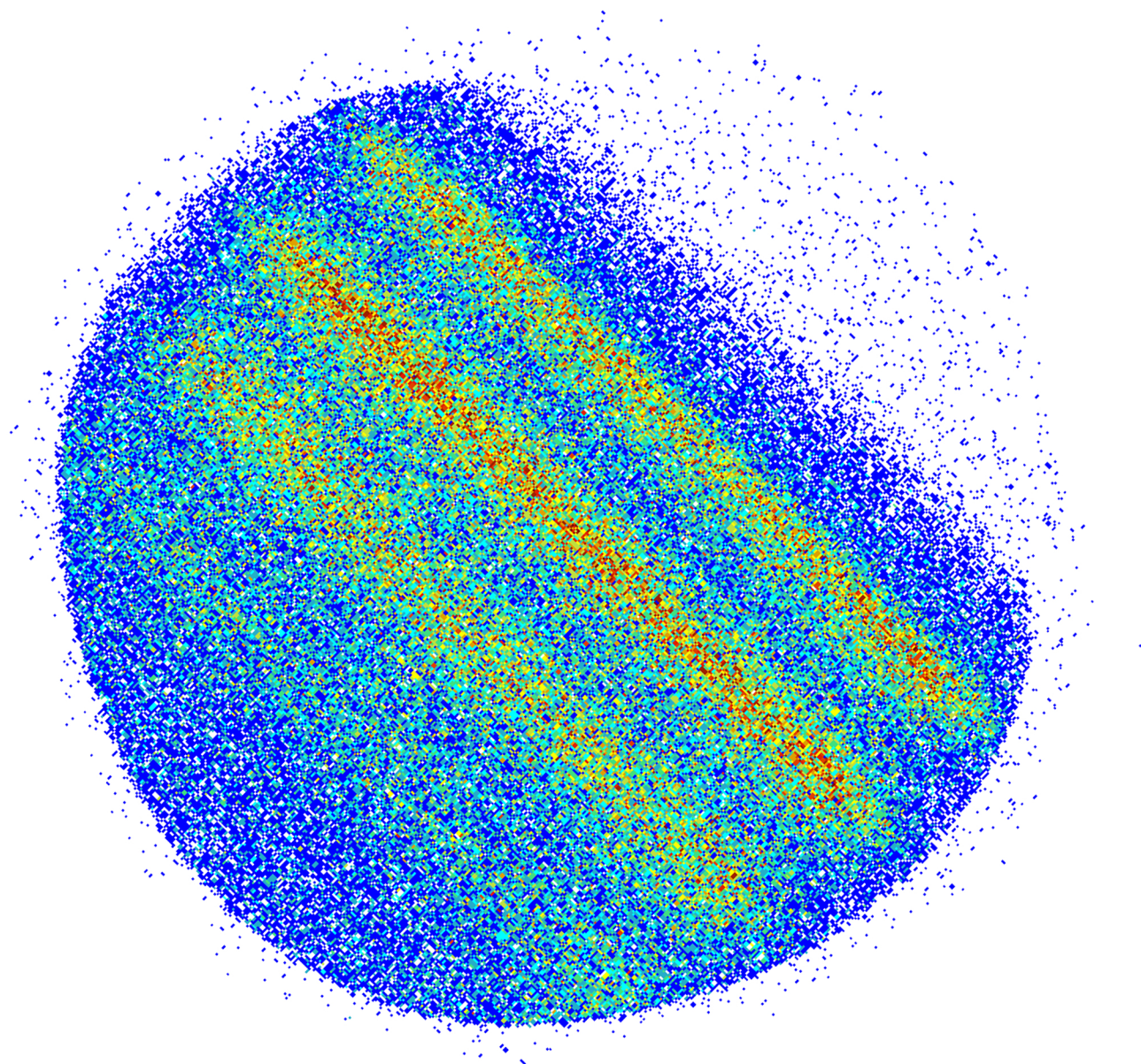


DISPERGIERTE UND ZEITAUFGELÖSTE UNTERSUCHUNG
DER NEUTRALDISSOZIATION DES WASSERSTOFFMOLEKÜLS
ÜBER LYMAN- α - LYMAN- α - KOINZIDENZEN
&
DER FLUORESZENZ VON DIAMANTOIDEN
NACH ANREGUNG MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG



Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt im Fachbereich 10 - Mathematik &
Naturwissenschaften der Universität Kassel

vorgelegt von
Dipl. Phys. Philipp Reiß - Februar 2016
Gutachter: Prof. Dr. Arno Ehresmann und Prof. Dr. Thomas Giesen
Prüfer: Dr. Saskia Kraft-Bermuth und Prof. Dr. Philipp Demekhin
Datum der Aussprache 19. Juli 2016

„If your experiment needs statistics, you ought to have done a better experiment“
-*Ernest Rutherford*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theoretische Grundlagen	13
2.1	Beschreibung zweiatomiger Moleküle	13
2.1.1	Separation von Kern- und Elektronenbewegungen	15
2.1.2	Kernwellenfunktion und Molekülschwingung	17
2.1.3	Elektronische Zustände im zweiatomigen Molekül	19
2.1.4	Drehimpulse bei der Dissoziation	20
2.2	Photoabsorption und Fluoreszenz	22
2.3	Beschreibung mehratomiger Moleküle	25
2.3.1	Molekülsymmetrien	25
2.3.2	Schwingungen mehratomiger Moleküle	30
2.4	Elektronische Übergänge mehratomiger Moleküle	33
3	Experimentelle Grundlagen	35
3.1	Synchrotronstrahlung	35
3.1.1	DORIS III und Beamline BW3	37
3.1.2	BESSY II und Strahlrohr U125/2 10m-NIM	38
3.2	Messsoftware „Argus“	41
3.2.1	Messablauf	42
3.2.2	Auslesen der Detektordaten	43
3.2.3	Abschließende Bemerkungen	50
4	Photon-Photon-Koinzidenzmessungen	51
4.1	Doppelt angeregte Zustände in Wasserstoff	51

4.2	Stand der Forschung und Motivation	53
4.3	Apparatur zur Messung von Photon-Photon-Koinzidenzen	61
4.3.1	Verwendete Detektoren	62
4.3.2	Setup-Variante A	63
4.3.3	Setup-Variante B	67
4.3.4	Targetzelle	76
4.3.5	Datenaufnahme	77
4.4	Durchführung der Messungen	80
4.5	Koinzidenzkarten	82
4.5.1	Zerfallsstruktur	85
4.6	Druckabhängige Messungen	91
4.7	Revision der Messungen bei 36 eV Anregungsenergie	92
4.8	Fazit	94
5	Fluoreszenzmessungen an Diamantoiden	97
5.1	Diamantoide	97
5.2	Stand der Forschung und Motivation	99
5.3	Seya-Namioka-Spektrometer	101
5.3.1	Eigenschaften des Seya-Namioka-Spektrometers	101
5.3.2	Targetzelle für Diamantoidmessungen	107
5.4	Durchführung der Messungen	108
5.4.1	Absolut normierte Messungen	109
5.5	Absolut normierte Messungen an Adamantan	111
5.5.1	Kalibriermessungen	112
5.5.2	Vergleich mit bekannten Fluoreszenzwirkungsquerschnitten	117
5.5.3	Absolut normierte Spektren von Adamantan	122
5.5.4	Absorption von Adamantan	124
5.5.5	Fluoreszenz von Adamantan oberhalb der Ionisationsschwelle	127
5.6	Ursprung der Fluoreszenz im Adamantan-Molekül	133
5.7	Fluoreszenzmessungen an höheren Diamantoiden	138
5.8	Fazit	141
6	Zusammenfassung und Ausblick	143

Erklärung	149
Abbildungsverzeichnis	151
Literaturverzeichnis	155

1 Einleitung

Die Untersuchung der Fluoreszenz von Atomen und Molekülen ist ein vielseitiges Werkzeug zur Studie ihrer elektronischen Struktur und der Zerfallsdynamik angeregter Zustände. Da die Fluoreszenz ein vergleichsweise langsamer Relaxationsprozess ist, der erst nach Effekten wie Ionisation, Augerprozessen oder Dissoziation stattfindet, wird es so möglich, die zwischenzeitlich besetzten und finalen elektronischen Zustände zu identifizieren. Ebenso ist Fluoreszenzspektroskopie auf Prozesse anwendbar, in denen keine Ionisation stattfindet. In Kombination mit der Photoanregung durch Synchrotronstrahlung, welche es ermöglicht, selektiv und mit hoher Intensität bestimmte Zustände anzuregen, lassen sich Zerfallsprozesse beobachten, anhand derer sich nicht-offensichtliche Effekte, wie die quantenmechanische Interferenz oder eine diabatische Mischung zwischen Zuständen, studieren lassen.

Mit Hilfe von Zeit- und spektral aufgelöster Fluoreszenzspektroskopie sollen in dieser Arbeit die koinzidente Emission von Photonen nach Neutraldissoziation des Wasserstoffmoleküls und die Lumineszenz von Diamantoiden untersucht werden.

Die Existenz doppelt angeregter Zustände im Wasserstoffmolekül wurde zum ersten Mal im Jahr 1967 dokumentiert [LRL67]. Diese Zustände sind repulsiv und führen zur neutralen Dissoziation in atomare Fragmente, die je nach Molekülzustand angeregt sind und strahlend in den Grundzustand übergehen. Messungen von Lyman- α -Koinzidenzen wurden zum ersten Mal in [AKU88] durchgeführt, aber erst in [OMK04], unter Verwendung von brillanteren Synchrotronstrahlungsquellen, fortgeführt. Um die Ergebnisse zu erklären wurde die Hypothese aufgestellt, dass die atomaren Fragmente und die von ihnen emittierten Photonen quantenmechanisch verschränkt sind, was sich auf

ihre Winkelverteilung und Lebensdauer auswirkt [MIK07, TON09, TON10]. Da Wasserstoff das einfachste Molekül ist, in dem sich diese Prozesse abspielen können, stellt es einen Prototyp für die Dissoziation und Relaxation nach Anregung in doppelt angeregte Zustände dar.

Zur Untersuchung dieser Prozesse soll hier eine Apparatur zur winkel- und zeitaufgelösten Messung von Photon-Photon-Koinzidenzen unter Verwendung von ortsauflösenden Detektoren vorgestellt und erste Messungen durchgeführt werden. Für die Apparatur werden zwei Konzepte simuliert und bezüglich ihrer Vor- und Nachteile evaluiert. Für die ersten Messungen sollen die Ergebnisse aus [TON10] nachvollzogen werden.

Diamantoide, Kohlenwasserstoffe mit der Käfigstruktur von Diamant, wurden seit ihrer Entdeckung detailliert untersucht. Insbesondere an Adamantan, dem kleinsten Vertreter dieser Gruppe von Molekülen, wurden Untersuchungen zur Photoabsorption [Ray72], seiner elektronischen [KS02] und räumlichen Struktur [SSL92] und Vibrationsenergien [PSM12] durchgeführt. Lumineszenz wurde jedoch erst in 2009 [LKW09] dokumentiert.

Da der Mechanismus dieser Fluoreszenz nicht bekannt war, wurden systematische Untersuchungen der Fluoreszenzspektren verschiedener reiner und funktionalisierter Diamantoide durchgeführt, deren Ergebnisse in dieser Arbeit vorgestellt werden. Für die Messungen wurde ein Seya-Namioka-Fluoreszenzspektrometer für den UV-Bereich aufgebaut, welches ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellt wird. Das Spektrometer erlaubt es aufgrund seiner Bauform, an verschiedene experimentelle Aufbauten angeschlossen zu werden, so dass ebenso Fluoreszenz von flüssigem Wasser aus einem Liquid-Jet nach Innerschalenanregung des Sauerstoffatoms und Fluoreszenz von Xenon nach Ionenstoßanregung mit Xe^{54+} am Gastarget des ESR der Gesellschaft für Schwerionenforschung gemessen werden konnten [RSO15].

Introduction

The examination of fluorescence from atoms and molecules is a versatile tool for the study of their electronic structure and the decay dynamics of excited states. Since fluorescence is a comparatively slow relaxation process, it takes place after effects like ionization, Auger processes or dissociation and thus allows to identify the intermediate and final electronic states. Also, fluorescence spectroscopy can be applied to processes that do not involve ionization. The combination with photoexcitation by synchrotron radiation, which makes it possible to excite certain electronic states selectively and with a high intensity, enables the study of non-obvious processes in the relaxation like quantum-mechanical interference and diabatic mixture between electronic states.

In this work, the coincident emission of photons after neutral dissociation of molecular hydrogen and the luminescence from diamondoids are investigated by means of time- and spectrally resolved fluorescence spectroscopy.

The existence of doubly excited states in molecular hydrogen was first documented in 1967 [LRL67]. These states are repulsive and lead to neutral dissociation into atomic fragments, which can be excited depending on the molecular state and decay radiatively into the ground state. Measurements of Lyman- α -coincidences have been performed the first time in [AKU88], however have not been continued until [OMK04] with the availability of more brilliant synchrotron radiation sources. In order to explain the results, the hypothesis was established that the atomic fragments as well as the photons they emit are entangled, which influences their angular distribution and lifetimes [MIK07, TON09, TON10]. Since hydrogen is the simplest molecule that allows these kind of processes, it poses a prototype for the dissociation and relaxation after excitation in doubly excited states.

For the study of these processes, an apparatus for the angle- and time-resolved measurement of photon-photon-coincidences that uses position-sensitive detectors is presented, and first measurements are carried out. Two possible variants for the setup are simulated and their respective advantages and disadvantages are evaluated. First measurements aim on the reproduction of the results from [TON10].

Diamondoids, hydrocarbon molecules with a diamond-like cage structure, have been studied in detail since their discovery. The photoabsorption [Ray72], electronic [KS02] and lattice structure [SSL92] as well as the vibrational energies [PSM12] of adamantane, the smallest diamondoid, have been examined extensively. Luminescence, however, was not documented until 2009 [LKW09].

The mechanism of this fluorescence was unknown at the time, which is why the systematic study of fluorescence spectra of various pristine and functionalized diamondoids was carried out, and the results are presented in this work. For the measurements, a Seya-Namioka-type fluorescence spectrometer for the ultraviolet spectral range has been set up that is also presented. The layout of the spectrometer allows its connection to different experimental setups, which is why it has also been used for the measurement of fluorescence from liquid water in a jet experiment after core excitation of the oxygen atom, as well as the fluorescence of xenon after ion impact excitation with Xe^{54+} at the gas target of the ESR at the Gesellschaft für Schwerionenforschung.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die wesentlichen formalen Grundlagen hergeleitet werden, welche zum Verständnis der gemessenen Daten notwendig sind. Ausgehend von der Beschreibung der elektronischen Zustände zweiatomiger Moleküle und deren Potentialkurven wird zunächst auf die Drehimpulse atomarer Fragmente bei der Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls eingegangen. Die Behandlung der Übergänge zwischen elektronischen Zuständen wird auf mehratomige Moleküle erweitert, um die gemessenen Phänomene in Diamantoiden, insbesondere Adamantan, beschreiben zu können. Die vorgestellte theoretische Modellierung von Molekülen und ihren Eigenschaften orientiert sich an der Herleitung aus [Dem03], wobei der Fokus auf der physikalischen Bedeutung der Gleichungen liegt und einige der komplexeren Umformungen nicht vollständig übernommen werden. Theoretische Beschreibungen der Neutraldissoziation von doppelt angeregten Wasserstoffmolekülen, welcher sich eine koinzident emittierte Fluoreszenz der Dissoziationsfragmente anschließt, werden in Kapitel 4 ab Seite 53 behandelt.

2.1 Beschreibung zweiatomiger Moleküle

Als quantenmechanische Objekte lassen sich Moleküle mit der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

beschreiben. Hierin besteht der Hamiltonoperator \hat{H} aus den Operatoren \hat{T} für die kinetische und \hat{V} für die potentielle Energie im Coulombpotential, jeweils für alle K

Atomkerne und N Elektronen. Die jeweils zugehörigen Koordinaten und Bezeichnungen sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Der ausführliche Hamiltonoperator ergibt sich damit zu

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.2)$$

Die potentielle Energie setzt sich aus den Energien der Kerne V_{KK} , der Elektronen V_{ee} sowie der Energien zwischen Kernen und Elektronen V_{Ke} zusammen, wobei in Gleichung 2.3 aus Gründen der Lesbarkeit $R_{k,k'} = |\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|$, $r_{i,i'} = |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|$ und $r_{i,k} = |\vec{r}_i - \vec{R}_k|$ verwendet wurde:

$$\begin{aligned} V(\vec{r}, \vec{R}) &= V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{k>k'}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k \cdot Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Setzt man den Hamiltonoperator aus Gleichung 2.2 in die Schrödingergleichung 2.1

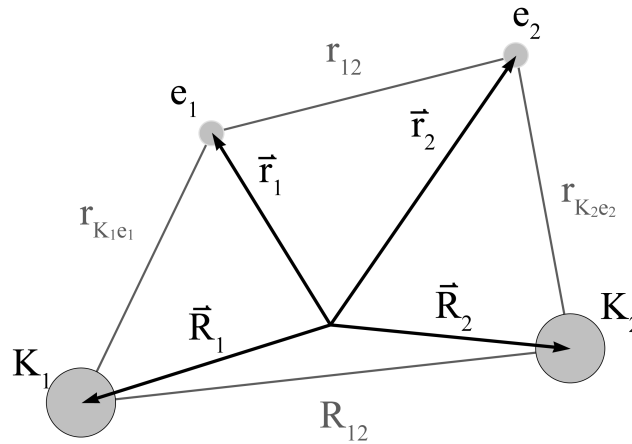


Abb. 2.1: Koordinaten und Bezeichnungen im Schwerpunktsystem des Moleküls, sowie die jeweiligen Beträge der Abstände zwischen Atomkernen und Elektronen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

ein, so ergibt sich für die Energie eines Moleküls in dessen Schwerpunktsystem ohne

Wechselwirkungen mit Elektronen- oder Kernspins

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) . \quad (2.4)$$

Bereits für das H_2^+ -Molekül lässt sich Gleichung 2.4 nicht mehr analytisch lösen. Daher ist es zweckmäßig, physikalisch begründete Vereinfachungen der Gleichung vorzunehmen, die das Ergebnis nicht übermäßig beeinträchtigen. Zunächst wird dabei typischerweise die gegenseitige Beeinträchtigung zwischen Kern- und Elektronenbewegung teilweise oder ganz vernachlässigt.

2.1.1 Separation von Kern- und Elektronenbewegungen

In einer vereinfachten Modellierung des Moleküls wird davon ausgegangen, dass die Elektronen sich aufgrund ihrer kleinen Masse deutlich schneller bewegen als die Kerne, so dass die Elektronenkonfiguration für ein starres Kerngerüst berechnet werden kann. Die Wellenfunktion $\phi_n = \phi_n^{el}(\vec{r}, \vec{R})$ für den elektronischen Zustand $|n\rangle$ ist damit nur noch von den Koordinaten der Elektronen \vec{r} abhängig, während die Kernkoordinaten \vec{R} als Parameter eingehen. In der Schrödingergleichung für das starre Molekülmodell wird der Hamiltonoperator in einen ungestörten Teil $\hat{H}_0 = \hat{V} + \hat{T}_e$ und einen Störungsterm $\hat{H}' = \hat{T}_K$ aufgespalten, wobei letzterer nur die kinetische Energie der Kerne enthält. Es ergibt sich die ungestörte Schrödingergleichung für einen Zustand $|n\rangle$

$$\hat{H}_0 \cdot \phi_n = E_n^0(\vec{R}) \cdot \phi_n , \quad (2.5)$$

in die \vec{R} als Parameter eingeht. $E_n^0(\vec{R})$ lässt sich als ein Potential auffassen, das von der Elektronenkonfiguration im Zustand $|n\rangle$ erzeugt wird. Bei zweiatomigen Molekülen ergibt dieses Potential, berechnet für verschiedene Kernabstände R , die Potentialkurve, welche die Kernbewegung bestimmt (siehe Abbildung 4.1 auf Seite 53, hier tritt dieser Effekt im H_2 -Molekül auf). Diese Potentialkurven müssen nicht zwangsläufig ein Energieminimum besitzen, was einem gebundenen Zustand entspricht, sondern können auch zu einer Dissoziation führen. Bei mehratomigen Molekülen ist dieser Zusammenhang grundsätzlich der gleiche, aber aufgrund von mehrdimensionalen Potentialflächen und

Schwingungsmoden, die sich gegenseitig beeinflussen können, entsprechend komplizierter (siehe Abschnitt 2.3.2 ab Seite 30).

Wählt man die ϕ_n so, dass sie ein orthonormales Funktionensystem bilden, lässt sich die Gesamtwellenfunktion als eine Summe über alle elektronischen Zustände darstellen, bei der die jeweils zugeordneten Kernwellenfunktionen $\chi_m = \chi_m(\vec{R})$ als Entwicklungskoeffizienten dienen

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m \cdot \phi_m. \quad (2.6)$$

Mit Hilfe dieser Entwicklung lässt sich, wie in [Dem03] gezeigt, eine weitere Gleichung herleiten, welche die ungestörte Schrödingergleichung 2.5 um den Störterm \hat{H}' erweitert, um die Gesamtenergie E mit dieser Störung zu berechnen

$$\hat{H}' \chi_n + \sum_m (c_{nm} \cdot \chi_m) = \left[E - E_n^0(\vec{R}) \right] \chi_n. \quad (2.7)$$

Die darin enthaltenen Entwicklungskoeffizienten c_{nm} beinhalten die eigentliche Näherung, in der die Art der Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung und zwischen elektronischen Zuständen $|\phi_n\rangle$ und $|\phi_m\rangle$ berücksichtigt wird:

$$c_{nm} = \langle \phi_n | \hat{H}' | \phi_m \rangle_r - \frac{\hbar^2}{2} \langle \phi_n | \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} | \phi_m \rangle_r \frac{\partial}{\partial R_k}. \quad (2.8)$$

Der Index r gibt dabei die Integration über die Elektronenkoordinaten \vec{r} an.

Born-Oppenheimer-Näherung: Hier werden alle $c_{nm} = 0$ gesetzt, was bedeutet, dass die Kernbewegung vollständig von der Elektronenhülle entkoppelt ist. Die Kerne bewegen sich in einem Potential $E_n^0(\vec{R})$, welches von der Elektronenkonfiguration $|\phi_n\rangle$ erzeugt wird, ohne diese zu beeinflussen.

Adiabatische Näherung: Alle Kopplungselemente c_{nm} , für die $n \neq m$ gilt, werden vernachlässigt, nicht jedoch die Elemente mit $n = m$. In Gleichung 2.8 führt diese Einschränkung dazu, dass der zweite Summand verschwindet. Der erste Summand ist jedoch von einer Änderung der Kernkoordinaten abhängig und beinhaltet wegen $\hat{H}' = \hat{T}_K$ noch die Masse der Kerne, weswegen die berechneten Energien für verschiedene Isotope leicht variieren. Anschaulich betrachtet werden elektronische

Zustände zwar beibehalten, folgen der Kernbewegung jedoch mit einem leichten Schlupf.

Keine Näherung: Alle Kopplungselemente c_{nm} werden berücksichtigt. Dies bedeutet, dass eine Kernbewegung unter bestimmten Umständen elektronische Zustände „mischen“ kann, d.h. dass an einer Kreuzung der Potentialkurven zweier elektronischer Zustände (s. Abb. 4.1, S. 53) ein Zustand spontan in den jeweils anderen übergehen kann.

In Form einer Störungsrechnung entspräche die Born-Oppenheimer-Näherung dem ungestörten Term für die Energie aus Gleichung 2.5. Die adiabatische Näherung entspricht dem Störterm erster Ordnung, der Übergang zwischen elektronischen Zuständen durch die Molekülschwingung dem der zweiten Ordnung. In der weiteren Entwicklung beschreibt der dritte Störterm die Kopplung von elektronischen Zuständen durch die Molekülrotation.

2.1.2 Kernwellenfunktion und Molekülschwingung

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und damit ohne den Summenterm lässt sich Gleichung 2.7 umschreiben zu

$$\left(\hat{H}' + E_n^0\right) \chi_{n,v} = \left(\hat{T}_K + E_n^0\right) \chi_{n,v} = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + E_n^0\right) \chi_{n,v} = E \chi_{n,v}, \quad (2.9)$$

wobei $\chi_{n,v}$ die Kernwellenfunktion im elektronischen Zustand $|n\rangle$ und im Schwingungsniveau $|v\rangle$ beschreibt. Die Gleichung lässt sich verkürzen, wenn die Kernmassen durch die reduzierte Masse μ im Schwerpunktsystem ersetzt werden:

$$\mu = \left(\sum_k \frac{1}{M_k}\right)^{-1}. \quad (2.10)$$

Für zweiatomige Moleküle hängt hier das Potential E_n^0 nur noch vom Kernabstand R ab. Ohne die Winkelanteile wird es daher kugelsymmetrisch. Unter dieser Voraussetzung

kann $\chi_{n,\nu}(\vec{R})$ in sphärischen Koordinaten $\vec{R} = (R, \theta, \phi)$ in einen Radial- und einen Winkelanteil separiert werden:

$$\chi_{n,\nu}(\vec{R}) = S(R) \cdot Y(\theta, \phi) . \quad (2.11)$$

Dieser Ansatz und die Substitution $\eta = R \cdot S(R)$ erlauben es, eine Gleichung für den R -abhängigen Schwingungsanteil der Kernwellenfunktion herzuleiten [Dem03]:

$$\frac{d^2\eta}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_n^0(R)] \eta = 0 . \quad (2.12)$$

Für eine vollständige Berechnung der Potentialkurve müsste E_n^0 für alle möglichen Kernabstände berechnet werden, was aus Gründen der Praktikabilität nicht sinnvoll ist. Statt dessen kann das Potential für eine genügend große Anzahl von Kernabständen berechnet und dann eine Fitfunktion durch diese Punkte gelegt werden, welche die Potentialeigenschaften physikalisch hinreichend genau beschreibt. Eine dieser Potentialkurven ist das nach Philip McCord Morse benannte Morsepotential:

$$V(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_0)} \right]^2 . \quad (2.13)$$

Es berücksichtigt die Bindungsenergie des Moleküls mit einem Potentialminimum im Gleichgewichtsabstand R_0 und das streng monotone Ansteigen der Potentialkurve bei kleinen Kernabständen ebenso wie die Konvergenz zu einer Dissoziationsenergie E_D für große Kernabstände. Darüber hinaus bietet es den Vorzug von analytischen Lösungen für die Schwingungsenergien des jeweiligen elektronischen Zustands, welche sich aus einem Summanden für die Energien im harmonischen Oszillator und einem Korrekturterm für die Anharmonizität zusammensetzen:

$$E(\nu) = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4E_D} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 . \quad (2.14)$$

Die Gleichungen 2.13 und 2.14 sind über $\omega_0 = a \cdot \sqrt{2E_D/\mu}$ miteinander verknüpft. Das Morsepotential ist jedoch nicht für alle erdenklichen Molekülpotentiale geeignet, so dass bei genauen Berechnungen eher auf eine Entwicklung als Taylorreihe oder als Potenzreihe zurückgegriffen wird.

2.1.3 Elektronische Zustände im zweiatomigen Molekül

Die Funktion ϕ_n stellt die Wellenfunktion für alle Elektronen des Moleküls dar und lässt sich aus Einteilchen-Wellenfunktionen φ_i für jedes i -te Elektron zusammensetzen. Die Elektronen werden durch ihre Hauptquantenzahl n_i , ihren Drehimpuls $\vec{\ell}_i$ und dem Spin \vec{s}_i charakterisiert. Im zylindersymmetrischen elektrischen Feld der beiden Atomkerne präzediert $\vec{\ell}_i$ um die Kernverbindungsachse und ist damit nicht mehr zeitlich konstant, wohl aber der Betrag $|\vec{\ell}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$ und die Projektion auf die Kernverbindungsachse m_ℓ in Einheiten von \hbar . Da die zwei möglichen Richtungen der Präzession energetisch entartet sind, wird ein $\lambda = |m_\ell|$ eingeführt, welches zweifach energetisch entartet ist. Durch die Präzessionsbewegung wird ein Kreisstrom erzeugt, welcher ein zur Kernverbindungsachse koaxiales Magnetfeld generiert, in dem sich die Elektronenspins ausrichten, wobei die Projektionen $m_s = \sigma = \pm\frac{1}{2}$ im Magnetfeld nicht entartet sind. Die Elektronen können mit diesen Quantenzahlen vollständig beschrieben werden: $\varphi_{n,\ell,\lambda,\sigma} = |n_i\ell_i\lambda_i\sigma_i\rangle$. Dabei spielt die genaue Form der Wellenfunktion φ zunächst keine Rolle.

Bei Mehrelektronensystemen werden die Drehimpulse und Spins aller Elektronen aufsummiert, wobei die Reihenfolge von der Wechselwirkungsenergie der Drehimpulse untereinander und der Kernverbindungsachse abhängt. Wie bei Atomen auch kann bei Molekülen mit eher kleinen Kernladungen von einer L-S-Kopplung ausgegangen werden, bei der zunächst alle Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$ und analog Gesamtspin \vec{S} aufsummiert werden. Die Kopplungsenergie zwischen den Drehimpulsen an die Kernverbindungsachse ist in diesem Falle größer als die Kopplungsenergie zwischen \vec{L} und \vec{S} , so dass diese unabhängig voneinander um diese Achse präzedieren.

Wie bei einzelnen Elektronen präzediert \vec{L} um die Kernverbindungsachse, und nur die Projektion $M_\ell = -L, -L+1 \dots 0 \dots L$ auf diese Kernverbindungsachse ist eine Erhaltungsgröße. Wegen der Entartung der beiden Präzessionsrichtungen wird zur Beschreibung des Gesamtdrehimpulses $\Lambda = |M_\ell|$ verwendet, womit Λ nur noch die Werte zwischen 0 und L annehmen kann. Molekülzustände mit $\Lambda = 0, 1, 2, 3 \dots$ werden mit $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ bezeichnet. In Zuständen mit $\Lambda > 0$ erzeugt die Präzessionsbewegung ein Magnetfeld koaxial zur Kernverbindungsachse, in dem sich die Elektronenspins \vec{s}_i ausrichten. Die Summe der Elektronenspins berechnet sich wie die der Drehimpulse,

allerdings sind die unterschiedlichen Präzessionsrichtungen aufgrund des Magnetfeldes nicht entartet, so dass die Projektion Σ Werte zwischen $-S$ und S annehmen kann und so zum gesamten Drehimpuls des Moleküls $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ beiträgt. Die resultierende Bezeichnung $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ dieses Zustands ist vergleichbar mit atomaren Zuständen $^{2S+1}L_J$. In verkürzter Form ist für die Zustände auch die Schreibweise $|\Lambda\Omega\rangle$ gebräuchlich, die den Gesamtdrehimpuls und seine Projektion zusammenfassen.

Über die Drehimpulsbetrachtungen hinaus werden Zustände auch noch nach ihrer Symmetrie sortiert. Die Zustände, deren Wellenfunktionen bei einer Spiegelung der Ortskoordinate \vec{r} an einer Ebene durch die Kernverbindungsachse ihr Vorzeichen wechseln bzw. beibehalten, besitzen eine *negative* ($^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{-}$) bzw. *positive* ($^{2S+1}\Lambda_{\Omega}^{+}$) Parität. Im Falle von homonuklearen Molekülen wird noch das Verhalten bei einer Spiegelung im Symmetriezentrum betrachtet (vgl. Inversion \hat{i} in Abschnitt 2.3.1 ab Seite 25). *Gerade* Wellenfunktionen ($^{2S+1}\Lambda_g$) behalten bei dieser Operation ihr Vorzeichen bei, *ungerade* ($^{2S+1}\Lambda_u$) nicht. Diese Eigenschaften zeigen sich nicht in der Elektronenverteilung, da die Vorzeichen beim Bilden des Betragsquadrates der Wellenfunktionen verschwinden.

2.1.4 Drehimpulse bei der Dissoziation

Wenn die Atome A und B mit Kernladungen $Z_A e$ und $Z_B e$ zu einem Atom „verschmolzen“ werden, besetzen die $Z_A + Z_B$ Elektronen die sich ergebenden atomaren Orbitale $(1s)^{\leq 2} (2s)^{\leq 2} (2p)^{\leq 6}$ etc. Werden die Kerne auseinandergezogen, so beginnen die Elektronen mit $\ell \geq 1$ wie beschrieben im elektrischen Feld zu präzedieren und nehmen bestimmte Drehimpulseinstellungen an. Ein $2p$ -Elektron mit $\ell = 1$ und $m_{\ell} = 0, 1$ kann dabei die Zustände $\lambda = 0, 1$ einnehmen, welche ihrer Einstellung nach mit $2p\sigma$ bzw. $2p\pi$ bezeichnet werden. Die Projektionen m_{ℓ} werden also beim Übergang in molekulare Orbitale explizit mit griechischen Kleinbuchstaben benannt.

Die zwei (oder mehr) Elektronen im Molekül addieren ihre Drehimpulse zum Gesamtdrehimpuls Λ , Gesamtspin S und dessen Projektion Σ und Gesamtdrehimpuls Ω . Dissoziiert dieses Molekül, z.B. wenn es in einen Zustand mit einer repulsiven Potentialkurve angeregt wird, werden die beiden atomaren Fragmente jeweils einen Zustand einnehmen, welcher in nichttrivialer Weise von den molekularen elektronischen Zuständen abhängt. Die Korrelation für die Zustände im verschmolzenen Atom, Molekül („nahe

Atome“) und getrennten Atomen ist in [BL72] aufgeführt, wobei die angewendeten Regeln sich für Moleküle mit einem Elektron oder vielen Elektronen bzw. für gleich, leicht unterschiedlich und stark unterschiedlich geladenen Atomkernen unterscheiden. Ein Korrelationsdiagramm für das Wasserstoffmolekül (gleiche Atomkerne, viele Elektronen) lässt sich nach den folgenden Regeln erstellen:

- Die Orbitale n, ℓ für das verschmolzene Atom und die getrennten Atome werden der Energie nach sortiert.
- Die Atome werden vom verschmolzenen Atom aus in kleine Kernabstände auseinander gezogen. Ab hier existiert eine Kernverbindungsachse, um die die Drehimpulse präzedieren und die Atomorbitale in die Molekülorbitale n, ℓ, λ aufspalten (z.B. $2p \rightarrow 2p\sigma + 2p\pi$).
- Der Kernabstand wird auf für Moleküle typische Größen erweitert. Das elektrische Feld zwischen den Atomkernen ändert sich, und der Stark-Effekt verursacht eine Änderung der energetischen Reihenfolge der Molekülorbitale. Die Energie der Orbitale wird kleiner, je größer ihre Drehimpulsquantenzahl ℓ ist. Die Reihenfolge z.B. der Orbitale $1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma$ ändert sich dabei zu $1s\sigma, 2p\sigma, 2s\sigma$.
- Die Atome werden getrennt und die Elektronen in den Molekülorbitalen n, ℓ, λ werden ihrer energetischen Reihenfolge nach wieder zu atomaren Orbitalen n, ℓ zusammengefasst. Aufgrund der Umsortierung der Orbitale durch den Stark-Effekt findet sich z.B. ein Elektron, welches sich im verschmolzenen Atom im Zustand $2p$ befand nun über den Schritt $2p\sigma$ im Zustand $1s$ oder via $2p\pi$ in $2p$ wieder.

Aus den Korrelationen geht auch hervor, dass n und ℓ bei der Dissoziation keine guten Quantenzahlen mehr sind, dafür ist $n - \ell$ eine Erhaltungsgröße. Eine Änderung von m_ℓ „wird vermieden“ [BL72]. Dies wird damit erklärt, dass sich die Symmetrie von einem elliptischen System mit zwei Zentren zu zwei sphärischen Systemen ändert, Eigenschaften wie die Parität jedoch nicht vom Kernabstand R abhängen, so dass gerade und ungerade Zustände beibehalten werden. Für die in dieser Arbeit relevanten Zustände in Wasserstoff sind die Korrelationen in Tabelle 4.1 auf Seite 54 aufgeführt.

2.2 Photoabsorption und Fluoreszenz

Die Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atome und Moleküle gehen mit einer Änderung ihres Zustands $|\Psi_i\rangle = |i\rangle$ einher. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang eines Zustands $|i\rangle$ in einen Zustand $|k\rangle$ ist proportional zum Betragsquadrat des Dipolmatrixelementes $|\vec{D}_{ik}|^2$ zwischen diesen Zuständen:

$$\vec{D}_{ik} = \langle i | \hat{d} | k \rangle = e \langle i | \hat{r} | k \rangle . \quad (2.15)$$

Hierbei ist $\hat{d} = e \cdot \hat{r}$ der Dipoloperator, welcher über den Ortsoperator \hat{r} die Ladungsverteilungen der beiden Zustände verknüpft.

Aus der Berechnung des Dipolmatrixelementes \vec{D}_{ik} ergeben sich außerdem noch Auswahlregeln für die Symmetrien der Wellenfunktionen, zwischen denen ein Übergang stattfinden kann, und damit auch für die Quantenzahlen, die diese Wellenfunktionen beschreiben. Nach [Wei78] gilt für alle zweiatomigen Moleküle die Auswahlregel

$$g^* \leftrightarrow u^* , \quad (2.16)$$

wobei g^* und u^* dem Verhalten der Wellenfunktionen bei einer Inversion aller Koordinaten entsprechen, analog der *gerade/ungerade*-Symmetrie, die aber nur bei homonuklearen Molekülen Verwendung findet. Für die Symmetrien gelten darüber hinaus

$$g \leftrightarrow u \text{ (homonuklear)}, \quad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad (2.17)$$

und für die Drehimpulse und Spins

$$\Delta S = 0, \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1 . \quad (2.18)$$

Um die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei Zuständen berechnen zu können, werden im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung Wellenfunktionen, wie auch in

Gleichung 2.6 dargestellt, in ein Produkt aus Elektronen- und Kernwellenfunktion separiert:

$$|\Psi_i\rangle = \Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_i(\vec{R}) \cdot \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = |\chi_i\rangle |\phi_i\rangle . \quad (2.19)$$

Teilt man nun den Dipoloperator \hat{d} in einen elektronischen \hat{d}_{el} und einen Kernanteil \hat{d}_K , so lässt sich das Dipolmatrixelement umschreiben zu

$$\begin{aligned} \vec{D}_{ik} &= \langle \chi_i | \langle \phi_i | \hat{d}_{el} + \hat{d}_K | \phi_k \rangle | \chi_k \rangle \\ &= \langle \chi_i | \langle \phi_i | \hat{d}_{el} | \phi_k \rangle | \chi_k \rangle + \langle \chi_i | \hat{d}_K \langle \phi_i | \phi_k \rangle | \chi_k \rangle . \end{aligned} \quad (2.20)$$

Beim Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen verschwindet der zweite Summand wegen $\langle \phi_i | \phi_k \rangle = 0$. Durch die Integration der elektronischen Terme über \vec{r} ergibt sich ein elektronisches Dipolmatrixelement, welches in der Born-Oppenheimer-Näherung nicht von den Kernbewegungen abhängig ist, so dass die Integrale separiert werden können:

$$\begin{aligned} \vec{D}_{ik} &= \langle \chi_i | \langle \phi_i | \hat{d}_{el} | \phi_k \rangle | \chi_k \rangle \\ &= \langle \chi_i | \vec{D}_{ik}^{el} | \chi_k \rangle \\ &= \langle \chi_i | \chi_k \rangle \vec{D}_{ik}^{el} \\ &= \langle Y_i | \langle \eta_i | \eta_k \rangle | Y_k \rangle \vec{D}_{ik}^{el} \\ &= \langle Y_i | Y_k \rangle \langle \eta_i | \eta_k \rangle \vec{D}_{ik}^{el} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Hierbei wurde wieder die Separation 2.11 in einen Radial- und Winkelanteil verwendet. Der Faktor $q_{\nu'', \nu'} = |\langle \chi_i | \chi_k \rangle|^2$ ist der *Franck-Condon-Faktor*, welcher die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Schwingungszuständen ν'' und ν' der beteiligten elektronischen Zustände angibt. Analog dazu ist $S = |\langle Y_i | Y_k \rangle|^2$ der *Hönl-London-Faktor*, der die gleiche Funktion für die Rotationszustände des Moleküls erfüllt. Da unterschiedliche Zustände typischerweise auch verschiedene Gleichgewichtsabstände R_0 besitzen, beschreibt dieser Faktor, zwischen welchen Schwingungszuständen ein Übergang am wahrscheinlichsten ist. Diese elektronischen Übergänge laufen im Vergleich zur Kernbewegung schnell ab und werden daher in den Potentialdiagrammen wie Abb. 4.1 „senkrecht“ eingezeichnet, weil der Kernabstand sich während des Übergangs nicht ändert. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen eine *Franck-Condon-Region*,

einen Bereich R bis $R + \delta R$, in dem die wahrscheinlichsten Übergänge stattfinden. Dieser Bereich ist in Abb. 4.1 auf S. 53 ebenfalls eingezeichnet. In der Abbildung ist ersichtlich, dass die Anregung aus dem Grundzustand nur in einem Bereich um R stattfindet, in dem auch die Kernschwingung des Vibrationsgrundzustandes abläuft.

Das Dipolmatrixelement \vec{D}_{ik} aus Gleichung 2.15 lässt sich nach [Wei78] mit dem Einstein-Koeffizienten für spontane Emission A_{ki} verknüpfen:

$$A_{ki} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ki}^3}{\hbar c^3 \hbar} \cdot |\vec{D}_{ik}|^2 = \frac{4}{3} \frac{\alpha \omega_{ki}^3}{c^2} \cdot |\langle i | \hat{r} | k \rangle|^2, \quad (2.22)$$

wobei über Gleichung 2.15 die Elementarladung e in die Feinstrukturkonstante $\alpha = e^2 / \hbar c$ im Vorfaktor übernommen wurde. Über A_{ki} lassen sich schließlich die Koeffizienten für stimulierte Emission B_{ik} und Absorption B_{ki} berechnen:

$$B_{ki} = \frac{c^3 \pi^2}{\hbar \omega_{ki}^3} A_{ki} = \frac{4\pi^2}{3} \frac{\alpha c}{3\hbar} \cdot |\langle i | \hat{r} | k \rangle|^2. \quad (2.23)$$

Der Koeffizient für spontane Emission A_{ki} ist eine Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, welche angibt, ob ein Zustand $|k\rangle$ in einen Zustand $|i\rangle$ übergeht. Davon ausgehend kann bei gegebener Zahl der Teilchen N_k im Zustand $|k\rangle$ die Zahl der im Zeitintervall dt strahlenden Teilchen dN_k berechnet werden:

$$dN_k = -A_{ki} N_k dt. \quad (2.24)$$

Die Integration von Gleichung 2.24 liefert die zeitabhängige Besetzung des angeregten Zustands $|k\rangle$:

$$N_k(t) = N_k(0) \cdot e^{-A_{ki}t} \quad (2.25)$$

Die zeitliche Entwicklung eines beobachteten Fluoreszenzübergangs entspricht damit einer abfallenden Exponentialfunktion mit der Lebensdauer $\tau = A_{ki}^{-1}$.

2.3 Beschreibung mehratomiger Moleküle

Die Beschreibung von Schwingungen und elektronischen Übergängen in mehratomigen Molekülen erfordert die Berücksichtigung nicht nur einer größeren Anzahl von Atomen, sondern auch der Symmetrieeigenschaften des Moleküls. Während im Fall von zweiatomigen Molekülen eine Beschreibung des elektronischen Zustands durch den Gesamtdrehimpuls und seine Projektion auf die Kernverbindungsachse $|\Lambda\Omega\rangle$ erfolgt, ist diese Nomenklatur bei mehratomigen Molekülen mangels einer solchen Auszeichnungsrichtung nicht mehr möglich und wird daher durch eine Betrachtung der Molekülsymmetrien abgelöst. Dies ist sinnvoll, da sich bei einer Symmetrieeoperation das (starre) Kerngerüst nicht ändert. Ebenso bleiben die Elektronenverteilung, das Molekülpotential und die mittlere kinetische Energie der Elektronen gleich. Die damit zusammenhängende Forderung, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\Psi|^2$ unter einer Symmetrieeoperation \hat{X} gleich bleiben, lässt jedoch eine Änderung der Wellenfunktionen Ψ zu:

$$\hat{X} |\Psi|^2 = |\Psi|^2 \Rightarrow \hat{X}\Psi = \pm\Psi. \quad (2.26)$$

Diese Symmetrien können zusätzliche Auswahlregeln für elektronische Übergänge erzeugen und lassen einige der molekularen Schwingungsmoden entarten, wenn es sich um prinzipiell gleiche Schwingungen handelt, die entlang verschiedener Symmetrieachsen ablaufen.

2.3.1 Molekülsymmetrien

Die Beschreibung und Klassifizierung von Symmetrien ist durch die Gruppentheorie möglich. Für das grundsätzliche Vorgehen bei der Durchführung von Symmetrieeoperationen ist eine Definition aus [Dem03] besonders hilfreich:

„Abbildungen, bei denen das starre Kerngerüst des Moleküls als Ganzes wieder in sich übergeht, heißen Symmetrieeoperationen an dem betreffenden Molekül.“

Bei der Anwendung der Symmetrieeoperationen ist es nur wesentlich, dass ein Atom mit gleichen Eigenschaften (typischerweise Zahl und Art der Bindungspartner) den Platz

eines anderen einnimmt, es muss also nicht dasselbe Atom sein. Mögliche Symmetrioperationen sind:

\hat{E} Identität: Das Einheitselement entspricht der Überführung des Moleküls in sich selbst.

\hat{C}_n Drehung: Eine n -fache Rotationssymmetrie bedeutet, dass das Molekül bei einer Drehung um den Winkel $\alpha = 2\pi/n$ wieder in sich übergeht. Dabei gilt $\hat{C}_1 = \hat{E}$. Sind mehrere Symmetrieachsen vorhanden, wird jene mit dem größten n , entsprechend der höchsten Symmetrie, als Benennung verwendet und dann als z -Achse des Moleküls definiert.

$\hat{\sigma}$ Spiegelung: Eine Spiegelung $\hat{\sigma}_v$ ist dann vertikal, wenn die Spiegelebene in der Achse mit der größten Rotationssymmetrie \hat{C}_n liegt. Ist diese Ebene orthogonal dazu, ist die Spiegelung $\hat{\sigma}_h$ horizontal.

\hat{S}_n Drehspiegelung: Die Operation entspricht einer Drehung mit *nachfolgender* horizontaler Spiegelung $\hat{S}_n = \sigma_h \times \hat{C}_n$.

\hat{i} Inversion: Eine Inversion entspricht einer Spiegelung aller Koordinaten am Inversionszentrum i , welches im Schwerpunkt des Moleküls liegt: $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$.

Punktgruppen

Die Symmetrioperationen lassen sich zu Gruppen zusammenfassen, in denen die Elemente und Verknüpfungen existieren. Dabei gelten folgende Voraussetzungen, um eine Gruppe als multiplikative Gruppe zu definieren:

1. Es muss eine Identität existieren: $\hat{X} \times \hat{E} = \hat{X}$.
2. Die Inverse ist ein Element der Gruppe: $\hat{X} \times \hat{X}^{-1} = \hat{E}$.
3. Die Multiplikation zweier Gruppenelemente ergibt wieder ein Gruppenelement.
4. Das Produkt von mehreren Operationen ist unabhängig davon, wie diese zusammengefasst werden: $(\hat{X}_1 \times \hat{X}_2) \times \hat{X}_3 = \hat{X}_1 \times (\hat{X}_2 \times \hat{X}_3)$.

Punktgruppen erhielten ihren Namen aus der Eigenschaft ihrer Symmetrioperationen, jeweils einen Raumpunkt zu erhalten. Für jedes Molekül kann eine Punktgruppe aus Operationen definiert werden, die für dieses Molekül möglich sind, wobei die Gruppen

in der sogenannten Schönflies-Notation in Tabelle 2.1 die Symmetrieeigenschaften eines Moleküls eindeutig klassifizieren können.

Symbol	Symmetrieelemente
\hat{C}_n	eine \hat{C}_n -Achse
\hat{C}_{nv}	eine \hat{C}_n -Achse + n Symmetrieebenen in dieser Achse
\hat{C}_{nh}	eine \hat{C}_n -Achse + 1 Symmetrieebene senkrecht zu dieser Achse, für gerade n zusätzlich ein Inversionszentrum i
\hat{D}_n	eine \hat{C}_n -Achse + n \hat{C}_2 -Achsen senkrecht dazu
\hat{D}_{nd}	wie \hat{D}_n , aber zusätzlich n Symmetrieebenen in der \hat{C}_n -Achse und je eine Winkelhalbierende zwischen den \hat{C}_2 -Achsen
\hat{D}_{nh}	wie \hat{D}_n , + 1 Symmetrieebene senkrecht zur \hat{C}_n -Achse
\hat{S}_n	eine \hat{S}_n -Achse
\hat{T}_d	alle Symmetrieelemente eines regulären Tetraeders
\hat{O}_h	alle Symmetrieelemente des Oktaeders
\hat{I}_h	alle Symmetrieelemente des Ikosaeders

Tab. 2.1: Schönflies-Notation der molekularen Punktgruppen, von oben nach unten in aufsteigender Symmetrie, aus [Dem03].

Die Darstellung einer Symmetrieoperation \hat{X} lässt sich allgemein als 3×3 -Matrix Γ_X darstellen, die die Ortskoordinaten \vec{r} in \vec{r}' überführt:

$$\vec{r}' = \hat{X}\vec{r} = \Gamma_X\vec{r} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} \end{pmatrix} \vec{r}. \quad (2.27)$$

Die Matrizen der C_{2v} -Gruppe mit den Operationen \hat{E} , C_2 , σ_v und σ'_v sowie ihr Einfluss auf die Orts- bzw. Translationskoordinaten \vec{r} bzw. \vec{T} sind in Gleichung 2.28 gezeigt. Eine vollständige Sammlung ist in [Dem03] zu finden.

$$\begin{aligned}
\hat{E} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} T_x \rightarrow T_x \\ T_y \rightarrow T_y \\ T_z \rightarrow T_z \end{matrix} & \hat{C}_2 &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} T_x \rightarrow -T_x \\ T_y \rightarrow -T_y \\ T_z \rightarrow T_z \end{matrix} \\
\hat{\sigma}_v &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} T_x \rightarrow -T_x \\ T_y \rightarrow T_y \\ T_z \rightarrow T_z \end{matrix} & \hat{\sigma}'_v &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} T_x \rightarrow T_x \\ T_y \rightarrow -T_y \\ T_z \rightarrow T_z \end{matrix} . \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Anhand der Darstellung wird ersichtlich, dass es für jede der Komponenten von \vec{T} oder \vec{r} eine Liste von Zahlen gibt, die für jede Symmetrieoperation angibt, ob die Koordinate in sich selbst übergeht oder das Vorzeichen wechselt. Diese Zahlen heißen *Charaktere* und ihre Auflistung wie in Tabelle 2.2 dementsprechend *Charaktertafel*, die für jede Punktgruppe separat aufgestellt werden muss. Die Zeilen mit der Bezeichnung Γ_i werden *Darstellung*

\hat{C}_{2v}	$1\hat{E}$	$1\hat{C}_2$	$1\hat{\sigma}_v$	$1\hat{\sigma}'_v$	$h = 4$	Symmetriotyp
Γ_1	1	1	1	1	T_z	A_1
Γ_2	1	1	-1	-1	R_z	A_2
Γ_3	1	-1	1	-1	T_x, R_y	B_1
Γ_4	1	-1	-1	1	T_y, R_x	B_2

Tab. 2.2: Charaktertafel für die Punktgruppe \hat{C}_{2v} mit den Komponenten für Translation T_i (welche analog ist zu den Ortsvektoren r_i) und Rotation R_i . Die Titelzeile enthält die Gruppenbezeichnung, die Symmetrieoperationen der Gruppe und die Gesamtzahl h der Operationen in der Gruppe, welche auch als ihre Ordnung bezeichnet wird. In der ersten Spalte sind die Darstellungen der Symmetriegruppe, gefolgt von den Charakteren der jeweiligen Operation ± 1 angegeben. Die vorletzte Spalte gibt an, welche Komponenten der Translations- bzw. Ortsvektoren und der Rotation von dieser Darstellung Γ_i beeinflusst werden. Die Nomenklatur für die zugeordneten Symmetriotypen ist im Text erläutert.

der Gruppe \hat{C}_{2v} genannt und beschreiben das Verhalten der Komponenten der jeweiligen Größen bei Symmetrieoperationen. Die Gesamtzahl der möglichen Operationen wird auch als *Ordnung* h der Gruppe bezeichnet. Die Symmetriotypen sind vom Typ A/B , wenn der Charakter für \hat{C}_2 den Wert $+1/-1$ hat. Der Index des Symmetriotyps wird vom Charakter der Spiegelung $\hat{\sigma}_v$ bestimmt und ist A_1/B_1 für den Wert $+1$ und A_2/B_2

für den Wert -1 . Eine vollständige Definition ist in [Mul55] zu finden.

Irreduzible Darstellung und elektronische Zustände

In der hier als Beispiel verwendeten Gruppe \hat{C}_{2v} existieren nur Drehungen um 180° , so dass die Darstellungen Γ_i eindimensional werden, das heißt, die Charaktere sind einfache Zahlen. Dies ist bei Gruppen wie \hat{C}_{3v} mit Drehungen um 120° nicht mehr der Fall. Hier sind m -dimensionale Matrizen für eine Beschreibung der Symmetrieeigenschaften unter einer Symmetrieoperation notwendig. Die Charaktere entsprechen dann den Spuren der Matrizen, also den Summen der jeweiligen Diagonalelemente. Nach [Dem03] lässt sich über die Charaktere prüfen, ob eine mehrdimensionale Darstellung Γ_i auf eine Darstellung niedrigerer Dimensionalität reduzierbar ist:

„Die Quadratsumme der Charaktere einer irreduziblen Darstellung ist gleich der Ordnung h der Gruppe.“

Im Beispiel der Gruppe \hat{C}_{2v} sieht man leicht, dass die Quadratsumme der k Charaktere χ_{ik} jeder Darstellung Γ_i gleich der Ordnung h der Gruppe ist.

„Jedes Molekül kann nur solche elektronischen Zustände annehmen, deren Symmetrietypen in der Charaktertafel seiner Punktgruppe angegeben sind.“

Wie bei Atomen und zweiatomigen Molekülen werden die Molekülzustände mit Großbuchstaben und Indizes gekennzeichnet, einzelne Molekülorbitale dagegen mit Kleinbuchstaben und Indizes.

Im Fall von Gruppen wie z.B. $\hat{C}_{\infty v}$ hat eine Drehung des Moleküls um eine Achse keinen Einfluss auf dessen Symmetrie, was z.B. auf alle zweiatomigen Moleküle zutrifft. In diesem Fall korrespondieren die Symmetrietypen A_1 oder A_2 mit den Molekülzuständen Σ^+ und Σ^- . Die Bezeichnungen der elektronischen Zustände von zweiatomigen Molekülen $^{2S+1}\Lambda_\Omega$ aus Abschnitt 2.1.3 gehen über in die so konstruierten Bezeichnungen aus der Gruppentheorie. Es existieren weiterhin die Bezeichnungen g und u , welche analog zum zweiatomigen Molekül (Abschnitt 2.1.3) das gleiche (g) oder wechselnde (u) Vorzeichen der Wellenfunktion bei einer Inversion \hat{i} angeben. Die Multiplizität wird beibehalten. Ein Zustand $^3A_{1,g}$ ist also ein Triplettzustand, welcher rotationssymmetrisch bei einer Drehung um die Hauptachse ist (keine Änderung von R_i , $^3\Sigma$ -artig). Die

1 gibt eine Symmetrie gegenüber einer Spiegelung an, welche an einer Ebene in der Hauptachse erfolgt ($^3\Sigma^+$ -artig), und die Wellenfunktion ist symmetrisch bei einer Inversion ($^3\Sigma_g^+$ -artig) [Wol12]. Eine ausführliche Übersicht über die Bezeichnungen für jede Darstellung der Gruppen aus Tabelle 2.1 ist im Anhang von [Dem03] zu finden, eine kurze Zusammenstellung der Symmetriebezeichnungen in [Wol12].

Wie der gesamte Zustand des Moleküls können einzelne Molekülorbitale mit den entsprechenden Symmetriebezeichnungen benannt werden, dann aber in Klein- statt Großbuchstaben analog zu den Bezeichnungen atomarer und zweiatomiger Moleküle [Mul55].

2.3.2 Schwingungen mehratomiger Moleküle

Die Schwingung zweiatomiger Moleküle lässt sich aufgrund ihrer Symmetrie ausschließlich durch den Kernabstand R beschreiben. Demgegenüber kann in einem Molekül mit K Kernen jeder der Kerne unabhängig von den anderen in allen drei Raumrichtungen schwingen, was die rechnerische Handhabung der Vibrationsmoden entsprechend umfangreicher gestaltet. Um die Schreibweise zu verkürzen, sollen zunächst massegewichtete, generalisierte Koordinaten q_i für alle Kerne k eingeführt werden.

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1} \cdot \Delta x_1 & q_2 &= \sqrt{m_1} \cdot \Delta y_1 & q_3 &= \sqrt{m_1} \cdot \Delta z_1 \\ q_4 &= \sqrt{m_2} \cdot \Delta x_2 & \dots \end{aligned} \quad (2.29)$$

Hierbei entsprechen die Koordinaten $\Delta x_k = x_k - x_{k,0}$ der Auslenkung aus der Ruhelage für jeden Kern. Zur Berechnung der Schwingungen wird zunächst ein Ausdruck für die kinetische und potentielle Energie der Kerne in Abhängigkeit der q_i aufgestellt. Mit diesen Koordinaten ergibt sich die kinetische Energie des Kerngerüsts T zu:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3K} \dot{q}_i^2. \quad (2.30)$$

Die potentielle Energie V lässt sich mit Hilfe einer Taylorentwicklung für die generalisierten Koordinaten annähern. Hierbei handelt es sich um eine mehrdimensionale Variante

der Potentialkurven aus Abbildung 4.1 auf Seite 53.

$$\begin{aligned}
 V = V_0 &+ \sum_{i=1}^{3K} \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} \right]_0 q_i \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3K} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right]_0 q_i q_j \\
 &+ \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^{3K} \left[\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right]_0 q_i q_j q_k + \dots
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

Wenn das Energieminimum des Potentials im Gleichgewichtsabstand (vgl. abermals Abb. 4.1 auf S. 53) auf den Nullpunkt der Energieachse gelegt wird, ergibt sich in Gleichung 2.31 $V_0 = 0$. Da im Gleichgewichtsabstand die Ableitung des Potentials ebenfalls null wird, verschwinden die ersten beiden Summanden in Gleichung 2.31. Im Falle von kleinen Auslenkungen von q_i kann ein harmonisches Potential angenähert und der vierte Summand ebenfalls vernachlässigt werden. Aus Gleichungen 2.30 und 2.31 lässt sich die Lagrangefunktion $L = T - V$ aufstellen:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0. \tag{2.32}$$

In die Gleichung 2.32 werden die Ausdrücke für T aus Gl. 2.30 und für V aus 2.31 eingesetzt. Daraus ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3K} b_{ij} \cdot q_j = 0 \quad i = 1 \dots 3K, \quad b_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right]_0. \tag{2.33}$$

In dieser Gleichung entspricht \ddot{q}_i der Kraft, welche durch die Auslenkung q_j aller Kerne in jeder der 3 Raumrichtungen ausgeübt wird. Die quadratische Matrix b_{ij} beschreibt die Kopplung der Auslenkung j aller Kerne mit der Kraft i auf alle anderen Kerne und hat die Form einer Hesse-Matrix.

Das gekoppelte Differentialgleichungssystem 2.33 beschreibt die Bewegung von $3K$ gekoppelten Oszillatoren $q_i = A_i \cos(\omega_i t + \phi_i)$ mit den Amplituden A_i , den Frequenzen ω_i und Phasen ϕ_i . Um die gegenseitige Beeinflussung aller Molekülschwingen mathematisch voneinander zu trennen, muss b_{ij} in ein Koordinatensystem überführt werden, in dem die Nichtdiagonalterme verschwinden, so dass die $3K$ Schwingungsglei-

chungen entkoppelt werden. Mit der kurzen Schreibweise $\vec{q} = \{q_1, \dots, q_{3K}\}$ lässt sich Gleichung 2.33 vereinfachen:

$$\ddot{\vec{q}} + \tilde{B} \cdot \vec{q} = 0, \quad \tilde{B} = b_{ij}. \quad (2.34)$$

Die Transformation in eine Diagonalform $\lambda \cdot \tilde{E}$ mit der Einheitsmatrix \tilde{E} ist von der Bedingung

$$\tilde{B} \cdot \vec{q} = \lambda \cdot \tilde{E} \cdot \vec{q} \Rightarrow (\tilde{B} - \lambda \cdot \tilde{E}) \cdot \vec{q} = 0 \quad (2.35)$$

abhängig, welche zu einer Hauptachsentransformation [Dem03] äquivalent ist. Diese Transformation ist genau dann durchführbar, wenn gilt:

$$\det |\tilde{B} - \lambda \cdot \tilde{E}| = 0. \quad (2.36)$$

Für jede Lösung λ_n der Gleichung 2.36 existiert ein Satz Schwingungskomponenten $q_{k,n}$ ($k = 1 \dots 3K$), die die Auslenkungen in 3 Raumrichtungen für alle K Kerne enthalten. Diese lassen sich in einen Vektor zusammenfassen, der die Bewegung aller Kerne bei der n -ten Normalschwingung beschreibt:

$$\vec{Q}_n(t) = \vec{A}_n \sin(\sqrt{\lambda_n}t + \varphi_n). \quad (2.37)$$

Der Betrag $|\vec{Q}_n(t)| = Q_n(t)$ ist dann die Normalkoordinate Q_n zur Normalschwingung n mit der Frequenz $\omega_n = \sqrt{\lambda_n}$. Diese Koordinate gibt die massengewichteten Auslenkungen aller Kerne bei der n -ten Normalschwingung an.

Mit den Normalkoordinaten Q_n lässt sich der Hamiltonoperator \hat{H}_v für die Molekülschwingung aufstellen:

$$\hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\kappa=1}^{3K-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_\kappa^2} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^{3K-6} \lambda_\kappa Q_\kappa^2. \quad (2.38)$$

Hierin wurde bereits berücksichtigt, dass die Schwingungsenergie nur von den relativen Kernkoordinaten und nicht von einer Translation oder Rotation des Kerngerüsts abhängt, so dass diese Größen so gewählt werden können, dass einer der Kerne sich bei der Schwingung nicht bewegt. Für die Schwingungswellenfunktion χ_v lässt sich

aufgrund der Entkopplung der Normalschwingungen ein Produktansatz wählen

$$\chi_v = \chi_{v,1}(Q_1) \chi_{v,2}(Q_2) \cdots \chi_{v,3K-6}(Q_{3K-6}) , \quad (2.39)$$

welcher die Schrödingergleichung in $3K - 6$ entkoppelte Gleichungen separiert:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \chi_{v,\kappa}(Q_\kappa)}{\partial Q_\kappa^2} + \frac{1}{2} \lambda_\kappa Q_\kappa^2 \chi_{v,\kappa}(Q_\kappa) = E_\kappa \chi_{v,\kappa}(Q_\kappa) . \quad (2.40)$$

Die Gesamtschwingungsenergie lässt sich aufgrund der Entkopplung mit den Summen der entkoppelten Gleichungen berechnen:

$$E_v = \sum_{\kappa} E_{v,\kappa} . \quad (2.41)$$

Weiterhin unter der Annahme von kleinen Auslenkungen für das Potential aus Gleichung 2.31 ergeben sich die Schwingungsenergien für das harmonische Potential:

$$E_{v,\kappa} = \hbar \omega_\kappa \left(\nu_\kappa + \frac{1}{2} \right) . \quad (2.42)$$

Wird die Auslenkung bei der Molekülschwingung so groß, dass sich die Anharmonizität der Potentiale bemerkbar macht, kann der Hamiltonoperator wieder in einen ungestörten Term für das harmonische Potential und einen Störterm für die Anharmonizität aufgeteilt werden. Der Störterm entspricht dabei dem vierten und höheren Summanden in der Taylorentwicklung 2.31, welche bisher vernachlässigt wurden. In diesem Fall beeinflussen sich die Normalschwingungen gegenseitig, so dass die Schwingungsenergien nicht mehr einfach aufsummiert werden können. Analog zu den elektronischen Zuständen können auch die Normalschwingungen eines Moleküls den Repräsentationen ihrer Punktgruppe zugeordnet werden, wie im Fall von Adamantan in [Jen04] zu sehen.

2.4 Elektronische Übergänge mehratomiger Moleküle

Die elektronischen Übergänge in mehratomigen Molekülen lassen sich in der Born-Oppenheimer-Näherung fast analog zu jenen in zweiatomigen Molekülen berechnen.

Die Wellenfunktionen $|\Psi_i\rangle$ werden auch hier in ein Produkt aus elektronischer $|\phi_i\rangle$ und Kernwellenfunktion $|\chi_i\rangle$ separiert (siehe Gleichung 2.19). Das elektronische Dipolmatrixelement

$$\vec{D}_{ik}^{el} = \langle \phi_i | \hat{d}_{el} | \phi_k \rangle \quad (2.43)$$

hängt von der Kernkonfiguration und der Molekülschwingung ab. Es kann um die Gleichgewichtskonfiguration q_0 mit den Auslenkungen $Q_k = q_k - q_{0,k}$ entwickelt werden:

$$D^{el}(q) = D^{el}(q_0) + \sum_k \left(\frac{\partial D^{el}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \quad (2.44)$$

Aus dieser Entwicklung resultiert das Dipolmatrixelement

$$\begin{aligned} \vec{D}_{ik} &= \langle \chi_i | \langle \phi_i | \hat{d}_{el} | \phi_k \rangle | \chi_k \rangle \\ &= \vec{D}_{ik}^{el}(q_0) \langle \chi_i | \chi_k \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial D^{el}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \chi_i | Q_k | \chi_k \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.45)$$

Bei elektronisch erlaubten Übergängen ist typischerweise der erste Term in 2.45 dominierend für den Übergang. Sind die elektronischen Übergänge verboten, ist die Übergangswahrscheinlichkeit nur durch die Abhängigkeit des Dipolmatrixelementes von den Kernkoordinaten gegeben.

Die Auswahlregeln für elektronische Übergänge $|\Psi_i\rangle \rightarrow |\Psi_k\rangle$ basieren auf den Symmetrietypen, welche auch die elektronischen Zustände charakterisieren. Diese müssen für Ψ_i , Ψ_k und den Dipoloperator \hat{d}_{el} , entsprechend dem Ortsoperator \hat{r} , bestimmt werden. Ihr Produkt muss für wenigstens eine ihrer Komponenten totalsymmetrisch sein, d.h. alle Charaktere der Darstellung müssen den Wert +1 besitzen.

Für die Gruppe \hat{C}_{2v} (vgl. Tabelle 2.2 auf S. 28) bedeutet das für den Fall eines Übergangs von einem Zustand A_1 mit $\Gamma_1 = (1, 1, 1, 1)$ in einen Zustand B_1 mit $\Gamma_3 = (1, -1, 1, -1)$, dass eine der Komponenten des Dipoloperators die Werte $(1, -1, 1, -1)$ besitzen muss, damit die komponentenweise Multiplikation der Darstellungen $(1, 1, 1, 1)$ ergibt. Dies ist für die x -Komponente des Dipoloperators mit r_x , bzw. T_x der Fall, für die y - und z -Komponenten jedoch nicht. Der Übergang ist daher in x -Richtung polarisiert [Wol12].

3 Experimentelle Grundlagen

Im Folgenden werden die experimentellen Grundlagen vorgestellt, die im Rahmen der Arbeit verwendet wurden. Das Kapitel ist in die Hauptabschnitte „Synchrotronstrahlung“ und „Messelektronik und Software“ ab Seite 41 unterteilt, wobei die Software ARGUS nur in wesentlichen Punkten und nicht im Detail beschrieben wird, da sie mittlerweile von METRO abgelöst wurde.

Alle beschriebenen Experimente wurden an den Synchrotronstrahlungsanlagen DORIS III am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY und bei BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie durchgeführt; daher werden wesentliche Eigenschaften dieser Anlagen und der genutzten Strahlrohre kurz vorgestellt. Die neu entwickelte Apparatur zur Messung von Photon-Photon-Koinzidenzen ist im zugehörigen Kapitel in Abschnitt 4.3 ab Seite 61 vorgestellt; das wieder aufgebaute Seya-Namioka-Spektrometer in Abschnitt 5.3 ab Seite 101.

3.1 Synchrotronstrahlung

Die Erzeugung von Synchrotronstrahlung wurde anderweitig bereits ausführlich beschrieben [Kni09, Rei10, Wer07] und soll daher nur in aller Kürze behandelt werden. In Synchrotronstrahlungsquellen wird die Eigenschaft geladener Teilchen ausgenutzt, bei einer Beschleunigung $d\vec{p}/dt$ elektromagnetische Strahlung auszusenden, wobei im nicht-relativistischen Fall die abgestrahlte Leistung P_{nr} durch die LARMOR-FORMEL [Lar97] beschrieben wird:

$$P_{nr} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 m_0^2 c^3} \left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)^2. \quad (3.1)$$

Da jedoch die Energien der Elektronen in Synchrotronstrahlungsanlagen im GeV-Bereich und die Geschwindigkeiten über 99,99% der Lichtgeschwindigkeit liegen, muss Gleichung 3.1 in eine lorentzinvariante Form gebracht werden [Jac02]:

$$P = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0 (m_0 c^2)^2} \left[\left(\frac{d\vec{p}}{d\tau} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dE}{d\tau} \right)^2 \right]. \quad (3.2)$$

Hierin ist das Zeitelement dt durch das Eigenzeitelement $d\tau = \gamma^{-1} dt = \sqrt{1 - (v/c)^2} dt$ ersetzt worden. Weiterhin wird den Teilchen bei einer Ablenkung durch Magnetfelder keine Leistung zugeführt oder entzogen, so dass $dE/d\tau = 0$ gilt. Der Impuls ändert hierbei nicht seinen Betrag p , wird aber um den Winkel α abgelenkt:

$$\frac{dp}{d\tau} = \gamma \frac{dp}{dt} = \gamma p \frac{d\alpha}{dt} = \gamma p \omega = \gamma p \cdot \frac{v}{R}. \quad (3.3)$$

Die abgestrahlte Leistung P einer elektrischen Ladung e mit der Ruhemasse m_0 und der Energie E auf einer Kreisbahn mit dem Radius R ergibt sich durch das Einsetzen von Gleichung 3.3 in 3.2:

$$P = \frac{e^2 c}{6\pi^2 \epsilon_0 (m_0 c^2)^4} \frac{E^4}{R^2}. \quad (3.4)$$

Die Abhängigkeit der abgestrahlten Leistung von E^4 erklärt die hohen Energien, auf die die Teilchen in Synchrotronstrahlungsanlagen beschleunigt werden, jene von m_0^{-4} die Wahl von Elektronen oder Positronen statt z.B. Protonen, da bei diesen die Strahlungsausbeute um 13 Größenordnungen kleiner wäre.

Ein weiterer relativistischer Effekt ist die Intensitätsverteilung der abgestrahlten Leistung [Wil96]. Diese besitzt im nicht-relativistischen Fall und in sphärischen Koordinaten eine $\sin^2(\vartheta)$ -Abhängigkeit [Jac02], was im Koordinatensystem des Teilchens bei $v \approx c$ ebenfalls noch zutrifft. Bei einer Lorentztransformation in das Laborsystem eines Beobachters wird die abgestrahlte Leistung jedoch in einem schmalen Kegel mit einem Öffnungswinkel von wenigen mrad konzentriert (vgl. [Rei10], S. 31ff). Dabei erhöht sich nicht nur die Intensität, sondern auch die Energie der abgestrahlten Leistung durch den relativistischen Doppler-Effekt.

Sowohl BESSY II als auch DORIS III sind Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation, was bedeutet, dass als Lichtquellen sog. „Insertion Devices“, Wiggler und

Undulatoren, verwendet werden. Dabei handelt es sich um alternierende, periodische Magnetstrukturen, welche die sie durchfliegenden Teilchen auf eine undulierende Bahn bringen, auf der diese durch die wechselnde Beschleunigung die dann genutzte Synchrotronstrahlung aussenden. Über die magnetische Feldstärke und die Periodenlänge des Insertion Device lässt sich das abgestrahlte Spektrum so optimieren, wie es für die jeweilige Anwendung passend ist.

3.1.1 DORIS III und Beamline BW3

Der **Doppel-Ring-Speicher** ging 1974 als Elektron-Positron-Speicherring am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Betrieb und wurde von Beginn an für Kollisionsexperimente verwendet. Ab 1981 wurde die an den Dipolmagneten entstehende Synchrotronstrahlung für das **Hamburger Synchrotronstrahlungslabor** HASYLAB verwendet und stellte damit eine Synchrotronstrahlungsquelle der zweiten Generation dar, jedoch wurden noch zwei Drittel der Betriebszeit für Kollisionsexperimente verwendet. Im Jahre 1991 wurden Insertion Devices installiert und der Fokus auf Experimente mit Synchrotronstrahlung gelegt, und als Folge wurde 1993 der verbliebene Teilchendetektor ARGUS aus dem Ring entfernt.

DORIS III besaß einen Umfang von 289 m und wurde zum Zeitpunkt der Experimente in dieser Arbeit mit einer Energie von 4,45 GeV betrieben. Im Ring befanden sich dabei 10 Positronenpakete („Bunche“) die einen zeitlichen Abstand von 96 ns besaßen und in der Summe einen Ringstrom von 140 mA nach einer Injektion ergaben, welcher sich während einer Dauer von 6-8 Stunden auf 80 mA reduzierte und danach wieder aufgefüllt wurde. Die Kenntnis dieser Verteilung ist bei zeitaufgelösten Messungen von Nutzen, um schnell die Konsistenz der gemessenen Daten einschätzen zu können. Positronen haben gegenüber Elektronen den Vorteil, dass ihre Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit den Teilchen des Restgases im Ring geringer ist als die von Elektronen, wodurch die statistischen Verluste kleiner und die Lebensdauer größer werden. Zwar lassen sich die dafür notwendigen Positronen nicht so leicht bereitstellen wie Elektronen, aber eine derartige Anlage ist bei DESY vorhanden [ES15] in Form eines Linearbeschleunigers LINAC II, in welchem Elektronen mit einer Energie von 450 MeV auf ein Wolfram-Konversionstarget gelenkt werden. Die dabei entstehenden Positronen werden

im Positronen-Intensitäts-Akkumulator PIA gesammelt, neu formiert und dann zur eigentlichen Beschleunigung zum Synchrotron DESY II gelenkt werden.

Dieser Betriebsmodus wurde im Wesentlichen beibehalten, bis DORIS III im Herbst 2012 schrittweise außer Betrieb genommen wurde.

Die Koinzidenzexperimente wurden am Strahlrohr BW3 durchgeführt [LBB94]. Dieses stellte Photonen mit Energien von 15 eV bis 1500 eV zur Verfügung, wobei die Energie mit einem Monochromator vom Typ SX-700 [RS90] eingestellt werden konnte. Der Photonenfluss lag in der Größenordnung von 10^{11} - 10^{13} Photonen pro Sekunde bei einer Auflösung $E/\Delta E = 1000$ und einem Ringstrom von 100 mA. Die Auflösung des Strahlrohrs berechnet sich nach dem „Online-Beamline-Handbuch“ (mittlerweile offline) in Abhängigkeit der Größe des Austrittsspalts s zu:

$$\Delta E = \frac{2,16 \cdot 10^{-4}}{m \cdot \sqrt{eV}} \cdot E^{3/2} \cdot s. \quad (3.5)$$

Anhand von Gl. 3.5 wurde für die Koinzidenzexperimente bei einer Energie von 33,66 eV in der 1. Ordnung der Austrittsspalt auf $800 \mu\text{m}$ eingestellt, was einer Auflösung von 35 meV entspricht. Diese Energie liegt dicht am unteren Ende der Möglichkeiten dieses Strahlrohrs, daher ist der Fluss aufgrund einer geringeren Effizienz reduziert, wohingegen die 2. Ordnung des Strahlrohrs bei 67,32 eV davon weniger stark betroffen ist. Mit Strahlung aus der 2. Ordnung muss daher gerechnet werden.

3.1.2 BESSY II und Strahlrohr U125/2 10m-NIM

Das Berliner Elektronenspeichersynchrotron des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH ist eine Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation und wurde im Jahre 1998 in Betrieb genommen. Der Speicherring besitzt einen Umfang von 240 m und besteht aus 16 geraden Teilstücken, von denen 12 mit Insertion Devices ausgestattet sind. Zusammen mit Dipol-Strahlrohren stehen insgesamt etwa 50 Strahlrohre zur Verfügung, wobei sich die genaue Zahl mit der Einrichtung von neuen und dem Abbau von alten Strahlrohren gelegentlich ändert. Die Elektronen im Speicherring besitzen eine Energie von 1,7 GeV, wobei der Speicherring im Top-Up-Modus (seit 2012) betrieben wird, wobei alle 30-60 s der Ringstrom wieder auf seinen Sollwert aufgefüllt wird und

dadurch annähernd konstant ist. Im Betriebsmodus **Multi-Bunch Hybrid Mode** sind typischerweise 350 Multibunches mit einem zeitlichen Abstand von 2 ns im Speicherring, unterbrochen von einem 100 ns dauernden „Gap“, in dem sich ein einzelner Hybrid Bunch mit 10 mA befindet. Dabei beträgt der gesamte Ringstrom etwa 300 mA. In einer leichten Abwandlung, dem **Multi-Bunch 3+1 Hybrid Mode**, sind zusätzlich drei weitere Hybrid Bunches in die Reihe der Multibunches eingebettet, welche einen Abstand von 12 ns und einen Strom von je 5 mA besitzen. Hierbei ist der gesamte Ringstrom 280 mA. Die Messungen wurden durchgeführt, als diese Modi noch nicht in dieser Art verwendet wurden. Statt dessen wurde ein Kompromiss eingegangen, wie in Abb. 3.1 dargestellt. Wie auch bei den Messungen an der BW3 bei DORIS III ist die Kenntnis des Fill Pattern

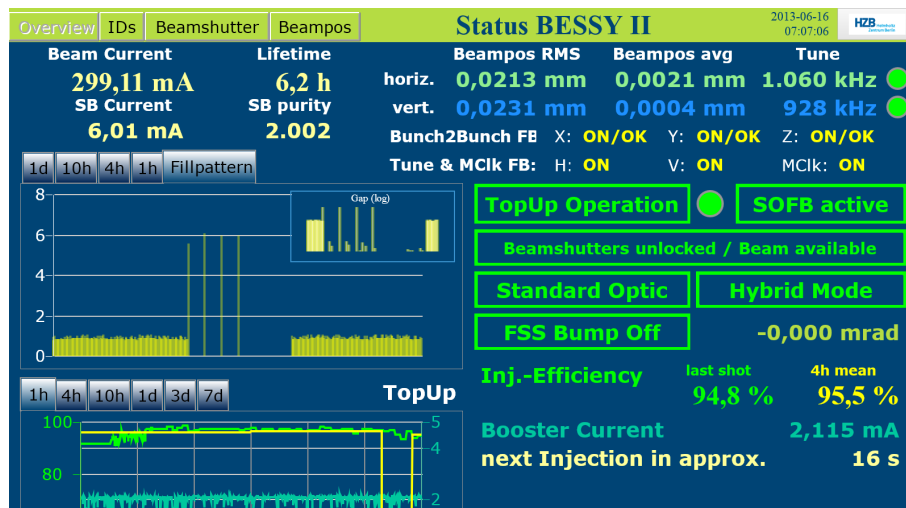


Abb. 3.1: Fill Pattern aus einem Screenshot der Statusanzeige bei BESSY II. Im Bereich „Fill Pattern“ links im Bild ist die Verteilung der Elektronenpakete im Ring dargestellt, eine Mischung aus dem **Multi-Bunch Hybrid Mode** und dem **Multi-Bunch 3+1 Hybrid Mode** (s. Text), welche für einen Vergleich mit den gemessenen Daten in Abschnitt 4.5.1 verwendet wird.

nützlich, um noch während der Messungen einschätzen zu können, ob die gemessenen Daten sinnvoll sind. Dies wird in der Auswertung in Abschnitt 4.5.1 ab Seite 85 verwendet.

Die Messungen, sowohl eines der Koinzidenzexperimente als auch die Messungen an Diamantoiden, wurden am Strahlrohr U125/2 10m-NIM durchgeführt. Das Insertion Device U125/2 ist ein sog. „quasiperiodischer“ Undulator [BFG01], bei dem die Periode der Magnetstruktur so variiert wird, dass die Energien höherer Ordnungen keine ganz-

zahligen Vielfache der Grundenergie betragen. Ein Gittermonochromator im Strahlrohr emittiert daher nur die eingestellten Energien in 1. Ordnung, und höhere Harmonische werden dabei vernachlässigbar.

Das Strahlrohr 10m-NIM [RBS01] ist im Wesentlichen ein Normal-Incidence-Monochromator mit 10 m Armlänge, mit je einem Eintritts- und Austrittsspalt und ist mit einem Rowland-Gitter bestückt (vgl. Abschnitt 5.3 und darin Abb. 5.4 auf S. 105). Der Winkel zwischen Ein- und Austrittsarm beträgt hier 2° . Das Gitter wird für die Einstellung der Energie gedreht und translatiert, um die Spalte im Fokus des Gitters zu halten, im Gegensatz zu einem Seya-Namioka-Monochromator wie in Abschnitt 5.3 ab Seite 101 beschrieben. Die Gittermechanik erlaubt es, sphärische Gitter mit 4800 l/mm für eine ultrahohe Energieauflösung, 1200 l/mm und 600 l/mm auszuwählen, wobei letzteres für die Experimente ausgewählt wurde, da ein höherer Photonenfluss wichtiger war als eine hohe Auflösung. Der maximale Fluss ist mit 10^{12} Photonen pro Sekunde bei einer Energie von 21,75 eV, einem Ringstrom von 100 mA und 0,1% Bandbreite angegeben. Abbildung 3.2 zeigt den Photonenfluss des 10m-NIM in Abhängigkeit von der eingestellten Energie, seine „Flusskurve“. Diese wurde mit einer kalibrierten PtSi-Schottky-Photodiode aufgenommen, einem Diodentyp, der sich durch ein lineares Ansprechverhalten über einen weiten Intensitätsbereich auszeichnet [SMK96]. Die

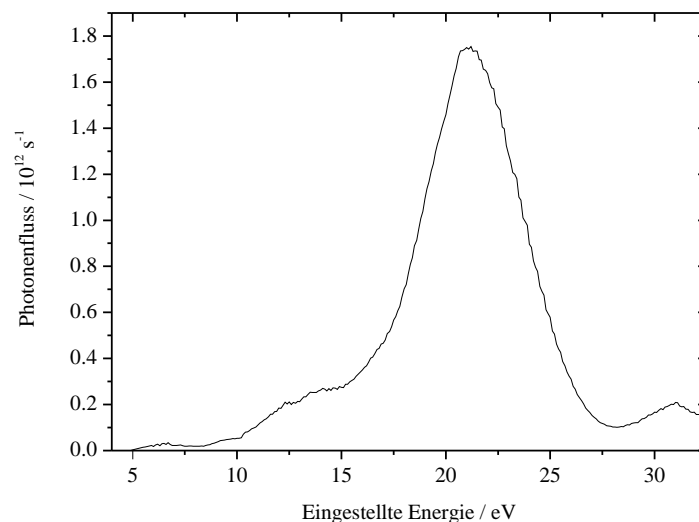


Abb. 3.2: Photonenfluss des 10m-NIM in Abhängigkeit von der eingestellten Energie, die „Flusskurve“, aufgenommen mit einer kalibrierten Photodiode.

Flusskurve wird für absolutnormierte Messungen an Adamantan in Abschnitt 5.5.1

ab Seite 114 verwendet, wobei die Fluoreszenzwirkungsquerschnitte mit Hilfe bereits bekannter Daten errechnet werden und nicht allein auf der Flusskurve basieren.

3.2 Messsoftware „Argus“

Aufgrund der neuen Delay-Line-Detektoren, sowie einer neuen Ansteuerung für die Strahlrohr-Steuerrechner bei BESSY II und Messzeiten bei DORIS III und dem Auslesen der gemessenen Spannungen und Ströme mit Picoamperemetern von KEITHLEY über die GPIB-Schnittstelle wurde es erforderlich, eine komplett neue Mess-Software zu entwerfen, da das bis dahin verwendete „Knecht“ hierfür keine Möglichkeiten der Erweiterung bot. Die Gelegenheit sollte genutzt werden, um Vorgänge wie das Auslesen von Detektordaten für das Detektorbild, Steuerung der Strahlrohre und Auslesen von z.B. Photodioden- oder Ionenströmen zu abstrahieren, um für die Zukunft eine Erweiterungsmöglichkeit offen zu halten.

Bei der Programmierung wurde Wert darauf gelegt, jede Komponente so effizient wie möglich zu schreiben, um mögliche Timing- und Synchronisationsprobleme durch zu langsame Messrechner ausschließen zu können. Der grundsätzliche Programmablauf ist dabei wie folgt:

1. Programmstart: *Alle* im Programm verwendeten Variablen werden auf Standardwerte initialisiert. Dies hat den Sinn, dass von vorherigen Durchläufen keine Werte die jetzige Messung beeinflussen können und für alle Variablen Arbeitsspeicher zugewiesen werden kann. Dies kostet vergleichsweise viel Zeit und sollte nicht erst während der Messung geschehen. Einige Einstellungen werden hierfür aus einer Config-Datei gelesen, um schon bei Programmstart die gleichen Einstellungen vorzufinden wie beim Beenden der letzten Messung.
2. Messbereitschaft: Vor Start der Messungen können die voreingestellten Werte, insbesondere der Name der anzulegenden Datei, geändert werden.
3. Messung, siehe Abschnitt 3.2.1
4. Programmende: Offene Dateien werden geschlossen, die aktuelle Konfiguration wird in die Config-Datei geschrieben.

Der Messablauf selbst ist im folgenden Abschnitt beschrieben, Details über das Auslesen der Detektordaten in Abschnitt 3.2.2 ab Seite 43.

3.2.1 Messablauf

Das Messprogramm besteht aus vier parallel ablaufenden Schleifen, deren Funktionen schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt sind. In der Abbildung sind diese innerhalb des schwarzen Rahmens dargestellt. Blaue Pfeile stehen für Steuerbefehle, rote Pfeile für Detektordaten (siehe dazu Abschnitt 3.2.2) und grüne Pfeile für EMP¹-Daten wie die eingestellte Strahlrohrenergie, Ionenstrom, Photodiodenstrom etc. Die Interaktion der vier Schleifen ist wie folgt:

Nutzer legen zu Beginn die Messparameter fest und können während der Messung noch Anzeigeeinstellungen ändern, wie z.B. den Drehwinkel des Detektorbildes oder die Grenzen, in denen das Bild für ein Summenspektrum aufsummiert werden soll.

Nutzerinteraktion und EMP-Daten nimmt vom Nutzer Steuerbefehle während der Laufzeit entgegen und ändert dementsprechend die Anzeige der Daten. Weiterhin werden hier die EMP-Daten entgegengenommen und zusammen mit Informationen über den aktuellen Status der Messung in eine Protokolldatei auf der Festplatte geschrieben.

Strahlrohr- und EMP-Steuerung nimmt zu Beginn der Messung die Messparameter vom Nutzer entgegen. Davon ausgehend wird über den Strahlrohr-Steuerrechner die Photonenenergie für die folgende Messung am Strahlrohr eingestellt und eine Antwort über deren Status abgewartet. Zusätzlich werden hier die EMP-Daten, welche über Geräte wie Picoamperemeter an einer GPIB-Schnittstelle oder über Spannungswerte von einer NI-USB-Messkarte über einen USB-Port gelesen werden können, abgerufen. Diese Daten werden als Tabelle an die Nutzerinteraktion weitergegeben. Während am Strahlrohr die Energie für den nächsten Schritt eingestellt wird, wird das Auslesen der Detektordaten in der entsprechenden Schleife

¹Der Begriff entstammt der Vorgängerversion, bei der diese Daten noch vom Electronic Measuring Program, EMP, auf den Strahlrohrsteuerrechnern aufgezeichnet wurde.

pausiert und danach fortgesetzt. In dieser Schleife findet auch die Synchronisation mit einem eventuell vorhandenen zweiten Messrechner über Ethernet statt, auf dem dann ebenfalls in dieser Schleife die Steuerbefehle entgegengenommen und weitergeleitet werden.

Detektordaten- Ausleseschleife Liest die Detektordaten über die jeweilige Hardware ein und führt eine oberflächliche Gültigkeitsprüfung für die Daten durch. Anschließend werden die Daten an die Positionsberechnung und -drehung weitergegeben.

Positionsberechnung und Drehung nimmt die Detektordaten von der Ausleseschleife entgegen, berechnet daraus eine Position auf der Detektoroberfläche und prüft, ob diese gültig ist. Diese Daten werden während der Messung angezeigt und ggf. über eine Rotationsmatrix gedreht. Unabhängig von der Gültigkeitsprüfung werden alle Daten in Rohform in die Protokolldatei geschrieben.

Wenn diese Beschreibung auch sehr abstrakt klingt, ist die Ansteuerung der Hardware prinzipiell genau so abstrakt gehalten, um eine eventuelle Erweiterung zu vereinfachen. Dieser Programmaufbau geriet jedoch schnell an seine Grenzen, da es zwar z.B. möglich ist, Zeitinformationen von den Detektoren mit in die Protokolldatei zu schreiben, jedoch können diese während der Messung nicht angezeigt werden. Auch ist es nur möglich, einen einzelnen positionsempfindlichen Detektor auszulesen. Die genaue Funktionsweise der Verarbeitung der Detektordaten ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.2.2 Auslesen der Detektordaten

Mit ARGUS können drei verschiedene Arten von positionsauflösenden Detektoren ausgelesen werden: solche mit Keil- und Streifenanoden, Widerstandsanoden und Delay-Line-Anoden. Auch wenn die Art der Positionsberechnung in diesen drei Arten sehr unterschiedlich ist, besteht dieser Unterschied nur in einer anderen Berechnungsvorschrift, sobald die Messdaten als Zahlen vorliegen. Diese und die verwendete Hardware werden in den folgenden drei Abschnitten vorgestellt.

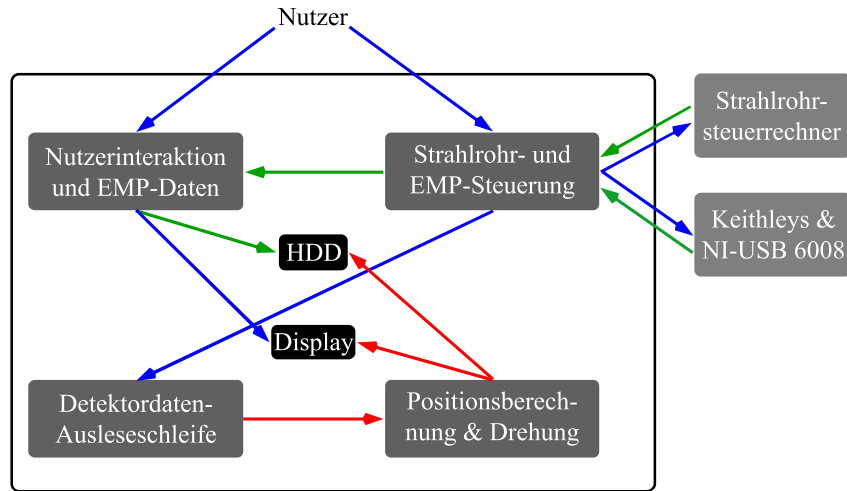


Abb. 3.3: Schema der vier miteinander agierenden Programmschleifen „Nutzerinteraktion und EMP-Daten“, „Strahlrohr- und EMP-Steuerung“, „Detektordaten-Ausleseschleife“ und „Positionsberechnung und Drehung“. Steuerbefehle sind mit blauen Pfeilen dargestellt, Detektordaten in rot und EMP-Daten (Strahlrohrenergie, Spiegelstrom, Ionenstrom, Photodiodenstrom etc.) in grün. Der schwarze Rahmen stellt die Grenzen des eigentlichen Messprogramms dar.

Delay-Line-Anoden

In einer Delay-Line-Anode [JMUP98] wird die Ortsinformation eines Ereignisses in Form von Laufzeitdifferenzen in einem Draht kodiert. Die verwendeten Detektoren besitzen zwei oder drei Drahtschleifen in der Anode, wie in Abb. 3.4 schematisch dargestellt, mit insgesamt vier oder sechs Kontakten, wobei die Schleifen im 90°- oder 120°-Winkel zueinander angeordnet sind. In jeder Schleife kann die Position eines Ereignisses in einer Raumrichtung bestimmt werden, indem die Zeitdifferenz der beiden induzierten elektrischen Pulse gemessen wird. Für eine 2D-Positionsbestimmung reichen zwei der Leitungen aus, die dritte erhöht die Genauigkeit oder schafft Redundanz, denn nicht in jedem Fall werden an jeder Leitung beide Zeiten aufgezeichnet. Bei zwei Leitungen u und v ist die Positionsberechnung einfach, da beide Leitungen orthogonal zueinander sind:

$$x = u = u_1 - u_2 \quad y = v = v_1 - v_2 . \quad (3.6)$$

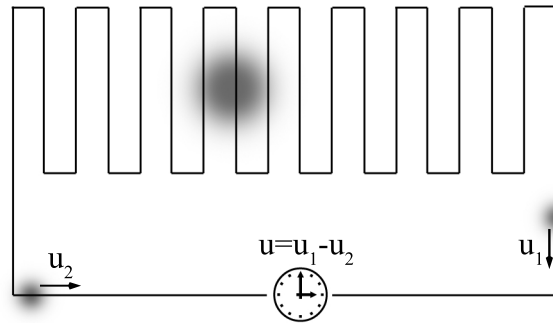


Abb. 3.4: Darstellung einer Delay Line für deren Positionsbestimmung. Wenn eine Ladungswolke (grau) auf die Delay Line trifft, werden zwei elektrische Pulse (u_1 und u_2) in der Leitung erzeugt, anhand deren Zeitdifferenz eine Position entlang einer Raumrichtung berechnet werden kann.

Bei drei Leitungen u , v , w , s. Abb. 3.5, ist es notwendig, den Winkel zwischen den Leitungen zu berücksichtigen, wobei gilt:

$$u = u_1 - u_2 \quad v = v_1 - v_2 \quad w = w_1 - w_2 . \quad (3.7)$$

Diese hexagonalen Koordinaten lassen sich in kartesische Koordinaten umrechnen:

$$\begin{aligned} x_{uv} &= u & y_{uv} &= \frac{u + 2v}{\sqrt{3}} \\ x_{uw} &= u & y_{uw} &= -\frac{2w + u}{\sqrt{3}} \\ x_{vw} &= w - v & y_{vw} &= \frac{v - w}{\sqrt{3}} . \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Berechnung in Gl. 3.8 ist auch im Detektorhandbuch [Roe14] zu finden; je nach Version ist dort aber ein Vorzeichenfehler enthalten. Um möglichst genaue Koordinaten zu erhalten, kann der Mittelwert dieser drei Varianten gebildet werden:

$$\bar{x} = \frac{2u - v - w}{3} \quad \bar{y} = \frac{v - w}{\sqrt{3}} . \quad (3.9)$$

Gleichung 3.9 wird in ARGUS für die Anzeige der gemessenen Koordinaten verwendet, falls alle Zeitwerte für ein Ereignis registriert wurden. Andernfalls wird es nicht angezeigt, aber in die Protokolldatei geschrieben, um später gegebenenfalls noch einige der unvollständigen Ereignisse wieder herzustellen. Diese sind aber typischerweise $\leq 4\%$

der insgesamt registrierten Ereignisse, so dass dieser Aufwand sich in aller Regel nicht lohnt.

Das Auslesen mittels eines TDC ist in der Detektorbeschreibung in Abschnitt 4.3.1 in

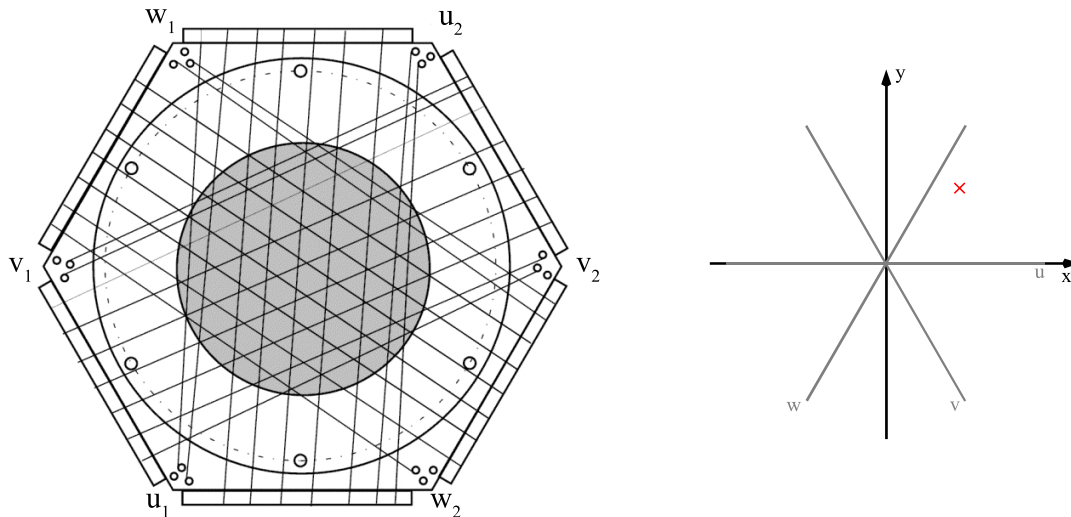


Abb. 3.5: Koordinatensystem einer Delay-Line-Hex-Anode. Links: Darstellung einer Delay-Line-Anode mit drei Leitungen aus [JCC02]. Rechts: Überlagerung der Koordinaten der Anode (grau) mit kartesischen Koordinaten (schwarz) und eingezeichnet der Auftreffpunkt eines Ereignisses (rot), dessen Koordinaten in den Gleichungen 3.7 berechnet werden.

Abbildung 4.15 auf Seite 79 zu finden - hier nur mit einem statt zwei Detektoren.

Der ACQIRIS TDC wird dabei so konfiguriert, dass die Schwelle für die negativen NIM-Pulse auf -0,5 V gesetzt wird. Das Zeitsignal des Detektors wird mit dem COM-Anschluss verbunden (welcher der Auslöser für eine Messung ist), und die Positionssignale werden mit den Anschlüssen 1 bis 6 verbunden. Der TDC wird im „Multi-Acquisition-Modus“ betrieben, bei dem bis zu 512 Ereignisse im Gerät gespeichert werden, bevor diese an den PC übertragen werden². Der Timeout hierfür beträgt jedoch nur 1 s, so dass in aller Regel weniger Ereignisse auf einmal abgerufen werden.

² Während der Entwicklung stellte sich heraus, dass in der LABVIEW-Implementierung des Treibers für den TC840 Statusmeldungen als Fehlermeldungen ausgegeben werden. Diese Fehler müssen behandelt werden, da das Programm sonst abgebrochen wird, wobei aber ein einfaches Durchreichen an nachfolgende Funktionen diese ohne weitere Meldung deaktiviert. Wenn z.B. im Multi-Acquisition-Modus ein Ereignis den Timeout auslöst, z.B. weil nur fünf von sechs Signalen registriert wurden, wird der Fehler „ACQIRIS_ERROR_ACQ_TIMEOUT (-1074116352)“ ausgegeben. Dies hat zur Folge, dass beim Abrufen alle Daten, die sich im Speicher des TDC befinden, verworfen werden, so dass in diesem Fall keine Ereignisse gemessen werden. Aus diesem Grund sollte auf das Auftreten dieser Fehlermeldung, sowie „ACQIRIS_ERROR_INSTRUMENT_STOPPED (-1074116410)“ und

Sollen noch Zeitinformationen mitgemessen werden, so lässt sich das Zeitsignal des Detektors zusätzlich zum COM-Eingang noch mit einem weiteren Signaleingang verbinden. Für eine Referenz wird dann noch das Bunchmarker-Signal des Speicherrings gebraucht, welches ebenfalls mitgemessen wird. Zeitsignal und Bunchmarker sollten jedoch um mindestens 15 ns verzögert werden, da dies die angegebene Totzeit des TDC vom Registrieren eines COM-Signals bis zur Detektion eines Stop-Signals ist.

Widerstandsanoden

Das Auslesen von Widerstandsanoden [LC79] basiert auf dem Auswerten von Pulshöhen statt von Zeitsignalen. Trifft eine Ladungswolke auf eine näherungsweise quadratische Anode mit vier Ladungsabgriffen an den Ecken, so fließt die Ladung über die Abgriffe ab, wobei der größte Teil der Ladung an jenen Kontakten gemessen wird, die dem Auftreffpunkt der Ladungswolke am nächsten sind. Über die Unterschiede der Ladungen lässt sich die Position berechnen (siehe [Rei10] S. 47ff), wobei dies im Falle von Detektoren von QUANTAR TECHNOLOGY von einem Positionscomputer QUANTAR 2401 POSITION ANALYZER durchgeführt wird, welcher die Ereignisse auch auf Konsistenz prüft. Der Positionscomputer gibt Koordinaten aus, indem an einem Strobe-Ausgang für 10 μ s eine Spannung von 3,5 V ausgegeben wird, welche anzeigt, dass an zwei Ausgängen X und Y ein gültiges Signal in Form einer analogen Spannung anliegt. Die Positionen in X- und Y-Richtung werden als analoge Spannungen von 0 V bis 5 V kodiert, welche ebenfalls für 10 μ s anliegen.

Das Auslesen mit ARGUS gestaltet sich dementsprechend unkompliziert: eine Messkarte NI-PCI-6110 wird so konfiguriert, dass an zwei Analogeingängen Spannungen von -5 V bis 5 V mit einer Auflösung von 12 bit (4096 Abtastwerte) und einer Samplingrate von 2 MHz gemessen werden können. Negative Werte werden nicht erwartet, daher bleiben für eine Positionsangabe noch 11 bit (2048 Abtastwerte) von 0 V bis 5 V, welche unverändert als Positionssignale in die Protokolldatei geschrieben werden. Für die Anzeige des Detektorbildes werden sie gegebenenfalls gedreht und die Bildgröße von 2048^2 Pixeln auf 512^2 Pixel heruntergerechnet.

„ACQIRIS_WARN_HARDWARE_TIMEOUT (1073368672)“ geachtet werden. In ARGUS werden explizit diese Fehlermeldungen gelöscht.

Um eine Messung mit dem Strobe-Signal zu starten, kann auf der Messkarte ein digitaler Trigger-Eingang „PFI0“ oder aber ein weiterer Analogeingang als Trigger mit einer Auslöseschwelle von 2-3 V konfiguriert werden.

Mit dem Start einer Messung werden an den Analogeingängen je 15 Samples mit 2 MHz aufgezeichnet, d.h. die Spannungen für X und Y werden für $7,5 \mu\text{s}$ gemessen. Die Messwerte werden gemittelt, so dass ein Koordinatenpaar übrig bleibt.

Bei Tests mit einem Frequenzgenerator, welcher für eine 5 V-Rechteckspannung eingestellt wurde, stellte sich heraus, dass LABVIEW über den Digitaltrigger bis zu 1500 Ereignisse pro Sekunde aufzeichnen kann, über den Analogtrigger jedoch höchstens 500 Ereignisse pro Sekunde. Oberhalb dieser Grenzen skaliert die Rate der gemessenen Ereignisse nicht mehr linear mit einer höheren Frequenz des Frequenzgenerators und geht scheinbar in eine Sättigungskurve. Die Verwendung des Digitaltriggers ist daher anzuraten.

Wenn zusätzlich zu den Positionssignalen noch zeitauflösend gemessen werden soll, muss diese Zeit über einen Time-to-Amplitude-Converter (TAC) in eine Pulshöhe umgewandelt werden. Die Zeitauflösung der NI-PCI-Messkarten ist mit einer Samplingrate von maximal 5 MHz nicht hoch genug, um Lebensdauern oder Koinzidenzen im ns-Bereich aufzulösen. Wenn die Zeit zwischen einem Ereignis und dem Bunchmarkersignal mit einem und die Positionsauswertung mit einem anderen Gerät gemessen werden, lassen sich Zeit und Ort nicht mehr einem Ereignis zuordnen. Bei einem TAC jedoch kann die Startzeit von einem der MCPs der Detektoren abgegriffen und als Stop der Bunchmarker verwendet werden. Die Pulshöhe, die der TAC daraufhin ausgibt, kann mit der Messkarte an einem Analogeingang zusammen mit den Positionssignalen gemessen und wieder in eine Zeit zurückgerechnet werden.

Keil- und Streifen-Anoden

Eine Keil- und Streifen-Anode [MJL81] kodiert die Ortsinformation einer registrierten Ladungswolke ähnlich einer Widerstandsanode über Pulshöhen (s. [Rei10], S. 58ff), jedoch ist die Geometrie der Anode eine andere. Die Anode besteht aus drei gegeneinander isolierten Komponenten, den Keilen und Streifen, welche wie die Zähne eines Zahnrads ineinander greifen, und dem Mäander, welcher die restliche Fläche der Anode bedeckt. Die Ortsinformation in X-Richtung wird über die rechtwinkligen Streifen kodiert, die

unterschiedlich breit sind und damit je nach Position der Ladungswolke einen anderen Anteil der Ladung ableiten. Die Keile haben die gleiche Funktion in Y-Richtung, wobei deren Breite an der Basis bei allen gleich ist. Der Rest der Ladung wird über den Mäander abgeleitet, welcher benutzt wird, um die beiden Pulse für die Ortsinformation auf die Gesamtgröße der Ladung zu normieren.

Die Ladungen von Streifen, Keilen und Mäander werden an Ladungsabgriffen A, B und C abgeleitet und mit Verstärkern GSI VV1001 und danach TENNELEC 241 AMPLIFIER verstärkt.

Die Messkarte wird so eingestellt, dass Spannungen von -10 V bis 10 V mit einer Auflösung von 12 bit verarbeitet werden können, wobei wie im vorangegangenen Abschnitt nur der positive Messbereich verwendet wird und eine Auflösung von 11 bit verbleibt. Die Samplingrate wird auf 2,5 MHz festgelegt, was eine ausreichende Genauigkeit in Zeit- und Spannungsauflösung bietet, um die Höhe der Pulse A, B und C zu messen.

Bei einer Betrachtung der Pulse fiel auf, dass Puls C vom Mäander typischerweise die größte Pulshöhe aufwies, weshalb dieser zum Auslösen einer Messung über einen analogen Trigger verwendet wird. Die Auslöseschwelle wurde auf 0,5 V eingestellt, da ab diesem Wert für den größten der drei Pulse das Signal- zu Rauschverhältnis in allen drei Pulsen ausreichend ist, um eine eindeutige Pulsform und insbesondere ein eindeutiges Maximum ausmachen zu können. Nach Auslösen des Triggers werden auf den drei analogen Eingängen je 16 Datenpunkte aufgezeichnet, was bei 2,5 MHz Samplingrate einer Dauer von $6,4 \mu\text{s}$ entspricht. In den gemessenen Spannungswerten jedes Kanals werden Index und Wert des größten Eintrags gesucht. Der Index ist wichtig, um feststellen zu können, ob alle drei Pulse von demselben Ereignis stammen. Als Intervall hat sich ein Zeitraum von $0,8 \mu\text{s}$ ³ bewährt, was bedeutet, dass die Indizes der maximalen Werte um nicht mehr als 2 von 16 Datenpunkten auseinanderliegen dürfen. Um zu verhindern, dass zu große oder zu kleine Pulse eine Positionsbestimmung verfälschen, werden Ereignisse verworfen, in denen Pulshöhen größer als 9,7 V oder kleiner als 0,7 V vorkommen, da die Pulse oberhalb von 10 V abgeschnitten werden, und zu kleine Pulse oft kein eindeutiges Maximum besitzen. Alle verbliebenen Pulse werden an die Positionsrechnung weitergeleitet.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Eigenschaften aller Detektoren voneinander abweichen. Bei einem Neu- oder Umbau sollten die Pulse daher mit einem Oszilloskop

³Eine genauere Abstufung als $0,4 \mu\text{s}$ ist bei einer Samplingrate von 2,5 MHz nicht möglich.

überprüft und Schwellen und Koinzidenzintervall entsprechend angepasst werden. Wie auch bei Messungen mit Widerstandsanoden und einem Positionscomputer muss für zeitaufgelöste Messungen ein TAC verwendet werden.

3.2.3 Abschließende Bemerkungen

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, wurde ARGUS mittlerweile von METRO abgelöst, welches nicht in LABVIEW, sondern in PYTHON geschrieben wurde. Die Hardwareansteuerung für die Detektoren, Keithley-Picoamperemeter, NI-USB-Messkarten etc. wurde dabei praktisch nur übernommen und übersetzt, aber die Methoden zum Einlesen und Darstellen der Messdaten wurden noch weiter abstrahiert.

Es stellte sich auch heraus, dass die gleichen Funktionen in PYTHON deutlich leistungsfähiger sind als in LABVIEW. Die in Abschnitt 3.2.2 erwähnte Auslösegeschwindigkeit des Analogtriggers beispielsweise liegt in LABVIEW bei etwa 500 Ereignissen/s, unter Verwendung derselben Funktionen in PYTHON bei etwa 1500 Ereignissen/s.

Dementsprechend wird ARGUS nicht mehr weiterentwickelt und verbleibt bei Version 2013-08.

4 Grundlagen, Ergebnisse und Diskussion der Photon-Photon-Koinzidenzmessungen

Dieses Kapitel soll in Abschnitt 4.1 zunächst die Entdeckung, Grundlagen und bisherige Experimente zu doppelt angeregten, molekularen Zuständen im Wasserstoffmolekül vorstellen. Experimentelle Untersuchungen dieser Zustände konzentrieren sich hierbei auf die Messung von koinzident emittierten Photonen, welche von angeregten atomaren Fragmenten nach der Neutraldissoziation dieser Moleküle ausgesendet werden.

Zur theoretischen Beschreibung doppelt angeregter Zustände und ihrer Zerfallsdynamik existieren zwei verschiedene Formalismen, die in Abschnitt 4.2 ab Seite 53 vorgestellt werden und welche unterschiedliche Vorhersagen für die Winkelverteilung der Fluoreszenz treffen. Diese Diskrepanz und nur wenige existierende Messungen sind der Grund für die Neuentwicklung einer Apparatur zur Messung der Photon-Photon-Koinzidenzen. Die Vorüberlegungen und Simulationen hierzu sind in Abschnitt 4.3 auf Seite 61 vorgestellt, die Durchführung und Ergebnisse der ersten Messungen mit dieser Apparatur ab Abschnitt 4.4 auf Seite 80.

4.1 Doppelt angeregte Zustände in Wasserstoff

Hinweise auf die Existenz doppelt angeregter, molekularer Zustände wurden zuerst durch Messungen der Geschwindigkeitsverteilung von Dissoziationsfragmenten aus

elektronenstoßangeregten Wasserstoffmolekülen entdeckt [LRL67]. In jenem Experiment wurden die metastabilen Dissoziationsfragmente durch Stoßprozesse in einer Gaszelle gequench und emittierten in Folge ein Lyman- α -Photon, welches die Messgröße darstellte. Höher angeregte Dissoziationsfragmente aus repulsiven, doppelt angeregten molekularen Zuständen können meist nicht über metastabile Fragmente nachgewiesen werden, da sie eine größere Zahl an Zerfallskanälen besitzen, wohl aber durch Fragmente, welche direkt über einen Dipolübergang relaxieren. Bis heute wurden jedoch nur wenige Experimente zur Messung von Photon-Photon-Koinzidenzen durchgeführt, die meisten davon an molekularem Wasserstoff (siehe [AYM86, AKU88, OMK04, TON09, TON10]) und seit Neuerem an Wassermolekülen [ONT12].

In diesen Experimenten regt ein Photon $\hbar\omega$ molekularen Wasserstoff aus dem Grundzustand in einen doppelt angeregten Zustand an, wobei die koinzidente Emission von Photonen aus den angeregten atomaren Fragmenten nach der Dissoziation die Messgröße darstellt. Abbildung 4.1 zeigt die zugehörigen Potentialkurven für den Grundzustand des neutralen und einfach ionisierten Moleküls, sowie energetisch darüber liegend zwei der doppelt angeregten Zustände, welche allesamt repulsive Potentialkurven besitzen.

Zwischen den Grundzuständen für H_2 und H_2^+ in Abb. 4.1 befindet sich eine Reihe von molekularen Rydbergzuständen, bei denen sich eines der Elektronen im Grundzustand $1s\sigma$ und das andere in sukzessive höher gelegenen Zuständen $2p\sigma$, $2s\sigma$ etc. befindet. Diese Serie konvergiert gegen die Ionisationsschwelle eines der Elektronen und damit dem Grundzustand des H_2^+ -Molekülions. Für die doppelt angeregten Zustände gilt die gleiche Systematik, allerdings befindet sich das energetisch niedriger gelegene Elektron nicht mehr im Grundzustand, sondern z.B. in $2p\sigma$ (Q_1 -Serie) oder $2p\pi$ (Q_2 -Serie). Tabelle 4.1 zeigt ausschnittsweise diese Zustände und ihre Dissoziationsprodukte.

Bei der Dissoziation des Moleküls entfernen sich die beiden atomaren Fragmente voneinander, werden aber immer noch durch eine gemeinsame Wellenfunktion beschrieben. Sie sind also verschränkt, falls nicht eines der Atome durch eine weitere Wechselwirkung gestört wird, wie z.B. dem Stoß mit einem anderen H_2 -Molekül. Im Falle des Q_2 $^1\Pi_u$ (2)-Zustands können die $\text{H}(2p_0)$ - und $\text{H}(2p_{\pm 1})$ -Atome durch Emission jeweils eines Lyman- α -Photons bei einer Wellenlänge von 121 nm in den Grundzustand $\text{H}(1s)$ übergehen. Die zeitliche Korrelation und die Winkelverteilung dieser Photonen, sowie

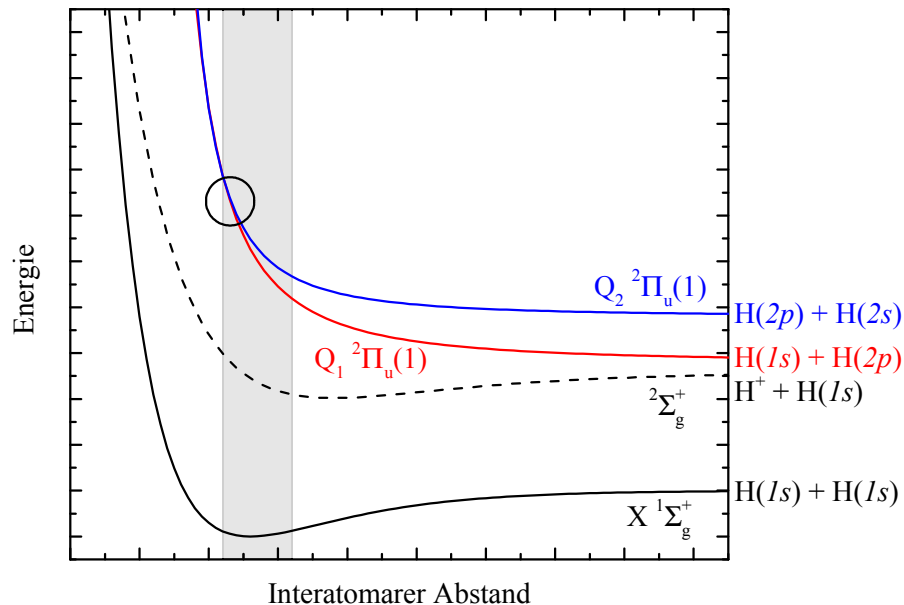


Abb. 4.1: Darstellung der Potentialkurven für die Grundzustände des neutralen (schwarz, durchgezogen) und einfach ionisierten (schwarz, gestrichelt) Moleküls sowie zwei der doppelt angeregten Q -Zustände nebst ihren Dissoziationsprodukten. Die Kurven wurden, für eine bessere Erkennbarkeit nur qualitativ, aus [BFG06] übernommen und stimmen quantitativ nicht genau mit der Vorlage überein. Grau schattiert ist die Franck-Condon-Region dargestellt, in der die Absorption des anregenden Photons stattfindet. Der Kreis kennzeichnet den Überlapp der Potentialkurven für die beiden Q -Zustände, an dem die adiabatische Näherung für Moleküle nicht mehr gilt und die Kernbewegung diese beiden Zustände koppeln kann.

die Lebensdauer der angeregten Zustände sind Gegenstand der Untersuchung in aktuellen Experimenten und geben Rückschlüsse auf die vorhergesagte Verschränkung der atomaren Fragmente und der Photonen selbst.

4.2 Stand der Forschung und Motivation

Die bisherigen Experimente wurden mit einer Apparatur durchgeführt [OTK12], in der zwei gleichartige Detektoren auf den gegenüberliegenden Seiten eines Wechselwirkungsvolumens angeordnet werden. Die Detektoren bestanden aus einer Mikrokanalplatte (Micro Channel Plate, MCP), vor dem sich ein Magnesiumfluorid-Fenster befand, so dass die spektrale Empfindlichkeit der Detektoren auf einen Bereich von 115 nm bis 150 nm

Zustand	Elektronenkonfiguration	Dissoziationsprodukte
$Q_1 \ ^1\Sigma_u^+$ (1)	$H_2^{**} (2p\sigma_u, 2s\sigma_g)$	$H(1s) + H(2s)$
	(2) $H_2^{**} (2p\sigma_u, 3d\sigma_g)$	$H(1s) + H(2p)$
	(3) $H_2^{**} (2p\sigma_u, 3s\sigma_g)$	$H(1s) + H(3s)$
$Q_1 \ ^1\Pi_u$ (1)	$H_2^{**} (2p\sigma_u, 3d\pi_g)$	$H(1s) + H(2p)$
	(2) $H_2^{**} (2p\sigma_u, 4d\pi_g)$	$H(1s) + H(3p)$
	(3) $H_2^{**} (2p\sigma_u, 5g\pi_g)$	$H(1s) + H(3d)$
$Q_2 \ ^1\Sigma_u^+$ (1)	$H_2^{**} (2p\pi_u, 3d\pi_g)$	$H(2p) + H(2p)$
	(2) $H_2^{**} (2p\pi_u, 4d\pi_g)$	$H(2p) + H(3p)$
	(3) $H_2^{**} (2p\pi_u, 5d\pi_g)$	$H(2p) + H(4\ell)$
$Q_2 \ ^1\Pi_u$ (1)	$H_2^{**} (2p\pi_u, 2s\sigma_g)$	$H(2p) + H(2s)$
	(2) $H_2^{**} (2p\pi_u, 3d\sigma_g)$	$H(2p) + H(2p)$
	(3) $H_2^{**} (2p\pi_u, 3s\sigma_g)$	$H(2p) + H(3s)$

Tab. 4.1: Zustände in Wasserstoff, Systematik der Benennung der Q-Zustände und ihre Dissoziationsprodukte auszugsweise aus [BFG06]. Die Tabelle wurde mit Hilfe der Barat-Lichten-Regeln in [BL72] erstellt.

eingeschränkt wurde, was der höchsten Energie entspricht, bei dem Magnesiumfluorid transparent ist, bzw. der niedrigsten Energie, für die MCPs noch empfindlich sind. Diese Beschränkung der spektralen Empfindlichkeit unterdrückt die Messung von nicht gewollter Fluoreszenz und verbessert so das Signal-Rausch-Verhältnis der Messungen. Die Zeit, die zwischen der Messung des ersten und zweiten Photons verstreicht, wird mit Hilfe eines Time-to-Amplitude-Converters (TAC) und einem Single-Channel-Analyzer gemessen. Um die Photon-Photon-Koinzidenzen winkelaufgelöst vermessen zu können, ist die Anordnung der Detektoren um das Wechselwirkungsvolumen schwenkbar. Bei der Durchführung der Experimente wurden zwei der bereits beschriebenen MCP-Detektoren nahe am Wechselwirkungsvolumen platziert, so dass jeder einen möglichst großen Raumwinkel einsehen und damit eine größtmögliche Ausbeute an Fluoreszenz messen konnte, was jedoch im Austausch eine eher grobe Winkelauflösung mit sich brachte. Diese Optimierungsfrage ist bei dem verwendeten Aufbau unumgänglich und die Entscheidung für eine höhere Ereignisrate war der begrenzten Messzeit geschuldet, welche für Experimente an Synchrotronstrahlungsanlagen zur Verfügung steht.

Die mit dieser Apparatur durchgeführten Messungen konzentrierten sich zu Beginn

auf die Untersuchung von Anregungs- und Zerfallsdynamik von doppelt angeregten Wasserstoffmolekülen [AKU88, OMK04]. Um die Ergebnisse dieser Messungen beschreiben zu können, wurde in [MIK07] ein Formalismus vorgestellt, der die zu erwartende Winkelverteilung der Fluoreszenzphotonen und ihre Korrelation untereinander über ein verschränktes Paar aus $H(2p)$ -Atomen erklärt, das aus der Neutraldissoziation des Moleküls hervorgeht, und das jeweils Informationen über die Verschränkung an die Photonen weitergibt. Dieser Formalismus berücksichtigt jedoch nicht die verschiedenen möglichen Polarisierungen der anregenden Strahlung, allgemeine molekulare Zustände oder die zufällige Orientierung des Moleküls im Raum. Untersuchungen zur Winkelverteilung der Photonen wurden in [TON09] durchgeführt und die Ergebnisse mit Vorhersagen aus [MIK07] verglichen, wobei die Übereinstimmung der Ergebnisse von der Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen abhing, was mit Kollisionen zwischen verschränkten, angeregten Atompaaren erklärt wurde. Mit Kollisionen wurde auch der in [TON10] vorgestellte Einfluss der Teilchendichte auf die Lebensdauer der angeregten Atome erklärt.

Im Formalismus aus [MIK07] wird der angeregte Zustand $Q_1 \ ^1\Pi_u(1)$ als $|^1\Pi_u^+\rangle$ beschrieben. Dabei ist $|^1\Pi_u^+\rangle$ zweifach entartet; die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse z kann unabhängig vom Abstand der beiden Kerne die Werte $\pm\hbar$ annehmen. Hieraus wird gefolgert, dass bei der Dissoziation zwei $H(2p)$ -Fragmente mit magnetischen Quantenzahlen der Elektronen von $m = 0$ und $m = \pm 1$ entstehen, die mit $H(2p_m)$ gekennzeichnet werden. Aufgrund der Lebensdauer der Fluoreszenz und der Geschwindigkeit der Molekülrotation im Vergleich zur deutlich schnelleren Dissoziation wird ein zwei-Stufen-Prozess angenommen, bei der die Fluoreszenz nach der Dissoziation stattfindet und die Rotation vernachlässigt wird. Um der Entartung Rechnung zu tragen, wird $|^1\Pi_u^+\rangle$ als Linearkombination der beiden Möglichkeiten formuliert:

$$|^1\Pi_u^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|^1\Pi_u^{L_z=-1}\rangle - |^1\Pi_u^{L_z=+1}\rangle \right), \quad (4.1)$$

wobei mit unendlich großem Kernabstand gilt:

$$\begin{aligned} \left| {}^1\Pi_u^{L_z=\pm 1} \right\rangle = \frac{1}{2} \Big(& \left| 2p_{\pm 1}^a(1) 2p_0^b(2) \right\rangle + \left| 2p_{\pm 1}^a(2) 2p_0^b(1) \right\rangle - \\ & \left| 2p_0^a(1) 2p_{\pm 1}^b(2) \right\rangle - \left| 2p_0^a(2) 2p_{\pm 1}^b(1) \right\rangle \Big) . \end{aligned} \quad (4.2)$$

In Gleichung 4.2 wird berücksichtigt, dass nicht unterscheidbar ist, welches der beiden Elektronen (1) oder (2) an die beiden Protonen a oder b gebunden ist. Der Fluoreszenzübergang $2p \rightarrow 1s$ des Elektrons $i = \{1, 2\}$ mit magnetischer Quantenzahl m am Proton $k = \{a, b\}$ durch eine Kopplung an das Photonenfeld des Vakuums $|vac\rangle$ wird wie folgt modelliert:

$$\left| 2p_m^k(i) \right\rangle \otimes |vac\rangle \rightarrow \left| 1s_m^k(i) \right\rangle \otimes \left| \gamma_m^k \right\rangle , \quad (4.3)$$

wobei das Photon

$$\left| \gamma_m^k \right\rangle = \sum_u -\frac{\vec{p}_{\gamma_m} \cdot \hat{\epsilon}_u}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar \nu_u}{2\epsilon_0 V}} \cdot e^{-i\vec{k}_u \cdot \vec{r}_k} \cdot \frac{1 - e^{i(\omega - \nu_u)t - \Gamma t/2}}{(\omega - \nu_u) + i\Gamma} |1_u\rangle \quad (4.4)$$

emittiert wird. In der Darstellung 4.4 beschreiben $\hat{\epsilon}_u$, \vec{k}_u , ν_u und $|1_u\rangle$ den Polarisationsvektor, den Wellenzahlvektor, die Kreisfrequenz und den Einzelphotonenzustand der Mode u des umgebenden Photonenfelds. Der Fluoreszenzübergang selbst beinhaltet die Kreisfrequenz ω als Energie und den Vektor \vec{p}_{γ_m} als elektrisches Dipolmoment für den Lyman- α -Übergang und $\Gamma^{-1}=1,6$ ns als deren Lebensdauer. Setzt man Gleichung 4.2 in Gl. 4.1 ein, ergibt sich mit Gl. 4.3 für den gesamten Zustand der Übergang

$$\begin{aligned} \left| {}^1\Pi_u^+ \right\rangle \otimes |vac\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \Big(& \left| 1s^a(1) 1s^b(2) \right\rangle + \left| 1s^a(2) 1s^b(1) \right\rangle \Big) \\ & \otimes \frac{1}{2} \Big(\left| \gamma_1^a \gamma_0^b \right\rangle - \left| \gamma_0^a \gamma_1^b \right\rangle - \left| \gamma_{-1}^a \gamma_0^b \right\rangle + \left| \gamma_0^a \gamma_{-1}^b \right\rangle \Big) . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Der Zweiphotonenzustand der Lyman- α -Übergänge wird abgekürzt als

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} \Big(\left| \gamma_1^a \gamma_0^b \right\rangle - \left| \gamma_0^a \gamma_1^b \right\rangle - \left| \gamma_{-1}^a \gamma_0^b \right\rangle + \left| \gamma_0^a \gamma_{-1}^b \right\rangle \Big) . \quad (4.6)$$

Diese Kurzschreibweise wird in der Aufstellung der Winkelkorrelationsfunktion zweiter Ordnung 4.7 verwendet, die die Detektionswahrscheinlichkeit für zwei Detektoren c

und d an den Koordinaten \vec{r}_c und \vec{r}_d , mit dem Abstand zum Koordinatenursprung R , zu den jeweiligen Zeitpunkten t_c und t_d angibt:

$$G^{(2)}(\vec{r}_c, t_c, \vec{r}_d, t_d) = \langle \psi | \hat{E}^-(\vec{r}_c, t_c) \hat{E}^-(\vec{r}_d, t_d) \hat{E}^+(\vec{r}_d, t_d) \hat{E}^+(\vec{r}_c, t_c) | \psi \rangle . \quad (4.7)$$

Diese beinhaltet auch die Operatoren für den positiven und negativen Teil des elektrischen Feldes \hat{E}^+ und \hat{E}^- . Ausgeschrieben mit Hilfe von Gl.4.6 wird die Funktion

$$G^{(2)}(\vec{r}_c, t_c, \vec{r}_d, t_d) \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\omega^2 p}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right)^4 f(\hat{r}_c, \hat{r}_d) \left[1 - \cos \left(\omega \frac{r_{ca} - r_{cb} + r_{db} - r_{da}}{c} \right) \right] \cdot \frac{1}{R^4} \exp \left\{ -\Gamma \left[\left(t_c - t_d - \frac{2R}{c} \right) \right] \right\} \Theta \left(t_c - \frac{R}{c} \right) \Theta \left(t_d - \frac{R}{c} \right) \quad (4.8)$$

hergeleitet. Darin sind die Abstände z.B. des Protons a zum Detektor c als $r_{ca} = |\vec{r}_c - \vec{r}_a|$ abgekürzt. Die Stufenfunktionen Θ berücksichtigen dabei die Laufzeit der Photonen vom Atom zum Detektor, um die Kausalität in der zeitlichen Abfolge zu berücksichtigen und der Term $f(\hat{r}_c, \hat{r}_d)$ beinhaltet die Winkelverteilung der emittierten Photonen.

Abbildung 4.2 zeigt einen Vergleich zwischen gemessener und berechneter Winkelverteilung von Lyman- α -Koinzidenzen aus [TON09], wobei die Winkelverteilung 4.8 verwendet wurde. In der Abbildung ist zu sehen, dass die gemessenen und berechneten Winkelverteilungen nur bei einem Gasdruck von 0,13 Pa qualitativ übereinstimmen, nicht aber bei 0,40 Pa.

Aufgrund der Diskrepanzen zwischen den Vorhersagen aus [MIK07] und den Ergebnissen in [OMK04, TON09] blieb die Interpretation und der angewendete Formalismus nicht unumstritten [JDH10]. Um allgemeinere Berechnungen zu ermöglichen und um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu verbessern, wurde in [JDH10] eine neue Berechnungsmethode für das gleiche Problem vorgestellt, deren Vorhersagen für die Winkelkorrelation sich von jenen in [MIK07] unterscheiden, die aber die experimentellen Ergebnisse aus [TON09] besser beschreibt. Die Methode ist allgemein für folgendes Problem formuliert, wobei i den Ausgangszustand, n den doppelt angeregten Zustand und seine Dissoziation und m, f die Fluoreszenzübergänge beschreiben, welche in der Berechnung nacheinander stattfinden:

$$AB + \hbar\omega_i \rightarrow AB^{**} \rightarrow A^* + B^* \rightarrow A + B + \hbar\omega_m + \hbar\omega_f . \quad (4.9)$$

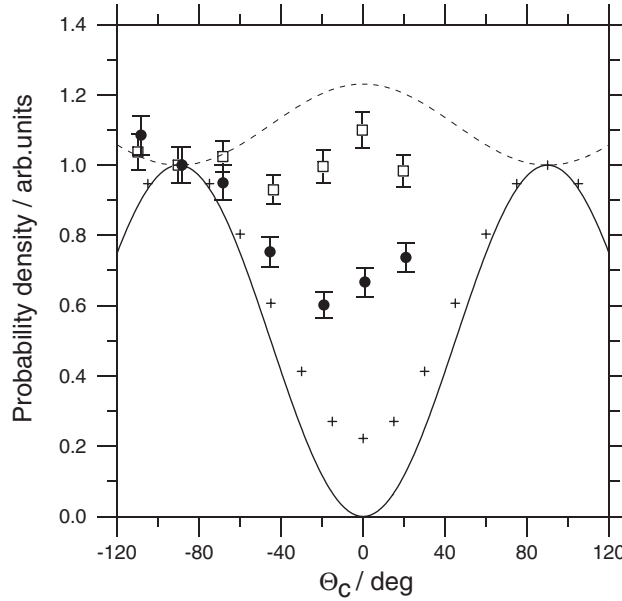


Abb. 4.2: Darstellung der berechneten und gemessenen Winkelverteilungen von Lyman- α -Koinzidenzen, unverändert übernommen aus [TON09]. Die beiden Detektoren sind sich hierbei einander gegenüber, der Winkel Θ_c ist gegen den Anregungsvektor der anregenden Strahlung und orthogonal zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 33,66 eV aufgetragen. Die Quadrate zeigen die gemessenen Intensitäten bei einem Gasdruck von 0,40 Pa, die Punkte bei 0,13 Pa. Die durchgezogene Linie zeigt die berechnete Intensitätsverteilung für $|\psi\rangle$ aus Gl. 4.6, die „+“ zeigen die selbe Verteilung, gefaltet mit dem Raumwinkel, den die verwendeten Detektoren einsehen können. Die gestrichelte Linie zeigt die berechnete Verteilung der Zweiphotonenzustände $|\gamma_1^a \gamma_0^b\rangle$.

Die Berechnung der jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten berücksichtigt keine Interferenzen zwischen angeregten Zuständen und keine Kernbewegung in der Zeit zwischen Anregung und Dissoziation. Das Problem wird wie folgt formuliert:

$$\langle \Psi_f; \hbar\omega_m; \hbar\omega_n | \tilde{H} | \Psi_i; \hbar\omega_i \rangle = \left(8\pi^3 \omega_i \omega_n \omega_m \right)^{1/2} \cdot \sum_{\Psi_m \Psi_n \Psi'_n} \frac{\langle \Psi_f | \vec{\epsilon}_m^* \cdot \hat{d} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \vec{\epsilon}_n^* \cdot \hat{d} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{H}_\chi | \Psi'_n(R_0) \rangle \langle \Psi'_n(R_0) | \vec{\epsilon}_i \cdot \hat{d} | \Psi_i(R_0) \rangle}{(E - E_m + i\Gamma_m/2) (E - E_n + i\Gamma_n/2) (E - E_{n'} + i\Gamma_{n'}/2)} . \quad (4.10)$$

In Gleichung 4.10 beschreiben Ψ die molekularen Zustände, \hat{H}_χ den Hamiltonoperator für die Kernbewegung des doppelt angeregten Zustands während der Dissoziation

und $i\Gamma$ die natürlichen Linienbreiten während der Übergänge. Die Dipolmatrixelemente $\langle \Psi_f | \vec{\epsilon}_m^* \cdot \hat{d} | \Psi_m \rangle$ beinhalten neben dem Dipoloperator \hat{d} noch die Beschreibung der beteiligten Photonen $\vec{\epsilon}$ mit ihren Polarisationsrichtungen. Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt ist eine Ableitung des Fluoreszenzwirkungsquerschnitts σ_{nm}^2 nach den Raumwinkeln für die Emission $\Omega_{n,m}$, so dass die Funktion auf die angenommene Größe und Position zweier Fluoreszenzdetektoren angepasst werden kann:

$$\frac{d\sigma_{nm}^2}{d\Omega_n d\Omega_m} = 2\pi\rho \sum_{\Psi_f} |\langle \Psi_f; \hbar\omega_m; \hbar\omega_n | \tilde{H} | \Psi_i; \hbar\omega_i \rangle|^2 \times \delta(E - E_f^{\text{at}} - \epsilon_f^{\text{k}} - \hbar\omega_n - \hbar\omega_m) . \quad (4.11)$$

Hierbei beschreibt $\rho = \rho(\omega_i) \rho(\omega_n) \rho(\omega_m)$ die Dichten der Strahlungsmoden für die anregenden und die Fluoreszenzphotonen. E^{at} und ϵ^{k} beinhalten die elektronischen und kinetischen Energien der beiden atomaren Fragmente.

Eine explizite Rechnung wurde in [JDH10] für die Anregung des $Q_1 \ ^1\Pi_u(1)$ -Zustands und die Dissoziation in zwei $H(2p)$ -Fragmente durchgeführt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sowohl nach [GMS05] als auch nach [BFG06] dieser Zustand in $H(2p)$ und $H(2s)$ dissoziiert und $Q_1 \ ^1\Pi_u(2)$ der eigentlich in Frage kommende Molekülzustand ist. Die berechnete Winkelkorrelationsfunktion beinhaltet die Emissionswinkel $\theta_{n,m}$ zweier Photonen, gemessen gegen den Polarisationsvektor der anregenden Strahlung und orthogonal zu dessen Ausbreitungsrichtung:

$$f(\theta_n, \theta_m) = \frac{1}{164} (111 - 25(\cos(2\theta_m) + \cos(2\theta_n)) + 3\cos[2(\theta_m + \theta_n)]) . \quad (4.12)$$

Ein Vergleich der zu erwartenden Intensitäten nach Gleichung 4.12 mit den Messungen aus [TON09] ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Daten insgesamt deutlich besser ist als mit den Rechnungen aus [MIK07]. Dennoch existieren immer noch quantitative Unterschiede, bei denen bislang nicht erkenntlich ist, ob diese aus den Messungen oder aus der Berechnung der Winkelverteilungen resultieren.

Aufgrund der bestehenden Diskrepanzen zwischen den theoretischen Beschreibungen [MIK07] und [JDH10] für die Ergebnisse aus [OMK04] und [TON09, TON10] sollen die Experimente mit einer neu konstruierten Apparatur zur Messung von Photon-Photon-

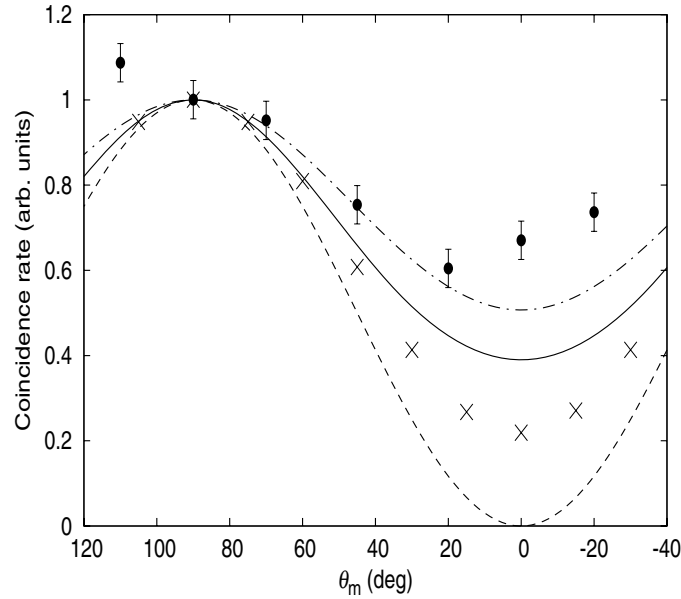


Abb. 4.3: Darstellung der berechneten [JDH10] und gemessenen [TON09] Winkelverteilungen von Lyman- α -Koinzidenzen, unverändert aus [JDH10]. Die beiden Detektoren sind sich hierbei einander gegenüber, der Winkel Θ_m ist gegen den Anregungsvektor der anregenden Strahlung und orthogonal zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 33,66 eV aufgetragen. Die Punkte zeigen die experimentellen Daten aus [TON09]. Die durchgezogene Linie zeigt die berechnete Intensitätsverteilung, die gestrichelt-gepunktete Linie zeigt die selbe Verteilung, gefaltet mit dem Raumwinkel, den die verwendeten Detektoren einsehen können. Die gestrichelte Linie und die „x“ zeigen die jeweiligen berechneten Verteilungen aus [MIK07] zum Vergleich.

Koinzidenzen wiederholt werden, um mit einer anderen Apparatur einen Vergleich zwischen Theorien und Experimenten anstellen zu können. In diesen Experimenten soll auf die in [TON09] vorgestellte Winkelverteilung zweier verschränkter Photonen, die von verschränkten atomaren Fragmenten nach der Neutraldissoziation hochangeregter Wasserstoffmoleküle emittiert werden, eingegangen werden. Außerdem soll der Einfluss der Teilchendichte auf die Lebensdauer der angeregten Zustände in diesen atomaren Fragmenten, welcher in [TON10] vorgestellt und mit der Wechselwirkung verschränkter Teilchenpaare erklärt wurde, untersucht werden. Die Anforderungen und Konstruktion dieser Apparatur werden im folgenden Abschnitt, die Ergebnisse der Messungen in Kapitel 4 auf Seite 51 vorgestellt.

4.3 Apparatur zur Messung von Photon-Photon-Koinzidenzen

In diesem Abschnitt soll die Entwicklung einer Messapparatur für Photon-Photon-Koinzidenzen dokumentiert, sowie die Eignung von zwei verschiedenen Bauformen - ohne und mit Parabolspiegeln - mit Hilfe von Simulationen verglichen werden. Ebenso wird die Datenaufnahme für die Messungen erläutert und auf das Funktionsprinzip der verwendeten Detektoren eingegangen. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur wird mit Hilfe erster Messungen überprüft, welche in Abschnitt 4.6 vorgestellt werden.

Der neue Aufbau registriert zwei Photonen koinzident mit Hilfe von positions- und zeitauflösenden Detektoren derart, dass von einer gemessenen Position eines Photons auf der Detektoroberfläche auf den Winkel geschlossen werden kann, unter dem dieses Photon ausgesendet wurde. Ein Detektor besteht hierbei aus einem Stapel von zwei oder drei MCPs, einer positionsauflösenden Anode hinter und optional aus einer Photokathode vor den MCPs, die der Wellenlänge der zu messenden Photonen angepasst ist, z.B. Cäsium-Tellurid (CsTe) für den Bereich zwischen 115 nm und 300 nm. Mit dieser Methode ist es möglich, die Detektoren statisch zu positionieren und eine Wiederholung der Messung mit unterschiedlichen Winkeleinstellungen vermeidbar zu machen, was den gesamten Messprozess effizienter gestaltet. Über die zeitliche Korrelation zwischen gemessenen Ereignissen auf den beiden Detektoren kann eine Koinzidenz festgestellt werden. Die Winkelauflösung ist dabei in erster Linie durch die Zahl der gemessenen Ereignisse limitiert, welche auf beiden Detektoren registriert wurde, da es bei einer höheren Statistik möglich ist, die auf der Detektoroberfläche gemessenen Ereignisse in kleinere Segmente ein- und somit kleineren Winkelabschnitten zuzuordnen, ohne dass die gemessenen Werte zu sehr durch Untergrundrauschen beeinträchtigt werden.

Darüber hinaus ist es hier möglich, einen der Photonendetektoren gegen einen Elektronen- oder Ionendetektor zu tauschen, um Photon-Elektron- oder Photon-Ion-Koinzidenzexperimente durchzuführen. Die Apparatur ist für Experimente an Synchrotronstrahlungsanlagen ausgelegt, jedoch nicht darauf beschränkt, so dass auch z.B. ein Laser zur Anregung des Gastargets verwendet werden kann. Die Apparatur wurde in zwei Varianten konstruiert: mit und ohne parabolischen Spiegeln, welche der Vergrößerung

des für die Detektoren einsehbaren Raumwinkels dienen, aber durch ihre optische Abbildung den Aufbau komplexer werden lassen. Die Vor- und Nachteile dieser Spiegel werden mit Hilfe von Simulationen diskutiert und ihr Nutzen abgewogen.

4.3.1 Verwendete Detektoren

Zur winkel- (bzw. orts-) und zeitaufgelösten Messung der Fluoreszenz werden Einzelphotonen-Detektoren der Firma ROENTDEK HANDELS GMBH verwendet. Die kreisförmige Detektoroberfläche hat einen Durchmesser von $d = 44$ mm, besitzt eine homogene Empfindlichkeit für die auftreffenden Photonen und erlaubt die Berechnung der Winkel, unter denen die Photonen emittiert wurden, aus der Position, an der sie auf den Detektor getroffen sind.

Die Detektoren bestehen jeweils aus einer Photokathode, die den äußeren Photoeffekt nutzt, um das Photonensignal in ein schwaches elektrisches Signal umzuwandeln und so die Empfindlichkeit für die erwartete Fluoreszenzstrahlung erhöht. Dieses Signal wird mit Hilfe eines Stapels aus zwei MCPs, einem sog. Chevron-Stack, verstärkt. Ohne die Verwendung einer Photokathode können Photonen mit MCPs erst ab einer Energie von etwa 8,3 eV bzw. 150 nm hinreichend effizient nachgewiesen werden. Das verstärkte Signal trifft auf eine ortsauflösende Delay-Line-Anode [JMUP98], bestehend aus drei Verzögerungsleitungen, welche im 120° -Winkel zueinander orientiert sind. Dies ist detailliert in Abschnitt 3.2.2 ab Seite 3.2.2 beschrieben. Die Signale werden an den insgesamt sechs Abgriffen der drei Verzögerungsleitungen registriert, und ihre paarweisen Zeitdifferenzen erlauben es, die Koordinaten des Ereignisses auf dem Detektor zu berechnen. Für diese Berechnung genügen die Signale von zwei der drei Leitungen, die dritte bietet Redundanz oder verbessert die Ortsauflösung. Die genaue Art der Positionsberechnung ist in Abschnitt 3.2.2 auf Seite 44 beschrieben. Die theoretische Ortsauflösung beträgt $68\text{ }\mu\text{m}$, berechnet aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Pulse in der Delay-Line-Anode von 730 ps/mm [Roe14] und der Zeitauflösung des Time-to-Digit Converters (TDC) von 50 ps , mit dem diese Pulse aufgezeichnet werden. In der Praxis konnte eine Auflösung von $100\text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden. Die Zeitinformation wird über die MCPs ausgekoppelt, an denen die angelegte Hochspannung bei der Messung eines Ereignisses kurz einbricht, was als ein elektrischer Impuls über einen Kondensator ausgekoppelt und gemessen werden kann. Zusammen mit der Messelektronik konnte in

den Messungen aus Abschnitt 4.5.1 ab Seite 85 eine Zeitauflösung von 350 ps beobachtet werden.

4.3.2 Setup-Variante A

Detektorgeometrie

Die Detektorgeometrie für die Variante A der Apparatur - ohne parabolische Spiegel - ist in Abb. 4.4 dargestellt. Vergleichbar mit dem Aufbau aus [OTK12] sind zwei gleichartige Detektoren sich gegenüber und auf entgegengesetzten Seiten eines Wechselwirkungsvolumens angeordnet. In der Darstellung ist das Wechselwirkungsvolumen der Ursprung eines Koordinatensystems, in dem sich die anregende Synchrotronstrahlung, alternativ ein Laser oder ein Teilchenstrahl, entlang der y -Achse ausbreitet. Im Falle linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung ist der elektrische Feldvektor E parallel zur z -Achse, und die Detektion der Photonen findet entlang der x -Achse statt.

Die Richtung, in der die Photonen der Fluoreszenzstrahlung emittiert werden, ist durch die Winkel φ und ϑ gegeben, wie in Abb. 4.4 gezeigt, wobei $\vartheta = 0^\circ$ entlang der $+z$ -Achse und $\vartheta = 90^\circ$ mit $\varphi = 0^\circ$ entlang der $+x$ -Achse zeigen und φ entgegen dem Uhrzeigersinn um die z -Achse rotiert.

Der Abstand zum Wechselwirkungsvolumen, in dem ein Detektor platziert wird, hängt von dem Raumwinkel bzw. dessen Grenzwinkeln ab, die der Detektor einsehen können soll. Bei der Messung von Winkelanisotropien ist es hilfreich, den Teil der Fluoreszenz messen zu können, welcher unter dem magischen Winkel von $54,74^\circ$ zum elektrischen Feldvektor der anregenden Strahlung emittiert wurde, da unter diesem Winkel die gemessene Intensität nicht von der Winkelverteilung abhängt, und so die gemessenen Intensitäten verschiedener Messungen auf diesen Wert normiert werden können. Im Koordinatensystem von Variante A (Abb. 4.4) bedeutet das $\vartheta = 54,74^\circ$ und ein beliebiges φ . Da die Fluoreszenzemission unter dem magischen Winkel nicht genau auf den Rand des Detektors treffen sollte, da hier Verzerrungen und starke Schwankungen in der Detektionsempfindlichkeit möglich sind, sollte noch ein zusätzlicher Winkelbereich von 10° mit eingeplant werden, woraus sich ein zu messendes $\vartheta = 44,74^\circ$ und daraus wiederum ein Abstand $x = 21 \text{ mm} = r_0$ zwischen Wechselwirkungszone und Detektor ergibt. Der

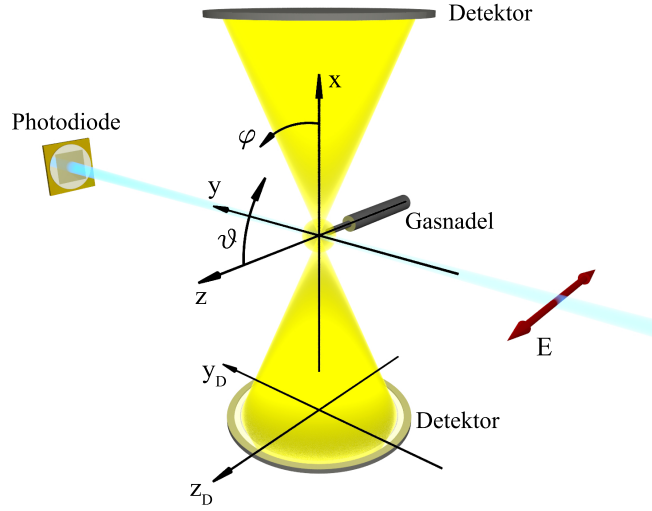


Abb. 4.4: Variante A der Koinzidenzapparatur : die Detektoren werden sich einander gegenüber auf den entgegengesetzten Seiten des Wechselwirkungsvolumens platziert. Der Synchrotronstrahl mit dem elektrischen Feldvektor E breitet sich entlang der y -Achse aus und durchquert das Wechselwirkungsvolumen. Die beiden Detektoren messen die Fluoreszenzstrahlung, welche innerhalb des von ihnen einsehbaren Raumwinkels (gelb) emittiert wird. Der Zusammenhang zwischen den Koordinaten auf der Detektoroberfläche y_D und z_D , welche im Abstand x platziert ist, und den Winkeln φ und ϑ , unter denen ein Photon emittiert wird, ist gegeben durch $y_D = r_0 \cdot \tan(\varphi) / \cos(90^\circ - \vartheta)$ und $z_D = r_0 \cdot \tan(90^\circ - \vartheta)$. Die Transmission des anregenden Photonenstrahls durch das Wechselwirkungsvolumen wird mit einer Photodiode gemessen.

Raumwinkel Ω_D , den ein Detektor einsehen kann, berechnet sich aus einer geometrischen Überlegung, in die der Durchmesser d eines Detektors (vgl. Abschnitt 4.3.1) und der Abstand r vom Wechselwirkungsvolumen eingehen:

$$\Omega_D = 4\pi \cdot \sin^2 \left(\frac{1}{4} \cdot \arctan \left(\frac{d}{2r} \right) \right). \quad (4.13)$$

Mit den gegebenen Werten von $d = 44 \text{ mm}$ und $r_0 = 21 \text{ mm}$ ergibt sich der Messbereich zu einem Raumwinkel von $\Omega_D = 0,03 \cdot 4\pi$ pro Detektor und Photonen mit Emissionsrichtungen von $44,74^\circ < \vartheta < 135,26^\circ$ und $-12^\circ < \varphi < 12^\circ$, wie in Abb. 4.5 dargestellt ist.

Zuordnung von Fluoreszenz-Winkelanisotropien auf die Detektoroberfläche

Zur Berechnung der Winkel ϑ und φ , unter denen Photonen in der Wechselwirkungszone im Koordinatenursprung emittiert wurden, wurde ein Koordinatensystem mit den Achsen y_D und z_D definiert (s. Abb. 4.4), dessen Ursprung in der Mitte der Detektoroberfläche liegt und dessen Koordinaten sich zu

$$y_D = r_0 \cdot \tan(\varphi) \cos(90^\circ - \vartheta) \text{ und } z_D = r_0 \cdot \tan(90^\circ - \vartheta) \quad (4.14)$$

ergeben. Diese Zuordnung wird auch als gnomonische Projektion bezeichnet. Im Ursprung des Koordinatensystems werden also Photonen gemessen, die unter $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$ emittiert wurden.

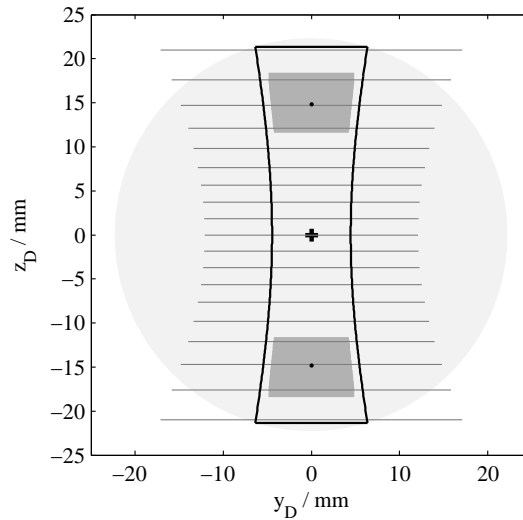


Abb. 4.5: Koordinaten auf der Detektoroberfläche für Apparaturvariante A. Die Detektoroberfläche ist durch den hellgrauen Kreis angedeutet. Das + in der Mitte stellt den Koordinatenursprung dar, entsprechend einer Richtung der Photonen von $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$ (vgl. Abb. 4.4). Die Länge einer jeden zu y_D parallelen Linie entspricht einem Winkelbereich von φ von -30° bis 30° , die Positionen dieser Linien auf der z_D -Achse entsprechen Winkeln ϑ von 45° bis 135° in Schritten von 5° . Die dunkelgrauen Flächen deuten jene Stellen auf dem Detektor an, an denen Photonen gemessen werden, die unter dem magischen Winkel emittiert wurden. Die schwarzen Punkte darin entsprechen Winkeln $\vartheta_{M1} = 54,74^\circ / \vartheta_{M2} = 125,26^\circ$ und $\varphi_M = 0^\circ$, die dunkelgrauen Flächen umfassen einen Bereich von $\vartheta_M \pm 5^\circ$ und $\varphi_M \pm 10^\circ$. Der schwarze Rahmen beschreibt die effektiv nutzbare Detektorfläche zwischen $44,74^\circ < \vartheta < 135,26^\circ$ und $-12^\circ < \varphi < 12^\circ$.

Einfluss von Justageunsicherheiten

Für die Auswertung einer gemessenen Winkelanisotropie ist es erforderlich, zunächst eine theoretische Intensitätsverteilung für eine isotrope Lichtquelle auf dem Detektor mit einer Kalibrierung zu vergleichen. Eine Kalibrierung in Bezug auf die exakte Positionierung der Wechselwirkungszone wird durchgeführt, indem im Gastarget ein Fluoreszenzübergang angeregt wird, welcher keine Winkelanisotropie aufweist, was für alle Übergänge zutrifft, deren oberer Zustand die Bedingung $J < 1$ erfüllt, oder indem eine unpolarisierte Art der Anregung gewählt wird, wie z.B. ein Elektronenstrahl mit einem Glühdraht als Elektronenquelle. Hiermit muss zunächst das gemessene Intensitätsmaximum auf jeder der beiden Detektoroberflächen gefunden werden. Die so erhaltenen Werte können genutzt werden, um die Position des Wechselwirkungsvolumens in die Mitte zwischen beiden Detektoren zu bringen, auch wenn die Detektoren unterschiedliche Quanteneffizienzen besitzen. Wie in Abb. 4.6 ersichtlich, verändert sich die Intensitätsverteilung auf der Detektorfläche mit verändertem Abstand r zum Wechselwirkungsvolumen.

Ein Vergleich der beiden Intensitätskurven kann also genutzt werden, um die Position der Wechselwirkungszone zwischen den Detektoren auf etwa 0,5 mm genau zu justieren. Eine Simulation für die Intensitätsverteilung einer isotropen Punktlichtquelle ist in Abb. 4.6 (a) zu sehen und wurde erstellt, indem der Abstand jedes Punktes auf der Detektorfläche zum Koordinatenursprung berechnet und das Verhältnis $I = I_0/r^2$ verwendet wurde. Mit den Informationen aus Abbildung 4.5 wurde die simulierte Intensität entlang y_D aufintegriert und so die Kurven in Abb. 4.6 (b) erhalten. Es wurden wieder die vorgegebenen Grenzen (der Schwarze Rahmen aus den Abbildungen 4.5 und 4.6 (a)) verwendet. Eine Ungenauigkeit der Justage von 1 mm in jeder Richtung kann so erkannt und mit Kalibrierungen korrigiert werden, was insbesondere für einen mobilen Aufbau von Nutzen ist. Für die Auswertung von gemessenen Intensitäten können einfache geometrische Überlegungen herangezogen werden.

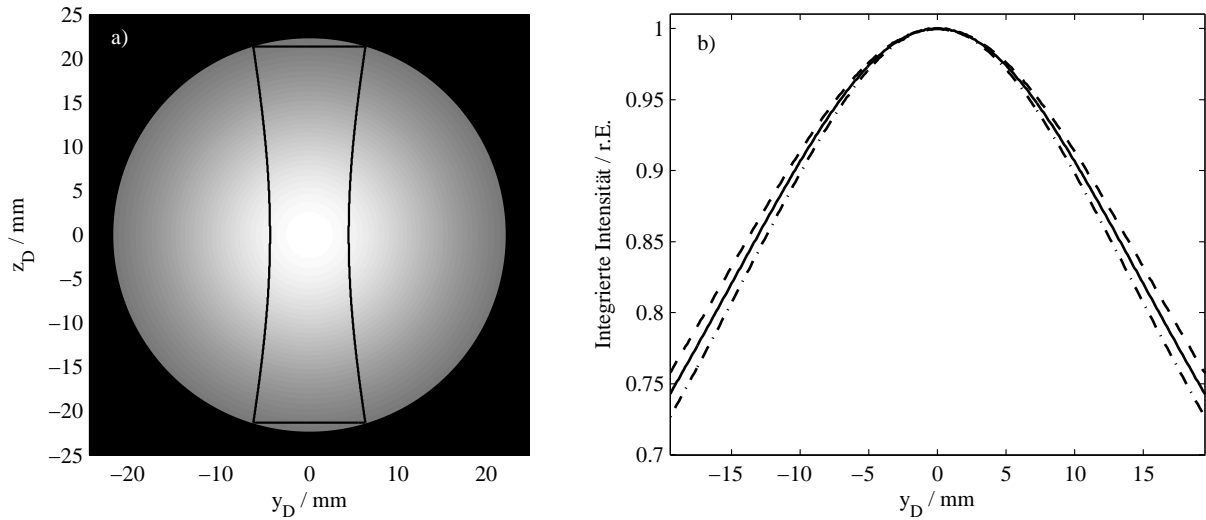


Abb. 4.6: a) Intensitätsverteilung einer isotropen Lichtquelle auf der Detektoroberfläche und Integrationsgrenzen (schwarzer Rahmen), vgl. Abb. 4.5. b) Intensitätskurven, welche durch Integrieren der Intensitätsverteilung aus a) entlang y_D innerhalb des schwarzen Rahmens erzeugt wurden. Der Abstand zum Wechselwirkungsvolumen wurde mit 21 mm (durchgehende Linie), 20 mm (punkt-gestrichelte Linie) und 22 mm (gestrichelte Linie) angenommen, entsprechend einer Unsicherheit in der Justage auf der x-Achse von 1 mm. Die Kurven unterscheiden sich im Randbereich bei z_D um etwa 2% und sind im direkten Vergleich unterscheidbar für eine Unsicherheit von $\pm 0,5$ mm zum Wechselwirkungsvolumen.

4.3.3 Setup-Variante B

Detektorgeometrie

Dieser Aufbau nutzt zwei parabolische Spiegel wie in Abb. 4.7 dargestellt, um die Fluoreszenzstrahlung zu sammeln und zu parallelisieren und auf die Detektoren abzubilden. Damit soll ein größerer Raumwinkel um das Wechselwirkungsvolumen abgedeckt und so die Zahl der gemessenen Ereignisse erhöht werden. Weiterhin wird damit die Möglichkeit geschaffen, Detektoren mit kleinerer aktiver Fläche zu verwenden und damit Kosten zu sparen. Da das Fluoreszenzlicht nach den Spiegeln parallel ist, lassen sich die Detektoren in beliebiger Entfernung zum Wechselwirkungsvolumen platzieren. Dies ist wichtig für Open-Face-Detektoren, deren MCPs nicht gekapselt und somit dem gleichen Hintergrunddruck ausgesetzt sind, der um das Gastarget herrscht (im Bereich von 10^{-2} mbar), was in der Praxis schnell die Werte übersteigt, bei denen MCPs noch funktionieren (etwa

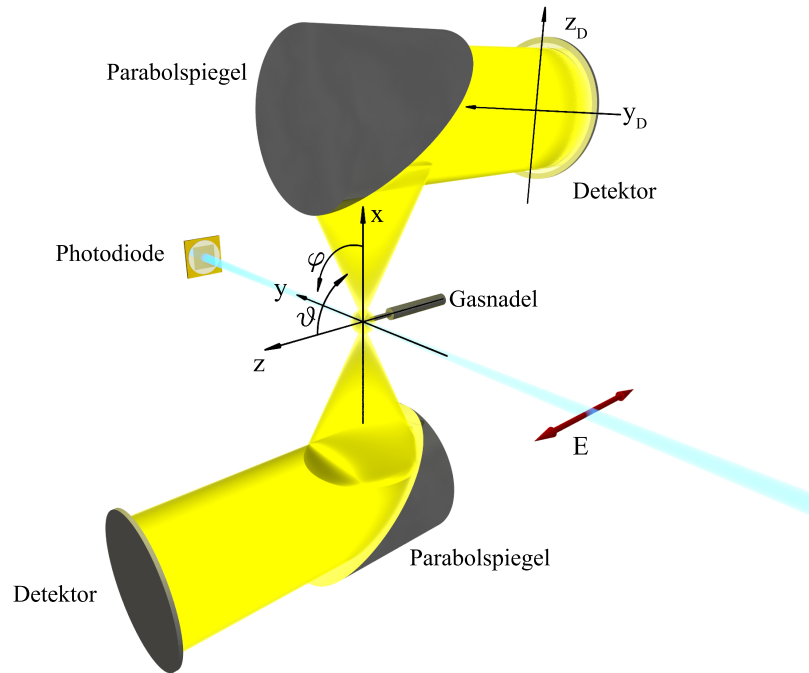


Abb. 4.7: Darstellung der Variante B der Koinzidenzapparatur: das Wechselwirkungsvolumen befindet sich im Koordinatenursprung. Ein Strahl anregender Photonen mit dem elektrischen Feldvektor E breitet sich entlang der y -Achse aus und durchquert das Wechselwirkungsvolumen; der elektrische Feldvektor ist parallel zur z -Achse. In $+x$ - und $-x$ -Richtung befindet sich je ein parabolischer Spiegel, deren Foki im Koordinatenursprung liegen und die die Fluoreszenzstrahlung (gelb) sammeln, parallelisieren und auf die Detektoroberflächen abbilden. Eine Photodiode misst das Transmissionssignal der anregenden Photonen.

$1 \cdot 10^{-5}$ mbar). Jedoch ist die so gemessene Abbildung der Wechselwirkungszone in dieser Konfiguration komplizierter in der Auswertung, wie in Abbildung 4.8ff zu sehen ist, und erfordert mehr Aufwand, um daraus eine Winkelverteilung zu rekonstruieren.

Zuordnung von Fluoreszenz-Winkelanisotropien auf die Detektoroberfläche

Im vorgestellten Aufbau werden parabolische Spiegel mit einem Fokus $f = 19,1$ mm und einem zylindrischen Querschnitt mit Durchmessern von 40 mm verwendet (abermals Abb. 4.7). Der abgedeckte Raumwinkel eines Spiegels beträgt damit $0,044 \cdot 4\pi$, wenn der Fokus des Spiegels im Wechselwirkungsvolumen liegt, wie in Abb. 4.8 dargestellt. Um die Abbildungseigenschaften der parabolischen Spiegel besser verstehen

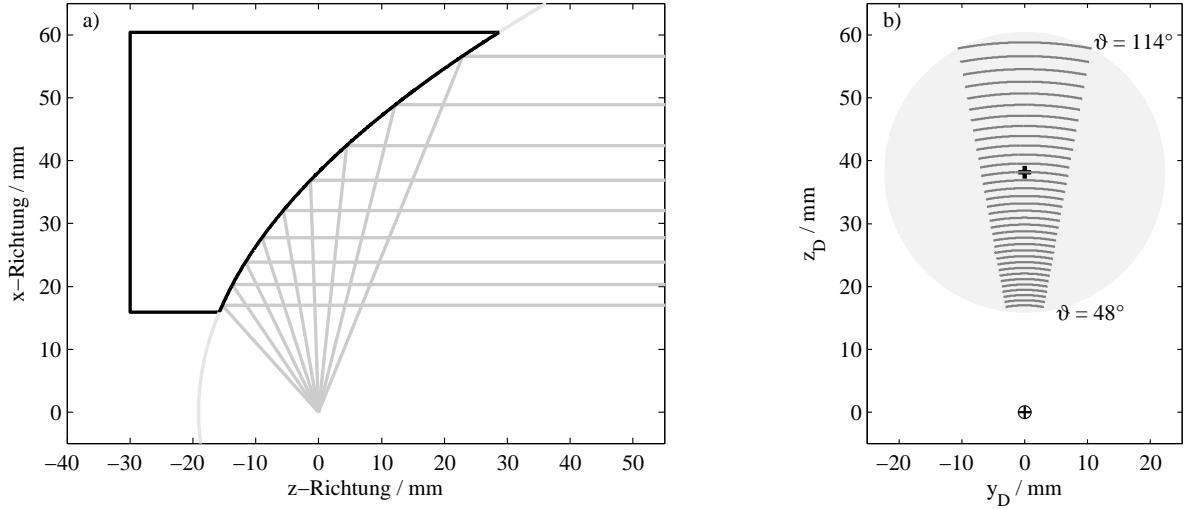


Abb. 4.8: Korrelation zwischen den Photonen-Emissionswinkeln und Positionen auf dem Detektor. a) Zusammenhang zwischen der Emissionsrichtung von Photonen (grau) aus einem als punktförmig angenommenen Wechselwirkungsvolumen im Koordinatenursprung und der Position der Abbildung auf der Detektorfläche am rechten Rand der Abbildung. Der parabolische Spiegel ist als Querschnitt mit schwarzen Linien eingezeichnet. b) Projektion der Fluoreszenz auf die Detektoroberfläche. Letztere ist als hellgrauer Kreis angedeutet. Das + in dessen Mitte entspricht dem Auftreffpunkt von Photonen, die mit $\vartheta = 90^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$ emittiert wurden; vgl. dazu Abb. 4.7. Jede gekrümmte graue Linie entspricht Emissionswinkeln φ von -12° bis 12° bei konstantem ϑ . Die Positionen der Linien entsprechen Winkeln ϑ von 48° bis 112° in Schritten von 2° ; siehe ebenfalls Abb. 4.7.

zu können, wurde der Aufbau in einem MATLAB-Skript simuliert und so einzelne Lichtstrahlen oder die komplette Abbildung eines als punktförmig angenommenen Wechselwirkungsvolumens nachverfolgbar gemacht. Für diesen Zweck wird zunächst die Spiegeloberfläche als Paraboloid in Gleichung 4.15 dargestellt. Darin wird der Skalierungsfaktor a des Paraboloids direkt mit dem Fokus f verknüpft. Alle Punkte auf der Spiegeloberfläche müssen folgende Relation erfüllen:

$$a(x^2 + y^2) - z = 0, \quad a = \frac{1}{4f}. \quad (4.15)$$

Der Fokus liegt in dieser Darstellung bei $(0, 0, f)$ und nicht im Koordinatenursprung, um die Herleitung übersichtlicher zu halten. Außerdem muss ein Lichtstrahl \vec{L} , welcher vom Wechselwirkungsvolumen in $\vec{l}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ in Richtung (ϑ, φ) ausgesendet wird, parametrisiert werden, wobei r in Gl. 4.16 die Variable für die Punkte auf der Geraden

darstellt:

$$\vec{L}(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi, r) = \vec{l}_0(x_0, y_0, z_0) + r \cdot \vec{l}_n(\vartheta, \varphi) = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} + r \cdot \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \sin(\vartheta) \\ \sin(\varphi) \sin(\vartheta) \\ \cos(\vartheta) \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

Der Richtungsvektor \vec{l}_n hat dabei die Länge 1. Um aus den Gleichungen 4.15 und 4.16 die Schnittpunkte eines beliebigen Lichtstrahls auf dem Spiegel zu berechnen, werden die drei Komponenten (L_x, L_y, L_z) von \vec{L} in die jeweiligen x, y, z von Gl. 4.15 eingesetzt. Die resultierende quadratische Gleichung lässt sich in die Form $r^2 + pr + q = 0$ bringen und über die p - q -Formel (Gl. 4.17) programmatisch der Wert für r berechnen, an dem der Schnittpunkt mit dem Paraboloid liegt. Die Werte für p und q ergeben sich dabei zu:

$$\begin{aligned} p &= p(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi) = \frac{2}{\sin(\vartheta)} \cdot [x_0 \cdot \cos(\varphi) + y_0 \cdot \sin(\varphi)] - \frac{4f \cdot \cos(\vartheta)}{\sin^2(\vartheta)} \\ q &= q(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi) = (x_0^2 + y_0^2 - 4f \cdot z_0) / \sin^2(\vartheta) \\ r(p, q) &= -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Es zeigt sich damit in Gl. 4.18, dass die Schnittpunkte mit dem Parabolspiegel \vec{S}_p nur von Startpunkt und Richtung des Lichtstrahls abhängen:

$$\vec{S}_p(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi) = \vec{L}(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi, r(p, q)). \quad (4.18)$$

Um daraus die Richtung des vom Spiegel reflektierten Lichtstrahls \vec{l}_{ref} berechnen zu können, wird zunächst der in Gleichung 4.19 gezeigte Normalenvektor \hat{n} der Oberfläche benötigt:

$$\hat{n}(x, y) = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ 2f \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (2f)^2}}, \quad (4.19)$$

welcher sich mit Hilfe der Komponenten $(S_{p,x}, S_{p,y})$ von \vec{S}_p für jeden Schnittpunkt ergibt:

$$\hat{n}_{S_p} = \hat{n}_{S_p}(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi) = \begin{pmatrix} -S_{p,x} \\ -S_{p,y} \\ 2f \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{S_{p,x}^2 + S_{p,y}^2 + (2f)^2}}. \quad (4.20)$$

Daraus und mit der Richtung des auftreffenden Lichtstrahls \vec{l}_n lässt sich die Richtung des reflektierten Lichtstrahls \vec{l}_{ref} in Gleichung 4.21 berechnen:

$$\vec{l}_{ref}(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi) = \vec{l}_n - 2 \cdot (\vec{l}_n \cdot \hat{n}_{S_p}) \hat{n}_{S_p}. \quad (4.21)$$

Für den Auftreffpunkt \vec{D} auf dem Detektor wird nun der Startpunkt des reflektierten Lichtstrahls \vec{S}_p benötigt, und mit der Richtung \vec{l}_{ref} ergibt sich der Punkt, auf dem dieser auf einen Detektor trifft, was in Gleichung 4.22 berechnet wird. Hierbei befindet sich der Detektor in der Entfernung $z = D$ und damit in der Entfernung $D - S_{p,z}$ in z -Richtung vom Punkt \vec{S}_p :

$$\vec{D}(x_0, y_0, z_0, \vartheta, \varphi) = \vec{S}_p + \frac{D - S_{p,z}}{l_{ref,z}} \cdot \vec{l}_{ref}. \quad (4.22)$$

Alle Simulationen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe dieser Gleichung 4.22 durchgeführt.

Für eine erste Überprüfung der Korrektheit der Rechnung soll in Abb. 4.9 ein Photo der Intensitätsverteilung mit einem simulierten Bild verglichen werden. Das Photo in Abb. 4.9 a) zeigt die Intensitätsverteilung, wie sie von einem der Parabolspiegel auf einem dünnen Papierschirm erzeugt wird [Tul11]. Dem Photo überlagert sind Iso-Intensitätslinien in schwarz, welche durch das Bildrauschen stark verzerrt sind. Dennoch lässt sich der Bereich der maximalen Helligkeit und deren Abfall deutlich erkennen. In Teil b) ist eine simulierte Intensitätsverteilung zu sehen, für deren Darstellung vom Fokus des Parabolspiegels aus Werte für Lichtstrahlen im Bereich $37^\circ < \vartheta < 121^\circ$ und $25^\circ < \varphi < 25^\circ$, jeweils in Schritten von $0,01^\circ$, in Gleichung 4.22 eingesetzt und die Auftreffpunkte aller Strahlen aufsummiert wurden. Wiederum wurden dem Bild Iso-Intensitätslinien überlagert, um es mit Teil a) vergleichen zu können. Abgesehen vom Bildrauschen und einer offenbar nicht perfekten Justierung ähneln sich die beiden

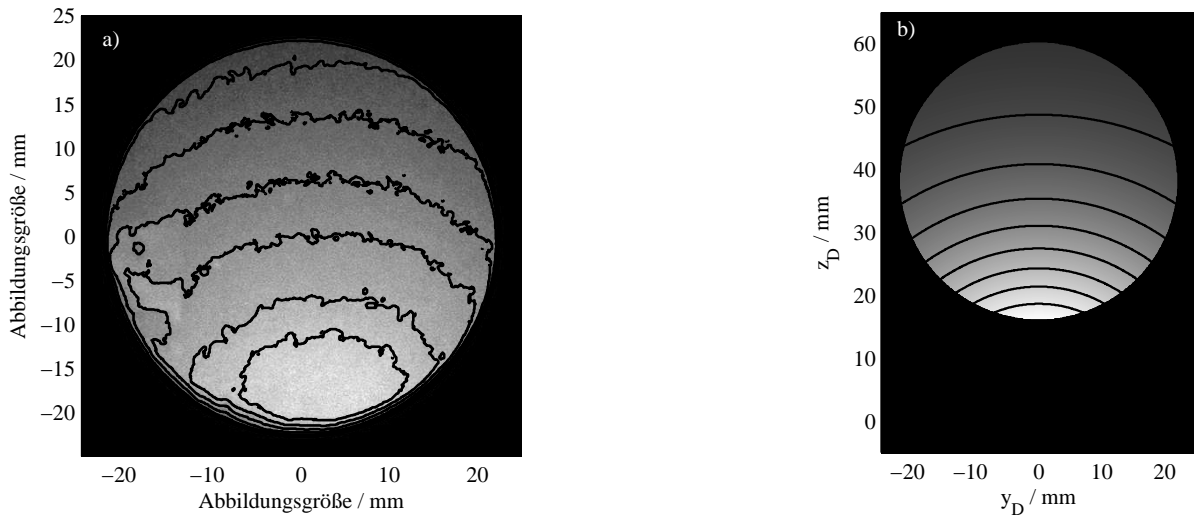


Abb. 4.9: a) Abbildung der Intensität einer isotropen Lichtquelle, welche durch einen der Parabolspiegel einen Schirm ausleuchtet. Die Helligkeitsverteilung wurde vom Schirm abfotografiert und mit der „contour“-Funktion in Matlab Iso-Intensitätslinien in schwarz überlagert. Die Linien sind durch das Bildrauschen verzerrt. b) Simulierte Intensität der Abbildung eines genau justierten Parabolspiegels, analog zu a). Ebenfalls wurden Iso-Intensitätslinien in schwarz überlagert.

Intensitätsverteilungen. Die Simulation gibt die Eigenschaften der parabolischen Spiegel offenbar hinreichend gut wieder.

Ausgehend von der bekannten Intensitätsverteilung auf einem Detektor soll nun das Vorgehen bei der Auswertung der Daten, analog zu [Tul11], dargestellt werden. In Abb. 4.10 a) ist einem Detektorbild mit einer simulierten isotropen Verteilung ein Gitter überlagert, dessen äußere Abgrenzungen Emissionswinkeln von $12^\circ < \varphi < 12^\circ$ sowie $49^\circ < \vartheta < 113^\circ$ entsprechen. Dabei ist der Bereich von ϑ in 16 gleichmäßige Winkelabschnitte unterteilt, deren Form auf dem Detektor konzentrischen Kreissegmenten mit dem Mittelpunkt im Wechselwirkungsvolumen entspricht. Integriert man nun die gemessene Intensität in jedem der Kreissegmente auf und trägt die Werte gegen die korrespondierenden Winkel ϑ auf, so bilden diese erwartungsgemäß eine Gerade (Abb. 4.10 b)), abgesehen von Rundungsfehlern der Simulation, welche an den Grenzen der Segmente auftreten und die immer kleiner werden, je höher die Auflösung des berechneten Bildes wird. Das für die Auswertung wichtige Gitter aus Kreissegmenten kann sich ausschließlich an der bekannten Detektor- und Spiegelgeometrie orientieren, trifft aber bei Abweichungen vom optimal justierten Aufbau nicht mehr zu. Im Folgen-

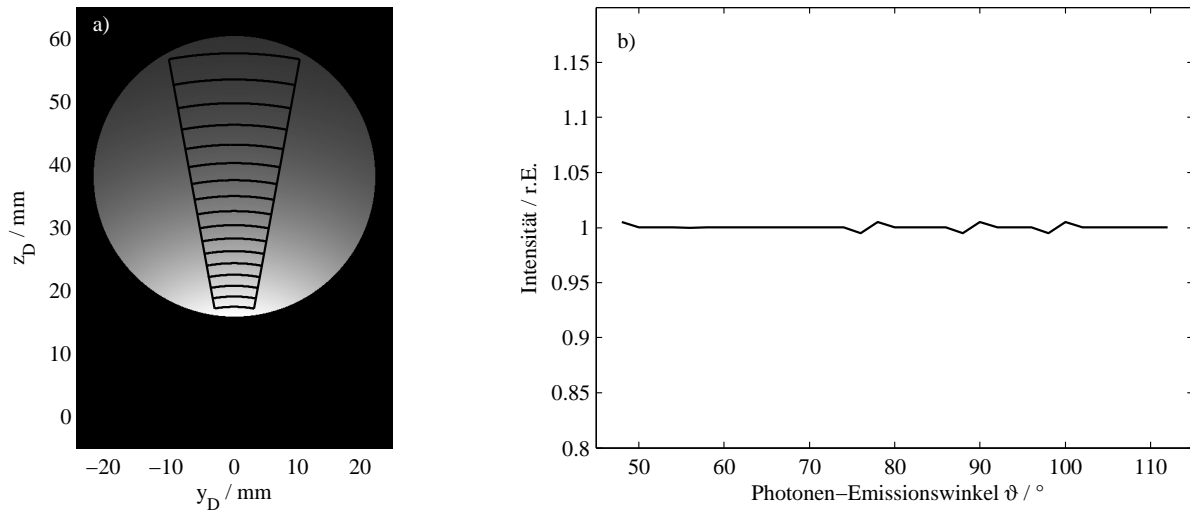


Abb. 4.10: Auswertung der Intensitätsverteilung und erwarteter Intensitätsgraph. a) Intensitätsverteilung und überlagerte Sektionen, welche Winkeln φ von -12° bis 12° sowie θ von 49° bis 113° entsprechen, wobei θ in 16 Segmente von je 4° Breite unterteilt ist. b) Aufintegrierte Intensität aus jedem der Segmente aus a), aufgetragen gegen den jeweiligen Winkel θ . Die Abweichung von 1 resultiert aus Rundungsfehlern der Simulation an den Grenzen der Segmente.

den sollen die Einflüsse dieser Ungenauigkeiten auf gemessene Winkelverteilungen bestimmt werden.

Einfluss von Justageunsicherheiten

Aufgrund der optischen Abbildung reagiert Variante B der Apparatur in einer komplexeren Art auf Ungenauigkeiten bei der Justage als Variante A. Beide Spiegel müssen in Bezug auf die Wechselwirkungszone genau ausgerichtet werden, um nachvollziehbare Messdaten zu erhalten. Dafür soll eine Simulation die Einflüsse von Justageunsicherheiten auf die abgebildeten Intensitäten darstellen, wobei eine Abweichung von 1 mm in jede Raumrichtung betrachtet wird. Abbildung 4.11 zeigt die dabei entstehenden Intensitätsgraphen, welche analog zu Abb. 4.10 berechnet wurden, und ihr Verhalten für Abweichungen in jede Richtung, während Abb. 4.12 im Detail die Verzerrungen der Abbildung darstellt.

Aus den Graphen in Abbildung 4.11 ist ersichtlich, dass Abweichungen in x -Richtung (rot), auf die Spiegel zu oder von ihnen weg, den mit Abstand größten Einfluss auf die

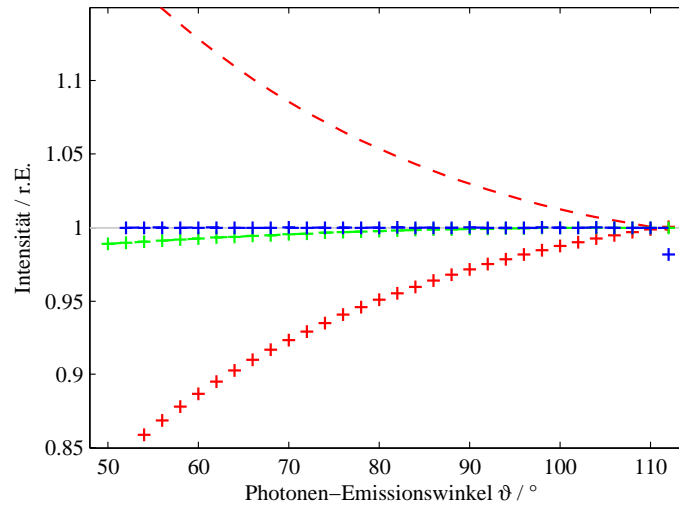


Abb. 4.11: Auswirkung einer ungenauen Justage der parabolischen Spiegel, wobei eine Abweichung vom Fokus der Spiegel zum Wechselwirkungsvolumen in jede Raumrichtung (vgl. Abb. 4.7) simuliert wird. Dargestellt ist das Verhältnis der gemessenen Intensitäten von ungenauer zu perfekter (s. Abb. 4.10) Justage. Rot: Abweichung auf der x -Achse um $+1$ mm (+) und -1 mm (-). Grün: Abweichung auf der y -Achse um $+1$ mm (+) und -1 mm (-). Blau: Abweichung auf der z -Achse um $+1$ mm (+) und -1 mm (-). Eine Darstellung der Abbildungsverzerrung ist im Detail in Abb. 4.12 zu sehen.

Abbildung einer Winkelverteilung haben. Insbesondere für kleine Winkel ϑ weicht die ausgewertete Kurve stark von einer idealen Messung ab, so dass eine genaue Justage in dieser Richtung für eine erfolgreiche Messung unerlässlich ist. Ein Blick auf die Darstellung der Verzerrung in Abb. 4.12 a) zeigt die Ursache hierfür: die Korrelation zwischen gemessener Intensität und Emissionswinkel zeigt je nach Richtung eine Stauchung oder Streckung der Winkelzuordnungen, so dass ein Teil der Intensität aus anderen Emissionswinkeln in diese Bereiche reflektiert wird- oder aber davon weg, was die starken Abweichungen verursacht.

Deutlich unempfindlicher ist die Einstellung entlang der y -Achse; hier sind auch für die anfälligeren Bereiche bei kleinem Winkel ϑ nur kleine Abweichungen zu sehen, auch wenn Abb. 4.12 b) auf den ersten Blick deutlich ungünstiger aussehen mag. Jedoch sind die Abweichungen derart schwach, dass die Messung der Emission in Richtung von ϑ kaum beeinträchtigt wird, nur für φ ergeben sich nennenswerte Abweichungen. Dies ist ein wichtiges Resultat, da bei Messungen an Synchrotronstrahlungsanlagen typischerweise kein punktförmiges Wechselwirkungsvolumen vorliegt, sondern eher eine Säule entlang der anregenden Strahlung. Dieses langgestreckte Wechselwirkungsvolumen

stellt offenbar keine große Beeinträchtigung für Winkelmessungen dar.

Erstaunlich hingegen sind die Effekte einer Abweichung in z -Richtung, welche der Simulation nach nicht oder so gut wie nicht sichtbar sind. Dies ist jedoch nur scheinbar der Fall, wie Abb. 4.12 c) zeigt. Analog zu einer Verschiebung in x -Richtung wird die Zuordnung von Emissionswinkeln ϑ zu den Positionen auf dem Detektor verzerrt, offensichtlich aber in einer Art und Weise, die die gemessene Intensität nicht ändert. Es muss daher sorgfältig darauf geachtet werden, die Spiegel in dieser Richtung zu positionieren, da eine Abweichung nicht einmal mit Kalibriermessungen entdeckt werden kann. Im

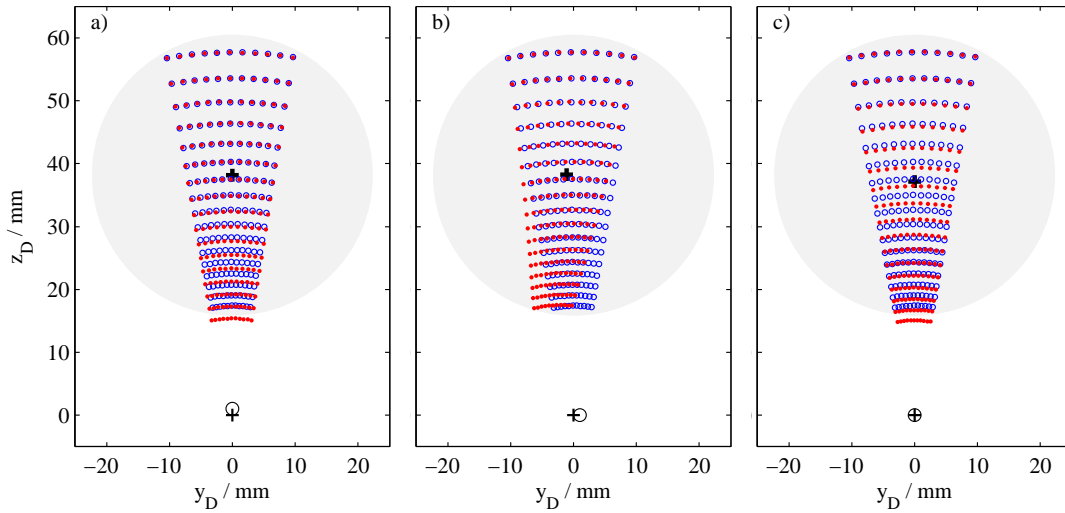


Abb. 4.12: Darstellung der Bildverzerrung bei ungenauer Justierung durch Parabolspiegel. In jeder der Grafiken ist die Abbildung bei optimaler Justage in blau und die Abweichung bei ungenauer Justage in rot dargestellt. Im Koordinatenursprung stellt das + den Fokus des Spiegels und der Kreis die Position des Wechselwirkungsvolumens dar, welches vom Fokus weg verschoben wird. a) Abweichung um 1 mm in x -Richtung, auf den Spiegel zu. Die Projektion ist nach unten aufgeweitet, was auch den Abfall der gemessenen Intensität bei kleinen ϑ in Abb. 4.11 erklärt. b) Abweichung um 1 mm in y -Richtung, entlang der anregenden Strahlung. Eine Verschiebung parallel zu y_D ist deutlich sichtbar, wiederum stärker bei kleinen ϑ ; jedoch beeinträchtigt diese die Zuordnung zu den Emissionswinkeln kaum. Der Einfluss auf die gemessene Intensität (s. Abb. 4.11) ist ebenfalls nur gering. Dieses Ergebnis ist wichtig, da bei Experimenten mit Synchrotronstrahlung typischerweise keine punktförmige Wechselwirkungszone vorliegt, sondern ein Teil des anregenden Strahls als Säule zu sehen ist. c) Abweichung um 1 mm in z -Richtung. Der Effekt ist vergleichbar mit der Verzerrung aus a), jedoch beeinträchtigt er offenbar nicht die gemessene Intensität in Abb. 4.11, sondern verschiebt nur die Zuordnung zu den Emissionswinkeln ϑ , so dass auf diese Justierung besonderes Augenmerk gelegt werden muss.

direkten Vergleich ist nicht unmittelbar ersichtlich, ob im Einsatz die Apparaturvariante A oder B vorzuziehen ist. Variante A ist zweifellos einfacher im Aufbau und der Justage, hat jedoch eine schlechtere Ausnutzung der Detektoroberfläche in Bezug auf Messungen von Winkelanisotropien. Allerdings ist es während einer Messreihe unkomplizierter, einen Photonendetektor gegen einen Ionen- oder Elektronendetektor zu tauschen, da diese bereits auf das Zentrum des Wechselwirkungsvolumens ausgerichtet sind. Variante B hingegen bietet eine Möglichkeit, Open-Face-Detektoren zu verwenden, ohne sie in direkter Umgebung des Wechselwirkungsvolumens platzieren zu müssen, wo sie aufgrund des Hintergrunddruckes möglicherweise nicht funktionieren. Bei Messungen von Photonen im Vakuum-Ultraviolettbereich unterhalb von 115 nm, wenn keine Fenster mehr verwendet werden können, ist dieser Aufbau daher eine Möglichkeit, überhaupt Messungen durchführen zu können. Die Justage sollte jedoch mit aller Sorgfalt durchgeführt werden.

4.3.4 Targetzelle

Anstelle der in den Abbildungen 4.4 und 4.7 gezeigten Kanülen oder Überschall-Gasjets soll eine geschlossene Gaszelle verwendet werden. Diese soll die Möglichkeit bieten, einen definierten Gasdruck von bis zu 10^{-1} mbar einzustellen und konstant zu halten, ohne gleichzeitig die an Synchrotronstrahlungsanlagen typischen Hintergrunddrücke von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ mbar zu überschreiten, bei denen Strahlrohre automatisch geschlossen werden. Eine derartige Targetzelle ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Diese wurde z.B. in Messungen von [GMJS10, GMJR10, GMSJ12] und für die druckabhängigen Koinzidenzmessungen in Abschnitt 4.6 auf Seite 91 verwendet. Diese Gaszelle wurde eigens konstruiert, um Polarisierungseffekte und Winkelanisotropien soweit wie möglich aus den Messungen zu entfernen. Die beiden Fenster, welche auf den magischen Winkel von $54,74^\circ$ gegen den E -Feldvektor der anregenden Strahlung ausgerichtet werden, besitzen daher auch einen kleinen Durchmesser und einen Raumwinkel von $0,014 \cdot 4\pi$, was der Idee für diese Koinzidenzapparatur zuwider läuft.

Daher wurde, wie in Abb. 4.14 dargestellt, eine neue Targetzelle entworfen, die den einsehbaren Winkelbereich so vergrößert, dass in den Apparaturvarianten A und B die Detektoren bzw. Spiegel von der Fluoreszenzstrahlung komplett ausgeleuchtet werden

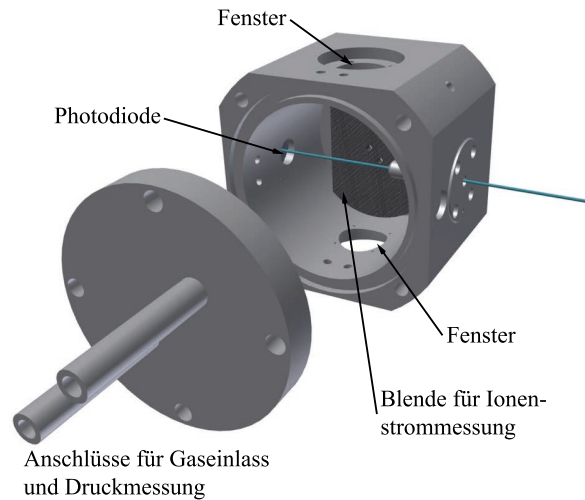


Abb. 4.13: Darstellung einer Targetzelle, welche abgesehen von der Öffnung für die eintretende Synchrotronstrahlung (blau) komplett geschlossen und mit Magnesiumfluorid-Fenstern ausgestattet ist, welche jeweils einen Raumwinkel von $0,014 \cdot 4\pi$ um das Wechselwirkungsvolumen abdecken. Zwei Verbindungen nach außen erlauben das Einlassen des Messgases und das Messen des Drucks in der Zelle. In der Zelle sind zwei isoliert aufgehängte Blenden zur Messung des entstehenden Photoionenstroms angebracht, und am Ende der Zelle befindet sich eine Photodiode, mit der das Transmissionssignal gemessen werden kann.

können. Um die Gaszelle so geschlossen wie möglich zu gestalten, aber gleichzeitig keine Fenstermaterialien verwenden zu müssen, wurden die Fensteröffnungen mit konischen Blenden ausgestattet, deren Öffnungen gleichzeitig klein und nahe am Wechselwirkungsvolumen sein müssen, um den einsehbaren Bereich für Detektoren oder Spiegel so groß wie möglich zu halten. Die in Abb. 4.14 gezeigte Anordnung hat Öffnungen mit einem Raumwinkel von $0,074 \cdot 4\pi$, jedoch insgesamt nur vier Öffnungen mit einem Durchmesser von 2 mm, was durch geringe Leckraten das Einstellen des Drucks erleichtert. Ebenso lässt sich hier ein definierter Druck einstellen und halten.

4.3.5 Datenaufnahme

Die Detektoren geben bei jedem registrierten Ereignis Zeit- und Ortssignale aus (vgl. Abschnitt 4.3.1 auf S. 62), die verstärkt und mit einem Constant-Fraction-Discriminator (CFD) TENNELEC TC 454 in Rechtecksignale mit einer Amplitude von -1,5 V und bis

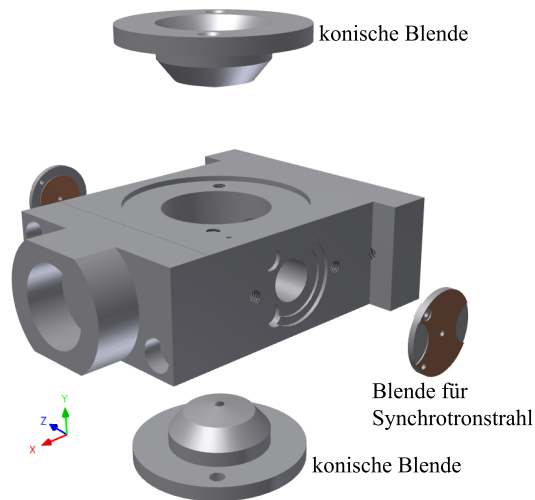


Abb. 4.14: Zeichnung einer neu entwickelten Gaszelle für Koinzidenzmessungen. Der generelle Aufbau entspricht einem hohlen Quader mit den äußeren Abmessungen von $65\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 20\text{ mm}$. Der Synchrotronstrahl passiert die Zelle in z -Richtung durch die Blenden. Die Fluoreszenz kann parallel zur y -Richtung gemessen werden. In den Fensteröffnungen befinden sich konische Blenden mit 2 mm Durchmesser an der Spitze und einem Abstand von 1 mm zum Synchrotronstrahl, wodurch sich ein Raumwinkel von $0,074 \cdot 4\pi$ ergibt. Die Blenden reduzieren die leuchtende Säule des Wechselwirkungsvolumens und halten durch die kleinen Öffnungen die Leckrate klein, was es vereinfacht, den Gasdruck genau einzustellen.

zu 700 ns Dauer umgewandelt werden, um sie als genaue Zeitsignale verwenden zu können. Informationen über die Pulsform werden dabei verworfen. Die Signale werden mit einem 12-Kanal-Time-to-Digit-Konverter¹ (TDC), ehemals AQIRIS TC840 und später AGILENT U1050A, aufgezeichnet. Die Zeitsignale der beiden Detektoren werden dabei in einer Logic Unit mit einem „oder“ verknüpft und mit dem „Start“-Eingang des TDC verbunden, so dass das Zeitsignal von einem der Detektoren eine Messung startet. Zusätzlich werden die Signale gleich lang verzögert und jeweils mit „Stop“-Eingängen verbunden, um die Zeitdifferenz zwischen den Signalen der Detektoren messen zu können. Anhand des Zeitwertes lässt sich auch erkennen, welcher der Detektoren die Messung ausgelöst hat, da dieser immer den Wert der eingestellten Verzögerung² hat. Außerdem wird der Bunchmarker des Synchrotrons mit aufgezeichnet, um ein Zeitsignal über den Takt des Speicherrings zu erhalten. Dieser kann einen beliebigen, aber

¹Eine Stoppuhr.

²Zusätzlich zur Laufzeit in den Kabeln, welche daher alle gleich lang gewählt werden.

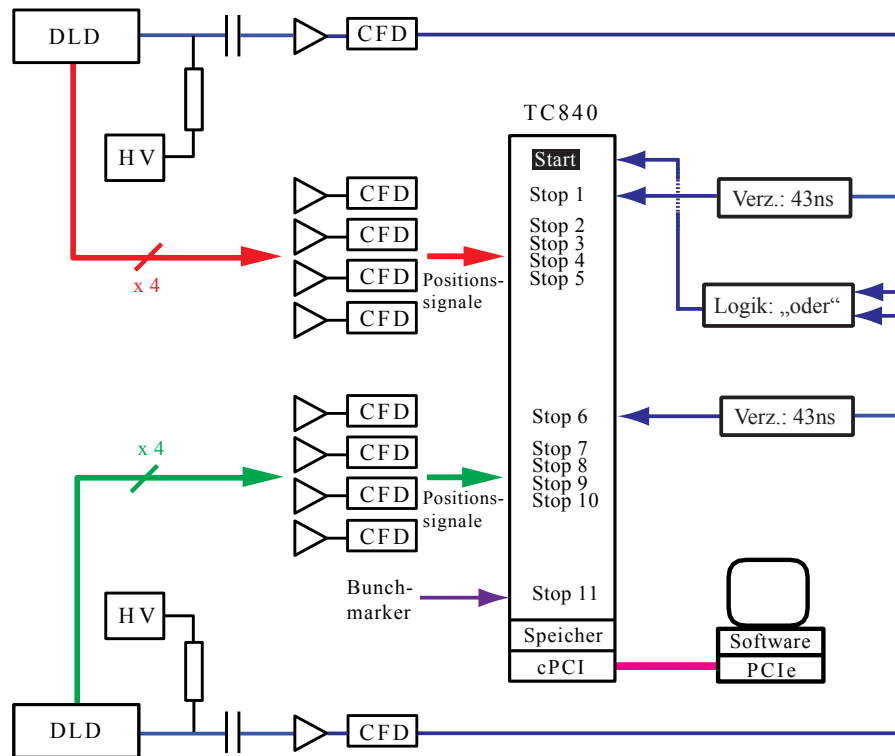


Abb. 4.15: Schema der Datenaufnahme für Koinzidenzmessungen. Die Zeit- und Ortssignale von zwei Detektoren werden jeweils mit einem CFD in NIM-Pulse umgewandelt und mit einem 12-Kanal-TDC aufgezeichnet. Dieser misst auf jedem Kanal die Zeiten zwischen dem „Start“- und einem „Stop“-Puls. Über die „oder“-Funktion in einer Logic Unit kann einer der beiden Detektoren mit seinem Zeitsignal eine Messung starten. Gemessen werden dann die beiden gleich lang verzögerten Zeitsignale der Detektoren, der Bunchmarker des Synchrotrons und insgesamt maximal 9 Ortssignale aus den Detektoren.

konstanten Offset zu einem Lichtpuls des Synchrotrons in der Apparatur haben und dadurch die Zeit von einem Puls bis zur Messung eines Ereignisses für jeden Detektor messen.

Die so aufgezeichneten Daten erlauben es, zeitliche Korrelationen entweder zwischen den Detektoren t_1 und t_2 direkt (Abschnitt 4.6 auf Seite 91) oder, in einer Matrix, zwischen den Detektoren und dem Bunchmarker $t_1 - t_{BM}$ und $t_2 - t_{BM}$ (Abs. 4.5, S. 82) herzustellen.

Zusätzlich werden die Ortsinformationen für jeden Detektor aufgezeichnet und können jedem Ereignis zugeordnet werden, wozu insgesamt noch 9 Kanäle des TDC zur Verfügung stehen.

4.4 Durchführung der Messungen

Die Messungen von Photon-Photon-Koinzidenzen wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron, genauer am Strahlrohr BW3 des Speicherrings DORIS III durchgeführt, welche in Abschnitt 3.1.1 ab Seite 37 näher beschrieben sind. Die Messungen wurden mit der Apparatur für Koinzidenzmessungen in Konfiguration A, wie in Abschnitt 4.3.2 auf Seite 63 vorgestellt, durchgeführt. Dabei wurde zum einen der CsTe-Detektor aus Abschnitt 4.3.1 und zum anderen ein dynodenbasierter CsTe-Photomultiplier HAMAMATSU R1460 verwendet, da ein gleichartiger Detektor nicht verfügbar war. Als Targetzelle diente die Zelle für Fluoreszenzmessungen an Wasserstoff, welche in Abschnitt 4.3.4, genauer Abbildung 4.13 auf Seite 77 gezeigt ist.

Mit Hilfe der Apparatur wurde die Zerfalldynamik doppelt angeregter Zustände des H_2 -Moleküls untersucht, insbesondere des $Q_2 \ ^1\Pi_u \ (2)$ -Zustandes, bei dem nach der Anregung das Molekül in zwei $\text{H}(2p)$ -Atome zerfällt (vgl. Tabelle 4.1), welche über die Emission zweier Lyman- α -Photonen nachgewiesen werden können. In den Experimenten in [TON09, TON10] wurde eine starke Druckabhängigkeit der Lebensdauer der $\text{H}(2p)$ -Atome und der Winkelverteilung der koinzident emittierten Photonen festgestellt. Die Lebensdauern wurden zu $1,54 \pm 0,08 \text{ ns}$ bei einem Druck von 0,4 Pa und $0,78 \pm 0,04 \text{ ns}$ bei 0,02 Pa bestimmt, wobei der Druck im Interaktionsvolumen nicht direkt gemessen, sondern aus dem Kammerdruck berechnet wurde. Um diese Änderung der Lebensdauer genauer zu untersuchen, wurde das Experiment mit der beschriebenen Apparatur bei Gasdrücken von 0,4 Pa, 0,2 Pa und 0,1 Pa wiederholt.

Aus [OMK04] und [GMS05] lässt sich entnehmen, dass die größte Anregungswahrscheinlichkeit für $Q_2 \ ^1\Pi_u \ (2)$ bei 36 eV liegt, wobei hier ebenfalls vier weitere Q-Zustände besetzt werden können oder das Wasserstoffmolekül ionisiert werden kann, wobei der Zustand $\text{H}_2^+ 2p\pi_u$ besetzt wird. Jede dieser Anregungen führt zur Bildung von $\text{H}(2p)$ -Fragmenten, wenn auch mit einer deutlich geringeren Wahrscheinlichkeit. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für die Untersuchung der Lyman- α -Koinzidenzen in [TON09, TON10] eine Anregungsenergie von 33,66 eV statt 36 eV gewählt wurde, um zwei $\text{H}(2p)$ -Fragmente zu erzeugen. Laut [OMK04, GMS05] entspricht diese Energie jedoch der höchsten Anregungswahrscheinlichkeit für $Q_2 \ ^1\Pi_u \ (1)$ und nicht (2). Dieser Zustand führt, wie in Abschnitt 4.1 bereits erwähnt, zur neutralen Dissoziation des

Wasserstoffmoleküls in ein $H(2s)$ und ein $H(2p)$ -Fragment. Demgegenüber wurde in [GMS05] darauf hingewiesen, dass für die genannten Zustände die adiabatische Näherung nicht angewendet werden kann. Die Zustände sind zu einem gewissen Grad gemischt und können daher in der Auswertung nicht völlig isoliert betrachtet werden. Um die Ergebnisse reproduzieren oder widerlegen zu können, wurde das Experiment ebenfalls bei der Anregungsenergie von 33,66 eV durchgeführt.

Da ein möglicher Offset der eingestellten zur tatsächlichen Energie des Strahlrohrs nicht bekannt war, wurde mit dem Photomultiplier ohne Koinzidenzinformationen die Fluoreszenzanregung zwischen 29 eV und 46 eV gemessen und mit Daten aus [OMK04] verglichen (s. Abb. 4.16). Nach Normierung auf den Photonenfluss des Strahlrohrs, welcher mit einem Goldnetz vor dem letzten Refokussierspiegel gemessen wurde, und einer Korrektur des Untergrundes zeigte sich eine Abweichung von etwa -0,66 eV von der wahren zur eingestellten Energie, welche für die Messungen berücksichtigt wurde. Aufgrund der geringen Rate von koinzident gemessenen Photonen betrug die

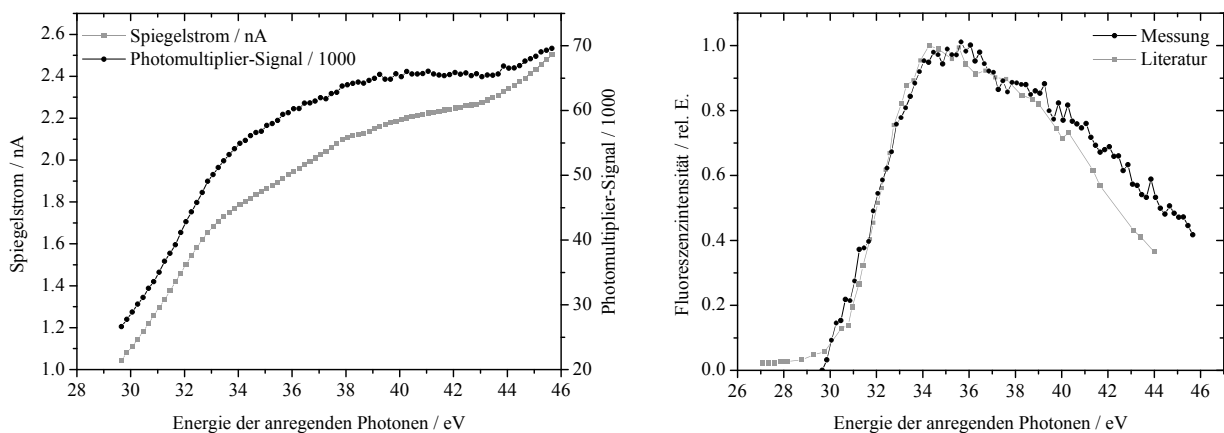


Abb. 4.16: Um die eingestellte Photonenenergie des Strahlrohrs zu kalibrieren, wurde mit einem Photomultiplier die Fluoreszenzausbeute von Wasserstoff nach Anregung im Bereich von 30 eV, sowie mit einem Goldnetz am letzten Refokussierspiegel die Intensität des Strahlrohrs gemessen. Die normierte und um ihren Untergrund korrigierte Fluoreszenzausbeute wurde mit Daten aus [OMK04] („Literatur“) an der steigenden Flanke und ihrem Maximum verglichen. Dabei zeigte sich, dass die eingestellte Energie des Strahlrohrs um +0,66 eV korrigiert werden muss, um eine Übereinstimmung der Kurven zu erzielen.

Integrationszeit für die Messung bei 0,4 Pa 24 h, für 0,2 Pa 48 h und für 0,1 Pa 96 h.

Während aller Messungen zeigte sich, dass der Gasdruck auf etwa 0,1% stabil eingestellt und gehalten werden konnte.

Aufgezeichnet wurden die Orts- und Zeitinformationen des CsTe-Detektors t_D , die Zeitinformation des Photomultipliers t_{PM} und die Taktung des Speicherrings über das Bunchmarker-Signal t_{BM} (vgl. Abb. 4.15 auf S. 79). Die Zeitinformationen von Photomultiplier und Detektor wurden in einer Logikeinheit mit „oder“ verknüpft und mit dem Startsignal für Messungen „COM“ am TDC verbunden, so dass einer der beiden eine Messung starten kann. Beide Zeitinformationen wurden ebenfalls um 43 ns verzögert und als Messsignale mit aufgezeichnet. Die Präsentation der Daten als zweidimensionale Koinzidenzkarte mit den Zeitachsen $t_D - t_{BM}$ und $t_{PM} - t_{BM}$ ist im folgenden Abschnitt 4.5 aufgeführt, die eindimensionale Zeitdifferenz $t_{PM} - t_D$ in Abschnitt 4.6 ab Seite 91.

4.5 Koinzidenzkarten

Die Koinzidenzkarten ergeben sich aus den gemessenen Zeitdifferenzen zwischen Detektor bzw. Photomultiplier und dem Bunchmarker und beinhalten Zeitinformationen bis zu jeweils 5 μ s, was dem eingestellten Timeout des TDCs entspricht. Abbildung 4.17 zeigt einen Ausschnitt der Karte bis hin zu 500 ns auf beiden Achsen, wobei die Ereignisse für eine bessere Erkennbarkeit 8-fach gebinnt wurden, das heißt, die ursprüngliche Zeitauflösung des TDC von 50 ps pro Pixel wurde auf 400 ps pro Pixel zusammengefasst und die darin enthaltenen Ereignisse aufaddiert. In der Karte ist ein sich wiederholendes Muster zu erkennen, welches sich entlang der Zeitachsen erstreckt und sich alle 96 ns wiederholt, was der Repetitionsrate der Synchrotronstrahlungspulse entspricht. Jedes der Muster entspricht der Zeitstruktur des Zerfalls der angeregten Dissoziationsfragmente. Die Anordnung in der Karte resultiert aus der Art der Datenaufnahme, bei der ein gemessenes Photon eine Messung startet, aber das Zweite nicht notwendigerweise nach Anregung mit demselben Synchrotronpuls gemessen wird. Als Resultat sind in dieser „Matrix“ nur die $(1, N)$ - bzw. die $(M, 1)$ -Felder besetzt.

Eine genauere Betrachtung der Zerfallsstruktur ist in Abb. 4.18 a) zu sehen, in der das $(1, 1)$ -Feld aus Abbildung 4.17 ausgeschnitten ist. Für diese Daten und die weitere

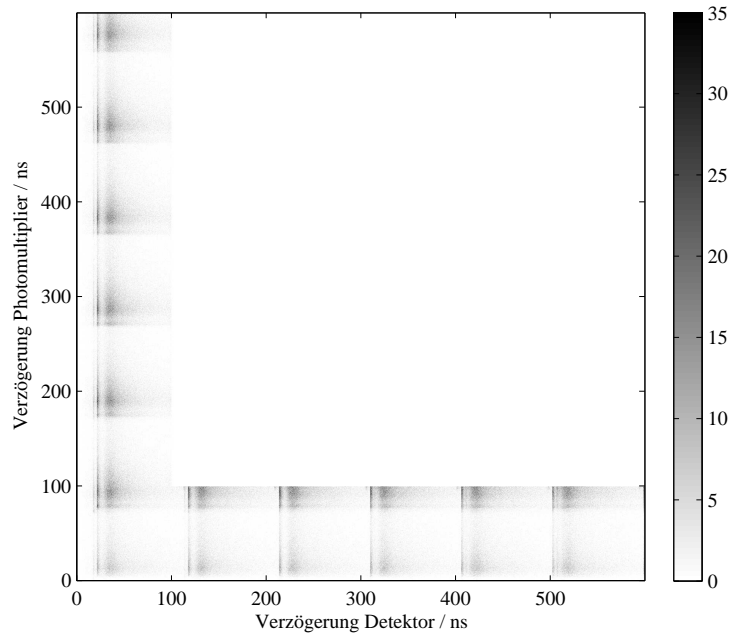


Abb. 4.17: Übersicht über die Koinzidenzkarte von Wasserstoff bei einem Druck von 0,4 Pa nach Anregung bei 33,66 eV. Die Achsen werden von den Zeitinformationen des Detektors und des Photomultipliers aufgespannt. Für eine bessere Sichtbarkeit der Daten wurde das Binning der Ereignisse auf 400 ps festgelegt. Das Zustandekommen des Musters ist im Text erläutert.

Auswertung wurde ein 2-faches Binning gewählt, da das Zusammenfassen auch die Zeitauflösung beeinträchtigt. Die Unterabbildungen 4.18 b) und c) zeigen die gemessenen Ereignisse des Detektors und des Photomultipliers, jeweils integriert über die Signale auf der anderen Zeitachse. In den integrierten Spektren ist zu sehen, dass die Zeitauflösung des Delay-Line-Detektors der des Photomultipliers deutlich überlegen ist, was dem Aufbau des Photomultipliers geschuldet ist, bei dem die Signale erst am Ende der Kaskade aus Dynoden abgegriffen werden, während das Zeitsignal des Detektors an der ersten Mikrokanalplatte abgegriffen wird. Aus diesem Grund soll zur Auswertung das Signal des Detektors verwendet werden, während das Photomultipliersignal gut genug aufgelöst ist, um verschiedene Strukturen voneinander trennen zu können, nicht aber, um Lebensdauern zu bestimmen. Ebenfalls dauert es offenbar länger, bis der Photomultiplier ein Signal eines gemessenen Photons ausgibt, weshalb das Muster auf dessen Zeitachse in Abbildung 4.17 etwas verzögert ist. Daher ist das Ende eines Musters und der Anfang des nächsten in der Mitte des Feldes zu sehen. Um diese Art der Komplikation bei der Auswertung zu vermeiden, kann bei zukünftigen Messungen nicht der Bunchmarker für

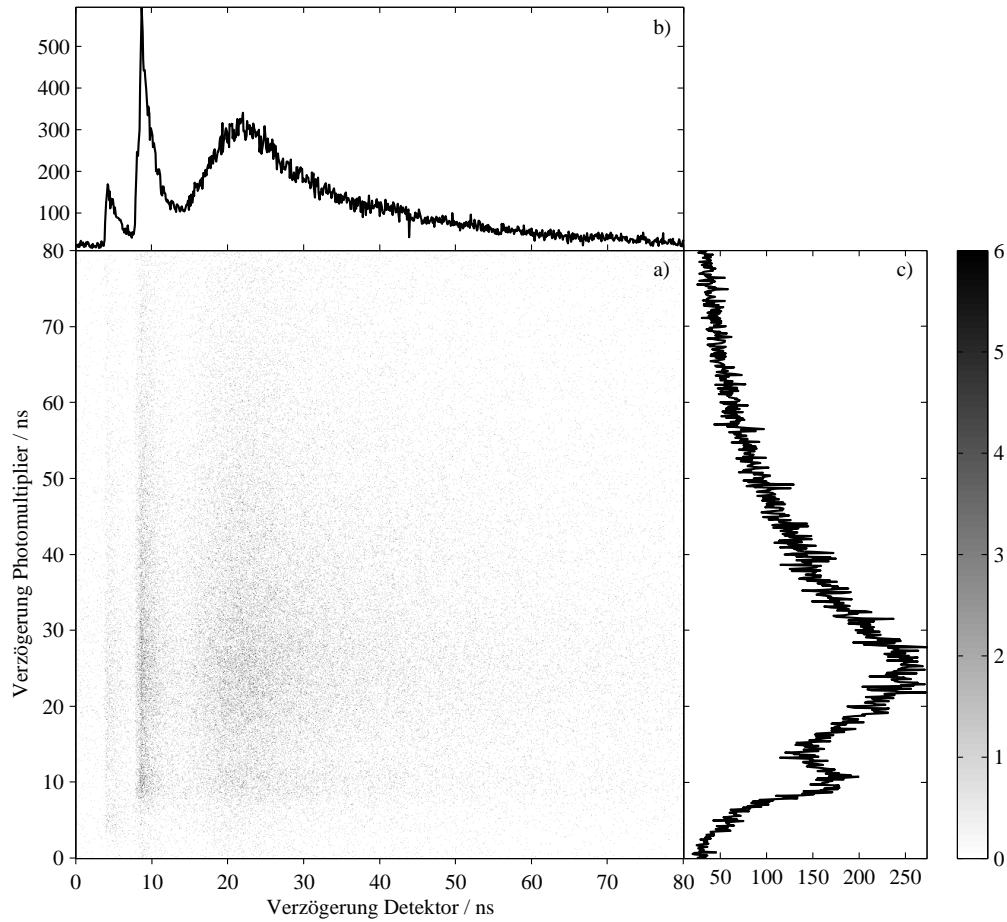


Abb. 4.18: Ausschnitt des „1-1-Bunches“ der Koinzidenzkarte a) sowie aufintegrierte Zeitsignale des Photomultipliers auf der Zeitachse des Detektors b) und umgekehrt c). Es ist ersichtlich, dass die Zeitauflösung des Detektors deutlich besser ist als jene des Photomultipliers. Davon abgesehen ist die Intensitätsverteilung symmetrisch und die Bunchstruktur von DORIS III mit einer charakteristischen Abweichung eines Bunches um 4 ns ist deutlich erkennbar. Für diese Darstellung wurde, wie für die weitere Auswertung, ein Binning von 100 ps gewählt.

jeden Puls, sondern für jeden zweiten Puls verwendet werden, so dass auch die $(2, N)$ - und $(M, 2)$ -Felder in der Matrix gemessen werden können und auf beiden Achsen eine vollständige Struktur erscheint. Diese Art der Einstellung ist bei BESSY II und bei DORIS III möglich, jedoch ist zunächst eine nennenswerte Integrationszeit für die Messung notwendig, um diese Muster aus den Daten erkennen zu können.

4.5.1 Zerfallsstruktur

Die Zeitentwicklung der Fluoreszenz für jeden der drei Gasdrücke in Abb. 4.19 zeigt zwei kurze sowie einen langen Zerfall. Aufgrund der Struktur der Elektronenbunche und damit der Synchrotronpulse in DORIS III, bei der einer der Bunche um 4 ns von den anderen abweicht, entsteht eine Doppelung der physikalisch relevanten Daten, welche dann ebenfalls um $t_d = 4$ ns gegeneinander verschoben sind, da diese Abweichung nicht vom Bunchmarker berücksichtigt wird. Jeder der Peaks mit der zeitabhängigen Fluoreszenzintensität $F(t)$ kann für eine Fitfunktion aus einem exponentiellen Abfall mit der Lebensdauer τ , multipliziert mit einer Stufenfunktion $\Theta(t - t_0)$ zum Zeitpunkt der Anregung t_0 , dargestellt werden (s. Gl. 4.23).

$$F(t) = A \cdot \Theta(t - t_0) \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right) \quad (4.23)$$

Im Experiment muss berücksichtigt werden, dass der Synchrotronpuls eine endliche Länge in der Größenordnung von zehn bis hundert Picosekunden besitzt. Ebenso hat der Detektor zusammen mit der Elektronik eine bestimmte Zeitauflösung, welche bei der Bestimmung von Lebensdauern ebenfalls berücksichtigt werden muss. Beides zusammen wird als effektive Auflösung in Form einer normierten Gaußkurve wie in Gleichung 4.24 modelliert, mit der die Intensitätsverteilung 4.23 gefaltet wird.

$$G(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \cdot \exp\left(-\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.24)$$

Die Faltung der beiden Funktionen lässt sich, wie in [Sch13] gezeigt, analytisch lösen, wobei die resultierende Funktion ein Produkt aus einem exponentiellen Abfall und der konjugierten Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(t - t_0)$ ist, welche ihrerseits dem Integral einer Gaußfunktion ähnelt. Es ergibt sich daher die Fitfunktion $I(t)$ in Gleichung 4.25:

$$\begin{aligned} I_{A,\sigma,t_0,\tau}(t) &= (F_{t_0,\tau} * G_{\sigma,t_0})(t) \\ &= \frac{A}{2} \exp\left(\left(\frac{\sigma}{\tau\sqrt{2}}\right)^2 - \frac{t - t_0}{\tau}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma}{\tau\sqrt{2}} - \frac{t - t_0}{\sigma\sqrt{2}}\right). \end{aligned} \quad (4.25)$$

4 Photon-Photon-Koinzidenzmessungen

Diese Funktion beschreibt den Zerfall und die Fluoreszenzintensität eines am Zeitpunkt t_0 angeregten Zustands mit der Intensität A und Lebensdauer τ , gemessen mit einer experimentellen Zeitauflösung σ . In den Messdaten aus Abbildung 4.19 ist diese Funktion viermal enthalten (Abb. 4.19 b), wobei $I_1(t)$ bis $I_4(t)$ teilweise gleiche Parameter besitzen. Die jeweilige Zeitdifferenz zwischen den beiden kurzen und den beiden langen

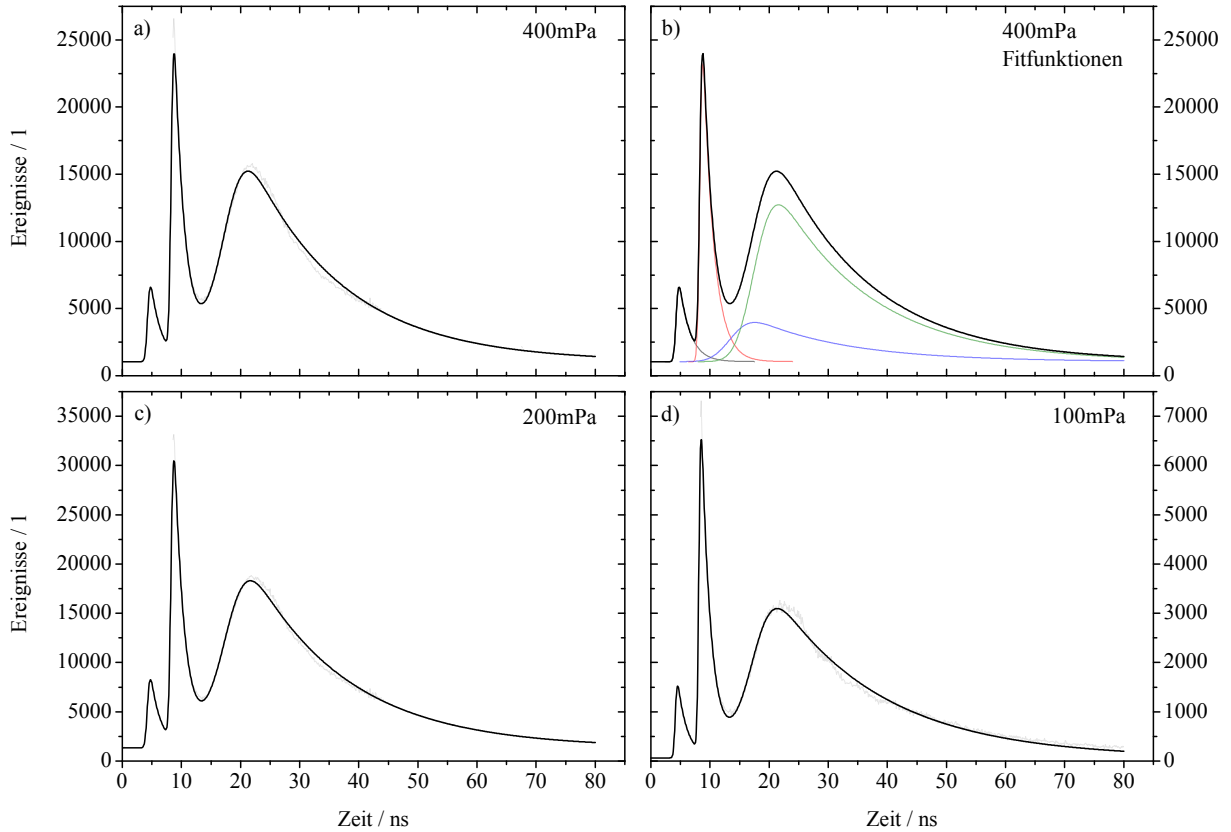


Abb. 4.19: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz von Wasserstoff nach Anregung bei 33,66 eV auf der Zeitachse des Detektors bei einem Binning von 100 ps. Dargestellt sind die Daten (grau) und angefittete Funktionen (schwarz) in a),c),d) sowie die verwendete Funktion und ihre einzelnen Komponenten in b). Die sich ergebenden Fitparameter nach Gleichung 4.25 sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Für die Darstellung wurde der gesamte Zeitbereich des Photomultipliers von 5 μ s integriert. Die Doppelung des kurzen und langen Features resultiert aus der Zeitstruktur der Bunche in DORIS III.

Peaks entspricht $t_d = 4$ ns, wobei diese das Intensitätsverhältnis q zueinander haben. Die Zeitdifferenz t_{12} zwischen dem kurzen und langen Peak ist ebenfalls in beiden Fällen gleich. Die kurzen Peaks besitzen eine Lebensdauer und experimentelle Auflösung τ_1 und σ_1 , während die langen Peaks mit τ_2 und σ_2 ebenfalls gleich, aber deutlich breiter

sind und σ_2 nicht als die experimentelle Auflösung betrachtet werden kann.

Mit diesen Randbedingungen lässt sich das Messsignal $M(t)$ rekonstruieren:

$$M(t) = I_{A,\sigma_1,t_0,\tau_1}(t) + I_{q \cdot A,\sigma_1,t_0+t_d,\tau_1}(t) + I_{B,\sigma_2,t_0+t_{12},\tau_2}(t) + I_{q \cdot B,\sigma_2,t_0+t_{12}+t_d,\tau_2}(t) . \quad (4.26)$$

Der Vergleich zwischen Abbildung 4.19 a) und b) zeigt, dass sich mit diesem eingeschränkten Satz an Parametern, zusammengefasst in Tabelle 4.2, eine gute Übereinstimmung zwischen gefitteter und gemessener Kurve herstellen lässt. Im Hinblick auf den angeregten $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ -Zustand in Wasserstoff und dessen Zerfall ist davon auszugehen, dass τ_1 dem Lyman- α -Zerfall eines Dissoziationsproduktes von H_2 entspricht. Die Druckabhängigkeit von τ_1 (s. Tab. 4.2) zeigt einen Anstieg der vermessenen Lebensdauer mit dem Targetdruck, der jedoch auch mit einer etwas schlechteren Zeitauflösung σ_1 einher geht, so dass nicht von einer physikalischen Abhängigkeit der Lebensdauer vom Druck ausgegangen werden kann, zumal der Literaturwert für die Lebensdauer des Lyman- α -Zerfalls von 1,59 ns [VN82] innerhalb dieser Unsicherheit übereinstimmt. Da die ermittelte Lebensdauer bei einem Druck von 100 mPa sehr genau dem Literaturwert entspricht, kann die zugehörige Verbreiterung $\sigma_1 = 350$ ps als erzielbare Zeitauflösung des Detektors und der verwendeten Elektronik angesehen werden. Der zweite,

Druck	τ_1 / ns	τ_2 / ns	σ_1 / ns	σ_2 / ns	t_{12} / ns
100 mPa	$1,61 \pm 0,03$	$18,38 \pm 0,19$	$0,35 \pm 0,01$	$3,55 \pm 0,11$	$9,28 \pm 0,05$
200 mPa	$1,71 \pm 0,03$	$16,51 \pm 0,13$	$0,47 \pm 0,01$	$3,72 \pm 0,08$	$9,43 \pm 0,04$
400 mPa	$1,80 \pm 0,03$	$15,93 \pm 0,13$	$0,46 \pm 0,01$	$3,57 \pm 0,09$	$9,18 \pm 0,04$

Tab. 4.2: *Fitparameter für die Zeitstruktur der Wasserstofffluoreszenz, welche die dargestellten Funktionen in Abbildung 4.19 ergeben. τ_1 und τ_2 entsprechen den Lebensdauern der kurzen und langen Zerfälle, σ_1 kann als erzielte Zeitauflösung der Messung betrachtet werden.*

breitere Peak hingegen ist bislang nicht dokumentiert und wurde auch in ähnlichen Messungen in [Tul11] nicht vorgefunden. In der Tat zeigt ein Vergleich der dispergierten Fluoreszenzspektren bei einer Anregungsenergie von 33,66 eV in Abb. 4.20 eine deutliche Diskrepanz zwischen den Spektren, welche an den Strahlrohren BW3 und 10m-NIM gemessen wurde. Die Messung an BW3 besitzt eine deutlich schlechtere spektrale Auflösung, welche daraus resultiert, dass die Koinzidenzapparatur über keinen Eintrittsspalt

für das Spektrometer verfügte und das Strahlrohr eine breitere Strahltaile im Fokus besitzt. Dennoch ist zu erkennen, dass bei dieser Messung eine größere Anzahl an nicht aufgelösten Fluoreszenzübergängen auftritt, während bei der Messung an 10m-NIM lediglich der Lyman- α -Übergang bei 121 nm zu sehen ist. Darüber hinaus zeigt sich in

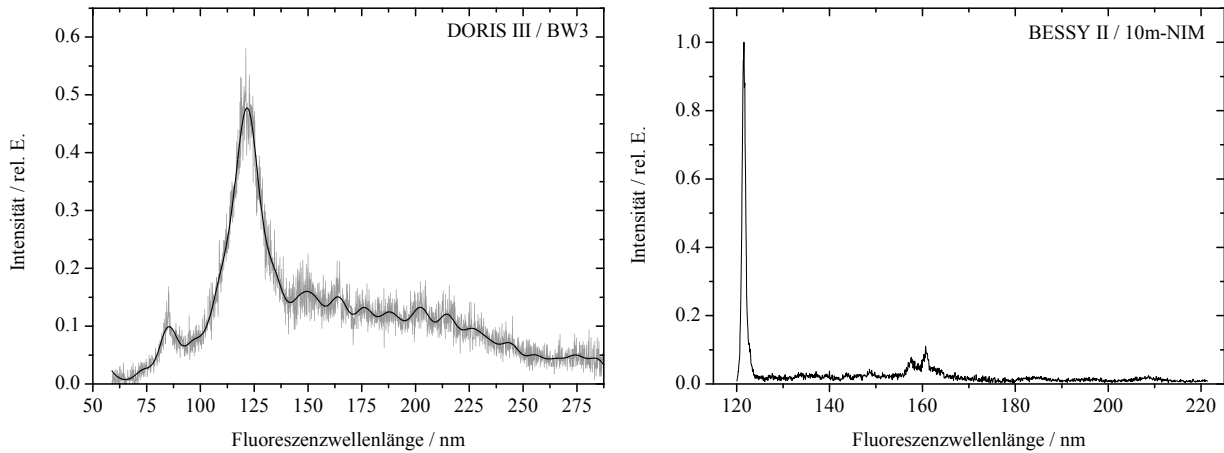


Abb. 4.20: Dispergierte Fluoreszenzspektren von Wasserstoff bei einer Anregungsenergie von 33,66 eV und einem Druck von 40 Pa, gemessen an den Strahlrohren BW3 bei DORIS III und U125/2 10m-NIM bei BESSY II und mit demselben CsTe-Detektor aus Abschnitt 4.3.1. Während bei der Messung am 10m-NIM-Strahlrohr lediglich der Lyman- α -Übergang bei 121,6 nm zu sehen ist, treten bei der Messung am BW3-Strahlrohr eine deutlich größere Zahl an nicht aufgelösten Übergängen auf. Die schlechtere Auflösung ist durch das Fehlen eines Eintrittsspalt für das Spektrometer und der breiteren Strahltaile im Fokus des Strahlrohrs zu erklären.

der Zeitstruktur der Fluoreszenz (siehe Abb. 4.21), dass ein zweiter Peak mit längerer Zerfallszeit nicht auftritt. Die Zeitstruktur korreliert dabei mit der Struktur der Elektronenbunche im Speicherring BESSY II, die als Screenshot der Statusanzeige in Abbildung 3.1 auf Seite 39 dargestellt ist. Zusammen mit dem dispergierten Fluoreszenzspektrum aus Abbildung 4.20 kann davon ausgegangen werden, dass eine Reihe von Lyman- α -Zerfällen zu beobachten ist. Im Hinblick auf die Eigenschaft des Undulators U125/2, der zusammen mit dem Gittermonochromator im Strahlrohr höhere Ordnungen der Synchrotronstrahlung unterdrückt, während diese Eigenschaft bei BW3 nicht gegeben ist, ist wahrscheinlich, dass der breite Peak in den Koinzidenzmessungen an BW3 aus Anregungen höherer Ordnung bei $2 \cdot 33,66 \text{ eV} = 67,32 \text{ eV}$ und nachfolgenden Relaxationsprozessen hervorgerufen wird.

Im Falle einer Anregung dieser Sekundärfluoreszenz durch Stoßprozesse mit Photoelek-

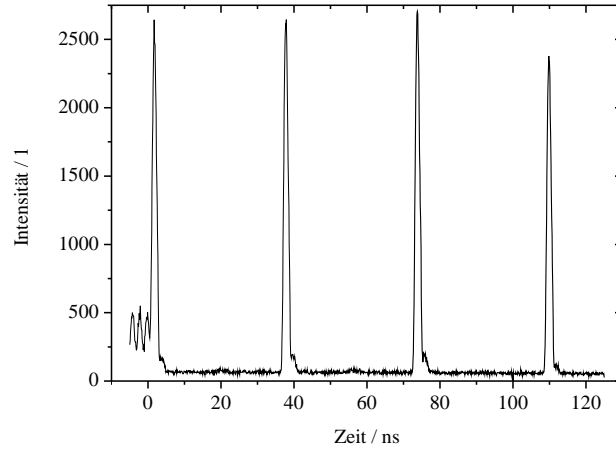


Abb. 4.21: Zeitstruktur der Wasserstofffluoreszenz am Strahlrohr 10m-NIM. Im Gegensatz zur Zeitstruktur in Abb. 4.19 ist hier lediglich ein Lyman- α -Zerfall zu sehen, welcher mit der Zeitstruktur der Elektronenbunche im Speicherring BESSY II, wie in Abb. 3.1 auf Seite 39 dargestellt, korreliert.

tronen, Protonen oder Wasserstoffatomen sollte in der Lebensdauer dieser Fluoreszenz eine Druckabhängigkeit zu erkennen sein. In Gleichung 4.27 ist der Zusammenhang zwischen Lebensdauer τ und inversem Gasdruck p^{-1} in Abhängigkeit der Stoßquerschnitte σ und mittlerer Geschwindigkeit der Projektile \bar{v} dargestellt. Abbildung 4.22 zeigt den Zusammenhang zwischen inversem Druck und der ermittelten Lebensdauer sowie einer Geraden durch die drei Werte. Die Abhängigkeit von τ_2 vom Gasdruck in der Zelle sowie die Verzögerung des zweiten Peaks von etwa 9 ns lassen einen Sekundärprozess wahrscheinlich werden.

$$\ell = (\sigma \cdot n)^{-1} = \frac{RT}{\sigma} \cdot \frac{1}{p}, \quad \tau_2 = \frac{\ell}{\bar{v}} \Rightarrow \tau_2 = \frac{RT}{\sigma \cdot \bar{v}} \cdot \frac{1}{p} \quad (4.27)$$

Der Proportionalitätsfaktor in der Geradengleichung 4.27 ergab sich zu $0,325 \pm 0,042 \text{ ns} \cdot \text{Pa}$ und ist teilweise bekannt. $R \cdot T$ lassen sich berechnen, während $\sigma \cdot \bar{v}$ nur als Produkt bekannt sind und aus experimentellen Parametern abgeschätzt werden müssen. Aus [CLM93] lässt sich entnehmen, dass nach dissoziativer Photoionisation von molekularem Wasserstoff im Bereich von 67 eV sowohl H^+ als auch H_2^+ mit Wirkungsquerschnitten von 39 kbarn bzw. 145 kbarn entstehen. Die Energie der korrespondierenden Photoelektronen hängt im Falle der Dissoziation in $\text{H}^+ + \text{H}(nl)$ vom Zustand nl des neutralen H-Atoms ab. Mit möglichen Zuständen von $\text{H}^+ + \text{H}(1s)$ bis $\text{H}^+ + \text{H}^+$ und dem Grund-

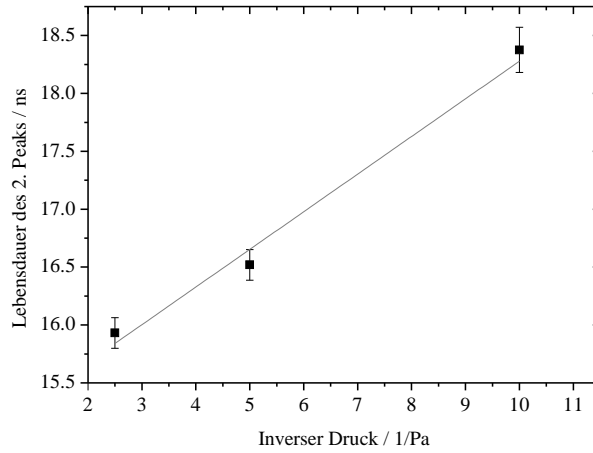


Abb. 4.22: Lebensdauer des zweiten Peaks τ_2 in der Zerfallsstruktur der Wasserstofffluoreszenz aus Tabelle 4.2, aufgetragen gegen den inversen Druck in der Gaszelle. Gleichung 4.27 zeigt den inversen Druck als Laufvariable sowie den Proportionalitätsfaktor, welcher teilweise bekannt ist (s. Text) und Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Prozess zulässt.

zustand von H_2^+ ergibt sich nach einfacher Subtraktion der Energien der Fragmente aus [Sha70] von der Anregungsenergie ein mögliches Energiespektrum für die Photoelektronen von 35 eV bis 52 eV. Mit Elektronen in diesem Energiebereich lassen sich nach der Zusammenstellung [TIN90] zehn verschiedene elektronische Zustände anregen, deren Anregungswirkungsquerschnitte von 1–100 Mbarn reichen. Von dieser Vielzahl an Zuständen zeigen nur die Lyman- und Werner-Banden $B \ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ und $C \ ^1\Pi_u \rightarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ eine Fluoreszenz im beobachteten Wellenlängenbereich [ASY82], wobei letztere zusätzlich über Kaskadenzerfälle besetzt werden kann. Der Anregungswirkungsquerschnitt dieser Zustände für Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 30 eV und 50 eV liegt bei jeweils etwa 30 Mbarn, so dass für die Produktion von Photoelektronen in diesem Anregungsenergiebereich ein Wirkungsquerschnitt von insgesamt 60 Mbarn angenommen wird. Die Geschwindigkeit der hierbei emittierten Photoelektronen liegt dabei zwischen 3250 ms^{-1} und 4200 ms^{-1} und wird auf 3725 ms^{-1} gemittelt. Dieser Wert wird zusammen mit dem Wirkungsquerschnitt von 60 Mbarn für die Berechnung des Proportionalitätsfaktors aus Gleichung 4.27 verwendet, wobei sich hier ein Wert von $18,5 \text{ ms} \cdot \text{Pa}$ ergibt. Dieser Wert liegt 8 Größenordnungen über den in der Lebensdauerermessung ermittelten $0,325 \pm 0,042 \text{ ns} \cdot \text{Pa}$, so dass eine Anregung durch Photoelektronen als unwahrscheinlich betrachtet werden kann. Die bereits erwähnte Anregung der Werner-Bande durch Kaskadenprozesse kann nach Photonenanregung

durch das Synchrotronlicht selbst in Erwägung gezogen werden, jedoch waren hierfür keine Querschnitte im Vergleich mit dem Lyman- α -Zerfall bei der Photonenenergie von 67,32 eV zu finden, so dass eine quantitative Abschätzung nicht vorgenommen werden kann.

4.6 Druckabhängige Messungen

Die verschiedenen Gasdrücke in den vorgestellten Messungen dienten dem Zweck, die Messungen aus [TON09, TON10] zu wiederholen, da deren Interpretation nicht unbestritten blieb und der Gasdruck als ein wesentlicher Parameter nicht direkt gemessen werden konnte. Die Zeitinformationen in den früheren Messungen wurden nicht mit Hilfe eines mehrkanaligen TDC, sondern über einen Time-to-Amplitude Converter vermessen, bei dem als Ausgabe nur eine Zeitdifferenz zwischen zwei Ereignissen möglich ist, was der Darstellung $t_D - t_{PM}$ entspricht. Bei dieser Art der Darstellung entspricht der Wert um 0 ns der „Diagonalen“ in den Koinzidenzkarten aus Abb. 4.18. Die Ergebnisse für alle drei eingestellten Targetdrücke sind in Abb. 4.23 dargestellt. Für jede der drei Ergebnisse wurde eine abfallende Exponentialfunktion an eine Flanke der gemessenen Daten angepasst und die zugehörige Lebensdauer in der Grafik vermerkt. Zwar ist auch hier ein Trend zu erkennen, jedoch zeigt sich mit steigendem Gasdruck auch eine deutliche Verschlechterung der Messwerte, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine steigende Zahl an falschen Koinzidenzen hervorgerufen wird, die sich in einer größeren Unsicherheit der Lebensdauern widerspiegelt. Für jede der drei Durchgänge wurde eine Lebensdauer gemessen, welche im Bereich ihrer Unsicherheit mit dem Literaturwert von 1,59 ns übereinstimmt. Eine deutliche Unterschreitung des Literaturwertes wie in [TON10] konnte nicht reproduziert werden.

Es sei jedoch angemerkt, dass sowohl die hier vorgestellten Daten wie auch jene aus [TON09, TON10] stark verrauscht sind und daher eindeutige Aussagen nur vorsichtig getroffen werden sollten. Die Messungen von Photon-Photon-Koinzidenzen haben das inhärente Problem von nur sehr geringen Ereignisraten, welche in den vorgestellten Messreihen bei etwa 0,3 Koinzidenzen/s liegen. Diese Zählrate lässt sich in allen Fällen deutlich erhöhen, wenn die verwendeten Detektoren einen größeren Raumwinkel abdecken, oder, falls die Experimente nicht winkelaufgelöst durchgeführt werden sollen,

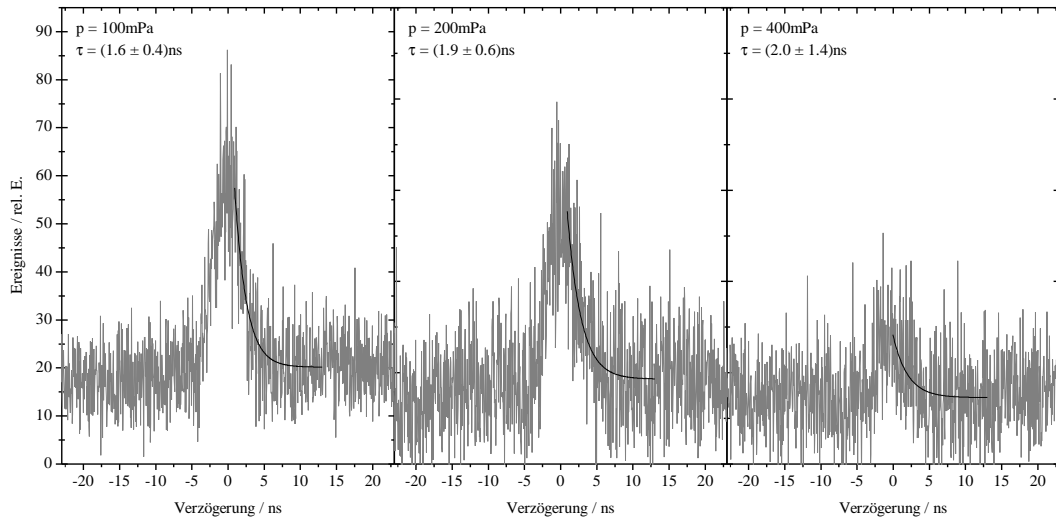


Abb. 4.23: Koinzident gemessene Lebensdauern (grau) als Zeitdifferenz zwischen Detektor und Photomultiplier bei einer Anregungsenergie von 33,66 eV und verschiedenen Gasdrücken. In schwarz eingezeichnet ist die angefittete Lebensdauer τ , die sich für jeden Gasdruck ergab. Es kann keine eindeutige Abhängigkeit der Lebensdauer vom Gasdruck erkannt werden. Darüber hinaus fällt auf, dass mit größer werdendem Druck das Rauschen zunimmt und die Zerfälle immer weniger erkennbar sind.

durch die Verwendung von parabolischen Spiegeln zur Abbildung eines bestimmten Raumbereichs auf einen Detektor.

4.7 Revision der Messungen bei 36 eV Anregungsenergie

Die Möglichkeit, mehrere exponentielle Zerfälle, gefaltet mit einer Gauß-Kurve, in einem Datensatz anzufitten, soll an dieser Stelle genutzt werden, um eine vergleichbare Messung an Wasserstoff aus [Tul11] neu auszuwerten. Die verwendeten Detektoren besaßen hier eine CsI- statt einer CsTe-Photokathode. Das Experiment wurde am Strahlrohr U125/2-SGM bei BESSY II durchgeführt, welches sich den Undulator mit 10m-NIM teilt. Als Anregungsenergie wurden 36 eV eingestellt, was laut [OMK04, GMS05] der höchsten Anregungsenergie des Q_2 $^1\Pi_u$ (2)-Zustands entspricht, welcher in zwei neutrale Wasserstoffatome im Zustand $H(2p)$ zerfällt.

Abbildung 4.24 zeigt die gemessenen Daten, aufintegriert aus einer symmetrischen Koinzidenzkarte, analog zu den präsentierten Daten in Abbildung 4.19 auf Seite 86,

welche aus der Koinzidenzkarte in Abbildung 4.18 erzeugt wurde. Es wurde in der Auswertung darauf hingewiesen, dass mehrere Lebensdauern aus Zerfällen von Wasserstoff in dieser Zeitstruktur enthalten sind, jedoch wurde keine quantitative Analyse vorgenommen, welche Rückschlüsse auf die Anregung verschiedener Q-Zustände bei 36 eV Photonenenergie zulässt. Die Kurve aus Abbildung 4.24 enthält Zerfälle mit den

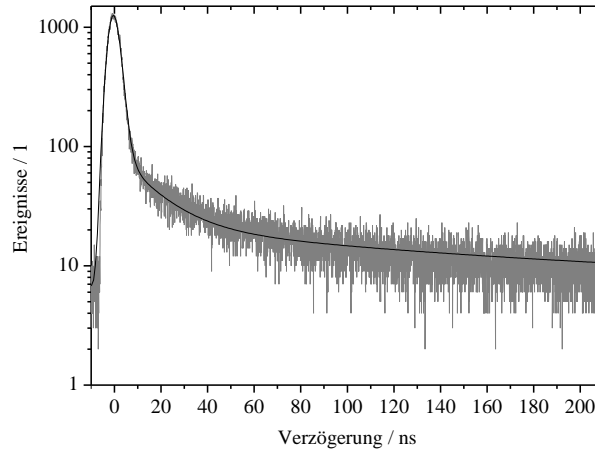


Abb. 4.24: Zeitstruktur des Zerfalls nach Anregung bei 36 eV aus [Tul11]. Die Kurve wurde analog zu jenen aus Abb. 4.19 auf S. 86 erzeugt und enthält Lebensdauern von 1,6 ns, 15,6 ns und 156,7 ns im Verhältnis 0,968:0,026:0,006, gefaltet mit einer Gaußkurve mit einer FWHM von 2 ns.

Lebensdauern $\tau_{2p} = 1,6$ ns, entsprechend dem $2p \rightarrow 1s$ -Übergang im Wasserstoffatom [VN82] sowie $\tau_{3d} = 15,6$ ns ($3d \rightarrow 2p$) und $\tau_{3s} = 156,7$ ns ($3s \rightarrow 2p$), wobei letztere über den Kaskadenzerfall zu $1s$ nachgewiesen wurden. Das Verhältnis dieser Anteile beträgt 0,968 : 0,026 : 0,006. Auch wenn der Anteil von 156,7 ns vergleichsweise gering ist, kann ohne ihn die Kurve im Bereich ab etwa 100 ns nicht mehr sinnvoll angepasst werden.

Mit den berechneten Daten aus [GMS05] lässt sich abschätzen, dass sich eine Reihe von Q_1 und Q_2 -Zuständen anregen lassen, von denen ein Teil in ein $H(3s)$ oder $H(3d)$ zerfällt, was die Lebensdauern τ_{3s} und τ_{3d} plausibel macht. Das gemessene Verhältnis $\tau_{3d} / (\tau_{3s} + \tau_{3d}) = 0,23$ weicht jedoch deutlich von den 0,65 ab, welche das Ergebnis aus [GMFM95] darstellen. Dissoziationsprodukte wie $H(1s)$, $H(2s)$ und $H(3p)$ können mit den verwendeten Detektoren nicht über einen strahlenden Zerfall detektiert werden, obwohl $H(2s)$ durch Stöße in $H(2p)$ umgewandelt und so gequencht werden kann. Ohne eine Betrachtung der Balmer- α -Zerfälle, welche auch einen $3d \rightarrow 2p$ -Übergang sichtbar machen könnten, sind die erhaltenen Daten unvollständig und bedürfen einer genaueren

experimentellen Untersuchung, z.B. einem Lyman- α -Balmer- α -Koinzidenzexperiment. Eine detailliertere Zuordnung der beteiligten doppelt angeregten Zustände gestaltet sich schwierig, da allein die Zuordnungen der Zustände und ihrer Dissoziationsfragmente aus [GMFM95] und [GMS05] teilweise widersprüchlich und für diese Auswertung nur unvollständig sind.

Abschließend lässt sich feststellen, dass allein Lebensdauermessungen mit einer geeigneten Auswertung geeignet sind, direkte Anregungen und Kaskadenzerfälle nach der Anregung voneinander zu unterscheiden und die jeweiligen Beiträge bei ausreichender Kenntnis der involvierten Zustände quantitativ zu untersuchen. Eine Kombination von dispergierter Fluoreszenz mit Lebensdauermessungen erlaubt es darüber hinaus, Intensitäten zweier benachbarter, nicht zu trennender Linien aus verschiedenen Zuständen, oder die Beiträge mehrerer Zustände, die zu demselben Kaskadenprozess führen, quantitativ zu untersuchen.

Für die Zukunft eröffnet die Methode der Photon-Photon-Koinzidenzmessungen die Möglichkeit, eine Besetzung der doppelt angeregten Zustände über eine Mehrphotonenanregung, z.B. durch einen Freie-Elektronen-Laser, und die nachfolgende Fragmentfluoreszenz zu untersuchen. Die auf das Molekül übertragenen Drehimpulse unterscheiden sich dabei von der Einzelphotonenanregung, jedoch ist bislang unklar, inwiefern sich die unterschiedliche Besetzung auf die Zustände der atomaren Fragmente auswirkt, z.B. durch einen Vergleich der Häufigkeit von $H(3p) + H(3p)$ zu $H(3s) + H(3d)$ o.Ä. Unterschiede lassen sich hier sowohl in den emittierten Wellenlängen als auch in den jeweiligen Lebensdauern beobachten.

4.8 Fazit

Dieses Kapitel befasste sich mit der Studie von doppelt angeregten Zuständen in molekularem Wasserstoff über die Fluoreszenz von atomaren Fragmenten nach der Neutraldissoziation des Moleküls. Die Grundlagen hierzu und der Stand der Forschung wurden in Abschnitten 4.1 und 4.2 vorgestellt. Da zur theoretischen Beschreibung der Winkelverteilung der koinzident emittierten Photonen die Formalismen aus [MIK07] und [JDH10] mit unterschiedlichen Voraussagen existieren und bis dahin nur wenige

Messungen [OMK04, TON09] dieser Winkelverteilung durchgeführt wurden, sollten die Messungen mit einer neu konstruierten Apparatur wiederholt und mit den beiden theoretischen Vorhersagen und bisherigen Messungen verglichen werden. Eine zusätzliche Druckabhängigkeit in den Messergebnissen [TON10] sollte ebenfalls nachvollzogen werden.

Die Vorüberlegungen zu dieser Apparatur und zwei unterschiedliche Konzepte wurden in Abschnitt 4.3 präsentiert und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile anhand von Simulationen analysiert. Dabei zeigte sich, dass die einfachere Variante A (siehe S. 63), bei dem sich zwei Detektoren direkt gegenüber auf gegenüberliegenden Seiten des Wechselwirkungsvolumens befinden, die Detektorfläche weniger gut ausnutzt als Variante B, welche zur Bündelung der Fluoreszenz parabolische Spiegel verwendet (siehe S. 67). Jedoch ist Variante A einfacher -in der Praxis damit auch schneller- zu justieren als Variante B, bei der aufgrund der optischen Abbildung sowohl offensichtliche als auch unauffällige Abbildungsfehler auftreten können, die die Zuordnung von gemessenen Ereignissen auf dem Detektor zu einem Emissionswinkel der Photonen erschwert, wie in Abbildung 4.11 auf S. 74 dargestellt ist. Variante B hingegen hat Vorteile bei der Messung von Fluoreszenz im Vakuum-ultravioletten Spektralbereich, für den es keine transparenten Materialien gibt, da dank der Bündelung durch die Spiegel die Detektoren weiter weg vom Wechselwirkungsvolumen platziert werden können und somit einem geringeren Gasdruck in der Kammer ausgesetzt sind. Ebenfalls diskutiert wurde ab Seite 76 das Design einer Targetzelle, welche sowohl das Wechselwirkungsvolumen möglichst wenig verdeckt als auch ein möglichst genaues Einstellen eines Gasdruckes erlaubt.

Die Durchführung der Messung ist in Abschnitt 4.4 vorgestellt. In Ermangelung zweier gleichartiger Detektoren wurden die Photon-Photon-Koinzidenzen mit einem Detektor und einem Photomultiplier gemessen, wodurch keine Winkelauflösung der Messungen möglich war. Druckabhängige Messungen konnten jedoch durchgeführt werden.

Mit den Messungen bei verschiedenen Gasdrücken in der Targetzelle bei einer Anregungsenergie von 33,66 eV sollten die Ergebnisse aus [TON10] nachvollzogen werden, in denen die Lebensdauer von angeregten $H(2p)$ -Fragmentpaaren nach der Neutraldissoziation des doppelt angeregten Wasserstoffmoleküls über den Lyman- α -Fluoreszenzzerfall gemessen wurden. Die Messungen aus [TON10] ergaben eine Lebensdauer, die abhängig

vom Druck in der Targetzelle mit 0,78 ns teilweise nur die Hälfte des Literaturwertes von 1,6 ns betrug. Eine derartige Abhängigkeit konnte jedoch wie in Abschnitt 4.6 auf Seite 91 vorgestellt nicht reproduziert werden. Die Lebensdauer stimmte im Rahmen ihrer Fehlergrenzen bei jedem Gasdruck mit dem Literaturwert überein.

Ab Seite 92 konnten in einer Revision der Messergebnisse aus [Tul11] bei einer Anregungsenergie von 36 eV neben einem dominanten Anteil von $2p \rightarrow 1s$ -Übergängen anhand ihrer Lebensdauer auch $3s \rightarrow 2p$ - und $3d \rightarrow 2p$ -Übergänge identifiziert werden, was Rückschlüsse auf die Anregung der verschiedenen doppelt angeregten Zustände zulässt.

Die gewonnene experimentelle Erfahrung floss in andere Experimente mit ein, bei denen seit dem neben einer Dispersion der gemessenen Fluoreszenz auch immer Lebensdauern mit gemessen wurden.

5 Grundlagen, Ergebnisse und Diskussion der Fluoreszenzmessungen an Diamantoiden

In diesem Kapitel soll zuerst in Abschnitt 5.1 eine kurze Übersicht über die Eigenschaften und bisherige Untersuchungen von Diamantoiden gegeben werden, gefolgt vom Stand der Forschung und aktuellen Fragestellungen in Abschnitt 5.2 ab Seite 99, welche zur Motivation für die Messungen in dieser Arbeit überleiten. Aufbau und Eigenschaften des für die Messungen verwendeten Seya-Namioka-Spektrometers sind in Abschnitt 5.3 auf Seite 101 vorgestellt, die Durchführung der Messungen ab Abschnitt 5.4 auf Seite 108. Die Ergebnisse der Messungen an Adamantan und deren Interpretation sind in den Abschnitten 5.5 und 5.6 ab Seite 111 ausführlich diskutiert, die Ergebnisse der Messungen an höheren Diamantoiden in Abschnitt 5.7.

5.1 Diamantoide

Diamantoide sind eine Klasse von gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen die Kohlenstoffatome in der Struktur von Diamant angeordnet und deren Oberflächen mit Wasserstoffatomen passiviert sind. Abbildung 5.1 zeigt eine Auswahl der kleinsten Varianten Adamantan, Diamantan, Triamantan etc.

Im Gegensatz zu „Nanodiamanten“, d.h. Diamanten in der Größe von Nanometern, die als Isomere oder sogar als dünne Schicht auftreten können [SFS08], sind Diamantoide

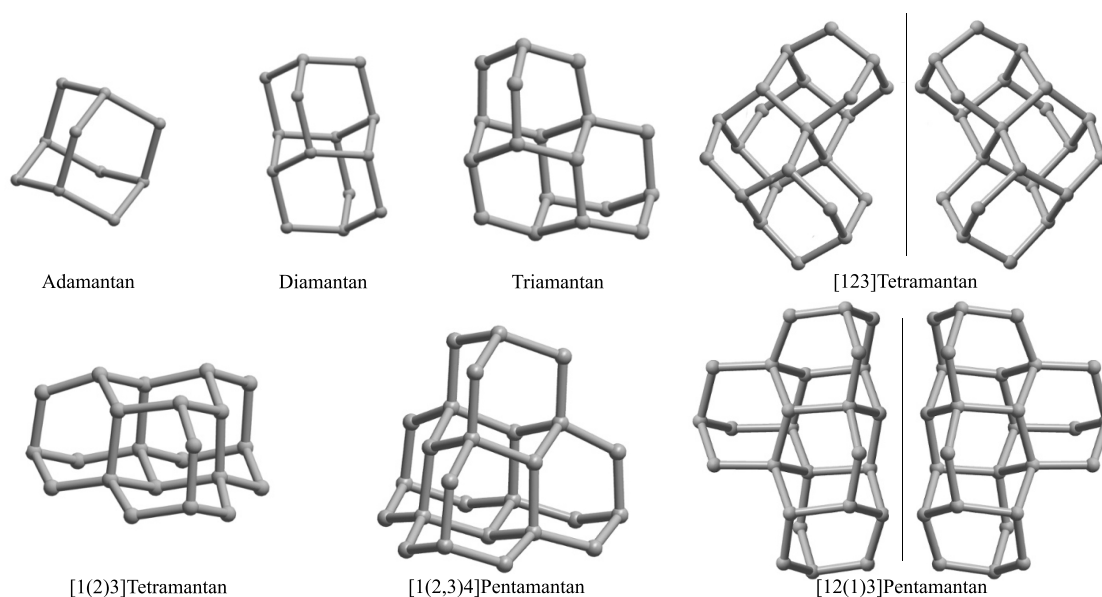


Abb. 5.1: *Strukturen und Benennung der vermessenen Diamantoide aus [Wol12]. Im Fall von [123]Tetramantan und [12(1)3]Pentamantan liegen die Diamantoide als zwei chirale Varianten vor.*

Kohlenwasserstoffe mit definierter molekularer Struktur. Sie waren zuerst nur als hypothetische Moleküle bekannt, bis im Jahre 1957 Adamantan zum ersten Mal synthetisiert werden konnte [Mar03]. Allerdings sind sie auch in Rohöl enthalten und können daraus isoliert werden, was bis heute eine der wenigen Quellen für höhere Diamanantoide ab Tetramantan ist, da diese nicht oder nur mit geringer Ausbeute synthetisiert werden können [DMP03, SFS08].

Ihre chemische und strukturelle Ähnlichkeit mit Diamant und die gleichzeitig geringe Größe und eindeutige Struktur, welche sie zwischen Molekül und Festkörper stellt, versprachen Anwendungsfelder in der Nano- und Halbleitertechnik. Beispielsweise werden sie als mögliche Bausteine für funktionalisierte Nanostrukturen [MYB04] und als Halbleiter mit größen- und formabhängiger optischer Bandlücke [LKD09, VG09, FS09] diskutiert, welche eine intrinsische Photolumineszenz zeigen [LKW09, RWZ14]. Ihre Biokompatibilität macht sie für die Medizin interessant: so zeigt 1-Aminoadamantan, eine funktionalisierte Form von Adamantan, antivirale Eigenschaften und wird zur Behandlung der Symptome von Parkinson verwendet [Mar03].

Als ein Grundbaustein für eine ganze Klasse von Cykloalkanen wird insbesondere

Adamantan seit den 1990er Jahren auf vielfältige Weise experimentell und theoretisch untersucht. In einem der frühesten Experimente [Ray72] wurden Absorptionsspektren von Adamantan zwischen 6,4 eV und 9,5 eV untersucht und verschiedene elektronische Übergänge identifiziert. Die Vibrationsenergien der C–H-Bindungen wurden in [CCC03] und [PSM12] mit Hilfe von Infrarotspektroskopie untersucht, während die räumliche [SSL92] und elektronische [KS02] Struktur und die verschiedenen Schwingungsmoden [Jen04] berechnet wurden. Eine kombinierte experimentelle und theoretische Studie dieser Eigenschaften wurde in [FHA06] vorgestellt. Cyclohexamantan $C_{26}H_{30}$ wurde nachgewiesen, indem Ergebnisse von experimentellen Raman-Spektren [DMP03] durch DFT-Rechnungen bestätigt wurden [RBM05]. Mit Hilfe von Röntgenabsorptions- und Fluoreszenzspektroskopie in Pulverform [WBvB05] und gasförmig nach Sublimation [WBvB06] wurden die Bandlücken, bzw. HOMO-LUMO-Übergangsenergien und damit zusammenhängend Quanten-Confinement-Effekte untersucht, welche sowohl von der Größe als auch von der Form der genauen Art des Diamantoids abhängen.

Nach der Entdeckung von Spuren von Mikro- und Nanodiamanten in Meteoriten wurde die These aufgestellt, dass diamantähnliche Moleküle auch in interstellaren Medien zu finden sind [LAD89]. Tatsächlich finden sich in Infrarotspektren Spuren von C–H_n-Gruppen in interstellaren Nebeln [AST93], welche allerdings auch von anderen Kohlenhydraten stammen können. Infolgedessen wurden weitere Infrarotspektren von Diamantoiden vermessen und berechnet, um sie mit den Spektren interstellarer Nebel vergleichen zu können [BLR07, PVD07], jedoch konnte lediglich ein Spektralbereich um 3 μm in Absorptionsspektren als „Signatur“ für das Aufspüren von interstellaren Diamantoiden empfohlen werden.

5.2 Stand der Forschung und Motivation

Der Nachweis von intrinsischer Photolumineszenz im ultravioletten Spektralbereich aus reinen Diamantoiden nach Anregung mit Synchrotronstrahlung knapp oberhalb der Bandlücke bei etwa 6,5 eV [LKW09] eröffnet hier eine weitere Möglichkeit des Nachweises. Das Auftreten von Lumineszenz konnte zunächst nicht abschließend erklärt werden, da der zugrundeliegende Mechanismus nicht bekannt war und zusätzlich aufgrund der Tatsache, dass Diamant ein Halbleiter mit indirekter Bandlücke ist und lediglich an

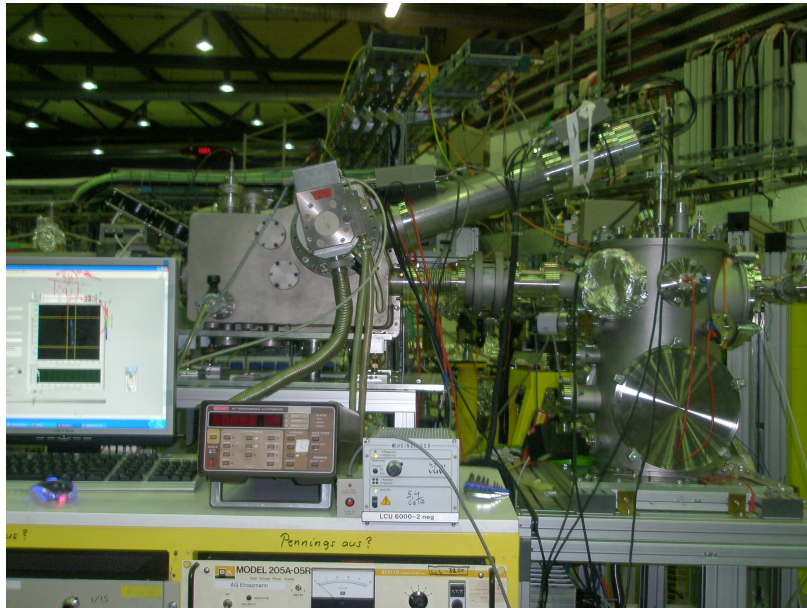


Abb. 5.2: Photo des bisher verwendeten UV-VUV-Spektrometers [Wil99] an der Targetkammer für Diamantoidemessungen. Die Gitterkammer des Spektrometers ist links, die Targetkammer rechts im Bild. Rechts oben ist zu sehen, wie der Detektor gegen die Targetkammer stößt, weshalb das Spektrometer hier nicht genau justiert werden konnte.

Fehlstellen im Kristallgitter luminesziert, welche in Diamantoiden nicht vorkommen. Daher war nicht klar, ob die Lumineszenz der Diamantoide aufgrund der Käfigstruktur eher wie die von Festkörpern, oder, aufgrund ihrer geringen Größe, eher wie die von Molekülen behandelt werden muss. In den gemessenen breiten Lumineszenzspektren von Adamantan bis Pentamantan konnten keine herausgestellten Merkmale aufgelöst werden, und ihr Ursprung wurde zunächst mit der Anregung von Exzitonen erklärt [LKW09].

Für astrophysikalische Zwecke sind diese UV-Spektren interessant, da sie zusammen mit bekannten IR-Spektren ein Aufspüren von Diamantoiden in Nebeln vereinfachen könnten. Jedoch sind in diesem Bereich keinerlei absolute Wirkungsquerschnitte für Absorption, Fluoreszenz oder Photoionisation bekannt, so dass nicht einmal Klarheit darüber herrscht, ob diese Moleküle in neutraler [BLR07] oder ionisierter [SHD11] Form auftreten. Absolute Wirkungsquerschnitte sind essentiell für eine Bestimmung der Dichte einer Spezies im interstellaren Raum, weswegen insbesondere an Wasserstoff derartige Messungen und Rechnungen ausführlich durchgeführt wurden [GMJR10]. Bei der ersten Messung mit einem bereits vorhanden UV-VUV-Spektrometer [Wil99] ergab

sich allerdings auch das Problem, dass aufgrund der Bauform von Spektrometer und Targetkammer das Targetvolumen bei installiertem Detektor nicht in den Fokus des Gitters gebracht werden konnte und die Spektren daher nicht gut aufgelöst werden konnten; siehe dazu Abbildung 5.2. Daher bestand die Notwendigkeit, ein Spektrometer aufzubauen, welches diesen Nachteil nicht besaß und für weitere Messungen an reinen und funktionalisierten Diamantoiden verwendet werden konnte, die dazu dienten, den Mechanismus der Fluoreszenz zu ergründen.

5.3 Seya-Namioka-Spektrometer

Für die Messung der Fluoreszenzspektren von Diamantoid-Nanoclustern nach Anregung durch Synchrotronstrahlung mit Energien knapp oberhalb der Bandlücke der Diamantoiden wurde ein UHV-taugliches Spektrometer für den ultravioletten und Vakuum-ultravioletten Spektralbereich benötigt, welches an den bereits vorhandenen experimentellen Aufbau der Arbeitsgruppe von Prof. Thomas Möller, TU Berlin, angeschlossen werden kann. Ein passendes Spektrometer in Seya-Namioka-Bauart wurde für diese Messungen aufgebaut.

5.3.1 Eigenschaften des Seya-Namioka-Spektrometers

Spektrometergeometrie

Das zu konstruierende Spektrometer musste in der Lage sein, Spektren im Ultraviolett- und Vakuum-Ultraviolettbereich zu vermessen, was aus der ersten Messkampagne bereits bekannt war [LKW09]. Damit geht auch die Notwendigkeit einer UHV-Kompatibilität einher, um das Spektrometer an einer Synchrotronstrahlungsanlage verwenden zu können. Die Art der optischen Abbildung mit nur einem sphärischen Reflexionsgitter ist hierbei vorteilhaft, weil zusätzliche optische Komponenten die Transmission des Spektrometers im Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich herabsetzen, da dort mit kleiner werdender Wellenlänge die Transmission und Reflexion dieser Komponenten abnehmen. Diese Randbedingungen machten den Einsatz eines Seya-Namioka-Spektrometers sinnvoll [Nam59]. Dieses hat darüber hinaus den Vorteil, dass aufgrund der speziellen

optischen Eigenschaften dieses Typs nur das Gitter gedreht werden muss, um einen bestimmten Wellenlängenbereich auszuwählen und auf dem Detektor abzubilden. Abbildung 5.3 zeigt schematisch den Aufbau des Spektrometers, bei dem vor den Neuaufbau die Gitterkammer und zwei Gitterhalter noch vorhanden waren, jedoch Teile der Mechanik, ein für die Messung angepasstes Gitter und diverse Vakuumkomponenten fehlten.

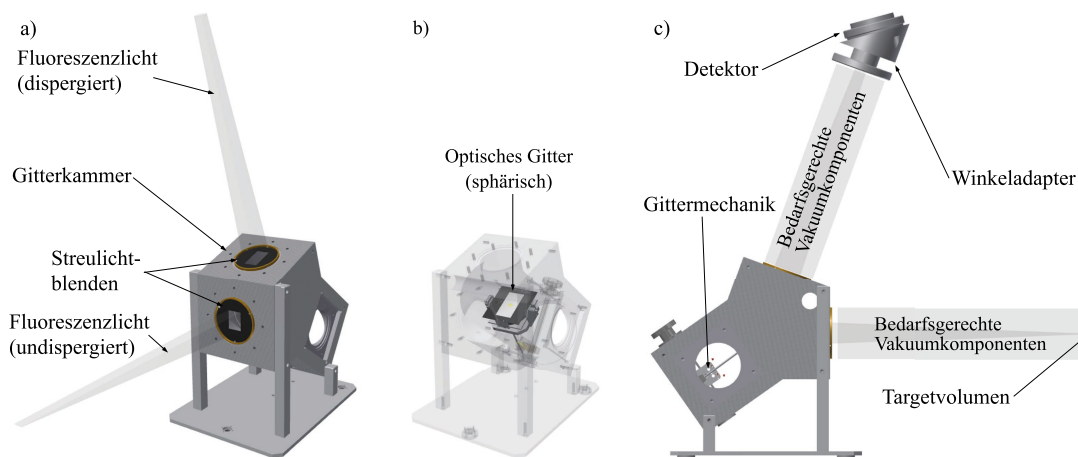


Abb. 5.3: Darstellung des Seya-Namioka-Fluoreszenzspektrometers. a) Bauform der Gitterkammer aus Aluminium mit dargestellten Lichtkegeln für einfallendes und dispersiertes Fluoreszenzlicht mit einem Winkel von $70^{\circ} 15'$ zueinander. b) Position des Gitters im Spektrometer. Für die Experimente wurde ein sphärisches (Rowland-) Gitter mit einem Radius $R = 995,4 \text{ mm}$, 600 l/mm und einer Blaze-Wellenlänge von 200 nm verwendet. c) Seitenansicht des Spektrometersaufbaus. Die Positionen des Targets und des Detektors werden von den optischen Eigenschaften des Gitters bestimmt und sollten in diesem Aufbau in 818 mm zum Gitter positioniert werden. Der Detektor muss um 35° gegen die Richtung der Fluoreszenzstrahlung gekippt werden, um mit seiner Oberfläche auf dem Rowlandkreis liegen zu können; s. Abb. 5.4.

In der Gitterkammer befinden sich das Gitter und die Mechanik, mit der es sich von außen auf die gewünschte Wellenlänge einstellen lässt. Dabei bewegt eine Kurbel durch eine Drehdurchführung ins Vakuum eine Schneckenwelle, auf der eine Laufmutter sitzt. An dieser befestigt ist ein Hebel, an welchem das Gitter um eine Achse gedreht wird, die durch die Gittermitte verläuft; siehe dazu auch Abbildung 5.4. Dieses Konzept erlaubt eine einfache und leicht zu wartende Mechanik. Allerdings wird der Hebelarm länger, je weiter das Gitter von der Mittelstellung weg gedreht wird, wodurch letztendlich die Skala nichtlinear wird.

Zuordnung von Fluoreszenzwellenlängen auf dem Detektor

Der Winkel χ , um den das Gitter gedreht wird, ist in Abhängigkeit von der Zahl der Umdrehungen der Kurbel U , der Gewindesteigung der Schneckenwelle G_s und dem Abstand der Schneckenwelle zur Drehachse des Gitters D demnach:

$$\chi(U) = \arctan\left(\frac{G_s \cdot U}{D}\right). \quad (5.1)$$

Daraus lässt sich unter Zuhilfenahme der allgemeinen Gittergleichung 5.2 jene Wellenlänge λ in der Beugungsordnung n berechnen, welche auf der Detektormitte zu sehen ist, wobei g die Gitterkonstante mit $[g] = \text{mm}^{-1}$ ist:

$$\lambda = \frac{\sin(\gamma)}{n \cdot g}. \quad (5.2)$$

Gleichung 5.2 gilt jedoch nur für den Fall, dass das Licht senkrecht auf die Gitteroberfläche fällt und im Winkel γ beobachtet wird. Im Spektrometer fällt das Licht jedoch, wie in Abbildung 5.4, im Winkel α zur Gitternormalen auf das Gitter und wird im Winkel β dazu beobachtet, so dass die Gittergleichung hierfür lautet:

$$\lambda = \frac{\sin(\beta) - \sin(\alpha)}{n \cdot g}. \quad (5.3)$$

Durch den gegebenen Öffnungswinkel C sind α und β miteinander verknüpft, wobei der Definition aus [Nam59] gefolgt wird. Gleichung 5.4 zeigt den Zusammenhang zwischen α , β , C sowie dem Drehwinkel χ aus Gleichung 5.1, der ebenfalls in Abb. 5.4 dargestellt ist:

$$C = \alpha + \beta = (C/2 + \chi) + (C/2 - \chi). \quad (5.4)$$

Daraus ergibt sich für die abgebildeten Fluoreszenzwellenlängen aus den Gleichungen 5.3 und 5.1

$$\lambda(\chi(U)) = \frac{\sin(C/2 - \chi) - \sin(C/2 + \chi)}{n \cdot g} = \frac{2 \cdot \cos(C/2)}{n \cdot g} \cdot \sin(\chi). \quad (5.5)$$

Mit Gleichung 5.5 lässt sich in der Praxis ohne weitere Kalibrierung der gesuchte Wellenlängenbereich hinreichend genau einstellen, wobei eine genauere Justage des Spektrometers auch eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gleichung mit sich bringt. Für eine genaue Wellenlängenkalibrierung ist jedoch ein Vergleich mit Literaturwerten für gefundene Fluoreszenzlinien anzuraten.

Fokussierung des Spektrometers

Die definierende Eigenschaft des Spektrometers ist neben der Verwendung eines sphärischen Gitters der Winkel von $70^\circ 15'$ zwischen einfallender und dispergierter Fluoreszenz. Dieser Winkel ist eine Voraussetzung für die Fokussierungseigenschaften des Spektrometers, welche in [Nam59] ausführlich beschrieben sind: „Equation (7) gives the exact condition for image formation, [...]“. Diese ist hier Gleichung 5.6 und enthält, wie in Abb. 5.4 dargestellt, den Radius R des Gitters, die Länge des Eintrittsarms vom Spalt bis zur Gitteroberfläche r und deren Winkel zur Gitternormalen α , sowie die entsprechenden Größen für den Austrittsarm, r' und β :

$$\frac{\cos^2(\alpha)}{r} - \frac{\cos(\alpha)}{R} + \frac{\cos^2(\beta)}{r'} - \frac{\cos(\beta)}{R} = 0. \quad (5.6)$$

Wenn jetzt das Gitter gedreht wird, muss die Gleichung weiterhin erfüllt bleiben, obwohl sich α und β ändern. Das heißt, nach Abbildung 5.4, bei gegebenen R und r muss r' konstant bleiben, auch wenn mit einem um χ gedrehten Gitter der Eintrittsspalt und der Detektor nicht mehr auf dem Rowlandkreis liegen, was gerade bei $C = 70^\circ 15'$ sowie $r' \approx r = R \cdot \cos(C/2)$ der Fall ist. Dies lässt sich leicht überprüfen, indem Gleichung 5.6 nach r' umgestellt und α und β durch C und χ ersetzt werden:

$$r'(\chi) = \cos^2(C/2 - \chi) \left[\frac{\cos(C/2 + \chi) + \cos(C/2 - \chi)}{R} - \frac{\cos^2(C/2 + \chi)}{r} \right]^{-1}. \quad (5.7)$$

Wobei die zugehörigen Winkel χ aus der inversen Funktion von Gleichung 5.5 berechnet werden, so dass die Fokuslängen r' gegen die zugehörige Fluoreszenzwellenlänge λ

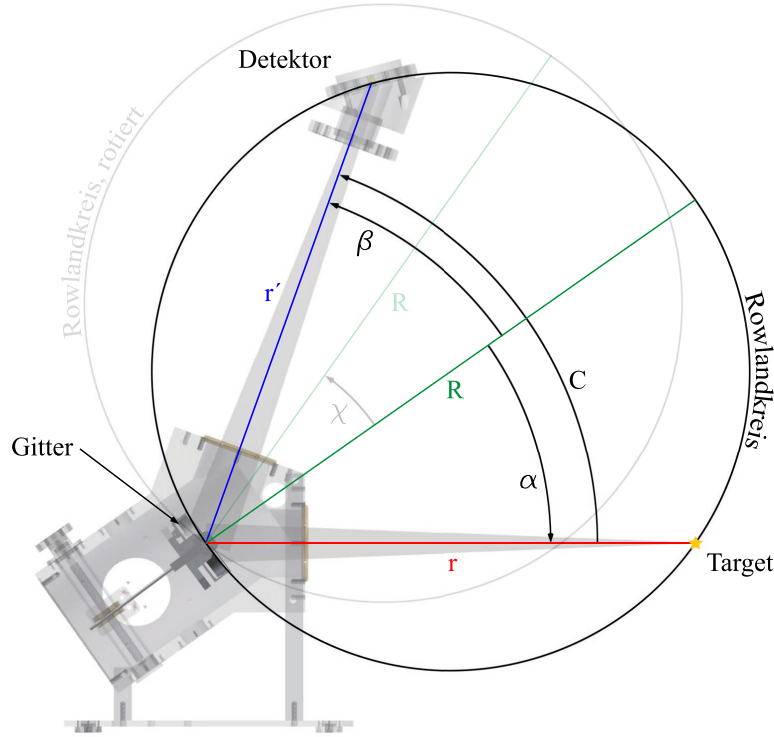


Abb. 5.4: Darstellung der geometrischen Eigenschaften des Seya-Namioka-Spektrometers. Das Gitter gibt mit seinen optischen Eigenschaften, insbesondere dem Radius R , welcher dem Durchmesser des Rowlandkreises entspricht, die Geometrie des Aufbaus vor. Der Öffnungswinkel C zwischen dem Eintrittspfad r und dem Austrittspfad r' des Fluoreszenzlichtes beträgt $70^\circ 15'$. Die Winkel α und β werden zwischen der Gitternormalen (grün) und den Eintritts- bzw. Austrittspfaden des Lichtes aufgetragen. In der 0. Ordnung befinden sich Target und Detektor auf dem Rowlandkreis des Gitters, wobei der Detektor um $C/2 \approx 35^\circ$ gekippt werden muss, um auf dem Rowlandkreis zu liegen. Wird das Gitter um den Winkel χ gedreht, dreht sich der Rowlandkreis mit (blass angedeutet). Die Abweichungen der Detektor- und Targetpositionen vom Rowlandkreis kompensieren sich derart, dass beide dennoch fokussiert bleiben, was nur bei diesem Öffnungswinkel passiert.

aufgetragen werden können:

$$(\lambda(\chi))^{-1} = \chi(\lambda) = \arcsin\left(\frac{\lambda \cdot n \cdot g}{2 \cdot \cos(C/2)}\right). \quad (5.8)$$

Damit lässt sich berechnen, inwieweit sich die Länge des Fokus auf der Austrittsseite r' über den nutzbaren Wellenlängenbereich ändert und inwiefern eine nicht genaue Justierung von r diese Werte beeinflusst. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.5 dargestellt. Die

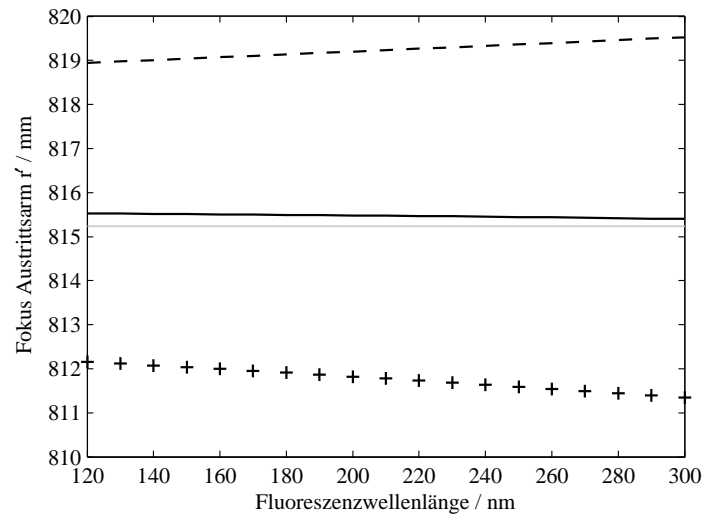


Abb. 5.5: Fokusslängen des Austrittsarms nach Gleichung 5.7 für ein Gitter mit Radius $R = 995,4 \text{ mm}$ und 600 l/mm , aufgetragen über den nutzbaren Wellenlängenbereich statt der jeweils zugehörigen Gitterwinkel für verschiedene Werte von r . Diese sind hierbei im Bereich $-6,5^\circ < \chi < -2,5^\circ$. Die hellgraue Linie stellt den idealerweise erwarteten Wert von $r' = r = R \cdot \cos(C/2) = 815,4 \text{ mm}$ dar. Die schwarze Linie ist der berechnete Fokus für $r = 815,4 \text{ mm}$. Dazu wurden die Werte für einen 3 mm kleineren Wert (- -) und einen 3 mm größeren Wert (++) von r berechnet, was einem heranschieben an oder wegziehen von der Targetkammer entspricht. Auffällig ist, dass der Einfluss mit größeren Fluoreszenzwellenlängen zu nimmt.

in der Abbildung mit einbezogenen Unsicherheiten in der Positionierung des Spektrometers lassen sich in der Praxis einhalten, so dass der auf der Austrittsseite verwendete Balg mit einem Justagebereich von 25 mm zur genauen Fokussierung ausreichend ist. Abbildung 5.6 zeigt das aufgebaute Seya-Namioka-Spektrometer an der Targetkammer für Diamantoidmessungen. Darüber hinaus hat sich das Spektrometer bei mehreren Messzeiten als nützlich erwiesen, bei denen es mit Kooperationspartnern an deren Targetkammern verwendet wurde, und, wie auch hier, durch seine Bauform mit wenig Aufwand angeschlossen werden konnte.

Auflösung des Spektrometers

Die erreichbare Auflösung des Spektrometers soll anhand einer Messung an Wasserdampf gezeigt werden. Abbildung 5.7 auf S. 108 zeigt zwei Peaks aus dieser Messung, bei dem Wasserdampf mit Synchrotronstrahlung bei $537,5 \text{ eV}$ angeregt wurde. Das



Abb. 5.6: *Photo des neu aufgebauten Seya-Namioka-Spektrometers an der Targetkammer für Diamantoid-Messungen. Durch den größeren Öffnungswinkel kommt es zu keiner Kollision zwischen Kammer und Spektrometer, was sich auch bei weiteren Messungen als vorteilhaft erwies.*

Spektrometer ist auf den Synchrotronstrahl fokussiert und besitzt eine 2 mm breite Streulichtblende, die wenige mm von der Synchrotronstrahlung entfernt ist; ein kleinerer Eintrittsspalt war bei diesem Aufbau nicht möglich. Der höhere der beiden Peaks bei etwa 121 nm ist der Lyman- α -Übergang in einem Wasserstoffatom. Um die Auflösung zu bestimmen, wurden zwei Gauss-Kurven an die Messdaten angefitet, deren FWHM zu 2,9 nm bzw. 3,17 nm bestimmt wurden, was bei 121 nm einer Auflösung von $\Delta E/E = 41$ entspricht. Dieser Wert entspricht in etwa dem aus [RWZ14], hier wurde die Auflösung mit 60 angegeben - ebenfalls ohne Eintrittsspalt.

5.3.2 Targetzelle für Diamantoidmessungen

Die für Diamantoidmessungen verwendete Targetzelle ähnelt in ihrer Funktionsweise weitestgehend jener aus Abbildung 4.13 auf Seite 77, jedoch besitzt sie auch auf der Eintrittsseite für den Synchrotronstrahl ein MgF-Fenster und ist damit komplett abgeschlossen. Die maximal mögliche Anregungsenergie für Proben in der Zelle ist daher

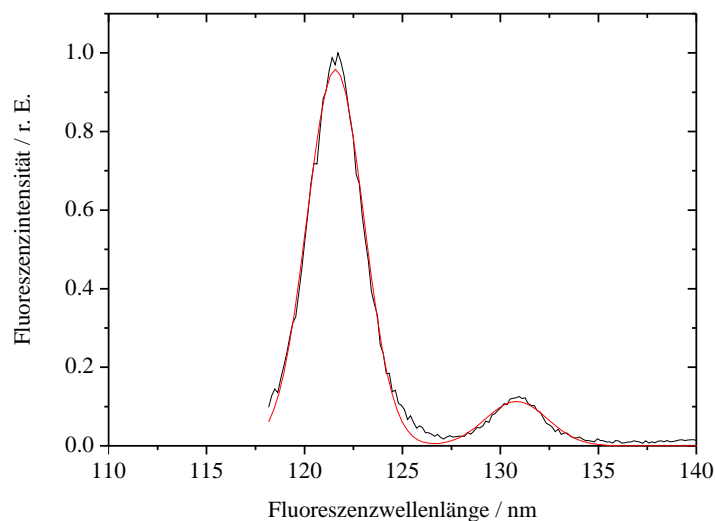


Abb. 5.7: Darstellung der Auflösung des Seya-Namioka-Spektrometers. Die Messung (schwarz) wurde an Wasserdampf durchgeführt, welcher mit Synchrotronstrahlung bei 537,5 eV angeregt wurde. Der höhere der beiden Peaks bei etwa 121 nm ist der Lyman- α -Übergang in einem Wasserstoffatom. An beide Peaks wurden Gauss-Profile angefitet (rot), deren FWHM 2,9 nm bzw. 3,17 nm betragen.

etwa 10,5 eV, jedoch ist das Fenster bei teils nur sehr kleinen verfügbaren Probenmengen, z.B. vollständig und teilweise deuteriertem Adamantan, notwendig, um die Proben beliebig lange in der Targetzelle halten zu können. Die Zelle ist beheizbar, um auch größere Diamantoide als Adamantan mit seiner Sublimationstemperatur von 25° C in die Gasphase bringen zu können. Eine Übersicht ist in Tabelle 5.1 gegeben. Allerdings war keine Möglichkeit vorhanden, den Druck in der Zelle zu messen, weshalb die absolutnormierten Messungen mit der PIFS-Apparatur durchgeführt wurden.

5.4 Durchführung der Messungen

Die Fluoreszenz von verschiedenen Diamantoiden wurde mit dem in Abschnitt 5.3 auf Seite 101 beschriebenen Seya-Namioka-Spektrometer vermessen. Da es bei diesem Aufbau nicht möglich war, die jeweiligen Drücke der Proben zu messen, musste für die Bestimmung von absoluten Fluoreszenz- Photoionisations- und Absorptionsquerschnitten von Adamantan die PIFS-Apparatur verwendet werden, worauf in Abschnitt 5.4.1

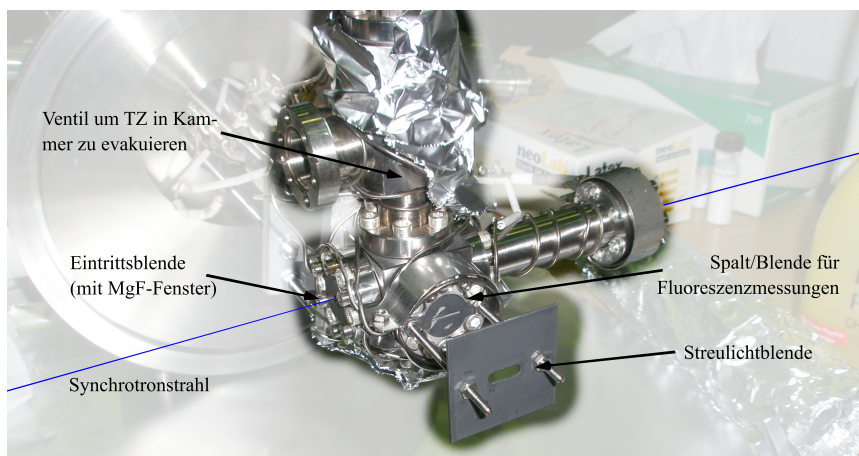


Abb. 5.8: Photo der Diamantoid-Targetzelle mit eingezeichnetem Synchrotronstrahl (blau). Die Zelle wird in die in Abb. 5.6 zu sehende Kammer eingesetzt und diese evakuiert. Für einen kurzen Zeitraum wird das Ventil von der Zelle zur Kammer geöffnet, um die Luft entweichen zu lassen, wobei die Proben - auch Adamantan - bei Zimmertemperatur fest sind und nicht sofort mit entweichen. Zu erkennen ist auch der Heizdraht, der um die Zelle gewickelt ist. Das Seya-Namioka-Spektrometer befindet sich in Richtung der Spalt- und Streulichtblenden.

auf Seite 109 näher eingegangen wird. In den Messungen wurden reine¹ Diamantoide von Adamantan bis Pentamantan, sofern ihre Isomere in Reinform verfügbar waren, mit Photonenenergien von 5 eV bis 10 eV angeregt und ihre Fluoreszenz im Bereich von 180 nm (6,8 eV) bis 250 nm (4,9 eV) vermessen, wobei sich die niedrigste Anregungsenergie für eine Fluoreszenz an der Bandlücke, bzw. der HOMO-LUMO-Energie der jeweiligen Diamantoide orientiert. Eine Übersicht dieser Energien ist in Tabelle 5.1 mit Daten aus [RWZ14] aufgelistet. Alle vermessenen Diamantoide haben gemein, dass ihre Bandlücke im Bereich von 5,8 eV bis 6,9 eV liegt, wobei ihre Struktur hierauf einen geringeren Einfluss hat als ihre Größe.

5.4.1 Absolut normierte Messungen

Wie in Abschnitt 5.3.2 erwähnt, ist es mit der Targetzelle für Diamantoidmessungen nicht möglich, den Druck in der Zelle zu messen. Damit können also keine Messungen für absolutnormierte Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte durchgeführt werden,

¹Diamantoide ohne funktionale Gruppen wie z.B. Methyl oder Thiol

Diamantoid	Symmetrie	T_S	E_{HL}	Formel
Adamantan	T_d	25°C	6,49 eV	$C_{10}H_{16}$
Diamantan	D_{3d}	60°C	6,40 eV	$C_{14}H_{20}$
Triamantan	C_{2v}	90°C	6,06 eV	$C_{18}H_{24}$
[1(2)3]Tetramantan	C_{3v}	140°C	5,94 eV	$C_{22}H_{28}$
[123]Tetramantan	C_2	140°C	5,95 eV	$C_{22}H_{28}$
[1(2,3)4]Pentamantan	T_d	160°C	5,81 eV	$C_{26}H_{32}$
[12(1)3]-Pentamantan	C_1	160°C	5,83 eV	$C_{26}H_{32}$

Tab. 5.1: Auflistung der Bezeichnungen, Symmetrien in Schönflies-Notation (s. Tab. 2.1, S. 27), Sublimationstemperaturen T_S , Energien der HOMO-LUMO-Übergänge E_{HL} sowie Summenformeln der hier präsentierten Diamantoide aus [RWZ14].

da für eine Auswertung die Teilchendichte in der Targetzelle benötigt wird, weswegen diese Messungen mit der PIFS-Apparatur durchgeführt wurden, allerdings ebenfalls am 10m-NIM-Strahlrohr bei BESSY II (siehe Abschnitt 3.1.2 auf Seite 38). Das verwendete Spektrometer war hierbei ein 1m-Normal-Incidence Spektrometer MCPHERSON MODEL 225 NOVA, der Detektor der in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Einzelphotonendetektor mit CsTe-Photokathode der Firma ROENTDEK. Die Targetzelle ähnelt in ihrer Funktion der in Abb. 4.13 auf Seite 77, hat jedoch andere äußere Abmessungen. Der Druck in der Zelle wurde mit einem kapazitiven Membrandruckaufnehmer MKS BARATRON 310CA über einen MKS TYPE 2708 SIGNAL CONDITIONER aufgezeichnet. Bei Messungen mit Gasen wird der Druck in der Zelle über ein Magnetventil BALZERS RME 010 konstant gehalten, welches über einen PID-Regler BALZERS RVG 040 gesteuert wird, wie in Abb. 5.9 a) zu sehen. Der Regler erhält die Daten über den vorherrschenden Druck direkt vom Signal Conditioner. Jedoch zeigte sich, dass der Dampfdruck von Adamantan nicht ausreicht, um durch das Magnetventil einen konstanten und ausreichenden Druck in der Targetzelle aufrechtzuerhalten, da diese differentiell gepumpt wird. Es wurde also - wie in Abb. 5.9 b) zu sehen - auf das Magnetventil verzichtet und nur ein Handventil mit vergleichsweise großem Querschnitt eingesetzt, wobei dann der Druck in der Targetzelle durch die Sublimationsrate des Adamantans eingestellt wurde. Um diese zu erhöhen, wurde das Vorratsgefäß auf ein 12V-Netzteil gelegt, welches das Gefäß etwa auf Handwärme aufheizte.

Das Transmissionssignal wurde mit einer Si-Photodiode der Firma HAMAMATSU und

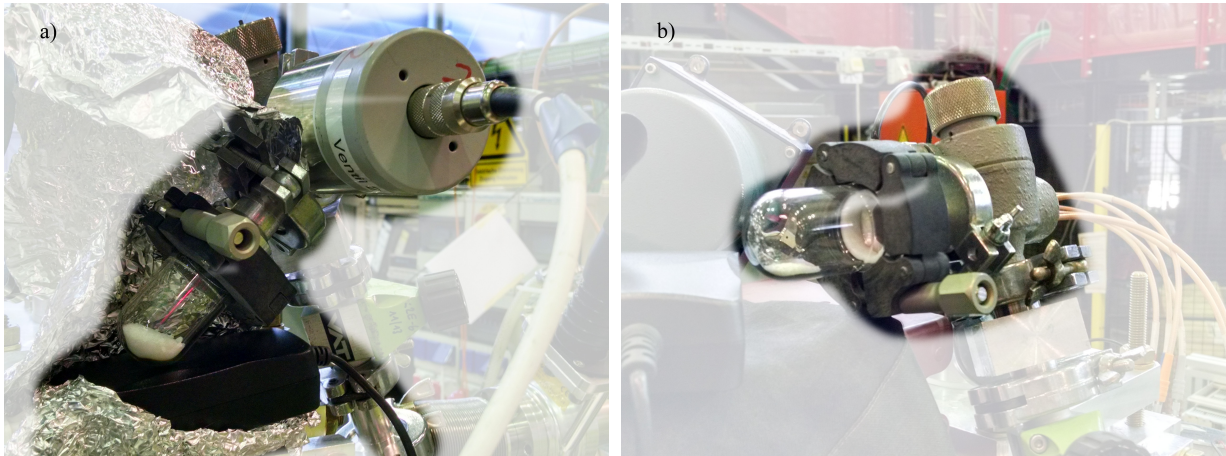


Abb. 5.9: Photos des Gaseinlassystems an der PIFS-Apparatur für Messungen mit Adamantan. a) Verwendung eines Magnetregelventils, welches mit dem Dampfdruck von Adamantan nicht genügend Durchsatz für Messungen erlaubt, da der Druck in der Targetzelle zu gering wird. b) Ohne Magnetregelventil, der Druck wird über die Sublimationsrate des Adamantans eingestellt. Das Adamantan wird mit Hilfe eines 12 V-Netzteils (schwarz) etwas erwärmt, um den Druck in der Targetzelle zu erhöhen.

einem Picoamperemeter KEITHLEY 617 gemessen.

Im Folgenden werden zunächst die Vermessung der absoluten Wirkungsquerschnitte von Adamantan, die erhaltenen Daten und der Mechanismus der Fluoreszenz vorgestellt. Die vermessenen Spektren von höheren Diamantoiden ab Diamantan werden in Abschnitt 5.7 ab Seite 138 präsentiert, wobei hier nur relative Intensitäten vermessen werden konnten. Die zugrunde liegenden Prozesse unterscheiden sich nur in der Zahl der Atome im Molekül und ihrer Geometrie, welche die elektronische Struktur beeinflusst.

5.5 Absolut normierte Messungen an Adamantan

Die für die meisten Messungen verwendete Targetzelle der AG Möller verfügte über keine Möglichkeit, den Druck der jeweiligen Probe in der Zelle zu messen, wie bereits in Abschnitt 5.3.2 vorgestellt. Jedoch ist die Druckmessung zur Bestimmung der Teilchendichte notwendig, so dass die Messungen an Adamantan hierfür mit der differenziell gepumpten PIFS-Targetzelle durchgeführt wurden. Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen Normierungsschritte und die verwendeten Stickstoff-Kalibrierlinien

mit bekanntem Fluoreszenzwirkungsquerschnitt vorgestellt, um letztendlich die so erhaltenen Fluoreszenzwirkungsquerschnitte von Adamantan zu bestimmen. Die auftretenden Unsicherheiten jedes Schrittes werden benannt und mit Hilfe von Gaußscher Fehlerfortpflanzung, falls diese anwendbar ist, behandelt.

5.5.1 Kalibriermessungen

Um absolutnormierte Fluoreszenzmessungen durchführen zu können, müssen zunächst die Einflüsse der lateralen und spektralen Quanteneffizienz der verwendeten Spektrometer-Gitter-Detektorkombination bestimmt werden. Ebenso ist die Flusskurve des Strahlrohrs zu beachten (siehe Abschnitt 3.1.2 auf Seite 38), welche über den verwendeten Energiebereich variiert. Letztlich müssen Vergleichsmessungen mit bekannten Wirkungsquerschnitten herangezogen werden, mit denen die eigentlichen Messungen verglichen werden. Die Unsicherheiten jeder Messung werden, soweit zufällig und unabhängig voneinander, mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung behandelt, um die Unsicherheit der ermittelten Querschnitte zu bestimmen.

Laterale Quanteneffizienz

Die Empfindlichkeit des verwendeten CsTe-Detektors ist nicht konstant über die Detektoroberfläche, weshalb diese ortsabhängige laterale Quanteneffizienz zunächst bestimmt und dann aus den Messungen herausgerechnet werden muss. Die Messungen wurden mit Luft in der Targetzelle bei einem Druck von etwa $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführt und bei der Auswertung auf den jeweils notierten genauen Gasdruck normiert. Das Strahlrohr wurde auf eine Energie von 6,89 eV (entspricht einer Wellenlänge von 180 nm) eingestellt und die Kalibriermessung mit Streulicht des Synchrotronstrahls durchgeführt, wobei für die eigentlichen Messungen das Spektrometer auf Wellenlängen zwischen 167,5 nm und 192,5 nm in Schritten von 5 nm eingestellt wurde, so dass das Streulicht an mehreren Positionen über die gesamte genutzte Detektoroberfläche zu sehen war. Die Integrationszeit für jede Einstellung betrug 5 Minuten, wobei die komplette Messreihe zweimal durchgeführt wurde, um die Wiederholbarkeit zu testen. Hierbei wurden keine Abweichungen jenseits des statistischen Rauschens festgestellt und jedes Spektrum in

ORIGIN PRO mit einer Gaußkurve angefitet. Das Maß für die Intensität ist dabei die Fläche der Gaußkurve nebst deren Unsicherheit. Von den erhaltenen Flächen wurde das Maximum auf 1 normiert und alle anderen Werte entsprechend skaliert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.10 a) mitsamt eines interpolierten Graphen dargestellt, der für die Kanäle 100 bis 400 der 512 Kanäle auf der Detektoroberfläche einen Wert für die laterale Quanteneffizienz enthält, auf den alle folgenden Messungen normiert wurden. Die größte Unsicherheit aus den ermittelten Flächen betrug 0,8%, was als Unsicherheit der Messung angenommen wurde. Der in blau dargestellte Datenpunkt bei Kanal 400 wich hierbei

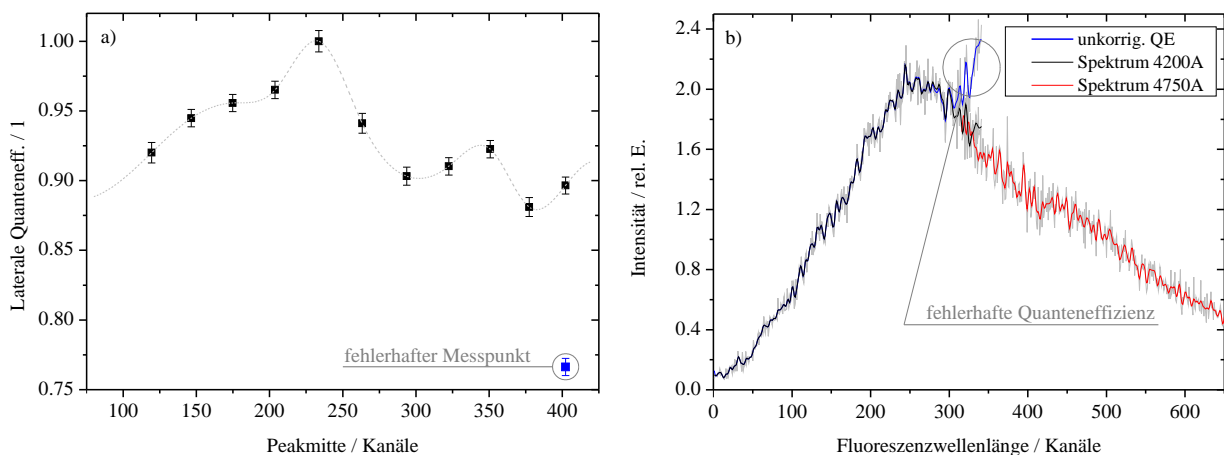


Abb. 5.10: a) Messpunkte für die Quanteneffizienz (schwarz) und interpolierte Kurve (grau) des CsTe-Detektors, welche zur Normierung aller weiteren Spektren verwendet wurde. Der einzelne blaue Datenpunkt verursachte offensichtlich falsche Spektren in b) und wurde mit Hilfe der zwei überlappenden Fluoreszenzspektren korrigiert. b) Dispergierte Fluoreszenz von Adamantan, bestehend aus zwei Teilspektren aus Messungen mit zwei verschiedenen Spektrometereinstellungen (schwarz, rot, Skalenwerte in der Legende), welche jeweils mit der Quanteneffizienz aus a) normiert und dann zusammengesetzt wurden. Zur bessern Erkennbarkeit wurden die Kurven mit einem FFT-Filter geglättet, die Originaldaten sind in grau hinterlegt. Der Einfluss des einzelnen Datenpunktes aus a) welcher mit Hilfe dieses Spektrums korrigiert wurde, ist in blau dargestellt und ansonsten deckungsgleich mit der schwarzen Kurve.

stark von den anderen Werten ab und verursachte offensichtlich falsche Werte, wenn auf ihn normiert wurde, wie in Abb. 5.10 a) und b) vermerkt ist. Das dort dargestellte Spektrum zeigt dispergierte Fluoreszenz von Adamantan und ist aus zwei Spektrometereinstellungen zusammengesetzt. Der überlappende Teil dieser beiden Spektren wurde verwendet, um den einzelnen Datenpunkt zu korrigieren, indem der Datenpunkt verschoben wurde, bis die beiden normierten Fluoreszenzspektren an ihrem Überlapp

möglichst gut übereinstimmen. Die so erhaltene Quanteneffizienzkurve ergibt den roten und schwarzen Teil des Fluoreszenzspektrums in Abb. 5.10 b), welche jeweils auf die interpolierten Werte normiert sind. Der Effekt des fehlerhaften Datenpunktes ist in blau dargestellt und weicht im Bereich des Überlapps stark von der schwarzen Kurve ab. Der Rest des in blau dargestellten Spektrums ist deckungsgleich mit jenem in schwarz.

Spektrale Quanteneffizienz

Die Empfindlichkeit der Apparatur variiert stark mit der jeweils gemessenen Fluoreszenzwellenlänge und ist abhängig von der verwendeten Kombination aus Detektor, optischem Gitter und streng genommen auch der genauen Lage des Synchrotronstrahls über dem Eintrittsspalt des Spektrometers während der jeweiligen Messzeit. Diese spektrale Quanteneffizienz musste, wie die laterale Quanteneffizienz auch, aus den Messungen an Stickstoff für die Normierung und an Adamantan herausgerechnet werden. Um sie zu bestimmen, wurde ähnlich vorgegangen wie bei der Messung der lateralen Quanteneffizienz und ausgenutzt, dass das Strahlrohr 10m-NIM auf Wellenlängen eingestellt werden kann, die für den Detektor sichtbar sind. Hierfür wurde wiederum mit Luft in der Targetzelle gemessen und am Strahlrohr und am Spektrometer synchron Wellenlängen von 120 nm bis 300 nm eingestellt, so dass jeweils das Streulicht des Synchrotronstrahls mit der eingestellten Wellenlänge in der Detektormitte erschien. Die so gemessenen Kurven sind in Abbildung 5.11 für die 0. und 1. Ordnung des Spektrometers gezeigt und sind das Produkt aus der Flusskurve des Strahlrohrs (vgl. Abschn. 3.1.2 auf S. 38) und der Quanteneffizienz der Apparatur. Die Messung der Flusskurve mit einer PtSi-Photodiode wurde bereits präsentiert, jedoch zeigt sich bei Betrachtung dieser Kurve, dass im Bereich um 4,6 eV und 38 eV negative Werte für den Diodenstrom und auch den daraus berechneten Photonenfluss auftreten, was den Schluss nahelegt, dass diese Kurve einen Offset besitzt, welcher vor der weiteren Verwendung bestimmt werden muss. Dazu soll an dieser Stelle kurz auf die zur Absolutnormierung verwendeten Fluoreszenzlinien aus N₂ in Abschnitt 5.5.2 ab Seite 117 vorgegriffen werden. Diese Fluoreszenzlinien werden von atomarem Stickstoff emittiert, nachdem das N₂-Molekül nach Anregung mit Synchrotronstrahlung bei 25,8 eV in neutrale, angeregte Fragmente dissoziiert. Da alle Linien nach demselben Anregungsprozess emittiert werden, spielt für das Verhältnis ihrer Intensität untereinander eine mögliche Flusskurve des Strahl-

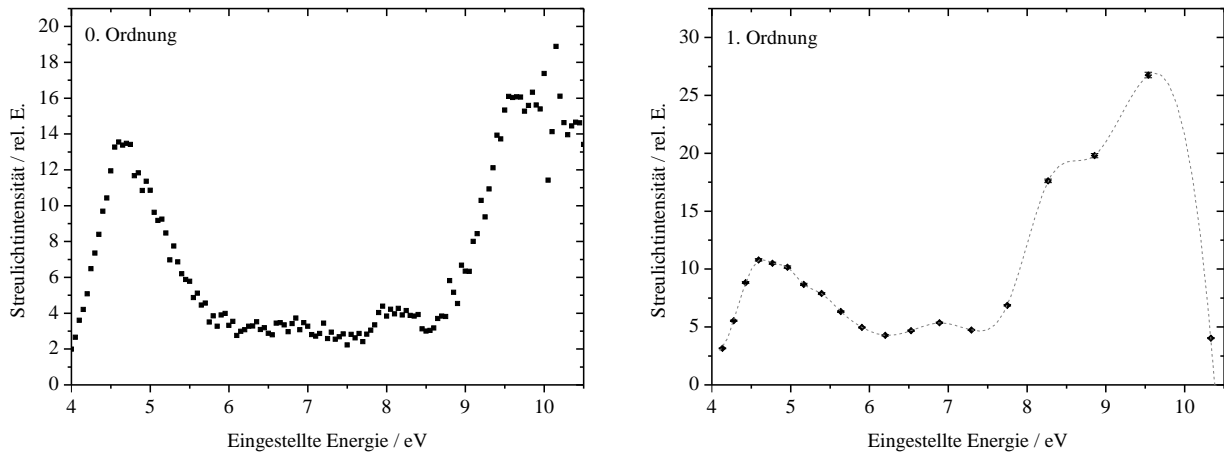


Abb. 5.11: Mit der PIFS gemessene Streulichtintensitäten am 10m-NIM-Strahlrohr in 0. und 1. Ordnung mit Luft in der Targetzelle. Die Kurven sind das Produkt aus der Flusskurve des Strahlrohrs und der Quanteneffizienz der Apparatur (s. Text).

rohrs o. Ä. keine Rolle. Die Literaturwerte sowie die gemessenen relativen Intensitäten der drei Linien sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Aus dem Verhältnis der tatsächlichen sowie der gemessenen Intensitäten lassen sich Sollwerte für die Quanteneffizienz der Apparatur ableiten, welche sich bei einer Bestimmung der spektralen Quanteneffizienz $SQE(\lambda)$ ergeben müssen. Um nun den Offset der Flusskurve zu erhalten, wird die gemessene Intensität $I(\lambda)$ aus Abb. 5.11 durch die Flusskurve $F(\lambda)$ geteilt, welche mit einem konstanten Offset O versehen wird: $SQE(\lambda) = I(\lambda) / (F(\lambda) + O)$. Dann wird O so variiert, dass $SQE(120\text{ nm})$, $SQE(124,3\text{ nm})$ und $SQE(149,3\text{ nm})$ die Verhältnisse untereinander haben, die in Tab. 5.4 berechnet wurden.

Peak / nm	Int. (Lit.) / kbarn	Int. Verh. (Lit.)	Int. Verh. (Mess.)	SQE Verh.
149,3	44,82	1	1	1
124,3	10,73	0,239	0,148	0,617
120,0	18,75	0,418	0,044	0,104

Tab. 5.2: Verhältnis der Intensitäten der zur Absolutnormierung genutzten Fluoreszenzlinien aus [Wer07] sowie aus der aktuellen Messung. Die sich daraus ergebenden Sollwerte für die spektrale Quanteneffizienz (SQE) der PIFS-Apparatur an diesen drei Wellenlängen werden in Abb. 5.12 verwendet, um den Offset der gegebenen Flusskurve für das Strahlrohr herauszurechnen.

In Abbildung 5.12 sind die Werte für $SQE(\lambda)$, welche sich aus den Literaturwerten ergeben, sowie die gemessenen mit und ohne Offset der Flusskurve dargestellt. Es

zeigt sich, dass bereits ein kleiner Wert von 0,042 auf der Intensitätsskala von Abb. 5.12 genügt, um die Werte aneinander anzugleichen. Hierbei verschwinden auch alle negativen Werte, welche in $F(\lambda)$ enthalten waren. Die Unsicherheiten in Abb. 5.12 für die Literaturwerte sind mit 11% angegeben (vergleiche S. 120), da für die relative Intensität nur die apparativen Unsicherheiten mit einbezogen werden müssen und nicht der Kalibrierfaktor für absolute Werte, welcher für all diese Werte derselbe ist. Die so

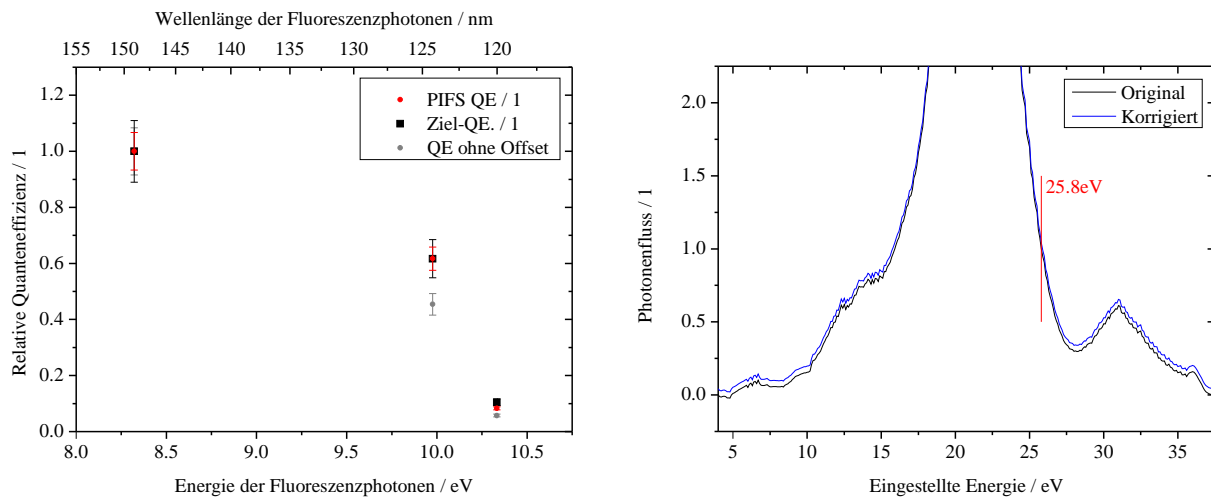


Abb. 5.12: Bestimmung des Offsets der Flusskurve des 10m-NIM über den Vergleich mit bekannten Fluoreszenzwirkungsquerschnitten aus Tabelle 5.2. Aus dem Verhältnis der tatsächlichen und der gemessenen Fluoreszenzintensitäten an drei Wellenlängen, bzw. Photonenenergien, ergeben sich Sollwerte für die relative Quanteneffizienz zwischen diesen drei Wellenlängen. Durch einen künstlichen Offset der Flusskurve als Divisor kann die berechnete Quanteneffizienz an diese Sollwerte angeglichen werden. Der Offset beträgt 0,042.

erhaltene Flusskurve wurde genutzt, um die Quanteneffizienz der PIFS-Apparatur in 0. und 1. Beugungsordnung zu bestimmen. Diese sind in Abb. 5.13 gezeigt. Darin ist zu sehen, dass die Empfindlichkeit im Bereich von 4,6 eV und in der 1. Ordnung bei 8,5 eV Maxima aufweist. Im ersten Fall ist dies mit der Detektoreffizienz zu begründen, im zweiten mit der maximalen Effizienz des Gitters bei der Blazewellenlänge von 150 nm, weshalb dieses Maximum auch nur in erster Ordnung zu sehen ist. In beiden Graphen ist jener Bereich in rot markiert, welcher für die Fluoreszenzmessungen an Adamantan relevant ist. Die Unsicherheit der erhaltenen Quanteneffizienzen besteht zum größten Teil aus jener der Flusskurve, welche anhand von einzelnen, abweichenden Datenpunkten über die gesamte Messkurve zu knapp 6,4% Punkt-zu-Punkt-Rauschen

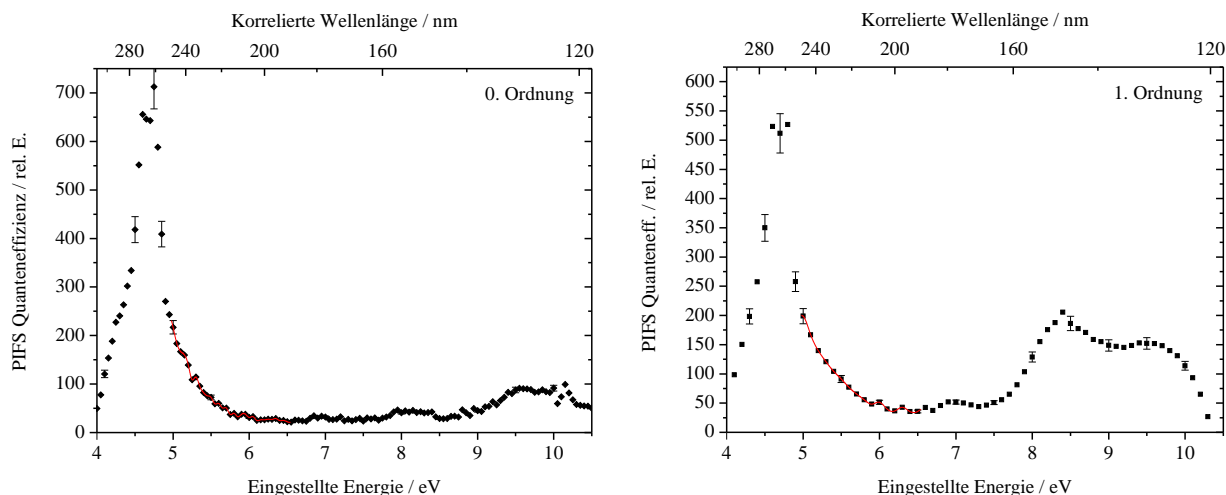


Abb. 5.13: Quanteneffizienzen der PIFS in 0. und 1. Ordnung, erhalten aus den in Abb. 5.11 und 5.12 gezeigten Daten. Der in rot markierte Teil ist für die Fluoreszenzmessungen an Adamantan relevant. Die Peaks bei 4,8 eV resultieren aus der Quanteneffizienz des Detektors, jener bei 8,5 eV in 1. Ordnung aus der Gittereffizienz bei der Blazewellenlänge von 150 nm.

bestimmt wurde. Hinzu kommt, bedingt durch den Offset, eine Unsicherheit von $\pm 0,02$ zwischen der Normierungsmessung bei 25,8 eV (vgl. Abb. 5.12) und der Energie der Messdaten im Bereich von 7 eV, welche ein Mal bei der Normierung für die Werte aus Tab. 5.5 verwendet wurde. Zur Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten wurden jeweils Gauß-Kurven an die gemessenen Peaks angefitet und deren Fläche verwendet, wobei die größte Unsicherheit $\leq 1,4\%$ betrug. Als Gesamtunsicherheit für die Normierung der Messdaten wird daher 6,6% in der Gaußschen Fehlerfortpflanzung verwendet.

5.5.2 Vergleich mit bekannten Fluoreszenzwirkungsquerschnitten

Für die Normierung auf absolute Fluoreszenzemissionsquerschnitte ist ein Vergleich mit bekannten absoluten Querschnitten erforderlich, welche sich für das Experiment im gleichen spektralen Bereich befinden und welche sich am gleichen Strahlrohr anregen lassen müssen. Für dieses Experiment waren drei Fluoreszenzlinien im Bereich von 120 nm und 150 nm geeignet, welche nach der Neutraldissoziation des N_2 -Moleküls nach Anregung mit Synchrotronstrahlung bei einer Energie von 25,8 eV von atomarem Stickstoff emittiert werden [Wer07]. Die Linien im Bereich von 120 nm erschienen

nur schwach und mussten über mehrere Stunden gemessen werden, um ein genügend großes Signal- zu Rauschverhältnis für eine Normierung zu erhalten. Dabei wurden Metadaten, wie der Druck in der Targetzelle und der Spiegelstrom des letzten Refokussierspiegels des Strahlrohres, mitgeschrieben. Abbildung 5.14 zeigt jeweils zwei Messungen mit gleichen Messparametern und einer Integrationszeit von 200 Minuten. Zum Vergleich zeigen die Spektren die gemessene Intensität, welche beide Male auf die Integrationszeit und den Druck normiert wurden und in einem Fall zusätzlich noch auf den Spiegelstrom. Hierbei zeigte sich zum einen, dass die Spektren bereits ohne die

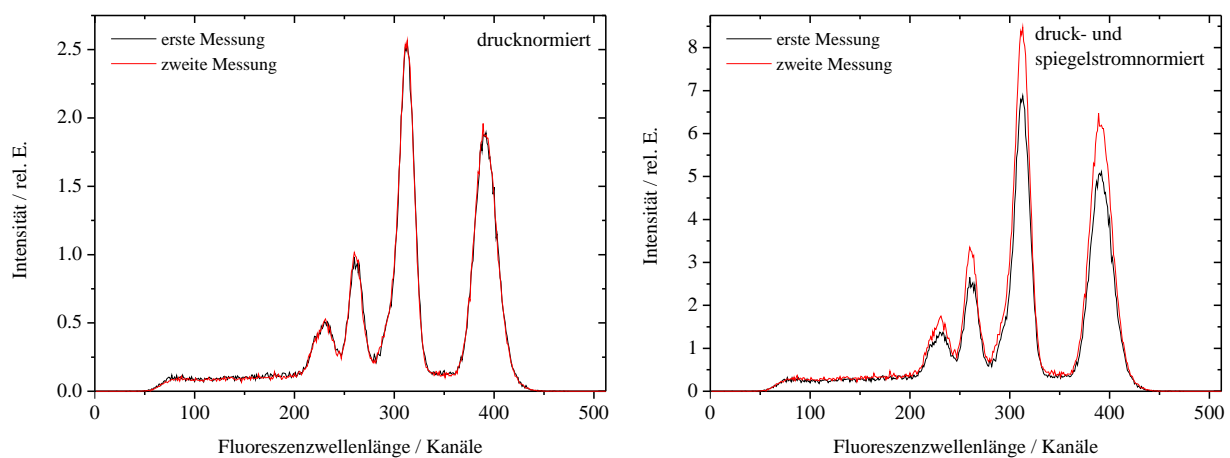


Abb. 5.14: Vergleich zweier Kalibriermessungen mit verschiedenen Normierungen. Beide Fluoreszenzspektren stammen von N_2 in der Targetzelle und wurden bei einer Energie von 25,8 eV angeregt und je 200 Minuten gemessen. Beide Spektren wurden auf die Integrationszeit und den Gasdruck normiert, welcher während der Messungen mitgeschrieben wurde, wobei in einem Fall zusätzlich noch auf den Spiegelstrom (siehe Text) normiert wurde. Der Vergleich zeigt, dass die Strahlrohrintensität bei eingestellter Energie stabil ist, während der Spiegelstrom offenbar schwankt und für eine Normierung nicht geeignet ist.

Normierung auf den Spiegelstrom so gut wie deckungsgleich sind, was für eine hohe Stabilität der Strahlrohrintensität bei einer eingestellten Energie spricht. Andererseits erzeugt eine darauf folgende Normierung auf den Spiegelstrom eine nennenswerte Diskrepanz zwischen den Spektren, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Aufheizen des ungekühlten Spiegels zurückzuführen ist und diesen damit für Normierungszwecke ungeeignet macht.

Die dispergierten Spektren mit den gemessenen Linien sind in Abb. 5.15 dargestellt, wobei jede „Linie“ aus mehreren Übergängen besteht, welche im Experiment nicht aufgelöst

werden konnten. Diese Übergänge sind in Tabelle 5.3 aufgelistet, wobei die Daten aus [Wer07] übernommen wurden. In den Spektren ist zu sehen, dass die Quanteneffizienz

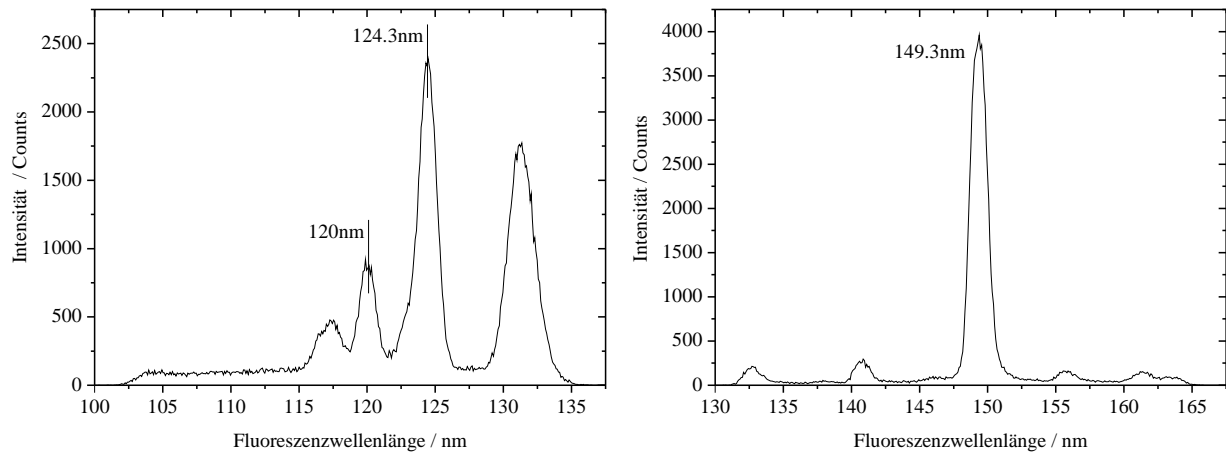


Abb. 5.15: Fluoreszenzspektren von N_2 nach Anregung bei einer Energie von 25,8 eV mit den Fluoreszenzlinien bei 120 nm, 124,3 nm und 149,3 nm, welche zur Absolutnormierung der Adamantanspektren verwendet wurden. Das Spektrum im Bereich von 120 nm wurde über 200 Minuten gemessen, jenes bei 150 nm für 40 Minuten. Die in diesen Linien enthaltenen Übergänge sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

des CsTe-Detektors bei etwa 115 nm auf null fällt, was durch das MgF_2 -Fenster vor der Detektoroberfläche verursacht wird. Diesem Abfall der Quanteneffizienz ist ebenfalls geschuldet, dass das Spektrum bei 120 nm für 200 Minuten gemessen werden musste, während bei 150 nm eine Messung für 40 Minuten bereits ausreichend war, obwohl die Wirkungsquerschnitte sich nur um den Faktor 2,5 unterscheiden, wie in Abb. 5.16 zu sehen ist. Für die eigentliche Bestimmung der Wirkungsquerschnitte wird die Fläche unter den vermessenen Fluoreszenzlinien als Maß verwendet. Jede der Linien wird auf der Wellenlängenachse in Nanometern² ausgewertet, indem in ORIGIN jeder erkennbare Peak im Spektrum in einem Multi-Peak-Fit als Gaußkurve angefitet wird. Werden hier nicht alle Peaks mit einbezogen, kommt es typischerweise zu einem falsch angepassten Wert für die Grundlinie der Peaks. Die so erhaltenen Flächen wurden auf die Integrationszeit in Minuten, den Gasdruck in der Zelle in mTorr, die laterale Quanteneffizienz in der Mitte des Peaks aus Abschnitt 5.5.1, S. 112 und die spektrale Quanteneffizienz aus Abschnitt 5.5.1, S. 114 normiert und die resultierende Einheit kurz als „Normquerschnitt“ „nq“ bezeichnet. Auf diese Art liegen die drei Fluoreszenzlinien als Wirkungsquerschnitt

²Als Gegensatz zur Wellenlängenachse in Kanälen

Wellenlänge / nm	Übergänge / nm	Zustände
120,0	119,9950	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s ^4P_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^4S_{3/2}^o$
	120,0223	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s ^4P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^4S_{3/2}^o$
	120,0170	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s ^4P_{1/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^4S_{3/2}^o$
124,3	124,3171	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s ^2D_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^4D_{5/2}^o$
	124,3179	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s ^2D_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^4D_{5/2}^o$
	124,3306	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s ^2D_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^4D_{3/2}^o$
	124,3313	$2s^2 2p^2 (^1D) 3s ^2D_{5/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^4D_{3/2}^o$
149,3	129,2625	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s ^2P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^2D_{5/2}^o$
	149,2820	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s ^2P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^2D_{3/2}^o$
	149,4675	$2s^2 2p^2 (^3P) 3s ^2P_{3/2} \rightarrow 2s^2 2p^3 ^2D_{1/2}^o$

Tab. 5.3: Liste der in den Fluoreszenzlinien aus Abbildung 5.15 und der darin enthaltenen Übergänge aus [Wer07], welche im Experiment nicht aufgelöst werden konnten. Die Fluoreszenz stammt von neutralen Stickstoffatomen nach der Neutraldissoziation des N_2 -Moleküls nach Anregung durch Photonen mit einer Energie von 25,8 eV.

in barn und als normierter Querschnitt vor, so dass darüber die Normierung auf absolute Werte für alle Messungen vorgenommen werden kann. Die damit einher gehenden Unsicherheiten wurden wiederum mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung berechnet.

Da die Bandbreite der anregenden Photonen in der aktuellen Messung sich von jener unterschied, welche bei der Messung der Kalibrierdaten aus [Wer07] eingestellt war, wurden diese zuvor gemessenen Wirkungsquerschnitte im Bereich von 25,8 eV gemittelt. Abbildung 5.16 zeigt die Fluoreszenzwirkungsquerschnitte der drei Linien, aufgetragen über die Anregungsenergie, sowie die Bandbreite der anregenden Strahlung während der aktuellen Kalibriermessung, welche als Gewicht für den Mittelwert verwendet wurde. Die sich ergebenden Mittelwerte und ihre Unsicherheiten sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Hierbei ist anzumerken, dass der Wert bei 120 nm sich dicht an der Grenze des nutzbaren Bereichs des Detektors befindet und daher im Zweifelsfall auf die anderen Werte zurückgegriffen werden sollte. Aus diesem Grund wird bei der Berechnung des Mittelwertes aus den drei Faktoren die gemessene Intensität als Gewicht verwendet, um Effekte durch die geringe Quanteneffizienz und schlechtere Statistik bei 120 nm zu reduzieren. Die gesamte Unsicherheit der Wirkungsquerschnitte ist in [Wer07] mit 22% angegeben, welche sich mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung zum größten Teil aus der

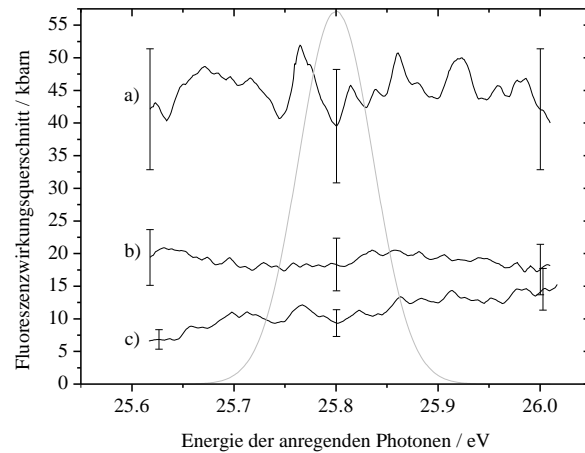


Abb. 5.16: Fluoreszenzwirkungsquerschnitte aus [Wer07] bei Wellenlängen von 149,3 nm (a), 120,0 nm (b) und 124,3 nm (c) welche zur Normierung der Fluoreszenzdaten verwendet wurden, und deren angegebene Unsicherheit. Die Werte wurden mit einem Gewicht gemittelt (grau), welches der Auflösung des Strahlrohres bei der Anregungsenergie von 25,8 eV entspricht. Die jeweils enthaltenen Übergänge sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Unsicherheit des dort verwendeten Kalibrierfaktors mit 19% und zu 11% aus statistischen und apparativen Unsicherheiten ergibt. Diese Differenzierung ist nützlich, da bei der Bestimmung der spektralen Quanteneffizienz in Abschnitt 5.5.1 ab Seite 114 nur das Verhältnis der Querschnitte zueinander Verwendung findet, und daher die Unsicherheit des Kalibrierfaktors keine Bedeutung hat. Entsprechend ist auch die Unsicherheit in Tabelle 5.4 nur mit 11% angegeben. Die drei Kalibrierfaktoren besitzen ähnliche Werte;

Peak / nm	WQ / kbarn	Gemessen / nq	Normierung / nq/kbarn
120,0	$18,75 \pm 4,13$	$0,138 \pm 0,004$	$(4,259 \pm 0,986) \cdot 10^{-4}$
124,3	$10,73 \pm 2,36$	$0,465 \pm 0,004$	$(3,806 \pm 0,875) \cdot 10^{-4}$
149,3	$44,82 \pm 9,86$	$3,151 \pm 0,014$	$(3,713 \pm 0,854) \cdot 10^{-4}$
Mittel	-	-	$(3,745 \pm 0,861) \cdot 10^{-4}$

Tab. 5.4: Gemittelte absolute Fluoreszenzquerschnitte dreier Fluoreszenzlinien aus Abb. 5.16 und gemessene Intensitäten dieser Linien (vgl. Abb. 5.15), welche zur Berechnung des Faktors für die Absolutnormierung der Daten verwendet werden. Das Verhältnis der Literaturwerte für diese drei Linien wird in der Bestimmung der spektralen Quanteneffizienz auf Seite 114 verwendet, wobei nur die statistische Unsicherheit von 11%, nicht aber jene des Kalibrierfaktors von 19% berücksichtigt wird (s. Text).

innerhalb ihrer Fehlergrenzen stimmen sie überein.

5.5.3 Absolut normierte Spektren von Adamantan

Für die Messungen wurden dispergierte Spektren von Adamantan bei vier verschiedenen Anregungsenergien vermessen. Alle Spektren liegen im gleichen Spektralbereich und wurden aus zwei Spektren zusammengesetzt, bei denen 205 nm und 235 nm in der Detektormitte eingestellt wurden. Die Integrationszeit betrug jeweils 20 min., wobei der Druck in der Targetzelle jede Minute mitgeschrieben wurde. Da der Zellendruck sich aus der Sublimationsrate des Adamantans und dem Querschnitt der Zuleitung ergibt (vgl. Abschnitt 5.4.1 auf S. 109 und insbesondere Abb. 5.9), musste zwischen den Messungen kurz pausiert werden, um den Gasdruck im Vorratsgefäß wieder aufzubauen. Der Druck zeigt daher bei jeder Messung einen flachen exponentiellen Abfall. Es zeigte sich, dass die gemessene Intensität auf etwa $\pm 15\%$ reproduzierbar war, was ebenfalls in die Fehlerfortpflanzung mit einbezogen wurde. Die erhaltenen Spektren wurden normiert

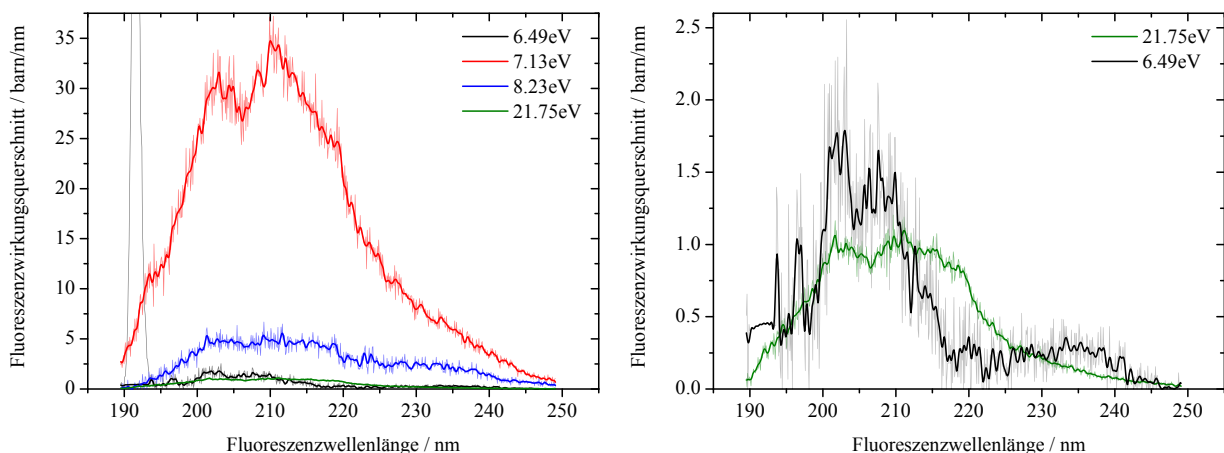


Abb. 5.17: Absolut normierte Fluoreszenzspektren von Adamantan bei verschiedenen Anregungsenergien. Die Spektren bei den Energien 6,49 eV und 21,75 eV sind vergrößert im rechten Panel dargestellt; im Spektrum von 6,49 eV ist bei 192 nm der Synchrotronstrahl im Spektrum zu sehen, dessen Intensität vernachlässigt wurde. Die gesamten Querschnitte sind in Tabelle 5.5 aufgeführt.

und die Ergebnisse in Abb. 5.17 dargestellt, wobei aufgrund der hohen Dichte an Vibrationsniveaus und der Auflösung des Spektrometers keine einzelnen Vibrationsübergänge aufgelöst werden können (vgl. auch die Rechnungen in Abs. 5.6 ab S. 133) und die Skala

daher in „barn/nm“ angegeben wird. Der integrale Fluoreszenzwirkungsquerschnitt für jede Anregungsenergie ist in Tabelle 5.5 aufgelistet. Auf die Eigenart, dass das Spektrum bei 21,75 eV Anregungsenergie - weit oberhalb der Ionisationsschwelle - scheinbar den anderen Spektren gleicht, wird in Abschnitt 5.5.5 eingegangen. Die Messunsicherheit

Energie	Wirkungsquerschnitt / kbarn	Unsicherheit
6,49 eV	82 ± 43 kbarn	44%
7,13 eV	2458 ± 1171 kbarn	48%
8,23 eV	428 ± 211 kbarn	49%
21,75 eV	76 ± 22 kbarn	29%

Tab. 5.5: *Integrale Fluoreszenzwirkungsquerschnitte der Spektren aus Abb. 5.17.*

von knapp 50% in den Ergebnissen ergibt sich aus der Unsicherheit der Messung selbst und ihrer Quanteneffizienz-Normierung, welche sich auf 7% beläuft, der Unsicherheit des Kalibrierfaktors von 28,5% und der Unsicherheit der Strahlrohr-Flusskurve von $\pm 0,02$, bezogen auf die Skala, bei der der Fluss bei 25,8 eV auf 1 normiert wurde. Die Unsicherheit der Flusskurve ist über die Quanteneffizienz bereits in den Messungen an Adamantan und des Kalibrierfaktors enthalten, so dass sie in diesem Fall ein zweites Mal in die Messung einfließt. Daher kann sie nicht mehr als unabhängig und zufällig betrachtet werden, weshalb der Absolutfehler verwendet werden muss.

Die Messung der Fluoreszenzemission in 0. Ordnung des Spektrometers ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Hierbei wurde Anregungsenergie in Schritten von 5 meV zwischen 6,2 eV und 8,5 eV geändert. Die Bandbreite der anregenden Strahlung betrug 6 meV, was der größten Auflösung entspricht, die sich bei dieser Energie an diesem Strahlrohr sinnvollerweise einstellen lässt. Eingezeichnet in rot sind die Fluoreszenzemissionsquerschnitte aus den Messungen in 1. Ordnung bei den jeweiligen Anregungsenergien. Es stellte sich heraus, dass die Werte in 0. Ordnung etwa um den Faktor 3,2 von jenen in 1. Ordnung abweichen. Einer der möglichen Gründe hierfür ist, dass für die 0. Ordnung die Stickstoff-Kalibrierlinien nicht verwendet werden konnten, da sie undispergiert mit allen anderen Fluoreszenzlinien gemessen worden wären. Es konnten daher nur die beiden Quanteneffizienzen (vgl. Abb. 5.13 auf S. 117) miteinander verglichen werden, wobei die Kalibrierlinien in 1. Ordnung und Fluoreszenzmessungen in 0. Ordnung auf ihre jeweilige spektrale Quanteneffizienz normiert wurden. Möglicherweise ist diese

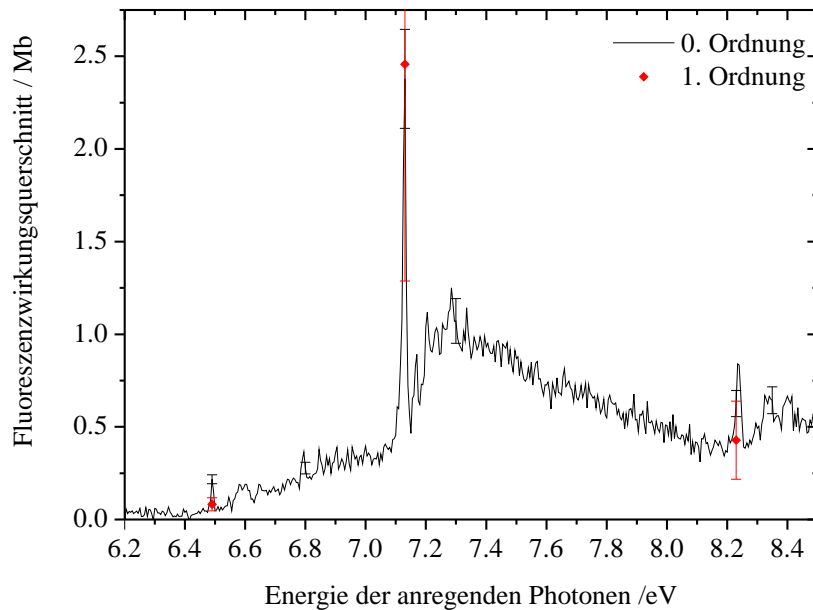


Abb. 5.18: Absolut normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum in 0. Ordnung von Adamantan im Anregungsenergiebereich von 6,2 eV bis 8,5 eV in Schritten von 5 meV bei einer Bandbreite der anregenden Strahlung von 6 meV. Das Spektrum in schwarz wurde an die Werte in rot aus den Messungen in 1. Ordnung (s. Tab. 5.5) angepasst. Im Spektrum ist höchstwahrscheinlich Streulicht des Synchrotronstrahls enthalten, welches anders als in 1. Ordnung nicht von der eigentlichen Fluoreszenz unterschieden werden kann.

Herangehensweise nicht ausreichend für eine Absolutnormierung. Eine weitere Ursache für die Differenz ist möglicherweise das gleichzeitige Auftreten von Fluoreszenz und Streulicht des Synchrotronstrahls, welche anders als bei den Messungen in 1. Ordnung nicht voneinander getrennt werden können. Daher wurde für Abb. 5.18 das gemessene Spektrum auf die Werte aus der 1. Ordnung skaliert. Eine genauere Aussage über die Fluoreszenzintensität kann daher an dieser Stelle nicht gemacht werden.

5.5.4 Absorption von Adamantan

Die Absorptionsmessungen an Adamantan wurden mit Hilfe einer Si-Photodiode gemessen. Für jede Energie wurde der Photodiodenstrom mit Adamantan in der Targetzelle, dann mit leerer Targetzelle und schließlich ohne Synchrotronstrahl für den Dunkelstrom gemessen. Jede Einstellung wurde für 100 Sekunden beibehalten, wobei die gemittelten Daten über den Diodenstrom und Druck alle 10 Sekunden gespeichert wurden, so

dass sich 10 Messpunkte für jede Energie ergaben. Wie auch bei den Messungen der Fluoreszenzwirkungsquerschnitte in Abb. 5.18 auf S. 124 betrug die Bandbreite der anregenden Strahlung 6 meV. Die Datenpunkte in Abb. 5.19 sind die Mittelwerte dieser 10 Messpunkte. Ihre Standardabweichung wurde in der Berechnung der Unsicherheiten berücksichtigt. Bei der Messung ergab sich ein Offset, bei dem der kleinste Wert

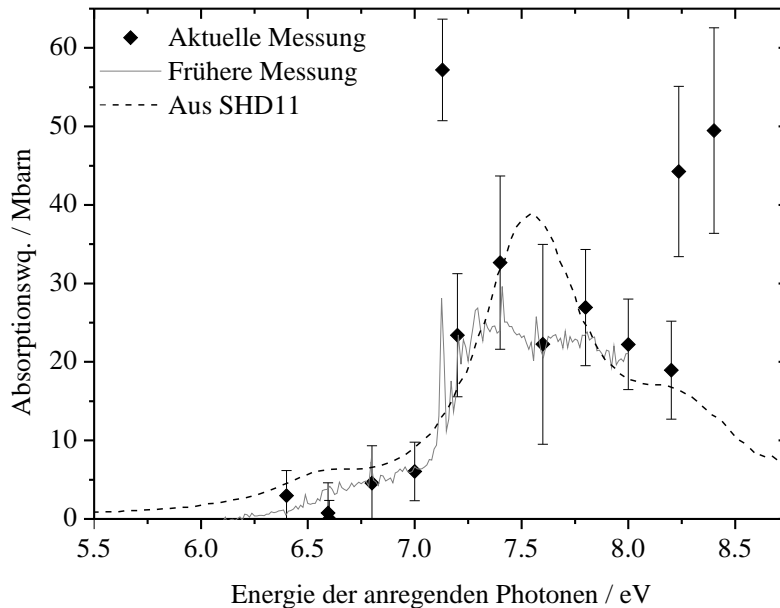


Abb. 5.19: Auf absolute Werte skaliertes Absorptionsspektrum von Adamantan im Anregungsenergiebereich von 6,4 eV bis 8,4 eV mit Vergleichsspektren. Das vermessene Spektrum besitzt einen Offset von -13 Mbarn für den kleinsten Wert, was sogar beim Betrachten der Rohdaten der Photodiode auffiel. Der Offset konnte jedoch mit den Rechnungen von [VG09, SHD11, RWZ14] korrigiert werden. In grau dargestellt ist eine frühere Messung der Absorption mit einer GaAs-Photodiode und ohne Dunkelstromkorrektur, welche für diese Darstellung skaliert wurde, die Bandbreite der anregenden Strahlung betrug hier ebenfalls 6 meV bei einer Schrittweite von 11 meV. Gestrichelt dargestellt ist das gerechnete Absorptionsspektrum aus [SHD11], welches aus der Veröffentlichung übernommen wurde. Diese Daten sind dort bereits mit einer Lorentzkurve der Breite 0,37 eV gefaltet.

bei -13 Mbarn lag. Dies mag in der Art der Datenaufnahme begründet sein, bei der die Messungen mit voller Targetzelle jeweils nach Messungen ohne Synchrotronstrahl durchgeführt wurden. Ein Aufheizen des letzten Refokussierspiegels des Strahlrohrs in diesem Zeitraum kann einen systematischen Unterschied in der Strahlintensität für jede Energie verursacht haben. Der Offset in den Messungen konnte jedoch mit berechneten Spektren aus [VG09, SHD11, RWZ14] korrigiert werden, in denen unterhalb

der HOMO-LUMO-Energie, d.h. hier bei einer Anregungsenergie von 6,4 eV, keine Absorption vorhergesagt wurde. Zum Vergleich ist in grau eine frühere Messung, welche ohne Dunkelstromkorrektur und Druckmessung und mit Hilfe einer GaAs-Photodiode durchgeführt wurde hinzugefügt. Der generelle Trend der Messungen stimmt überein, mit schwacher Absorption bis hin zu einem Peak bei 7,13 eV, welcher auch in der Fluoreszenz zu sehen ist, gefolgt von einem Plateau und einem schwachen Abfall. In der früheren Messung wurde dieser Peak nicht direkt bei 7,13 eV gemessen, sondern knapp darunter und knapp darüber, so dass das Maximum in dieser Messung verkleinert erscheint. Der starke Anstieg der Absorption oberhalb von 8,2 eV wurde bislang nicht dokumentiert, fällt aber mit einem Peak in der Fluoreszenz bei 8,23 eV zusammen (vgl. Abb 5.18). Gestrichelt dargestellt ist das aus [SHD11] übernommene, gerechnete Absorptionsspektrum, welches in der Veröffentlichung bereits mit einer Lorentzkurve der Breite 0,37 eV gefaltet wurde.

Aus den Fluoreszenzmessungen ist ersichtlich, dass ein Teil des Absorptionseffekts nicht durch Absorption, sondern durch Streuung hervorgerufen werden muss. Abbildung 5.17 auf Seite 122 zeigt in der Fluoreszenzmessung bei 6,49 eV den Synchrotronstrahl im Spektrum, welcher allein einen „Wirkungsquerschnitt“ von knapp 250 kbarn besitzt, während die gesamte Absorption im Bereich von mehreren 10 Mbarn liegt. Der Streuquerschnitt ist damit zwar nicht vom eigentlichen Absorptionssignal zu trennen, spielt aber in der Messung nur eine kleine Rolle. Die großen Fehlerbalken sind das Resultat einer starken Streuung der einzelnen Messungen bei jeder Energie, hervorgerufen durch die kleine Signalamplitude bei einer Absorptionsstrecke *in der Targetzelle* von nur $l_{TZ} = 21,8$ mm.

Um abzuschätzen, inwieweit das aus der Targetzelle austretende, gasförmige Adamantan bereits zur Absorption beiträgt, ohne in der Absorptionslänge berücksichtigt worden zu sein, wurde mit den Gleichungen aus [SS98] die Gasdichte in der Kanüle vor der Targetzelle berechnet. Die Zahl N der Adamantan-Moleküle mit Masse $m = 136,23$ u, Temperatur $T = 296$ K und dem Druck $p_{TZ} = 6,03$ Pa, die pro Zeiteinheit t aus der Öffnung der Targetzelle mit Radius o aus der Zelle austreten, ergibt sich nach Gl. 4.3^{SS98} zu

$$\frac{N}{t} = p_{TZ} \cdot o^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2mk_B T}} = 5,590 \cdot 10^{17} \text{s}^{-1}. \quad (5.9)$$

Die Öffnung selbst ist dabei ein Loch in einer mit Gold bedampften Kaptonfolie, welche das Ausströmen aus der Targetzelle begrenzt und gleichzeitig als Elektrode zur Messung des Ionenstroms dient. Das Adamantan strömt durch die Öffnung in der Folie und dann durch eine Kanüle mit der Länge $l_K = 18,2$ mm und dem Radius $r_K = 4,8$ mm ins Vakuum. Dabei ist die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in Richtung der Kanüle nach Gl. 4.1^{SS98}

$$\bar{v}_K = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} = 107,23 \text{ ms}^{-1}. \quad (5.10)$$

Aus \bar{v}_K und l_K ergibt sich, dass die Moleküle die Kanüle in $t_K = 1,70 \cdot 10^{-4}$ s passieren, was bedeutet, dass nach Gl. 5.9 in dieser Zeit $9,486 \cdot 10^{13}$ Moleküle aus der Targetzelle in die Kanüle strömen- nach dieser Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, da so viele Moleküle nachströmen wie die Kanüle verlassen. Aus den Abmessungen der Kanüle und der Zahl der Teilchen ergibt sich eine Teilchendichte in der Kanüle von $7,2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, was einem Druck von $p_K = 0,29$ Pa und damit $p_{TZ} \cdot 0,048$ entspricht. Zusammen mit der Länge in der Kanüle ergibt sich so eine weitere Absorptionslänge von $l_K \cdot 0,048 = 0,9$ mm, welche zur effektiven Länge von 22,6 mm beiträgt. Diese besitzt eine Unsicherheit von 2 mm, welche in die Gesamtunsicherheit in Abb. 5.19 einfließt, aber im Vergleich mit der Streuung der Messwerte nur eine untergeordnete Rolle spielt.

5.5.5 Fluoreszenz von Adamantan oberhalb der Ionisationsschwelle

In den meisten Messungen an Adamantan [Ray72, SHD11, RWZ14] wurde die Anregungsenergie von etwa 10,5 eV nicht überschritten, da die jeweiligen Targetzellen mit MgF₂-Fenstern verschlossen waren und daher oberhalb dieser Energie nicht mehr transmittieren oder keine adäquate Photonenquelle für diese Energien zur Verfügung stand. Für eine erste Übersicht wurde daher das Fluoreszenzemissionsspektrum und der Photoionenstrom von Adamantan im Energiebereich zwischen 6 eV und 29 eV in Schritten von 250 meV vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.20 dargestellt.

Die Fluoreszenzintensitäten wurden analog zu jenen in Abb. 5.18 auf Seite 124 auf absolute Werte skaliert. Der Photoionenstrom konnte mit Hilfe jenes Ionenstroms normiert werden, welcher während der Kalibriermessungen an N₂ bei 25,8 eV in Abschnitt 5.5.1

durchgeführt wurde. Der dort gemessene und als Kalibrierfaktor verwendete Photoionenstrom variierte über die Messzeit von mehreren Stunden, was in den vergleichsweise großen Unsicherheiten resultiert. Als Vergleich wurden absolut gemessene Photoionisationsquerschnitte aus [SMP87] verwendet, welche eine angegebene Unsicherheit von 3% besitzen.

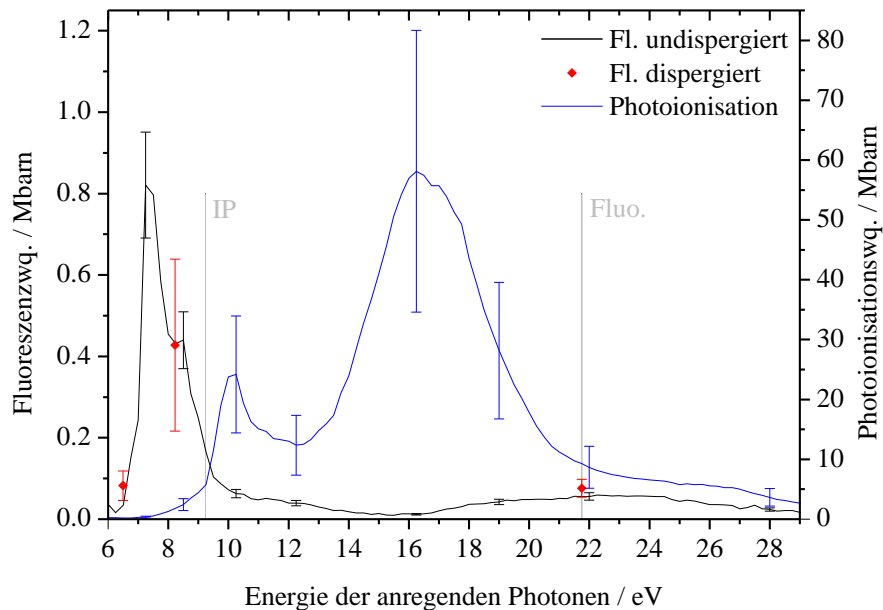


Abb. 5.20: Fluoreszenzintensität und Ionenstrom von Adamantan im Anregungsenergiebereich zwischen 6 eV und 29 eV. Eingezeichnet sind bei „IP“ (Ionization Potential) die Ionisationsschwelle von Adamantan und bei „Fluo.“ die Messung der Fluoreszenz, welche scheinbar das gleiche Spektrum zeigt wie die Fluoreszenz unterhalb der Ionisationsschwelle, wie in Abbildung 5.17 auf Seite 122 zu sehen. Die Normierung der Spektren ist im Text beschrieben.

In Abb. 5.20 wurden ebenso die Ionisationsschwelle von 9,23 eV aus [LLH07] und die Anregungsenergie des vermessenen dispergierten Fluoreszenzspektrums von 21,75 eV eingezeichnet. Zum Vergleich sind auch die Fluoreszenzwirkungsquerschnitte aus den dispergierten Messungen eingezeichnet; mit Ausnahme des Peaks bei 7,13 eV, welcher in der Übersichtsmessung nicht zu erkennen ist, da dessen Energie nicht genau eingestellt wurde.

Das erste Maximum, welches sich im Ionenstrom kurz nach der ersten Ionisierungsenergie bei 10,5 eV zeigt, wurde bereits in [Ray72] beschrieben und geht erwartungsgemäß

mit einem Rückgang der Fluoreszenzintensität einher. Das zweite, größere Maximum lässt sich mit Daten aus [TKO02] erklären, bei denen die Bindungsenergien der Elektronen gemessen und berechnet wurden. Hieraus lässt sich folgern, dass naheliegenderweise mit steigender Photonenenergie nach und nach die Ionisierungsenergien für die Molekülorbitale mit der geringsten Bindungsenergie, gefolgt von jenen mit der nächsthöheren Bindungsenergie etc. erreicht werden und die jeweiligen Elektronen zum gesamten Photostrom beitragen. Bislang nicht dokumentiert wurde die wieder ansteigende Fluoreszenzintensität ab 16 eV, welche bei einer moderaten Intensität bei 21,75 eV dispergiert vermessen wurde. Hierbei zeigte sich überraschenderweise, dass das resultierende Fluoreszenzspektrum jenem gleicht, welches bei einer Anregungsenergie von 7,13 eV, unterhalb der Ionisationsschwelle, gemessen wurde.

Fluoreszenzanregung durch Photoelektronen

Mit Hilfe eines Photoelektronenspektrums aus [TKO02], angeregt mit der 58,4 nm (21,22 eV) Fluoreszenzlinie aus einer Helium-Gasentladungslampe, lassen sich die Photoelektronen bei den hier eingestellten 21,75 eV mit einiger Sicherheit zuordnen. Die Energie der Photoelektronen liegt demnach im Bereich von 2,5 eV bis 12,5 eV, was grundsätzlich ausreichend ist, um die Fluoreszenz bei 21,75 eV mit einer Anregung durch Elektronenstöße zu erklären.

Für eine Abschätzung der Fluoreszenzausbeute η_F bei einer Energie der anregenden Photonen von 21,75 eV im Vergleich zur Fluoreszenzausbeute durch Elektronenstöße η_{EF} wird das Lambert-Beer-Gesetz herangezogen, wobei aber nicht die Transmission, sondern die Absorption betrachtet werden soll:

$$I_F = I_0 \cdot \eta_F = I_0 \cdot \left(1 - \exp \left(-\frac{pl\sigma_F}{RT} \right) \right) . \quad (5.11)$$

Für die Abschätzung werden Werte verwendet, welche im Experiment anzutreffen sind, d.h. $l = 0,0218$ m, $p = 6$ pa, $T = 300$ K sowie der Wirkungsquerschnitt $\sigma_F = 7,6 \cdot 10^{-22}$ m² aus Tabelle 5.5. Eingesetzt ergibt sich eine direkte Fluoreszenzausbeute von $\eta_F = 2,4 \cdot 10^{-4}$ pro anregendem Photon.

Für die Fluoreszenzausbeute aus Elektronenstößen wird in Gleichung 5.11 zunächst der Photoionisationsquerschnitt $\sigma_{Ion} = 9,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$ aus Abb. 5.20 eingesetzt, was eine Photoionisationsausbeute von $\eta_{PI} = 2,96 \cdot 10^{-2}$ ergibt. Fluoreszenzwirkungsquerschnitte nach Elektronenstoßanregung für Adamantan sind nicht bekannt. Um jedoch zumindest eine Abschätzung vornehmen zu können, sollen Daten für Benzol aus [BdHO74] herangezogen werden, welches ebenfalls Fluoreszenz im Bereich von 250 nm bis 300 nm ab einer Elektronenenergie von etwa 4 eV zeigt. Der Fluoreszenzwirkungsquerschnitt ist hier abhängig vom Gasdruck und berechnet sich zu $\sigma_{EF} = 1,17 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$, was zu einer Fluoreszenzausbeute von $\eta_{EF} = 3,63 \cdot 10^{-2}$ pro anregendem Elektron führt. Somit gilt für Fluoreszenzanregung durch Photoelektronen $\eta_{PEF} = \eta_{PI} \cdot \eta_{EF} = 1,07 \cdot 10^{-3}$, was in der gleichen Größenordnung liegt wie die tatsächlich gemessene Fluoreszenzausbeute, aber das grundsätzliche Problem hat, dass hier Daten eines anderen, wenn auch ähnlichen, Moleküls für die Abschätzung verwendet wurden.

Für eine weitere Untersuchung der Fluoreszenz wurden die Lebensdauern der angeregten Zustände betrachtet. Die Daten stammen aus den dispergierten Fluoreszenzmessungen und sind in Tabelle 5.6 zusammengestellt. Als Fitfunktion wurde eine Fehlerfunktion mit einem exponentiellen Abfall multipliziert, wobei die Fehlerfunktion sowohl den Zeitpunkt der Anregung als auch, durch ihre Breite, die Zeitauflösung des Detektors berücksichtigt. Im exponentiellen Abfall ist die Lebensdauer des angeregten Zustands enthalten. Die Breite der Fehlerfunktion ergab Werte von etwa $0,34 \pm 0,05 \text{ ns}$, was im Bereich der Zeitauflösung von 0,3 ns liegt, die in den Koinzidenzmessungen in Kapitel 4.5.1 auf Seite 85 festgestellt wurde. Die Histogramme der Fluoreszenzdaten und die angefitzten Funktionen sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Die ermittelten Lebensdauern sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst, wobei der Wert für 6,49 eV aus [RWZ14] übernommen wurde, da im aktuellen Experiment nicht genügend Ereignisse für eine aussagekräftige Lebensdauerermessung vorlagen. Es ist bereits aus den Graphen ersichtlich, dass mit steigender Anregungsenergie die Lebensdauer kürzer wird. Dies lässt sich mit der steigenden Zahl an angeregten Schwingungsmoden erklären, die für die Fluoreszenz eine ebenfalls steigende Zahl an möglichen Schwingungsübergängen und damit mehr Zerfallskanäle ermöglichen, was mit einer kürzeren Lebensdauer einhergeht. Demgegenüber ist die ermittelte Lebensdauer bei 21,75 eV um etwa eine Größenordnung höher, was zusammen mit der Energiebilanz den Schluss nahelegt, dass bei dem damit verbundenen Zerfallsprozess ein Zwischenschritt vor dem gemessenen Fluor-

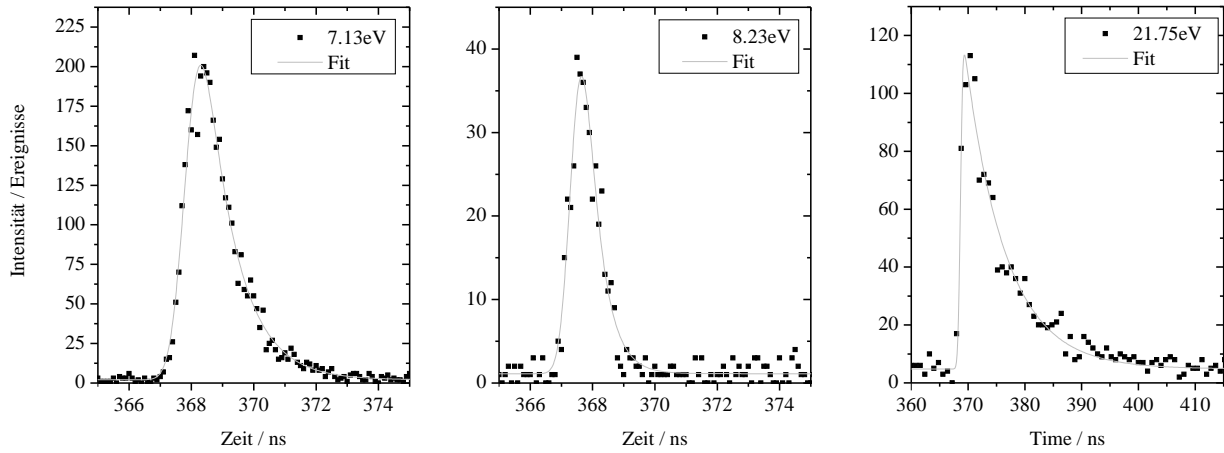


Abb. 5.21: Lebensdauern angeregter Zustände von Adamantan bei verschiedenen Anregungsenergien, erhalten aus der Fluoreszenz der angeregten Zustände. Die Zeitskala des Histogramms bei 21,75 eV unterscheidet sich von den beiden anderen Histogrammen. Angefittet wurde jeweils das Produkt einer Fehlerfunktion mit einem exponentiellen Abfall. Die erhaltenen Lebensdauern sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst, die Breite der Fehlerfunktionen liegt bei $0,34 \pm 0,05$ ns.

Energie	Lebensdauer / ns
6,49 eV	$1,34 \pm 0,03$
7,13 eV	$1,00 \pm 0,02$
8,23 eV	$0,48 \pm 0,02$
21,75 eV	$7,09 \pm 0,29$

Tab. 5.6: Lebensdauern angeregter Zustände aus Abb. 5.21. Der Wert für 6,49 eV stammt aus [RWZ14]. Die Abnahme der Lebensdauer mit höherer Anregungsenergie bei den ersten drei Messungen lässt sich mit einer Zunahme der möglichen Zerfallskanäle erklären, die hohe Lebensdauer bei 21,75 eV deutet auf einen anderen Zustand bzw. komplizierteren Zerfallsmechanismus hin.

reszenzzerfall existiert. Für die bereits angesprochenen Photoelektronen lässt sich aus deren Spektrum [TKO02] ihre Geschwindigkeit errechnen, wobei für eine Fluoreszenzanregung nur Elektronen ab einer Energie von 6,49 eV – 12,5 eV betrachtet werden, was Geschwindigkeiten von $1,5 \cdot 10^6$ – $2,1 \cdot 10^6$ m/s entspricht. Ihre mittlere freie Weglänge ℓ_{EF} in Gleichung 5.12 in der Targetzelle mit der Teilchendichte n bzw. dem Gasdruck p hängt vom Fluoreszenzwirkungsquerschnitt σ_{EF} ab, bei dem für diese Abschätzung nur

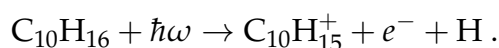
der Wert für 7,13 eV und $p = 6$ pa verwendet werden soll:

$$\ell_{EF} = (\sigma_{EF} \cdot n)^{-1} = \frac{RT}{\sigma_{EF} \cdot p} = 0,58 \text{ m} . \quad (5.12)$$

Zusammen mit den errechneten Geschwindigkeiten ergeben sich mittlere Stoßzeiten zwischen 275 ns und 385 ns, deutlich länger als die gemessenen 7,09 ns. Im Umkehrschluss wäre für eine Stoßzeit von 7,09 ns ein Wirkungsquerschnitt von $6,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ bzw. 610 Mb vonnöten. Eine Fluoreszenz durch Elektronenstöße kann mit dieser Abschätzung zwar nicht gänzlich ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlich, zumal σ_{EF} im Experiment von [BdHO74] in diesem Energiebereich nur linear mit der Elektronenenergie variiert.

Bildung von Adamantyl-Kationen $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$

Photoionisationsprodukte von Adamantan wurden bereits ausführlich untersucht, wobei ihr Vorkommen in interstellaren Medien hervorgehoben und regelmäßig die Frage nach ihrem Ionisationszustand aufgeworfen wird. Die Infrarotspektren von Adamantan⁺ [PSM12] und Adamantyl⁺ [PSO04, BLR07] wurden dabei mit einer Kombination aus DFT-Rechnungen und Experimenten studiert, in [SHD11] fand darüber hinaus eine Anregung im FUV-Bereich zwischen 10,2 eV und 11,8 eV statt. Hier wird auch die dissoziative Photoionisation von Adamantan beschrieben:



Nach der Photoionisation „verbleibt überschüssige Energie in den Vibrationsmoden des Adamantan-Kations, welche in der Separation einer C–H-Bindung resultiert“. Energetisch ist hierbei zwischen der Bildung von 1-adamantyl (+1,51 eV vom Grundzustand des Adamantan⁺) und 2-adamantyl (+1,98 eV) zu unterscheiden, bei denen das H-Atom einer CH-Gruppe respektive eines der H-Atome einer CH₂-Gruppe separiert wird. Nach [PSO04] wird die Bildung des energetisch tiefer liegenden 1-adamantyl im Verhältnis 1000:1 favorisiert, weswegen dieses im Folgenden betrachtet wird.

Die Photonenenergie von 21,75 eV verteilt sich auf die Ionisation mit 9,23 eV, 1,51 eV für die Abspaltung eines H-Atoms und 6 eV für die gemessene Fluoreszenz, womit

noch 5 eV für die kinetische Energie der Photoelektronen verbleibt. Angesichts der verwendeten Mittelwerte für die verschiedenen Spektren ergibt sich eine sinnvolle Verteilung der Anregungsenergie, die jedoch voraussetzt, dass die Fluoreszenz von 1-adamantyl jener von neutralem Adamantan gleicht, was jedoch unwahrscheinlich ist: Das energiereichere Ende des Fluoreszenzspektrums von Adamantan fällt mit dem HOMO-LUMO-Übergang des Moleküls zusammen. Bei einem Vergleich von verschiedenen Alkanen mit deren korrespondierenden Alkyl-Kationen [Rus13] fällt jedoch auf, dass die HOMO-LUMO-Energien der Alkyl-Kationen um 2–3 eV oder 20–30% geringer sind als die der Alkane. Sollte dieser Trend auch auf Adamantan anwendbar sein, kann sich das resultierende Fluoreszenzspektrum nicht im exakt gleichen Spektralbereich befinden und sollte zumindest verschoben sein. Dies wird von den vermessenen und berechneten Absorptionsspektren von Adamantan sowie den 1- und 2-adamantyl-Kationen unterstützt; die Absorption der Adamantyl-Kationen beginnt bei einer Anregungsenergie von 4–4,5 eV, statt 6,5 eV wie bei Adamantan. Fluoreszenzstrahlung in diesem Bereich wäre mit dem verwendeten CsTe-Detektor noch messbar gewesen, wurde jedoch im Experiment nicht nachgewiesen. Die Bildung von Adamantyl und Adamantyl-Kationen ist bei der Anregungsenergie von 21,75 eV daher zwar energetisch möglich und nach [PSO04, SHD11] durchaus wahrscheinlich, die gemessene Fluoreszenz stammt jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht von ihnen. Die Bildung dieser Photoprodukte kann experimentell mit Hilfe eines Massenspektrometers genauer untersucht werden.

Der Ursprung dieser Fluoreszenz kann damit nicht abschließend erklärt werden. Der Abschätzung nach liegt eine Anregung durch Photoelektronen im Bereich des Möglichen, wobei aber die Lebensdauer und Fluoreszenzintensität widersprüchliche Werte besitzen. Für die Energie der abgespaltenen Wasserstoffatome und ihre Stoßquerschnitte mit Adamantan-Molekülen liegen keinerlei Daten vor, so dass darüber keine Aussage getroffen werden kann.

5.6 Ursprung der Fluoreszenz im Adamantan-Molekül

Die elektronische Anregung durch die Vakuum-Ultraviolettstrahlung wurde in [Ray72] zuerst diskutiert, wobei die gemessenen Spektren nicht mit letzter Sicherheit interpretiert werden konnten. Der markante Peak bei 7,13 eV (vgl. hierzu Abb. 5.18 auf S. 124) konnte

hier in Absorptionsmessungen als ein Rydbergzustand identifiziert werden, wobei ausgenutzt wurde, dass diese Zustände aufgrund ihrer großen räumlichen Ausdehnung stark von einer hohen Teilchendichte in ihrer Umgebung „verschmiert“ werden, während Valenzübergänge hiervon deutlich weniger beeinträchtigt werden. Mit Stickstoff als spektroskopisch inertem Gas zusätzlich zu Adamantan in der Targetzelle konnte der Peak komplett unterdrückt und damit der Übergang als Rydbergübergang klassifiziert werden. Das Absorptionsspektrum wurde mit Hilfe der Rydbergformel zugeordnet, wobei anhand der verwendeten Quantendefekte die Peaks bei 6,49 eV einem $3s$ -artigen und 7,13 eV einem $3p$ -artigen Zustand zugeschrieben wurden. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass aufgrund der großen, käfigartigen Struktur sogar ein Rydbergelektron immer noch mit den restlichen Valenzelektronen interagieren könnte.

In [SB94] wurde der Energiebereich zwischen 6,38 eV und 6,76 eV mit Hilfe von $(2+1)$ -Photoionisationsexperimenten untersucht. Hier wird ebenfalls von einem $\sigma^2 \rightarrow \sigma 3s$ -Übergang gesprochen, dessen verschiedene Peaks sich mit vibronischen Übergängen erklären lassen. Zusammen mit Symmetrieüberlegungen für die angeregten Zustände konnten hierbei fünf der gemessenen Peaks zugeordnet werden, für den Rest wurden die Anregungsenergien aufgelistet.

Die möglichen $3N - 6 = 72$ Schwingungsmoden des Adamantan-Moleküls im elektronischen Grundzustand, ihre jeweiligen Energien, Symmetrien und die beteiligten Bindungen wurden in [Jen04] ausführlich untersucht. Die Energien für jede der Schwingungsmoden wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie und Verwendung des B3LYP-Funktional berechnet, wobei hier immer die Symmetrie des Adamantan-Moleküls mit einbezogen wurde. Die Ergebnisse beinhalten eine vollständige Übersicht über die beteiligten Streck- (C–C, C–H), Knick- (C–C–C), Wipp- (C–C–C, C–H, C–H₂), Scher- (C–H₂), Dreh- (C–H₂) und Wiegeschwingungen (C–H₂).

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Messungen sind konsistent mit der Untersuchung in [RWZ14], bei der die gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Adamantan mit berechneten Spektren verglichen wurden, welche mit dem Quantenchemieprogramm GAUSSIAN 09 erzeugt wurden. Die an jedem Übergang beteiligten elektronischen Zustände wurden mit DFT-Rechnungen für die Grund- und TDDFT-Rechnungen für den angeregten, $3s$ -ähnlichen Rydbergzustand ohne jegliche Symmetriebedigungen berechnet. Hierbei wurden das CAM-B3LYP-Funktional und ein 6-311++G**-Basissatz

verwendet (siehe [RWZ14] und die Verweise darin). Aus den Zuständen wurden für alle Übergänge die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren berechnet. In Abb. 5.22 ist ein Vergleich zwischen Rechnung und Messung dargestellt. Für die Darstellung wurden die

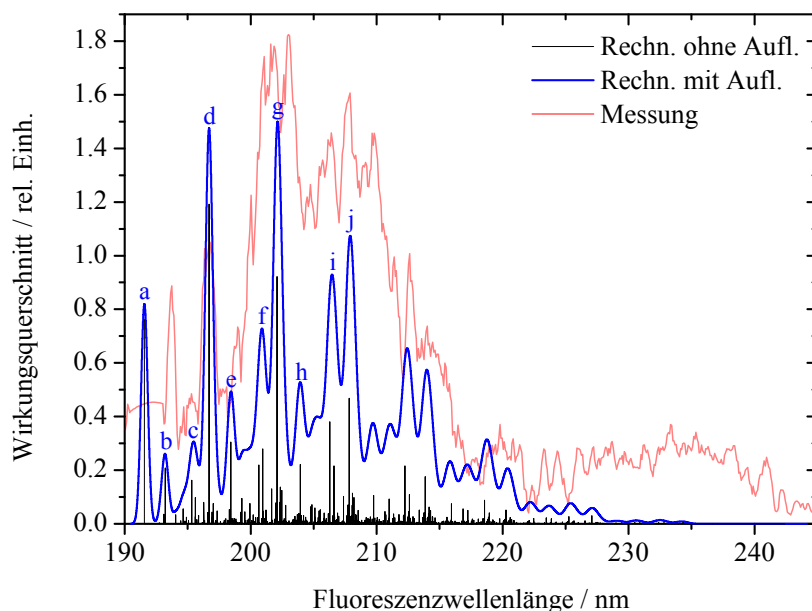


Abb. 5.22: Berechnete und gemessene Fluoreszenzspektren von Adamantan bei einer Anregungsenergie von 6,49 eV. In schwarz dargestellt sind die berechneten Übergänge und ihre relative Intensität. Die theoretischen Daten in blau wurden zusätzlich mit einer Gaußfunktion gefaltet, die in etwa der erzielten Auflösung der Messung entspricht. Die dominanten Übergänge a bis j sind in Tab. 5.7 genauer beschrieben.

berechneten Fluoreszenzübergänge in schwarz eingezeichnet. Die große Zahl der Linien resultiert aus Übergängen des Schwingungsgrundzustands des angeregten Moleküls in die möglichen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands sowie deren Linearkombinationen und Obertönen. Diese Daten wurden mit einer Gaußfunktion gefaltet, welche der erzielten Messauflösung entspricht, und in blau eingezeichnet. Das gemessene und geglättete Spektrum in rot wurde aus Abb. 5.17 von S. 122 übernommen. Es ist zu beachten, dass der energiereichste Fluoreszenzübergang bei 191 nm bzw. 6,49 eV gerade mit der HOMO-LUMO-Energie zusammenfällt, was dem Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen von Grund- und angeregtem elektronischen Zustand entspricht. Die weniger energiereichen Übergänge führen zu angeregten Vibrationsmoden des elektronischen Grundzustands, wobei in Abb. 5.22 einige markante Übergänge gekennzeichnet sind, welche zu den fünf intensivsten Schwingungsmoden

Schwingungsmode	Symm.	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Vibr. Grundzustand		x									
C-C-C Wippschw.	t_1		1			1*			1*		
C-C Streckschw.	t_2			1			1*			1*	
C-C-C Knickschw.	a_1			1			1 [†]				
C-H Wippschw.	t_2				1			1*,2			1*,2 [†]
C-H Wippschw.	t_2				1	1*	1*,1 [†]	1*,2	2*	2*	2*,1 [†]

Tab. 5.7: Auflistung der markantesten Schwingungsübergänge im Fluoreszenzspektrum von Adamantan aus Abb. 5.22 mit den zugehörigen Schwingungsmoden und der jeweiligen Symmetrie aus [RWZ14]. Die Übergänge finden vom Vibrationsgrundzustand des oberen Zustands zu angeregten Vibrationszuständen des unteren Zustands statt. Die Zahlen in der Tabelle geben die beteiligten Vibrationsniveaus für jede Schwingungsmode an. Markierungen * und [†] kennzeichnen eine simultane Anregung dieser Moden.

gehören. Die Zusammensetzung der mit a–j gekennzeichneten Peaks ist in Tabelle 5.7 nach der Simulation des Spektrums aus [RWZ14] angegeben. Während die Position der markanteren Peaks in Abb. 5.22 übereinstimmt, existieren im Vergleich teils deutliche Diskrepanzen zwischen Rechnung und Messung. Aus Ursache hierfür kann in Betracht gezogen werden, dass in den Rechnungen nur solche Schwingungsübergänge berücksichtigt wurden, welche vom Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands ausgehen. Bedingt durch die Bandbreite der anregenden Strahlung muss jedoch davon ausgegangen werden, dass weitere Schwingungszustände angeregt werden, welche beim Fluoreszenzzerfall andere Franck-Condon-Faktoren mit sich bringen und damit dem Spektrum weitere Übergänge hinzufügen. Eine Veränderung des Fluoreszenzspektrums kann auch bei einer höheren Anregungsenergie beobachtet werden. Die Spektren verlieren dabei zunehmend ihre Struktur, was mit einer größeren Mannigfaltigkeit an vibronischen Übergängen zusammenhängt, welche auch eine immer kürzere Lebensdauer des angeregten Zustands bedingt.

Die höher angeregten Zustände, z.B. der Peak bei 7,13 eV und folgende, werden in [VG09] als 3p-ähnlich und als Zustände mit höheren Drehimpulsquantenzahlen klassifiziert und als LUMO, LUMO+1 etc. bezeichnet. Der Grund für die deutlich höhere Intensität bei 7,13 eV im Vergleich zu 6,49 eV wird dem dreifach entarteten 3p-artigen Zustand bei der höheren Anregungsenergie zugeschrieben, mit dem eine größere Zustandsdichte einher geht. Dieses Modell kann laut [VG09] auch auf größere Diamantoide bis hin zu

Pentamantan angewendet werden.

Die Rechnungen aus [RWZ14] zeigen ebenfalls eine deutliche Absenkung der Symmetrie des angeregten elektronischen Zustands im Vergleich zum Grundzustand. Während der Grundzustand eine ausgeprägte T_d -Symmetrie zeigt und sowohl HOMO als auch LUMO symmetrisch sind, werden sowohl die Orbitale als auch die Struktur im angeregten Zustand stark verzerrt, wie in Abbildung 5.23 dargestellt ist. Dies ist nicht unerwartet,

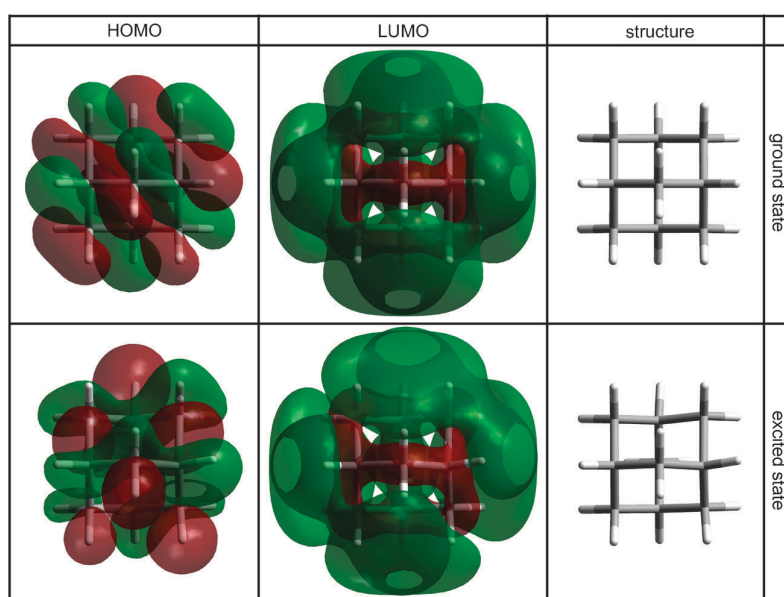


Abb. 5.23: Berechnete Iso-Flächen für HOMO und LUMO sowie die geometrische Struktur von Adamantan, übernommen aus [RWZ14], für den elektronischen Grundzustand und den ersten angeregten Zustand. Die Rechnungen wurden ohne Symmetriebeschränkungen durchgeführt, der Iso-Wert beträgt 0,018. Erkennbar ist die hohe Symmetrie des Grundzustands und die im Vergleich starke Verzerrung des angeregten Moleküls.

da der angeregte Zustand als „rydberg-ähnlich“ beschrieben wird [Ray72, VG09] und bereits in [PSM12] gezeigt werden konnte, dass das Adamantan-Kation $C_{10}H_{16}^+$ eine starke Jahn-Teller-Verzerrung aufweist und eine C_{3v} -Symmetrie besitzt. Die Rechnungen aus [RWZ14] zeigen, dass die Abweichungen der Bindungslängen von einer idealen tetraedrischen Konfiguration bei angeregtem und ionisiertem Adamantan vergleichbar groß sind, was den Schluss zulässt, dass die Verzerrung eher durch das fehlende Elektron im HOMO als durch das 3s-ähnliche Rydbergelektron hervorgerufen wird.

5.7 Fluoreszenzmessungen an höheren Diamantoiden

Neben Adamantan wurden auch die Spektren höherer Diamantoide (vgl. Abb. 5.1 auf S. 98) vermessen. Für diese Messungen musste je nach der Sublimationstemperatur (vgl. Tab. 5.1 auf S. 110) die Targetzelle beheizt werden, was im Experiment messbar mit einer Änderung der Absorption und Fluoreszenzausbeute, und damit auch der Gasdichte in der Targetzelle einher ging. Jedoch bestand keine Möglichkeit, den Gasdruck direkt zu messen, weshalb in den Spektren nur die jeweils gemessenen Strukturen, aber nicht ihre relative Intensität diskutiert werden können.

Dia- und Triamantan existieren jeweils nur in einer geometrischen Form, während ab Tetramantan, Pentamantan etc. eine zunehmende Zahl von Strukturen bei gleicher Zahl der „Käfige“ bzw. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome existiert. Die Unterschiede in der Geometrie haben hierbei in einigen Fällen einen größeren Einfluss auf die Energie des HOMO-LUMO-Übergangs (E_{HL}) als die Zahl der Käfige, jedoch lässt sich der Trend feststellen, dass E_{HL} ausgehend von Adamantan mit größeren Spezies kleiner wird und gegen den Wert der Bandlücke in Diamant von 5,45 eV konvergiert [VG09].

Die Fluoreszenzspektren von Dia- und Triamantan (Abb. 5.24) zeigen bei ähnlicher Anregungsenergie ein vergleichbares Bild: knapp unterhalb von E_{HL} existiert wie auch bei Adamantan ein dichtes Spektrum, welches aus einer großen Zahl von vibronischen Übergängen einher geht. Der Wellenlängenbereich, in dem die Fluoreszenz beobachtet wird, ist vergleichbar mit jenem von Adamantan, was auch für die folgenden höheren Diamantoide gilt. Das energiereiche Ende des Spektrums mit der kürzeren Wellenlänge fällt dabei mit E_{HL} zusammen. Das Spektrum wird mit steigender Anregungsenergie zu den längeren Wellenlängen hin etwas breiter, wenn mehr Übergänge mit einer geringeren Energiedifferenz ermöglicht werden, bei denen der untere Zustand sowohl mehr als auch höher angeregte Vibrationsmoden besitzt.

Die Spektren zweier Varianten von Tetra- und Pentamantan sind abermals den bislang gezeigten recht ähnlich, abgesehen von der erwarteten immer geringeren HOMO-LUMO-Energie und dem Wellenlängenbereich des Fluoreszenzspektrums. Im Fall von Tetramantan ist zu sehen, dass bei einer höheren Anregungsenergie im Bereich von 225 nm die Fluoreszenzintensität deutlich ansteigt. Im Hinblick auf die geringere E_{HL}

5.7 Fluoreszenzmessungen an höheren Diamantoiden

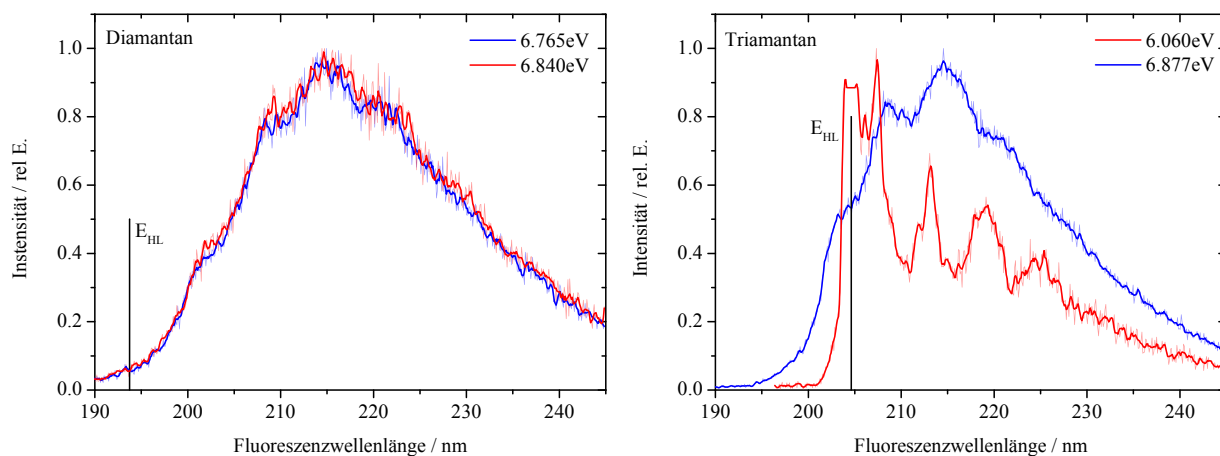


Abb. 5.24: Fluoreszenzspektren von Dia- und Triamantan bei verschiedenen Anregungsenergien (blass dargestellt) und geglättete Daten. Analog zu den Spektren von Adamantan sind in einem Energiebereich knapp unterhalb des HOMO-LUMO-Übergangs (E_{HL}) dichte Spektren zu beobachten, die sich im Experiment nicht auflösen lassen und deren Interpretation eine Rechnung erfordern.

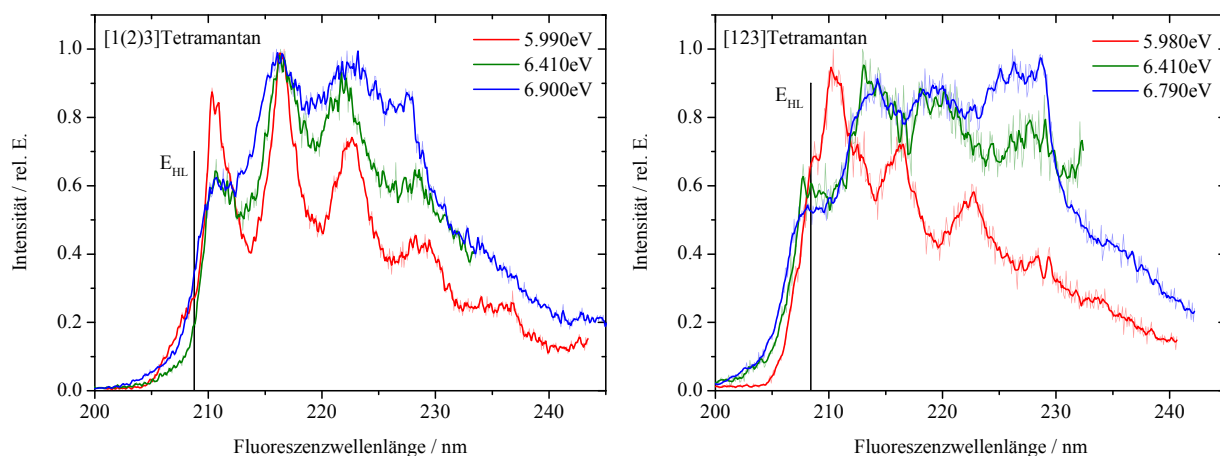


Abb. 5.25: Vergleich der Fluoreszenzspektren von [1(2)3]- und [123]Tetramantan bei verschiedenen Anregungsenergien (blass dargestellt) und geglättete Daten. Es fällt auf, dass die Ausprägung der Strukturen bei der niedrigsten Anregungsenergie bei [1(2)3]Tetram. stärker ist, sich jedoch trotz der unterschiedlichen Struktur die HOMO-LUMO-Energien (E_{HL}) und Entwicklung der Spektren mit steigender Anregungsenergie ähneln. Einige Spektren wurden wegen Artefakten im Fluoreszenzspektrum gekürzt.

im Vergleich zu Adamantan kann daher bei der höchsten Anregungsenergie nicht ausgeschlossen werden, dass hier bereits $3p$ -artige Zustände angeregt werden und die damit verbundenen vibronischen Übergänge die erkennbaren Peaks bei niedrigeren Anregungsenergien überlagern. Auch Pentamantan zeigt ein solches Verhalten. In den

5 Fluoreszenzmessungen an Diamantoiden

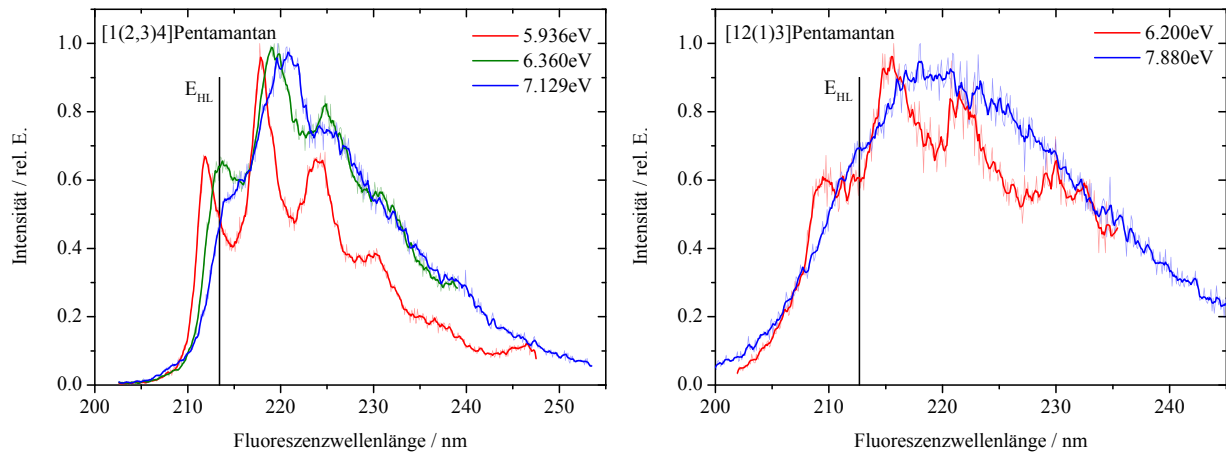


Abb. 5.26: Fluoreszenzspektren von [1(2,3)4]- und [12(1)3]Pentamantan bei verschiedenen Anregungsenergien. Sofern die Spektren mit ähnlichen Anregungsenergien verglichen werden, lässt sich hier ebenfalls eine große Ähnlichkeit feststellen, jedoch ist die Fluoreszenzausbeute im Fall von [12(1)3]Pentam. geringer, sofern sich das bei einem nicht bekannten Druck in der Targetzelle aussagen lässt.

Spektren von [1(2,3)4]Pentamantan verschwindet die sichtbare Struktur zwischen den Anregungsenergien von 5,936 eV und 6,360 eV fast völlig, hier wäre eine weitere Untersuchung über die Energien der 3s- und 3p-Zustände sinnvoll, um die Annahme zu prüfen, dass die unterschiedlichen Schwingungsübergänge die Strukturen überlagern. In allen Fällen kann eine abschließende Interpretation der Spektren nur mit Hilfe weiterer Rechnungen analog zu denen in [RWZ14] vorgenommen werden, um die sich ergebenden Formen der Fluoreszenzspektren vergleichen zu können. Dies wird in der kommenden Dissertation von Robert Richter, TU Berlin, vorgestellt.

Den Messungen, insbesondere an Tetra- und Pentamantan waren aufgrund der geringen verfügbaren Probenmengen deutlich engere Grenzen gesetzt als jenen von Adamantan, welches kommerziell verfügbar ist und immer wieder als Standard verwendet wurde. Teils konnten daher Messungen trotz nicht zufriedenstellender Ergebnisse, wie z.B. Reflexen im Fluoreszenzspektrum, nicht wiederholt werden. Einer abermaligen detaillierten Untersuchung sollte daher eine theoretische Untersuchung der zu erwarteten Spektren und der damit verknüpften Anregungsenergien vorausgehen, um die Proben besser nutzen zu können.

5.8 Fazit

Dieses Kapitel behandelte spektral- und zeitaufgelöste Messungen an Diamantoiden und insbesondere Adamantan, über die die elektronische Struktur dieser Klasse von Molekülen näher ergründet werden sollte. Zu Beginn dieser Messungen war bekannt, dass Diamantoide fluoreszieren können, jedoch nicht, ob sie sich bei der elektronischen Anregung und Fluoreszenz eher wie Festkörper bzw. Cluster oder eher wie Moleküle verhalten (siehe Abschnitt 5.2).

Für die ersten dispergierten Fluoreszenzmessungen wurde ein Normal-Incidence-Spektrometer verwendet (Abb. 5.2 auf S. 100), welches jedoch aufgrund seiner Bauform nicht zur Targetkammer passte und nicht genau fokussiert werden konnte. Daher wurde ein Seya-Namioka-Spektrometer wieder aufgebaut und charakterisiert, welches für die Messungen an Diamantoiden (Abb. 5.6 auf S. 107) sowie weiteren Messkampagnen verwendet wurde [RSO15], bei denen ähnliche experimentelle Beschränkungen vorlagen.

Für die Messungen wurden die jeweiligen Proben in eine mit Magnesiumfluorid-Fenstern vollständig verschließbare Targetzelle gefüllt (Abb. 5.8 auf S. 109) und die dispergierte Fluoreszenz bei verschiedenen Anregungsenergien vermessen. Die absolut normierten Messungen bedingten jedoch eine Messung des Gasdrucks in der Targetzelle, weshalb dieser Aufbau hierfür nicht verwendet werden konnte und statt dessen die PIFS-Apparatur mit einer differenziell gepumpten Targetzelle verwendet wurde (Abschnitt 5.4.1 auf Seite 109).

Alle Diamantoide fluoreszierten erst ab einer Anregungsenergie größer oder gleich des HOMO-LUMO-Übergangs. Die Energie dieses Übergangs nimmt mit steigender Größe der Diamantoide ab, wie in Tabelle 5.1 auf Seite 110 zu sehen ist. Alle vermessenen Fluoreszenzspektren besitzen Energien im Bereich dieses Übergangs, der auch mit dem höherenergetischen Ende dieser Spektren zusammenfällt (Abbildungen 5.24, 5.25 und 5.26 ab Seite 139). Die Fluoreszenzspektren sind, abhängig von Art und Struktur des Diamantoids, bei einer Anregung mit der HOMO-LUMO-Energie wenig bis merklich strukturiert, verlieren diese Struktur aber mit steigender Anregungsenergie.

Die DFT- und TD-DFT-Rechnungen aus [RWZ14] in Abschnitt 5.6 zur geometrischen und elektronischen Struktur und der Fluoreszenz von Adamantan erklären diese Fluoreszenz

mit der elektronischen Anregung der Molekülorbitale $\sigma^2 \rightarrow \sigma 3s$, wobei der angeregte Zustand als Rydberg-artig beschrieben wird. Die hohe Symmetrie des Adamantan-Moleküls ist im angeregten Zustand stark herabgesetzt. Der Fluoreszenzübergang führt im elektronischen Grundzustand auf eine Vielzahl von angeregten Vibrationszuständen, wobei die Zahl der möglichen Übergänge mit steigender Anregungsenergie größer wird, wodurch sich die Struktur des Fluoreszenzspektrums immer undefinierter wird und die Lebensdauer der angeregten Zustände abnimmt (siehe Tab.5.6 auf Seite 131).

Die Ergebnisse der absolut normierten Messungen sind in Abschnitt 5.5.3 ab S. 122 vorgestellt und ergaben Fluoreszenzemissionswirkungsquerschnitte im Bereich von wenigen Megabarn und Photoabsorptionswirkungsquerschnitte im Bereich weniger zehn Megabarn mit Unsicherheiten von knapp 50%. Oberhalb der Ionisationsschwelle wurde bei einer Anregungsenergie von 21,75 eV ein Fluoreszenzspektrum gemessen, welches den Spektren bei einer Anregungsenergie unterhalb der Ionisationsschwelle gleicht (Abschnitt 5.5.5 ab Seite 127). Der Mechanismus, welcher zu dieser Fluoreszenz führt, ist bislang ungeklärt. Eine eventuelle Fragmentierung könnte mit Hilfe eines Massenspektrometers aufgeklärt werden, eine Ionisation mit nachfolgender Fluoreszenz hingegen mit einem Elektron-Photon-Koinzidenzexperiment.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Neutraldissoziation von doppelt angeregten Wasserstoffmolekülen über die koinzident emittierte Fluoreszenz der atomaren Fragmente. Die Untersuchungen dienten der Überprüfung sowohl von bisherigen Experimenten [OMK04, TON09, TON10] als auch von zwei unterschiedlichen theoretischen Modellen dieser Neutraldissoziation [MIK07, JDH10] mit unterschiedlichen Vorhersagen für die Emissionswinkel der Fluoreszenz. Zur Durchführung der Messungen wurde eine Apparatur zur zeit- und winkelaufgelösten Messung von Photon-Photon-Koinzidenzen unter Verwendung von orts- und zeitauflösenden Detektoren aufgebaut. Die Abbildungen von Photonen-Emissionswinkeln auf die Detektoroberfläche wurden für zwei Varianten der Konstruktion dieser Apparatur simuliert.

Eine Variante verwendet zwei parabolische Spiegel, um die Fluoreszenz zu kollimieren und auf die Oberflächen zweier Detektoren abzubilden; in der anderen Variante werden die Detektoren direkt um das Wechselwirkungsvolumen positioniert. Die Simulation zeigte, dass die optische Abbildung eine sehr geringe Toleranz gegen eine Dejustierung der parabolischen Spiegel aufweist und aufgrund dessen die Verwendung nur für Messungen ratsam ist, bei denen die Winkelauflösung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der Vorteil dieser Bauweise ist der vergleichsweise große Abstand der Detektoren zum Wechselwirkungsvolumen, was einen Einsatz für die Messung von Fluoreszenz unterhalb von 120 nm mit Open-Face-Detektoren ermöglicht, welche ansonsten aufgrund des hohen Hintergrunddrucks nicht verwendbar sind.

Mit der einfacheren Variante ohne parabolische Spiegel wurden druckabhängige Messungen von Lyman- α -Koinzidenzen nach Neutraldissoziation des Wasserstoffmoleküls,

verursacht durch die Photoanregung in doppelt angeregte elektronische Zustände, durchgeführt. Messungen aus [TON10] zeigten in der Lebensdauer der Fluoreszenz eine starke Druckabhängigkeit, welche sich bei berechneten Drücken von 400 mPa und 20 mPa um den Faktor 2 unterschieden und im Falle des geringeren Drucks nur noch die Hälfte des Literaturwertes für einen Lyman- α -Zerfall ergaben. Dies wurde über eine Verschränkung der beiden H(2p)-Fragmente und deren Kollision mit umgebenden Gasmolekülen erklärt. Die Messungen wurden in dieser Arbeit bei Drücken von 400 mPa, 200 mPa und 100 mPa durchgeführt, jedoch keine derartige Druckabhängigkeit nachgewiesen. Bei der Durchführung der Messreihe und der Auswertung zeigte sich, dass diese Art der Messungen durch die geringe Ausbeute von koinzident emittierter Fluoreszenz sowohl eine große Integrationszeit als auch Detektoren benötigen, die einen möglichst großen Raumwinkel um das Wechselwirkungsvolumen abdecken, um ein hinreichend gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Trotz des nichttrivialen Experiments konnte die Funktionsfähigkeit der Apparatur gezeigt und ihre Möglichkeiten charakterisiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Lumineszenz von Diamantoiden im UV-Spektralbereich, welche in 2009 zum ersten Mal beschrieben wurde [LKW09] und für die zunächst die Rekombination von Exzitonen als Ursprung vermutet wurde. Für eine systematische Untersuchung von reinen und funktionalisierten Diamantoiden wurde ein Seya-Namioka-Spektrometer aufgebaut, welches aufgrund des Öffnungswinkels von 70° mit der verwendeten Targetkammer der AG Möller, TU Berlin, kompatibel war. Die Fluoreszenz aller vermessenen Diamantoiden bei Anregungsenergien zwischen 5,5 eV und 9,0 eV zeigte ein breites Fluoreszenzspektrum zwischen 185 nm und 235 nm, dessen höherenergetische Begrenzung mit der Energie des HOMO-LUMO-Übergangs zusammenfällt. Bei der Untersuchung zeigte sich auch, dass eine Funktionalisierung von Adamantan, z.B. mit einer Thiol-Gruppe, typischerweise zu einem Quenching der Fluoreszenz führt, so dass diese kaum oder gar nicht mehr nachweisbar ist [Wol12]. Das Fluoreszenzspektrum von Adamantan wurde in [RWZ14] mit Hilfe von TD-DFT-Berechnungen nachvollzogen und ihr Ursprung als vibronischer Übergang zwischen den $\sigma^{13s/3p} \rightarrow \sigma^2$ -Zuständen des Moleküls identifiziert. Entsprechende Berechnungen für höhere Diamantoiden werden in der kommenden Arbeit von Robert Richter, TU Berlin, vorgestellt.

Für eine Messung der absolut normierten Photoabsorptions- Fluoreszenz- und Pho-

toionisationsquerschnitte wurde hingegen die PIFS-Apparatur mit einer differentiell gepumpten Targetzelle verwendet. Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung am Strahlrohr U125/2 10m-NIM wurden die Quanteneffizienzen der PIFS-Apparatur bestimmt und die gemessenen Daten über bekannte Fluoreszenzwirkungsquerschnitte von atomarem Stickstoff nach Neutraldissoziation des N_2 -Moleküls auf absolute Werte skaliert. Die Wirkungsquerschnitte nach Photonenanregung zwischen 6,5 eV und 29 eV wurden mit Unsicherheiten in der Größenordnung von 50% bestimmt. Bei der Anregung oberhalb der Ionisationsschwelle von 9,23 eV wurde im Bereich von 22 eV eine bislang nicht dokumentierte Fluoreszenz gemessen, welche jener nach Anregung bei 7,13 eV, unterhalb der Ionisationsschwelle, stark ähnelt. Diese Fluoreszenz konnte weder durch eine Anregung mit Photoelektronen noch durch die Bildung von Adamantyl-Kationen erklärt werden, so dass der zugrunde liegende Prozess in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden konnte. Abgesehen von dieser offenen Frage konnten die Messreihen an den Diamantoiden erfolgreich die elektronischen und Fluoreszenzeigenschaften dieser Gruppe von Kohlenwasserstoffen bei Anregung unterhalb der Ionisationsschwelle aufklären.

Durch die Bauform des Seya-Namioka-Spektrometers war es auch möglich, das Spektrometer für Messungen der Fluoreszenz von flüssigem Wasser nach Anregung der O K-Schale in einem Liquid-Jet-Experiment in Kooperation mit der AG Winter, Helmholtz-Zentrum Berlin, zu verwenden, deren Ergebnisse in der kommenden Arbeit von Andreas Hans vorgestellt werden. Ebenso war es möglich, mit dem Spektrometer zum ersten Mal Fluoreszenzmessungen an Xenon nach Ionenstoßanregung durch Xe^{54+} mit einer Energie von 200 MeV/u am ESR-Gastarget der Gesellschaft für Schwerionenforschung durchzuführen [RSO15].

Im Vorfeld der hier durchgeführten Experimente wurde mit ARGUS eine Software entwickelt, welche die Signale der zur Verfügung stehenden Widerstands- Keil- und Streifen- sowie Delay-Line-Detektoren auslesen, darstellen und abspeichern kann. Neben den Fluoreszenzdetektoren besteht die Möglichkeit, über eine GPIB-Schnittstelle angeschlossene Geräte wie KEITHLEY-Picoamperemeter auszulesen, so dass Daten wie Ionenströme ohne Zuhilfenahme externer Geräte aufgezeichnet werden können. Ebenso ist ARGUS mit Interfaces für die Ansteuerung der Strahlrohre bei DESY und BESSY II ausgestattet, so dass die Anregungsenergie programmatisch gesteuert werden kann.

Die Erkenntnisse aus den Photon-Photon-Koinzidenzmessungen trugen außerdem dazu bei, dass alle Messungen durch Zeitinformationen für die registrierten Ereignisse ergänzt werden können und so jeder gemessenen Fluoreszenzlinie eine Lebensdauer zugeordnet werden kann. Dies kann genutzt werden, um beispielsweise die Besetzung des oberen Zustands eines Fluoreszenzübergangs durch verschiedene Kaskaden aufzuklären, da hier verschiedene Lebensdauern in einem Zerfall sichtbar werden.

ARGUS war von 2010 bis 2014 im Einsatz und wurde von METRO abgelöst, welches von Philipp Schmidt in Python statt in LabView geschrieben wurde. Hierfür wurde ein völlig neues Programmgerüst geschaffen, welches deutlich variabler ist als jenes von ARGUS, aber die Befehle zur Hardwareansteuerung im Wesentlichen beibehielt.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, angefangen bei Prof. Arno Ehresmann, der mir überhaupt die Gelegenheit gab, diese Arbeit in seiner Gruppe durchzuführen. Ebenfalls danken möchte ich André Knie, der seit der Diplomarbeit ein angenehmer Zimmer- Messzeit- und überhaupt Zeitgenosse war und der mit in einigen Diskussionen gute Ideen gegeben hat. Der Arbeitsgruppe möchte ich für die nette und entspannte Atmosphäre und den gelegentlichen Blödsinn danken, die einem die anstrengenden Zeiten deutlich leichter machen. Dabei sollen natürlich die Spektroskopen nicht zu kurz kommen, mit denen auch komplizierte Unterfangen mit dem nötigen Humor genommen und dann zum Erfolg gebracht werden. Dies alles wäre natürlich ohne den administrativen Teil der Gruppe, Andrea Wecker und Carola Pfitzmann, sowie unseren Techniker Andreas Nehls nicht möglich.

Danken möchte ich auch der Helmholtz Graduate School und der Wissenschaftsstiftung Kleinkauf für die Förderung und Unterstützung meiner Arbeit.

Den Teams bei den Einrichtungen BESSY II und DESY sei ebenfalls gedankt, da ohne deren Einsatz keine der Messzeiten überhaupt stattgefunden hätte.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern für alles danken, die mich während der gesamten Zeit unterstützt haben.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Kassel, den 21. Februar 2016

Philipp Reiß

Abbildungsverzeichnis

2.1	Koordinaten und Bezeichnungen im zweiatomigen Molekül	14
3.1	BESSY II-Fill Pattern während einer der Koinzidenz-Messzeiten	39
3.2	Flusskurve des U125/2 10m-NIM, aufgenommen mit einer kalibrierten PtSi- Photodiode	40
3.3	Argus: Schema der interagierenden Programmschleifen	44
3.4	Argus: Darstellung einer Delay Line für deren Positionsbestimmung	45
3.5	Argus: Koordinatensystem einer Delay-Line-Hex-Anode	46
4.1	Qualitative Darstellung einiger Potentialkurven in H_2 mit Grenze der adiabati- schen Näherung	53
4.2	Vergleich der Winkelverteilungen von Lyman- α -Koinzidenzen aus Theorie [MIK07] und Experiment [TON09]	58
4.3	Vergleich der Winkelverteilungen von Lyman- α -Koinzidenzen aus Theorie [JDH10] und Experiment [TON09]	60
4.4	Koinzidenzapparatur A: Darstellung der Detektorgeometrie	64
4.5	Koinzidenzapparatur A: Darstellung des Koordinatensystems auf der Detektor- oberfläche	65
4.6	Koinzidenzapparatur A: Darstellung der Intensitätsverteilung Einfluss der Justa- geunsicherheiten	67
4.7	Koinzidenzapparatur B: Darstellung der Detektorgeometrie	68
4.8	Koinzidenzapparatur B: Darstellung der Abbildung des Fluoreszenzlichtes auf die Detektoroberfläche durch einen Parabolspiegel	69
4.9	Koinzidenzapparatur B: Vergleich zwischen einem Photo der Abbildung eines Parabolspiegels und einer Simulation.	72

4.10	Koinzidenzapparatur B: Auswertung der simulierten Intensitätsverteilung und Übertrag in einen Graphen	73
4.11	Koinzidenzapparatur B: Auswirkung einer ungenauen Justage um 1 mm in jede Richtung.	74
4.12	Koinzidenzapparatur B: Darstellung der Bildverzerrung durch Parabolspiegel bei ungenauer Justierung	75
4.13	Targetzelle: Gaszelle, geschlossen, für Absolutnormierungsmessungen mit Photomultipliern	77
4.14	Targetzelle: Gasezelle, kompakt, mit dicht am Wechselwirkungsvolumen liegenden Öffnungen um den einsehbaren Winkelbereich so groß wie möglich zu halten . .	78
4.15	Schema der Datenaufnahme für Koinzidenzmessungen	79
4.16	Fluoreszenzausbeute von Wasserstoff im Bereich von 30 eV und Literaturvergleich	81
4.17	Übersicht über die Koinzidenzkarte zur Darstellung der Systematik	83
4.18	Ausschnitt der Koinzidenzkarte eines Bunches	84
4.19	Zeitstruktur der Wasserstofffluoreszenz bei verschiedenen Drücken und 33,66 eV.	86
4.20	Vergleich der Fluoreszenzspektren von Wasserstoff am BW3 und 10m-NIM . . .	88
4.21	Zeitstruktur der Wasserstofffluoreszenz am Strahlrohr 10m-NIM	89
4.22	Abhängigkeit der Lebensdauer τ im langgezogenen Peak der Wasserstofffluoreszenz vom inversen Gasdruck in der Zelle	90
4.23	Koinzident gemessene Lebensdauern bei 33,66 eV und verschiedenen Gasdrücken.	92
4.24	Koinzident gemessene und aufintegrierte Lebensdauern bei 36 eV aus [Tul11] . .	93
5.1	Strukturen und Namen der vermessenen Diamantoide	98
5.2	Diamantoide: Photo des bisher verwendeten OLMO an Diamantoid-Targetkammer	100
5.3	Darstellung des Seya-Namioka-Spektrometers in verschiedenen Ansichten . . .	102
5.4	Geometrische Eigenschaften des Seya-Namioka-Spektrometers	105
5.5	Diamantoide: Fokusslängen des Austrittsarm bei verschiedenen Längen des Eintrittsarms über den nutzbaren Wellenlängenbereichs	106
5.6	Diamantoide: Photo des neuen Seya-Namioka-Spektrometers an Diamantoid-Targetkammer	107
5.7	Darstellung der Auflösung des Seya-Namioka-Spektrometers	108
5.8	Diamantoide: Photo der Diamantoid-Targetzelle	109
5.9	Photos des Gaseinlasssystems für Diamantoide an der PIFS-Apparatur	111
5.10	Laterale Quanteneffizienz des verwendeten Detektors und Beispiel	113
5.11	Mit der PIFS gemessene Streulicht-Flusskurven am 10m-NIM Strahlrohr	115
5.12	Offsetbestimmung der NIM-Flusskurve mit bekannten Wirkungsquerschnitten .	116

5.13	Quanteneffizienzen der PIFS in 0. und 1. Ordnung	117
5.14	Vergleich zweier Kalibriermessungen im Bereich 120nm zu Normierungszwecken	118
5.15	Spektren mit verwendeten N ₂ -Fluoreszenzlinien zur Absolutnormierung	119
5.16	Absolute Wirkungsquerschnitte aus N ₂ und gewichtetes Mittel	121
5.17	Absolut normierte Fluoreszenzspektren von Adamantan	122
5.18	Absolut normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum von Adamantan	124
5.19	Absolut skaliertes Absorptionsspektrum von Adamantan	125
5.20	Absolute Fluoreszenzintensität und Ionenstrom von Adamantan im Anregungs- energiebereich zwischen 6 eV und 29 eV.	128
5.21	Lebensdauern angeregter Zustände von Adamantan bei verschiedenen Anre- gungsenergien	131
5.22	Gemessenes und berechnetes Fluoreszenzspektrum von Adamantan	135
5.23	Darstellung der berechneten HOMO- und LUMO-Orbitale sowie Struktur von Adamantan aus [RWZ14]	137
5.24	Fluoreszenzspektren von Dia- und Triamantan bei verschiedenen Anregungsener- gien	139
5.25	Fluoreszenzspektren von [1(2)3]- und [123]Tetramantan bei verschiedenen Anre- gungsenergien	139
5.26	Fluoreszenzspektren von [1(2,3)4]- und [12(1)3]Pentamantan bei verschiedenen Anregungsenergien	140

Literaturverzeichnis

- [AKU88] Arai, S., T. Kamosaki, M. Ukai, K. Shinsaka, Y. Hatano, Y. Ito, H. Koizumi, A. Yagishita, K. Ito and K. Tanaka. *Lyman- α , Lyman- α coincidence detection in the photodissociation of doubly excited molecular hydrogen into two H(2p) atoms*. J. Chem. Phys., 88(5), 3016 (1988).
- [AST93] Allamandola, L. J., S. A. Sandford, A. G. G. M. Tielens and T. M. Herbst. *Diamonds in dense molecular clouds: a challenge to the standard interstellar medium paradigm*. Science, 260, 64 (1993).
- [ASY82] Ajello, J. M., S. K. Srivastava and Y. L. Yung. *Laboratory studies of UV emissions of H₂ by electron impact. The Werner- and Lyman-band systems*. Phys. Rev. A, 25(5), 2485 (1982).
- [AYM86] Arai, S., T. Yoshimi, M. Morita, K. Hironaka, T. Yoshida, H. Koizumi, K. Shinsaka, Y. Hatano, A. Yagishita and K. Ito. *Lyman- α excitation spectra in the photodissociation of the doubly excited states of H₂*. Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust., 4(1), 65 (1986).
- [BdHO74] Beenakker, C., F. de Heer and L. Oosterhoff. *$^1B_{2u}$ - $^1A_{1g}$ fluorescence from benzene produced by electron impact (0-30 eV)* (1974).
- [BFG01] Bahrdf, J., W. Frentrop, A. Gaupp, M. Scheer, W. Gudat, G. Ingold and S. Sasaki. *A quasi-periodic hybrid undulator at BESSY II*. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., 467-468, 130 (2001).
- [BFG06] Bozek, J. D., J. E. Furst, T. J. Gay, H. Gould, a. L. D. Kilcoyne, J. R. Machacek, F. Martín, K. W. McLaughlin and J. L. Sanz-Vicario. *Production of excited atomic hydrogen and*

- deuterium from H_2 and D_2 photodissociation*. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 39(23), 4871 (2006).
- [BL72] Barat, M. and W. Lichten. *Extension of the Electron-Promotion Model to Asymmetric Atomic Collisions*. Phys. Rev. A, 6(1), 211 (1972).
- [BLR07] Bauschlicher, Jr., C. W., Y. Liu, A. Ricca, A. L. Mattioda and L. J. Allamandola. *Electronic and Vibrational Spectroscopy of Diamondoids and the Interstellar Infrared Bands between 3.35 and 3.55 μm* . Astrophys. J., 671(1), 458 (2007).
- [CCC03] Chen, Y.-R., H.-C. Chang, C.-L. Cheng, C.-C. Wang and J. C. Jiang. *Size dependence of CH stretching features on diamond nanocrystal surfaces: Infrared spectroscopy and density functional theory calculations*. J. Chem. Phys., 119(20), 10626 (2003).
- [CLM93] Chung, Y. M., E.-M. Lee, T. Masuoka and J. A. R. Samson. *Dissociative photoionization of H_2 from 18 to 124 eV*. J. Chem. Phys., 99(2), 885 (1993).
- [Dem03] Demtröder, W. *Molekülphysik: theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Verlag München Wien (2003).
- [DMP03] Dahl, J. E. P., J. M. Moldowan, T. M. Peakman, J. C. Clardy, E. Lobkovsky, M. M. Olmstead, P. W. May, T. J. Davis, J. W. Steeds, K. E. Peters, A. Pepper, A. Ekuan and R. M. K. Carlson. *Isolation and structural proof of the large diamond molecule, cyclohexamantane ($C_{26}H_{30}$)*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 42(18), 2040 (2003).
- [ES15] Elektronen-Synchrotron, D. DESY-Homepage (2015). URL www.desy.de.
- [FHA06] Filik, J., J. N. Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E. P. Dahl, S. Liu and R. M. K. Carlson. *Raman spectroscopy of diamondoids*. Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc., 64(3), 681 (2006).
- [FS09] Fokin, A. A. and P. R. Schreiner. *Band gap tuning in nanodiamonds: first principle computational studies*. Mol. Phys., 107(8-12), 823 (2009).
- [GMFM95] Glass-Maujean, M., H. Frohlich and P. Martin. *H_2 doubly-excited-state assignment from the determination of the orbital state of the $H^*(n = 3)$ photodissociation fragments*. Phys. Rev. A, 52(6), 4622 (1995).
- [GMJR10] Glass-Maujean, M., C. Jungen, G. Reichardt, A. Balzer, H. Schmoranzner, A. Ehresmann, I. Haar and P. Reiss. *Competing decay-channel fluorescence, dissociation, and ionization in superexcited levels of H_2* . Phys. Rev. A, 82(6), 062511 (2010).

- [GMJS10] Glass-Maujean, M., C. Jungen, H. Schmoranzer, A. Knie, I. Haar, R. Hentges, W. Kielich, K. Jänkälä and A. Ehresmann. *H₂ Superexcited States: Experimental and Theoretical Characterization of their Competing Decay-Channel Fluorescence, Dissociation, and Ionization*. Phys. Rev. Lett., 104(18), 183002 (2010).
- [GMS05] Glass-Maujean, M. and H. Schmoranzer. *Dissociation dynamics of doubly excited states of molecular hydrogen*. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 38(8), 1093 (2005).
- [GMSJ12] Glass-Maujean, M., H. Schmoranzer, C. Jungen, I. Haar, A. Knie, P. Reiss and A. Ehresmann. *Ab initio nonadiabatic study of the $3p\pi D^1 \Pi_u^+$ state of H₂ and D₂*. Phys. Rev. A, 86(5), 052507 (2012).
- [Jac02] Jackson, J. D. *Klassische Elektrodynamik*. Walter Gruyter Berlin New York dritte Auflage, 2, 938 (2002).
- [JCC02] Jagutzki, O., A. Cerezo, A. Czasch, R. Dorner, M. Hattas, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber, H. Schmidt-Bocking and G. Smith. *Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode*. IEEE Trans. Nucl. Sci., 49(5), 2477 (2002).
- [JDH10] Jänkälä, K., P. V. Demekhin, S. Heinäsmäki, I. Haar, R. Hentges and A. Ehresmann. *Theoretical description of dissociative $\gamma \rightarrow 2\gamma$ scattering in diatomic molecules*. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 43(6), 065104 (2010).
- [Jen04] Jensen, J. O. *Vibrational frequencies and structural determination of adamantane*. Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc., 60(8-9), 1895 (2004).
- [JMUP98] Jagutzki, O., V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Meyer, R. Doerner and H. W. Schmidt-Boecking. *Fast position and time-resolved read-out of microchannelplates with the delay-line technique for single-particle and photon-detection*. In M. R. Descour and S. S. Shen, Editors, *Proc. SPIE 3438, Imaging Spectrom. IV*, Pages 322–333 (1998). URL <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=957040>.
- [Kni09] Knie, A. *Spektroskopie an H₂-Molekülen zur Charakterisierung des U125/2 10 m-NIM Strahlrohres bei BESSY II im Anregungswellenlängenbereich von 75,0 bis 79,2 nm*. Dissertation, Universität Kassel (2009).
- [KS02] Korolkov, D. V. and O. V. Sizova. *Electronic structure of adamantane*. Int. J. Quantum Chem., 88(April), 606 (2002).

- [LAD89] Lewis, R. S., E. Anders and B. T. Draine. *Properties, detectability and origin of interstellar diamonds in meteorites*. Nature, 339, 117 (1989).
- [Lar97] Larmor, J. *A Dynamical Theory of the Electric and Luminiferous Medium. Part III. Relations with Material Media*. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 190, 205 (1897).
- [LBB94] Larsson, C., A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin and T. Möller. *First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB*. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., 337(2-3), 603 (1994).
- [LC79] Lampton, M. and C. W. Carlson. *Low-distortion resistive anodes for two-dimensional position-sensitive MCP systems*. Rev. Sci. Instrum., 50(9), 1093 (1979).
- [LKD09] Landt, L., K. Klünder, J. Dahl, R. Carlson, T. Möller and C. Bostedt. *Optical Response of Diamond Nanocrystals as a Function of Particle Size, Shape, and Symmetry*. Phys. Rev. Lett., 103(4), 047402 (2009).
- [LKW09] Landt, L., W. Kielich, D. Wolter, M. Staiger, A. Ehresmann, T. Möller and C. Bostedt. *Intrinsic photoluminescence of adamantane in the ultraviolet spectral region*. Phys. Rev. B, 80(20), 205323 (2009).
- [LLH07] Lenzke, K., L. Landt, M. Hoener, H. Thomas, J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, T. Möller and C. Bostedt. *Experimental determination of the ionization potentials of the first five members of the nanodiamond series*. J. Chem. Phys., 127(8), 084320 (2007).
- [LRL67] Leventhal, M., R. Robiscoe and K. Lea. *Velocity Distribution of Metastable H Atoms Produced by Dissociative Excitation of H₂*. Phys. Rev., 158(1), 49 (1967).
- [Mar03] Marchand, A. P. *Chemistry. Diamondoid hydrocarbons—delving into nature’s bounty*. Science, 299(5603), 52 (2003).
- [MIK07] Miyagi, H., A. Ichimura and N. Kouchi. *Theoretical study on the angular correlation of two Lyman- α photons generated by single-photon absorption of a hydrogen molecule*. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 40(3), 617 (2007).
- [MJL81] Martin, C., P. Jelinsky, M. Lampton, R. F. Malina and H. O. Anger. *Wedge-and-strip anodes for centroid-finding position-sensitive photon and particle detectors*. Rev. Sci. Instrum., 52(7), 1067 (1981).

- [Mul55] Mulliken, R. S. *Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules*. J. Chem. Phys., 23(11), 1997 (1955).
- [MYB04] McIntosh, G., M. Yoon, S. Berber and D. Tománek. *Diamond fragments as building blocks of functional nanostructures*. Phys. Rev. B, 70(4), 045401 (2004).
- [Nam59] Namioka, T. *Theory of the Concave Grating III Seya-Namioka Monochromator*. J. Opt. Soc. Am., 49(10), 951 (1959).
- [OMK04] Odagiri, T., M. Murata, M. Kato and N. Kouchi. $(\gamma, 2\gamma)$ studies on doubly excited states of molecular hydrogen. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 37(19), 3909 (2004).
- [ONT12] Odagiri, T., M. Nakano, T. Tanabe, Y. Kumagai, I. H. Suzuki, M. Kitajima and N. Kouchi. *Three-body neutral dissociations of a multiply excited water molecule around the double ionization potential*. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 45(21), 215204 (2012).
- [OTK12] Odagiri, T., T. Tanabe and N. Kouchi. *Dynamics of entangled $H(2p)$ pair generated in the photodissociation of H_2* . J. Phys. Conf. Ser., 388(1), 012024 (2012).
- [PSM12] Patzer, A., M. Schütz, T. Möller and O. Dopfer. *Infrared spectrum and structure of the adamantane cation: direct evidence for Jahn-Teller distortion*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 51(20), 4925 (2012).
- [PSO04] Polfer, N., B. G. Sartakov and J. Oomens. *The infrared spectrum of the adamantyl cation*. Chem. Phys. Lett., 400, 201 (2004).
- [PVD07] Pirali, O., M. Vervloet, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, a. G. G. M. Tielens and J. Oomens. *Infrared Spectroscopy of Diamondoid Molecules: New Insights into the Presence of Nanodiamonds in the Interstellar Medium*. Astrophys. J., 661, 919 (2007).
- [Ray72] Raymonda, J. W. *Rydberg States in Cyclic Alkanes*. J. Chem. Phys., 56(8), 3912 (1972).
- [RBM05] Richardson, S. L., T. Baruah, M. J. Mehl and M. R. Pederson. *Theoretical confirmation of the experimental Raman spectra of the lower-order diamondoid molecule: cyclohexamantane ($C_{26}H_{30}$)*. Chem. Phys. Lett., 403(1-3), 83 (2005).
- [RBS01] Reichardt, G., J. Bahrtdt, J.-S. Schmidt, W. Gudat, A. Ehresmann, R. Müller-Albrecht, H. Molter, H. Schmoranzner, M. Martins, N. Schwentner and S. Sasaki. *A 10m-normal incidence monochromator at the quasi-periodic undulator U125-2 at BESSY II*. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., 467-468, 462 (2001).

- [Rei10] Reiß, P. *Interferenzeffekte lebensdauererweiterter Zustände der $\text{CO } 1s^{-1} \pi^*$ -Resonanz beobachtet durch den $\text{CO}^+ A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ -Fluoreszenzzerfall*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2010).
- [Roe14] Roentdek. *MCP Delay Line Detector Manual* (2014).
- [RS90] Reininger, R. and V. Saile. *A soft X-ray grating monochromator for undulator radiation*. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., 288(2-3), 343 (1990).
- [RSO15] Reiß, P., P. Schmidt, C. Ozga, A. Knie and A. Ehresmann. *Dispersed fluorescence spectrometry from the VIS to VUV spectral range for experiments at heavy-ion storage facilities*. Phys. Scr., T166(1), 014031 (2015).
- [Rus13] Russell D. Johnson III. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database* (2013). URL <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [RWZ14] Richter, R., D. Wolter, T. Zimmermann, L. Landt, A. Knecht, C. Heidrich, A. Merli, O. Dopfer, P. Reiß, A. Ehresmann, J. Petersen, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, C. Bostedt, T. Möller, R. Mitric and T. Rander. *Size and shape dependent photoluminescence and excited state decay rates of diamondoids*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16(7), 3070 (2014).
- [SB94] Shang, Q. Y. and E. R. Bernstein. *($\sigma 3s$) Rydberg states of cyclohexane, bicyclo[2.2.2]octane, and adamantane*. J. Chem. Phys., 100(November 1993), 8625 (1994).
- [Sch13] Schmidt, P. *Lyman- α Koinzidenz nach neutraler Dissoziation von Wasserstoffmolekülen aus superexcited states in neutrale Fragmente*. Dissertation, Universität Kassel (2013).
- [SFS08] Schwertfeger, H., A. a. Fokin and P. R. Schreiner. *Diamonds are a chemist's best friend: diamondoid chemistry beyond adamantane*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 47(6), 1022 (2008).
- [Sha70] Sharp, T. *Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions*. At. Data Nucl. Data Tables, 2, 119 (1970).
- [SHD11] Steglich, M., F. Huisken, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson and T. Henning. *Electronic spectroscopy of FUV-irradiated diamondoids: a combined experimental and theoretical study*. Astrophys. J., 729(2), 91 (2011).

- [SMK96] Solt, K., H. Melchior, U. Kroth, P. Kuschnerus, V. Persch, H. Rabus, M. Richter and G. Ulm. *PtSi-n-Si Schottky-barrier photodetectors with stable spectral responsivity in the 120–250 nm spectral range*. Appl. Phys. Lett., 69(24), 3662 (1996).
- [SMP87] Samson, J. A. R., T. Masuoka, P. N. Pareek and G. C. Angel. *Total and dissociative photoionization cross sections of N₂ from threshold to 107 eV*. J. Chem. Phys., 86(11), 6128 (1987).
- [SS98] Sharipov, F. and V. Seleznev. *Data on Internal Rarefied Gas Flows*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 27(3), 657 (1998).
- [SSL92] Shen, M., H. F. Schaefer, C. Liang, J. H. Lii, N. L. Allinger and P. v. R. Schleyer. *Finite Td symmetry models for diamond: from adamantane to super-adamantane (C₃₅H₃₆)*. J. Am. Chem. Soc., 114(2), 497 (1992).
- [TIN90] Tawara, H., Y. Itikawa, H. Nishimura and M. Yoshino. *Cross Sections and Related Data for Electron Collisions with Hydrogen Molecules and Molecular Ions*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 19(3), 617 (1990).
- [TKO02] Tian, S. X., N. Kishimoto and K. Ohno. *Two-dimensional penning ionization electron spectroscopy of adamantanes and cyclohexanes: Electronic structure of adamantane, 1-chloroadamantane, cyclohexane, and chlorocyclohexane and interaction potential with He*(23S)*. J. Phys. Chem. A, 106(28), 6541 (2002).
- [TON09] Tanabe, T., T. Odagiri, M. Nakano, I. Suzuki and N. Kouchi. *Large Pressure Effect on the Angular Distribution of Two Lyman- α Photons Emitted by an Entangled Pair of H(2p) Atoms in the Photodissociation of H₂*. Phys. Rev. Lett., 103(17), 173002 (2009).
- [TON10] Tanabe, T., T. Odagiri, M. Nakano, Y. Kumagai, I. H. Suzuki, M. Kitajima and N. Kouchi. *Effect of entanglement on the decay dynamics of a pair of H(2p) atoms due to spontaneous emission*. Phys. Rev. A, 82(4), 040101 (2010).
- [Tul11] Tulin, I. *Zustandsselektive Untersuchung von Anregungs-, Ionisations- und Dissoziationsprozessen in molekularem Wasserstoff mit Fluoreszenzspektroskopie nach Anregung mit schmalbandiger Synchrotronstrahlung*. Dissertation, Universität Kassel (2011).
- [VG09] Vörös, M. and A. Gali. *Optical absorption of diamond nanocrystals from ab initio density-functional calculations*. Phys. Rev. B, 80(16), 161411 (2009).

- [VN82] Verolainen, Y. F. and A. Y. Nikolaich. *Radiative lifetimes of excited states of atoms*. Sov. Phys. Uspekhi, 25(6), 431 (1982).
- [WBvB05] Willey, T., C. Bostedt, T. van Buuren, J. Dahl, S. Liu, R. Carlson, L. Terminello and T. Möller. *Molecular Limits to the Quantum Confinement Model in Diamond Clusters*. Phys. Rev. Lett., 95(11), 113401 (2005).
- [WBvB06] Willey, T., C. Bostedt, T. van Buuren, J. Dahl, S. Liu, R. Carlson, R. Meulenberg, E. Nelson and L. Terminello. *Observation of quantum confinement in the occupied states of diamond clusters*. Phys. Rev. B, 74(20), 205432 (2006).
- [Wei78] Weissbluth, M. *Atoms and Molecules*. Academic Press (1978).
- [Wer07] Werner, L. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von Autoionisations- und Photo-dissoziationsprozessen des Stickstoffmoleküls nach monochromatischer Synchrotronstrahlung*. Dissertation, Universität Kassel (2007).
- [Wil96] Wille, K. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Teubner Studienbücher Physik. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1996). URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-663-11039-2>.
- [Wil99] Wilhelmi, O. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen der Ionisation und Anregung von atomarem und molekularem Sauerstoff*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Giessen (1999).
- [Wol12] Wolter, D. *Spektral und zeitlich aufgelöste Lumineszenzuntersuchungen von Diamantoiden*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2012).