Experimentelle Methoden



Nachweis der möglichen Produkte nach der Photoionisation

SAR

<ロト < 回 ト < 三 ト < 三 ト 三 三

Röntgenabsorption

Experimentelle Methoden – XAS



Röntgenabsorption

Experimentelle Methoden – Ionen

- Nachweis verschiedener Ionen über Massenspektroskopie
- Flugzeitmassenspektrometer (Time Of Flight TOF)
- Arbeiten in einem gepulsten Betrieb



Experimentelle Methoden – Elektronen

Verschiedene Analysatoren f ür Elektronen

• Flugzeitelektronenspektrometer Funktion, wie bei Ionen, nur wird jetzt die Energie bestimmt und nicht die Masse Auflösungvermögen $E/\Delta E \approx 100$

• Hemisphärische Analysatoren Auflösungvermögen $E_s/\Delta E_s \approx 1000$ der Sollbahnenergie E_s Elektronenoptik retardiert oder beschleunigt die Elektronen auf eine definierte Sollbahnenergie

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

(日)

Röntgenabsorption

Experimentelle Methoden – Elektronen



590

Reaktionsmikroskop

- Ein Reaktionsmikroskop (COLTRIMS) stellt ein sehr spezielles Mikroskop dar, um Reaktionen in Atomen und Molekülen vollständig, kinematisch zu messen
- Koinzidenter Nachweis aller Teilchen (Ionen, Elektronen), die bei dem Ionisationsprozeß entstehen
- Kombination aus einem Flugzeitelektronen und Flugzeitionenspektrometer
- Nachweis des Auftreffortes und der Flugzeit der Teilchen erforderlich
- Rückberechnung des Anfangsimpulses und der Anfangsenergie der Teilchen möglich
- Es darf immer nur ein Ionisationsprozeß im Wechselwirkungsvolumen auftreten

500

< □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > <

Reaktionsmikroskop – Prinzip



MPI für Kernphysik, Heidelberg

◆□▶ ◆□▶ ◆三▶ ◆三▶ ● つへぐ

Röntgenphysik

Reaktionsmikroskop – Beispiel



Teilchennachweis

- Wie können die entstehenden Elektronen, Ionen oder auch Photonen nachgewiesen werden ?
- Abhängig vom Experiment müssen einzelne Teilchen oder aber sehr viele gemessen werden
- Bis auf Photonen sind die Teilchen geladen \rightarrow Strommessung
- Bei vielen Teilchen kann eine Strommessung mit einem modernen Elektrometer (Picoamperemeter) vorgenommen werden. Ströme bis ca. 10 fA (10⁵ Elektronen) können gemessen werden, jedoch ist hier keine Zeitauflösung möglich (keine TOF's !)
- Bei einzelnen Teilchen muß eine Verstärkung erfolgen

500

▲□▶ ▲圖▶ ▲圖▶ ▲ ■▶ = ■

Detektoren

Typische Teilchendetektoren

- Auffängerdetektor
- Sekundärelektronenvervielfacher
- Channeltron
- Mikrokanalplatte (Micro channel plate MCP)
- Konversionselektrode
- Delay Line-Detektor

SQ Q

<ロト < 団ト < 団ト < 団ト = 三日

Auffängerdetektor

- Einfachste Form des Nachweises
- Häufig wird eine Ausführung als Faraday Becher verwendet
- Mit diesen Detektoren können nur "viele" Teilchen nachgewiesen werden



Sekundärelektronenvervielfacher



- Das einfallende Ion, Elektron oder auch Photon löst aus einer ersten Dynode Elektronen aus
- Die erste Dynode kann entsprechend beschichtet werden, daß sie besonders empfindlich auf Photonen (Photomultiplier) oder aber geladene Teilchen ist
- Die entstehenden Elektronen werden in einem elektrischen Feld zur nächsten Dynode beschleunigt und lösen dort weitere Elektronen aus ...
- Bei *n* Dynoden ergibt sich typisch eine Verstärkung von 3^{*n*}
- Typische Verstärkungen sind 10⁶ 10⁹
 Röntgenphysik

Channeltron

- Ein Channeltron ist eine spezielle Version eines Sekundärelektronenvervielfacher
- Dieses besteht nicht aus diskreten Dynoden, sondern aus einem Rohr, das mit einer hochohmigen Beschichtung versehen ist, aus der Sekundärelektronen emitiert werden können.
- Widerstand eines Channeltron liegt typisch bei 10⁹Ω, Typische Hochspannungen sind 3 kV
- Die Verstärkung liegt bei etwa 10⁸
- Channeltrons sind i.A. recht robust und "preiswert"



 $\mathcal{A} \cap \mathcal{A} \cap$

Teilchennachweis

Micro channel plate – MCP



- Ein MCP kann als eine parallele Anordnung vieler Channeltrons angesehen werden. Dadurch wird eine große, empfindliche Oberfläche erreicht
- MCP's werden häufig hintereinander geschaltet, um eine größere Verstärkung zu erzielen

SQ Q

Konversionselektrode



- Der von einem MCP erzeugte Elektronenschauer kann mittels einer weiteren Hochspannung HV₂ auf einen schnellen Phosphorschirm beschleunigt werden.
- Ein nachgewiesenes Teilchen erzeugt einen Leuchtpunkt auf dem Schirm, der mit einer CCD Kamera nachgewiesen werden kann
- Es ist somit ein ortsempfindlicher Nachweis der Ionen möglich
- Prinzip des Nachtsichtgerätes
- Nachteil: keine gute Zeitauflösung durch die CCD Kamera

Delay Line-Detektor

- Für, z.B., ein Reaktionsmikroskop wird ein sehr schneller, koinzidenzfähiger 2D Detektor benötigt
- Delay Line Detektoren



 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

<ロト < 回 ト < 巨 ト < 巨 ト 三 巨

Röntgenabsorption Teilchennachweis

Delay Line-Detektor – Elektronik



 Prinzip der Datenaufnahme mit einem Delay-Line Detektor der Firma Surface Concept

SQ (A

臣

< ロ > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > <</p>



Pump-Probe Spektroskopie

- Untersuchung dynamischer Prozesse, die auf einer Zeitskala von $10^{-10} 10^{-16}$ s ablaufen
- \Rightarrow Chemische Reaktionen
 - Nobel-Preis 1999 für die Entwicklung diese Methode an A. Zewail
 - Nutzung von Lasern mit ultrakurzen Pulsen im ps und fs Bereich

500

(4 回) (4 回) (4 回) (5)

Pump-Probe Spektroskopie



Röntgenphysik

590

Pump-Probe Spektroskopie







▲□▶▲□▶▲□▶▲□▶ □ のへぐ

Röntgenphysik

Pump-Probe Spektroskopie



- Anregung eines Wellenpaketes durch kohärente Überlagerung von Eigenzuständen
- Wellenpaket oszilliert in dem Potential

<ロト < 団ト < 巨ト < 巨ト

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

王

Pump-Probe Spektroskopie



- Vergleich mit einem klassischen Oszillator
- Quantenmechanisches Analogon

< ロ > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > <</p>

SQ (A

臣

FEL – Pump-Probe Spektroskopie



 System wird mit einem ersten Pumppulse angeregt und der Zustand des angeregten mit einem Probepuls nach einer definierten Zeit abgefragt.
 Im optischen Bereich kann eine Zeitauflösung bis zu einigen fs erreicht werden.

Pump-Probe Spektroskopie – Nal Molekül



FEL – Pump-Probe Spektroskopie



- FLASH hat eine Pulsdauer von ca.
 10-100 fs
- Die FLASH Facility stellt einen zum FEL synchronisierten Femtosekundenlaser bereit
- Der fs-Laser ist im sichtbaren (VIS) und infraroten (IR) Bereich begrenzt durchstimmbar
- Pump-Probe Experimente mit XUV und VIS Licht werden möglich
- Für XUV-XUV Pump-Probe Experimente sind XUV Beamsplitter entwickelt worden

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

3

FEL – Pump-Probe Spektroskopie

- **Problem:** Synchronisation von fs-Laser und FEL und Festlegen des Delays zwischen den Laserpulsen
- Beide verwenden die gleiche Masterclock, aber der FEL hat einen nicht vorhersagbaren Jitter
- Thermische Schwankungen können leicht ein Delay verursachen Abstand Elektronengun-Undulatorende: > 100 m Abstand Undulatorende-Experiment: ca. 70 m 100 fs entsprechen $3 \cdot 10^{-5} \mu m$
- Eine Entfernung von mehr als 200 m müsste somit auf besser als 10 μm konstant gehalten werden.
- Elektronischer Jitter ist dann noch nicht enthalten
- Das Delay kann somit nicht eingestellt werden, wie bei normalen Pump-Probe Messungen, sondern muß nachträglich gemessen werden.
- Wie ?

Side Bands



- ATI: Above Threshold Ionization
- Seitenbänder (Site bands) in den Photoelektronenspektren



590

FLASH – Side Bands

- Seitenbänder treten nur bei einem Überlapp der FEL und der Laser Strahlung auf
- Finde den Überlapp !



FLASH – Side Bands





FEL – Zeitaufgelöste Experimente

- Vorteil der Rumpfniveauanregung am FEL Im Idealfall kann bei kleinen Molekülen elementspezifisch der Zustand jedes einzelnen Atoms abgefragt werden.
 - VUV und XUV: elektronischer Zustand
 - Röntgenbereich: geometrische Struktur über Beugung
- An Synchrotrons waren bis jetzt nur Experimente mit ca. 50-100 ps Zeitauflösung möglich
 - Für die allermeisten Prozesse, die untersucht werden sollen, ist das viel zu langsam !
 - Slicing Projekte (ALS Berkeley, BESSY II): zu wenige Photonen
- Was wird nun am FEL möglich sein ?
 - Zeitaufgelöste Röntgenbeugung
 - Wie laufen chemische Reaktionen ab
 - Dynamik des Photoionisationprozesses
 - Dynamik magnetischer Systeme

XUV Beamsplitter



FEL – Chemische Reaktionen

In Situ Characterisation of a Chemical Reaction



590

<ロト < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > <

FEL – Chemische Reaktionen



590

<ロト < 団ト < 団ト < 団ト = 三日

FEL – Chemische Reaktionen



 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

E

Zeitaufgelöstes ESCA



590

E.

<ロト < 回 > < 回 > < 回 > 、

Theorie der Photoionisation

< □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > <

Photoionisation

Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Prozesse

- Photoeffekt (primär) $A + \hbar \omega \rightarrow A^+ + e^-$
- Auger Effekt (sekundär) $A^* \rightarrow A^+ + e^-$
- Röntgenemission (sekundär) $A^* \rightarrow A + \hbar \omega$



Photoionisation

Photoionisation – XAS

- XAS X-ray Absorption-, Röntgenabsorption-Spektroskopie
- Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau in unbesetzte Zustände
- XAS liefert somit Aussagen über die unbesetzen Zustände



- Anregungsenergie $\hbar\omega$ muß der Energiedifferenz der Zustände entsprechen
- Durchstimmen der Photonenenergie ist erforderlich
- NEXAFS (XANES): Near Edge X-ray absorption fine structure: Anregung im Bereich von Absorptionskanten
- EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure: Anregung weit oberhalb von Kanten

Photoionisation – PES



- PES Photoelectron Spectroscopy
- Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Zustand
- Messung der kinetischen Energie des Elektrons

$$E_{kin} = \hbar \omega - E_{bind}$$

(口)

 Abbildung der elektronischen Zustandsdichte DOS des Systems (Atom, Molekül, Festkörper)

SQ (

Photoionisation – PES

- **UPS** und **XPS**: Ultraviolet PES und X-ray PES
- UPS mit $\hbar\omega < 100 \text{ eV}$
- **XPS** mit $\hbar\omega > 100 \text{ eV}$
- ARPES Angular Resolved PES Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie Unter welchen Winkel werden die Photoelektronen von dem System emittiert.

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

Photoionisation

Photoionisation – XES

- XES X-ray emission spectroscopy -Röntgenfluoreszenzspektroskopie
- Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Zustand, Auffüllen des Rumpflochs durch ein Elektron und Nachweis des dabei emittierten Photons
- Ähnlicher Prozeß, wie der Auger Prozeß, bei dem jedoch kein Elektron emittiert wird
- Liefert wie PES Informationen über die besetzten Zustände, jedoch ist der Endzustand des Prozesses neutral und nicht wie im Fall der PES geladen
- Im weichen Röntgenbereich hat die Röntgenemission nur eine Wahrscheinlichkeit von 0.1-1% gegenüber der Photoelektronenemission

500

▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□

Photoionisation

Photoionisation – Resonante Methoden

- Resonante Anregung eines Rumpfelektrons in einen unbesetzten Zustand und nachfolgende Emission eines Elektrons oder Photons
- Großer Anregungwirkungsquerschnitt in Resonanzen



NEXAFS



Polarisation





PTCDA (392 amu) perylene-tetracarboxylicacid -dianhydride

<ロト < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > <

590



EXAFS





- Vielfachstreuung eines Elektrons an den benachbarten Atomen in einem Festkörper oder Molekül

Theorie der Photoionisation

- Einführung in die Theorie der Photoionisation eines freien Atoms
- Photoeffekt

$${m A}+\hbar\omega
ightarrow {m A}^++{m e}^-$$

• Partieller Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 \alpha}{\omega} |\mathcal{T}_{0f}|^2 \cdot \rho(f) \cdot \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega)$$

mit dem Übergangsmatrixelement zwischen dem Grundzustand $|0\rangle$ und dem Endzustand $|f\rangle$

$$\mathcal{T}_{0f} = \langle f | \, e^{i ec{k} \cdot ec{r}} ec{\epsilon} \cdot ec{p} \, | 0
angle$$

500

<ロト < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 > < 国 = < G = < G = < G = < G = < G = < G = <

Theorie Photoionisation

Theorie der Photoionisation

• Dieses Matrixelement kann in eine Reihe entwickelt werden

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{0f} &= \omega \langle f|z|0 \rangle \\ &+ \frac{i\omega^2 \alpha}{2} \langle f|xz|0 \rangle \\ &- \frac{\omega \alpha}{2} \langle f|L_y|0 \rangle + .. \end{aligned}$$

Operatoren

- $\mathcal{E}_1 = z$ elektrische Dipolstrahlung $\mathcal{E}_2 = xz$ elektrische Quadrupolstrahlung $\mathcal{M}_1 = L_y$ magnetische Dipolstrahlung
- Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |\langle f|\mathcal{E}_1|0\rangle|^2 + |\langle f|\mathcal{E}_2|0\rangle|^2 + \langle f|\mathcal{E}_1\cdot\mathcal{E}_2|0\rangle\langle f|\mathcal{E}_2\cdot\mathcal{E}_1|0\rangle^* + \dots$$

Drei Parameter Model

- Ionisation eines Elektrons mit Drehimpuls ħℓ im Rahmen der Dipolnäherung
- Auswahlregeln Dipolstrahlung
 - $\Delta \ell = \pm 1$
- Damit gibt es drei Parameter
 - **1** Dipolmatrixelement $d_{\ell-1} = \langle \epsilon \ell 1 | z | n \ell \rangle$
 - 2 Dipolmatrixelement $d_{\ell+1} = \langle \epsilon \ell + 1 | z | n \ell \rangle$
 - 3 Phasedifferenz zwischen den auslaufenden Elektronenwellen $\delta = \delta_{\ell+1} \delta_{\ell-1}$
- Was folgt darauß für den differenziellen Wirkungsquerschnitt ?

500

▲□▶▲□▶▲□▶▲□▶ = □

Drei Parameter Model

• Winkelverteilung der Photoemission

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{iso}}{4\pi} \left(1 + \beta P_2(\cos\theta)\right) = \frac{\sigma_{iso}}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta}{2}(1 - 3\cos^2\theta)\right)$$

- Winkelverteilungsparameter β
- In einem einfachen Modell, in dem man LS Kopplung annimmt gilt die Cooper-Zare Formel

$$\beta = \frac{\ell(\ell-1)d_{\ell-1}^2 + (\ell+1)(\ell+2)d_{\ell+1}^2 - 6\ell(\ell+1)d_{\ell-1}d_{\ell+1}\cos\delta}{(2\ell+1)[\ell d_{\ell-1}^2 + (\ell+1)d_{\ell+1}^2]}$$

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

<ロト < 団ト < 団ト < 団ト = 三日

Theorie Photoionisation

Winkelverteilung in der Photoionisation



• E Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung

SQ P

<ロト < 団 > < 団 > < 豆 > < 豆 > 三 三

Theorie Photoionisation

Winkelverteilung in der Photoionisation



590

<ロ><部</p>

Satelliten

- Welche Auswirkungen hat die Erzeugung eines Rumpflochs auf die anderen Elektronen ?
- Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung Coulomboperator

$$\langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{ik}} | \Psi_2 \rangle$$

Grenzfälle

Frozen-Core: Die Wellenfunktionen ändern sich nicht durch das Rumpfloch Sudden Approximation: Die Wellenfunktionen relaxieren vollständig

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

(口)

Satelliten

- Beschreibung eines Vielelektronensystems durch Einelektronenfunktionen ist nur eine N\u00e4herung
- Beispiel Helium Grundzustand

$$|\Psi_0\rangle = a_1|1s^2\rangle + a_2|1s2s\rangle + a_3|2s^2\rangle + a_4|2p^2\rangle + ...$$

Beschreibung der "exakten" Lösung $|\Psi_0\rangle$ durch eine Summe von Konfigurationen aus Einelektronenwellenfunktionen \rightarrow Configuration Interaction CI

500

Photoionisationssatelliten I

- Photoelektronenspektrum von Helium Wehlitz et al., J.Phys.B 26, L783 (1993)
- Beobachtung von Satelliten im Spektrum



Satelliten

Photoionisationssatelliten II

- Grundzustand $a |\phi_1 \phi_2 \rangle + b |\phi_1 \phi_3 \rangle$
- Endzustand $|\psi_1\psi_{\epsilon}\rangle$
- Dipolanregung

$$\begin{aligned} \langle 1|er|0\rangle &= \langle \psi_1\psi_\epsilon|er|a\phi_1 + b\phi_2\rangle \\ &= a\langle \psi_1|\phi_1\rangle\langle \psi_\epsilon|er|\phi_2\rangle + b\langle \psi_1|\phi_1\rangle\langle \psi_\epsilon|er|\phi_3\rangle \end{aligned}$$

- Satelliten durch CI im Grundzustand (GSCI)
- CI kann in allen möglichen Zuständen auftreten: Zwischenzustand (ISCI – Intermediate State CI) Endzustand (FISCI – Final Ionic State CI)
- Photoelektronenspektren liefern Daten über die Elektron-Elektron Wechselwirkung (Korrelationen)

Satelliten

Photoionisationssatelliten III



- Shake-Up Prozeß: Auslaufendes Photoelektron regt ein Valenzelektron in eine höhere Schale an
- Shake-Off: Ein zweites Elektron wird ionisiert

500

3

∃ ▶

Shake-Up Satelliten

- Elektronenemission f
 ührt ein System mit N Teilchen in ein System mit N – 1 Teilchen
 über.
- Sudden Approximation
- \Rightarrow Neuer N 1 Endzustand ist kein Eigenzustand des Hamiltonien
- \Rightarrow Darstellung als Linearkombination

$$a_i\Psi_0(N)=\sum_f c_{if}\Psi_f(N-1)$$

- Vernichtungsoperator a_i ist bei der Photoionisation der Dipoloperator er
- Übergangswahrscheinlichkeit in einen Zustand

$$C_{if} = \langle \Psi_f(N-1) | a_i | \Psi_0(N) \rangle$$

$$P_{if} = |c_{if}|^2 = |\langle \Psi_f(N-1) | a_i | \Psi_0(N) \rangle|^2$$

Shake-Up Satelliten

- N Teilchenwellenfunktion $\Psi(N)$ ergibt sich als Slaterdeterminate aus Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{n\ell j}$
- Berechnung der Shake-Up Wahrscheinlichkeit $P_{0 \rightarrow f}$ ist dann

 $P_{0\to f} = |\langle \psi_{n'\ell j}(f) | \psi_{n\ell j}(0) \rangle|^2$

- $\psi_{n'\ell j}(f)$ Relaxiertes Atomorbital im Endzustand $\psi_{n\ell j}(0)$ Atomorbital im Grundzustand
- Shake-Up Satelliten liefern Informationen über die Dynamik in der Elektronenschale eines Atoms oder auch Moleküls

Brisk and Baker, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 7 197 (1975)

500

Der Auger Prozeß

• Wie zerfällt ein Atom, bei dem ein Rumpfelektron angeregt worden ist ?

Option 1 Röntgenfluoreszenz

 $A^*
ightarrow A + \hbar \omega$

Beschreibung durch das Dipolmatrixelement $\langle f | er | 0 \rangle$

Option 2 Auger Prozeß: Energie des Elektrons wird auf ein zweites Elektron übertragen

 $A^*
ightarrow A^+ + e^-$

Beschreibung durch den Coulomboperator $\langle ab | \frac{1}{r_{ik}} | cd \rangle$ Zweiteilchenoperator

Auswahlregeln des Coulomboperators: $\Delta S = 0, \Delta L = 0$ Parität bleibt erhalten

590

Theorie Photoionisation Resonante Photoabsorption

Photoabsorption von Heliumatomen



Madden und Codling, Phys.Rev.Lett. 10, 516 (1963)

Röntgenphysik

SQA

臣

Das Helium Atom



Fano Theory

- "Merkwürdige" Linienform
- Theorie von U. Fano Ein diskreter Eigenzustand eines Atoms $|i\rangle$ > ist in ein Kontinuum von freien Elektronen Zuständen $|\epsilon\rangle$ eingebettet
- Wenn die Eigenzustände wechselwirken können (gleiche Quantenzahlen), muß der Zustand als Linearkombination dargestellt werden

$$|f_{\epsilon}\rangle = a_{\epsilon}|i\rangle + \int b_{\epsilon,\epsilon'}|\epsilon'\rangle d\epsilon'$$

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

<ロ > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ >

Fano Theory

Ansatz führt zu der Fano-Formel für den Wirkungsquerschnitt

$$\sigma(\eta) \propto rac{(q+\eta)^2}{1+\eta^2}$$

mit

$$q = rac{d_{dis}}{\pi d_{cont} V_{\epsilon}} ext{ und } \eta = rac{\hbar \omega - E}{\pi |V_{\epsilon}|^2}$$

und

$$d_{dis} = \langle i|x|0 \rangle$$

$$d_{cont} = \langle \epsilon|x|0 \rangle$$

$$V_{\epsilon} = \langle \epsilon|\mathcal{H}_{Coul}|i \rangle = \langle \epsilon|\frac{1}{r_{ik}}|i \rangle$$

 Linienform entsteht durch einen quantenmechanischen Interferenzeffekt

Röntgenphysik

 $\mathcal{A} \mathcal{A} \mathcal{A}$

3

Die Fano Funktion



590

臣

Das Helium Atom



Übergang in ein chaotisches System – Quanten Chaos

 $\mathcal{O} \mathcal{Q} \mathcal{O}$

王

<ロト < 団 ト < 巨 ト < 巨 ト