

**Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen
der Ionisation und Anregung von atomarem und molekularem
Sauerstoff**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich 07 (Mathematik, Physik, Geographie)

vorgelegt von
Oliver Wilhelmi
geb. in Kaiserslautern

Gießen, I. Physikalisches Institut, Oktober 1999

D26

Dekan:	Prof. Dr. A. Beutelspacher
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. K.-H. Schartner
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Sc. Drs. h.c. mult. A. Scharmann

Tag der mündlichen Prüfung: 3.12.1999

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	4
II	Fluoreszenzspektroskopie an Sauerstoff	6
1	Einführung der Messmethode	6
III	Experiment	9
2	Der Aufbau der Sauerstoff-Atomquelle	9
2.1	Komponenten zur Mikrowellenerzeugung und -führung	9
2.2	Das Entladungsrohr	12
2.3	Die Gaszufuhr	13
2.4	Betriebsparameter der Sauerstoff-Atomquelle	14
3	Das VUV-Fluoreszenz-Nachweissystem	14
3.1	Der 1-m-Normal-Incidence-VUV-Monochromator	15
3.2	Der VUV-Detektor	16
4	Fluoreszenznachweis im Sichtbaren und nahen UV	18
5	Projekttilstrahlquellen und -führung	19
5.1	Der Elektronenstrahl	19
5.2	Der Protonenstrahl	21
5.3	Der Photonenstrahl	21
IV	Charakterisierung des experimentellen Aufbaus	22
6	Fluoreszenzmessungen	22
6.1	Fluoreszenzmessung im VUV	22
6.2	Bestimmung der lateralen und spektralen Quantenausbeute im VUV	25
6.3	Fluoreszenzmessungen im Sichtbaren und nahen Ultravioletten	28

7	Separation der Fluoreszenz	31
7.1	Analyse der Zusammensetzung des Effusionsstrahls	31
7.2	Der Dissoziationsgrad D	32
7.3	Suche nach metastabilen Atomen	35
7.4	Suche nach metastabilen Molekülen	35
7.5	Suche nach Ionen	36
7.6	Zusammensetzung des Effusionsstrahls	37
8	Normierung	37
8.1	Simulation der Targetdichten im Effusionsstrahl	38
8.2	Einfluss von Massenfluss, Dissoziationsgrad und CH_4 -Beimischung	39
8.3	Normierungstest an einem diffusen O_2 -Target	40
9	Diskussion der experimentellen Unsicherheiten	41
9.1	Statistische Fehler	41
9.2	Systematische Fehler	41
V	Emissionsquerschnitte für Protonen- und Elektronenstoß auf O	43
10	$2s^{-1}$-Ionisation von O	43
11	$2p \rightarrow 3\ell$- und $2s \rightarrow 2p$-Anregung von O	47
11.1	Der 98.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($3s' \ ^3D^o$)	50
11.2	Der 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($3s'' \ ^3P^o$)	50
11.3	Der 102.7-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($3d \ ^3D^o$)	51
11.4	Der 79.2-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($2p^5 \ ^3P^o$)	51
12	Besetzung der Ionenzustände $\text{O}^+ (3s \ ^4P^e)$ und $\text{O}^+ (3s \ ^2P^e)$	52
VI	Emissionsquerschnitte für Protonen- und Elektronenstoß auf O_2	54
13	Dissoziative $2s^{-1}$-Ionisation von O_2	54
14	Dissoziative $2p \rightarrow 3\ell$- und $2s \rightarrow 2p$-Anregung von O_2	57

15 Dissoziative Besetzung von O^+ ($3s\ 4P^e$) und O^+ ($3s\ 2P^e$)	57
16 Vergleich mit Referenzdaten – Evaluation der Normierung	58
VII Ionisationsquerschnitte für die Photoionisation von O	62
17 Photoionisation von O	62
18 Dissoziative Photoionisation	68
VIII Diskussion	69
19 Die Bethe-Theorie und Bethe-Fano-Plots	69
19.1 $2s^{-1}$ -Ionisation von O	72
19.2 Anregung von O	74
19.3 Besetzung der O^+ ($3s$)-Zustände	76
19.4 Dissoziative $2s^{-1}$ -Ionisation von O	77
19.5 Dissoziative Anregung von O_2	80
19.6 Dissoziative Besetzung der O^+ ($3s$)-Zustände	80
19.7 Zusammenfassung der Betrachtungen zur Bethe-Theorie	81
20 Emissionsquerschnittsverhältnisse	81
20.1 Verzweigungsverhältnisse	81
20.2 Das 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnittsverhältnis für O und O_2	82
20.3 Die $2P^e$ - zu $4P^e$ -Verhältnisse	83
20.4 Verhältnisse der $2s^{-1}$ - und $2p^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte	85
21 Autoionisationsresonanzen	87
22 Die O^+ ($2s^{-1}\ 2D^e$)- und O^+ ($2s^{-1}\ 2S^e$)- Ionisation	88
IX Zusammenfassung	90
A Meßwerte in tabellarischer Form	98

Teil I

Einleitung

Ionisation und Anregung von atomarem Sauerstoff finden in Natur und Technik in vielfältiger Weise statt. Eine Methode zur Untersuchung dieser Prozesse ist die Fluoreszenzspektroskopie. So ist atomarer Sauerstoff Hauptbestandteil der oberen Erdatmosphäre, wo er nicht nur Photonen von der Sonne, sondern auch Elektronen und Protonen ausgesetzt ist [JURSA 1985] [FOX 1996]. Das Auroraleuchten von Sauerstoffatomen und -ionen, angeregt durch Elektronen- und Protonenstoß oder die Fluoreszenz von bei der Photoionisation angeregten Sauerstoffionen in der Thermosphäre wurden von Raketen aus spektroskopiert [JURSA 1985] [FELDMAN 1981]. In der Ionosphäre sind molekulare Sauerstoffionen ein Hauptbestandteil der E-Schicht, während die F-Schicht überwiegend aus atomaren Sauerstoffionen gebildet wird [JURSA 1985]. Wegen der Bedeutung der Ionosphäre, insbesondere der F-Schicht, für die Kommunikationstechnik wird die Ionosphäre auch durch Fluoreszenznachweis von Satelliten aus erforscht [MEIER 1991] [DYMOND 1997].

In den Spektren von SUMER (Solar Ultraviolet Measurement of Emitted Radiation) des Sonnenobservatoriums SOHO zeigen sich Fluoreszenzlinien von neutralem und ionisiertem Sauerstoff [HOLLANDT 1997]. Untersucht wird unter anderem das Strahldichteverhältnis von einfach zu doppelt ionisiertem Sauerstoff im Hinblick auf die Wechselwirkung der solaren Vakuumultravioletten Strahlung mit der hohen Erdatmosphäre [HOLLANDT 1997]. Fluoreszenz von Sauerstoffatomen und -ionen wird aber auch aus den Atmosphären von Venus und Mars (Literaturhinweise in [WANG 1992]) und von einer Vielzahl weiterer kosmischer Objekte gemessen (Literaturhinweise in [MCLAUGHLIN 1994] [MCLAUGHLIN 1998a]). Ein weiteres Anwendungsgebiet der Fluoreszenzspektroskopie an Sauerstoff ist die Plasmadiagnostik [AWAKOWICZ 1995], wobei Sauerstoff in den Plasmen entweder Prozessgas (z. B. reaktives Ionenätzen [LEHR 1993]) oder Verunreinigung ist, wie in Fusionsplasmen, deren Strahlungsenergieverluste durch Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden [ISLER 1985].

In vielen Fällen, so z. B. in der Erdatmosphäre, sind atomarer und molekularer Sauerstoff gemischt, so dass neben Ionisation und Anregung von atomarem Sauerstoff auch die Dissoziation von molekularem Sauerstoff in angeregte neutrale oder ionisierte Fragmente zur Fluoreszenzemission beiträgt. Für die detaillierte Analyse und Interpretation von gemessenen Fluoreszenzspektren werden absolute Emissionsquerschnitte für alle beteiligten Prozesse benötigt.

Obwohl mit der Fluoreszenzspektroskopie nicht alle Ionisationskanäle gesehen werden – bei der Valenzelektronen-Ionisation von atomarem Sauerstoff wird nur nach der $2s$ -Elektronen-Ionisation Fluoreszenz emittiert, nicht jedoch nach der weitaus stärkeren $2p$ -Elektronen-Ionisation –, ist sie eine intensiv genutzte Methode zur Untersuchung der Ionisation, die im Gegensatz zur Elektronenspektroskopie neutrale Anregung mit einschließt. In der Astrophysik und überall, wo man auf eine Fernerkundung von Ionisations- und Anregungsprozessen angewiesen ist, ist sie sogar der einzige Zugang. In der Plasmadiagnostik kann sie den Eingriff mit Sonden ins Plasma ersetzen. Die individuellen Wellenlängen der Fluoreszenzlinien erlauben eine einfache Zuordnung zu den Ionisations- und Anregungsprozessen.

Trotz des vielseitigen Interesses an der Fluoreszenzspektroskopie an atomarem Sauerstoff sind nur wenig experimentelle Daten der Gruppen von Zipf [ZIPF 1985] – [ZIPF 1986b] und McConkey [WANG 1992] über absolute Emissionsquerschnitte verfügbar, die zudem mit großen Unsicherheiten behaftet sind und nicht miteinander übereinstimmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bereitstellung von atomarem Sauerstoff für Messungen immer noch einen hohen technischen Aufwand verlangt. Den zahlreicheren Bemühungen, die Ionisation und Anregung atomaren Sauerstoffs theoretisch zu beschreiben (z. B. [PEACH 1970][CHUNG 1993]), fehlen zum Test zuverlässige und umfangreiche experimentelle Daten. Molekularer Sauerstoff dagegen ist experimentell ausführlicher untersucht worden [AARTS 1971][MORGAN 1983][ZIPF 1985][AJELLO 1985][SCHULMAN 1985].

In dieser Arbeit werden die Messungen absoluter Emissionsquerschnitte für Fluoreszenzlinien, die nach Ionisation und Anregung sowohl von atomarem als auch von molekularem Sauerstoff durch Elektronen- und Protonenstoß sowie nach der Photoionisation von atomarem und molekularem Sauerstoff auftreten, beschrieben. Das Experiment wird vorgestellt und die Ergebnisse werden mit publizierten experimentellen und theoretischen Daten verglichen.

Die durchgeführten Experimente erweitern die in Gießen gründlich untersuchten Ionisationsprozesse an den experimentell leicht zugänglichen Edelgasen [HIPPLER 1974] [SCHARTNER 1976] [ECKHARDT 1983] zum ersten Mal auf ein Atom mit offener Valenzschale. Eine Elektronenkonfiguration bei offener Schale bietet wegen der verschiedenen Drehimpulskopplungsmöglichkeiten der Atom- und Ionenzustände mehrere Ionisationskanäle. Zwei von vier Ionisationskanälen für die Ionisation von $2s$ -Elektronen werden in dieser Arbeit zum ersten Mal überhaupt beschrieben und charakterisiert. Die Ionisation bei gleichzeitiger Anregung eines zweiten Elektrons wird ebenfalls zum ersten Mal untersucht. Für Elektronenstoß auf molekularen Sauerstoff werden höchst aufgelöste Fluoreszenzspektren präsentiert. Absolute Emissionsquerschnitte für partielle Ionisationskanäle für Protonenstoß und Photoionisation waren bisher unbekannt.

Entscheidender Projektilparameter bei den Elektronenstoß- und Protonenstoß-Messungen ist die Projektilgeschwindigkeit. Bei den verfügbaren Projektilenergien lagen die Projektilgeschwindigkeiten im sogenannten mittleren Geschwindigkeitsbereich, der den Gültigkeitsbereich der 1. Bornschen Näherung bei hohen Geschwindigkeiten mit der Beschreibung von Projektil und Target als vorübergehend ein quasimolekulares System bei niedrigen Geschwindigkeiten verbindet.

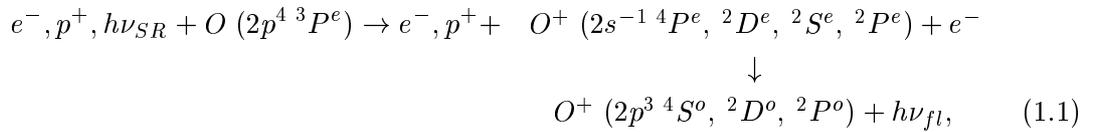
Teil II

Fluoreszenzspektroskopie an Sauerstoff

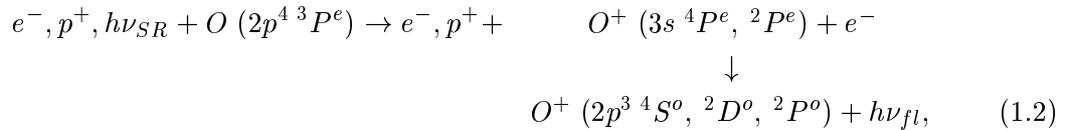
1 Einführung der Messmethode

In den durchgeführten Experimenten wurden atomarer Sauerstoff im $O(2s^22p^4\ ^3P^e)$ -Grundzustand und molekularer Sauerstoff im $O_2(X\ ^3\Sigma_g^-)$ -Grundzustand durch die Kollision mit Elektronen oder Protonen und durch die Absorption von Photonen ionisiert und angeregt bzw. in angeregte Atome und Ionen dissoziiert. Die angeregten Ionen- und Atomzustände zerfielen unter Fluoreszenzemission. Die Fluoreszenzintensitäten wurden gemessen und daraus absolute Emissionsquerschnitte bestimmt. Die untersuchten Ionisations- und Anregungsprozesse von atomarem Sauerstoff mit anschließendem radiativen Übergang sind in den Gleichungen 1.1 – 1.3 zusammengefasst dargestellt. Analog erfolgt die Dissoziation von O_2 in ein Fragment in einem der angeregten Ionen- oder Atomzustände der Gleichungen 1.1 – 1.3 und ein zweites Fragment in einem unbestimmten Zustand. e^- , p^+ und $h\nu_{SR}$ symbolisieren die Projektile¹, $h\nu_{fl}$ das Fluoreszenzphoton.

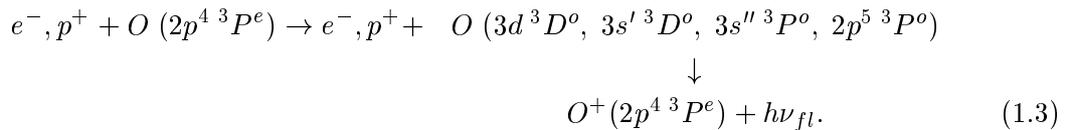
- 2s-Elektronen-Ionisation



- Besetzung von Ionenzuständen der Konfiguration $O^+(2s^22p^23s)$



- $2p \rightarrow 3\ell$ - und $2s \rightarrow 2p$ -Anregung



¹ $h\nu_{SR}$ symbolisiert ein Synchrotronstrahlungsphoton.

Abbildung 1.1 gibt eine Übersicht über die Atom- und Ionenzustände der Gleichungen 1.1 – 1.3 und veranschaulicht die $2s^{-1}$ -Ionisation mit nachfolgender Fluoreszenzemission an einem Beispiel. Tabelle 1.1 listet die experimentellen Fluoreszenzwellenlängen mit den entsprechenden Übergängen auf, für die absolute Emissionsquerschnitte bestimmt wurden. Die Beschreibung der elektronischen Konfiguration der Zustände schließt in Tabelle 1.1 alle Valenzelektronen und die Core-Kopplung ein. Ansonsten wird in dieser Arbeit die kürzere Schreibweise verwendet, die nur das am Übergang beteiligte Elektron, die offene Schale bzw. das erzeugte Loch angibt.

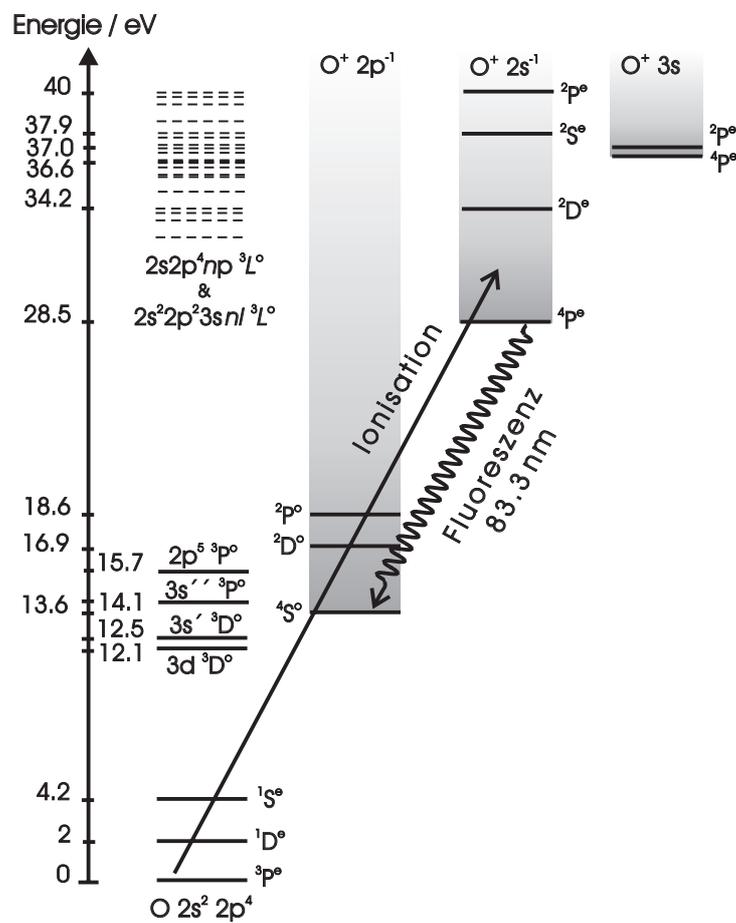


Abb. 1.1: Termschema aller für diese Arbeit relevanten Zustände von O sowie der O^+ -Ionisationsschwellen und -kontinua. Ein Beispiel für $2s^{-1}$ -Ionisation in O^+ ($2s^{-1} 4P^e$) mit dem anschließenden radiativen $2p \rightarrow 2s$ -Übergang wird durch die Pfeile illustriert.

Tab. 1.1: Die Fluoreszenzwellenlängen mit den zugehörigen elektronischen Übergängen [KELLY 1987], für die absolute Emissionsquerschnitte bestimmt wurden. Eingeteilt nach Ionisations- und Anregungsprozessen.

Fluoreszenz- wellenlänge	Elektronischer Übergang
2s-Elektronen-Ionisation	
83.3 nm	$O^+ : 2s2p^4 \ ^4P^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^4S^o$
58.1 nm	$O^+ : 2s2p^4 \ ^2P^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2P^o$
53.8 nm	$O^+ : 2s2p^4 \ ^2P^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2D^o$
71.9 nm	$O^+ : 2s2p^4 \ ^2D^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2D^o$
79.7 nm	$O^+ : 2s2p^4 \ ^2D^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2P^o$
64.4 nm	$O^+ : 2s2p^4 \ ^2S^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2P^o$
Ionisation und Anregung	
53.9 nm	$O^+ : 2s^22p^2 \ (^3P^e)3s \ ^4P^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^4S^o$
61.7 nm	$O^+ : 2s^22p^2 \ (^3P^e)3s \ ^2P^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2D^o$
67.3 nm	$O^+ : 2s^22p^2 \ (^3P^e)3s \ ^2P^e \rightarrow 2s^22p^3 \ ^2P^o$
Anregung ^a	
79.2 nm	$O : 2s2p^5 \ ^3P^o \rightarrow 2s^22p^4 \ ^3P^e$
87.9 nm	$O : 2s^22p^3 \ (^2P^o)3s \ ^3P^o \rightarrow 2s^22p^4 \ ^3P^e$
98.9 nm	$O : 2s^22p^3 \ (^2D^o)3s \ ^3D^o \rightarrow 2s^22p^4 \ ^3P^e$
99.9 nm ^b	$O : 2s^22p^3 \ (^2P^o)3s \ ^1P^o \rightarrow 2s^22p^4 \ ^1D^e$
102.7 nm	$O : 2s^22p^3 \ (^4S^o)3d \ ^3D^o \rightarrow 2s^22p^4 \ ^3P^e$

^anur für Elektronen- und Protonenstoß

^bnur für dissoziative Anregung von O₂

Teil III

Experiment

In einer Sauerstoff-Atomquelle, bestehend aus einem Entladungsrohr, das durch einen rechteckigen Hohlleiter für eine Mikrowelle geführt wurde, brannte eine Gasentladung zur Dissoziation von O_2 . Durch eine Düse trat ein Gemisch von O und O_2 als Effusionsstrahl aus und wurde durch Elektronen, Protonen oder Photonen ionisiert und angeregt. Die Fluoreszenz der angeregten Ionen und Atome wurde im VUV-Spektralbereich in einem 1-m-Normal-Incidence-Monochromator dispersiert und durch einen Channel-Plate-Detektor nachgewiesen. Gleichzeitig wurde im sichtbaren Spektralbereich über einen zweiten Monochromator mit einem Sekundärelektronenvervielfacher als Detektor Fluoreszenz gemessen.

2 Der Aufbau der Sauerstoff-Atomquelle

2.1 Komponenten zur Mikrowellenerzeugung und -führung

Erste Versuche zur Dissoziation von O_2 in einer Gasentladung wurden in Gießen von Werner unternommen [WERNER 1993], der die Gasentladung mit einer kapazitiv eingekoppelten Radiofrequenz von 20-30 MHz betrieb. Die damit erreichte Dissoziation von bis zu 37 % der O_2 -Moleküle wurde von einer von McCullough *et al.* [MCCULLOUGH 1993] beschriebenen Sauerstoff-Atomquelle übertroffen (54 %), deren Gasentladung durch eine 2.45-GHz-Mikrowelle getrieben wurde. Deshalb wurde auch für die Messungen zu dieser Arbeit eine 2.45-GHz-Mikrowellen-Gasentladung zur Dissoziation von O_2 gewählt.

McCullough *et al.* koppelten die Mikrowelle durch eine Lisitano-Antenne [LISITANO 1968] in die Gasentladung ein. Eine Lisitano-Antenne wurde auch im Strahlencentrum der Justus-Liebig-Universität zur Einkopplung einer 2.45-GHz-Mikrowelle in eine EZR-Ionenquelle benutzt [LIEHR 1992]. Wegen der dabei aufgefallenen geringen mechanischen Stabilität dieses Antennentyps [TRASSL 1995] wurde jedoch auf diese Lösung verzichtet. Außerdem zeigen Berechnungen der elektrischen Feldverteilung einer Lisitano-Antenne [SUETSUGU 1984], dass die maximale elektrische Feldstärke am inneren Rand der Antenne liegt. Bei den in Gießen vorhandenen Entladungsrohren umgibt ein Kühler das Entladungsvolumen. Bei einer Lisitano-Antenne träten deshalb die hohen elektrischen Feldstärken im Kühler des Entladungsrohres auf und stünden nicht für die Gasentladung zur Verfügung.

Eine konstruktiv unkomplizierte Möglichkeit der Einkopplung der Mikrowelle in die Gasentladung besteht darin, das Entladungsrohr durch einen Hohlleiter mit rechteckigem Querschnitt zu stecken. Eine solche Anordnung wurde von Moreau *et al.* [MOREAU 1983] verwendet und für dieses Experiment übernommen. Abbildung 2.1 skizziert die Anordnung von O-Atomquelle, Projektilstrahl und die Richtungen der Fluoreszenzdetektion. Abbildung 2.2 zeigt eine Schnittskizze der eingesetzten O-Atomquelle.

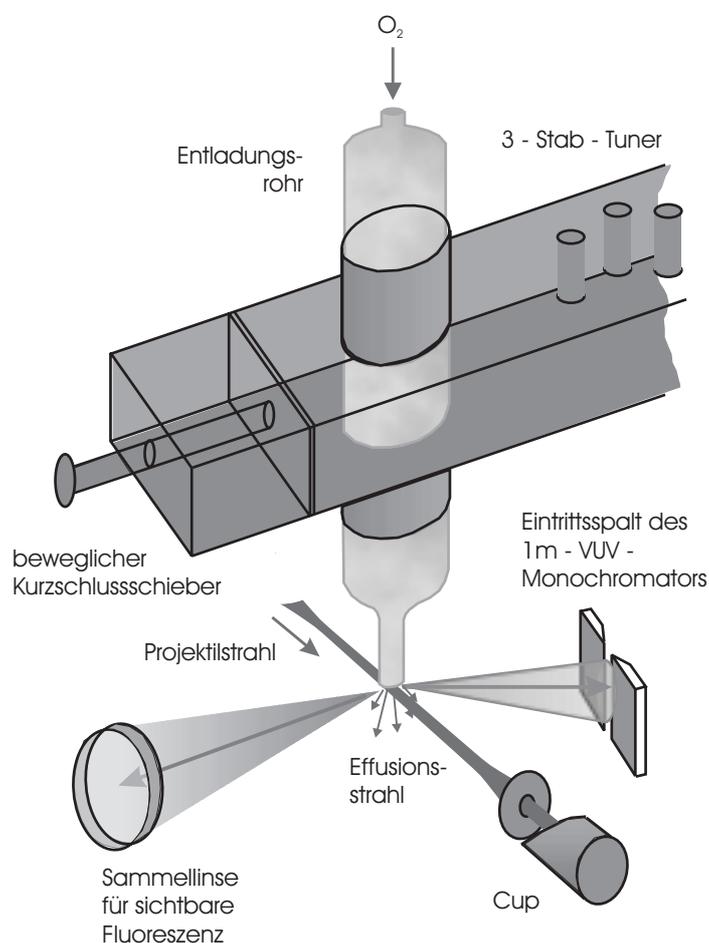


Abb. 2.1: Molekularer Sauerstoff O_2 strömt in das Entladungsrohr. Bei eingeschalteter Mikrowelle kann eine Entladung gezündet werden. Aus der Sauerstoff-Atomquelle tritt dann ein Effusionsstrahl bestehend aus O und O_2 aus, der unterhalb der Düse von einem Projektilstrahl gekreuzt wird. Die Richtungen, in denen die Fluoreszenz detektiert wird, sind durch Lichtkegel auf den Eintrittsspalt des VUV-Monochromators und die Sammellinse zur Erfassung der sichtbaren Fluoreszenz angedeutet.

Ein Magnetron zur Erzeugung der 2.45-GHz-Mikrowelle mit kontinuierlich regelbarer Dauerleistung zwischen 0 – 300 W wurde beschafft, das die Mikrowelle über einen rechteckigen Hohlleiter auskoppelt. Ein Isolator schützt das Magnetron vor reflektierter Mikrowellenleistung. Die Entladung zündete nicht selbstständig, sondern musste mit einer Zündpistole gezündet werden. Eine Diode maß die reflektierte Leistung, so dass die Einkopplung der Mikrowellenleistung in die Gasentladung auf ein möglichst geringes Verhältnis von reflektierter Mikrowellenleistung zu Magnetronausgangsleistung optimiert werden konnte. Beim Betrieb der Gasentladung war zu

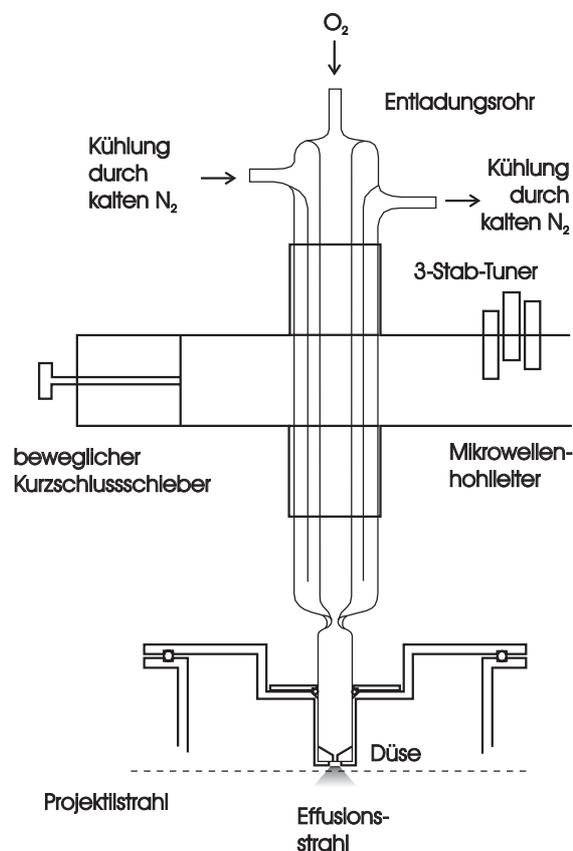


Abb. 2.2: Schnitt durch die O-Atomquelle. Das Entladungsvolumen ist in der Mitte des Entladungsrohrs zu erkennen, umgeben vom Kühler.

beobachten, dass die Entladung bei Mikrowellenleistungen unter 90 Watt flackerte und bisweilen erlosch. Der Anteil von Atomen im Effusionsstrahl zeigte sich oberhalb von 90 W als von der Mikrowellenleistung unabhängig. Für die Messungen wurde eine Mikrowellenleistung von 120 W festgelegt, die eine stabil brennende Entladung sicherstellte.

Entladungsrohre bis zu einem Außendurchmesser von 40 mm konnten durch den Hohlleiter geführt werden. Da die Öffnungen an der Ober- und Unterseite des Hohlleiters, durch die das Entladungsrohr geführt wurde, als Lochantennen Mikrowellenleistung abgestrahlt hätten, wurden 40 mm lange Rohrstücke aufgesetzt. Diese wirkten als an die Mikrowellenfrequenz fehlangepasste Hohlleiter und verhinderten das Abstrahlen von Mikrowellenleistung, was durch ein Leckwellen-Messgerät überprüft wurde. Zusätzlich boten sie dem Entladungsrohr seitliche Führung, wodurch auch die Bruchgefahr reduziert wurde.

Ein beweglicher Kurzschlusschieber schloss den Hohlleiter ab. Die daran reflektierte Welle bildete mit der Welle vom Magnetron eine stehende Welle, von der ein elektrisches Feldmaximum

mit dem Kurzschlusschieber in das Entladungsvolumen geschoben werden konnte. Zur Optimierung der Einkopplung der Mikrowelle in die Entladung musste die Impedanz des Hohlleiters an die Impedanz der brennenden Entladung angepasst werden. Drei Graphitstäbe eines Tuners konnten unterschiedlich tief in den Hohlleiter gebracht werden. Als gleichwertig zur reflektierten Mikrowellenleistung als Maß für die Güte der Einkopplung erwies sich die Beobachtung des Entladungslichts. Helligkeit, Farbe und ein stabiles Brennverhalten waren hierbei die Indikatoren.

2.2 Das Entladungsrohr

Entladungsrohre mit verschiedenen Durchmessern wurden verwendet, um einen Einfluss des Verhältnisses von Entladungsvolumen zu Wandfläche zu testen. Die Entladungsrohre wurden aus Duranglas gefertigt. Auf eine Oberflächenbehandlung der Entladungsvolumenwand wurde verzichtet. Aufgrund der aufwendigen Herstellung von Entladungsrohren mit Kühlkörpern wurden Entladungsrohre mit den Entladungsvolumendurchmessern 18 mm, 28 mm und 38 mm ohne Kühler ausgeführt. Kriterien für die Auswahl eines Entladungsrohrdurchmessers waren ein stabiler Betrieb der Gasentladung und der erzielte Dissoziationsgrad im Effusionsstrahl. Ein stabiler Betrieb der Gasentladung war mit allen eingesetzten Entladungsrohren zu erreichen, ein Einfluss des Durchmessers auf den Dissoziationsgrad im Effusionsstrahl ist nicht beobachtet worden. Da bei der hohen Temperatur am Übergang der ungekühlten Entladungsrohre ins Vakuum die Dichtung mit Viton nicht mehr gewährleistet war, wurden für die Messungen schließlich die vorhandenen kühlbaren Entladungsrohre mit 18 mm Entladungsvolumendurchmesser eingesetzt. Weiterhin war die Targetdichte ein wichtiger Faktor für den Vergleich von Spektren, die mit und ohne Gasentladung aufgenommen wurden. Ein auf Raumtemperatur gehaltenes Entladungsrohr stellte hierbei sicher, dass keine Dichteänderungen durch Temperaturunterschiede berücksichtigt werden müssen.

Versuche von Werner, den Dissoziationsgrad im Effusionsstrahl durch eine Oberflächenbehandlung des Entladungsvolumens zu verbessern, zeigten nur geringen Erfolg [WERNER 1993]. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von Lee und Liebermann [LEE 1995], die von einer bereits geringen Rekombinationsrate von O an Duranglasoberflächen berichten.

Zur Kühlung der Entladungsrohre wurde flüssiger Stickstoff durch eine elektrischen Heizung in einem geschlossenen Behälter verdampft und der kalte gasförmige Stickstoff durch den Kühlteil des Entladungsrohrs geblasen [WERNER 1993]. Die Temperatur am Kühlerausgang wurde durch einen NTC-Widerstand gemessen und die elektrische Heizleistung auf konstante Temperatur geregelt. Durch diese Methode wurde sichergestellt, dass kein flüssiger Stickstoff in den Kühler gelangte und das Glas dadurch platzte. Eine Flüssigkeitskühlung konnte nicht eingesetzt werden, da Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, die Mikrowellenleistung absorbieren.² Die Kühlung der Wand des Entladungsvolumens führte zu einer deutlichen Veränderung der rötlichen Farbe der Entladung zu einem blassen Weiß.

Das Entladungsvolumen wurde durch eine Verringerung des Durchmessers auf 3 – 4 mm von einem 96 mm langen Auslasskanal mit 10 mm Durchmesser getrennt. Die Querschnittsverjüngung verhinderte ein Zünden der Entladung im Auslasskanal. Im Auslasskanal kam es

²2.45 GHz ist die Frequenz von Haushaltsmikrowellengeräten

zu einem Übergang angeregter atomarer und molekularer Zustände in den Grundzustand. Am unteren Ende des Auslasskanals befand sich eine Teflonrunddüse mit 0.8 mm Durchmesser und einer Länge von 3 mm. Es standen Düsen mit Schlitzöffnung zur Verfügung, die den Überlapp von Effusionsstrahl und Projektilstrahl hätten verbessern können, es wurde jedoch eine Runddüse gewählt, weil für diese Form ein Effusionsstrahl-Simulationsprogramm [WERNER 1997] zur Bestimmung der Teilchendichte und des Effusionsstrahlprofils eingesetzt werden konnte. Die gewählte Düse bot gegenüber Runddüsen mit größerem Durchmesser den Vorteil, einen gerichteteren Effusionsstrahl zu formen und so eine höhere Targetdichte im Wechselwirkungsbereich mit den Projektilstrahlen zu liefern. Eine höhere Zahl von Wandstößen in der Düse wurde dabei in Kauf genommen. Dem dadurch entstehenden Nachteil einer höheren Rekombination von O steht eine effektivere Löschung metastabiler Atome und Moleküle und eine effektivere Neutralisation von Ionen aus der Entladung gegenüber.

Die Außenseite der Düse wurde mit Aluminiumfolie abgedeckt, um eine Aufladung, besonders bei Elektronenstoßmessungen, zu verhindern. Die Aluminiumfolie macht den Düsenrand des Weiteren für Entladungslicht undurchlässig.

2.3 Die Gaszufuhr

Ein elektronisch angesteuerter Massenflussregler regelte den Strom von O₂ in das Entladungsröhr. Die verwendete Einheit des Massenflusses ist sccm (Standard-ccm pro Minute). Der Massenfluss wurde zum Test des Einflusses auf das Brennverhalten der Entladung zwischen 3 sccm und 0.25 sccm variiert. Bei Massenflüssen größer 1 sccm wurde ein stabiles, d. h. flackerfreies Brennen der Entladung bei einem massenflussunabhängigen Dissoziationsgrad im Effusionsstrahl beobachtet. Eine Einschränkung des Massenflusses für die Messungen ergab sich aus einer beobachteten Beeinträchtigung der Funktion von Elektronenkanone und VUV-Detektor durch den Untergrunddruck in der Apparatur bei Massenflüssen größer 2 sccm. Außerdem war für die Auswertung der Messungen die Simulation des Dichteprofiles des Effusionsstrahls unerlässlich. Ein Zuverlässigkeitskriterium der Simulation wurde aber nur bei Massenflüssen unter 0.15 sccm eingehalten.³ Als Kompromiss zwischen erwünschter hoher Targetdichte im Effusionsstrahl und notwendiger Simulierbarkeit der Dichteverteilung im Effusionsstrahl wurde ein Massenfluss von 1 sccm O₂ für die Messungen gewählt.

Bei den in der Literatur beschriebenen Sauerstoff-Atomquellen werden zum Teil erhebliche Beimischungen von Edelgasen oder Stickstoff zur Entladung erwähnt, die den Dissoziationsgrad verbessern (z. B. [ZIPF 1985], [SCHAPHORST 1995]). Deshalb wurden wenige Prozent des O₂-Massenflusses eines anderen Gases über ein Nadelventil der Entladung hinzugefügt.⁴ Argon, Helium, Stickstoff und Kohlendioxid wurden im Hinblick auf eine Erhöhung des Dissoziationsgrads getestet, ihr Einsatz aber verworfen, da sich ihre Fluoreszenzlinien zum Teil mit Fluoreszenzlinien von O und O⁺ in den Fluoreszenzspektren überlagern. Bei einer Erzeugung von O aus einer reinen CO₂-Entladung, die sehr stabil und hell brannte, war neben der Anregung und Ionisation von O und O⁺ eine dissoziative Anregung und Ionisation von O₂, CO und CO₂

³Ein Test der Simulationsergebnisse bei einem O₂-Massenfluss von 1 sccm wird in Kapitel 8.1 beschrieben

⁴Als Maß für den Massenfluss durch das Nadelventil wurde der Druck in der Stoßkammer gemessen. Der gleiche Druck wurde dann durch Gaseinlass mit dem Massenflussregler eingestellt und der Massenfluss abgelesen.

möglich, so dass durch die verschiedenen Kanäle zur Besetzung angeregter O und O⁺ Zustände eine Interpretation von Fluoreszenzspektren zumindest sehr erschwert worden wäre.

Das Spektrum mit den wenigsten Fluoreszenzlinien bietet Wasserstoff, von dem auch wegen seiner heftigen Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff eine Verbesserung des Brennverhaltens der Gasentladung zu erwarten war. Bei der Zugabe von H₂ zur Entladung musste gewissenhaft sichergestellt werden, dass sich unter keinen Umständen Knallgas ansammeln konnte. Durch die Zugabe von 5 % H₂ zum Massenfluss konnte der Anteil der dissoziierten Moleküle im Effusionsstrahl von ungefähr 20 % auf 25 – 30 % erhöht werden. Aufgrund des guten Brennverhaltens der CO₂-Entladung wurde weiterhin Methan CH₄ als Zusatzgas getestet, mit der Erwartung, die günstigen Eigenschaften von C und H zu vereinen und eine nochmalige Steigerung der Dissoziation gegenüber der Beimischung von H₂ herbeizuführen. Ein erhöhter Anteil von Atomen im Effusionsstrahl wurde mit 5 % CH₄ gegenüber 5 % H₂ nicht beobachtet, CH₄ wurde jedoch als Gas zur Beimischung beibehalten. Fluoreszenzlinien von C oder C⁺ waren in den Spektren nicht zu beobachten.

2.4 Betriebsparameter der Sauerstoff-Atomquelle

Eine systematische Erfassung der Auswirkungen aller möglichen Parameterkombinationen von Mikrowellenleistung, Massenfluss, Gasgemisch, Entladungsrohrdurchmesser, Düsenform und Entladungsrohrtemperatur wurde wegen der dafür begrenzten Zeit nicht vorgenommen. Die Apparatur befand sich außerdem während der Tests noch in der Aufbauphase, so dass häufige apparative Veränderungen einen direkten Vergleich der Auswirkung von Parameteränderungen erschwerten. Variationen der Betriebsparameter wurden deshalb im *trial-and-error*-Verfahren ausgeführt und bei Misserfolg verworfen.

Für die Messungen wurde ein Massenfluss von 1 sccm O₂ mit einer Beimischung von 5% CH₄ gewählt, der Druck in der Entladung betrug dabei in etwa 0.8 mbar. Eine 2.45-GHz-Mikrowelle mit 120 W Leistung konnte mit einer Reflexion von unter 4 % in die Entladung eingekoppelt werden. Ein kühlbares Entladungsrohr mit 18 mm Entladungsvolumendurchmesser wurde eingesetzt. Der Effusionsstrahl aus O und O₂ wurde von einer Runddüse mit 0.8 mm Durchmesser und 3 mm Länge geformt.

3 Das VUV-Fluoreszenz-Nachweissystem

Für die hier beschriebenen Experimente stand zur Dispersion der VUV-Fluoreszenz nach Ionisation und Anregung kein McPherson-Monochromator zur Verfügung, wie er in den Experimenten unserer Arbeitsgruppe zur photoneninduzierten Fluoreszenzspektroskopie von Edelgasen bei BESSY [MENTZEL 1998] oder zur Protonen- und Elektronenstoßionisation und -anregung von atomarem Wasserstoff in Gießen [WERNER 1997] eingesetzt wird. Insofern war als weitere apparative Komponente der Arbeit ein 1-m-Normal-Incidence-Monochromator aufzubauen, der sich an die Geometrie der McPherson-Monochromatoren anlehnt.

Basierend auf dem Einsatz von zweidimensional ortsauflösenden Channel-Plate-Detektoren

mit 1-Zoll-Durchmesser Channel-Plates in Gießen [KRAUS 1991] wurde ein Detektor mit 2-Zoll-Durchmesser Channel-Plates zum zweidimensional orts aufgelösten Nachweis der VUV-Fluoreszenz aufgebaut und betrieben.

3.1 Der 1-m-Normal-Incidence-VUV-Monochromator

Für den aufzubauenden 1-m-Normal-Incidence-Monochromator diente ein vorhandenes Edelstahlbauteil als Gitterkammer. Ein CF-35-Flansch und ein CF-100-Flansch sind an der vorderen Gehäusesseite so angeschweißt, dass ihre Normalen einen 20° -Winkel einschließen. Dies bot die Möglichkeit, diese Flansche zum Anbringen von Eintritts- und Austrittsarm eines Normal-Incidence-Monochromators zu nutzen. Bei den McPherson-Monochromatoren schließen Eintritts- und Austrittsrichtung einen Winkel von 15° ein. Die Gitterkammer ist groß genug, um einen Gitterhalter eines kommerziellen McPherson-Monochromators im Schnittpunkt von Eintritts- und Austrittsrichtung zu platzieren. Ein Mechanismus wurde konstruiert, mit dem das Gitter unter Vakuum um diesen Schnittpunkt gedreht werden kann. Im Gegensatz zu den McPherson-Monochromatoren wird das Gitter bei der Drehung nicht translatiert, so dass die Fokussierung auf die Austrittsspaltposition bei Drehung des Gitters zur Wellenlängenvariation nicht beibehalten wird.

Der Eintrittsarm wurde am CF-35-Flansch der Gitterkammer aufgebaut. Hierzu wurde ein Übergang auf einen McPherson-Spaltkopf konstruiert. Der Querschnitt dieser Verbindung war groß genug, um eine Ausleuchtung der gesamten Gitterfläche nicht einzuschränken. Damit konnte eine McPherson-Spalteinheit verwendet werden, die in 1 m Abstand zum Gitter montiert wurde.

Der Austrittsarm wurde als CF-100-Rohr ausgeführt. Zur Detektion der dispergierten Fluoreszenz wurde ein zweidimensional ortsauflösender Detektor auf einer 50-mm-Lineardurchführung eingebaut. Dieser Detektor erlaubt die simultane Messung von Fluoreszenzintensitäten verschiedener Wellenlängen. Der Abstand des Detektors zum Gitter wurde aufgrund von *ray-tracing*-Simulationen zum Aufbau dieses Monochromators auf 964 mm eingestellt [WEIDEMEYER 1995], mit der Möglichkeit, den Abstand um ± 25 mm zur Fokussierung zu verstellen.

Die im Sauerstoff zur Untersuchung ausgewählten Fluoreszenzwellenlängen lagen zwischen 50 nm und 105 nm mit durchschnittlich höheren Intensitäten bei großen Wellenlängen. Ein mit Osmium beschichtetes Gitter mit 1200 Linien pro mm, bei 60 nm geblazed, wurde als das aus dem verfügbaren Gitterbestand am besten geeignete ausgewählt.

Der Eintrittsarm des VUV-Monochromators war unter dem magischen Winkel relativ zur Projektionsstrahlachse montiert. Dadurch wird der Einfluss einer anisotropen Winkelverteilung der Fluoreszenz auf die Intensitätsmessung unterdrückt. Auf einen Umbau der experimentellen Anordnung auf einen Fluoreszenznachweis unter dem doppelt magischen Winkel wurde wegen dem damit verbundenen Verlust an spektraler Auflösung verzichtet [MAGEL 1995]. Abbildung 3.1 zeigt die Anordnung des VUV-Monochromators bezüglich des Projektionsstrahls.

Bei der vorhandenen Stoßkammer, auf die der experimentelle Aufbau abgestimmt war, betrug der Abstand von Projektionsstrahl zum Eintrittsspalt 150 mm. Der Eintrittsspalt stand senkrecht zum Projektionsstrahl. Eine nachträglich konstruierte Spalteinheit konnte auf 60 mm an den

Projektilstrahl herangebracht werden. Eine erhoffte Verbesserung der Nachweiseffizienz blieb allerdings aus. Die Vergrößerung des erfassbaren Raumwinkels wird durch eine Einschränkung der Länge der beobachteten leuchtenden Säule aufgehoben.

3.2 Der VUV-Detektor

Der zweidimensional ortsauflösende Channel-Plate-Detektor besteht aus zwei 2-Zoll-Durchmesser Channel-Plates zur Sekundärelektronenverstärkung und einer Keil-und-Streifen-Anode zum Auslesen der Ortsinformation [KRAUS 1991]. Ein auf einen Kanal des oberen Channel-Plates auftreffendes Photon löst ein Sekundärelektron aus. Die unter 950 V Spannung zwischen Ober- und Unterseite stehenden Channel-Plates bewirken eine Sekundärelektronenvervielfachung, so dass aus dem unteren Channel-Plate eine messbare Ladungswolke austritt, die auf eine Germaniumschicht einer Spiegeladungsanode trifft. Auf der elektrisch isolierten Rückseite der Spiegelladungsanode wird in einer Keil-und-Streifen-Struktur Ladung influenziert. Die influenzierte Ladung verteilt sich auf drei Anodensegmente entsprechend der Ladungsverteilung auf der Germaniumschicht. Die Influenzladungen der drei Anodensegmente werden von ladungsempfindlichen Vorverstärkern in Spannungspulse umgesetzt, die die Information über die auf die einzelnen

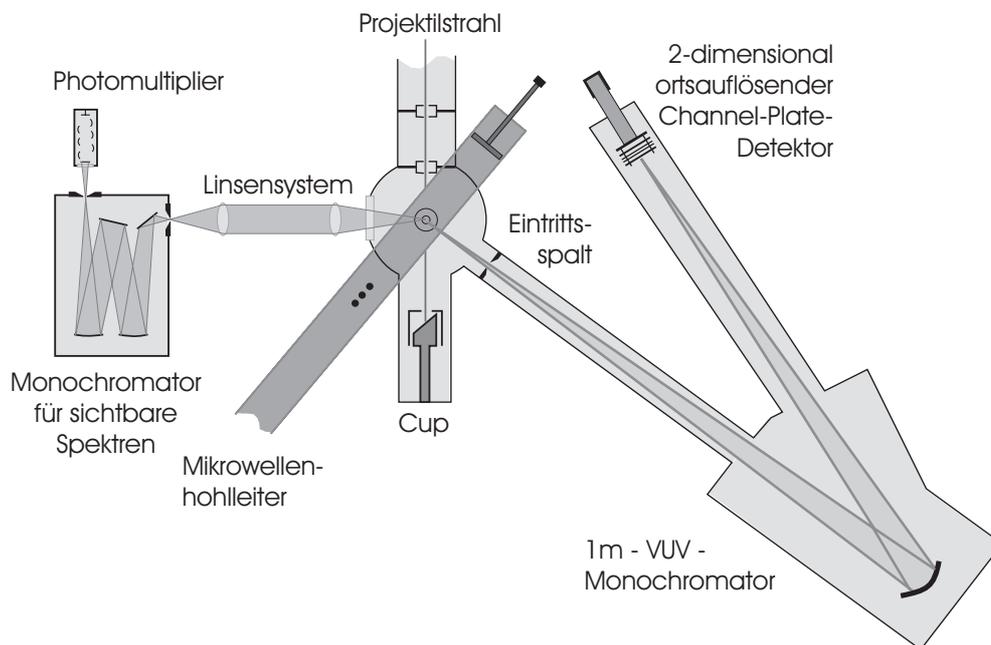


Abb. 3.1: Draufsicht auf den experimentellen Aufbau mit den Detektionszweigen für Fluoreszenz im VUV und im Sichtbaren.

Segmente aufgetroffene Ladung enthalten. Die Spannungspulse werden an Hauptverstärker weitergeleitet, deren Ausgangssignale digitalisiert werden. Eine Koinzidenzeinheit überprüft, ob alle Verstärkungskanäle das Auftreffen von Ladung registriert haben – nur dann liegt ein tatsächliches Ereignis vor – und leitet in diesem Fall die digitalisierte Information an eine PIO-Karte (Parallel-Input-Output) in einem Rechner weiter. Das Messprogramm *PAFORDOS* [STAUDE 1994] berechnet aus dem Verhältnis der drei Ladungsmengen die Auftreffposition des Zentrums der Ladungswolke und damit des Photons auf das obere Channel-Plate.⁵

Auf diese Weise entsteht ein Bild der in der Austrittsspaltebene fokussierten, dispergierten Fluoreszenz (Abbildung 3.2). Bei der Dispersion mit dem 1200-Linien-pro-mm-Gitter lässt sich ein Wellenlängenbereich von ungefähr 32 nm simultan erfassen. Dies bedeutet eine wesentliche Zeitersparnis gegenüber dem traditionellen Messen von dispergierter Fluoreszenz mit einem Sekundärelektronenvervielfacher hinter einem Austrittsspalt.

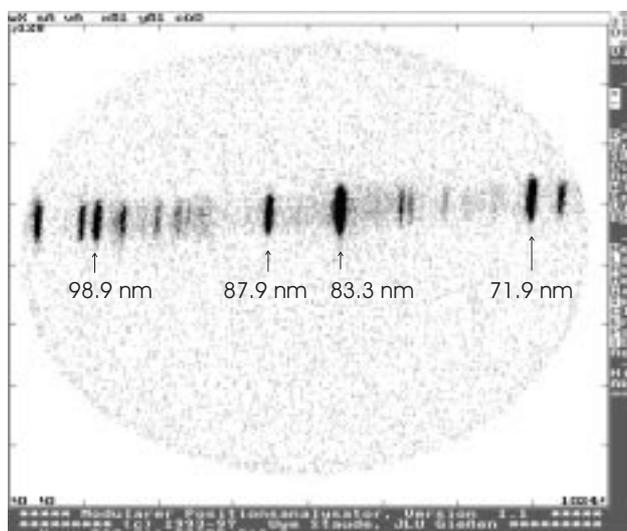


Abb. 3.2: Ein zweidimensionales Spektrum in der Bildschirmdarstellung.

Entscheidend für den Einsatz des Detektors zum Nachweis sehr geringer Fluoreszenzintensitäten waren möglichst wenige und homogen verteilte Dunkelpulse. Dazu war es notwendig, die Channel-Plates ohne mechanische Verspannungen zu halten und zu kontaktieren. Vier Blattfedern mit geringem Federdruck drückten über einen Edelstahl- und einen Indiumring ein Channel-Plate auf einen Stützring. Seitlich wurden die Channel-Plates durch Kunststoffschalen gehalten. Bei sorgfältiger Montage der Channel-Plates wurde eine gleichmäßig über den Detektor verteilte Dunkelzählrate von 3 bis 4 Ereignissen pro Sekunde erreicht.

⁵Eine parallel zur PIO-Karte betriebene Zählerkarte ermöglichte die Erfassung von drei zusätzlichen Messgrößen (z. B. digitalisierter Projekttilstrom, Pulse des Photomultipliers für sichtbare Fluoreszenz), sowie das Einlesen und Ausgeben von Steuersignalen. Im Laufe der Messungen wurden PIO-Karte, Zählerkarte, Koinzidenzeinheit [KRAUS 1991] und Messprogramm [STAUDE 1994] durch neue, im Funktionsumfang erweiterte Versionen von Staude [STAUDE 1998] ersetzt.

Fehler in der Abbildung des Fluoreszenzspektrums wurden beobachtet, wenn die Ladungswolke über die ortsauflösende Struktur hinaus den Rand der Keil- und Streifen-Anode traf. Verhindert wurden solche Abbildungsfehler durch einen minimalen Abstand zwischen unterem Channel-Plate und Anode. Zwischen den beiden Channel-Plates und zwischen unterem Channel-Plate und Anode wurden Spannungen von 100 V und 140 V angelegt, um die austretenden Elektronen auf das untere Channel-Plate, bzw. die Anode zu ziehen.

Die Spannungen am Detektor, 950 V pro Channel-Plate und 100 V / 140 V Ziehspannungen, waren so angelegt, dass die Anode auf Masse lag. Die Oberseite des oberen Channel-Plates lag damit auf einem Potential von -2140 V. Um zu verhindern, dass Ionen auf das obere Channel-Plate treffen, wurde ein dünnes Drahtnetz mit einer Maschengröße von etwa $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ vor dem oberen Channel-Plate angebracht, das auf ein positives Potential gelegt werden konnte. Bei Potentialen ab $+160$ V wurden keine Ionen mehr mit dem Detektor registriert.

4 Das Nachweissystem für Fluoreszenz im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich

Parallel zur Messung der Fluoreszenz im VUV wurde die Fluoreszenz im Sichtbaren und nahen UV nachgewiesen. Die Messung dieser Fluoreszenz unterstützt die Analyse der Zusammensetzung des Effusionsstrahls. In Abbildung 3.1 ist das Nachweissystem für Fluoreszenz im sichtbaren und nahen UV Spektralbereich zu erkennen.

Die Fluoreszenz trat durch ein Quarzfenster von 55 mm Durchmesser aus der Stoßkammer aus. Lichtdicht auf das Fenster gesteckt war ein Rohr, in dem sich eine bikonvexe Quarzlinse mit 80 mm Brennweite befand. Die Linse wurde im Abstand ihrer Brennweite vom Projektilstrahl fixiert. Eine noch dichtere Annäherung an den Projektilstrahl wurde durch die Abmessungen der Stoßkammer verhindert. Insofern wurde durch 80 mm Brennweite der maximal mögliche Raumwinkel erfasst. Die parallelen Lichtstrahlen wurden dann durch eine zweite Quarzlinse mit 300 mm Brennweite auf den Eintrittsspalt eines Leiss-Monochromators mit ebenfalls 300 mm Brennweite fokussiert. Durch die Wahl der Linsen zur Erfassung der Fluoreszenz und zur Anpassung an die Reflexionsoptik im Monochromator wurde die für diese Stoßkammer effizienteste Messung der Fluoreszenz im Sichtbaren und nahen UV erreicht.

Da für den sichtbaren Spektralbereich kein ortsauflösender Detektor zur Verfügung stand, wurde ein rotempfindlicher Photomultiplier hinter dem Austrittsspalt eingesetzt. Die Photokathode wurde durch Peltierelemente und einen Umlaufkühler gekühlt. Die Ladungspulse der letzten Dynode wurden mit Vorverstärker und Hauptverstärker einer Erfassung durch eine Zählkarte im Rechner zugänglich gemacht. Die Messsoftware steuerte durch ausgegebene Pulse einen Schrittmotor, der das Monochromatorgitter zur Aufnahme von Spektren drehte. Das Gitter wurde so eingebaut, dass Wellenlängen zwischen 250 nm und 700 nm auf den Austrittsspalt fokussiert werden konnten. Die ausschließliche Verwendung von Quarzfenstern ermöglichte den Nachweis des kurzwelligen Bereichs bis zu 250 nm. Hierauf wurde Wert gelegt, da hier Fluoreszenz des 2. negativen Bandensystems von O_2^+ erwartet wurde. Aus dem Intensitätsverhältnis von 1. negativen Bandensystem von O_2^+ (500 – 670 nm) zu 2. negativen Bandensystem von O_2^+

(265 – 400 nm) [KRUPENIE 1972] sollten Informationen über die Zusammensetzung des Effusionsstrahls gewonnen werden. Da für die Intensitätsmessung von Molekülbanden keine hohe Auflösung erforderlich ist, wurde die Fluoreszenz im Sichtbaren mit 1000- μm -Spalten gemessen.

Entladungslicht, das durch die Entladungsrohrwand in die Stoßkammer gestreut worden wäre, konnte durch eine Umkleidung aus schwarzer Pappe abgeschirmt werden. Nicht verhindert werden konnte, dass Entladungslicht durch die Entladungsrohrdüse in den sichtbaren Detektionszweig gestreut wurde. Deshalb musste dieses Streulicht ohne Projektilstrahl gemessen und von den mit Projektilstrahl gemessenen Spektren abgezogen werden. Bei brennender Entladung betrug der Anteil des Entladungslichts an der detektierten Gesamtintensität je nach Projektilenergie 5 – 10 % .

5 Projektilstrahlquellen und -führung

5.1 Der Elektronenstrahl

Als Elektronenkanonen wurden modifizierte TV-Kanonen eingesetzt und bis zu einer Beschleunigungsspannung von maximal 3 kV betrieben. Um die Elektronenkanone auch bei kleinen Beschleunigungsspannungen bis 200 V benutzen zu können, wurde ein Steuergerät angefertigt, bei dem die Versorgungsspannungen gegenüber dem zunächst eingesetzten Steuergerät stabilisiert wurden [WERNER 1997]. Montiert war die Kanone auf einem Kanonenhalter, der zweidimensionales Verschieben und Verkippen der Kanone erlaubte. Dadurch konnte der Elektronenstrahl durch ein Blendensystem justiert werden.

Zur Strahlführung, Kontrolle der Strahllage und als differentielle Druckstufen wurden elektrisch isolierte Lochblenden optisch auf eine Gerade 3 mm unterhalb der Entladungsrohrdüse zentriert. Die auf den Blenden gemessenen Projektilströme dienten der Justage und Kontrolle des Elektronenstrahls. Beim Betrieb der von der Stoßkammer durch eine einfache differentielle Druckstufe getrennten Elektronenkanone bei Sauerstoff-Effusionsstrahlen, insbesondere bei brennender Entladung, zeigte sich eine sofortige, signifikante Abnahme der Elektronenemission der Bariumoxid-Kathode der Elektronenkanone. Aus diesem Grund wurde die differentielle Druckstufe dann zweifach ausgeführt. Durch Doppellochblenden mit 3.5 mm und 2.5 mm Lochdurchmesser getrennt wurden Kanonenkammer und Druckstufe durch Turbomolekularpumpen gepumpt. Abbildung 5.1 zeigt eine Skizze der Lochblenden. Dabei mussten die Turbomolekularpumpen wegen ihrer Magnetlager vom Elektronenstrahl ca. 30 cm entfernt werden. Eine sorgfältige Entmagnetisierung der Bauteile in der Nähe des Elektronenstrahls bzw. eine gründliche Abschirmung von Magnetfeldern durch μ -Metall war zum Justieren eines Elektronenstrahls durch das Blendensystem insbesondere bei kleinen Energien unumgänglich.

Um den Elektronenstrahl relativ zum Effusionsstrahl zu kontrollieren, wurde in der Stoßkammer um den Entladungsrohreinsatz ein Zylinder mit zwei kreisförmigen Lochblenden mit den Durchmessern 2.5 mm und 3.5 mm elektrisch isoliert angebracht. Durch Justage des Elektronenstrahls durch diese Lochblenden und Überwachung des von diesem Zylinder gemessenen Stroms wurde sichergestellt, dass Elektronenstrahl und Effusionsstrahl innerhalb der Lochdurchmesser überlappen.

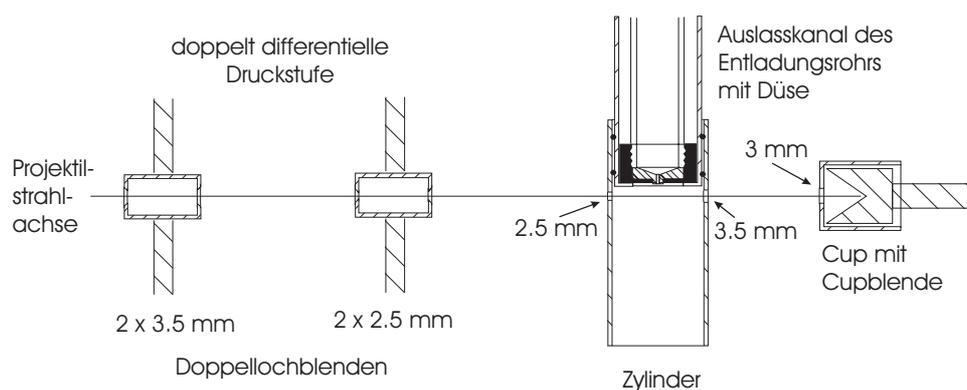


Abb. 5.1: Die zur Strahlagefestlegung und -kontrolle eingebauten Blenden. Jede der Blenden ist elektrisch isoliert, so dass der Projektilstrom auf diese Blende überwacht werden kann.

Der Elektronenstrahl wurde in einem Cup aufgefangen und der Strahlstrom gemessen. Ein analoges Ausgangssignal des Strommessgerätes konnte als Frequenz gewandelt über die Zählerkarte im Messrechner ausgelesen und zur Normierung genutzt werden. Die Cupfläche war durch eine unmittelbar vor dem Cup befindliche Blende auf 3 mm Durchmesser reduziert.

Die Blenden und der Cup konnten auf ein wählbares positives Potential gelegt werden, um von den Projektilen ausgelöste Sekundärelektronen wieder einzufangen. Dadurch konnte einerseits eine Verfälschung der Strommessung durch Sekundärelektronen vermieden werden und andererseits wurden die Sekundärelektronen aus dem Wechselwirkungsbereich von Projektil- und Effusionsstrahl herausgehalten. Die Doppellochblenden, der Zylinder um den Effusionsstrahl und die Cupblende wurden auf +40 V gelegt. Der Cupblendenstrom wurde zusammen mit dem Cupstrom durch ein Präzisionsamperemeter gemessen.

Ein 2-keV-Elektronenstrahl konnte so justiert werden, dass nur 3 % des Cupstroms auf die Blenden trafen. Aufgrund der Fokussierungseigenschaften der Elektronenkanone verschlechterte sich das Verhältnis von Cup- zu Blendenstrom bei kleinen Elektronenenergien (bis zu 60 % des Cupstroms auf den Blenden bei 200 eV).

5.2 Der Protonenstrahl

Zur Messung der Ionisation und Anregung durch Protonenstoß wurde das Experiment am 1-MeV-van-de-Graaff-Beschleuniger des I. Physikalischen Instituts aufgebaut. Die doppelt differentielle Druckstufe der Elektronenstrahlungsmessungen wurde durch eine 3-mm-Blende zum Beschleunigerstrahlrohr ersetzt. Wegen Protonenströmen von typischerweise 15 – 20 μA bei Energien von bis zu 800 keV wurde die Einschussblende wassergekühlt. Der Cup zur Messung des Projektilstroms wurde durch einen von außen luftgekühlten Cup ersetzt.

Der Beschleuniger des I. Physikalischen Instituts ist für Protonenenergien von 100 keV – 1000 keV ausgelegt. Für diese Arbeit war es von Interesse, den Energiebereich nach unten zu erweitern. Dafür war der Betrieb des Beschleunigers bei offenem Tank mit externer, stabilisierter Spannungsversorgung [WERNER 1997] nötig. Ein Protonenstrahl bei 17 keV Energie konnte auf diese Weise fokussiert werden, allerdings bei nur noch 2 – 4 μA Strahlstrom.

Das Verhältnis von Blendenstrom zu Cupstrom hing bei den Protonenstrahlen von den Fokussierungseigenschaften des Beschleunigerstrahlrohrs ab. Bei Protonenenergien von 130 keV – 800 keV betrug der Blendenstrom in etwa 5 % des Cupstroms. Bei Messungen mit kleineren Protonenenergien mussten größere Blendenstromanteile in Kauf genommen werden.

5.3 Der Photonenstrahl

Die Messungen zur Photoionisation von O wurden während zwei Messzeiten am U2-FSGM-Strahlrohr der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY I in Berlin durchgeführt. Aufgrund der gegenüber den Elektronen- und Protonenstoßmessungen viel geringeren Fluoreszenzintensität nach der Photoionisation von O musste die Intensität der ionisierenden Synchrotronstrahlung so groß wie möglich gewählt werden. Selbst beim Einsatz beider zur Verfügung stehenden Undulatoren erwiesen sich die Zählraten als sehr gering. Um eine Messung überhaupt zu ermöglichen, mussten deshalb Eintritts- und Austrittsspalt des FSGM-Primärmonochromators soweit wie möglich geöffnet werden. Wegen der scharfen Bündelung der Synchrotronstrahlung kann mit einem Eintrittsspalt von 300 μm die gesamte Intensität des Strahlrohrs erfasst werden. Der Austrittsspalt wurde auf 1500 μm eingestellt, was eine spektrale Auflösung von etwa 100 meV im anregenden Photonenergiebereich 28 – 42 eV zur Folge hatte. Um gegen Veränderungen der experimentellen Bedingungen wie z. B. Strahllageschwankungen oder Verschiebungen der Synchrotronstrahlungsenergie empfindlich zu sein, wurde jeweils ein Energiebereich von 1 eV mehrere Male wiederholt in 100-eV-Schritten gemessen. Der Energiebereich 28 – 42 eV wurde auf diese Weise in 1-eV-Intervallen insgesamt dreimal in zwei Messzeiten gemessen.

Die Blendenanordnung zur Justierung und Strahllagekontrolle wurde von der Elektronenstoßmessung übernommen (Abbildung 5.1). Der Synchrotronstrahl ist allerdings schärfer fokussiert als der Elektronenstrahl. Bei einer Justage der Apparatur auf maximalen Cupstrom wurden keine auswertbaren Blendenströme mehr registriert. Der Photonenfluss des U2-FSGM-Strahlrohrs wurde aus dem gemessenen Cupstrom zu 10^{11} Photonen pro Sekunde abgeschätzt.

Teil IV

Charakterisierung des experimentellen Aufbaus

Aus den experimentellen Fluoreszenzintensitäten sollten absolute Emissionsquerschnitte bestimmt werden. Dazu wurden die VUV-Fluoreszenzintensitäten nach Ionisation und Anregung von O bzw. dissoziativer Ionisation und Anregung von O₂ auf bekannte Querschnitte der Fluoreszenzemission nach der *ns*-Elektronen-Ionisation von Argon und Krypton normiert. Zur Normierung war eine möglichst genaue Kenntnis der Targetdichten in den Effusionsstrahlen aus O/O₂, O₂, Ar und Kr erforderlich. Die Targetdichten mussten in einer Simulation ermittelt werden. Die Zusammensetzung der gemischten O/O₂-Effusionsstrahlen bei brennender Entladung, d. h. das Verhältnis von O zu O₂ und das eventuelle Vorhandensein metastabiler Atome oder Moleküle konnte durch einen Vergleich von Fluoreszenzspektren von Sauerstoff-Effusionsstrahlen mit und ohne Gasentladung bestimmt werden. Damit konnten die Fluoreszenzintensitäten, die aus der Ionisation und Anregung von O resultieren, von denen aus der dissoziativen Ionisation und Anregung von O₂ getrennt untersucht werden. Weiterhin mussten die relativen lateralen und spektralen Quantenausbeuten für das VUV-Detektionssystem bestimmt werden. Die Messungen im Sichtbaren dienten ausschließlich der Kontrolle der Zusammensetzung des Effusionsstrahls.

6 Fluoreszenzmessungen

6.1 Fluoreszenzmessung im VUV

Die mit dem VUV-Detektor aufgenommenen zweidimensionalen Spektren (Abbildung 3.2) wurden senkrecht zur Dispersionsrichtung, also parallel zur Abbildung des Eintrittsspalts auf den Detektor aufsummiert. Daraus ergibt sich die Darstellung von Intensität in Abhängigkeit von der Fluoreszenzwellenlänge. In den so erhaltenen Spektren wurden den Fluoreszenzlinien anhand von tabellierten Wellenlängen Fluoreszenzübergänge [KELLY 1987] [STRIGANOV 1968] zugeordnet. Um eine eindeutige Zuordnung zu unterstützen, wurden mit dem von unserer Arbeitsgruppe bei BESSY eingesetzten 1-m-Normal-Incidence-McPherson225-Monochromator mit einem Gitter mit 2400 Linien pro mm (statt 1200 Linien pro mm) und einem baugleichen VUV-Detektor hochaufgelöste Spektren nach 2-keV-Elektronenstoß auf O₂ aufgenommen (Abbildung 6.1). O₂ wurde bei dieser Messung in einer Targetzelle auf einen konstanten Druck von 5 mTorr geregelt.

Der gezeigte Spektralbereich wurde in 6 Einzelspektren gemessen. Die Messdauer wurde auf den anregenden Elektronenstrom normiert, was den Vergleich von Intensitäten aus unterschiedlichen Einzelspektren erlaubt. Zur Überprüfung wurde bei der Messung darauf geachtet, den jeweils gemessenen Wellenlängenbereich so einzustellen, dass sowohl am kurzwelligen als auch am langwelligen Rand ein Überlapp von Fluoreszenzlinien mit den anschließenden Spektren vorhanden war.

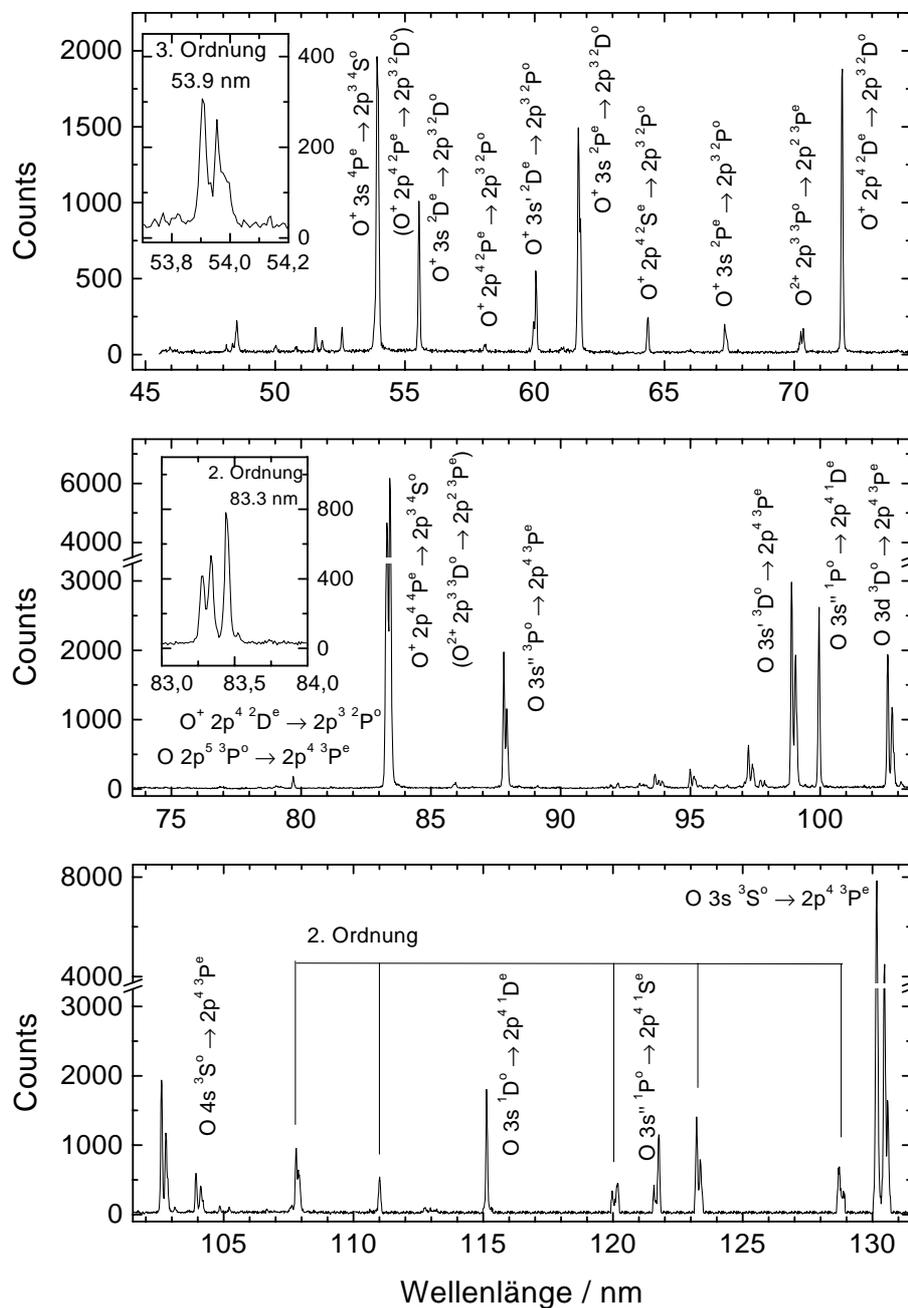


Abb. 6.1: Das hochaufgelöste VUV-Spektrum nach 2-keV-Elektronenstoß auf O_2 (Linienbreite 0.15 nm FWHM). Beim Vergleich von Fluoreszenzintensitäten ist auf die unterschiedliche Skalierung in den drei getrennt dargestellten Wellenlängenbereichen zu achten. Eine ausführliche Zuordnung der Fluoreszenzlinien bietet Tabelle 6.1.

Tab. 6.1: Die beobachteten elektronischen Übergänge mit den zugehörigen Fluoreszenzwellenlängen im VUV nach Dissoziation in ein angeregtes neutrales oder ionisiertes Fragment. Die Fluoreszenzwellenlängen sind von Kelly [KELLY 1987] übernommen. Feinstruktur-Multipletts sind zusammengefasst.

Beobachteter Übergang	Fluoreszenzwellenlänge
Fluoreszenz angeregter O ²⁺ -Fragmente	
$3s\ ^3P^e \rightarrow 2p^3\ ^3P^o$	48.0955 – 48.1587 nm
$2p^3\ ^3S^o \rightarrow 2p^2\ ^3P^e$	50.7391 – 50.8182 nm
$2p^3\ ^1P^o \rightarrow 2p^2\ ^1D^e$	52.5795 ^a nm
$2p^3\ ^1P^o / ^1D^o \rightarrow 2p^2\ ^1S^e / ^1D^e$	59.7818 – 59.9598 ^a nm
$2p^3\ ^3P^o \rightarrow 2p^2\ ^3P^e$	70.2332 – 70.3850 nm
$2p^3\ ^3D^o \rightarrow 2p^2\ ^3P^e$	83.2927 – 83.5292 nm
Fluoreszenz angeregter O ⁺ -Fragmente	
$3d\ ^2D^e / ^2P^e / ^2F^e / ^4D^e \rightarrow 2p^3\ ^2D^o$	48.1587 – 48.5631 nm
$4s\ ^2P^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	49.9871 – 50.0343 nm
$3d\ ^2D^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	51.5498 – 51.5640 nm
$3d\ ^2P^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	51.7937 – 51.8242 nm
$2s^{-1}\ ^2P^e \rightarrow 2p^3\ ^2D^o$	53.7830 – 53.8318 ^a nm
$3s\ ^4P^e \rightarrow 2p^3\ ^4S^o$	53.9086 – 53.9853 ^a nm
$3s'\ ^2D^e \rightarrow 2p^3\ ^2D^o$	55.5056 – 55.5121 ^a nm
$2s^{-1}\ ^2P^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	58.0400 – 58.0967 nm
$3s'\ ^2D^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	60.0585 ^a nm
$3s\ ^2P^e \rightarrow 2p^3\ ^2D^o$	61.6291 – 61.7051 ^a nm
$2s^{-1}\ ^2S^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	64.4148 ^a nm
$3s\ ^2P^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	67.2948 – 67.3768 nm
$2s^{-1}\ ^2D^e \rightarrow 2p^3\ ^2D^o$	71.8484 – 71.8562 nm
$2s^{-1}\ ^2D^e \rightarrow 2p^3\ ^2P^o$	79.6661 nm
$2s^{-1}\ ^4P^e \rightarrow 2p^3\ ^4S^o$	83.2762 – 83.4462 nm
Fluoreszenz angeregter O-Fragmente	
$2p^5\ ^3P^o \rightarrow 2p^4\ ^3P^e$	79.15136 – 79.29671 nm
$5d'\ ^1F^o / ^1D^o / ^1P^o; 6s'\ ^1D^o \rightarrow 2p^4\ ^1D^e$	85.931 – 86.156 nm

$3s'' \ ^3P^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	87.77983 – 87.95507 nm
5, 6, 7, ... $d \ ^3D^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	91.8039 – 95.07327 nm
$3d' \ ^1P^o / ^1D^o / ^1F^o \rightarrow 2p^4 \ ^1D^e$	92.20081 – 92.2460 nm
6, 7, 8, ... $s \ ^3S^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	93.02566 – 95.29413 nm
$4s' \ ^1D^o \rightarrow 2p^4 \ ^1D^e$	93.51930 nm
$4d \ ^3D^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	97.17381 – 97.38852 nm
$5s \ ^3S^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	97.64481 – 97.79594 nm
$3s' \ ^3D^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	98.85778 – 99.08010 nm
$3s'' \ ^1P^o \rightarrow 2p^4 \ ^1D^e$	99.94974 nm
$3d \ ^3D^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	102.57618 – 102.81571 nm
$4s \ ^3S^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	103.92304 – 104.16876 nm
$4s \ ^5S^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	104.9115 nm
$3s' \ ^1D^o \rightarrow 2p^4 \ ^1D^e$	115.21512 nm
$3s'' \ ^1P^o \rightarrow 2p^4 \ ^1S^e$	121.76477 nm
$3s \ ^3S^o \rightarrow 2p^4 \ ^3P^e$	130.21685 – 130.60286 nm

^aauch in der 2. Ordnung erkennbar

Die Zuordnung einiger Fluoreszenzlinien ist in Abbildung 6.1 eingetragen, eine ausführlichere Zuordnung findet sich in Tabelle 6.1. Teilweise aufgelöste Feinstrukturkomponenten verschiedener Multipletts sind zusammengefasst. Es fällt auf, dass im VUV nur Fluoreszenz von angeregten Dissoziationsfragmenten von O₂ gemessen wird. Molekülbanden sind nicht zu erkennen.

6.2 Bestimmung der lateralen und spektralen Quantenausbeute im VUV

Zur Bestimmung absoluter Emissionsquerschnitte müssen die im Experiment gemessenen Intensitäten von Einflüssen unterschiedlicher Nachweiseffizienz bei verschiedenen Wellenlängen bereinigt werden. Zum einen muss die spektrale Empfindlichkeit des Gitter-Detektor-Systems ermittelt werden (relative spektrale Quantenausbeute), zum anderen muss eine Abhängigkeit der Nachweiseffizienz des Detektors von der Lage der Abbildung des Eintrittsspalts auf dem Detektor korrigiert werden (relative laterale Quantenausbeute).

Zur Bestimmung der relativen lateralen Quantenausbeute wurde die Position intensiver Fluoreszenzlinien aus einem Ar-Effusionsstrahl (92.0 nm und 93.2 nm nach Ar-3s⁻¹-Ionisation) und aus einem Kr-Effusionsstrahl (91.7 nm und 96.4 nm nach Kr-4s⁻¹-Ionisation) durch Drehen des

Gitters in kleinen Schritten über die aktive Detektorfläche geschoben. In jeder Position wurde durch einen 300-keV-Protonenstrahl im Fall von Kr und durch einen 2-keV-Elektronenstrahl im Fall von Ar mit gleichem Projektilstrom angeregt. Die Anzahl der registrierten Fluoreszenzphotonen gibt den Verlauf der relativen lateralen Quantenausbeute wieder (Abbildung 6.2).

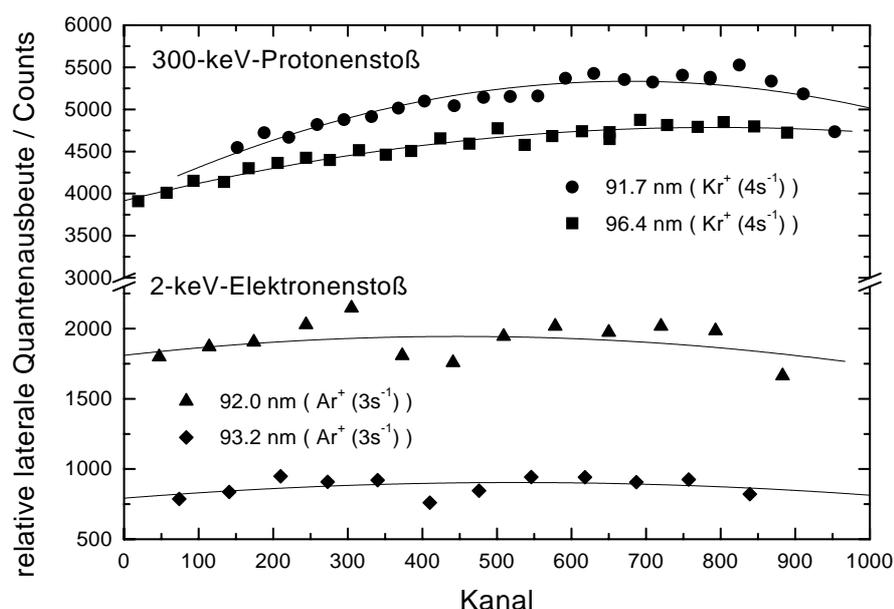


Abb. 6.2: Die relative laterale Quantenausbeute, ermittelt durch Messung der Fluoreszenz nach Ar-3s⁻¹-Ionisation durch 2-keV-Elektronenstoß und nach Kr-4s⁻¹-Ionisation durch 300-keV-Protonenstoß. Angegeben ist die Zahl der registrierten Photonen.

Zur Bestimmung der relativen spektralen Quantenausbeute wurden Intensitäten von Fluoreszenzlinien experimentell bestimmt, deren Intensitätsverhältnisse genau bekannt sind. Ein Vergleich der experimentellen Intensitätsverhältnisse mit den Referenzintensitätsverhältnissen ergibt die relative spektrale Quantenausbeute. Geeignet war hierzu das Kr²⁺-Multiplett 4s4p⁵ ³P_J, dessen Verzweungsverhältnis in die unterschiedlichen Übergänge aus fluoreszenzspektroskopischen Messungen zur Photoionisation bekannt ist [SCHARTNER 1991]. Um möglichst den gesamten Fluoreszenzwellenlängenbereich abzudecken, wurden weiterhin Intensitätsverhältnisse aus den gemessenen absoluten Emissionsquerschnitten für Elektronenstoß [JANS 1997] und Protonenstoß [HIPPLER 1974] auf Ar und Kr gebildet. Die relative spektrale Quantenausbeute ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

Die spektrale Quantenausbeute für ein Osmiumgitter wurde mit dem Programm *REFLEC* [BESSY 1998] unter Verwendung aller bekannten Gitterparameter simuliert. Das Ergebnis wur-

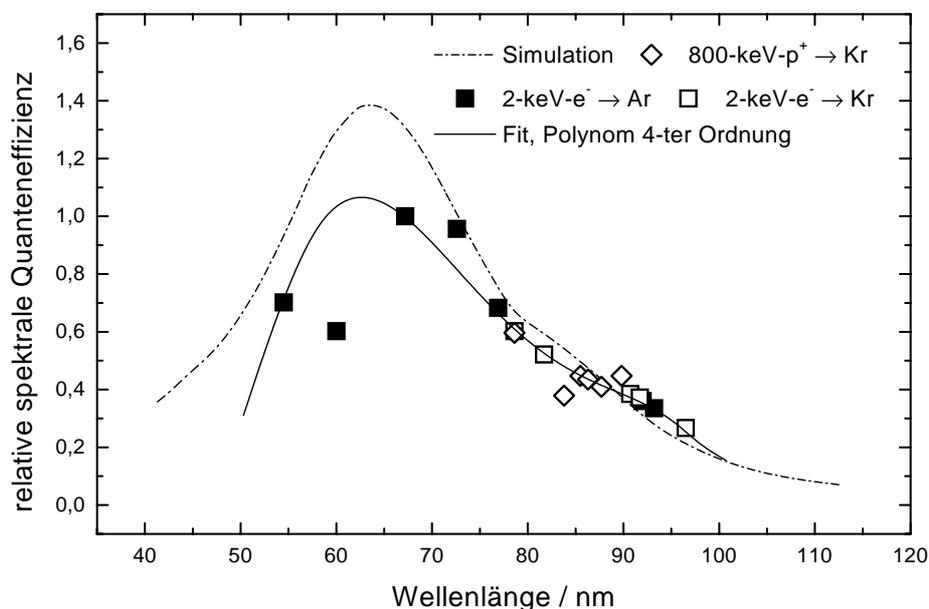


Abb. 6.3: Die relative spektrale Quantenausbeute, ermittelt durch Messung der Fluoreszenz nach Ionisation von Ar und Kr durch 2-keV-Elektronenstoß und der Fluoreszenz des Kr^{2+} ($4s4p^5\ ^3P_J$)-Multipletts nach Doppelionisation durch 800-keV-Protonenstoß. Ein Polynom 4. Ordnung wurde an die gemessenen relativen spektralen Quantenausbeuten angefitet und zur Auswertung der Emissionsquerschnitte herangezogen. Das Ergebnis einer Simulation [BESSY 1998] ist durch die strich-punktierte Linie dargestellt. Die relativen spektralen Quantenausbeuten sind so aufeinander normiert, dass der höchste experimentelle Wert 1 ergibt.

de mit einer typischen relativen spektralen Effizienzkurve eines Channel-Plates multipliziert [MENTZEL 1993]. Der Verlauf der simulierten Kurve für die relative spektrale Quantenausbeute reproduziert prinzipiell die experimentellen Werte. Bei der Simulation der spektralen Quantenausbeute des Gitters zeigte sich, dass die Ausprägung des Maximums wesentlich von dem Parameter Oberflächenrauigkeit des Gitters abhängt. Dafür lagen aber keine Angaben für das eingesetzte Gitter vor und es wurde ein Erfahrungswert [REICHARDT 1998] angenommen.

Die Gültigkeit der bestimmten relativen lateralen und spektralen Quantenausbeuten wird in Kapitel 16 durch einen Vergleich der am O_2 -Effusionsstrahl ohne Entladung bestimmten Emissionsquerschnitte mit den Emissionsquerschnitten von Ajello und Franklin [AJELLO 1985] gestützt.

6.3 Fluoreszenzmessungen im Sichtbaren und nahen Ultravioletten

Mit den Messungen der Fluoreszenz im Sichtbaren und nahen UV sollte zur Analyse des Effusionsstrahls das stoßinduzierte Intensitätsverhältnis von 1. zu 2. negativen Bandensystem von O_2^+ bestimmt werden. Dies erforderte eine Fluoreszenzmessung zwischen 270 und 650 nm. Um diesen Wellenlängenbereich während der VUV-Fluoreszenzmessungen erfassen zu können, wurde die Wellenlänge in 0.54-nm-Schritten variiert. Die Messungen der Intensität von O_2^+ -Banden wurde durch die geringe spektrale Auflösung nicht beeinträchtigt. Zur eindeutigen Identifikation der Fluoreszenzemission im sichtbaren Spektralbereich wurde, wie im VUV, ein hochaufgelöstes Spektrum mit dem bei BESSY eingesetzten 1-m-Normal-Incidence-McPherson225-Monochromator mit einem 600-Linien-pro-mm-Gitter (geblazed bei 300 nm) [MENTZEL 1998], gemessen. Der O_2 -Druck in der Targetzelle wurde wie bei der Messung des hochaufgelösten VUV-Spektrums auf 5 mTorr eingestellt. Die Fluoreszenz nach 2-keV-Elektronenstoß auf O_2 wurde mit einem zweidimensional ortsauflösenden Detektorsystem der Universität Kaiserslautern [MENTZEL 1998] [REISSER 1988] nachgewiesen. Das hochaufgelöste Spektrum, das ähnlich dem hochaufgelösten VUV-Spektrum aus sieben Einzelspektren zusammengesetzt ist, ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Apparatur bei BESSY transmittiert UV-Strahlung nur bis zu einer Wellenlänge von ungefähr 340 nm. Die Messdauer wurde auf den anregenden Elektronenstrom normiert, was den Vergleich von Intensitäten aus unterschiedlichen Einzelspektren erlaubt. Zur Überprüfung wurde bei der Messung darauf geachtet, den jeweils gemessenen Wellenlängenbereich so einzustellen, dass sowohl am kurzwelligen als auch am langwelligen Rand ein Überlapp von Fluoreszenzlinien mit den anschließenden Spektren vorhanden war. Die Zuordnung einiger Fluoreszenzlinien ist in Abbildung 6.4 eingetragen, eine ausführlichere Zuordnung findet sich in Tabelle 6.2.

Tab. 6.2: Die beobachteten elektronischen Übergänge mit den zugehörigen Fluoreszenzwellenlängen nach dissoziativer Ionisation und Anregung von O_2 [STRIGANOV 1968] und Ionisation von O_2 [KRUPENIE 1972] im Sichtbaren und nahen UV. Die Feinstruktur-Multipletts sind zusammengefasst.

Beobachteter Übergang	Fluoreszenzwellenlänge
Fluoreszenz angeregter O^+ -Fragmente	
$3p\ ^4S^o \rightarrow 3s\ ^4P^e$	371.275 – 374.949 nm
$3d\ ^4D^e \rightarrow 3p\ ^4D^o$	388.2197 – 388.315 nm
$3p'\ ^2P^o \rightarrow 3s'\ ^2D^e$	391.1960 – 391.2088 nm
$3p\ ^2P^o \rightarrow 3s\ ^2P^e$	391.9287 – 398.2719 nm
$3d\ ^4F^e \rightarrow 3p\ ^4D^o$	406.9634 – 409.418 nm
$4f\ ^4G^o \rightarrow 3d\ ^4F^e$	408.716 – 408.9295 nm

$3d^4D^e \rightarrow 3p^4P^o$	409.7260 – 412.0554 nm
$3d^1\ ^2G^e \rightarrow 3p^1\ ^2F^o$	418.5456 – 418.9788 nm
$4f^1\ ^2H^o \rightarrow 3d^1\ ^2G^e$	425.374 – 425.398 nm
$4f^4F^o \rightarrow 3d^4D^e$	427.552 – 428.296 nm
$4f^4D^o \rightarrow 3d^4P^e$	428.883 – 430.382 nm
$3p^4P^o \rightarrow 3s^4P^e$	431.7139 – 436.6896 nm
$4f^1\ ^2D^o \rightarrow 3d^1\ ^2D^e$	434.283 nm
$3p^1\ ^2D^o \rightarrow 3s^1\ ^2D^e$	434.7425 – 435.1269 nm
$4f^1\ ^2F^o \rightarrow 3d^1\ ^2D^e$	437.801 – 437.841 nm
$3p^2D^o \rightarrow 3s^2P^e$	441.4909 – 445.2377 nm
$3p^{III}\ ^6P^e \rightarrow 3s^{III}\ ^6S^o$	446.540 – 446.941 nm
$4f^4D^o \rightarrow 3d^2P^e$	446.628 – 446.632 nm
$4d^4D^e \rightarrow 3p^1\ ^2P^o$	446.932 nm
$4f^1\ ^2D^o \rightarrow 3d^1\ ^2P^e$	448.772 – 448.817 nm
$4f^2D^o \rightarrow 3d^2P^e$	448.948 – 449.125 nm
$3p^1\ ^2F^o \rightarrow 3d^1\ ^2D^e$	459.0971 – 459.6174 nm
$4f^2F^o \rightarrow 3d^2D^e$	460.211 – 461.367 nm
$3p^4D^o \rightarrow 3s^4P^e$	463.8854 – 467.6234 nm
$3d^4D^e \rightarrow 3p^4S^o$	485.649 – 486.495 nm
Fluoreszenz angeregter O-Fragmente	
$4p^5P^e \rightarrow 3p^5S^o$	394.7301 – 394.7594 nm
$3s^{II}\ ^3P^o \rightarrow 3p^3P^e$	395.1987 – 395.4687 nm
$4p^3P^e \rightarrow 3s^3S^o$	436.830 nm
$5d^5D^o \rightarrow 3p^5P^e$	532.9101 – 533.0739 nm
2. negatives Bandensystem von $O_2^+ A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$	
verschiedene Banden	340 nm – 390 nm
1. negatives Bandensystem von $O_2^+ b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$	
$\Delta v = 3$ (5 → 2, 4 → 1, 3 → 0)	495 nm – 501 nm
$\Delta v = 2$ (7 → 5, 6 → 4, 5 → 3, 4 → 2, 3 → 1, 2 → 0)	519 nm – 530 nm
$\Delta v = 1$ (4 → 3, 3 → 2, 2 → 1, 1 → 0)	553 nm – 564 nm
$\Delta v = 0$ (4 → 4, 3 → 3, 2 → 2, 1 → 1, 0 → 0)	581 nm – 602.5 nm

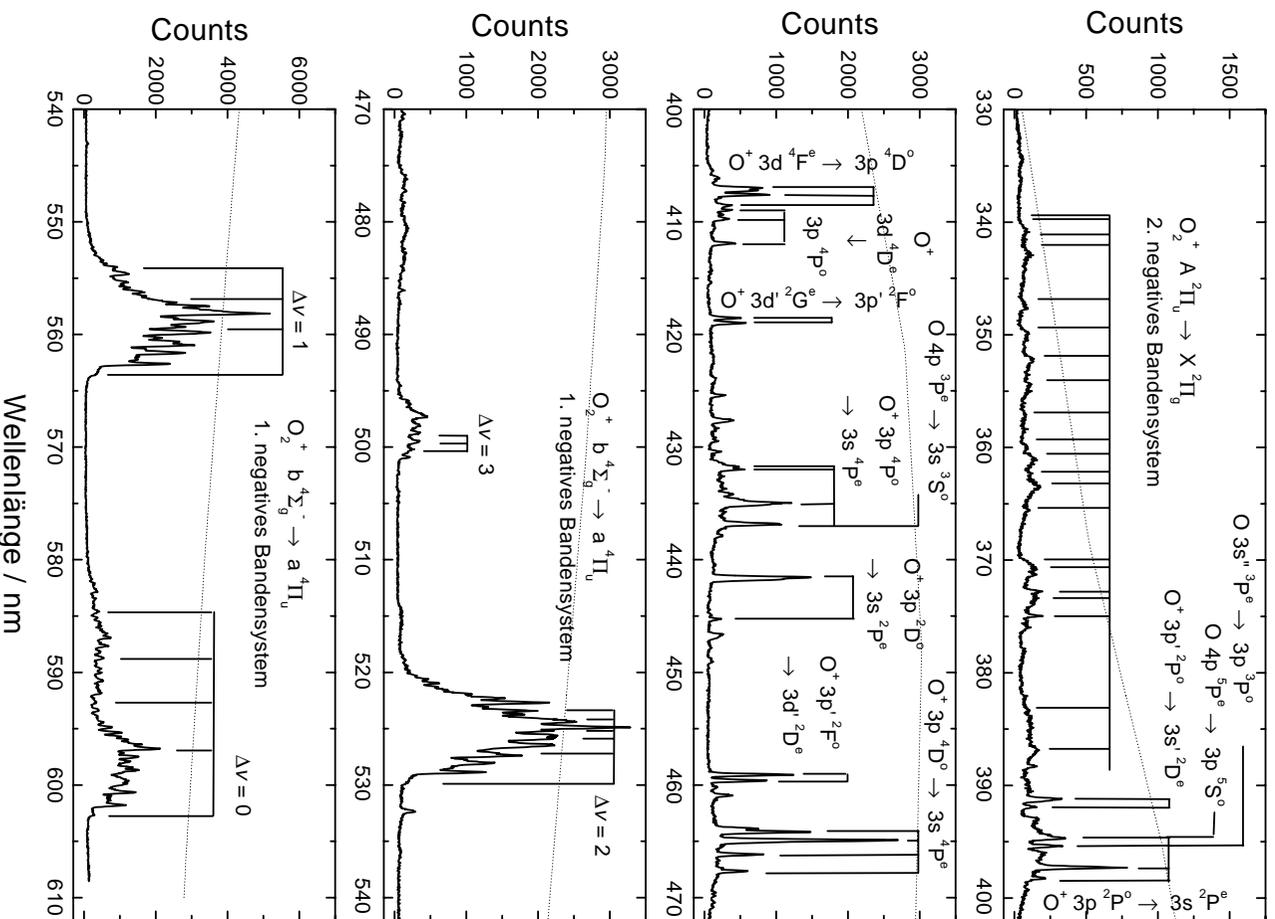


Abb. 6.4: Das hochaufgelöste Spektrum im Sichtbaren nach 2-keV-Elektronenstoß auf O_2 (Linienbreite 0.3 nm FWHM). Beim Vergleich von Fluoreszenzintensitäten ist auf die unterschiedliche Skalierung in den vier Wellenlängenbereichen zu achten. Die relative spektrale Quantenausbeute des Detektors [REISSER 1988] ist als punktierte Linie in den vier Wellenlängenbereichen gleich skaliert.

7 Separation der Fluoreszenz

Bei brennender Entladung setzt sich der Effusionsstrahl aus O und O₂ zusammen, die natürlich beide der Wechselwirkung mit dem Projektil ausgesetzt sind. Insbesondere im VUV ist nach Abbildung 6.1 die Fluoreszenz resultierend aus der Ionisation und Anregung von O nicht von der Fluoreszenz resultierend aus dissoziativer Ionisation und Anregung von O₂ unterscheidbar. Um die VUV-Spektren für beide Prozesse getrennt betrachten zu können, wurden die Messungen jeweils am Effusionsstrahl einer brennenden Entladung und am Effusionsstrahl ohne Entladung bei gleichem anregenden Projektilstrom durchgeführt. Mit Kenntnis des Dissoziationsgrads D im Effusionsstrahl konnte die Fluoreszenz nach Ionisation und Anregung von O von der Fluoreszenz nach dissoziativer Ionisation und Anregung von O₂ separiert werden.

$$I_{Atom} = I_{Entladung an} - (1 - D) \times I_{Entladung aus} \quad (7.1)$$

7.1 Analyse der Zusammensetzung des Effusionsstrahls

Um die gemessenen Fluoreszenzintensitäten auf Ionisation und Anregung von O oder dissoziative Ionisation und Anregung von O₂ zurückführen zu können, musste der Anteil von O und O₂ im Effusionsstrahl bestimmt werden. Neben der gewünschten Dissoziation in Grundzustandsatome O ($2p^4 \ ^3P^e$) kann eine Dissoziation auch in angeregte oder metastabile Fragmente erfolgen. Beim Strom der Sauerstoffatome zur Düse des Entladungsrohrs kommt es im Auslasskanal zu einem Übergang angeregter Atome in energetisch niedrigere Zustände. Die metastabilen Singulettzustände O ($2p^4 \ ^1D^e$) und O ($2p^4 \ ^3P^e$) haben so große radiative Lebensdauern, dass ein Übergang dieser Zustände in den Grundzustand während der Bewegung aus der Entladung in den Effusionsstrahl nur in Wandstößen erfolgen kann. Das Vorhandensein metastabiler Anteile im Effusionsstrahl sollte experimentell überprüft werden. Weiterhin war ein Auftreten von O⁺- oder O₂⁺-Ionen im Effusionsstrahl zu überprüfen.

Die in der Entladung nicht dissoziierten Moleküle, bzw. die durch Rekombination von O im Auslasskanal wieder gebildeten Moleküle können durch dissoziative Ionisation und Anregung zum beobachteten Fluoreszenzsignal beitragen. Auch im Fall der Moleküle relaxieren angeregte elektronische Molekülzustände im Auslasskanal in den O₂ ($X \ ^3\Sigma_g^-$)-Grundzustand oder in die metastabilen Zustände O₂ ($a \ ^1\Delta_g$) oder O₂ ($b \ ^1\Sigma_g^+$). Der Anteil der metastabilen Molekülzustände im Effusionsstrahl hängt von der Effektivität der Stoßlöschung in Wandstößen ab.

Durch die Zugabe von Methan CH₄ zur Entladung muss die Bildung von Molekülen aus C, O und H in Betracht gezogen werden. Eine Fluoreszenz dieser Moleküle wurde im beobachteten Spektralbereich nicht nachgewiesen. Ihr möglicher Anteil am Effusionsstrahl wird vernachlässigt.

Zur Analyse der Zusammensetzung des Effusionsstrahls wurden Spektren im VUV bzw. Sichtbaren und nahen UV bei brennender und gelöschter Entladung nach Ionisation und Anregung durch einen 2-keV-Elektronenstrahl bzw. 200-keV-Protonenstrahl aufgenommen und miteinander verglichen. Aus den Intensitäten ausgewählter Emissionslinien und -banden werden die Aussagen über Beiträge zum Effusionsstrahl abgeleitet. Die Spektren aus dem Effusionsstrahl bei brennender und gelöschter Entladung wurden auf den anregenden Projektilstrom normiert.

7.2 Der Dissoziationsgrad D

Die wichtigste Bestimmungsgröße des Effusionsstrahls ist der Dissoziationsgrad. Als Dissoziationsgrad wird hier der relative Anteil der dissoziierten Moleküle bezogen auf die der Entladung zugeführten Moleküle verwendet. Grundlage der Bestimmung des Dissoziationsgrads war die Annahme, der Effusionsstrahl enthalte nur Atome und Moleküle in den Grundzuständen O ($2p^4\ ^3P^e$) und O₂ ($X\ ^3\Sigma_g^-$). Diese Annahme wurde zunächst durch Literaturangaben gestützt, in denen andere Betreiber von Mikrowellen-Sauerstoff-Atomquellen in ihren Untersuchungen nur von kleinen Beimischungen von O₂ ($a\ ^1\Delta_g$) im Effusionsstrahl berichten (z. B. [SAMSON 1985] [SCHAPHORST 1995]).

VUV-Spektren, die nach 2-keV-Elektronenstoß am Effusionsstrahl aufgenommen wurden, sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Das obere Spektrum wurde am Effusionsstrahl bei brennender Entladung aufgenommen, das mittlere Spektrum am Effusionsstrahl ohne Entladung. Das untere Spektrum zeigt das Differenzspektrum nach Gleichung 7.1.

Die Intensität der Fluoreszenzemission des Übergangs O ($3s''\ ^1P^o$) \rightarrow O ($2p^4\ ^1D^e$) bei 99.9 nm ist bei brennender Entladung geringer. Da die Anregung mit 2-keV-Elektronen den optischen Dipolregeln unterliegt (ein Austausch von Projektil- und Targetelektronen findet aufgrund des großen Energieunterschiedes nicht statt), kann der O ($3s''\ ^1P^o$)-Zustand nur durch dissoziative Anregung aus O₂ besetzt worden sein. Ein Übergang aus dem O ($2p^4\ ^3P^e$)-Grundzustand ist wegen der dafür erforderlichen Änderung des Spins verboten. Durch Dissoziation in der Entladung reduziert sich die Anzahl von O₂ im Effusionsstrahl. Dementsprechend wird nach Zünden der Entladung eine Abnahme der Fluoreszenzintensität bei 99.9 nm beobachtet. Die relative Abnahme dieser Fluoreszenzintensität gibt die relative Abnahme von Molekülen im Effusionsstrahl wieder. Das Intensitätsverhältnis $I_{99.9\text{ nm}}^{Entl.an} / I_{99.9\text{ nm}}^{Entl.aus}$ liefert den Anteil der bei brennender Entladung noch im Effusionsstrahl vorhandenen Moleküle relativ zu den der Entladung zugeführten Molekülen. Für den Dissoziationsgrad D ergibt sich somit:

$$D = 1 - \frac{I_{99.9\text{ nm}}^{Entl.an}}{I_{99.9\text{ nm}}^{Entl.aus}}. \quad (7.2)$$

Der Dissoziationsgrad wurde für jede Projektilenergie bestimmt. Im Mittel betrug er:

$$D = 0.22 \pm 0.024.$$

Aus einem Massenfluss von 1 sccm O₂ resultieren damit Massenflüsse von 0.78 sccm O₂ und $2 \times 0.22\text{ sccm} = 0.44\text{ sccm}$ O. Die Dichte der Atome im Wechselwirkungsbereich lag nach der Effusionsstrahlsimulation (Kapitel 8.1) im Mittel bei $1.5 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$.

Der aus den VUV-Spektren bestimmte Dissoziationsgrad wurde durch den Vergleich von Intensitäten des im Sichtbaren aufgenommenen 1. negativen Bandensystems von O₂⁺ am Effusionsstrahl mit und ohne Entladung geprüft (Abbildung 7.2). Auch hier ist die Fluoreszenzintensität proportional zum Molekülanteil im Effusionsstrahl und wie bei der VUV-Linie bei 99.9 nm ist die Fluoreszenzintensität bei brennender Entladung geringer als bei gelöschter. Da der Auslasskanal sich auf Raumtemperatur befindet, wurde angenommen, dass die Besetzung der Vibrationszustände des O₂ ($X\ ^3\Sigma_g^-$)-Grundzustands – und damit die Verteilung der Intensität auf die verschiedenen Schwingungsbanden – nicht vom Brennen der Entladung beeinflusst wird.

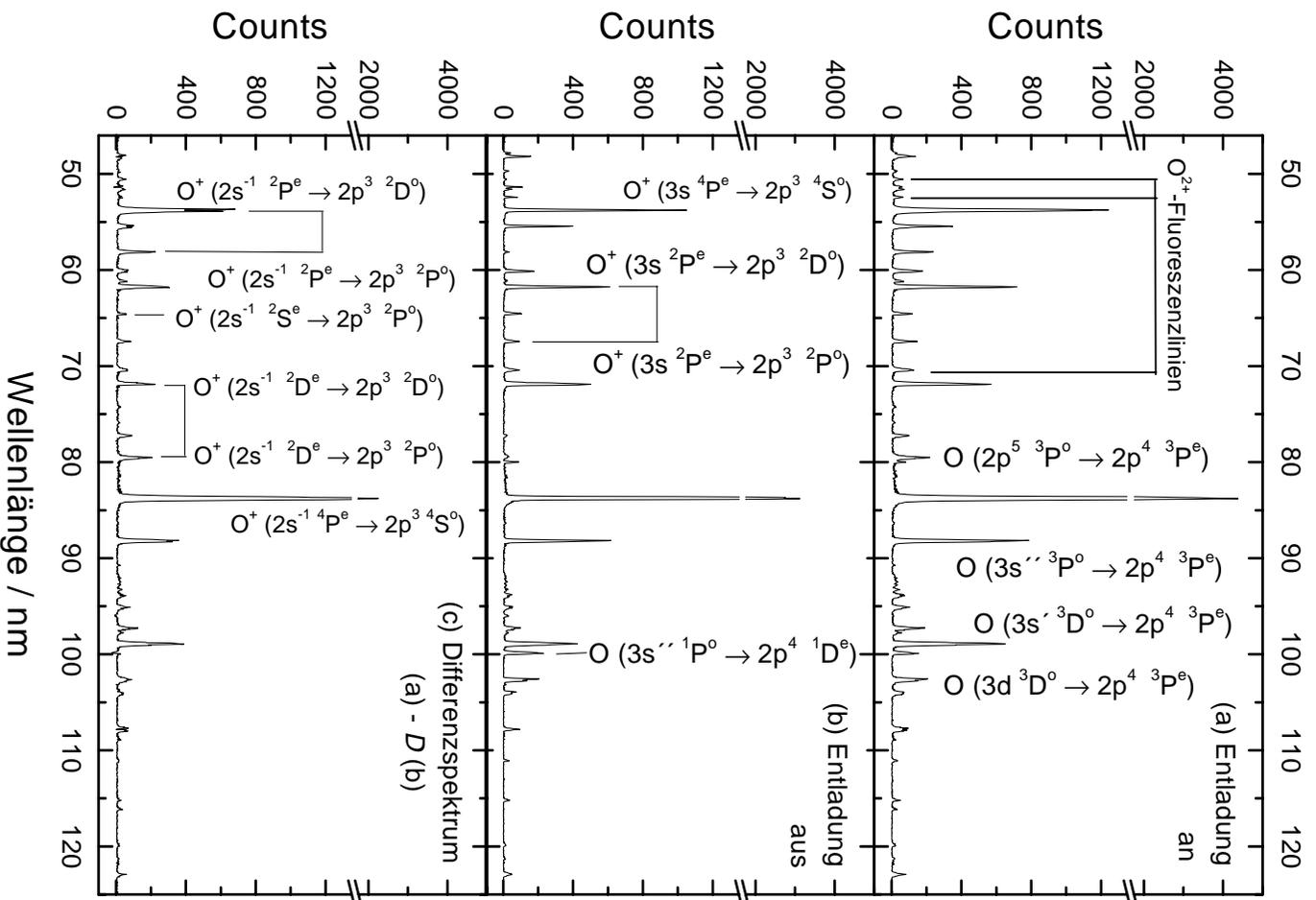


Abb. 7.1: VUV-Spektren nach Anregung durch 2-keV-Elektronen (Linienbreite 0.35 nm FWHM). Das obere Spektrum wurde am Effusionsstrahl mit brennender Entladung aufgenommen, das mittlere am Effusionsstrahl ohne Entladung. Das untere Spektrum zeigt das aus den beiden oberen resultierende Differenzspektrum nach Gleichung 7.1.

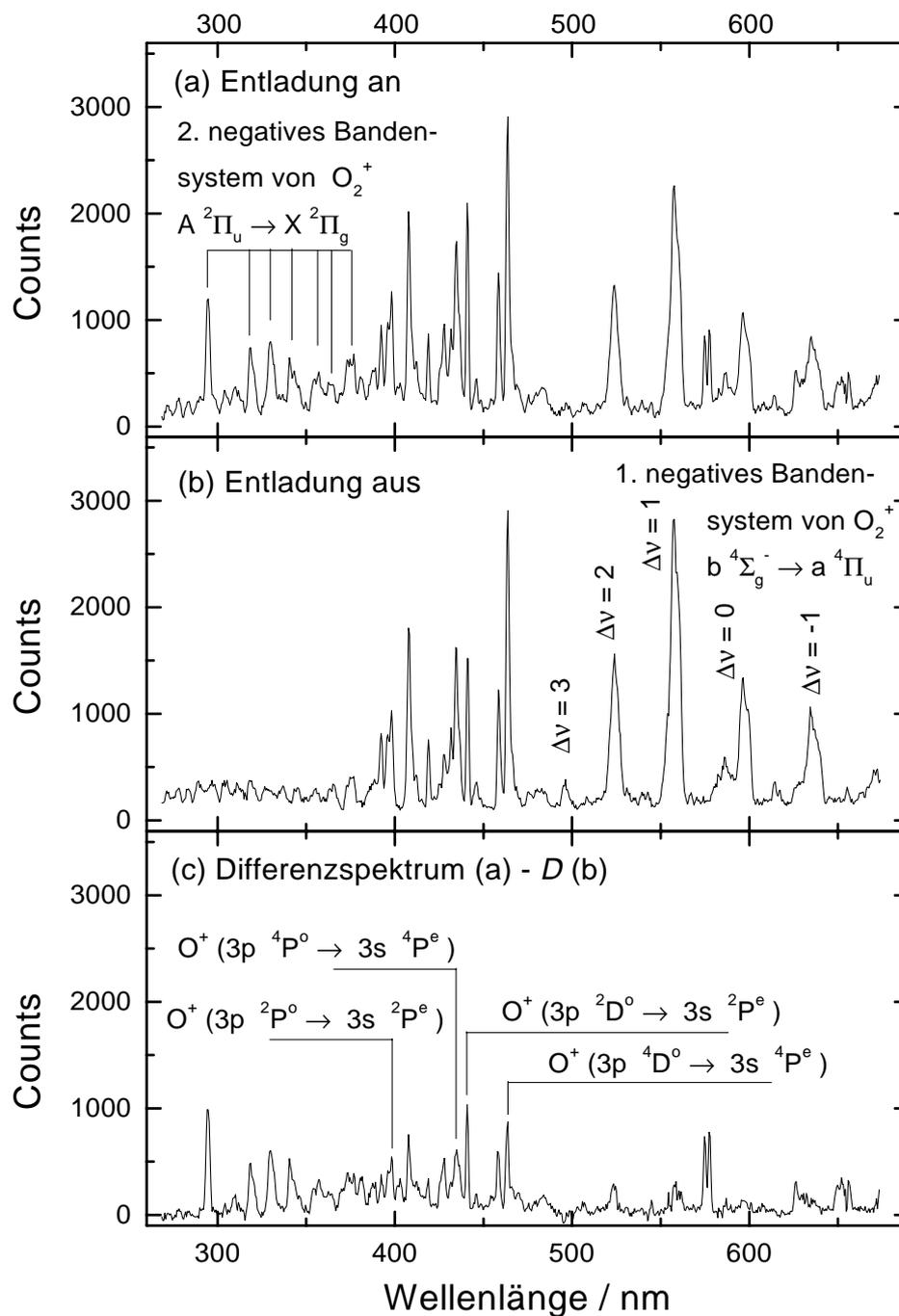


Abb. 7.2: Spektren im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich nach Anregung durch 200-keV-Protonen (Linienbreite 1.8 nm FWHM). Das obere Spektrum wurde am Effusionsstrahl mit brennender Entladung aufgenommen, das mittlere am Effusionsstrahl ohne Entladung. Das untere Spektrum zeigt das aus den beiden oberen resultierende Differenzspektrum nach Gleichung 7.1.

Analog zu Gleichung 7.2 kann aus dem Verhältnis der gemessenen Fluoreszenzintensitäten bei brennender und gelöschter Entladung der Dissoziationsgrad D bestimmt werden.

$$D = 1 - \frac{\sum_{\Delta\nu} I_{Entl.an}^{1.NBS}}{\sum_{\Delta\nu} I_{Entl.aus}^{1.NBS}} \quad (7.3)$$

Der aus dem 1. negativen Bandensystems von O_2^+ bestimmte mittlere Dissoziationsgrad ist :

$$D = 0.24 \pm 0.032.$$

Beide Wege zur Bestimmung des Dissoziationsgrads liefern innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte. Zur Auswertung wurde der Dissoziationsgrad aus den VUV-Spektren herangezogen.

7.3 Suche nach metastabilen Atomen

Neben den $O(2p^4\ ^3P^e)$ -Grundzustandsatomen, die von der Sauerstoff-Atomquelle für Experimente zur Verfügung gestellt werden sollen, sind metastabile $O(2p^4\ ^1D^e)$ - und $O(2p^4\ ^1S^e)$ -Atome im Effusionsstrahl denkbar. Am ehesten zu erwarten war das Vorhandensein des energetisch niedrigeren und langlebigeren $O(2p^4\ ^1D^e)$ -Zustands. $O(2p^4\ ^1D^e)$ im Effusionsstrahl konnte mit den protonen- und elektronenstoßinduzierten Spektren nicht getestet werden, es konnten hierzu jedoch die Messungen zur Photoionisation herangezogen werden (Kapitel 22).

Die Fluoreszenzintensität des Übergangs $O^+(2s^{-1}\ ^2D^e) \rightarrow O^+(2p^3\ ^2D^o)$ bei 71.9 nm wurde zwischen 28 eV und 42 eV in 100-meV-Schritten gemessen. Die Schwelle für $2s^{-1}$ -Ionisation aus dem metastabilen $O(2p^4\ ^1D^e)$ -Zustand in den Ionenzustand $O^+(2s^{-1}\ ^2D^e)$ liegt bei 32.2 eV. Bei dieser Photonenenergie wurde kein Schwellenverhalten beobachtet. Stattdessen zeigte sich bei 34.2 eV die $2s^{-1}$ -Ionisationsschwelle für $O^+(2s^{-1}\ ^2D^e)$ aus dem $O(2p^4\ ^3P^e)$ -Grundzustand. Da die Photoionisation von $O(2p^4\ ^1D^e)$ nach $O^+(2s^{-1}\ ^2D^e)$ einen größeren Wirkungsquerschnitt aufweist als die Photoionisation von $O(2p^4\ ^3P^e)$ nach $O^+(2s^{-1}\ ^2D^e)$ [BELL 1994b][WILHELMI 1999b] – im ersten Fall ist bei der Ionisation des $2s$ -Elektrons ($\ell = 0$) keine Umkopplung der Bahndrehimpulse der $2p$ -Elektronen erforderlich ($\Delta L = 0$) – wurde gefolgert, dass der Effusionsstrahl keinen nennenswerten Anteil an metastabilen $O(2p^4\ ^1D^e)$ -Atomen enthält. Dieselbe Feststellung konnte für den metastabilen $O(2p^4\ ^1S^e)$ -Zustand getroffen werden. Offensichtlich werden die metastabilen Atomzustände aus der Entladung in Wandstößen gelöscht.

7.4 Suche nach metastabilen Molekülen

Nach den an anderen Sauerstoff-Atomquellen durchgeführten Untersuchungen zur Zusammensetzung der Effusionsstrahlen (z. B. [SCHAPHORST 1995] [SAMSON 1985]) war der metastabile Zustand $O_2(a\ ^1\Delta_g)$ der wahrscheinlichste metastabile Anteil im Effusionsstrahl der eingesetzten Atomquelle. Zur Aufklärung eines Anteils von $O_2(a\ ^1\Delta_g)$ im Effusionsstrahl wurden die Intensitäten des 1. negativen Bandensystems von $O_2^+(b\ ^4\Sigma_g^- \rightarrow a\ ^4\Pi_g)$ und des 2. negativen Bandensystems von $O_2^+(A\ ^2\Pi_u \rightarrow X\ ^2\Pi_g)$ gemessen.

Die Spektren von Effusionsstrahlen bei brennender Entladung zeigen Fluoreszenz des 2. negativen Bandensystem von O_2^+ ; in den Spektren von Effusionsstrahlen ohne Entladung dagegen ist diese Fluoreszenzemission nur schwach (Abbildung 7.2). Nach der Subtraktion der Fluoreszenz nach Projektilstoß auf O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) zeigt das untere Spektrum in Abbildung 7.2 noch Fluoreszenz des 2. negativen Bandensystems von O_2^+ , die der Ionisation von O_2 ($a^1\Delta_g$) zugeordnet wird. Der Anteil metastabiler O_2 ($a^1\Delta_g$)-Moleküle im Effusionstrahl lässt sich aus den gemessenen Intensitäten nicht bestimmen, da keine Emissionsquerschnitte für das 1. und 2. negative Bandensystem von O_2^+ bekannt sind.⁶

Der Anteil von O_2 ($a^1\Delta_g$) im Effusionstrahl kann durch die zwei verschiedenen Methoden der Dissoziationsgradbestimmung grob abgeschätzt werden. Der Dissoziationsgrad, der aus dem Intensitätsrückgang des 1. negativen Bandensystems von O_2^+ abgeleitet wurde, ist ein Maß für die Abnahme von O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) im Effusionsstrahl, denn der angeregte O_2^+ ($b^4\Sigma_g^-$)-Zustand kann ohne Umklappen eines Spins eines gebundenen Elektrons nicht aus dem metastabilen Singulettzustand O_2 ($a^1\Delta_g$) besetzt werden. Bei der Dissoziationsgradbestimmung aus der Fluoreszenzintensität des dissoziativ angeregten O ($3s''^1P^o$)-Zustands ist der 99.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt für dissoziative Anregung aus O_2 ($a^1\Delta_g$) unbekannt. Der 99.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt für dissoziative Anregung von O ($3s''^1P^o$) aus O_2 ($a^1\Delta_g$) wird aber in der gleichen Größenordnung liegen wie der für dissoziative Anregung aus O_2 ($X^3\Sigma_g^-$). Dann gibt der aus den VUV-Spektren abgeleitete Dissoziationsgrad den Rückgang aller Moleküle, unabhängig vom elektronischen Zustand, im Effusionsstrahl nach Zünden der Entladung an. Danach wäre die Differenz von 2 % zwischen den Dissoziationsgraden eine Abschätzung für den Anteil von O_2 ($a^1\Delta_g$) im Effusionsstrahl.

Der Anteil von O_2 ($a^1\Delta_g$) im Effusionsstrahl beträgt wenige Prozent.

7.5 Suche nach Ionen

Zu Überprüfen war ferner, ob der Effusionsstrahl Ionen aus der Gasentladung enthält. In den VUV-Spektren wurde zu diesem Zweck die Fluoreszenz von zweifach ionisierten Atomen O^{2+} untersucht.

Unter der Annahme, dass die Ionisation von $2s$ -Elektronen nicht von den $2p$ -Elektronen beeinflusst wird, ist zu erwarten, dass die $2s^{-1}$ -Ionisationsquerschnitte für O ($2p^4$) und O^+ ($2p^3$) in der gleichen Größenordnung liegen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den Anteil von Ionen im Effusionsstrahl abzuschätzen. Die O^{2+} -Fluoreszenzlinien im VUV-Spektrum resultieren aus Zuständen der Elektronenkonfiguration O^{2+} ($2s2p^3$). Ihre Intensitäten können mit den Intensitäten der Fluoreszenz der O^+ ($2s^{-1}$)-Zustände verglichen werden. So beträgt zum Beispiel das Intensitätsverhältnis der stärksten O^{2+} -Linie bei 70.3 nm zu der stärksten Linie nach $2s^{-1}$ -Ionisation bei 83.3 nm (O^+ ($2s^{-1}4P^e$)) 0.015. Da die O^{2+} ($2s2p^3$)-Zustände aber außer durch Ionisation von O^+ auch durch Doppelionisation von O besetzt worden sein können, ist 0.015 eine obere Grenze für den Ionenanteil im Effusionsstrahl.

Die Ionen aus der Entladung werden offensichtlich spätestens in der Düse neutralisiert. Die

⁶Thomas und Bent [THOMAS 1968] und Hughes und Ng [HUGHES 1964] geben lediglich Emissionsquerschnitte für das 1. negative Bandensystem von O_2^+ an.

Düse wird dadurch positiv aufgeladen, so dass erst recht keine Ionen mehr durch die Düse kommen. Wären einfach geladene Molekülionen im Effusionsstrahl, wäre ein Anstieg der Fluoreszenz von O_2^+ die wahrscheinliche Folge. Dies hätte aber eine Bestimmung des Dissoziationsgrads aus der Fluoreszenz des 1. negativen Bandensystems beeinträchtigt. Die Übereinstimmung der Dissoziationsgrade, die aus der Fluoreszenz im VUV und Sichtbaren bestimmt wurden, weist darauf hin, dass sich auch keine Molekülionen im Effusionsstrahl befinden.

7.6 Zusammensetzung des Effusionsstrahls

Für den Effusionsstrahl der vorgestellten Sauerstoff-Atomquelle wurde ein Dissoziationsgrad $D = 0.22$ bestimmt. Das entspricht bei dem Massenfluss von 1 sccm O_2 , der der Quelle zugeführt wurde, einem Effusionsstrahl mit 2×0.22 sccm = 0.44 sccm O ($2p^4 \ ^3P^e$) und 0.78 sccm O_2 ($X \ ^3\Sigma_g^-$). Aufgrund der Analyse des Effusionsstrahls muss ein geringer Massenfluss von O_2 ($a \ ^1\Delta_g$) in Betracht gezogen werden, andere metastabile oder ionisierte Anteile können vernachlässigt werden. Damit ähneln die Verhältnisse der Bestandteile des Effusionsstrahls denen aus anderen Experimenten (z. B. [SCHAPHORST 1995] [SAMSON 1985]).

8 Normierung der gemessenen Fluoreszenzintensitäten auf absolute Emissionsquerschnitte

Die gemessenen Intensitäten von Fluoreszenzlinien wurden durch Vergleich mit Intensitäten von Fluoreszenzlinien, für die absolute Emissionsquerschnitte bekannt sind, normiert. Dazu wurden ein Ar- und ein Kr-Effusionsstrahl erzeugt. Für Ar und Kr gibt es absolute Emissionsquerschnitte im VUV von Jans *et al.* für 2-keV-Elektronenstoß [JANS 1997] und von Hippler und Schartner [HIPPLER 1974] für Protonenstoß. Für die Ar- und Kr-Effusionsstrahlen wurde ebenfalls ein Massenfluss von 1 sccm eingestellt. Alle gemessenen Intensitäten wurden mit der relativen lateralen und spektralen Quantenausbeute korrigiert.

Um aus den im Experiment gemessenen Intensitäten auf absolute Emissionsquerschnitte schließen zu können, müssen die Dichten in den Effusionsstrahlen aus O_2 , O/ O_2 , Ar und Kr bestimmt werden. Die Intensitäten der Fluoreszenzemission nach Ionisation und Anregung von O wurden durch Division durch $2 \times D$ auf den Massenfluss 1 sccm der Effusionsstrahlen aus O_2 , Ar und Kr skaliert. Weiterhin müssen unterschiedliche Teilchengeschwindigkeiten berücksichtigt werden. Durch die Kühlung des Entladungsrohrs sind die mittleren kinetischen Energien von O und O_2 bei brennender Entladung gleich den mittleren kinetischen Energien von O_2 , Ar oder Kr ohne Entladung. Die gleiche kinetische Energie von Atomen und Molekülen führt zu Teilchengeschwindigkeiten, die sich reziprok zum Verhältnis der Wurzeln der Teilchenmassen zueinander verhalten. Bei gleicher Teilchenzahl pro Zeiteinheit (Massenfluss) sind bei höherer Geschwindigkeit weniger Teilchen im Wechselwirkungsvolumen mit dem Projektilstrahl und das Verhältnis der Targetdichten sollte dem Verhältnis der Teilchengeschwindigkeiten und damit dem Verhältnis der Wurzeln der Teilchenmassen entsprechen. Abweichungen von diesem Verhältnis können sich durch Stöße der Atome und Moleküle im Effusionsstrahl ergeben. Dazu wurde eine Simulation der Targetdichten im Effusionsstrahl durchgeführt.

8.1 Simulation der Targetdichten im Effusionsstrahl

Zur Simulation des Effusionsstrahls wurde ein von Werner entwickeltes Programm [WERNER 1997] benutzt, das auf einem mathematischen Formalismus von Pauly zur Nachbildung eines Effusionsstrahls basiert [PAULY 1988]. Dieser Formalismus enthält die Bedingung für die Zuverlässigkeit der Simulation, dass die Knudsenzahl K_{nl} größer als ein Geometrieparameter β der Düse sein muss. Dieses Kriterium wird für Massenflüsse von bis zu 0.15 sccm O und 0.06 sccm O₂ eingehalten. Bei den im Experiment eingestellten O₂- und O-Massenflüssen war die Bedingung dagegen nicht mehr erfüllt. Eine Anwendung der Simulation für Massenflüsse bis zu 1 sccm O₂ wurde in einer Messung mit 500-keV-Protonen an O₂-Effusionsstrahlen getestet. Die gemessenen Fluoreszenzintensitäten bei den Massenflüssen 1 sccm, 0.5 sccm und 0.25 sccm waren annähernd proportional zum Massenfluss. Sie ergaben ein Verhältnis von 1 : 0.52 : 0.27. Zum Vergleich wurden Simulationen von O₂-Effusionsstrahlen mit den Massenflüssen 1 sccm, 0.25 sccm und 0.06 sccm, durchgeführt. Das Dichteprofil wurde mit Schrittweiten von 0.25 mm berechnet und über den Wechselwirkungsbereich mit dem Projektilstrahl summiert. Dabei wurde der Projektilstrahl als homogen mit Projektilen gefüllter Zylinder mit 2.5 mm Durchmesser (Lochblendendurchmesser, vgl. Abbildung 5.1) betrachtet, der den Effusionsstrahl 3 mm unterhalb der Düse kreuzt. Das resultierende Dichteverhältnis betrug 1 : 0.28 : 0.05. Diesmal ist die Targetdichte in guter Näherung proportional zum Massenfluss. Die gefundene Übereinstimmung der Verhältnisse von simulierten Targetdichten, gemessenen Fluoreszenzintensitäten und eingestellten Massenflüssen rechtfertigt den Einsatz des Simulationsprogramms zum Vergleich von Targetdichten im Rahmen des Experiments über den durch den Zuverlässigkeitsparameter limitierten Massenfluss hinaus. Eine Erhöhung des Massenflusses bewirkt im wesentlichen eine Erhöhung der Dichte im Effusionsstrahl und nur eine geringe Änderung der Dichteverteilung.

Angemerkt werden muss, dass das Programm nur Effusionsstrahlen einer Teilchensorte simuliert. Für einen Effusionsstrahl aus O und O₂ müssen ein O- und ein O₂-Effusionsstrahl mit ihren Massenflüssen getrennt simuliert und dann überlagert werden. Bei der Analyse von Messdaten einer H-Atomquelle durch Werner erwiesen sich die Ergebnisse der Simulation für einen Effusionsstrahl aus H und H₂ als tauglich [WERNER 1997].

Das Ergebnis einer Simulation für 0.25 sccm O ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Als Kontur des Effusionsstrahls wurde rechts der Halbwert der Dichte auf der Effusionsstrahlachse gewählt. Links ist die Dichte auf der Effusionsstrahlachse gegen den Abstand zur Düse aufgetragen. Das qualitative Bild vom Effusionsstrahl bestätigte sich in allen durchgeführten Simulationen.

Das aus dem Massenverhältnis von O₂ zu Ar abgeleitete Targetdichtenverhältnis im Effusionsstrahl ergibt : $\sqrt{m_{O_2}/m_{Ar}} = \sqrt{40/32} = 1.118$. Die mit dem Simulationsprogramm berechneten Dichteverhältnisse ρ_{O_2}/ρ_{Ar} variieren von 1.084 - 1.086 auf der Strahlachse und 1.102 - 1.114 am Rand des Wechselwirkungsvolumens mit dem Projektilstrahl. Summation der Dichten über das Wechselwirkungsvolumen führt zu einem Verhältnis ρ_{O_2}/ρ_{Ar} von 1.109. Die Abweichung von dem aus den Teilchenmassen abgeleiteten Verhältnis 1.118 ist gering. Für einen Vergleich von O- und Ar-Effusionsstrahlen ergibt sich : $\sqrt{m_O/m_{Ar}} = \sqrt{40/16} = 1.58$. Die mit dem Simulationsprogramm berechneten Dichteverhältnisse ρ_O/ρ_{Ar} variieren von 1.16 - 1.18 auf der Strahlachse und 1.46 - 1.61 am Rand des Wechselwirkungsvolumens mit dem Projektilstrahl. Summation der Dichten über das Wechselwirkungsvolumen ergibt diesmal ein Verhältnis ρ_O/ρ_{Ar} von 1.37.

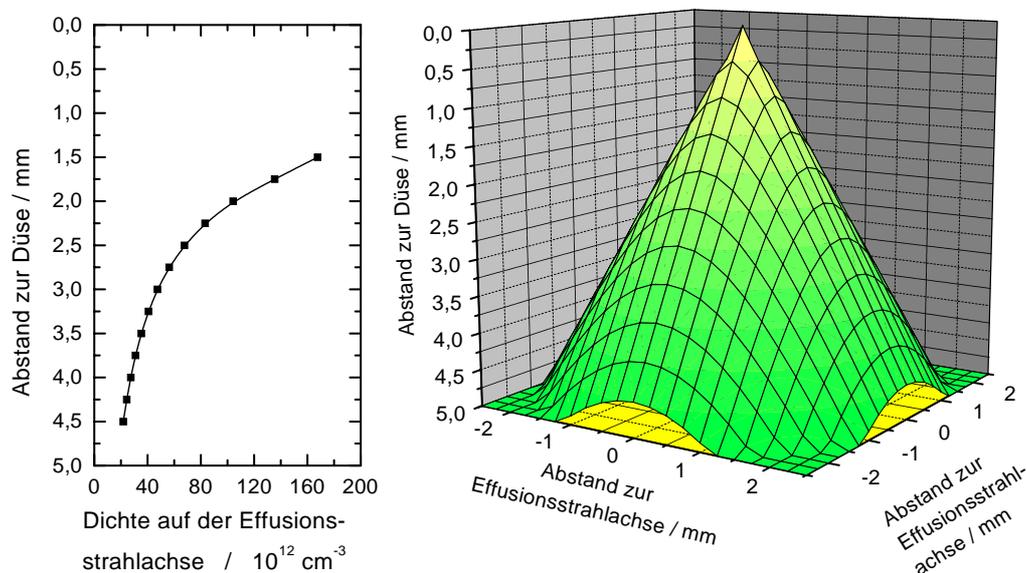


Abb. 8.1: Ein Beispiel eines Effusionsstrahls für einen Massenfluss von 0.25 sccm O. Links ist die Dichte auf der Effusionsstrahlachse in Abhängigkeit von der Entfernung zur Düse aufgetragen. Auf der einhüllenden Fläche rechts ist die Dichte auf den halben Wert der Dichte auf der Effusionsstrahlachse abgefallen.

Bei der Normierung der Fluoreszenzintensitäten auf absolute Emissionsquerschnitte wurde der Faktor 1.37 für das Dichteverhältnis eingesetzt.

8.2 Einfluss von Massenfluss, Dissoziationsgrad und CH₄-Beimischung

Um den Einfluss von Massenfluss, Dissoziationsgrad und CH₄-Beimischung auf die Zusammensetzung des Effusionsstrahls experimentell zu testen, wurden bei den Messungen zur Protonenstoßionisation und -anregung der O₂-Massenfluss in die Entladung und das O₂/CH₄-Mischungsverhältnis variiert. Neben dem für alle Messungen gewählten Massenfluss von 1 sccm O₂ plus 5 % CH₄ wurden der Atomquelle die Massenflüsse 0.5 sccm O₂ plus 5 % CH₄ und 0.25 sccm O₂ plus 20 % CH₄ zugeführt. Der Dissoziationsgrad für den Massenfluss 0.5 sccm O₂ plus 5 % CH₄ unterschied sich im Rahmen seines Fehlers nicht von dem Dissoziationsgrad für 1.0 sccm O₂ plus 5 % CH₄ (0.22 ± 0.024). Bei 0.25 sccm O₂ plus 20 % CH₄ betrug der mittlere Dissoziationsgrad 0.54 ± 0.08 .

Ein möglicher Einfluss von Massenfluss, Dissoziationsgrad oder CH₄-Beimischung auf die

Bestimmung der Emissionsquerschnitte sollte sich durch die Ergebnisse aus den Messungen an den deutlich unterschiedlich zusammengesetzten Effusionsstrahlen zeigen. Das Beispiel der Emissionsquerschnitte der 83.3-nm-Linie nach Protonenstoßionisation von O ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Die übereinstimmenden Ergebnisse für die verschiedenen Massenflüsse sind ein Indiz dafür, dass der Effusionsstrahl richtig beschrieben wird.

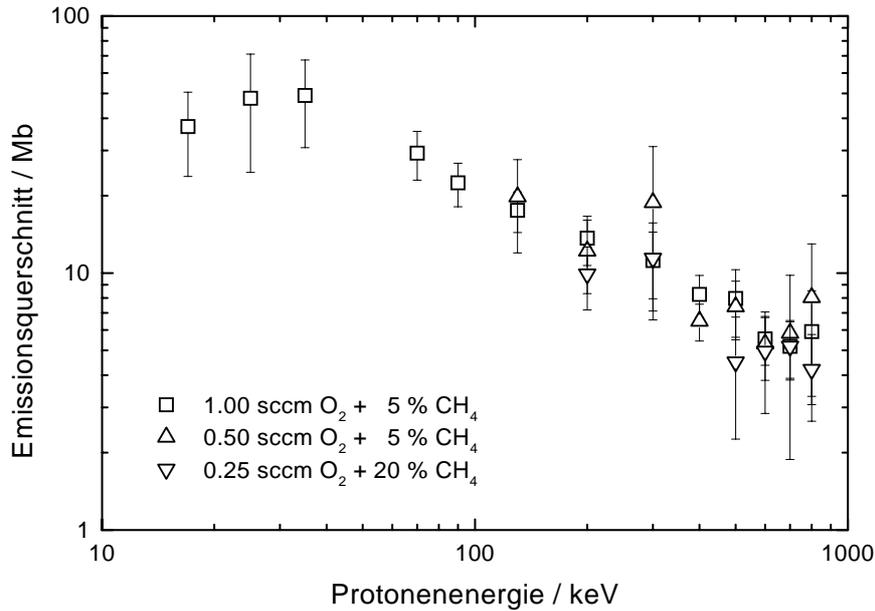


Abb. 8.2: Emissionsquerschnitte der 83.3-nm-Linie nach Protonenstoßionisation von O für die Massenflüsse 1.0 sccm O₂ plus 5 % CH₄, 0.5 sccm O₂ plus 5 % CH₄ und 0.25 sccm O₂ plus 20 % CH₄.

8.3 Normierungstest an einem diffusen O₂-Target

Zur Kontrolle der durchgeführten Normierung wurde für 2-keV-Elektronenstoß auf O₂ die 83.3-nm-Linie und die 87.9-nm-Linie aus einem diffusen Gastarget auf bekannte Emissionsquerschnitte von Kr normiert. Dazu wurde die Apparatur von Werner [WERNER 1997] eingesetzt. In das Wechselwirkungsvolumen mit dem 2-keV-Elektronenstrahl wurden 1 μbar O₂ bzw. Kr eingelassen. VUV-Spektren wurden bei gleicher Gitterstellung für den Wellenlängenbereich 81.5 nm – 97 nm aufgenommen. Aus den absoluten Emissionsquerschnitten von Jans *et al.* [JANS 1993] und dem Verzweigungsverhältnis der Fluoreszenz des Kr²⁺ ($4s4p^5\ ^3P_J$)-Multiplets wurde mit dem gemessenen VUV-Spektrum für Kr die relative Quantenausbeute des Spektrometers bestimmt. Die Intensitäten der Fluoreszenzlinien des VUV-Spektrums für O₂ bei 83.3 nm und 87.9 nm wurden auf die bekannten Emissionsquerschnitte im VUV-Spektrum für Kr normiert.

Für den 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitt ergab sich am Effusionsstrahl 0.47 Mb, am diffusen Gastarget 0.43 Mb. Für den 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt ergab sich am Effusionsstrahl 0.14 Mb und 0.12 Mb am diffusen Gastarget. Die Übereinstimmung der mit verschiedenen Apparaturen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gemessenen Emissionsquerschnitte stützt die Zuverlässigkeit der Normierung.

9 Diskussion der experimentellen Unsicherheiten

9.1 Statistische Fehler

Die Ursachen für statistische Fehler liegen in der statistischen Variation der Intensitätsmessungen und Schwankungen im Dissoziationsgrad für die Messungen bei den verschiedenen Projektilenergien. Die daraus resultierenden Fehler schlagen sich in der Berechnung der Intensität nach Gleichung 7.1 nieder. Der Fehler der Intensitätsmessung wurde mit $\sqrt{N_I}$ berechnet, wobei N_I die Zahl der für einen Übergang registrierten Fluoreszenzphotonen ist. Als statistischer Fehler des Dissoziationsgrads wurde die Standardabweichung der bei verschiedenen Projektilenergien bestimmten Dissoziationsgrade berücksichtigt. Ferner konnten Änderungen der Lage des Projektilstrahls nach Änderung der Projektilenergie (Neujustage und -fokussierung) zu unterschiedlichen Kreuzungen mit dem Effusionsstrahl und damit zu Schwankungen in der Targetdichte bei der Projektil-Target-Wechselwirkung für verschiedene Projektilenergien führen. Dieser Beitrag zum statistischen Fehler wurde durch die Variation der Emissionsquerschnitte bei wiederholtem Messen bei einer Projektilenergie abgeschätzt. Die aufgezeichneten Blendenströme ließen dabei nur auf geringe Strahllageschwankungen schließen. Die statistischen Fehler werden zusammen mit den gemessenen Emissionsquerschnitten dargestellt, um einen Überblick über die Schwankungsbreite der Messergebnisse zu geben.

9.2 Systematische Fehler

Fehler bei der Normierung der gemessenen Fluoreszenzintensitäten auf absolute Emissionsquerschnitte wirken sich als systematischer Fehler auf alle Emissionsquerschnitte gleichermaßen aus. Eine Fehlerquelle bei der Normierung ist der angegebene Fehler des Referenzquerschnitts. Ferner müssen bei der Normierung Unterschiede in der Targetdichte für die Messungen an den Effusionsstrahlen aus O/O₂, O₂, Ar und Kr korrigiert werden. Der dabei mögliche Fehler wurde mit der Differenz der Targetdichten, berechnet aus dem Verhältnis der Teilchenmassen zu den Targetdichten aus der Effusionsstrahlsimulation, abgeschätzt. Außerdem konnte sich der Überlapp von Projektil- und Effusionsstrahl bei den Normierungsmessungen ändern (begrenzt durch die Blenden). Ein Maß für die zu berücksichtigende Änderung der Projektilstrahllage war die Variation der Messergebnisse bei wiederholtem Messen eines Emissionsquerschnitts unter gleichen experimentellen Bedingungen. Ein weiterer Fehler, der die Targetdichte beeinflusst, steckt in der Angabe des Dissoziationsgrads. Hier wurde als Fehler die Differenz der aus dem VUV-Spektrum und aus dem sichtbaren Spektrum bestimmten Dissoziationsgrade gesetzt.

Zu berücksichtigen ist schließlich der Fehler bei der Korrektur der spektralen und lateralen

Quantenausbeute. Dabei können sich unterschiedliche systematische Fehler für die verschiedenen Fluoreszenzwellenlängen ergeben. Der Fehler der experimentellen Intensitäten bei der Normierungsmessung $\sqrt{N_I}$ ist gegenüber den anderen Fehlerquellen vernachlässigbar klein. Tabelle 9.1 listet die systematischen Fehler für die verschiedenen Projektil-Target-Kombinationen dieser Arbeit auf.

Tab. 9.1: Zusammenfassung der systematischen Fehler für die verschiedenen Messungen.

Projektil und Target	Summe der systematischen Fehler	relative systematische Fehler durch			
		Referenz- querschnitt	Diss.- grad	Quanten- ausbeute	Target- dichte
Protonen auf O	79 %	25 % [HIPPLER 1974]	9%	23 %	22 %
Elektronen auf O	58.6 %	4.6 % [JANS 1993]	9%	23 %	22 %
Protonen auf O ₂	56 %	25 % [HIPPLER 1974]	–	23 %	8 %
Elektronen auf O ₂	35.6 %	4.6 % [JANS 1993]	–	23 %	8 %
Photonen auf O	78 %	19 % [WILHELMI 1997]	9 %	23 %	27 %

Teil V

Emissionsquerschnitte für Protonen- und Elektronenstoß auf O

Die Anregung von O durch Elektronenstoß wird experimentell und theoretisch in einer Reihe von Arbeiten beschrieben [ZIPF 1985] [WANG 1992][VAUGHAN 1990][TAYAL 1989][KAZAKS 1972], wobei die Messungen von Emissionsquerschnitten keine übereinstimmenden Ergebnisse liefern. Nur wenig untersucht sind partielle Ionisationskanäle für die Elektronenstoßionisation [ZIPF 1985] [PEACH 1970]. Für die Protonenstoßionisation und -anregung von O sind experimentelle und theoretische Arbeiten fast ausschließlich zu totalen Ionisationsquerschnitten bekannt, z. B. [THOMPSON 1997] [HAMRE 1999], mit Ausnahme einer Berechnung theoretischer Querschnitte für die $2s^{-1}$ -Ionisation [PEACH 1970].

Emissionsquerschnitte für VUV-Fluoreszenzlinien nach Ionisation und Anregung von O durch Protonen- und Elektronenstoß werden im Folgenden präsentiert und mit den verfügbaren Literaturdaten verglichen. Fitkurven fassen die gemessenen Emissionsquerschnitte zusammen. Die verwendeten Fitfunktionen werden in Kapitel 19 diskutiert. Die in dieser Arbeit gemessenen Emissionsquerschnitte können sich von Ionisations- und Anregungsquerschnitten durch den Einfluss von Kaskadenbesetzung der angeregten Zustände, Verzweigung der Fluoreszenzübergänge in nicht beobachtete Linien und nichtstrahlenden Zerfallskanäle der angeregten Ionen- und Atomzustände unterscheiden. Dies wird in Zusammenhang mit den einzelnen Emissionsquerschnitten diskutiert.

Die Emissionsquerschnitte werden als Funktion der spezifischen Projektilenergie dargestellt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Ergebnisse für Protonen- und Elektronenstoß bei gleicher Projektilgeschwindigkeit. Als Bezeichnung des Emissionquerschnitts einer Fluoreszenzlinie wird in dieser Arbeit dem Begriff Emissionsquerschnitt die durch ihre Wellenlänge benannte Linie vorangestellt, z. B. 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitt.

10 $2s^{-1}$ -Ionisation von O

Die $2s^{-1}$ -Ionisation von O erfolgt in die Zustände $O^+ (2s^{-1} \ ^4P^e)$, $O^+ (2s^{-1} \ ^2D^e)$, $O^+ (2s^{-1} \ ^2S^e)$ und $O^+ (2s^{-1} \ ^2P^e)$, die unter Fluoreszenzemission mit den Wellenlängen 83.3 nm, 79.7 nm und 71.9 nm, 64.4 nm und 58.1 nm und 53.8 nm durch $2p \rightarrow 2s$ -Übergänge zerfallen. Die $O^+ (2s^{-1})$ -Zustände können nicht autoionisieren, da sie energetisch unterhalb des Ionisierungspotentials 35.118 eV von O^+ [KELLY 1987] liegen. Die angegebenen Fluoreszenzübergänge sind daher die einzigen Zerfallsmöglichkeiten. Für Kaskadenbesetzung von $O^+ (2s^{-1} \ ^4P^e)$ ist nur der Übergang $O^+ (3s \ ^4S^o) \rightarrow O^+ (2s^{-1} \ ^4P^e)$ mit 74.0 nm bei Kelly [KELLY 1987] und Wenåker [WENÅKER 1990] tabelliert. Bei dieser Wellenlänge ist im VUV-Spektrum in Abbildung 7.1 nur extrem schwache Intensität zu beobachten. Wenåker [WENÅKER 1990] gibt Kaskadenübergänge in die Zustände $O^+ (2s^{-1} \ ^2P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} \ ^2S^e)$ im Sichtbaren und nahen UV an, von denen aber keiner in den gemessenen Spektren zu beobachten war. Deshalb werden Kaskadenübergänge

in die $O^+ (2s^{-1})$ -Zustände als vernachlässigbar betrachtet. Die Emissionsquerschnitte können also im Fall der $2s^{-1}$ -Ionisation direkt mit Ionisationsquerschnitten verglichen werden.

Die Emissionsquerschnitte für die 83.3-nm-Linie nach $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und für die Linien bei 53.8 nm und 58.1 nm nach $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ sind in Abbildung 10.1 dargestellt, zusammen mit den experimentellen 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitten für Elektronenstoß von Zipf *et al.* [ZIPF 1985] und den theoretischen $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ -Ionisationsquerschnitten für Protonen- und Elektronenstoß von Peach [PEACH 1970]. Die Fluoreszenz bei 53.8 nm konnte in den VUV-Spektren (vgl. Abbildung 7.1) nicht von der Fluoreszenz des $O^+ (3s 4P^e)$ -Zustands bei 53.9 nm getrennt werden. Deshalb sind für den 53.8-nm-Linien-Emissionsquerschnitt keine Messpunkte angegeben. Stattdessen wurde die Fitfunktion der 58.1-nm-Linien-Emissionsquerschnitte mit dem 53.8-nm-Linien zu 58.1-nm-Linien Verzweigungsverhältnis 4.0 [FLAIG 1985] multipliziert und als 53.8-nm-Linien-Emissionsquerschnitt in Abbildung 10.1 eingetragen.

Die theoretischen $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ -Ionisationsquerschnitte von Peach [PEACH 1970] in Abbildung 10.1 sind bei spezifischen Projektilenergien oberhalb 100 keV/amu einen Faktor 6 größer als die in dieser Arbeit vorgestellten Emissionsquerschnitte. Allerdings haben bereits die $2s^{-1}$ -Ionisationsquerschnitte für Ne aus derselben Veröffentlichung [PEACH 1970] die experimentellen Emissionsquerschnitte von Eckhardt [ECKHARDT 1983] ebenfalls um einen Faktor 6 überschätzt. Die von Zipf *et al.* [ZIPF 1985] gemessenen 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte sind ungefähr einen Faktor 3 größer als die Ergebnisse dieser Arbeit. In Abbildung 10.3 sind die Emissionsquerschnitte der Linien bei 83.3 nm, 53.8 nm und 58.1 nm aus Abbildung 10.1 aufsummiert und mit der Summe der theoretischen $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ - und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ -Ionisationsquerschnitte von Peach [PEACH 1970] und einer neueren Rechnung von Chung *et al.* [CHUNG 1993] verglichen. Gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt sich bei den theoretischen Ionisationsquerschnitten von Chung *et al.* [CHUNG 1993]. Sowohl Chung *et al.* [CHUNG 1993] als auch Peach [PEACH 1970] führten ihre Rechnungen in der Born-Ochkur-Näherung aus. Chung *et al.* [CHUNG 1993] zeigen, dass die Diskrepanz der Ergebnisse zu einem großen Teil auf die verwendete Kontinuums-Wellenfunktion des ausgelösten Elektrons zurückzuführen ist. Während den Rechnungen von Peach [PEACH 1970] ein ungebundenes Elektron im Feld eines Protons zugrunde liegt (Wasserstoff-Coulomb-Funktion), berechnen Chung *et al.* [CHUNG 1993] die Wellenfunktion des freien Elektrons im Feld des $O^+ (2s^{-1})$ -Ionenzustands.

Die 71.9-nm-Linien- und 79.7-nm-Linien-Emissionsquerschnitte nach $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und der 64.4-nm-Linien-Emissionsquerschnitt nach $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ sind in Abbildung 10.2 dargestellt. Für beide Ionisationskanäle sind weder weitere experimentelle noch theoretische Untersuchungen bekannt. Als Grund dafür ist zu vermuten, dass in einer vereinfachten Modellvorstellung des Ionisationsprozesses die Entfernung eines $2s$ -Elektron aus dem Atom keine Änderung des Gesamtbahndrehimpuls zur Folge haben dürfte, da das $2s$ -Elektron vor der Ionisation keinen Bahndrehimpuls trägt ($\ell = 0$). Das heißt, $2s^{-1}$ -Ionisation des O ($2p^4 3P^e$)-Grundzustands erfolgte nur nach $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$, also in die beiden $O^+ (2s^{-1})$ -Ionenzustände, die in allen bisherigen Veröffentlichungen zur $2s^{-1}$ -Ionisation von O betrachtet worden sind. Das Auftreten der $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ zeigt die Notwendigkeit einer detaillierteren Untersuchung der Ionisationsprozesse (Kapitel 22).

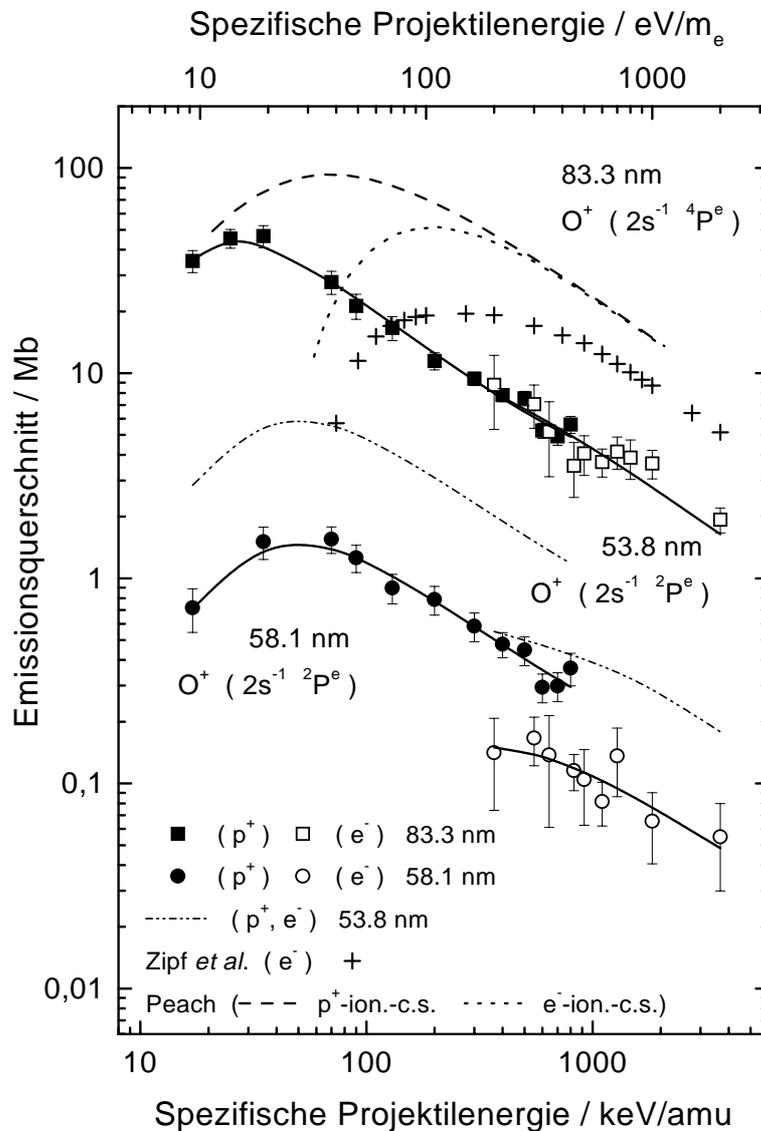


Abb. 10.1: Die Emissionsquerschnitte der Linien 83.3 nm und 58.1 nm / 53.8 nm nach $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ durch Protonenstoß (■, ●) und Elektronenstoß (□, ○) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler. Die theoretischen $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ -Ionisationsquerschnitte für Protonenstoß (---) und Elektronenstoß (···) von Peach [PEACH 1970] und die experimentellen 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß von Zipf et al. [ZIPF 1985] sind ebenfalls dargestellt. Die Kurve für den 53.8-nm-Linien-Emissionsquerschnitt (- · - ·) wurde aus der Fitfunktion der 58.1-nm-Linien-Emissionsquerschnitte mit dem 53.8 nm / 58.1 nm -Verzweigungsverhältnis 4.0 [FLAIG 1985] berechnet.

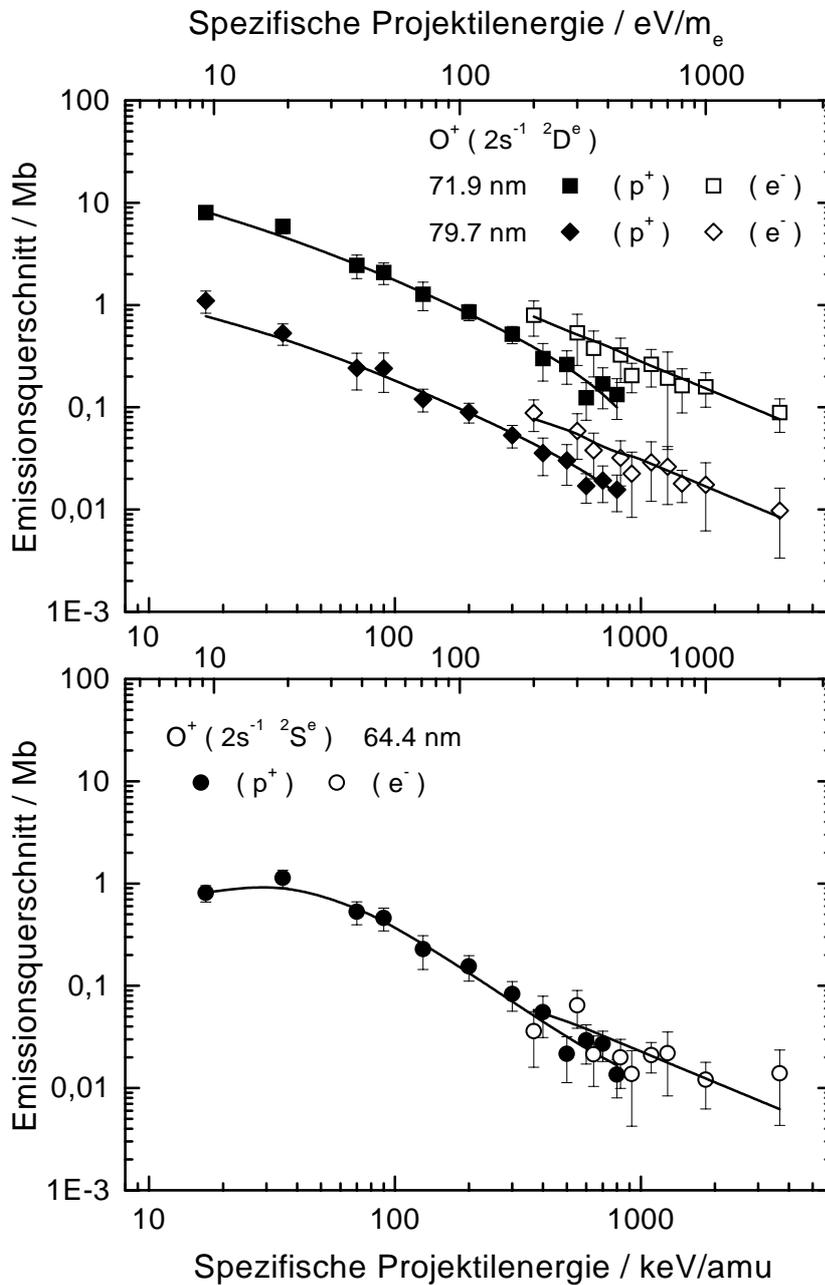


Abb. 10.2: Die Emissionsquerschnitte der Linien 71.9 nm / 79.7 nm und 64.4 nm nach $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ durch Protonenstoß (■, ◆, ●) und Elektronenstoß (□, ◇, ○) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler.

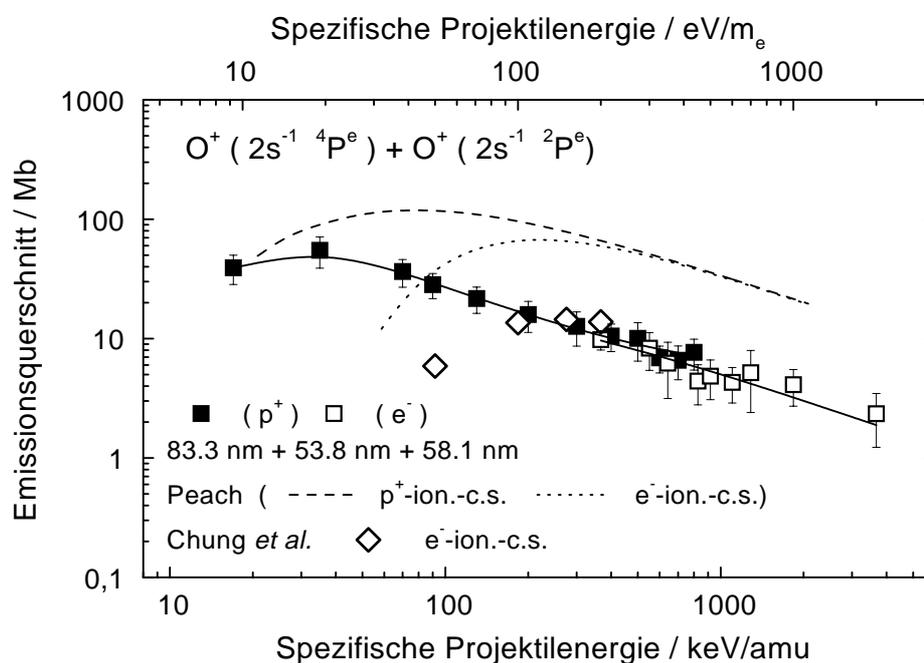


Abb. 10.3: Die Summe der Emissionsquerschnitte 83.3 nm, 53.8 nm und 58.1 nm aus Abbildung 10.1 (■, □, —) und die Summen der theoretischen O⁺ (2s⁻¹ 4P^e)- plus O⁺ (2s⁻¹ 2P^e)-Ionisationsquerschnitte von Peach [PEACH 1970] (--- Protonenstoß, ···· Elektronenstoß) und von Chung et al. [CHUNG 1993] (◇).

11 2p → 3ℓ- und 2s → 2p-Anregung von O

Die absoluten Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß- und Protonenstoßanregung von O sind in den Abbildungen 11.1 & 11.2 dargestellt. Partielle Anregungen von O durch Elektronenstoß sind experimentell und theoretisch gründlicher erforscht als die 2s⁻¹-Ionisation. Die experimentellen Daten aus dieser Arbeit können deshalb ausführlicher mit publizierten Daten verglichen werden.

Untersucht wurden die Übergänge der angeregten Zustände O (3s' 3D^o), O (3s'' 3P^o) und O (3d 3D^o) in den O (2p⁴ 3P^e)-Grundzustand mit Fluoreszenzemission bei 98.9 nm, 87.9 nm und 102.7 nm. Außerdem sind jedoch Übergänge in den Zustand O (3p 3P^e) möglich, bei denen Linien im Sichtbaren und Infraroten mit den Wellenlängen 799 nm, 395.4 nm und 1128.7 nm emittiert werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt aber neben dem Dipolmatrixelement eines Übergangs auch von der dritten Potenz der Frequenz der emittierten Strahlung ν^3 ab, so dass die Fluoreszenz im Sichtbaren und Infraroten wegen der einen Faktor 8, 4.5 und 11 kleineren Frequenz vernachlässigbar ist.

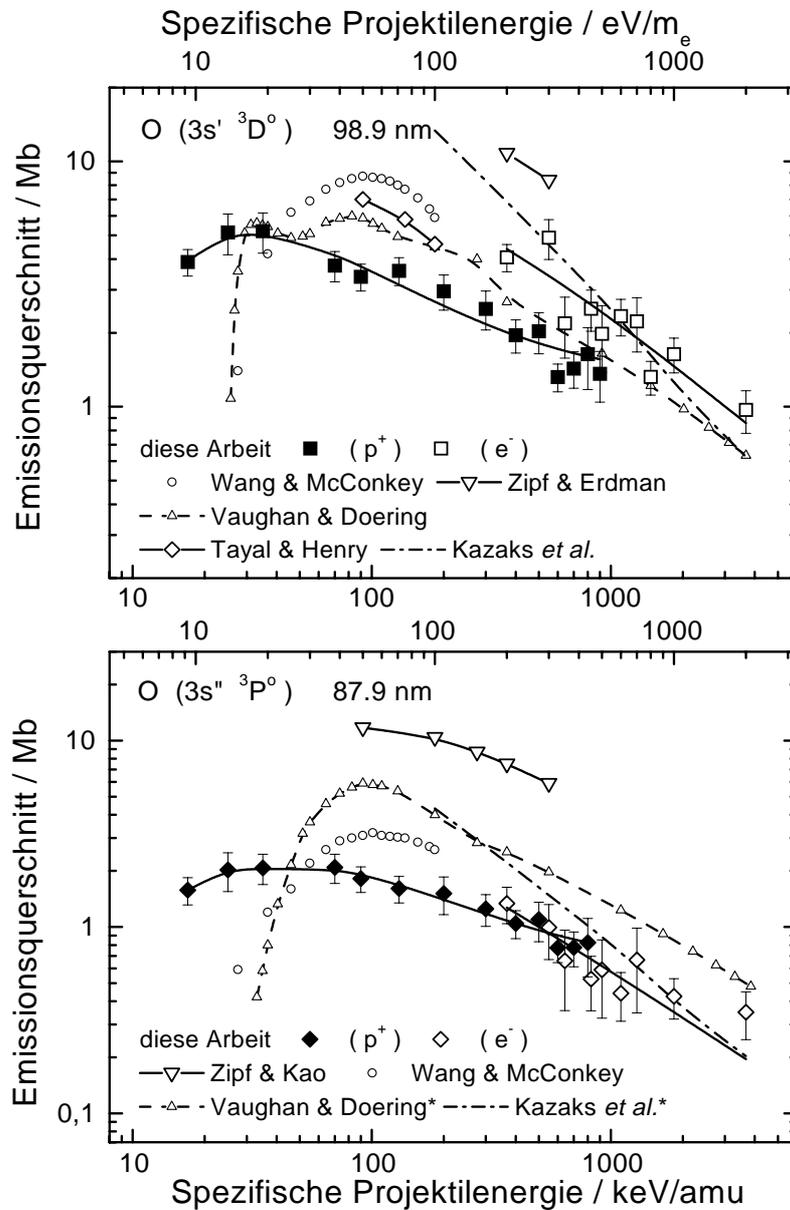


Abb. 11.1: Die Emissionsquerschnitte der 98.9-nm-Linie nach Anregung von O(3s' 3D°) (oben) und der 87.9-nm-Linie nach Anregung von O(3s'' 3P°) (unten) durch Protonenstoß (■, ◆) und Elektronenstoß (□, ◇) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler. Experimentelle Emissionsquerschnitte (○ [WANG 1992], ▽ [ZIPF 1985]) und experimentelle (△ [VAUGHAN 1990]) und theoretische (◇ [TAYAL 1989], - · - [KAZAKS 1972]/[KIRCHNER 1999] vgl. Text) Anregungsquerschnitte sind zum Vergleich eingetragen. Anregungsquerschnitte der mit * markierten Autoren wurden mit Autoionisationsfaktoren in Emissionsquerschnitte umgerechnet.

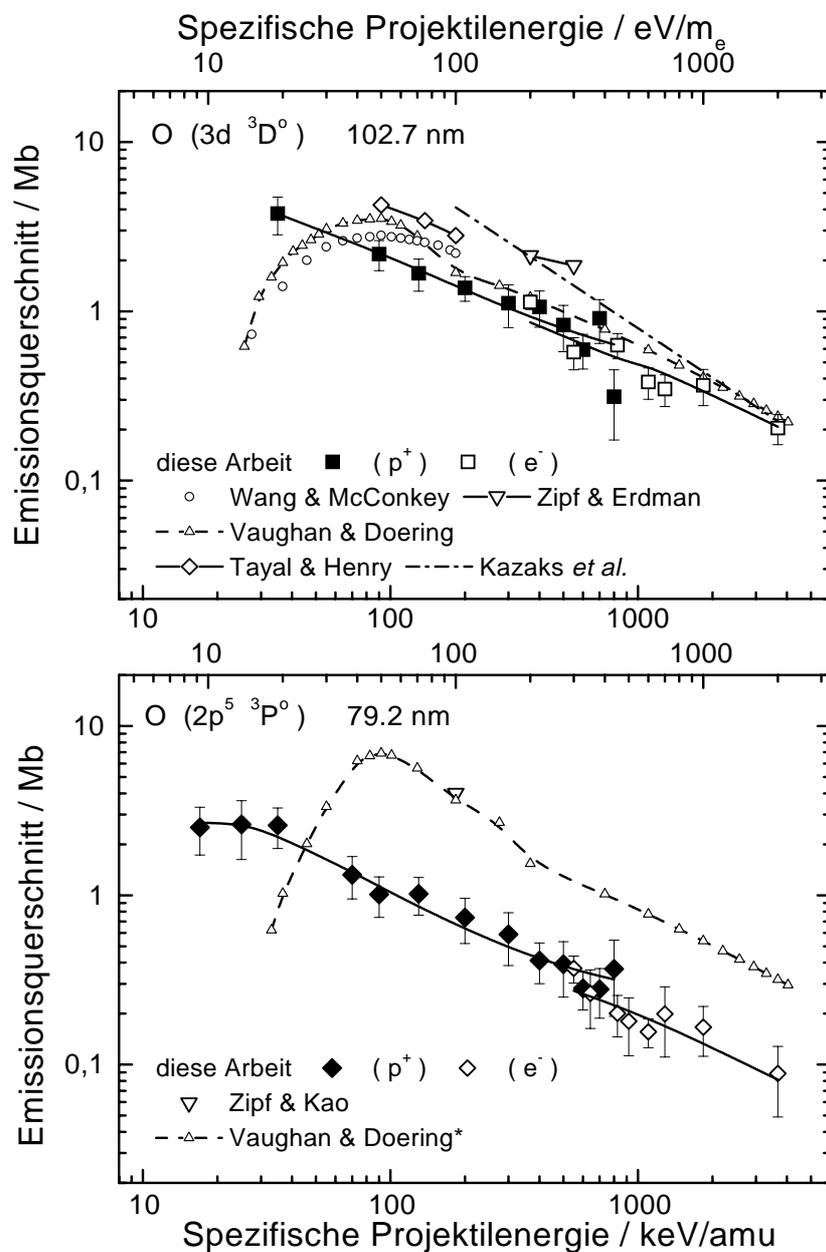


Abb. 11.2: Die Emissionsquerschnitte der 102.7-nm-Linie nach Anregung von O (3d ³D^o) (oben) und der 79.2-nm-Linie nach Anregung von O (2p⁵ ³P^o) (unten) durch Protonenstoß (■, ◆) und Elektronenstoß (□, ◇) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler. Experimentelle Emissionsquerschnitte (○ [WANG 1992], ▽ [ZIPF 1985]) und experimentelle (△ [VAUGHAN 1990]) und theoretische (◇ [TAYAL 1989], -·- [KAZAKS 1972]) Anregungsquerschnitte sind zum Vergleich eingetragen. Anregungsquerschnitte der mit * markierten Autoren wurden mit Autoionisationsfaktoren in Emissionsquerschnitte umgerechnet.

11.1 Der 98.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($3s' \ ^3D^o$)

Zum Vergleich der 98.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte in Abbildung 11.1 für Protonen- und Elektronenstoß mit den experimentellen und theoretischen O ($3s' \ ^3D^o$)-Anregungsquerschnitten für Elektronenstoß muss eine mögliche Kaskadenbesetzung berücksichtigt werden. Drei radiative Kaskadenübergänge sind bei Striganov und Sventitskii [STRIGANOV 1968] aufgeführt. Zwei davon, bei 795.0 nm und 823.3 nm, liegen außerhalb des im Sichtbaren beobachteten Wellenlängenbereichs. Der dritte bei 382.5 nm liegt im Bereich der Emission des 2. negativen Bandensystems von O_2^+ (vgl. Kapitel 7.4). Der Beitrag der Besetzung von O ($3s' \ ^3D^o$) durch Kaskaden konnte deshalb durch dieses Experiment nicht geklärt werden. Vaughan und Doering [VAUGHAN 1990] nehmen eine Obergrenze von 25 % für den Kaskadenbeitrag an. Autoionisieren kann der Zustand O ($3s' \ ^3D^o$) nicht.

LaHer und Gilmore [LAHER 1990] empfehlen, die experimentellen 98.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte von Zipf und Erdmann [ZIPF 1985] um einen Faktor 2–3 zu reduzieren. Dies würde dazu führen, dass alle Querschnitte in Abbildung 11.1-Ober innerhalb ihrer Unsicherheiten [ITIKAWA 1990] übereinstimmen. Wang und McConkey [WANG 1992] maßen 98.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte, Vaughan und Doering [VAUGHAN 1990] O ($3s' \ ^3D^o$)-Anregungsquerschnitte mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie. Kazaks *et al.* [KAZAKS 1972] und Tayal und Henry [TAYAL 1989] haben O ($3s' \ ^3D^o$)-Anregungsquerschnitte theoretisch berechnet. Allerdings berechneten Kazaks *et al.* [KAZAKS 1972] Querschnitte für die $2p \rightarrow 3s$ -Anregung in den Zustand O ($3s \ ^3S^o$), für dessen Fluoreszenz bei 130.4 nm keine Emissionsquerschnitte bestimmt wurden. Die in Abbildung 11.1 eingetragenen O ($3s' \ ^3D^o$)-Anregungsquerschnitte sind aus den Ergebnissen von Kazaks *et al.* [KAZAKS 1972] mit den *coefficients of fractional parentage* berechnet ([KIRCHNER 1999]).

11.2 Der 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($3s'' \ ^3P^o$)

Die experimentellen 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte des Übergangs O ($3s'' \ ^3P^o$) \rightarrow O ($2p^4 \ ^3P^e$) für Protonen- und Elektronenstoß werden in Abbildung 11.1 mit experimentellen Emissionsquerschnitten und Ergebnissen aus experimentellen und theoretischen Untersuchungen von Anregungsquerschnitten für Elektronenstoß verglichen. Dabei ist zu beachten, dass O ($3s'' \ ^3P^o$) mit einem Autoionisationsfaktor⁷ von 0.46 autoionisiert [LAHER 1990]. Um die 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte mit O ($3s'' \ ^3P^o$)-Anregungsquerschnitten vergleichen zu können, wurden die Anregungsquerschnitte in Abbildung 11.1 durch Multiplikation mit $(1 - 0.46)$ in Emissionsquerschnitte umgerechnet. Kaskadenbesetzung ist über zwei bei Striganov und Sventitskii [STRIGANOV 1968] verzeichnete radiative Übergänge möglich, die mit 748 nm und 842.5 nm Fluoreszenzwellenlänge beide außerhalb des Detektionsbereichs für sichtbare Fluoreszenz in diesem Experiment liegen.

In Abbildung 11.1 kann eine Übereinstimmung der 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß aus dieser Arbeit mit denen von Wang und McConkey [WANG 1992] festgestellt werden, auch wenn sich die Elektronenenergien beider Experimente nicht überlappen. Die 87.9-

⁷Der Autoionisationsfaktor ist der relative Anteil der Autoionisation am Zerfall des angeregten Zustands.

nm-Linien-Emissionsquerschnitte von Zipf und Kao [ZIPF 1985] liegen deutlich höher. Die in Emissionsquerschnitte umgerechneten experimentellen O ($3s''^3P^o$)-Anregungsquerschnitte von Vaughan und Doering [VAUGHAN 1990] sind um einen Faktor 2 größer als die 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte aus dieser Arbeit und die Ergebnisse von Wang und McConkey. Auch hier sind theoretische O ($3s''^3P^o$)-Anregungsquerschnitte aus den Ergebnissen von Kazaks *et al.* [KAZAKS 1972] für die O ($3s^3S^o$)-Anregung mit den *coefficients of fractional parentage* berechnet worden ([KIRCHNER 1999]). Von den theoretischen O ($3s''^3P^o$)-Anregungsquerschnitten wurde ebenfalls der autoionisierende Teil von O ($3s''^3P^o$) in der oben angegebenen Weise abgezogen. In Anbetracht der experimentellen Unsicherheiten kann zumindest festgestellt werden, dass sich die verschiedenen Ergebnisse nicht widersprechen, mit Ausnahme der Ergebnisse von Zipf und Kao.

11.3 Der 102.7-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($3d^3D^o$)

Im oberen Graphen von Abbildung 11.2 sind die 102.7-nm-Linien-Emissionsquerschnitte des Übergangs O ($3d^3D^o$) \rightarrow O ($2p^4^3P^e$) für Elektronen- und Protonenstoß zusammen mit weiteren experimentellen Emissionsquerschnitten und experimentellen und theoretischen O ($3d^3D^o$)-Anregungsquerschnitten dargestellt. Autoionisieren kann der O ($3d^3D^o$) Zustand nicht. Beim Vergleich von 102.7-nm-Linien-Emissionsquerschnitten mit O ($3d^3D^o$)-Anregungsquerschnitten muss eine mögliche Kaskadenbesetzung berücksichtigt werden. Nach Striganov und Sventitskii [STRIGANOV 1968] kommt für eine Kaskadenbesetzung von O ($3d^3D^o$) die O (nf^3F^e) \rightarrow O ($3d^3D^o$)-Serie mit Fluoreszenzwellenlängen oberhalb von 982.6 nm und der O ($3p'^3D^e$) \rightarrow O ($3d^3D^o$)-Übergang bei 632.5 nm in Frage. Im Differenzspektrum in Abbildung 7.2-Unten ist zwischen 625 und 640 nm schwache Fluoreszenz zu erkennen, die bei der begrenzten Auflösung nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Wahrscheinlich ist sie auf einen unvollständigen Abzug des 1. negativen Bandensystems von O₂⁺ (Abbildung 7.2-Mitte) vom Spektrum des Effusionsstrahls bei brennender Entladung (Abbildung 7.2-Oben) zurückzuführen.

In Abbildung 11.2 ist zu sehen, dass die experimentellen 102.7-nm-Linien-Emissionsquerschnitte (diese Arbeit, Wang und McConkey [WANG 1992], Zipf und Erdmann [ZIPF 1985]), die experimentellen O ($3d^3D^o$)-Anregungsquerschnitte (Vaughan und Doering [VAUGHAN 1990]) und die theoretischen Anregungsquerschnitte (Kazaks *et al.* [KAZAKS 1972] und Tayal und Henry [TAYAL 1989]) innerhalb ihrer Fehlergrenzen übereinstimmen. Der Anteil von Kaskaden zur Besetzung von O ($3d^3D^o$) ist offensichtlich klein.

11.4 Der 79.2-nm-Linien-Emissionsquerschnitt – Anregung von O ($2p^5^3P^o$)

Die 79.2-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für Elektronen- und Protonenstoß werden in Abbildung 11.2 zusammen mit einem Wert für den 79.2-nm-Linien-Emissionsquerschnitt von Zipf und Kao [ZIPF 1985] bei 200-eV-Elektronenstoß und O ($2p^5^3P^o$)-Anregungsquerschnitten für Elektronenstoß von Vaughan und Doering [VAUGHAN 1990] dargestellt. Im atomaren Spektrum in Abbildung 7.1 konnte die Fluoreszenzlinie bei 79.2 nm nicht klar von der Fluoreszenzlinie bei 79.7 nm (O⁺ ($2s^{-1}^2D^e$)) getrennt werden. Eine Fitroutine wurde angewandt, um beide Intensitäten zu bestimmen. Kaskadenübergänge sind nicht tabelliert, sind aber auch nicht zu erwarten, da die

Anregung eines $2s$ -Elektrons in einen höher angeregten Zustand zu starker Autoionisation führen sollte. Für $O (2p^5\ ^3P^o)$ wird bereits ein Autoionisationsfaktor von 0.51 angegeben [LAHER 1990]. Die Ionisationsquerschnitte aus dem Elektronen-Energierverlust-Experiment von Vaughan und Doering [VAUGHAN 1990] wurden mit dem Autoionisationsfaktor in Emissionsquerschnitte umgerechnet. Die so erhaltenen Werte stimmen genau mit dem 79.2-nm-Linien-Emissionsquerschnitt von Zipf und Kao [ZIPF 1985] bei 200-eV-Elektronenenergie überein, sind aber einen Faktor 4 größer als die in dieser Arbeit bestimmten 79.2-nm-Linien-Emissionsquerschnitte.

12 Besetzung der Ionenzustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$

Die Emissionsquerschnitte für die Fluoreszenzlinien 53.9 nm, 61.7 nm und 67.3 nm, die nach Ionisation in die Zustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$ emittiert werden, sind in Abbildung 12.1 dargestellt. Die 53.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte wurden durch Subtraktion der 53.8-nm-Linien-Emissionsquerschnitte in Abbildung 10.1 aus den im Experiment bestimmten Emissionsquerschnitten der nicht aufgelösten Fluoreszenz bei 53.8 nm/53.9 nm bestimmt.

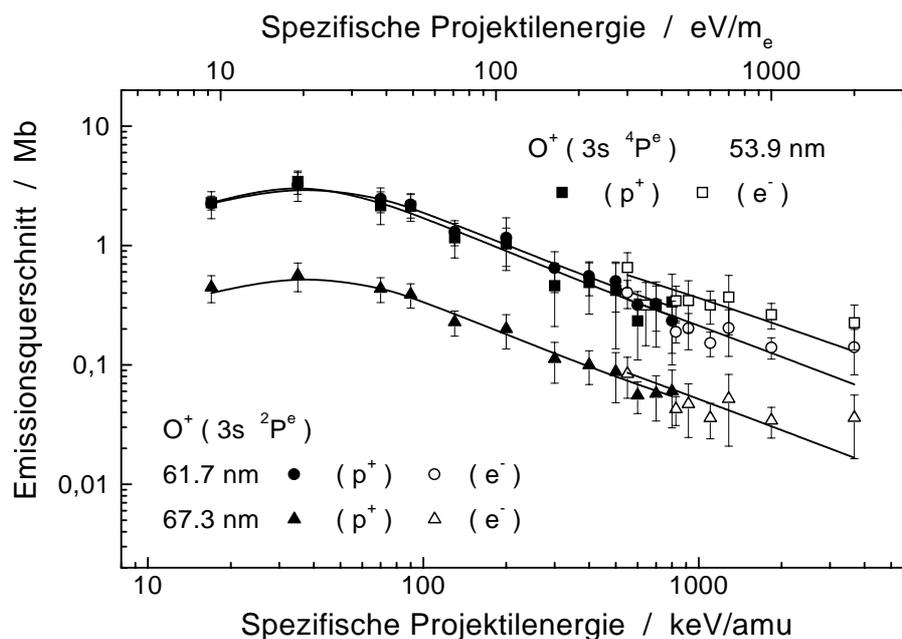


Abb. 12.1: Die Emissionsquerschnitte der Linien 53.9 nm und 61.7 nm / 67.3 nm nach Besetzung der Ionenzustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$ durch Protonenstoß (■, ●, ▲) und Elektronenstoß (□, ○, △) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler.

Im Fall der $O^+ (3s^4P^e)$ - und $O^+ (3s^2P^e)$ -Zustände kann Kaskadenbesetzung im sichtbaren Spektrum (Abbildung 7.2) beobachtet werden. Die Zuordnung der Fluoreszenzlinien folgte

der Zuordnung im hochaufgelösten sichtbaren Spektrum (Abbildung 6.4). Vier Fluoreszenz-Multipletts mit relativ intensiver Emission wurden als Übergänge in die Zustände $O^+ (3s \ ^4P^e)$ und $O^+ (3s \ ^2P^e)$ erkannt, nämlich :

$$O^+ (3p \ ^4D^o) \rightarrow O^+ (3s \ ^4P^e) \text{ bei } 463.9 - 467.6 \text{ nm} \quad (12.1)$$

$$O^+ (3p \ ^4P^o) \rightarrow O^+ (3s \ ^4P^e) \text{ bei } 431.7 - 436.7 \text{ nm} \quad (12.2)$$

$$O^+ (3p \ ^2D^o) \rightarrow O^+ (3s \ ^2P^e) \text{ bei } 441.5 - 445.2 \text{ nm} \quad (12.3)$$

$$O^+ (3p \ ^2P^o) \rightarrow O^+ (3s \ ^2P^e) \text{ bei } 392.0 - 398.3 \text{ nm} \quad (12.4)$$

Die beobachteten Kaskadenübergänge resultieren aus der Ionisation eines $2p$ -Elektrons bei gleichzeitiger Anregung eines zweiten $2p$ -Elektrons in einen $3p$ -Zustand. Die dadurch besetzten $O^+ (3p)$ -Zustände können nur in die Zustände $O^+ (3s \ ^4P^e)$ und $O^+ (3s \ ^2P^e)$ zerfallen. Eine Autoionisation der angeregten Ionenzustände ist energetisch nicht möglich. Daher kann erwartet werden, dass die Emissionsquerschnitte für Fluoreszenz nach der Besetzung der Ionenzustände $O^+ (3s)$ und $O^+ (3p)$ in der gleichen Größenordnung liegen. Die gemessenen Emissionsquerschnitte entsprechen der Summe der Querschnitte für Ionisationen mit simultaner Anregung in die $O^+ (3s)$ -Zustände plus der Querschnitte für Ionisationen mit simultaner Anregung in die $O^+ (3p)$ -Zustände.

Teil VI

Emissionsquerschnitte für Protonen- und Elektronenstoß auf O_2

Die Fluoreszenz nach Dissoziation von O_2 in mindestens ein angeregtes O- oder O^+ - Fragment durch Elektronenstoß ist experimentell ausführlich untersucht [AJELLO 1985] [MORGAN 1983]. Dennoch lohnt eine Betrachtung der aus dem O_2 -Effusionsstrahl ohne Entladung bestimmten Emissionsquerschnitte. Zum einen erweitern die Messungen dieser Arbeit den Energiebereich der zumeist für 200-eV-Elektronenstoß vorhandenen Emissionsquerschnitte bis zu 2 keV Elektronenenergie, zum anderen lässt sich das Normierungsverfahren auf die Probe stellen. Energieabhängigkeiten von Emissionsquerschnitten liegen nur für wenige Emissionsquerschnitte vor. Emissionsquerschnitte für Protonenstoß sind bisher nur für das 1. negative Bandensystem von O_2^+ und die unaufgelösten Fluoreszenzlinien bei 441.5 nm und 441.7 nm bekannt [HUGHES 1964] [THOMAS 1968]. Die Emissionsquerschnitte, die am O_2 -Effusionsstrahl ohne Entladung gemessen wurden, sind mit einem kleineren systematischen Fehler behaftet (vgl. Tabelle 9.1), da kein aus zwei Teilchensorten gemischter Effusionsstrahl vorliegt.

Von den Emissionsquerschnitten kann auf Anregungsquerschnitte geschlossen werden, wenn die alternativen Fluoreszenzzerfälle und die Autoionisation der angeregten Zustände und der Beitrag von Kaskaden zu ihrer Besetzung bekannt ist (Diskussion in Teil V).

13 Dissoziative $2s^{-1}$ -Ionisation von O_2

Die Ionenzustände $O^+ (2s^{-1} \ ^4P^e)$, $O^+ (2s^{-1} \ ^2D^e)$, $O^+ (2s^{-1} \ ^2S^e)$ und $O^+ (2s^{-1} \ ^2P^e)$ werden, außer durch Ionisation von O, auch als Fragmente in der Dissoziation von O_2 besetzt. Die Emissionsquerschnitte für ihre Fluoreszenzlinien mit den Wellenlängen 83.3 nm, 71.9 nm und 79.7 nm, 64.4 nm und 53.8 nm und 58.1 nm sind in Abbildung 13.1 dargestellt.

In Abbildung 6.1 ist die Fluoreszenzemission bei 53.8 nm / 53.9 nm nach 2-keV-Elektronenstoß auf O_2 , zusätzlich gemessen in dritter Ordnung, dargestellt. Die Fluoreszenz von $O^+ (2s^{-1} \ ^2P^e)$ bei 53.8 nm ist gegenüber der Fluoreszenzemission von $O^+ (3s \ ^4P^e)$ bei 53.9 nm fast vernachlässigbar klein. Bei den Messungen am Effusionsstrahl konnten die Linien bei 53.8 nm und 53.9 nm nicht getrennt werden. Die Funktion des Emissionsquerschnitts der 53.8-nm-Linie wurde deshalb aus der Fitfunktion der 58.1-nm-Linien-Emissionsquerschnitte mit dem Verzweungsverhältnis $I(53.8 \text{ nm})/I(58.1 \text{ nm}) = 4.0$ [FLAIG 1985] berechnet. Es sind in Abbildung 13.1 die mit 4 multiplizierten Fitfunktionen der 58.1-nm-Linien-Emissionsquerschnitte eingetragen.

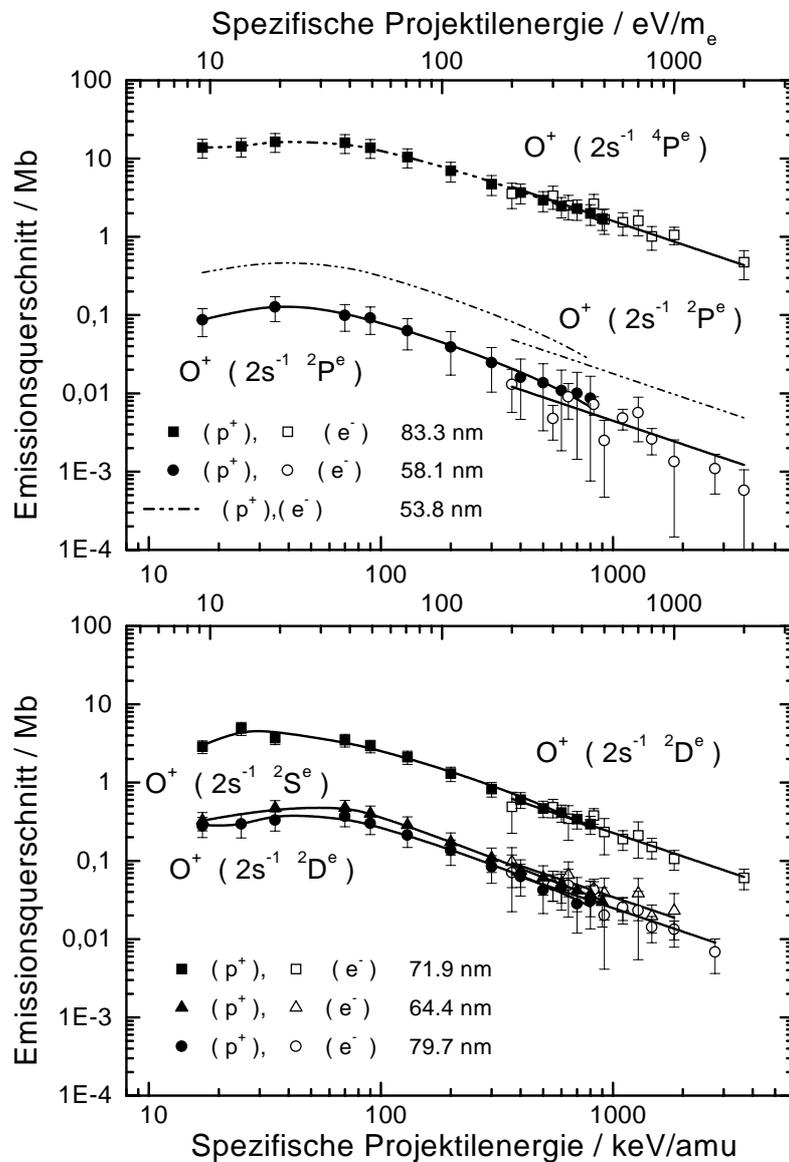


Abb. 13.1: Die Emissionsquerschnitte der Linien 83.3 nm und 58.1 nm / 53.8 nm nach dissoziativer $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ (oben) und der Linien 71.9 nm / 79.7 nm und 64.4 nm nach dissoziativer $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ (unten) durch Protonenstoß (■, ●, ▲) und Elektronenstoß (□, ○, △) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler. Die Kurve für den 53.8-nm-Linien-Emissionsquerschnitt (- · - ·) wurde aus der Fitfunktion der 58.1-nm-Linien-Emissionsquerschnitte mit dem 53.8 nm/58.1 nm-Verzweigungsverhältnis 4.0 [FLAIG 1985] berechnet.

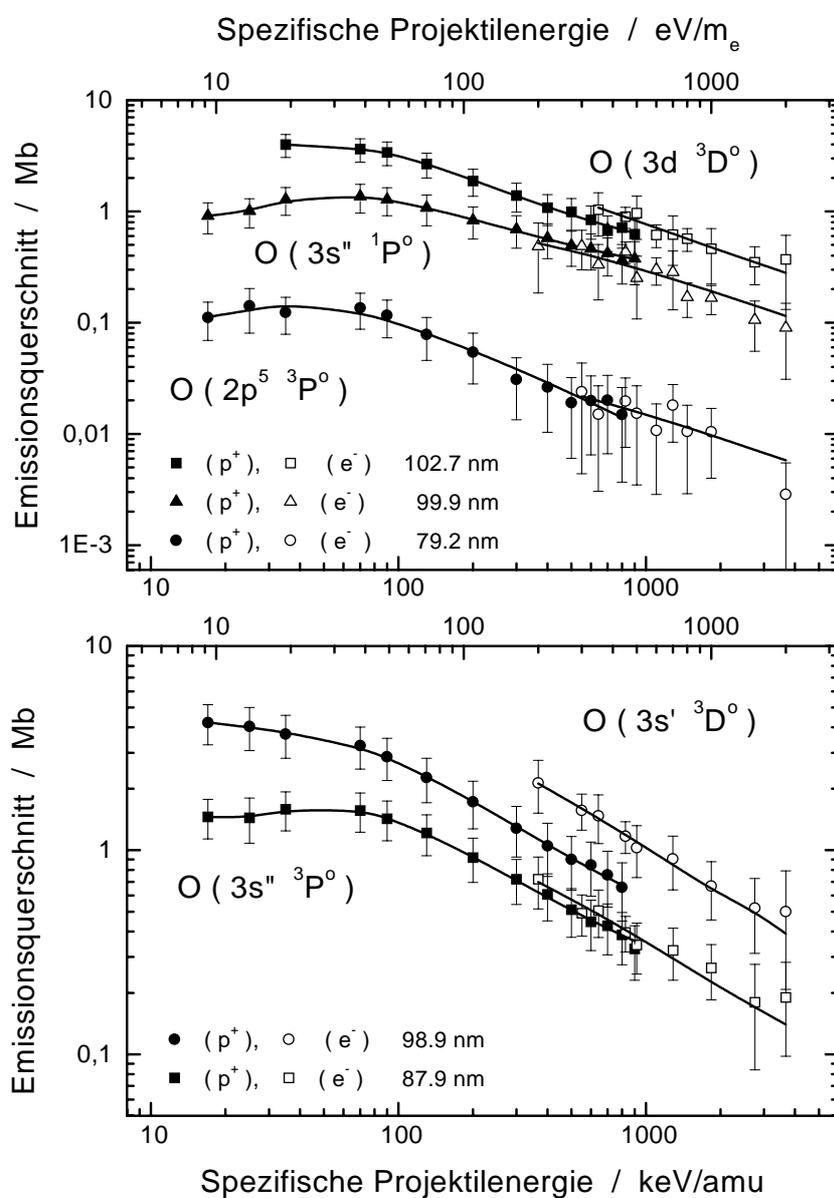


Abb. 13.2: Die Emissionsquerschnitte der Linien 102.7 nm, 99.9 nm und 79.2 nm nach dissoziativer Anregung von $O(3d\ ^3D^0)$, $O(3s''\ ^1P^0)$ und $O(2p^5\ ^3P^0)$ (oben) und der Linien 98.9 nm und 87.9 nm nach dissoziativer Anregung von $O(3s'\ ^3D^0)$ und $O(3s''\ ^3P^0)$ (unten) durch Protonenstoß (■, ▲, ●) und Elektronenstoß (□, △, ○) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler.

14 Dissoziative $2p \rightarrow 3\ell$ - und $2s \rightarrow 2p$ -Anregung von O_2

Die Emissionsquerschnitte für radiative Zerfälle neutraler angeregter Dissoziationsfragmente werden in Abbildung 13.2 gezeigt. Zusätzlich zu den Emissionsquerschnitten der 102.7-nm-Linie, 98.9-nm-Linie, 87.9-nm-Linie und 79.2-nm-Linie, die nach der Anregung von O untersucht wurden, sind hier die 99.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte nach dissoziativer Anregung von O ($3s''^1P^o$) ausgewertet. Die Fluoreszenz von O ($3s''^1P^o$) bei 99.9 nm wurde zur Festlegung des Dissoziationsgrads herangezogen. O ($3s''^1P^o$) liegt mit einer Anregungsenergie von 14.37 eV zwar über der Ionisationsschwelle 13.62 eV von O^+ ($2p^{-1}4S^o$), kann aber nicht autoionisieren, da die Einfachionisation eines Singulettzustands nur in einen Dublettzustand erfolgen kann.

15 Dissoziative Besetzung der Ionenzustände O^+ ($3s^4P^e$) und O^+ ($3s^2P^e$)

Die 53.9-nm-Linien-, 61.7-nm-Linien- und 67.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für radiative Übergänge nach dissoziativer Besetzung der Zustände O^+ ($3s^4P^e$) und O^+ ($3s^2P^e$) sind in Abbildung 15.1 dargestellt.

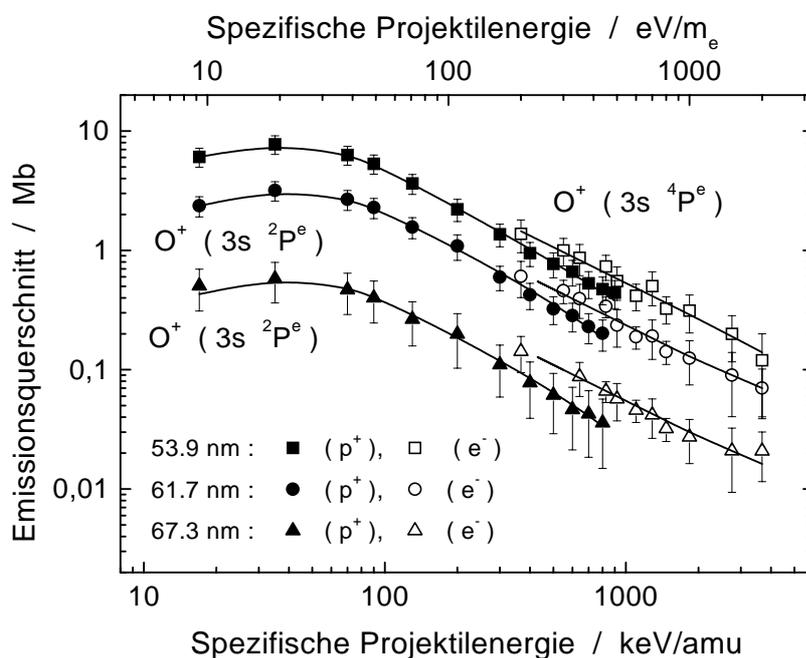


Abb. 15.1: Die Emissionsquerschnitte der Linien 53.9 nm und 61.7 nm / 67.3 nm nach dissoziativer Ionisation in die Zustände O^+ ($3s^4P^e$) und O^+ ($3s^2P^e$) durch Protonenstoß (■, ●, ▲) und Elektronenstoß (□, ○, △) mit ihren Fitfunktionen (—) als Funktion der spezifischen Projektilenergie. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler.

Kaskadenbesetzung wurde im hochaufgelösten Spektrum des sichtbaren Spektralbereichs in Abbildung 6.4 für die Ionenzustände $O^+ (3s \ ^4P^e)$ und $O^+ (3s \ ^4P^e)$ in den Übergängen in den Gleichungen 12.1 – 12.4 beobachtet. Von diesen Fluoreszenzlinien sind nur für die unaufgelösten 441.5-nm- und 441.7-nm-Linien, die zur Besetzung von $O^+ (3s \ ^2P^e)$ führen, protonenstoßinduzierte Emissionsquerschnitte verfügbar [THOMAS 1968]. Diese fallen von 0.5 Mb bei 40 keV Protonenenergie auf 0.025 Mb bei 1 MeV. Das sind ungefähr 12 % der Emissionsquerschnitte der vom $O^+ (3s \ ^2P^e)$ -Zustand emittierten Fluoreszenz (61.7 nm und 67.3 nm).

16 Vergleich mit Referenzdaten – Evaluation der Normierung

Bei den bisherigen Messungen elektronenstoßinduzierter VUV-Spektren von O_2 wurde die intensivste Linie bei 83.3 nm am gründlichsten untersucht. Aarts und de Heer [AARTS 1971] geben Emissionsquerschnitte für Elektronenenergien zwischen 100 eV und 5 keV an. Die Elektronenenergien in den Experimenten von Ajello und Franklin [AJELLO 1985], Morgan und Mentall [MORGAN 1983] und Zipf *et al.* [ZIPF 1985] lagen unterhalb 400 eV. Um einen Vergleich mit diesen Ergebnissen zu ermöglichen, wurden Messungen bis zu 200 eV Elektronenenergie trotz der schlechten Fokussierungseigenschaften der Elektronenkanone bei kleinen Energien durchgeführt. Abbildung 16.1 zeigt die 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für Elektronen- und Protonenstoß zusammen mit den Ergebnissen für Elektronenstoß aus den anderen Arbeiten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liegen über denen der anderen Autoren. Die Renormierung der Werte von Aarts und de Heer auf die Ergebnisse dieser Arbeit bei 1 keV verdeutlicht außerdem eine Abweichung in der Energieabhängigkeit unter 500 eV. Die Energieabhängigkeit von Aarts und de Heer folgt der von Ajello und Franklin (außer bei 100 eV), deren Emissionsquerschnitte wiederum gut von Zipf *et al.* reproduziert werden. Morgan und Mentall stimmen gut mit Aarts und de Heer überein, allerdings sind ihre Emissionsquerschnitte einen Faktor 2 kleiner als die von Ajello und Franklin. Diese Arbeit stützt die Resultate von Ajello und Franklin. Eine Extrapolation der Emissionsquerschnitte von Ajello und Franklin mit der Energieabhängigkeit von Aarts und de Heer ergab, relativ zu dieser Arbeit, um einen Faktor 1.3 kleinere Werte. Die Abweichung um einen Faktor 1.7 bei 200 eV ist zum Teil auf die unterschiedliche Energieabhängigkeit bei kleinen Energien zurückzuführen.

Absolute Emissionsquerschnitte für weitere Fluoreszenzlinien liegen bei Ajello und Franklin [AJELLO 1985] und Morgan und Mentall [MORGAN 1983] nur für 200-eV-Elektronenstoß vor. Aus diesem Grund kann ein Vergleich aller gemessenen Emissionsquerschnitte für dissoziative Ionisation und Anregung nur für 200 eV Elektronenenergie erfolgen. Tabelle 16.1 vergleicht die Emissionsquerschnitte dieser Arbeit mit den Resultaten von Ajello und Franklin und Morgan und Mentall. Anzumerken ist, dass van der Burgt *et al.* [VAN DER BURGT 1989] eine Renormierung der Daten von Ajello und Franklin und Morgan und Mentall vorschlagen. Die renormierten Emissionsquerschnitte sind in Tabelle 16.1 in Klammern eingetragen. Die Werte von Ajello und Franklin sind danach um 10 % reduziert, die von Morgan und Mentall fast um einen Faktor 2. Grundlage dieser Renormierung ist ein aktuellerer Wert für den Querschnitt der elektronenstoßinduzierten Lyman- α -Emission von H_2 , auf dem die Normierung von Ajello und Franklin basiert und auf den sich der Normierungsquerschnitt von Morgan und Mentall (120.0 nm nach

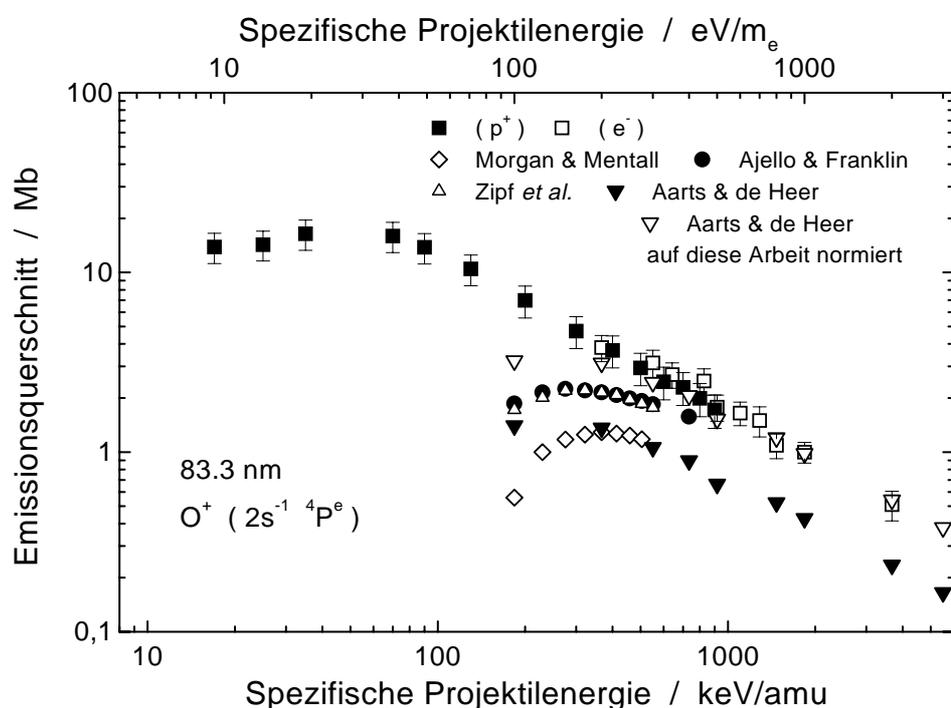


Abb. 16.1: Die Energieabhängigkeit der 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß von Ajello und Franklin [AJELLO 1985], Morgan und Mentall [MORGAN 1983], Aarts und de Heer [AARTS 1971], Zipf et al. [ZIPF 1985] und aus dieser Arbeit.

dissoziativer Anregung von N_2) stützt. Die akkuraten Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte von Jans [JANS 1993] legen ebenfalls die Renormierung der Emissionsquerschnitte von Ajello und Franklin und Morgan und Mentall nah.

Im Mittel sind die Emissionsquerschnitte dieser Arbeit einen Faktor 1.5 größer als die Emissionsquerschnitte von Ajello und Franklin. Das Verhältnis der Emissionsquerschnitte aus Tabelle 16.1 ist in Abbildung 16.2 grafisch veranschaulicht. In Anbetracht des Faktors 1.3, der sich in Abbildung 16.1 bereits aus der unterschiedlichen Energieabhängigkeit bei kleinen Elektronenenergien ergibt, kann zumindest kein Widerspruch der Ergebnisse festgestellt werden, denn die systematischen Fehlerbalken dieser Arbeit von 43 % und der von Ajello und Franklin von 22 % überlappen sich. Im Vergleich mit den Resultaten von Morgan und Mentall kann kein einheitliches Verhältnis für die Emissionsquerschnitte bei allen Wellenlängen angegeben werden. Bei 53.9 nm und bei Wellenlängen oberhalb 87.9 nm ergibt sich jedoch ein ähnliches Verhältnis der hier vorgestellten Emissionsquerschnitte zu denen von Morgan und Mentall wie zu denen von Ajello und Franklin. Eine Ursache für die Abweichungen zwischen 58.1 nm und 83.3 nm könnte ein Fehler bei der Bestimmung der spektralen Quantenausbeute bei der Messung von Morgan und Mentall sein.

Ob die Unterschiede der Emissionsquerschnitte dieser Arbeit zu denen von Ajello und Fran-

klin [AJELLO 1985] und Morgan und Mentall [MORGAN 1983] auf den in dieser Arbeit zur Normierung benutzten 92.0-nm-Linien-Emissionsquerschnitt (Ar ($3s^{-1}$)-Ionisation) zurückgeführt werden können, klärt ein Vergleich mit den 92.0-nm-Linien-Emissionsquerschnitten von Ajello *et al.* [AJELLO 1990] und Mentall und Morgan [MENTALL 1976]. Jans [JANS 1993] gibt einen Wert von 1.17 ± 0.06 Mb für 2-keV-Elektronenstoß an, Ajello *et al.* [AJELLO 1990] 1.20 ± 0.17 Mb. Der Normierungsquerschnitt bietet also keinen Anhaltspunkt für die Differenz der in dieser Arbeit ermittelten Emissionsquerschnitte zu den Emissionsquerschnitten von Ajello und Franklin. Der von Mentall und Morgan [MENTALL 1976] für 200-eV-Elektronenstoß bestimmte 92.0-nm-Linien-Emissionsquerschnitt 3.53 Mb wurde von Jans [JANS 1993] mit der experimentell von Luyken *et al.* [LUYKEN 1972] ermittelten Energieabhängigkeit auf 0.45 Mb bei 2 keV Elektronenenergie extrapoliert (Luyken *et al.* erhielten 1.29 Mb bei 2 keV [LUYKEN 1972]). Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Emissionsquerschnitte von Morgan und Mentall generell kleiner als die Ergebnisse der in dieser Arbeit geschilderten Messungen sind, was eine Erklärung für die kleineren Emissionsquerschnitte für dissoziative Ionisation und Anregung von O₂ bietet.

Tab. 16.1: Vergleich der Emissionsquerschnitte für 200-eV-Elektronenstoß mit den experimentellen Emissionsquerschnitten von Ajello und Franklin [AJELLO 1985] und Morgan und Mentall [MORGAN 1983]. Van der Burgt *et al.* [VAN DER BURGT 1989] haben die Ergebnisse von Ajello und Franklin und Morgan und Mentall nach unten korrigiert, die korrigierten Emissionsquerschnitte sind in Klammern angegeben.

Fluoreszenz- wellenlänge	Emissionsquerschnitte in Mb für 200-eV-Elektronenstoß auf O ₂		
	Diese Arbeit	Ajello & Franklin	Morgan & Mentall
53.9 nm	1.38	0.689 (0.61)	0.70 (0.43)
58.1 nm	0.013	0.029 (-)	- (-)
61.7 nm	0.61	0.399 (0.36)	0.22 (0.13)
64.4 nm	0.096	0.061 (-)	- (-)
67.3 nm	0.14	0.073(-)	- (-)
71.9 nm	0.49	0.388 (0.35)	0.14 (0.09)
79.2 nm	0.016	- (-)	- (-)
79.7 nm	0.071	0.061 (-)	- (-)
83.3 nm	3.57	2.15 (1.92)	1.29 (0.78)
87.9 nm	0.72	0.46 (0.41)	0.37 (0.23)
98.9 nm	2.13	1.00 (0.89)	1.41 (0.86)
99.9 nm	0.49	0.318 (-)	0.31 (-)
102.7 nm	0.90	0.708 (0.63)	1.05 (0.64)

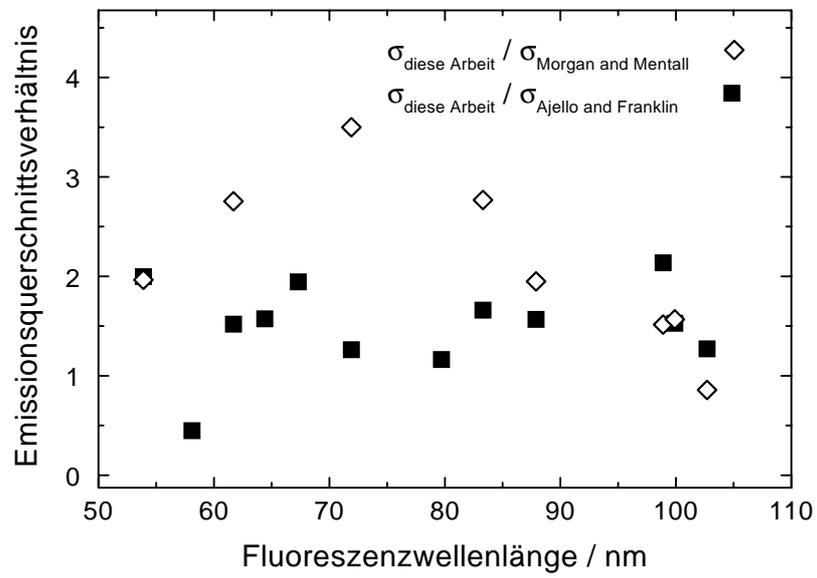


Abb. 16.2: Die Verhältnisse der Emissionsquerschnitte dieser Arbeit zu den Emissionsquerschnitten von Morgan und Mentall [MORGAN 1983] und Ajello und Franklin [AJELLO 1985] (Tabelle 16.1).

Teil VII

Ionisationsquerschnitte für die Photoionisation von O

17 Photoionisation von O

Absolute Emissionsquerschnitte wurden für die Fluoreszenzlinien 83.3 nm, 79.7 nm, 71.9 nm, 64.4 nm, 58.1 nm und 53.8 nm nach $2s^{-1}$ -Photoionisation von O in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$, $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$, $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ und für die Fluoreszenzlinien 53.9 nm und 61.7 nm nach Ionisation mit simultaner Anregung eines zweiten Elektrons in die Zustände $O^+ (3s 4P^e)$ und $O^+ (3s 2P^e)$ bestimmt. Die untersuchten Ionenzustände können nur über die beobachteten Fluoreszenzemissionen zerfallen⁸ und da bei den anregenden Photonenenergien von 28 – 42 eV noch keine Kaskadenbesetzung möglich ist, sind die nach der Photoionisation gemessenen Emissionsquerschnitte gleich den entsprechenden Ionisationsquerschnitten.

VUV-Spektren bei brennender und gelöschter Entladung und das daraus gebildete Differenzspektrum nach Gleichung 7.1 sind in Abbildung 17.1 dargestellt. Es treten nur Fluoreszenzlinien von O^+ -Ionenzuständen auf. Im experimentellen Photonenenergiebereich 28 – 42 eV ist keine Anregung der bei der Stoßanregung in Kapitel V diskutierten Atomzustände möglich (vgl. Abbildung 1.1). Die gemessenen Fluoreszenzintensitäten sind sehr viel geringer als nach Protonen- oder Elektronenstoß, was in Abbildung 17.1 an den aufgetragenen Counts in Vergleich zu Abbildung 7.1 abgelesen werden kann.

Die $2p^{-1}$ -Photoionisation ist in einigen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht worden (z. B. [SCHAPHORST 1995] [FENELLY 1992] [BELL 1994b]). Für die $2s^{-1}$ -Photoionisation und die Ionisation mit Anregung eines zweiten Elektrons sind dagegen bisher keine detaillierten Untersuchungen partieller Ionisationskanäle bekannt.

Die Photonenenergie der Synchrotronstrahlung wurde zwischen 28 und 42 eV in 100-meV-Schritten variiert. Die Photonenenergie wurde anhand der Ionisationsschwellen kalibriert. Da die Fluoreszenzintensität an den Schwellen mit einem einzigen Schritt ansteigt, können die 100 meV Schrittweite als obere Grenze für die Energieauflösung angesehen werden. Bei den eingestellten Spalten am Primärmonochromator ergibt sich nach BESSY-Monochromatorhandbuch eine Auflösung von ungefähr 100 meV, so dass diese Auflösung als die experimentelle Auflösung angesehen wird. Aufgrund der sehr geringen Fluoreszenzintensität bei der Photoionisation wurden zusätzlich Spektren bei ausgewählten Photonenenergien mit längerer Messzeit aufgenommen. Dabei wurde die Messzeit bei einer Photonenenergie von wenigen Minuten pro 100-meV-Schritt auf etwa 30 Minuten verlängert. Normiert wurden die gemessenen Fluoreszenzintensitäten auf den Wirkungsquerschnitt 0.79 Mb der Ar ($3s^{-1}$)-Photoionisation bei 30.5 eV [WILHELMI 1997]. Der systematische Fehler beträgt hier nach Tabelle 9.1 78 %.

⁸Für die 67.3-nm-Fluoreszenz des Zustands $O^+ (3s 2P^e)$ wurden keine Emissionsquerschnitte bestimmt.

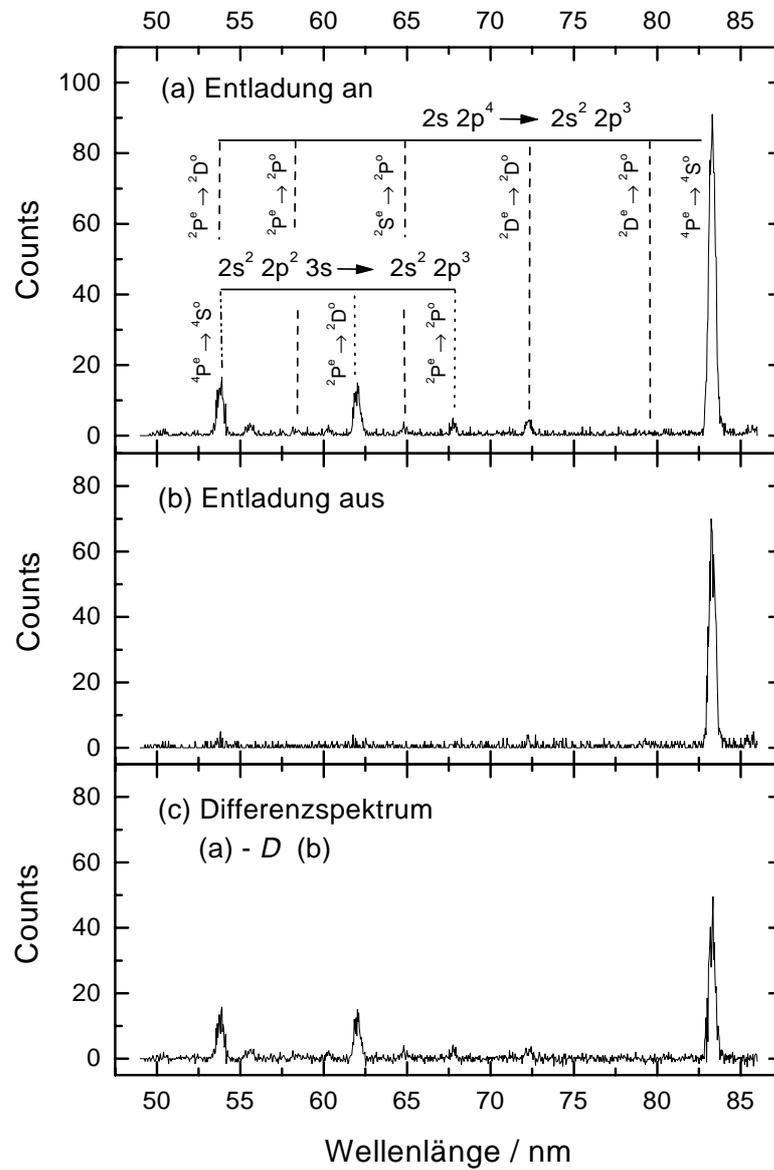


Abb. 17.1: VUV-Spektren bei einer Photonenenergie von 41.44 eV. Das obere Spektrum wurde am Effusionsstrahl einer brennenden Entladung aufgenommen, das mittlere bei gelöschter Entladung. Das aus beiden Spektren gebildete Differenzspektrum nach Gleichung 7.1 ist unten gezeigt.

Bei Messungen mit Photonenenergien im hier betrachteten Bereich enthält die monochromatisierte Synchrotronstrahlung Anteile der zweiten und dritten Beugungsordnung. Deren Beitrag zum Fluoreszenzsignal kann unterhalb der Ionisationsschwellen abgelesen werden.

Die experimentell bestimmten Ionisationsquerschnitte sind in den Abbildungen 17.2, 17.3 & 17.4 zusammen mit theoretischen Berechnungen dargestellt. Die theoretischen Ionisationsquerschnitte wurden von McLaughlin *ab initio* mit der R-Matrix-Methode unter Verwendung von Multi-Konfigurations-Wellenfunktionen berechnet [WILHELM 1999b]. Die theoretischen Berechnungen haben experimentelle Daten zur $1s^{-1}$ -Photoionisation und $2p^{-1}$ -Photoionisation von O gut wiedergegeben und werden von McLaughlin als zuverlässig eingestuft [MCLAUGHLIN 1999]. Zum einfacheren Vergleich sind die theoretischen Ionisationsquerschnitte mit einer Gaußfunktion der experimentellen Energieauflösung gefaltet worden.

Die Fluoreszenzlinien bei 53.8 nm nach $2s^{-1}$ -Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ und 53.9 nm nach Besetzung des Zustands $O^+ (3s 4P^e)$ wurden in den Messungen zur Photoionisation nicht aufgelöst. Die Fluoreszenz bei 58.1 nm ($O^+ (2s^{-1} 2P^e)$) war aber so schwach, dass unter Berücksichtigung des Verzweigungsverhältnisses $I(53.8\text{nm})/I(58.1\text{nm}) = 4.0$ [FLAIG 1985] die 53.8-nm-Linie kaum zur Intensität bei 53.8 nm/53.9 nm beiträgt. Deshalb wurde die Intensität bei 53.8 nm/53.9 nm der Fluoreszenz des Zustands $O^+ (3s 4P^e)$ zugeordnet. Gestützt wurde diese Zuordnung durch den $O^+ (3s 4P^e)$ -Ionisationsquerschnitt in Abbildung 17.4, der neben der $O^+ (3s 4P^e)$ -Schwelle bei 36.6 eV keinen Hinweis auf eine zweite Schwelle bei 40.0 eV ($O^+ (2s^{-1} 2P^e)$) gibt. Die Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ konnte nur in den separat gemessenen Spektren ausgewertet werden.

Bei den $2s^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitten in den Abbildungen 17.2 & 17.3 sind die theoretischen Berechnungen für $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$, $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$, $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ einen Faktor 2 größer als die gezeigten Messwerte. Bei der $O^+ (3s)$ -Ionisation sind die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen für $O^+ (3s 4P^e)$ und $O^+ (3s 2P^e)$ einen Faktor 2 kleiner als die gemessenen Ionisationsquerschnitte. Sowohl die Verhältnisse der partiellen $2s^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte stimmen in Experiment und Theorie gut überein, als auch das Verhältnis der partiellen $O^+ (3s)$ -Photoionisationsquerschnitte. Die theoretischen Verhältnisse von $O^+ (2s^{-1})$ - zu $O^+ (3s)$ -Photoionisationsquerschnitten weichen in diesem Punkt um einen Faktor 4 von den Ergebnissen des Photoionisationsexperiments ab. Die Verhältnisse der Photoionisationsquerschnitte sind besonders aufschlussreich, da hier die experimentellen Werte nicht mit dem großen systematischen Fehler der Absolutormierung behaftet sind. Die systematischen Fehler der Messung lassen keinen empfindlichen Test der theoretisch berechneten Absolutwerte der partiellen Photoionisationsquerschnitte zu. Wie die Faltung der theoretischen Ionisationsquerschnitte mit einer Gaußfunktion, deren Halbwertsbreite der experimentellen Auflösung entspricht, zeigt, ist die Energieauflösung nicht ausreichend, um die vorhergesagten Resonanzen nachzuweisen.

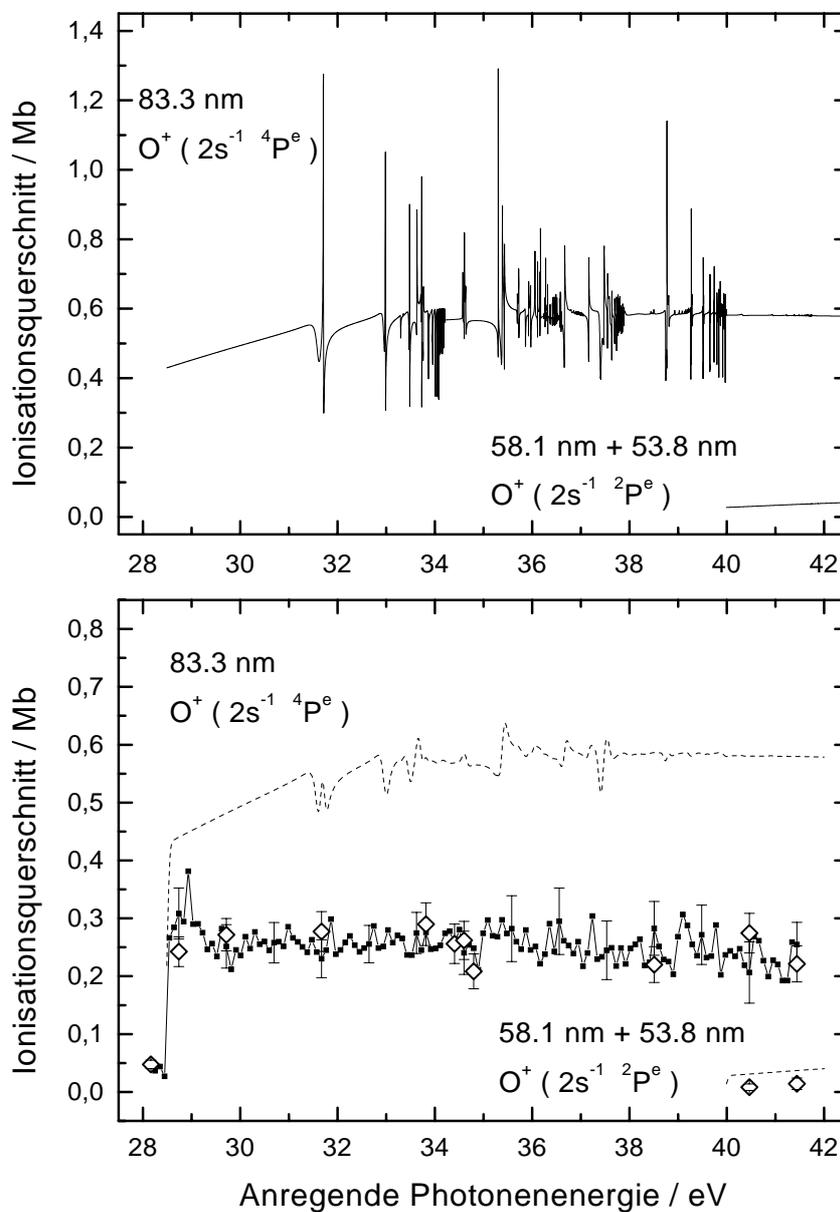


Abb. 17.2: Experimentelle und theoretische Wirkungsquerschnitte für die $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ - und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ -Photoionisation. Die durchgezogenen Kurven sind die theoretischen Berechnungen (oben), die gestrichelten Linien (unten) geben deren Faltung mit einer Gaußfunktion der experimentellen Energieauflösung von 100 meV wieder. Die ausgefüllten Quadrate sind das Ergebnis der 100-meV-Schrittmessungen, die offenen Rauten das Ergebnis der zusätzlich gemessenen Spektren. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler.

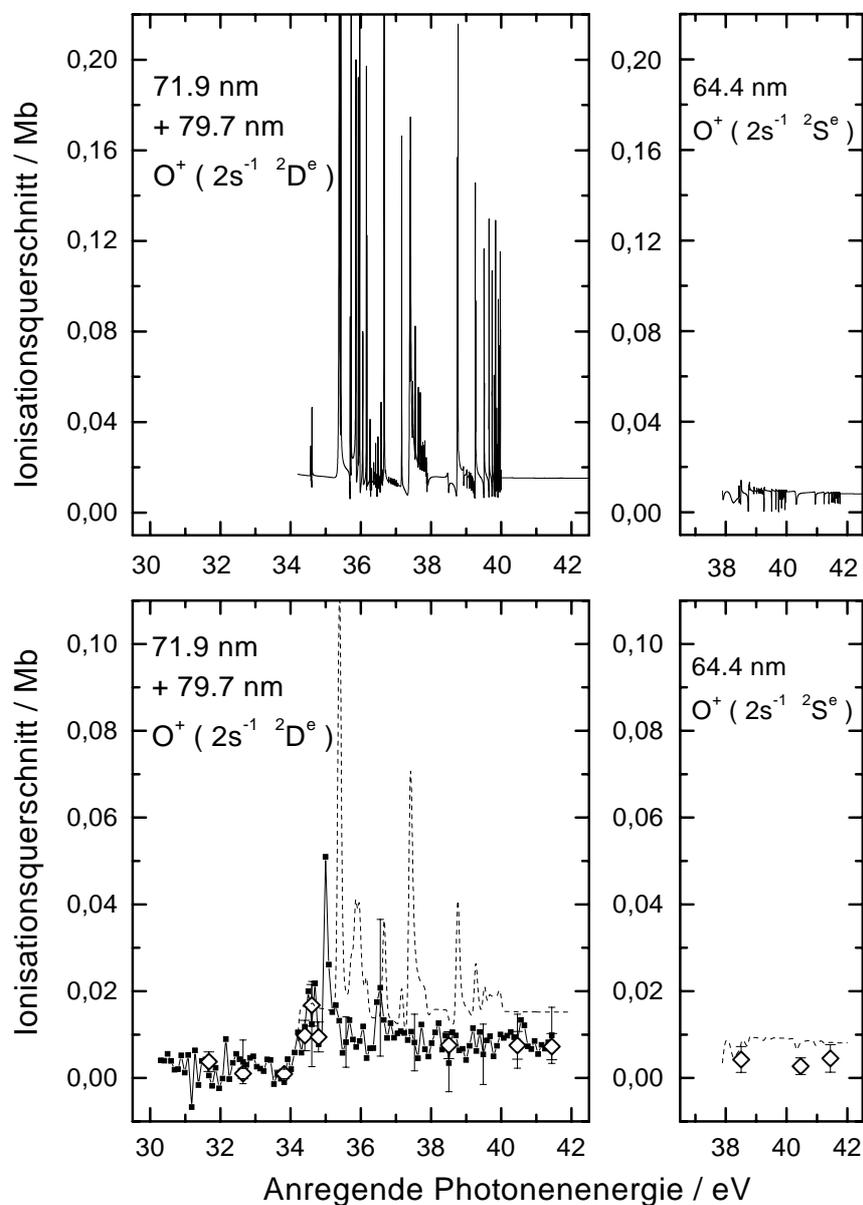


Abb. 17.3: Experimentelle und theoretische Wirkungsquerschnitte für die $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ - und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ -Photoionisation. Die durchgezogenen Kurven sind die theoretischen Berechnungen (oben), die gestrichelten Linien (unten) geben deren Faltung mit einer Gaußfunktion der experimentellen Energieauflösung von 100 meV wieder. Die ausgefüllten Quadrate sind das Ergebnis der 100-meV-Schritt-Messungen, die offenen Rauten das Ergebnis der zusätzlich gemessenen Spektren. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler.

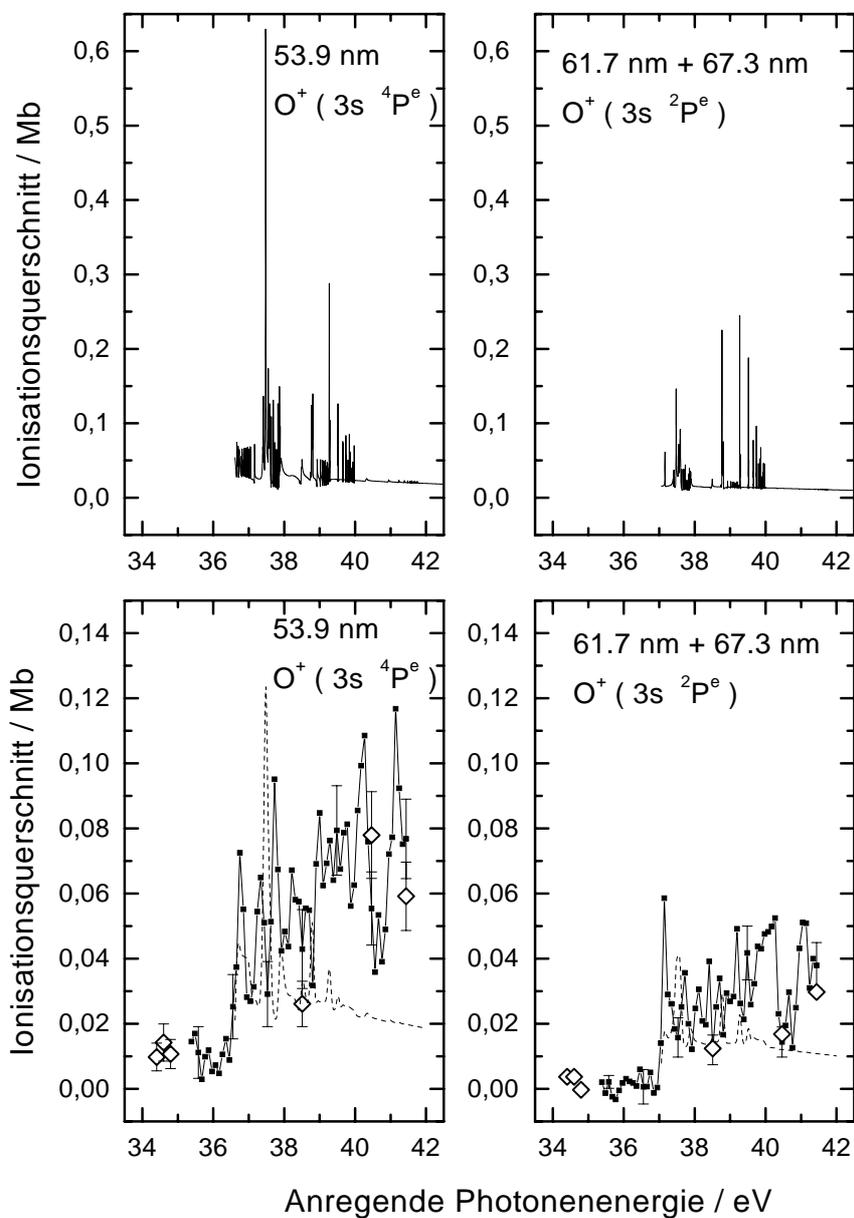


Abb. 17.4: Experimentelle und theoretische Wirkungsquerschnitte für die $O^+(3s^4P^e)$ - und $O^+(3s^2P^e)$ -Photoionisation. Die durchgezogenen Kurven sind die theoretischen Berechnungen (oben), die gestrichelten Linien (unten) geben deren Faltung mit einer Gaußfunktion der experimentellen Energieauflösung von 100 meV wieder. Die ausgefüllten Quadrate sind das Ergebnis der 100-meV-Schritt-Messungen, die offenen Rauten das Ergebnis der zusätzlich gemessenen Spektren. Die Fehlerbalken beinhalten nur statistische Fehler.

18 Dissoziative Photoionisation

Im Spektrum vom Effusionsstrahl bei gelöschter Entladung in Abbildung 17.1 ist zu sehen, dass lediglich die Fluoreszenz bei 83.3 nm auftritt. Die energetische Schwelle für diesen Prozess liegt bei 33.6 eV resultierend aus 28.5 eV für die Ionisation von O^+ ($2s^{-1} 4P^e$) plus 5.1 eV zur Dissoziation von O_2 ($X^3\Sigma_g^-$). Der Wirkungsquerschnitt für dissoziative Photoionisation aus dem O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) Zustand in ein O^+ ($2s^{-1} 4P^e$) Fragment wird in Abbildung 18.1 präsentiert. Ein Schwellenverhalten wie bei der Photoionisation von O ist in Abbildung 18.1 nicht zu erkennen. Der Querschnitt beginnt bei ungefähr 35 eV linear anzusteigen, erreicht ein Maximum bei 42 eV und fällt dann wieder ab.

Eine detaillierte fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Photodissoziation von O_2 in angeregte neutrale Fragmente ist im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Liebel *et al.* [LIEBEL 1999] durchgeführt worden.

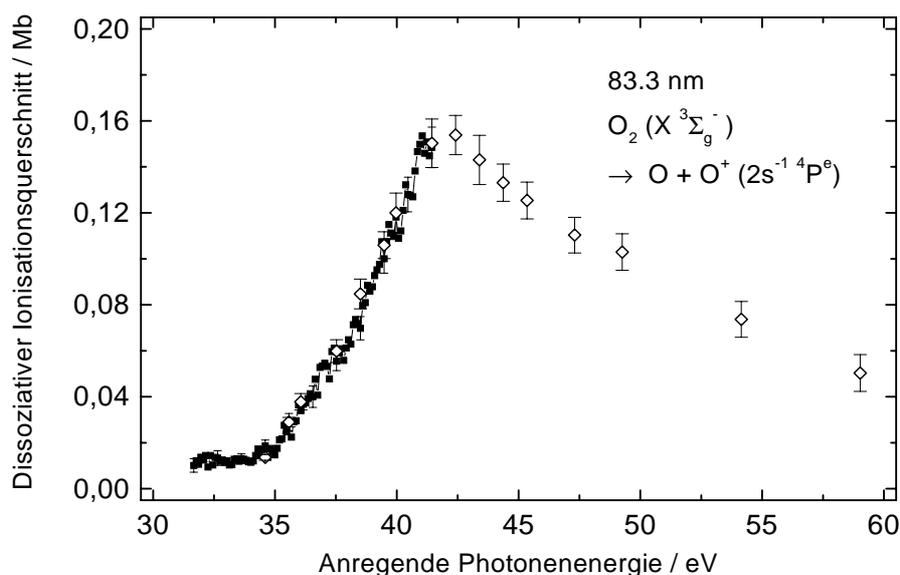


Abb. 18.1: Der Ionisationsquerschnitt für dissoziative $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand O^+ ($2s^{-1} 4P^e$). Die durch Quadrate angegebenen Messpunkte wurden am Effusionsstrahl gemessen, die als Rauten dargestellten Messpunkte mit O_2 in einer Gaszelle.

Teil VIII

Diskussion

Die gemessenen Emissionsquerschnitte sind in den Kapiteln V und VII vorgestellt und mit Literaturangaben für absolute Emissions- und Ionisationsquerschnitte verglichen worden. Darüber hinaus lassen sich die Messergebnisse für Elektronen- und Protonenstoß auf ihre Konformität mit der Bethe-Theorie überprüfen. Die in den theoretischen Photoionisationsquerschnitten vorhergesagten Autoionisationsresonanzen werden diskutiert. Des Weiteren lassen sich Folgerungen über die elektronische Struktur von O und die Dynamik von Ionisations- und Anregungsprozessen ziehen.

19 Die Bethe-Theorie und Bethe-Fano-Plots

Die Projektilenergieabhängigkeit der Emissionsquerschnitte wird im Gültigkeitsbereich der 1. Bornschen Näherung mit der Bethe-Theorie für inelastische Stöße von schnellen geladenen Teilchen mit Atomen und Molekülen verglichen. Ionisations- und Anregungsquerschnitte werden im Rahmen der Bethe-Theorie durch die asymptotischen Bethe-Formeln wiedergegeben. Eine qualitativ richtige Beschreibung liefern die asymptotischen Bethe-Formeln auch für die gemessenen Emissionsquerschnitte, denn die Intensität der Fluoreszenz eines Übergangs ist ein Maß für die Besetzung des angeregten Zustands.

Die ausführliche Diskussion der Bethe-Theorie von Inokuti [INOKUTI 1971] wird im Folgenden in den für die Diskussion der gemessenen Emissionsquerschnitte wesentlichen Punkten zusammengefasst. In der 1. Bornschen Näherung wird die Wechselwirkung des Projektils mit dem Target als kurze und kleine Störung betrachtet. Nach den Messungen von Hippler [HIPPLER 1974], Eckhardt [ECKHARDT 1983] und Schartner [SCHARTNER 1976] zur Valenz- s -Elektronen-Ionisation und zur Anregung von Edelgasen durch Protonen- und Elektronenstoß kann die Gültigkeit der 1. Bornschen Näherung für Projektilgeschwindigkeiten oberhalb der Geschwindigkeit von 500-eV-Elektronen angenommen werden. Ausschlaggebend für die Gültigkeit der 1. Bornschen Näherung ist, dass die Projektilgeschwindigkeit wesentlich größer als die Bohrsche Bahngeschwindigkeit der Targetelektronen ist. Die Bohrsche Bahngeschwindigkeit der O-Valenzelektronen kann aus deren Bindungsenergie für $2s$ -Elektronen zu 1.5 a.u. und für $2p$ -Elektronen zu 1 a.u. abgeschätzt werden.⁹ Dabei zeigen die verschiedenen Ionisationsschwellen (Abbildung 1.1), dass die Bindungsenergien von der Orientierung von Spin und Bahndrehimpuls abhängen. Die Geschwindigkeiten der Projektilelektronen lagen für die experimentellen Energien 200 eV - 2 keV zwischen 3.8 a.u. und 12.1 a.u., für die Protonen mit Energien zwischen 17 keV und 800 keV lagen die Geschwindigkeiten zwischen 0.82 a.u. und 5.7 a.u..

Das Projektil mit dem Impuls $\hbar\mathbf{k}$ wird vor und nach dem Stoß mit dem Target durch eine ebene Welle $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ beschrieben. Die Wellenfunktion, die Projektil und Target beschreibt, ist das

⁹Unter Verwendung des Virial Theorems für ein kugelsymmetrisches Potential: $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$; a.u. = $2.2 \times 10^6 \frac{m}{s}$

Produkt aus ebener Welle für das Projektil und der Targetwellenfunktion ψ :

$$\text{vor dem Stoß} \quad e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_0 \quad (19.1)$$

$$\text{nach dem Stoß} \quad e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \psi_n \quad (19.2)$$

Mit den Wellenfunktionen der 1. Bornschen Näherung ergibt sich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma_n$ der Streuung des Projektils in das Raumwinkelelement $d\omega$ bei Übergang des Targets von ψ_0 nach ψ_n durch die Wechselwirkung V zwischen Target und Projektil :

$$\frac{d\sigma_n}{d\omega} = \frac{1}{4\pi^2\hbar^4} \left(\frac{m_{\text{Projektil}} m_{\text{Target}}}{m_{\text{Projektil}} + m_{\text{Target}}} \right)^2 \frac{k'}{k} \left| \langle e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \psi_n | V | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_0 \rangle \right|^2. \quad (19.3)$$

Im Fall eines Elektrons oder Protons (einfach geladene Projektile), das mit einem Atom oder Molekül mit der Kernladung Z wechselwirkt, ist V zum Beispiel :

$$V = \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (19.4)$$

Die Summe beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons als Projektil mit den Elektronen eines Targetatoms, der zweite Term die Wechselwirkung mit dem Atomkern.

Da die Messung von Emissionsquerschnitten Ionisation und Anregung nicht nach dem Streuwinkel des Projektils unterscheidet, wird über den gesamten Raumwinkel $d\Omega$, d. h. über alle kinematisch möglichen Impulsüberträge $\hbar K = |\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|$ integriert. Die Integration führt zu :

$$\sigma_n = \frac{4\pi a_0}{T/R} \int_{(Ka_0)_{min}^2}^{(Ka_0)_{max}^2} \frac{f_n(K)}{E_n/R} \frac{d(Ka_0)^2}{(Ka_0)^2}. \quad (19.5)$$

Dabei ist R die Rydbergenergie 13.6 eV, a_0 der Bohrsche Radius 0.529 Å, E_n die Energie des angeregten Zustands ψ_n und $T = 1/2 \times m_{e^-} \times v_{\text{Projektil}}^2$. Zu beachten ist, dass in T die Projektilgeschwindigkeit explizit enthalten ist, T aber nur für Elektronen auch die kinetische Projektilenergie ist. Für Protonen ist T das m_{e^-}/m_{p^+} -fache der kinetischen Projektilenergie. Hier zeigt sich formal, dass die Projektilgeschwindigkeit der den Stoß charakterisierende Parameter ist. $f_n(K)$ ist die verallgemeinerte Oszillatorstärke.

Für hohe Projektilgeschwindigkeiten und damit großes T ist eine Entwicklung von σ_n nach $1/(T/R)$ günstig. Aus dieser Entwicklung von σ_n werden die asymptotischen Bethe-Formeln für Ionisations- oder Anregungsquerschnitte abgeleitet:¹⁰

$$\sigma_{\text{Anregung}} = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \left[M_n^2 \ln \left(\frac{4c_n T}{R} \right) + \frac{\gamma_n}{T/R} + O \left(\frac{E_n^2}{T^2} \right) \right], \quad (19.6)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{Ionisation}}}{dE} = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \left[\frac{R}{E} \frac{df_i}{dE} \ln \left(\frac{4c_i T}{R} \right) + \frac{d\gamma_i}{dE} \frac{1}{T/R} + O \left(\frac{E^2}{T^2} \right) \right]. \quad (19.7)$$

¹⁰In Gleichung 19.5 ist K eine Funktion von T .

Bei der Ionisation erfasst E alle Energien des Ionisationskontinuums. Die Integration von $d\sigma_{Ionisation}/dE$ über E ergibt für $\sigma_{Ionisation}$ analog zu $\sigma_{Anregung}$:

$$\sigma_{Ionisation} = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \left[M_i^2 \ln \left(\frac{4c_i T}{R} \right) + \frac{\gamma_i}{T/R} + O \left(\frac{R^2}{T^2} \right) \right]. \quad (19.8)$$

c_n , c_i und γ_n , γ_i sind für die verschiedenen Ionisations- und Anregungsprozesse Konstanten, die sich aus der verallgemeinerten Oszillatorstärke $f_n(K)$ des jeweiligen Übergangs ergeben.

Der für die Diskussion bedeutsame Parameter in den asymptotischen Bethe Formeln ist M_i^2 für Ionisation und M_n^2 für Anregung. $M_{i,n}^2$ sind die Quadrate der Dipol-Matrixelemente für die Übergänge $\psi_0 \rightarrow \psi_{n,i}$. Sie lassen sich errechnen aus den optischen Dipoloszillatorstärken f_n und f_i durch :

$$M_n^2 = f_n \times (R/E_n), \quad (19.9)$$

$$M_i^2 = \int_{E_{Schwelle}}^{\infty} \frac{R}{E} \frac{df_i}{dE} dE \quad \text{mit} \quad \frac{df_i}{dE} = \frac{m_{e^-}}{\pi e h} \sigma_i^{PI}(E). \quad (19.10)$$

$\sigma_i^{PI}(E)$ ist der Photoionisationsquerschnitt für den Ionisationsprozess. Die Terme $\gamma_n/(T/R)$ in der asymptotischen Bethe-Fomel für Anregung und $\gamma_i/(T/R)$ in der asymptotischen Bethe-Fomel für Ionisation liefern nur einen kleinen Beitrag bei niedrigen Projektilgeschwindigkeiten und sind in Anbetracht der statistischen Fehler der gemessenen Emissionsquerschnitte vernachlässigbar.

Für optisch verbotene Übergänge, d. h. die optischen Dipoloszillatorstärken f_n oder f_i sind Null¹¹, ergeben sich die asymptotischen Bethe-Formeln aus der Entwicklung von Gleichung 19.5 nach $1/(T/R)$ zu :

$$\sigma_{Anregung} = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \left[b_n + \frac{\gamma_n}{T/R} + O \left(\frac{E_n^2}{T^2} \right) \right] \quad (19.11)$$

$$\sigma_{Ionisation} = \frac{4\pi a_0^2}{T/R} \left[b_i + \frac{\gamma_i}{T/R} + O \left(\frac{E^2}{T^2} \right) \right] \quad (19.12)$$

Die Parameter b_n und b_i sind für den Anregungs- oder Ionisierungsprozess charakteristisch. Sie werden wesentlich durch die verallgemeinerte Oszillatorstärke $f_n(K)$ bestimmt. Der Unterschied von optisch erlaubten zu optisch verbotenen Übergängen wird in der Abhängigkeit der Ionisations- und Anregungsquerschnitte, und damit auch der Emissionsquerschnitte, von T offensichtlich.

Die Formeln für Anregungs- und Ionisationsquerschnitte in den Gleichungen 19.6 & 19.8 und 19.11 & 19.12 enthalten die Projektilmasse nicht explizit. $M_{n,i}^2$ sind nach den Gleichungen 19.9 & 19.10 ebenfalls nicht von der Projektilmasse abhängig. Die Parameter $c_{n,i}$ und $b_{n,i}$

¹¹Das Betragsquadrat des Dipolmatrixelements $M_i^2 = |\langle \psi_i | \sum_{j=1}^Z x_j | \psi_0 \rangle|^2 / a_0^2$ ist Null. $\sum_{j=1}^Z x_j$ ist darin die Projektion der Ortsvektoren der Z Elektronen eines Atoms auf die Richtung des \mathbf{E} -Vektors der ionisierenden Strahlung.

ergeben sich aus der verallgemeinerten Oszillatorstärke $f_n(K)$, in die über den Impulsübertrag K die Projektilmasse eingeht. Berechnet werden beide Parameter unter Einführung eines mittleren Impulsübertrags $(\bar{K}a_0)^2$, der wiederum über die Winkelverteilung der inelastischen Streuung definiert ist und im Wesentlichen nur von der Übergangsenergie E_n abhängt. Damit sind die Anregungs- und Ionisationsquerschnitte nach den asymptotischen Bethe-Formeln von der Projektilmasse unabhängig und für Protonen- und Elektronenstoß ergeben sich identische Emissionsquerschnitte.

An die Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß, bei denen zunächst für die experimentellen Elektronenenergien von 200 eV - 2 keV die Gültigkeit der 1. Bornschen Näherung angenommen wurde, sind Fitfunktionen angefügt, die die asymptotischen Bethe-Formeln 19.6 & 19.8 und 19.11 & 19.12 parametrisieren :

$$\sigma = \frac{a}{E_{spez.}} \ln(bE_{spez.}) \quad \text{für optisch erlaubte Übergänge} \quad (19.13)$$

$$\sigma = \frac{c}{E_{spez.}} \quad \text{für optisch verbotene Übergänge} \quad (19.14)$$

Zu beachten ist, dass hier die spezifische Projektilenergie $E_{spez.}$ für T eingesetzt ist.

In Bethe-Fano-Plots werden die Produkte aus Emissionsquerschnitt und spezifischer Projektilenergie $\sigma E_{spez.}$ abhängig vom Logarithmus der spezifischen Projektilenergie aufgetragen. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, wurde $\sigma E_{spez.}$ in dieser Arbeit in Abhängigkeit von $\log(E_{spez.})$ statt $\ln(E_{spez.})$ dargestellt. Aus den Fitfunktionen wird ersichtlich, dass der Bethe-Fano Plot eines optisch verbotenen Übergangs ein konstantes Produkt $\sigma E_{spez.}$ zeigt, wogegen der Bethe-Fano Plot eines optisch erlaubten Übergangs ein linear mit $\ln(E_{spez.})$ ansteigendes Produkt $\sigma E_{spez.}$ zeigt. Aus der Steigung eines Bethe-Fano-Plots lässt sich durch Gleichsetzen der Fitfunktion aus Gleichung 19.13 mit den Gleichungen 19.6 oder 19.8 die Dipoloszillatorstärke einer Anregung oder im Falle von Ionisation das Integral aus Gleichung 19.10 gewinnen.

Die Emissionsquerschnitte für Protonenstoß sind ebenfalls als Bethe-Fano-Plots dargestellt. Die Gültigkeit der 1. Bornschen Näherung als Voraussetzung der Bethe-Theorie ist zumindest für die niedrigen Protonengeschwindigkeiten nicht gegeben. Damit trotzdem alle Emissionsquerschnitte eines Übergangs auch für Protonenstoß mit einer Funktion gefittet werden konnten, wurde als Fitfunktion

$$\sigma = a_0 + \frac{a_1}{E_{spez.} - E_0} + \frac{a_2}{(E_{spez.} - E_0)^2} \quad (19.15)$$

verwendet.

19.1 $2s^{-1}$ -Ionisation von O

Ein grundsätzlicher Unterschied der $2s^{-1}$ -Ionisation von O ($2p^4 \ ^3P^e$) in O^+ ($2s^{-1} \ ^4P^e$) und O^+ ($2s^{-1} \ ^2P^e$) einerseits und in O^+ ($2s^{-1} \ ^2D^e$) und O^+ ($2s^{-1} \ ^2S^e$) andererseits ist in Abbildung 19.1 in den Bethe-Fano-Plots zu erkennen. Da die Bethe-Fano-Plots den Ionisationsprozess charakterisieren, sind die Emissionsquerschnitte der Fluoreszenzlinien 71.9 nm und 79.7 nm des O^+ ($2s^{-1} \ ^2D^e$)-Zustands und der Fluoreszenzlinien 53.8 nm und 58.1 nm des O^+ ($2s^{-1} \ ^2P^e$)-Zustands addiert.

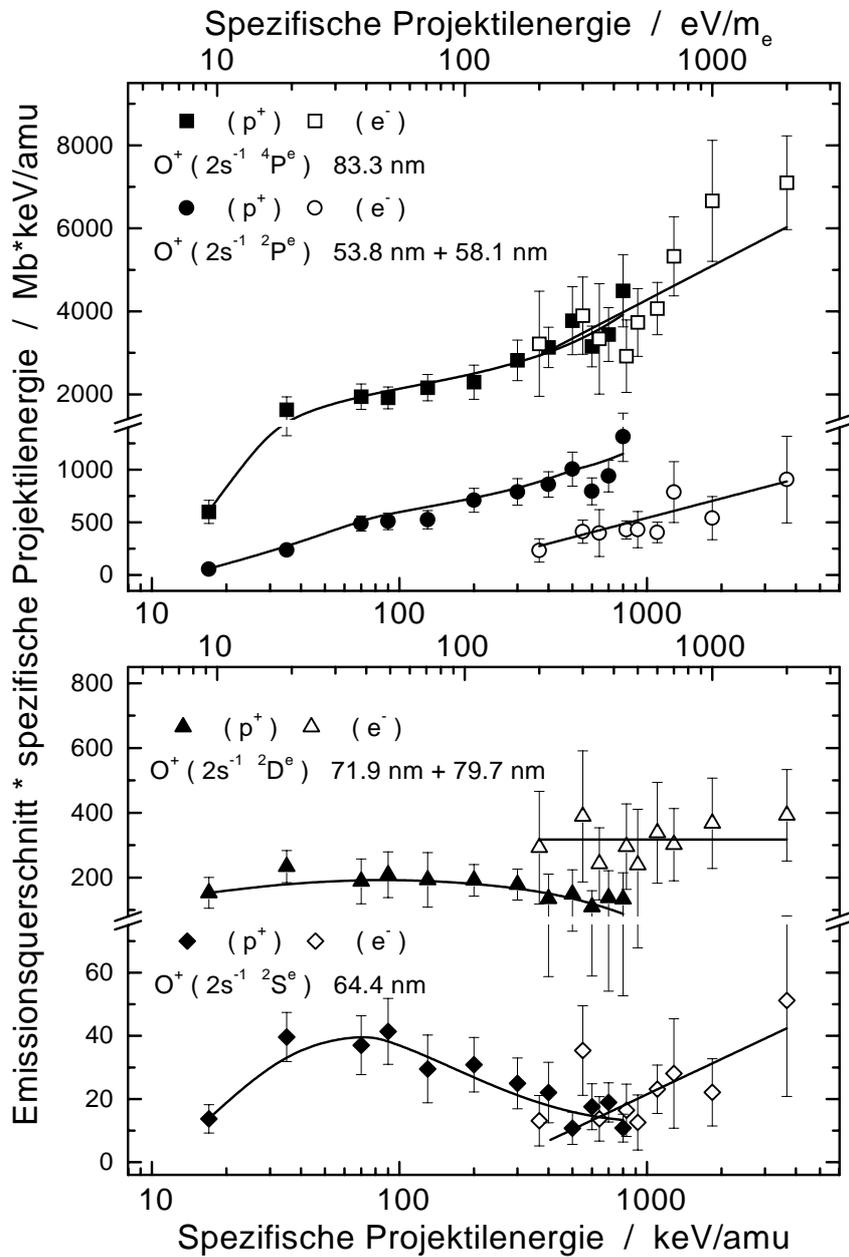


Abb. 19.1: Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte für Fluoreszenz nach $2s^{-1}$ -Ionisation in die Ionenzustände $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ (oben) und $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ (unten) aus den Abbildungen 10.1 & 10.2. Die Emissionsquerschnitte der Fluoreszenzwellenlängen 53.8 nm und 58.1 nm nach Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ und 71.9 nm und 79.7 nm nach Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ sind summiert.

Der Anstieg in den Bethe-Fano-Plots für die 83.3-nm-Linie und die Summe der 53.8-nm-Linie und der 58.1-nm-Linie weist auf optisch erlaubte $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ hin. Die Klassifizierung als optisch erlaubt stützt sich auch auf die Protonenstoß-Emissionsquerschnitte, für die eine Interpretation durch die Bethe-Theorie wegen der gegenüber den Elektronen geringeren Projektilgeschwindigkeit zumindest für die kleinen Protonengeschwindigkeiten nicht zulässig ist. Die Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte streuen aufgrund der schlechteren Fokussierbarkeit des Elektronenstrahls stärker. Dennoch kann ein Anstieg der Bethe-Fano-Plots klar festgestellt werden. Die Protonenstoß-Emissionsquerschnitte stimmen in ihrer Steigung bei äquivalenten Projektilgeschwindigkeiten mit den Elektronenstoß-Emissionsquerschnitten überein. Die Differenz von Protonen- und Elektronenstoß-Emissionsquerschnitten für $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ liegt innerhalb der Fehler der unabhängig voneinander durchgeführten Normierungen.

Die Bethe-Fano-Plots der Summe der 71.9-nm-Linien- und 79.7-nm-Linien-Emissionsquerschnitte nach $2s^{-1}$ -Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und des 64.4-nm-Linien-Emissionsquerschnitts nach $2s^{-1}$ -Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ weisen für Protonenstoß ein Maximum auf, welches für die $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ -Ionisation deutlich, für die $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ -Ionisation dagegen nur schwach ausgeprägt ist. Ein ähnliches Verhalten in Bethe-Fano-Plots wurde von Eckhardt und Schartner [ECKHARDT 1983] bei der Doppelionisation von Neon durch Protonen- und Elektronenstoß beobachtet und auf sukzessive Stöße des Projektils mit zwei Targetelektronen bzw. auf einen Stoß des durch das Projektil ausgelösten Elektrons mit einem zweiten Targetelektron zurückgeführt. Die Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte lassen für $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ keine eindeutige Charakterisierung der $2s^{-1}$ -Ionisation als optisch erlaubt oder verboten zu. Eine Anpassung an die experimentellen Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte ist sowohl mit der Fitfunktion für optisch erlaubte Übergänge aus Gleichung 19.13 als auch mit der Fitfunktion für optisch verbotene Übergänge aus Gleichung 19.14 möglich. Die denkbare Einteilung als optisch verboten, im Modell unabhängiger Elektronen, stünde im Gegensatz zu der Tatsache, dass alle vier Ionisationskanäle bei der Photoionisation beobachtet wurden und wäre damit ein Indiz für den Einfluss von Elektronenkorrelationen.

19.2 Anregung von O

Die Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte für die Fluoreszenzlinien 102.7 nm, 98.9 nm, 87.9 nm und 79.2 nm, emittiert nach Anregung von $O (2p^4 3P^e)$ in die Zustände $O (3d 3D^o)$, $O (3s' 3D^o)$, $O (3s'' 3P^o)$ und $O (2p^5 3P^o)$ werden in Abbildung 19.2 gezeigt. Die Anregungen erfolgen danach über optisch erlaubte Übergänge, gemäß den Dipolwahlregeln.

Nach Gleichsetzen der Fitfunktion aus Gleichung 19.13 und der asymptotischen Bethe-Formel aus Gleichung 19.6 wurden die Dipoloszillatorstärken f_n für die Anregung aus dem Fitparameter a nach Gleichung 19.9 bestimmt. Die Emissionsquerschnitte der 87.9-nm-Linie und der 79.2-nm-Linie, die beide aus der Anregung autoionisierender Zustände resultieren, wurden vorher mit den entsprechenden Autoionisationsfaktoren 0.46 und 0.51 [LAHER 1990] in Anregungsquerschnitte umgerechnet. In Tabelle 19.1 werden die Dipoloszillatorstärken mit theoretischen und experimentellen Werten verglichen. Mit Ausnahme der Anregung des Zustands $O (2p^5 3P^o)$ ist angesichts der statistischen Fehler der Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte Übereinstimmung von

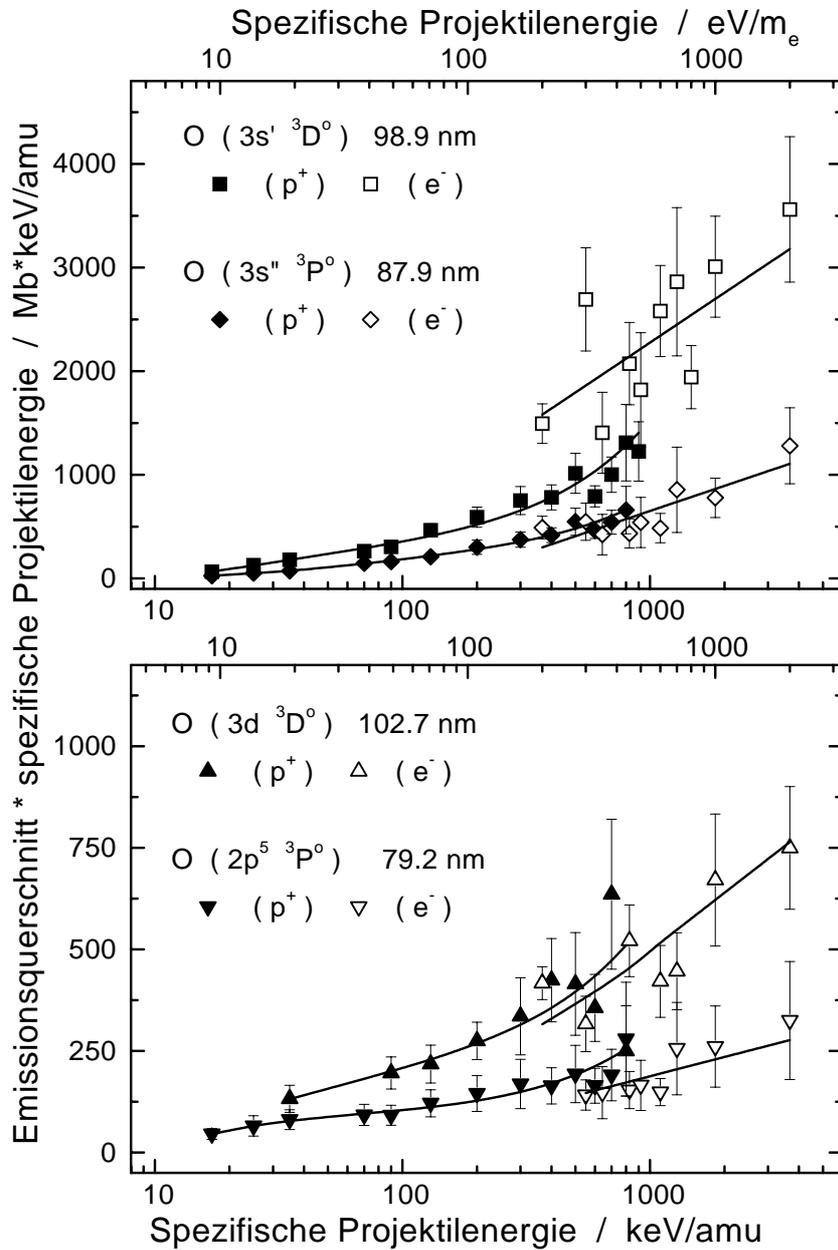


Abb. 19.2: Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte der Fluoreszenzlinien emittiert nach $2p \rightarrow 3\ell$ - und $2s \rightarrow 2p$ -Anregung in O ($3d \ ^3D^o$) (unten, 102.7 nm), O ($3s' \ ^3D^o$) (oben, 98.9 nm), O ($3s'' \ ^3P^o$) (oben, 87.8 nm) und O ($2p^5 \ ^3P^o$) (unten, 79.2 nm).

experimentellen und theoretischen Dipoloszillatorstärken festzustellen. Die Konversion von 87.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitten in O ($3s'' \ ^3P^o$)-Anregungsquerschnitte mit dem Autoionisationsfaktor 0.46 führt in diesem Fall zu übereinstimmenden Ergebnissen von Fluoreszenzspektroskopie und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie, obwohl eine Diskrepanz der absoluten Querschnitte in Abbildung 11.1 zu sehen ist. Im Fall der 79.2-nm-Linie des O ($2p^5 \ ^3P^o$)-Zustands wurde weder in den absoluten Querschnittswerten in Abbildung (11.2) noch in den Dipoloszillatorstärken Übereinstimmung erzielt. Daraus kann geschlossen werden, dass der verwendete Autoionisationsfaktor 0.51 zu klein ist. Dies steht in Einklang mit vorläufigen Rechnungen zur Protonenstoßanregung von O ($2p^5 \ ^3P^o$) von Kirchner [KIRCHNER 1999], dessen Anregungsquerschnitte die hier vorgestellten Emissionsquerschnitte in einer Weise übersteigen, die nicht auf den angegebenen Autoionisationsfaktor zurückgeführt werden kann.

Tab. 19.1: Vergleich der aus den Fitfunktionen bestimmten Dipoloszillatorstärken mit experimentellen (Doering et al. [DOERING 1985]) und theoretischen Dipoloszillatorstärken (Pradhan und Saraph [PRADHAN 1977] und Tayal und Henry [TAYAL 1989]).

Anregung und Fluoreszenz- wellenlänge	Dipoloszillatorstärke			
	Experiment		Theorie	
	diese Arbeit	Doering <i>et al.</i>	Pradhan & Saraph	Tayal & Henry (L/V) ^a
O ($2p^4 \ ^3P^e$) → O ($3d \ ^3D^o$) 102.7 nm	0.021	0.019	0.0203	0.030/0.023
O ($2p^4 \ ^3P^e$) → O ($3s' \ ^3D^o$) 98.9 nm	0.071	0.061	0.0558	0.06/0.051
O ($2p^4 \ ^3P^e$) → O ($3s'' \ ^3P^o$) 87.9 nm ^b	0.077	0.086	0.0791	–
O ($2p^4 \ ^3P^e$) → O ($2p^5 \ ^3P^o$) 79.2 nm ^b	0.025	0.070	0.0695	–

^aLängen- und Geschwindigkeitsform.

^bDer angeregte Zustand autoionisiert.

19.3 Besetzung der Zustände O⁺ ($3s \ ^4P^e$) und O⁺ ($3s \ ^2P^e$)

Abbildung 19.3 zeigt die Bethe-Fano-Plots für die Emissionsquerschnitte der 53.9-nm-Linie und die Summe der 61.7-nm-Linien- und 67.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte nach Besetzung der Ionenzustände O⁺ ($3s \ ^4P^e$) und O⁺ ($3s \ ^2P^e$). Es fällt auf, dass die Bethe-Fano-Plots der Protonenstoß-Emissionsquerschnitte nur sehr schwach mit wachsender Projektilgeschwindigkeit ansteigen, die der Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte dagegen sehr viel stärker. Die Bethe-Fano-Plots für Protonenstoß ähneln, wie im Fall der $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände O⁺ ($2s^{-1} \ ^2D^e$) und O⁺ ($2s^{-1} \ ^2S^e$), denen der Ne-Doppelionisation [ECKHARDT 1983]. Dies legt nahe, die Besetzung der Zustände O⁺ ($3s \ ^4P^e$) und O⁺ ($3s \ ^2P^e$) wie die Ne-Doppelionisation als

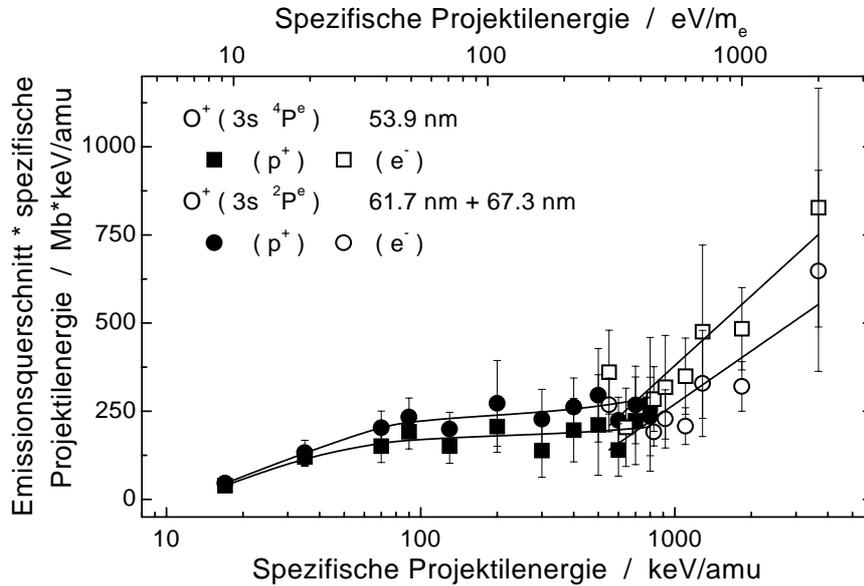


Abb. 19.3: *Bethe-Fano-Plots der 53.9-nm-Linien- und 61.7-nm-Linien- plus 67.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte nach Ionisation in die Zustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$ aus Abbildung 10.3.*

Zwei-Elektronen-Prozess zu betrachten, in diesem Fall als Ionisation mit simultaner Anregung eines zweiten Elektrons. Im Gegensatz dazu zeigen die Bethe-Fano-Plots für Elektronenstoß das Verhalten optisch erlaubter Übergänge, also das Verhalten von Ein-Elektronen-Prozessen im Modell unabhängiger Elektronen. Solche Ein-Elektronen-Prozesse zur Besetzung der Zustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$ sind aber nur möglich, wenn für den atomaren Grundzustand Konfigurationsmischung vorliegt.

19.4 Dissoziative $2s^{-1}$ -Ionisation von O

Die Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte für die Dissoziation in die Fragmente $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$, $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$, $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ sind in Abbildung 19.4 dargestellt. Allein der Bethe-Fano-Plot des 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitts für dissoziative $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ zeigt den für einen optisch erlaubten Übergang charakteristischen Anstieg. Aus der einzig bekannten weiteren Messung des 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitts im Gültigkeitsbereich der Bethe-Theorie schließen Aarts und de Heer ebenfalls auf die dissoziative $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ -Ionisation als optisch erlaubten Prozess [AARTS 1971]. Der Bethe-Fano-Plot für die dissoziative $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ zeigt ein Maximum für Protonenstoß und fällt für Elektronenstoß mit wachsender Projektilgeschwindigkeit. Ein solcher Verlauf des Bethe-Fano-Plots für Elektronenstoß kann durch keine der beiden asymptotischen Bethe-Formeln wiedergegeben werden.

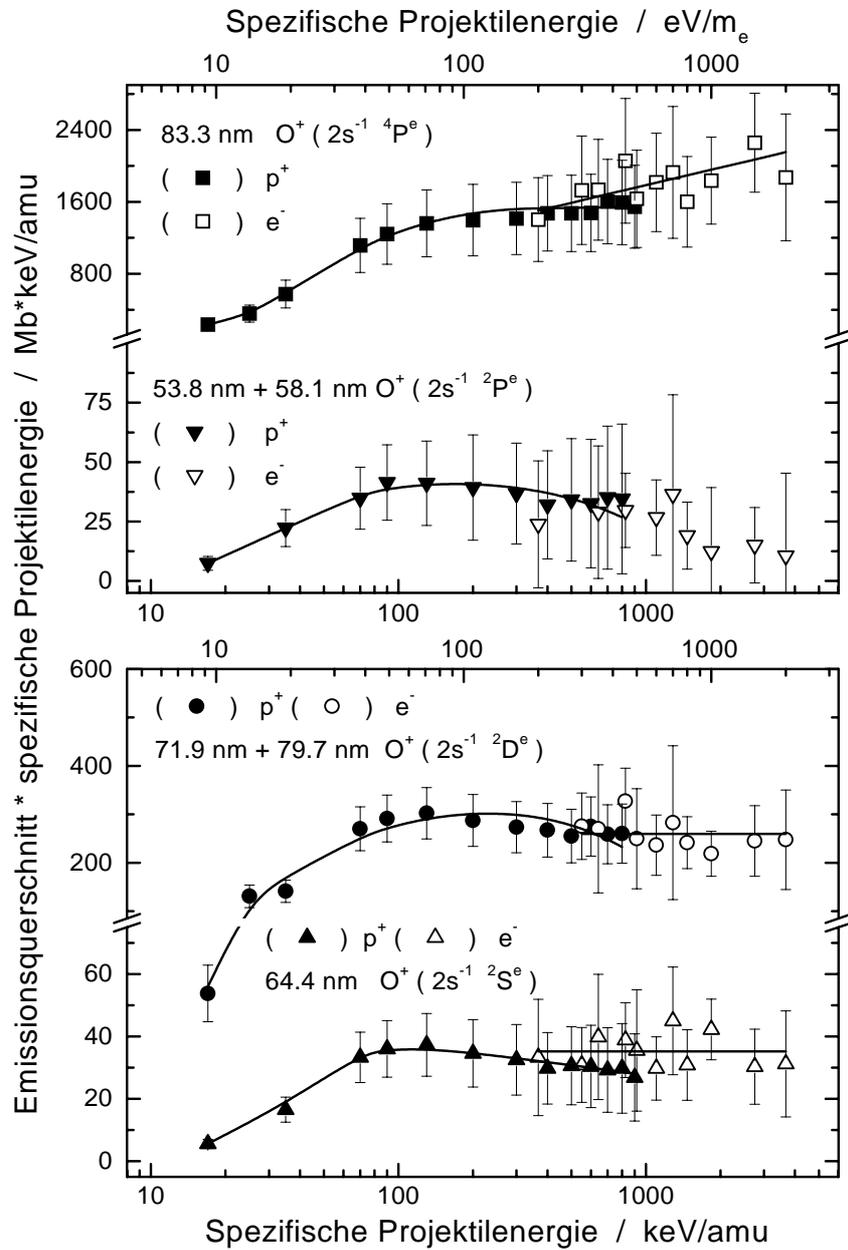


Abb. 19.4: Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte für Fluoreszenz nach dissoziativer $2s^{-1}$ -Ionisation in die Ionenzustände $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ (oben) und $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ (unten) aus Abbildung 13.1. Die Emissionsquerschnitte der Fluoreszenzwellenlängen 53.8 nm und 58.1 nm nach Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ und 71.9 nm und 79.7 nm nach Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ sind summiert.

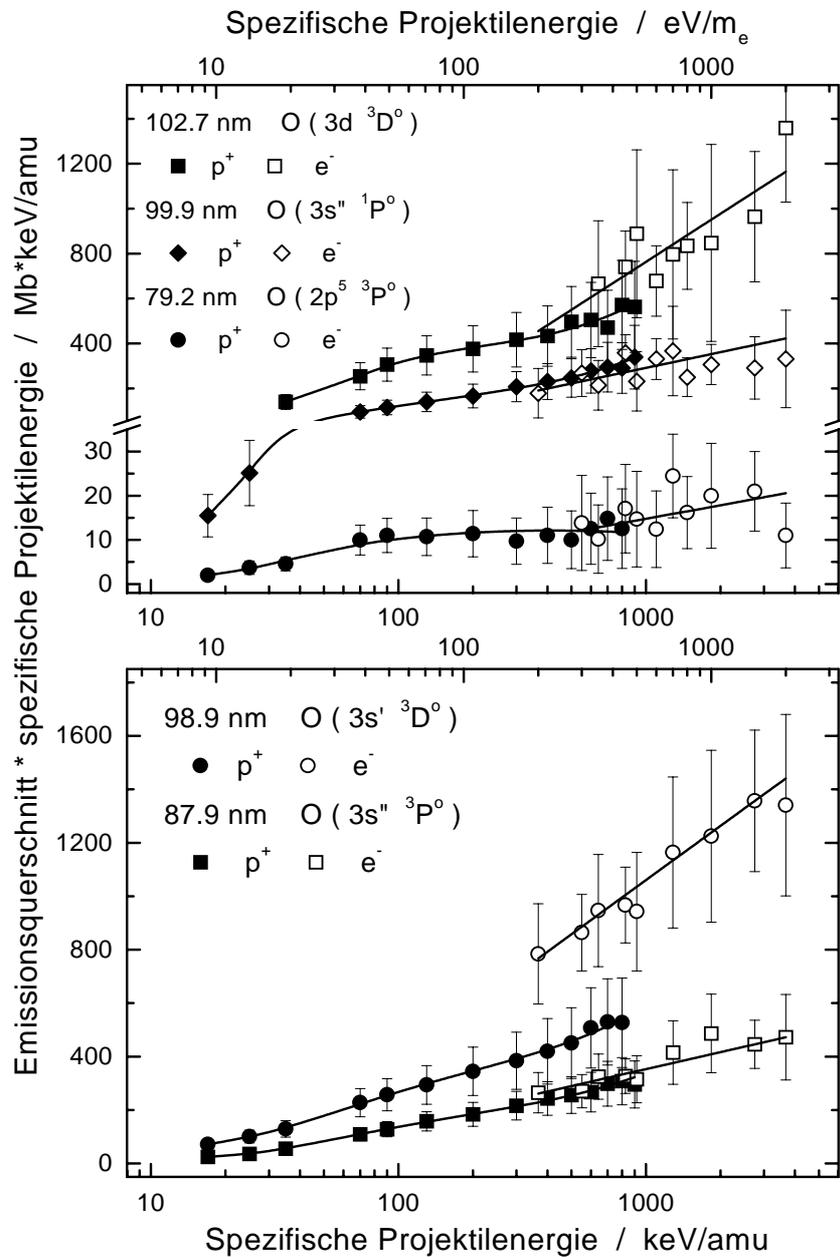


Abb. 19.5: Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte für Fluoreszenz nach dissoziativer Anregung in die Zustände O (3d ³D^o), O (3s' ³D^o), O (3s'' ³P^o), O (3s'' ¹P^o) und O (2p⁵ ³P^o) aus Abbildung 13.2.

Maxima sind auch in den Bethe-Fano-Plots der Protonenstoß-Emissionsquerschnitte für dissoziative $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände O⁺ ($2s^{-1} \ ^2D^e$) und O⁺ ($2s^{-1} \ ^2S^e$) zu beobachten. Der Bethe-Fano-Plot für O⁺ ($2s^{-1} \ ^2D^e$)-Ionisation scheint für Elektronenstoß mit zunehmender Elektronenenergie leicht abzufallen. Der Bethe-Fano Plot für O⁺ ($2s^{-1} \ ^2S^e$)-Ionisation zeigt eher das konstante Verhalten einer optisch verbotenen Ionisation. Die Streuung der Elektronenstoß-

Emissionsquerschnitte lässt eine eindeutige Klassifizierung der Ionisationsprozesse jedoch nicht zu. Die Maxima der Protonenstoß-Emissionsquerschnitte sind, wie im Fall der $2s^{-1}$ -Ionisation von O, Hinweise auf Zwei-Elektronen-Prozesse.

19.5 Dissoziative Anregung von O_2

Die Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte für Dissoziation in die Fragmente $O(3d^3D^o)$, $O(3s'3D^o)$, $O(3s''3P^o)$, $O(3s'''1P^o)$ und $O(2p^53P^o)$ sind in Abbildung 19.5 dargestellt. Alle gemessenen dissoziativen Anregungsprozesse zeigen das Verhalten optisch erlaubter Übergänge. Lediglich die dissoziative Anregung von $O(2p^53P^o)$ kann nicht mit Sicherheit als optisch erlaubt festgelegt werden.

19.6 Dissoziative Besetzung der Zustände $O^+(3s^4P^e)$ und $O^+(3s^2P^e)$

Die Bethe-Fano-Plots für die dissoziative Besetzung der Ionenzustände $O^+(3s^4P^e)$ und $O^+(3s^2P^e)$ in Abbildung 19.6 zeigen Maxima für Protonenstoß und ein annähernd konstantes Verhalten für Elektronenstoß. Auch hier sind die Maxima Ausdruck der Zwei-Elektronen-Prozesse bei der Besetzung der angeregten Ionenzustände. Die Bethe-Fano-Plots der Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte deuten auf optisch verbotene Dissoziation hin.

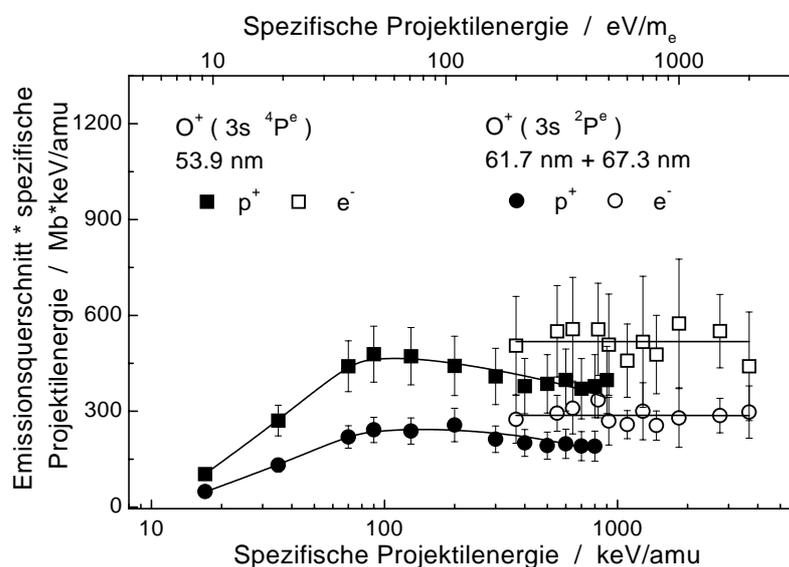


Abb. 19.6: Bethe-Fano-Plots der Emissionsquerschnitte für Fluoreszenz nach Dissoziation in die Ionenzustände $O^+(3s^4P^e)$ und $O^+(3s^2P^e)$ aus Abbildung 15.1. Die Emissionsquerschnitte der Fluoreszenzwavelengthen 61.7 nm und 67.3 nm nach dissoziativer Ionisation in $O^+(3s^2P^e)$ sind summiert.

19.7 Zusammenfassung der Betrachtungen zur Bethe-Theorie

Die Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß lassen sich in den meisten Fällen durch die aus den asymptotischen Bethe-Formeln abgeleiteten Fitfunktionen wiedergeben. Darüber hinaus zeigen die Elektronenstoß-Emissionsquerschnitte für Fluoreszenz nach $2s^{-1}$ -Ionisation in den Zustand O^+ ($2s^{-1} \ ^2P^e$) im Bethe-Fano-Plot ein Abfallen mit steigender Projektilgeschwindigkeit, was als Hinweis auf Zwei-Elektronen-Prozesse zu werten ist. Die teilweise beobachteten Maxima in den Bethe-Fano-Plots für Protonenstoß werden entweder auf sukzessive Stöße des Projektils mit zwei Targetelektronen oder auf einen Stoß des durch das Projektil ausgelösten Elektrons mit einem zweiten Targetelektron zurückgeführt.

Im Überlappbereich äquivalenter Projektilgeschwindigkeiten stimmen die Emissionsquerschnitte für Elektronen- und Protonenstoß innerhalb der Fehler der unabhängig voneinander durchgeführten Normierung überein. Bis auf die Ionisation von O in angeregte O^+ -Zustände zeigen die Bethe-Fano-Plots für Elektronen- und Protonenstoß auch gleiche Steigungen. Dies steht in Einklang mit der Folgerung aus der Bethe-Theorie, dass die Stoßionisation von der Projektilmasse unabhängig ist und nur vom Betrag der Projektilladung abhängt. Die asymptotischen Bethe-Formeln beschreiben die gemessenen Emissionsquerschnitte bis zu Projektilgeschwindigkeiten, die denen von 200-eV-Elektronen entsprechen, qualitativ richtig.

20 Emissionsquerschnittsverhältnisse

Die Auflistung der systematischen Fehler in Tabelle 9.1 verdeutlicht die relativ großen systematischen Unsicherheiten zwischen 36 und 79 % bei der Bestimmung absoluter Emissionsquerschnitte. Emissionsquerschnittsverhältnisse sind dagegen nicht mit dem systematischen Fehler der Absolutnormierung behaftet, da sich dieser auf alle Emissionsquerschnitte gleich auswirkt, mit Ausnahme des Fehlerbeitrags der spektralen und lateralen Quantenausbeute. Emissionsquerschnittsverhältnisse erlauben deshalb einen empfindlicheren Test von theoretischen Rechnungen und anderen Experimenten.

20.1 Verzweigungsverhältnisse der Fluoreszenz von O^+ -Zuständen

Um die Zuverlässigkeit der Emissionsquerschnittsverhältnisse zu überprüfen, werden die experimentellen Werte mit theoretischen Verzweigungsverhältnissen von Fluoreszenzübergängen angeregter Ionenzustände in Tabelle 20.1 verglichen. Die den theoretischen Verzweigungsverhältnissen zugrunde liegenden Übergangswahrscheinlichkeiten von Bell *et al.* [BELL 1994a] werden von den Autoren als exakt eingestuft.

Da die Fluoreszenzlinien bei 53.8 nm und bei 53.9 nm nicht getrennt werden konnten, sind in Tabelle 20.1 die Ergebnisse von Flaig *et al.* [FLAIG 1985] und Yang und Cunningham [YANG 1993] als experimentelle Verzweigungsverhältnisse der 58.1-nm-Linie zur 53.8-nm-Linie eingetragen. Die beiden anderen Verzweigungsverhältnisse stimmen für die Protonenstoß- und Elektronenstoßionisation und die Photoionisation in Anbetracht der angegebenen Fehler und der unabhängigen Normierung für die drei Projektilarten gut überein.

Tab. 20.1: Vergleich der Verzweigungsverhältnisse experimenteller Fluoreszenzintensitäten mit Verhältnissen berechneter Übergangswahrscheinlichkeiten.

Übergänge Linienverhältnis	Projektil + Target	Intensitätsverhältnis (Experiment)	Übergangswahrscheinlichkeits- verhältnis (Theorie) ^a
	$p^+ + O$	–	
$O^+ (2s^{-1} \ ^2P^e)$	$e^- + O$	–	
↓	$Ne^+ + O_2$	0.25 [FLAIG 1985]	58.1nm/53.8nm = 0.30
$O^+ (2p^3 \ ^2P^o / ^2D^o)$	$e^- + O_2$	0.38 [YANG 1993]	
58.1 nm / 53.8 nm	$h\nu_{SR} + O$	–	
	$p^+ + O$	0.109 ± 0.014	
$O^+ (2s^{-1} \ ^2D^e)$	$e^- + O$	0.110 ± 0.021	
↓	$p^+ + O_2$	0.099 ± 0.013	79.7nm/71.9nm = 0.094
$O^+ (2p^3 \ ^2P^o / ^2D^o)$	$e^- + O_2$	0.109 ± 0.021	
79.7 nm / 71.9 nm	$h\nu_{SR} + O$	≈ 0	
	$p^+ + O$	0.178 ± 0.023	
$O^+ (3s \ ^2P^e)$	$e^- + O$	0.243 ± 0.046	
↓	$p^+ + O_2$	0.182 ± 0.024	67.3nm/61.7nm = 0.16
$O^+ (2p^3 \ ^2P^o / ^2D^o)$	$e^- + O_2$	0.232 ± 0.050	
67.3 nm / 61.7 nm	$h\nu_{SR} + O$	0.19	

^aTheoretische Werte aus [BELL 1994a]

20.2 Das Emissionsquerschnittsverhältnis der 83.3-nm-Linien für Elektronenstoß auf O und O₂

Die 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß auf O von Zipf *et al.* [ZIPF 1985] sind einen Faktor 3 größer als die Ergebnisse dieser Arbeit. Für die 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte aus dissoziativer Ionisation von O₂ durch Elektronenstoß geben Zipf *et al.* [ZIPF 1985] um einen Faktor 2 kleinere Werte an. Daraus ergibt sich bei Zipf *et al.* ein 6mal so großes Verhältnis der 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß auf O zu Elektronenstoß auf

O₂. Messungen von Werner [WERNER 1995] ergaben das in dieser Arbeit gefundene Verhältnis.

20.3 Die Emissionsquerschnittsverhältnisse der Fluoreszenz von $2P^e$ - und $4P^e$ -Zuständen

Die Verhältnisse der Emissionsquerschnitte nach Ionisation von O in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ bzw. $O^+ (3s 2P^e)$ und $O^+ (3s 4P^e)$ werden in diesem Kapitel mit den Verhältnissen der statistischen Gewichte dieser Zustände verglichen. Die Coulombwechselwirkung beim Stoß von Projektil und Target und die Dipolwechselwirkung bei Absorption eines Photons wirken im Rahmen der LS-Kopplung nicht auf den Spin der Targetelektronen. Unter Vernachlässigung eines Austauschs von Projektilelektron und Targetelektron (wegen deren Geschwindigkeitsunterschied) sollte deshalb die Besetzung der Ionenzustände vom Spin des ausgelösten Elektrons unabhängig sein und im Verhältnis der statistischen Gewichte von 1 : 2 für die Dublett- und Quartettzustände erfolgen. Da die Ionenzustände nur unter Emission der im Experiment beobachteten Fluoreszenz zerfallen können, sollten auch die Emissionsquerschnitte für die Fluoreszenzlinien dieser Ionenzustände im Verhältnis der statistischen Gewichte 1 : 2 zueinander stehen. Für die Zustände $O^+ (3s 2P^e)$ und $O^+ (3s 4P^e)$ muss allerdings beachtet werden, dass in den sichtbaren Spektren Kaskadenbesetzung zu beobachten ist. Dabei sollte aber auch die Besetzung der kaskadierenden $O^+ (3p)$ -Zustände in den Übergängen der Gleichungen 12.1 – 12.4 im Verhältnis 1 : 2 für Dublett- und Quartettzustände erfolgen.

20.3.1 $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$

Im Fall der $2s^{-1}$ -Ionisation von O durch Protonen- oder Elektronenstoß ergeben die Emissionsquerschnitte der Fluoreszenz des Dublettzustands $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ bei 53.8 nm und 58.1 nm und der Fluoreszenz des Quartettzustands $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ bei 83.3 nm ein mittleres Verhältnis von 1 : 3. Eine Abweichung vom Verhältnis der statistischen Gewichte wurde von Schaphorst *et al.* [SCHAPHORST 1995] schon bei der Photoionisation von O beobachtet und auf den relativ großen energetischen Unterschied der Ionisationsschwellen von $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ mit 28.5 eV und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ mit 40.0 eV zurückgeführt. In Abbildung 20.1 wird das Verhältnis der $2s^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte für Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ zu Ionisation in $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ von Schaphorst *et al.* [SCHAPHORST 1995] mit Ergebnissen einer Multi-Konfigurations-Hartree-Fock-Rechnung von Schaphorst *et al.* [SCHAPHORST 1995], einer R-Matrix-Berechnung von Bell und Stafford [BELL 1992], dem theoretischen Verhältnis von McLaughlin [WILHELM 1999b] und zwei experimentellen Verhältnissen aus den Photoionisationsquerschnitten dieser Arbeit verglichen. Das in dieser Arbeit gefundene und von den theoretischen Berechnungen von McLaughlin bestätigte Verhältnis ist konsistent mit der älteren R-Matrix-Berechnung, ist aber kleiner als die experimentellen Verhältnisse von Schaphorst *et al.* [SCHAPHORST 1995] und die Resultate von deren Multi-Konfigurations-Hartree-Fock-Rechnung. Auffallend ist, dass das $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ zu $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ Querschnittsverhältnis nahe der $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$ -Ionisationsschwelle sehr viel kleiner als das statistische Verhältnis 1 : 2 ist. Dies ist ein Hinweis auf eine Abweichung von der LS-Kopplung, die auch das Verhältnis 1 : 3 der Emissionsquerschnitte für Protonen- und Elektronenstoß erklären kann.

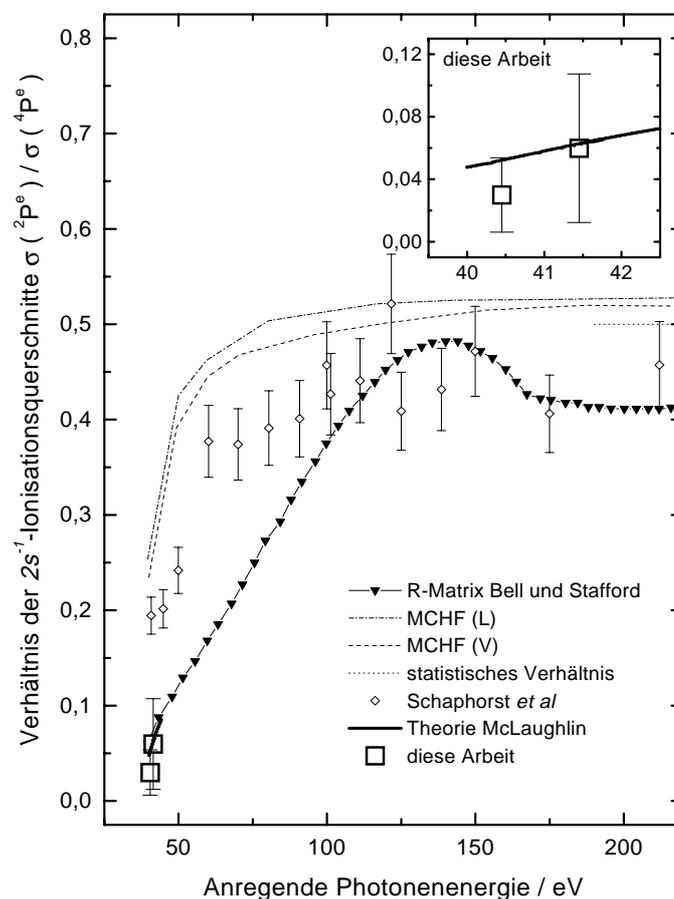


Abb. 20.1: Experimentelle und theoretische O^+ ($2s^{-1}$) $\sigma(2P^e)/\sigma(4P^e)$ -Verhältnisse der Photoionisationsquerschnitte. Ergebnisse von Multi-Konfigurations-Hartree-Fock- (MCHF) [SCHAPHORST 1995] und Multi-Konfigurations-R-Matrix-Rechnungen von Bell und Stafford [BELL 1992] und von McLaughlin [WILHELMI 1999b] sind verglichen mit den experimentellen Ergebnissen von Schaphorst et al. [SCHAPHORST 1995] und denen aus dieser Arbeit.

Bei der dissoziativen Ionisation von O_2 können die Ionenzustände O^+ ($2s^{-1} 2P^e$) und O^+ ($2s^{-1} 4P^e$) wegen ihrer verschiedenen Energien über unterschiedliche Molekülzustände dissoziieren. Aus diesem Grund ist für die dissoziative Ionisation von O_2 kein Ionisations- und damit Emissionsquerschnittsverhältnis entsprechend dem Verhältnis der statistischen Gewichte 1 : 2 zu erwarten. Das aus den Emissionsquerschnitten bestimmte Verhältnis liegt zwischen 0.03 und 0.06.

20.3.2 $O^+ (3s^2P^e)$ und $O^+ (3s^4P^e)$

Die Energien der Ionisationsschwellen für die Zustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$ unterscheiden sich mit 36.6 eV und 37.0 eV sehr viel weniger als die der Zustände $O^+ (2s^{-1}4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1}2P^e)$. Deshalb wird in diesem Fall das Verhältnis der Emissionsquerschnitte ihrer Fluoreszenzlinien eher dem der statistischen Gewichte entsprechen. Die Photoionisationsquerschnitte von $O^+ (3s^2P^e)$ und $O^+ (3s^4P^e)$ ergeben im Mittel ungefähr das statistische Verhältnis von 1 : 2. Bei der dissoziativen Ionisation von O_2 durch Protonen- und Elektronenstoß ergeben die 61.7-nm-Linien- plus 67.3-nm-Linien- und 53.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte ebenfalls das Verhältnis 1 : 2. Wegen der nur geringfügig unterschiedlichen Energie der Ionenzustände ist diesmal zu erwarten, dass die Dissoziation über dieselben Molekülpotentiale verläuft. Die Emissionsquerschnitte für Elektronenstoß auf O stehen in einem mittleren Verhältnis 0.7 zueinander. Für Protonenstoß auf O bilden die 61.7-nm-Linien- plus 67.3-nm-Linien- und 53.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitte dagegen ein mittleres Verhältnis von 1.3, im Widerspruch zum statistischen Verhältnis von 1 : 2. Da nur für Protonen- und Elektronenstoß auf O die Fluoreszenz bei 53.8 nm von $O^+ (2s^{-1}2P^e)$ so intensiv ist, dass sie von der Intensität bei 53.8 nm/53.9 nm subtrahiert werden muss, ist dies ein Hinweis, dass das 53.8-nm-Linien zu 58.1-nm-Linien Verzweungsverhältnis 4.0 von Flaig *et al.* [FLAIG 1985] möglicherweise zu groß ist. Dadurch wäre zuviel Intensität von der Linie 53.8 nm/53.9 nm subtrahiert worden und der 53.9-nm-Linien-Emissionsquerschnitt zu klein bestimmt worden. Aus Bell *et al.* [BELL 1994b] lässt sich ein 53.8-nm-Linien zu 58.1-nm-Linien Verzweungsverhältnis 3.33 bestimmen, Yang und Cunningham [YANG 1993] geben ein experimentelles Verhältnis von 2.6 an.

20.4 Verhältnisse der $2s^{-1}$ - und $2p^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte

In Abbildung 20.2 wird die Summe aller partiellen $2s^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte mit der Summe aller partiellen $2p^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte, die in verschiedenen Veröffentlichungen mit guter Übereinstimmung angegeben wird, verglichen. Ergebnisse von Schaphorst *et al.* [SCHAPHORST 1995] sind ebenfalls eingetragen. Hier zeigt sich wieder der Unterschied von einem Faktor 2 zwischen den aktuellen Theoriequerschnitten und den experimentellen Ergebnissen. Die Übereinstimmung des Verhältnisses der Summe der theoretischen $2s^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte zum totalen $2p^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitt mit den Ergebnissen von Schaphorst *et al.* [SCHAPHORST 1995] lässt vermuten, dass die experimentellen Werte einem systematischen Fehler bei der Absolutnormierung unterliegen und die Theorie eine zuverlässige Berechnung der $2s^{-1}$ -Photoionisationsquerschnitte zu leisten vermag.

Beim Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Photoionisationsquerschnitte mit den theoretischen Photoionisationsquerschnitten fällt auf, dass die theoretischen Werte für die $2s^{-1}$ -Ionisation rund einen Faktor 2 höher sind als die Resultate des Experiments (Abbildungen 17.2 & 17.3). Das Verhältnis der partiellen $2s^{-1}$ -Ionisationsquerschnitte untereinander stimmt in Theorie und Experiment gut überein. Bei der Photoionisation in die angeregten Ionenzustände sind die theoretischen Querschnitte ungefähr einen Faktor 2 kleiner als die experimentell bestimmten Ionisationsquerschnitte (Abbildung 17.4). Auch hier stimmt das Verhältnis der partiellen Photoionisationsquerschnitte aus Theorie und Experiment überein. Der Faktor 2 liegt jeweils gerade

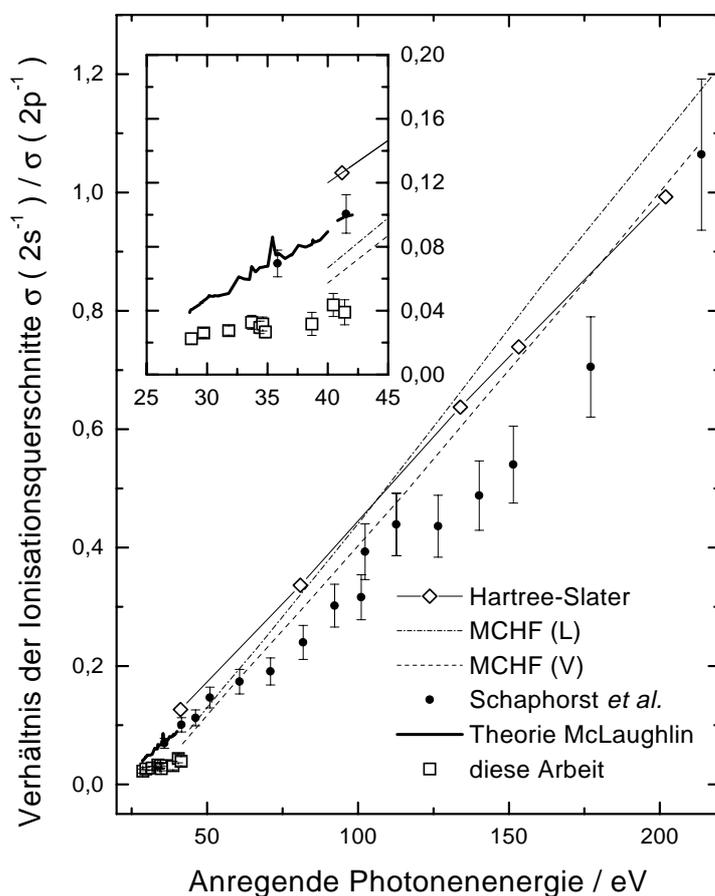


Abb. 20.2: Experimentelle und theoretische Verhältnisse der O^+ ($2s^{-1}$) zu O^+ ($2p^{-1}$)-Photoionisationsquerschnitte. Ergebnisse von Hartree-Slater- und Multi-Konfigurations-Hartree-Fock- (MCHF) [SCHAPHORST 1995] und Multi-Konfigurations-R-Matrix-Rechnungen (McLaughlin [WILHELMI 1999b]) sind verglichen mit experimentellen Ergebnissen von Schaphorst et al. [SCHAPHORST 1995] und aus dieser Arbeit.

außerhalb der systematischen Fehlergrenzen von 78 %. Ein klarer Gegensatz ist aber für das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte von $2s^{-1}$ -Ionisation zu Ionisation in die O^+ ($3s$)-Zustände festzustellen, das nicht mit dem systematischen Fehler der Normierung belastet ist. Dieses Verhältnis ist im Experiment einen Faktor 4 kleiner als in den theoretischen Rechnungen.

21 Die Autoionisationsresonanzen in den Photoionisationsquerschnitten

Autoionisationsresonanzen zeigen sich in den O^+ ($2s^{-1}$)-Photoionisationsquerschnitten, wenn bei einer Photonenenergie neben der direkten Ionisation eines $2s$ -Elektrons ein angeregter O -Zustand oberhalb des Ionisierungspotentials besetzt wird (vgl. Abbildung 1.1). Der angeregte O -Zustand kann dann autoionisieren. Die Wechselwirkung des direkten Ionisationskanals mit der Autoionisation führt zu Resonanzen im Ionisationsquerschnitt, deren Struktur formal durch Beutler-Fano-Profile beschrieben wird [FANO 1961]:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (21.1)$$

mit $\epsilon = (E - E_{Res.})/(\Gamma/2)$.

σ_0 ist der Ionisationsquerschnitt außerhalb der Resonanz, $E_{Res.}$ ist die Energie des autoionisierenden Zustands, q ein Formparameter und Γ die energetische Breite der Resonanz. Bei der Interpretation der Parameter ist darauf zu achten, dass der Fanoformalismus [FANO 1961] nur auf totale Ionisationsquerschnitte, z. B. Resonanzen in Absorptionmessungen angewandt werden kann. Die Beschreibung von Resonanzen in partiellen Ionisationskanälen, wie in dieser Arbeit, findet sich bei Starace [STARACE 1977].

Die berechneten Ionisationsquerschnitte in den Abbildungen 17.2 – 17.4 weisen eine Vielzahl von Autoionisationsresonanzen auf. Bei O als Atom mit offener Valenzschale lassen sich die autoionisierenden Zustände in zwei Arten einteilen. Ein-Elektronen-Anregungen führen zu Autoionisationsresonanzen in den Rydbergserien

$$\begin{aligned} &O(2s2p^4(^2D^e)np\ ^3P^o, ^3D^o), \\ &O(2s2p^4(^2S^e)np\ ^3S^o, ^3P^o) \text{ und} \\ &O(2s2p^4(^2P^e)np\ ^3S^o, ^3P^o, ^3D^o), \end{aligned}$$

die zu den Schwellen der jeweiligen ionischen Core-Zustände konvergieren. Doppelt angeregte Zustände, wie sie aus den Autoionisationsresonanzen der ns^{-1} -Ionisation der Edelgase bekannt sind [WILHELMI 1997][WILHELMI 1999a], zeigen sich als Rydbergserien, die zu den Schwellen von angeregten Ionenzuständen konvergieren, z. B. die Rydbergserien

$$O(2s^22p^2(^3P)3s(^4P^e, ^2P^e)ns/nd\ ^3S^o, ^3P^o, ^3D^o)$$

zu den Schwellen der Ionenzustände O^+ ($3s\ ^4P^e$) und O^+ ($3s\ ^2P^e$). Die im Vergleich zu den ausführlich untersuchten Edelgasen größere Zahl von Drehimpulskopplungsmöglichkeiten, die im Falle von O zu vier $2s^{-1}$ -Ionenzuständen statt zu einem wie bei Ne führt, ergibt eine größere Zahl von autoionisierenden Zuständen. Einfach angeregte Zustände, die in das ns^{-1} -Kontinuum autoionisieren, gibt es bei Edelgasen nicht.

Die Faltung der berechneten Ionisationsquerschnitte mit der experimentellen Energieauflösung 100 meV zeigt, dass die ausgeprägte Resonanzstruktur mit den durchgeführten Messungen nicht getestet werden konnte. Die theoretischen Voraussagen geben Resonanzbreiten von

weniger als 25 meV an [McLAUGHLIN 1999]. Eine detaillierte Untersuchung der Autoionisation erforderte deswegen eine wesentliche Verbesserung der experimentellen Energieauflösung, was bei der erreichten Targetdichte und dem verfügbaren Photonenfluss nicht realisierbar ist. Dennoch können die in der Faltung verbliebenen Strukturen in den Ionisationsquerschnitten mit den Messergebnissen verglichen werden.

Für die $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ -Photoionisation zeigt das Experiment in Abbildung 17.2 unmittelbar nach der Schwelle ein Maximum im Ionisationsquerschnitt, das als der stärkste Hinweis auf Autoionisationsresonanzen gewertet werden kann. Der theoretische Ionisationsquerschnitt dagegen zeigt keine Autoionisationsresonanzen in diesem Energiebereich, stattdessen einen linearen Anstieg. Eine Übereinstimmung von gefaltetem theoretischen Ionisationsquerschnitt und dem Ergebnis des Experiments ist nicht zu erkennen.

Der Ionisationsquerschnitt für $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ ist sehr viel schwächer als der Ionisationsquerschnitt für $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$. Die Autoionisation beeinflusst deswegen den Ionisationsquerschnitt für $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ stärker, wie an dem Verhältnis der Resonanzstrukturhöhe zu dem nichtresonanten Ionisationsquerschnitt in den theoretischen Ionisationsquerschnitten zu sehen ist (Abbildung 17.3). In der Faltung bleiben Resonanzmerkmale deutlich sichtbar. Der experimentelle $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ -Ionisationsquerschnitt weist Resonanzstrukturen auf, die jedoch nicht durch die Theorie wiedergegeben werden.

Die Photoionisationsquerschnitte der Zustände $O^+ (3s 4P^e)$ und $O^+ (3s 2P^e)$ in Abbildung 17.4 scheinen von Autoionisationsresonanzen dominiert zu sein. Ein nicht resonanter Ionisationsquerschnitt kann nicht abgelesen werden. Auch hier zeigt die Faltung der theoretisch berechneten Querschnitte ausgeprägte Resonanzstrukturen, die aber die Messergebnisse nicht richtig beschreiben.

Die Autoionisation angeregter Atomzustände, die in der Photoionisation zu Resonanzen im Ionisationsquerschnitt führt, hat bei der Ionisation durch Protonen- und Elektronenstoß wegen der gegenüber den Anregungsenergien sehr viel höheren Projektilenergien keinen resonanten Charakter, kann aber zur Ionisation beitragen. Einen Hinweis auf diese Autoionisation können die aufgenommenen Spektren nicht liefern, denn am Beispiel von Ne zeigen aktuelle Studien, dass die relevanten Zustände stark autoionisieren und nur schwach Fluoreszenz emittieren [ŽITNIK 1999]. Für die exemplarisch in Abbildung 1.1 eingezeichneten autoionisierenden Zustände von O sind in den Spektrallinien-Tabellen von Striganov und Sventitskii [STRIGANOV 1968] und Kelly [KELLY 1987] auch keine beobachteten Fluoreszenzübergänge verzeichnet.

22 Die $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ - und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ - Ionisation

In Abbildung 17.3 sind die Wirkungsquerschnitte für die $2s^{-1}$ -Photoionisation aus dem $O (2s^2 2p^4 3P^e)$ Grundzustand in die Ionenzustände $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ dargestellt. In einem einfachen Modell voneinander unabhängiger Elektronen in LS-Kopplung sind beide Übergänge nicht erlaubt, da mit dem $2s$ -Elektron ein Elektron aus dem Atom entfernt wird, das wegen $\ell = 0$ nicht zum Gesamtbahndrehimpuls des Atom-Grundzustands $O (2s^2 2p^4 3P^e)$

beitrag. Damit sollte die $2s^{-1}$ -Ionisation auch nicht auf den Gesamtbahndrehimpuls wirken, d.h. $2s^{-1}$ -Ionisation von O ($2s^2 2p^4 \ ^3P^e$) sollte in O^+ ($2s^{-1} \ ^4P^e$) und O^+ ($2s^{-1} \ ^2P^e$) erfolgen. In allen bisherigen Veröffentlichungen zur partiellen $2s^{-1}$ -Ionisation von O, sowohl experimentellen als auch theoretischen, sind auch stets nur diese beiden Ionisationskanäle betrachtet worden. Anders als bei der O^+ ($2s^{-1} \ ^2D^e$)- und O^+ ($2s^{-1} \ ^2S^e$)-Ionisation durch Protonen- und Elektronenstoß kann hier nicht die aufeinanderfolgende Wechselwirkung des Projektils mit mehreren Targetelektronen zur Erklärung herangezogen werden. Die Wechselwirkung des Photoelektrons mit den gebundenen Elektronen ist natürlich weiterhin möglich.

Zur Untersuchung der Photoionisation in O^+ ($2s^{-1} \ ^2D^e$) wurde die Fluoreszenz bei 71.9 nm aus den Scan-Messungen trotz ihrer geringen Intensität ausgewertet. Die Ionisationsschwelle liegt bei 34.2 eV. Dies bestätigt, dass die Ionisation in O^+ ($2s^{-1} \ ^2D^e$) tatsächlich aus dem Grundzustand O ($2s^2 2p^4 \ ^3P^e$) erfolgt. Eine Ionisation aus dem metastabilen O ($2s^2 2p^4 \ ^1D^e$)-Zustand, die in Einklang mit den vereinfachenden Modellannahmen stünde, hätte ihre Schwelle bei 32 eV. Dass aber keine Schwelle bei 32 eV zu beobachten ist, obwohl aus Ionisationsquerschnittsberechnungen [BELL 1994b] gefolgert werden kann, dass der Querschnitt für O ($2s^2 2p^4 \ ^1D^e$) \rightarrow O^+ ($2s^{-1} \ ^2D^e$) von derselben Größenordnung wie der Querschnitt für O ($2s^2 2p^4 \ ^3P^e$) \rightarrow O^+ ($2s^{-1} \ ^4P^e$) ist, ist ein Indiz dafür, dass der Anteil metastabiler O ($2s^2 2p^4 \ ^1D^e$)-Atome im Effusionsstrahl vernachlässigt werden kann. Wegen der schwachen Fluoreszenzintensität wurden einzelne Spektren mit längerer Integrationszeit jeweils ober- und unterhalb der Ionisationsschwellen aufgenommen, um die Aussage über metastabile Atome im Effusionsstrahl statistisch zu sichern. Die Rauten in Abbildung 17.3 bestätigen das Ergebnis der Scan-Messungen. Durch die Fluoreszenzintensitäten in den einzelnen Spektren konnte ein Ionisationsquerschnitt für O^+ ($2s^{-1} \ ^2S^e$) angegeben und metastabile O ($2s^2 2p^4 \ ^1S^e$)-Atome im Effusionsstrahl ausgeschlossen werden.

Das Auftreten der Ionisationskanäle O^+ ($2s^{-1} \ ^2D^e$) und O^+ ($2s^{-1} \ ^2S^e$) zeigt, dass eine Betrachtung der Elektronen in O als voneinander unabhängige Teilchen in LS-Kopplung nicht gerechtfertigt ist. Die theoretischen Berechnungen tragen dieser Tatsache Rechnung, indem der atomare Grundzustand und die Ionenzustände durch Multi-Konfigurations-Wellenfunktionen beschrieben werden. Die Wellenfunktionen der Ionenzustände ψ_i enthalten Anteile der Wellenfunktionen aus 15 in LS-Kopplung angegebenen O^+ -Ionenzuständen ψ_{i-LS} , die identische Observablen ergeben. Zur Bezeichnung der Ionenzustände ψ_i wird der LS-Ionenzustand ψ_{i-LS} mit dem größten Anteil an der Wellenfunktion von ψ_i gewählt. Der atomare Grundzustand wird als ein gebundenes System aus den O^+ -Ionenzuständen ψ_{i-LS} und einem Elektron beschrieben. Durch die Konfigurationsmischung tragen zur Wellenfunktion des atomaren Grundzustands und jedes Ionenzustands ψ_i Wellenfunktionen bei, für die das Dipolmatrixelement M_{i-LS}^2 gleich Null ist, und solche, für die das Dipolmatrixelement M_{i-LS}^2 ungleich Null ist. Dadurch ergeben die Rechnungen Ionisation auch in die Ionenzustände, für deren Hauptanteil der Wellenfunktion das Dipolmatrixelement M_{i-LS}^2 gleich Null ist.

Teil IX

Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von atomarem oder molekularem Sauerstoff mit Elektronen und Protonen im mittleren und hohen Geschwindigkeitsbereich sowie die erste Anwendung der photoneninduzierten Fluoreszenzspektroskopie auf atomaren Sauerstoff sind Gegenstand dieser Arbeit. Sauerstoff ist eine wesentliche Komponente der Atmosphäre und daher per se von großem Interesse. Atomarer Sauerstoff besitzt eine offene Valenzschale, aus der sich eine höhere Anzahl von Kanälen für die Wechselwirkung mit den Projektilen als bei den gründlich untersuchten Edelgasen ergibt. So muss z. B. die Beschreibung der $2s^{-1}$ -Ionisation vier ionische Endzustände erfassen. Dass bisher nur wenige experimentelle Daten für die Ionisation und Anregung von atomarem Sauerstoff vorliegen, ist auf die schwierige Targetpräparation zurückzuführen.

Die Apparatur für die durchgeführten Messungen musste völlig neu aufgebaut werden. Eine Mikrowellen-Atomquelle wurde konstruiert und ihre Betriebsparameter optimiert. Entscheidend für die Analyse der Messdaten ist die Diagnostik des Effusionsstrahls, der sich hauptsächlich aus Atomen und Molekülen im Grundzustand zusammensetzt. Dabei stützen sich die Aussagen über Zustände und Dichteverteilung der im Effusionsstrahl vorhandenen Atome und Moleküle oft auf Annahmen, die durch experimentelle Tests plausibel gemacht werden. Zur Messung der VUV-Fluoreszenz wurde ein Monochromator gebaut und ein Detektor entwickelt. Zur Fluoreszenzmessung im Sichtbaren wurden ein vorhandener Monochromator und ein Photomultiplier in Betrieb genommen. Der experimentelle Aufbau wurde mit einer Elektronenkanone ausgestattet und am Protonenbeschleuniger des I. Physikalischen Instituts in Gießen und an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY I in Berlin eingesetzt.

Die am diffusen Gastarget gemessenen hochaufgelösten Spektren im VUV und im Sichtbaren und nahen UV ermöglichen die Zuordnung der experimentellen Fluoreszenzlinien zu tabellierten Übergängen. Damit können auch die am Effusionsstrahl mit geringerer Auflösung gemessenen Fluoreszenzlinien zweifelsfrei identifiziert werden.

Diese Arbeit präsentiert die bisher umfangreichsten Daten für die VUV-Emission von atomarem und einfach ionisiertem Sauerstoff. Der Vorteil der hier vorgestellten Emissionsquerschnitte ist die Messung mit einem einzigen experimentellen Aufbau und Verfahren, was die bestmögliche Vergleichbarkeit der Emissionsquerschnitte gewährleistet. Der Vergleich der angegebenen Emissionsquerschnitte mit den bisher vorliegenden Daten für die Elektronenstoßanregung von O bzw. mit den Emissionsquerschnitten für Fluoreszenz nach Elektronenstoßdissoziation von O₂ zeigt in den meisten Fällen eine Übereinstimmung im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen. Die Diskussion der beobachteten Unterschiede hilft die Qualität der Emissionsquerschnitte einzustufen.

Umfassende Untersuchungen der Fluoreszenz nach Elektronenstoß-Dissoziation von O₂ in angeregte atomare oder ionische Fragmente lagen bisher nur bis zu Elektronenenergien von 400 eV vor. Diese Arbeit erweitert den Energiebereich bis zu 2 keV, sodass die Bethe-Theorie auf die Energieabhängigkeit anwendbar ist. Emissionsquerschnitte für Protonenstoß auf O₂ wurden zum ersten Mal bestimmt. Die partielle Protonenstoßionisation und -anregung von O wurde

ebenfalls zum ersten Mal experimentell untersucht. Die bisherigen Messungen zur partiellen Elektronenstoßionisation von O waren auf den 83.3-nm-Linien-Emissionsquerschnitt beschränkt. Die Ergebnisse dieser Arbeit erfassen alle vier $2s^{-1}$ -Ionisationskanäle und dazu die Ionisation mit Anregung in die Zustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$.

Die $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ wurde bisher weder experimentell noch theoretisch erwähnt. Die Interpretation der Bethe-Fano-Plots verdeutlicht den Unterschied zu den $2s^{-1}$ -Ionisationskanälen in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 4P^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2P^e)$. Die Letzteren sind durch einen einfachen Ein-Elektronen-Prozess erklärbar, wohingegen die ersten beiden Ionisationskanäle entweder als Zwei-Elektronen-Prozess im Modell unabhängiger Elektronen beschrieben werden müssen oder die Beschreibung von Atom- und Ionenzuständen durch Multi-Konfigurations-Wellenfunktionen erfordern. Der Einfluss von Elektronenkorrelationen zeigt sich auch in den Bethe-Fano-Plots der Ionisation mit Anregung in die Zustände $O^+ (3s^4P^e)$ und $O^+ (3s^2P^e)$.

Die Messungen zur Photoionisation von O erwiesen sich mit den verfügbaren Photonenströmen und der erreichten Targetdichte als schwierig. Trotz der sehr geringen Fluoreszenzintensitäten konnten mit den experimentellen Photoionisationsquerschnitten erste Tests der detaillierten theoretischen Querschnitte durchgeführt werden. Dabei zeigte sich auch die zunächst unerwartete $2s^{-1}$ -Ionisation in die Zustände $O^+ (2s^{-1} 2D^e)$ und $O^+ (2s^{-1} 2S^e)$ aus dem Grundzustand $O (2p^4 3P^e)$. Aus den Ionisationsschwellen dieser beiden Zustände konnte geschlossen werden, dass der Effusionsstrahl keine metastabilen Atome enthält. Damit leistete das Photoionisationsexperiment einen wesentlichen Beitrag zur Analyse der Zusammensetzung des Effusionsstrahls.

Literatur

- [AARTS 1971] J. F. M. Aarts und F. J. de Heer, *Physica* **56**, 294 (1971).
- [AJELLO 1985] J. M. Ajello und B. Franklin, *J. Chem. Phys.* **82**, 2519 (1985).
- [AJELLO 1990] J. M. Ajello, G. K. James, B. Franklin und S. Howell, *J. Phys. B* **23**, 4355 (1990).
- [AWAKOWICZ 1995] P. Awakowicz und K. Behringer, *Plasma Phys. Control. Fusion* **37**, 551 (1995).
- [BELL 1992] K.L. Bell und R. P. Stafford, *Planet. Space Sci.* **40**, 1419 (1992).
- [BELL 1994a] K. L. Bell, A. Hibbert, R. P. Stafford und B. M. McLaughlin, *Phys. Scr.* **50**, 343 (1994).
- [BELL 1994b] K. L. Bell und A. E. Kingston, *Adv. At., Mol., Opt. Phys.* **32**, 1 (1994).
- [BESSY 1998] Das Programm *REFLEC* wurde bei der BESSY mbH in Berlin entwickelt und durfte für die Simulation der Reflektivität des in dieser Arbeit eingesetzten Gitters benutzt werden (1998).
- [VAN DER BURGT 1989] P. J. M. van der Burgt, W. B. Westerveld und J. S. Risley, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1757 (1989).
- [CHUNG 1993] S. Chung, C. C. Lin und E. T. P. Lee, *Phys. Rev. A* **47**, 3867 (1993).
- [DOERING 1985] J. P. Doering, E. E. Gulcicek und S. O. Vaughan, *J. Geophys. Res.* **90**, 5279 (1985).
- [DYMOND 1997] K. F. Dymond, S. E. Thonnard, R. P. McCoy und R. J. Thomas, *Radio Sci.* **32**, 1985 (1997).
- [ECKHARDT 1983] M. Eckhardt und K.-H. Schartner, *Z. Phys. A* **312**, 321 (1983).
- [FANO 1961] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [FELDMAN 1981] P. D. Feldman, D. E. Anderson jr., R. R. Meier und E. P. Gentieu, *J. Geophys. Res.* **86**, 3583 (1981).
- [FENNELLY 1992] J. A. Fennelly und D. G. Torr, *At. Data Nucl. Data Tables* **51**, 321 (1992).
- [FLAIG 1985] H. J. Flaig, K.-H. Schartner, E. Träbert und P. H. Heckmann, *Phys. Scr.* **31**, 255 (1985).

-
- [FOX 1996] J. L. Fox, in *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, Editor G. W. F. Drake (AIP Press, Woodbury, New York, 1996), S. 940.
- [HAMRE 1999] B. Hamre, J. P. Hansen und L. Kocbach, *J. Phys. B* **32**, L127 (1999).
- [JURSA 1985] J. A. Whalen, R. R. O'Neill, R. H. Picard, G. P. Anderson, H. S. Muench, R. E. Good, C. R. Philbrick und W. Swider, in *Handbook of Geophysics and the Space Environment*, Editor A. S. Jursa (Air Force Geophysics Laboratory, United States Air Force, 1985), S. 12-1 und S. 21-1.
- [HENRY 1967] R. J. W. Henry, *Planet. Space Sci.* **15**, 1747 (1967).
- [HIPPLER 1974] R. Hippler und K.-H. Schartner, *J. Phys. B* **7**, 1167 (1974), die Emissionsquerschnitte der Fluoreszenzlinien bei 92.0 nm und 93.2 nm nach *Ar* 3s-Elektronen Ionisation wurden mit 1.3 multipliziert (persönliche Mitteilung K.-H. Schartner).
- [HOLLANDT 1997] J. Hollandt, W. Curdt, U. Schühle und K. Wilhelm, *Phys. Bl.* **53**, 1101 (1997).
- [HUGHES 1964] R. H. Hughes und D. K. W. Ng, *Phys. Rev.* **136**, A1222 (1964).
- [INOKUTI 1971] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- [ISLER 1985] R. C. Isler, K. Behringer, E. Källne, P. D. Morgan, N. J. Peacock, P. H. Edmonds, P. K. Mioduszewski, E. A. Lazarus, P. J. Lomas, C. H. Ma, M. Murakami und R. V. Neidigh, *Nuc. Fusion* **25**, 1635 (1985).
- [ITIKAWA 1990] Y. Itikawa und A. Ichimura, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 637 (1990).
- [JANS 1993] W. Jans, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1993.
- [JANS 1997] W. Jans, B. Möbus, M. Kühne, G. Ulm, A. Werner und K.-H. Schartner, *Phys. Rev. A* **55**, 1890 (1997).
- [KAZAKS 1972] P. A. Kazaks, P. S. Ganas und A. E. S. Green, *Phys. Rev. A* **6**, 2169 (1972).
- [KELLY 1987] R. L. Kelly, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** Suppl. 1, 85 (1987).
- [KIRCHNER 1999] T. Kirchner, York University Toronto, persönliche Mitteilung (1999).
- [KRAUS 1991] B. Kraus, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1991).

- [KRUPENIE 1972] P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 423 (1972).
- [LAHER 1990] R. R. Laher und F. R. Gilmore, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 277 (1990).
- [LEE 1995] C. Lee und M. A. Liebermann, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 368 (1995).
- [LEHR 1993] H. Lehr, Institut für Mikrotechnik Mainz, persönliche Mitteilung (1993).
- [LIEBEL 1999] H. Liebel, S. Lauer, F. Vollweiler, R. Müller-Albrecht, A. Ehresmann, H. Schmoranzler, G. Mentzel, K.-H. Schartner und O. Wilhelmi, eingereicht bei *Phys. Lett. A* (1999).
- [LIEHR 1992] M. Liehr, R. Trassl, M. Schlapp und E. Salzborn, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2541 (1992).
- [LISITANO 1968] G. Lisitano, R. A. Ellis jr., W. M. Hooke und T. H. Stix, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 295 (1968).
- [LUYKEN 1972] B. F. J. Luyken, F. J. de Heer und R. C. Baas, *Physica* **61**, 200 (1972).
- [MAGEL 1995] B. Magel und G. Mentzel, Justus-Liebig-Universität Gießen, persönliche Mitteilung (1995).
- [McCULLOUGH 1993] R. W. McCullough, J. Geddes, A. Donnelly, M. Liehr und H. B. Gilbody, *Nuc. Inst. Meth.* **B79**, 708 (1993).
- [McLAUGHLIN 1994] B. M. McLaughlin und K. L. Bell, *Astrophys. J. Suppl.* **94**, S825 (1994).
- [McLAUGHLIN 1998a] B. M. McLaughlin und K. L. Bell, *J. Phys. B* **31**, 4317 (1998).
- [McLAUGHLIN 1998b] B. M. McLaughlin und K. P. Kirby, *J. Phys. B* **31**, 4991 (1998).
- [McLAUGHLIN 1999] B. M. McLaughlin, The Queen's University of Belfast, persönliche Mitteilung (1999).
- [MEIER 1991] R. R. Meier, *Space Sci. Rev.* **58**, 1 (1991).
- [MENTALL 1976] J. E. Mentall und H. D. Morgan, *Phys. Rev. A* **14**, 954 (1976).
- [MENTZEL 1993] G. Mentzel, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1993).
- [MENTZEL 1998] G. Mentzel, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998).

-
- [MENZEL 1996] A. Menzel, S. Benzaid, M. O. Krause, C. D. Caldwell, U. Hergenbahn und M. Bissen, *Phys. Rev. A* **54**, R991 (1996).
- [MOREAU 1983] G. Moreau, O. Dessaux und P. Goudmand, *J. Phys. E* **16**, 1160 (1983).
- [MORGAN 1983] H. D. Morgan und J. E. Mentall, *J. Chem. Phys.* **78**, 1747 (1983).
- [PAULY 1988] H. Pauly, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Editor G. Scales (Oxford University Press, 1988), S. 83.
- [PEACH 1970] G. Peach, *J. Phys. B* **3**, 328 (1970) und *J. Phys. B* **4**, 1670 (1971).
- [PRADHAN 1977] A. K. Pradhan und H. E. Saraph, *J. Phys. B* **10**, 3365 (1977).
- [PRADHAN 1980] A. K. Pradhan, *Planet. Space Sci.* **28**, 165 (1980).
- [REICHARDT 1998] G. Reichardt, BESSY mbH, persönliche Mitteilung (1998).
- [REISSER 1988] M. Reisser, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1988).
- [SAMSON 1985] J. A. R. Samson und P. N. Pareek, *Phys. Rev. A* **31**, 1470 (1985).
- [SCHAPHORST 1995] S. J. Schaphorst, M. O. Krause, C.D. Caldwell, H. P. Saha, M. Pahler und J. Jiménez-Mier, *Phys. Rev. A* **52**, 4656 (1995).
- [SCHARTNER 1976] K.-H. Schartner, Habilitationsschrift, Justus-Liebig-Universität Gießen, (1976).
- [SCHARTNER 1991] K.-H. Schartner, B. Möbus, M. Wildberger, A. Ehresmann und H. Schmoranzer, BESSY-Jahresbericht 1991.
- [SCHULMAN 1985] M. B. Schulman, F. A. Sharpton, S. Chung, C. C. Lin und L. W. Anderson, *Phys. Rev. A* **32**, 2100 (1985).
- [STARACE 1977] A. F. Starace, *Phys. Rev. A* **16**, 231 (1977).
- [STAUDE 1994] U. Staude, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1994).
- [STAUDE 1998] U. Staude, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998).
- [STRIGANOV 1968] A. R. Striganov und N. S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (IFI/Plenum, New York – Washington, 1968).
- [SUETSUGU 1984] Y. Suetsugu und Y. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1101 (1984).
- [TAYAL 1989] S. S. Tayal und R. J. W. Henry, *Phys. Rev. A* **39**, 4531 (1989).

- [TAYLOR 1976] K. T. Taylor und P. G. Burke, *J. Phys. B* **9**, L353 (1976).
- [THOMAS 1968] E. W. Thomas, G. D. Bent, *J. Phys. B* **1**, 233 (1968).
- [THOMPSON 1997] W. R. Thompson, M. B. Shah, J. Geddes und H. B. Gilbody, *J. Phys. B* **30**, L207 (1997).
- [TRASSL 1995] R. Trassl, Justus-Liebig-Universität Gießen, persönliche Mitteilung (1995).
- [VAUGHAN 1990] S. O. Vaughan, J. P. Doering, zitiert in [LAHER 1990] und [ITIKAWA 1990].
- [WANG 1992] S. Wang und J. W. McConkey, *J. Phys. B* **25**, 5461 (1992).
- [WEIDEMEYER 1995] B. Weidemeyer und G. Mentzel, Justus-Liebig-Universität Gießen, persönliche Mitteilung (1995).
- [WENÅKER 1990] I. Wenåker, *Phys. Scr.* **42**, 667 (1990).
- [WERNER 1993] A. Werner, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1993).
- [WERNER 1995] A. Werner, Justus-Liebig-Universität Gießen, persönliche Mitteilung (1995).
- [WERNER 1997] A. Werner, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1997).
- [WILHELMI 1997] O. Wilhelmi, G. Mentzel, B. Magel, K.-H. Schartner, A. Werner, S. Lauer, H. Schmoranzler und F. Vollweiler, *Phys. Lett. A* **228**, 283 (1997).
- [WILHELMI 1999a] O. Wilhelmi, G. Mentzel, B. Zimmermann, K.-H. Schartner, H. Liebel und H. Schmoranzler, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101–103**, 155 (1999).
- [WILHELMI 1999b] O. Wilhelmi, G. Mentzel, B. Zimmermann, K.-H. Schartner, H. Liebel, H. Schmoranzler und B. M. McLaughlin, *Phys. Rev. A* **60**, (1999).
- [WILHELMI 1999c] Die Ergebnisse der Protonenstoß- und Elektronenstoßmessungen sind zur Veröffentlichung eingereicht. O. Wilhelmi und K.-H. Schartner, eingereicht bei *Eur. Phys. J. D*, (1999); *ibid.* eingereicht bei *Eur. Phys. J. D*, (1999).
- [YANG 1993] F. Yang und A. J. Cunningham, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 53 (1993).

- [ZIPF 1985] E. C. Zipf, W. W. Kao und R. W. McLaughlin, Chem. Phys. Lett. **118**, 591 (1985), für Elektronenenergien ≥ 300 eV E. C. Zipf, W. W. Kao und P. W. Erdmann, zitiert in [LAHER 1990].
- [ZIPF 1986a] E. C. Zipf und P. W. Erdmann, zitiert in [LAHER 1990] und [ITIKAWA 1990].
- [ZIPF 1986b] E. C. Zipf und W. W. Kao, Chem. Phys. Lett. **125**, 394 (1986).
- [ŽITNIK 1999] M. Žitnik, A. Muehleisen, P. Pelicon, Ž. Šmit, P. Lablanquie, F. Penent, R. I. Hall, J. H. D. Eland, M. Coreno, P. Bolognesi, G. C. King, S. Stranges, L. Avaldi und R. Camilloni, in *XXI ICPEAC – Abstracts of Contributed Papers*, Editors Y. Itikawa, K. Okuno, H. Tanaka, A. Yagishita and M. Matsuzawa (Sendai – Tokyo, 1999), S. 61.

A Meßwerte in tabellarischer Form

Protonenstoß auf O

Energie (keV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	53.8 nm	53.9 nm	58.1 nm	61.7 nm	64.4 nm	67.3 nm	71.9 nm
17	2.87	2.29	0.72	2.25	0.808	0.446	8.05
25	–	–	–	–	–	–	–
35	6.03	3.45	1.51	3.21	1.132	0.562	5.88
70	6.20	2.16	1.55	2.46	0.529	0.435	2.45
90	5.03	2.13	1.26	2.21	0.460	0.388	2.08
130	3.59	1.16	0.90	1.30	0.227	0.228	1.28
200	3.15	1.03	0.79	1.16	0.154	0.200	0.86
300	2.34	0.46	0.58	0.65	0.083	0.112	0.52
400	1.91	0.49	0.48	0.55	0.055	0.100	0.30
500	1.79	0.42	0.45	0.50	0.022	0.088	0.26
600	1.18	0.23	0.29	0.32	0.029	0.056	0.12
700	1.19	0.32	0.30	0.32	0.027	0.058	0.17
800	1.46	0.34	0.36	0.23	0.014	0.060	0.13

Energie (keV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	79.2 nm	79.7 nm	83.3 nm	87.9 nm	98.9 nm	102.7 nm	
17	2.52	1.102	35.3	1.58	3.89	–	
25	2.62	–	45.4	2.02	5.13	–	
35	2.59	0.529	46.6	2.07	5.20	3.78	
70	1.32	0.243	27.8	2.09	3.76	–	
90	1.01	0.240	21.3	1.82	3.39	2.18	
130	1.02	0.120	16.6	1.61	3.58	1.68	
200	0.74	0.090	11.5	1.51	2.96	1.37	
300	0.59	0.053	9.4	1.25	2.51	1.12	
400	0.41	0.036	7.8	1.04	1.96	1.06	
500	0.39	0.030	7.5	1.10	2.03	0.83	
600	0.28	0.017	5.3	0.77	1.32	0.59	
700	0.28	0.019	4.9	0.78	1.43	0.91	
800	0.37	0.016	5.6	0.83	1.64	0.31	

Protonenstoß auf O₂

Energie (keV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	53.8 nm	53.9 nm	58.1 nm	61.7 nm	64.4 nm	67.3 nm	71.9 nm
17	0.348	6.07	0.087	2.36	0.327	0.503	2.88
25	–	–	–	–	–	–	4.93
35	0.509	7.74	0.127	3.17	0.472	0.577	3.70
70	0.398	6.30	0.099	2.67	0.476	0.467	3.49
90	0.368	5.32	0.092	2.28	0.400	0.400	2.94
130	0.253	3.63	0.063	1.57	0.287	0.265	2.11
200	0.157	2.21	0.039	1.09	0.173	0.199	1.30
300	0.098	1.36	0.025	0.60	0.108	0.110	0.83
400	0.064	0.95	0.016	0.42	0.074	0.078	0.60
500	0.055	0.77	0.014	0.32	0.061	0.061	0.47
600	0.043	0.66	0.011	0.28	0.051	0.046	0.41
700	0.040	0.53	0.010	0.23	0.042	0.043	0.34
800	0.034	0.47	0.009	0.20	0.037	0.036	0.29

Energie (keV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	79.2 nm	79.7 nm	83.3 nm	87.9 nm	98.9 nm	99.9 nm	102.7 nm
17	0.111	0.278	13.9	1.46	4.22	0.91	–
25	0.142	0.296	14.3	1.44	4.03	1.01	–
35	0.124	0.331	16.4	1.59	3.70	1.28	3.98
70	0.136	0.371	15.9	1.56	3.25	1.36	3.63
90	0.116	0.301	13.8	1.43	2.86	1.27	3.40
130	0.078	0.213	10.5	1.22	2.26	1.07	2.66
200	0.054	0.136	7.0	0.92	1.72	0.83	1.88
300	0.031	0.084	4.7	0.72	1.28	0.69	1.39
400	0.026	0.063	3.7	0.61	1.05	0.58	1.08
500	0.019	0.042	2.9	0.51	0.90	0.49	0.99
600	0.020	0.046	2.5	0.45	0.85	0.46	0.84
700	0.020	0.028	2.3	0.43	0.76	0.42	0.67
800	0.015	0.031	2.0	0.39	0.66	0.36	0.71

Elektronenstoß auf O

Energie (eV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	53.8 nm	53.9 nm	58.1 nm	61.7 nm	64.4 nm	67.3 nm	71.9 nm
200	0.56	–	0.14	–	0.036	–	0.80
300	0.67	0.66	0.17	0.40	0.064	0.084	0.53
350	0.55	0.32	0.14	–	0.021	–	0.38
450	0.46	0.34	0.12	0.19	0.020	0.043	0.33
500	0.42	0.35	0.10	0.20	0.014	0.047	0.20
600	0.33	0.32	0.08	0.15	0.021	0.036	0.26
700	0.55	0.37	0.14	0.20	0.022	0.052	0.19
800	–	–	–	–	–	–	0.16
1000	0.26	0.26	0.07	0.14	0.012	0.034	0.16
2000	0.22	0.23	0.06	0.14	0.014	0.036	0.09

Energie (eV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	79.2 nm	79.7 nm	83.3 nm	87.9 nm	98.9 nm	102.7 nm	
200	–	0.088	8.77	1.34	4.07	1.14	
300	0.37	0.059	7.07	0.99	4.89	0.57	
350	0.26	0.038	5.19	0.66	2.19	–	
450	0.20	0.032	3.54	0.53	2.51	0.63	
500	0.18	0.022	4.07	0.59	1.98	–	
600	0.16	0.029	3.69	0.44	2.34	0.38	
700	0.20	0.026	4.15	0.67	2.23	0.35	
800	–	0.018	3.88	–	1.32	–	
1000	0.17	0.017	3.63	0.42	1.64	0.37	
2000	0.09	0.010	1.93	0.35	0.97	0.20	

Elektronenstoß auf O₂

Energie (eV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	53.8 nm	53.9 nm	58.1 nm	61.7 nm	64.4 nm	67.3 nm	71.9 nm
200	0.052	1.38	0.0130	0.61	0.096	0.142	0.49
300	0.019	1.00	0.0048	–	0.052	–	0.48
350	0.036	0.87	0.0090	0.39	0.066	0.087	0.35
450	0.029	0.73	0.0072	0.34	0.044	0.066	0.38
500	0.010	0.55	0.0025	0.24	0.039	0.057	0.23
600	0.019	0.42	0.0048	0.19	0.025	0.046	0.19
700	0.023	0.50	0.0057	0.19	0.038	0.042	0.21
800	0.010	0.33	0.0026	0.14	0.020	0.032	0.15
1000	0.005	0.31	0.0014	0.12	0.023	0.027	0.11
1500	0.004	0.20	0.0011	0.09	0.011	0.021	0.08
2000	0.002	0.12	0.0008	0.07	0.009	0.021	0.06

Energie (eV)	Emissionsquerschnitt (Mb)						
	79.2 nm	79.7 nm	83.3 nm	87.9 nm	98.9 nm	99.9 nm	102.7 nm
200	0.016	0.071	3.57	0.72	2.14	0.49	0.90
300	0.024	0.048	3.35	0.49	1.57	0.49	1.10
350	0.015	0.049	2.52	0.51	1.47	0.33	1.04
450	0.020	0.043	2.65	0.40	1.17	0.43	0.90
500	0.015	0.020	1.67	0.34	1.03	0.25	0.97
600	0.011	0.025	1.54	0.32	0.91	0.30	0.62
700	0.018	0.023	1.60	0.26	0.67	0.29	0.62
800	0.011	0.014	1.02	–	–	0.17	0.57
1000	0.010	0.013	1.06	0.18	0.52	0.17	0.46
1500	0.008	0.007	0.82	–	–	0.11	0.35
2000	0.003	0.006	0.47	0.19	0.50	0.09	0.37

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität in Gießen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K.-H. Schartner danke ich für die Themenstellung und die Beschaffung der finanziellen Mittel für diese Arbeit. Besonders bedanke ich mich dafür, dass er mir die Möglichkeit gab diese Arbeit sehr selbstständig durchzuführen und doch bei experimentellen Problemen und Fragen zur Interpretation der Messdaten allzeit mit Rat und Tat zur Verfügung stand.

Herrn Prof. Dr. D. Sc. Drs. h.c. mult. A. Scharmann danke ich für die Aufnahme an das I. Physikalische Institut.

Ein großes Dankeschön geht an Herrn Dr. A. Werner, der durch seine Arbeit im Vorfeld die Experimente mit ermöglicht hat und der durch seine nicht ermüdende tatkräftige Unterstützung Anteil am Erfolg der vorgestellten Experimente hat.

Bei Herrn Dr. G. Mentzel bedanke ich mich für die Zusammenarbeit bei der Detektorentwicklung, die Einweihung in all die PIFS-Geheimnisse und für den Spaß – nicht nur – während der Messzeiten bei BESSY. Natürlich auch Danke, Dipl.-Phys. B. Magel.

Herrn Dr. U. Staude danke ich, dass er sein Messprogramm und die Elektronik immer wieder meinen Wünschen angepasst hat.

Sehr dankbar bin ich Herrn G. Trylat für die Hilfe bei der Konstruktion von Apparaturkomponenten und den Betrieb des Beschleunigers.

Herrn K. Walter danke ich für die sofortige Lösung aller Probleme mit den Entladungsrohren.

Allen Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt danke ich für die unzähligen kleinen und großen Teile aus denen ich meine Apparatur zusammengebaut habe und das Einbringen ihrer Erfahrung in deren Konstruktion. Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt danke ich für ihre Unterstützung bei Elektronikproblemen.

Meinen Kollegen von der Universität Kaiserslautern, ganz besonders Herrn Dipl.-Phys. H. Liebel, bin ich für die prima Zusammenarbeit bei den BESSY-Messzeiten sehr dankbar.

Ich danke Herrn Dr. G. Reichardt für die engagierte Betreuung der Experimente bei BESSY.

I gratefully acknowledge the assistance of Dr. B. M. McLaughlin in the interpretation of the photoionization results and his patience to answer my numerous questions. Herrn Dr. T. Kirchner bin ich für seinen Beitrag zum Verständnis der Protonenstoß-Daten dankbar.

Herrn Dipl.-Phys. U. Bursik gilt mein Dank für seine Hilfe bei Computerproblemen. Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima, Herrn Dipl.-Phys. B. Zimmermann auch für das gute Arbeitsklima bei BESSY.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung.

Schließlich bedanke ich mich bei allen nicht namentlich erwähnten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

15.10.1968	geboren in Kaiserslautern
1975 – 1979	Grundschule in Kaiserslautern
1979 – 1988	Hohenstaufen-Gymnasium in Kaiserslautern mit Abschluss Abitur
1988 – 1989	Grundwehrdienst in Zweibrücken
Oktober 1989	Beginn des Physikstudiums an der Universität Kaiserslautern
Juni 1993 – August 1994	Anfertigung der Diplomarbeit „Messung der linearen Polarisierung der Lyman- α - Fluoreszenz nach Photodissoziation von D ₂ mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Schmoranzer
März 1995	Abschluss Diplom-Physiker
seit 1.7.1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität in Gießen bei Prof. Dr. K.-H. Scharner