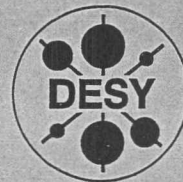


DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON

DESY-THESIS-2001-038
September 2001



Dichroismus in der resonanten und
nichtresonanten Photoionisation
von atomarem Europium

von

J. Schulz

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

Dichroismus in der resonanten und nichtresonanten Photoionisation von atomarem Europium

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Joachim Schulz
aus Hamburg

Hamburg
2001

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

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. B. Sonntag
Prof. Dr. W. Wirth

Datum der Disputation: 26.01.2001

Datum des Fachbereichs Physik
und Versammlung
des Präzisionslabors: Prof. Dr. F.-W. Bille

Dichroismus in der resonanten und
nichtresonanten Photoionisation von
atomarem Europium

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

verfertigt von
Joachim Schuck
aus Hamburg

Hamburg
2001

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

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. B. Sonntag
Prof. Dr. W. Wurth

Datum der Disputation: 20.04.2001

Dekan des Fachbereichs Physik
und Vorsitzender
des Promotionsausschusses: Prof. Dr. F.-W. Büßer

Für
Sabine

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde der lineare Dichroismus an der nichtresonanten $4d$ -Photoemission und der resonanten $4f$ -Photoemission atomaren Europiums untersucht. Europium wurde mit einem widerstandsgeheizten Ofen verdampft und mit zirkular oder linear polarisiertem Laserlicht orientiert bzw. ausgerichtet. Auf diese Weise konnte der lineare Dichroismus an ausgerichteten Atomen (LAD) und der lineare magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung (LMDAD) gemessen werden. Alle Photoelektronenspektren wurden am Strahlrohr BW3 des HASYLAB aufgenommen.

Der Dichroismus in der $4d$ -Photoemission wurde mit einem LS-Kopplungsmodell und mit zwei Hartree-Fock-Rechnungen verglichen. In der ersten Rechnung wurden Umkopplungen der halbgefüllten $4f$ -Schale zugelassen. In der zweiten wurden Konfigurationsmischungen der Valenzelektronen berücksichtigt. Der Einfluss beider Effekte auf den Dichroismus konnte aufgezeigt werden. Dabei konnten deutliche Abweichungen vom Ein-Elektronen-Modell festgestellt werden. Der LMDAD des atomaren Europiums wurde mit dem zirkularen magnetischen Dichroismus (CMD) einer Gadoliniumoberfläche verglichen. Es zeigte sich eine deutliche Entsprechung in der Feinstruktur beider magnetischer Dichroismen. Der inneratomare Charakter des Dichroismus konnte somit belegt werden.

Ein hochaufgelöstes Spektrum des Europium $4f^{-1} \ ^7F$ -Multipletts wurde aufgenommen und mit dem LS-Kopplungsmodell sowie mit optisch vermessenen Energieniveaus verglichen. Dabei ergaben sich neue Ansätze zum Verständnis der einzelnen Linien im Spektrum.

Der Dichroismus in der $4f$ -Photoemission wurde bei Anregungsenergien im Bereich der $4d$ - $4f$ -Riesenresonanz gemessen. Um die Abhängigkeit der Dichroismen von der Anregungsenergie zu erklären, wurde ein einfaches LS-Kopplungsmodell auf der Basis der Fanotheorie entwickelt und mit den Messwerten verglichen. Das Modell gibt für den Energieverlauf der Intensitäten der Feinstrukturkomponenten unpolarisierter Atome und für den LAD die wesentlichen Züge des Effektes gut wieder. Für den LMDAD ergaben sich im Rahmen des Modells starke Abhängigkeiten von den verwendeten Parametern. Dennoch konnte ein Satz von Parametern gefunden werden, der die Grundzüge des gemessenen LMDAD richtig beschreibt. Ein wichtiges Ergebnis des Modells ist, dass der LMDAD in der Riesenresonanz nicht mit dem CMD vergleichbar ist.

Abstract

In this thesis investigations of the linear dichroism in the non-resonant $4d$ photo-emission and the resonant $4f$ photo-emission of atomic europium are presented. The atomic europium is prepared using a resistively heated oven. Magnetic orientation and linear alignment of the atoms are achieved by laser pumping the atoms with circularly and linearly polarised light. The atoms are ionised by linearly polarised synchrotron radiation of the BW3 beam-line at HASYLAB. The linear alignment dichroism (LAD) and linear magnetic dichroism in the angular distribution (LMDAD) are measured.

The dichroism in the $4d$ photo-emission is compared to two different Hartree-Fock calculations. The first calculation takes into account the recoupling of the half filled $4f$ shell. In the second calculation the configuration mixing of the valence electrons is examined. The influences of both effects on the dichroism are studied by comparison with the experimental data. The LMDAD of atomic europium is compared to the CMD of a thin film of solid gadolinium. Strong similarities of the fine structure of both magnetic dichroisms are observed, corroborating inner atomic character of dichroism.

For achieving a better understanding of the structure of the 7F multiplet the $4f^{-1}$ photo-emission has been measured with enhanced resolution. This spectrum is compared to the simple LS coupling model and to optical line spectra.

The dichroism in the $4f$ photo-emission of atomic europium is measured with excitation energies in the region of the $4d-4f$ giant resonance. For explaining the energy dependence of the dichroism effect a simple model based on Fano's theory is developed and compared to the experimental spectra. The model gives good agreement with the basic structure of the energy dependence for the intensities of the fine structure and the LAD. The LMDAD shows strong dependencies from the model parameters. A set of parameters for which the model shows good agreement with the principal structure of the LMDAD is given. An important result of the experiment is that the LMDAD is no longer comparable to the CMD when the photon energy is in the region of the resonance.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 9 |
| 2 | Polarisiertes, atomares Europium | 13 |
| 2.1 | Europium in der Reihe der Lanthanide | 13 |
| 2.2 | Polarisation von Europium | 15 |
| 2.2.1 | Beschreibung der Polarisation eines Ensembles von Atomen | 15 |
| 2.2.2 | Funktionsweise des optischen Pumpens | 17 |
| 2.2.3 | Isotope und Hyperfeinstruktur | 18 |
| 2.2.4 | Ratengleichungen | 21 |
| 2.2.5 | Ergebnisse der Ratengleichungen | 24 |
| 3 | Nichtresonante Photoelektronenspektroskopie | 29 |
| 3.1 | Theorie der Photoelektronenspektroskopie | 29 |
| 3.1.1 | Winkelverteilung unpolarisierter Atome | 35 |
| 3.1.2 | LMDAD | 36 |
| 3.1.3 | LAD | 38 |
| 3.1.4 | CMD | 42 |
| 3.2 | Experimenteller Aufbau | 43 |
| 3.3 | Übersichtsspektrum von Europium | 46 |
| 4 | Nichtresonante 4d-Photoelektronenspektroskopie | 49 |
| 4.1 | Elektronenspektrum | 50 |
| 4.2 | Linearer Dichroismus | 54 |
| 4.2.1 | LMDAD | 55 |
| 4.2.2 | LAD | 60 |
| 4.2.3 | Ein vollständiges Experiment? | 65 |
| 4.3 | Vergleich mit einer Gd-Oberfläche | 67 |
| 4.3.1 | Elektronenspektrum | 67 |
| 4.3.2 | Dichroismus | 69 |

| | |
|---|------------|
| 5 Nichtresonante 4f-Photoelektronenspektroskopie | 71 |
| 5.1 Elektronenspektrum | 71 |
| 5.1.1 Interpretation im LS-Kopplungsmodell | 72 |
| 5.1.2 Überlappende Multipletts | 74 |
| 5.2 Linearer Dichroismus | 77 |
| 6 Eu 4d-4f Riesenresonanz | 79 |
| 6.1 Photoionisations-Wirkungsquerschnitt | 79 |
| 6.2 LS-Kopplungsmodell der resonanten Photoemission | 82 |
| 6.3 Feinstruktur in der Riesenresonanz | 89 |
| 6.3.1 Partieller Wirkungsquerschnitt | 91 |
| 6.3.2 LMDAD | 96 |
| 6.3.3 LAD | 101 |
| 6.3.4 Erfolge und Grenzen des LS-Kopplungsmodells | 104 |
| 6.3.5 CMD | 106 |
| 6.4 Feinstrukturintegrierter Dichroismus | 109 |
| 6.4.1 Vergleich zur Messung | 111 |
| 7 Zusammenfassung | 117 |
| A Dynamische Parameter in der Riesenresonanz | 119 |
| Abkürzungen und Symbole | 125 |
| Abbildungs- und Tabellenverzeichnis | 128 |
| Literaturverzeichnis | 131 |

— 1 —

Einleitung

Obwohl der Magnetismus schon in der Antike bekannt war, ist man erst mit der Entwicklung der Quantentheorie und der modernen Atom- und Festkörperphysik in den vergangenen hundert Jahren in der Lage, das Auftreten magnetischer Eigenschaften zu verstehen. Die magnetischen Eigenschaften von Ferromagneten, Antiferromagneten sowie Ferrimagneten beruhen auf der Orientierung der magnetischen Momente der den Festkörper bildenden Atome.

In den Seltenen Erden und ihren Verbindungen ist der Magnetismus größtenteils auf die Orientierung der Spinmomente der teilbesetzten $4f$ -Schale zurückzuführen. Eine wichtige Stellung nimmt hier das Element Gadolinium ein, das im metallischen Zustand, sowie in allen Verbindungen, in denen es dreiwertig auftritt, eine halbbesetzte $4f$ -Schale aufweist. Nach der hundschen Regel koppeln die Elektronen dieser Schale zu einem Zustand mit maximaler Spinquantenzahl $S = 7/2$. Der Bahndrehimpuls verschwindet damit und es liegt reiner Spinmagnetismus vor. Ganz ähnlich verhält sich auch des Nachbar-element Europium im zweiwertigen Bindungszustand und als freies Atom.

In der Erforschung magnetischer Elemente und Verbindungen ist es von großem Wert, elementspezifische Messungen der magnetischen Polarisation in möglichst guter Ortsauflösung durchführen zu können. So werden Aussagen über den Beitrag einzelner Elemente zum Magnetismus komplizierter Verbindungen möglich und die Domänen von Ferromagneten und sogar von Antiferromagneten können sichtbar gemacht werden.

Ein bewährtes Verfahren zur Messung magnetischer Orientierungen beruht auf den Effekt des magnetischen Dichroismus. Die Auszeichnung einer definierten Achse durch die ausgerichteten magnetischen Momente der Atome bewirkt eine polarisationsabhängige Modulation der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit dem Festkörper. Als Strahlungsquellen zur Messung des Dichroismus sind Elektronen- und Positronenspeicherringe hervorragend geeignet. Die von den umlaufenden Teilchen erzeugte Synchrotronstrahlung ist über einen weiten Energiebereich abstimmbare und mit großer Reinheit polarisiert. Während bei

1 Einleitung

den Speicherringen der zweiten Generation zirkulare Polarisation erzeugt wurde, indem die Strahlung unterhalb oder oberhalb der Strahlachse eines Umlenkmagneten entnommen wurde, stehen heute in den Speicherringen der dritten Generation zirkulare Undulatoren zur Verfügung. An diesen Speicherringen kann linear und zirkular polarisierte Strahlung hoher Brillanz erzeugt werden. Sie eignen sich daher hervorragend für orts aufgelöste Messungen.

Zur Messung des Dichroismus mit Synchrotronstrahlung stehen viele unterschiedliche Versuchsanordnungen zur Verfügung. In dem ersten Experiment dieser Art wurde die Absorption zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung an der Eisen K-Kante gemessen [Sch87]. Da diese Methode mit Absorption der Photonen arbeitet, ist eine durchgängig magnetisierte Probe notwendig. Der Absorptionsprozess findet zum größten Teil an Atomen im Inneren der Substanz statt. Oberflächenmessungen sind mit dieser Methode also kaum möglich. Durch Abstimmung der Anregungsenergie auf die Absorptionskanten unterschiedlicher Elemente ist bei Verbindungen eine elementspezifische Messung der magnetischen Ausrichtungen möglich.

Für Oberflächenanalysen eignet sich die Elektronenspektroskopie. Mit Hilfe eines Photoelektronen-Emissionsmikroskopes sind Messungen der sekundären Elektronenemissionen mit hoher Ortsauflösung möglich. Da anhand der Sekundärelektronen nicht direkt auf die primäre Anregung geschlossen werden kann, wird auch hier die Anregungsenergie auf Resonanzen nahe der Ionisationsschwellen abgestimmt [Mar00]. Aufgrund der begrenzten Reichweite der Elektronen in Materie ist diese Methode, besonders zur Untersuchung von magnetischen Oberflächen geeignet. Kürzlich ist es mit dieser Methode gelungen, antiferromagnetische Domänen in einer dünnen LaFeO_3 -Schicht zu beobachten [Sch00].

Ein sehr verbreitetes experimentelles Verfahren ist der Dichroismus in der direkten Photoelektronenspektroskopie. Hier werden die direkten Photoelektronen energiewahlend nachgewiesen. Dadurch kann zusätzlich Information über die erreichten Endzustände gewonnen werden. Die Bestimmung der Elektronenenergie ermöglicht es damit auch bei Energien außerhalb von Resonanzen elementspezifische Messungen der magnetischen Polarisation durchzuführen.

Obwohl die Anwendungen der Dichroismusmessungen also vorwiegend im Gebiet der Festkörperforschung liegen, werden letztlich bei den Seltenen Erden und auch bei vielen $3d$ -Übergangsmetallen atomphysikalische Größen, nämlich die magnetischen Momente einzelner Atome, gemessen. Gelingt es also ein Ensemble freier Atome magnetisch zu polarisieren, so sind die oben genannten Effekte auch an freien Atomen messbar.

Atomarer Dichroismus ist vor allem aus zwei Gründen von Interesse. Zum Einen kann der atomare Dichroismus mit Dichroismusmessungen am Festkörper verglichen werden. Zeigen sich dabei weitgehende Übereinstimmungen, so kann damit auf ähnliche Vorgänge bei der Entstehung der Dichroismen geschlossen werden.

Der Vergleich der Messungen zeigt also, inwiefern die das magnetische Moment tragenden elektronischen Zustände im Festkörper durch nahezu ungestörte atomare Zustände angenähert werden können.

Zum Anderen bietet der Vergleich des gemessenen atomaren Dichroismus mit Modellrechnungen Anhaltspunkte für die Interpretation atomarer Photoelektronenspektren. Es kann untersucht werden, wie stark die Elektronenkonfiguration des Elementes von einem reinen Kopplungsschema abweicht und ob Konfigurationsmischungen vorliegen.

Das Untersuchungsobjekt der vorliegenden Experimente ist atomares, freies Europium. Experimentell ergibt sich damit die Notwendigkeit ausreichende Dampfdichten mit Hilfe eines widerstandsgeheizten Ofens zu erzeugen und die freien Atome magnetisch auszurichten. Das Verdampfen von Europium gestaltet sich recht unproblematisch, da Europium sublimiert und keine aggressiven Metallschmelzen erzeugt werden müssen. Die magnetische Polarisierung des Europiums geschieht durch optisches Pumpen mit einem linear oder zirkular polarisierten Laserfeld. Hierbei bereitet die Hyperfeinstruktur einige Schwierigkeiten. Um diese besser abschätzen zu können und eine Vorstellung für die erreichbaren Polarisationen zu erhalten, wird in Kapitel 2 ein Ratengleichungsmodell vorgestellt, mit dem der Pumpprozess unter Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur beschrieben wird. In Kapitel 3 wird die Theorie der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie vorgestellt und ein Übersichtsspektrum von Europium präsentiert, das die in dieser Arbeit untersuchten Linien im Gesamtzusammenhang zeigt.

In Kapitel 4 wird im Anschluss daran der lineare Dichroismus an der Europium $4d$ -Photoemission eingehend untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich linear polarisierte Synchrotronstrahlung des BW3 am HASYLAB verwendet. Damit konnte der lineare magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung (LMDAD) und der lineare Dichroismus ausgerichteter Atome (LAD) gemessen werden. Diese Effekte werden unter dem Begriff linearer Dichroismus zusammengefasst.

Aus atomphysikalischer Sicht ist der lineare Dichroismus in der $4d$ -Photoemission interessant, weil das Photoelektronenspektrum sehr gut im Rahmen der LS-Kopplungstheorie beschrieben werden kann. In diesem Zusammenhang soll untersucht werden, inwiefern sich geringfügige Abweichungen von der LS-Kopplung auf den Dichroismus auswirken. Dazu wird ein intermediäres Kopplungsmodell mit Hilfe einer Ein-Konfigurations-Hartree-Fock-Rechnung und eine Multikonfigurationsrechnung mit den Messwerten verglichen und der Einfluss der einzelnen Abweichungen von der LS-Kopplung auf den Dichroismus diskutiert.

In Hinblick auf die Verwendung von Dichroismusmessungen in der Untersuchung magnetischer Oberflächen ist ein Vergleich der atomaren Messungen mit Festkörpermessungen von großem Interesse. Solche Vergleiche wurden bereits an dem $3d$ -Übergangselement Chrom [Bor97, Wer00b] und an der $4f$ -Photoemission von

1 Einleitung

Europium [Ver99b] mit großem Erfolg durchgeführt. In Abschnitt 4.3 soll der in dieser Arbeit gemessene LMDAD atomaren Europiums mit dem zirkularen magnetischen Dichroismus (CMD) einer Gadoliniumschicht [Are95] verglichen werden. Mit diesem Vergleich soll gezeigt werden, inwieweit der Dichroismus im Festkörper bereits auf inneratomare Effekte zurückgeführt werden kann.

Um atomare Vergleichsmessungen auch mit eingangs erwähnten Verfahren ohne Bestimmung der Elektronenenergien anstellen zu können, ist es unerlässlich, die atomaren Vorgänge der Photoemission bei Anregungsenergien im Bereich von Resonanzen zu kennen. Hierzu werden in Kapitel 6 erstmals detaillierte Untersuchungen des Dichroismus in der $4f$ -Photoemission von atomarem Europium bei Anregungsenergien im Bereich der $4d$ - $4f$ -Riesenresonanz vorgestellt.

Um die resonante $4f$ -Emission besser verstehen zu können, soll jedoch zunächst in Kapitel 5 ein hochaufgelöstes Elektronenspektrum außerhalb der Resonanz diskutiert werden. Die Vielzahl der Linien wird zunächst mit dem einfachen LS-Kopplungsmodell verglichen. Dann werden Vergleiche mit dem aus optischen Messungen bekannten Energieniveauschema von einfach ionisiertem Europium gezogen.

In Kapitel 6 wird dann die resonante $4f$ -Emission thematisiert. Hierzu wird ein einfaches LS-Kopplungsmodell der resonanten Photoemission entwickelt. Dieses Modell baut zum Einen auf die in Kapitel 3 eingeführte Theorie zur winkelaufgelösten Elektronenemission [Bai94, Ver99a] und zum Anderen auf die Fanotheorie zur Wechselwirkung von kontinuierlichen Anregungen mit diskreten Resonanzen [Fan61] auf. Das entwickelte Modell wird mit den in der Riesenresonanz gemessenen Dichroismen verglichen. Dabei wird zunächst auf die Effekte in der Feinstruktur eingegangen. Hier soll gezeigt werden, wie sich die Feinstruktur der Photoemission und der einzelnen Dichroismen mit der Anregungsenergie ändert. Die wichtige Frage, ob der LMDAD auch in der Riesenresonanz mit den CMD vergleichbar ist, soll mit dem Modell geklärt werden. Zum Abschluss der Arbeit wird ein Ausblick auf die Anwendbarkeit des Modells für die oben erwähnten Verfahren ohne Auflösung der Feinstruktur gegeben.

Polarisiertes, atomares Europium

Das Untersuchungsobjekt dieser Arbeit ist atomares Europium. In diesem Kapitel wird zunächst die besondere Rolle des Europiums in der Reihe der Lanthanide vorgestellt und auf die Vergleichbarkeit mit festem Gadolinium hingewiesen. Dann wird erläutert, wie das Europium in diesem Experiment magnetisch orientiert bzw. linear ausgerichtet wird, der Einfluss des Kernspins auf das optische Pumpen wird eingehend untersucht. Zuletzt werden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die erreichbare Polarisation quantitativ mit Hilfe von Ratengleichungen abgeschätzt.

2.1 Europium in der Reihe der Lanthanide

Europium hat die Ordnungszahl 63 und befindet sich im Periodensystem der Elemente in der Reihe der Lanthanide. Als Lanthanide werden die Elemente bezeichnet, die dem Lanthan folgen und bei denen die $4f$ -Schale teilweise besetzt ist. Sie werden auch als $4f$ -Übergangselemente bezeichnet. Chemisch verhalten sich die Lanthanide ähnlich wie die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan. Sie zählen zusammen mit diesen Elementen zu den Seltenen Erden. In Verbindungen treten die Seltenen Erden meistens dreiwertig auf, dabei geht bei den Lanthaniden ein $4f$ -Elektron in die $5d$ -Schale über, so dass die Konfiguration der $4f$ -Schale der Lanthaniden oft vom Bindungszustand abhängt.

| | | | | | |
|----|------------|-------------------------|----|-----------|-------------------------|
| 62 | Samarium | $[\text{Xe}]4f^66s^2$ | 94 | Plutonium | $[\text{Rn}]5f^67s^2$ |
| 63 | Europium | $[\text{Xe}]4f^76s^2$ | 95 | Americium | $[\text{Rn}]5f^77s^2$ |
| 64 | Gadolinium | $[\text{Xe}]4f^75d6s^2$ | 96 | Curium | $[\text{Rn}]5f^76d7s^2$ |
| 65 | Terbium | $[\text{Xe}]4f^96s^2$ | 97 | Berkelium | $[\text{Rn}]5f^97s^2$ |

Tabelle 2.1: Elektronenkonfiguration im Grundzustand einiger Lanthanide (Ordnungszahlen 62–65) und Actinide (94–97).

2 Polarisiertes, atomares Europium

Unter den Lanthaniden nehmen die Elemente Europium (Eu) und Gadolinium (Gd) Schlüsselpositionen ein. Bei ihnen ist die $4f$ -Schale mit sieben Elektronen genau halb gefüllt. In Tabelle 2.1 sind die Elektronenkonfigurationen der mittleren Elemente aus den Reihen der Lanthanide und der Actinide (5f-Übergangselemente) dargestellt. In beiden Spalten ist erkennbar, dass eine halbbesetzte f -Schale ($4f^7$ bzw. $5f^7$) besonders stabil ist. Beim Übergang vom Europium zum Gadolinium sowie vom Americium zum Curium ist es energetisch günstiger, das zusätzliche Elektron in der noch unbesetzten d -Schale unterzubringen und die stabile, halbbesetzte f -Schale beizubehalten. Erst beim nächsten Element erfolgt die weitere Auffüllung der f -Schale und die d -Schale ist wieder unbesetzt.

Die halbbesetzte $4f$ -Schale in Europium und Gadolinium koppelt nach der hundschen Regel zu $^8S_{7/2}$. Sie besitzt damit ein magnetisches Moment, das ausschließlich durch den Spin verursacht ist. Damit vereinfacht sich die Beschreibung magnetisch ausgerichteter Grundzustände erheblich.

Atomares Europium zeichnet sich vor Gadolinium dadurch aus, dass alle weiteren Elektronenschalen voll besetzt sind und damit keine zusätzlichen Drehimpulse eine Rolle spielen. Bei der Photoionisation handelt es sich also um den relativ einfachen Fall einer Ionisation aus einem kugelsymmetrischen Grundzustand. Der $^8S_{7/2}$ -Grundzustand ist etwa 1.6 eV vom ersten angeregten Zustand getrennt. Damit sind angeregte Zustände bei den verwendeten Temperaturen thermisch kaum besetzt. Der Grundzustand ist in LS-Kopplung zu 98% rein [Mar78].

In dieser Arbeit wird atomares Europium mit festem Gadolinium verglichen. Gadolinium gehört neben den bekannten $3d$ -Übergangsmetallen Eisen, Kobalt und Nickel zu den Elementen, die bei gewöhnlichen Temperaturen¹ ferromagnetisch sind. Da der Dichroismus in der Elektronenemission eine Methode ist, mit der die Domänenstruktur von Ferromagneten untersucht werden kann [Sch00], liegt es nahe, den am Atom gemessenen Dichroismus mit Daten von ferromagnetischen Festkörpern zu vergleichen.

Metallisches Gadolinium ist dreiwertig. Die beiden $6s$ -Elektronen und das $5d$ -Elektron sind an der metallischen Bindung beteiligt. Diese Valenzelektronen sind damit nicht mehr am Ort des Atoms lokalisiert. Aus diesem Grund wird die Photoemission der Rumpfelektronen von festem Gadolinium oft im ionischen Modell berechnet, in dem der Einfluss der Valenzelektronen vernachlässigt wird. (Siehe hierzu z.B. [Oga94] und [Lad96])

Dreiwertiges Gadolinium hat mit der Konfiguration $[\text{Xe}]4f^7 \ ^8S_{7/2}$ die gleichen Quantenzahlen im Grundzustand, wie atomares Europium. Diese Ähnlichkeit spiegelt sich in nahezu identischen Photoelektronenspektren wieder. Der Unterschied besteht darin, dass die Atome von metallischem Gadolinium von den

¹Die Curie-Temperatur liegt für Gadolinium bei 16°C, also knapp unter Zimmertemperatur.

Leitungselektronen umgeben sind, während bei atomarem Europium eine voll besetzte 6s-Schale vorhanden ist [Ger00].

2.2 Polarisation von Europium

Um linearen Dichroismus von freien Europiumatomen messen zu können, ist es notwendig, die magnetischen Momente der 4f-Schale zu polarisieren. Eine Möglichkeit freie Atome zu polarisieren bietet die Verwendung eines Hexapolmagneten, der Atome deren magnetische Quantenzahl m_J bezüglich der Flugrichtung positiv orientiert ist fokussiert und Atome mit negativem m_J defokussiert [Plo96]. Dieses Verfahren erfordert jedoch eine lange Driftstrecke, auf der die Atome fokussiert werden. Die Defokussierung der negativ polarisierten Atome führt zudem zu einem großen Verlust atomarer Dichte im Wechselwirkungsvolumen.

Ein effektiveres Verfahren zur Polarisation der magnetischen Momente ist das optische Pumpen [Doh96]. Dieses Verfahren soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden. Dazu wird zunächst dargestellt, was unter Polarisation verstanden werden soll und wie die Polarisation mathematisch beschrieben werden kann. Als nächstes wird die Funktionsweise des optischen Pumpens unter Vernachlässigung des Kernspins vorgestellt. Dann wird auf den Einfluss des Kernspins eingegangen und ein detailliertes Pumpmodell unter Verwendung von Rattengleichungen entwickelt. Schließlich werden die Einflüsse der unterschiedlichen Parameter auf die Polarisation untersucht.

2.2.1 Beschreibung der Polarisation eines Ensembles von Atomen

In dieser Arbeit wird der Begriff Polarisation für eine Ungleichverteilung der magnetischen Quantenzahlen m_J im Grundzustand verwendet. Da die m_J -Unterkontakte streng entartet sind, liegt im statistischen Gleichgewicht eine Gleichverteilung der Zustände vor. Es gibt zwei Grundsätzlich verschiedene Arten der Polarisation:

Orientierung (engl. *orientation*) bezeichnet eine nicht symmetrische Besetzung der m_J -Unterkontakte. Es sind entweder positive oder negative m_J -Unterkontakte stärker besetzt. Der Erwartungswert des magnetischen Moments $\mu = 2\mu_B \langle m_J \rangle$ ist ungleich Null. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts wird auch der Begriff magnetische Orientierung verwendet.

Ausrichtung (engl. *alignment*) bezeichnet eine symmetrische Verteilung der Besetzungszahlen. Dabei sind entweder die m_J mit großem Betrag oder mit kleinem Betrag bevorzugt. Die Ausrichtung bezeichnet einen Zustand, in dem eine Vorzugsachse der magnetischen Momente vorgegeben ist, ohne dass eine Nettomagnetisierung des Ensembles zu beobachten ist.

2 Polarisiertes, atomares Europium

Zur Beschreibung von Polarisationsphänomenen ist es zweckmäßig, die Polarisation nach Multipolmomenten zu entwickeln. Die Multipolmomente $\rho_{k_0 q_0}(J)$ berechnen sich wie folgt aus der Dichtematrix des Ensembles [Bai94]:

$$\rho_{k_0 q_0}(J) = \sum_{m_J m'_J} (-1)^{J-m'_J} \langle J m_J, J-m'_J | k_0 q_0 \rangle \langle J m_J | \rho | J m'_J \rangle \quad (2.1)$$

Dabei sind $\langle J m_J | \rho | J m'_J \rangle$ die Elemente der Dichtematrix und $(j_1 m_1, j_2 m_2 | j m)$ ist ein Clebsch-Gordan-Koeffizient. Wählt man die Vorzugsachse so, dass die Polarisation des Atoms entlang dieser Achse liegt, so treten keine Nichtdiagonalelemente in der Dichtematrix auf. Die Diagonalelemente der Dichtematrix geben die Besetzungszahlen $N_{J m_J}$ der Zustände $|J m_J\rangle$ an:

$$N_{J m_J} = \langle J m_J | \rho | J m_J \rangle \quad (2.2)$$

Damit sind nur Multipolmomente mit $q_0 = 0$ von Null verschieden. Der Clebsch-Gordan-Koeffizient sorgt außerdem dafür, dass k_0 nur Werte von 0 bis $2J$ annehmen kann. Die $2J + 1$ Multipolmomente ρ_{00} bis $\rho_{(2J)0}$ sind eine vollständige Beschreibung der $2J + 1$ Besetzungszahlen der m_J Unterzustände.

Das Monopolmoment beschreibt die Gesamtbesetzung des betrachteten Zustands:

$$\rho_{00}(J) = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \sum_{m_J} N_{J m_J} \quad (2.3)$$

Die Besetzungszahl des Zustandes wird oft durch Verwendung von normierten Multipolmomenten herausgerechnet. Die normierten Multipolmomente sind definiert durch:

$$A_{k_0 0}(J) = \frac{\rho_{k_0 0}(J)}{\rho_{00}(J)} \quad (2.4)$$

Für das normierte Monopolmoment gilt somit $A_{00} = 1$.

Das normierte Dipolmoment kann vereinfacht werden zu:

$$A_{10} = K_1(J) \sum_{m_J} m_J N_{J m_J} \quad (2.5)$$

Wobei die Konstante $K_1(J)$ nur vom Gesamtdrehimpuls J abhängt. Der Beitrag der Besetzung der m_J Zustände zum Dipolmoment geht linear mit der Quantenzahl m_J , für symmetrische Verteilungen (also ausgerichtete Zustände) verschwindet das Dipolmoment damit. Ebenso verschwinden bei symmetrischen Verteilungen alle höheren Multipolmomente mit ungeradem k_0 .

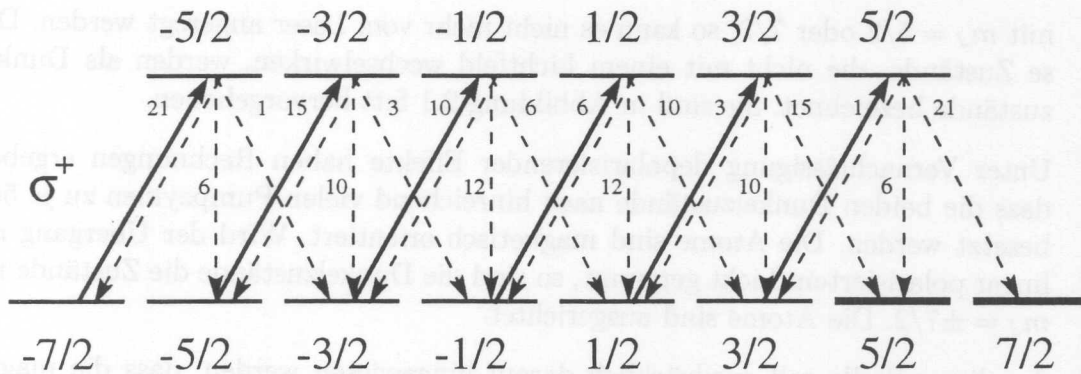


Abbildung 2.1: Pumpschema für zirkular polarisierte Anregung. (Erklärung siehe Text)

Das normierte Quadrupolmoment hat die Form:

$$A_{20} = K_2(J) \sum_{m_J} (J(J+1) - 3m_J^2) N_{Jm_J} \quad (2.6)$$

Auch die Konstante $K_2(J)$ hängt nur von J ab. Das Quadrupolmoment ist im allgemeinen sowohl bei orientierten, als auch bei ausgerichteten Atomen von Null verschieden.

Allgemein ist für orientierte Atome das Dipolmoment A_{10} das erste nicht verschwindende Multipolmoment, während für ausgerichtete Atome das Quadrupolmoment A_{20} entscheidend ist.

2.2.2 Funktionsweise des optischen Pumpens

Abbildung 2.1 zeigt den Pumpvorgang für zirkular polarisiertes Licht schematisch. Unten sind die magnetischen Unterzustände $m_J = -7/2 \dots 7/2$ des $^8S_{7/2}$ Grundzustands dargestellt. Am oberen Rand sind die $m'_J = -5/2 \dots 5/2$ Unterzustände des angeregten Zustands $4f^7(^8S)6s6p(^1P)^8P_{5/2}$ gezeichnet. Bei einer Anregung auf diesem Übergang mit einer Wellenlänge von 466.2 nm, finden bei σ^+ polarisiertem Licht nur Übergänge mit $m'_J - m_J = +1$ statt. Geht das Atom durch spontane Emission eines Photons wieder in den Grundzustand über, so werden Photonen beliebiger Polarisation emittiert, es sind also Übergänge sowohl mit konstanter magnetischer Quantenzahl als auch mit Änderungen um ± 1 möglich.

Die relativen Wahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Übergänge ergeben sich aus dem Wigner-Eckart-Theorem. Sie sind in dem Pumpschema durch kleine Zahlen an den Pfeilen angegeben. Im Mittel wird die magnetische Quantenzahl m_J des Grundzustands bei jedem Pumpzyklus, bestehend aus stimulierter Anregung und spontaner Lichtemission, erhöht. Erreicht das Atom einen der Zustände

2 Polarisiertes, atomares Europium

mit $m_J = 5/2$ oder $7/2$, so kann es nicht mehr vom Laser angeregt werden. Diese Zustände, die nicht mit einem Lichtfeld wechselwirken, werden als Dunkelzustände bezeichnet. Sie sind in Abbildung 2.1 fett hervorgehoben.

Unter Vernachlässigung depolarisierender Effekte haben Rechnungen ergeben, dass die beiden Dunkelzustände nach hinreichend vielen Pumpzyklen zu je 50% besetzt werden. Die Atome sind magnetisch orientiert. Wird der Übergang mit linear polarisiertem Licht gepumpt, so sind die Dunkelzustände die Zustände mit $m_J = \pm 7/2$. Die Atome sind ausgerichtet.

An dieser Stelle soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die magnetischen Unterzustände streng entartet sind. Es wird kein Magnetfeld angelegt und äußere Magnetfelder sind im Experiment durch ein μ -Metall abgeschirmt. Die Vorzugsachse für die Ausrichtung wird ausschließlich durch die Wechselwirkung mit dem Lichtfeld vorgegeben. Bei zirkular polarisierter Laserstrahlung ist die Vorzugsrichtung durch die Ausbreitungsrichtung der Laserstrahlung gegeben, bei linearer Polarisation findet Ausrichtung in Richtung des Polarisationsvektors statt.

Zum Abschluss dieser Betrachtungen soll kurz erläutert werden, wie durch optisches Pumpen des Dipolübergangs $6s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 6s6p \ ^1P_1$ die Spins der inneren $4f$ -Schale ausgerichtet werden können. Im Grundzustand gibt es keinen Bahndrehimpuls, so dass $J = S$ und $m_J = m_S$ gilt. Eine Ausrichtung des Gesamtdrehimpulses ist also zu einer Spinausrichtung äquivalent. Da der Dipoloperator nicht auf die Spins, sondern ausschließlich auf den Bahndrehimpuls eines Elektrons wirkt, kann die magnetische Quantenzahl m_S der $4f$ -Schale nicht bei dem Übergang verändert werden. Im angeregten Zustand koppelt der Spin der $4f$ -Schale mit dem Bahndrehimpuls der 1P -gekoppelten Valenzelektronen, m_S ist keine Erhaltungsgröße mehr. In guter Näherung sind der Spin der $4f$ -Schale $S = 7/2$ und der Bahndrehimpuls der Valenzschale $L = 1$ Erhaltungsgrößen. Ferner sind der Gesamtdrehimpuls $J' = 5/2$ sowie dessen magnetische Quantenzahl m'_J erhalten. Der angeregte Zustand entspricht zu 99% dem durch $4f^7 ({}^8S_{7/2}) 6s6p ({}^1P_1) {}^8P_{5/2}$ definierten Zustand [Mar78]. Anschaulich kann man sich also vorstellen, dass S und L im angeregten Zustand aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung um den ortsfesten Gesamtdrehimpuls J' präzidieren. Die Ausrichtung der Spins erfolgt durch die Spin-Bahn Wechselwirkung im angeregten Zustand und nicht bei der Absorption oder Emission des Photons.

2.2.3 Isotope und Hyperfeinstruktur

Europium hat zwei stabile Isotope mit den Massenzahlen 151 und 153. Im natürlichen Isotopengemisch findet sich 47.8% ${}^{151}\text{Eu}$ und 52.2% ${}^{153}\text{Eu}$. Beide Isotope haben einen Kernspin von $I = 5/2$. Beim Pumpvorgang sind also sowohl die Isotopenverschiebung der Energieniveaus, als auch die Hyperfeinaufspaltung von

| Linienbreiten & Aufspaltungen | | in μ eV |
|--------------------------------|----------|-------------|
| Bandbreite des Lasers | <1 MHz | <0.004 |
| natürliche Linienbreite | 23 MHz | 0.095 |
| Dopplerverbreiterung bei 1000K | 1,17 GHz | 4.85 |
| HFS-Aufspaltung | | |
| des Grundzustands | <23 MHz | <0.1 |
| des angeregten Zustands | | |
| magnetischer Anteil (A) | -69 MHz | 0.29 |
| Quadrupolanteil (B) | 192 MHz | 0.8 |
| Isotopenverschiebung | 2,8 GHz | 11.6 |

Tabelle 2.2: Relevante Linienbreiten und Aufspaltungen für den Pumpprozess. Natürliche Linienbreite und Aufspaltungen aus [Zaa79]. Die Angabe der Dopplerverbreiterung bei 1000 K ist zur Orientierung gedacht. Im Experiment ist die Dopplerverbreiterung aufgrund der adiabatischen Expansion durch die Düse reduziert.

Grundzustand und angeregtem Zustand zu beachten. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die für den Pumpprozess relevanten Aufspaltungen und Linienbreiten. Da im vorliegenden Experiment die Linienbreiten deutlich kleiner sind als die Isotopenverschiebung, kann nur eines der Isotope effektiv gepumpt werden. Wird der Laser auf den ^{153}Eu -Übergang abgestimmt, so nehmen nur 52.2% der Atome am Pumpprozess teil. Alle errechneten Multipolmomente müssen deshalb auf 52.2% skaliert werden.

Die Wechselwirkung des Gesamtdrehimpulses der Elektronenschale J mit dem Kernspin I sorgt für eine weitere Aufspaltung des Grundzustands und des angeregten Zustands. Durch diese Wechselwirkung ist m_J keine gute Quantenzahl mehr. Statt dessen werden der Gesamtdrehimpuls $F = |J - I| \dots J + I$ und die magnetische Quantenzahl m_F eingeführt. Im Pumpschema (Abb. 2.1) spalten Grundzustand und angeregter Zustand in je sechs Zustände auf. Für den Grundzustand nimmt F die Werte 1 bis 6 an, für den angeregten Zustand 0 bis 5. Jeder dieser Zustände spaltet in $2F + 1$ entartete m_F -Untersubzustände auf. Insgesamt ergeben sich so 48 Zustände für den Grundzustand und 36 Zustände für den angeregten Zustand.

Da die HFS-Aufspaltung des angeregten Zustands deutlich größer ist, als die natürliche Linienbreite, können nicht alle Atome gleich effektiv gepumpt werden. Wird der Laser auf einen Übergang abgestimmt, so werden die fünf anderen Übergänge nur noch auf den Flanken des Lorentzprofils angeregt.

2 Polarisiertes, atomares Europium

Bei σ^+ -polarisierter Laserstrahlung sind nur Übergänge mit $m'_F - m_F = +1$ möglich. Aufgrund dieser Auswahlregeln existieren drei Dunkelzustände, die mit σ^+ -polarisiertem Licht nicht anregbar sind, $|F, m_F\rangle = |5, 5\rangle$, $|6, 5\rangle$ und $|6, 6\rangle$. Die Verteilung der Besetzung zwischen diesen Zuständen hängt von der Verstimmung und der Intensität des Lasers ab. Die Dunkelzustände können als Überlagerungen der ungekoppelten Zustände $|m_J, m_I\rangle$ dargestellt werden:

$$|6, 6\rangle = \left| m_J = \frac{7}{2}, m_I = \frac{5}{2} \right\rangle \quad (2.7a)$$

$$|6, 5\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{3}} \left| m_J = \frac{7}{2}, m_I = \frac{3}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{3}} \left| m_J = \frac{5}{2}, m_I = \frac{5}{2} \right\rangle \quad (2.7b)$$

$$|5, 5\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{3}} \left| m_J = \frac{7}{2}, m_I = \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{3}} \left| m_J = \frac{5}{2}, m_I = \frac{5}{2} \right\rangle \quad (2.7c)$$

Als Erwartungswert für m_J und damit für die Orientierung des Elektronenspins kommen also auch unter Beachtung der Hyperfeinstruktur nur $m_J = 5/2$ und $7/2$ in Frage. Die Besetzungswahrscheinlichkeit von $m_J = 5/2$ und $7/2$ kann jedoch nicht mehr mit je 50% genähert werden.

Werden die Atome mit linearem Laserlicht ausgerichtet, so sind die beiden Zustände $|6, -6\rangle$ und $|6, 6\rangle$ Dunkelzustände. Sie werden, unter Vernachlässigung depolarisierender Effekte, nach hinreichend vielen Pumpzyklen aus Symmetriegründen stets zu je 50% besetzt.

Für jeden Gesamtdrehimpuls F kann die Besetzungsverteilung nach Multipolmomenten entwickelt werden. Die Formel hierfür ist analog zur Gleichung 2.1:

$$\rho_{k_0 q_0}(F) = \sum_{m_F m'_F} (-1)^{F-m'_F} (F m_F, F - m'_F | k_0 q_0) \langle F m_F | \rho | F m'_F \rangle \quad (2.8)$$

Da das magnetische Moment des Kernspins jedoch gegen das Moment des Elektronenspins vernachlässigt werden kann, kommt es bei der Messung magnetischer Effekte nur auf die Multipolmomente $\rho_{k_0 0}(J)$ an. Diese errechnen sich zu [Bai94, Anhang A]:

$$\rho_{k_0 0}(J) = \sum_F (-1)^{k_0+F+J+I} \hat{F}^2 \left\{ \begin{matrix} F & F & k_0 \\ J & J & I \end{matrix} \right\} \rho_{k_0 0}(F) \quad (2.9)$$

Dabei wurde die Schreibweise $\hat{F} = \sqrt{2F+1}$ eingeführt.

Für zirkular polarisierte Anregung hängen die erreichbaren Multipolmomente stark von den Parametern ab. Modellrechnungen mit großen Laserintensitäten

und langen Pumpdauern haben Werte von $A_{10} \approx 0.7$, $A_{20} \approx 0.6$ und $A_{30} \approx 0.3$ ergeben. Bei ausgerichteten Atomen sind bei vollständiger Polarisierung Werte von $A_{20} = 0.79$, $A_{40} = 0.42$ und $A_{60} = 0.11$ zu erwarten. Dabei wurde beachtet, dass aufgrund der Isotopenverschiebung nur 52.2% der Atome polarisiert werden können.

Bei realistischen Pumpvorgängen muss zusätzlich beachtet werden, dass es depolarisierende Effekte gibt. Die Verteilung beschränkt sich damit im stationären Fall nicht mehr auf die Dunkelzustände. Sie ergibt sich in nichtlinearer Weise aus den verschiedenen Parametern. Um die Einflüsse der Pumpparameter abschätzen zu können werden in den folgenden Abschnitten Ratengleichungen aufgestellt und für verschiedene Sätze von Parametern gelöst.

2.2.4 Ratengleichungen

Ratengleichungen sind ein leistungsfähiges Mittel um die Vorgänge beim optischen Pumpen numerisch zu erfassen. Dabei wird für jeden Zustand eine Differentialgleichung aufgestellt, die die Zunahme und Abnahme der Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Zustandes aufgrund der Übergangsraten beschreibt. Das so erhaltene System von Differentialgleichungen wird ausgehend von der Gleichverteilung der Zustände numerisch integriert.

Ratengleichungen erfassen damit nur die Besetzungswahrscheinlichkeiten, also die Diagonalelemente der Dichtematrix. Es wird nicht zwischen einem Zustandsgemisch und einer kohärenten Überlagerung von Zuständen unterschieden. Für die Polarisation spielen jedoch die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix keine Rolle, wenn die Vorzugsachse richtig gewählt wurde. Eine quantenmechanisch vollständige Beschreibung des Pumpvorganges z.B. mit optischen Blochgleichungen ist deshalb für das Ensemble von Atomen nicht notwendig.

Die Veränderung der Besetzungen ist für die angeregten Zustände:

$$\frac{dN_{F',m'_F}}{dt} = - \text{Spontanemission} + \text{stimulierte (Absorption - Emission)} + \text{Depolarisation} \quad (2.10a)$$

und für die Grundzustände:

$$\frac{dN_{F,m_F}}{dt} = + \text{Spontanemission} - \text{stimulierte (Absorption - Emission)} + \text{Depolarisation} \quad (2.10b)$$

Dabei ergibt sich die Spontanemission von $|F', m'_F\rangle$ nach $|F, m_F\rangle$ zu:

$$S_{F'm'_F, Fm_F}^{\text{spontan}} = \frac{1}{\tau} (2F' + 1) W_{F'm'_F, Fm_F} N_{F', m'_F} \quad (2.11)$$

2 Polarisiertes, atomares Europium

wobei $\tau = 6.8$ ns die Lebensdauer, N_{F',m'_F} die Besetzung und der Faktor $(2F'+1)$ das statistische Gewicht des angeregten Zustands ist. $W_{F'm'_F, Fm_F}$ ist die relative Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom vom Zustand $|F'm'_F\rangle$ in den Zustand $|Fm_F\rangle$ zerfällt.

Die stimulierten Prozesse lassen sich beschreiben durch:

$$S_{F'm'_F, Fm_F}^{\text{stimuliert}} = \frac{1}{\tau} (2F'+1) \frac{I_{\text{eff}}}{I_{\text{sat}}} W_{F'm'_F, Fm_F} (N_{F, m_F} - N_{F', m'_F}) \quad (2.12)$$

wobei I_{eff} die effektive Intensität des Lasers und $I_{\text{sat}} = 2\pi hc / (3\tau \lambda^3) = 60 \text{ mW/cm}^2$ die Sättigungsintensität des Übergangs ist. Hierbei ist zu bedenken, dass die Polarisation der Laserstrahlung bestimmte Übergänge auswählt. Mit σ^+ -polarisierter Laserstrahlung werden nur Übergänge mit $m'_J = m_J + 1$ angeregt.

In die effektive Intensität I_{eff} geht außer der Laserintensität I_0 die Verstimmung $\delta\nu$ ein. Da die Linienbreite des Lasers deutlich kleiner ist, als die natürliche Linienbreite $\Gamma = 23$ MHz, kann die Abhängigkeit durch ein Lorentzprofil angenähert werden:

$$I_{\text{eff}} = I_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + \delta\nu^2} \quad (2.13)$$

Die Verstimmung $\delta\nu$ setzt sich dabei zusammen aus der Verstimmung des Lasers gegenüber dem Übergang $\delta\nu_{F, F'}$ und der Dopplerverstimmung aufgrund der Transversalgeschwindigkeit v_T des Atoms:

$$\delta\nu = \delta\nu_{F, F'} - \frac{v_T}{\lambda} \quad (2.14)$$

$\delta\nu_{F, F'}$ hängt von der HFS-Aufspaltung des angeregten und des Grundzustands ab. Die Aufspaltung des Grundzustandes kann jedoch gegenüber der vergleichsweise großen Aufspaltung des angeregten Zustands vernachlässigt werden.

Abbildung 2.2 zeigt, wie die relative effektive Pumpintensität I_{eff}/I_0 von F' abhängt. Dabei wurde angenommen, dass der Laser auf den Schwerpunkt des Multipletts abgestimmt ist. Betrachtet wurde die Klasse von Atomen mit Transversalgeschwindigkeit $v_T = 0$, für die es keine Dopplerverschiebung gibt. Die Kurve der relativen effektiven Intensitäten ist ein Lorentzprofil, dessen Breite der natürlichen Linienbreite entspricht. Die Linienbreite des Lasers wurde vernachlässigt. Die Schnittpunkte mit den eingezeichneten Linien des Multipletts geben die Werte für I_{eff}/I_0 an. Es fällt auf, dass der Laser nur sehr selektiv ein oder zwei HFS-Komponenten anregt. Die anderen Linien werden nur auf der Flanke des Lorentzprofils angeregt.

Die Dopplerverschiebung bewirkt eine zusätzliche Verstimmung des Lasers allen Übergängen gegenüber (Gleichung 2.14). Die Ratengleichungen gelten also

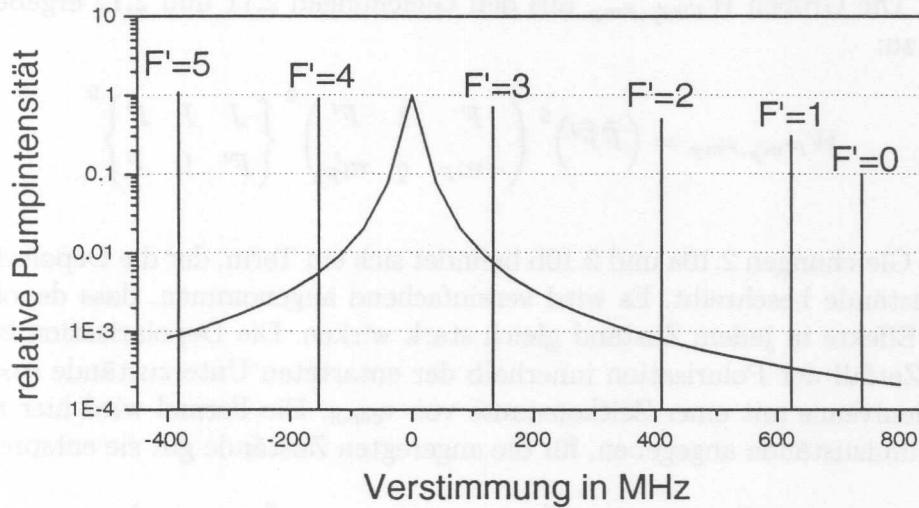


Abbildung 2.2: Logarithmische Darstellung der relativen effektiven Pumpintensitäten I_{eff}/I_0 . Es wurde angenommen, dass der Laser auf den Schwerpunkt des HFS-Multipletts abgestimmt ist. Die Linienbreite des Lasers wurde gegen die natürliche Linienbreite vernachlässigt.

jeweils nur für eine Geschwindigkeitsklasse. Soll die durchschnittliche Polarisation aller Atome berechnet werden, so müssen die Ratengleichungen für jede Geschwindigkeitsklasse einzeln berechnet werden und die Polarisation muss über die Geschwindigkeitsklassen gemittelt werden.

Da der Dipoloperator nicht auf den Kernspin I wirkt, lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen wie folgt auf Matrixelemente, die nur von den Gesamtdrehimpulsen der Elektronenschale J und J' abhängen, reduzieren [Cow81, Abschnitt 17-9]:

$$|\langle JIFm_F | D_q | J'IF'm'_F \rangle|^2 = (\widehat{F}\widehat{F}')^2 \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -m_F & q & m'_F \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} J & I & F \\ F' & 1 & J' \end{Bmatrix}^2 |\langle J || D || J' \rangle|^2 \quad (2.15)$$

Das Drei-J-Symbol beschreibt das Wigner-Eckart-Theorem und führt zu den Auswahlregeln $F' - F = -1, 0, 1$, wobei die gestrichelten Größen die angeregten Zustände beschreiben. Das Sechs-J-Symbol beschreibt die Kopplung des Kernspins an den Drehimpuls des Elektronensystems. Es sorgt dafür, dass Übergänge mit $\Delta J = \Delta F$, bevorzugt werden. In dem betrachteten Fall gilt $\Delta J = J' - J =$

2 Polarisiertes, atomares Europium

–1. Ein angeregtes Atom mit $F' = 5$ zerfällt beispielsweise siebenmal häufiger nach $F = 6$ als nach $F = 5$ und sogar 94.5-mal häufiger nach $J = 6$ als nach $J = 4$. Die Größen $W_{F'm'_F, Fm_F}$ aus den Gleichungen 2.11 und 2.12 ergeben sich damit zu:

$$W_{F'm'_F, Fm_F} = \left(\widehat{F} \widehat{F}' \right)^2 \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -m_F & q & m'_F \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} J & I & F \\ F' & 1 & J' \end{Bmatrix}^2 \quad (2.16)$$

In den Gleichungen 2.10a und 2.10b befindet sich ein Term, der die Depolarisation der Zustände beschreibt. Es wird vereinfachend angenommen, dass depolarisierende Effekte in jedem Zustand gleich stark wirken. Die Depolarisation bewirkt einen Zerfall der Polarisation innerhalb der entarteten Unterzustände m_F jeden Energieniveaus mit einer Zeitkonstante von τ_{depol} . Die Formel wird hier nur für die Grundzustände angegeben, für die angeregten Zustände gilt sie entsprechend:

$$\left. \frac{dN_{Fm_F}}{dt} \right|_{\text{depol}} = -\frac{1}{\tau_{\text{depol}}} \left(N_{Fm_F} - \frac{1}{2F+1} \sum_{\tilde{m}_F=-F}^F N_{F, \tilde{m}_F} \right) \quad (2.17)$$

Als depolarisierende Effekte kommen Stöße zwischen den Atomen in Frage, wobei davon ausgegangen wird, dass inelastische Stöße, die die Energieniveaus ändern können, gegenüber den rein depolarisierenden Stößen vernachlässigbar sind. Außerdem kann Depolarisation durch Strahlungseinfang auftreten. Dabei absorbiert ein Atom die Strahlung, die ein anderes Atom spontan emittiert. Da die Polarisation der spontanen Emission beliebig ist, wird hierdurch die Polarisation der Atome zerstört.

2.2.5 Ergebnisse der Ratengleichungen

In diesem Abschnitt sollen die Ratengleichungen für Sätze von Parametern gelöst werden, um den Einfluss der einzelnen Parameter auf den Pumpprozess zu untersuchen.

Orientierung

Abbildung 2.3 zeigt die zeitliche Entwicklung der Multipolmomente für einen Pumpvorgang mit zirkular polarisiertem Licht. Die Laserintensität beträgt $I_0 = 30I_{\text{sat}}$ und ist auf den Schwerpunkt des Multipletts abgestimmt. Die Depolarisationsrate wurde zu $\tau_{\text{depol}} = 0.01\tau$ angenommen. Die Abbildung zeigt, dass das Dipolmoment nach etwa 180 Lebensdauern bei einem Wert von $A_{10} \approx 0.2$ sättigt. Abschätzungen haben ergeben, dass das Atom etwa 400 Lebensdauern im Pumpstrahl verbleibt, bevor es Ionisiert wird [God98a, Ver98]. Die Sättigung ist zu diesem Zeitpunkt bereits deutlich erreicht. Die angenommene Intensität liegt jedoch

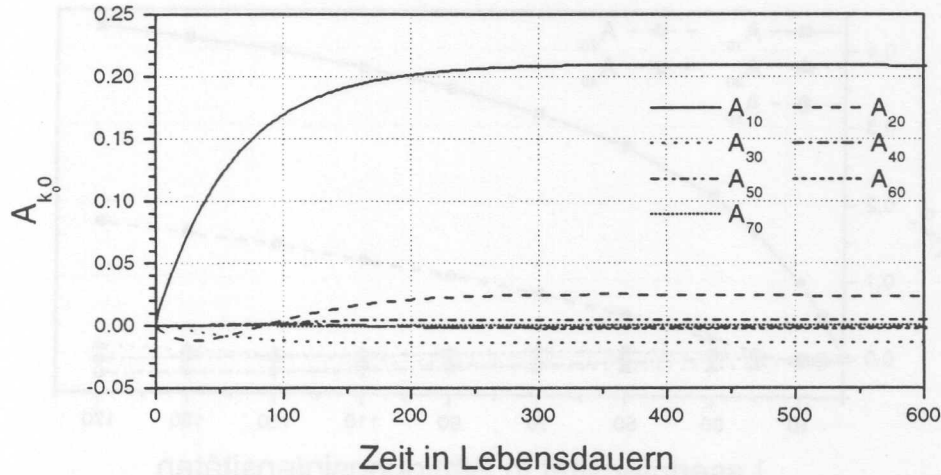


Abbildung 2.3: Zeitliche Entwicklung der Multipolmomente bei zirkularer polarisation des Laserlichts. Die Zeit ist in Einheiten der Lebensdauer τ angegeben. Der Laser ist auf den Schwerpunkt des Multipletts abgestimmt mit einer Intensität von $I_0 = 30I_{\text{sat}}$. Die Depolarisationsrate beträgt $\tau_{\text{depol}} = 0.01\tau$.

am oberen im Experiment erreichbaren Bereich. Teilweise wurde Dichroismus bei deutlich kleineren Intensitäten gemessen.²

Abbildung 2.4 zeigt die Abhängigkeit der Multipolmomente von der Laserintensität. Die Multipolmomente A_{60} und A_{70} wurden dabei der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Für die Multipolmomente A_{10} und A_{20} ist ein sättigungsartiger Verlauf zu erkennen. A_{20} steigt von 0.02 bei $I_0 = 30I_{\text{sat}}$ auf den mehr als achtfachen Wert von 0.17 bei $I_0 = 170I_{\text{sat}}$ an. Damit ändert sich auch das Verhältnis von Dipol- zu Quadrupolmoment deutlich mit der Laserintensität. Das Dipolmoment überwiegt das Quadrupolmoment bei schwacher Anregung deutlicher, als bei starker Anregung.

Abbildung 2.5 zeigt die Abhängigkeit der Multipolmomente von der relativen Depolarisationsrate τ_{depol}/τ . Dabei wurde eine Laserintensität von $30I_{\text{sat}}$ angenommen. Erwartungsgemäß nimmt die Polarisierung mit steigender Depolarisationsrate deutlich ab. Die Depolarisationsrate wurde in vorherigen Arbeiten auf $\tau_{\text{depol}} \leq 0.01\tau$ abgeschätzt [Ver98].

² In früheren Arbeiten [God98a, Ver98] wurden Intensitäten von bis zu $I_0 = 170I_{\text{sat}}$ erreicht. Da in der vorliegenden Arbeit ein anderer experimenteller Aufbau verwendet wurde, sind die Intensitäten deutlich kleiner.

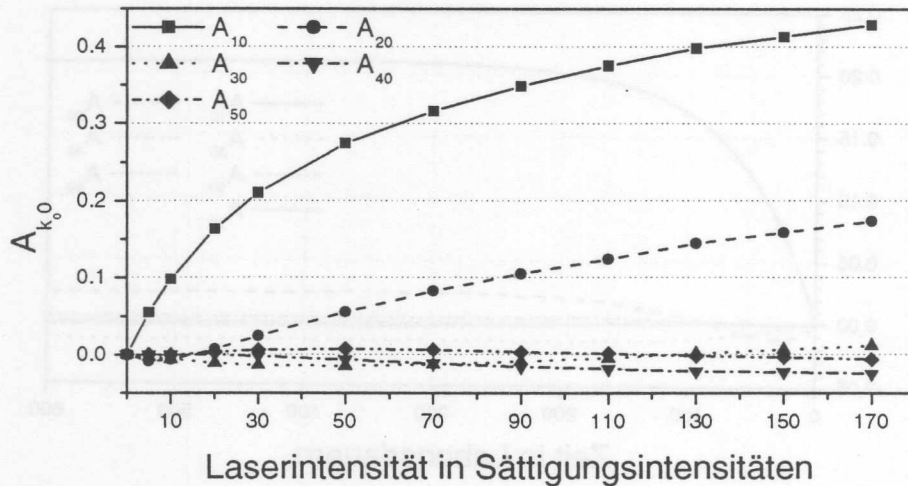


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Multipolmomente von der Intensität des Lasers I_0/I_{sat} . Der Laser ist auf den Schwerpunkt des Multipletts abgestimmt und zirkular polarisiert. Angegeben sind die Multipolmomente nach einer Pumpdauer von 400τ . Die Depolarisationsrate wurde als 0.01τ angenommen.

Abbildung 2.6 zeigt die Abhängigkeit der Multipolmomente von der Verstimmung des Lasers für eine Intensität von $I_0 = 50I_{\text{sat}}$. In dieser Kurve ist die Hyperfeinstruktur gut zu erkennen. Die Intensität ist also nicht so groß, dass die Sättigungsverbreiterung alle Zustände des Multipletts erfasst. Aufgrund des nichtlinearen Charakters der Ratengleichungen stimmen die lokalen Maxima der Multipolmomente in der Verstimmung nicht exakt mit den Energiepositionen der Zustände überein.

Um den richtigen Wert für die Polarisation zu erhalten müssten die Multipolmomente über alle auftretenden Geschwindigkeitsklassen gemäß Gleichung (2.14) gemittelt werden. Das ist jedoch nicht durchführbar, weil die Verteilung der Transversalgeschwindigkeiten nicht bekannt ist. Die Verteilung hängt in komplizierter Weise von der Temperatur und von der Geometrie des Experimentes ab. In allen Rechnungen wurde von einer Verstimmung von $\delta\nu = 0$ ausgegangen. Diese Verstimmung liegt nahe bei einem lokalen Minimum. Die Werte für die Multipolmomente werden damit eher unterschätzt.

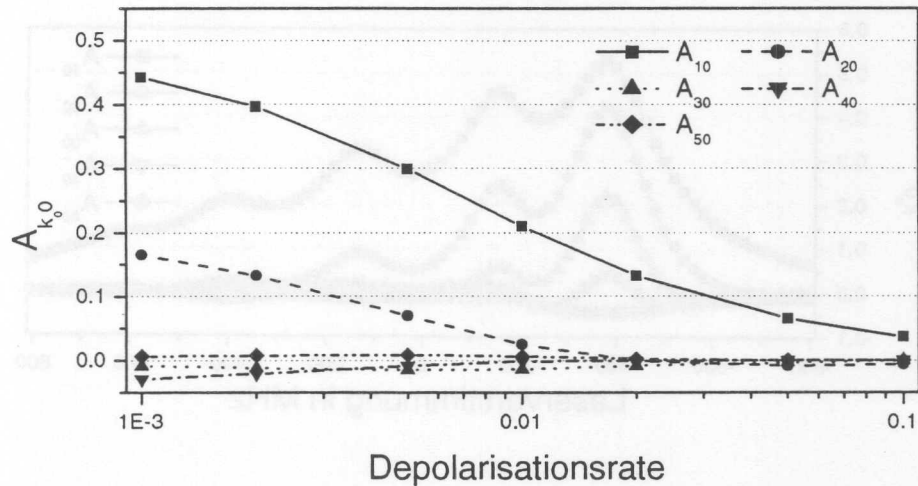


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Multipolmomente von der Depolarisation τ_{depol} . Der Laser ist auf den Schwerpunkt des Multipletts abgestimmt mit einer Intensität von $I_0 = 30I_{\text{sat}}$. Das Laserlicht ist zirkular polarisiert. Angegeben sind die Multipolmomente nach einer Pumpdauer von 400τ

Ausrichtung

Abbildung 2.7 zeigt die Abhängigkeit der Polarisation von der Verstimmung des Lasers bei linearer Anregung. Da es sich um ausgerichtete Atome handelt, werden nur die Multipolmomente gerader Ordnung besetzt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die lokalen Maxima gegenüber denen von Abb. 2.6 weniger stark ausgeprägt sind. Die Verteilung ist zudem schmaler und der Schwerpunkt ist deutlich zu kleineren Verstimmungen verschoben. Die über die Geschwindigkeitsklassen gemittelten Werte für die Multipolmomente sollten deshalb deutlicher als bei zirkularer Anregung von den Werten abweichen, die bei Abstimmung des Lasers auf den Schwerpunkt errechnet werden. Auch hier werden die Multipolmomente eher unterschätzt.

2 Polarisiertes, atomares Europium

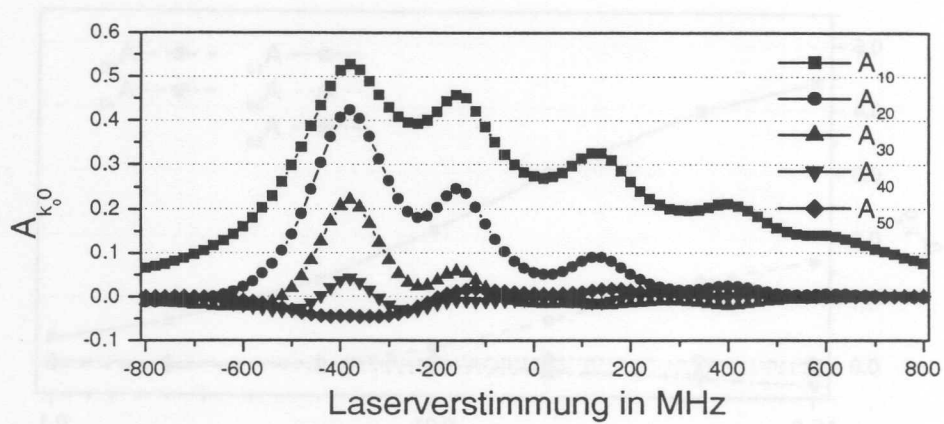


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Multipolmomente von der Verstimmung des Lasers bei einer Intensität von $I_0 = 50I_{\text{sat}}$ und zirkularer Polarisation. Angegeben sind die Multipolmomente nach einer Pumpdauer von 400τ . Die Depolarisationsrate wurde als 0.01τ angenommen.

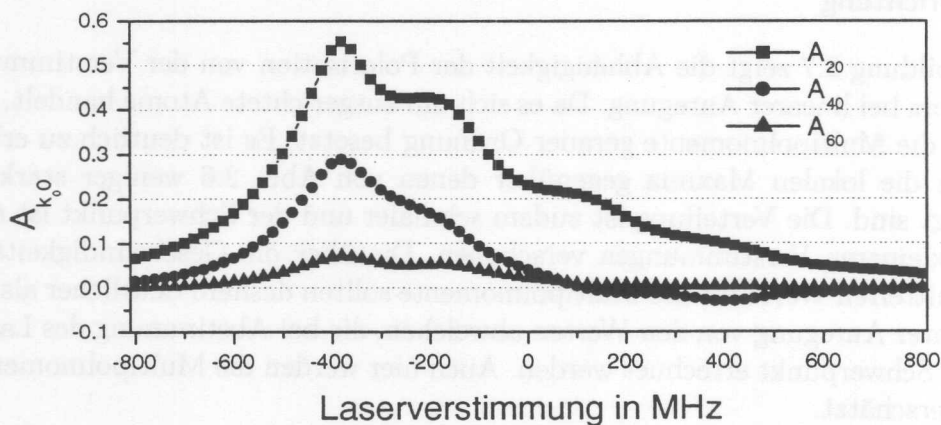


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der Multipolmomente von der Verstimmung des linear polarisierten Lasers bei einer Intensität von $I_0 = 50I_{\text{sat}}$. Angegeben sind die Multipolmomente nach einer Pumpdauer von 400τ . Die Depolarisationsrate wurde als 0.01τ angenommen.

Nichtresonante Photoelektronenspektroskopie

In Kapitel 2 wurden die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften elementaren Europiums erläutert und die Methode der Polarisierung vorgestellt. In diesem Kapitel wird die Photoionisation des atomaren, polarisierten Europiums beschrieben. Dazu wird zunächst auf die Theorie der Photoionisation polarisierter und unpolarisierter Atome eingegangen. Dann wird der experimentelle Aufbau des durchgeführten Experiments erläutert. Schließlich wird ein mit diesem Experiment aufgenommenes Photoelektronen-Übersichtsspektrum von atomarem Europium gezeigt und diskutiert.

3.1 Theorie der Photoelektronenspektroskopie

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über die Theorie geben, die der Photoelektronenspektroskopie zugrunde liegt. Zunächst soll der folgende Prozess betrachtet werden:

$$\gamma_0 J_0 + h\nu \rightarrow [\gamma_f J_f + \epsilon l j] J \quad (3.1)$$

Das Atom, dessen Anfangszustand durch den Gesamtdrehimpuls J_0 und weiteren Quantenzahlen γ_0 klassifiziert werden kann, wird durch ein Photon der Energie $h\nu$ ionisiert. Nach der Reaktion verlässt ein Elektron der Energie ϵ das Atom mit einem Bahndrehimpuls l bezüglich des Atomkerns. Dieser koppelt mit dem Spin des Elektrons zu einem Gesamtdrehimpuls von $j = l \pm 1/2$. Das Atom bleibt im ionischen Endzustand mit Drehimpuls J_f und weiteren Quantenzahlen γ_f zurück. Der Gesamtdrehimpuls des Endzustands ist J . Für Dipolübergänge, die in dieser Arbeit ausschließlich diskutiert werden sollen, fordert der Drehimpulserhaltungssatz: $J = J_0, J_0 \pm 1$.

3 Nichtresonante Photoelektronenspektroskopie

Der winkelintegrierte Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses errechnet sich zu:

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha\omega}{3(2J_0 + 1)} \sum_{ljJ} |\langle \gamma_f J_f, l j : J \| D \| \gamma_0 J_0 \rangle|^2 \quad (3.2)$$

wobei $\alpha \simeq 1/137$ die Feinstrukturkonstante und ω die Energie der ionisierenden Strahlung in atomaren Einheiten angibt. Da der Bahndrehimpuls l und der Gesamtdrehimpuls j des auslaufenden Elektrons sowie der Gesamtdrehimpuls J des Systems aus ionisiertem Atom mit freiem Elektron experimentell nicht aufgelöst werden können, wird über diese Quantenzahlen summiert.

Der winkelaufgelöste Wirkungsquerschnitt kann geschrieben werden als [Bai94]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi\alpha\omega}{3\hat{J}_0} \sum_{k_0 k k_\gamma} \rho_{k_0 0} B_{k_0 k k_\gamma} F_{k_0 k k_\gamma} \quad (3.3)$$

Dabei sind $\rho_{k_0 0}$ die Multipolmomente, wie sie in Abschnitt 2.2 definiert wurden. Die Indizes k_0 , k und k_γ geben die Ordnungen der beteiligten Multipolmomente an. Dabei zählt k_0 die Multipolmomente des Grundzustands, k läuft über die Multipolmomente des auslaufenden Elektrons und k_γ bestimmt die Multipolmomente des Photons.

Die Faktoren $F_{k_0 k k_\gamma}$ werden als Geometriefaktoren bezeichnet und hängen wie folgt vom Aufbau des Experiments ab:

$$F_{k_0 k k_\gamma} = \sum_{q_0 q q_\gamma} 4\pi(k_0 q_0, k q | k_\gamma q_\gamma) Y_{k_0, q_0}(\vartheta_a, \varphi_a) Y_{k, q}(\vartheta_e, \varphi_e) \rho_{k_\gamma, q_\gamma}(p_1, p_2, p_3) \quad (3.4)$$

Wobei die Winkel (ϑ_a, φ_a) die Polarisationsrichtung des Atoms und (ϑ_e, φ_e) die Detektionsrichtung des auslaufenden Elektrons angeben. $Y_{k, q}$ sind Kugelflächenfunktionen und $\rho_{k_\gamma, q_\gamma}$ bezeichnet die Multipolmomente des Photons. Diese hängen von den Stokesparametern p_1 , p_2 und p_3 ab.

Die atomaren Multipolmomente $\rho_{k_0 0}$ werden immer im atomaren Koordinatensystem angegeben, das durch die Laserpolarisation vorgegeben ist. Im Falle orientierter Atome wird das atomare Koordinatensystem dabei so gewählt, dass das Dipolmoment ρ_{10} positiv ist. Die Umrechnung in das Laborsystem erfolgt über die Kugelflächenfunktionen $Y_{k_0, q_0}(\vartheta_a, \varphi_a)$ in den Geometriefaktoren.

Die Dynamik des Photoionisationsprozesses wird durch die dynamischen Para-

meter $B_{k_0 k k_\gamma}$ beschrieben, sie errechnen sich nach [Bai94] zu:

$$\begin{aligned}
 B_{k_0 k k_\gamma} = & 3\hat{J}_0 \sum_{l' j' J'} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-1/2} \hat{j} \hat{j}' \hat{j} \hat{l}' \hat{l}' (l_0, l' 0 | k 0) \\
 & \times \begin{Bmatrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l' & j' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & J & J_f \\ J' & j' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{Bmatrix} \\
 & \times \langle \gamma_f J_f, l j : J \| D \| \gamma_0 J_0 \rangle \langle \gamma_0 J_0 \| D \| \gamma_f J_f, l' j' : J' \rangle \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

Insbesondere enthalten die B -Parameter die Dipolmatrixelemente des Übergangs. Im Gegensatz zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt in Gleichung (3.2) müssen hier auch Interferenzen zwischen verschiedenen Quantenzahlen l , j und J des Endzustands berücksichtigt werden.

Für den Fall $k = 0$ ergibt sich aus den Sechs-J-Symbolen $j = j'$, $l = l'$ und $J = J'$. Damit vereinfacht sich Gleichung (3.5) erheblich. Der Monopolkoeffizient B_{000} ist proportional zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt:

$$B_{000} = \sqrt{3} \sum_{l j J} |\langle \gamma_f J_f, l j : J \| D \| \gamma_0 J_0 \rangle|^2 \quad (3.6)$$

Die Summe über die Indizes k_0 , k und k_γ in Gleichung (3.3) läuft im Prinzip über alle natürlichen Zahlen. Aufgrund von Erhaltungssätzen können sie jedoch weitgehend eingeschränkt werden. k_0 wurde bereits in Abschnitt 2.2 eingeschränkt auf:

$$0 \leq k_0 \leq 2J_0 \quad (3.7a)$$

Aufgrund elementarer Eigenschaften des Photons ist k_γ durch folgende Ungleichung beschränkt:

$$0 \leq k_\gamma \leq 2 \quad (3.7b)$$

k wird schließlich durch das Neun-J-Symbol in Gleichung (3.5) eingeschränkt auf:

$$|k_0 - k_\gamma| \leq k \leq k_0 + k_\gamma \quad (3.7c)$$

durch den Clebsch-Gordan-Koeffizienten werden zudem nur gerade k zugelassen. Außerdem müssen die k -Indizes untereinander den Dreiecksungleichungen genügen.

Nummerisch können die B -Parameter durch Hartree-Fock-(HF)-Rechnungen bestimmt werden. Dabei werden Anfangs- und Endzustand der Ionisation mit einer

3 Nichtresonante Photoelektronenspektroskopie

selbstkonsistenten HF-Rechnung bestimmt. Die Dipolmatrixelemente werden aus den gewonnenen Eigenzuständen errechnet und in Formel (3.5) eingesetzt.

Obwohl die numerische Berechnung oft zu besseren Übereinstimmungen mit dem Experiment führt, kann es hilfreich sein, vereinfachte Modelle der physikalischen Vorgänge zu entwickeln. Anhand solcher Modelle können meist sehr viel allgemeinere Aussagen gemacht werden, als das über den Vergleich mit numerischen Rechnungen möglich ist. Die Gleichung (3.5) soll deshalb zunächst im LS-Kopplungsmodell und dann in einem Einteilchenmodell vereinfacht werden.

LS-Kopplung

Der Anfangszustand von atomarem Europium lässt sich sehr gut in LS-Kopplung beschreiben. Daher ist es sinnvoll, zu Dipolmatrixelementen in LS-Kopplung überzugehen:

$$\langle \gamma_f L_f S_f J_f, l_j : J \| D \| \gamma_0 L_0 S_0 J_0 \rangle \rightarrow D_{LS} = \langle \gamma_f L_f S_f, l_{\frac{1}{2}} : LS \| D \| \gamma_0 L_0 S_0 \rangle \quad (3.8)$$

Da Europium im Grundzustand einen Bahndrehimpuls von $L_0 = 0$ hat, ergibt sich aus den Dipol-Auswahlregeln $L = 1$. Der Gesamtspin bleibt beim Dipolübergang erhalten, so dass gilt: $S = S_0 = 7/2$. Damit vereinfacht sich Gleichung (3.5) zu [Ver99a]:

$$B_{k_0 k k_\gamma} = C_{k_0} b_{k_0 k k_\gamma} \quad (3.9a)$$

mit

$$b_{k_0 k k_\gamma} = \sum_{l, l'} (-1)^l \hat{l} \hat{l}' \langle l 0, l' 0 | k 0 \rangle \begin{Bmatrix} L_f & l & 1 \\ L_f & l' & 1 \\ k_0 & k & k_\gamma \end{Bmatrix} D_{l 1 S_0} D_{l' 1 S_0}^* \quad (3.9b)$$

und

$$C_{k_0} = 3 \hat{S}_0 \hat{J}_f^2 (-1)^{k_0 + L_f + J_f - S_0 - 1/2} \begin{Bmatrix} S_f & S_f & k_0 \\ L_f & L_f & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & S_f & k_0 \\ S_0 & S_0 & 1/2 \end{Bmatrix} \quad (3.9c)$$

Die Faktoren $b_{k_0 k k_\gamma}$ hängen dabei nicht vom Gesamtdrehimpuls J_f des ionischen Endzustandes ab und enthalten die Dipolmatrixelemente. Die Faktoren C_{k_0} enthalten nur Drehimpulskopplungen und geben den zusätzlichen Einfluss von J_f an. Wird die Feinstruktur eines einzelnen LS-Multipletts im ionischen Endzustand untersucht, so werden die relativen Intensitäten der Feinstrukturkomponenten nur

durch die Faktoren C_{k_0} gegeben, während die Faktoren $b_{k_0 k k_\gamma}$ über das Multiplett konstant sind.

Es sei darauf hingewiesen, dass die B -Parameter in dieser Näherung nicht mehr von j und J abhängen. j sollte in dieser Näherung keinen Einfluss haben, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung bei auslaufenden freien Elektronen sehr klein ist. Der Gesamtspin J beeinflusst die Übergangsmatrixelemente kaum, da das freie Elektron im Endzustand nur noch schwach mit dem ionischen Endzustand koppelt. Diese Näherung muss fallengelassen werden, sobald Resonanzen mit autoionisierenden Zwischenzuständen auftreten. Solche Zwischenzustände haben einen definierten Gesamtdrehimpuls und bringen durch Interferenzen mit der direkten Photoionisation eine Selektivität des Gesamtdrehimpulses J mit sich.

Einkonfigurationsnäherung – Drei-Parameter-Modell

In der einfachsten Näherung wird der ionische Endzustand dadurch beschrieben, dass bei der Photoionisation genau ein Elektron aus dem Anfangszustand entfernt wird, ohne dass eine Umkopplung der restlichen Elektronen stattfindet. Wird ein Elektron mit dem Bahndrehimpuls l_0 aus dem $L_0 = 0$ Grundzustand herausgeschlagen, so bleibt das ionisierte Atom im Endzustand mit Bahndrehimpuls $L_f = l_0$ zurück. In dieser Näherung finden Einelektronen-Matrixelemente Verwendung:

$$\langle \gamma_f L_f S_f, l_{\frac{1}{2}} : LS \| D \| \gamma_0 L_0 S_0 \rangle \rightarrow \langle \epsilon l \| d \| n_0 l_0 \rangle = D_l = |D_l| e^{i\Delta_l} \quad (3.10)$$

wobei n_0 die Hauptquantenzahl der Schale angibt, aus der das Elektron entfernt wird. Aufgrund der Dipolwahlregeln gilt: $l = l_0 \pm 1$. Somit wird die Dynamik des Prozesses in dieser Näherung von zwei Matrixelementen¹ bestimmt. In dieser Näherung geht das LS-Dipolmatrixelement eindeutig aus dem Einelektronen-Dipolmatrixelement hervor [Ver98]:

$$D_{l_1 S_0} = \hat{S}_0 D_l \delta_{L_f l_0} \quad (3.11)$$

Der Vorgang lässt sich vollständig durch drei Parameter beschreiben. Diese sind die Amplituden der Matrixelemente, sowie deren Phasendifferenz zueinander.

Gleichungen (3.9) vereinfachen sich damit weiter zu [Ver99a]:

$$B_{k_0 k k_\gamma} = \tilde{C}_{k_0} \tilde{b}_{k_0 k k_\gamma} \quad (3.12a)$$

¹Die Definition der Matrixelemente folgt hier der Dissertation von Ph. Wernet [Wer00a] in [Ver98] wurde eine abweichende Phasenkonvention verwendet.

mit

$$\tilde{d}_{k_0 k k_\gamma} = \sum_{l, l'} (-1)^{l+l'} \hat{l} \hat{l}' (l_0, l' 0 | k 0) \begin{Bmatrix} l_0 & l & 1 \\ l_0 & l' & 1 \\ k_0 & k & k_\gamma \end{Bmatrix} D_l D_{l'}^* \quad (3.12b)$$

und

$$\tilde{C}_{k_0} = \hat{S}_0^2 C_{k_0} \delta_{l_0 L_f} \quad (3.12c)$$

In der Einkonfigurationsnäherung kann die Summe über die Koeffizienten k_0 , k und k_γ über die Gleichungen (3.7) hinaus eingeschränkt werden auf:

$$0 \leq k_0 \leq 2l_0 \quad (3.13a)$$

$$0 \leq k \leq 2l_0 + 2 \quad (3.13b)$$

Der Monopolkoeffizient B_{000} ergibt sich in dieser Näherung zu:

$$B_{000} = \sqrt{3} \frac{\hat{S}_0^2 \hat{J}_f^2}{\hat{L}_f^2 \hat{S}_f^2} (D_{l_0-1}^2 + D_{l_0+1}^2) \quad (3.14)$$

Kann der vorliegende Prozess adäquat in der Einkonfigurationsnäherung beschrieben werden, so reichen drei unabhängige Messungen aus, um die drei Parameter des Modells zu bestimmen. Ein Experiment in dem solche Messungen durchgeführt werden wird als vollständiges Experiment bezeichnet. Linearer Dichroismus, wie er in dieser Arbeit untersucht werden soll, ist eine Möglichkeit ein vollständiges Experiment durchzuführen.

LMDAD und zwei unterschiedliche LAD stellen drei unabhängige Messungen dieser Parameter dar [God98b]. Die Möglichkeit, alle Parameter zu bestimmen wird im vorliegenden Experiment jedoch dadurch eingeschränkt, dass keine absoluten Wirkungsquerschnitte gemessen werden können. Damit können nur das Verhältnis D_{l_0-1}/D_{l_0+1} und die Phase, nicht aber die Absolutwerte D_{l_0-1} und D_{l_0+1} bestimmt werden.

Ein vierter unabhängiger Messwert kann durch Messung der Winkelverteilung der Photoelektronen erhalten werden. Die Winkelverteilung wurde in der vorliegenden Arbeit nicht gemessen. Dennoch soll im Folgenden zunächst die Winkelverteilung von Photoelektronen thematisiert werden, bevor auf die Dichroismusmessungen eingegangen wird.

3.1.1 Winkelverteilung unpolarisierter Atome

Um die Winkelverteilung unpolarisierter Atome zu behandeln soll Gleichung (3.3) in einer Form geschrieben werden, die in der Literatur üblicher ist:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \sum_{k_0 k k_\gamma} A_{k_0 0} \beta_{k_0 k k_\gamma} F_{k_0 k k_\gamma} \right] \quad (3.15)$$

Die Summe geht über alle möglichen Werte für $(k_0 k k_\gamma)$ mit Ausnahme von (000). Die verallgemeinerten Asymmetrieparameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ sind wie folgt definiert:

$$\beta_{k_0 k k_\gamma} = \sqrt{3} \frac{B_{k_0 k k_\gamma}}{B_{000}} \quad (3.16)$$

Für nicht polarisierte Atome verschwinden alle $A_{k_0 0}$ für $k_0 \neq 0$. Bei Ionisation mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung reduziert sich Gleichung (3.15) in diesem Fall auf:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \Theta)] \quad (3.17)$$

Wobei P_2 das Legendre Polynom zweiter Ordnung ist und Θ den Winkel zwischen der Polarisation der Synchrotronstrahlung und dem auslaufenden Elektron bezeichnet. Der allgemeine Asymmetrieparameter β ist definiert durch:

$$\beta = -\sqrt{\frac{10}{3}} \beta_{022} \quad (3.18)$$

Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Experiment wird der Winkel zwischen Polarisation der Synchrotronstrahlung und Detektor auf dem magischen Winkel von

$$\varphi_{\text{mag}} = \arctan \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \approx 54,7^\circ \quad (3.19)$$

festgehalten. Bei diesem Winkel hat das Legendre Polynom eine Nullstelle, so dass die Zählrate bei diesem Winkel proportional zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt σ ist.

Der Asymmetrieparameter β_{022} ist dem Experiment damit nicht direkt zugänglich. Lässt sich der Dichroismus jedoch im Drei-Parameter-Modell beschreiben, so ist es möglich, mit den errechneten drei Parametern den Asymmetrieparameter zu berechnen und mit Messdaten anderer Experimente zu vergleichen.

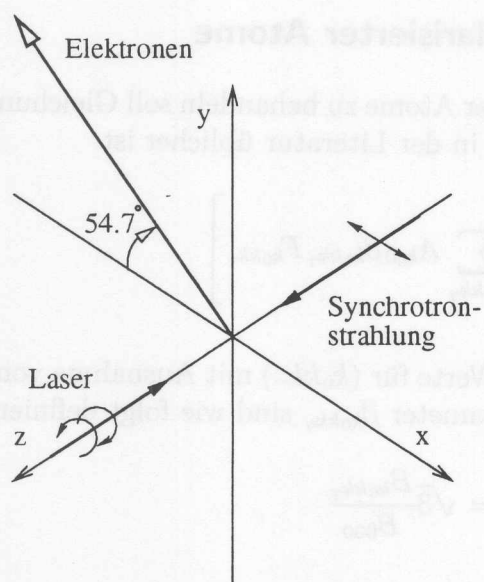


Abbildung 3.1:
Geometrie des LMDAD Experiments:
Die Atome werden mit zirkular polarisierter Laserstrahlung ausgerichtet und mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung ionisiert. Die Elektronen werden im magischen Winkel zur Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung detektiert.

3.1.2 Linearer magnetischer Dichroismus in der Winkelverteilung (LMDAD)

In diesem Abschnitt soll der lineare Dichroismus an magnetisch orientierten Atomen (LMDAD) beschrieben werden. Die Abkürzung LMDAD steht für *Linear Magnetic Dichroism in the Angular Distribution*. Das *Linear* bezieht sich dabei auf die Polarisation der Synchrotronstrahlung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich linear polarisierte Synchrotronstrahlung verwendet, so dass Linearer Dichroismus als Oberbegriff verwendet wird. Das Wort *Magnetic* zeigt an, dass magnetisch orientierte Atome verwendet werden. Die Erweiterung *in the Angular Distribution* deutet darauf hin, dass der LMDAD nur in winkelaufgelöster Spektroskopie beobachtbar ist. Bei Integration über den Raumwinkel muss der LMDAD aus Symmetriegründen verschwinden.

Abbildung 3.1 zeigt die Geometrie, die für LMDAD Messungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Die z-Achse wurde in Strahlrichtung der Synchrotronstrahlung gelegt. Die horizontale Polarisation der Synchrotronstrahlung gibt die x-Achse vor. Damit ergeben sich die drei Stokesparameter in Gleichung (3.4) zu:

$$p_1 = 1 \quad , \quad p_2 = p_3 = 0 \quad (3.20)$$

Die Photoelektronen wurden unter festen Winkeln von

$$\vartheta_e = 90^\circ \quad , \quad \varphi_e = 180^\circ - \varphi_{\text{mag}} \quad (3.21)$$

detektiert.

Linkszirkular² polarisierte Laserstrahlung führt dazu, dass die Polarisation der Atome antiparallel zur z-Achse orientiert ist ($\uparrow\downarrow$). Damit gilt in Gleichung (3.4) $\vartheta_a = 180^\circ$. Bei rechtszirkularer Laserstrahlung steht die magnetische Orientierung parallel zur z-Achse ($\uparrow\uparrow$) und es gilt $\vartheta_a = 0^\circ$

Der LMDAD ist als Differenz zweier Photoelektronenspektren mit unterschiedlicher zirkularer Polarisation der Laserstrahlung definiert:

$$\text{LMDAD} = I(\uparrow\uparrow) - I(\uparrow\downarrow) = K_{\text{exp}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(\uparrow\uparrow) - \frac{d\sigma}{d\Omega}(\uparrow\downarrow) \right) \quad (3.22)$$

Der experimentelle Faktor K_{exp} hängt von der Europiumdichte im Wechselwirkungsvolumen, der absoluten Intensität der Synchrotronstrahlung und der Effizienz des Elektronendetektors ab. Da diese Größen im Experiment nicht genau bekannt sind, ist der Faktor nicht ohne Weiteres zu bestimmen.

Einsetzen von Gleichung (3.15), (3.19) und (3.4) in (3.22) führt auf:

$$\begin{aligned} \text{LMDAD} = K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} A_{10} \frac{-2i\sqrt{10}}{\sqrt{3}} & \left[\beta_{122} + \frac{A_{30}}{A_{10}} (0.5\beta_{322} - 0.79\beta_{342}) \right. \\ & + \frac{A_{50}}{A_{10}} (-0.56\beta_{542} + 0.74\beta_{562}) \\ & \left. + \frac{A_{70}}{A_{10}} (0.58\beta_{762} - 0.72\beta_{782}) \right] \quad (3.23) \end{aligned}$$

In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, dass die Multipolmomente A_{30} bis A_{70} deutlich kleiner sind als A_{10} . Unter der Voraussetzung, dass die Parameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ mit $k_0 \geq 3$ höchstens von gleicher Größenordnung wie β_{122} sind, können daher die höheren Multipolmomente vernachlässigt werden. Der LMDAD ist in dieser Näherung nur noch von β_{122} abhängig.

Da mit dem verwendeten Aufbau absolute Messungen des Wirkungsquerschnitts σ und des experimentellen Faktors K_{exp} nicht möglich sind, ist es sinnvoll den LMDAD zu normieren. Dazu bietet es sich an, aus den Daten beider Polarisationsrichtungen den Mittelwert zu bilden und diesen zur Normierung der Daten zu verwenden. Nach Gleichung (3.15) und (3.4) ist der Mittelwert:

$$\frac{I(\uparrow\uparrow) + I(\uparrow\downarrow)}{2} = K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} [1 + A_{20} (-0.65\beta_{220} + 0.91\beta_{202} + 1.09\beta_{222} + 0.24\beta_{242})] \quad (3.24)$$

²Die Definition folgt hier der in der Atomphysik üblichen, z.B. in [Bra83] und [Cow81]. Diese Definition liegt auch der Dissertation von A. Verweyen [Ver98] zugrunde, auf die in Kapitel 5 Bezug genommen wird.

Wobei die Terme proportional zu den Multipolmomenten A_{40} und A_{60} vernachlässigt wurden. Unter der Voraussetzung, dass A_{20} multipliziert mit dem Ausdruck in runden Klammern deutlich kleiner als eins ist, erhält man die folgende einfache Näherung für den normierten LMDAD:

$$\overline{\text{LMDAD}} = \frac{I(\uparrow\uparrow) - I(\uparrow\downarrow)}{\frac{1}{2}[I(\uparrow\uparrow) + I(\uparrow\downarrow)]} = \frac{-2i\sqrt{10}}{\sqrt{3}} A_{10}\beta_{122} \quad (3.25)$$

Der normierte LMDAD hängt nicht vom schwer zu messenden experimentellen Faktor K_{exp} und vom absoluten Wirkungsquerschnitt σ ab.

Näherungen

Unter Annahme der LS-Kopplung kann die Struktur des LMDAD durch den Faktor C_1 aus Gleichung (3.9c) berechnet werden. Es zeigt sich dabei, dass der LMDAD innerhalb eines LS-Multipletts genau einen Vorzeichenwechsel erfährt. Summiert über das Multiplett verschwindet der Dichroismus, die Auflösung der Feinstruktur ist also für Elemente mit verschwindendem Bahndrehimpuls im Grundzustand unerlässlich [Ver99a].

In der Ein-Elektronen-Näherung kann der normierte LMDAD durch die Dipolmatrixelemente ausgedrückt werden. Es gilt nach Gleichungen (3.12):

$$\overline{\text{LMDAD}} \propto A_{10} \frac{|D_{l_0-1}||D_{l_0+1}|\sin(\Delta)}{|D_{l_0-1}|^2 + |D_{l_0+1}|^2} \quad (3.26)$$

Wobei $|D_l|$ die Beträge der Ein-Elektronen-Matrixelemente, definiert in Gleichung (3.10), sind und $\Delta = \Delta_{l_0-1} - \Delta_{l_0+1}$ die relative Phase der Wellenfunktionen des auslaufenden Elektrons ist. Es ist zu beachten, dass im normierten Dichroismus nur Informationen über das Amplitudenverhältnis $x = |D_{l_0+1}|/|D_{l_0-1}|$ und die Phase Δ enthalten sind, nicht jedoch über die absoluten Amplituden der Matrixelemente D_{l_0+1} und D_{l_0-1} . Gleichung (3.26) kann vereinfacht werden zu:

$$\overline{\text{LMDAD}} \propto A_{10} \frac{x \sin(\Delta)}{1 + x^2} \quad (3.27)$$

3.1.3 Linearer Dichroismus ausgerichteter Atome (LAD)

Abbildung 3.2 zeigt die Geometrie für die Messungen des linearen Dichroismus an ausgerichteten Atomen. Die Definitionen der Achsen sowie die Polarisation der Synchrotronstrahlung und die Lage des Detektors sind identisch zu denen für den LMDAD. Die Atome werden jedoch mit linear polarisierter Laserstrahlung

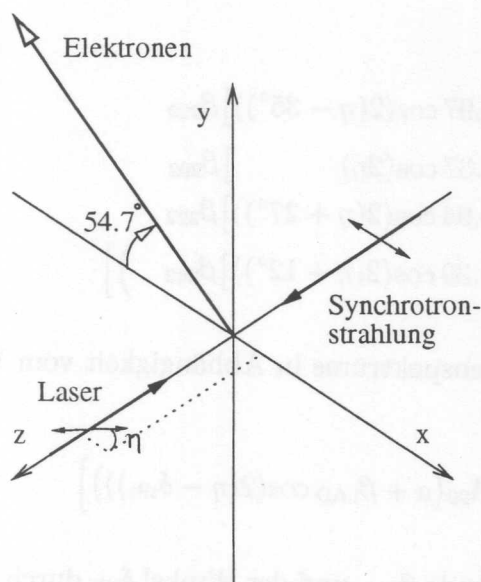


Abbildung 3.2:

Geometrie des LAD Experiments: Die Atome werden mit linear polarisierter Laserstrahlung ausgerichtet und mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung ionisiert. Die Polarisationsachsen von Laserstrahlung und Synchrotronstrahlung schließen den Winkel η ein. Die Elektronen werden im magischen Winkel φ_{mag} zur Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung detektiert.

ausgerichtet. Die Achse der atomaren Ausrichtung befindet sich in der durch x- und y-Achse aufgespannten Ebene, wodurch sich für die Geometriefaktoren ergibt:

$$\vartheta_a = 90^\circ \quad (3.28)$$

Die Polarisation des Lasers kann frei gedreht werden, Der Winkel zwischen Polarisationsachse der Synchrotronstrahlung und Polarisationsachse des Lasers wird mit η bezeichnet. Da die Synchrotronstrahlung in Richtung der x-Achse polarisiert ist, gilt:

$$\varphi_a = \eta \quad (3.29)$$

In dieser Symmetrie hängt die Intensität der Photoionisation in charakteristischer Weise von dem Winkel η ab. Dabei steckt die Winkelabhängigkeit nur in den Geometriefaktoren $F_{k_0 k k_\gamma}$. Die mit dem Quadrupolmoment A_{20} verbundenen Geometriefaktoren variieren harmonisch mit dem Winkel η . Da durch die Laserpolarisation eine Achse, nicht aber eine Richtung definiert ist, beträgt die Periodizität 180° . Die mit den Multipolmomenten A_{40} und A_{60} verbundenen Geometriefaktoren enthalten zusätzlich Oberwellen mit Perioden von 90° bzw. 45° .

Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, kann das Multipolelement A_{60} gegenüber A_{20} und A_{40} vernachlässigt werden. Auch der Einfluß des Oktupolmoments A_{40} soll im Folgenden ignoriert werden, da höhere Harmonische bisher experimentell nicht beobachtet wurden. Gleichung (3.15) vereinfacht sich damit zu:

3 Nichtresonante Photoelektronenspektroskopie

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + A_{20} \left(\begin{array}{l} [0.32 - 0.97 \cos(2(\eta - 35^\circ))] \beta_{220} \\ - [0.46 + 1.37 \cos(2\eta)] \beta_{202} \\ - [0.55 - 0.94 \cos(2(\eta + 27^\circ))] \beta_{222} \\ - [0.12 - 1.39 \cos(2(\eta + 12^\circ))] \beta_{242} \end{array} \right) \right] \quad (3.30)$$

Wird die Intensität des Photoelektronenspektrums in Abhängigkeit vom Winkel η gemessen, so ergibt sich:

$$I(\eta) = K_{\text{exp}} \frac{d\sigma}{d\Omega} = K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + A_{20} (a + \beta_{\text{LAD}} \cos(2(\eta - \delta_{\text{tilt}}))) \right] \quad (3.31)$$

Wobei sich die Konstante a , die Amplitude β_{LAD} und der Winkel δ_{tilt} durch Koeffizientenvergleich mit Gleichung (3.30) ergeben. δ_{tilt} wird als Phasentilt bezeichnet und gibt den Winkel η an, für den die Modulation der Intensität maximal ist. Ob die Intensität bei diesem Winkel minimal oder maximal wird, hängt von dem Vorzeichen des Quadrupolmoments A_{20} und des Parameters β_{LAD} ab. Die Konstante a kann direkt aus Gleichung (3.30) abgelesen werden:

$$a = 0.32\beta_{220} - 0.46\beta_{202} - 0.55\beta_{222} - 0.12\beta_{242} \quad (3.32)$$

Gleichung (3.31) kann in eine Form gebracht werden, in der sich die Konstanten β_{LAD} und δ_{tilt} einfacher bestimmen lassen:

$$I(\eta) = K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + A_{20} (a + \beta_{\text{cos}} \cos(2\eta) + \beta_{\text{sin}} \sin(2\eta)) \right] \quad (3.33)$$

dabei ergibt sich aus Gleichung (3.30):

$$\beta_{\text{cos}} = -0.33\beta_{220} - 1.37\beta_{202} + 0.55\beta_{222} + 1.27\beta_{242} \quad (3.34)$$

$$\beta_{\text{sin}} = -0.91\beta_{220} - 0.76\beta_{222} - 0.57\beta_{242} \quad (3.35)$$

β_{LAD} und δ_{tilt} errechnen sich aus:

$$\beta_{\text{LAD}}^2 = \beta_{\text{cos}}^2 + \beta_{\text{sin}}^2 \quad (3.36)$$

$$\tan 2\delta_{\text{tilt}} = \frac{\beta_{\text{sin}}}{\beta_{\text{cos}}} \quad (3.37)$$

Messungen der Funktion $I(\eta)$ werden auch „Eta-Scan“ genannt. In ihnen wird die Modulation des Photoelektronensignals mit dem Winkel η gemessen. Es wird also eine möglicherweise kleine Veränderung auf einem großen Signal detektiert. Die Messung eines vollständigen Eta-Scans dauerte in der Regel mehrere Stunden. Da der experimentelle Faktor K_{exp} über lange Zeiten nicht als konstant angenommen werden kann, ist es sinnvoller, die Variation der Intensität mit dem Winkel im direkten Vergleich zweier Winkel zu messen. Die Differenz zweier Spektren mit um 90° unterschiedlichen Winkeln soll hier als linearer Dichroismus ausgerichteter Atome (LAD) bezeichnet werden:

$$\text{LAD}_\eta = I(\eta) - I(\eta \pm 90^\circ) = 2K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} A_{20} \beta_{\text{LAD}} \cos(2(\eta - \delta_{\text{tilt}})) \quad (3.38)$$

LAD steht dabei für *Linear Alignment Dichroismus*, wobei sich das *Linear* auf die Polarisation der Synchrotronstrahlung und das *Alignment* auf die Ausrichtung der Atome bezieht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden LAD_{0° und LAD_{45° gemessen. Für diese vereinfacht sich Gleichung (3.38) zu:

$$\text{LAD}_{0^\circ} = 2K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} A_{20} \beta_{\text{cos}} \quad (3.39)$$

$$\text{LAD}_{45^\circ} = 2K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} A_{20} \beta_{\text{sin}} \quad (3.40)$$

Wie schon bei der Messung des LMDAD, sind auch beim LAD der absolute Wirkungsquerschnitt σ und die experimentelle Konstante K_{exp} schwer zu messende Größen. Analog zu Gleichung (3.25) ist es also sinnvoll, einen normierten Dichroismus ausgerichteter Atome $\overline{\text{LAD}}$ einzuführen:

$$\overline{\text{LAD}}_\eta = \frac{I(\eta) - I(\eta \pm 90^\circ)}{\frac{1}{2}[I(\eta) + I(\eta \pm 90^\circ)]} \quad (3.41)$$

Dabei erhält man für den Mittelwert der Intensitäten unterschiedlicher Polarisationsrichtung nach Gleichung (3.31):

$$\frac{1}{2}[I(\eta) + I(\eta \pm 90^\circ)] = K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} (1 + aA_{20}) \quad (3.42)$$

In früheren Arbeiten wurde zur Normierung der Wert $(I(0^\circ) + 2I(90^\circ))$ verwendet [Bor97, Ver99b]. In diesen Arbeiten wurden die Spektren mit einem Zylinderspiegel-Analysator (CMA) mit halbkreisförmigem Eintrittsspalt aufgenommen. Bei dieser Geometrie war der Wert $(I(0^\circ) + 2I(90^\circ))$ aufgrund der abweichenden Geometriefaktoren proportional zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt. In den dieser Arbeit zugrundeliegenden Messungen wurde ein sphärischer Analysator verwendet. In dieser Geometrie gibt es keine Kombination von

Messgrößen, die im Allgemeinen proportional zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt ist. Eine Abweichung in der Größenordnung von aA_{20} ist nicht zu vermeiden.

Da der Faktor a nach Gleichung (3.32) deutlich kleiner als eins ist, ergeben sich die normierten LAD für die verwendeten Werte von η zu:

$$\overline{\text{LAD}}_{0^\circ} \approx 2A_{20}\beta_{\cos} \quad (3.43)$$

$$\overline{\text{LAD}}_{45^\circ} \approx 2A_{20}\beta_{\sin} \quad (3.44)$$

Da die Koeffizienten β_{\cos} und β_{\sin} Linearkombinationen aus mehreren dynamischen Parametern $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ sind, ist eine generelle Vereinfachung analog zu Gleichung (3.26) nicht möglich. Im Gegensatz zu dort treten jedenfalls nicht nur Interferenzterme zwischen auslaufenden Elektronenwellen mit unterschiedlichen Bahndrehimpuls sondern auch direkte Terme proportional zu $|D_{l_0 \pm 1}|^2$ auf.

3.1.4 Zirkularer Dichroismus (CMD)

Der zirkulare Dichroismus unterscheidet sich vom linearen Dichroismus dadurch, dass zirkulare Synchrotronstrahlung zur Ionisation verwendet wird. Beim zirkular magnetischen Dichroismus (CMD) ist der Aufbau vergleichbar mit dem für den LMDAD (Abbildung 3.1). Die Atome werden magnetisch orientiert und mit zirkularer Synchrotronstrahlung ionisiert. Im Gegensatz zum LMDAD ist hier keine Winkelauflösung des Elektronendetektors notwendig. Der CMD ist auch mit einem winkelintegrierenden Aufbau messbar.

Definiert wird der CMD analog zum LMDAD:

$$\text{CMD} = I(\uparrow\uparrow) - I(\uparrow\downarrow) = K_{\text{exp}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(\uparrow\uparrow) - \frac{d\sigma}{d\Omega}(\uparrow\downarrow) \right) \quad (3.45)$$

Hier bezeichnet $I(\uparrow\uparrow)$ jedoch gleichen Drehsinn von Laserlicht und Synchrotronstrahlung, während $I(\uparrow\downarrow)$ entgegengesetzten Drehsinn bezeichnet. Es ist dabei unerheblich, ob die Polarisation des Lasers und damit die Orientierung des Atoms oder ob die Polarisation der Synchrotronstrahlung gedreht wird. Die Stokesparameter ergeben sich für 100% zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung zu:

$$p_1 = p_2 = 0 \quad , \quad p_3 = \pm 1 \quad (3.46)$$

Das Vorzeichen von p_3 spiegelt den Wechsel des Drehsinns der Polarisation wider.

Die Winkel ϑ_e und φ_e unter denen die Photoelektronen detektiert werden, sollen festgehalten werden. Die Orientierung der Atome soll auf $\vartheta_a = 180^\circ$ festgehalten werden. Damit ergibt sich unter Vernachlässigung höherer Momente als A_{10} :

$$\text{CMD} = \sqrt{3}K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} A_{10} \left(\sqrt{2}\beta_{101} - 2P_2(\cos \vartheta_e)\beta_{121} \right) \quad (3.47)$$

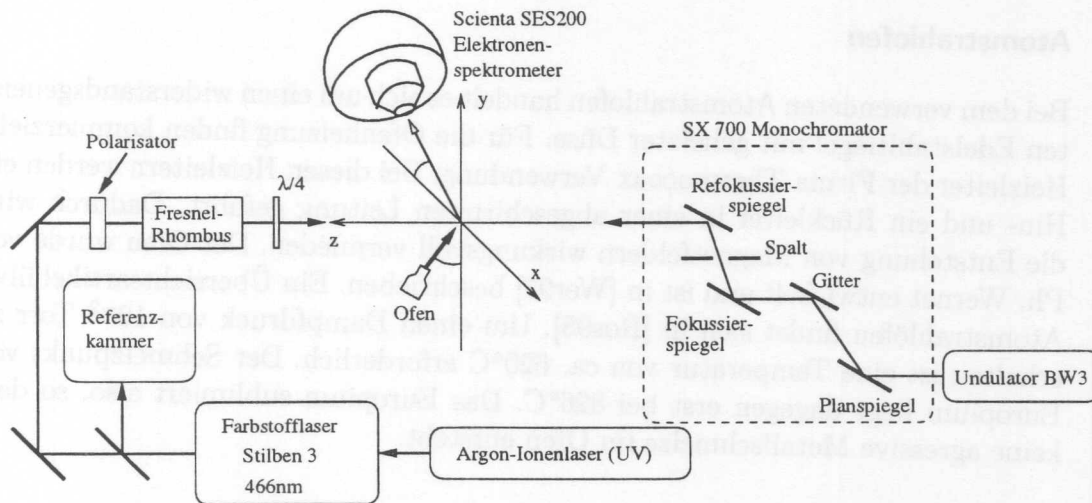


Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau zur Photoelektronenspektroskopie laserpolarisierter Metallatome

Die Faktoren β_{101} und β_{121} können im LS-Kopplungsmodell nach Gleichungen (3.16) und (3.9) als

$$\beta_{1k1} = \sqrt{3} \frac{C_1 b_{1k1}}{B_{000}} \quad (3.48)$$

dargestellt werden. Damit ist die Feinstruktur der CMD analog zum LMDAD durch den Faktor C_1 gegeben. Für ein atomares Multiplett, das in LS-Kopplung dargestellt werden kann, ist die Struktur des CMD identisch zu der Struktur des LMDAD. Insbesondere verschwindet der CMD bei Integration der Intensitäten über das Multiplett.

3.2 Experimenteller Aufbau

Nachdem die zu messenden Größen definiert und die notwendigen Formeln eingeführt wurden, soll nun der experimentelle Aufbau vorgestellt und die verwendeten Komponenten beschrieben werden. Da die einzelnen Komponenten bereits in anderen Arbeiten [God98a, Ver98, Wer97, Wer00a] verwendet und detailliert beschrieben wurden, sollen an dieser Stelle nur kurz die wichtigsten experimentellen Details zusammengetragen werden.

Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau, wie er für dieses Experiment genutzt wurde. Das atomare Europium wird aus einem widerstandsbeheizten Atomstrahl-ofen verdampft. Die Atome werden mit einem Laser ausgerichtet und mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung ionisiert. Mit einem sphärischen Elektronenanalysator werden die Photoelektronenspektren energieaufgelöst aufgenommen.

Atomstrahlofen

Bei dem verwendeten Atomstrahlofen handelt es sich um einen widerstandsgeheizten Edelstahltiegel mit geheizter Düse. Für die Ofenheizung finden kommerzielle Heizleiter der Firma Thermocoax Verwendung. Bei diesen Heizleitern werden ein Hin- und ein Rückleiter in einer abgeschirmten Leitung geführt. Dadurch wird die Entstehung von Magnetfeldern wirkungsvoll vermieden. Der Ofen wurde von Ph. Wernet entwickelt und ist in [Wer97] beschrieben. Ein Übersichtsartikel über Atomstrahlöfen findet sich in [Ros95]. Um einen Dampfdruck von 10^{-2} Torr zu erhalten ist eine Temperatur von ca. 620°C erforderlich. Der Schmelzpunkt von Europium liegt dagegen erst bei 826°C . Das Europium sublimiert also, so dass keine aggressive Metallschmelze im Ofen entsteht.

Lasersystem

Bei dem Lasersystem handelt es sich um einen Ionenlaser gepumpten, kommerziellen Farbstofflaser der Firma Coherent. Um die Wellenlänge von 466 nm zu erreichen wird der Farbstoff Stilben 3 verwendet. Die Laserstrahlung wird über mehrere Spiegel zur Vakuumkammer gelenkt. Um einen hohen Polarisationsgrad zu gewährleisten wird die Strahlung hinter dem letzten Spiegel linear polarisiert.

In den ersten Experimenten wurde der Höhenunterschied zwischen Lasersystem und Synchrotronstrahlung durch eine direkte Einspiegelung vom optischen Tisch auf die Strahlachse des Synchrotrons überwunden. Dabei waren Spiegelungen notwendig, die nicht polarisationserhaltend waren. Durch den Polarisator vor dem Experiment ging somit ein großer Teil der Laserleitung verloren. Im aktuellen Aufbau wird der Laser nun unter Verwendung eines zusätzlichen Spiegels zunächst senkrecht auf die richtige Höhe gebracht und dann Waagrecht zur Probekammer gelenkt. Dadurch werden nur rechtwinklige Spiegelungen, die die Polarisierung erhalten, benötigt. Der Polarisator wurde im Strahl belassen, filtert nun aber einen geringeren Anteil des Laserlichts heraus.

Die Polarisationsrichtung kann mit Hilfe eines mit einem Schrittmotor versehenen Fresnel-Rhombus gedreht werden. Die Schrittweite beträgt dabei 1° . Um zirkular polarisierte Strahlung zu erzeugen kann hinter dem Rhombus ein $\lambda/4$ Plättchen eingebracht werden, dessen Hauptachse um 45° gegenüber der Horizontalen gekippt wird. Durch Drehen der linearen Polarisation von der Horizontalen in die Vertikale, kann zwischen links zirkularer Polarisation (LCP) und rechts zirkularer Polarisation (RCP) umgeschaltet werden.

Zur Kontrolle der richtigen Wellenlänge für die Anregung der Europiumatome wird ein Teil des Lasers ausgekoppelt und in eine Referenzkammer gespiegelt. In dieser Vakuumkammer befindet sich ein zweiter Atomstrahlofen. Die Atome werden hier mit dem Laserlicht angeregt und die Fluoreszenz wird mit einem Photoelektronenvervielfacher gemessen. Die Stärke der Fluoreszenz kann am Messplatz

überwacht werden und dient der Kontrolle des Lasersystems.

Synchrotronstrahlungsquelle

Die Experimente wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASY-LAB) am Undulator-Messplatz BW3 [Bjö95] durchgeführt. Der Messplatz ist mit zwei Undulatorstrukturen ausgestattet, zwischen denen mit einem Revolver-system gewechselt werden kann. Undulator I deckt den Energiebereich von 15 eV bis 600 eV ab, Undulator III erreicht Energien von 300 eV bis 1800 eV. Die Anregungsenergie wurde mit einem Monochromator vom Typ SX700 ausgewählt. An diesem Messplatz kann bei einer Bandbreite von 0.1% ein Photonenfluss von 10^{11} – 10^{13} Photonen pro Sekunde erreicht werden. Mit einem variablen Austrittsspalt kann der Photonenfluss zugunsten einer besseren Energieauflösung reduziert werden.

Elektronenanalysator

Mit einem kommerziellen Elektronenanalysator SES200 [Mår94] der Firma Scienta wurden Photoelektronenspektren im magischen Winkel von $54,7^\circ$ aufgenommen. Der magische Winkel gewährleistet die Proportionalität des gemessenen Signals zum winkelintegrierten Ionisationsspektrum. Dieser Winkel lässt sich im Experiment nicht verändern.

Bei dem Analysator handelt es sich um einen Halbkugelanalysator mit einem Kugeldurchmesser von 200 mm. Das Gerät wird mit einer festen Durchlassenergie (engl. *pass energy*) betrieben. Je nach den experimentellen Anforderungen an Auflösung und Transmission kann die Durchlassenergie in neun Stufen zwischen 2 eV und 500 eV ausgewählt werden. Die kinetische Energie der Elektronen wird durch ein Elektronenlinsensystem auf die vorgegebene Durchlassenergie angepasst, indem die Elektronen entweder retardiert oder beschleunigt werden.

Vor dem Kugelanalysator befindet sich ein Eintrittsspalt, der mit einem Revolver unter verschiedenen Spaltbreiten und Geometrien ausgewählt werden kann. Hinter dem Analysator werden die Elektronen orts aufgelöst mit zwei „Micro Channel Plates“ (MCP) und einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

Mit diesem Detektorsystem kann simultan ein Energiebereich von etwas weniger als 10% der Durchlassenergie aufgenommen werden. Elektronenspektren werden gemessen, indem entweder der Detektorbereich schrittweise über den aufzunehmenden Bereich gefahren wird (*swept mode*) oder indem bei fester Analysatoreinstellung die Zählereignisse auf dem Fluoreszenzschirm energieselektiv gezählt werden (*fixed mode*).

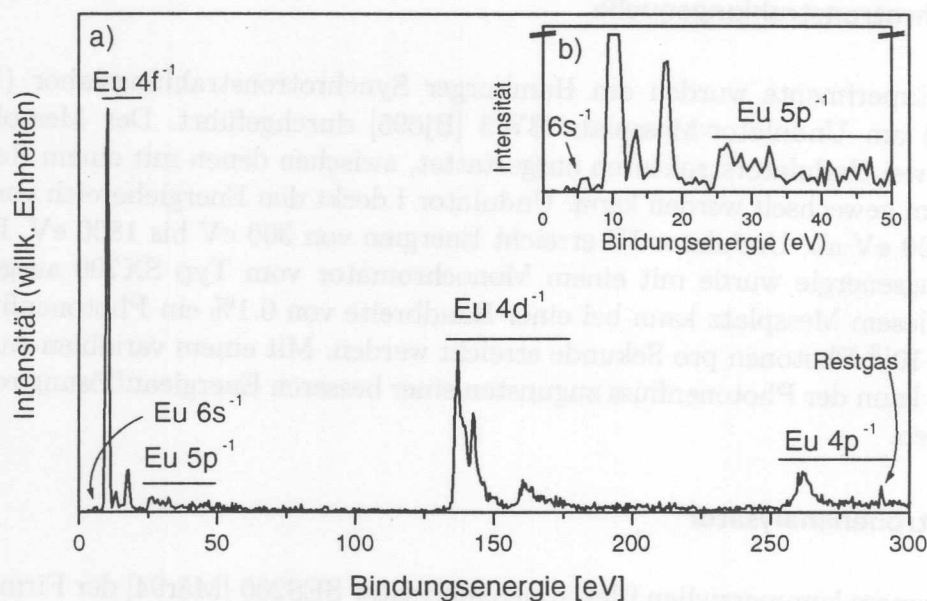


Abbildung 3.4: Übersichtsspektrum über die Photoelektronenemission atomaren Europiums bei einer Anregungsenergie von 455 eV. Die markierten Strukturen sind im Text erläutert. Das Spektrum wurde nicht um die energieabhängige Transmission des Analysators korrigiert. Die relativen Intensitäten der Linien sind daher nicht Aussagekräftig.

3.3 Übersichtsspektrum von Europium

Abbildung 3.4 zeigt ein Photoelektronenspektrum, das mit dem vorgestellten Aufbau ohne Einsatz des Lasers aufgenommen wurde. Die Durchlassenergie des Analysators betrug 300 eV, als Eintrittsspalt wurde ein gerader Spalt mit einer Spaltbreite von 1.5 mm gewählt. Die Anregungsenergie betrug 455 eV und wurde mit dem Undulator III erzeugt. Die Spaltbreite des Austrittsspals des Monochromators betrug 370 μm . Mit Eichmessungen an gut bekannten Valenzspektren von Edelgasen wurde für diese Einstellungen eine Energieauflösung 0.9 eV bei Bindungsenergien von 12 bis 16 eV gemessen.

Da sowohl die Durchlassenergie des Kugelanalysators, als auch die Anregungsenergie fest sind, kann angenommen werden, dass die Energieauflösung über den ganzen Bereich konstant ist. Das Spektrum wurde aufgenommen, indem die kinetische Energie der Photoelektronen in Schritten von 0.5 eV durchgeföhrt wurde

und auf jedem Schritt 0.2 s gemessen wurde. Da mit jedem Schritt ein Bereich von etwas weniger als 30 eV aufgenommen wird, entspricht das einer effektiven Zählzeit von 10.9 s pro Energieintervall. Die Aufnahme des Spektrums dauerte etwa drei Minuten.

Die angegebene Bindungsenergie E_B ergibt sich aus der Anregungsenergie $h\nu$ und der kinetischen Energie E_{kin} zu:

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (3.49)$$

Bei einer Variation der kinetischen Energie um 300 eV kann die Transmission des Spektrometers nicht als konstant angenommen werden. Um genaue Vergleiche der relativen Intensitäten der Linien vorzunehmen, ist eine Korrektur der Transmission notwendig [Jau94]. Auf diese Korrektur wurde für dieses Spektrum verzichtet, da es nur einen Eindruck über die vorhandenen Linien und deren Bindungsenergien geben soll. Optimiert wurde der Analysator für eine kinetische Energie von 320 eV. Das entspricht einer Bindungsenergie von 135 eV in dieser Abbildung. Es ist also zu vermuten, dass die Mitte des Energiebereichs gegenüber den Rändern überhöht ist. In allen folgenden Spektren dieser Arbeit wurde eine Messung der Transmission über den gesamten Energiebereich durchgeführt. Die Spektren wurden bei Bedarf entsprechend korrigiert.

Das Spektrum in Abbildung 3.4 gibt sehr gut die Schalenstruktur des Europiums wieder. Die deutlichsten Strukturen stammen aus der 4. Hauptschale des Europiums. Bei Bindungsenergien zwischen 9 und 20 eV finden sich die Linien, die den $4f^{-1}$ Endzuständen zuzuordnen sind. Auf diese Linien wird im Kapitel 5 näher eingegangen. Linien, die zu den Endzuständen $4d^{-1}$ gehören, befinden sich bei Bindungsenergien zwischen 130 und 180 eV. Diesen Linien widmet sich das Kapitel 4. Bei Energien zwischen 250 und 290 eV befinden sich die $4p^{-1}$ Endzustände. Ferner sind zwischen 20 und 60 eV die Linien der $5p$ -Emission zu erkennen. Nur undeutlich lassen sich die verschwindend kleinen Linien der $6s$ Emission bei 6 eV ausmachen.

In Teil b) der Abbildung ist nocheinmal der Bereich niedriger Bindungsenergien auf das Zehnfache vergrößert dargestellt. Hier ist die $5p$ -Emission und die $6s$ -Emission deutlich zu erkennen. Auch das $4f^{-1}$ -Satellitenspektrum im Bereich von 10 bis 20 eV ist zu erkennen.

Das Spektrum zeigt, dass sehr wenig Restgas in der Kammer war, das die Messung hätte beeinflussen können. Bei etwa 290 eV ist eine Restgaslinie zu erkennen, die von der $1s$ Ionisation von Kohlenstoffverbindungen stammen könnte. Untergrundmessung direkt nach Ausschalten der Ofenheizung haben außerdem gezeigt, dass in der Umgebung von 200 eV eine breite Struktur zu erkennen ist. Dabei könnte es sich um Augerelektronen handeln, die beim Zerfall der ionisierten Kohlenstoffatome emittiert werden.

3 Nichtresonante Photoelektronenspektroskopie

Augerelektronen haben keine feste Bindungsenergie, sie finden sich bei konstanten kinetischen Energien. Die Anregungsenergie von 455 eV wurde in diesem Experiment so gewählt, dass die kinetische Energie der Eu $4d^{-1}$ Linien deutlich oberhalb der Energie der C-Augerlinien bei 250 eV liegt. Im Bindungsenergiebereich unter 50 eV finden sich noch einige schwache Linien, die von Stickstoff und Sauerstoff $2s$ -Ionisation herrühren könnten. Diese Linien sind im vorliegenden Spektrum von den Eu $4f^{-1}$ -Satelliten überlagert.

Nachdem in Kapitel 2 polarisiertes Europium als Untersuchungsobjekt vorgestellt und die experimentelle Methode der Photoelektronenspektroskopie in diesem Kapitel eingeführt wurde, sollen in den folgenden Kapiteln winkelaufgelöste Photoelektronenspektren und deren Dichroismen diskutiert werden.

In Kapitel 4 wird zunächst die $4d^{-1}$ -Photoelektronenspektroskopie behandelt. Die Spektren werden mit den in diesem Kapitel vorgestellten einfachen Modellen und mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen interpretiert. Zudem wird ein Vergleich des Spektrums an atomarem Europium mit festem Gadolinium vorgestellt und diskutiert.

In Kapitel 5 und 6 wird dann die $4f^{-1}$ -Photoionisation behandelt. In Kapitel 5 wird zunächst ein hochaufgelöstes Spektrum bei einer geringen Anregungsenergie außerhalb von Resonanzen betrachtet. In Kapitel 6 findet die Anregung bei Energien im Bereich der Riesenresonanz statt. Hierzu wird ein einfaches Modell zur resonanten Photoelektronenspektroskopie entwickelt und mit den Messwerten verglichen.

Nichtresonante 4d-Photoelektronenspektroskopie

Bei der $4d^{-1}$ -Photoionisation von Europium handelt es sich um eine Innerschaleneionisation. Es werden Elektronen der gefüllten 4d-Schale aus dem Europium herausgeschlagen. Im ionischen Endzustand wechselwirkt die halbgefüllte 4f-Schale mit dem Loch in der 4d-Schale. In diesem Kapitel soll die nichtresonante 4d-Photoionisation untersucht werden. Dazu wird zunächst das unpolarisierte Spektrum erläutert. Dann werden die Spektren des linearen Dichroismus zunächst an orientierten, dann an ausgerichteten Atomen untersucht.

Jedes der untersuchten Spektren wird zunächst im einfachen LS-Kopplungsmodell interpretiert. Dann wird auf die Abweichungen von diesem Modell hingewiesen und numerische Hartree-Fock(HF)-Rechnungen werden als Vergleich herangezogen. In diesem Kapitel werden zwei Arten von HF-Rechnungen verwendet. In der ersten werden Umkopplungen der 4f-Schale zu von 8S abweichenden Parenttermen berücksichtigt. Das führt zu Satellitenlinien, die in der Messung deutlich zu erkennen sind. Im zweiten Modell wird keine Umkopplung der 4f-Schale zugelassen. Statt dessen werden mögliche Anregungen der Valenzelektronen berücksichtigt. Die Aufspaltung der Linien, die durch die Beimischung dieser Zustände entsteht, kann experimentell nicht aufgelöst werden. Dennoch wird sich zeigen, dass nur diese Valenzanregungen den beobachteten Dichroismus befriedigend erklären können.

Prinzipiell wäre es wünschenswert, beide Effekte in einer Rechnung zu berücksichtigen. Die Vielzahl der möglichen Zustände einer halbbesetzten 4f-Schale und zweier Valenzelektronen, die die 6s- und 5d-Schale besetzen, sorgt jedoch schnell dafür, dass die Grenze von technisch realisierbarer Rechenzeit und Speicherkapazität überschritten wird.

Abgeschlossen wird das Kapitel mit einem Vergleich des LMDAD von Europiumatomen mit dem CMD einer Gadoliniumoberfläche.

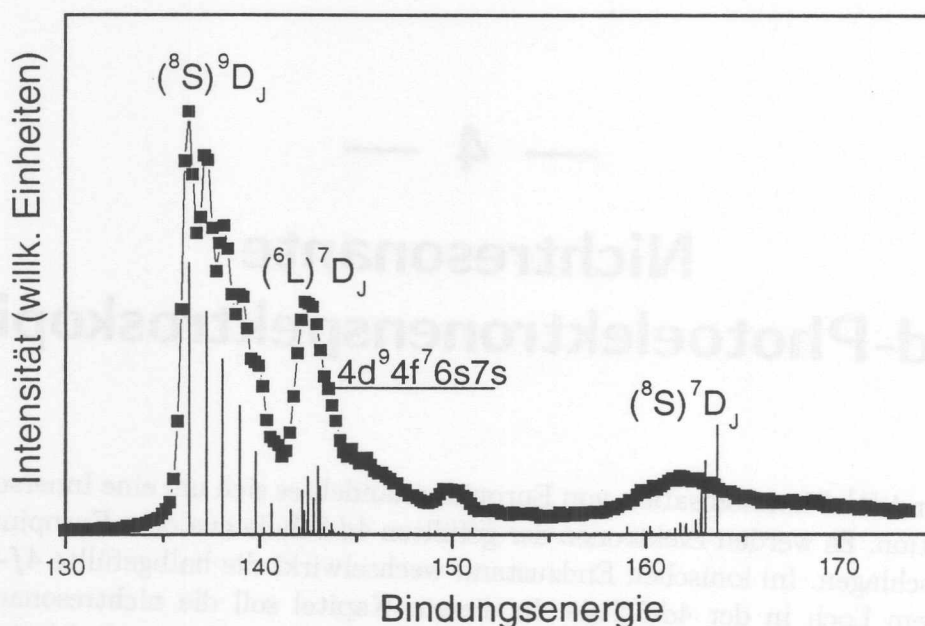


Abbildung 4.1: Europium $4d^{-1}$ Photoionisationsspektrum. Das Spektrum wurde bei einer Anregungsenergie von 455 eV mit einer experimentellen Auflösung von etwa 0.6 eV aufgenommen. Die experimentellen Fehler sind kleiner als die Größe der dargestellten Punkte. Das Balkenspektrum gibt die Ergebnisse einer HF-Rechnung von A. Kochur [Ger00] wieder.

4.1 Elektronenspektrum

Abbildung 4.1 zeigt das Spektrum der direkten $4d^{-1}$ -Photoionisation von atomarem Europium. Die Anregungsenergie lag mit 455 eV deutlich über der Ionisationsschwelle von 135 eV. Die Photoelektronen erreichten damit kinetische Energien von etwa 320 eV. Sie sind somit gut von den Kohlenstoff-Augerlinien bei kinetischen Energien von etwa 250 eV zu trennen. Bei Anregungsenergien oberhalb der Kohlenstoff 1s-Ionisationsschwelle von etwa 284 eV sind diese Augerlinien im Untergrund, aufgrund von Verunreinigungen des Vakuums, nicht zu vermeiden. Die Energieauflösung in diesem Spektrum betrug 0.64 eV.

Für dieses Spektrum wurde eine Messung der Transmission nach [Jau94] durchgeführt. Auf eine Transmissionskorrektur konnte verzichtet werden, da die Transmission über den aufgenommenen Bereich nahezu konstant war. Die Zahl der

Zählereignisse im Spektrometer lässt auf einen statistischen Fehler von unter 0.4% im Maximum schliessen. Es zeigte sich jedoch, dass das beobachtete Rauschen des Spektrometers bei einer Durchlassenergie von 300 eV deutlich größer ist, als nach der Poisson-Statistik zu erwarten war. Die geringe Streuung der Messpunkte bei Bindungsenergien in den glatten Bereichen dieses Spektrums lassen darauf schliessen, dass die Messfehler nicht größer sind, als die dargestellten Messpunkte.

Als Linienspektrum ist in Abbildung 4.1 eine HF-Rechnung von A. G. Kochur eingezeichnet [Ger00]. Das Spektrum ist durch diese Rechnung bereits sehr gut wiedergegeben. Bei Bindungsenergien von 135 bis 140 eV befindet sich das $(^8S)^9D$ Multiplett. Dieses Multiplett entsteht durch Entfernen eines Elektrons aus der $4d$ -Schale ohne Umkopplung der $4f$ -Schale. Die hier verwendeten LS-Terme zur Bezeichnung der Zustände sind gerechtfertigt, da die Spin-Bahn-Aufspaltung von unter 1 eV deutlich kleiner ist, als die Coulombaufspaltung von etwa 25 eV.

In den Klammern ist jeweils der sogenannte Parentterm angegeben. Dieser bezeichnet die Kopplung der halbgefüllten $4f$ -Schale. Im Grundzustand sind die $4f$ -Elektronen nach der hundschen Regel zu 8S gekoppelt, bei der Photoionisation können jedoch Umkopplungen auftreten. Mit den Hartree-Fock-Rechnungen wurden die Zustände in intermediärer Kopplung berechnet. Die angegebenen Bezeichnungen sollen also nicht darauf hindeuten, dass im Sinne der LS-Kopplung reine Zustände vorliegen. Vielmehr soll verdeutlicht werden, welche LS-Zustände den größten Anteil an den jeweiligen Liniengruppen haben.

Die Austauschpartner des $(^8S)^9D$ -Multipletts – die $(^8S)^7D$ -Linien – befinden sich bei Bindungsenergien zwischen 160 und 165 eV. Bei diesen Linien koppelt der Spin des $4d$ -Lochzustands antiparallel zu dem Spin der $4f$ -Schale. Diese Zustände sind deutlich verbreitert, da sie sehr schnell unter Aussendung eines Augerelektrons zerfallen. Bei solch einem $N_{4,5} N_{6,7} N_{6,7}$ Super-Coster-Kronig Zerfall fällt ein $4f$ -Elektron in das $4d$ -Loch unter Aussendung eines weiteren $4f$ -Elektrons. Für parallele Stellung des $4d$ -Spins zum $4f$ -Spin ist dieser Übergang mit einem Spinumklapp verbunden, so dass die Linien des $(^8S)^9D$ -Multipletts viel schmaler sind, als die des $(^8S)^7D$ -Multipletts [Oga94]. Während die natürliche Linienbreite der $(^8S)^9D$ -Linien bei 0.2 eV liegt, beträgt sie für das $(^8S)^7D$ -Multiplett bis zu 5 eV [Ger00].

Zustände mit 7D -Symmetrie können nicht nur durch antiparallele Kopplung des $4d$ -Lochs zu einem 8S Parentterm gebildet werden. Ebenso kann die parallele Kopplung des Lochzustands an die umgekoppelte $4f$ -Schale zu 7D -Zuständen führen. Wird der Spin eines Elektrons der $4f$ -Schale umgeklappt, so treten Zustände mit Bahndrehimpulsen von $L = 1$ (6P) bis $L = 6$ (6I) auf [Cow81]. Eine parallele Kopplung des $4d$ -Lochzustands zu den Parent-Termen 6P , 6D , 6F und 6G führt zu vier weiteren 7D -Multipletts [Laa96], diese werden hier vereinfacht mit $(^6L)^7D$ bezeichnet. In LS-Kopplung gibt es somit fünf 7D -Multipletts. Die-

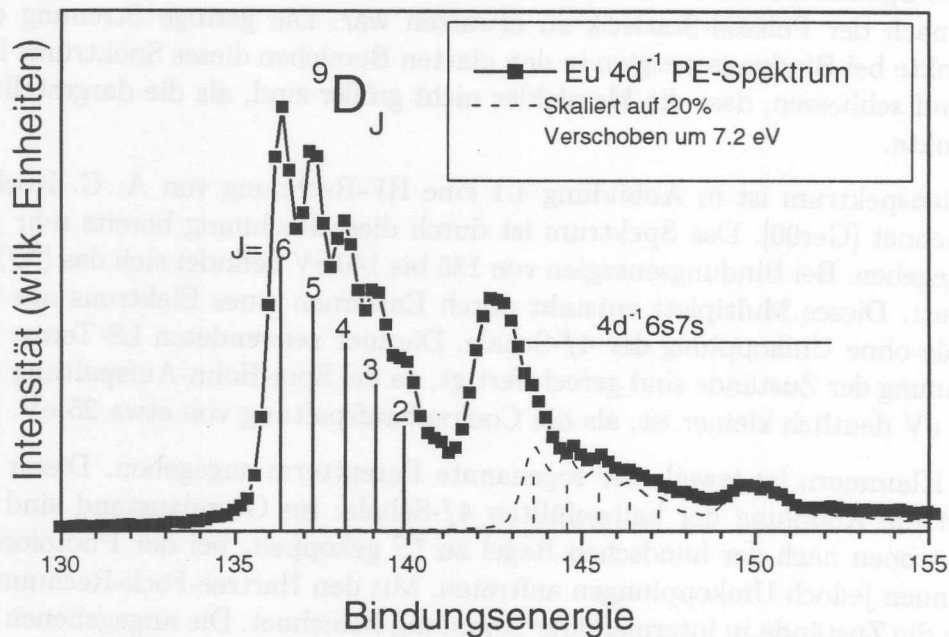


Abbildung 4.2: Europium $4d^{-1}$ Photoionisationsspektrum. Das selbe Spektrum ist auf 20% verkleinert und um 7.2 eV verschoben ein zweites Mal eingezeichnet. Diese Strukturen werden den $4d^{-1}6s7s$ -Satelliten zugeordnet. Die Positionen des Linienspektrums sind an das Experimentelle Spektrum angepasst, die Höhen entsprechen den Multiplizitäten $(2J + 1)$.

se sind in intermediärer Kopplung stark gemischt. So sind in den in Abb. 4.1 mit $(^8S)^7D$ bezeichneten Linien auch Beimischungen von Zuständen mit umgekoppelter $4f$ -Schale vorhanden, die mit $(^6L)^7D$ bezeichneten Zustände enthalten Beimischungen des $(^8S)^7D$ -Multipletts.

Die starke Anregung dieser Endzustände ist nicht auf ein Spinumklapp in der $4f$ -Schale während der Ionisation zurückzuführen. Ein solcher Übergang ist in Dipolnäherung verboten. Vielmehr führt der Anteil von $(^8S)^7D$ an dem Endzustand zu einem nicht verschwindenden Dipolmatrixelement. Die Drehimpulse der $4f$ -Schale sind keine guten Quantenzahlen des Endzustands, auch gibt es zu allen Zuständen Beimischungen mit anderem Spin oder Bahndrehimpuls, die jedoch deutlich kleiner sind. Nur der Gesamtdrehimpuls des ionischen Endzustands ist streng erhalten.

| Linie | Bindungsenergie | | Relative Intensität | | | Reinheit |
|-----------|-----------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Experiment | HF-Rechnung | Experiment | LS-Kopplung | HF-Rechnung | HF-Rechnung |
| 9D_6 | 136.32 | 136.32 | 13 | 13 | 13 | 97% |
| 9D_5 | 137.27 | 137.20 | 11.8 | 11 | 10.7 | 87% |
| 9D_4 | 138.20 | 138.07 | 9.5 | 9 | 8.4 | 77% |
| 9D_3 | 139.11 | 138.93 | 7.4 | 7 | 6.1 | 66% |
| 9D_2 | 140.01 | 139.77 | 5.2 | 5 | 3.9 | 48% |

Tabelle 4.1: Vergleich der experimentellen Positionen und Intensitäten der Linien mit dem LS-Kopplungsmodell und einer HF-Rechnung [Ger00]. Auf eine Darstellung der Bindungsenergien nach der landéschen Intervallregel wurde verzichtet, da diese erfahrungsgemäß sehr stark abweichen. Der experimentelle Fehler liegt bei der Bindungsenergie bei 0.2 eV. Die Abstände der Linien können mit einer größeren Genauigkeit von 0.02 eV angegeben werden. Die relativen Intensitäten wurden auf eine Nachkommastelle genau angegeben, der experimentelle Fehler ist jedoch geringer.

Aus den Hartree-Fock-Rechnungen bleibt die Herkunft der Linien mit Bindungsenergien zwischen 143 und 152 eV unklar. Zwar ergeben sich aus den HF-Rechnungen in diesem Bereich mögliche Endzustände, die Intensitäten der errechneten Linien sind jedoch deutlich kleiner, als im experimentellen Spektrum beobachtet. Abbildung 4.2 zeigt den Bereich des Spektrums mit kleinen Bindungsenergien vergrößert. Zusätzlich ist das selbe Spektrum noch einmal auf 20% verkleinert und um 7.2 eV verschoben eingezeichnet (gestrichelte Linie). Offenbar treten sowohl das 9D , als auch das $({}^6L)7D$ -Multipllett ein zweites Mal verkleinert bei größeren Bindungsenergien auf. Das kann mit einer Satellitenanregung der Valenzelektronen erklärt werden: Wird bei der Photoionisation eines der 6s-Elektronen auf die 7. Hauptschale angehoben, ohne dass ein Spinumklapp oder eine Änderung des Bahndrehimpulses stattfinden, so entstehen Endzustände der Konfiguration $4d^94f^76s7s$ bei denen die 6s- und 7s-Elektronen zu einem 1S -Zustand, vergleichbar mit einer gefüllten $6s^2$ -Schale, koppeln. Diese Konfiguration führt zu den gleichen Endzuständen, wie bei der Ionisation ohne Satellitenanregung, nur dass die Energie des Endzustands um die Anregungsenergie eines 6s-Elektrons in die 7s-Schale erhöht ist. Vergleichbare 6s7s-Satelliten sind auch in der 4f-Photoionisation von Europium zu beobachten.

Das Linienspektrum in Abb. 4.2 markiert die experimentell bestimmten Bindungsenergien der Photoemissionslinien. Die relativen Intensitäten im Balkendiagramm entsprechen den Multiplizitäten $(2J + 1)$ der Linien. Dass diese Intensitäten recht gut die tatsächlich beobachteten Intensitäten im Spektrum wiedergeben, ist ein weiteres Indiz für die Anwendbarkeit des LS-Kopplungsmodells.

Zum Vergleich von HF-Rechnung und LS-Kopplungsmodell sind in Tabelle 4.1 die errechneten Bindungsenergien und relativen Intensitäten dem Experiment gegenübergestellt. Auf eine Darstellung der Bindungsenergien im LS-Kopplungsmodell wurde dabei verzichtet, da die Landésche Intervallregel offensichtlich nicht erfüllt ist.

Die mit der HF-Rechnung erhaltenen Bindungsenergien wurden an die 9D_6 -Linie angepasst. Die Bindungsenergien der anderen Linien stimmen dann sehr gut mit dem Experiment überein. Die Aufspaltung des Multipletts wird also sehr gut durch die HF-Rechnung wiedergegeben.

Bei den relativen Intensitäten sind dagegen größere Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung zu erkennen. Nach dem LS-Kopplungsmodell sollten die Intensitäten proportional zu den Multiplizitäten $(2J + 1)$ der Linien sein. Die Intensitäten des experimentellen Spektrums und der HF-Rechnung wurden deshalb so skaliert, dass die Intensität der Linie 9D_6 mit ihrer Multiplizität von 13 übereinstimmt.

Die relativen Intensitäten der übrigen Linien sind bei der HF-Rechnung kleiner als in LS-Kopplung, da diese Linien mit Zuständen mischen, die in Dipolnäherung nicht angeregt werden können. Die Abweichung zwischen LS- und intermediärer Kopplung ist um so größer, je geringer der Anteil des namensgebenden LS-Basiszustands an den errechneten Zustand ist. Während der mit 9D_6 bezeichnete Zustand in der HF-Rechnung noch zu 97% den 9D_6 -Basisvektor enthält, ist der Zustand 9D_5 nur noch zu 87% rein. Die Reinheiten sind in der letzten Spalte von Tabelle 4.1 angegeben.

Ein Vergleich der errechneten relativen Intensitäten mit dem Experiment zeigt, dass das LS-Kopplungsmodell bessere Vorhersagen liefert, als die HF-Rechnung. Die Bindungsenergien lassen sich dagegen nur mit der HF-Rechnung vorhersagen. Die Abweichung der HF-Rechnung vom Experiment lässt sich damit erklären, dass es sich bei den HF-Rechnungen bisher um eine Ein-Konfigurations-Näherung handelte. Es wurden nur Endzustände der Konfiguration $4d^9 4f^7 6s^2$ zugelassen. Zusätzlich sind jedoch im gleichen Energiebereich die Elektronenkonfigurationen $4d^9 4f^7 5d6s$ und $4d^9 4f^7 5d^2$ zu erwarten. Der Einfluss dieser Konfigurationen kann die relativen Intensitäten und die Reinheiten der Zustände nachhaltig verändern. Eine numerische Berechnung aller Konfigurationen im Endzustand ist mit vertretbarem Rechenaufwand zur Zeit nicht möglich.

4.2 Linearer Dichroismus

Im Folgenden soll nun auf die Messungen des linearen Dichroismus in der nicht-resonanten 4d-Photoionisation eingegangen werden. Aufgrund der starken Verbreiterung der Strukturen oberhalb von 155 eV Bindungsenergie wurden Dichroismusmessungen nur im Bereich niedriger Bindungsenergien durchgeführt.

Da bei Messung eines Differenzsignals gute Statistiken nötig sind, wurden zugunsten von Detektortransmission und VUV-Intensität schlechtere Auflösungen, sowohl beim Detektor als auch beim Monochromator, hingenommen. Die Gesamtauflösung betrug für alle Dichroismusmessungen 1.2 bis 1.4 eV. Dazu wurde der Monochromatorspalt auf $365 \mu\text{m}$ eingestellt. Im Detektor wurde der gekrümmte Eintrittsspalt mit einer Breite von 1.5 mm bei einer Durchlassenergie von 300 eV gewählt. Der Analysator wurde im „fixed-mode“ betrieben. Für alle Spektren wurde eine Transmissionskorrektur durchgeführt.

4.2.1 LMDAD

LS-Kopplungsmodell

Abbildung 4.3 zeigt im oberen Teil das Photoelektronenspektrum für linkszirkulare (ausgefüllte Symbole) und rechtszirkulare (offene Symbole) Polarisation des Lasers. Als Linienspektrum wurden die zugrunde liegenden Linien im LS-Kopplungsmodell eingezeichnet. Auch hier ist in den glatten Bereichen des Spektrums zu erkennen, dass der experimentelle Fehler kleiner ist, als die Punkte der Darstellung.

Im unteren Teil der Abbildung 4.3 ist der LMDAD, wie er in Gleichung (3.22) definiert wurde, dargestellt. Da es sich um ein Differenzsignal handelt, sind die relativen Fehler deutlich größer, als in den zugrunde liegenden Spektren. In den Bereichen kleiner und großer Bindungsenergien ist aber auch hier zu erkennen, dass die Nulllinie gut wiedergegeben wird und die Abweichungen in der Größenordnung der Punkte bleiben. Das Linienspektrum in diesem Teil gibt den erwarteten LMDAD im LS-Kopplungsmodell wieder. Die durchgezogene Linie ist durch Faltung der eingezeichneten Linien mit einer Gaußfunktion der experimentellen Breite von 1.2 eV entstanden. Es fällt auf, dass diese Näherung zumindest für die relativ reinen Linien mit hohem Drehimpuls gute Übereinstimmung zeigt. Die grobe Struktur wird gut wiedergegeben, nur wird der positive Teil des LMDAD von der Theorie unterschätzt. Für die Struktur mit umgekoppelter $4f$ -Schale kann aus dem LS-Kopplungsmodell keine Vorhersage gemacht werden.

Um die Struktur des LMDAD zu verstehen, soll zunächst der normierte LMDAD, wie er in Gleichung (3.25) definiert wurde, für den Fall der Europium $4d$ -Photoemission konkretisiert werden. Durch einsetzen von (3.16), (3.12) und (3.14) in (3.25) ergibt sich:

$$\overline{\text{LMDAD}} = \frac{3\sqrt{15}}{2\sqrt{2}} \frac{\tilde{C}_1}{2J_f + 1} A_{10} \frac{x \sin \Delta}{1 + x^2} \quad (4.1)$$

Der LMDAD wurde auf die beiden dynamischen Parameter x und Δ zurückgeführt. $x = |D_p|/|D_f|$ ist das Amplitudenverhältnis der Dipolmatrixelemente

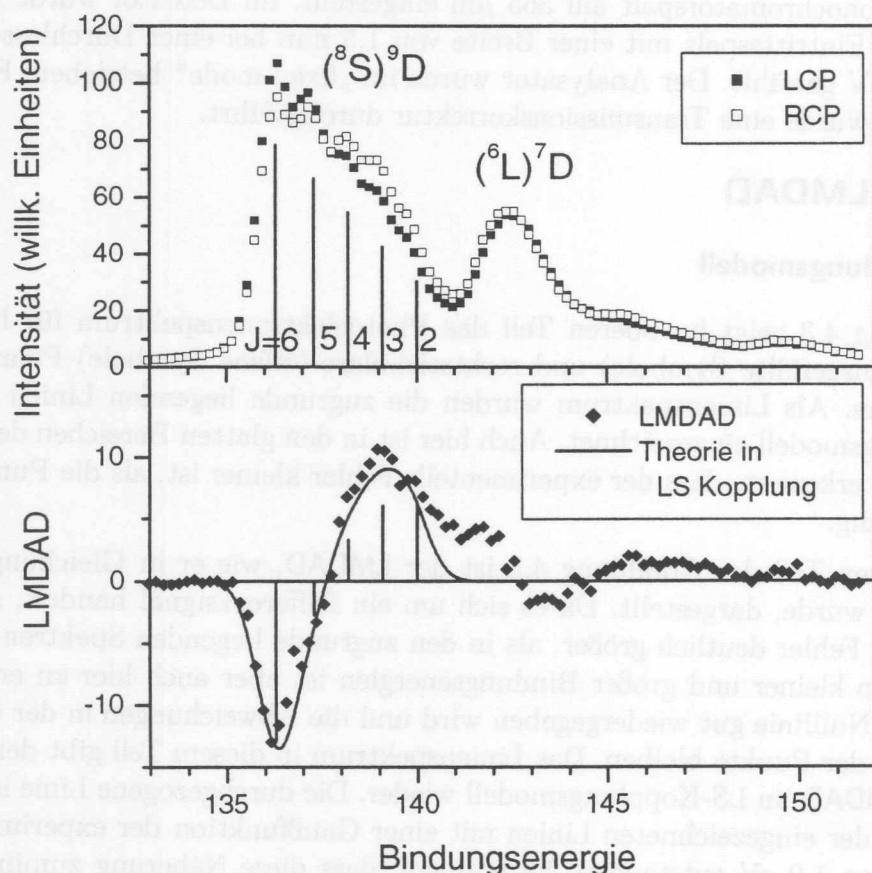


Abbildung 4.3: LMDAD der Europium $4d^{-1}$ -Photoionisation.

Oberer Teil: $4d$ -Photoelektronenspektrum von Europium bei Orientierung der Atome mit rechtszirkularer (RCP) und linkszirkularer (LCP) Laserstrahlung. Die experimentellen Fehler sind kleiner, als die Symbole in der Darstellung. Die Balken bezeichnen die zugrundeliegenden Zustände in LS-Kopplung. Die Positionen sind aus dem hochaufgelösten Spektrum entnommen, die relativen Intensitäten ergeben sich auf den Multiplizitäten $(2J + 1)$.

Unterer Teil: Das Differenzspektrum ist der Lineare Magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung (LMDAD). Die Balken geben die Theorie in LS-Kopplung wieder, die durchgezogene Linie entspricht den Balken gefaltet mit einer Gaußfunktion der Breite 1.2 eV.

für ein auslaufendes Elektron mit Bahndrehimpuls $l = 1$ bzw. 3 . $\Delta = \Delta_f - \Delta_p$ ist die Phasendifferenz zwischen den auslaufenden Elektronenwellen. Für den vom Gesamtdrehimpuls abhängigen Anteil ergibt sich:

$$\frac{J_f = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 6 & 5 & 4 & 3 & 2 \\ \hline \end{array}}{\frac{\bar{C}_1}{2J_f+1} = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 8 & 2 & -3 & -7 & -10 \\ \hline \end{array}} \times \frac{\sqrt{14}}{9\sqrt{15}} \quad (4.2)$$

Da in der Anpassung in Abbildung 4.3 besonders auf die 9D_6 -Linie wertgelegt wurde, soll nur diese Linie ausgewertet werden. Der normierte LMDAD ergibt für diese Linie:

$$\overline{\text{LMDAD}}|_{J_f=6} = \frac{4\sqrt{7}}{3} A_{10} \frac{x \sin \Delta}{1+x^2} \quad (4.3)$$

Der experimentelle Wert kann aus der Abbildung abgelesen werden und ergibt:

$$\overline{\text{LMDAD}}|_{J_f=6} = -0.16 \pm 0.03 \quad (4.4)$$

Der experimentelle Fehler wurde dabei abgeschätzt, indem Werte für den normierten LMDAD angenommen wurden, für die die theoretische Kurve deutlich über bzw. unter der experimentellen Kurve lag.

HF-Rechnungen

Im Rahmen des LS-Kopplungsmodells war es nicht möglich, die Struktur des Dichroismus im Bereich der $({}^6L)^7D$ -Linien zu erklären. Um die Gesamtstruktur erklären zu können wurden deshalb von Michael Martins von der Freien Universität Berlin HF-Rechnungen zur Europium $4d$ -Photoionisation durchgeführt [Mar01]. Aus diesen Rechnungen ergeben sich die $B_{k_0 k k_\gamma}$ -Parameter, die die Winkelverteilung der Photoemission gemäß Gleichung (3.3) beschreiben. Sie wurden in Gleichung (3.5) auf Matrixelemente zurückgeführt, die mit Hilfe der HF-Rechnungen gewonnen werden können. Der normierte LMDAD kann nach Gleichung (3.25) auf

$$\beta_{122} = \sqrt{3} \frac{B_{122}}{B_{000}} \quad (4.5)$$

zurückgeführt werden. In den Grafiken wurde auf die Normierung auf den winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt verzichtet. Da der Parameter B_{000} nach Gleichung (3.6) proportional zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt ist, ist der LMDAD proportional zu B_{122} .

4 Nichtresonante 4d-Photoelektronenspektroskopie

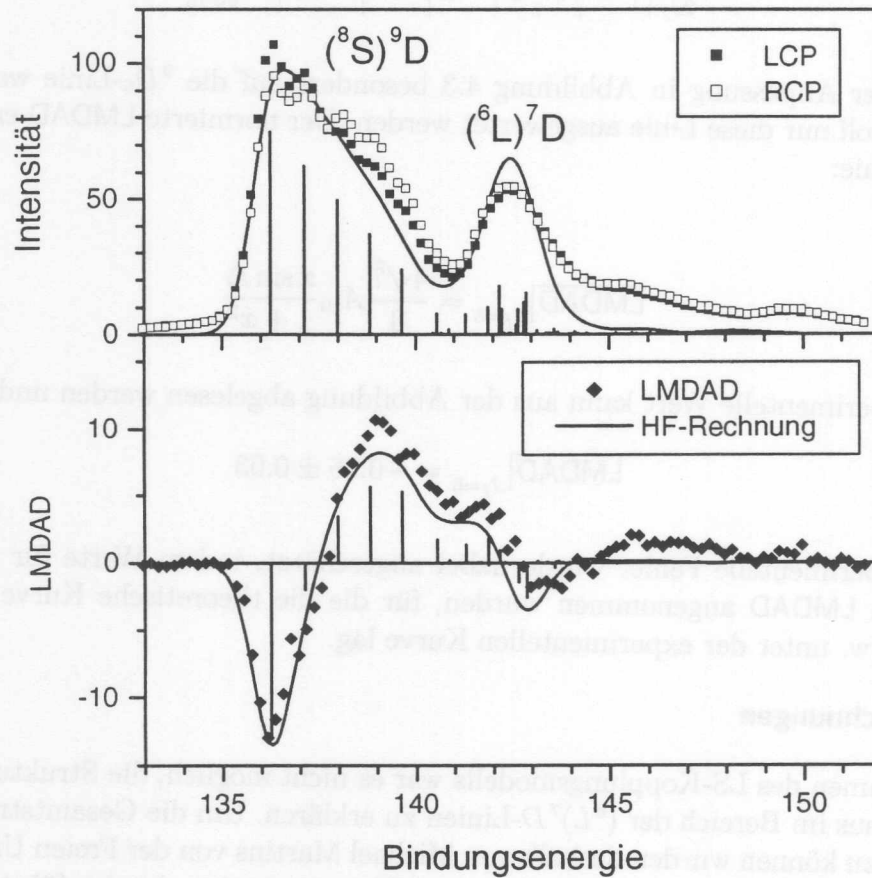


Abbildung 4.4: LMDAD der Europium $4d^{-1}$ -Photoionisation.

Oberer Teil: Europium $4d$ -Photoelektronenspektrum bei Orientierung der Atome mit rechtszirkulärem (RCP) und linkszirkulärem (LCP) Laserlicht. Das Balkenspektrum gibt die Ergebnisse der HF-Rechnung in Ein-Konfigurations-Näherung für unpolarisierte Atome wieder.

Unterer Teil: Der LMDAD im Vergleich zur HF-Rechnung.

Abbildung 4.4 zeigt das Ergebnis der HF-Rechnung im Vergleich zum Experiment. In der Rechnung wurde im ionischen Endzustand nur die Konfiguration $4d^9 4f^7 6s^2$ zugelassen. Mischungen mit $5d6s$ und $5d^2$ Konfigurationen wurden somit vernachlässigt. Die Slaterintegrale wurden auf je 80% skaliert, der Spin-Bahn-Parameter blieb unskaliert. Um eine theoretische Kurve zu erhalten wurde das Balkenspektrum mit einer Gaußfunktion der Breite 1.2 eV gefaltet. Die Höhe der Kurve wurde an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Die absolute Bindungsenergie musste um 0.9 eV verschoben werden, um die Rechnung in der niederenergetischen Flanke mit dem Experiment in Übereinstimmung zu bringen.

Wie schon in Abschnitt 4.1 gezeigt werden konnte, werden die Intensitäten der Linien mit kleinerem Gesamtdrehimpuls im Vergleich zur 9D_6 -Linie unterschätzt. Die Intensität der Linien mit umgekoppelter $4f$ -Schale wurde in dieser Rechnung überschätzt¹. Die Struktur des LMDAD im 9D -Multiplett wird durch die Rechnung ähnlich gut wiedergegeben, wie im LS-Kopplungsmodell. Zusätzlich ergibt sich eine gute Übereinstimmung in der 7D -Struktur. Die Gesamtaufspaltung der Linien wurde in der Rechnung jedoch ein wenig unterschätzt, was sich darin zeigt, dass die Nulldurchgänge der Theorie mit dem Experiment nicht genau übereinstimmen.

Zur Anpassung der Intensität des Dichroismussignals blieb nach Gleichung (3.25) und (4.5) nur noch das normierte Dipolmoment A_{10} . Die dynamischen Parameter B_{122} und B_{000} werden dagegen direkt aus der HF-Rechnung extrahiert, indem die errechneten Dipolmatrixelemente in Gleichung (3.5) eingesetzt werden. Es wurde hier ein Wert von $A_{10} = 0.15$ eingesetzt. Dieser Wert ist deutlich kleiner, als die Abschätzungen in Kapitel 2 ergeben haben. Die Laserintensität war damit schwächer, als in den Ratengleichungen angenommen. Es ist außerdem zu beachten, dass die Dichroismusspektren stets durch Summierung verschiedener Messdurchgänge entstanden sind. Die beobachteten Polarisierungen sind also Mittelwerte aus Messdurchgängen mit unterschiedlichen Polarisierungen.

Zum Abschluss der Betrachtungen zum LMDAD soll nun gezeigt werden, wie sich das Dichroismusspektrum unter Berücksichtigung von Konfigurationsmischungen der Valenzelektronen ändert. Bisher wurde angenommen, dass der Endzustand durch die Konfiguration $4d^9 4f^7 6s^2$ beschrieben werden kann, dass also bei der Photoionisation lediglich ein Elektron aus der $4d$ -Schale herausgeschlagen wird, ohne dass sich die Konfiguration der übrigen Elektronen ändert. Die Viel-Elektronen-Wellenfunktion wurde als Überlagerung von eindeutig bestimmten Ein-Elektronen-Wellenfunktionen beschrieben, die jeweils mit einem Elektron besetzt sind. Die Basis der Endzustandswellenfunktion wurde auf diese Weise stark eingeschränkt. Dies ist nur dann eine gute Näherung, wenn die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen energetisch gut getrennt sind. Im Falle einfach ionisierten Europiums sind die Konfigurationen $6s^2$, $5d6s$ und $5d^2$ der Valenzelek-

¹Es handelt sich nicht um die selbe HF-Rechnung, wie in Abbildung 4.1.

4 Nichtresonante 4d-Photoelektronenspektroskopie

tronen jedoch nahezu entartet. Um die Eigenzustände des Iones zu errechnen ist es damit unumgänglich, Mischungen zwischen verschiedenen Elektronenkonfigurationen zuzulassen.²

Abbildung 4.5 zeigt das Ergebnis einer weiteren HF-Rechnung. In dieser Rechnung wurden die Konfigurationen $4d^9 4f^7 6s^2$ und $4d^9 4f^7 5d^2$ berücksichtigt. Es wurde keine Umkopplung der 4f-Elektronen zugelassen, das $(^6L)^9D$ -Multipllett wird daher von der Rechnung nicht repräsentiert. Das Fehlen dieser Linien führt zu einer deutlich vergrößerten Linienaufspaltung, daher musste die Energieskala des theoretischen Spektrums auf 80% gestaucht werden.

Die Mischung der Konfigurationen führt dazu, dass im $(^8S)^9D$ -Multipllett zusätzliche Linien auftreten. Insbesondere die zuvor als 9D_5 klassifizierte Linie spaltet in drei nahe beieinanderliegende Linien vergleichbarer Intensität auf. Dabei weist die intensivste dieser Linien eine Reinheit von nur 47% auf. Die beiden anderen Linien enthalten noch Beimischungen von 23% bzw. 16% der Konfiguration $4d^9 4f^7 6s^2$. Die anderen Linien hoher Intensität weisen Reinheiten von 70% (9D_3), 73% (9D_1) und 80% (9D_2 , 9D_4 und 9D_6) auf. Im LMDAD zeigt sich eine deutliche Veränderung der Struktur. Der positive Teil des errechneten Dichroismus ist im Vergleich zum negativen Teil etwas größer, als in der Ein-Konfigurations-Rechnung und weist eine spitzere Form auf. Insgesamt stimmt der errechnete LMDAD in dieser Näherung besser mit der Messung überein.

4.2.2 LAD

Abbildung 4.6 zeigt den gemessenen LAD_{0° und den LAD_{45° zusammen mit der Theorie im LS-Kopplungsmodell. Im oberen Teil dieser Abbildung sind die Intensitäten für parallele und senkrechte Ausrichtung der Atome zur Polarisationsachse der Synchrotronstrahlung abgebildet. Im mittleren Teil der Abbildung ist die Differenz dieser beiden Signale, der LAD_{0° , dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung wird der LAD_{45° gezeigt.

In allen Teilen ist die Theorie im LS-Kopplungsmodell als Balkenspektrum eingezeichnet. In den Dichroismusspektren sind zusätzlich, als durchgezogene Linien, die Faltungen der theoretischen Spektren mit Gaußprofilen der Breite 1.4 eV (FWHM) eingezeichnet.

Wie schon im LMDAD wurde auch hier auf eine Normierung des Dichroismus in den Abbildungen verzichtet. Die dargestellten Linienspektren entsprechen also den Faktoren B_{\cos} und B_{\sin} . Diese werden analog zu Gleichung (3.16) aus den in

² Die Mischung der unterschiedlichen Konfigurationen der Valenzelektronen wird auch bei den Messungen der 4f-Photoemission in Kapitel 5 eine entscheidende Rolle spielen.

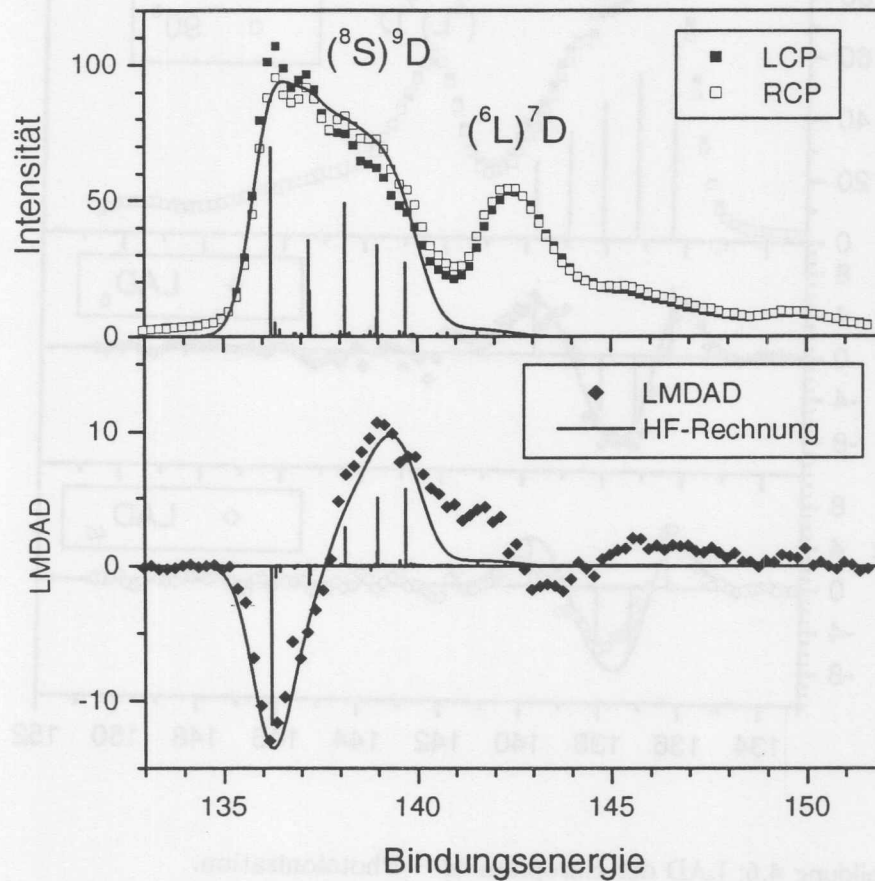


Abbildung 4.5: LMDAD der Europium $4d^{-1}$ -Photoionisation.

Oberer Teil: Eu $4d$ -Photoelektronenspektrum bei Orientierung der Atome mit rechtszirkularer (RCP) und linkszirkularer (LCP) Laserstrahlung. Das Balkenspektrum gibt die Ergebnisse der HF-Rechnung unter Berücksichtigung von Konfigurationsmischungen wieder. Die Abstände der Bindungsenergien in dem errechneten Spektrum wurden auf 80% skaliert.

Unterer Teil: Der LMDAD in Vergleich zur HF-Rechnung.

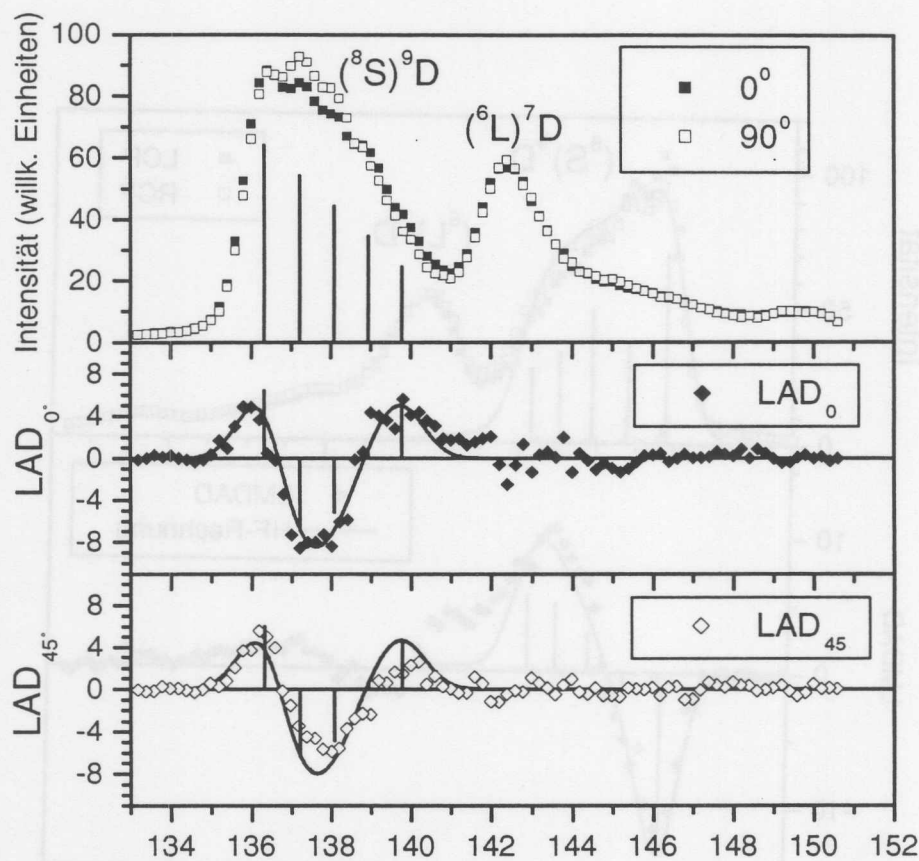


Abbildung 4.6: LAD der Europium $4d^{-1}$ -Photoionisation.

Oberer Teil: Eu $4d$ -Photoelektronenspektrum bei Orientierung der Atome mit linearer Polarisation des Lasers parallel (geschlossene Symbole) bzw. senkrecht (offene Symbole) zur Polarisation der Synchrotronstrahlung. Die Balken bezeichnen die zugrundeliegenden Zustände in LS-Kopplung.

Mittlerer Teil: Das Differenzspektrum ist der Lineare Dichroismus ausgerichteter Atome (LAD_{0°). Die Balken geben die Theorie in LS-Kopplung wieder, die durchgezogene Linie entspricht den Balken, verbreitert mit einer experimentellen Breite von 1.4 eV.

Unterer Teil: Spektrum des LAD_{45° im Vergleich zur LS-Kopplungstheorie. Hier sind starke Abweichungen in der Form des gemessenen Spektrums von der Theorie zu erkennen. Damit wird die Anwendbarkeit des LS-Kopplungsmodells in Frage gestellt.

Gleichungen (3.34) und (3.35) definierten Größen β_{\cos} und β_{\sin} definiert:

$$B_{\cos} = \frac{B_{000}}{\sqrt{3}} \beta_{\cos} \quad (4.6)$$

$$B_{\sin} = \frac{B_{000}}{\sqrt{3}} \beta_{\sin} \quad (4.7)$$

Für die numerische Auswertung der Spektren wird jedoch wieder auf die normierten Größen $\overline{\text{LAD}}_{0^\circ}$ und $\overline{\text{LAD}}_{45^\circ}$ nach (3.43) und (3.44) zurückgegriffen. Die Parameter β_{\cos} und β_{\sin} können nach den Gleichungen (3.34) und (3.35) in die vier Parameter $\beta_{2kk\gamma}$ zerlegt werden. Im Rahmen des Drei-Parameter-Modells können diese Parameter nun nach Gleichungen (3.12), (3.14) und (3.16) in die Form

$$\beta_{2kk\gamma} = \frac{\hat{L}_f^2 \hat{S}_f^2}{\hat{S}_f^2 \hat{J}_f^2} \frac{\tilde{C}_2 \tilde{b}_{2kk\gamma}}{D_p^2 + D_f^2} \quad (4.8)$$

gebracht werden. Einsetzen dieser Werte in die Gleichungen (3.43) und (3.44) und Ausklammern der Parameter $\tilde{b}_{2kk\gamma}$ gibt:

$$\overline{\text{LAD}}_{0^\circ} = \frac{45}{4} \frac{\tilde{C}_2}{2J_f + 1} A_{20} \frac{\tilde{b}_{\cos}}{D_p^2 + D_f^2} \quad (4.9)$$

$$\overline{\text{LAD}}_{45^\circ} = \frac{45}{4} \frac{\tilde{C}_2}{2J_f + 1} A_{20} \frac{\tilde{b}_{\sin}}{D_p^2 + D_f^2} \quad (4.10)$$

Wobei die Parameter \tilde{b}_{\cos} und \tilde{b}_{\sin} als gewichtete Summen über die vier Parameter $\tilde{b}_{2kk\gamma}$ definiert sind. Die Gewichte sind dabei identisch zu denen in den Gleichungen (3.34) und (3.35).

Für den Spezialfall der $4d^{-1}$ -Photoemission ergeben sich die Parameter $\tilde{b}_{k_0kk\gamma}$ nach Gleichung (3.12b) zu:

$$\tilde{b}_{220} = \frac{-\sqrt{210}}{1050} (8D_f^2 + 7D_p^2 - 2\sqrt{6}D_f D_p \cos \Delta) \quad (4.11a)$$

$$\tilde{b}_{202} = \frac{\sqrt{105}}{1050} (2D_f^2 + 7D_p^2) \quad (4.11b)$$

$$\tilde{b}_{222} = \frac{\sqrt{6}}{1050} (8D_f^2 + 7D_p^2 + 23\sqrt{6}D_f D_p \cos \Delta) \quad (4.11c)$$

$$\tilde{b}_{242} = \frac{2\sqrt{30}}{1050} (6D_f^2 - 2\sqrt{6}D_f D_p \cos \Delta) \quad (4.11d)$$

Damit ergeben sich die für den LAD entscheidenden Parameter zu:

$$\tilde{b}_{\cos} = 0.099D_f^2 - 0.053D_p^2 + 0.015D_f D_p \cos \Delta \quad (4.12)$$

$$\tilde{b}_{\sin} = 0.051D_f^2 + 0.076D_p^2 - 0.132D_f D_p \cos \Delta \quad (4.13)$$

So wie die relativen Intensitäten des LMDAD nur von \tilde{C}_1 abhängen³, hängen die relativen Intensitäten des LAD innerhalb des Multipletts nur von den Konstanten \tilde{C}_2 aus Gleichung (3.12c) ab. Diese ergeben sich für das 9D -Multiplett zu:

$$\frac{\tilde{C}_2}{2J_f+1} = \begin{array}{c|c|c|c|c} J_f = & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 \\ \hline & 56 & -70 & -65 & 11 & 110 \end{array} \times \frac{\sqrt{2/3}}{105} \quad (4.14)$$

Auch beim LAD soll die numerische Auswertung nur für die 9D_6 -Linie erfolgen. Für diese Linie erhält man durch Einsetzen von (4.14) und (4.12) bzw. (4.13) in (4.9) und (4.10):

$$\begin{aligned} \overline{\text{LAD}}_{0^\circ} &= A_{20} \frac{0.49D_f^2 - 0.26D_p^2 + 0.07D_f D_p \cos \Delta}{D_p^2 + D_f^2} \\ &= A_{20} \frac{0.49 - 0.26x^2 + 0.07x \cos \Delta}{1 + x^2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \overline{\text{LAD}}_{45^\circ} &= A_{20} \frac{0.25D_f^2 + 0.37D_p^2 - 0.65D_f D_p \cos \Delta}{D_p^2 + D_f^2} \\ &= A_{20} \frac{0.25 + 0.37x^2 - 0.65x \cos \Delta}{1 + x^2} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Experimentell kann der LAD_{0° zu

$$\overline{\text{LAD}}_{0^\circ} \Big|_{J_f=6} = 0.10 \pm 0.02 \quad (4.17)$$

bestimmt werden.

Beim LAD_{45° sind deutliche Abweichungen der Linienform von der Theorie zu erkennen. In der verwendeten Anpassung gibt die Theorie einen zu kleinen Dichroismus bei der 9D_6 -Linie, während die Theorie für die anderen Linien einen zu großen Dichroismus voraussagt. Eine Anpassung aller Linien ist im Rahmen des LS-Kopplungsmodells damit nicht möglich.

Offensichtlich versagt das Drei-Parameter-Modell an dieser Stelle. Im Rahmen der LS-Kopplungstheorie sind Unterschiede im Muster von LAD_{0° und LAD_{45° nicht erklärbar. Die relativen Intensitäten der Linien im Multiplett sind nur durch die Koeffizienten $\tilde{C}_2(J_f)$ gegeben und damit nicht vom Winkel η abhängig.

Daher soll nun zunächst anhand einer HF-Rechnung gezeigt werden, wie unterschiedliche Formen für die LAD erklärt werden können. In Abschnitt 4.2.3 soll nocheinmal auf das Drei-Parameter-Modell zurück gekommen werden.

³Gleichung (4.2)

HF-Rechnung

Eine Ein-Konfigurations-HF-Rechnung, wie sie in Abbildung 4.4 für den LMDAD gezeigt wurde, führt auf identische Verläufe der LAD. Sie soll daher für die LAD nicht gezeigt werden. Unterschiedliche Verläufe der beiden LAD ergeben sich erst, wenn zusätzliche Elektronenkonfigurationen des ionischen Endzustandes zugelassen werden.

Abbildung 4.7 zeigt noch einmal beide LAD im Vergleich zu einer HF-Rechnung, in der zusätzlich zur Konfiguration $4d^9 4f^7 6s^2$ die Konfiguration $4d^9 4f^7 5d^2$ zugelassen wurde. In den Dichroismusspektren machen sich die Mischungen dadurch bemerkbar, dass die Form des LAD_{0° deutlich von der des LAD_{45° abweicht. Obwohl in der Rechnung die Konfiguration $4d^9 4f^7 5d 6s$ nicht berücksichtigt wurde, wird der gemessene Dichroismus in dieser Näherung bereits sehr gut reproduziert.

Die Beimischung der Konfiguration $4d^9 4f^7 5d^2$ bewirkt eine Aufspaltung der $^9 D_5$ -Linie in drei etwa 20 bis 40 meV voneinander getrennte Linien. Im vorliegenden Experiment kann diese Aufspaltung nicht aufgelöst werden. Dennoch steht mit dem LAD eine Messung zur Verfügung, die empfindlich auf die Anregung der Valenzschale reagiert und damit solche Beimischungen sichtbar macht.

4.2.3 Ein vollständiges Experiment?

Ein vollständiges Experiment ist ein Experiment, das Werte für alle Parameter eines Modells liefert. Prinzipiell ist es im Rahmen des Drei-Parameter-Modells möglich, aus den drei unabhängigen Dichroismusmessungen Werte für die Amplituden und die relativen Phasen der Dipolmatrixelemente zu extrahieren. Die Beschränkung auf die relativen Dichroismen, wie sie in dieser Arbeit gemacht wurde, lässt nur noch Rückschlüsse auf das Betragsverhältnis der Matrixelemente x und die Phase Δ zu.

Bei der Photoionisation von Europium ist das Drei-Parameter-Modell eine sehr grobe Näherung. Die Eu-Photoemission kann durch die drei Parameter $|D_{l-1}|$, $|D_{l+1}|$ und Δ nicht vollständig beschrieben werden. Das zeigte sich bereits bei dem Versuch das Drei-Parameter-Modell auf den LAD der $4f$ -Photoemission anzuwenden. Der durch LAD-Messungen erhaltene Phasentilt war mit dem Drei-Parameter-Modell nicht vereinbar [Ver99c].

Im vorliegenden Fall der $4d$ -Photoemission ist der Zusammenbruch des Drei-Parameter-Modells schon daran zu erkennen, dass die Form des LAD_{45° nicht zufriedenstellend erklärt werden kann (Abb. 4.6). Erst die HF-Rechnung unter Einbeziehung von Anregungen der Valenzelektronen gibt die Struktur beider LAD gut wieder (Abb. 4.7). Der Zusammenbruch des Drei-Parameter-Modells kann somit auf die Störung des reinen LS-Multipletts durch die unterschiedlichen Konfigurationen der Valenzelektronen zurückgeführt werden.

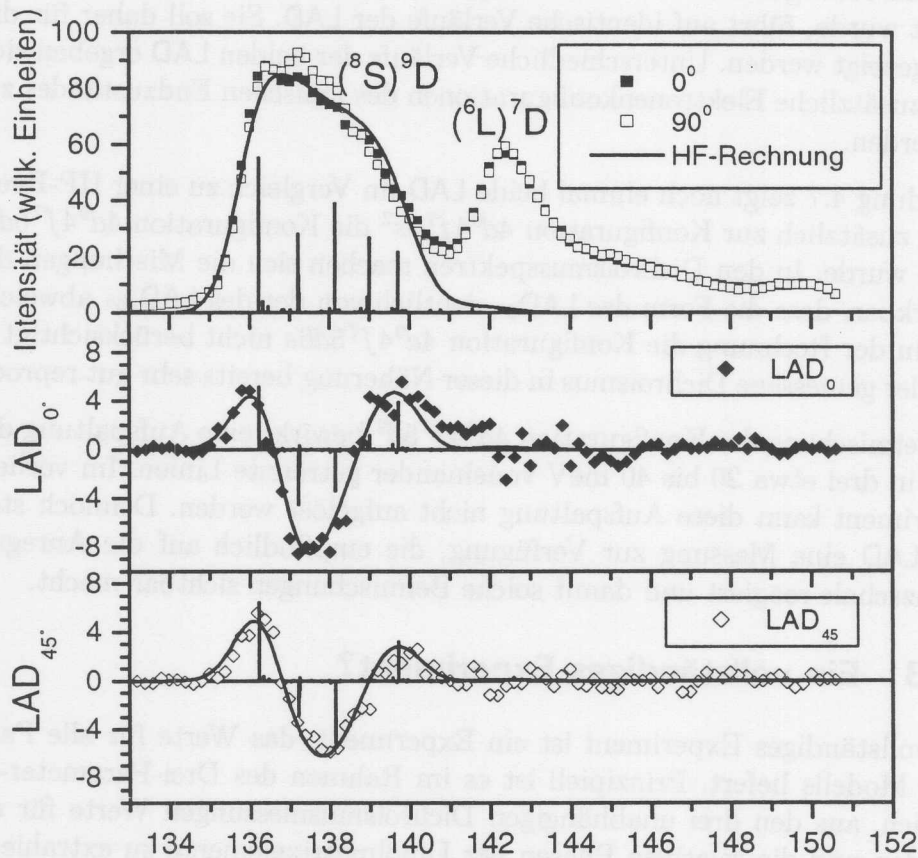


Abbildung 4.7: LAD der Europium $4d^{-1}$ -Photoionisation.

Oberer Teil: Eu $4d$ -Photoelektronenspektrum bei Orientierung der Atome mit linearer Polarisation des Lasers parallel (geschlossene Symbole) bzw. senkrecht (offene Symbole) zur Polarisation der Synchrotronstrahlung. Die Balken bezeichnen die nach dem HF-Verfahren errechneten Zustände.

Mittlerer Teil: Das Differenzspektrum ist der Lineare Dichroismus ausgerichteter Atome (LAD_{0°). Die Balken geben die Ergebnisse der HF-Rechnung wieder, die durchgezogene Linie entspricht den Balken, verbreitert mit einer experimentellen Breite von 1.4 eV.

Unterer Teil: Spektrum des LAD_{45° im Vergleich zur HF-Rechnung. Die Einbeziehung unterschiedlicher Konfigurationen der Valenzelektronen führt zu unterschiedlichen Formen von LAD_{0° und LAD_{45° . Dies erklärt das Versagen des Drei-Parameter-Modells.

4.3 Vergleich mit einer Gd-Oberfläche

Linearer und zirkularer Dichroismus in der Photoemission haben sich zu populären Werkzeugen in der Untersuchung ferromagnetischer und antiferromagnetischer Festkörperoberflächen und Schichtsysteme entwickelt. Wie auch beim Dichroismus in der Photoabsorption [Stö99] können magnetische Eigenschaften mit dieser Methode elementspezifisch gemessen werden. Der Dichroismus in Photoemission zeichnet sich zudem durch eine hohe Oberflächensensitivität und gute erreichbare Ortsauflösung aus.

Zur Interpretation des Dichroismus in Festkörpern und Schichtsystemen der Seltenen Erden kommen oft atomare Modelle zum Einsatz. Sowohl die inneren Schalen, als auch die relativ schwach gebundene $4f$ -Schale sind in metallischen Lanthaniden gut lokalisiert. Es ist also zu erwarten, dass die Photoionisation dieser Schalen atomaren Charakter trägt. In diesem Kapitel soll nun der LMDAD in der $4d$ -Photoionisation atomaren Europiums mit dem zirkularen magnetischen Dichroismus (CMD) an einer Gadoliniumschicht verglichen werden. Ähnliche Vergleiche wurden bereits für das $3d$ -Übergangsmetall Chrom [Bor97, Wer00b] und für die $4f^{-1}$ -Photoionisation von Europium [Ver99b] geführt. In allen Fällen zeigte sich die Nützlichkeit atomarer Modelle zur Erklärung von Photoionisationseffekten in kondensierter Materie.

4.3.1 Elektronenspektrum

Im metallischen Zustand ist Gadolinium dreiwertig. Die $6s$ -Elektronen sowie das $5d$ -Elektron sind ins Leitungsband übergegangen. Damit kann die Photoionisation von Gadolinium in einem ionischen Modell beschrieben werden. Die Endzustände werden beschrieben, indem ein Loch in der $4d$ -Schale an die halb besetzte $4f$ -Schale gekoppelt wird. Der Einfluss der Leitungselektronen wird in erster Näherung vernachlässigt.

Die Photoionisation von atomarem Europium kann in dem gleichen Modell erklärt werden. Hier bilden die beiden Valenzelektronen eine abgeschlossene $6s$ -Schale und tragen damit nicht zum Gesamtdrehimpuls bei. Festes Gadolinium und atomares Europium sollten also ähnliche $4d^{-1}$ -Photoelektronenspektren aufweisen. Unterschiede ergeben sich durch die unterschiedliche Kernladung, sowie durch die unterschiedliche Konfiguration der umgebenden Valenz- bzw. Bindungselektronen.

Abbildung 4.8 zeigt den direkten Vergleich des $4d^{-1}$ -Photoelektronenspektrums einer Gadolinium Oberfläche mit dem atomaren Europiumspektrum aus Abschnitt 4.1. Das Festkörperspektrum ist der Veröffentlichung [Laa96] entnommen. Die Bindungsenergie ist für das Festkörperspektrum, der üblichen Konvention entsprechend, relativ zur Fermikante angegeben (obere Skala). Für das atomare

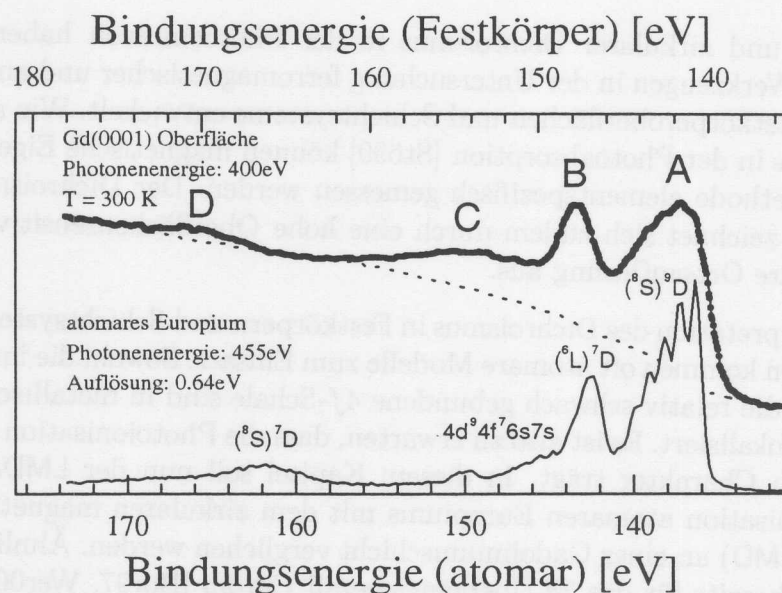


Abbildung 4.8: Vergleich der $4d^{-1}$ -Photoemission von atomarem Europium mit einer Gadolinium (0001)-Oberfläche [Laa96, Ger00]. (Erläuterungen siehe Text.)

Spektrum ist die Bindungsenergie relativ zum Vakuumniveau angegeben (untere Skala).

Über die Herkunft der einzelnen Linien des Festkörperspektrums herrschte lange Zeit Unklarheit. In den ersten Spektren wurden nur die Linien A und B im niederenergetischen Teil des Spektrums aufgenommen. Die Linien wurden den Konfigurationen $(^8S)^9D$ und $(^8S)^7D$ zugeordnet [Kow74]. Die Struktur D wurde wegen ihrer großen Verbreiterung⁴ übersehen. Diese Zuordnung war unbefriedigend, da die relativen Intensitäten nicht das aus den Multiplizitäten erwartete Verhältnis von 9:7 zeigten.

Beim Vergleich des Festkörperspektrums mit dem bereits diskutierten atomaren Europiumspektrum fällt zunächst der zu hohen Bindungsenergien stark ansteigende Untergrund im Festkörperspektrum auf. Dieser ist auf Sekundärelektronen zurückzuführen. Eine Anpassung des Untergrundes an das Experimentelle Spektrum ist als gestrichelte Linie angegeben.

Der Vergleich der Spektren zeigt, dass die wesentlichen Strukturen der 4d-Pho-

⁴ Siehe Abschnitt 4.1 auf Seite 51

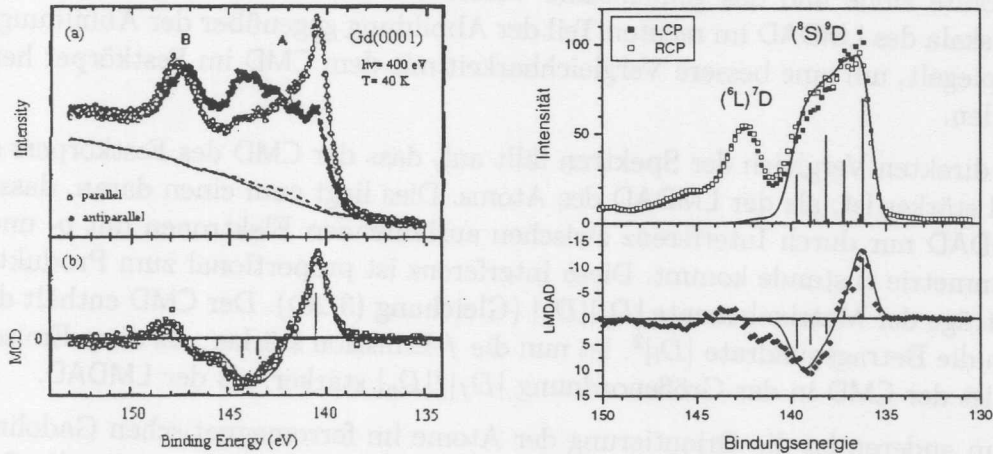


Abbildung 4.9: Vergleich des CMD an einer Gd Oberfläche [Are95](links) mit dem LMDAD von atomarem Europium (Abbildung 4.5). (Erläuterungen siehe Text.)

toemission in beiden Spektren vorhanden sind. Die Linie A im Gadolinium-Festkörperspektrum kann mit dem $(^8S)^9D$ -Multipllett des atomaren Europiums identifiziert werden, die Linie B mit dem $(^6L)^7D$ -Multipllett. Diese Zuordnung findet sich auch in [Laa96]. Ein hochaufgelöstes Festkörperspektrum, in dem die Feinstruktur aufgelöst ist, befindet sich in [Lad96].

Die Struktur D kann mit dem stark verbeiterten $(^8S)^7D$ -Multipllett identifiziert werden. Hier zeigt sich, dass die Coulomb-Aufspaltung im Gadolinium deutlich größer ist, als im Europium. Das kann auf die größere Kernladung im Gadolinium zurückgeführt werden.

Die Struktur C im Gadolinium ist nicht mit den $6s7s$ -Satelliten im Europium vergleichbar. Bei den Satelliten im Europium handelt es sich um Anregungen der Valenzelektronen. Diese sind im metallischen Gadolinium nicht mehr lokalisiert. Die Struktur C kann auf eine Anregung im Leitungsband des Festkörpers zurückzuführen sein. Hierfür spricht die große Breite dieser Struktur.

4.3.2 Dichroismus

Abbildung 4.9 zeigt einen Vergleich des CMD an einer Gadolinium Oberfläche [Laa96] mit dem in dieser Arbeit gemessenen LMDAD an Europium. Beide Spektren wurden bei Anregungsenergien weit entfernt von der Riesenresonanz aufgenommen.

Da es in diesem Vergleich auf die Feinstruktur der Dichroismen und nicht auf die absolute Höhe und das gemeinsame Vorzeichen ankommt, wurde die Amplitudenskala des LMDAD im rechten Teil der Abbildung gegenüber der Abbildung 4.5 gespiegelt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem CMD im Festkörper herzustellen.

Im direkten Vergleich der Spektren fällt auf, dass der CMD des Festkörpers sehr viel stärker ist, als der LMDAD des Atoms. Dies liegt zum einen daran, dass der LMDAD nur durch Interferenz zwischen auslaufenden Elektronen mit p - und f -Symmetrie zustande kommt. Diese Interferenz ist proportional zum Produkt der Beträge der Matrixelemente $|D_p||D_f|$ (Gleichung (3.26)). Der CMD enthält dagegen die Betragsquadrate $|D_l|^2$. Ist nun die f -Emission stärker, als die p -Emission, so ist der CMD in der Größenordnung $|D_f|/|D_p|$ stärker, als der LMDAD.

Zum anderen ist die Orientierung der Atome im ferromagnetischen Gadolinium ausgeprägter, als die des atomaren Europiums. Im Festkörper erfolgt die Orientierung direkt über Austauschwechselwirkung der Elektronen. Dieser Prozess ist unabhängig von der Hyperfeinstruktur und kann damit die maximale Spinorientierung von $A_{10} = \sqrt{7/3}$ erreichen. Das entspricht einer vollständigen Besetzung des Zustands $m_{J_0} = 7/2$. Im atomaren Europium dagegen wird die erreichbare Polarisation durch die Hyperfeinstruktur auf $A_{10} \approx 0.7$ eingeschränkt. Nach der Anpassung in Abbildung 4.4 wurde im vorliegenden Experiment ein Dipolmoment von nur $A_{10} = 0.15$ erreicht. Die Orientierung im Festkörper kann also eine Größenordnung größer sein, als im vorliegenden atomaren Spektrum.

Trotz der starken Unterschiede in der Amplitude der beiden Dichroismen, fällt die starke Ähnlichkeit in der Feinstruktur der Dichroismen auf. Beide Effekte sind sehr stark für die Linie mit der geringsten Bindungsenergie und erfahren innerhalb der Multipletts je einen Nulldurchgang. Auch das Verhältnis von positivem zu negativem Ausschlag ist für beide Spektren vergleichbar. Im $(^6L)^7D$ -Multiplett sind sich die Dichroismen ebenfalls sehr ähnlich, wobei im atomaren Spektrum zusätzlich die Satelliten mit $6s7s$ -Anregung zum Dichroismus beitragen, während im Festkörperspektrum kein Dichroismus der Linie C zu erkennen ist.

Im Rahmen des LS-Kopplungsmodells ist die starke Ähnlichkeit der Dichroismen im $(^8S)^9D$ -Multiplett und auch im $(^6L)^7D$ -Multiplett auf den gemeinsamen Faktor C_1 in den Gleichungen (3.9) zurückzuführen. Da zu beiden Dichroismen in erster Ordnung die Orientierung also die Größen mit dem Index $k_0 = 1$ beitragen, sollte die Feinstruktur von LMDAD und CMD im Rahmen des LS-Kopplungsmodells identisch sein. Die in diesem Kapitel gezeigten Abweichungen vom LS-Kopplungsmodell zerstören diese Struktur nicht vollständig. Der LMDAD und der CMD weisen somit ähnliche Feinstrukturen auf.

Nichtresonante 4f-Photoelektronenspektroskopie

Nachdem in Kapitel 4 Photoelektronenspektren der 4*d*-Elektronen untersucht wurden, soll nun auf die Spektroskopie der 4*f*-Elektronen eingegangen werden. Bevor die 4*f*-Elektronenspektroskopie im nächsten Kapitel in Resonanz mit der 4*d* → 4*f*-Anregung thematisiert wird, soll in diesem Kapitel die nichtresonante 4*f*-Photoelektronenspektroskopie behandelt werden.

Der lineare Dichroismus in der nichtresonanten 4*f*-Elektronenspektroskopie wurde bereits eingehend von A. Verweyen [Ver98] untersucht und wird am Ende dieses Kapitels kurz zusammengefasst. Zunächst soll jedoch das Photoelektronenspektrum im Detail untersucht werden. Dieses Spektrum wurde ebenfalls in [Ver98] thematisiert, im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch neue Messungen mit verbesserter Auflösung durchgeführt. Es scheint daher angemessen, das Spektrum eingehend zu untersuchen, bevor in Kapitel 6 auf die resonante Photoelektronenspektroskopie eingegangen wird.

5.1 Elektronenspektrum

Für die Interpretation von Effekten der Photoionisation ist es wichtig, die genaue Struktur des Spektrums der unpolarisierten Atome zu kennen. Im Falle des Eu $4f^6 6s^2 \ ^7F$ -Multipletts haben sich im Rahmen der Dichroismus-Messungen Abweichungen ergeben, die mit der Annahme eines ungestörten LSJ-Multipletts nicht vereinbar sind [Ver99c]. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, dass dieses Multiplett mit Multipletts verschiedener Anregungen der Valenzschale überlappt. Die Linien des Eu $\ ^7F$ Multipletts haben Bindungsenergien zwischen 9.7 und 10.7 eV. In diesem Bereich befinden sich optischen Messungen zufolge die Multipletts $4f^6 5d^2 \ ^7P$ und $\ ^9P$ sowie $4f^6 5d 6s \ ^9P$ [Mar78].

Aufgrund von Spin-Bahn- und Coulomb-Wechselwirkungen können die Linien unterschiedlicher LSJ-Multipletts untereinander mischen. Sind die Wechselwirkungen sehr schwach, so führt das in zweiter Ordnung Störungsrechnung zu einer

Abweichung der Energieniveaus von der landéschen Intervallregel. In dieser Näherung wird der energetische Abstand der Linien durch die Störung stets vergrößert.

Für starke Wechselwirkungen können die Zustände nur unter Verwendung intermediärer Kopplungsmodelle beschrieben werden. Hierzu werden oft Hartree-Fock-Rechnungen verwendet, die jedoch aufgrund der vielen möglichen Zustände im vorliegenden Fall nicht zum Erfolg führten. Durch die zahlreichen Konfigurationen, die alleine die $4f^6$ -Schale annehmen kann, werden die Matrizen in der Hartree-Fock-Rechnung so groß, dass selbst moderne Rechner an die Grenzen von Rechenzeit und Speicherbedarf stoßen. Zur Interpretation des Spektrums muss also im Folgenden auf Vergleiche mit dem ungestörten 7F -Multiplett sowie mit optischen Messungen eingegangen werden.

5.1.1 Interpretation im LS-Kopplungsmodell

Abbildung 5.1 zeigt das gemessene Europium $4f^{-1}$ -Spektrum. Hierbei wurde das Spektrometer mit einer Durchlassenergie von 20 eV und einem gekrümmten Eintrittsspalt mit einer Breite von 0.5 mm betrieben. Die kinetische Energie auf dem Mittelpunkt des Detektors wurde auf 37.5 eV festgehalten und ein Spektrum in einem Energieintervall von 1.5 eV um diese Energie wurde hochgezählt. Die Intensität der Linien wurde dann um die durch Edelgasmessungen bestimmte Transmissionsfunktion des Detektors korrigiert. Die Atome wurden mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung des BW3 bei 49 eV ionisiert. Die Spaltbreite des Monochromators betrug dabei 250 μm . Die Gesamtauflösung betrug 33 meV und wurde experimentell an Edelgasmessungen sowie durch Anpassung von Gaußprofilen an die Daten bestimmt. Die ausgefüllten Quadrate entsprechen den Messpunkten. Zur Führung der Augen wurden die Messpunkte durch Geraden verbunden. Die erkennbaren Linien wurden mit den Zahlen 1 bis 15 durchnummeriert.

Die Energieabstände der eingezeichneten Balkendiagramme geben Ergebnisse von HF-Rechnungen wieder, bei denen nur die Konfigurationen $4f^6({}^7F)6s^2 {}^7F_J$ zugelassen wurden. Die relativen Intensitäten der Linien sind aus den Multiplizitäten bestimmt, die Position des Linienspektrums wurde durch Anpassung der Linie mit $J = 6$ an die experimentelle Linie Nr. 1 bestimmt. In dieser Rechnung wurden die Coulomb-Integrale mit 80% skaliert, während der Spin-Bahn-Parameter unskaliert blieb. Die Abstände der Linien folgen mit großer Genauigkeit der landéschen Intervallregel. Die gestrichelten Linien geben die errechneten Linienpositionen aus [Ver99c] an, bei denen der Spin-Bahn-parameter auf 95% skaliert wurde.

Ein Vergleich des experimentellen Spektrums mit diesen Linien deutet darauf hin, dass die Linien 1, 7 und 9 mit den Zuständen 7F_6 , 7F_4 und 7F_3 identifiziert werden können. Größere Schwierigkeiten bereiten die Linien mit niedriger Bindungsenergie, bei denen sechs experimentell bestimmte Linien nur drei 7F -Zuständen gegenüberstehen. Ein weiteres Problem ist die Zuordnung des Zustands 7F_5 zu

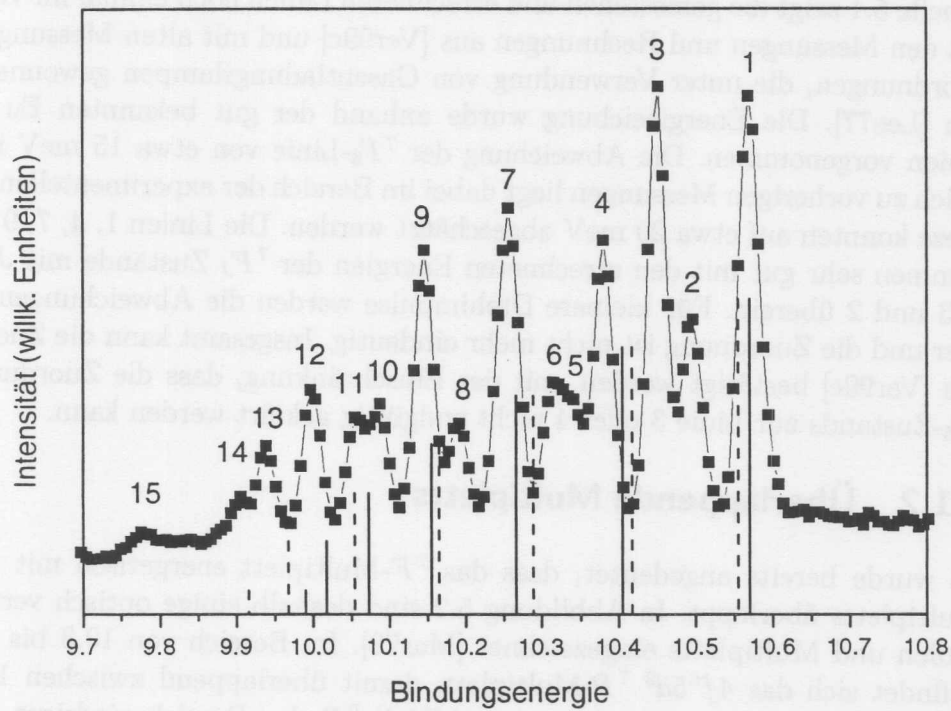


Abbildung 5.1: Europium $4f^{-1}$ -Photoionisationsspektrum. Die experimentelle Auflösung betrug 33 meV. Zum Vergleich wurden zwei 7F_J -Multipletts als Balkendiagramme eingezeichnet. Die durchgezogenen Balken entsprechen der Rechnung aus Tabelle 5.1. Die gestrichelten Balken geben die Rechnung aus [Ver99c] wieder, bei denen der Spin-Bahn-Parameter auf 95% reduziert wurde.

einer der Linien 3 oder 4. Während in [Ver99c] die Linie 3 dem Zustand 7F_5 zugeordnet wurde, soll hier darauf hingewiesen werden, dass diese Zuordnung keinesfalls zwingend ist. Beide Rechnungen zeigen, dass der ungestörte Zustand 7F_5 energetisch zwischen den Linien 3 und 4 liegen sollte. Jede dieser Linien kann eine zu einem anderen Multiplett gehörende Linie sein, die den Zustand 7F_5 zur einen oder anderen Seite verdrängt. Ebenso könnten beide Linien Zustände sein, die aus einer Mischung des Zustandes 7F_5 mit einem anderen Zustand mit Bahndrehimpuls $J = 5$ hervorgegangen sind.

Tabelle 5.1 zeigt die gemessenen und errechneten Linien noch einmal im Vergleich mit den Messungen und Rechnungen aus [Ver99c] und mit alten Messungen und Zuordnungen, die unter Verwendung von Gasentladungslampen gewonnen wurden [Lee77]. Die Energieeichung wurde anhand der gut bekannten Eu $4f^76s$ -Linien vorgenommen. Die Abweichung der 7F_6 -Linie von etwa 15 meV im Vergleich zu vorherigen Messungen liegt dabei im Bereich der experimentellen Fehler. Diese konnten auf etwa 20 meV abgeschätzt werden. Die Linien 1, 4, 7, 9 und 11 stimmen sehr gut mit den errechneten Energien der 7F_J Zustände mit $J = 6, 5, 4, 3$ und 2 überein. Für kleinere Drehimpulse werden die Abweichungen deutlicher und die Zuordnung ist nicht mehr eindeutig. Insgesamt kann die Zuordnung aus [Ver99c] bestätigt werden, mit der Einschränkung, dass die Zuordnung des 7F_5 -Zustands zur Linie 3 oder 4 nicht endgültig geklärt werden kann.

5.1.2 Überlappende Multipletts

Es wurde bereits angedeutet, dass das 7F -Multiplett energetisch mit anderen Multipletts überlappt. In Abbildung 5.2 sind deshalb einige optisch vermessene Linien und Multipletts eingezeichnet [Mar78]. Im Bereich von 10.3 bis 10.6 eV befindet sich das $4f^65d^2$ 7P -Multiplett, damit überlappend zwischen 10.2 und 10.4 eV befinden sich Zustände von $4f^65d^2$ 9P . Im Bereich niedriger Bindungsenergien befindet sich das $4f^65d6s$ 9P -Multiplett zwischen 9.9 und 10.2 eV. Außerdem sind in [Mar78] zahlreiche nicht weiter klassifizierte Energiezustände angegeben, die sich aus optischen Linienspektren von Eu^+ ergeben. Einige von diesen unklassifizierten Linien sind ebenfalls in Abb. 5.2 eingezeichnet.

Die Marken, die die Energieposition der Zustände angeben, wurden mit dem Gesamtdrehimpuls J bezeichnet. Es fällt auf, dass an den beiden bereits den Zuständen 7F_4 und 7F_6 zugeordneten Linien 7 und 1 unklassifizierte Linien mit $J = 4$ und 6 gemessen wurden. Das weckt Vertrauen in die Zuordnung. Für die Zustände des Multipletts mit kleinerem Bahndrehimpuls J sind jedoch keine passenden optisch vermessenen Zustände vorhanden. Die Linie Nr. 4 stimmt mit einem nichtklassifizierten Zustand mit Drehimpuls $J = 5$ überein, was dafür spricht, diese Linie dem 7F_5 Zustand zuzuordnen. Nahe der Linie 3 befindet sich ebenfalls ein vermessener Zustand mit $J = 5$, die Übereinstimmung ist jedoch nicht so gut, wie für Linie 4.

| Nr. | diese Arbeit | | | [Ver99c] | | He I PES [Lee77] | |
|-----|---------------|---------------------|----------|---------------------|----------|------------------|---------------------|
| | Zuord. | E_B ± 0.02 | Rechnung | E_B ± 0.02 | Rechnung | Zuord. | E_B ± 0.03 |
| 1 | 7F_6 | 10.57 | 10.57 | 10.56 | 10.56 | 7F_6 | 10.55 |
| 2 | | 10.50 | | 10.48 | | | |
| 3 | | 10.45 | | 10.44 | 10.42 | 7F_5 | 10.46 |
| 4 | (7F_5) | 10.38 | 10.40 | 10.37 | | 7F_4 | 10.37 |
| 5 | | 10.34 | | | | | |
| 6 | | 10.31 | | 10.30 | | | |
| 7 | 7F_4 | 10.26 | 10.27 | 10.25 | 10.29 | 7F_3 | 10.25 |
| 8 | | 10.19 | | 10.18 | | | |
| 9 | 7F_3 | 10.15 | 10.16 | 10.14 | 10.17 | 7F_2 | 10.15 |
| 10 | | 10.09 | | | | | |
| 11 | (7F_2) | 10.06 | 10.07 | 10.06 | 10.05 | 7F_1 | 10.07 |
| 12 | (7F_1) | 10.00 | 10.02 | 9.99 | 9.97 | 7F_0 | 9.99 |
| 13 | (7F_0) | 9.94 | 9.99 | 9.92 | 9.92 | | |
| 14 | | 9.90 | | | | | |
| 15 | | 9.78 | | | | | |

Tabelle 5.1: Vergleich der Eu $4f^{-1}$ -Bindungsenergien mit Rechnungen und früheren Arbeiten. (Alle Angaben in eV) Die Zuordnung der 7F_5 -Linie weicht in dieser Arbeit von der Zuordnung in [Ver99c] ab. Die Hartree-Fock-Rechnungen wurden in beiden Fällen von Michael Martins durchgeführt und auf die 7F_6 -Linie verschoben. In der Messung aus [Ver99c] ist jedoch der Spin-Bahn-Parameter auf 95% skaliert.

5 Nichtresonante 4f-Photoelektronenspektroskopie

| Nr. | diese Arbeit | | Optische Daten [Mar78] | | |
|-----|--------------|---------------------|------------------------|-----|---------------------------|
| | Zuord. | E_B ± 0.02 | E_B | J | Zuordnung |
| 1 | 7F_6 | 10.57 | 10.58 | 6 | |
| | | | 10.52 | 4 | $4f^6({}^7F)5d^2 {}^7P_4$ |
| 2 | | 10.50 | 10.48 | 3 | $4f^6({}^7F)5d^2 {}^7P_3$ |
| | | | 10.48 | 5 | |
| 3 | | 10.45 | 10.47 | 7 | |
| 4 | $({}^7F_5)$ | 10.38 | 10.37 | 5 | |
| 5 | | 10.34 | 10.36 | 5 | $4f^6({}^7F)5d^2 {}^9P_5$ |
| 6 | | 10.31 | 10.30 | 2 | $4f^6({}^7F)5d^2 {}^7P_2$ |
| | | | 10.29 | 4 | $4f^6({}^7F)5d^2 {}^9P_4$ |
| 7 | 7F_4 | 10.26 | 10.25 | 4 | |
| | | | 10.21 | 3 | $4f^6({}^7F)5d^2 {}^9P_3$ |
| | | | 10.21 | 5 | $4f^6({}^7F)5d6s {}^9P_5$ |
| 8 | | 10.19 | 10.19 | 4 | |
| 9 | 7F_3 | 10.15 | 10.13 | 4 | |
| 10 | | 10.09 | 10.08 | 3 | |
| 11 | $({}^7F_2)$ | 10.06 | 10.08 | 4 | $4f^6({}^7F)5d6s {}^9P_4$ |
| 12 | $({}^7F_1)$ | 10.00 | | | |
| 13 | $({}^7F_0)$ | 9.94 | 9.93 | 3 | $4f^6({}^7F)5d6s {}^9P_3$ |
| 14 | | 9.90 | 9.88 | 3 | |
| 14 | | | 9.88 | 2 | |
| 15 | | 9.78 | | | |

Tabelle 5.2: Vergleich der gemessenen Linien mit optischen Messungen aus [Mar78]. Die Gegenüberstellung von Linien auf einer Zeile soll nicht in jedem Fall eine direkte Zuordnung suggerieren. Die Energien der optischen Daten wurden auf zwei Nachkommastellen gerundet. Die Genauigkeit mit der die Linien bekannt sind, ist sehr viel größer.

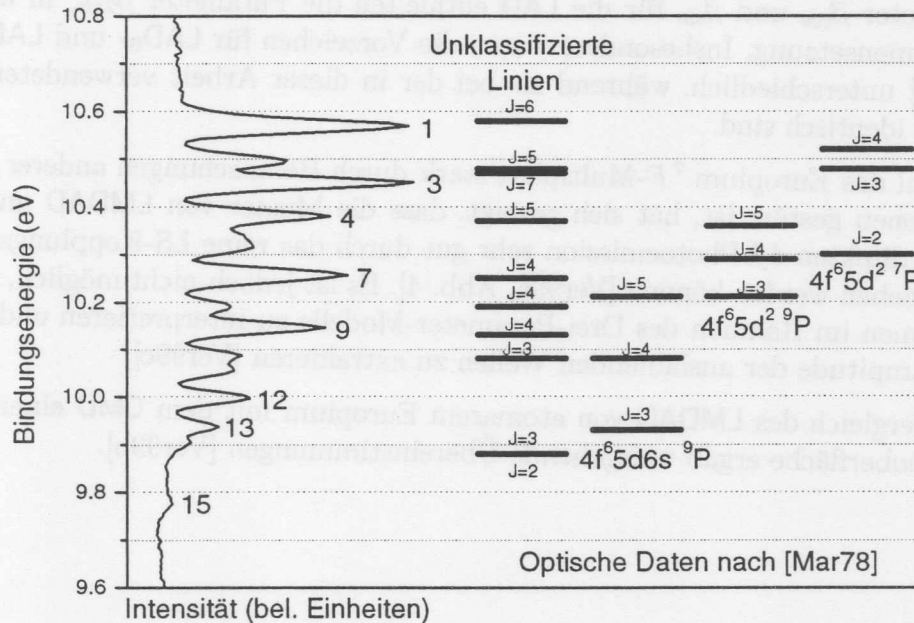


Abbildung 5.2: Das gemessene Europium 4f Photoelektronenspektrum (links) im Vergleich zu optisch vermessenen Energieniveaus aus [Mar78].

Tabelle 5.2 stellt noch einmal die in dieser Arbeit gemessenen Linien der Europium Photoemission den optisch vermessenen Energieniveaus gegenüber. Der Doppelstrich zwischen den Daten dieser Arbeit und den optischen Daten soll verdeutlichen, dass mit dem erscheinen zweier Zustände auf einer Zeile der Tabelle keine Zuordnung suggeriert werden soll. Es zeigt sich aber, dass man den Linien 1, 4 und 7 tatsächlich unklassifizierte Linien mit passenden Drehimpulsen zuordnen kann. Dies rechtfertigt die Zuordnung dieser Linien zu den Zuständen 7F_6 , 7F_5 und 7F_4 .

5.2 Linearer Dichroismus

Der lineare Dichroismus der direkten 4f-Photoionisation wurde von A. Verwey bereits ausführlich behandelt [Ver98]. Da in Kapitel 6 dieser Arbeit die resonante 4f-Photoionisation behandelt wird, sollen an dieser Stelle die wichtigsten Ergebnisse der nichtresonanten 4f-Photoionisation kurz zusammengetragen werden.

Zur Aufnahme der Spektren wurde in [Ver98] ein Zylinderspiegel-Analysator verwendet. Damit ergeben sich Geometriefaktoren, die von denen in dieser Arbeit

abweichen. Der LMDAD weist in [Ver98] das entgegengesetzte Vorzeichen auf, da der Detektor dort auf der gegenüberliegenden Seite stand. Die dynamischen Parameter β_{\cos} und β_{\sin} für die LAD enthielten die Parameter $\beta_{2kk\gamma}$ in anderer Zusammensetzung. Insbesondere waren die Vorzeichen für LAD_{0° und LAD_{45° in [Ver98] unterschiedlich, während sie bei der in dieser Arbeit verwendeten Geometrie identisch sind.

Obwohl das Europium 7F -Multipllett stark durch Beimischungen anderer Konfigurationen gestört ist, hat sich gezeigt, dass die Muster von LMDAD und LAD in der direkten 4f-Photoemission sehr gut durch das reine LS-Kopplungsmodell beschrieben werden können [Ver99a, Abb. 4]. Es ist jedoch nicht möglich, die Dichroismen im Rahmen des Drei-Parameter-Modells zu interpretieren und Phase und Amplitude der auslaufenden Wellen zu extrahieren [Ver99c].

Der Vergleich des LMDAD von atomarem Europium mit dem CMD einer Gadoliniumoberfläche ergab weitgehende Übereinstimmungen [Ver99b].

Eu 4d-4f Riesenresonanz

Die bisherigen Spektren wurden ausschließlich mit Anregungsenergien aufgenommen, die von möglichen Resonanzen weit entfernt sind. In diesem Kapitel sollen nun 4f-Photoionisationsspektren im Bereich der Riesenresonanz behandelt werden. Als Riesenresonanz wird bei den Lanthaniden die resonante Struktur nahe der 4d-Ionisationsschwellen bezeichnet. Bei diesen Energien wird zusätzlich zu den direkten Photoionisationsprozessen die Anregung eines 4d-Elektrons in die teilbesetzte 4f-Schale möglich. Der so entstandene angeregte Zustand zerfällt sehr schnell unter Emission eines Elektrons. Aufgrund seiner kurzen Lebensdauer ist der angeregte Zustand stark verbreitert. Zu experimentellen Untersuchungen der Europium Riesenresonanz siehe [Bec96] und die dort angegebenen Referenzen.

Die Wechselwirkung einer einzelnen diskreten Resonanz mit einer kontinuierlichen Anregung wurde von U. Fano [Fan61] theoretisch beschrieben. Diese Theorie führt auf die gut bekannten Fanoprofile. Sie wurde für den Fall mehrerer Resonanzen in mehreren Kontinua von F. H. Mies [Mie68] weiterentwickelt. Nach einer Beschreibung des feinstrukturintegrierten Wirkungsquerschnitts im nächsten Abschnitt, soll ein Modell hergeleitet werden, mit dem eine qualitative Beschreibung der feinstrukture aufgelösten Photoelektronenspektren möglich ist. Es wird sich zeigen, dass hierzu die Fanotheorie ausreicht.

In den darauf folgenden Abschnitten sollen die bei Anregung im Bereich der Riesenresonanz gemessenen Dichroismusspektren vorgestellt und im Rahmen des entwickelten LS-Kopplungsmodell qualitativ erklärt werden. Für den CMD an festem Gadolinium wurden ähnliche Untersuchungen bereits von K. Starke *et al.* [Sta97] durchgeführt. Die dort vorgestellte Herangehensweise lässt sich jedoch nicht direkt auf den linearen Dichroismus übertragen, da die Selektivität der zirkularen Synchrotronstrahlung auf die magnetische Quantenzahl ausgenutzt wurde.

6.1 Photoionisations-Wirkungsquerschnitt

Abbildung 6.1 zeigt eine Messung des partiellen Wirkungsquerschnitts für 4f-Photoionisation bei Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz. Dazu

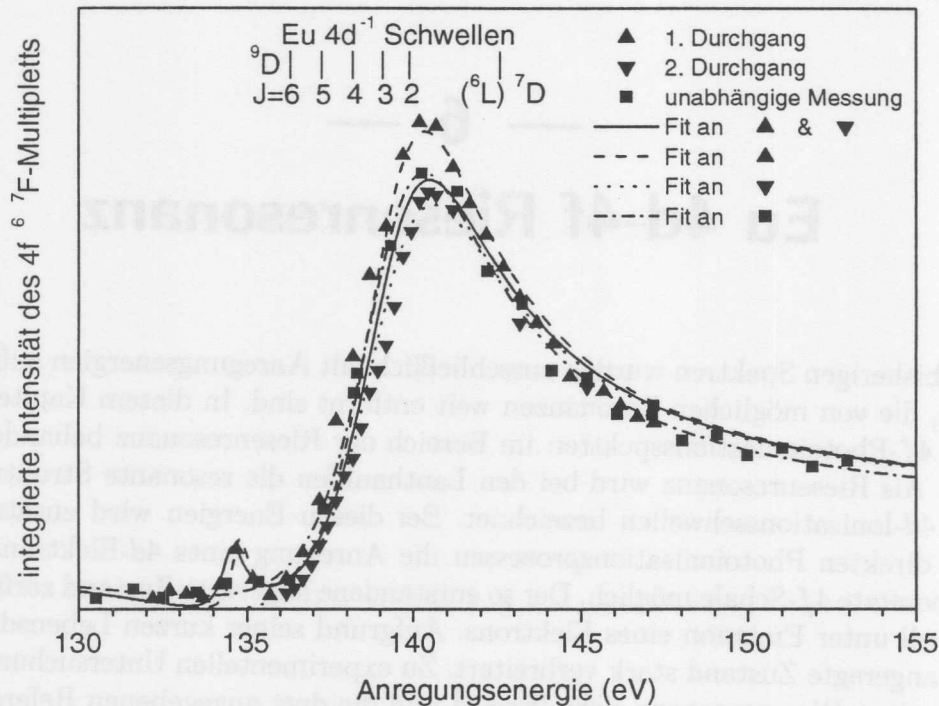


Abbildung 6.1: Europium $4f^{-1} 7F$ -Wirkungsquerschnitt bei Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz. Dargestellt sind zwei unabhängige Messungen, die in je zwei Messdurchgängen erfolgten. Zusätzlich sind die Schwellen der direkten $4d$ -Photoemission nach Tabelle 4.1 eingezeichnet.

wurde das $4f^{-1} 7F$ -Multiplett bei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen. Die über das Multiplett integrierte Intensität wurde als Maß des partiellen Wirkungsquerschnitts gegen die Anregungsenergie aufgetragen. Unterschiede in der Intensität des anregenden Lichts wurden ausgeglichen, indem der Photonenfluss mit einem Cu-Netz im VUV-Strahl mitgeschrieben wurde. Die einzelnen Messpunkte wurden auf den Photonenfluss normiert.

Die Abbildung zeigt die Daten zweier unabhängiger Messungen, die in unterschiedlichen Messzeiten am BW3 am HASYLAB aufgenommen wurden. Die Dreiecke geben die Messwerte aus der Messzeit im Sommer 2000 an. Es wurde in zwei Durchgängen gemessen, wobei zunächst von etwa 132 eV mit einer Schrittweite von 0.5 eV bis etwa 147 eV gemessen wurde. Im zweiten Durchgang wurde dann die niederenergetische Flanke der Resonanz nocheinmal in Schritten von 0.25 eV

nachgemessen, wobei von großen zu kleinen Photonenenergien gemessen wurde. Die Quadrate geben die Ergebnisse einer Messzeit im Sommer 1999 wieder. Auch hier wurde in zwei Durchgängen gemessen, wobei jeweils eine Schrittweite von 2 eV gewählt wurde und im zweiten Messdurchgang Energiewerte zwischen den Werten des ersten Durchgangs aufgenommen wurden.

Zwischen dem ersten und zweiten Messdurchgang der Messung 2000 fällt eine deutliche Abweichung in der Intensität der Linien auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Messung insgesamt etwa vier Stunden dauerte. Über solch eine lange Zeit kann nicht angenommen werden, dass die vom Ofen produzierte Europiumdichte konstant war. Auch in der durch Quadrate dargestellten Messung ist ein Unterschied in der Intensität der Durchgänge zu erkennen. Der Unterschied ist hier nicht so deutlich, da in der Messzeit schneller und mit schlechterer Energieauflösung der Einzelspektren gemessen wurde. Die Messung dauerte insgesamt etwa eine Stunde.

Die eingezeichneten Kurven zeigen Anpassungen von Fanoprofilen an die einzelnen Messreihen. Die in [Ric89] gefundenen Werte $\Gamma \approx 4.6$ und $q \approx 2.0$ für die Hauptresonanz bei 139.3 eV konnte bestätigt werden, wobei experimentelle Fehler und die relativ große Schrittweite die Anpassung erschweren. Für die Vorresonanz bei etwa 135 eV können aus der vorliegenden Messung keine Daten extrahiert werden, da nur wenige Punkte dieser Resonanz vermessen wurden.

Dass die Hauptresonanz gut durch ein Fanoprofil parametrisiert werden konnte, legt den Verdacht nahe, dass es sich um eine einzelne, isolierte Resonanz handelt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der angeregte Zwischenzustand der Konfiguration $4d^9 4f^8$ lässt eine große Zahl von Zuständen zu. Unter der Annahme, dass ein einzelnes Elektron aus der $4d$ -Schale in die unbesetzte $4f$ -Halbschale angeregt wird, ohne dass eine Umkopplung der restlichen $4f$ -Elektronen oder ein Spinnumklapp des $4d$ -Lochs stattfindet, ergibt sich in LS-Kopplung die Konfiguration $4d^9(^2D)4f^8(^7F)6s^2\ ^8P_{5/2,7/2,9/2}$. Der Übergang vom 8S -Grundzustand in einen dieser drei 8P -Zustände ist in Dipolnäherung erlaubt und deshalb sehr stark. Die Spin-Bahn-Aufspaltung dieser drei Zustände ist deutlich kleiner als die Breite der Resonanz, alle drei Zwischenzustände liegen also innerhalb dieser Resonanz.

Die Kopplung (7F) der achtfach besetzten $4f$ -Schale ist sehr stabil. Um diese Schale umzukoppeln ist eine Energie von mindestens 2.5 eV nötig. Es gibt jedoch eine Vielzahl möglicher Kopplungen von $4d^9(^2D)$ und $4f^8(^7F)$. J. Sugar [Sug72] zeigte mit Hilfe einer HF-Rechnung für Eu^{2+} , dass im Bereich von 138.7 bis 142.6 eV Anregungen in Zustände auftreten, deren führende Komponenten in LS-Basis durch $^8P_{5/2,7/2,9/2}$ und $^6P_{5/2,7/2}$ beschrieben werden können. Im Bereich der Vorresonanz zwischen 134.8 und 137 eV wurden Zustände angegeben, die durch 8F_J und 8G_J charakterisiert sind. Alle angeregten Zustände weisen Gesamtdrehimpulse von $J = 5/2, 7/2$ oder $9/2$ auf. Dies entspricht den durch einen elektrischen Dipolübergang erreichbaren Drehimpulsen. Die umgekoppel-

ten Zustände mit von 8P abweichendem Spin oder Bahndrehimpuls werden über Beimischungen von 8P_J angeregt.

Bisher wurde angenommen, dass die gefüllte 6s-Schale bei der Anregung nicht verändert wird. Wie aber die Untersuchungen der 4d-Photoionisation und der 4f-Photoionisation gezeigt haben, sind die Konfigurationen $5d6s$ und $5d^2$ nahezu mit $6s^2$ entartet und können nicht ignoriert werden.

In Abbildung 6.1 sind zusätzlich die Schwellen der direkten $4d^{-1}$ -Photoionisation aus Tabelle 4.1 eingezeichnet. Oberhalb dieser Schwellen ist der Zerfall des Zwischenzustands unter Aussendung eines Photoelektrons nicht nur in $4d^{10}4f^66s^2$ -Zustände, sondern auch in $4d^94f^76s^2$ -Zustände möglich. Die Energieentartung des Diskreten $4d^94f^86s^2$ -Zustands mit dem $d^94f^76s^2 + \epsilon f$ -Kontinuum ermöglicht eine Mischung dieser Konfigurationen. Das achte 4f-Elektron im Zwischenzustand ist nicht fest gebunden und kann in einen freien Zustand übergehen.

6.2 LS-Kopplungsmodell der resonanten Photoemission

Nachdem gezeigt wurde, dass der gesamte Wirkungsquerschnitt für die 4f-Photoelektronenemission im Bereich der Riesenresonanz durch ein Fanoprofil angenähert werden kann, soll nun ein Modell entwickelt werden, mit dem die feinstrukture aufgelösten Photoelektronenspektren erklärt werden können.

Grundlage der Beschreibung soll hierbei die Theorie der Winkelverteilung von Photoelektronen nach [Bai94] sein. Die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ in Gleichung (3.3) hängen von den Dipolmatrixelementen ab. Diese Matrixelemente sind im allgemeinen abhängig von der Anregungsenergie. Im Bereich der Riesenresonanz ist die Energieabhängigkeit der Matrixelemente stark von der Wechselwirkung mit der $4d \rightarrow 4f$ -Resonanz beeinflusst. Im vorliegenden Experiment ist der Gesamtdrehimpuls J streng erhalten. Das verwendete LS-Kopplungsmodell lässt in Dipolnäherung für jeden Gesamtdrehimpuls nur einen angeregten Zustand zu. Damit ist gewährleistet, dass das Modell mit Hilfe der Fanotheorie [Fan61] befriedigend beschrieben werden kann.

Die angeregten Zustände werden als $4d^94f^8 {}^8P_J$ mit $J = 5/2, 7/2, 9/2$ beschrieben. Sie sollen im Folgenden als $|LSJ\rangle$, mit $L = 1$ und $S = 7/2$, geschrieben werden.

Zur Beschreibung der Feinstruktur im ionischen Endzustand ist es sinnvoll, die Kontinuumszustände mit der Konfiguration $4d^{10}4f^6 + \epsilon l$ als $J_f j$ -gekoppelte Zustände $|L_f S_f J_f, l j : J\rangle$ zu beschreiben. Die Quantenzahlen L_f , S_f und J_f geben Bahndrehimpuls, Spin und Gesamtdrehimpuls des ionischen Endzustands an. l und j sind Bahn- und Gesamtdrehimpuls des auslaufenden Elektrons. Vereinfachend soll angenommen werden, dass die ionischen Endzustände als 7F -Multipllett

beschrieben werden können. Mit dieser Näherung kann zumindest die Struktur des Dichroismus außerhalb der Resonanz gut beschrieben werden [Ver99b]. Die $J_f j$ -gekoppelten Zustände können in einer LS-gekoppelten Basis dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 |L_f S_f J_f, l j : J\rangle &= \sum_{LS} \langle L_f l [L] S_f \frac{1}{2} [S] : J | L_f S_f J_f, l j : J \rangle |L_f l [L] S_f \frac{1}{2} [S] : J\rangle \\
 &= \sum_{LS} \hat{L} \hat{S} \hat{J}_f \hat{j} \begin{Bmatrix} L_f & l & L \\ S_f & \frac{1}{2} & S \\ J_f & j & J \end{Bmatrix} |L_f l [L] S_f \frac{1}{2} [S] : J\rangle
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Zur Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen diskreten und Kontinuumszuständen werden nun analog zu [Fan61, Abschnitt 4] energieabhängige Eigenzustände des Hamiltonoperators gebildet:

$$|\Psi_{J,i,E}\rangle = a_{J,i,E} |LSJ\rangle + \int dE' \left[\sum_l b_{J,i,l,E,E'} |L_f l [L] S_f \frac{1}{2} [S] : J\rangle \right] \tag{6.2}$$

Die Quantenzahlen L und S werden entsprechend der Annahme, dass es sich beim angeregten Zustand um einen 8P -Zustand handelt auf $L = 1$ und $S = 7/2$ festgelegt. Es wird angenommen, dass Gesamtspin S , Gesamtdrehimpuls L sowie Gesamtdrehimpuls J beim Zerfall erhalten sind, so dass die gleichen Quantenzahlen auch in den Kontinuumszuständen auftreten. Der Index i zählt die Eigenzustände für jede Anregungsenergie durch. Für n Kontinuumszustände ist der Eigenzustand n -fach entartet, so dass i Werte von 1 bis n annehmen kann.

Unter den vorliegenden Näherungen gibt es zu jedem Gesamtspin J nur zwei Kontinua, die sich durch den Bahndrehimpuls l des auslaufenden Elektrons unterscheiden. Dieser kann in nichtrelativistischer Näherung die Werte 2 und 4 annehmen. Diese Werte entsprechen auslaufenden Wellen mit d - bzw. g -Symmetrie.¹

Um die Eigenzustände berechnen zu können, ist es notwendig, die Wechselwirkung zwischen angeregten Zuständen und Kontinuumszuständen zu kennen:

$$\langle L_f 2 [L] S_f \frac{1}{2} [S] : J | H | LSJ \rangle = V_{J,d} \tag{6.3a}$$

$$\langle L_f 4 [L] S_f \frac{1}{2} [S] : J | H | LSJ \rangle = V_{J,g} \tag{6.3b}$$

¹ Im Folgenden soll in allen Symbolen, die sich auf den Bahndrehimpuls l des auslaufenden Elektrons beziehen der Index d für $l = 2$ und g für $l = 4$ verwendet werden.

Die Energie der angeregten Zustände wird durch

$$\langle LSJ|H|LSJ\rangle = E_J \quad (6.3c)$$

errechnet.

Vereinfachend soll angenommen werden, dass die Matrixelemente $V_{J,d}$ und $V_{J,g}$ über den gesamten Bereich der Riesenresonanz konstant sind. Damit vereinfacht sich Gleichung (6.2) zu:

$$|\Psi_{J,i,E}\rangle = a_{J,i,E} |LSJ\rangle + b_{J,i,d,E} |L_f 2[L] S_f \frac{1}{2}[S] : J\rangle + b_{J,i,g,E} |L_f 4[L] S_f \frac{1}{2}[S] : J\rangle \quad (6.4)$$

mit:

$$a_{J,1,E} = -\frac{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}}{\sqrt{(E - E_J)^2 + (\Gamma_J/2)^2}} \quad (6.5a)$$

$$b_{J,1,d,E} = -\frac{V_{J,d}}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} \frac{E - E_J}{\sqrt{(E - E_J)^2 + (\Gamma_J/2)^2}} \quad (6.5b)$$

$$b_{J,1,g,E} = -\frac{V_{J,g}}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} \frac{E - E_J}{\sqrt{(E - E_J)^2 + (\Gamma_J/2)^2}} \quad (6.5c)$$

$$a_{J,2,E} = 0 \quad (6.5d)$$

$$b_{J,2,d,E} = \frac{V_{J,g}^*}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} \quad (6.5e)$$

$$b_{J,2,g,E} = -\frac{V_{J,d}^*}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} \quad (6.5f)$$

Der diskrete Zustand verteilt sich also über ein Energieintervall der Breite²

$$\Gamma_J = 2\pi(|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2) \quad (6.6)$$

Die Annahme, dass die Matrixelemente $V_{J,d}$ und $V_{J,g}$ konstant sind, vernachlässigt die Verschiebung der Resonanzposition durch die Wechselwirkung mit dem Kontinuum. Ziel dieses Modells ist jedoch nur eine qualitative Analyse der Vorgänge, die den Dichroismus in der Riesenresonanz beeinflussen. Deshalb kann diese Ungenauigkeit zugunsten einer einfacheren mathematischen Beschreibung hingenommen werden.

Der Zustand $\Psi_{J,1,E}$ enthält Beimischungen von diskreten und kontinuierlichen Zuständen in energieabhängigen Anteilen. Bei der Resonanzenergie $E = E_J$ wechseln die Beimischungen der kontinuierlichen Zustände das Vorzeichen. Für $E < E_J$

² Volle Breite bei der Hälfte des maximalen Wertes (FWHM)

sind die Verhältnisse b/a negativ, für $E > E_j$ sind sie positiv. Es gibt damit destruktive Interferenz auf der einen Seite der Resonanz und konstruktive Interferenz auf der anderen Seite. Die Energieabhängigkeit der Dipolanregung in den Zustand $\Psi_{J,1,E}$ entspricht einem Fanoprofil. Der Zustand $\Psi_{J,2,E}$ enthält dagegen nur Anteile der Kontinuumszustände und ist nicht Energieabhängig. Dieser Zustand ist vollständig von der Resonanz entkoppelt.

Zur Berechnung des Wirkungsquerschnitt für die Absorption reicht es aus, die Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{J,i,E} \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle &= a_{J,i,E}^* \langle LSJ \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle \\ &+ b_{J,i,d,E}^* \langle L_f 2[L] S_f \frac{1}{2}[S] : J \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle \\ &+ b_{J,i,g,E}^* \langle L_f 4[L] S_f \frac{1}{2}[S] : J \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle \end{aligned} \quad (6.7)$$

zu berechnen. Der Wirkungsquerschnitt ist proportional zum Betragsquadrat dieser Matrixelemente.

Für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts der Photoionisation ist zusätzlich der nachfolgende Zerfall des angeregten Zustands in die Kontinua zu beachten. Dieser wird durch die Matrixelemente $V_{J,d}$ und $V_{J,g}$ nach Gleichungen (6.3) berechnet. Auf diese Weise wird es möglich, die Energieabhängigkeit der Matrixelemente aus Gleichung (3.5) abzuschätzen:

$$\begin{aligned} \langle L_f S_f J_f, l j : J \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle &= \\ &\sum_{LS} \langle L_f S_f J_f, l j : J | L_f l [L] S_f \frac{1}{2}[S] : J \rangle \times \\ &\sum_i [b_{J,i,l,E}^* \langle L_f l [L] S_f \frac{1}{2}[S] : J \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle \\ &+ \langle L_f l [L] S_f \frac{1}{2}[S] : J | H | LSJ \rangle a_{J,i,E}^* \langle LSJ \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle] = \\ &\hat{L} \hat{S} \hat{J}_f \hat{j} \begin{Bmatrix} L_f & l & L \\ S_f & \frac{1}{2} & S \\ J_f & j & J \end{Bmatrix} D_{lJ} \end{aligned} \quad (6.8)$$

mit:

$$D_{lJ} = \sum_i [b_{J,i,l,E}^* D_{lJ}^{\text{Kont}} + V_i a_{J,i,E}^* D_J^{\text{Disk}}] \quad (6.9)$$

$$D_{lJ}^{\text{Kont}} = \langle L_f l [L] S_f \frac{1}{2}[S] : J \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle \quad (6.10)$$

$$D_J^{\text{Disk}} = \langle LSJ \| D \| L_0 S_0 J_0 \rangle \quad (6.11)$$

Durch Einsetzen der Koeffizienten aus den Gleichungen (6.5) ergeben sich die

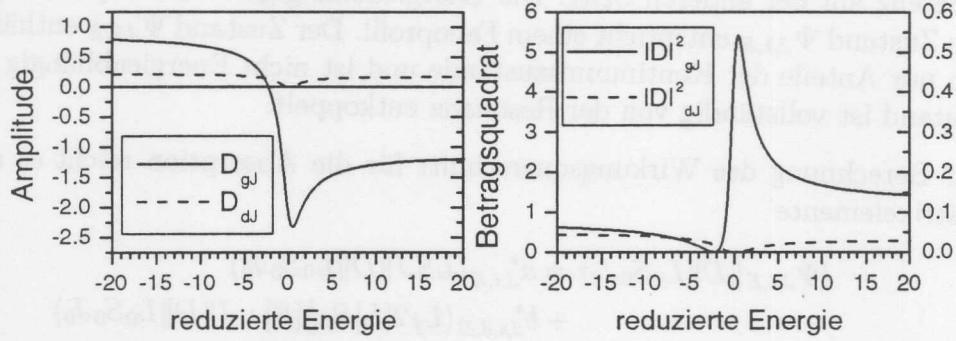


Abbildung 6.2: Links: Die Abhängigkeit der Matrixelemente D_{gJ} und D_{dJ} von der reduzierten Energie ϵ .

Rechts: Die Betragsquadrate der Matrixelemente. Die linke Skala gilt für $|D_{gJ}|^2$, die rechte für $|D_{dJ}|^2$. Letzteres wurde zehnfach vergrößert.

Matrixelemente D_{IJ} zu:

$$D_{dJ} = \left[\frac{V_{J,g}}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} - \frac{V_d^*}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} \frac{\epsilon_J + q_{dJ}}{\sqrt{\epsilon_J^2 + 1}} \right] D_{dJ}^{\text{Kont}} \quad (6.12a)$$

$$D_{gJ} = \left[\frac{-V_{J,d}}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} - \frac{V_g^*}{\sqrt{|V_{J,d}|^2 + |V_{J,g}|^2}} \frac{\epsilon_J + q_{gJ}}{\sqrt{\epsilon_J^2 + 1}} \right] D_{gJ}^{\text{Kont}} \quad (6.12b)$$

mit

$$\epsilon_J = \frac{E - E_J}{\Gamma_J/2} \quad (6.12c)$$

$$q_{IJ} = \frac{V_I D_J^{\text{Disk}}}{\pi V_I^* D_{IJ}^{\text{Kont}}} \quad (6.12d)$$

In den numerischen Rechnungen wurde für D_{gJ} als Formparameter $q_{gJ} = 2$ angenommen. Das Verhältnis D_{gJ}/D_{dJ} wurde auf 5 gesetzt. Dieses Verhältnis stimmt mit HF-Rechnungen von M. Martins bei einer Anregungsenergie von 50 eV überein [Ver98]. Rechnungen in [Yeh85] zeigen, dass der Wirkungsquerschnitt von Europium im Bereich oberhalb von 50 eV stark ansteigt und vor 100 eV ein Maximum erreicht. Bei einer Anregungsenergie von etwas 140 eV im Bereich der Riesenresonanz sollte der nicht resonant verstärkte Wirkungsquerschnitt noch deutlich größer sein, als bei 50 eV. Aufgrund von Rechnungen

für leichtere Elemente [McG70] ist zu vermuten, dass die Photoemission in g -Symmetrie deutlicher ansteigt, als in d -Symmetrie, so dass das Verhältnis bei 140 eV eher größer sein sollte, als bei 50 eV.

Testrechnungen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Matrixelemente haben ergeben, dass der qualitative Energieverlauf der Spektren nur wenig von diesem Verhältnis abhängt, solange D_{gJ} deutlich größer als D_{dJ} ist. Diese Bedingung ist wahrscheinlich auch bei 140 eV gut erfüllt.

Mit der Wahl von $q_{gJ} = 2$ und $D_{gJ}/D_{dJ} = 5$ ergibt sich nach Gleichung (6.12d) $q_{dJ} = 10$. Die Verhältnisse der Matrixelemente für die Kopplung der Kontinua an die Resonanzen $V_{J,g}/V_{J,d}$ wurden willkürlich auf 9.5 gesetzt. Diese Wahl ist nur für den LMDAD entscheidend, da nur dieser Dichroismus stark von der Wahl des Verhältnisses abhängt. Die Wahl wird im Abschnitt 6.3.2 begründet.

Abbildung 6.2 zeigt die Energieabhängigkeit von D_{gJ} und D_{dJ} für ein beliebiges J , wie sie aus den Gleichungen (6.12) folgt. Bei Annäherung an die Resonanz von niedrigen Energien nimmt die Amplitude des Matrixelements D_{gJ} zunächst ab und durchläuft bei der reduzierten Energie $\epsilon_J \approx -q_{gJ}$ den Nullpunkt. Bei $\epsilon_J \approx 1/q_{gJ}$ erreicht das Matrixelement seinen maximalen Betrag. Danach geht der Betrag der Amplitude asymptotisch gegen eins. Die Phase des Matrixelements ist nach der Resonanz um π gegenüber der Phase vor der Resonanz gedreht. Das Matrixelement D_{dJ} schneidet nahe der Resonanz zweimal die Nulllinie. Aufgrund des großen Parameters q_{dJ} ist das Verhalten um die Resonanz beinahe symmetrisch. In diesem Matrixelement überwiegt der konstante Anteil, während für D_{gJ} der fanförmige Anteil überwiegt.

Die rechte Seite von Abbildung 6.2 zeigt die Betragsquadrate der Matrixelemente. Die Darstellung von $|D_{dJ}|^2$ wurde dabei zehnfach vergrößert. Es fällt auf, dass der Wirkungsquerschnitt stark von $|D_{gJ}|^2$ dominiert wird. Dennoch kann $|D_{dJ}|^2$ nicht in jedem Fall vernachlässigt werden. So hängt der LMDAD wesentlich von der Interferenz zwischen auslaufender d -Welle und g -Welle ab. Die Nullstellen der beiden Matrixelemente stimmen in der Energie nicht überein. Es gibt daher keine Energie, für die die Photoemission vollständig verschwindet.

Im vorliegenden Fall gibt es drei diskrete Zustände mit den Gesamtdrehimpulsen $J = 5/2, 7/2$ und $9/2$. HF-Rechnungen von M. Martins [Mar01] haben ergeben, dass diese aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung um etwa 0.8 eV voneinander getrennt sind, wobei die Resonanzen von niedrigster Energie beginnend in der Reihenfolge $J = 5/2, 7/2$ und $9/2$ durchlaufen werden. Das wird von HF-Rechnungen in [Moe99] bestätigt. Diese Anordnung steht im Widerspruch zur HF-Rechnung in [Sug72], die in [Man76] abgebildet ist. In dieser Rechnung werden die Resonanzen in der Reihenfolge $J = 5/2, 9/2, 7/2$ durchlaufen. Der Abstand der ersten beiden Resonanzen beträgt dabei etwa 2 eV. Die Resonanz mit $J = 7/2$ wird durch eine Linie mit ${}^6P_{7/2}$ -Charakter, die sich in der ansteigenden Flanke

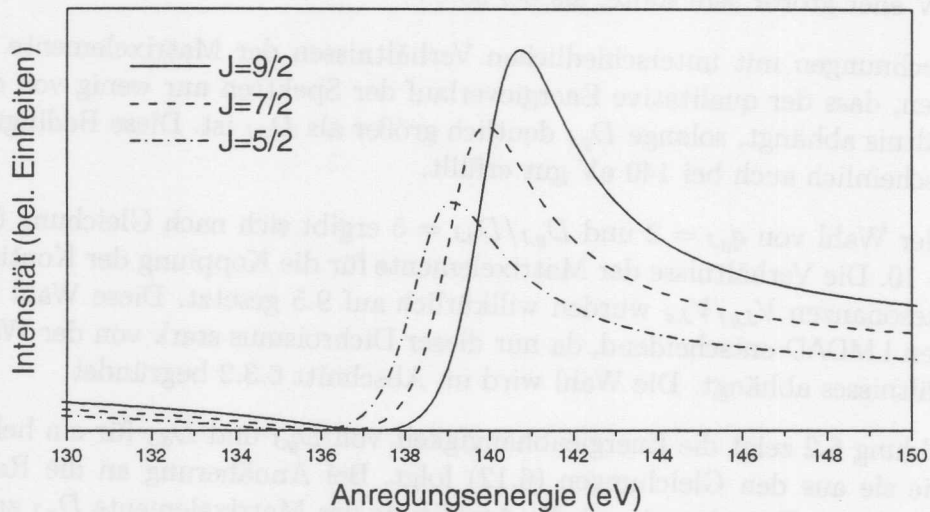


Abbildung 6.3: Intensitäten $|D_{gJ}|^2$ für unterschiedliche Werte von J . Die Resonanzpositionen unterscheiden sich um etwa 0.8 eV. Das Verhältnis der Intensitäten entspricht den Multiplizitäten.

der Resonanz befindet, verdrängt. In den dieser Arbeit zugrunde liegenden HF-Rechnungen und den Rechnungen in [Moe99] befinden sich die 6P -Resonanzen im Bereich der Vorresonanz bei etwa 135 eV in Abbildung 6.1.

Es soll in dieser Arbeit davon ausgegangen werden, dass die relativen Intensitäten der drei Resonanzen den Multiplizitäten von 6:8:10 entsprechen. Abbildung 6.3 zeigt die Fanprofile der drei Resonanzen $|D_{gJ}|^2$. Die q -Parameter wurden dabei einheitlich auf $q_g = 2$ festgelegt. Die Breite Γ beträgt für alle Resonanzen 2.5 eV, dieser Wert liegt am oberen Rand des mit HF-Rechnungen erhaltenen Bereichs zwischen 1.7 und 2.5 eV. Den höchsten Wert anzusetzen ist deshalb sinnvoll, weil die Breite in HF-Rechnungen aufgrund vernachlässigter Zerfallskanäle eher unterschätzt wird. Die Energieposition wurde so gewählt, dass sie etwa mit den Messungen übereinstimmt. Auf eine Darstellung der Intensitäten von $|D_{dJ}|^2$ wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Ihr Einfluß auf den Wirkungsquerschnitt ist gering.

Abbildung 6.4 zeigt den Vergleich des so erhaltenen Energieverlaufs des totalen 4f-Wirkungsquerschnitts mit den gemessenen Größen aus Abbildung 6.1. Der totale Wirkungsquerschnitt entspricht der Summe der drei Kurven aus Abbildung 6.3. Der Beitrag der Betragsquadrate der Matrixelemente D_{dJ} wurde einge-

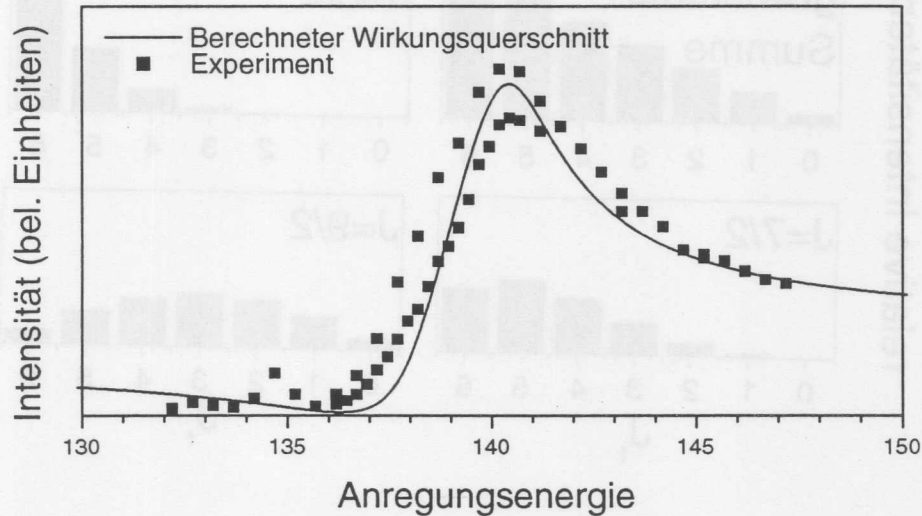


Abbildung 6.4: Vergleich der Energieabhängigkeit des berechneten totalen $4f^{-1}$ -Wirkungsquerschnitts mit den gemessenen Werten aus Abbildung 6.1.

rechnet, ist aber vernachlässigbar gering. Dass der Wirkungsquerschnitt an keiner Stelle vollständig verschwindet, ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass die Minima der drei Fanprofile in Abbildung 6.3 nicht übereinstimmen.

Die gemessene Resonanz wird durch das stark vereinfachte Modell befriedigend wiedergegeben. An der niederenergetischen Flanke weichen die Messwerte von dem Modell ab. Hier scheinen weitere diskrete Zustände zu liegen, die in dem Modell vernachlässigt wurden. Auch in der hochenergetischen Flanke sagt die Modellkurve etwas zu geringe Intensitäten voraus. Ob das an der Annahme einer zu geringen Breite, oder an weitere vernachlässigte Resonanzen liegt, kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Die Übereinstimmung des Modells mit den Messwerten lässt es angebracht erscheinen, mit den angenommenen Parametern weiterzurechnen.

6.3 Feinstruktur in der Riesenresonanz

In den nächsten Abschnitten sollen die partiellen Wirkungsquerschnitte der Feinstruktur, sowie die linearen Dichroismusspektren mit Hilfe dieses Modells untersucht werden. Dazu werden die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ benötigt. Nach

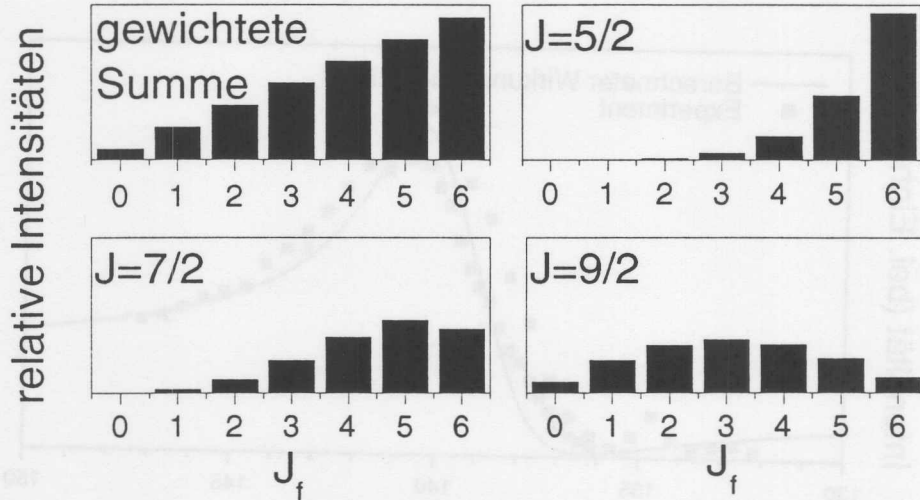


Abbildung 6.5: Relative Intensitäten der 7F -Feinstruktur. Berücksichtigt wurden nur Matrixelemente mit $l = 4$. In der gewichteten Summe wurden die Gesamtdrehimpulse J entsprechend ihren Multiplizitäten berücksichtigt. Außerhalb der Resonanz wird ein Multiplett erwartet, wie es in der gewichteten Summe zu erkennen ist. In der steigenden Flanke nimmt das Gewicht von $J = 5/2$ zu und das Spektrum ähnelt mehr der Grafik oben rechts.

Einsetzen von Gleichung (6.8) in Gleichung (3.5) und einigen Umformungen, die in Anhang A angegeben sind, vereinfachen sich die B -Parameter zu:

$$\begin{aligned}
 B_{k_0 k k_\gamma} &= 3\hat{J}_0 \hat{L}^2 \hat{S}^2 \hat{J}_f^2 \sum_{w' J J' x x'} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-1/2+2J'} \hat{x}^2 \hat{x}'^2 \\
 &\times \hat{U}'(l_0, l'0 | k_0) \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ l & J_f & L_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & L & x' \\ l' & J_f & L_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & l' & l \\ J_f & x & x' \end{Bmatrix} \\
 &\times \hat{J} \hat{J}' \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ J & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & L & x' \\ J' & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & J' & J \\ \frac{1}{2} & x & x' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{Bmatrix} \\
 &\times D_{lJ} D_{l'J'}^* \quad (6.13)
 \end{aligned}$$

Hierbei wurden die künstlichen Quantenzahlen x und x' eingeführt, die die Gesamtdrehimpulse des Innerschalenlochs j und j' ersetzen. Durch die Sechs-J-Symbole in der unteren Reihe wird die Summe über die künstlichen Quantenzahlen auf $x = J \pm 1/2$ bzw. $x' = J' \pm 1/2$ eingeschränkt.

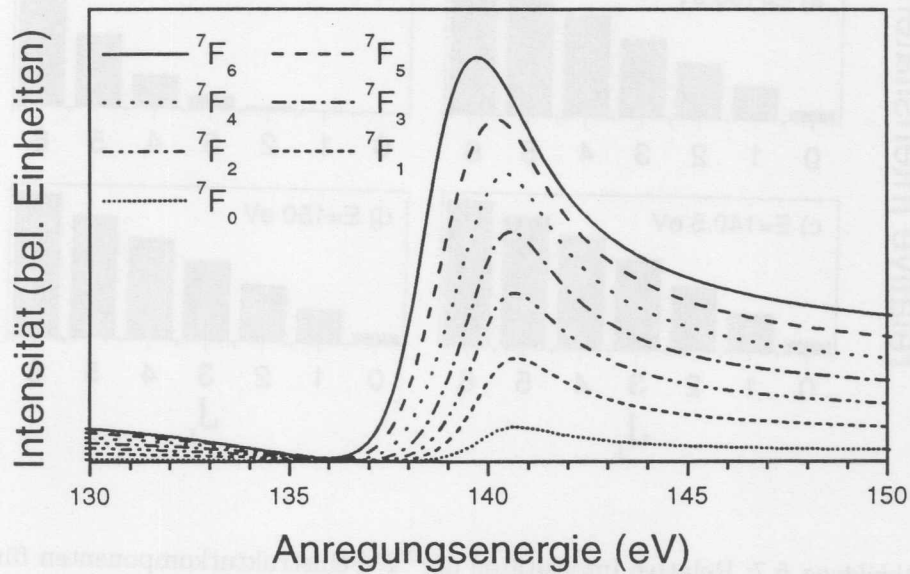


Abbildung 6.6: Relative Intensitäten der 7F -Feinstrukturkomponenten über die Anregungsenergie. Da die Linien mit großem Gesamtdrehimpuls J_f stärker mit dem Zwischenzustand mit $J = 5/2$ gekoppelt sind, durchlaufen sie die Resonanz bei niedrigeren Energien, als die Zustände mit kleinem J_f .

6.3.1 Partiieller Wirkungsquerschnitt

Um den winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt zu bestimmen ist ausschließlich der Faktor B_{000} notwendig. Für die Parameter $k_0, k, k_\gamma = 0$ ergeben sich zahlreiche Vereinfachungen in Gleichung (6.13). Diese reduziert sich auf:

$$B_{000} = \sqrt{3} \widehat{L}^2 \widehat{S}^2 \widehat{J}_f^2 \sum_{IJ} \left(\sum_x \hat{x}^2 \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ l & J_f & L_f \end{Bmatrix}^2 \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ J & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix}^2 \right) |D_{IJ}|^2 = \sum_{IJ} C_{IJ}^0 |D_{IJ}|^2 \quad (6.14)$$

Der dynamischen Parameter B_{000} errechnet sich als gewichtete Summe über die sechs Betragsquadrate der Matrixelemente D_{IJ} . Die Gewichte sind durch die Koeffizienten C_{IJ}^0 gegeben. Diese hängen vom Gesamtdrehimpuls J_f des ionischen

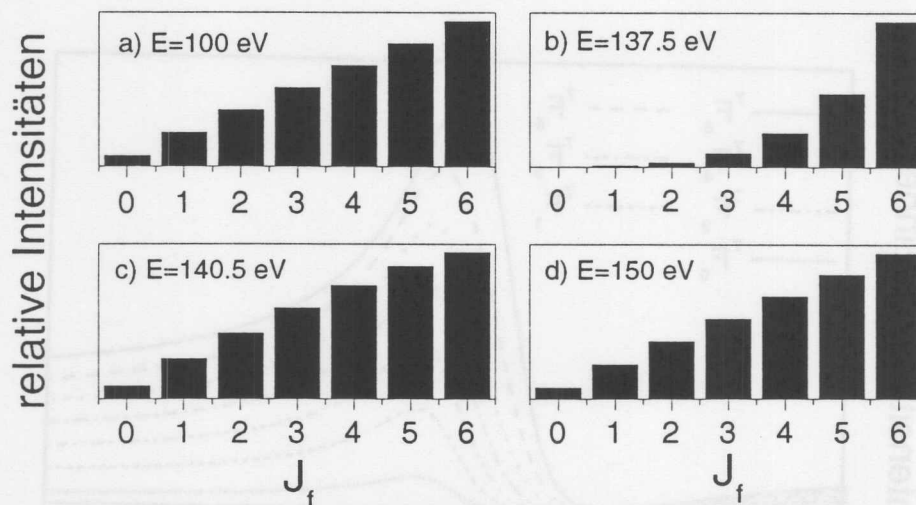


Abbildung 6.7: Relative Intensitäten der 7F -Feinstrukturkomponenten für unterschiedliche Anregungsenergien. Dieser Abbildung liegt die selbe Rechnung wie der Abbildung 6.6 zugrunde. Die Erhöhung der Linie 7F_6 in der niederenergetischen Flanke der Resonanz ist deutlich zu erkennen.

Endzustands ab. Sie errechnen sich als Summe aus zwei Summanden mit je zwei Wigner-Sechs-J-Symbolen. Die Zahlenwerte der Koeffizienten C_{lJ}^0 sind in Anhang A Tabelle A.1 angegeben.

Wie in Abbildung 6.2 gezeigt wurde, dominieren die Betragsquadrate der Matrixelemente mit $l = 4$ über den gesamten Energiebereich³. Daher können die Matrixelemente mit $l = 2$ bei der Bestimmung der partiellen Wirkungsquerschnitte vernachlässigt werden.

Abbildung 6.5 stellt die Koeffizienten C_{gJ}^0 für die möglichen Werte von J in Abhängigkeit von J_f dar. Außerhalb der Resonanz entspricht das Verhältnis $|D_{g5/2}|^2 : |D_{g7/2}|^2 : |D_{g9/2}|^2$ dem Verhältnis der Multiplizitäten 6:8:10. Links oben in Abbildung 6.5 sind die Koeffizienten C_{gJ}^0 entsprechend gewichtet dargestellt. Man erkennt eine lineare Abhängigkeit von J_f , wie sie für die nichtresonante Photoemission aufgrund der Multiplizitäten erwartet werden kann. Dieses Verhalten ist im hochaufgelösten Spektrum in Abbildung 5.1 auf Seite 73 gut zu erkennen.

Aus Abbildung 6.3 ist ersichtlich, dass das Verhältnis der $|D_{gJ}|^2$ mit unterschiedlichem J in der Riesenresonanz nicht konstant ist. Vielmehr überwiegt in der

³Eine Ausnahme bildet der Bereich nahe des Minimums des Fanoprofils. Da in diesem Bereich keine Messungen vorliegen soll auf eine detaillierte Betrachtung verzichtet werden.

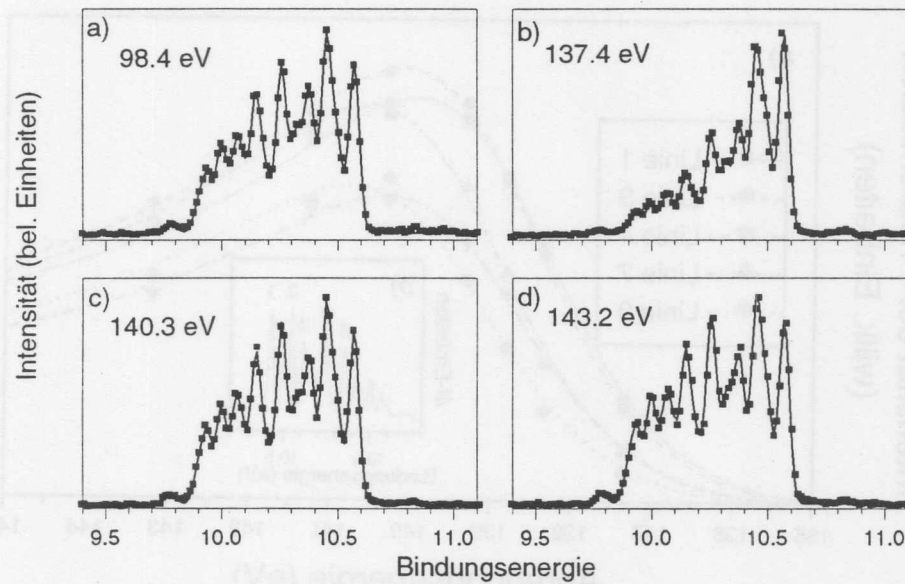


Abbildung 6.8: Europium $4f^{-1}$ -Photoelektronenspektren bei vier verschiedenen Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz.

ansteigenden Flanke zunächst das Matrixelement $|D_{g_{5/2}}|^2$ und dann $|D_{g_{7/2}}|^2$. Entsprechend sollte sich das Verhältnis der 7F -Feinstrukturkomponenten in der steigenden Flanke der Resonanz zugunsten der hohen J_f verschieben. Das Linienverhältnis ähnelt dort eher dem Spektrum oben rechts in Abbildung 6.5.

Abbildung 6.6 zeigt die Energieabhängigkeit der partiellen Wirkungsquerschnitte für die 7F -Feinstruktur wie sie durch Einsetzen der Energieabhängigkeit der Matrixelemente aus den Gleichungen (6.12) in die Gleichung (6.14) errechnet werden. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass die Feinstrukturkomponenten von niedrigen Bindungsenergien beginnend nacheinander die Resonanz durchlaufen. Dabei erreicht die Linie 7F_6 zunächst ihr Maximum. Die Linie 7F_5 folgt in einem Abstand von etwa 0.4 eV. Der Abstand zwischen der Energie, bei der die Linie 7F_5 maximal wird und dem Maximalwert der Linie 7F_4 ist nur noch etwa halb so groß. Zu kleineren J_f nehmen die Abstände der Maxima weiter ab.

Abbildung 6.7 zeigt die relativen Intensitäten des ${}^7F_{J_f}$ -Multipletts für verschiedene Anregungsenergien aus Abbildung 6.6. Bei einer Anregungsenergie von 100 eV deutlich vor der Resonanz entsprechen die Intensitäten etwa den Multiplizitäten. In der Flanke der Resonanz bei einer Anregungsenergie von 137.5 eV dagegen

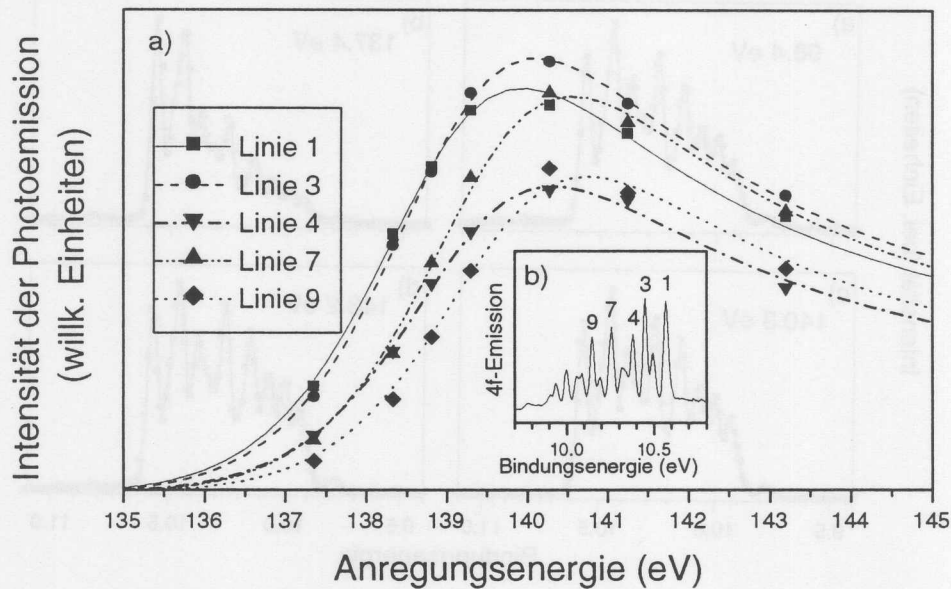


Abbildung 6.9: Relative Intensitäten der Eu 4f-Feinstrukturkomponenten an sieben Energiepositionen im Bereich der Riesenresonanz. Der Energieverlauf der Linien wurde mit Fanoprofilen angepasst. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 6.1 angegeben.

sind die Linien mit hohen Drehimpulsen J_f deutlich erhöht. Nahe des Maximums der Resonanz bei 140,5 eV entspricht das Verhältnis wieder den Multiplizitäten.

Abbildung 6.8 zeigt experimentelle Photoemissionsspektren bei verschiedenen Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz. Die Auflösung war mit etwa 200 meV deutlich schlechter als in Abbildung 5.1. Die wesentlichen Strukturen sind jedoch gut zu erkennen. Die ausgefüllten Punkte geben die gemessenen Daten wieder, die Linien zeigen die Anpassung der im 5. Kapitel vermessenen Linien an die Spektren. Hierbei wurden die gemeinsame Breite aller Linien und die Intensität jeder einzelnen Linie angepasst. Die Auflösung der Messungen reicht aus, um die relativen Intensitäten der deutlichsten Linien zu ermitteln.

Mit Ausnahme des Spektrums d entsprechen die Energien den in Abbildung 6.7 gezeigten Werten. Spektrum a wurde bei einer Anregungsenergie von 98,4 eV mehr als 40 eV vor dem Maximum der Resonanz aufgenommen. Spektrum c wurde etwa am Maximum der Resonanz bei einer Anregungsenergie von 140,3 eV gemessen. Der Vergleich dieser beiden Spektren zeigt, dass die relativen Inten-

| Nr. | Zuordnung | Bindungsenergie (eV) | Resonanz | |
|-----|---------------|----------------------|-----------|------|
| | | | Pos. (eV) | Int. |
| 1 | 7F_6 | 10.57 | 138.79 | 100 |
| 2 | | 10.50 | 138.76 | 53 |
| 3 | ? | 10.45 | 138.96 | 108 |
| 4 | (7F_5) | 10.38 | 139.17 | 76 |
| 7 | 7F_4 | 10.26 | 139.40 | 98 |
| 9 | 7F_3 | 10.15 | 139.59 | 78 |
| 12 | | 10.00 | 139.78 | 53 |

Tabelle 6.1: Parameter der Fano-Anpassung an die wichtigsten Linien des Eu 7F Multipletts. Angegeben sind die Resonanzpositionen sowie die relativen Intensitäten im Vergleich zur 7F_6 -Linie (=100). Außerdem sind die Bindungsenergien und Zuordnungen aus Kapitel 5 angegeben.

sitäten der Linien am Maximum der Resonanz denen außerhalb der Resonanz entsprechen. Auch das Spektrum d bei 143.2 eV an der hochenergetischen Flanke der Resonanz zeigt die gleiche Struktur.

Eine deutlich andere Struktur weist das Spektrum b bei einer Anregungsenergie von 137.4 eV an der niederenergetischen Flanke der Resonanz auf. Hier sind die Linien 1 und 3 den übrigen Linien gegenüber deutlich erhöht. Ein Vergleich mit Abbildung 6.7 zeigt, dass das Modell die gemessenen Verhältnisse sehr gut wiedergibt. Bei einer Anregungsenergie von 137.4 eV am Fuß der Resonanz wird das Spektrum von der Resonanz mit dem ${}^8P_{5/2}$ -Zustand dominiert. Das Spektrum ähnelt daher dem Spektrum rechts oben in Abbildung 6.5.

Nun soll die Energieabhängigkeit der einzelnen Linien untersucht werden und mit der Theorie aus Abbildung 6.6 verglichen werden. Dazu wurden insgesamt sieben Spektren wie in Abbildung 6.8 ausgewertet. Es wurden alle in Tabelle 5.1 aufgeführten Linien an die Spektren angepasst. Ausgewertet wurden die Intensitäten jedoch nur für die intensivsten Linien, da bei der geringeren Auflösung in den schwachen Linien zu große Unsicherheiten auftreten. In Abbildung 6.9 sind die Intensitätsverläufe von fünf ausgewählten Linien über der Resonanz dargestellt. Die Linien sind in dem eingelegten Spektrum zur besseren Identifikation noch einmal bezeichnet. An jedem der Verläufe wurde ein Fano-Profil mit Asymmetrieparameter $q = 2.0$ und einer Breite von $\Gamma = 4.6$ eV angepasst. Variiert wurde dabei nur die Energie E_0 und die Intensität σ_a des Fano Profils.

Die Anpassungen geben die gemessenen Intensitäten gut wieder. Der Vergleich der Maxima zeigt, dass diese für Linien mit steigenden Nummern zu höheren Energien verschoben werden. Dieses Verhalten entspricht den Vorhersagen in Abbildung 6.6. Die Intensitäten der Linien verhalten sich jedoch nicht wie im LS-Kopplungsmodell vorhergesagt. So ist die Linie 3 im Vergleich zu groß, die Linie 4 wirkt zu klein. Es ist beachtenswert, dass alle Linien eine Resonanzkurve durch-

laufen. Sie wechselwirken also alle stark mit den angeregten diskreten Zuständen. Das lässt darauf schließen, dass alle Linien starke Anteile der 7F -Konfiguration haben.

In Tabelle 6.1 sind die Parameter der Fanofunktionen, die an die Linien angepasst wurden angegeben. Zunächst fällt auf, dass die Resonanzpositionen der Linien 1-3-4-7-9-12 beinahe äquidistant mit Abständen von 0.19 bis 0.23 eV verteilt sind. Die Theorie ergibt jedoch, dass der Abstand zwischen den Linien 7F_6 und 7F_5 etwa doppelt so groß ist, wie zwischen den Linien 7F_5 und 7F_4 . Dies deckt sich gut mit der Linienzuordnung, wie sie in Kapitel 5 vorgenommen wurde. Demnach ist die Linie 4 dem Zustand 7F_5 zuzuordnen. Dass die Linie 4 deutlich schwächer ist, als es für den Zustand 7F_5 zu erwarten ist, lässt darauf schließen, dass auch die Linie 3 einen Gesamtdrehimpuls von $J_f = 5$ trägt und stark mit dem Zustand 7F_5 wechselwirkt.

Erwähnenswert ist außerdem, dass die Resonanzposition der kleinen Linie 2 bis auf 0.03 eV mit der von Linie 1 identisch ist. Das lässt darauf schließen, dass es sich bei der Linie 2 um einen Satelliten zur Linie 1 mit Gesamtdrehimpuls $J_f = 6$ handelt. Die Linie erhält ihre Intensität ausschließlich durch Beimischungen des Zustands 7F_6 .

6.3.2 LMDAD

Der normierte lineare magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung ist nach (3.25) proportional zum normierten dynamischen Parameter β_{122} . Wie schon für die 4d-Photoemission in Kapitel 4, sollen auch hier die nicht normierten Spektren gezeigt werden. Für den nicht normierten LMDAD gilt nach Gleichungen (3.16) und (3.6) $\text{LMDAD} \propto B_{122}$. Nach Gleichung (6.13) verhält sich der Parameter B_{122} antisymmetrisch bezüglich Vertauschungen von J und J' . Für $J = J'$ verschwindet das Wigner-Neun-J-Symbol in Gleichung (6.13). Zum LMDAD tragen damit nur Interferenzen zwischen Matrixelementen mit unterschiedlichem J bei. B_{122} lässt sich schreiben als:

$$B_{122} = \sum_{\substack{JJ' \\ J < J'}} C_{JJ'}^{\text{LMDAD}} (D_{IJ} D_{I'J'}^* - D_{IJ}^* D_{I'J'}) \quad (6.15)$$

Die Koeffizienten $C_{JJ'}^{\text{LMDAD}}$ können numerisch aus Gleichung (6.13) gewonnen werden und sind in Anhang A Tabelle A.2 angegeben. Die beitragenden Interferenzen können dargestellt werden als:

$$D_{IJ} D_{I'J'}^* - D_{IJ}^* D_{I'J'} = 2i |D_{IJ}| |D_{I'J'}| \sin \Delta_{IJ'I'J'} \quad (6.16)$$

Dabei sind die $\Delta_{IJ'I'J'}$ die Phasendifferenzen zwischen den Matrixelementen D_{IJ} und $D_{I'J'}$. Im Gegensatz zum Wirkungsquerschnitt, ist es daher für den LMDAD

notwendig Aussagen über den Phasenverlauf der Matrixelemente zu machen. Im nichtresonanten Fall können die Matrixelemente D_{lJ} auf Matrixelemente reduziert werden, die nicht von J abhängen:

$$D_{lJ} = (-1)^{L+S_0+J_0+1} \widehat{J} \widehat{J}_0 \widehat{S}_0^{-1} \begin{Bmatrix} L & J & S_0 \\ J_0 & L_0 & 1 \end{Bmatrix} D_l \quad (6.17)$$

Damit kann die Phasendifferenz außerhalb der Resonanz wie folgt zerlegt werden:

$$\Delta_{lJ'J'} = \Delta_{JJ'} + \Delta_{ll'} \quad (6.18)$$

Für $\Delta_{JJ'}$ ergibt sich nach Gleichung (6.17): $\Delta_{JJ'} = 180^\circ$ für $|J - J'| = 1$ und $\Delta_{JJ'} = 0^\circ$ sonst. Δ_{dg} ist die Phasendifferenz zwischen den ungestörten Zuständen D_{dJ}^{Kont} und D_{gJ}^{Kont} bei gleichem J . Unter der Voraussetzung, dass die Phasendifferenz dieser ungestörten Zustände über den gesamten Energiebereich konstant ist, wird der Energieverlauf der gesamten Phasendifferenz $\Delta_{lJ'J'}$ durch Gleichungen (6.12) bestimmt.

Nach Einsetzen der Matrixelemente aus Gleichung (6.12) in Gleichung (6.15) kann die Phasendifferenz Δ_{dg} zwischen den ungestörten Matrixelementen mit $l = 2$ und $l = 4$ herausfaktorisiert werden. Es ergibt sich die Abhängigkeit:

$$\text{LMDAD} \propto \sin \Delta_{dg} \quad (6.19)$$

Die Wahl der Phasendifferenz Δ_{dg} beeinflusst damit nur die Amplitude, nicht aber die Feinstruktur des LMDAD. Der LMDAD tritt nur bei einer nicht verschwindenden Phasendifferenz Δ_{dg} auf. Da das vorliegende Modell den Energieverlauf des LMDAD nur qualitativ erklären soll, eine quantitative Auswertung aufgrund der zahlreichen Näherungen aber nicht sinnvoll erscheint, soll die Phasendifferenz Δ_{dg} als über den gesamten Energiebereich konstant angenommen werden.

Abbildung 6.10 zeigt den Energieverlauf des dynamischen Parameters B_{122} und damit des LMDAD. Dabei wurden die gleichen Parameter zugrunde gelegt, die in der Beschreibung von Abbildung 6.2 erläutert wurden und auch allen anderen Rechnungen zugrunde liegen. Im oberen Bereich der Abbildung ist zum Vergleich der totale Wirkungsquerschnitt angegeben.

Im Bereich der Riesenresonanz zeigt der LMDAD eine starke Energieabhängigkeit. Die LMDAD der einzelnen Linien haben dispersiven Charakter und weisen ein oder drei Nulldurchgänge auf. Im Bereich der niederenergetischen Flanke der Resonanz dominiert die Linie 7F_6 das Spektrum. Der Dichroismus dieser Linie

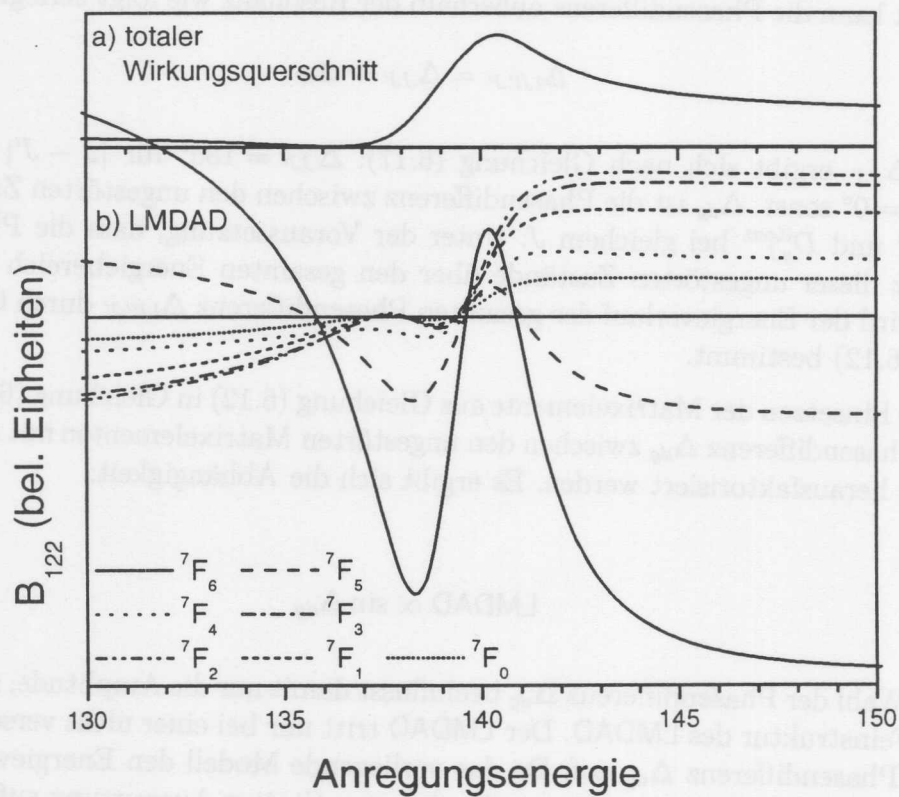


Abbildung 6.10: Abhängigkeit der $7F$ -Feinstruktur des LMDAD von der Anregungsenergie im Bereich der Riesenresonanz. Die dispersive Struktur hängt stark von der Wahl der Parameter ab.

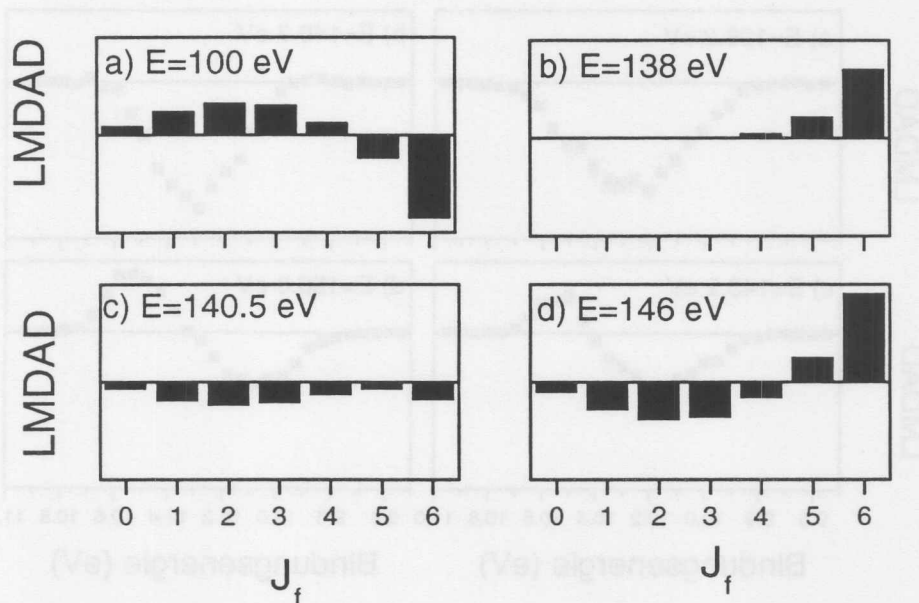


Abbildung 6.11: Feinstruktur des LMDAD für vier unterschiedliche Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz.

ist bei einer Anregungsenergie von 137 eV mehr als drei mal so groß, wie der der zweitgrößten Linie 7F_5 . Die übrigen Linien zeigen kaum Dichroismus. Hieran schließt sich nach dem Nulldurchgang der LMDAD der Linie 7F_6 ein Bereich an, in dem der LMDAD aller Linien das gleiche Vorzeichen aufweist. In diesem Bereich sind die Dichroismen aller Linien in der gleichen Größenordnung. In der hochenergetischen Flanke der Resonanz nehmen die Linien schnell wieder das Verhältnis an, das aus dem nichtresonanten Fall bekannt ist. Das Vorzeichen des LMDAD hat über die Resonanz gewechselt.

Der Energieverlauf des LMDAD hängt stark vom Verhältnis der Wechselwirkungen der Kontinua mit den angeregten Zuständen $V_{J,g}/V_{J,d}$ ab. Dieses Verhältnis wurde mit 9.5 so gewählt, dass die Matrixelemente D_{dJ} über den gesamten Bereich der Riesenresonanz möglichst klein sind. Dieses etwas willkürliche Vorgehen kann damit begründet werden, dass für größere D_{dJ} die Linie 7F_6 das Spektrum über nahezu den ganzen Energiebereich dominiert. Solch ein Verhalten kann jedoch im Experiment nicht beobachtet werden.

Abbildung 6.11 zeigt die Struktur des LMDAD für ausgewählte Energien. Die

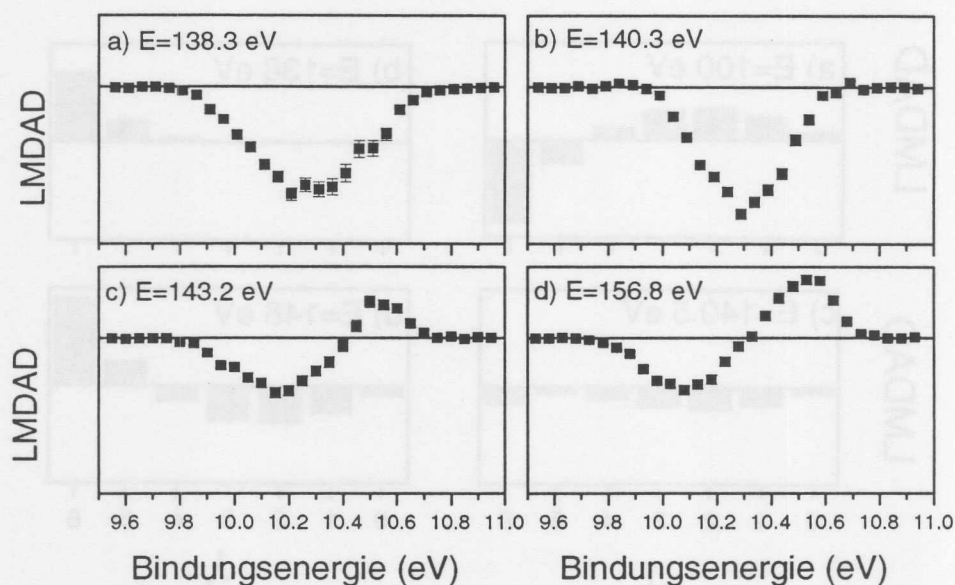


Abbildung 6.12: Experimenteller LMDAD bei vier verschiedenen Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz.

Energien wurden so gewählt, dass alle in Abbildung 6.10 sichtbaren Bereiche dargestellt werden. Teil a zeigt den LMDAD deutlich vor der Resonanz. Das Muster stimmt gut mit den in früheren Arbeiten gemessenen Spektren überein [Ver99b]. Teil b zeigt den Dichroismus für eine Energie von 138 eV. Hier wird der LMDAD stark von der Linie 7F_6 dominiert.

In Teil c ist das Spektrum nahe dem Maximum der Resonanz bei einer Anregungsenergie von 140,5 eV dargestellt. Der Dichroismus weist für alle Linien das gleiche Vorzeichen auf. Die Linien mit kleinem Gesamtdrehimpuls haben stark an Intensität gewonnen. Die Linien 7F_5 und 7F_6 weisen einen Vorzeichenwechsel zwischen Spektrum b und Spektrum c auf.

In Teil d ist der LMDAD für eine Anregungsenergie von 146 eV dargestellt. Hier entspricht die Struktur wieder etwa der des nichtresonanten Falls. Der Dichroismus weist jedoch insgesamt das entgegengesetzte Vorzeichen auf. Das ist nicht überraschend, da die Matrixelemente mit $l = 4$ in der Resonanz einen Vorzeichenwechsel erfahren, während das Vorzeichen der Matrixelemente mit $l = 2$ nicht wechselt.

Abbildung 6.12 zeigt die gemessenen LMDAD für vier verschiedene Anregungs-

energien. Es sind nicht alle Bereiche zu erkennen, die die Modellrechnung ergeben hat. Insbesondere gibt es keinen Hinweis auf einen Bereich, in dem die Linien mit großem Gesamtdrehimpuls das Spektrum dominieren. Schon bei 138.3 eV in der ansteigenden Flanke der Resonanz trägt der gemessene Dichroismus für alle Feinstrukturkomponenten das gleiche Vorzeichen. Etwa bei einer Anregungsenergie von 140.3 eV in der Nähe des Maximums ist ein Nulldurchgang der Linie 1 erkennbar (Teil b). Bei 143.2 eV ist die Linie bereits deutlich im positiven Bereich und bei 156.8 eV entspricht das Spektrum dem Muster, das für den Nichtresonanten Fall bekannt ist [Ver99b].

Ein Vergleich des LMDAD bei Anregungsenergien oberhalb der Riesenresonanz (Abb. 6.12 d) mit dem LMDAD aus [Ver99b, Abb. 2] zeigt übereinstimmende Strukturen. Der LMDAD ist in beiden Spektren für die Linien mit hohen Bindungsenergien positiv und für die Linien mit niedrigen Bindungsenergien negativ. Aufgrund des unterschiedlichen Versuchsaufbaus in [Ver99b] weisen die Geometriefaktoren dort jedoch das gegenteilige Vorzeichen auf. Der Vorzeichenwechsel des LMDAD kann also experimentell bestätigt werden.

Aus den Dichroismusspektren lassen sich keine Energieverläufe der einzelnen Linien extrahieren, da die Auflösung nicht ausreicht, um einzelne Linien zu trennen.

6.3.3 LAD

Zur Berechnung des linearen Dichroismus an ausgerichteten Atomen (LAD) sollen hier wieder die Parameter B_{\cos} und B_{\sin} , wie sie in den Gleichungen (4.6) und (4.7) definiert wurden, Verwendung finden. B_{\cos} ist proportional zum LAD_{0° , B_{\sin} zum LAD_{45° . Diese Parameter setzen sich aus den vier dynamischen Parametern B_{220} , B_{202} , B_{222} und B_{242} zusammen. Aufgrund der vielen relevanten Parameter ist die Berechnung der LAD aufwendiger, als die des Wirkungsquerschnitts und des LMDAD. Der Parameter B_{202} enthalten ausschließlich Beiträge der Betragsquadrate der Matrixelemente $|D_{lJ}|^2$. Die übrigen Parameter enthalten außerdem Interferenzterme der Form $(D_{lJ}D_{l'J'}^* + D_{l'J'}^*D_{lJ})$.

Die Phasendifferenz Δ_{dg} beeinflusst die Form des LAD nur wenig, da die Betragsquadrate $|D_{gJ}|^2$ und Interferenzen zwischen Matrixelementen mit $l = 4$ aber ungleichem J den Dichroismus dominieren. Die Phasendifferenz kann deshalb beliebig gewählt werden. Die Annahme der Konstanz dieser Phasendifferenz ist keine wesentliche Einschränkung der Genauigkeit des Modells. In den vorliegenden Rechnungen wurde Δ_{dg} willkürlich auf 90° festgelegt.

Abbildung 6.13 zeigt die berechneten Energieverläufe für beide LAD. Während der LAD_{45° (oben im Bild) nahezu fanförmige Verläufe der Amplituden aufweist, zeigt der LAD_{0° deutliche Abweichungen hiervon. So besitzt der LAD_{0° der Linie 7F_5 zwei lokale Maxima und der LAD_{0° der Linien 7F_6 und 7F_3 weist je zwei Nulldurchgänge auf. Die absoluten Maxima erreicht der LAD_{0° für alle Linien na-

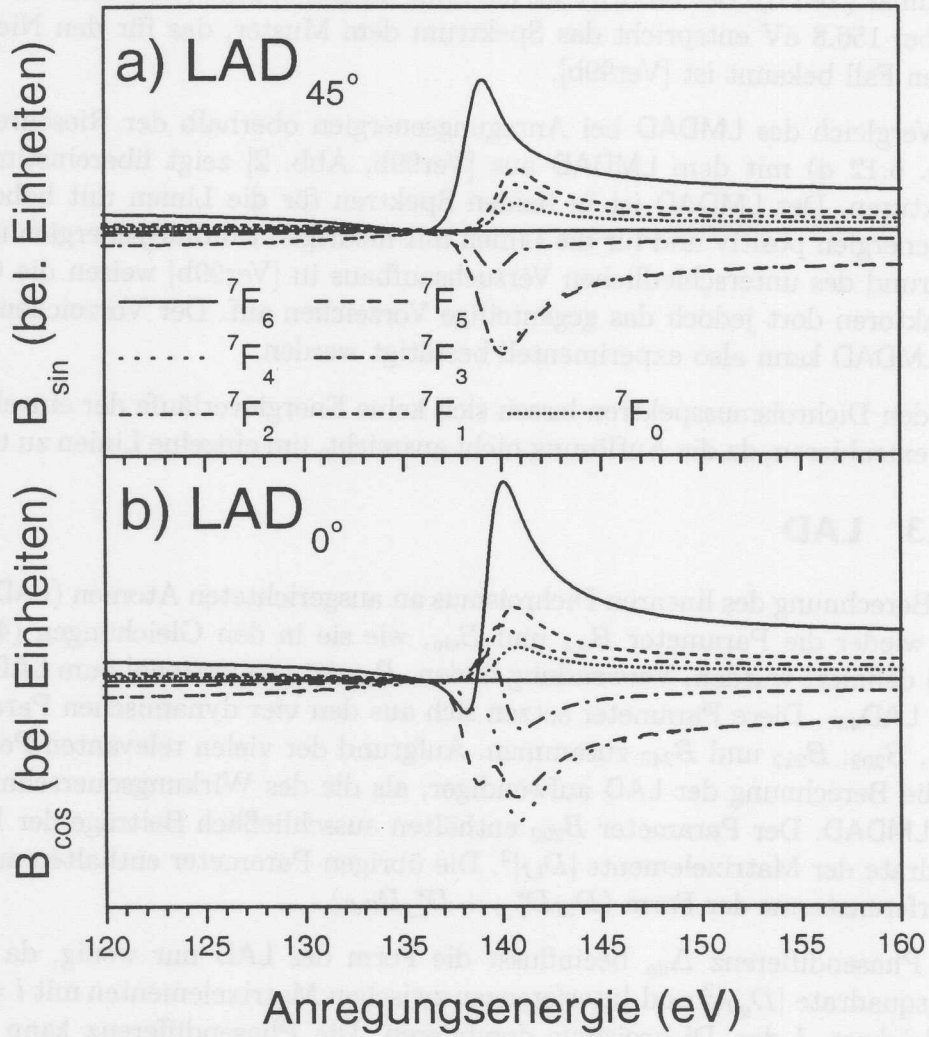


Abbildung 6.13: Abhängigkeit der 7F -Feinstruktur des LAD von der Anregungsenergie im Bereich der Riesenresonanz.

he dem Maximum des totalen Wirkungsquerschnitts. Im LAD_{45° dagegen erreicht die Amplitude der Linie 7F_6 ihr Maxima bei deutlich geringeren Anregungsenergien und der LAD_{45° der Linien mit niedrigen Gesamtdrehimpulsen erreicht das Maximum leicht verzögert.

In Abbildung 6.14 sind beide Dichroismen für vier unterschiedliche Energien als Balkenspektren dargestellt. Durch die Auswahl der Energien sollen dabei, die wesentlichen Punkte der Abbildung 6.13 herausgearbeitet werden. In jeder Grafik ist oben der Faktor $B_{\sin}(\text{LAD}_{45^\circ})$ und unten der Faktor $B_{\cos}(\text{LAD}_{0^\circ})$ dargestellt.

Teil a der Abbildung zeigt die LAD bei einer Anregungsenergie von 138 eV. Der LAD_{0° der Linie 7F_6 zeigt hier seinen größten negativen Ausschlag. Der LAD_{45° ist für diese Linie bereits resonant verstärkt, während er für die anderen Linien stark unterdrückt ist.

In Teil b bei 139 eV ist der LAD_{45° für die Linie 7F_6 nahezu maximal. Für die Linien mit Gesamtdrehimpulsen von $J = 3$ bis 5 befindet sich der LAD_{45° in der ansteigenden Flanke und für die Linien mit kleinem J ist er stark unterdrückt. Der LAD_{0° nimmt in der Linie 7F_5 bei dieser Energie sein erstes lokales Maximum ein. Für die anderen Linien ist er unterdrückt. Zwischen 138 eV und 139 eV wechselt der LAD_{0° der Linie 7F_6 das Vorzeichen.

Teil c zeigt das Spektrum nahe dem Maximum der Resonanz bei 140.5 eV. Hier sind die Formen beider LAD wieder sehr ähnlich. Nur für die Linie 7F_6 ist der LAD_{0° deutlich stärker, als der LAD_{45° . Bei einer Anregungsenergie von 146 eV haben die Strukturen beinahe wieder die Form des LAD außerhalb der Resonanz erreicht. Ein etwas verstärkter LAD_{0° in der Linie 7F_6 ist aber auch hier noch auszumachen.

Abbildung 6.15 zeigt zum Vergleich die gemessenen LAD in gleicher Darstellung. Die Struktur von Spektrum a ist vergleichbar mit Teil b von Abbildung 6.14 nur ist der LAD_{0° der Linien mit hohen Bindungsenergien hier noch vollständig unterdrückt. Spektrum b zeigt eine Struktur, die der Struktur aus Teil c von Abbildung 6.14 entspricht. Der positive Bauch bei hohen Bindungsenergien ist im LAD_{0° sehr viel ausgeprägter, als im LAD_{45° . In diesem ist dagegen der negative Bauch ausgeprägter. Die Spektren c und d zeigen den Übergang zum LAD außerhalb der Resonanz mit gleichen Strukturen in beiden Dichroismen.

Der Vergleich der LAD außerhalb der Resonanz mit den LAD in [Ver98] zeigt, dass die Vorzeichen der beiden Dichroismen hier identisch sind, während in [Ver98] der LAD_{0° im Vergleich zum LAD_{45° das entgegengesetzte Vorzeichen aufweist. Diese Diskrepanz kann auf die unterschiedlichen Geometrien in den Experimenten zurückgeführt werden.

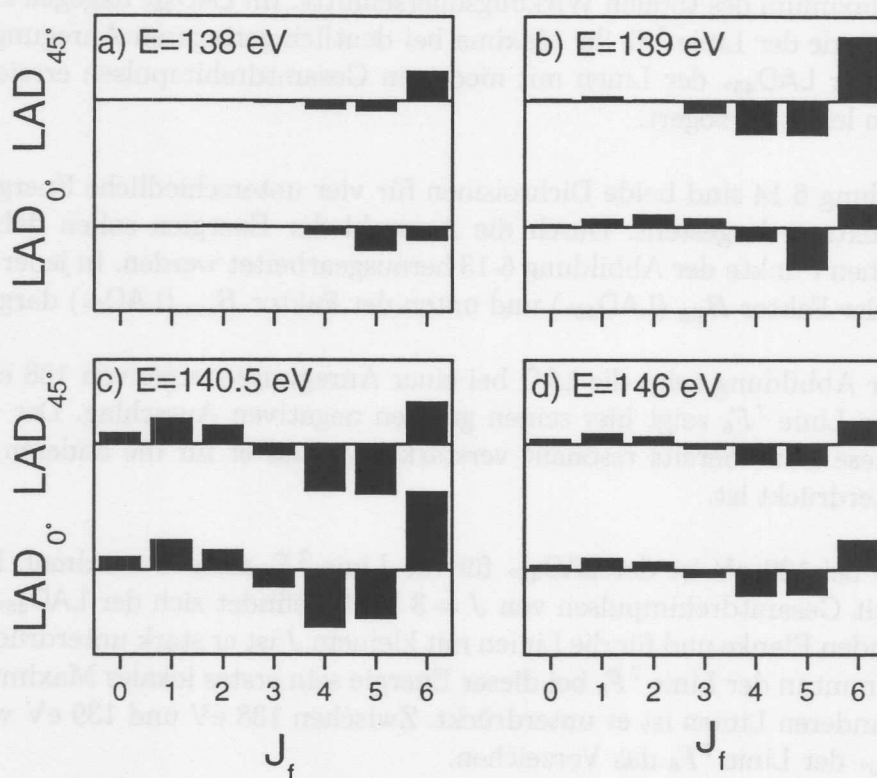


Abbildung 6.14: Errechneter LAD für vier ausgewählte Anregungsenergien in der Riesenresonanz.

6.3.4 Erfolge und Grenzen des LS-Kopplungsmodells

Schon das Versagen des Drei-Parameter-Modells in der nichtresonanten Photoionisation [Ver99c] und die Vielzahl der in Kapitel 5 beobachteten Linien haben gezeigt, dass eine quantitative Übereinstimmung des stark vereinfachten LS-Kopplungsmodells aus Abschnitt 6.2 mit den Messergebnissen nicht zu erwarten ist. Der Vergleich dieses Modells mit den feinstrukturaufgelösten Messungen der relativen Wirkungsquerschnitte, des LMDAD und der LAD in den letzten drei Abschnitten hat gezeigt, dass eine qualitative Beschreibung der Vorgänge in der Riesenresonanz dennoch möglich ist.

Im partiellen Wirkungsquerschnitt und im LAD hat das Modell jeweils gute Übereinstimmung mit dem Experiment gezeigt. Es hat sich gezeigt, dass die wesentlichen Änderungen der relativen Intensitäten und der LAD im 7F -Multipllett auf die unterschiedlich starke Kopplung der Feinstrukturkomponenten an die drei Resonanzen mit $J = 5/2, 7/2$ und $9/2$ zurückzuführen sind. In diesem Punkt stimmt das Modell mit dem Modell überein, mit dem K. Starke *et al.* den CMD in der

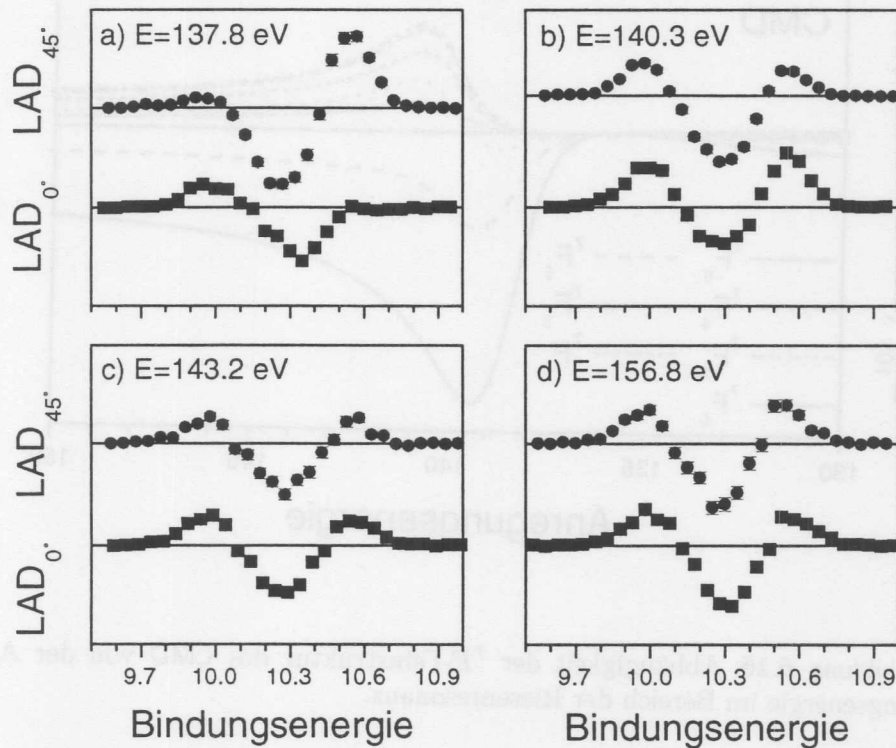


Abbildung 6.15: Experimenteller LAD bei vier verschiedenen Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz.

Riesenresonanz erklärt haben [Sta97].

Der Vergleich des Modells mit dem LMDAD zeigt deutlich die Grenzen des Modells auf. Mit den Zerfallsraten des angeregten Zustands $V_{J,g}$ und $V_{J,d}$ und dem Verhältnis der Amplituden der auslaufenden Elektronenwellen D_{gJ}/D_{dJ} sowie deren Phasendifferenz außerhalb der Resonanz Δ_{dg} gibt es viele Parameter, die Experimenten nicht direkt zugänglich sind. Die Messungen in [Ver99c] haben zudem ergeben, dass es schon außerhalb der Resonanz keinen Satz der Parameter D_{gJ}/D_{dJ} und Δ_{dg} gibt, mit dem der LMDAD im Drei-Parameter-Modell quantitativ beschrieben werden kann.

Qualitativ hat der Vergleich des Modells mit dem Experiment auch im LMDAD ergeben, dass die beobachtete Form des Dichroismus in diesem einfachen Modell erklärt werden kann: Da der LMDAD für jede Linie mindestens einen Nulldurch-

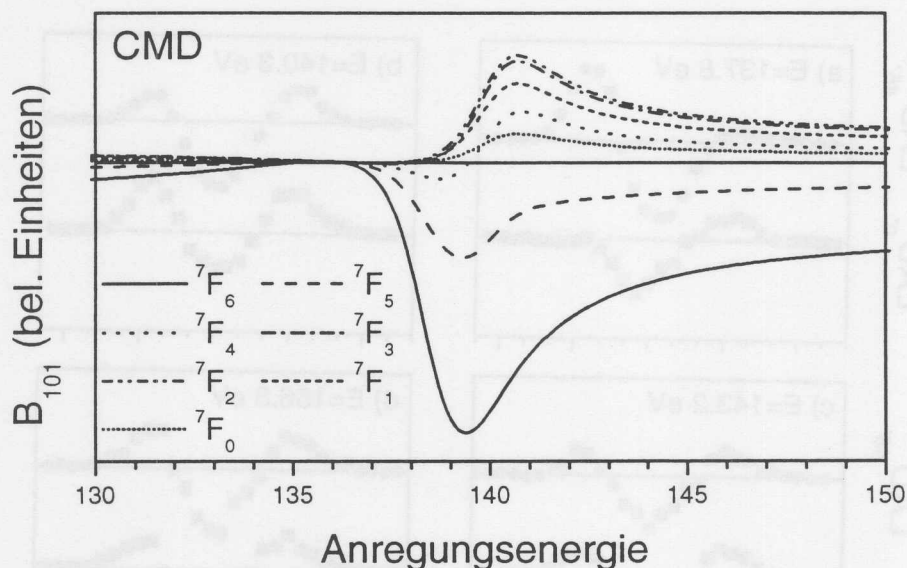


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der 7F -Feinstruktur des CMD von der Anregungsenergie im Bereich der Riesenresonanz.

gang erfährt und diese Nulldurchgänge für die Linien bei unterschiedlichen Anregungsenergien erfolgen, kann es einen Energiebereich geben, in dem der LMDAD für alle Linien das gleiche Vorzeichen aufweist. Im Modell wurden die Parameter so gewählt, dass ein solcher Bereich nahe des Maximums der Resonanz zu erkennen ist. Es ist jedoch nicht gelungen, Parameter zu finden, für die dieser Bereich hinreichend ausgeprägt ist um mit den Messungen übereinzustimmen.

6.3.5 CMD

In der nichtresonanten Photoemission (Kapitel 4) war es sinnvoll, den LMDAD mit dem zirkularen magnetischen Dichroismus (CMD) zu vergleichen. Beide Effekte werden an magnetisch orientierten Atomen gemessen und zeigen deshalb das gleiche Muster in der Feinstruktur. Im diesem Abschnitt soll nun der CMD bei Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz unter Verwendung des LS-Kopplungsmodells berechnet werden. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Messungen mit zirkularer Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden, kann kein Vergleich zu Messungen angestellt werden. Ziel ist es vielmehr, die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum LMDAD aufzuzeigen.

Der CMD berechnet sich aus den dynamischen Parametern B_{101} und B_{121} .⁴ Gleichung (6.13) kann für den Parameter B_{101} stark vereinfacht werden:

$$B_{101} = \sum_{lJ} (-1)^{1+J_0+J} \hat{J}_0 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ J_0 & J_0 & J \end{Bmatrix} C_{lJ}^0 |D_{lJ}|^2 \quad (6.20)$$

Die Faktoren C_{lJ}^0 sind die Koeffizienten für den partiellen Wirkungsquerschnitt. Sie sind in Gleichung (6.14) definiert und für alle Werte von l und J positiv. Die zusätzlichen Faktoren hängen nur vom Gesamtdrehimpuls J ab. Sie sind negativ für $J = 5/2$ und $7/2$ und positiv für $J = 9/2$. Numerische Werte für die Koeffizienten sind in Anhang A Tabelle A.3 angegeben.

Da die Linie 7F_6 vorrangig über das Matixelement $D_{g5/2}$ angeregt wird, ist der CMD für diese Linie negativ und wird in der ansteigenden Flanke der Resonanz deutlich verstärkt. Die Linien mit kleinem Drehimpuls J_f dagegen werden hauptsächlich über $D_{g9/2}$ angeregt. Ihr CMD ist damit positiv und wird bei höheren Energien verstärkt.

Die Berechnung des Parameters B_{121} bereitet deutlich mehr Schwierigkeiten. Da der Index k hier den Wert 2 annimmt, tragen sowohl die Betragsquadrate, als auch Interferenzen zum Parameter B_{121} bei. Ein Vergleich der beiden Parameter ergab jedoch ähnliche Energieverläufe.

Die Annahme, dass die Photoelektronen senkrecht zur einfallenden Synchrotronstrahlung und zur Orientierung der Atome detektiert werden, führt nach Gleichung (3.47) auf:

$$\text{CMD} \propto \sqrt{2}B_{101} + B_{121} \quad (6.21)$$

Abbildung 6.16 zeigt den für diesen Fall errechneten Energieverlauf des CMD für die einzelnen Feinstrukturkomponenten. Wie bereits erläutert, ist der CMD für die Linien 7F_6 und 7F_5 negativ und für die Linien mit niedrigen J_f positiv. Für die Linie 7F_4 weist der CMD einen Nulldurchgang auf, da sie etwa gleich stark an die ${}^1P_{9/2}$ -Resonanz wie an die Resonanzen mit $J = 7/2$ und $5/2$ koppelt. In der niederenergetischen Flanke der Resonanz zeigt diese Linie einen negativen CMD, vor dem Maximum wird der CMD wieder positiv.

Abbildung 6.17 enthält Linienspektren für den CMD bei vier unterschiedlichen Anregungsenergien. Bei 100 eV in Teil a der Abbildung zeigt der Dichroismus das gleiche Muster, wie der LMDAD außerhalb der Resonanz. Teil b zeigt den CMD in der ansteigenden Flanke der Riesenresonanz. Die Linien mit hohem Gesamtdrehimpuls sind stark überhöht. Die Linie 7F_4 , die in allen anderen Spektren einen positiven CMD aufweist, zeigt in der Flanke einen negativen CMD. Die übrigen

⁴Vergleiche Abschnitt 3.1.4

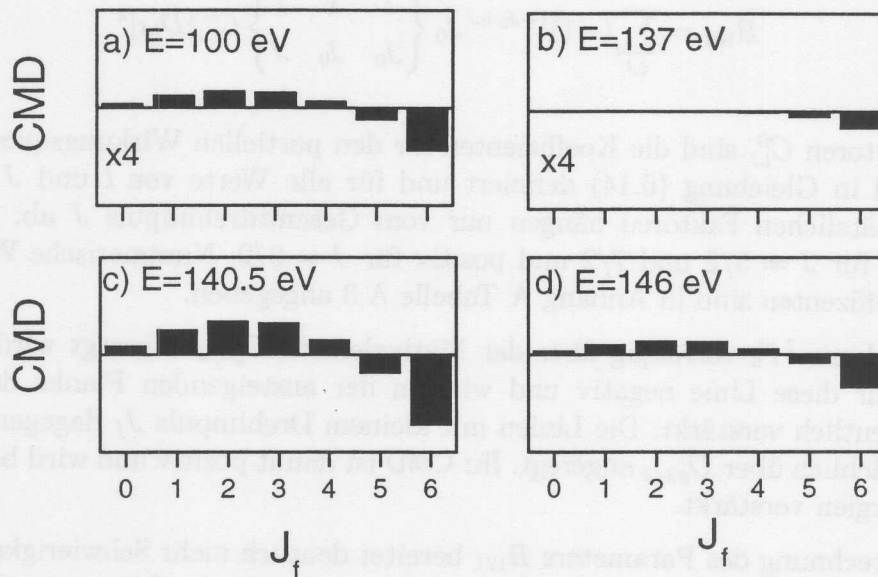


Abbildung 6.17: Errechneter CMD für vier ausgewählte Anregungsenergien in der Riesenresonanz.

Linien sind deutlich unterdrückt. Die Teile c und d zeigen den CMD am Maximum und an der hochenergetischen Flanke der Resonanz. Das Muster entspricht wieder nahezu dem nichtresonanten Fall.

Der Vergleich des CMD mit dem LMDAD zeigt, dass die Effekte in der Riesenresonanz nicht mehr das gleiche Muster aufweisen. Da zum LMDAD nur Interferenzterme beitragen, zeigt er einen dispersiven Energieverlauf. Im CMD dominieren dagegen die Betragsquadrate der Matrixelemente. Diese zeigen einen fanförmigen Energieverlauf. LMDAD und CMD sind also im Bereich der Riesenresonanz nicht vergleichbar.

Der CMD ist in diesem Modell sehr unempfindlich auf Variationen der Phasendifferenz Δ_{dg} und des Amplitudenverhältnis D_{gJ}/D_{dJ} . Die Probleme, die beim LMDAD auftraten sind also nicht zu erwarten.

In [Mis98] findet sich ein direkter Vergleich des CMD von festem Gadolinium am Maximum der Resonanz mit dem CMD deutlich vor der Resonanz. An beiden Energien weisen die Dichroismen etwa die gleiche Struktur auf. Diese Beobachtung wird durch das hier entwickelte Modell gestützt. Die Strukturen Teil a

und Teil c der Abbildung 6.17 weisen ebenfalls vergleichbare Strukturen auf. Die Folgerung der Autoren, dass die Form des CMD im Bereich der Riesenresonanz grundsätzlich erhalten ist, wird durch das vorliegende Modell jedoch nicht gestützt.

In der ansteigenden Flanke der Riesenresonanz ist nach Abbildung 6.17 b eine deutlich abweichende Struktur des CMD zu erwarten. Diese Abweichung ist auch in [Sta97] zu erkennen. In der ansteigenden Flanke der Resonanz ist der CMD in dem Linien mit hohen Bindungsenergien deutlich stärker, als für die übrigen Linien.

6.4 Feinstrukturintegrierter Dichroismus

Allen in dieser Arbeit beschriebenen Dichroismen ist gemeinsam, dass sie außerhalb der Resonanz nur sichtbar sind, wenn die Feinstruktur aufgelöst werden kann. Integration über das Multiplett führt in jedem Fall zum Verschwinden der Differenz, da sowohl für den Faktor C_1 bei orientierten Atomen, als auch für den Faktor C_2 bei ausgerichteten Atomen die Summe über alle J_f verschwindet. Diese Summenregeln gelten jedoch nicht mehr für Anregungsenergien im Bereich der Riesenresonanz. Resonanzen können daher ausgenutzt werden, um Informationen über die Polarisation von Atomen zu erhalten, ohne dass die Auflösung der Feinstruktur nötig ist.

Beispiele für Spektren ohne Auflösung der Feinstruktur sind Absorptionsspektren, Messungen der gesamten Elektronenausbeute (engl. *total electron yield*) und Fluoreszenzspektren [Kri96, Wit00]. Die Elektronenausbeute kann mit einem Elektronen-Emissionsmikroskop [Mar00] mit hoher Ortsauflösung gemessen werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Domänenstruktur ferromagnetischer und antiferromagnetischer Festkörper aufzuzeichnen. Absorptions- und Fluoreszenzmessungen haben gegenüber der Elektronenspektroskopie den Vorteil nicht von starken magnetischen Feldern gestört zu werden. So ist es mit diesen Methoden möglich, ferromagnetische Hysteresekurven mit Hilfe von Dichroismusmessungen vorzunehmen.

In diesem Abschnitt soll das entwickelte Modell genutzt werden, um Vorhersagen über den Dichroismus in den oben genannten Verfahren zu machen. Dazu werden die Dichroismen über die Feinstrukturkomponenten summiert. Dieses Vorgehen berücksichtigt nur die Vorgänge, die zur Emission eines $4f$ -Elektrons führen. Andere Kanäle, die auch zur Absorption und zur Elektronenausbeute beitragen, werden ignoriert. Innerhalb der Riesenresonanz der Seltenen Erden ist das jedoch eine gute Näherung, da die $4f$ -Photoionisation in diesem Energiebereich dominant ist.

Abbildung 6.18 zeigt die Energieabhängigkeit der unterschiedlichen Dichroismen summiert über alle J_f . Die Intensitäten der einzelnen Linien sind nicht unterein-

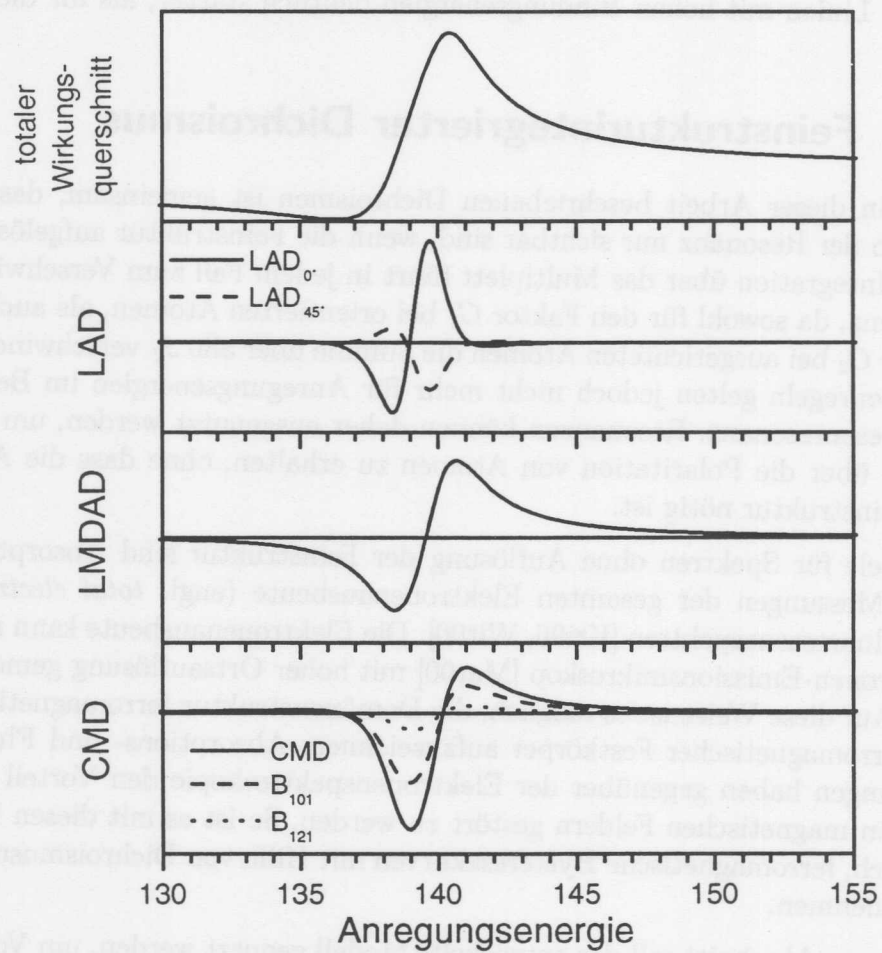


Abbildung 6.18: Voraussagen des LS-Kopplungsmodells für die Dichroismen bei Intergation über die Feinstruktur.

ander vergleichbar, da hier nur die B -Parameter gezeigt werden, die absoluten Höhen aber zusätzlich durch die Geometriefaktoren bestimmt werden. Insbesondere verschwindet der LMDAD für winkelintegrierte Messungen aus Symmetriegründen.

Der LAD zeigt nur im Bereich der niederenergetischen Flanke der Resonanz deutliche Strukturen. Wie schon im feinstrukturaufgelösten Spektrum deutlich wurde, stimmen die Muster beider LAD nahe des Maximums schon gut mit dem Muster im nichtresonanten Fall überein. Das schlägt sich darin nieder, dass der Dichroismus in Absorption schon am Maximum der Resonanz fast vollständig verschwindet. Hier ist zu beachten, dass die beiden LAD nicht nur den einen offensichtlichen Nulldurchgang aufweisen. Insgesamt gibt es in jedem LAD drei Nulldurchgänge. So zeigt der LAD_{0° vor dem offensichtlichen Minimum eine breite, aber sehr flache positive Struktur, deren Maximum bei etwa 134 eV liegt. Nahe des Maximums der Resonanz gibt es einen weiteren Nulldurchgang und der LAD_{0° weist einen negativen Bereich mit der maximalen Amplitude bei etwa 142 eV auf.

Ganz anders verhält sich der LMDAD. Hier haben die Untersuchungen gezeigt, dass es um das Maximum herum einen Bereich gibt, in dem der Dichroismus für alle Linien in die gleiche Richtung zeigt. Damit kann die Summe über die J_F hier nicht verschwinden. Der LMDAD zeigt in der Resonanz eine ausgedehnte dispersive Struktur mit einem Nulldurchgang. Die Struktur zeigt etwa gleich große Maxima und Minima. Vergleichsrechnungen mit anderen Parametern haben jedoch ergeben, dass das Verhältnis zwischen Maximum und Minimum stark mit den Parametern variiert.

Der CMD schließlich zeigt ebenfalls eine Struktur, die sich über die gesamte Resonanz erstreckt. Der Negative Abschnitt in der Flanke der Resonanz ist jedoch deutlich stärker ausgeprägt, als der positive nahe des Maximums der Resonanz. Auch bei Integration über die Feinstruktur weisen CMD und LMDAD keinesfalls identische Strukturen auf. Das deckt sich mit Beobachtungen von O. Zeybek *et al.* [Zey99], die den LMDAD an einer Gadolinium Oberfläche gemessen und mit dem CMD verglichen haben.

6.4.1 Vergleich zur Messung

Zur Messung des feinstrukturintegrierten Wirkungsquerschnitts ist die in dieser Arbeit verwendete Methode der hochauflösenden Photoelektronenspektroskopie nicht optimal. Um eine hohe Auflösung zu bekommen, wurden die Atome mit gut monochromatisierter Synchrotronstrahlung angeregt und die Photoelektronen mit einem hochauflösenden Detektor gemessen. Die hohe Auflösung in Anregung und Detektion wird mit einer vergleichsweise geringen Effizienz der Messung erkauft. Obwohl das vorliegende Experiment damit nicht zur Messung von feinstrukturintegrierten Größen optimiert ist, können Vergleiche zu dem Modell

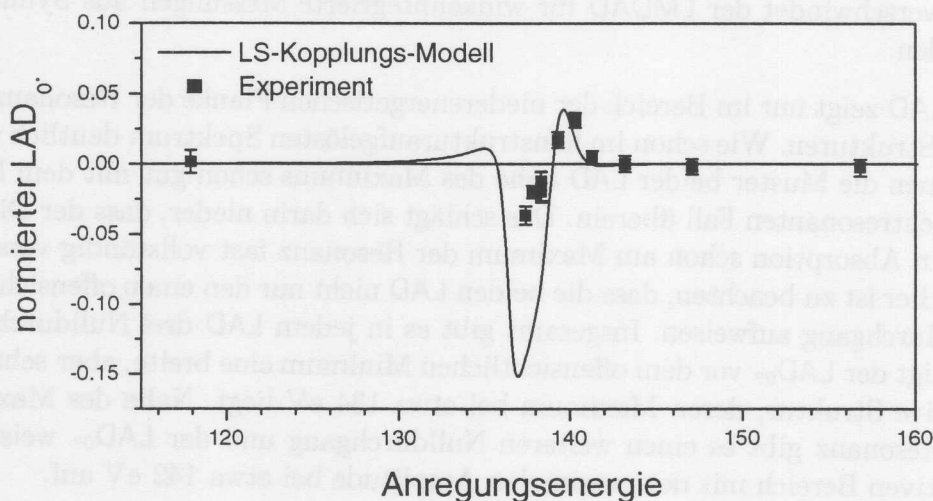


Abbildung 6.19: Feinstrukturintegrierter normierter $LAD_{0^{\circ}}$. Vergleich von Modell und Experiment.

gezogen werden, indem die feinstrukturaufgelösten Spektren über das Multiplett aufintegriert werden.

Da die experimentellen Faktoren K_{exp} in den Gleichungen (3.22) und (3.38) nicht als konstant angenommen werden können, müssen die so entstandenen feinstrukturintegrierten Dichroismen jeweils auf den Wirkungsquerschnitt normiert werden. Hierzu werden die Dichroismusspektren durch den Mittelwert der zugrunde liegenden Photoelektronenspektren geteilt. Die Messungen können nun mit den Vorhersagen des Modells verglichen werden, indem die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k \gamma}$ jeweils auf B_{000} normiert werden.

Abbildung 6.19 zeigt einen Vergleich des integrierten $LAD_{0^{\circ}}$ mit dem Modell. Bei den Messpunkten weit vor der Resonanz und in der abnehmenden Flanke mittelt sich der Dichroismus in guter Übereinstimmung mit der Theorie heraus. Nahe der Resonanz zwischen 139.5 und 141 eV zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Messungen mit den Modellrechnungen.

Deutlichere Abweichungen treten in dem Energiebereich auf, in dem der Dichroismus negativ ist. Im Vergleich zu Abbildung 6.18 ist der negative Teil des theoretischen LAD intensiver, da auf einen geringeren Wirkungsquerschnitt normiert wird. Im experimentellen Spektrum wirkt sich die Normierung auf den geringeren Wirkungsquerschnitt auf den statistischen Fehler aus, der hier deutlich

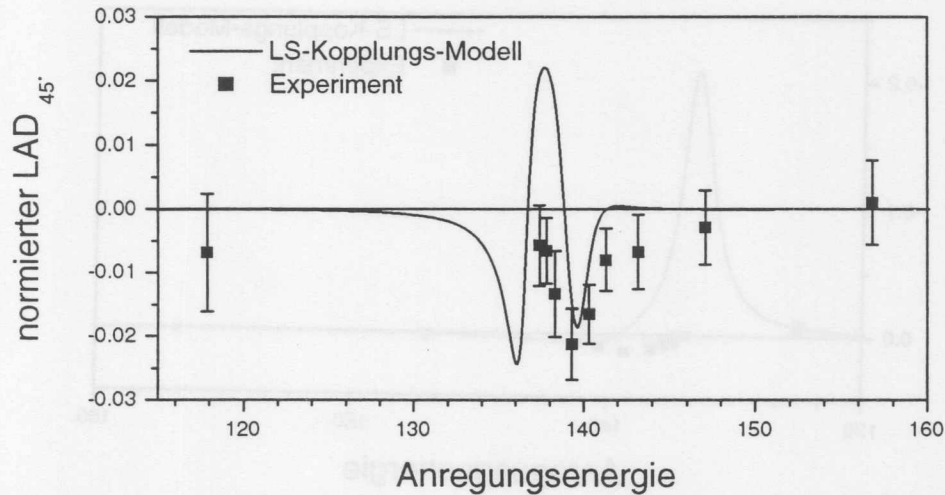


Abbildung 6.20: Feinstrukturintegrierter normierter LAD_{45° . Vergleich von Modell und Experiment.

größer wird. Der statistische Fehler erklärt jedoch noch nicht die beobachtete Abweichung.

Zusätzlich zum statistischen Fehler ist ein systematischer Fehler zu erwarten, der daher kommt, dass kein experimenteller Untergrund abgezogen wurde. Im nicht normierten Dichroismus ist ein Abzug des experimentellen Untergrundes nicht nötig, da die Anteile am Spektrum die keinen Dichroismus aufweisen in der Differenz herausfallen. In der Messung der Wirkungsquerschnitte fällt der Untergrund jedoch nicht heraus. Der normierte Dichroismus wird deshalb eher unterschätzt. Da der Untergrund in der Resonanz nicht überhöht wird, wirkt er sich nahe des Minimums der Resonanz stärker aus, als im Maximum. Die Abweichung im negativen Teil des Dichroismus könnte also auf den Untergrund zurückzuführen sein. In Abbildung 6.8 ist zu erkennen, dass der konstante Untergrund bei den vorliegenden Messungen sehr klein ist. Dass die gesamte Abweichung auf den Untergrund zurückzuführen ist, scheint also unwahrscheinlich.

Abbildung 6.20 zeigt den feinstrukturintegrierten LAD_{45° im Vergleich zum Modell. Die negative Struktur bei etwa 138 eV, die in Abbildung 6.18 schwer auszumachen ist, ist durch die Normierung auf den geringen Wirkungsquerschnitt stark überhöht.

Da zum einen dieser Dichroismus, wie in Abbildung 6.18 zu erkennen, deutlich schwächer ist als der LAD_{0° und zum anderen die Statistik im experimentellen

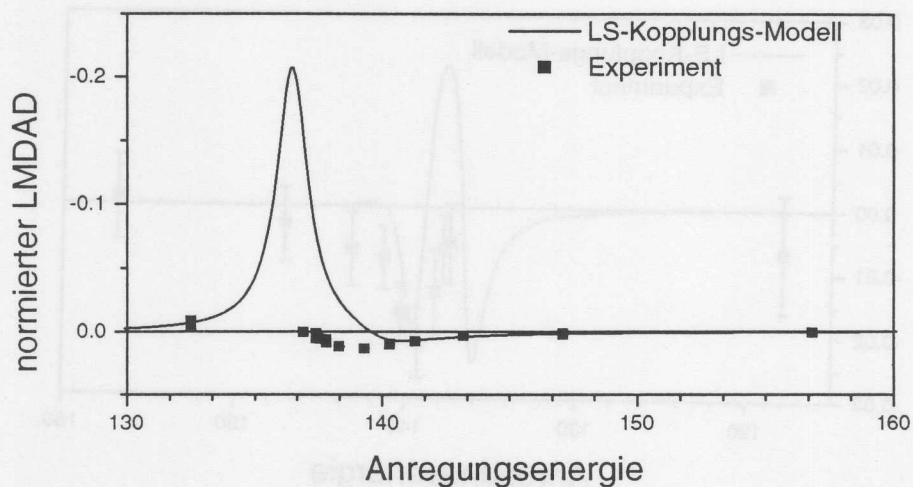


Abbildung 6.21: Feinstrukturintegrierter normierter LMDAD. Vergleich von Modell und Experiment.

Spektrum etwas schlechter ist, sind die Fehler größer als in Abbildung 6.19. Die Messwerte zeigen im LAD_{45° nur eine negative Struktur, die breiter scheint, als im Modell vorhergesagt. Der Nulldurchgang des feinstrukturintegrierten LAD_{45° in der ansteigenden Flanke der Resonanz kann experimentell nicht bestätigt werden.

Abbildung 6.21 zeigt den Vergleich des gemessenen LMDAD mit den Modellrechnungen. Wie schon im feinstrukturaufgelösten Spektrum in Abschnitt 6.3.2 gezeigt wurde, ist der Bereich, in dem der LMDAD in der gesamten Feinstruktur negativ ist, deutlich größer als im Modell vorhergesagt. Ein Nulldurchgang in der ansteigenden Flanke kann experimentell nicht belegt werden. Dass der feinstrukturintegrierte LMDAD bei Energien oberhalb der Resonanz gegen Null geht, kann dagegen mit großer Genauigkeit bestätigt werden.

Auch in diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass das hier entwickelte Modell trotz der starken Vereinfachungen bereits wesentliche Strukturen des Dichroismus deutlich macht. Die grundsätzliche Verschiedenheit von CMD und LMDAD im feinstrukturintegrierten Wirkungsquerschnitt, wie sie in [Zey99] experimentell gezeigt wurde, konnte im Modell bestätigt werden. Im LAD_{0° konnte der Nulldurchgang in der ansteigenden Flanke der Riesenresonanz bestätigt werden. Im LMDAD macht sich dagegen wieder die Vielzahl der Parameter bemerkbar, die die richtige Wahl der Modellparameter erschwert.

Zur Zeit sind in Zusammenarbeit mit M. Martins HF-Rechnungen zum Dichro-

ismus in der Riesenresonanz in Vorbereitung. Da hierbei unter Verwendung des Miesformalismus [Mie68] deutlich mehr Resonanzen berücksichtigt werden können, können die Abweichungen von dem hier verwendeten einfachen Modell mit diesen Rechnungen möglicherweise erklärt werden. Aufgrund der zahlreichen Zustände im Europium ist es jedoch nicht möglich, alle beteiligten Elektronenkonfigurationen zu berücksichtigen. Erste Vergleiche des mit HF-Rechnungen erhaltenen LAD mit dem einfachen Modell und dem Experiment zeigen weitreichende qualitative Übereinstimmungen [Mar01].

ismus in der Hinsicht zu Vorleistung. Da hierbei unter Verwendung des Mittelwertkriteriums [Mittel] deutlich mehr Resonanzen berücksichtigt werden können, können die Abweichungen von dem hier verwendeten einfachen Modell mit diesen Rechnungen nachvollziehbarer erklärt werden. Aufgrund der zahlreichen Unterschiede im Ergebnis ist es jedoch nicht möglich, alle beteiligten Elektrolysebedingungen zu berücksichtigen. Keine Vergleiche der mit HF-Reaktionen erhaltenen LAD mit dem einfachen Modell und dem Experiment wegen weitestgehend qualitative Überstimmungen [Mittel].

— 7 —

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden erstmals Dichroismusspektren in der Riesenresonanz freier Atome untersucht. Der Vergleich der Messwerte mit einem in dieser Arbeit entwickelten LS-Kopplungsmodell zur feinstrukture aufgelösten Photoemission trägt zu einem prinzipiellen Verständnis der Vorgänge in der resonanten Photoemission bei. Dabei zeigte sich, dass die wesentlichen Strukturen des Dichroismus bereits unter Annahme eines reinen 7F -Multipletts im ionischen Endzustand und dreier Resonanzen der Form $4d^9 4f^8 {}^8P_J$ verstanden werden kann.

Das ist deshalb bemerkenswert, weil schon aus Untersuchungen der nichtresonanten $4f$ -Photoemission bekannt ist, dass das 7F -Multiplett durch Konfigurationsmischungen der Valenzelektronen stark gestört ist. Dieses Multiplett wurde im Rahmen dieser Arbeit mit hoher Auflösung gemessen und mit einem LS-gekoppelten Multiplett und optischen Linienspektren verglichen. Auch der Vergleich der relativen Intensitäten der Linien bei Variation der Anregungsenergie im Bereich der Riesenresonanz brachte Hinweise zur Interpretation des Spektrums. So konnte gezeigt werden, dass alle deutlichen Linien vergleichbar stark an die Resonanz koppeln. Dass eine der Linien keine wesentlichen Anteile an den 7F -Zuständen hat, konnte so ausgeschlossen werden.

Das Modell zeigte für die Abhängigkeit der relativen Intensitäten sowie für den LAD gute Übereinstimmungen mit den Messungen. Der LMDAD zeigte sich aufgrund seines dispersiven Charakters ausgesprochen empfindlich auf die Wahl der Modellparameter. Eine ebenso gute Übereinstimmung wie für die anderen Effekte konnte nicht erreicht werden, das Auftreten eines Bereichs, in dem alle Feinstrukturkomponenten des LMDAD das gleiche Vorzeichen aufweisen, konnte jedoch sowohl im Modell als auch im Experiment nachgewiesen werden. Der Vergleich der feinstrukturintegrierten Spektren mit der Summe über die Einzellinien im Modell zeigt im LAD ebenfalls gute Übereinstimmung und verdeutlicht so, dass das Modell auch für feinstrukturintegrierende Verfahren wie Absorptionsspektroskopie und Sekundärelektronen-Emissionsmikroskopie geeignet ist.

Weiterhin wurde der LAD und der LMDAD der nichtresonanten $4d$ -Emission ge-

messen und im Rahmen der LS-Kopplungstheorie erklärt. Dabei ergab sich, dass das Drei-Parameter-Modell auch hier – wie schon in der $4f$ -Emission – versagt. Es wurde gezeigt, dass die unterschiedliche Feinstruktur von LAD_{0° und LAD_{45° im Rahmen des LS-Kopplungsmodells und auch in intermediärer Kopplung unter Einbeziehung von Umkopplungen der $4f$ -Schale nicht verstanden werden kann. Die Einbeziehung von Konfigurationsmischungen der Valenzelektronen in einer HF-Rechnung zeigte dagegen gute Übereinstimmung mit dem Experiment. So konnte gezeigt werden, dass die Konfiguration der Valenzelektronen nicht nur auf die Photoemission der schwach gebundenen $4f$ -Elektronen, sondern auch auf die Photoemission der tiefer gebundenen $4d$ -Elektronen Einfluss hat, selbst wenn dieser Einfluss im Elektronenspektrum aufgrund der natürlichen Linienbreiten nicht als Aufspaltung der Linien sichtbar ist.

Trotz der Störung der Dichroismen durch die Valenzelektronen, kann die Feinstruktur des LMDAD durch das LS-Kopplungsmodell noch gut angenähert werden. Im gleichen Modell kann auch der CMD an festem Gadolinium interpretiert werden, da die magnetisch orientierten $4f$ -Elektronen und die emittierten $4d$ -Elektronen im Festkörper nahezu atomaren Charakter zeigen. Es bot sich daher an, den hier gemessenen LMDAD an atomarem Europium mit dem CMD von festem Gadolinium [Are95] zu vergleichen. Obwohl die Amplitude der Dichroismen deutlich unterschiedlich ist und auch im Spektrum deutliche Unterschiede erkennbar sind, sind die Feinstrukturen sehr ähnlich. Geringe Abweichungen können durch die unterschiedlichen Zustände der Valenz- bzw. Leitungselektronen erklärt werden.

Die Untersuchungen sowohl in der nichtresonanten $4d$ -Photoemission als auch in der resonanten $4f$ -Emission demonstrieren eindrücklich die Stärke von atomaren LS-Kopplungsmodellen zur Erklärung des Dichroismus in der Photoemission. Der Vergleich der magnetischen Dichroismen in der $4d$ -Emission von atomarem Europium und festem Gadolinium zeigt die Relevanz dieses Modells auch im Festkörperdichroismus. Da ein ähnlicher Vergleich auch für die $4f$ -Emission vorliegt [Ver98], scheint es wahrscheinlich, dass das LS-Kopplungsmodell des resonanten Dichroismus auch auf Festkörpermessungen anwendbar ist. Ebenso sollte es möglich sein, das Modell auf die $3p$ - $3d$ -Resonanz der $3d$ -Übergangsmetalle Chrom und Mangan anzupassen.

Die in dieser Arbeit ebenfalls gezeigten Abweichungen von den LS-Kopplungsmodellen verdeutlichen, dass diese Modelle immer nur als vereinfachende Erklärungsansätze und keinesfalls als quantenmechanisch vollständige Beschreibungen der Photoionisation verstanden werden sollten. Aufgrund der zahlreichen beteiligten Elektronenzustände sind vollständige Beschreibungen aber selbst numerisch kaum zu bewältigen, der Wert vereinfachter Modelle kann also auch durch moderne Rechnersysteme nicht in Frage gestellt werden. Diese Modelle bleiben ein wichtiges Werkzeug in der Experimentalphysik.

— A —

Dynamische Parameter in der Riesenresonanz

In diesem Anhang soll dargestellt werden, wie die allgemeinen B -Parameter aus Gleichung (3.5) für die Riesenresonanz zur Gleichung (6.13) umgeformt wurden. Dann werden die Koeffizienten C_{IJ}^0 , C_{IJ}^{LMDAD} und C_{IJ}^{CMD} , die zur Beschreibung der Dichroismen verwendet werden, tabellarisch dargestellt.

Durch Einsetzen der Matrixelemente aus Gleichung (6.8) in Gleichung (3.5) ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 B_{k_0 k k_\gamma} = & 3 \hat{J}_0 \hat{L}^2 \hat{S}^2 \hat{J}_f^2 \sum_{w' j j' J J'} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-1/2} \hat{j} \hat{j}' \hat{j}^2 \hat{j}'^2 \hat{l} \hat{l}' (l_0, l' 0 | k 0) \\
 & \times \begin{Bmatrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l' & j' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & J & J_f \\ J' & j' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{Bmatrix} \\
 & \times \begin{Bmatrix} L_f & l & L \\ S_f & \frac{1}{2} & S \\ J_f & j & J \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_f & l' & L \\ S_f & \frac{1}{2} & S \\ J_f & j' & J' \end{Bmatrix} D_{IJ} D_{I'J'}^* \quad (\text{A.1})
 \end{aligned}$$

Die beiden Wigner-Neun-J-Symbole in der dritten Zeile können als Summe über

die künstlichen Quantenzahlen x und x' dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 B_{k_0 k k_\gamma} = & 3 \hat{J}_0 \hat{L}^2 \hat{S}^2 \hat{J}_f^2 \sum_{l' j j' J J' x x'} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-1/2} \hat{j} \hat{j}' \hat{j}^2 \hat{j}'^2 \hat{l} \hat{l}' (l_0, l' 0 | k_0) \\
 & \times \begin{Bmatrix} j & l & \frac{1}{2} \\ l' & j' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & J & J_f \\ J' & j' & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{Bmatrix} \\
 & \times \hat{x}^2 \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ l & J_f & L_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & J_f & x \\ J & \frac{1}{2} & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ J & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \\
 & \times \hat{x}'^2 \begin{Bmatrix} S_f & L & x' \\ l' & J_f & L_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l' & J_f & x' \\ J' & \frac{1}{2} & j' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & L & x' \\ J' & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \\
 & \times D_{lJ} D_{l'J'}^* \quad (\text{A.2})
 \end{aligned}$$

Die Doppelsumme über j und j' kann nun analytisch ausgeführt werden [Var88, Kap. 12 Formel (34)]:

$$\begin{aligned}
 B_{k_0 k k_\gamma} = & 3 \hat{J}_0 \hat{L}^2 \hat{S}^2 \hat{J}_f^2 \sum_{l' J J' x x'} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-1/2+2J'} \hat{x}^2 \hat{x}'^2 \\
 & \times \hat{l} \hat{l}' (l_0, l' 0 | k_0) \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ l & J_f & L_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & L & x' \\ l' & J_f & L_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & l' & l \\ J_f & x & x' \end{Bmatrix} \\
 & \times \hat{j} \hat{j}' \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ J & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_f & L & x' \\ J' & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & J' & J \\ \frac{1}{2} & x & x' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{Bmatrix} \\
 & \times D_{lJ} D_{l'J'}^* \quad (\text{A.3})
 \end{aligned}$$

In dieser Form wird die Gleichung in Kapitel 6 verwendet. Es ist zwar möglich, die Summation über eine der Quantenzahlen x oder x' analytisch durchzuführen, womit sich ein Wigner-Zwölf-J-Symbol der Form

$$\begin{Bmatrix} - & S_f & J_f & L_f \\ k & - & l & l' \\ J' & S & - & L \\ J & \frac{1}{2} & x & - \end{Bmatrix}$$

ergibt. Die Wigner-Sechs-J-Symbole sind aber für konkrete Fälle leichter zu vereinfachen. Zudem wurden die numerischen Auswertungen mit dem Computerprogramm *Mathematica* durchgeführt, in dem das Zwölf-J-Symbol wieder auf Sechs-J-Symbole zurückgeführt werden müsste.

| J_f | $J = 5/2$ | | $J = 7/2$ | | $J = 9/2$ | |
|-------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | $l = 2$ | $l = 4$ | $l = 2$ | $l = 4$ | $l = 2$ | $l = 4$ |
| 0 | 0.141 | - | - | 0.003 | - | 0.082 |
| 1 | 0.379 | 0.001 | 0.034 | 0.027 | - | 0.232 |
| 2 | 0.492 | 0.010 | 0.154 | 0.101 | 0.006 | 0.338 |
| 3 | 0.442 | 0.050 | 0.359 | 0.232 | 0.041 | 0.378 |
| 4 | 0.250 | 0.170 | 0.568 | 0.396 | 0.159 | 0.345 |
| 5 | 0.028 | 0.457 | 0.579 | 0.517 | 0.454 | 0.246 |
| 6 | - | 1.044 | 0.038 | 0.456 | 1.072 | 0.112 |

Tabelle A.1: Vorfaktoren C_{IJ}^0 zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte in der resonanten $4f$ -Photoionisation.

Wirkungsquerschnitt

Der Photoionisationswirkungsquerschnitt wird durch den Parameter B_{000} errechnet. Für den Fall $k = 0$ vereinfachen sich die Sechs-J-Symbole, die k enthalten wesentlich. Der B -Koeffizient kann geschrieben werden als:

$$B_{000} = \sum_{IJ} C_{IJ}^0 |D_{IJ}|^2 \quad (\text{A.4})$$

mit

$$C_{IJ}^0 = \sqrt{3} \hat{L}^2 \hat{S}^2 \hat{J}_f^2 \sum_x \hat{x}^2 \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ l & J_f & L_f \end{Bmatrix}^2 \begin{Bmatrix} S_f & L & x \\ J & \frac{1}{2} & S \end{Bmatrix}^2 \quad (\text{A.5})$$

Die Zahlenwerte der C_{IJ}^0 sind in Tabelle A.1 angegeben.

LMDAD

Der LMDAD wird durch den Koeffizienten B_{122} errechnet. Dieser kann als

$$B_{122} = \sum_{\substack{IJJ' \\ J < J'}} C_{IJJ'}^{\text{LMDAD}} (D_{IJ} D_{IJ'}^* - D_{IJ}^* D_{IJ'}) \quad (\text{A.6})$$

geschrieben werden. Die Koeffizienten $C_{IJJ'}^{\text{LMDAD}}$ können numerisch aus Gleichung (6.13) gewonnen werden und sind in Tabelle A.2 angegeben.

| J_f | $J = 5/2, J' = 7/2$ | | | | $J = 7/2, J' = 9/2$ | | | |
|-------|---------------------|----------|----------|----------|---------------------|----------|----------|----------|
| | $l = 2$ | | $l = 4$ | | $l = 2$ | | $l = 4$ | |
| | $l' = 2$ | $l' = 4$ | $l' = 2$ | $l' = 4$ | $l' = 2$ | $l' = 4$ | $l' = 2$ | $l' = 4$ |
| 0 | - | -0.001 | - | - | - | - | - | 0.001 |
| 1 | 0.005 | -0.005 | 0 | 0 | - | -0.006 | - | 0.005 |
| 2 | 0.013 | -0.013 | 0 | -0.002 | -0.003 | -0.023 | 0 | 0.016 |
| 3 | 0.007 | -0.019 | -0.004 | -0.005 | -0.010 | -0.044 | -0.003 | 0.027 |
| 4 | -0.013 | -0.015 | -0.015 | -0.006 | -0.004 | -0.049 | -0.016 | 0.025 |
| 5 | -0.002 | -0.002 | -0.033 | 0.006 | 0.043 | -0.030 | -0.049 | 0.008 |
| 6 | - | - | -0.002 | 0.033 | 0.003 | -0.002 | -0.085 | -0.009 |

| J_f | $J = 5/2, J' = 9/2$ | | | |
|-------|---------------------|----------|----------|----------|
| | $l = 2$ | | $l = 4$ | |
| | $l' = 2$ | $l' = 4$ | $l' = 2$ | $l' = 4$ |
| 0 | - | 0.041 | - | - |
| 1 | - | 0.104 | - | 0 |
| 2 | -0.005 | 0.118 | 0 | -0.004 |
| 3 | -0.024 | 0.086 | 0.001 | -0.017 |
| 4 | -0.039 | 0.036 | 0.011 | -0.042 |
| 5 | -0.006 | 0.004 | 0.069 | -0.065 |
| 6 | - | - | 0.307 | -0.057 |

Tabelle A.2:
Vorfaktoren $C_{l', J, J'}^{\text{LMDAD}}$ zur Berechnung des LMDAD in der Riesenresonanz. Oben sind die Vorfaktoren für $J' - J = 1$ links für $J' - J = 2$ angegeben.

LAD

Der LAD wird durch die dynamischen Parameter B_{220} , B_{202} , B_{222} und B_{242} berechnet. Mit Ausnahme von B_{202} enthalten diese Parameter sowohl die Betragsquadrate, als auch die Interferenzen zwischen den Matrixelementen. Die tabellarische Angabe der Vorfaktoren würde den Rahmen dieses Anhangs sprengen und wenig zum Verständnis der Struktur beitragen. Auf eine tabellarische Darstellung soll deshalb verzichtet werden.

CMD

Der CMD errechnet sich nach Gleichung (3.47) zu:

$$\text{CMD} = \sqrt{3} K_{\text{exp}} \frac{\sigma}{4\pi} A_{10} \left(\sqrt{2} \beta_{101} - 2P_2(\cos \vartheta_e) \beta_{121} \right) \quad (\text{A.7})$$

Der dynamische Parameter B_{101} lässt sich dabei aufgrund von $k = 0$ als gewich-

| J_f | $J = 5/2$ | | $J = 7/2$ | | $J = 9/2$ | |
|-------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | $l = 2$ | $l = 4$ | $l = 2$ | $l = 4$ | $l = 2$ | $l = 4$ |
| 0 | -0.065 | - | - | 0 | - | 0.030 |
| 1 | -0.175 | 0 | -0.004 | -0.003 | - | 0.084 |
| 2 | -0.228 | -0.005 | -0.016 | -0.010 | 0.002 | 0.122 |
| 3 | -0.205 | -0.023 | -0.037 | -0.024 | 0.015 | 0.136 |
| 4 | -0.116 | -0.079 | -0.058 | -0.041 | 0.057 | 0.124 |
| 5 | -0.013 | -0.211 | -0.060 | -0.531 | 0.163 | 0.088 |
| 6 | - | -0.483 | -0.004 | -0.047 | 0.386 | 0.040 |

Tabelle A.3: Vorfaktoren C_{IJ}^{CMD} zur Berechnung des CMD in der resonanten 4f-Photoionisation.

tete Summe über die Betragsquadrate $|D_{IJ}|^2$ der Matrixelemente schreiben:

$$\begin{aligned}
 B_{101} &= \sum_{IJ} (-1)^{1+J_0+J} \hat{J}_0 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ J_0 & J_0 & J \end{Bmatrix} C_{IJ}^0 |D_{IJ}|^2 \\
 &= C_{IJ}^{\text{CMD}} |D_{IJ}|^2
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Der Faktor C_{IJ}^{CMD} ist in Tabelle A.3 angegeben. Der dynamische Parameter B_{121} kann nicht so weit vereinfacht werden. Numerische Rechnungen haben jedoch ergeben, dass dieser Parameter eine ähnliche Feinstruktur zeigt, wie B_{101} . Diese Rechnungen sind in Abbildung A.1 dargestellt.

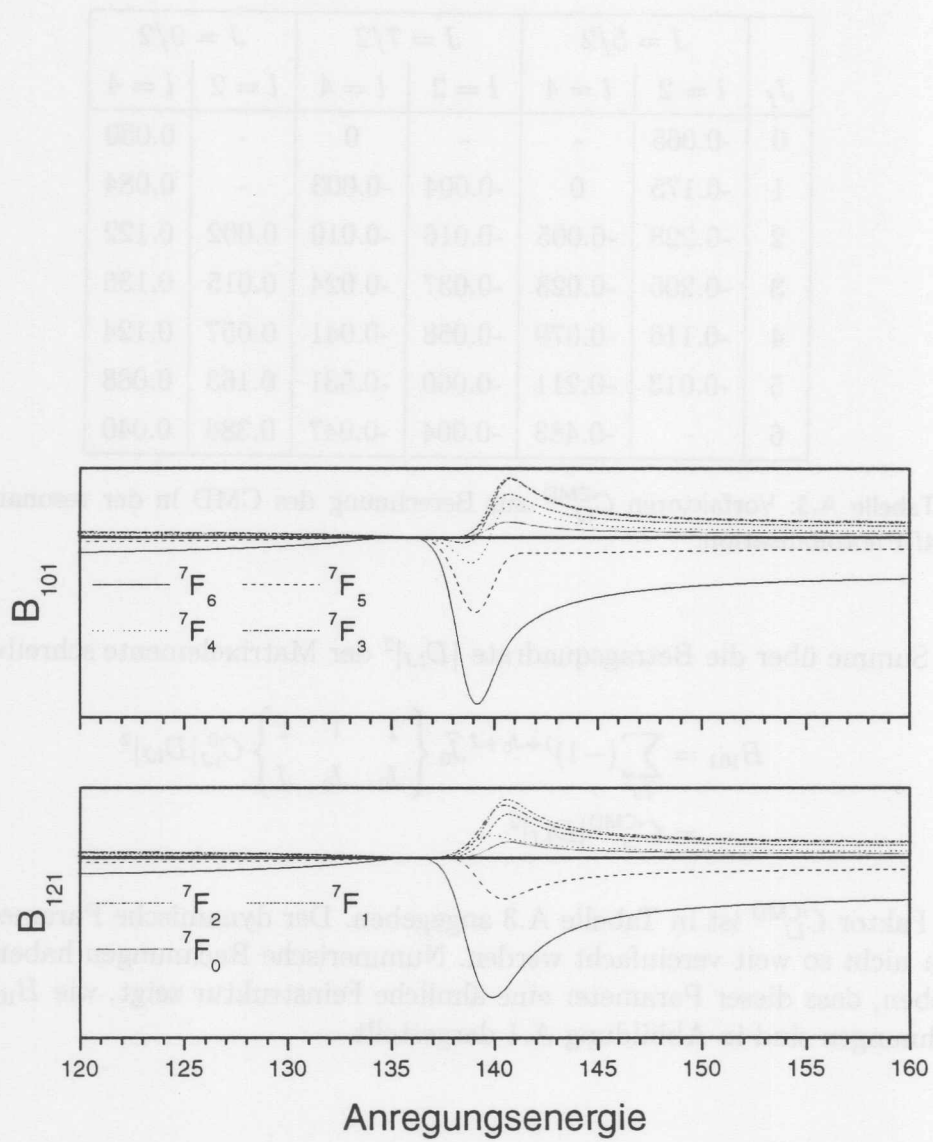


Abbildung A.1: Vergleich der dynamischen Parameter B_{121} und B_{101} .

Abkürzungen

| | |
|---------|--|
| CMA | Zylinderspiegel-Analysator |
| CMD | Zirkularer Dichroismus (engl. Circular Magnetic Dichroism) |
| FWHM | Volle Breite bei halbem Maximalwert (engl. Full Width at Half Maximum) |
| HASYLAB | Hamburger Synchrotronstrahlungslabor |
| HF | Hartree-Fock |
| HFS | Hyperfeinstruktur |
| LAD | Linearer Dichroismus an ausgerichteten Atomen (engl. Linear Alignment Dichroism) |
| LCP | Linkszirkulare Polarisation |
| LD | Linearer Dichroismus (engl. Linear Dichroism) |
| LMDAD | Linearer Magnetischer Dichroismus in der Winkelverteilung (engl. Linear Magnetic Dichroism in the Angular Distribution) |
| MCP | Mikrokanal Platte (engl. Micro Channel Plate) |
| RCP | Rechtszirkulare Polarisation |
| VUV | Vakuum Ultraviolett |

Symbole

Als Dezimaltrennzeichen wurde in dieser Arbeit in Anlehnung an den Gebrauch im englischen Sprachraum der Punkt statt des Kommas verwendet.

| | |
|--|---|
| $A_{k_0 0}$ | normierte Multipolmomente (S. 16) |
| $B_{k_0 k k \gamma}$ | dynamische Parameter der Photoionisation (S. 31) |
| $b_{k_0 k k \gamma}$ | J_f unabhängiger Anteil von $B_{k_0 k k \gamma}$ im LS-Kopplungsmodell (S. 32) |
| $\tilde{b}_{k_0 k k \gamma}$ | J_f unabhängiger Anteil von $B_{k_0 k k \gamma}$ im Drei-Parameter-Modell (S. 34) |
| $\beta_{k_0 k k \gamma}$ | normierte dynamische Parameter (S. 35) |
| β | Asymmetrieparameter der Winkelverteilung (S. 35) |
| $B_{\cos}, B_{\sin}, \beta_{\cos}, \beta_{\sin}$ | Parameter des LAD (Seiten 40 und 63) |
| C_{k_0} | Feinstruktur von $B_{k_0 k k \gamma}$ im LS-Kopplungsmodell (S. 32) |
| \tilde{C}_{k_0} | Feinstruktur von $B_{k_0 k k \gamma}$ im Drei-Parameter-Modell (S. 34) |
| C_{IJ}^0 | Koeffizienten zur feinstrukture aufgelösten resonanten Photoionisation (S. 91) |
| $C_{ll'JJ'}^{\text{LMDAD}}$ | Koeffizienten zum feinstrukture aufgelösten resonanten LMDAD (S. 96) |
| D_{lLS} | Dipolmatrixelemente in LS-Kopplung (S. 32) |
| D_l | Einelektronen-Dipolmatrixelemente (S. 33) |
| D_{lJ} | Dipolmatrixelemente in der Riesenresonanz (S. 85) |
| δ_{tilt} | Phasentilt (S. 40) |
| ϵ_J | reduzierte Energie der Fanprofile (S. 86) |
| η | Winkel zwischen den Polarisationsachsen von Synchrotronstrahlung und Laserstrahlung im LAD (S. 39) |
| $F_{k_0 k k \gamma}$ | Geometriefaktoren (S. 30) |
| p_1, p_2, p_3 | Stokesparameter (S. 30) |
| q_{lJ} | Asymmetrieparameter der Fanprofile (S. 86) |
| $\rho_{k_0 0}$ | Multipolmomente (S. 16) |
| σ | winkelintegrierter Wirkungsquerschnitt (S. 30) |
| $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ | winkelaufgelöster Wirkungsquerschnitt (S. 30) |
| $Y_{k,q}(\vartheta, \varphi)$ | Kugelflächenfunktionen |
| ϑ_a, φ_a | Winkel der atomaren Polarisation (S. 30) |

| | |
|--|---------------------------------------|
| ϑ_e, φ_e | Winkel der Elektronenemission (S. 30) |
| φ_{mag} | magischer Winkel (S. 35) |
| \hat{J} | $= \sqrt{2J+1}$ |
| $(j_1 m_1, j_2 m_2 j m)$ | Clebsch-Gordan Koeffizient |
| $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ | Wigner-3-Jm-Symbol |
| $\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\}$ | Wigner-6-J-Symbol |
| $\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{matrix} \right\}$ | Wigner-9-J-Symbol |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Pumpschema für zirkulare Anregung | 17 |
| 2.2 | Effektive Pumpintensität | 23 |
| 2.3 | Zeitliche Entwicklung der Polarisation | 25 |
| 2.4 | Einfluss der Laserintensität | 26 |
| 2.5 | Einfluss der Depolarisation | 27 |
| 2.6 | Einfluss der Verstimmung bei zirkularer Polarisation | 28 |
| 2.7 | Einfluss der Verstimmung bei linearer Polarisation | 28 |
| 3.1 | Geometrie des LMDAD Experiments | 36 |
| 3.2 | Geometrie des LAD Experiments | 39 |
| 3.3 | Experimenteller Aufbau | 43 |
| 3.4 | Photoelektronen-Übersichtsspektrum von Europium | 46 |
| 4.1 | Eu 4 <i>d</i> -Photoemission – Vergleich zur HF-Rechnung | 50 |
| 4.2 | Eu 4 <i>d</i> -Photoemission – 6 <i>s</i> 7 <i>s</i> -Satelliten | 52 |
| 4.3 | LMDAD der Eu 4 <i>d</i> -Photoemission – LS-Kopplungsmodell | 56 |
| 4.4 | LMDAD der Eu 4 <i>d</i> -Photoemission – HF-Rechnung | 58 |
| 4.5 | LMDAD der Eu 4 <i>d</i> -Photoemission – Konfigurationsmischungen | 61 |
| 4.6 | LAD der Eu 4 <i>d</i> -Photoemission – LS-Kopplungsmodell | 62 |
| 4.7 | LAD der Eu 4 <i>d</i> -Photoemission – HF-Rechnung | 66 |
| 4.8 | Vergleich: Gadolinium Oberfläche mit atomarem Europium | 68 |
| 4.9 | Vergleich: Gadolinium CMD mit Europium LMDAD | 69 |
| 5.1 | Eu 4 <i>f</i> -Photoemission – LS-Kopplungsmodell | 73 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.2 | Eu $4f$ -Photoemission – Vergleich mit optischen Daten | 77 |
| 6.1 | Eu $4f$ -Photoemission in der Riesenresonanz | 80 |
| 6.2 | Matrixelemente in der Fano-Theorie | 86 |
| 6.3 | Fanoprofile der drei 8P -Resonanzen | 88 |
| 6.4 | Vergleich des Modells mit dem Wirkungsquerschnitt | 89 |
| 6.5 | Wirkungsquerschnitt der Feinstruktur nach Gesamtdrehimpulsen | 90 |
| 6.6 | Energieverlauf des Wirkungsquerschnitts der Feinstruktur | 91 |
| 6.7 | Wirkungsquerschnitt der Feinstruktur nach Anregungsenergie | 92 |
| 6.8 | Eu $4f$ -Photoelektronenspektren in der Riesenresonanz | 93 |
| 6.9 | Energieverlauf der Intensitäten der Feinstrukturkomponenten | 94 |
| 6.10 | Energieverlauf des LMDAD der 7F -Feinstruktur | 98 |
| 6.11 | LMDAD in der Riesenresonanz | 99 |
| 6.12 | Experimenteller LMDAD in der Riesenresonanz | 100 |
| 6.13 | Energieverlauf des LAD | 102 |
| 6.14 | LAD in der Riesenresonanz | 104 |
| 6.15 | Experimenteller LAD in der Riesenresonanz | 105 |
| 6.16 | Energieverlauf des CMD in der Riesenresonanz | 106 |
| 6.17 | CMD in der Riesenresonanz | 108 |
| 6.18 | Winkelintegrierte Dichroismen im Vergleich | 110 |
| 6.19 | Feinstrukturintegrierter normierter LAD_{0° | 112 |
| 6.20 | Feinstrukturintegrierter normierter LAD_{45° | 113 |
| 6.21 | Feinstrukturintegrierter normierter LMDAD | 114 |
| A.1 | Vergleich der dynamischen Parameter des CMD | 124 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Elektronenkonfiguration einiger Lanthanide und Actinide | 13 |
| 2.2 | Linienbreiten und HFS-Aufspaltungen | 19 |
| 4.1 | Eu 4 <i>d</i> : Vergleich LS-Kopplung mit HF-Rechnung | 53 |
| 5.1 | Eu 4 <i>f</i> : Zuordnung der Linien – Vergleich mit früheren Arbeiten | 75 |
| 5.2 | Eu 4 <i>f</i> : Zuordnung der Linien – Vergleich mit optischen Daten | 76 |
| 6.1 | Eu 4 <i>f</i> : Maxima der Resonanzen | 95 |
| A.1 | Vorfaktoren C_{IJ}^0 für den resonanten Wirkungsquerschnitt | 121 |
| A.2 | Vorfaktoren C_{IJ}^{LMDAD} für den LMDAD in der Resonanz | 122 |
| A.3 | Vorfaktoren C_{IJ}^{CMD} für den CMD | 123 |

Literaturverzeichnis

- [Are95] E. Arenholz, E. Navas, K. Starke, L. Baumgarten and G. Kaindl
"Magnetic circular dichroism in core-level photoemission from Gd, Tb and Dy in ferromagnetic materials"
Phys. Rev. B **51**, 8211 (1995)
- [Bai94] 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)
- [Bec96] U. Becker and D. A. Shirley,
"Partial Cross Sections and Angular Distributions"
in "VUV and Soft X-Ray Photoionisation"
Plenum Press, New York and London, 1996
- [Bjö95] O. Björneholm, F. Federmann, C. Larsson, U. Hahn, A. Rieck
S. Kakar, T. Möller, A. Beutler and F. Fössing
"Performance of the extreme ultraviolet high resolution undulator beamline BW3 at Hasylab: First results and time-of-flight spectroscopy"
Rev. Sci. Instrum. **66**, 1732 (1995)
- [Bor97] 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)
- [Bra83] B. H. Bransden, C. J. Joachain
"Physics of Atoms and Molecules"
Longman Scientific & Technical, Essex, 1983 (reprint 1994)
- [Cow81] R. D. Cowan
"The Theory of Atomic Structure and Spectra"
University of California Press, Berkeley, 1981

Literaturverzeichnis

- [Doh95] Thomas Dohrmann
„Photoelektronenspektroskopie an ausgerichteten Cr-Atomen im Bereich der 3p-Anregung“
Dissertation, Universität Hamburg (1995)
- [Doh96] 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)
- [Fan61] U. Fano
"Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts"
Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)
- [Ger98] Ch. Gerth, A. G. Kochur, M. Groen, T. Luhmann, M. Richter and P. Zimmermann
"4d⁻¹ multiplet structure of rare-earth atoms studied by photoelectron - ion coincidence spectroscopy"
Phys. Rev. A **57**, 3523 (1998)
- [Ger00] Ch. Gerth, K. Godehusen, M. Richter, P. Zimmermann, J. Schulz, Ph. Wernet, B. Sonntag, A. G. Kochur and I. D. Petrov
"Multiplet and lifetime effects in the 4d photoelectron spectrum of Eu"
Phys. Rev. A **61**, 022713 (2000)
- [God98a] Kai Godehusen
„Photoelektronenspektroskopie laserpolarisierter Europium-Atome“
Dissertation, Technische Universität Berlin (1998)
- [God98b] 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 **58**, R3371 (1998)
- [Jau94] J. Jauhiainen, A. Ausmees, A. Kivimäki, S. J. Osborne, A. Naves de Brito, S. Aksela, S. Svensson, H. Aksela
"A method to determine a transmission correction for electron spectrometers using synchrotron radiation"
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **69**, 181 (1994)
- [Kow74] S. P. Kowalczyk, N. Edelstein, F. R. McFeely, L. Ley and D. A. Shirley

- "X-Ray Photoemission Spectra of the 4d Levels in Rare-Earth Metals"
Chem. Phys. Lett. **29**, 491 (1974)
- [Kri96] M. H. Krisch, F. Sette, U. Bergmann, C. Masciovecchio, R. Verbeni, J. Goulon, W. Calibe and C. C. Kao
"Observation of magnetic circular dichroism in resonant inelastic x-ray scattering at the L_3 edge of gadolinium metal"
Phys. Rev. B **54**, R12673 (1996)
- [Laa96] 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)
- [Lad96] W. J. Lademan, A. K. See, L. E. Klebanoff and G. van der Laan,
"Multiplet structure in high-resolution and spin-resolved x-ray photoemission from Gadolinium"
Phys. Rev. B **54**, 17191 (1996)
- [Lee77] S.-T. Lee, S. Sülzer, 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)
- [Man76] M. W. Mansfield and J. P. Connerade
"Observation of $4d \rightarrow f$ transitions in europium vapour"
Proc. R. Soc Lond. A. **352**, 125 (1976)
- [Mar78] W. C. Martin, R. Zalubas and L. Hagan
"Atomic Energy Levels - The Rare-Earth Elements"
University of California Press, Berkeley (1978)
Auch im WWW unter: <http://www.nist.gov/srd/online.htm>
- [Mar00] G. K. L. Marx, H. J. Elmers and G. Schönhense
"Magneto-optical Linear Dichroism in Threshold Photoemission Electron Microscopy of Polycrystalline Fe Films"
Phys. Rev. Lett. **84**, 5888 (2000)
- [Mar01] M. Martins, bisher unveröffentlichte HF-Rechnungen.
- [McG70] E. J. McGuire
"Atomic Subshell Photoionisation Cross Sections for $2 \leq Z \leq 54$ "
Research Report of the Sandia Laboratories, National Bureau of Standards, Springfield, Virginia (1970)

Literaturverzeichnis

- [Mie68] F. H. Mies
"Configuration Interaction Theory. Effects of Overlapping Resonances"
Phys. Rev. **175**, 164 (1968)
- [Mis98] S. R. Mishra, T. R. Cummins, G. D. Waddill, W. J. Gammon,
G. van der Laan, K. W. Goodman and J. G. Tobin
"Nature of Resonant Photoemission of Gd"
Phys. Rev. Lett. **81**, 1306 (1998)
- [Moe99] A. Moewes, R. P. Winarski, D. L. Ederer, M. M. Grush, T. A. Callcott
"Study of 4f inner shell excitations in Gd and Tb using resonant inelastic soft X-ray scattering"
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 617 (1999)
- [Mår94] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson,
A. Stenborg, B. Wannberg
"A very high resolution electron spectrometer"
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117 (1994)
- [Oga94] H. Ogasawara, A. Kotani, B. T. Thole
"Lifetime effect on the multiplet structure of 4d x-ray-photoemission spectra in heavy rare-earth elements"
Phys. Rev. B **50**, 12332 (1994)
- [Plo96] 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)
- [Ric89] 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)
- [Ros95] K. J. Ross and B. Sonntag
"High temperature metal atom beam sources"
Rev. Sci. Instrum. **66**, 4409 (1995)
- [Sch87] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm,
G. Materlik
"Absorption of Circularly Polarized X Rays in Iron"
Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987)

- [Sch00] A. Scholl, J. Stöhr, J. Lüning, J. W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.-P. Locquet, F. Nolting, S. Anders, E. E. Fullerton, M. R. Scheinfein and H. A. Padmore
"Observation of Antiferromagnetic Domains in Epitaxial Thin Films"
Science **287**, 1014 (2000)
- [Sta97] K. Starke, E. Navas, E. Arenholz, Z. Hu, L. Baumgarten, G. van der Laan, C. T. Chen and G. Kaindl
"Magnetic circular dichroism in $4d \rightarrow 4f$ resonant photoemission and photoabsorption of Gd metal"
Phys. Rev. B **55**, 2672 (1997)
- [Stö95] J. Stöhr
"X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy of Transition Metal Thin Films"
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 253 (1995)
- [Stö99] J. Stöhr
"Exploring the Microscopic Origin of Magnetic Anisotropies with X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) Spectroscopy"
J. Magn. Magn. Mater. **200**, 470 (1999)
- [Sug72] J. Sugar
"Potential-Barrier Effects in Photoabsorption. II. Interpretation of Photoabsorption Resonances in Lanthanide Metals at the 4d-Electron Threshold"
Phys. Rev. B **5**, 1785 (1972)
- [Var88] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V.K. Khersonskii
"Quantum Theory of Angular Momentum"
World Scientific, Singapore, 1988
- [Ver98] Andreas Verweyen
„Kombinierte Experimente zum XUV-Dichroismus polarisierter Metallatome“
Dissertation, Universität Hamburg, 1998
- [Ver99a] A. Verweyen, A. N. Grum-Grzhimailo and N. M. Kabachnik
"Sum rules and spectral patterns of dichroism in inner-shell photoelectron spectra"
Phys. Rev. A **60**, 2076 (1999)
- [Ver99b] A. Verweyen, Ph. Wernet, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann
"Magnetic dichroism in the 4f photoelectron spectra of free Eu atoms:

Literaturverzeichnis

- Experimental proof of the atomic character of thin film Eu-Gd MCD”
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 179 (1999)
- [Ver99c] A. Verweyen, Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, M. Martins,
K. Godehusen and P. Zimmermann
”Breakdown of the three-parameter model for the dichroism in the
4f photoelectron spectrum of laser-aligned Eu atoms”
J. Phys. B **32**, 4079 (1999)
- [Wer97] Philippe Wernet
„Bestimmung der 2p-Ionisationsschwellen atomaren Ca mit hoch-
auflösender Photoelektronenspektroskopie“
Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997
- [Wer00a] Philippe Wernet
„Magnetischer Dichroismus in der Cr 2p-Photoionisation“
Dissertation, Universität Hamburg, 2000
- [Wer00b] Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann,
M. Martins, C. Bethke and F. U. Hillebrecht
”Core-valence interactions in the linear dichroism of Cr 2p photoelec-
tron spectra”
Phys. Rev. B **62**, 14331 (2000)
- [Wit00] C. Wittkop, W. Schülke, F. M. F. de Groot
”Magnetic circular dichroism in the 2p4d x-ray emission of EuO”
Phys. Rev. B **61**, 7176 (2000)
- [Yeh85] J. J. Yeh and I. Lindau
”Atomic Subshell Photoionisation Cross Section and Asymmetry Pa-
rameters: $1 \leq Z \leq 103$ ”
Atomic Data and Nuclear Tables **32**, 1 (1985)
- [Zaa79] G. J. Zaal, W. Hogervorst, E. R. Eliel, K. A. H. van Leeuwen
and J. Blok
”A High Resolution Study of the Transitions $4f^7 6s^2 \rightarrow 4f^7 6s 6p$ in
the Eu I-Spectrum”
Z. Physik A **290**, 339 (1979)
- [Zey99] O. Zeybek, N. P. Tucker, S. D. Barrett, H. A. Dürr, G. van der Laan
”Dichroism in constant final-state photoemission for Gd(0001) 4d-4f
giant resonance”
J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 740 (1999)

Danksagung

Eine umfangreiche Arbeit wie diese konnte nur mit vielfacher Unterstützung entstehen. Ich möchte deshalb die letzte Seite dieser Arbeit nutzen, um allen Personen, die mittelbar und unmittelbar am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren meinen Dank auszudrücken.

Zunächst danke ich Prof. Dr. Bernd Sonntag für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die außergewöhnlich gute Unterstützung meiner Arbeit.

Für die Einführung in die theoretischen Aspekte von Dichroismus und Phasentilt danke ich Dr. Andreas Verweyen, für die Einführung in die experimentellen Feinheiten Dr. Philippe Wernet.

Für ein gutes Arbeitsklima im Büro sorgten Dr. Ming Kyu Lee und Marc Talkenberg im ersten und Dr. Philippe Wernet im letzten Jahr sowie Birte Albrecht in den letzten Wochen meiner Arbeit. Ihnen sei dafür herzlich gedankt.

Prof. Dr. Peter Zimmermann und seiner Arbeitsgruppe an der TU-Berlin danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit. Insbesondere gilt mein Dank Ralf Müller, Dr. Kai Godehusen und Marcel Dickow, die den Farbstofflaser auch unter schwierigen Bedingungen am Laufen hielten.

Dr. Michael Martins von der FU-Berlin danke ich für den großen Einsatz bei der Erstellung von Hartree-Fock-Rechnungen und für die hilfreichen Diskussionen.

Der Photonendiagnostik-Gruppe der TESLA-TF – Dr. Thomas Lokajczyk, Dr. Christopher Gerth, Dr. Kai Ingo Tiedtke, Dr. Barbara Steeg, Dr. Rolf Treusch und Dr. Josef Feldhaus – , den Mitarbeitern der AG Wurth – vor allem Dr. Alexander Föhlisch, Tobias Lau und Matthias Reif – sowie meinen Mitstreitern in der Betreuung des F-Praktikums – Tim Laarmann und Sebastian Vielhauer – danke ich für das gute Klima und für viele interessante und hilfreiche Gespräche.

Für das außergewöhnliche Interesse an meiner Arbeit und für moralische Unterstützung insbesondere während der Messzeiten danke ich Ralf und Anja Kromer.

Für die finanzielle aber auch sehr praktische Unterstützung während der letzten drei Jahre danke ich meinen Schwiegereltern Reinhard und Brigitte Grundt. Meinen Eltern Herbert und Helga Schulz danke ich zudem dafür, dass sie mir das Studium und die anschließende Doktorarbeit ermöglicht haben.

Vor Allem danke ich meiner Frau Sabine für ihre liebevolle Unterstützung.

