der Beziehungen (2.35) und (2.33) in Gl. (2.38) berechnet werden.

⁴Der Zusammenhang mit den dort definierten Parametern lautet $a_{20} = 2\beta_{\text{LD}}$, $a_{21} = \beta_{\text{LD}(\sin)}$.

⁵In dieser Arbeit verwende ich die Bezeichnung LD(cos) synonym mit der ursprünglichen LD [39].

Unter Vernachlässigung von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} ergibt sich innerhalb unseres Modells sofort, daß er allein durch die reduzierten Parameter $b_{k_0 k k \gamma}$ gegeben ist, da aufgrund von Gl. (2.21) sowohl die Kopplungskoeffizienten C_2 als auch das Alignment \bar{A}_{20} in Zähler und Nenner herausfallen:

$$\tan 2\delta^{\text{tilt}} = \frac{8}{3\pi} \frac{3\sqrt{7}b_{220} + 3\sqrt{5}b_{222} + 5b_{242}}{-6\sqrt{7}b_{202} + 7\sqrt{2}b_{242}} \quad (2.39)$$

Daraus folgt unmittelbar, daß in dieser Näherung der Phasentilt nicht von den Quantenzahlen des ionischen Endzustands abhängt. Er sollte bei einer bestimmten Anregungsenergie in allen Photolinien eines Spektrums $(nl_0)^{-1}$ identisch sein. Unter Hinzunahme von A_{40} ist diese Aussage nicht mehr gültig. Dann ist zunächst klar, daß die Fundamente mit Periode π im η -Winkelspektrum modifiziert wird durch den Beitrag höherer Multipolmomente zum LD(sin) bzw. LD(cos). Daneben treten jedoch auch noch höhere Harmonische auf, in der 4. Ordnung beispielsweise mit Periode $\pi/2$. Unter Berücksichtigung von A_{40} gehen die Gleichungen (2.36)–(2.38) über in

$$I(\eta) = C_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4} \left[a + \frac{3}{2} \bar{A}_{20} \beta_{\text{LD}}^{\text{max}} \cos 2(\eta - \delta^{\text{tilt}}) + \frac{3}{2} \bar{A}_{40} \beta_4^{\text{max}} \cos 4(\eta - \delta_4^{\text{tilt}}) \right] \quad (2.40)$$

$$\beta_4^{\text{max}} = \sqrt{\beta_{4(\text{sin})}^2 + \beta_{4(\text{cos})}^2} \quad (2.41)$$

$$\beta_{4(\text{sin})} = -\frac{5}{2376\pi\sqrt{3}} \left[99\sqrt{70}\beta_{422} + 385\sqrt{2}\beta_{440} + \sqrt{77}\beta_{442} - 196\sqrt{11}\beta_{462} \right] \quad (2.42)$$

$$\beta_{4(\text{cos})} = \frac{35}{6\sqrt{3}} \left[77\beta_{440} + 10\sqrt{154}\beta_{442} + 20\sqrt{22}\beta_{462} \right] \quad (2.43)$$

$$\tan 4\delta_4^{\text{tilt}} = \beta_{4(\text{sin})} / \beta_{4(\text{cos})} \quad (2.44)$$

Die maximale Amplitude β_4^{max} der 2. Harmonischen im η -Winkelspektrum ist durch zwei unabhängige Parameter $\beta_{4(\text{sin})}$ und $\beta_{4(\text{cos})}$ bestimmt. Wie sich zeigt, ist β_4^{max} gegenüber der Amplitude $\beta_{\text{LD}}^{\text{max}}$ der Fundamentale in der Regel um einen Faktor 5–10 unterdrückt, weshalb der Beitrag höherer Harmonischer im η -Winkelspektrum meist nur schwer auszumachen ist.

3 Dichroismus in der 4f-Photoionisation von Europium

Das vorliegende Kapitel dient der Diskussion der Meßergebnisse. Sie werden in Abschnitt 3.1 vorgestellt und mithilfe des theoretischen Modells interpretiert. Über das Element Eu hinaus lassen sich charakteristische Eigenschaften des Dichroismus im Photoelektronenspektrum verallgemeinern. Geeignete Normierungen des Dichroismus verschaffen in Abschnitt 3.2 Zugang zu den dynamischen Winkelverteilungsparametern. Einige grundlegende Näherungen, auf denen das theoretische Modell ruht, können mithilfe hochauflösender Elektronenspektroskopie getestet werden, wie in Abschnitt 3.3 dargestellt wird. Den Abschluß des Kapitels bildet in Abschnitt 3.4 der Vergleich unserer Messungen an orientierten Eu-Atomen mit dem magnetischen Zirkulardichroismus einer ultradünnen Schicht von Eu auf magnetisiertem Gadolinium.

3.1 Dichroismus im Photoelektronenspektrum

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Dichroismus-Messungen im 4f-Photoelektronenspektrum polarisierter Eu-Atome vorgestellt. Die theoretische Interpretation beruht zunächst allein auf der Drehimpulsalgebra. Sie verschafft nach dem auf S. 34 Gesagten Zugang zur Kopplung im ionischen Endzustand, genauer gesagt zur relativen Stärke des Dichroismus im Photoelektronenspektrum für ionische Endzustände unterschiedlicher Drehimpulssymmetrie. Das kann man ausnutzen, um z.B. bei nicht bekannter Drehimpulssymmetrie der Linien im Photoelektronenspektrum eine Zuordnung anhand der Winkelverteilung polarisierter Atome zu treffen. Als Beispiel sei eine Linie im 3p-Photoelektronenspektrum von Cr-Atomen bei einer Bindungsenergie von 49.5 eV genannt [39, S. 77]. Die Feinstruktur dieser Linie konnte aufgrund der Lebensdauer verbreiterung nicht aufgelöst werden; aus der Form des gemessenen Dichroismus ließ sich jedoch die Abfolge der Feinstrukturkomponenten erschließen. Ähnliche Informationen können auch aus resonant angeregten Spektren gewonnen werden, z.B. bei laserangeregtem Cr im Bereich der 3p→4s-Anregungen [75]. Dabei steht dann die Bestimmung des Symmetriecharakters der Autoionisations-Resonanzen im Vordergrund. Dieser Aspekt war Gegenstand früherer Experimente an laserangeregten und -ausgerichteten Alkali- und Erdalkali-Atomen [77, 78, und Referenzen darin]. Im vorliegenden Abschnitt ist das Vorgehen gerade andersherum: Hier soll die vermeintlich übersichtliche Situation im Endzustand der 4f-Photoionisation von Eu (nur eine offene Schale) ausgenutzt werden, um die Güte der Näherungen zu testen, die der Beschreibung zugrundeliegen, etwa der LS-Kopplung. Zuerst wenden wir uns dem linearen magnetischen Dichroismus in der Winkelverteilung (LMDAD) zu. Er wird an orientierten Atomen bestimmt, die mithilfe zirkular polarisierter Laserstrahlung prä-

pariert werden. Der obere Teil von Abbildung 3.1 zeigt das Photoelektronenspektrum im Bereich der 4f-Linie, angeregt bei einer Photonenenergie von 48 eV. Die beiden Kurven wurden mit rechts- (RCP) bzw. linkszirkular (LCP) polarisierter Laserstrahlung aufgenommen und entsprechen damit paralleler ($\uparrow\uparrow$) bzw. antiparalleler ($\uparrow\downarrow$) Orientierung der Atome relativ zur Ausbreitungsrichtung der XUV-Photonen. Die instrumentelle Bandbreite betrug hier 0.3 eV, weshalb die Feinstrukturaufspaltung des Endzustands von $\lesssim 140$ meV nicht aufgelöst wurde. Die Photoelektronenintensität hängt offensichtlich stark von der Orientierung der Atome ab. Im unteren Teil der Abbildung bilden die Datenpunkte die Differenz der beiden zuvor besprochenen Kurven (in diesen Spektren sind keine Fehlerbalken angegeben, da die statistische Abweichung geringer ist als die Ausdehnung der graphischen Darstellung der Meßpunkte). Die Amplitude des Dichroismus erreicht im Maximum 12% des Wirkungsquerschnitts, welcher näherungsweise durch das Mittel der beiden darüber gezeigten Kurven gegeben ist. Der LMDAD zeigt hier eine ganz charakteristische Form: zwei Bäuche unterschiedlichen Vorzeichens mit dazwischenliegendem Nulldurchgang. Beide Bäuche haben leicht unterschiedliche Halbwertsbreiten und Amplituden, jedoch ist das Produkt dieser Größen, d.h. die Fläche, für beide Bäuche gleich groß.

Die theoretische Beschreibung des LMDAD wird durch die durchgezogene Linie im unteren Teil der Abbildung 3.1 widergespiegelt, die in einfacher Weise aus dem ebenfalls gezeigten Balkenspektrum hervorgeht. Hier soll zunächst dargestellt werden, wie sich die Höhe der Balken aus dem in Kapitel 2 formulierten theoretischen Modell ergibt. Der Beitrag höherer Momente \bar{A}_{30} , \bar{A}_{50} der atomaren Polarisation kann gegenüber dem der Orientierung \bar{A}_{10} vernachlässigt werden, wie auf S. 54 gezeigt wird. Ohne die Anisotropiekoeffizienten zu kennen, die im einzelnen zum LMDAD beitragen, sieht man anhand der Faktorisierung des Wirkungsquerschnitts Gl. (2.21) sofort, daß in der Näherung $k_0 = 1$ die relative Stärke des Dichroismus durch die Kopplungsfaktoren C_1^S gegeben ist:

$$B_{\text{LMDAD}}(J_f) \propto C_1^S(L_f = 3, S_f = 3, J_f) \quad (3.1)$$

Die reduzierten dynamischen Parameter b_{1kk_γ} werden dagegen als konstant über das gesamte Spektrum angesehen. Die Kopplungsfaktoren C_1^S wurden nach Gl. (2.24) berechnet und sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Sie bestimmen die Höhe der einzelnen Balken in Abbildung 3.1, die der Feinstruktur J_f der ${}^7\text{F}$ -Photolinie zugeordnet sind.

Im folgenden sei weiterhin die Anpassung der Theoriekurve an die Daten erläutert. Um die instrumentelle Verbreiterung zu berücksichtigen, wurden den Balken Gaußprofile zugeordnet, deren Amplitude der Höhe der Balken entspricht; die Summe dieser sieben Gaußkurven stellt dann die durchgezogene Linie dar. Sie wurde an die experimentellen Datenpunkte angepaßt, wobei nur drei Parameter variierten: die Amplitude und die absolute Energie der gesamten Kurve sowie

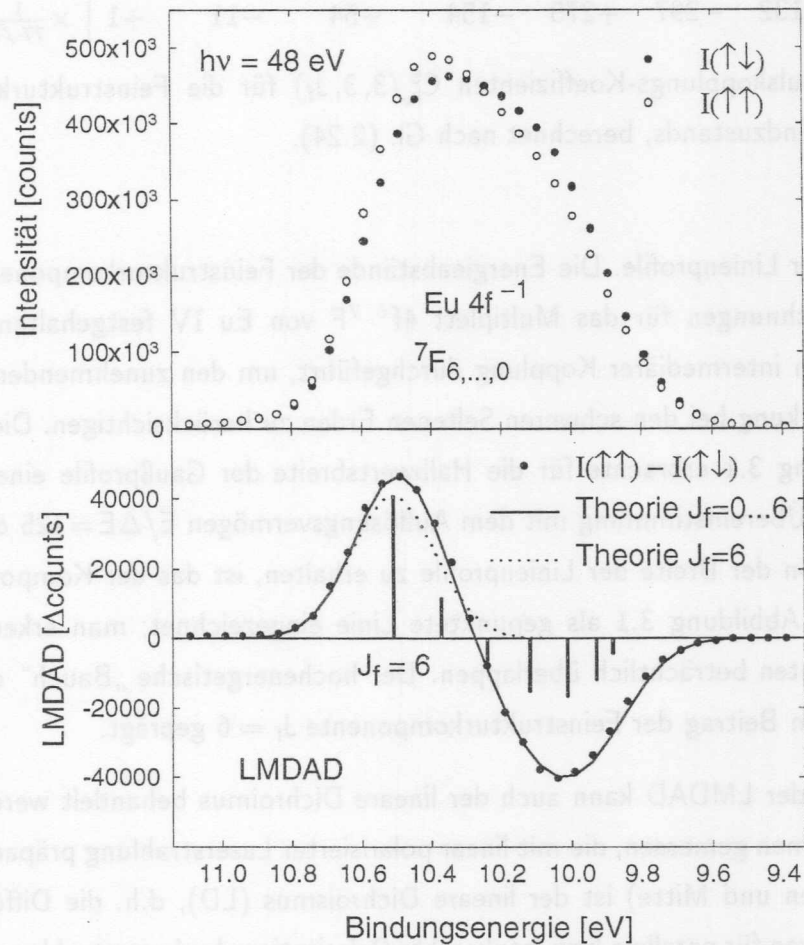


Abbildung 3.1: Oben: Photoelektronenintensität in der $\text{Eu } 4f^{-1}$ -Linie bei paralleler (○) bzw. antiparalleler Orientierung der Atome (●) relativ zur Ausbreitungsrichtung der XUV-Strahlung, angeregt bei $\hbar\omega = 48 \text{ eV}$. Unten: (●) Differenz der beiden oben gezeigten Spektren (LMDAD); (—) Theoriekurve, die aus dem der Feinstruktur zugeordneten Balkenspektrum erzeugt wurde (s. Text); (⋯) Theoriekurve für die Komponente $J_f = 6$.

| $J_f \rightarrow$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------------|------|------|------|------|-------|-------|------|--------------------------------|
| C_1^S | -36 | -99 | -135 | -126 | -54 | +99 | +351 | $\times \frac{\sqrt{3}}{49}$ |
| C_2^S | +60 | +135 | +95 | -70 | -270 | -275 | +325 | $\times \frac{1}{49}$ |
| C_3^S | -12 | -18 | +10 | +42 | +18 | -66 | +26 | $\times \frac{\sqrt{22}}{49}$ |
| C_4^S | +396 | +198 | -990 | -462 | +1746 | -1122 | +234 | $\times \frac{\sqrt{2}}{539}$ |
| C_5^S | -132 | +99 | +275 | -462 | +306 | -99 | +13 | $\times \frac{\sqrt{13}}{539}$ |
| C_6^S | +132 | -297 | +275 | -154 | +54 | -11 | +1 | $\times \frac{1}{77\sqrt{7}}$ |

Tabelle 3.1: Drehimpulskopplungs-Koeffizienten $C_{k_0}^S(3, 3, J_f)$ für die Feinstrukturkomponenten $J_f = 0, \dots, 6$ des 7F -Endzustands, berechnet nach Gl. (2.24).

die Halbwertsbreite der Linienprofile. Die Energieabstände der Feinstrukturkomponenten wurden entsprechend den Rechnungen für das Multiplett $4f^6 {}^7F$ von Eu IV festgehalten [79]. Diese Rechnungen wurden in intermediärer Kopplung durchgeführt, um den zunehmenden Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung bei den schweren Seltenen Erden zu berücksichtigen. Die Anpassung der Kurve in Abbildung 3.1 erbrachte für die Halbwertsbreite der Gaußprofile einen Wert von 0.29 eV, was in guter Übereinstimmung mit dem Auflösungsvermögen $E/\Delta E = 125$ des CMA ist. Um einen Eindruck von der Breite der Linienprofile zu erhalten, ist das der Komponente $J_f = 6$ zugeordnete Profil in Abbildung 3.1 als gepunktete Linie eingezeichnet; man erkennt, daß die Feinstrukturkomponenten beträchtlich überlappen. Der hochenergetische „Bauch“ des LMDAD ist fast vollständig vom Beitrag der Feinstrukturkomponente $J_f = 6$ geprägt.

In gleicher Weise wie der LMDAD kann auch der lineare Dichroismus behandelt werden. Er wird an ausgerichteten Atomen gemessen, die mit linear polarisierter Laserstrahlung präpariert werden. In Abbildung 3.2 (oben und Mitte) ist der lineare Dichroismus (LD), d.h. die Differenz zweier Photoelektronenspektren für parallele bzw. senkrechte Polarisation der Laserstrahlung relativ zum Polarisationsvektor der XUV-Strahlung abgebildet. Im mittleren Teil der Abbildung wird deutlich, daß der LD eine vom LMDAD verschiedene spektrale Form aufweist: Hier treten drei Bäuche alternierenden Vorzeichens mit zwei Nulldurchgängen auf. Innerhalb unseres theoretischen Modells wird dieses Spektrum nach Gl. (2.21) durch die Drehimpulskopplungs-Koeffizienten C_2^S (Tabelle 3.1) beschrieben:

$$B_{LD} \propto C_2^S(L_f = 3, S_f = 3, J_f) \quad (3.2)$$

Dabei nehmen wir an, daß der Beitrag von \bar{A}_{40} zum LD klein gegenüber der atomaren Ausrichtung \bar{A}_{20} ist. Der Einfluß von \bar{A}_{40} (im vorliegenden Fall immerhin halb so groß wie \bar{A}_{20}) auf die spektrale Form des LD wird auf S. 55 diskutiert.

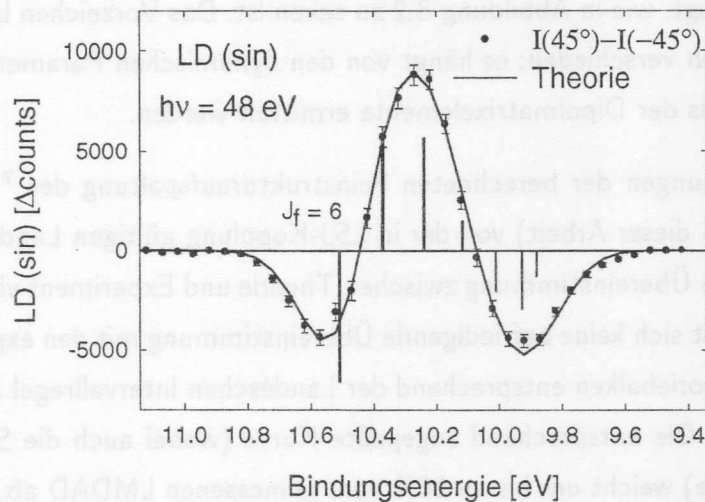
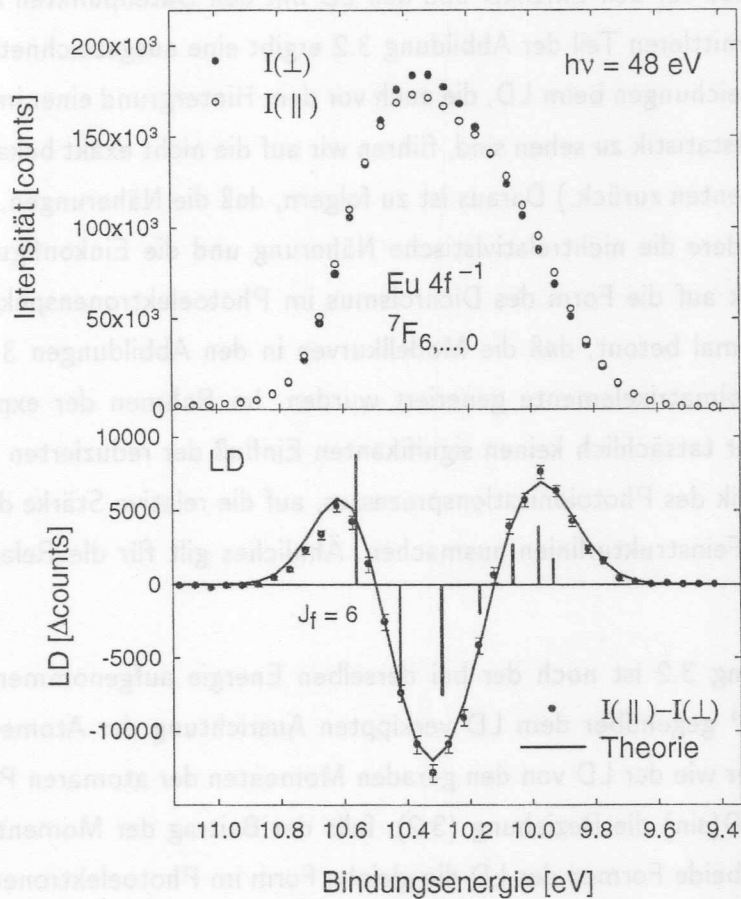


Abbildung 3.2: Oben: Photoelektronenintensität in der $\text{Eu } 4f^{-1}$ -Linie bei paralleler (o) bzw. senkrechter (●) Ausrichtung der Atome relativ zum Polarisationsvektor der XUV-Strahlung, angeregt bei $\hbar\omega = 48$ eV. Mitte: (●) Differenz der beiden oben gezeigten Spektren (LD); (—) aus dem Balkenspektrum erzeugte Theoriekurve. Unten: LD(sin), gemessen bei einer um 45° gegenüber dem LD verkippten Ausrichtung der Atome.

Der Vergleich der Modellkurven für den LMDAD und den LD mit den Datenpunkten im unteren Teil der Abbildung 3.1 bzw. mittleren Teil der Abbildung 3.2 ergibt eine ausgezeichnete Übereinstimmung. (Die leichten Abweichungen beim LD, die auch vor dem Hintergrund einer im Vergleich zum LMDAD geringeren Meßstatistik zu sehen sind, führen wir auf die nicht exakt bekannte Position der Feinstrukturkomponenten zurück.) Daraus ist zu folgern, daß die Näherungen, auf denen das Modell beruht, insbesondere die nichtrelativistische Näherung und die Einkonfigurationsnäherung, tragfähig im Hinblick auf die Form des Dichroismus im Photoelektronenspektrum sind. An dieser Stelle sei noch einmal betont, daß die Modellkurven in den Abbildungen 3.1 und 3.2 ohne jede Kenntnis der Dipolmatrixelemente generiert wurden. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten können wir tatsächlich keinen signifikanten Einfluß der reduzierten Parameter $b_{k_0 k k \gamma}$, und damit der Dynamik des Photoionisationsprozesses, auf die relative Stärke des Dichroismus in den verschiedenen Feinstrukturlinien ausmachen. Ähnliches gilt für die Relaxation des Atomrumpfes.

Im unteren Teil der Abbildung 3.2 ist noch der bei derselben Energie aufgenommene LD(sin) gezeigt, der bei einer um 45° gegenüber dem LD verkippten Ausrichtung der Atome gemessen wird (s. Abbildung 2.1). Da er wie der LD von den geraden Momenten der atomaren Polarisation abhängt, gilt auch für den LD(sin) die Beziehung (3.2), falls der Beitrag der Momente \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} klein ist. Folglich sollten beide Formen des LD die gleiche Form im Photoelektronenspektrum aufweisen. Auch diese Konsequenz der Faktorisierung des Wirkungsquerschnitts Gl. (2.21) wird experimentell sehr gut bestätigt, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Das Vorzeichen beider Kurven ist tatsächlich in beiden Fällen verschieden; es hängt von den dynamischen Parametern $b_{k_0 k k \gamma}$ ab und kann nicht ohne Kenntnis der Dipolmatrixelemente ermittelt werden.

Im Hinblick auf die Abweichungen der berechneten Feinstrukturaufspaltung des 7F -Multipletts ([79], s. Tabelle 3.3 auf S. 74 dieser Arbeit) von der in LSJ-Kopplung gültigen Landéschen Intervallregel erscheint das Maß an Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vielleicht sogar überraschend. Tatsächlich läßt sich keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielen, wenn die Theoriebalken entsprechend der Landéschen Intervallregel auf der Energieachse angeordnet werden. Die entsprechend angepaßte Kurve (wobei auch die Spreizung des gesamten Multipletts variierte) weicht um bis zu 30% vom gemessenen LMDAD ab. Für eine zufriedenstellende Beschreibung des Dichroismus sind die Zustandsenergien folglich aus Rechnungen in intermediärer Kopplung oder aus dem Experiment zu übernehmen. Für starke Abweichungen von reiner LSJ-Kopplung würde die Kenntnis der Mischungskoeffizienten allerdings unabdingbar: In intermediärer Kopplung stellt jeder Zustand mit Drehimpuls J_f eine Überlagerung verschiedener Drehimpulssymmetrien L_f, S_f dar, von denen jede einzelne völlig unterschiedlich (bis hin zum Vorzeichen) zum Dichroismus beitragen kann. Für die 4f-Schale von Eu ergab die Rechnung [79]

einen Spin-Bahn-Parameter von $\zeta(4f) = 160$ meV. Er ist damit um einen Faktor 5 größer als jener der ähnlich stark gebundenen 3d-Schale von Cr [39], was den zunehmenden Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit steigender Kernladung verdeutlicht. Andererseits ist $\zeta(4f)$ immer noch klein verglichen mit den berechneten Coulomb-Integralen [79]⁶ $F^2(ff) = 10.3$ eV, $F^4(ff) = 7.6$ eV, $F^6(ff) = 5.1$ eV, die ein Maß für die elektrostatische 4f-Intraschalen-Wechselwirkung darstellen [51]. Für die schwach gebundene 4f-Schale von Eu stellt die Spin-Bahn-Wechselwirkung somit nur eine kleine Störung dar, und die Situation sollte noch nicht allzuweit von reiner LSJ-Kopplung entfernt sein.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß eine ausführliche Untersuchung des atomaren Dichroismus in der 4f- und 4d-Photoionisation Seltener Erden von Thole und van der Laan vorliegt [80–82, und Referenzen darin]. Ihr Zugang gleicht dem unseren im Hinblick auf die Berücksichtigung der LSJ-Kopplung im atomaren Anfangs- und Endzustand. In Abbildung 3.3 werden Ergebnisse ihrer Rechnungen zum Dichroismus und der Spinpolarisation in der 4f-Photoemission von Gd IV reproduziert [80], welche aufgrund des $4f^7$ -Rumpfes direkt auf Eu übertragen werden können. Die Rechnungen wurden für eine winkelintegrierende Geometrie durchgeführt. I^{00} stellt den Photoionisationsquerschnitt σ dar. Er wurde in der Einkonfigurationsnäherung mithilfe des Cowan-Programms [51] in intermediärer Kopplung berechnet. Das Spektrum I^{01} gibt die Spinpolarisation wieder, I^{10} den magnetischen Zirkulardichroismus (CMD) und I^{20} den linearen Dichroismus (LD). Sie wurden in LS-Kopplung berechnet. Die Kurven I^{10} und I^{20} für Gd IV gleichen unseren Modellkurven aus den Abbildungen 3.1 und 3.2 (die Ähnlichkeit von LMDAD und CMD wird auf S. 82 besprochen). Fortschritte gegenüber dem Modell von Thole und van der Laan konnten wir für Atome mit S-Symmetrie erzielen. Für sie erhielten wir die faktorisierte Form Gl. (2.26) der Winkelverteilungsparameter, welche nicht der einschneidenden Näherungen bedarf, die zur Reduktion der Dipolmatrixelemente auf die Eielektronenform nötig sind. Gleichung (2.26) kommt in Abschnitt 3.2 eine entscheidende Bedeutung bei der Interpretation des normierten Dichroismus zu. Es sei angemerkt, daß die im Modell von Thole und van der Laan vorgenommene Reduktion der vollständigen Dipolmatrixelemente auf die Einteilchenform im Dunkeln bleibt und nicht kommentiert wird. Durch diese Näherung werden, wie in Abschnitt 3.2 dargestellt wird, z.B. Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand und ionische Relaxation ausgeblendet.

Summenregeln

Die Genauigkeit, mit der das theoretische Modell anhand der relativen Stärke des Dichroismus im Photoelektronenspektrum geprüft werden kann, ist im vorliegenden Fall durch die instrumen-

⁶Die dort angegebenen Parameter E^k können mithilfe der Gl. (6.45) aus [51] umgerechnet werden.

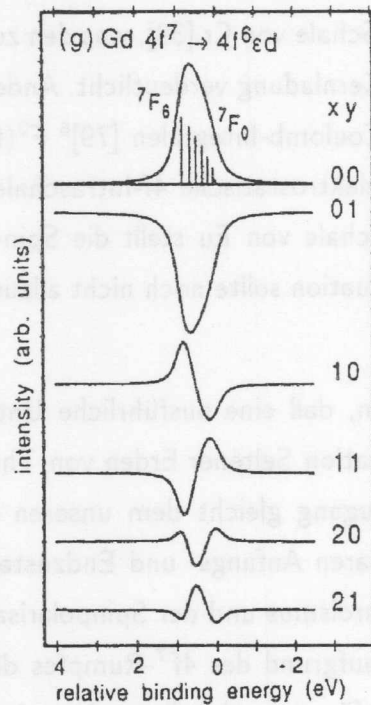


Abbildung 3.3: Für die 4π -Geometrie berechnete Spektren des CMD (Indizes 10) und des LD (20) sowie der Spinpolarisation (01) des $4f$ -Multipletts von Gd IV [80]. Das isotrope Spektrum (00) wurde in intermediärer Kopplung berechnet.

telle Auflösung des Analysators begrenzt, welche es nicht erlaubt, die Feinstruktur zu trennen. Wesentlich genauer ist eine andere Größe zugänglich, nämlich der über die Photolinie integrierte Dichroismus. Tatsächlich summieren sich die Kopplungskoeffizienten C_{k_0} in Tabelle 3.1 für jede Ordnung k_0 zu Null. Das einfache Modell sagt also vorher, daß sowohl der LMDAD als auch der LD, integriert über die Feinstruktur der $4f$ -Linie, verschwinden. Diese Vorhersage wird vom Experiment sehr genau bestätigt, wie man anhand der Abbildungen 3.1 und 3.2 sieht⁷. Beim LMDAD heben sich die beiden Bäuchen genau auf; beim LD wird der mittlere Bauch vom Beitrag in den Flanken der Linie kompensiert. Wie sich zeigt, kann diese Eigenschaft des Dichroismus verallgemeinert werden, und zwar unter weit weniger restriktiven Annahmen als denen, die Tabelle 3.1 zugrundeliegen. Die Summation der Anisotropiekoeffizienten Gl. (2.17) über die Feinstruktur J_f

⁷Deshalb ist auch ein nennenswerter Einfluß der $5s$ -Anregungen, die man in diesem Energiebereich vermutet [59], sehr unwahrscheinlich. Für die resonant verstärkte Photoionisation ergäbe sich ein nichtverschwindender Beitrag für den über die $4f$ -Linie integrierten Dichroismus, wie auf S. 51 ausgeführt wird.

läßt sich nämlich analytisch durchführen [68]. Das Ergebnis lautet

$$\sum_{J_f} B_{k_0 k k_\gamma} = 3 \hat{J}_0^3 (-1)^{J_0+L_0+S_0+L_f} \begin{Bmatrix} J_0 & J_0 & k_0 \\ L_0 & L_0 & S_0 \end{Bmatrix} \times \sum_{LL'L''} (-1)^{L'+L''} \hat{L} \hat{L}' \hat{L}'' (l_0, l'0 | k_0) \begin{Bmatrix} L & l & L_f \\ l' & L' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_0 & L & 1 \\ L_0 & L' & 1 \\ k_0 & k & k_\gamma \end{Bmatrix} D_{lLS} D_{l'L'S}^* \quad (3.3)$$

Für $L_0 = 0$ erzwingt eine Dreiecksungleichung für das erste 6j-Symbol $k_0 = 0$. Diese Terme, die mit dem Monopolmoment A_{00} der atomaren Polarisation verknüpft sind, fallen in der Differenz heraus, so daß eine Summenregel in folgender Form gilt:

Summenregel für Atome mit S-Symmetrie. Für Atome mit S-Symmetrie im Grundzustand verschwindet in der LSJ-Näherung der über die Feinstruktur J_f integrierte Dichroismus im Photoelektronenspektrum für jede durch L_f, S_f charakterisierte Linie. Die Summenregel schließt ausdrücklich Konfigurationswechselwirkungen ein, wobei dann über das gesamte Spektrum zu integrieren ist, das dem Lochzustand $(nl_0)^{-1}$ zugeordnet ist.

Eine anschauliche Erklärung dieser Summenregel wurde von N. Kabachnik angegeben [68]: Aufgrund des Vektormodells der LSJ-Kopplung entspricht die Summation über J_f einer Integration über alle Spinrichtungen des Ions. Da ferner der Spin des Photoelektrons nicht gemessen wird und der Dipoloperator nicht auf den Spin wirkt, kann man folgern, daß der Spin die Photoionisation generell nicht beeinflußt. In diesem Fall ist der Dichroismus mit dem Bahndrehimpuls des Atoms verknüpft. Da sich jedoch der Bahndrehimpuls im Anfangszustand $L_0 = 0$ nicht polarisieren läßt, muß der Dichroismus verschwinden.

Da sich die Feinstrukturaufspaltung im Endzustand in der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen widerspiegelt, kann die Summenregel auch in der folgenden integralen Form geschrieben werden:

$$\int dE_{kin} \left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\vec{A}} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\vec{A}'} \right] = 0 \quad (3.4)$$

wobei \vec{A} und \vec{A}' verschiedene Polarisationszustände der Atome symbolisieren, und die Integration über eine Photolinie definierter Drehimpulse L_f und S_f durchzuführen ist. Sehr wichtig ist die Feststellung, daß die obige Summenregel aus dem allgemeinen Ausdruck Gl. (3.3) abgeleitet wurde, der noch die Mehrelektronen-Dipolmatrixelemente enthält. Damit gilt sie ohne die zusätzlichen Annahmen, die zur Reduktion des Dipolmatrixelements notwendig sind. Das bedeutet, daß

die Summenregel auch für das gesamte Spektrum gilt, das dem Lochzustand $(nl_0)^{-1}$ zugeordnet ist. Insbesondere sind hier Satellitenlinien oder allgemeiner Konfigurationswechselwirkungen mit einbezogen.

Für Atome mit P,D,F,...-Symmetrie im Grundzustand verschwindet dagegen die Summe über J_f in Gl. (3.3) im allgemeinen nicht. Es kann hier die folgende Summenregel hergeleitet werden (s. Anhang B), jedoch nur für die Ionisation einer geschlossenen inneren Schale. Dieser Fall betrifft daher z.B. die 4d-, nicht aber die 4f-Ionisation der Seltenen Erden; ebenso die 3p-, nicht aber die 3d-Ionisation der 3d-Übergangsmetalle.

Summenregel für Atome mit P,D,F,...-Symmetrie. In der LS-Kopplung und unter den zusätzlichen Annahmen, die zur Reduktion der Dipolmatrixelemente auf die Einelektronenform erforderlich sind, verschwindet der über die Photolinien unterschiedlichen Bahndrehimpulses L_f summierte und feinstrukturintegrierte Dichroismus in der Photoionisation einer geschlossenen inneren Schale. Die Summenregel gilt separat für den Hochspin- ($S_f = S_0 + 1$) und den Niederspin-Teil ($S_f = S_0 - 1$) des Photoelektronenspektrums.

Die letzte Aussage kann man direkt daran erkennen, daß Gl. (3.3) nicht mehr vom ionischen Spin S_f abhängt. Für die Gültigkeit der Summenregel kann übrigens Relaxation zugelassen werden, sofern sie für Endzustände unterschiedlichen Bahndrehimpulses L_f von gleicher Stärke ist. Im übrigen kann auch die obige Summenregel in der integralen Form Gl. (3.4) formuliert werden. Es sei angemerkt, daß Thole und van der Laan [80, 81] ebenfalls Überlegungen zum integrierten Dichroismus im Photoelektronenspektrum angestellt haben. Ihre Argumentation zur Ionisation geschlossener Schalen [81, 1. Abschnitt] [80, Gl. 2] vernachlässigt jedoch die Kopplung des Innerschalenlochs an die offenen Schalen und ist daher sehr eingeschränkt. Für offenschalige Atome im XUV ist die Mehrelektronenkopplung sehr stark [39] und muß berücksichtigt werden. Die Summenregel für Atome mit S-Symmetrie wurde in dieser Arbeit unter sehr allgemeinen Annahmen abgeleitet, während Thole und van der Laan durchweg von reduzierten Einelektronen-Dipolmatrixelementen ausgehen.

Zum Abschluß dieses Abschnitts sollen einige experimentelle Konsequenzen der obigen Summenregeln aufgezeigt werden. In Gesamtausbeute (total yield)-Experimenten, bei denen die Aufspaltung im Endzustand nicht beobachtet werden kann, sollte ein Dichroismus generell nicht zu beobachten sein. Eine Ausnahme bildet hier allerdings die Ionisation offener (Valenz-)Schalen von Atomen mit P,D,F,...-Symmetrie, für die keine Summenregel in obiger Form gilt. Es gibt jedoch experimentelle Hinweise darauf, daß der integrierte Dichroismus selbst in diesen Fällen klein ist [83]. Hingegen

wird bei *resonant* verstärkter Photoionisation auch in Gesamtausbeute-Experimenten ein starker Dichroismus beobachtet⁸. In diesen Fällen lassen sich Resonanzen mit wohldefiniertem J anregen, womit effektiv ein bestimmtes J im Endzustand herausgefiltert wird. Dann ist die Summation über alle Werte von J in der allgemeinen Formel Gl. (2.5) nicht mehr zulässig. Ein gutes Beispiel ist die 3d-Valenzemission ausgerichteter Cr-Atome [75], verstärkt durch die 3p→4s-Innerschalen-Anregungen bei $\hbar\omega = 39\text{--}40$ eV. Der im Bereich dieser Resonanzen gemessene LD ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die drei Resonanzen im 3d-Wirkungsquerschnitt (oberer Teil in Abbildung 3.4) können

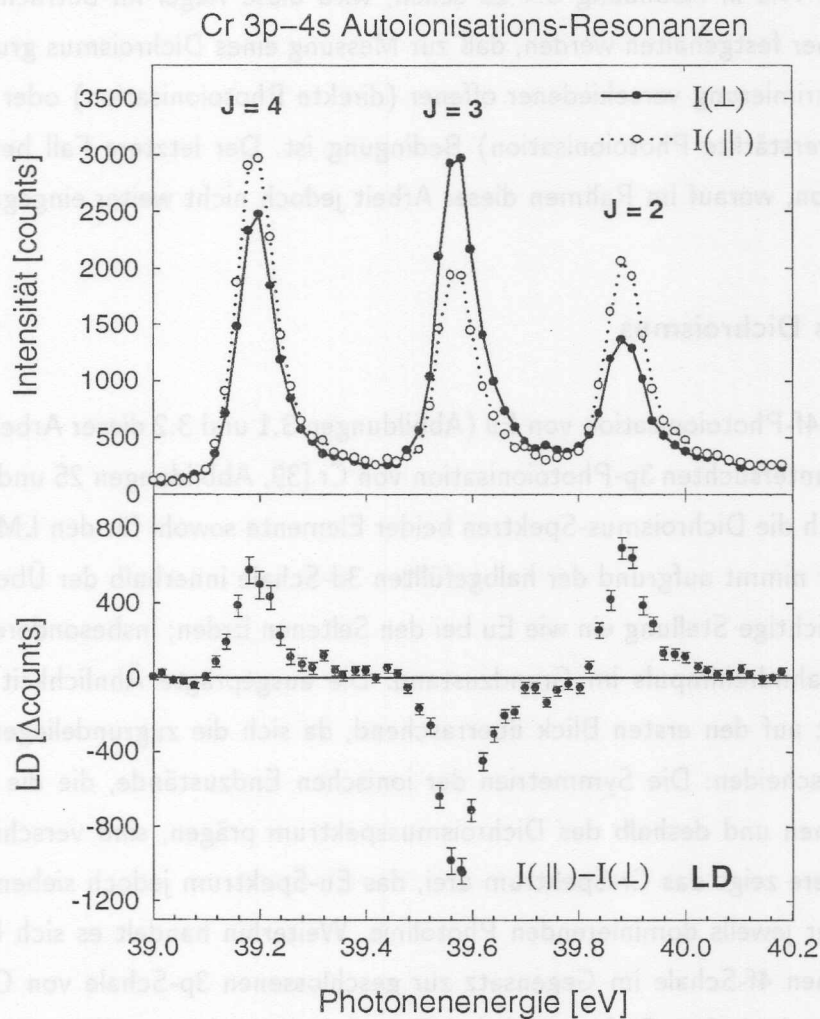


Abbildung 3.4: Oben: Partieller Cr $3d^{-1}$ -Photoionisations-Wirkungsquerschnitt im Bereich der $3p^5(3d^5\ ^6S_{5/2})4s^2\ ^7P_{4,3,2}$ Innerschalen-Resonanzen für parallele (o) bzw. senkrechte (●) Ausrichtung der Atome relativ zur Polarisationsachse der XUV-Strahlung. Unten: LD, gegeben durch die Differenz der beiden obigen Kurven.

⁸Der LMDAD kann jedoch in einer 4π -Geometrie generell nicht beobachtet werden.

den Zuständen $\text{Cr } 3p^5(3d^5 \ ^6S_{5/2})4s^2 \ ^7P_J$ mit $J=2,3,4$ zugeordnet werden. Details finden sich in der Dissertation von Th. Dohrmann [35]. In diesem Experiment wurde die Feinstrukturaufspaltung J_f der 3d-Photolinie im Endzustand, die weniger 30 meV beträgt, aufgrund der Bandbreite des CMA nicht aufgelöst. Der gemessene partielle $3d^{-1}$ -Wirkungsquerschnitt, der bei dieser Photonenenergie bei weitem dominiert, gibt dann näherungsweise die totale Photoelektronenausbeute wieder. Tatsächlich wird ein starker Dichroismus in den drei $3p \rightarrow 4s$ -Resonanzen beobachtet (unterer Teil in Abbildung 3.4). Die Summenregel für Atome mit S-Symmetrie verlangt in diesem Fall, daß der über alle Feinstrukturkomponenten $J=2,3,4$ des resonanten Zustands integrierte Dichroismus verschwinden muß. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen, wird diese Regel im betrachteten Fall gut erfüllt. Es kann daher festgehalten werden, daß zur Messung eines Dichroismus grundsätzlich die experimentelle Diskriminierung verschiedener offener (direkte Photoionisation) oder geschlossener Kanäle (resonant verstärkte Photoionisation) Bedingung ist. Der letztere Fall betrifft auch die resonante Absorption, worauf im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen wird.

Grundmuster des Dichroismus

Beim Vergleich der 4f-Photoionisation von Eu (Abbildungen 3.1 und 3.2 dieser Arbeit) mit der von A. von dem Borne untersuchten 3p-Photoionisation von Cr [39, Abbildungen 25 und 33] ist es auffallend, wie sehr sich die Dichroismus-Spektren beider Elemente sowohl für den LMDAD als auch den LD ähneln⁹. Cr nimmt aufgrund der halbgefüllten 3d-Schale innerhalb der Übergangsmetalle eine vergleichbar wichtige Stellung ein wie Eu bei den Seltenen Erden; insbesondere verschwindet auch bei Cr der Bahndrehimpuls im Grundzustand. Die ausgeprägte Ähnlichkeit der Spektren beider Elemente ist auf den ersten Blick überraschend, da sich die zugrundeliegenden Prozesse systematisch unterscheiden: Die Symmetrien der ionischen Endzustände, die die Kopplungskoeffizienten bestimmen und deshalb das Dichroismusspektrum prägen, sind verschieden (Eu: 7F , Cr: 9P). Insbesondere zeigt das Cr-Spektrum drei, das Eu-Spektrum jedoch sieben Feinstrukturkomponenten in der jeweils dominierenden Photolinie. Weiterhin handelt es sich bei Eu um die Ionisation der offenen 4f-Schale im Gegensatz zur geschlossenen 3p-Schale von Cr. Daher wird die Termstruktur des ionischen Endzustands bei Cr von der $3p$ - $3d$ -Interschalen-Wechselwirkung, bei Eu dagegen von der 4f-Intraschalen-Wechselwirkung dominiert. Auch die Dynamik ist bei den jeweils betrachteten Photonenenergien ganz unterschiedlich: Bei Eu, angeregt 40 eV oberhalb der Schwelle, trägt fast nur noch die g-Welle zum Wirkungsquerschnitt bei (der Beitrag der d-Welle macht 4% aus [61]). Ganz anders bei Cr, wo die s-Welle bis weit über die 3p-Schwelle hinaus den Wirkungsquerschnitt dominiert [39], da die d-Welle durch die Zentrifugalbarriere unterdrückt wird

⁹Das Vorzeichen hängt dagegen u.a. von den spezifischen Dipolmatrixelementen ab.

und sogar ein Cooper-Minimum durchläuft, bei dem das Dipolmatrixelement einen Nulldurchgang aufweist [50].

Die Ursachen sollten in den Drehimpulskopplungs-Faktoren C_{k_0} verborgen sein, die im folgenden analysiert werden. Hier konzentrieren wir uns zunächst auf Atome mit S-Symmetrie im Grundzustand; dieser Fall ist einfacher zugänglich und umfaßt die beiden oben genannten Beispiele Cr und Eu. Aufschluß verschafft die Abhängigkeit der Koeffizienten $C_{k_0}^S(L_f, S_f, J_f)$ vom Gesamtdrehimpuls J_f für eine bestimmte Photolinie mit fester Symmetrie S_f, L_f . Wie man anhand der Gl. (2.24) auf S. 35 sieht, ist diese Abhängigkeit bis auf einen Vorfaktor durch ein $6j$ -Symbol gegeben, das aufgrund seiner speziellen Struktur - jeweils zwei der Komponenten sind gleich - eine einfache explizite Form aufweist: Es handelt sich dabei um ein Polynom vom Grad k_0 in der Variablen

$$x = J_f(J_f + 1) - L_f(L_f + 1) - S_f(S_f + 1) \quad (3.5)$$

das hier mit $V_{k_0}(x)$ bezeichnet werden soll. Da die Variable x quadratisch in J_f ist, ist jeder Nulldurchgang von $V_{k_0}(x)$ mit zwei Werten von J_f verbunden; jedoch ist immer einer der beiden Werte negativ und repräsentiert somit keine physikalisch definierte Situation. Die andere Nullstelle liegt dagegen innerhalb des für J_f definierten Wertebereichs $|L_f - S_f|, \dots, L_f + S_f$. Der wesentliche Punkt ist nun folgender: Da der Grad k_0 der Polynome V_{k_0} gleichzeitig die Ordnung der atomaren Multipolmomente $A_{k_0 0}$ darstellt, ergeben sich hieraus unmittelbar die

Dichroismus-Grundmuster für Atome mit S-Symmetrie. Der Beitrag eines bestimmten Multipolmoments $A_{k_0 0}$ der atomaren Polarisation zum Dichroismus in einer Photolinie definierter Symmetrie S_f, L_f weist ein charakteristisches Muster in der Abhängigkeit von der Feinstruktur J_f auf. Insbesondere entspricht die Zahl der Nulldurchgänge des Dichroismus in einer Photolinie dem Rang k_0 des entsprechenden statistischen Tensors.

Wir betrachten zuerst den magnetischen Dichroismus (LMDAD), der mit den ungeraden Momenten der atomaren Polarisation verknüpft ist. Die entsprechenden Grundmuster der Ordnungen 1, 3, 5 sind oben in Abbildung 3.5 am Beispiel des $\text{Eu } ^7\text{F}$ -Endzustands illustriert. Die Höhe der Balken ist gegeben durch den Wert der Koeffizienten $C_{k_0}^S(L_f = 3, S_f = 3, J_f)$ und spiegelt damit die Polynome V_{k_0} an den diskreten Positionen $J_f = 0, \dots, 6$ wider. Die Balken sind auf der Energieachse gemäß den berechneten Abständen [79] angeordnet. Das Polynom erster Ordnung und die zugehörige Nullstelle seien hier explizit angegeben:

$$V_1(x) = -2x \quad (3.6)$$

$$\text{Nullstelle : } J_f = \left[L_f(L_f + 1) + S_f(S_f + 1) + \frac{1}{4} \right]^{1/2} - \frac{1}{2}$$

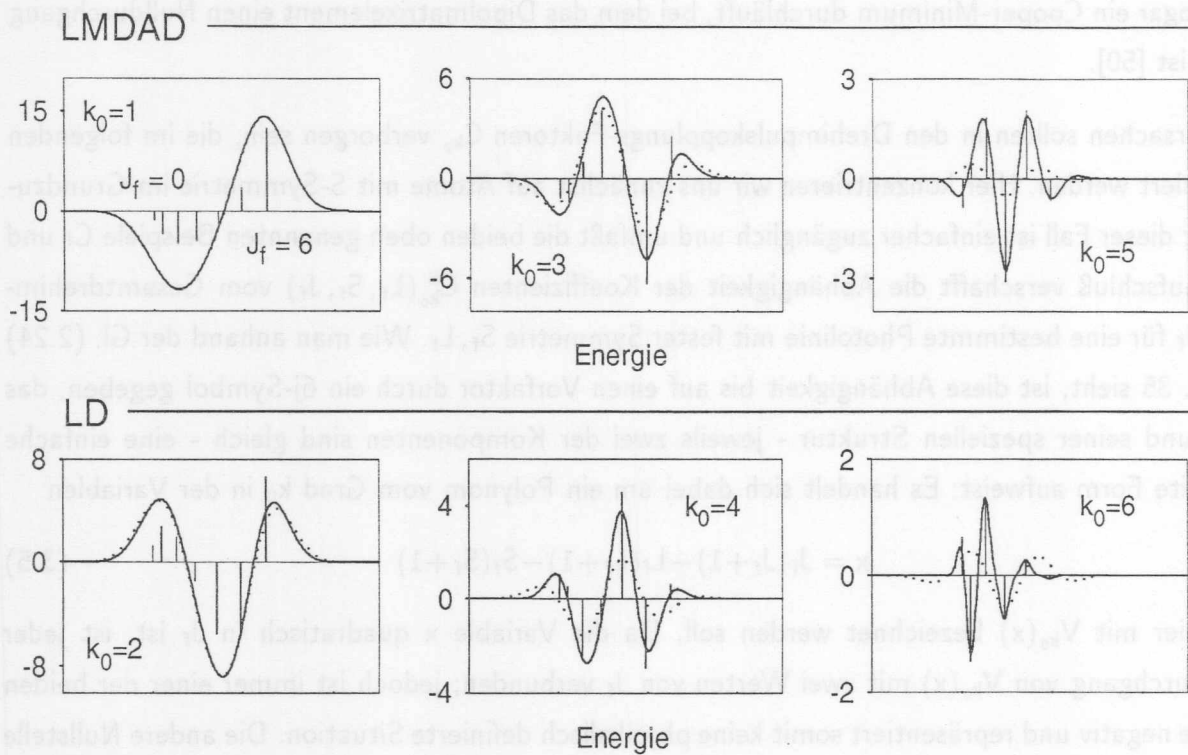


Abbildung 3.5: Spektrale Grundmuster des LMDAD und des LD für Atome mit S-Symmetrie am Beispiel des $\text{Eu } 7\text{F}$ -Endzustands. (—) Willkürliche, zunehmend geringere Verbreiterung zur Hervorhebung des Charakters der Kurven; (\cdots) Gegebene experimentelle Verbreiterung.

Die durchgezogene Linie geht aus dem Balkenspektrum durch Überlagerung mit einer Gaußfunktion hervor. Die Breite wurde willkürlich so gewählt, daß die Form der jeweiligen Muster verdeutlicht wird. Der relative Beitrag der höheren Momente \bar{A}_{30} , \bar{A}_{50} zum LMDAD hängt von den Dipolmatrixelementen ab. Man kann jedoch abschätzen, daß im vorliegenden Fall der Beitrag der höheren Momente \bar{A}_{30} und \bar{A}_{50} gegenüber dem der atomaren Orientierung \bar{A}_{10} vernachlässigbar klein ist. Allein das Moment \bar{A}_{30} ist schon um einen Faktor 9 kleiner als \bar{A}_{10} (s. Tabelle 1.2 auf S. 12). \bar{A}_{50} ist dagegen betragsmäßig nur um einen Faktor 3 kleiner als \bar{A}_{10} ; allerdings sind die Kopplungskoeffizienten C_5 bereits um einen Faktor 5 unterdrückt gegenüber den C_1 , wie aus Abbildung 3.5 hervorgeht. Zudem ist der Beitrag von \bar{A}_{50} besonders stark betroffen von der moderaten Auflösung des CMA, wie die gepunkteten Kurven in Abbildung 3.5 zeigen. Sie wurden mit einer der CMA-Auflösung entsprechenden konstanten Verbreiterung erzeugt. Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß der LMDAD vom Beitrag der Orientierung \bar{A}_{10} dominiert wird. Erfahrungsgemäß gilt das auch für andere Beispiele als das hier diskutierte. Daher bezeichnen wir das oben links in Abbildung 3.5 gezeigte Spektrum als Grundmuster des magnetischen Dichroismus.

Entsprechendes gilt für den linearen Dichroismus, der mit den geraden Momenten der atomaren Polarisation verbunden ist. Die Dichroismus-Grundmuster der 2., 4. und 6. Ordnung sind unten in Abbildung 3.5 gezeigt. LD und LD(sin) werden vom Beitrag der atomaren Ausrichtung A_{20} dominiert. Das spektrale Grundmuster des linearen Dichroismus kann mit der Kurve unten links in Abbildung 3.5 identifiziert werden. Das Polynom zweiter Ordnung lautet

$$V_2(x) = 6x(x+1) - 8L_f(L_f+1)S_f(S_f+1) \quad (3.7)$$

$$\text{Nullstellen : } J_f = \left[L_f(L_f+1) + S_f(S_f+1) - \frac{1}{4} \pm \sqrt{\frac{4}{3}L_f(L_f+1)S_f(S_f+1) + \frac{1}{4}} \right]^{1/2} - \frac{1}{2}$$

Eine gesonderte Betrachtung verdient allerdings der Beitrag von \bar{A}_{40} , das immerhin halb so groß wie \bar{A}_{20} ist. Eine zusätzliche Unterdrückung um 60% kommt durch das Verhältnis der Kopplungskoeffizienten C_4/C_2 zustande. Recht stark wirkt sich zudem wiederum die beschränkte CMA-Auflösung aus (s. Abbildung 3.5). Unter Berücksichtigung der $b_{k_0kk\gamma}$ -Parameter ergibt sich alles in allem eine Unterdrückung um den Faktor 10. Nicht einmal dieser Beitrag von 10% kann im Experiment ausgemacht werden. Das liegt daran, daß die CMA-Verbreiterung effektiv zu einer Ein-ebnung der beiden äußersten Bäuche des Polynoms V_4 führt (mittlere Kurve unten in Abbildung 3.5); die gestrichelte Kurve sieht in der Tat dem Polynom V_2 schon recht ähnlich, abgesehen vom umgekehrten Vorzeichen. Der Nachweis der höheren Multipolmomente der atomaren Polarisation ist nur mit feinstrukturaufgelösten Spektren möglich; weiterhin sollte für ein solches Experiment der Beobachtungswinkel in einem Minimum der Winkelcharakteristik der dominanten Momente gewählt werden [84].

Einschränkend sei daran erinnert, daß die Grundmuster hier nur für Atome mit S-Symmetrie hergeleitet wurden. Bei Atomen mit P,D,F,...-Symmetrie ist die Situation komplexer, und um hier Aussagen machen zu können, ist die genaue Kenntnis der Multiplettstruktur des betreffenden Spektrums vonnöten. Unter bestimmten Bedingungen kann man jedoch erwarten, die einfachen spektralen Grundmuster des Dichroismus auch bei Atomen mit $L_0 > 0$ wiederzufinden. Diese Problematik wird in Anhang B kurz umrissen.

3.2 Normierter Dichroismus

Durch eine geeignete Normierung des Dichroismus, z.B. auf den Wirkungsquerschnitt σ , werden instrumentelle Einflüsse wie die Dampfdichte des Atomstrahls, die Photonenzahl, die Luminosität des Analysators und die Effizienz des Detektors eliminiert. Auf diese Weise erhält man im Prinzip Zugang zu den dynamischen Anisotropieparametern der Photoelektronen-Winkelverteilung und damit letztlich zu den Amplituden und Phasen der Dipolmatrixelemente. Dieser dynamische

Aspekt ist im Rahmen der Faktorisierung Gl. (2.21) des Wirkungsquerschnitts komplementär zur im vorigen Abschnitt betrachteten Kopplung im ionischen Endzustand.

Magnetischer Dichroismus

Im folgenden wenden wir uns zuerst dem LMDAD zu. Als Vergleichsgröße wählen wir im vorliegenden Fall, d.h. bei nicht aufgelöster Feinstruktur, den normierten LMDAD in der Spitze des hochenergetischen Bauchs, bei einer Bindungsenergie von 10.5 eV. Aus Abbildung 3.1 lesen wir einen Wert von 6% ab. (Die Normierung auf $I(\uparrow\uparrow)+I(\uparrow\downarrow)$ entspricht der Normierung auf den doppelten Wirkungsquerschnitt.) Die Auswertung eines anderen Spektrums, welches bei optimaler Laserjustierung und daher maximaler Orientierung A_{10} etwa 30 min. aufgenommen wurde, ergab

$$\text{Exp. norm. LMDAD: } \frac{I(\uparrow\uparrow) - I(\uparrow\downarrow)}{I(\uparrow\uparrow) + I(\uparrow\downarrow)} (\hbar\omega = 48 \text{ eV}, E_B = 10.5 \text{ eV}) = +0.067 \quad (3.8)$$

Der Fehler ist aufgrund der guten Meßstatistik zwar sehr klein; andererseits ist man mit dem unangenehmen systematischen Problem konfrontiert, daß der experimentelle Wert von der instrumentellen Auflösung abhängt: je größer die Bandbreite $\Delta E_{\text{Paß}}$ des Analysators, desto kleiner der normierte LMDAD bis hin zum völligen Verschwinden, wenn die Bandbreite größer als die Breite der 4f-Linie wird.

Der theoretische Wert für den normierten Dichroismus ist nach Gl. (2.11) in Verbindung mit den Gleichungen (2.31) und (2.6) durch die Anisotropiekoeffizienten β_{122} , β_{322} , β_{342} , β_{542} , β_{562} bestimmt. Sie können mithilfe der Gleichungen (2.21) und (2.22), wiederum unter Beachtung von Gl. (2.6), für den Satz von Quantenzahlen berechnet werden, welcher die 4f-Photoionisation von Eu kennzeichnet. Wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich, fällt die Spitze des hochenergetischen Bauches energetisch mit der Feinstrukturkomponente $J_f = 6$ zusammen, die fast den ganzen hochenergetischen Bauch des LMDAD verursacht. Daher kann man hier näherungsweise nur die Komponente $J_f = 6$ betrachten. Es ergibt sich schließlich¹⁰

$$\beta_{\text{LMDAD}} = -\frac{7\sqrt{7}}{2\pi\sqrt{6}} \frac{C_1^S(3, 3, J_f)}{2J_f + 1} \frac{D_d D_g \sin(\delta_d - \delta_g)}{D_d^2 + D_g^2} \left[1 - \frac{\sqrt{7}}{18\sqrt{6}} \frac{C_3 A_{30}}{C_1 A_{10}} - \frac{11}{72\sqrt{3}} \frac{C_5 A_{50}}{C_1 A_{10}} \right] \quad (3.9)$$

Die sinusförmige Abhängigkeit von der Phasendifferenz gilt allgemein für den LMDAD und zeigt an, daß es sich um einen reinen Interferenzeffekt zwischen den beiden auslaufenden Wellen $l = l_0 \pm 1$ handelt [85]. Der LMDAD ist daher bei der Photonenenergie am größten, bei der beide Kontinua gleich stark angeregt werden ($D_{l_0-1} \simeq D_{l_0+1}$). Im weiteren sollen die Beiträge von \bar{A}_{30} und \bar{A}_{50}

¹⁰Hier und im folgenden werden die Betragstriche der Dipolamplituden der besseren Lesbarkeit wegen weglassen.

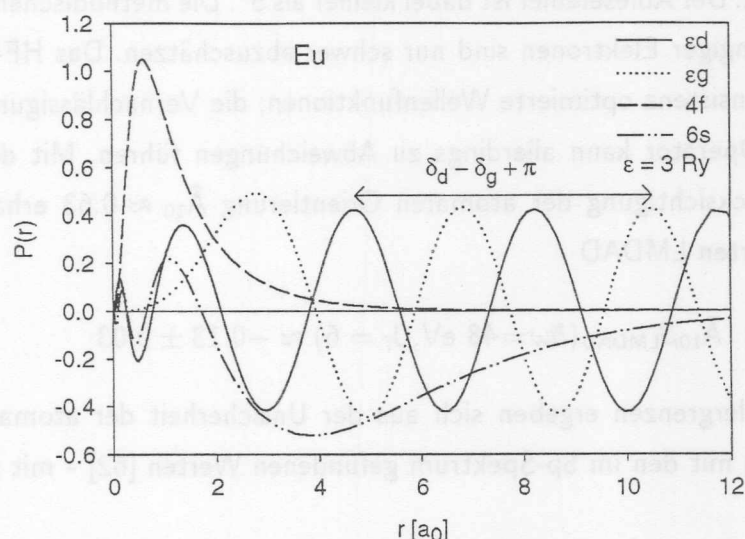


Abbildung 3.6: Radialwellenfunktionen des Eu-Atoms [61]. Die gebundenen Orbitale 4f und 6s stammen aus der Grundzustandskonfiguration $4f^7 6s^2$, die Kontinuumswellenfunktionen ϵd und ϵg aus dem Endzustand $4f^6 6s^2$ mit einer Energie von $\epsilon = 3$ Ry.

vernachlässigt werden, die klein gegen den Beitrag von \bar{A}_{10} sind (s. S. 54). Damit reduziert sich die eckige Klammer in Gl. (3.9) auf den Faktor 1, und für $J_f = 6$ ergibt sich

$$\beta_{\text{LMDAD}}(J_f = 6) \simeq -1.15 \frac{D_d D_g \sin(\delta_d - \delta_g)}{D_d^2 + D_g^2} \quad (3.10)$$

Die Dipolamplituden und Phasen für Eu wurden dankenswerterweise von M. Martins mit dem HF-Programm von Cowan [51] für die Endzustandskonfiguration $4f^6 6s^2$ in intermediärer Kopplung berechnet [61]. Es ergab sich für das Verhältnis der Dipolamplituden bei $\hbar\omega = 48$ eV ein Wert von $D_d/D_g = 0.20$. Die Phasendifferenz kann aus der asymptotischen Form der Radialwellenfunktion $r^{-1}P_{\epsilon l}(r)$ abgeleitet werden. Sie lautet [43, 50]

$$\lim_{r \rightarrow \infty} P_{\epsilon l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \frac{1}{k} \ln 2kr + \delta_l\right) \quad (3.11)$$

mit der Wellenzahl $k = \sqrt{2mE_{\text{kin}}}/\hbar$ des Elektrons. Die für Eu berechneten Radialwellenfunktionen sind in Abbildung 3.6 aufgetragen. Die Phasendifferenz $\delta_d - \delta_g$ läßt sich aus Abbildung 3.6 durch Abzählen der Extrema der Radialfunktionen ablesen [86, S. 298f.]. Hierbei ist zu beachten, daß das Zentrifugalpotential zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung $-\pi l/2$ der Radialwellenfunktionen führt (2. Term in Gl. 3.11). Daher rührt auch der Faktor i^{-l} in der Definition der Phasen Gl. (2.20). In der Phasendifferenz der beiden auslaufenden Wellen macht das im asymptotischen Grenzfall einen Faktor π aus. Für Eu wird auf diese Weise eine asymptotische Phasendifferenz von

$\delta_d - \delta_g = 435^\circ$ ermittelt. Der Ablesefehler ist dabei kleiner als 5° . Die methodischen Fehler innerhalb der Näherung unabhängiger Elektronen sind nur schwer abzuschätzen. Das HF-Verfahren ergibt aufgrund der Selbstkonsistenz optimierte Wellenfunktionen; die Vernachlässigung relativistischer Terme im Hamilton-Operator kann allerdings zu Abweichungen führen. Mit dem angegebenen Wert und unter Berücksichtigung der atomaren Orientierung $\bar{A}_{10} \approx 0.63$ erhalten wir aus Gl. (3.10) für den normierten LMDAD

$$\text{Theorie:} \quad \bar{A}_{10} \beta_{\text{LMDAD}}(\hbar\omega = 48 \text{ eV}, J_f = 6) \approx -0.13 \pm 0.03 \quad (3.12)$$

Die angegebenen Fehlergrenzen ergeben sich aus der Unsicherheit der atomaren Orientierung \bar{A}_{10} , die - im Einklang mit den im 5p-Spektrum gefundenen Werten [62] - mit $\bar{A}_{10} \approx 0.63 \pm 0.15$ angegeben wird.

Aufgrund der instrumentellen Verbreiterung, welche eine Auflösung der Feinstruktur nicht zuläßt, kann nach dem im Anschluß an Gl. (3.8) Gesagten der Theoriewert nicht direkt mit dem Experiment verglichen werden. Als Folge der instrumentellen Bandbreite von 0.3 eV wird der normierte LMDAD in der Komponente $J_f = 6$ um etwa 30% reduziert. Dieser Wert ergab sich aus einer separaten Anpassung des Wirkungsquerschnitts $I(\uparrow\uparrow) + I(\uparrow\downarrow)$ und des LMDAD durch 7 Gaußprofile. Der mit dem Experiment zu vergleichende Wert für den normierten LMDAD beträgt daher -0.094 ± 0.04 . Der Fehler ist gegenüber dem o.a. vergrößert durch die nicht exakt bekannte Feinstrukturaufspaltung und die Unsicherheit infolge der instrumentellen Verbreiterung. Wie man sieht, wird die Stärke des normierten Dichroismus noch innerhalb der angegebenen Unsicherheiten beschrieben. Kopfzerbrechen bereitet jedoch die Tatsache, daß das theoretische Modell das verkehrte Vorzeichen vorhersagt. Eine mögliche Erklärung könnte man im Einfluß intermediärer Kopplung auf die Dipolphasen vermuten. Der LMDAD reagiert aufgrund des Sinus sehr empfindlich auf Änderungen der Phasendifferenz $\delta_d - \delta_g$ der auslaufenden Wellen; gerade diese Eigenschaft des LMDAD macht ihn für die Atomphysik so interessant, da sie direkten Zugang zu den Phasen verschafft. Eine zusätzliche Phasenverschiebung μ_l in den Eielektronenamplituden D_l [43, S. 329]

$$\delta_l \rightarrow \delta'_l = \delta_l + \mu_l$$

könnte offensichtlich den LMDAD stark beeinflussen und auch einen Vorzeichenwechsel bewirken. In unserem Fall sind die Abweichungen von der LS-Kopplung jedoch nicht sehr stark. Es werden sich im folgenden Hinweise ergeben, daß starke Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand den geschilderten Einfluß der Phasen maskieren könnten. Eine sorgfältige Diskussion auch anderer möglicher Ursachen einschließlich der experimentellen und theoretischen Unsicherheiten wird zunächst zurückgestellt und im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit dem linearen Dichroismus wieder aufgegriffen.

Linearer Dichroismus

Aufgrund der Unsicherheiten in der Stärke der atomaren Polarisierung, die wir im Experiment nicht messen können, ist der Zugang zu den dynamischen Parametern der Photoionisation auf der Basis einer einzelnen Dichroismus-Meßgröße nicht sehr genau. Fortschritt läßt sich hier grundsätzlich durch die Kombination mehrerer Dichroismus-Meßgrößen erzielen [17, 62]; besondere Bedeutung kommt dabei dem linearen Dichroismus zu, der nun ausführlich behandelt werden soll. In Abschnitt 2.4 haben wir dargestellt, daß es generell zwei unabhängige Formen des linearen Dichroismus gibt, nämlich den LD(sin) und den LD(cos). Sie können analog zum LMDAD für die 4f-Photoionisation von Eu in der Einkonfigurationsnäherung mithilfe der Gleichungen (2.12), (2.33) bzw. (2.13), (2.35) und (2.21), (2.22) unter Beachtung von Gl. (2.6) berechnet werden. Die Formeln werden an dieser Stelle der Übersichtlichkeit wegen unter Vernachlässigung der Beiträge von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} angegeben:

$$\beta_{\text{LD(cos)}} = -\frac{\sqrt{7}}{144\sqrt{3}} \frac{C_2^S(3, 3, J_f)}{2J_f + 1} \frac{24D_d^2 - 3D_g^2 - 10\sqrt{3}D_dD_g\cos(\delta_d - \delta_g)}{D_d^2 + D_g^2} \quad (3.13)$$

$$\beta_{\text{LD(sin)}} = -\frac{\sqrt{7}}{108\pi\sqrt{6}} \frac{C_2^S(3, 3, J_f)}{2J_f + 1} \frac{60D_d^2 + 45D_g^2 + 38\sqrt{3}D_dD_g\cos(\delta_d - \delta_g)}{D_d^2 + D_g^2} \quad (3.14)$$

Ein Vergleich mit dem konventionellen β -Parameter ist an dieser Stelle lohnend. Die Berechnung innerhalb unseres Modells unter Berücksichtigung der Gl. (2.9) ergibt

$$\beta = \frac{2D_d^2 + 5D_g^2 + 12\sqrt{3}D_dD_g\cos(\delta_d - \delta_g)}{7(D_d^2 + D_g^2)} \quad (3.15)$$

in Übereinstimmung mit der Cooper-Zare-Formel (Zentralfeldmodell) [50, Gl. 9.19] (bei der Umformung ist folgender Zusammenhang der Radialintegrale mit den Dipolamplituden zu beachten [50, Gl. 9.10]: $D_d = \sqrt{3}R_d$, $D_g = -2R_g$). Wie man sieht, hat der β -Parameter eine ähnliche Struktur wie die LD-Meßgrößen $\beta_{\text{LD(sin)}}$ und $\beta_{\text{LD(cos)}}$: Der Einfluß der Phasen macht sich im Zähler durch einen Interferenzterm bemerkbar, welcher die Terme der reinen auslaufenden Wellen überlagert. Der Vergleich mit Gl. (3.9) macht noch einmal sehr deutlich, daß der LMDAD viel empfindlicher auf die Phasen der Wellenfunktionen reagiert als der konventionelle Anisotropieparameter oder der LD, da er einen reinen Interferenzeffekt darstellt. Aus dieser Sicht ist die Messung des LMDAD atomphysikalisch sehr lohnend und rechtfertigt den höheren experimentellen Aufwand und den Verlust an Zählrate, den die Polarisierung der Atome mit sich bringt.

Kommen wir zurück zum normierten linearen Dichroismus. Anstelle des zum LMDAD analogen Vorgehens - der Normierung auf den Wirkungsquerschnitt - wählen wir hier einen anderen Weg. Es ist nämlich sehr nutzbringend, die beiden unabhängigen Größen LD(sin) und LD(cos) *aufeinander*

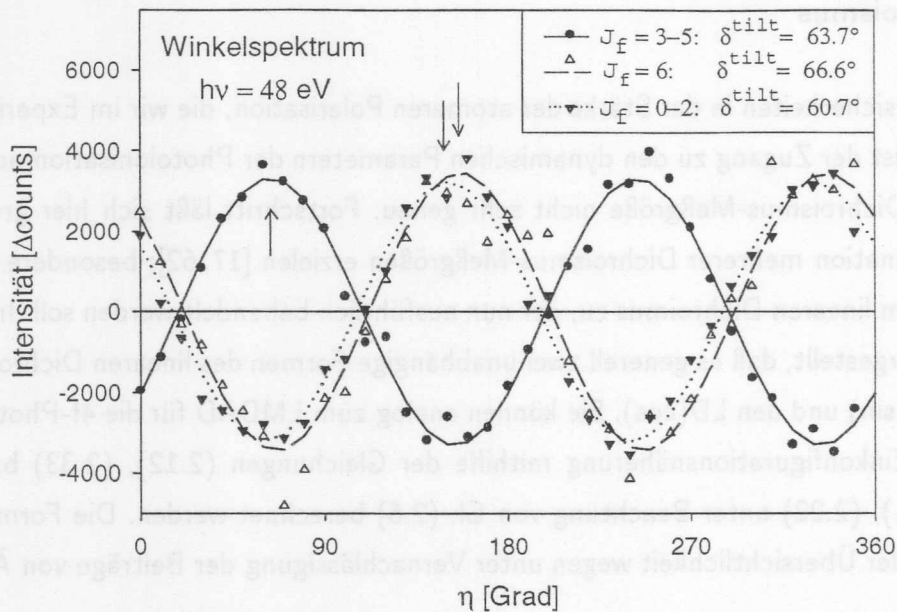


Abbildung 3.7: Intensität in der Spitze und den beiden Flanken der Eu 4f-Linie in Abhängigkeit vom Winkel η zwischen den Polarisationsvektoren der Atome und des Lichts. Die Null der Intensitätsskala entspricht dem ausgeschalteten Laser.

zu normieren: Hierdurch wird der direkte Einfluß der nur ungenau bekannten atomaren Ausrichtung A_{20} elimiert, zusätzlich zu den in der Einleitung dieses Kapitels genannten Einflußgrößen. Daher erlaubt die Messung der Größe $LD(\sin)/LD(\cos)$ prinzipiell einen sehr viel empfindlicheren Zugang zu den Dipolmatrixelementen. Diese Größe hängt nun auf einfache Weise (s. Gl. 2.38) mit dem sog. „Phasentilt“ δ^{tilt} zusammen, der aufgrund von Gl. (2.36) sehr viel genauer aus dem η -Winkelspektrum bestimmt werden kann, als es über die separate Messung von $LD(\sin)$ und $LD(\cos)$ mit nachfolgender Auswertung nach Gl. (2.38) möglich wäre. Die Ausnutzung dieses vorzüglichen Zusammenhangs zur Gewinnung von Information über die Dipolmatrixelemente und -phasen wird als „Phasentiltmethode“ bezeichnet [62, 73]. Sie ist übrigens nicht prinzipiell auf unseren CMA-Aufbau beschränkt, s. z.B. [73, Gl. 23]. Zur Aufnahme eines η -Winkelspektrums wird die Photoelektronen-Intensität in Abhängigkeit vom Winkel η zwischen den Polarisationsvektoren der Atome und der Strahlung aufgezeichnet, der mithilfe eines optischen Polarisators - außerhalb des Vakuums - durchgestimmt werden kann. In Abbildung 3.7 sind derartige η -Winkelspektren für die 4f-Linie von Eu gezeigt; die drei Kurven wurden getrennt in der Spitze und den beiden Flanken der 4f-Linie bei $\hbar\omega = 48$ eV bestimmt. (Dabei machten wir uns zunutze, daß während der Messung eine Beobachtung des Photoelektronenspektrums möglich ist, so daß eine Drift des Spektrums im gesetzten Energiefenster ausgeschlossen werden konnte.) Der konstante Teil der Photoelektronenintensität wurde abgezogen, um die Modulation der Intensitäten hervorzuheben.

Die Linien entsprechen der Anpassung von Harmonischen mit der Periode π an die Datenpunkte. Diese Periode ergibt sich in niedrigster Ordnung gemäß Gl. (2.36), falls die Beiträge von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} klein gegen den Beitrag der Ausrichtung \bar{A}_{20} sind. Aus der Anpassung ergibt sich der Phasentilt, wie an den Pfeilen abgelesen werden kann, zu 60.7° in der niederenergetischen Flanke der 4f-Linie, 63.7° in der Spitze und 66.6° in der hochenergetischen Flanke. Es ist zu beachten, daß der Phasentilt nur modulo $\pi/2$ bestimmt ist, so daß 150.6° und 60.7° das gleiche Verhältnis von $LD(\sin)/LD(\cos)$ ergeben. Wie im Anschluß an Gl. (2.39) angemerkt wurde, sollte der Phasentilt unter Vernachlässigung von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} innerhalb der 4f-Linie nicht variieren; daher können die Meßwerte wie folgt zusammengefaßt werden:

$$\text{Experiment:} \quad \delta^{\text{tilt}}(\hbar\omega = 48 \text{ eV}) = 63.7 \pm 5^\circ \quad (3.16)$$

Die maximale experimentelle Unsicherheit von 5° befindet sich in Übereinstimmung mit früheren Messungen mit demselben Aufbau [31, Fußnote S. 107] [87, S. 26]. Die auf der Anpassung der Daten beruhende Unsicherheit beträgt 3° . Die wichtigste systematische Fehlerquelle ist eine mögliche Verkipfung der Polarisationsvektoren von Laser- und Synchrotronstrahlung gegeneinander bei $\eta = 0^\circ$. Sie würde sich direkt im Phasentilt niederschlagen. (i) Eine Abweichung der Polarisationsrichtung der XUV-Strahlung von der Horizontalen ist bei Ablenkmagneten möglich, da außerhalb der Ringebene eine starke zirkular polarisierte Komponente existiert, welche den linearen Polarisationsvektor um 10° und mehr kippen kann [48, Abb. 1.5]. Die Bündelung der Undulator-Strahlung sorgt jedoch für eine starke Unterdrückung dieser Komponenten. Bei stark von der Undulatorachse abweichender Strahlage mag eine gewisse Verkipfung möglich sein. Ältere Messungen am TGM5 ergaben Neigungswinkel $\lambda = 1-2^\circ$ am U1; in einer weiteren Meßzeit wurden größere Neigungswinkel gefunden [88]. Am TGM6 wurde keinerlei Verkipfung aus der Horizontalen festgestellt [48, S. 12] bzw. es wurde eine Unsicherheit von $2-3^\circ$ angegeben [87, S. 26]. Neuere Messungen am TGM6 schließen Neigungswinkel von mehr als 5° aus [89]. (ii) Die Justierung des optischen Polarisators wird nach Augenmaß vorgenommen, was erfahrungsgemäß auf $1-2^\circ$ genau ist. Die Polarisationsachse des Fresnelrhombus wurde in jeder Meßzeit mithilfe eines Polarisators überprüft. Weiterhin darf man sicher davon ausgehen, daß das Quarzfenster, durch welches das Laserlicht in den Rezipienten tritt, keine Drehung der Polarisationsachse verursacht. All diese Befunde zusammengenommen kann man folgern, daß die maximale Verkipfung beider Strahlungsquellen 5° nicht übersteigt. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die experimentellen Werte für den Phasentilt bei $\hbar\omega = 48 \text{ eV}$ und bei weiteren Photonenenergien in zwei unabhängigen Meßzeiten reproduziert wurden.

Die theoretische Beschreibung des Phasentilts in der Ordnung $k_0 = 2$ folgt aus Gl. (2.38) in

Verbindung mit den Gleichungen (3.13), (3.14), und es ergibt sich

$$\tan 2\delta^{\text{tilt}} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \frac{60D_d^2 + 45D_g^2 + 38\sqrt{3}D_dD_g\cos(\delta_d - \delta_g)}{24D_d^2 - 3D_g^2 - 10\sqrt{3}D_dD_g\cos(\delta_d - \delta_g)} \quad (3.17)$$

Wie man sieht, hängt der Phasentilt nur noch von den Dipolmatrixelementen ab. Werden hier die berechneten Werte $D_d/D_g = 0.20$ und $\delta_d - \delta_g = +435^\circ$ eingesetzt, so folgt

$$\text{Theorie:} \quad \delta^{\text{tilt}}(\hbar\omega = 48 \text{ eV}) = 50.5^\circ \quad (3.18)$$

Die Fehler für den theoretischen Wert dürften - innerhalb der gemachten Näherungen! - gering sein. Die Koeffizienten der Dipolamplituden in Zähler und Nenner von Gl. (3.17) basieren auf der Drehimpulskopplung und den Geometriefaktoren, welche genau bekannt sind. Zur Genauigkeit der HF-Methode wurden bereits auf S. 58 Anmerkungen gemacht.

Das Resultat des theoretischen Modells weicht ganz erheblich vom experimentellen Ergebnis ab. Der theoretische Wert von 50.5° bedeutet gemäß Gl. (2.38), daß der LD(sin) betragsmäßig einen Faktor 5 stärker sein sollte als der LD(cos). Dagegen finden wir im Experiment einen Wert von 63.7° , was bedeutet, daß LD(sin) und LD(cos) in etwa gleich stark sind. Dieses Mißverhältnis, ebenso wie das auf S. 58 diskutierte strittige Vorzeichen des LMDAD, reproduzierte sich übrigens grundsätzlich bei allen Messungen und in ähnlicher Weise auch bei allen fünf untersuchten Photonenenergien im Bereich $\hbar\omega = 38 - 58 \text{ eV}$. In dieser Arbeit wird nur die Energie $\hbar\omega = 48 \text{ eV}$ diskutiert, da die Messungen bei anderen Energien keine neue Erkenntnis in Bezug auf die vorgestellte Problematik ergaben. Das liegt daran, daß die Dipolamplituden und Phasen sich in diesem kleinen Energiebereich nur wenig ändern und keine Phänomene wie Cooper-Minima [50] auftreten.

Die Empfindlichkeit des Phasentilts in Bezug auf die Unsicherheiten der HF-Rechnung für die Dipolamplituden und -phasen kann anhand von Abbildung 3.8 abgeschätzt werden. Die Fläche beschreibt den theoretischen Phasentilt nach Gl. (3.17) für beliebige Phasendifferenzen, und für Amplitudenverhältnisse D_d/D_g im Bereich 0.03–30. Für große Werte von D_d/D_g konvergiert δ^{tilt} gegen 18.4° , für kleine gegen 51.3° , und zwar unabhängig von der Phasendifferenz. Der Meßwert bei $\hbar\omega = 48 \text{ eV}$ ist ebenfalls eingetragen. Aus Abbildung 3.8 geht klar hervor, daß selbst für stark abweichende (im Prinzip sogar *beliebige*) Werte für Amplitudenverhältnis und Phasendifferenz im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten keine Übereinstimmung erzielt werden kann.

Einfluß höherer statistischer Tensoren der atomaren Polarisation

Das theoretische Ergebnis für den Phasentilt beruht auf der Vernachlässigung der Beiträge von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} gegenüber dem der Ausrichtung \bar{A}_{20} . Die Gültigkeit dieser Näherung soll im folgenden

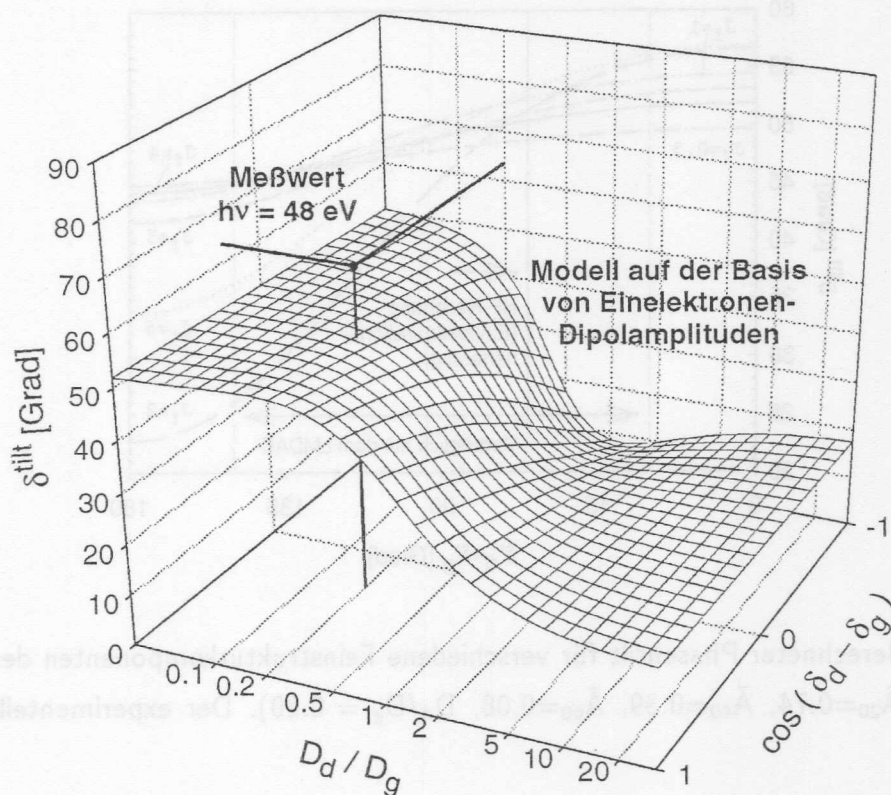


Abbildung 3.8: Vergleich des berechneten Phasentilts in Abhängigkeit der dynamischen Parameter mit dem Meßwert bei $\hbar\omega = 48$ eV. Die experimentelle Unsicherheit ist $\pm 5^\circ$.

geprüft werden. Hier gibt es zwei unterschiedliche Aspekte. Im Winkelspektrum wird der Beitrag von \bar{A}_{20} , die Fundamentale mit Periode π , überlagert von Beiträgen höherer Harmonischer. Wir betrachten den Beitrag von \bar{A}_{40} , der eine Periode von $\pi/2$ aufweist. Die relative Amplitude dieses Beitrags ist nach Gl. (2.40) gegeben durch das Verhältnis $\frac{\bar{A}_{40}}{A_{20}} \frac{\beta_4^{\max}}{\beta_{LD}^{\max}}$; die beiden dynamischen Größen sind in den Gleichungen (2.37) und (2.41) definiert. Dieses Amplitudenverhältnis beträgt in der Komponente $J_f = 4$, d.h. dem Maximum des LD, im vorliegenden Fall 0.11 und ist damit im Prinzip nicht vernachlässigbar. Ein Einfluß in dieser Größenordnung ist jedoch im η -Winkelspektrum Abbildung 3.7 häufig kaum auszumachen. Weiterhin wird dieser Wert durch die instrumentelle Verbreiterung um 50% verringert, s. Abbildung 3.5. Es wurde nun eine Anpassung an die Daten durch die Fundamentale und die Harmonische mit Periode $\pi/2$ versucht. Dabei wurden der Phasentilt δ^{tilt} auf dem theoretischen Wert 50.5° und das Amplitudenverhältnis $\frac{\bar{A}_{40}}{A_{20}} \frac{\beta_4^{\max}}{\beta_{LD}^{\max}} = 0.11$ festgehalten. Es war auf diese Weise nicht möglich, auch nur im entferntesten eine Übereinstimmung zu erzielen. Der Beitrag höherer Harmonischer wird im folgenden vernachlässigt; der dadurch entstehende Fehler im Phasentilt δ^{tilt} aus der Anpassung der Fundamentalen ist mit $1-2^\circ$ klein. Er geht in die experimentelle Unsicherheit ein, die insgesamt 5° beträgt.

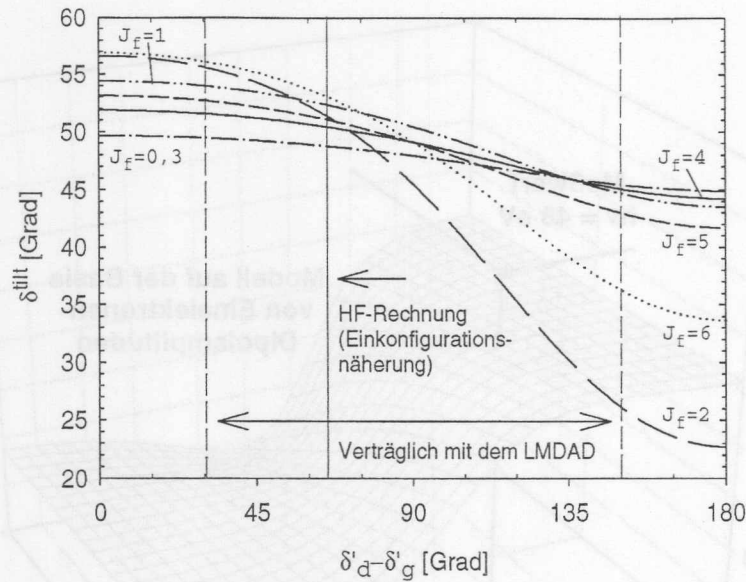


Abbildung 3.9: Berechneter Phasentilt für verschiedene Feinstrukturkomponenten des ionischen 7F -Multipletts ($\bar{A}_{20}=0.74$, $\bar{A}_{40}=0.39$, $\bar{A}_{60}=0.08$, $D_d/D_g = 0.20$). Der experimentelle Wert ist $\delta^{\text{tilt}} = 63.7 \pm 5^\circ$.

Der direkte Einfluß der höheren Multipolmomente \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} auf den Phasentilt δ^{tilt} der Fundamentalen kann anhand der Gl. (2.38) in Verbindung mit den Gleichungen (2.33) und (2.35) berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.9 dargestellt, und zwar in Abhängigkeit von der Phasendifferenz ($\delta'_d - \delta'_g$) der auslaufenden Elektronen, die nach dem auf S. 58 Gesagten möglicherweise abweichen könnte vom in der Einkonfigurationsnäherung berechneten Wert. Unter Berücksichtigung der Multipole \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} werden teilweise erhebliche Variationen des Phasentilts über das Multiplett offenkundig. (Unter Vernachlässigung von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} fallen sämtliche Kurven zusammen und sehen derjenigen der Komponente $J_f = 5$ in Abbildung 3.9 ähnlich.) Betrachtet man das gesamte Multiplett bei der in der Einkonfigurationsnäherung berechneten Phasendifferenz $\delta_d - \delta_g = 75^\circ$, so ergibt sich folgendes Bild: Der Phasentilt streut um $<3^\circ$ um einen Mittelwert von 51° , welcher dem Wert bei Vernachlässigung von \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} entspricht. Bei einer negativen Phasenverschiebung $\mu_d - \mu_g$ steigt der Phasentilt leicht an. Man hat jedoch zu beachten, daß Werte von $\delta'_d - \delta'_g < 30^\circ$ nicht mit dem LMDAD verträglich sind (bei $\delta'_d - \delta'_g = 0^\circ$ verschwindet der LMDAD). Bei dem gerade noch verträglichen Wert $\delta'_d - \delta'_g = 30^\circ$ streut der Phasentilt um $<4^\circ$ um einen Mittelwert von 53° , welcher immer noch um 10° vom gemessenen Wert abweicht. Eine Übereinstimmung mit dem Meßwert innerhalb der Unsicherheiten ist somit selbst für beliebige Phasenverschiebungen ausgeschlossen.

Der Phasentilt ist weiterhin auch abhängig von den relativen Stärken $\bar{A}_{40}/\bar{A}_{20}$ und $\bar{A}_{60}/\bar{A}_{20}$ der

Multipolmomente. Eine weitere Rechnung wurde durchgeführt unter der Annahme, daß diese Verhältnisse größer sein könnten als die in Abschnitt 1.1 ermittelten, weil die Laserleistung und die Durchflußzeit der Atome durch den Laserstrahl nicht genau bekannt sind. An den Gleichungen (1.7) und (1.9) z.B. liest man ab, daß \bar{A}_{40} größer wird, \bar{A}_{20} dagegen kleiner, wenn die Ausrichtung nicht vollständig ist und die Niveaus $|M|=5/2$ besetzt sind. Daher wurden die Ratengleichungen für Laserleistungen und Durchflußzeiten über große Wertebereiche gelöst und für jedes sich ergebende Wertetripel $(\bar{A}_{20}, \bar{A}_{40}, \bar{A}_{60})$ der Phasentilt berechnet. Es ergaben sich glatte Sättigungskurven, wobei unser Experiment sich im Bereich der Sättigung befindet. Für schwache Laserleistungen verschwand der Einfluß der höheren Multipolmomente zunehmend, und der Phasentilt ist sogar einige Grad kleiner als in der Sättigung. Alle vorangegangenen Überlegungen bestätigen, was bereits auf S. 55 festgestellt wurde: Der Beitrag höherer statistischer Tensoren kann im vorliegenden Fall praktisch ausgeschlossen werden. Die Auswirkungen auf den Phasentilt sind klein und können die Diskrepanzen nicht erklären.

Mehrelektronen-Wechselwirkungen

An diesem Punkt ist festzuhalten, daß innerhalb der bisherigen Näherungen keine Übereinstimmung von Experiment und theoretischer Beschreibung möglich ist. Eine zusätzliche Phasenverschiebung μ_l in den Eielektronenamplituden D_l kann die Diskrepanzen hier allerdings auf keinen Fall erklären. Dies wird anhand der Abbildung 3.8 klar: Eine zusätzliche Phase würde lediglich dazu führen, den Meßpunkt sozusagen horizontal oberhalb der Fläche zu verschieben. Die Diskrepanz im Phasentilt und im Vorzeichen des LMDAD interpretieren wir dahingehend, daß die in Abschnitt 2.3 vorgenommenen Näherungen, die dem theoretischen Modell zugrundeliegen, in der vorliegenden Situation nicht mehr tragfähig sind. Es handelt sich dabei auf die eine oder andere Art um eine Folge der Mehrelektronen-Kopplung in den Dipolmatrixelementen D_{lLSJ} , die dazu führt, daß die Reduktion auf die Eiteilchenamplituden D_l nicht mehr gerechtfertigt ist. Die Mehrelektronen-Kopplung spielt für offenschalige Atome wie Eu naturgemäß eine sehr viel größere Rolle als für Edelgasatome, bei denen im ionischen Endzustand näherungsweise nur das Innerschalenloch und abgeschlossene Schalen vorhanden sind.

Der restliche Teil dieses Abschnitts soll dazu dienen, physikalische Ursachen für den Zusammenbruch der Näherungen zu finden. Betrachten wir zunächst die Auswirkungen der Relaxation des Atoms infolge der Photoionisation. Sie wurde in Abschnitt 2.3 näherungsweise durch ein Überlappintegral berücksichtigt. Wie man jedoch aus Gl. (3.17) abliest, wird der Phasentilt aufgrund der Normierung grundsätzlich von Verhältnissen D_d/D_g der Dipolamplituden geprägt. Daher sollten sich die Überlappintegrale in Zähler und Nenner aufheben. Der Einfluß der Relaxation auf

derart normierte Größen sollte vernachlässigbar sein.

In der Zentralfeldnäherung hängen die Radialwellenfunktionen des Photoelektrons nicht mehr von der Kopplung zwischen Elektron und Ion, d.h. von den Quantenzahlen L_f, S_f, L ab [50, S. 39]. Starke Termabhängigkeiten der Kontinuumsfunktion sind bisher nur in speziellen Situationen beobachtet worden; das vielleicht bekannteste Beispiel ist die 4d-Formresonanz von Ba und La (Referenzen in [18]). Sie sollten hier keine entscheidende Rolle spielen. Kritischer könnte die Abhängigkeit vom Bahndrehimpuls L des Systems Elektron + Ion bei offenschaligen Atomen sein. Da Kanäle mit unterschiedlichem Bahndrehimpuls L des Systems prinzipiell entartet sind, kann es zu Interferenzen kommen, die sich als Anisotropien in der Ion-Elektron-Wechselwirkung deuten lassen [90]. Winkelverteilungen von Photoelektronen sollten dafür empfindlich sein, und es gibt Hinweise darauf, daß solche Effekte bis weit über die Schwelle hinaus starke Abweichungen verursachen können [90]. Für Atome mit $L_0 = 0$ liegt allerdings $L=1$ in der Dipolnäherung fest, weshalb es keine Interferenzeffekte dieser Art geben kann. Die Annahme $L_0 = 0$ ist für den Grundzustand von Eu gut gerechtfertigt, der Mischungskoeffizient des Terms ${}^8S_{7/2}$ beträgt 0.95 in der Einkonfigurationsnäherung [61].

Die in Abschnitt 2.3 eingeführte nichtrelativistische Näherung sollte ebenfalls gerechtfertigt sein. Eine Abhängigkeit der Radialwellenfunktion des Photoelektrons von der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann als klein angenommen werden. Daneben könnte man eine Abhängigkeit der Dipolmatrixelemente vom Gesamtdrehimpuls $J = |L-S|, \dots, L+S$ vermuten. Im vorliegenden Fall ($L=1, S=7/2$) beträfe das die Kanäle mit $J = (\frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2})$. Tatsächlich wurden derartige Effekte an laserangeregten und -ausgerichteten metastabilen Ar-Atomen nachgewiesen¹¹ [15]. Zur Photoionisation wurde ein zweiter Laser benutzt; die Ergebnisse wurden daher in unmittelbarer Nähe der Schwelle (<1 eV) erzielt, wo man die größten Abweichungen erwarten darf [90]. Sie lassen sich nicht direkt auf unseren Fall übertragen, da wir mit Photonenenergien von fast 40 eV oberhalb der Schwelle gearbeitet haben. Die Frage nach dem Einfluß auf den Phasentilt ließe sich in der Einkonfigurationsnäherung immerhin noch mit vertretbarem Aufwand klären. Dazu wären termabhängige HF-Rechnungen durchzuführen und die Dipolmatrixelemente in Gl. (2.5) einzusetzen. Allerdings gibt es Hinweise darauf, daß dieser Effekt möglicherweise nicht für die Diskrepanzen im Phasentilt und im Vorzeichen des LMDAD verantwortlich ist: Die Summenregel für Atome mit S-Symmetrie verlöre dann ihre Gültigkeit, ebenfalls die Beschreibung des Dichroismus auf der Basis der Drehimpulskopplungs-Faktoren $C_{k_0}(J_f)$. Gerade diese beiden Vorhersagen wurden aber experimentell sehr genau bestätigt (s. Abschnitt 3.1).

¹¹Ich danke N. Cherepkov für den Hinweis.

Einfluß von Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand

Eine Erklärung der Diskrepanzen wird im folgenden unter der Annahme versucht, daß Endzustände mit unterschiedlichen Bahndrehimpulsen L_f des Ions angeregt werden. In der Einkonfigurationsnäherung und reiner LS-Kopplung muß für Atome mit S-Symmetrie der Bahndrehimpuls des Photoions den fortgetragenen Bahndrehimpuls l_0 kompensieren: $L_f = l_0$ (s. Gl. 2.23). Wenn man andere Bahndrehimpulse L_f zuläßt, sind davon natürlich die Winkelverteilungsparameter betroffen. Bevor wir hier ins Detail gehen, sollen Mechanismen diskutiert werden, welche zur Anregung von ionischen Zuständen mit Bahndrehimpulsen $L_f \neq l_0$ führen können. Das betrifft einerseits natürlich die intermediäre Kopplung im Endzustand, die z.B. zur Beimischung von Symmetrien 5X zum LS-Term 7F führt. Die in der Einkonfigurationsnäherung aus den vorläufigen HF-Rechnungen ermittelten Mischungskoeffizienten des 7F -Multipletts waren jedoch betragsmäßig durchweg größer als 0.95, was im Einklang mit unseren Überlegungen auf S. 47 ist. Von Bedeutung können dagegen Konfigurationswechselwirkungen (CI) im Endzustand sein. In unserem Fall könnten dies Wechselwirkungen zwischen den Valenzkonfigurationen $6s^2$, $5d6s$ und $5d^2$ im Endzustand von Eu II sein: Das 4f-Loch im Endzustand führt zu einer Kontraktion der 5d-Radialwellenfunktion und infolgedessen zu einer Erhöhung des Überlapps der 6s- und 5d-Wellenfunktionen. Wichtig in unserem Zusammenhang ist die Erkenntnis, daß die Kopplung der 5d-Elektronen mit dem 4f-Loch von F abweichende Bahndrehimpulse des Ions ins Spiel bringen kann.

Eine genauere Betrachtung geht von Gl. (2.26) auf S. 35 für Atome mit S-Symmetrie aus, welche nur die nichtrelativistische Näherung voraussetzt, jedoch noch die Mehrelektronen-Matrixelemente D_{1S} enthält. Wie man sieht, ist sie der vollständig faktorisierten Form Gl. (2.21) in Verbindung mit den Gleichungen (2.22) und (2.24) sehr ähnlich. Der einzige Unterschied, abgesehen von den Dipolmatrixelementen, ist die Ersetzung der Drehimpulse $l_0 \rightarrow L_f$ im $9j$ -Symbol. Im folgenden versuchen wir, uns dem Beitrag von Konfigurationsmischungen zum LD rechnerisch zu nähern, wozu einige stark vereinfachende Annahmen gemacht werden. Das Vorgehen ist hier nicht systematisch, sondern soll nur den Weg weisen. Für jede ionische Symmetrie schränken die Dreiecksungleichungen für das $9j$ -Symbol in Gl. (2.26) die möglichen Drehimpulse der auslaufenden Wellen ein. Wenn wir annehmen, daß Beiträge von $(6s^2, 5d6s, 5d^2)$ -Valenzkonfigurationen am wahrscheinlichsten sind, dann sind aufgrund der Paritätserhaltung nur gerade Drehimpulse l möglich. Wenn wir weiterhin davon ausgehen, daß die g-Welle $l = 4$ bei $\hbar\omega = 48$ eV dominiert, dann kann ein nennenswerter Beitrag zum linearen Dichroismus neben dem 7F -Multiplet nur von den ionischen Symmetrien G und H stammen. Für die ionischen Endzustände 7G und 7H wurden nun die normierten Größen $\beta_{LD(\sin)}$ und $\beta_{LD(\cos)}$ unter Benutzung von Gl. (2.26) berechnet. Der Beitrag der $l = 6$ -Welle für das 7H -Multiplet wurde einschließlich Interferenzterm vernachlässigt. Die Mul-

| Ionische Symmetrie → | 7F_6 | 7G_6 | 7H_6 | Experiment |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| $\beta_{LD(\sin)}$ | -0.079 | +0.188 | +0.127 | -0.034(5) |
| $\beta_{LD(\cos)}$ | +0.015 | -0.086 | +0.120 | +0.033(5) |

Tabelle 3.2: Normierter LD für verschiedene ionische Endzustände.

tipolmomente \bar{A}_{40} und \bar{A}_{60} wurden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 für die Komponente $J_f = 6$ zusammengefaßt; zum Vergleich wurden auch die experimentellen Werte eingefügt, welche analog zum LMDAD bestimmt wurden. Wie man sieht, variiert der normierte LD für verschiedene ionische Symmetrien sehr stark.

Wir betrachten nun eine inkohärente Überlagerung von Beiträgen der Symmetrien 7F_6 und 7H_6 , d.h. wir vernachlässigen die Interferenz zwischen 7F_6 und 7H_6 . Dahinter steht ad hoc die Annahme, daß die Beiträge beider Symmetrien prinzipiell unterscheidbar im Photoelektronenspektrum sind. Falls der Beitrag von 7H_6 aufgrund einer Mischung der ionischen Wellenfunktionen zustande käme, müßte die Interferenz berücksichtigt werden. Der Phasentilt für die inkohärente Überlagerung der beiden Beiträge 7H_6 und 7F_6 aus Tabelle 3.2 lautet

$$\tan 2\delta^{\text{tilt}} = \frac{(1-x) LD(\sin)({}^7F_6) + x LD(\sin)({}^7H_6)}{(1-x) LD(\cos)({}^7F_6) + x LD(\cos)({}^7H_6)} \quad (3.19)$$

mit einem Koeffizienten x , der die relative Stärke der beiden Symmetrien angibt¹². Wenn man den Wert von x und damit den Beitrag von 7H_6 nun langsam erhöht, so wird der $LD(\cos)$ erhöht, während der $LD(\sin)$ betragsmäßig abgeschwächt wird; beide Größen werden also auf diese Weise in Richtung der Meßwerte getrieben. Der anhand der Gl. (3.19) berechnete Phasentilt ist in Abhängigkeit von x in Abbildung 3.10 graphisch aufgetragen. Es wird deutlich, daß schon geringe Beiträge der Symmetrie 7H_6 eine deutliche Auswirkung auf den Phasentilt haben können. Bei einer relativen Stärke von $x=0.17$ erreicht der berechnete Phasentilt den mittleren experimentellen Wert, bei $x=0.20$ den Wert der Komponente $J_f = 6$. Diese Werte führen auch hinsichtlich der Stärke des normierten $LD(\sin)$ und des normierten $LD(\cos)$ separat zu einer guten Übereinstimmung im Rahmen der Unsicherheiten. In Abbildung 3.10 soll ein plausibler Eindruck vermittelt werden, daß Mechanismen wie Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand eine starke Variation des Phasentilts bzw. allgemeiner der Stärke des normierten Dichroismus bewirken können. Das Vorgehen war hier allerdings rein heuristisch. Beiträge der Symmetrie 7G_6 beispielsweise trieben den Phasentilt zu kleineren Werten. Letztlich öffnet das obige Beispiel das Tor für eine Vielzahl von Möglichkeiten. So könnten etwa Valenzkonfigurationen der Art $6s6p$ bzw. $5d6p$ auch ungerade Bahndrehimpulse des Photoelektrons involvieren.

¹²Der Phasentilt variiert selbst bei konstantem Verhältnis x über das Multiplet, da die Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}^S$ und damit die Dichroismus-Grundmuster für unterschiedliche Symmetrien voneinander abweichen.

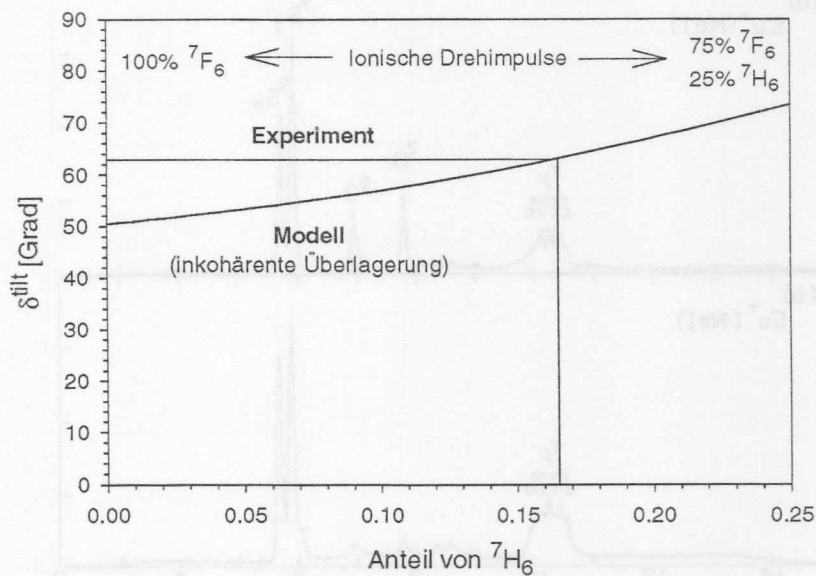


Abbildung 3.10: Variation des Phasentilts mit zunehmender Anregung des Multipletts ${}^7\text{H}_6$.

Auf die gleiche Weise wie der LD kann auch der LMDAD von der Anregung abweichender ionischer Symmetrien beeinflusst werden. Die Anregung des Multipletts ${}^7\text{H}$ beispielsweise erlaubt auslaufende g- und i-Wellen, welche durch Interferenz einen Beitrag zum LMDAD leisten könnten. Dieser Beitrag läßt sich jedoch ohne Kenntnis der Phasen und Amplituden der auslaufenden Wellen kaum vernünftig abschätzen.

An dieser Stelle kommen wir auf die Faktorisierung von Gl. (2.26) im ionischen Gesamtdrehimpuls J_f zurück. Sie stellt sicher, daß die beiden Multipletts ${}^7\text{F}$ und ${}^7\text{H}$ (um im Beispiel zu bleiben) beide die charakteristischen Dichroismus-Grundmuster in Abhängigkeit von der Feinstruktur aufweisen. Gleiches gilt für die Gültigkeit der Summenregel. Die Faktorisierung in J_f bietet eine Erklärung für die auf den ersten Blick erstaunliche Tatsache, daß die Form des Dichroismus im Photoelektronenspektrum praktisch unbeeinflusst von Störungen wie Konfigurationswechselwirkungen ist und demnach auch ausgezeichnet in der Einkonfigurationsnäherung beschrieben werden konnte. Insofern wird das auf dem einfachen Modell beruhende Vorgehen in Abschnitt 3.1 nun noch im Nachhinein gerechtfertigt. Allerdings ist insbesondere die Gültigkeit der Summenregel, aber auch das Auftreten der Grundmuster an die Anregung eines weiteren gesamten Multipletts gebunden. Die überzeugende Bestätigung der Grundmuster und der Summenregel in Abschnitt 3.1 deutet darauf hin, daß im vorliegenden Fall zusätzlich zum ${}^7\text{F}$ -Multiplett möglicherweise ein weiteres gesamtes Multiplett angeregt wird. Es soll zum Abschluß noch einmal hervorgehoben werden, daß Gl. (2.26) nur für Atome mit S-Symmetrie gilt. Für Atome mit $L_0 > 0$ brächte die Anregung unterschiedlicher Bahndrehimpulse durch Konfigurationswechselwirkungen Auswirkungen auf die

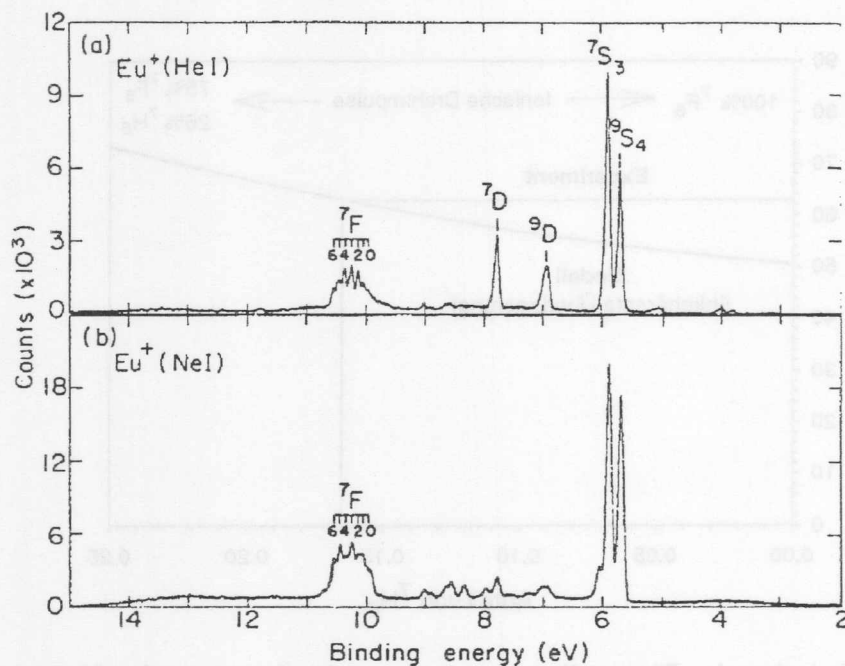


Abbildung 3.11: XUV-Photoelektronenspektren von Eu-Dampf, angeregt mit Gasentladungslampen He I α (oben) und Ne I (unten) [91].

Grundmuster mit sich, wie in Anhang B gezeigt wird.

3.3 Hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum

Im letzten Abschnitt traten signifikante Abweichungen in der Stärke des normierten Dichroismus von den Vorhersagen des theoretischen Modells zutage. Als plausible Ursache wurden Abweichungen von der Einkonfigurationsnäherung infolge von Wechselwirkungen im Endzustand vermutet. Derartige Störungen sollten sich auch im feinstrukture aufgelösten Photoelektronenspektrum unpolarisierter Atome offenbaren, z.B. in Form von Satellitenlinien, die neben der Hauptlinie mit verringerter Intensität auftreten.

Die ersten hochaufgelösten XUV-Photoelektronenspektren an freien Eu-Atomen wurden bereits vor über 20 Jahren mithilfe von Gasentladungslampen (He I α bei 21.2 eV und Ne I bei 16.67 und 16.85 eV) gemessen [91]. Die über einen Bindungsenergiebereich von 2–15 eV aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 3.11 reproduziert. Aufgrund des Doublets der Ne-Lampe ist jede Photolinie von einem niederenergetischen Satelliten begleitet. Die Auflösung wurde mit 60–150 meV bei $E_{\text{kin}} = 9$ eV angegeben. Bei der Ne I-Energie regt man unterhalb der starken 5p-Resonanzen an, wie aus dem Absorptionsspektrum in Abbildung 1.9 hervorgeht, weshalb die relativen Inten-

sitäten der Feinstrukturkomponenten aussagekräftiger sind als beim etwas besser aufgelösten He $I\alpha$ -Spektrum. Bei diesen Anregungsenergien ist die 6s-Emission bei $E_B \approx 6$ eV noch bevorzugt gegenüber der 4f-Emission bei $E_B \approx 10$ eV, welche aufgrund der Drehimpulsbarriere verzögert einsetzt. Man vergleiche mit dem oberhalb der 5p-Schwellen angeregten Spektrum aus Abbildung 1.7. Die schwachen Linien unterhalb der ersten Ionisationsschwelle im He-Spektrum sind die mit He $I\beta$ - bzw. He $I\gamma$ -Strahlung angeregten 6s-Linien. Oberhalb der 6s- und 4f-Hauptlinien tritt eine Vielzahl von Satelliten auf; die markanten Linien bei 7 und 8 eV im He-Spektrum wurden der Konfiguration $4f^7 5d$ zugeordnet, sie sind möglicherweise resonant verstärkt.

Die Intensitätsmaxima in der 4f-Linie ordneten Lee et al. [91] den 7 Feinstrukturkomponenten des $4f^6 6s^2 \ ^7F$ -Multipletts zu. Die von ihnen bestimmten Energiepositionen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Es ist auffallend, wie stark die Feinstrukturaufspaltung von der Landéschen Intervallregel abweicht. Gleiches gilt für die Intensitäten der Feinstrukturkomponenten, welche offensichtlich nicht entsprechend der statistischen Gewichte $2J_f + 1$ des 7F -Multipletts angeregt werden. Dies wurde auch von H. Siegbahn und L. Karlsson angemerkt, die das Spektrum in ihrem Übersichtsartikel zur Photoelektronenspektroskopie [53] auf S. 337 als Beispiel für die relativen Multiplett-Intensitäten offenschaliger Atome heranzogen.

Wir haben das Photoelektronenspektrum im Bereich der $4f^{-1}$ -Linie mit nochmals verbesserter Auflösung und unter dem magischen Emissionswinkel von 54.7° relativ zur Polarisationsachse der Synchrotronstrahlung gemessen; es ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Dazu wurde das hochauflösende Elektronenspektrometer Scienta SES-200 am TGM5 bei BESSY verwendet. Wir erreichten bei einer Photonenenergie von 49 eV eine Photonen-Bandbreite von $\Delta h\nu \approx 40$ meV im Einklang mit früher gemessenen Werten [46]. Die Auflösung des Analysators betrug $\Delta E_{Pa\beta} \approx 40$ meV bei einer Paßenergie von 20 eV und einer Spaltbreite von $800 \mu m$ [57]. Daraus ergab sich eine gesamte Instrumentenverbreiterung von 55 meV, gemessen in der relativ gut getrennten Linie bei 10.555 eV. Interessanterweise konnten wir eine nachhaltige Abhängigkeit der Linienbreite vom Tiegelstrom des Ofens, d.h. der Dampfdichte des Atomstrahls, beobachten. Eine Ursache könnte das auf dem Tiegelstrom beruhende Magnetfeld sein, welches allerdings durch die doppeladrigte Führung des Heizleiters sehr gut kompensiert werden sollte. Stoß- und Dopplerverbreiterungen liegen dagegen unterhalb von 1 meV (s. Abbildung 1.3). Eine andere Möglichkeit besteht im Einfluß elektrostatischer Felder, hervorgerufen durch Ablagerungen des (schnell oxidierenden) Eu auf der μ -Metall-Abschirmung. Der gemessene Restgasdruck in der Vakuumkammer lag bei den vorliegenden Messungen im Bereich von 10^{-7} mbar; abgesehen von einem mehr oder weniger konstanten Untergrund konnten wir keinen Einfluß des Restgases im untersuchten Energiebereich beobachten. Insbesondere reproduzierten sich die Linienverhältnisse bei verschiedenen Messungen mit stark unterschiedlichen Ofenleistungen (und damit Eu-Zählraten), während das hauptsächlich

vom Restgas verursachte Untergrundsignal mehr oder weniger konstant blieb.

Die Energieeichung des Spektrums im Bereich der 4f-Photolinie beruht auf der bekannten Bindungsenergie der 6s-Photolinien, die vor und nach der eigentlichen Messung separat aufgenommen wurden. Das Spektrum im Bereich der 6s⁻¹-Linien ist rechts oben in Abbildung 3.12 eingelegt. Da sich die gemessenen kinetischen Energien der 6s-Photolinien vor und nach der eigentlichen Messung nicht unterschieden, kann eine Drift der Linien über den Zeitraum der Messung ausgeschlossen werden. Aufgrund des sehr kleinen Wirkungsquerschnitts sitzen die Linien auf einem merklichen Untergrund auf. Die Anpassung der Linien an zwei Gaußprofile ergibt eine Aufspaltung von 208 meV, was exzellent mit dem tabellierten Wert von 207 meV übereinstimmt. Es sei am Rande erwähnt, daß selbst 45 eV oberhalb der Schwelle die beiden Linien noch nicht entsprechend ihrer statistischen Gewichte von 9 : 7 \approx 1.29 angeregt werden, sondern im Verhältnis 1.70. Das analoge Phänomen in der 4s-Photoionisation von Mangan war Gegenstand früherer Untersuchungen [92] und hat kürzlich wieder neues Interesse geweckt [93].

Nach diesen einleitenden Überlegungen wenden wir uns nun dem hochaufgelösten Spektrum im Bereich der 4f⁻¹-Photolinie zu. Bei einer Anregungsenergie von 52.5 eV und einer instrumentellen Gesamtauflösung von 55 meV sind klarerweise *acht* Linien erkennbar, statt der in der Einkonfigurationsnäherung erwarteten sieben Feinstrukturkomponenten des 4f⁶6s² ⁷F-Multipletts. Die Energiepositionen in den Maxima, die mit den Großbuchstaben A–H bezeichnet werden, sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die absolute Energieunsicherheit beträgt 20 meV; bei einer Schrittweite von 10 meV entfallen davon 5 meV auf die Bestimmung der Maxima, 5 meV auf die Eichung des 6s-Spektrums und 10 meV auf die Eichung des 4f-Spektrums relativ zum 6s-Spektrum. Die genauere Inspektion des Spektrums offenbart zumindest drei zusätzliche Strukturen, die sich bei der gegebenen Auflösung nicht trennen ließen. Bei 10.31 eV deutet eine kleine Überhöhung auf eine zusätzliche Linie hin; das asymmetrische Profil der Linien B und E weist ebenfalls auf zusätzliche Strukturen in den hochenergetischen Flanken bei 10.48 und 10.18 eV hin. Zum Vergleich sind in Tabelle 3.3 auch die Energien und die Zuordnung der mit Gasentladungslampen bestimmten Linien [91] angeführt. Die Energien korrespondieren sehr gut mit den von uns gemessenen in den Linien A–G. Auf der Grundlage ihrer Daten kamen Lee et al. zur Identifikation der Linien A–G mit den Feinstrukturkomponenten $J_f = 6, \dots, 0$ des 4f⁶6s² ⁷F-Multipletts. Die in unserem Spektrum deutlich getrennte Linie H, die im Ne I-Spektrum bei 9.9 eV als markante Schulter auszumachen ist, wurde von Lee et al. nicht bezeichnet.

Eine vorläufige Zuordnung des Spektrums soll anhand des Vergleichs der Daten mit der in intermediärer Kopplung berechneten Feinstrukturaufspaltung der 4f⁶6s² ⁷F-Multipletts von Eu IV [79] bzw. Eu II [61] vorgenommen werden. Wie aus Tabelle 3.3 ersichtlich, unterscheiden sich die

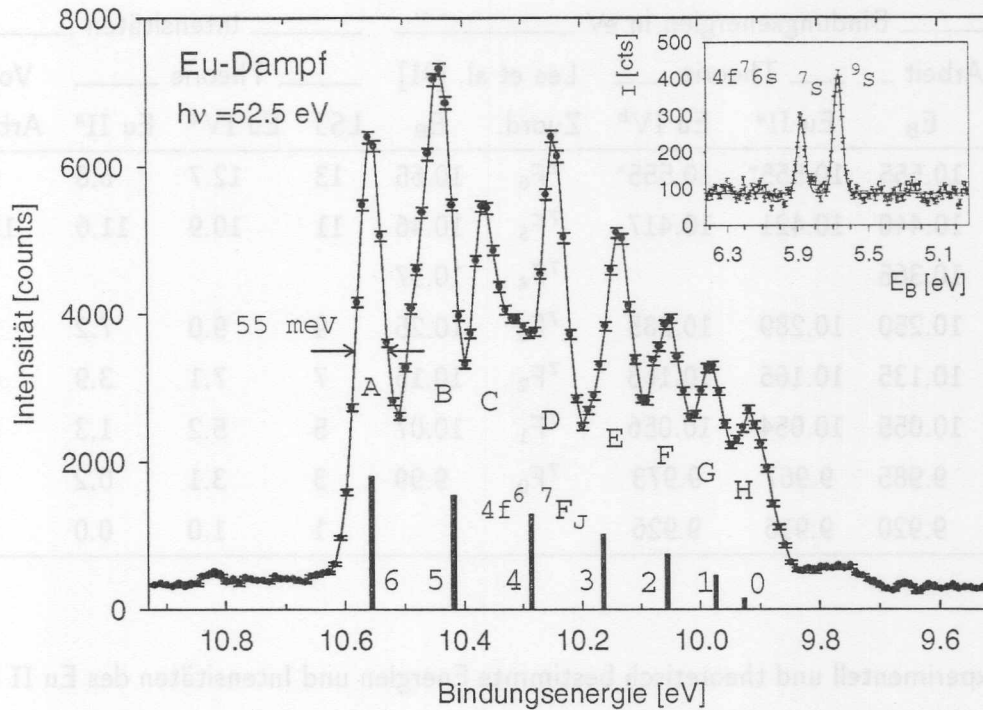


Abbildung 3.12: Hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum von atomarem Eu in der $4f^{-1}$ -Linie, aufgenommen bei $\hbar\omega = 52.5$ eV. Die Energieeichung erfolgte mithilfe der ersten Ionisationsschwellen von Eu (eingelegtes Spektrum). Die Balken geben die in intermediärer Kopplung berechneten Intensitäten an [79].

berechneten Aufspaltungen praktisch nicht für die beiden Ladungszustände. Die absoluten Energien der $J_f = 6$ -Komponenten wurden an die Bindungsenergie von 10.555 eV der gut getrennten, starken Linie A im experimentellen Spektrum angepaßt, was natürlich eine entsprechende Zuordnung impliziert. Die in Tabelle 3.3 angegebene Zuordnung läßt sich anhand von Abbildung 3.12 nachvollziehen: Das Balkenspektrum im unteren Teil ist gemäß der berechneten Energien angeordnet. Insbesondere in Bezug auf die Gesamtaufspaltung des Multipletts stimmen Messung und Rechnungen gut überein. Für die niedrigen Drehimpulse findet man eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Energien der einzelnen Komponenten. Im Bereich der Komponenten $J_f = 3 - 5$ ergeben sich Abweichungen um bis zu 35 meV, wie sie von Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand hervorgerufen werden. Unsere Zuordnung, die zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung führt, weicht bis auf die Linien $J_f = 5, 6$ von derjenigen ab, die auf der Grundlage der älteren Daten getroffen wurde [91]. Nebenbei bemerkt wurde die in Abschnitt 3.1 vorgestellte Auswertung auch mit den experimentell bestimmten Energien (anstelle der für Eu IV berechneten) nachvollzogen; es ergaben sich nur minimale Änderungen, was auf die moderate Auflösung des CMA zurückzuführen ist.

| Nr. | Bindungsenergien in eV | | | | | | Intensitäten | | | |
|-----|---------------------------------|--------|--------------------|--------------------|-----------------------------|-------|--------------|--------------------|--------------------|--------|
| | Vorl. Arbeit | | Theorie | | Lee et al. [91] | | Theorie | | | Vorl. |
| | Zuord. | E_B | Eu II ^a | Eu IV ^b | Zuord. | E_B | LSJ | Eu IV ^b | Eu II ^a | Arbeit |
| A | ⁷ F ₆ | 10.555 | 10.555* | 10.555* | ⁷ F ₆ | 10.55 | 13 | 12.7 | 6.8 | 9.3 |
| B | ⁷ F ₅ | 10.440 | 10.421 | 10.417 | ⁷ F ₅ | 10.46 | 11 | 10.9 | 11.6 | 10.0 |
| C | ? | 10.365 | | | ⁷ F ₄ | 10.37 | | | | 7.5 |
| D | ⁷ F ₄ | 10.250 | 10.289 | 10.285 | ⁷ F ₃ | 10.25 | 9 | 9.0 | 7.2 | 9.0 |
| E | ⁷ F ₃ | 10.135 | 10.165 | 10.163 | ⁷ F ₂ | 10.15 | 7 | 7.1 | 3.9 | 6.7 |
| F | ⁷ F ₂ | 10.055 | 10.054 | 10.056 | ⁷ F ₁ | 10.07 | 5 | 5.2 | 1.3 | 5.7 |
| G | (⁷ F ₁) | 9.985 | 9.967 | 9.973 | ⁷ F ₀ | 9.99 | 3 | 3.1 | 0.2 | 4.6 |
| H | (⁷ F ₀) | 9.920 | 9.916 | 9.926 | | | 1 | 1.0 | 0.0 | 3.6 |

^aRef. [61]

^bRef. [79]

Tabelle 3.3: Experimentell und theoretisch bestimmte Energien und Intensitäten des Eu II $4f^6 6s^2$ ⁷F-Multipletts. Die theoretischen Energien wurden in der $J_f = 6$ -Komponente an das Experiment angepaßt (*). Die Unsicherheit der in dieser Arbeit gemessenen Energiepositionen beträgt 20 meV. Die Termzuordnung der Linien G und H ist unsicher. Die Intensitäten sind auf das statistische Gewicht des Multipletts $(2L_f + 1)(2S_f + 1) = 49$ normiert.

Nach der von uns getroffenen Zuordnung handelt es sich bei der Linie C um einen Störer, der nicht dem $4f^7 6s^2$ ⁷F-Multiplett zuzurechnen ist¹³. Diese Überlegung wird bestärkt durch die erniedrigte Intensität der Linie C, die in störender Weise den mehr oder weniger stetigen Intensitätsverlauf der übrigen Linien durchbricht. Linie C könnte einem Zustand mit überwiegender Valenzkonfiguration $6s5d$, $5d^2$ oder auch $6s6p$, $5d6p$ zuzuordnen sein. Am Ende dieses Abschnitts soll anhand optischer Daten plausibel gemacht werden, warum diese Wechselwirkungen bei Eu II besonders ausgeprägt sein könnten. Im Zusammenhang mit den Abweichungen im Phasentilt und im Vorzeichen des LMDAD ist es zunächst wichtig festzuhalten, daß wir tatsächlich eine vehemente Störung der Einkonfigurationsnäherung experimentell belegen können. Damit bekommen die Überlegungen am Ende des letzten Abschnitts eine gewisse Verankerung. An dieser Stelle soll betont werden, daß die Zerlegung des Spektrums in ein reines ⁷F-Multiplett und einen einzelnen Störer eine grobe Vereinfachung darstellt. Es ist zu erwarten, daß bei starken Konfigurationswechselwirkungen auch die ionischen Wellenfunktionen mischen und keine reine Konfiguration bzw. Drehimpulssymmetrie mehr aufweisen. Vor diesem Hintergrund gesehen ist natürlich auch die Linienzuordnung in Tabelle

¹³Die deutliche Anregung der Linie C auch im He I-Spektrum in Abbildung 3.11 spricht dagegen, daß es sich um eine Restgaslinie handeln könnte.

3.3 mit Unsicherheiten behaftet. Wir hatten zudem in Abschnitt 3.2 Hinweise darauf erhalten, daß möglicherweise nicht nur eine einzelne Komponente, sondern ein gesamtes Multiplett zusätzlich angeregt wird.

Weitere Hinweise geben die Intensitäten der Feinstrukturlinien. Sie wurden aus der Anpassung von Gauß-Profilen, die die Instrumentenfunktion von Strahlrohroptik und Analysator widerspiegeln, an die experimentelle Kurve ermittelt. Um eine zufriedenstellende Anpassung zu erreichen, wurden neben den acht Linien A–H noch drei zusätzliche Linien angenommen, eine bei 10.3 eV und zwei in den hochenergetischen Flanken der Linien B und E. Der Untergrund wurde als näherungsweise konstant angenommen. Die auf diese Weise als Flächenverhältnisse der Gaußprofile ermittelten Intensitäten sind in Tabelle 3.3 eingetragen, gemeinsam mit den statistischen Gewichten $2J_f + 1$ und den für Eu IV und Eu II berechneten Werten. Die Rechnungen für Eu IV erfolgten in der „sudden approximation“, wobei angenommen wird, daß das Rumpfloch plötzlich eingeschaltet wird und die nicht unmittelbar beteiligten Elektronen somit keine Zeit zum Relaxieren haben. Einen Eindruck vermittelt das Balkenspektrum in Abbildung 3.12, welches die berechneten Intensitäten für Eu IV wiedergibt.

Die berechneten relativen Intensitäten unterscheiden sich überraschenderweise nachhaltig für die ionischen Endzustände Eu II und Eu IV, wie aus Tabelle 3.3 hervorgeht. Das liegt daran, daß die HF-Rechnungen für Eu II einen nennenswerten Transfer von Oszillatorstärke innerhalb des $4f^6 6s^2$ -Spektrums vorhersagen [61]. Das betrifft insbesondere die niederenergetischen Komponenten $J_f = 0 - 2$, deren Oszillatorstärke in der Einkonfigurationsnäherung zu Linien im Bereich von 12–13 eV Bindungsenergie verschoben wird. Diese „Satelliten“ weisen eine 5X -Kopplung der $4f^6$ -Schale auf. Die Beimischung des 7F -Anteils (Mischungskoeffizienten 0.2–0.3) sorgt für die überraschend starke Anregung dieser Linien. Ähnliches gilt für die Komponente $J_f = 6$. Das Experiment scheint die Abschwächung gegenüber der Komponente $J_f = 5$ zu bestätigen, wenn auch bei weitem nicht in dem vorhergesagten Umfang. Auf der Grundlage der in der Einkonfigurations-HF-Rechnung für Eu II berechneten Linienstärken müßte die Zuordnung der Linien G und H zu den Komponenten $J_f = 1, 0$ des $4f^6 6s^2$ 7F - Multipletts angezweifelt werden. Auf jeden Fall spricht die überhöhte Intensität bei niedrigen Bindungsenergien im experimentellen Spektrum auch hier für den Beitrag anderer Konfigurationen. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß Konfigurationswechselwirkungen auch den geschilderten Transfer von Oszillatorstärke stark beeinflussen; insofern sollten die Einkonfigurations-Rechnungen für Eu II wiederum nicht überbewertet werden. Weiteren Aufschluß können nur nochmals verbesserte Rechnungen geben, die die Wechselwirkung mit den $6s5d$ -, $5d^2$ - und evtl. $6s6p$ -, $5d6p$ -Konfigurationen berücksichtigen. Dabei stellen die große Zahl der Kopplungsmöglichkeiten der d-Elektronen mit dem f-Loch sowie die große Zahl von Parenttermen für die Konfigurationen $4f^6$ und $4f^7$ eine enorme Herausforderung dar.

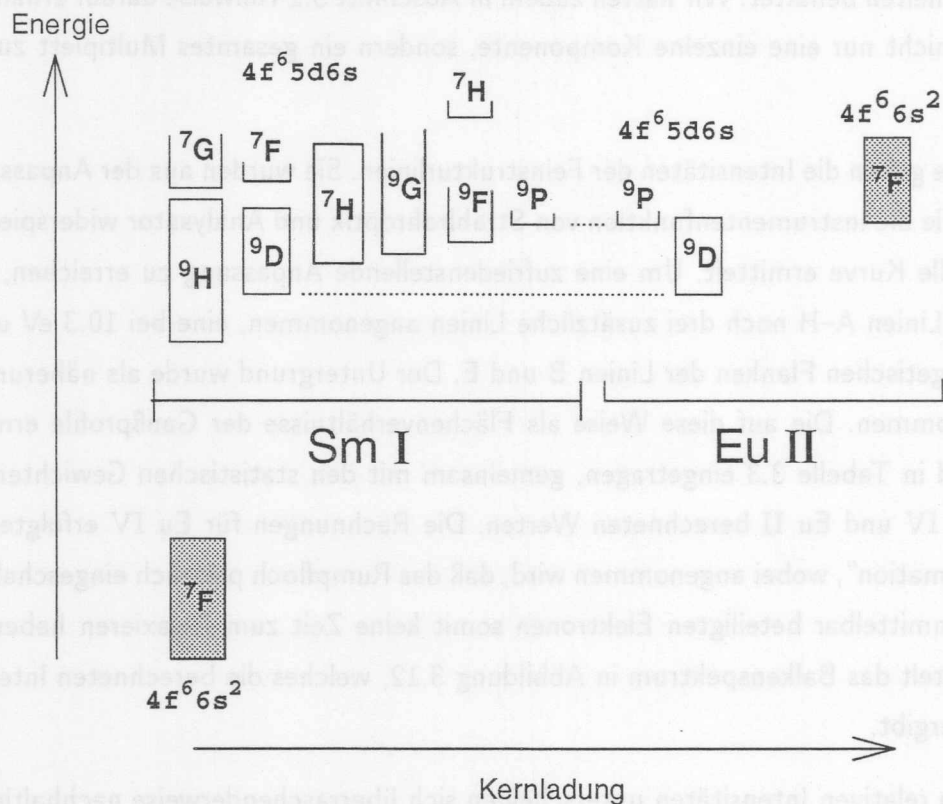


Abbildung 3.13: Vereinfachte Energieniveauschemata von Sm I und Eu II für die Konfigurationen $4f^6 6s^2$ und $4f^6 6s 5d$.

Im folgenden soll anhand optischer Daten nachvollzogen werden, warum Wechselwirkungen der Valenzkonfigurationen $6s^2, 6s 5d$ besonders stark für das Eu II-Ion sein könnten. Die Idee des Vorgehens besteht darin, die energetische Lage der $4f^6 ({}^7F) 6s 5d ({}^{7,9})(F, G, H)$ -Niveaus von Eu II anhand der entsprechenden Zustände [52] des im Periodensystem vorangehenden isoelektronischen Samariums I (Sm, $Z=62$) abzuschätzen. Wir stützen uns dabei auf die Annahme, daß die Multipllettstruktur der Konfiguration $4f^6 6s 5d$ für Eu II und Sm I gleich ist, d.h. daß die Coulombintegrale näherungsweise mit einem konstanten Faktor skalieren, wenn die Kernladung variiert [94, Abb. 1, 2]. Der Vergleich der vereinfachten Energieniveauschemata von Eu II und Sm I ist in Abbildung 3.13 illustriert. Die nicht ausgefüllten Kästchen geben Multipletts der Valenzkonfiguration $6s 5d$ an, die grauen Kästchen entsprechend $6s^2$. Die Energieskala von Eu II wurde durch den Abstand der Zustände 9D_2 und 9P_3 eingeführt (gepunktete Linien). Für das gesamte 9D -Multipllett ergibt sich auf diese Weise eine sehr gute Übereinstimmung, was Zutrauen in das Vorgehen weckt. Während bei Sm I die Valenzkonfigurationen $6s^2$ und $6s 5d$ völlig entmischt sind, überlappen sie bei Eu II hochgradig: Das 7F -Multipllett der Konfiguration Eu II $4f^6 6s^2$ schließt direkt an das 9D -Multipllett der Konfiguration Eu II $4f^6 6s 5d$ an. Da Konfigurationswech-

selwirkungen umso stärker sind, je geringer der energetische Abstand der beteiligten Niveaus ist [51], unterstützt die gefundene Überlappung der Multipletts die Vermutung stärkster Konfigurationswechselwirkungen. Insbesondere ist ein großer Überlapp mit Multipletts der Symmetrien $(^{7,9})F, G, H$ offenkundig, welche nach dem auf S. 67 Festgestellten für einen Beitrag zum Dichroismus in Frage kommen. Bei einer weiteren Zunahme der Kernladung, d.h. beim Übergang zu Gd III, erwartet man wiederum eine Entmischung der Konfigurationen; hier sind die 5d-Orbitale noch stärker kontrahiert, und tatsächlich ist im Grundzustand von Gd III $4f^7(^7F)5d^9D$ bereits ein 5d-Elektron gebunden. Zuletzt sei noch angemerkt, daß im fraglichen Energiebereich auch Zustände von Eu II mit $5d^2$ -Valenzkonfiguration zugeordnet worden sind [52]; auch sie könnten möglicherweise im Photoelektronenspektrum beitragen.

Zuletzt soll noch die Frage aufgeworfen werden, ob eventuell die Energien des $4f^6(^7F)6s^2$ -Multipletts von Eu II aus einer Analyse des Absorptionsspektrums, namentlich der Seriengrenze der $4f^6(^7F)nd6s^2$ -Serien von Eu I gewonnen werden könnten. Die Zustände $4f^6(^7F)5d6s^2\ ^8X$ sind recht gut bekannt [52]; sie liegen 3.5–4.2 eV über dem Grundzustand $4f^76s^2$. Schon die Positionen der nächsten Mitglieder der Serie $4f^6(^7F)6d6s^2\ ^8X$ sind nicht mehr bekannt. Ein mit einer H-Entladungslampe gemessenes Absorptionsspektrum [95] zeigte keine nennenswerten Strukturen im Bereich von 7.2–9.2 eV. Leider sind uns keine verbesserten Daten insbesondere bis hinauf zu den Seriengrenzen $\lesssim 10.6$ eV bekannt.

3.4 Vergleich mit einer Monolagen-Schicht Eu auf Gd

Die Bedeutung des magnetischen Dichroismus als Methode zur elementspezifischen Bestimmung magnetischer Momente an Oberflächen und Schichtsystemen wurde in der Einleitung dieser Arbeit dargestellt. Experimente zum Dichroismus bzw. zur Spinpolarisation in der Innerschalen-Photoionisation von gebundenen Oberflächenatomen wurden meist auf der Basis atomarer Modelle interpretiert. Allerdings bestehen unterschiedliche Auffassungen im Hinblick auf die Notwendigkeit, den Mehrteilchen-Charakter des atomaren Systems angemessen zu berücksichtigen. Messungen des Dichroismus in der 3p-Photoionisation laserpolarisierter Cr-Atome haben eindringlich gezeigt, daß die starke Kopplung des 3p-Innerschalenlochs an die offene 3d-Schale im ionischen Endzustand in der Beschreibung zu berücksichtigen ist [12, 39]. Nach wie vor gelten jedoch die 3p-Spektren der 3d-Übergangsmetalle als nicht umfassend verstanden. Ein Grund dafür liegt in der starken Unterdrückung der Niederspin-Austauschkomponenten sowohl im Atom als auch im Festkörper [39, und Referenzen darin]. Zudem wird die Übertragbarkeit rein atomarer Modelle auf den Festkörper durch Änderungen in der Konfiguration und durch den teilweise delokalisierten Charakter der 3d-Elektronen erschwert.

Bei Eu ist die Kopplung im ionischen Endzustand vergleichsweise klar: Da es hier die offene 4f-Schale selbst ist, die ionisiert wird, existiert im ionischen Endzustand keine Interschalen-Wechselwirkung; es dominiert die 4f-Intraschalen-Wechselwirkung. Eine zusätzliche Reduktion der Komplexität rührt bei Eu vom maximalen Spin $S_0 = 7/2$ im Grundzustand her, weil dann im ionischen Endzustand nur die Spinkomponente $S_f = 3$ möglich ist. Trotz des vermeintlich übersichtlichen Spektrums stießen wir auf erhebliche Schwierigkeiten bei der theoretischen Interpretation des Dichroismus innerhalb üblicher Näherungen (s. Abschnitt 3.2). Als Ursache vermuteten wir den Einfluß starker Konfigurationswechselwirkungen im ionischen Endzustand, verbunden mit der Anregung von Zuständen unterschiedlicher Drehimpulssymmetrien. Anhand des hochaufgelösten Spektrums fanden wir experimentelle Hinweise, die uns in dieser Vermutung bestärkten. Infolge der Konfigurationswechselwirkungen tragen die Näherungen nicht mehr, welche die Reduzierung der Dipolmatrixelemente auf die Einelektronen-Dipolmatrixelemente ermöglichen. Auch diese Ergebnisse sind Ausdruck des Mehrteilchen-Aspekts in der Beschreibung der Photoionisation, welcher in vielen Situationen nicht vernachlässigt werden darf.

Im vorliegenden Abschnitt soll nun untersucht werden, inwieweit trotz der erheblichen Störungen des atomaren Spektrums eine Übertragung des atomaren Bildes auf die Oberfläche des Festkörpers gerechtfertigt ist. Dabei schöpfen wir Zuversicht aus dem Befund, daß sich die Grundmuster des Eu-4f-Dichroismus sehr gut in der Einkonfigurationsnäherung beschreiben ließen. Abbildung 3.14 zeigt den von K. Starke et al. [96] gemessenen magnetischen Zirkulardichroismus (CMD oder MCD) in der 4f-Emission eines dünnen Films von einer Monolage (ML) Eu auf einem Gd(0001)-Substrat. Die Messungen wurden am gekreuzten Undulator U2-FSGM von BESSY durchgeführt, wo bei $\hbar\omega = 48$ eV ein zirkularer Polarisationsgrad von $p_3 \lesssim 0.5$ erreicht wird [46]. Im oberen Teil der Abbildung ist das Photoelektronenspektrum im Valenzbereich zu sehen. Eine solide Diskussion des Spektrums erfolgt später, hier soll es nur darum gehen, einen ersten Eindruck zu gewinnen. Die dominanten Linien bei 8 eV und 2.5 eV Bindungsenergie spiegeln die 4f-Emission von Gd und Eu wider. Bei der relativ niedrigen Photonenenergie von 48 eV führt die geringe Eindringtiefe der Photonen zu einer Hervorhebung des Eu-Oberflächenbeitrags gegenüber dem Gd-„Bulk“. Die klare Trennung der Linien von mehr als 5 eV verdeutlicht die bekannte Stärke der Photoelektronenspektroskopie, nämlich den elementspezifischen Zugang. Im unteren Teil der Abbildung 3.14 sind die Intensitäten im Bereich der 4f-Linien für wechselseitig antiparallel orientierte Magnetisierungsrichtungen wiedergegeben. Es zeigt sich auch im Festkörper ein sehr starker dichroitischer Effekt, der in beiden Linien ähnlich verläuft. Aus dem Vergleich zum CMD einer reinen Gd-Oberfläche (hier nicht gezeigt) schließen die Autoren auf die ferromagnetische Ordnung des Gd-Substrats. Aus Abbildung 3.14 kann man direkt ablesen, daß auch die Eu-Schicht ferromagnetisch geordnet ist, und zwar parallel orientiert zu den 4f-Momenten der obersten Gd-

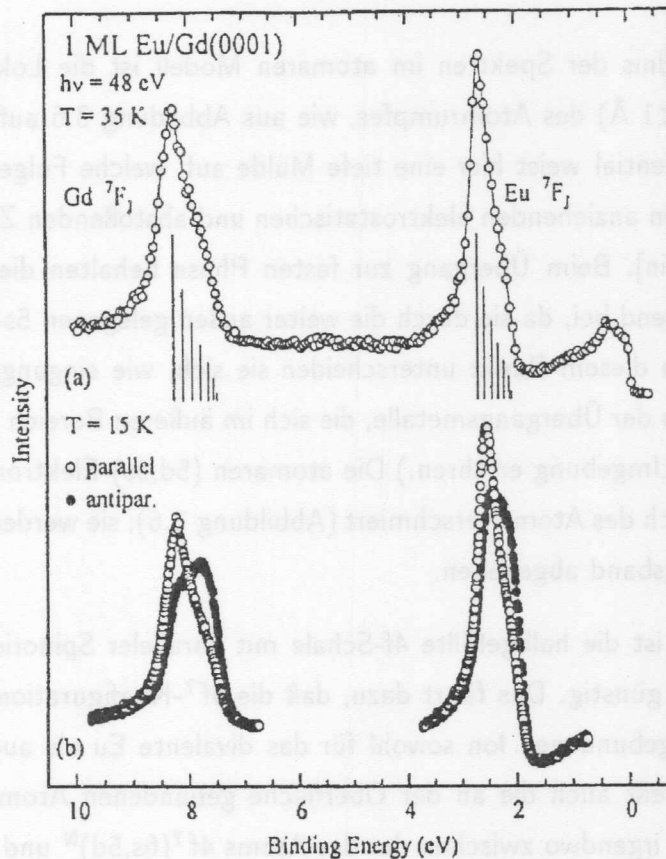


Abbildung 3.14: (a) Photoelektronenspektrum von 1 ML Eu/Gd(0001), das die 4f-Zustände der Eu-Lage bei 2 eV und des Gd-Substrats bei 8 eV widerspiegelt. (b) Photoelektronenintensitäten für wechselseitig antiparallele Orientierungen der Probe [96].

Schicht.

Die Übertragung der am Atom erzielten Erkenntnisse auf den Festkörper lohnt sich insbesondere vor dem Hintergrund, daß neuerdings Anwendungen diskutiert werden, die auf der Amplitude des normierten Dichroismus beruhen. Dabei handelt es sich (i) um die Messung des zirkularen Polarisationsgrades von XUV- und weicher Röntgenstrahlung (Polarimeter) bei bekannter (Sättigungs-)Magnetisierung; (ii) um die absolute Messung magnetischer Oberflächenmomente (Magnetometer) bei bekanntem Polarisationsgrad der Strahlung, wobei man bei Schichtsystemen sehr von der elementspezifischen Methode profitiert. K. Starke et al. [96] haben die Möglichkeit eines auf dem magnetischen Dichroismus beruhenden Polarimeters im Röntgenbereich am Beispiel zweier Meßwerte in der 4f-Ionisation von Terbium ($Z=65$) bei 152 eV für den SX700/III-Monochromator von BESSY erfolgreich demonstriert. Dazu benutzten sie ein einfaches atomares Modell auf der Basis der LS-Kopplung und erhielten gute Übereinstimmung mit Rechnungen von

van der Laan.

Der Schlüssel zum Verständnis der Spektren im atomaren Modell ist die Lokalisation der 4f-Wellenfunktion im Innern ($<1 \text{ \AA}$) des Atomrumpfes, wie aus Abbildung 3.6 auf S. 57 abgelesen werden kann. Das Radialpotential weist hier eine tiefe Mulde auf, welche Folge eines empfindlichen Gleichgewichts zwischen anziehenden elektrostatischen und abstoßenden Zentrifugalkräften ist [18, und Referenzen darin]. Beim Übergang zur festen Phase behalten die 4f-Orbitale den atomaren Charakter weitgehend bei, da sie durch die weiter außen gelegenen 5s- und 5p-Schalen gut abgeschirmt werden. (In diesem Punkt unterscheiden sie sich, wie eingangs dieses Kapitels erwähnt, von den 3d-Niveaus der Übergangsmetalle, die sich im äußeren Bereich des Atoms befinden und einen Einfluß ihrer Umgebung erfahren.) Die atomaren (5d,6s)-Elektronen sind dagegen über einen weiten Randbereich des Atoms verschmiert (Abbildung 3.6); sie werden beim Übergang zur festen Phase ins Leitungsband abgegeben.

Nach der Hundschen Regel ist die halbgefüllte 4f-Schale mit paralleler Spinorientierung der 4f-Elektronen energetisch sehr günstig. Das führt dazu, daß die $4f^7$ -Konfiguration beim Übergang vom Atom zum im „Bulk“ gebundenen Ion sowohl für das divalente Eu als auch das trivalente Gd stabil ist [52]. Das schließt auch die an der Oberfläche gebundenen Atome mit ein, deren Grundzustandskonfiguration irgendwo zwischen der des Atoms $4f^7(6s,5d)^N$ und der des Ions $4f^7$ im „Bulk“ liegen sollte. Unabhängig vom genauen Ladungszustand wird daher der Vergleich mit den freien Atomen nicht durch einen Konfigurationswechsel in der 4f-Schale behindert. Der Einfluß der an den Randbereichen des Atoms befindlichen restlichen Ladung auf die 4f-Photoionisation ist dagegen gering. Aus den genannten Gründen können die freien Eu-Atome hier gleichermaßen als Modell für die gebundenen Gd-Atome und die Eu-Schicht gelten.

Trotz der lokalisierten Natur der 4f-Wellenfunktion hat die chemische Umgebung der im Festkörper eingebundenen Atome einen Einfluß auf die Spektren; er soll im folgenden genauer dargestellt werden. Dabei gehen wir vom Drei-Stufen-Modell der Photoemission im Festkörper aus: Der erste Schritt ist die lokale atomare Photoionisation, im zweiten Schritt läuft das Photoelektron vom Atom zur Oberfläche, und im dritten Schritt tritt das Elektron durch die Festkörper-Oberfläche. Für die weitere Diskussion betrachten wir zunächst mit Röntgenstrahlung angeregte XPS-Elektronenspektren, bei denen aufgrund der hohen Eindringtiefe der Einfluß der Oberfläche geringer ist. Sie sind für den Valenzbereich von Eu- und Gd-Metall links in Abbildung 3.15 gezeigt. Die dominanten $4f^{-1}$ -Photolinien von Eu und Gd werden nach dem oben Gesagten dem 7F -Multipllett der $4f^6$ -Konfiguration im Endzustand zugeordnet. Die zusätzliche Kernladung sorgt für eine stärkere Bindung der 4f-Elektronen von Gd. Im Vergleich zum atomaren Spektrum fällt auf, daß die 4f-Linien ein asymmetrisches Profil mit einem ausladenden Schweif zu höheren Bin-

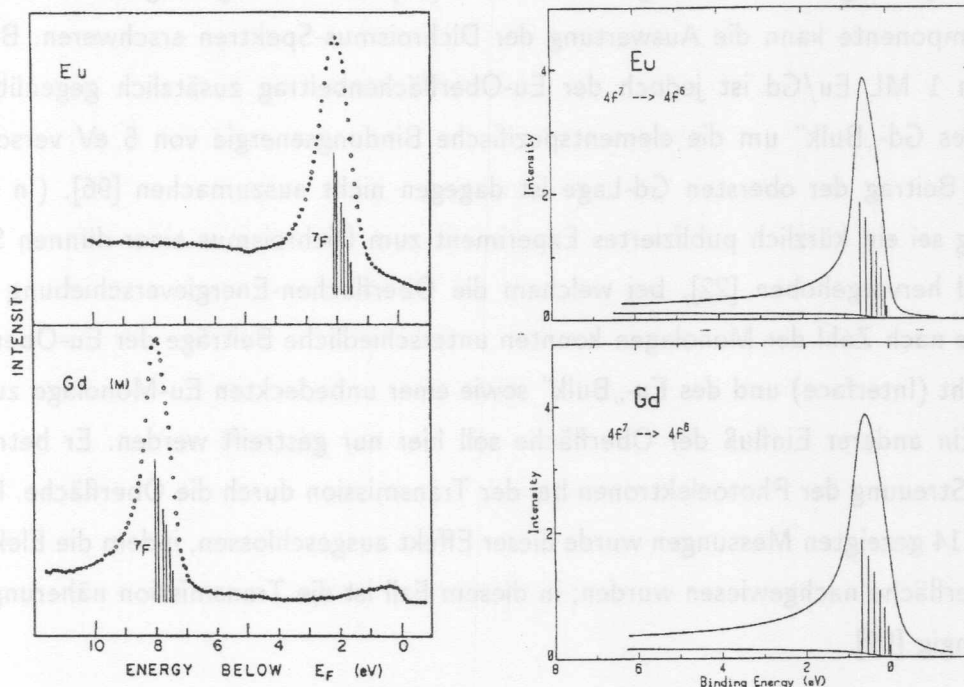


Abbildung 3.15: Links: XPS-Spektren von metallischem Eu und Gd [97]. Rechts: In intermediärer Kopplung und der „sudden approximation“ berechnete Wirkungsquerschnitte für die 4f-Multipletts von Eu und Gd [79].

dungsenergien hin besitzen. (Die diskreten atomaren (5d,6s)-Satellitenanregungen aus Abbildung 1.7 sind dagegen nicht zu erkennen, was aufgrund ihrer im Festkörper delokalisierten Natur leicht einzusehen ist. Für diskrete Linien kommen im Festkörperspektrum allerdings zusätzlich Plasmonenverluste in Frage.) Bei dem Sulfid handelt es sich um die Überlagerung zweier Effekte. Ein intrinsischer Effekt sind Elektron-Loch-Anregungen des Fermisees simultan mit der Erzeugung des Innerschalenlochs, die zu asymmetrischen Linienprofilen führen [54]. Daneben entsteht ein Untergrund von Elektronen, die auf dem Weg vom Atom zur Oberfläche inelastisch gestreut werden. Dieser extrinsische Effekt ist natürlich stark von der Eindringtiefe und damit der Energie der Photonen abhängig. Die in Abbildung 3.15 dargestellten berechneten Kurven zeigen lediglich an, daß beide Effekte von Bedeutung sind. Eine Folge des schwer zu separierenden Streuuntergrundes ist, daß die Intensität der Photolinien nicht exakt bestimmt werden kann; diese Unsicherheit geht in die Normierung des Dichroismus auf den Wirkungsquerschnitt ein.

Auch die Oberfläche des Festkörpers hat Auswirkungen auf das Photoelektronenspektrum. Ein bekannter Effekt ist die Verschiebung der Bindungsenergie von Zuständen, die an der Oberfläche gebunden sind (surface shifts). Gerade bei den hier betrachteten niedrigen Photonenenergien von 50 eV sind die Oberflächenbeiträge häufig stark ausgeprägt. Bei den 4f-Niveaus der Seltenen Erden

liegen die Bindungsenergie-Verschiebungen um 0.40 eV [98]. Die Überlagerung von Oberflächen- und „Bulk“-Komponente kann die Auswertung der Dichroismus-Spektren erschweren. Bei dem binären System 1 ML Eu/Gd ist jedoch der Eu-Oberflächenbeitrag zusätzlich gegenüber der Komponente des Gd-„Bulk“ um die elementspezifische Bindungsenergie von 5 eV verschoben. Ein getrennter Beitrag der obersten Gd-Lage ist dagegen nicht auszumachen [96]. (In diesem Zusammenhang sei ein kürzlich publiziertes Experiment zum Dichroismus einer dünnen Schicht von Eu auf Gd hervorgehoben [22], bei welchem die Oberflächen-Energieverschiebung ausgenutzt wurde: Je nach Zahl der Monolagen konnten unterschiedliche Beiträge der Eu-Oberfläche, -Zwischenschicht (Interface) und des Eu-„Bulk“ sowie einer unbedeckten Eu-Monolage zugeordnet werden.) Ein anderer Einfluß der Oberfläche soll hier nur gestreift werden. Er betrifft die spinabhängige Streuung der Photoelektronen bei der Transmission durch die Oberfläche. Bei den in Abbildung 3.14 gezeigten Messungen wurde dieser Effekt ausgeschlossen, indem die Elektronen normal zur Oberfläche nachgewiesen wurden; in diesem Fall ist die Transmission näherungsweise nicht spinabhängig [99].

Bevor wir uns den Folgerungen aus einem direkten Vergleich der Spektren zuwenden, gilt es noch zu prüfen, inwieweit der mit linearer Polarisation gemessene LMDAD und der mit zirkularer Polarisation gemessene CMD für zwei unterschiedliche geometrische Anordnungen vergleichbar sind [100, und Referenzen darin]. Beide Effekte sind als Intensitätsdifferenz für zwei wechselseitig antiparallele Orientierungen der Probe definiert; daher sind beide mit den ungeraden Momenten A_{10}, A_{30}, \dots der atomaren Polarisation verbunden. Die allgemeine Form des CMD für winkelaufgelöste Messungen (unter Vernachlässigung von A_{50} und höherer Momente) findet sich in [41, Gl. 23]. In unserem Zusammenhang ist vor allem von Bedeutung, daß beide Formen des Dichroismus nach dem auf S. 53 Gesagten exakt dieselbe Form im Photoelektronenspektrum aufweisen, wenn man den Beitrag höherer Multipolmomente $\bar{A}_{30}, \bar{A}_{50}$ gegenüber der Orientierung \bar{A}_{10} vernachlässigt. Das LMDAD-Grundmuster gilt also auch für den CMD; es ist durch dieselben Kopplungskoeffizienten $C_1(3, 3, J_f)$ gegeben, die in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Aus diesem Grund führt auch ein Anteil linearer Polarisation an Meßplätzen mit unvollständigem zirkularem Polarisationsgrad zum gleichen Spektrum; man mißt dann eine Überlagerung von CMD und LMDAD (allerdings beeinflußt der LMDAD in solchen Fällen die Amplitude des normierten Dichroismus.)

An dieser Stelle sollen noch kurz CMD und LD verglichen werden. Zwischen ihnen besteht die Ähnlichkeit, daß sie - im Gegensatz zum LMDAD - mit einem winkelintegrierenden Aufbau gemessen werden können; dann hängt die Photoelektronenintensität nicht mehr von den Phasen der auslaufenden Wellen ab. Da in beiden Fällen unterschiedliche dynamische Parameter beitragen (CMD: β_{101} , LD: β_{202} , allgemeiner alle β -Parameter mit $k=0$), handelt es sich um zwei unabhän-

gige Meßgrößen. Sowohl CMD als auch LD besitzen selbst in der niedrigsten Ordnung auch einen winkelabhängigen Beitrag (CMD: β_{121} , LD: β_{242}), der von der Phasendifferenz zwischen den auslaufenden Wellen abhängt, und sollten daher genauer mit CMDAD bzw. LDAD bezeichnet werden [66].

Auf der Grundlage der vorhergegangenen Überlegungen soll nun in Abbildung 3.16 der an freien Eu-Atomen gemessene LMDAD mit dem CMD einer Monolage von Eu auf Gd verglichen werden. Im oberen Teil der Abbildung sind nochmals die Spektren aus Abbildung 3.14 reproduziert; im mittleren Teil ist nun die direkte Differenz der beiden obigen Spektren, d.h. der magnetische Zirkulardichroismus (CMD) abgebildet. Die Ähnlichkeit der CMD-Spektren von Eu und Gd erklärt sich innerhalb des atomaren Bildes aus den identischen ionischen Endzuständen $4f^6 \ ^7F$. Im unteren Teil der Abbildung ist zum Vergleich der bei derselben Photonenenergie an freien Eu-Atomen gemessene LMDAD eingefügt (Datenpunkte). Die Bindungsenergieverschiebung der 4f-Linie von Eu beim Übergang vom Atom zum Festkörper beruht u.a. auf der zum Verlassen des Kristalls aufzuwendenden Austrittsarbeit des Photoelektrons (work function). Man erkennt auf den ersten Blick die atomare Signatur des magnetischen Dichroismus in den Spektren der kondensierten Probe, und zwar sowohl für das Eu- als auch für das Gd-Signal. Die Ähnlichkeit der Spektren verstehen wir als experimentellen Nachweis, daß der magnetische Dichroismus in der 4f-Photoemission von gebundenem Eu und Gd atomaren Charakters ist [101].

Für einen direkten Vergleich der spektralen Formen wurde an den atomaren LMDAD die CMD-Kurve des Eu-Films angepaßt (unterer Teil der Abbildung 3.16). Sie wurde in der Energie verschoben und in der Intensität skaliert, um eine möglichst gute Anpassung an das atomare Spektrum zu erzielen. Die Übereinstimmung der beiden Spektren, die bei derselben Photonenenergie von 48 eV aufgenommen wurden, ist frappierend. Lediglich auf der Flanke zu höherer Bindungsenergie hin weist der CMD des Eu-Films einen kleinen Schweif auf, der auf das festkörpertypische asymmetrische Linienprofil zurückgeführt wird. Gemäß der Summenregel wird hier Intensität aus dem Bereich der 4f-Linie (hauptsächlich dem stärker gebundenen Bauch) auf den Schweif übertragen. Die spektralen Grundmuster des Dichroismus in der 4f-Photoionisation von Eu reagieren offensichtlich kaum auf die chemische Umgebung des Atoms bzw. die Valenz des Festkörpers. Auch die vorhergesagte Unempfindlichkeit in Bezug auf den Polarisationszustand der XUV-Strahlung (was z.B. auch den Neigungswinkel einer linear polarisierten Komponente umfaßt) und die experimentelle Geometrie wird somit bestätigt. Beim Eu-Atom hatten wir festgestellt, daß Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand keine merklichen Auswirkungen zu haben scheinen (die Situation im Festkörper ist hier verschieden von der atomaren, wie unten dargestellt). Alles in allem finden wir eine ausgeprägte Resistenz der Dichroismus-Grundmuster in der 4f-Photoionisation von Eu gegen interatomare und intraatomare Wechselwirkungen sowie gegen experimentelle Einflußgrößen.

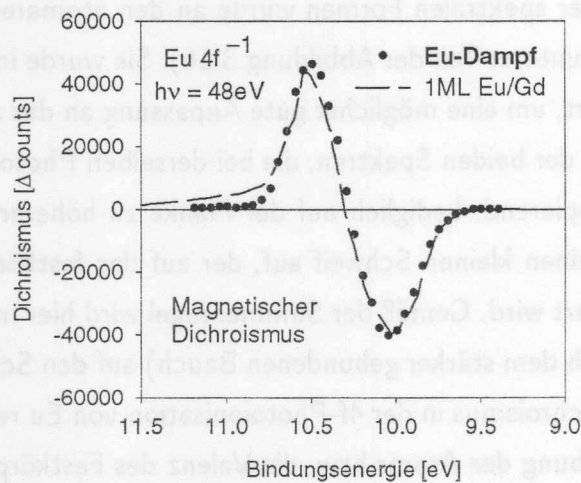
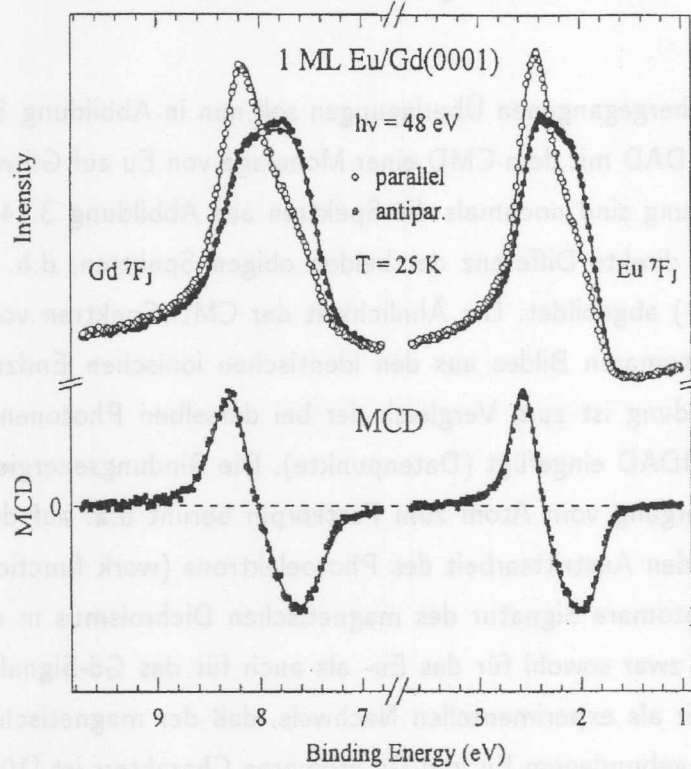


Abbildung 3.16: Oben: (a) Photoelektronen-Intensitäten von 1 ML Eu/Gd(0001) für wechselseitig antiparallele Probenorientierungen [96]. (b) MCD-Spektren, gegeben durch die Differenzen der oben gezeigten Intensitäten. Unten: (●) LMDAD in der 4f-Photolinie freier Eu-Atome im Vergleich mit dem rechts darüber liegenden CMD-Spektrum der Eu-Oberfläche (—).

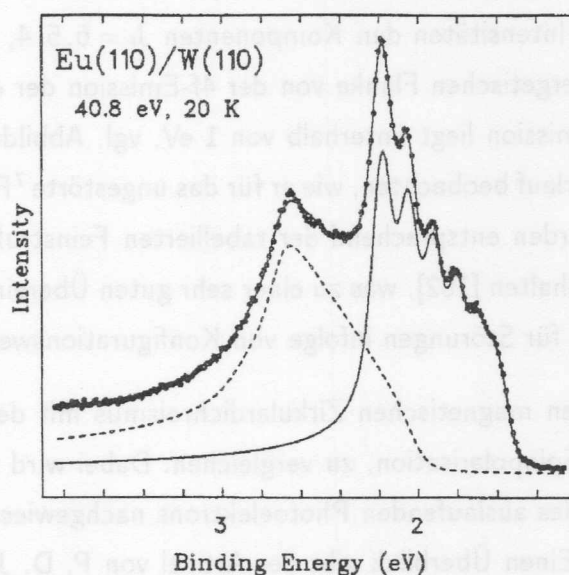


Abbildung 3.17: Hochaufgelöstes He II-Photoelektronenspektrum von Eu(110) auf W [98].

Ein unabhängiger Aspekt ist die Amplitude des normierten Dichroismus, die proportional zum magnetischen Moment im Grundzustand ist. Der dichroitische Effekt ist bei den freien und den gebundenen Atomen von vergleichbarer Stärke, wie sich aus dem Vergleich der Abbildungen 3.16 und 3.1 ergibt. (Dabei ist zu berücksichtigen, daß im Festkörper sämtliche Atome ausgerichtet sind, in unserem Experiment jedoch nur 52%, wie auf S. 9 dargelegt wurde.) Ein quantitativer Vergleich verbietet sich jedoch angesichts der Erkenntnisse, die wir in Abschnitt 3.2 über die Empfindlichkeit der Stärke des normierten Dichroismus auf atomare Konfigurationswechselwirkungen erhalten haben. Bei der Extraktion von Absolutwerten ist daher generell große Vorsicht angebracht. Die Situation kann weiterhin für unterschiedliche Atome, Schalen und Anregungsenergien stark variieren.

Für die 4f-Schale gebundener Eu-Ionen erwartet man aufgrund der delokalisierten Natur der Valenzelektronen im Gegensatz zum neutralen Atom allerdings keinen starken Einfluß der geschilderten Konfigurationswechselwirkungen. Die im Endzustand möglichen Konfigurationen Eu III $4f^66s$ und Eu IV $4f^6$ sind bei freien Ionen sehr rein mit Mischungskoeffizienten $\gtrsim 0.92$ [52]. Diese Überlegungen werden auch durch ein hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum eines 10 nm dünnen, monokristallinen Eu(110)-Films bestätigt [98], welches in Abbildung 3.17 gezeigt ist. Es wurde mit einer He II-Lampe bei 40.8 eV angeregt. Die Gesamtauflösung der instrumentellen Anordnung wird mit $\Delta E = 25\text{--}50$ meV FWHM angegeben. Die Probe wurde auf 20 K gekühlt, um die thermische Verbreiterung zu reduzieren. Auf diese Weise war es bemerkenswerterweise mög-

lich, die Feinstruktur des $4f^{-1} {}^7F$ -Multipletts des Eu-„Bulk“ partiell aufzulösen. Die Linien werden in der Reihenfolge absteigender Intensitäten den Komponenten $J_f = 6, 5, 4, \dots$ zugeordnet. Das Multiplett wird auf der höherenergetischen Flanke von der $4f$ -Emission der obersten Eu-Schicht überlagert (die Eu-Valenzbandemission liegt unterhalb von 1 eV, vgl. Abbildung 3.14). Dennoch läßt sich ein glatter Intensitätsverlauf beobachten, wie er für das ungestörte 7F -Multiplett erwartet wird. Die angepaßten Linien wurden entsprechend der tabellierten Feinstrukturaufspaltung [52] des ionischen Eu-Rumpfes festgehalten [102], was zu einer sehr guten Übereinstimmung führt. Es ergeben sich keinerlei Anzeichen für Störungen infolge von Konfigurationswechselwirkungen.

Es ist erhellend, abschließend den magnetischen Zirkulardichroismus mit den Ergebnissen einer komplementären Methode, der Spinpolarisation, zu vergleichen. Dabei wird zusätzlich zur Energieanalyse die Spinorientierung des auslaufenden Photoelektrons nachgewiesen, z.B. mithilfe der relativistischen Mott-Streuung. Einen Überblick gibt der Artikel von P. D. Johnson [8]. Spinpolarisierte Photoelektronenspektren eines dünnen Gd-Films im Bereich der $4f$ -Linie, angeregt mit 54 eV und aufgenommen bei zwei verschiedenen Temperaturen, sind im oberen Teil der Abbildung 3.18 gezeigt [103]. Zum Vergleich ist im unteren Teil noch einmal der mit 48 eV angeregte MCD der Gd-Komponente aus Abbildung 3.16 reproduziert. Es ist offenkundig, daß die markante Dispersion des MCD in Abhängigkeit von der Feinstruktur sich nicht in der Spinpolarisation niederschlägt; vielmehr ist die Form der Spinspektren jener der Photolinie selbst sehr ähnlich. Das erklärt sich aus dem definierten Spin der $4f$ -Linie von $S_f = 3$, da in LS-Kopplung die Spinpolarisation des Photoelektrons nur empfindlich auf den Spincharakter S_f der Endzustände, jedoch unabhängig von den Drehimpulsen L_f, J_f ist [104, 105]. Bei $T = 0$ K erwartet man eine Majoritäts-Spinpolarisation von 100% in der 7F -Linie ($S_f = S_0 - 1/2$). Bei tiefen Temperaturen $T = 80$ K (Teilbild a) überwiegt demnach die \uparrow -Komponente bei weitem; bei Temperaturen von $T = 240$ K nahe der Curie-Temperatur (Teilbild b) ist die Spinpolarisation bereits stark reduziert. Die Form des magnetischen Dichroismus ist im Gegensatz durch zwei Extrema geprägt, deren energetische Aufspaltung ein Maß für die mittlere Aufspaltung der Endzustände darstellt, die zu einem festen Spin S_f (und damit zu einer festen Spinpolarisation), jedoch zu unterschiedlichen Drehimpulsen J_f gehören¹⁴. Diese Aufspaltung kann allein aus den Drehimpulskopplungs-Faktoren bestimmt werden; im Fall der $4f$ -Linie von Eu beträgt sie etwa 0.5 eV. Es bleibt festzuhalten, daß die Form des LMDAD unabhängig von der Zahl der Feinstrukturkomponenten in einer Photolinie ist, wie die vorliegenden Untersuchungen an Eu-Atomen gezeigt haben.

¹⁴In Anhang B werden Atome mit P,D,F,...-Symmetrie untersucht; die genannte Aufspaltung ist dann Zuständen unterschiedlichen Bahndrehimpulses L_f des feinstrukturintegrierten Spektrums zuzuordnen.

Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Überprüfung und Feinabstimmung atomarer Modelle, die den Dichroismus in der Photoemission beschreiben, und zwar am Beispiel linear polarisierter Cu-Atome. Durch den Vergleich mit Messungen an magnetisierten Cu/Cu-Filmen konnten Erkenntnisse dieser Untersuchungen auf den Dichroismus magnetischer Oxidatoren und Schichtsysteme übertragen werden.

Neue Einsicht brachten vor allem die Messungen an magnetisierten Cu-Atomen. Sie zeigten, dass die Photoemission nicht verschlüsselt werden darf. Die Photoemission (P.E.) waren nicht in Einklang zu bringen mit dem üblichen Modell der Photoemission. Eine lineare magnetische Dichroismus (MCD) Modell entgegen der Vorhersage des üblichen Modells. Das MCD-Modell entgegengesetzte Vorzeichen für die MCD. Die MCD-Messungen konnten durch die Einführung einer MCD-Modell entgegen der Vorhersage des üblichen Modells. Die MCD-Messungen konnten durch die Einführung einer MCD-Modell entgegen der Vorhersage des üblichen Modells.

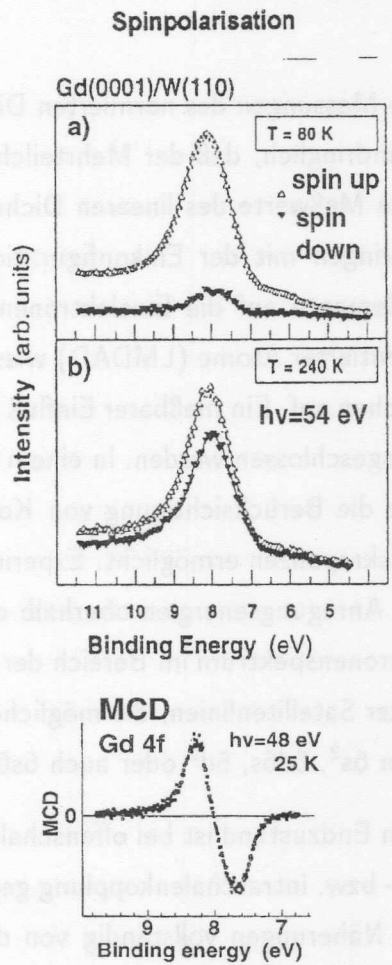


Abbildung 3.18: Vergleich der Spinpolarisation (oben, [103]) mit dem MCD (unten, [96]) in der 4f-Emission einer dünnen magnetisierten Gd-Schicht.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Überprüfung und Fundierung atomarer Modelle, die den Dichroismus in der Photoionisation beschreiben, und zwar am Beispiel laserpolarisierter Eu-Atome. Durch den Vergleich mit Messungen an magnetisierten Eu/Gd-Filmen konnten Erkenntnisse dieser Untersuchungen auf den Dichroismus magnetischer Oberflächen und Schichtsysteme übertragen werden.

Neue Einsicht brachten vor allem die Messungen des normierten Dichroismus in der 4f-Linie ausgerichteter Eu-Atome. Sie zeigten eindringlich, daß der Mehrteilchenaspekt der Photoionisation nicht vernachlässigt werden darf: Die Meßwerte des linearen Dichroismus ausgerichteter Atome (LD) waren nicht in Einklang zu bringen mit der Einkonfigurationsnäherung, auf welcher die übliche Reduktion der Dipolmatrixelemente auf die Einelektronen-Form beruht. Der normierte lineare magnetische Dichroismus orientierter Atome (LMDAD) wies sogar das dem Einkonfigurationsmodell entgegengesetzte Vorzeichen auf. Ein meßbarer Einfluß höherer statistischer Tensoren der atomaren Polarisation konnte ausgeschlossen werden. In einem einfachen Modell konnten wir plausibel darlegen, auf welche Weise die Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen im Endzustand eine Erklärung der Diskrepanzen ermöglicht. Experimentelle Hinweise auf stärkste Konfigurationswechselwirkungen bei Anregungsenergien oberhalb der 5p-Schwellen erhielten wir aus dem hochaufgelösten Photoelektronenspektrum im Bereich der 4f-Linie. Es offenbart massive Störungen durch das Auftreten starker Satellitenlinien, die möglicherweise auf die Entartung von Zuständen mit Valenzkonfigurationen $6s^2$, $5d6s$, $5d^2$ oder auch $6s6p$, $5d6p$ zurückzuführen sind.

Die Drehimpulskopplung im ionischen Endzustand ist bei offenschaligen Atomen im Röntgen-UV-Spektralbereich von der starken Inter- bzw. Intraschalenkopplung geprägt. Es zeigt sich, daß dieser Aspekt im Rahmen einer Reihe von Näherungen vollständig von der Dynamik der Photoionisation entkoppelt ist. Aus der Drehimpulsalgebra folgen allgemeine Eigenschaften des Dichroismus im Photoelektronenspektrum, nämlich das Auftreten spektraler Grundmuster sowie Summenregeln für den über das Spektrum integrierten Dichroismus. Die Summenregel für Atome mit S-Symmetrie konnte am atomaren Eu mit hoher Genauigkeit experimentell bestätigt werden. Die Dichroismus-Grundmuster wurden ebenfalls klar belegt, wobei die Präzision durch feinstrukturaufgelöste Messungen noch gesteigert werden könnte. Das wichtigste Ergebnis im Hinblick auf die spektrale Form des Eu-4f-Dichroismus ist die vollkommene Resistenz der Grundmuster und der Summenregel gegen die offenbaren Konfigurationswechselwirkungen. Das kann im Rahmen der nichtrelativistischen Theorie für Atome mit S-Symmetrie sehr gut nachvollzogen werden, wenn man annimmt, daß die Konfigurationswechselwirkungen zur Anregung eines gesamten Multipletts

neben dem 7F -Multipllett führen. Es ergaben sich weiterhin keine Anhaltspunkte für den Einfluß von intermediärer Kopplung auf die Form des Dichroismus; allerdings mußte die Abweichung der Feinstrukturaufspaltung von der Landéschen Intervallregel berücksichtigt werden.

Der Vergleich des an orientierten Eu-Atomen gemessenen magnetischen Dichroismus mit dem eines ultradünnen Eu-Films auf Gd ergab ein hohes Maß an Übereinstimmung im Hinblick auf die Form im Photoelektronenspektrum. Der Vergleich betraf sowohl die 4f-Emission des Eu-Films als auch die verschobene 4f-Linie der Gd-Oberfläche, da die gebundenen Gd-Atome die gleiche ionische Rumpfkongfiguration $4f^7$ wie Eu aufweisen. Die Ähnlichkeit der atomaren und der Oberflächen-Spektren bedeutet, daß der Dichroismus in der 4f-Photoionisation von Eu im wesentlichen atomaren Charakters ist. Ein Einfluß der chemischen Umgebung der Atome auf die Form des Dichroismus im Photoelektronenspektrum war für die lokalisierten 4f-Niveaus von Eu nicht auszumachen. Daher können die Grundmuster des Eu-4f-Dichroismus als atomare Signatur aufgefaßt werden. Der normierte Dichroismus war im atomaren und im Oberflächen-Spektrum bei derselben Photonenenergie von vergleichbarer Stärke. Ein quantitativer Vergleich ist nicht möglich, da für das gebundene Ion im Endzustand Konfigurationswechselwirkungen keine Rolle spielen.

Ausblick

Eine unabhängige Überprüfung des Einflusses von Mehrelektronen-Wechselwirkungen auf die Winkelverteilung der Photoelektronen im Eu 4f-Spektrum bei Anregung oberhalb der 5p-Schwellen wäre durch die Messung des konventionellen Anisotropieparameters β möglich. Abweichungen von der Einkonfigurationsnäherung, und damit verbunden die Anregung von Multipletts mit von 7F abweichender ionischer Symmetrie, sollten sich im Rahmen unseres einfachen Modells (s. S. 68) ebenfalls direkt im β -Parameter bemerkbar machen. Eine quantitative Erklärung der gefundenen Diskrepanzen im normierten Dichroismus scheint nur mit einem tiefergehenden Verständnis der Konfigurationswechselwirkungen im 4f-Spektrum von Eu möglich. Dazu wäre eine konzentrierte Anstrengung von experimenteller und theoretischer Seite wünschenswert. Umfangreiche Rechnungen sollten es ermöglichen, Mischungen von Zuständen verschiedener Valenzkonfigurationen aufzudecken. Im Experiment könnte durch eine weitere Verbesserung der (Monochromator-) Auflösung die vermutete Überlagerung des 7F -Multipletts mit einem weiteren starken Multipllett bei Anregung oberhalb der 5p-Schwellen bestätigt werden. Zur Anregung könnte eventuell auch eine He II α -Lampe bei 40.8 eV mit einer Bandbreite von $\gtrsim 1$ meV benutzt werden. Mithilfe feinstrukturaufgelöster Messungen an laserpolarisierten Eu-Atomen könnte der Einfluß einiger Näherungen gezielt untersucht werden. Dazu gehören insbesondere der Einfluß höherer Multi-

polmomente der atomaren Polarisation sowie die Auswirkungen intermediärer Kopplung auf die Dichroismus-Grundmuster.

Die Ausweitung von Dichroismus-Messungen an polarisierten Metallatomen scheint besonders in zwei Richtungen vielversprechend. (i) Die Untersuchung von Atomen mit nichtverschwindendem Bahndrehimpuls im Grundzustand im XUV ermöglicht die Überprüfung der in Anhang B aufgeführten Beschreibung. Das betrifft insbesondere die experimentelle Bestätigung der auf S. 50 vorgestellten Summenregel. Neben der 4f-Schale ist in dieser Hinsicht auch die 4d-Schale der Seltenen Erden lohnend, da aufgrund der starken 4d-4f-Interschalen-Kopplung Abweichungen von der LS-Kopplung klein sein sollten. Die 3p-Schale der Übergangsmetalle (abgesehen von Cr) erscheint dagegen aufgrund experimenteller Schwierigkeiten nicht in unmittelbarer Reichweite. (ii) Experimentelles Neuland ist der Dichroismus in den elektronischen Spektren polarisierter freier Atome jenseits des XUV. Mit weicher Röntgenstrahlung werden die stärker gebundenen inneren Schalen zugänglich, für welche die LS-Kopplung keine sinnvolle Grundlage mehr ist. Am ehesten in Reichweite erscheinen hier die 2p-Schale der Übergangsmetalle (insbesondere Cr) und die 3d-Schale der Seltenen Erden.

Besonders kontrovers wird die Anwendbarkeit atomarer Einteilchen-Modelle zur Beschreibung des Dichroismus im 3p-Spektrum gebundener Fe-Atome diskutiert [39, 104, 105, und Referenzen darin]. Es wäre sehr reizvoll, zur Klärung dieser Frage mit Dichroismus-Messungen an freien polarisierten Fe-Atomen beizutragen, was jedoch auf enorme experimentelle Herausforderungen stößt. Man könnte daran denken, statt eines Dampfstrahls eine magneto-optische Falle zur Speicherung von Fe-Atomen zu verwenden. Damit würden die aggressiven Fe-Schmelzen im Ofen vermieden, vor allem jedoch könnte man auch mit geringen Laserleistungen aufgrund längerer Wechselwirkungszeiten eine ausreichende Polarisation erzielen. Allerdings sind zur Zeit die maximal speicherbaren Teilchendichten in magneto-optischen Fallen etwa 6 Größenordnungen kleiner als die in unserem Atomstrahl. Mit dem Freien Elektronen-Laser (TTF) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) soll in naher Zukunft eine Photonenquelle zur Verfügung stehen, die diese Einbuße durch Photonenflüsse zu kompensieren vermag, die jene von heutigen Undulatoren im zeitlichen Mittel um bis zu 5 Größenordnungen übertreffen.

A Geometriefaktoren

Im folgenden sind die Geometriefaktoren $G_{k_0kk_\gamma}$ für den 180° -CMA (s. Abbildung 2.2) tabelliert. Sie wurden nach Gl. (2.27) auf S. 36 berechnet. Dabei wurde vollständig linear polarisierte Synchrotronstrahlung $p_1 = 1, p_2 = p_3 = 0$ angenommen. Die Geometriefaktoren $G_{k_0kk_\gamma}$ für linear polarisierte Laserstrahlung haben die Struktur

$$\frac{A}{\sqrt{3}} \{ B[C_0 + C_2 \cos(2\eta) + C_4 \cos(4\eta) + C_6 \cos(6\eta)] + \frac{\sqrt{2}}{\pi} D[S_2 \sin(2\eta) + S_4 \sin(4\eta) + S_6 \sin(6\eta)] \}$$

Die Faktoren A, B, D und die Koeffizienten C, S sind in Tabelle A.1 angegeben. Für linkszirkular polarisierte Laserstrahlung sind die zum LMDAD beitragenden Geometriefaktoren in Tabelle A.2 wiedergegeben.

| k_0kk_γ | A | B | D | C0 | C2 | C4 | C6 | S2 | S4 | S6 |
|----------------|-----------------------------------|------|-------|----|-----|-----|-----|------|-------|-------|
| 000 | 1 | 1 | | 1 | | | | | | |
| 202 | $-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}$ | 1 | | 1 | 3 | | | | | |
| 220 | $\sqrt{5}$ | | 1 | | | | | 1 | | |
| 222 | $\frac{1}{\sqrt{7}}$ | | 5 | | | | | 1 | | |
| 242 | $\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{7}}$ | 7/4 | 5 | 1 | 3 | | | 1 | | |
| 422 | $-\frac{5\sqrt{5}}{8\sqrt{7}}$ | | 1 | | | | | 2 | 7 | |
| 440 | $-\frac{1}{24}$ | 7/16 | 5/3 | 9 | 20 | 35 | | 10 | 7 | |
| 442 | $-\frac{5}{24\sqrt{154}}$ | 7/4 | 1/3 | 9 | 20 | 35 | | 2 | 203 | |
| 462 | $-\frac{5}{6\sqrt{22}}$ | 1/8 | -7/3 | 9 | 20 | 35 | | 2 | 5 | |
| 642 | $\frac{35}{96\sqrt{22}}$ | 1/16 | 1 | 50 | 105 | 126 | 231 | 7 | 12 | 11 |
| 660 | $\frac{\sqrt{13}}{1152}$ | 1/2 | -1/15 | 50 | 105 | 126 | 231 | 315 | 3108 | 4543 |
| 662 | $\frac{\sqrt{91}}{1152\sqrt{11}}$ | 1 | -1/15 | 50 | 105 | 126 | 231 | 3105 | 2796 | 9581 |
| 682 | $-\frac{\sqrt{7}}{1152\sqrt{2}}$ | 11/8 | 1/15 | 50 | 105 | 126 | 231 | 7965 | 10668 | 18073 |

Tabelle A.1: Geometriefaktoren $G_{k_0kk_\gamma}$ des 180° -CMA für linear polarisierte Laser- und XUV-Strahlung.

| $k_0kk_\gamma \rightarrow$ | 122 | 322 | 342 | 542 | 562 | |
|----------------------------|---------------|--------------|---------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| $G_{k_0kk_\gamma}$ | $-2\sqrt{10}$ | $-\sqrt{10}$ | $-25/9$ | $-\frac{25}{9\sqrt{2}}$ | $\frac{\sqrt{7}}{6\sqrt{2}}$ | $\times \frac{i}{\sqrt{3}}$ |

Tabelle A.2: Geometriefaktoren mit ($k_0 = \text{ungerade}$) für linear polarisierte XUV-Strahlung und LCP Laserstrahlung.

B Atome mit P,D,F,...-Symmetrie

Im vorliegenden Anhang soll die Beschreibung des Dichroismus in LS-Kopplung vervollständigt werden. Das betrifft insbesondere die Angabe der Drehimpulskopplungs-Koeffizienten für Atome mit nichtverschwindendem Bahndrehimpuls L_0 im Grundzustand.

Ionisation einer geschlossenen Schale

Wir betrachten die Ionisation einer im Grundzustand geschlossenen Schale $(nl_0)^{2(2l_0+1)}$ eines Atoms, das im Grundzustand genau eine offene Schale $(n'l_0')^q$ aufweist. Dieser Fall betrifft z.B. die 4d-Schale der Seltenen Erden und die 3p-Schale der 3d-Übergangsmetalle. Die Reduktion der Dipolamplituden führt hier auf

$$D_{ILS} \rightarrow (-1)^{q+l_0+L+L_f} \hat{L}_f \hat{L}_{S_0} \left\{ \begin{matrix} L_0 & L_f & l_0 \\ l & 1 & L \end{matrix} \right\} D_I \quad (\text{B.1})$$

Wird dieser Ausdruck in Gl. (2.17) eingesetzt, so lassen sich die Summationen über $LL'x_0x_f$ analytisch ausführen. Das Ergebnis ist von der faktorisierten Form der Gl. (2.21) mit den Einelektronen-Anisotropieparametern Gl. (2.22), wobei die Kopplungsfaktoren in diesem Fall durch

$$C_{k_0}^{\text{closed}}(L_f, S_f, J_f) = 3 \hat{J}_0^3 \hat{S}_0^2 \hat{J}_f^2 \hat{L}_f^2 \sum_x (-1)^{J_0+x+l_0} x^2 \left\{ \begin{matrix} J_0 & J_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_f & L_f & S_f \\ S_0 & \frac{1}{2} & x \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} J_0 & S_0 & L_0 \\ L_f & l_0 & x \end{matrix} \right\}^2 \quad (\text{B.2})$$

gegeben sind [68]x. Der Summationsindex x nimmt aufgrund einer Dreiecksungleichung nur die beiden Werte $J_f \pm 1/2$ an. Für $L_0 = 0$ reproduziert Gl. (B.2) die Faktoren $C_{k_0}^S$ für Atome mit S-Symmetrie. Der Wirkungsquerschnitt ergibt sich in ähnlicher Weise zu

$$S^{\text{closed}} = \hat{J}_0^2 \hat{S}_0^2 \hat{J}_f^2 \hat{L}_f^2 \hat{l}_0^{-2} \sum_{j_0} \hat{j}_0^2 \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & l_0 & j_0 \\ S_0 & L_0 & J_0 \\ S_f & L_f & J_f \end{matrix} \right\}^2 \sum_I |D_I|^2 \quad (\text{B.3})$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (10.1) aus [53].

Für die weitere Diskussion ist es von großem Nutzen, *feinstrukturintegrierte* Größen wie folgt einzuführen:

$$D_{k_0} := \sum_{J_f} C_{k_0}^{\text{closed}} \quad (\text{B.4})$$

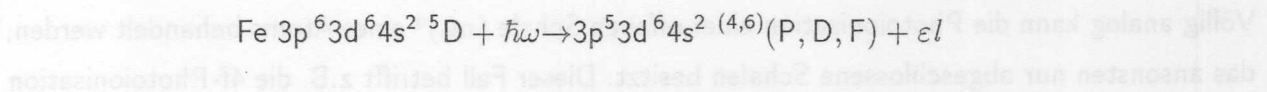
Sie beschreiben den Dichroismus im Photoelektronenspektrum bei nicht aufgelöster Feinstruktur und sind dem Ergebnis reiner LS-Kopplung äquivalent, d.h. der Vernachlässigung sämtlicher

relativistischer Effekte einschließlich der Feinstrukturaufspaltung im ionischen Endzustand. Die Summen über J_f und x können ausgeführt werden, und es ergibt sich

$$D_{k_0}(L_f) = 3\hat{J}_0^3\hat{L}_f^2(-1)^{k_0+L_f+J_0+S_0+l_0} \begin{Bmatrix} J_0 & J_0 & k_0 \\ L_0 & L_0 & S_0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_0 & L_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & L_f \end{Bmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Diese Gleichung korrespondiert in bemerkenswerter Weise mit Gl. (2.24) für die Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}^S$ für Atome mit S-Symmetrie: Die formale Abhängigkeit vom ionischen Bahndrehimpuls L_f ist hier identisch mit der Abhängigkeit der Gl. (2.24) vom Gesamtdrehimpuls J_f . Das bedeutet, daß alle Aussagen, die für Atome mit S-Symmetrie im Hinblick auf die Abhängigkeit von J_f gelten, sich auf den allgemeinen Fall ($L_0 > 0$) übertragen lassen, dann jedoch die Abhängigkeit von L_f betreffen. Insbesondere fällt einem sofort die auf S. 50 angegebene Summenregel in den Schoß. Komplizierter ist die Situation im Hinblick auf die Dichroismus-Grundmuster, da sie an eine auf- oder absteigende Reihenfolge der Drehimpulskomponenten gebunden sind. Für Atome mit S-Symmetrie wird das in LSJ-Kopplung durch die Landésche Intervallregel sichergestellt. Für die L_f -Multipllettstruktur von Atomen mit P,D,F-Symmetrie existiert dagegen keine derartige einfache Regel; hier muß jeder Fall gesondert betrachtet werden. Klar ist hingegen, daß die Anregung eines Multipletts mit ionischem Bahndrehimpuls $L_f \neq l_0$ z. B. durch Konfigurationswechselwirkungen vorhandene Dichroismus-Grundmuster mit einem nichtverschwindenden Beitrag stören würde.

Zur Illustration betrachten wir den in Abbildung B.1 gezeigten Ausschnitt aus dem 3p-Spektrum von Fe [106]. Es wurde bei einer Photonenenergie von 142 eV am SX-700-Monochromator des BW3-Meßplatzes bei HAYSLAB mit dem Spektrometer Scienta SES-200 aufgenommen. In der Einkonfigurationsnäherung wird die 3p-Photoionisation durch



beschrieben. Die starke 3p-3d-Interschalen-Kopplung führt zu einer starken Austauschaufspaltung von 20 eV [107] zwischen den 6X - und den 4X -Austauschkomponenten im Endzustand. Abbildung B.1 zeigt den Ausschnitt niedriger Bindungsenergien, welcher die dominanten 6X -Linien umfaßt. Die Feinstruktur der niedrigsten 6F -Linie konnte partiell aufgelöst werden. Die Zuordnung der 6D -Linie erfolgte auf der Grundlage von HF-Rechnungen. Die breite Struktur bei 66–69 eV kann der 6P -Linie zugeordnet werden; die starke Verbreiterung geht auf termabhängige Augerbreiten zurück [107]. In unserem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß die Bahndrehimpuls-Komponenten $L_f = 3, 2, 1$ des Hochspin-Spektrums $S_f = 5/2$ in regelmäßiger Folge auf der Energieachse angeordnet sind. Nach dem oben Gesagten erwartet man daher das Auftreten der Dichroismus-Grundmuster im Hochspin-Spektrum der 3p-Schale von Fe-Atomen sowohl für den LMDAD als auch für den LD. Die 6P -Linie wird noch von einer Linie bei 66.6 eV

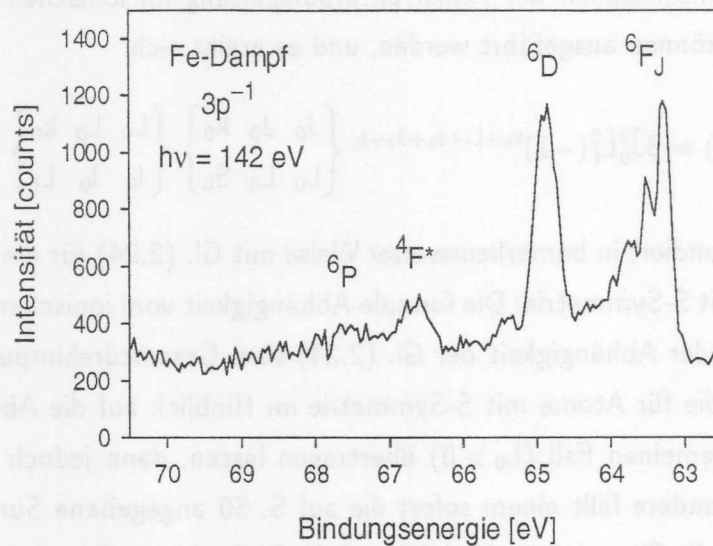


Abbildung B.1: Photoelektronenspektrum von Fe-Atomen im Bereich der 3p-Schwellen [106].

überlagert, die einem $4F^*$ -Zustand derselben Konfiguration zugeordnet wird; der Asterisk (*) deutet an, daß es sich nicht um den Austauschpartner der $6F$ -Linie handelt, da die 3d-Schale im Endzustand $3p^5(3d^6\ 3F)4F^*$ von $5D$ zu $3F$ umkoppelt. Die berechnete Oszillatorstärke dieser Linie beträgt jedoch nur etwa 50% im Verhältnis zur $6P$ -Linie [106], so daß die Grundmuster des Dichroismus (Zahl der Nulldurchgänge) von dieser Linie nicht ruiniert werden sollten.

Ionisation einer offenen Schale

Völlig analog kann die Photoionisation einer offenen Schale $(nl_0)^q$ eines Atoms behandelt werden, das ansonsten nur abgeschlossene Schalen besitzt. Dieser Fall betrifft z.B. die 4f-Photoionisation der meisten Seltenen Erden. Die Reduktion der Dipolamplituden involviert hier zusätzlich die Koeffizienten der „Fractional parentage“ [70] $(l_0^q L_0 S_0 \{ | l_0^{q-1} L_f S_f \})$, die die Interschalenkopplung der offenen Schale berücksichtigen. Die Kopplungskoeffizienten sind hier gegeben durch [68]

$$C_{k_0}^{\text{open}} = q \hat{L}_0^2 \hat{L}_f^{-2} (l_0^q L_0 S_0 \{ | l_0^{q-1} L_f S_f \})^2 C_{k_0}^{\text{closed}} \quad (\text{B.6})$$

mit den Koeffizienten $C_{k_0}^{\text{closed}}$ aus Gl. (B.2). Die Summe der Koeffizienten $C_{k_0}^{\text{open}}$ über J_f und L_f verschwindet hier im allgemeinen nicht, so daß sich keine Summenregel ableiten läßt. Der Wirkungsquerschnitt lautet vollkommen analog

$$S^{\text{open}} = q \hat{L}_0^2 \hat{L}_f^{-2} (l_0^q L_0 S_0 \{ | l_0^{q-1} L_f S_f \})^2 S^{\text{closed}} \quad (\text{B.7})$$

Literatur

- [1] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik, *Absorption of Circularly Polarized X Rays in Iron*, Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- [2] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan, *X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [3] *Spin-Orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, Ed. H. Ebert and G. Schütz (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [4] J. Stöhr, *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films*, J. Electron Spectrosc. **75**, 253 (1995).
- [5] F. M. F. de Groot, *X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds*, J. Electron Spectrosc. **67**, 529 (1994).
- [6] *Core Level Spectroscopies for Magnetic Phenomena*, Ed. P. S. Bagus, G. Pacchioni and F. Parmigiani (Plenum Press, New York, 1995).
- [7] L. Baumgarten, C. M. Schneider, H. Petersen, F. Schäfers and J. Kirschner, *Magnetic X-Ray Dichroism in Core-Level Photoemission from Ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1990).
- [8] P. D. Johnson, *Spin-polarized photoemission*, Rep. Prog. Phys. **60**, 1217 (1997).
- [9] U. Heinzmann and N. A. Cherepkov, *Spin Polarization in Photoionization*, in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Ed. U. Becker and D. A. Shirley (Plenum Press, New York, 1996).
- [10] G. Schönhense und C. M. Schneider, *Hochauflösende Photoemissionsmikroskopie mittels Synchrotronstrahlung*, Phys. Bl. **53**, 1213 (1997).
- [11] T. Kachel, W. Gudat and K. Holldack, *Element specific magnetic domain imaging from an antiferromagnetic overlayer system*, Appl. Phys. Lett. **64**, 655 (1994).
- [12] A. von dem Borne, T. Dohrmann, A. Verweyen, B. Sonntag, K. Godehusen and P. Zimmermann, *Dichroism in the 3p Photoionization of Polarized Cr atoms*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4019 (1997).
- [13] O. Plotzke, G. Prümper, B. Zimmermann, U. Becker and H. Kleinpoppen, *Magnetic Dichroism in the Angular Distribution of Atomic Oxygen 2p Photoelectrons*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2642 (1996).
- [14] C. Kerling, N. Böwering and U. Heinzmann, *Photoelectron angular distributions from laser-excited aligned Yb atoms ionized by vacuum ultraviolet radiation*, J. Phys. B **23**, L629 (1990).
- [15] S. Schohl, D. Klar, N. A. Cherepkov, I. D. Petrov, K. Ueda, S. Baier, R. Kau and H. Hotop, *Photoionization of polarized Ar*(4p, J=3) atoms near threshold*, J. Phys. B **30**, 609 (1997).
- [16] G. Baum, M. S. Lubell and W. Raith, *Measurement of the Spin-Orbit Perturbation in the P-State Continuum of Heavy Alkali-Metal Atoms: K, Rb, and Cs*, Phys. Rev. A **5**, 1073 (1972).

- [17] K. Godehusen, P. Zimmermann, A. Verweyen, A. von dem Borne, Ph. Wernet and B. Sonntag, *A complete photoionization experiment with polarized atoms using magnetic dichroism and phase tilt measurements*, Phys. Rev. A (1998), akzeptiert.
- [18] B. Sonntag and P. Zimmermann, *XUV spectroscopy of metal atoms*, Rep. Prog. Phys. **55**, 911 (1992).
- [19] M. Richter, *Elektronenspektroskopische Untersuchung atomarer 4d-Riesenresonanzen bei Ba, La und Lanthaniden*, Dissertation, Universität Hamburg, 1988.
- [20] K. J. Ross and B. Sonntag, *High temperature metal atom beam sources*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4409 (1995).
- [21] E. Arenholz, K. Starke, G. Kaindl and P. J. Jensen, *Interfacial Magnetism of Eu/Gd(0001) Studied by Magnetic Circular Dichroism in Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2221 (1998).
- [22] E. Arenholz, K. Starke and G. Kaindl, *Layer-dependent magnetization in ultrathin Eu films on Gd(0001)*, Appl. Phys. Lett. **71**, 3430 (1997).
- [23] R. Treusch, W. Drube and G. Materlik, *Combining CXMD and XSW to study magnetic and geometric properties of thin films: GdFe(100)*, J. Synchrotron Rad. (1998), eingereicht.
- [24] P. Fischer, R. Zeller, G. Schütz, G. Goerigk, H.-G. Haubold, K. Pruegl and G. Bayreuther, *Probing the magnetic microstructure of an amorphous GdFe system with magnetic anomalous small angle x-ray scattering*, J. Appl. Phys. **83**, 7088 (1998).
- [25] G. Schütz, P. Fischer, K. Attenkofer, M. Knülle, D. Ahlers, S. Stähler, C. Detlefs, H. Ebert and F. M. F. de Groot, *X-ray magnetic circular dichroism in the near and extended absorption edge structure*, J. Appl. Phys. **76**, 6453 (1994).
- [26] J. C. Lang, X. Wang, V. P. Antropov, B. N. Harmon, A. I. Goldman, H. Wan, G. C. Hadjipanayis and K. D. Finkelstein, *Circular magnetic x-ray dichroism in crystalline and amorphous GdFe₂*, Phys. Rev. B **49**, 5993 (1994).
- [27] H. Kronmüller, *Superstarke Magnete intermetallischer Verbindungen der Seltenerdmetalle*, Phys. Bl. **53**, 437 (1997).
- [28] Ph. Wernet, *Bestimmung der 2p-Ionisationsschwellen atomaren Ca mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997.
- [29] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [30] M. Schulze, *Photoionisation laserausgerichteter Natriumatome mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1994.
- [31] S. Baier, *Winkelverteilung von Photoelektronen aus laserausgerichteten Natrium-Atomen*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1993.
- [32] G. J. Zaal, W. Hogervorst, E. R. Eliel, K. A. H. van Leeuwen and J. Blok, *A High Resolution Study of the Transitions $4f^7 6s^2 \rightarrow 4f^7 6s6p$ in the EuI-Spectrum*, Z. Phys. A. **290**, 339 (1979).
- [33] A. N. Grum-Grzhimailo, Persönliche Mitteilung, 1998.
- [34] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1980).

- [35] Th. Dohrmann, *Photoelektronenspektroskopie an ausgerichteten Cr-Atomen im Bereich der 3p-Anregung*, Dissertation, Universität Hamburg, 1995.
- [36] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Longman Scientific & Technical, Essex, 1983).
- [37] K. B. Blagoev and V. A. Komarovskii, *Lifetimes of levels of neutral and singly ionized Lanthanide atoms*, At. Data Nucl. Data Tables **56**, 1 (1994).
- [38] A. R. Edmonds, *Drehimpulse in der Quantenmechanik* (Bibliographisches Institut, Mannheim, 1964).
- [39] A. von dem Borne, *Magnetischer Dichroismus in der 3p-Photoionisation Laser-Polarisierter Cr-Atome*, Dissertation, Universität Hamburg, 1997.
- [40] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum Press, New York, 1981).
- [41] S. Baier, A. N. Grum-Grzhimailo and N. M. Kabachnik, *Angular distribution of photoelectrons in resonant photoionization of polarized atoms*, J. Phys. B **27**, 3363 (1994).
- [42] A. Fischer and I. V. Hertel, *Alignment and Orientation of the Hyperfine Levels of a Laser Excited Na-Atom Beam*, Z. Phys. A. **304**, 103 (1982).
- [43] V. Schmidt, *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- [44] V. Schmidt, *Photoionization using synchrotron radiation*, Rep. Prog. Phys. **55**, 1483 (1992).
- [45] *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Ed. U. Becker and D. A. Shirley (Plenum Press, New York, 1996).
- [46] *Research at BESSY, A user's handbook*, 2nd ed., Ed. Ch. Jung (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH, Berlin, 1995).
- [47] W. Peatman, C. Carbone, W. Gudat, W. Heinen, P. Kuske, J. Pflüger, F. Schäfers and T. Schroeter, *The BESSY wiggler/undulator-TGM-5 beamline*, Rev. Sci. Instrum. **60**, 1445 (1989), und BESSY Jahresbericht, 1987 (S. 371).
- [48] M. Pahler, *Winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie an laserausgerichteten Atomen*, Dissertation, Universität Hamburg, 1991.
- [49] W. Braun and W. Peatman, BESSY Jahresbericht, 1985 (S. 243).
- [50] A. F. Starace, *Theory of Atomic Photoionization*, in *Handbuch der Physik*, Bd. 31, Ed. W. Mehlhorn (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [51] R. D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
- [52] W. C. Martin, R. Zalubas and L. Hagan, *Atomic Energy Levels - The Rare-Earth Elements* (National Bureau of Standards, Washington, 1978).
- [53] H. Siegbahn and L. Karlsson, *Photoelectron Spectroscopy*, in *Handbuch der Physik*, Bd. 31, Ed. W. Mehlhorn (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [54] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).

- [55] H. Schröder, *Resonante Photoemission der Atome Cr, Mn und Cu bei Anregung der 3p-Schale*, Dissertation, Universität Hamburg, 1982.
- [56] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg and B. Wannberg, *A very high resolution electron spectrometer*, J. Electron Spectrosc. **70**, 117 (1994).
- [57] W. Bente, *Höchstaflösende Elektronenspektroskopie an Übergangsmetallen nach Inner-schalenanregung mit Synchrotronstrahlung*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1997.
- [58] P. Glatzel, *Photoelektronenspektroskopie an freien Eisenatomen im Bereich der resonanten 3p-Anregung*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997.
- [59] M. Richter, M. Meyer, M. Pahler, T. Prescher, E. v. Raven, B. Sonntag and H.-E. Wetzel, *Experimental study of atomic 4d giant resonances by photoabsorption and photoelectron spectroscopy: Sm, Eu and Gd*, Phys. Rev. A **40**, 7007 (1989).
- [60] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* , At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- [61] M. Martins, Unveröffentlichte Rechnungen, 1998.
- [62] K. Godehusen, *Photoelektronenspektroskopie laserpolarisierter Europium-Atome*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1998.
- [63] D. H. Tracy, *Photoabsorption structure in lanthanides: 5p subshell spectra of Sm I, Eu I, Dy I, Ho I, Er I, Tm I and Yb I*, Proc. R. Soc. Lond. A. **357**, 485 (1977).
- [64] R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosencwaig and H. J. Guggenheim, *Multiplet Splitting of the 4s and 5s Electrons of the Rare Earths*, Phys. Rev. B **5**, 1037 (1972).
- [65] H. Klar and H. Kleinpoppen, *Angular distribution of photoelectrons from polarised atoms exposed to polarised radiation*, J. Phys. B **15**, 933 (1982).
- [66] N. A. Cherepkov, V. V. Kuznetsov and V. A. Verbitskii, *Photoionization of polarized atoms*, J. Phys. B **28**, 1221 (1995).
- [67] Th. Dohrmann, Unveröffentlichte Rechnungen, 1996.
- [68] N. M. Kabachnik und A. N. Grum-Grzhimailo, Unveröffentlichte Rechnungen, 1998.
- [69] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [70] I. I. Sobel'man, *Introduction to the Theory of Atomic Spectra* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- [71] G. Schönhense and J. Hormes, *Photoionization of Oriented Systems and Circular Dichroism*, in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Ed. U. Becker and D. A. Shirley (Plenum Press, New York, 1996).
- [72] N. A. Cherepkov, *Circular dichroism of molecules in the continuous absorption region*, Chem. Phys. Lett. **87**, 344 (1982).
- [73] M. Wedowski, K. Godehusen, F. Weisbarth, P. Zimmermann, M. Martins, Th. Dohrmann, A. von dem Borne, B. Sonntag and A. N. Grum-Grzhimailo, *Vacuum-ultraviolet photoelectron spectroscopy of laser-excited aligned Ca atoms in the 3p-3d resonance region*, Phys. Rev. A **55**, 1922 (1997).

- [74] C. Pan and A. F. Starace, *Relative photoionization and photodetachment cross sections for particular fine-structure transitions with application to Cl 3s-subshell photoionization*, Phys. Rev. A **47**, 295 (1993).
- [75] Th. Dohrmann, A. von dem Borne, A. Verweyen, B. Sonntag, M. Wedowski, K. Godehusen and P. Zimmermann, *Linear dichroism in the core-resonant photoelectron spectra of laser-aligned Cr atoms*, J. Phys. B **29**, 5699 (1996).
- [76] A. von dem Borne, Th. Dohrmann, A. Verweyen, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann and N. M. Kabachnik, *Linear dichroism in photoinduced Auger electron emission from aligned Cr atoms*, J. Phys. B **31**, L41 (1998).
- [77] B. Sonntag und P. Zimmermann, *Photoionisation ausgerichteter Atome mit Synchrotronstrahlung*, Phys. Bl. **51**, 279 (1995).
- [78] F. J. Wuilleumier and J. B. West, *Photoionization of excited and ionized systems*, in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Ed. U. Becker and D. A. Shirley (Plenum Press, New York, 1996).
- [79] F. Gerken, *Calculated photoemission spectra of the 4f states in the rare earth metals*, J. Phys. F **13**, 703 (1983).
- [80] G. van der Laan and B. T. Thole, *Spin polarization and magnetic dichroism in photoemission from core and valence states in localized magnetic systems. II. Emission from open shells*, Phys. Rev. B **48**, 210 (1993).
- [81] B. T. Thole and G. van der Laan, *Sum Rules for Magnetic Dichroism in Rare Earth 4f Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2499 (1993).
- [82] G. van der Laan, E. Arenholz, E. Navas, A. Bauer and G. Kaindl, *Magnetic circular dichroism and orbital momentum coupling in 4d photoemission from Gd(0001)*, Phys. Rev. B **53**, R5998 (1996).
- [83] G. Prümper, B. Zimmermann, B. Langer, O. Plotzke, M. Martins, K. Wielizcek, A. Hempelmann, M. Wiedenhöft, U. Becker and H. Kleinpoppen, *Angle-integrated magnetic linear dichroism in valence photoionization of free oxygen atoms*, J. Phys. B **30**, L683 (1997).
- [84] S. Gorovikov, S. Bode, K. Starke, G. Kaindl and G. van der Laan, BESSY Jahresbericht, 1997 (S. 303).
- [85] D. Venus, *Magnetic circular dichroism in angular distributions of core-level photoelectrons*, Phys. Rev. B **48**, 6144 (1993).
- [86] S. M. Goldberg, C. S. Fadley and S. Kono, *Photoionization cross-sections for atomic orbitals with random and fixed spatial orientation*, J. Electron Spectrosc. **21**, 285 (1981).
- [87] M. Wedowski, *Photoionisationsexperimente mit laserangeregten ausgerichteten Calcium-Atomen*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1996.
- [88] U. Becker *et al.*, BESSY Jahresbericht, 1988 (S. 365).
- [89] G. Prümper, Persönliche Mitteilung, 1998.
- [90] S. T. Manson and A. S. Starace, *Photoelectron angular distributions: energy dependence for s subshells*, Rev. Mod. Phys. **54**, 389 (1982).

- [91] S.-T. Lee, S. Süzer, E. Matthias, R. A. Rosenberg and D. A. Shirley, *Configuration interaction effects in the atomic photoelectron spectra of Ba, Sm, Eu, and Yb*, J. Chem. Phys. **66**, 2496 (1977).
- [92] M. Y. Amusia, V. K. Dolmatov and M. M. Mansurov, *A new feature of the 3p→3d transition in the Mn atom*, J. Phys. B **23**, L491 (1990).
- [93] M. Talkenberg, A. von dem Borne, A. Verweyen, B. Sonntag *et al.*, unveröffentlichte Messungen, 1997.
- [94] W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺*, J. Chem. Phys. **49**, 4424 (1968).
- [95] A. C. Parr, *Photoionization of Europium and Thulium: Threshold to 1350 Å*, J. Chem. Phys. **54**, 3161 (1971).
- [96] K. Starke, E. Navas, E. Arenholz, L. Baumgarten and G. Kaindl, *Circular dichroism in 4f photoemission from magnetically ordered rare-earth materials*, Appl. Phys. A **60**, 179 (1995).
- [97] M. Campagna, G. K. Wertheim and Y. Baer, *Unfilled Inner Shells: Rare Earths and Their Compounds*, in *Photoemission in Solids II*, Ed. M. Cardona and L. Ley (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [98] G. Kaindl, A. Höhr, E. Weschke, S. Vandr , C. Sch b ler-Langeheine and C. Laubschat, *Surface core-level shifts and surface states for the heavy lanthanide metals*, Phys. Rev. B **51**, 7920 (1995).
- [99] D. Venus, W. Kuch, A. Dittschar, M. Zharnikov, C. M. Schneider and J. Kirschner, *Spin-dependent surface transmission in 3d metals: Implications for magnetic-dichroism measurements of the valence bands*, Phys. Rev. B **52**, 6174 (1995).
- [100] F. U. Hillebrecht, Ch. Roth, H. B. Rose, M. Finazzi and L. Braicovich, *Circular magnetic dichroism in spin-resolved Fe 3p photoemission*, Phys. Rev. B **51**, 9333 (1995).
- [101] A. Verweyen, Ph. Wernet, B. Sonntag, K. Godehusen and P. Zimmermann, *Magnetic dichroism in the 4f photoelectron spectra of free Eu atoms: Experimental proof of the atomic character of thin film Eu/Gd MCD*, J. Electron Spectrosc. (1998), akzeptiert.
- [102] K. Starke, Pers nliche Mitteilung, 1998.
- [103] E. Vescovo, C. Carbone and O. Rader, *Surface magnetism of Gd(0001) films: Evidence for an unexpected phase transition*, Phys. Rev. B **48**, 7731 (1993).
- [104] P. S. Bagus and J. V. Mallow, *An atomic model for the spin-polarized photoemission spectra of Fe*, Chem. Phys. Lett. **228**, 695 (1994).
- [105] T. Kachel, C. Carbone and W. Gudat, *Spin polarization of core-level photoelectrons*, Phys. Rev. B **47**, 15391 (1993).
- [106] Ch. Gerth, K. Tiedtke, M. Martins, B. Obst, P. Zimmermann, P. Glatzel, A. Verweyen, Ph. Wernet and B. Sonntag, *Valence satellite and 3p photoelectron spectra of atomic Fe and Cu*, J. Phys. B **31**, 2539 (1998).
- [107] J. E. Hansen, Unveröffentlichte Rechnungen, 1998.

Danksagung

Diese Arbeit entstand am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, die Messungen wurden am Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) durchgeführt. Sie wäre nicht möglich gewesen ohne die von vielen Seiten erfahrene Hilfe.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bernd Sonntag für die sehr großzügig fördernde Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft, den außergewöhnlichen persönlichen Einsatz und die Gelegenheit zu selbständiger Arbeit.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei

Herrn Prof. Dr. Peter Zimmermann (TU Berlin) für die sehr freundliche und persönliche Unterstützung sowie die intensive Förderung und Betreuung des Laserexperiments,

Kai Godehusen (TU Berlin), Philippe Wernet und Dr. Andreas von dem Borne für die tatkräftige, verlässliche Hilfe und den großen Einsatz bei den Meßzeiten,

ihnen und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Min Kyu Lee, Marc Talkenberg, Joachim Schulz, Pieter Glatzel und Dr. Thomas Dohrmann für das ausgezeichnete Klima,

Christopher Gerth für seine Freundschaft und vielerlei Diskussionen, und dem TU-Labor, Kai Tiedtke, Bernhard Obst, Alexander Gottwald, Birgit Kanngießner, Marco Grothe und Ingo Schubert für die gute freundschaftliche Zusammenarbeit,

Prof. Nikolai Kabachnik und Dr. Alexei Grum-Grzhimailo (Universität Moskau) für die wertvollen und umfangreichen Beiträge zur theoretischen Seite dieser Arbeit sowie ihre geduldige Bereitschaft zu erklären,

Dr. Michael Martins (FU Berlin) für die viele Zeit, die er selbstlos den hilfreichen HF-Rechnungen widmete, und Joachim Schulz für seine Freude an Mathematica,

Dr. Jørgen Hansen (Universität Amsterdam), Dr. Kai Starke (FU Berlin), Prof. Alan Hibbert und Prof. Ken Bell (Queens University Belfast) für anregende Diskussionen,

den Mitgliedern des II. Instituts für Experimentalphysik und den Mitarbeitern von BESSY und HASYLAB für vielfache Hilfe,

meinen Eltern

und Petra Verweyen.