

Zeitaufgelöste Röntgen-Nahkanten-Absorptions- Spektroskopie mit einer Laserplasmaquelle

vorgelegt von
M. Sc.
Adrian Jonas

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr.rer.nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Knorr
Gutachterin: Prof. Dr. Birgit Kanngießer
Gutachter: Prof. Dr. Jens Biegert
Gutachter: Dr. Holger Stiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. Oktober 2021

Berlin 2022

Kurzdarstellung

Durch erhöhte Zugänglichkeit beschleunigt der Transfer experimenteller Methoden von Großforschungseinrichtungen in Labore den wissenschaftlichen Fortschritt. Die zeitaufgelöste Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie ist bisher fast ausschließlich an Synchrotronstrahlungsquellen möglich. Basierend auf einer Laserplasmaquelle wurde ein Labormessplatz für zeitaufgelöste Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie für den weichen Röntgenbereich von 100 eV bis 1400 eV entwickelt. Er dient der Analyse von Reaktionen sowie der dynamischen Struktur-Funktions-Beziehung von dünnen Schichten aus organischen Molekülen sowie Übergangsmetallen. Zeitaufösungen ab 0,5 Nanosekunden sind über die Methode des Anregungs-Abfrage Experiments realisiert. Durch online-Stabilisierung der Laserplasmaquelle und gleichzeitiger Aufnahme vom Proben- und Referenzspektrum im Einzelschussmodus können transiente Absorptionsunterschiede von 0,01 % innerhalb von 24 Stunden Messzeit detektiert werden. Das energetische Auflösungsvermögen $E/\Delta E$ liegt über 900 im gesamten Energiebereich. Langsamere Prozesse ab dem Millisekundenbereich können mittels modifizierter, kommerzieller CMOS Kamera mit 100 Hz Bildwiederholrate durchgeführt werden. Die Spezifikationen des Aufbaus werden anhand von Absorptionsspektren von Titandioxid, Kupfer, Nickel und Magnesium Proben demonstriert. Transiente Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektren an dünnen, organischen Molekülfilmen an der Kohlenstoff K-Kanten werden präsentiert. Dabei wurde der exzitronische trap-state von tetra(tert-butyl)porphyrzine untersucht. Für das Polymer F8BT konnte ein kurzlebiger, transienter Zustand in der Benzothiadiazol-Einheit lokalisiert werden.

Abstract

Through increased accessibility, the transfer of experimental methods from large-scale research facilities to laboratories accelerates scientific progress. Up to now, time-resolved near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy has been possible almost exclusively at synchrotron radiation sources. Based on a laser plasma source, a laboratory setup for time-resolved near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy for the soft X-ray range from 100 eV to 1400 eV has been developed. It can be used for the analysis of reactions and the dynamic structure-function relationship of thin films of organic molecules and transition metals. Time resolutions starting from 0.5 nanoseconds are realized by the pump-probe method. By online stabilization of the laser plasma source and simultaneous acquisition of sample and reference spectra in single shot mode, transient absorption differences of 0.01 % can be detected within 24 hours of measurement time. The resolving power $E/\Delta E$ is above 900 in the whole energy range. Slower processes from the millisecond range can be resolved using a modified commercial CMOS camera with 100 Hz frame rate. The specifications of the setup are demonstrated using absorption spectra of titanium dioxide, copper, nickel and magnesium samples. Transient X-ray near-edge absorption spectra of thin organic molecular films at the carbon K-edge are presented. The excitonic trap-state of tetra(tert-butyl)porphyrzine was investigated. For the polymer F8BT, a short-lived transient state was localized in the benzothiadiazole unit.

“...it’s only happening when you relax. So relax.”

Arnold Schwarzenegger

Publikationsliste

Die vorliegende kumulative Dissertation beschreibt teilweise bereits veröffentlichte Ergebnisse. Während der Promotion sind insgesamt 14 Publikationen entstanden. Die folgenden fünf Publikationen sind Teil der kumulativen Promotion und in Kapitel 3.1 bis 3.5 zu finden:

- (1) **A. Jonas**, T. Meurer, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Note: Reflection zone plates as highly resolving broadband optics for soft X-ray laboratory spectrometers,” *Rev. Sci. Instrum.* 89, 026108 (2018).

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5018910>

- (2) **A. Jonas**, H. Stiel, L. Glöggler, D. Dahm, K. Dammer, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Towards Poisson limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source,” *Optics Express* 27(25), 36524-36537 (2019).

DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.27.036524>

- (3) **A. Jonas**, K. Dammer, H. Stiel, B. Kanngießer, R. Sánchez-de-Armas und I. Mantouvalou, “Transient sub-nanosecond soft X-ray NEXAFS spectroscopy on organic thin films,” *Anal. Chem.* 92, 23, 15611–15615 (2020).

DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c03845>

- (4) **A. Jonas**, S. Staeck, B. Kanngießer, H. Stiel und I. Mantouvalou, “Laboratory quick near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy in the soft X-ray range with 100 Hz frame rate using CMOS technology,” *Rev. Sci. Instrum.* 92, 023102 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0032628>

- (5) **A. Jonas**, K. Witte, B. Kanngießer, H. Stiel und I. Mantouvalou, “Transient laboratory X-ray absorption fine structure spectroscopy on thin films demonstrated with F8BT,” *Proc. SPIE 11886*, International Conference on X-Ray Lasers 2020, 1188611 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2593245>

Folgende weitere Publikationen sind während der Promotion entstanden:

- (6) I. Mantouvalou, K. Witte, W. Martyanov, **A. Jonas**, D. Grötzsch, C. Streeck, H. Löchel, I. Rudolph, A. Erko, H. Stiel und B. Kanngießer, “Single shot near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the laboratory,” *Appl. Phys. Lett.* 108, 201106 (2016).
- (7) J. Baumann, C. Herzog, M. Spanier, D. Grötzsch, L. Lühl, K. Witte, **A. Jonas**, S. Günther, F. Förste, R. Hartmann, M. Huth, D. Kalok, D. Steinhöfer, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, L. Strüder, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Laboratory Setup for Scanning-Free Grazing Emission X-ray Fluorescence,” *Anal. Chem.* 89(3) (2017).
- (8) I. Mantouvalou, **A. Jonas**, K. Witte, R. Jung, H. Stiel und B. Kanngießer, “Optimizing soft X-ray NEXAFS spectroscopy in the laboratory,” *Proc. SPIE 10243, X-ray Lasers and Coherent X-ray Sources: Development and Applications*, 1024308 (2017).
- (9) K. Witte, I. Mantouvalou, R. Sánchez-de-Armas, H. Lokstein, J. Lebendig-Kuhla, **A. Jonas**, F. Roth, B. Kanngießer und H. Stiel, “On the Electronic Structure of Cu-Chlorophyllin and Its Breakdown Products – a Carbon K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy Study,” *J. Phys. Chem. B*, 122(6) (2018).
- (10) I. Mantouvalou, S. Staeck, **A. Jonas**, D. Grötzsch, M. Spanier, J. Baumann, K. Witte, R. Unterumsberger, M. Müller und B. Kanngießer, “A compact and versatile grating spectrograph for soft X-ray emission analysis,” *Rev. Sci. Instrum.* 90, 106105 (2019).
- (11) J. Baumann, **A. Jonas**, R. Reusch, V. Szwedowski-Rammert, M. Spanier, D. Grötzsch, K. Bethke, B. Pollakowski, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, I. Mantouvalou und Birgit Kanngießer, “Toroidal multilayer mirrors for laboratory soft X-ray grazing emission X-ray fluorescence,” *Rev. Sci. Instrum.* 91, 016102 (2020).
- (12) H. Stiel, D. Engel, L. Glöggler, **A. Jonas**, I. Mantouvalou und J. Tümmeler, “Time-Resolved Near-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy in the Water Window and Beyond Using Laboratory-Based Laser Plasma Sources,” *ICXRL 2018. Springer Proceedings in Physics*, vol 241 (2020).
- (13) S. Staeck, Y. Kayser, J. Baumann, **A. Jonas**, I. Mantouvalou, R. Hartmann, B. Kanngießer und H. Stiel, “Towards soft x-ray fluorescence measurements in the laboratory using a laser-produced plasma source and a complementary metal-oxide semiconductor detector,” *J. Instrum.* 16, P03033 (2021).

- (14) H. Stiel, J. Braenzel, J. Tümmler, **A. Jonas**, I. Mantouvalou, A. Erko, A. Heilmann, M. v. Möhrbeck und M. Schnürer, “Ultrafast NEXAFS spectroscopy in the lab using laser-based sources and advanced X-ray optics,” Proc. SPIE 11886, International Conference on X-Ray Lasers 2020, 1188612 (2021).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Theoretische Grundlagen	23
2.1	Pump-Probe-Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (pp-NEXAFS)	23
2.1.1	Wechselwirkungsquerschnitt der Absorption	23
2.1.2	Elektronische Struktur von Molekülen	25
2.1.3	NEXAFS-Spektren von Molekülen	26
2.1.4	Quantenmechanische Rechnungen	27
2.1.5	Messung von Molekülen im angeregten Zustand: Pumping Carbon	29
3	Publikationen	31
3.1	Reflektionszonenplatten als hoch auflösende Breitbandoptik für Laborspektrometer im weichen Röntgenbereich	31
3.1.1	Zusammenfassung	31
3.1.2	Ergänzungen	36
3.1.3	Darstellung der Eigenleistung	37
3.2	In Richtung Poisson-limitierter Pump-Probe-NEXAFS-Spektroskopie mittels Laserplasmaquelle	38
3.2.1	Zusammenfassung	38
3.2.2	Erratum	53
3.2.3	Ergänzungen	55
3.2.4	Darstellung der Eigenleistung	59
3.3	Transiente sub-Nanosekunden NEXAFS-Spektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung an dünnen organischen Filmen	62
3.3.1	Zusammenfassung	62
3.3.2	Ergänzungen	68
3.3.3	Darstellung der Eigenleistung	71
3.4	Schnelle Labor Röntgen-Nahkanten-Absorptions Spektroskopie im weichen Röntgenbereich mit 100 Hz Bildrate mittels CMOS Technologie	73
3.4.1	Zusammenfassung	73
3.4.2	Darstellung der Eigenleistung	82
3.5	Transiente NEXAFS-Spektroskopie an dünnen Schichten am Beispiel von F8BT	83
3.5.1	Zusammenfassung	83
3.5.2	Darstellung der Eigenleistung	91

4	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	97
5	Anhang	109
5.0.1	ORCA 4.0 input TAP	109
5.0.2	ORCA 4.1 input F8BT	111
5.0.3	Software	113
6	Danksagung	117

Abbildungsverzeichnis

2.1	Thermeschema eines homonuklearen Moleküls	26
2.2	Vereinfachtes Thermeschema eines Vier-Niveau Systems am Beispiel von TAP	29
3.1	Prinzipskizze des Reflexionszonenplattenspektrometers.	31
3.2	Emissionsspektrum des Kupfer und Wolframtargets.	31
3.3	Beispiel der Auflösungsverschiebung durch Winkeländerung der RZP.	31
3.4	Maximal erreichte Auflösung der Prototyp-C-RZP.	36
3.5	Maximal erreichte Auflösung der Prototyp-N-RZP.	36
3.6	Skizze des Strahlenganges einer Off-axis Reflexionszonenplatte.	36
3.7	Simulation des Kupferemissionsspektrums mit der Software Ray	37
3.8	Skizze Versuchsaufbaus mit Laserplasmaquelle und Zonenplattenspektrometer.	38
3.9	Beispielbild der CCD-Kamera einer Ti L-Kantenmessung	38
3.10	NEXAFS von TiO_2 an der Ti L- und O K-Kante.	55
3.11	NEXAFS-Spektren einer Kupfer (L-Kanten) und Magnesium (K-Kante) Probe.	56
3.12	Emissionsspektrum von Wolfram und dessen Standardabweichung.	56
3.13	Verlauf der Messgenauigkeit einer NEXAFS Messung über der Anzahl an gemittelten Einzelschussbildern.	56
3.14	Differenzspektrum einer Leermessung mit 8000 Bildern an der C K-Kante.	56
3.15	Foto des zeitaufgelösten NEXAFS-Spektrometers.	56
3.16	Foto des Probenhalters mit Proben- und Referenzfenster.	56
3.17	Foto der Siliziumeinkristalle mit den RZP-Strukturen.	57
3.18	Foto und CAD-Zeichnung der motorisierten Vakuumhalterung der Optiken	58
3.19	Foto der Pumpbeamline.	59
3.20	Foto des Farbstofflasers im Breitband-Modus.	60
3.21	Schematische Skizze des Reflexionszonenplattenspektrometers.	62
3.22	UV/VIS und nichtlineare Absorptionsmessung an einem dünnen Schicht aus TAP.	62
3.23	Ergebnisse der DFT Rechnung an TAP.	62
3.24	Transiente NEXAFS-Spektrum von TAP an der C K-Kante.	69
3.25	Elektronische Struktur des HOMO und LUMO von TAP berechnet mit ORCA und dargestellt mit Avogadro.	69

3.26	Gruppierung der Atome mit ähnlicher chemischer Umgebung unterteilt in Kohlenstoff- und Stickstoffatome	70
3.27	NEXAFS-Spektrum von TAP an der C K-Kante.	70
3.28	NEXAFS-Spektrum von TAP an der N K-Kante.	71
3.29	Foto des modifizierten CMOS Detektors.	73
3.30	Foto der verwendeten Versuchsaufbauten.	73
3.31	NEXAFS-Spektrum einer Nickelfolie mit unterschiedlicher Anzahl an aufsummierten Bildern.	82
3.33	HOMO und LUMO von F8BT.	83
3.34	Prinzipskizze der blade coating Technik.	83
3.32	NEXAFS-Spektrum einer TiO ₂ /AuNP/NiO Probe an der Ni L-Kanten.	91
3.35	UV/VIS-Spektrum von F8BT.	91
3.36	Prinzipskizze des NEXAFS-Spektrometers.	92
3.37	NEXAFS-Spektrum von F8BT mit unterschiedlicher Anzahl an aufsummierten Bildern.	92
3.38	Zuordnung der Resonanzen im C K-Kanten NEXAFS-Spektrum von F8BT.	92
3.39	Transiente NEXAFS-Spektrum von F8BT an der C K-Kante. . .	92
5.1	LabVIEW Programmoberfläche (linke Seite) zur Ansteuerung des Spektrometers.	114
5.2	LabVIEW Programmoberfläche (rechte Seite) zur Ansteuerung des Spektrometers.	115

Tabellenverzeichnis

3.1	Zonenplattenparameter der verwendeten Zonenplatten.	38
3.2	Energiekalibrierung der Resonanzen der TiO_2 NEXAFS-Spektren und Vergleich mit Literatur	55
3.3	Photonenanzahl in Zählrate pro Energiekanal für Messungen an typischen Absorptionskanten.	56
3.4	Korrigierte Tabelle mit den Photonenzahlen in Zählrate pro Energiekanal.	56
3.5	Parameter der Zonenplatten des Spektrometers	57
3.6	Parameter die für alle Zonenplatten identisch sind.	57
3.7	Beschreibung der verschiedenen Kohlenstoffgruppen eines TAP Moleküls.	68
3.8	Vergleich der gemessenen und gerechneten Energien der Resonanzen im TAP Spektrum.	68
3.9	Gemessenen Rauschwerte der CMOS Kamera und Vergleich mit Herstellerangaben.	73
3.10	Zusammenfassung der Parameter einer QXAFS Messung.	82
3.11	Standardabweichung des NEXAFS-Spektrums bei Unterschiedlicher Anzahl an aufsummierten Bildern.	92

Kapitel 1

Einleitung

Zeitaufgelöste Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) ist ein analytisches Werkzeug, das Informationen über die chemische Umgebung eines Atoms liefert [15]. Durch die Beobachtung der Absorption $A(E)$ in Abhängigkeit der Energie E von Röntgenstrahlung im Bereich einer Absorptionskante mit hoher Energieauflösung kann elementspezifisch die unbesetzte Zustandsdichte einer Probe gemessen werden. Bei Verwendung weicher Röntgenstrahlung im Bereich von 100 eV bis 1400 eV können unter anderem organische Moleküle untersucht werden, da die K-Absorptionskanten derer Hauptbestandteile (C, N, O) darin liegen. Des Weiteren liegen die chemisch sensitiven L-Kanten der Elemente von Silizium ($Z = 13$) bis Arsen ($Z = 33$) in diesem Bereich.

Eine Erweiterung der NEXAFS-Spektroskopie ist die Anregungs-Abfrage- (Pump-Probe-) NEXAFS-Spektroskopie (pp-NEXAFS), bei der die photoinduzierte Dynamik der elektronischen Struktur einer gegebenen Probe analysiert wird. Dadurch werden zusätzliche Informationen im Vergleich zu statischen Messungen zugänglich und ein besseres Verständnis von Struktur-Funktionsbeziehungen z. B. in biomolekularen Systemen wird möglich [16, 17, 18]. Die Zeitauflösung eines Pump-Probe-Experiments hängt nur von den Pulsdauern des Pump- und Probepulses ab. Durch Lichtquellen mit ultrakurzen Pulsen können so sehr schnelle Prozesse zeitlich aufgelöst werden.

Mit Hilfe von UV/VIS-Pump- und weichen Röntgen-Probepulsen kann die Dynamik angeregter Zustände von organischen Molekülen an den K-Kanten ihrer Hauptbestandteile untersucht werden. Der Pumpimpuls mit einer Wellenlänge im sichtbaren oder ultravioletten Bereich induziert eine Valenzanregung eines Moleküls. Der Röntgenpuls wird zur Erzeugung des NEXAFS-Spektrums der angeregten Probe genutzt. Während der Valenzanregung kann ein Elektron aus einer inneren Schale in das entleerte Valenzorbital übergehen [19, 20]. Durch die veränderte Elektronenkonfiguration während der Dauer der Valenzanregung können optisch dunkle Zustände oder zuvor voll besetzte Orbitale untersucht werden [19, 21, 22]. Durch Variation der Zeitverzögerung (delay) zwischen Pump- und Probepuls wird die Dynamik der nach der Anregung ablaufenden Prozesse messbar [19, 20, 23]. Während die pp-NEXAFS-Spektroskopie

eine etablierte Methode ist [24, 25, 26, 27], hat sie erst in jüngster Zeit aufgrund von Fortschritten bei der Entwicklung von Quellen und Spektrometern an Popularität gewonnen [28, 29, 30, 31]. Dies gilt insbesondere für die pp-NEXAFS-Spektroskopie im weichen Röntgenbereich [19, 32, 33]. Die pp-NEXAFS-Spektroskopie stellt hohe Anforderungen an das genutzte Spektrometer bezüglich Energieauflösung und Messgenauigkeit dar, weil die induzierten Absorptionsänderungen ($\Delta A(E)$) oder spektralen Verschiebungen sehr klein sein können. Abhängig von der Probe, der Probenumgebung, der Pumpimpulsdauer und Zeitverzögerung liegen typische Unterschiede $\Delta A(E)$ im Bereich von $2 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ [19, 32, 33, 34], obwohl auch Werte kleiner als 10^{-3} auftreten können [35]. Energetische Verschiebungen liegen im meV-Bereich [24]. Daher sind hoch stabile Aufbauten mit hoher Effizienz erforderlich.

Eine weitere Methode, um eine Zeitauflösung in der NEXAFS-Spektroskopie zu erreichen, ist die schnelle (Quick) Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (QXAFS). Bei der QXAFS werden Absorptionsspektren in schneller Folge aufgenommen, um dynamische Prozesse im Millisekunden- bis Sekundenbereich aufzulösen [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46]. Die Methode ist ein leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung von in-situ-Reaktionen und langsamen dynamischen Prozessen. Die Zeitauflösung eines QXAFS Experimentes hängt von der Geschwindigkeit ab mit der aufeinander folgende NEXAFS-Spektren ausreichender Qualität aufgenommen werden können. QXAFS wird ausschließlich an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt, wobei der Schwerpunkt auf harter Röntgenstrahlung und dem erweiterten Röntgen-Absorptions-Bereich (Extended X-ray Fine Structure, EXAFS) liegt und in diesem Fall auch als Quick EXAFS (QEXAFS) bezeichnet wird. Anwendungen im weichen Röntgenbereich sind selten [47, 48]. Auf Grund geringer Photonenzahlen von Laborquellen oder langsamer Detektoren konnte bisher noch kein QXAFS Experiment mit Millisekunden-Zeitauflösung im Labor durchgeführt werden.

Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektrometer

NEXAFS mit hoher Energieauflösung ($E/\Delta E > 500$) wird weitestgehend an Großforschungseinrichtungen durchgeführt, wo die verfügbare Strahlzeit begrenzt ist. Die Absorption der Probe wird in der Regel über sekundäre Effekte bestimmt, wie z. B. durch Messung der totalen Elektronen- oder Fluoreszenzausbeute. Mit Hilfe eines Monochromators wird die Photonenenergie, die auf die Probe trifft, in kleinen Schritten durchgefahen und somit das Absorptionsspektrum aufgenommen. Durch die begrenzte Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Probe treten bei indirekter Messung der Absorption Sättigungseffekte auf, welche das Spektrum dämpfen und nur mit zusätzlichen Messungen korrigiert werden können [49].

Absorptionsspektrometer im Labor für den weichen Röntgenbereich verwenden Licht aus der Erzeugung hoher Harmonischer (HHG) [50, 51, 52, 53, 54] oder Laserplasmaquellen (LPQ) [55, 56, 57, 58]. Diese Quellen sind weniger brillant als Synchrotronstrahlungsquellen, was die Verwendung von scan-freien Ansätzen, sowie die Messung in Transmission nötig macht. Die polychromatische Strahlung durchdringt die Probe und wird durch ein dispersives Element aufgespalten und auf einem Flächendetektor abgebildet. Die Messung in Trans-

mission hat den Vorteil der direkten Messung des Absorptionskoeffizienten der Probe, bringt aber höhere Anforderungen an die Probenpräparation mit sich. Die Probendicke in Bezug auf die Absorption $A(E)$ muss in der Größenordnung der Absorptionslänge $1/A(E)$ liegen, um ausreichend Kontrast zwischen einfallenden und transmittierten Photonen messen zu können. Für die meisten Proben mit Absorptionskanten im weichen Röntgenbereich bedeutet das eine Probendicke von einigen hundert Nanometern. Zusätzlich können die meisten Proben nicht ohne ein Substrat präpariert werden, welches im untersuchten Energiebereich möglichst transparent sein sollte.

HHG-Quellen erzeugen polarisiertes, räumlich kohärentes Licht mit ultrakurzen Pulslängen bis hin zu einigen hundert Attosekunden, mit dem Nachteil, dass der Photonenfluss für Photonenenergien höher als der Stickstoff K-Kante (400 eV) drastisch abnimmt [54]. Bei der Verwendung von tief infraroten Antriebslasern für HHG Quellen konnten NEXAFS Experimente an der Titan L-Kanten (460 eV) durchgeführt werden [59, 60, 61]. Die Entwicklung von Lasern mit hoher Repetitionsrate für einen höheren Photonenfluss der Quellen sowie Lasern mit längeren Wellenlängen, um das Emissionsspektrum zu höheren Photonenenergien zu verschieben, ist Thema aktueller Forschung [59, 62, 63].

LPQ's für weiche Röntgenstrahlung erreichen trotz isotroper Abstrahlung einen erheblich höheren Photonenfluss und arbeiten typischerweise im Piko- bis Nanosekunden Zeitbereich. Das Targetsystem entscheidet maßgeblich über die Emissionseigenschaften der Quelle. Verschiedene Gruppen haben erfolgreiche NEXAFS Experimente oberhalb der Titan L-Kanten mit Gasjet-LPQ's durchgeführt [64, 65] und das Potential der Technik demonstriert, ohne jedoch die Möglichkeiten hinsichtlich hoher Auflösung oder Signal-zu-Rausch Verhältnis voll auszuschöpfen. Die erreichte Energieauflösung und Photonenenergie ist durch die Verwendung von Gastargets kleiner als bei Festkörpertargets, da diese durch ihre geringere Elektronendichte kältere und größere Plasmen erzeugen [58, 66]. Die Verwendung von Festkörpertargets hat den Nachteil, das auf Grund von Trümmerteilchen (debris) eine Schutzfolie vor das Spektrometer gespannt werden muss, welche den weichen Röntgenbereich teilweise absorbiert und regelmäßig erneuert werden muss.

Ein Grund für das geringe Energieauflösungsvermögen bisher existierender Laboraufbauten ist die Verwendung von kommerziellen Transmissionsgittern [67, 68] oder Gittern mit variierender Gitterkonstante (varied-line-spacing grating, VLS) [66, 69]. Durch die nur eindimensional gebeugte Strahlung müssen die Bild- und Objektweite klein sein, was die Auflösung begrenzt. Das liegt daran, dass die Gitter bei gleicher Gitterkonstante und somit gleichen Beugungswinkeln verschiedene Energien in Bezug auf die Pixelgröße des Detektors nicht ausreichend trennen können. Das bis jetzt mit einem VLS-Gitter höchste erreichte Auflösungsvermögen ist $E/\Delta E = 495$ bzw. $\Delta E = 0,9$ eV. Es wurde in [56] an einer Plasmaemissionslinie eines Stickstoffgasjets bei 430 eV erreicht. Viele Anwendungen verlangen wegen geringer Unterschiede der Orbitalenergien deutlich höhere Energieauflösungen [15, 70, 71]. Reflexionszonenplatten (RZP) ermöglichen aufgrund ihrer hohen Reflektivität und großen numerischen Apertur effiziente und hochaufgelöste Spektroskopie mit Laborquellen [6, 72]. Diese zweidimensionalen Gitterstrukturen können für die Fokussierung [73], Abbil-

dung [74] und Beugung [72] von Röntgenstrahlung eingesetzt werden. Im Gegensatz zu eindimensional variablen Gitterstrukturen fokussieren RZP in beiden Raumrichtungen wodurch höhere Fokusabstände ermöglicht werden [75]. Durch die Verwendung von Zonenplatten in Reflexionsgeometrie können durch flache Einfallswinkel der Strahlung auf die Optik die Zonenplattenstrukturen größer geschrieben werden, was den aufgefangenen Raumwinkel der Optik erhöht. RZP werden für eine bestimmte Energie gefertigt, welche im Fokusabstand abgebildet wird [73]. Da eine schnelle Degeneration der Energieauflösung durch chromatische Aberration auftritt, werden mehrere Optiken verwendet, wenn z. B. mehrere Absorptionskanten von Interesse sind [76].

Als positionsempfindliche Detektoren werden weitgehend Charged Coupled Device (CCD)-Sensoren genutzt. CCD-Sensoren zeigen eine hohe Empfindlichkeit im weichen Röntgenbereich, ein sehr geringes Rauschen und trotz einer kleinen Pixelgröße eine große aktive Sensorfläche, was für ein hohes spektrales Auflösungsvermögen und eine hohe Bandbreite entscheidend ist. Der Nachteil einer großen aktiven Sensorfläche mit kleinen Pixeln der CCD-Sensoren ist die Auslesezeit, welche im Sekundenbereich liegt. Diese Auslesezeiten können die Messzeiten um mehrere Größenordnungen verlängern. CMOS-Sensoren finden zahlreiche Anwendungen beginnend bei wissenschaftlichen Anwendungen sowie der Unterhaltungselektronik bis hin zum Einsatz in Weltraummissionen [77]. Der entscheidende Unterschied zwischen herkömmlichen CMOS- und CCD-Sensoren ist, dass ein CCD-Sensor nur eine Ausleseeinheit hat, während in einem CMOS-Detektor jede Pixelzeile unabhängig voneinander ausgelesen werden kann. Dies führt zu wesentlich höheren Ausleseraten auf Kosten von zusätzlichen Rauschbeiträgen in CMOS-Detektoren. Durch die verschiedenen Verstärker muss die dark signal non-uniformity (DSNU) und die pixel response non-uniformity (PRNU) bei CMOS-Detektoren berücksichtigt werden [78]. Bisher werden scientific CMOS (sCMOS) Kameras vorwiegend im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt, weswegen zumeist frontal belichtete Chips mit Mikrolinsenzeilen verwendet werden [78]. In jüngster Zeit wurden rückseitig beleuchtete 16-bit sCMOS Sensoren ohne Mikrolinsen kommerziell verfügbar, die ein großes Potential als Detektoren für Labor-NEXAFS Aufbauten aufweisen. Sie zeigen ebenfalls hohe Quanteneffizienz, kleine Pixelgrößen, große Sensorflächen und hohe Bildwiederholraten [79, 80, 81, 82]. Neben der Charakterisierung fanden die sCMOS-Kameras bereits Anwendungen in Röntgenstreuexperimenten [80] und der Röntgenfluoreszenzanalyse [81].

Zeitauflösung

Abhängig von den lichtinduzierten physikalischen und chemischen Prozessen sind verschiedene Zeitbereiche von Interesse, die von Attosekunden bis zu Sekunden oder länger reichen. Diese Bereiche können sowohl mit Licht aus Laborquellen als auch mit Großforschungseinrichtungen wie Synchrotronstrahlungsquellen oder Freien Elektronen Lasern erreicht werden [17, 18]. Üblicherweise werden pp-NEXAFS Experimente an Synchrotronstrahlungsquellen oder Freien Elektronen Lasern durchgeführt [17]. Typische Röntgenpulsdauern und damit erreichbare Zeitaufösungen von Synchrotronstrahlungsquellen liegen zwischen 20 ps und 100 ps [17]. Freie Elektronen Laser haben typische Pulsdauern von einigen zehn

Femtosekunden, können den Attosekundenbereich jedoch erreichen [83]. An Synchrotronstrahlungsquellen können ebenfalls durch die Femtoslicing-Methode Pulsdauern von einigen zehn Femtosekunden erreicht werden [84, 85, 86]. Durch das Femtoslicing beträgt die durchschnittliche Photonenzahl pro Puls häufig weniger als 1, wodurch das Signal zu Untergrund Verhältnis die möglichen Anwendungen reduziert [84]. An vielen Synchrotronstrahlungsquellen muss der Pumpuls von einem externen Laser erzeugt werden, wodurch ein zeitliches Zittern (jitter) zwischen Pump- und Probepuls entstehen kann. Wenn eine laserbasierte Röntgenquelle verwendet wird, kann derselbe Laser für die Anregung der Probe sowie die Erzeugung der Röntgenstrahlung genutzt werden. Dies hat eine perfekte Synchronisation zwischen Pump- und Probepuls zur Folge. LPQ's für weiche Röntgenstrahlung erreichen Pulsdauern von einigen Pikosekunden. Die Pulsdauer des plasmaerzeugenden Lasers bestimmt dabei maßgeblich die Röntgenpulsdauer. Auf Grund der Dauer des Abkühlprozesses des Plasmas ist der Röntgenpuls je nach Targetmaterial und Emissionsenergie um einige Pikosekunden bis Nanosekunden verlängert, was die minimale Röntgenpulsdauer beschränkt [87, 88]. Mit Pulsdauern von einigen hundert Attosekunden können pp-NEXAFS-Spektrometern mit HHG Quellen die derzeit beste Zeitauflösung erreichen [89].

Langsamere Prozesse ab dem Millisekundenbereich können mit Hilfe der QXAFS-Spektroskopie untersucht werden. Um an monochromatischen Synchrotronstrahlungsquellen das gesamte NEXAFS-Spektrum in wenigen Millisekunden aufzunehmen, wird der Monochromator in Oszillation versetzt, um periodisch die einfallenden Photonenenergien im gewünschten Energiebereich durchzustimmen. Die zeitliche Auflösung ist durch die maximale Schwingungsfrequenz des Monochromators begrenzt, welche von dessen Trägheit sowie vom Drehmoment des Motors abhängt [38]. Übliche Schwingungsfrequenzen liegen bei 100 Hz, was einer Zeitauflösung von 10 ms entspricht [38, 42, 46]. Für gepulste polychromatische Laborquellen ist die Zeitauflösung einer QXAFS Messung über die Repetitionsrate der Quelle oder die Bildwiederholrate des Detektors gegeben. Voraussetzung dafür ist die Möglichkeit der Einzelschusspektroskopie. Bei zu geringer Brillanz der Quelle oder Effizienz des Spektrometers muss über mehrere Bilder gemittelt werden und die Zeitauflösung verringert sich. Typische Repetitionsraten laser-basierter Laborquellen reichen von 10 Hz bis hin zu einigen kHz. Bei hohen Repetitionsraten wird häufig die Bildwiederholrate des Detektors zum limitierenden Faktor. Die Verwendung von herkömmlichen CCD-Kameras begrenzt bei QXAFS-Untersuchungen die Zeitauflösung auf einige Sekunden, weshalb die Methode mit einer Laborquelle bis jetzt in keinem Labor Anwendung gefunden hat. Einige Modelle kommerzieller Elektronenvervielfachende (EM) CCD oder pn-CCD-Kameras erreichen höhere Bildwiederholraten, weisen aber eine unzureichende Bildfläche oder Pixelgröße auf, was entweder die Bandbreite oder die Energieauflösung der Absorptionsspektren reduziert. Neuartige sCMOS-Kameras bieten die Möglichkeit, die Zeitauflösung von Einzelschusspektroskopie fähigen Laborspektrometern deutlich zu erhöhen.

Exemplarische Untersuchungsobjekte

Bisher konzentrierten sich pp-NEXAFS Untersuchungen mit weicher Röntgenstrahlung an Molekülen hauptsächlich auf Gasphasenexperimente [19, 20, 23],

Flüssigkeitsjets [32, 54, 90] oder -zellen [91]. Bei funktionalisierten Materialien für optoelektronische Bauteile und Photovoltaik sind organische Moleküle direkt an ein Substrat gebunden oder in dünnen Schichten aufgebracht. pp-NEXAFS Untersuchungen an dünnen, festen Schichten organischer Moleküle sind aufgrund von Degenerationsprozessen durch die Wärmezufuhr des Pumpulses anspruchsvoll. Der Schaden an den Proben kann minimiert werden, wenn die mittlere Leistung des Pumpulses reduziert wird. Allerdings hängt die nachweisbare Absorptionsänderung $\Delta A(E)$ im pp-NEXAFS Experiment direkt von der Intensität des Pumpulses ab, da diese den Anteil der angeregten Atome der Probe bestimmt. Daher muss die Pumpintensität in Hinblick auf Wärmeeintrag in die Probe und Nachweisempfindlichkeit bezüglich der Absorptionsänderung $\Delta A(E)$ optimiert werden.

2,7,12,17-Tetra-tert-butyl-5,10,15,20-tetraaza-21H,23H-porphine (TAP, tBu-TAP, TAPH2 oder H2P0) ist ein typisches Molekül der Klasse der Tetrapyrrole. Tetrapyrrole besitzen ein großes Anwendungspotential in der Optoelektronik und Photovoltaik sowie als Pigmente in der natürlichen oder künstlichen Photosynthese. Zyklische Tetrapyrrole, Porphyrine, sind eine sehr vielseitige Gruppe von Molekülen, da ihre elektronische Struktur durch Modifikationen des Liganden oder des Zentralatoms verändert werden kann [92, 93]. Das breite Spektrum an biologischen und technologischen Anwendungen erfordert eine vollständige Beschreibung der elektronischen Eigenschaften dieser vielseitigen Klasse von Molekülen. Zum Beispiel kann die Ausdehnung des π -Elektronensystems leicht mit einer systematischen Vergrößerung der Benzo-Einheiten durch lineare Benzo-Annelierung verändert werden [93]. Die tert-Butyl-Substitution induziert nur eine sehr geringe Änderung der elektronischen Struktur im Valenzbereich, da die Lichtabsorption im delokalisierten π -Elektronensystem, aufgrund der konjugierten Kohlenstoff Bindungen, der zentralen C_8N_8 -Struktur stattfindet. TAP-Filme zeigen zwei deutliche Lumineszenzpeaks mit Maxima bei 695 nm und 628 nm nach Anregung des ersten angeregten Zustands. Das deutet auf zwei verschiedene Lumineszenz-Zerfallsprozesse hin und ist für diese Art von Systemen ungewöhnlich [94]. Optische Pump-Probe-Absorptions Messungen können die genaue Herkunft der Abklingprozesse nicht aufschlüsseln, weil diese nicht elementspezifisch ist. Der zweite Zerfallskanal könnte von langlebigen exzitonen gefangenen Zuständen, sogenannten *trap-states* herrühren, da er eine kleine Quanteneffizienz besitzt und nicht bei TAP in gelöster Form auftritt [94]. Dieser Zustand könnte aufgrund seiner langen Lebensdauer in Lichtsammelprozessen ausgenutzt werden.

Ein weiteres in dieser Arbeit untersuchte organisches Molekül ist poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-2,1',3-thiadiazole)] (F8BT). Das elektrisch leitende konjugierte Polymer wird als organische Halbleiterelektronik auf Grund seiner Emissionseigenschaften im sichtbaren Spektralbereich genutzt [95]. Die einzelnen Moleküle des F8BT Polymers bestehen aus Benzothiadiazol und Fluoren gebunden an einer Dioctyloxykette. Durch Triplett Migration über das gesamte Kohlenstoffgerüst des Polymers zeigt F8BT eine verlängerte Fluoreszenzlebensdauer von 900 ps [96, 97] und ist somit ein interessanter Kandidat für Nanosekunden pp-NEXAFS Untersuchungen, welche den Verlauf der Exzitonenausbreitung weiter entschlüsseln können.

Leitfaden und Inhalt der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit werden innerhalb der 5 Publikationen die Fortschritte in der Entwicklung der zeitaufgelösten NEXAFS-Spektroskopie im Labor sowie Anwendungen dieser gezeigt. Die Experimente fanden in dem Zeitraum von 2016 bis 2020 statt.

Vor dieser Arbeit wurde eine Laserplasmaquelle bereits für die Aufnahme von Einzelschuss-Absorptionsspektren verwendet [55]. Das Spektrometer nutzte zwei Prototyp-Reflexionszonenplatten für die Kohlenstoff und Stickstoff K-Kanten, welche mit UV-Lithografie auf ein Silizium Substrat geschrieben sind. Bei den NEXAFS Untersuchungen wurden das Proben- und Referenzspektrum nacheinander aufgenommen. Durch die Verwendung eines Kupfertargets und nicht gleichzeitiger Aufnahme von Proben- und Referenzspektrum, traten häufig Artefakte im NEXAFS-Spektrum auf, welche auf langsame Schwankungen der Quellintensität und -position zurückzuführen waren. Das Emissionsspektrum der Quelle konnte durch systematische Untersuchung geeigneter Targetmaterialien auf Intensität und Handhabbarkeit optimiert werden [8, 98]. Die Artefakte konnten teilweise durch die Nutzung eines Wolframtargets reduziert werden, aber trotz optimierter Datenauswertung war die statistische Unsicherheit, gemessen an der Standardabweichung im Vorkantenbereich, auf $1,4 \cdot 10^{-2}$ limitiert [99]. Es wurden mit den Prototyp-RZP nur Experimente an ihrer Fokusenergie von 284 eV und 410 eV durchgeführt. Das Spektrometer fand Anwendung in der Untersuchung von Cu-Chlorophyllin und dessen Abbauprodukten [9].

Um auch Messungen an anderen Absorptionskanten durchführen zu können, wurde erstmals in dieser Arbeit systematisch untersucht, wie sich die Effizienz und Auflösung einer einzelnen RZP über den gesamten Energiebereich der LPQ von 100 eV bis 1400 eV verhält [1]. Dies ist Voraussetzung für Experimente an Absorptionskanten, für welche keine speziell gefertigte RZP vorhanden ist, wodurch die Verwendbarkeit von RZP als Optik für Röntgenspektrometer erweitert wird.

In der Zeit von 2016 bis 2019 wurde das Projekt “Neuartiges Laborspektrometer für Pump-Probe-NEXAFS Untersuchungen an Biomolekülen in wässriger Lösung“ (DFG, Projektnummer 313838950) von Ioanna Mantouvalou eingeworben und geleitet. Innerhalb des Projektes konnte ein neues Absorptionsspektrometer aufgebaut werden, welches auch zeitaufgelöste Messungen erlaubt. Im Laufe des Projektes wurde das Spektrometerkonzept in Zusammenarbeit mit dem Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in ähnlicher Form auf die dort vorhandene Laserplasmaquelle übertragen [12, 14].

Der neue Aufbau ermöglicht, durch die Verwendung von identischen Paaren von größeren RZP-Strukturen und einer größeren CCD-Kamera, die gleichzeitige Aufnahme des Referenz- und Probenspektrums [2]. Zusätzlich misst eine angeschlossene Lochkamera die Intensität, Position und Größe der Quelle auf derselben CCD-Kamera. Über das Lochkamerabild und einen Targetkorrekturmotor kann die Position der Quelle von Schuss zu Schuss korrigiert werden. Diese Änderungen am Aufbau reduzieren die statistische Unsicherheit der NEXAFS-Spektren um zwei bis drei Größenordnungen und ermöglichten pp-NEXAFS

Experimente durch Detektion kleinster Absorptionsunterschiede. Das Spektrometer wurde durch eine in Pumpintensität, Pulsdauer (0,5 ns - 30 ns) und Wellenlänge (343 nm - 1030 nm) variable Pumpbeamline erweitert [100]. Dazu wird ein kleiner Teil des infraroten Lasers der LPQ abgespalten, welcher im Anschluss durch Linsensysteme, nichtlineare Kristalle und einem Farbstofflaser auf die Anforderungen der Probe abgestimmt werden kann [101]. Das Spektrometer ermöglicht die Aufnahme von NEXAFS-Spektren mit einem energetischen Auflösungsvermögen von über 900 im gesamten Energiebereich von 100 eV bis 1400 eV.

Für Proof-of-principle pp-NEXAFS Messungen wurden im Laufe dieser Arbeit verschiedene dünne Molekülfilme präpariert und untersucht. Dabei ergaben sich zum Teil Herausforderungen bezüglich der Präparation, Homogenität, Stabilität, Laserstrahlenfestigkeit oder Zeitdauer der induzierten Effekte. Untersucht wurden dabei TAP, F8BT, Titandioxid, Fullerene, Kupfer-Chlorophyllin-Komplex, Kupferphthalocyanin, Bengalrosa, Eosin Y und Pseudoisocyanin. Ergebnisse zu diesen Proben sind teilweise in Abschlussarbeiten der Arbeitsgruppe Kanngießner zu finden [102, 103, 104]. Hauptaugenmerk wird im Folgenden auf TAP und F8BT gelegt.

Durch Voruntersuchungen mittels nichtlinearer Absorption, flexibler Pumpstrahlparameter und der Möglichkeit kleinste transiente Absorptionsunterschiede zu messen, konnten erfolgreiche pp-NEXAFS Experimente durchgeführt werden. Dabei wurde ein transientes C-Kanten NEXAFS-Spektrum einer festen, dünnen Schicht von TAP aufgenommen und der langlebige exzitronische trap-state erstmals zeitaufgelöst und elementspezifisch untersucht [3]. Für F8BT konnte ein kurzlebiger, transienter Zustand in der Benzothiadiazol-Einheit lokalisiert werden [5].

Eine kommerzielle sCMOS-Kamera für sichtbares Licht wurde vom Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie bereitgestellt und für die Verwendung mit weicher Röntgenstrahlung modifiziert. Durch die erhöhte Bildwiederholrate der sCMOS-Kamera konnte die Messgeschwindigkeit des Spektrometers für statische NEXAFS-Spektren um das 66-fache erhöht werden. Eine Nickeloxid Sandwich-Probe mit sehr geringer Absorption an der Nickel L-Kanten wurde untersucht, um die Vorteile von schnellauslesenden, positionsempfindlichen Röntgendetektoren zu demonstrieren. Des Weiteren werden erstmals im Labor QXAFS Messungen mit einer Zeitauflösung von bis zu 10 ms durchgeführt [4]. Dabei wird mit jeder Repetition der LPQ, also mit einer Rate von 100 Hz, ein Einzelschuss-Absorptionsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Eine Zeitauflösung von 10 ms ist für andere existierende Laborspektrometer auch mit sCMOS-Kamera auf Grund geringer Repetitionsrate, Brillanz der Quelle oder Effizienz des Spektrometers nicht möglich [56, 57].

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen erklärt, welche für das Verständnis der nachfolgenden Experimente und derer Ergebnisse nötig sind. In Kapitel 3 sind die fünf Publikationen dieser kumulativen Dissertation [1, 2, 3, 4, 5] beigelegt, werden zusammengefasst und ergänzt. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung in Kapitel 4 und einem Ausblick auf mögliche Verbesserungen und Anwendungen des entwickelten Spektrometers.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In einem pp-NEXAFS Experiment wird die lokale, partielle unbesetzte Zustandsdichte einer angeregten Probe in unterschiedlichen Zeitabständen nach der Anregung gemessen. Um anhand der pp-NEXAFS-Spektren Rückschlüsse auf die Eigenschaften der gemessenen Probe machen zu können, werden die physikalischen Grundlagen im Folgenden zusammengefasst.

2.1 Pump-Probe-Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (pp-NEXAFS)

2.1.1 Wechselwirkungsquerschnitt der Absorption

Zentrale Messgröße der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)-Spektroskopie ist die Absorption $A(E)$, in Abhängigkeit der Energie E , einer Probe in der Nähe einer Absorptionskante, welche sich experimentell aus dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz ergibt. Die Absorption ergibt sich aus der exponentiell verminderten transmittierten Intensität $I(E)$, welche auf die einfallende Intensität $I_0(E)$ normiert wird. Das exponentielle Verhalten beruht auf der Tatsache, dass die Rate der absorbierten Photonen entlang des Weges durch die Probe konstant bleibt.

$$I(E) = I_0(E)e^{-A(E)} \Leftrightarrow A(E) = \ln \frac{I_0(E)}{I(E)} \quad (2.1)$$

Dabei setzt sich $A(E)$ aus dem Produkt des Wirkungsquerschnittes $\sigma(E)$ oder auch Massenschwächungskoeffizienten, der Dichte ρ und Dicke d der Probe zusammen.

$$A(E) = \sigma(E)\rho d \quad (2.2)$$

$\sigma(E)$ ergibt sich aus dem Verhältnis der Übergangsrate P_{if} vom Anfangszustand i in den Endzustand f eines Systems und dem einfallenden Photonenfluss F_{ph} . Die weitere Herleitung von $\sigma(E)$ richtet sich nach dem Standardwerk von J. Stöhr [15].

$$\sigma(E) = \frac{P_{if}}{F_{ph}} \quad (2.3)$$

P_{if} lässt sich mit Hilfe von Fermi's Goldener Regel beschreiben. Wirkt eine zeitabhängige Störung $\vec{V}(t) = \vec{V}_0 e^{-i\omega t}$ auf ein System, dann ist die Übergangsrate P_{if} vom Anfangszustand i in den Endzustand f mit der Zustandsdichte $\varrho_f(E)$ gegeben durch:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \vec{V}_0 | \Psi_i \rangle|^2 \varrho_f(E). \quad (2.4)$$

Für z. B. die K-Schalen-Spektroskopie beschreibt P_{if} die Anzahl an angeregten 1s Elektronen pro Zeit in gebundene oder kontinuierliche Endzustände f . Um den totalen Wirkungsquerschnitt der Probe zu berechnen, muss über alle möglichen Übergänge aufsummiert werden. Der Photonenfluss ist das Verhältnis zwischen Energiefluss und Photonenenergie. In Vektorpotentialform $\vec{A}$ mit Coulomb-Eichung ergibt sich:

$$F_{ph} = \frac{\vec{A}^2 \omega}{8\pi \hbar c}. \quad (2.5)$$

Wird $\vec{A}$ als ebene Welle angenommen, lässt es sich mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ und der Kreisfrequenz ω wie folgt darstellen:

$$\vec{A} = \frac{\vec{A}_0}{2} (e^{i(\vec{k}\vec{x}-\omega t)} + e^{-i(\vec{k}\vec{x}-\omega t)}) \quad (2.6)$$

Der Störoperator $V(t)$ entspricht dem Hamiltonoperator für die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem elektromagnetischen Feld. Für den Fall schwacher Felder, also nur lineare Terme in $\vec{A}$ und der Dipolnäherung, kann $V(t)$ geschrieben werden als:

$$V(t) = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.7)$$

hierbei ist $\vec{p}$ der Gesamtimpuls der Elektronen und m die Masse eines Elektrons. Die Dipolnäherung bedeutet, dass die Ausdehnung der Wellenfunktion des Elektrons kleiner als die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle ist. Zusammen mit der Dipolnäherung sowie Gleichungen 2.4 bis 2.7 eingesetzt in 2.3 ergibt sich das Endergebnis für den Wirkungsquerschnitt zu:

$$\sigma(E) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \omega} |\langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle|^2 \varrho_f(E). \quad (2.8)$$

Das Übergangsmoment $|\langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle|$ kann auch in Form des Dipoloperators $\vec{\mu} = e\vec{r}$ über den Zusammenhang

$$\vec{p} = -i\hbar \nabla = \frac{im(E_f - E_i)}{\hbar} \vec{r} \quad (2.9)$$

in das Dipolmoment überführt werden. Die bekannten Auswahlregeln für Dipolübergänge (Bahndrehimpuls ändert sich um Eigendrehimpuls des Photons, Spinquantenzahl bleibt unverändert) folgen aus den verschwindenden Kommutatoren des Dipoloperators mit dem Drehimpulsoperator.

Für einen besseren Vergleich von berechneten und gemessenen Spektren ist es üblich, die Stärke von berechneten Absorptionslinien über die dimensionslose Größe der Oszillatorstärke f anzugeben.

$$f_{if} = \frac{2}{m\hbar\omega} |\langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.10)$$

Die Oszillatorstärke gibt das Verhältnis der quantenmechanischen Übergangsrate zu der klassischen Übergangsrate eines Elektrons an, welches mit einer Frequenz oszilliert, die der Energie des Übergangs entspricht. Die Summe der Oszillatorstärken aller Übergänge eines Elektrons ergibt nach der Thomas-Reiche-Kuhn Regel eins. Mit Hilfe der Oszillatorstärke kann der Wirkungsquerschnitt geschrieben werden als:

$$\sigma(E) = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} f_{if}(E). \quad (2.11)$$

Für quantenmechanische Berechnungen des Wirkungsquerschnittes $\sigma(E)$ müssen nach 2.11 die Wellenfunktionen der Moleküle im Grundzustand sowie aller möglichen angeregten Zustände bekannt sein. Die Wellenfunktionen bestimmen über das Dipolübergangsmoment die Stärke der Resonanzen. Des Weiteren müssen die Energiedifferenzen zwischen den Übergängen bekannt sein, welche die Lage der Resonanzen bestimmen.

2.1.2 Elektronische Struktur von Molekülen

In Molekülen kombinieren die an der Bindung beteiligten Atomorbitale zu Molekülorbitalen. Die Molekülorbitale werden unterteilt in bindende, antibindende und nicht-bindende Orbitale. Bei einem bindenden Orbital liegt die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen (bzw. Elektronendichte) zwischen den beiden Atomen, sodass die beiden Kerne zusammen gehalten werden. Bei einem antibindenden Orbital liegt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen außerhalb beider Atome, wodurch die Bindung geschwächt wird. Nicht-bindende Orbitale beeinträchtigen die Bindungsstärke nicht und werden mit n bezeichnet. Die bindenden und antibindenden Orbitale werden je nach Symmetrie zur Bindungsachse unterschieden. σ -Orbitale sind symmetrisch zur Bindungsachse und entstehen in der Regel durch Kombinationen aus s - und s - oder s - und p -Atomorbitalen. π -Orbitale sind gekennzeichnet durch eine Knotenebene auf der Bindungsachse und ergeben sich z. B. aus der Kombination von senkrecht zur Bindungsachse stehenden p -Atomorbitalen. Unbesetzte Zustände werden zusätzlich mit einem Stern $*$ gekennzeichnet (σ^* , π^*). In der Regel bestehen Einfachbindungen aus σ -Orbitalen und Doppelbindungen aus einem σ - und π -Orbital. Bei Molekülen mit abwechselnden σ - und π -Bindungen kann es vorkommen, dass die Orbitale sich überlappen und sich ein sogenanntes konjugiertes System bildet. Die Elektronen aller konjugierten π -Orbitale bilden dann ein gemeinsames delokalisiertes π -Elektronensystem, welches sich über viele Atome strecken kann. Durch abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen tritt häufig bei Kohlenwasserstoffketten oder -ringen Konjugation auf.

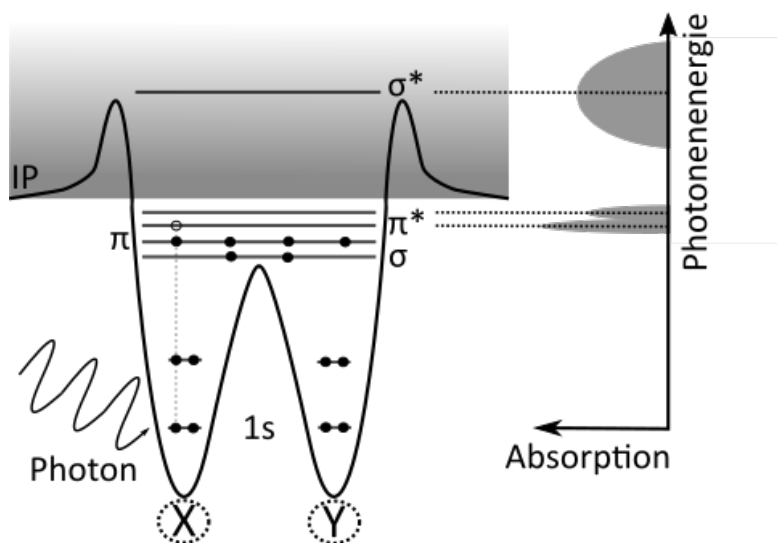


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Termschema eines homonuklearen Moleküls mit den Atomen X und Y. Durch Anregung mit einem Photon genügender Energie kann ein Elektron (schwarze Kugeln) auf ein höheres unbesetztes Molekülorbital wechseln, was sich als Resonanz im Absorptionsspektrum widerspiegelt. Darstellung angelehnt an [15].

2.1.3 NEXAFS-Spektren von Molekülen

Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie kann die lokale, partielle, unbesetzte Zustandsdichte der Atom- und Molekülorbitale bestimmt werden. Wie das NEXAFS-Spektrum mit der elektronischen Struktur von Molekülen zusammenhängt wird in Abb. 2.1 verdeutlicht. Für Atome mit geschlossener Schale ergeben sich aus der Schrödinger-Gleichung unterhalb des Ionisationspotentials freie Rydberg-Zustände. Oberhalb des Ionisationspotentials befindet sich ein Kontinuum an Vakuum-Zuständen. Abb. 2.1 (links) zeigt den Fall eines Moleküls bestehend aus zwei gleichen Atomen X und Y. Der angeregte Zustand nach Absorption in der K-Schale durch ein Photon würde bis auf eine kleine Energieverschiebung der Orbitale ähnlich aussehen, sodass sich das in Abb. 2.1 (rechts) K-Schalen Absorptionsspektrum ergibt. Die möglichen Übergänge des 1s Elektrons in höhere Zustände zeigen sich als Resonanzen im Absorptionsspektrum. Die Resonanzen werden nach den Empfängerorbitalen benannt. Übergänge in voll besetzte Orbitale sind nicht möglich. Im gezeigten Beispiel ist das höchste besetzte Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ein vollbesetztes π -Orbital. Die untersten unbesetzten Zustände (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) sind in der Regel π^* Orbitale und zeigen die energetisch tiefsten Resonanzen. Die π^* Resonanzen haben für leichte Elemente ($Z < 13$) typische Halbwertsbreiten von 0,1 eV bis 0,2 eV. Bei Molekülen tritt durch die Zentrifugalkraft eine Barriere bei den Vakuumzuständen auf, welche auch unbesetzte Orbitale oberhalb des Ionisationspotentials möglich macht. Übergänge in diese virtuellen Vakuumzustände werden als σ^* bezeichnet und haben eine kurze Lebensdauer ($10^{-17} \text{ s} - 10^{-16} \text{ s}$) einhergehend mit breiten Resonanzen. Für

Photonenenergien größer als die der σ^* Resonanzen werden die Elektronen aus dem Molekülverband entfernt. Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist hier nur noch abhängig von der Anzahl an absorbierenden Atomen. Mit Hilfe von tabellierten Wechselwirkungsquerschnitten aus Datenbanken kann bei Kenntnis der Probenzusammensetzung auf die Probendicke geschlossen werden kann [105].

2.1.4 Quantenmechanische Rechnungen

Die Interpretation von NEXAFS-Spektren ist auf Grund der komplizierten elektronischen Struktur großer Moleküle schwierig, aber kann durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt werden. Die gängigste Methode ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Für eine ausführliche Beschreibung sei auf Literatur verwiesen [106, 107, 108]. In der Quantenmechanik kann die Grundzustandsenergie eines Systems mit Hilfe der stationären Schrödinger-Gleichung (SG) beschrieben werden.

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn})\Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

Der Hamiltonoperator angewendet auf den Zustand Ψ , welcher Funktion aller Elektronen e und Atomkerne n ist, ergibt die Energie E als Eigenwert des Zustandes. Der Hamiltonoperator setzt sich dabei aus den Termen $\hat{T}$ für die kinetische Energie und $\hat{V}$ für die potentielle Energie zusammen. $\hat{T}_e$ und $\hat{T}_n$ stehen für die kinetische Energie der Elektronen und Protonen. $\hat{V}_{ee}$ steht für die Elektron-Elektron Abstoßung, $\hat{V}_{en}$ für die Elektron-Proton-Anziehung und $\hat{V}_{nn}$ für die Kern-Kern Abstoßung. Auf Grund der deutlich kleineren Masse der Elektronen als die der Kerne kann die SG direkt durch die Born-Oppenheimer Näherung vereinfacht werden. Die Näherung besagt, dass die totale Wellenfunktion $\Psi = \Psi_n \Psi_e$ in Kern- und Elektronenwellenfunktionen aufgespalten und unabhängig voneinander betrachtet werden können. Das hat zur Folge, dass für den elektronischen Teil der SG die Terme $\hat{T}_n$ und $\hat{V}_{nn}$ wegfallen.

Grundlage der DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem, welches aus zwei Aussagen besteht:

1. Der Grundzustand eines Elektronensystems ist eindeutig durch eine Elektronendichte bestimmt, die nur von drei Raumkoordinaten abhängt.
2. Für die Elektronendichte im Grundzustand wird folgendes Energiefunktional minimal:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.13)$$

Die Elektron-Elektron Wechselwirkung wird weiter aufgeteilt in die Summe der Terme der Coulomb-Abstoßung $J[\rho(r)]$ und der Austausch-Korrelationswechselwirkung $V_{XC}[\rho(r)]$. Während die Terme $V_{en}[\rho(r)]$ und $J[\rho(r)]$ durch die klassischen Ausdrücke des Coulomb-Potentials beschrieben werden können, gibt es keinen Ausdruck für die kinetische Energie der Elektronen in Abhängigkeit der Elektronendichte $T_e[\rho(r)]$. Das Problem wird durch den Kohn-Sham Ansatz gelöst, der die Gesamtelektronendichte in Einelektronendichten, den Orbitalen, aufteilt. Dies ist eine starke Näherung, welche bedeutet, dass jedes einzelne Elektron nur noch mit dem gemittelten Feld aller anderen Elektronen wechselwirkt. Die Orbitale werden zur Vereinfachung aus Basissätzen gebildet. Am häufigsten werden dabei "Gaussian Type Orbitals" angenommen, da Linearkombinationen aus Gaußfunktionen sich effizient berechnen lassen. $T_e[\rho(r)]$ kann dann über die

Summe der Erwartungswerte der kinetischen Energie der Elektronen in besetzten Orbitalen berechnet werden.

$$T_e[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.14)$$

Die Gesamtelektronendichte ergibt sich dann wieder aus der Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller besetzten Orbitalen:

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N (\phi_j(r))^2 \quad (2.15)$$

Im Energiefunktional ist somit die Austausch-Korrelationswechselwirkung die verbleibende Unbekannte. Das Kernproblem der DFT ist nun das entsprechende Funktional für die Austausch-Korrelationswechselwirkung zu finden. Formal ist die Austausch-Korrelationswechselwirkung definiert als die Summe des Fehlers der Näherung von $T_e[\rho(r)]$ und dem Austauschterm, welcher aus der Ununterscheidbarkeit der Elektronen entsteht. Der DFT Formalismus minimiert $E[\rho(r)]$ in der angepassten SG durch anfängliche Schätzung für die Elektronendichte und unter Verwendung gut getesteter Näherungen für die Austausch-Korrelationswechselwirkung.

Die für den Absorptionsquerschnitt benötigten Endzustände bzw. angeregten Zustände sind mit herkömmlichen DFT Programmen nicht zugänglich. Das liegt zum einen an der Tatsache, dass DFT Algorithmen durch Minimierung des Energiefunktionals nur den Grundzustand berechnen können. Das sich am Beginn der Rechnung im angeregten Zustand befindende Molekül, würde während der Rechnung in den Grundzustand übergehen. Zum anderen ist die Wellenfunktion des angeregten Zustandes eine Überlagerung von allen Möglichkeiten diese Anregung zu erzeugen und ist demnach nicht mehr mit nur einem Satz an Einelektronenfunktionen errechenbar. Eine Möglichkeit, die für Gl. 2.11 benötigten Übergangsenergien $E_f - E_i$ und Oszillatorstärken f zu berechnen, bietet die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT). Die TDDFT hat einen umfangreichen theoretischen Hintergrund und es sei hier auf entsprechende Literatur verwiesen [109, 110, 111]. Kurzgefasst basiert die TDDFT auf dem Runge-Gross Theorem, welches das zeitabhängige Analogon zum Hohenberg-Kohn Theorem ist und somit erlaubt, die Theorie um zeitabhängige Prozesse zu erweitern. Wechselwirkt ein System mit einem schwachen zeitabhängigen elektrischen Feld $E = E_0 \cos(\omega t)$ antwortet der gestörte Grundzustand linear, mit der mittleren Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$. Es kann gezeigt werden ([109] Seiten 165-169), dass $\alpha(\omega)$ eines endlichen Systems diskrete Polstellen an den gleichen Übergangsenergien $E_f - E_i$ wie das ungestörte System besitzt. $\alpha(\omega)$ ergibt sich dann über:

$$\alpha(\omega) = \sum_f \frac{f_{if}}{\omega^2 - (E_f - E_i)^2} \quad (2.16)$$

wobei über alle angeregten Zustände f summiert wird. Die Oszillatorstärken f_{if} der Übergänge von i nach f sind die Residuen der Polstellen bei $(E_f - E_i)$.

2.1.5 Messung von Molekülen im angeregten Zustand: Pumping Carbon

Um die vom Pumpstrahl induzierte Änderung im Absorptionsspektrum berechnen zu können, müssen die Besetzungsdichten des Grundzustandes und der angeregten Zustände bekannt sein. Dafür muss ein Ratengleichungssystem aufgestellt werden, welches die zeitliche Änderung der Besetzungsdichten in Abhängigkeit der einfallenden Intensität beschreibt. Neben der eingestrahnten Intensität I ist dieses von allen möglichen spontanen Übergängen und derer Übergangsraten abhängig. Abbildung 2.2 zeigt ein vereinfachtes Termschema eines Vier-Niveau Systems am Beispiel von TAP im festen Zustand. Vom Grundzustand S_0 kann je nach Photonenenergie in die Singulettzustände S_1 oder S_2 angeregt werden. Die vertikalen Linien deuten die möglichen Absorptions- und stimulierte Emissionsübergänge an. Die entsprechenden Querschnitte sind mit σ_{ij} benannt und es gilt für alle i,j das $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Die geschwungenen Linien fassen alle möglichen Abregungsmechanismen von höhere in tiefere Zuständen zusammen. In diesem Beispiel setzt sich die Abregungsrate k_{ji} aus der Summe der Raten für die Fluoreszenz und die interne Konversion zusammen.

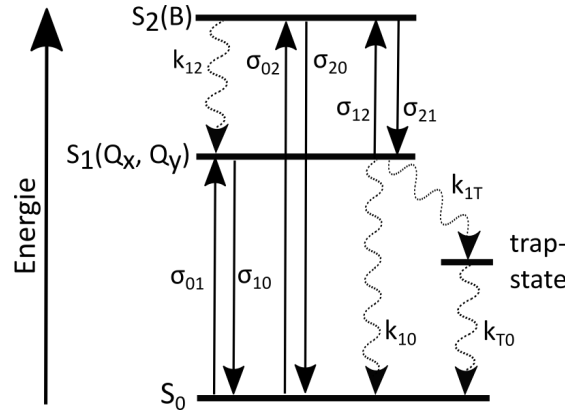


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Termschema eines Vier-Niveau Systems am Beispiel von TAP im festen Zustand. Die vertikalen Linien stehen für Absorptions- und stimulierte Emissionsprozesse mit dem entsprechenden Wirkungsquerschnittes σ_{ij} . Die geschwungenen Linien fassen alle spontanen Abregungsmechanismen in einer Übergangsrate k_{ji} zusammen. In Porphyrinen und seinen Derivaten spaltet sich der S_1 Zustand auf Grund der Molekülsymmetrie in zwei Zustände auf, welche mit Q_x und Q_y benannt sind [112]. Übergänge in den S_2 -Zustand führen zur Entstehung der B-Bande (auch Soret-Bande genannt).

Für das Vier-Niveau System mit Anregung in den S_1 Zustand und Vernachlässigung der Anregungszustandsabsorption σ_{12} kann folgendes Ratengleichungssystem für die Besetzungszahlen n_0 , n_1 und n_T der Zustände S_0 , S_1 und des trap-states aufgestellt werden:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = \sigma_{01}(n_1 - n_0)I + k_{10}n_1 + k_{T0}n_T \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \sigma_{01}(n_0 - n_1)I - k_{10}n_1 - k_{1T}n_1 \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = +k_{1T}n_1 - k_{T0}n_T \quad (2.19)$$

Bei bekannten Besetzungszahlen beschreibt die Photonentransportgleichung die räumliche und zeitliche Veränderung des Pumpstrahls während des Durchgangs durch die Probe. Die Photonentransportgleichung für dieses System bei Anregung in den S_1 Zustand lautet:

$$\left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} I(x, t) \right) = -NI(x, t)\sigma_{01}(n_1(x, t) - n_2(x, t)) \quad (2.20)$$

mit der Dichte an absorbierenden Molekülen N . Im Grundzustand des Systems gilt $n_0 = 1$ und $n_{1,T} = 0$. Für den Fall großer Intensitäten ist das Raten-gleichungssystem in der Regel nicht analytisch lösbar.

Eine Möglichkeit abzuschätzen, ob ein ausreichender Anteil der Probe durch einen Laserpuls in den angeregten Zustand versetzt wurde, ist durch eine nicht-lineare Absorptionsmessung (NLA). Bei einer NLA Messung wird die Transmission einer Probe als Funktion der einfallenden Intensität $I(x, t)$ bzw. Photonendichte gemessen. Die Abhängigkeit der Transmission von der Intensität wird als Schaltkurve bezeichnet. Für den Fall kleiner Intensitäten $I(x, t)$ bleibt $n_2(x, t) = 0$ und die Photonentransportgleichung reduziert sich auf das Lambert-Beersche Gesetz 2.1. In diesem Bereich ist die Transmission der Probe nicht von der einfallenden Intensität abhängig und die Schaltkurve bleibt auf einem konstanten Transmissionswert. Mit steigender Intensität wird der Grundzustand von immer mehr Molekülen angeregt und die Transmission ändert sich. Diese Änderung ist ein geeigneter Indikator für eine ausreichende Bevölkung des angeregten Zustandes. Wird die gleiche Pumpintensität in einem pp-NEXAFS Experiment genutzt, ist es wahrscheinlich, auch im NEXAFS-Spektrum teilweise den angeregten bzw. transienten Zustand zu messen. Auf Grund der nicht vollständigen Besetzung des angeregten Zustandes ist es in der Praxis nicht möglich, das NEXAFS-Spektrum der Probe im angeregten Zustand isoliert zu messen. Das gemessene NEXAFS-Spektrum ist immer die Linearkombination der Absorptionsspektren des Grund- und angeregten Zustandes. Es ist üblich, das Ergebniss einer pp-NEXAFS Messung als zeitabhängiges Differenzspektrum darzustellen. In dieser Arbeit ist der transiente Absorptionsunterschied bzw. die Differenz aus dem Absorptionsspektrums im Grundzustand $A_{GZ}(E)$ und angeregten Zustand $A_{AZ}(E, t)$ des Moleküls definiert über:

$$D(E, t) = A_{GZ}(E) - A_{AZ}(E, t) \quad (2.21)$$

Kapitel 3

Publikationen

Im Folgenden sind die fünf Publikationen [1, 2, 3, 4, 5] in der Reihenfolge ihres Veröffentlichungsdatums beigefügt, zusammengefasst und ergänzt.

3.1 Reflektionszonenplatten als hoch auflösende Breitbandoptik für Laborspektrometer im weichen Röntgenbereich

Die Ergebnisse wurden veröffentlicht in:

A. Jonas, T. Meurer, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Note: Reflection zone plates as highly resolving broadband optics for soft X-ray laboratory spectrometers,” *Rev. Sci. Instrum.* 89, 026108 (2018).

This article may be downloaded for personal use only. Any other use requires prior permission of the author and AIP Publishing. The following article appeared in *Rev. Sci. Instrum.* 89, 026108 (2018) and may be found at:

DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5018910>.

3.1.1 Zusammenfassung

Die Veröffentlichung zeigt und diskutiert die Verwendbarkeit von einzelnen Reflektionszonenplatten (RZP) außerhalb ihrer Designenergie. Die Prototyp-C-RZP (284 eV) und N-RZP (410 eV) wurden auf ihre relative Effizienz und das energetische Auflösungsvermögen im Bereich von 200 eV bis 1200 eV untersucht. Die Untersuchungen sind die Grundlage für NEXAFS Messungen an Absorptionskanten für die keine speziell entworfene RZP vorhanden sind. Die

meisten wellenlängendispersiven Spektrometer im weichen Röntgenbereich nutzen ein kommerzielles VLS-Gitter. Kommerzielle VLS-Gitter können den ganzen Energiebereich von 200 eV bis 1200 eV gleichzeitig auf einen Flächendetektor abbilden. Das ist nur auf Kosten der Effizienz und Energieauflösung möglich. Durch die fokussierenden Eigenschaften einer Zonenplatte sind größere Bildweiten und somit höhere Energieauflösungen möglich. Dies führt jedoch zu einer kleineren spektralen Bandbreite. Die Auflösung von Zonenplatten fällt durch chromatische Aberration stark zu höher und tieferen Energien linear ab. Die chromatische Aberration kann durch eine Aperturblende deutlich verringert und die Tiefenschärfe erhöht werden. Durch "Dejustage" wird die optimal fokussierte Energie verschoben und der komplette Energiebereich kann mit Zonenplatten in aufeinander folgenden Messungen mit hoher Auflösung abgedeckt werden.

Note: Reflection zone plates as highly resolving broadband optics for soft X-ray laboratory spectrometers

A. Jonas, T. Meurer, B. Kanngießer, and I. Mantouvalou
TU Berlin, Analytical X-Ray Physics, D-10587 Berlin, Germany

(Received 11 December 2017; accepted 8 February 2018; published online 26 February 2018)

The resolving power and relative efficiency of two off-axis reflection zone plates (RZPs) in the soft X-ray range between 1 nm and 5 nm were investigated. RZPs focus only a very narrow bandwidth around the design wavelength. By misaligning the RZP, the focused wavelength can be tuned through a much wider spectral range. Using a laser-produced plasma source, we demonstrate that a single RZP can be efficiently used for spectroscopy at arbitrary wavelengths in the investigated soft X-ray range. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.5018910>

Soft X-ray spectroscopy in the range between 1 nm and 5 nm (1200 eV–200 eV) is still most commonly performed at large scale facilities. This is due to the lack of efficient laboratory sources for the soft X-ray region. To meet the increasing demand for spectroscopic techniques such as near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy, efforts are conducted to design efficient experimental setups in the laboratory.

One possibility is to use highly brilliant laser-produced plasma (lpp) sources which deliver isotropic broadband radiation.^{1,2} For the diagnostics of such sources but also for the envisioned spectroscopic techniques, adapted spectrometers are needed with both high resolving power (RP) and broadband efficiency. In most published work, the dispersive element used for spectroscopy is either a transmission grating^{3,4} or a concave [variable line-spaced (VLS)] grating.^{5,6} In recent years, reflection zone plates (RZPs) have been shown to enable efficient soft X-ray spectroscopy with laboratory sources such as single shot NEXAFS⁷ due to their high reflectivity and large numerical aperture. These two-dimensional grating structures can be used for focusing,⁸ imaging,⁹ and dispersing¹⁰ of X-radiation. Up until now, though, specially designed RZPs for specific energy regions are utilized⁷ due to a fast degeneration of RP caused by chromatic aberration, necessitating many high-priced optics if several absorption edges are of interest.

We report that by misaligning the setup geometry, the usable wavelength range can be varied between 1 nm and 5 nm without notable loss in efficiency or RP. The full wavelength range can be covered by one single RZP structure in sequential measurements. To illustrate this behavior, emission spectra of tungsten and copper obtained with a lpp source using two different RZP structures are shown with different setup geometries. The setup utilizes a laboratory lpp source described in Ref. 11, where a 1 ns, 100 Hz Yb:YAG thin disk laser (1030 nm) is used to produce soft X-rays in the range of 1 nm–5 nm with a variable emission spectrum.¹² The high vacuum spectrometer consists of the RZP structures, a CCD camera (GE 2048 512 X-ray, Greates GmbH), and a 200 nm Al filter which eliminates visible and IR light. The two RZP structures which were designed for the investigation of the C and N K edge at 4.4 nm and 3 nm, respectively, with an

object distance F_1 of 1500 mm and an image distance F_2 of 2500 mm are written on the same substrate and are thus exchangeable by a translation of the optic. They can be additionally rotated in two directions and the CCD camera can be aligned in 3D.

The RZP structure focusses only on radiations with the design wavelength in the CCD plane. The image of other wavelengths is broadened in the vertical as well as the horizontal direction, resulting in a cross shaped pattern on the CCD; see Fig. 1. This allows long image distances F_2 without losing detectable solid angle. Because only the outer part (off-axis) of the actual RZP structure is used, the grating period d varies only slightly. Therefore, the conventional grating formula can be used in good approximation. The grating period in the middle of the RZP structure is 3.054 μm for C and 2.115 μm for N resulting in a linear dispersion $dx/d\lambda$ of 13 mm/nm and 19 mm/nm, respectively. With a 25.4 mm long CCD chip, a wavelength range of approximately 1.5 nm can be detected. For the measurement of the full lpp spectrum between 1 nm and 5 nm, the CCD must be shifted several centimeters along the dispersion axis. Using the grating formula and geometric considerations, the RP can be expressed by

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{F_2\lambda}{Sd \sin(\beta)}.$$

Here, S stands for the effective source size and β is the diffraction angle. With $F_2 = 2500$ mm and $S = 50$ μm (FWHM), $\lambda/\Delta\lambda$ of about 1100 at the design wavelength λ for both RZP structures is expected. The RP peaks at the design wavelength and degenerates linearly in x and y to both sides, which is equivalent to $1/\lambda$ for small $d\lambda$. By changing either F_2 or β , the focused wavelength in the detector plane can be changed. This ultimately tunes the wavelength of maximum RP, so other wavelengths can be measured by misaligning the experimental setup. Changing F_2 is not advisable because the misalignment for a notable change of focused wavelength is in the order of a couple of meters. The diffraction angle β , on the other hand, only has to be changed a few mrad for a focus wavelength change of 0.1 nm. By introducing an aperture, the depth of the field can be increased, resulting in a slower degeneration of the RP. This can be accomplished with a knife edge which is placed in the middle of the RZP structure

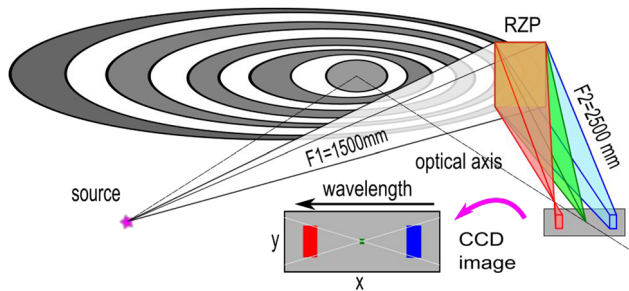


FIG. 1. Schematic view of the spectrometer principle. Different wavelengths are focused at different positions on the optical axis.

perpendicular to the grooves. Assuming a 0.25 mm distance between the knife edge and the RZP structure, the aperture is reduced by a factor of 10 with an accompanying tenfold reduction of intensity. Due to the intrinsic RZP structure, the number of illuminated grooves is not reduced, therefore preserving the RP. The calculated average efficiency for the used optics is 17.4% for the C structure and 17.1% for the N structure. It is dependent of the line density, angle of incidence, the silicon wafer surface properties, and the grating profile depth.⁵

To acquire the spectrum from the CCD image, the background is subtracted and the counts in each pixel row are summed up. This simple summarization is well justified due to the negligible curvature of the equi-energy lines near the horizontal focus. For the determination of the relative efficiency, the whole plasma emission range from 1 nm to 5 nm was measured by moving the detector along the direction of dispersion. The angle of the RZP was optimized to focus 2.5 nm vertically in the middle of the CCD. Because of the limited size of the CCD chip size, the CCD had to be shifted three times. The aperture was decreased by a factor of ten to increase the RP out of focus. Despite the closed aperture, the measuring time with 120 mJ of laser energy was between 0.5 s and 10 s, depending on the distance to the horizontal focus. The wavelength axis was calibrated using the NIST database for the atomic copper lines. Measurements were performed with both RZP structures (C, N) successively and copper as well as tungsten as the target material; see Fig. 2. As the setup is not fully calibrated, only the relative efficiency can be discussed. For comparison, a spectrum that has been collected with a VLS spectrometer (description see Ref. 7) is shown.

The y-axis is normalized to the acquisition time and the NA of the RZP structure. No correction was performed concerning the filter and the CCD as they were used for all measurements. The shape of the spectra is similar for the reference spectrum and the spectrum collected with the C structure. The efficiency of the N structure decreases to smaller wavelengths, which is contrary to a possible efficiency decrease with distance to the design wavelength. This behavior is presumed to originate from diffraction effects caused by the profile depth or the quality of the structure.

To determine the RP, isolated lines in the Cu spectrum can be used by calculating the FWHM of the respective lines. The hereby obtained values are the lower limit for the RP because the natural linewidth is neglected. The achieved RP

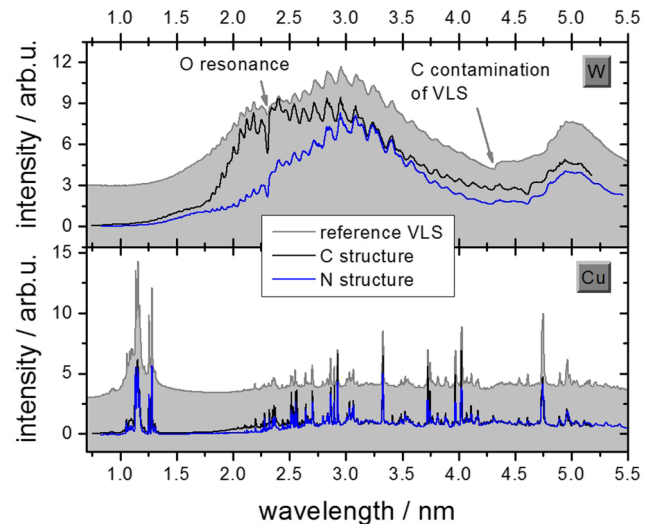


FIG. 2. Tungsten (top) and copper (bottom) plasma emission spectrum obtained with the N (blue) and C (black) RZP structures and a VLS spectrometer (grey). The VLS grating has a C containing contamination layer visible in a C K-edge feature in the spectrum. The RZP structures show O contamination.

while peaking at the design wavelength and degrading to both higher and lower wavelengths is for all wavelengths better than $\lambda/\Delta\lambda = 140$, comparable to the lower performance of commercially available VLS gratings.

For the determination of the optimally achievable RP, several measurements with different RZP angles and open aperture were conducted. Figure 3 presents an example on how the spectrum changes with different RZP angles and emphasizes the small depth of the field with open aperture. The copper spectrum measured with the N-RZP is shown. The spectrum consists of Cu relaxation lines from up to 20-times ionized Cu. The focus wavelength clearly moves between the two measurements. The change is most notably for the Cu XX line doublet at 1.257 nm and 1.2827 nm belonging to 2p-3s transitions.

The determination of the RP for selected isolated atomic lines over the whole spectral range is shown with the help of ten single overlapping measurements (depicted with different line

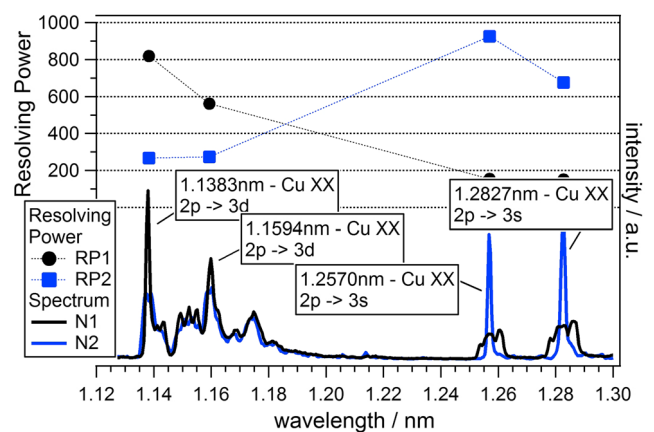


FIG. 3. Copper spectrum around 1.2 nm measured with the N-RZP at two different RZP angles. The full aperture was used and the RP for four selected lines is depicted.

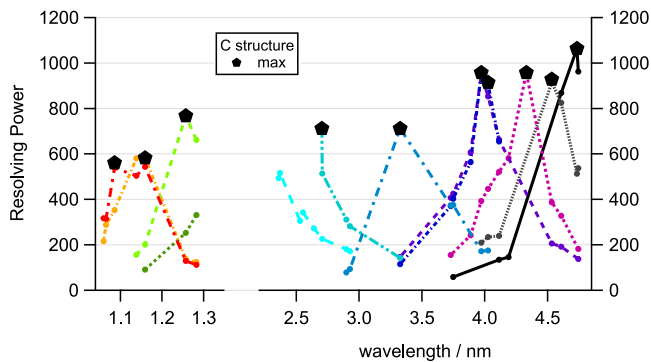


FIG. 4. RP for selected isolated plasma lines at different setup geometries measured with the C structure.

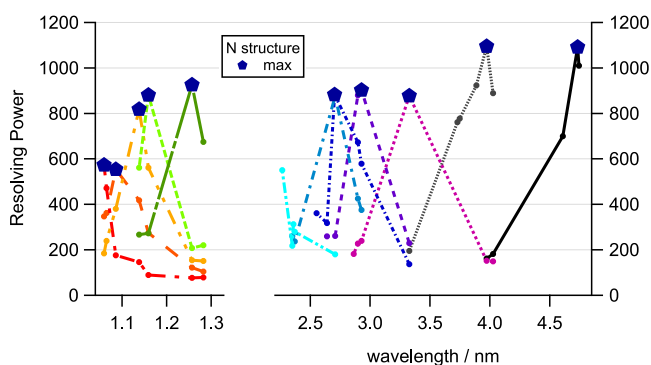


FIG. 5. RP for selected isolated plasma lines at different setup geometries measured with the N structure.

style) in Fig. 4 (C structure) and Fig. 5 (N structure). For each measurement, the fast degeneration of the RP is evident. The highest determined RP for each measurement is marked with a pentagram. Please note that there are no atomic lines between 1.3 nm and 2.4 nm available in the spectrum. The maximum measured RP for both RZP structures degenerates from around 1100 at 4.7 nm to 600 at 1.05 nm. These values must be taken as the lower limit, as for some of the measurements, suitable isolated lines are missing; see Fig. 1. The N-RZP shows a higher overall performance. There seems to be no correlation between RP and RZP structure design energy.

The usability of a single RZP structure as a broadband dispersive element for soft X-ray spectroscopy was demonstrated. By misaligning the structure and collecting the spectra sequentially, the range between 1 nm and 5 nm can be covered with a high efficiency ($>10\%$) and RP (>600). Compared to widely used VLS gratings, an improvement of a factor of 2–4 was achieved. As RZP structure sizes are limited to lines/mm depending on the manufacturing technique, and this is different for different design wavelengths, the use of one RZP structure designed for center wavelength of the source emission might be advantageous for efficient spectroscopy at arbitrary wavelengths in the investigated soft X-ray range.

The authors thank H. Stiel, H. Löchel, and A. Erko for fruitful discussions. The work was conducted in the framework of DFG Project No. 313838950.

- ¹G. M. Zeng, H. Daido, K. Murai, Y. Kato, M. Nakatsuka, and S. Nakai, *J. Appl. Phys.* **72**, 3355 (1992).
- ²I. Mantouvalou, R. Jung, J. Tuemmler, H. Legall, T. Bidu, H. Stiel, W. Malzer, B. Kanngiesser, and W. Sandner, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 66103 (2011).
- ³D. Adjei, M. G. Ayele, P. Wachulak, A. Bartnik, Ł. Węgrzynski, H. Fiedorowicz, L. Vyšín, A. Wiechec, J. Lekki, W. M. Kwiatek, L. Pina, M. Davidková, and L. Juha, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **364**, 27 (2015).
- ⁴A. S. Moore, T. M. Guymer, J. L. Kline, J. Morton, M. Taccetti, N. E. Lanier, C. Bentley, J. Workman, B. Peterson, K. Mussack, J. Cowan, R. Prasad, M. Richardson, S. Burns, D. H. Kalantar, L. R. Benedetti, P. Bell, D. Bradley, W. Hsing, and M. Stevenson, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 10E132 (2012).
- ⁵C. Fujikawa, N. Yamaguchi, T. Hara, T. Kawachi, H. Oyama, K. Ando, and Y. Aoyagi, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2849 (1998).
- ⁶M. Müller, F.-C. Köhl, P. Großmann, P. Vrba, and K. Mann, *Opt. Express* **21**, 12831 (2013).
- ⁷I. Mantouvalou, K. Witte, W. Martyanov, A. Jonas, D. Grötzsch, C. Streeck, H. Löchel, I. Rudolph, A. Erko, H. Stiel, and B. Kanngießer, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 201106 (2016).
- ⁸M. Ibek, T. Leitner, A. Erko, A. Firsov, and P. Wernet, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 103102 (2013).
- ⁹C. Braig, H. Löchel, A. Firsov, M. Brzhezinskaya, A. Hafner, J. Rehanek, M. Wojcik, A. Macrander, L. Assoufid, and A. Erko, *Opt. Lett.* **41**, 29 (2016).
- ¹⁰T. Wilhein, D. Hambach, B. Niemann, M. Berglund, L. Rymell, and H. M. Hertz, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 190 (1997).
- ¹¹I. Mantouvalou, K. Witte, D. Grötzsch, M. Neitzel, S. Günther, J. Baumann, R. Jung, H. Stiel, B. Kanngiesser, and W. Sandner, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 35116 (2015).
- ¹²I. Mantouvalou, A. Jonas, K. Witte, R. Jung, H. Stiel, and B. Kanngießer, *Proc. SPIE* **10243**, 1024308 (2017).

3.1.2 Ergänzungen

Funktionsweise von Off-axis Reflexionszonenplatten

RZP funktionieren nach demselben Prinzip wie die bereits in vielen Bereichen der Physik etablierten Transmissionszonenplatten [113]. Eine ausführliche Beschreibung von RZP findet sich in [114]. Die Fresnelschen Zonen werden als laminares Gitter auf einer Substratoberfläche aufgebracht. Der Vorteil gegenüber den Transmissionszonenplatten besteht in der höheren Auflösung und größeren Apertur. Durch die Projektion der Zonen unter flachen Einfallswinkeln werden diese breiter und bei gleicher Fertigungsgrenze können somit mehr Zonen geschrieben werden. Eine Prinzipskizze einer RZP ist in Abb. 3.6 gezeigt. Die Fresnelschen Zonen sind in Gelb skizziert. Bei Off-Axis-RZP wird nur der äußere Teil der Fresnelschen Zonen genutzt und die optische Achse (grau) verläuft nicht parallel zum Strahlengang. Dadurch wird die nullte Beugungsordnung von der ersten Ordnung räumlich getrennt. Die Quelle mit der Halbwertsbreite S hat den Abstand $F1$ zur RZP und wird nach der Strecke $F2$ abgebildet. Verschiedene Photonenenergien haben unterschiedliche Fokusabstände liegen jedoch alle auf der optischen Achse. Bei polychromatischen Quellen führt das zu einem Kreuz in der Detektorebene. Durch diese chromatische Aberration werden RZP für eine bestimmte 'Design'-energie gefertigt, welche ihren Fokus genau im Abstand $F2$ zur Mitte der RZP hat.

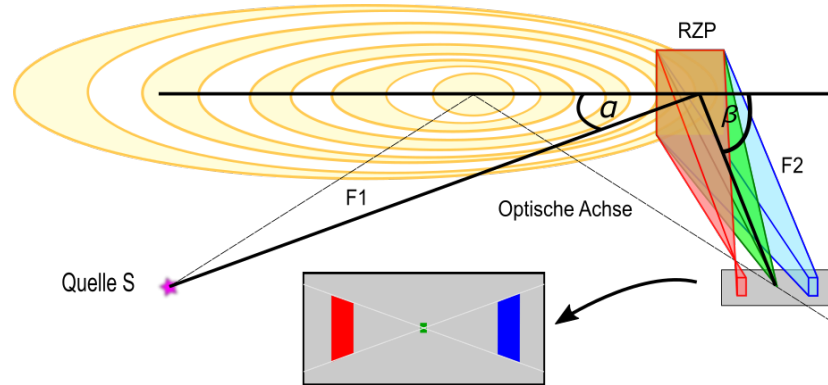


Abbildung 3.6: Skizze des Strahlenganges einer Off-axis Reflexionszonenplatte. Nur ein kleiner Teil der Zonenplattenstruktur außerhalb der optischen Achse wird genutzt. Unterschiedliche Photonenenergien werden auf der optischen Achse in unterschiedlichen Punkten fokussiert. Die zweidimensionale Fokussierung einer Designenergie führt zu einem kreuzförmigen Spektrum in der Fokusebene.

Raytracing

Ergänzend zu den Messungen wurde die Dejustage des Optikwinkels mit Hilfe der Freeware Ray simuliert [115, 116]. Ein Beispielbild ist in Abb. 3.7 gezeigt. Zu sehen ist die Detektorebene. Die grünen Punkte stellen aufgetroffene Photonen

dar. Im Bild links zu sehen sind ausgewählte Emissionslinien des Emissionsspektrums eines Kupferplasmas mit den Designparametern der Prototyp-C-RZP. Die C-RZP fokussiert in beiden Raumrichtungen des Detektors Photonen mit 284 eV. Die Linien um 1100 eV sind deutlich unscharf. Im Bild rechts wurde der RZP Winkel in Sagittalebene um -1° verstellt. Während der meridionale Fokus unverändert bleibt, wird nun die 1100 eV Strahlung in sagittaler Richtung fokussiert.

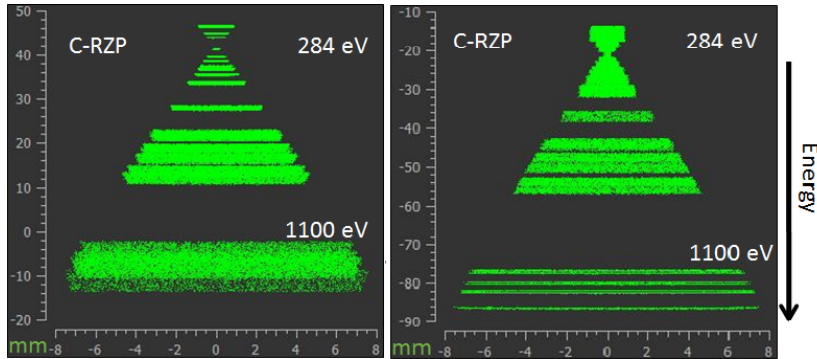


Abbildung 3.7: Simulation des Kupferemissionsspektrums mit der Software Ray unter zwei verschiedenen Zonenplattenwinkeln. Der sagittale Optikwinkel wurde auf dem rechten Bild um 1° verringert.

3.1.3 Darstellung der Eigenleistung

Die Idee RZP durch Nachjustage außerhalb ihrer Designenergie für NEXAFS-Spektroskopie zu verwenden, stammt von mir. Alle gezeigten Messungen wurden von mir durchgeführt. Im Labor unterstützte mich dabei der Masterstudent Tobias Meurer. Alle Auswertungen, die Darstellung der Ergebnisse sowie der Hauptteil der schriftlichen Ausarbeitung wurden von mir durchgeführt. Die Konzeption der Veröffentlichung und der schriftlichen Ausarbeitung stammen von Ioanna Mantouvalou. Alle Mitautoren halfen durch Kommentare und Korrekturen.

3.2 In Richtung Poisson-limitierter Pump-Probe-NEXAFS-Spektroskopie mittels Laserplasmaquelle

Die Ergebnisse wurden veröffentlicht in:

A. Jonas, H. Stiel, L. Glöggler, D. Dahm, K. Dammer, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Towards Poisson limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source,” *Optics Express* 27(25), 36524-36537 (2019).

©2019 Optica Publishing Group. Users may use, reuse, and build upon the article, or use the article for text or data mining, so long as such uses are for non-commercial purposes and appropriate attribution is maintained. All other rights are reserved.

DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.27.036524>

3.2.1 Zusammenfassung

Die Veröffentlichung stellt den Messaufbau des pp-NEXAFS-Spektrometers da. Die Neuheit der Arbeit liegt in der Möglichkeit zur Untersuchung von kleinsten Änderungen der Absorption bis hinunter zu 10^{-4} (ca. 0,01 %) mit Messzeiten von Minuten bis Stunden. Die Kombination der hoch brillanten Laserplasmaquelle mit dem effizienten Spektrometer auf der Basis von Off-axis-RZP und angepassten Messmodi ist einzigartig in Stabilität, energetischem Bereich und Energieauflösung für einen NEXAFS Laboraufbau. Es werden NEXAFS-Spektren im Bereich zwischen der C K-Kante und der Mg K-Kante mit einem Auflösungsvermögen von bis zu 1370 aufgenommen und die Möglichkeiten der Einzelschuss-Spektroskopie gezeigt. Es wird gezeigt, dass sich die statistischen Unsicherheiten mit einigen tausend Einzelschüssen auf das Detektorrauschen reduzieren lassen. Die Unsicherheit folgt dabei der Poisson-Statistik, ist also nur von der Anzahl an detektierten Photonen abhängig. Mit diesem Aufbau ist pp-NEXAFS-Spektroskopie in vergleichbarer Qualität zu Synchrotronstrahlungsquellen möglich, was den Weg der Methode zu einem weit verbreiteten und vielseitig einsetzbaren Analysewerkzeug erleichtert.



Towards Poisson noise limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source

ADRIAN JONAS,^{1,2,*} HOLGER STIEL,^{1,3} LISA GLÖGGLER,^{1,2} DIANA DAHM,^{1,2} KATHARINA DAMMER,^{1,2} BIRGIT KANNGIEßER,^{1,2} AND IOANNA MANTOUVALOU^{1,2}

¹Berlin Laboratory for innovative X-ray technologies (BLiX), D-10623 Berlin, Germany

²TU Berlin, Analytical X-Ray Physics, D-10623 Berlin, Germany

³Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, D-12489 Berlin, Germany

*Adrian.Jonas@campus.tu-berlin.de

Abstract: We present a laboratory setup for near edge X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) in the soft X-ray regime between 284 eV to 1303 eV with a resolving power of up to 1370. Based on a laser-produced plasma source, a pair of identical reflection zone plates and an X-ray CCD camera, the setup is intended for optical pump X-ray probe NEXAFS measurements with a detectable change in absorption of the excited sample down to 10^{-4} and 500 ps time resolution. Because of the high stability of the source the statistical error only depends on the detector response and the number of photons detected and can reach the detector noise limit after a couple of thousands single shots. Thus, structure-function relationship investigations of bio-molecules are rendered feasible in the laboratory.

© 2019 Optical Society of America under the terms of the [OSA Open Access Publishing Agreement](#)

1. Introduction

Near edge X-ray absorptions fine structure (NEXAFS) spectroscopy is an analytical tool which yields information about the chemical surrounding of an atom. By observing the absorption of X-rays with high energy resolution in the region of an absorption edge, unoccupied states are probed and especially when using soft X-ray radiation, the electronic structure of molecular orbitals can be investigated.

NEXAFS is commonly carried out at synchrotron radiation facilities or free electron lasers where beamtime is limited. Therefore and due to the advent of suitable soft X-ray sources, laboratory based NEXAFS setups have been introduced more frequently in the last couple of years. Such setups are typically driven with high harmonic generation (HHG) [1–4] or laser produced plasma (LPP) [5–7] sources coupled with high resolution spectrometers.

HHG sources produce polarized, coherent light with ultra-short pulse lengths down to few hundreds of attoseconds, with the disadvantage, that the photon flux for photon energies higher than 500 eV decreases drastically. Nevertheless NEXAFS investigations up to the N K-edge have recently been demonstrated [8]. Using mid-infrared driving lasers for HHG even transition metal L-edges are accessible [2]. However, due to the relatively low photon flux statistics of the reported spectra are rather low. For the measured N K-edge data reported in [8] a signal-to-noise ratio (SNR) below 10 can be estimated. LPP sources on the other hand reach much higher photon flux while working at longer timescales. Different groups have shown successful LPP NEXAFS measurements above the N K-edge [9,10] which have already demonstrated the potential of the technique while not fully exploiting the possibilities concerning either high resolution or SNR.

An extension of static NEXAFS spectroscopy is optical pump X-ray probe NEXAFS (pp-NEXAFS) spectroscopy where the photo-induced dynamics of the electronic structure of a given sample is analyzed. Thereby, additional information compared to static measurements

is accessible rendering the understanding of structure-function relationships in bio-molecular systems feasible. While pp-NEXAFS is an established method [11–14], it has gained increased popularity only recently [15–18] due to advances in source and spectrometer design. This is especially true for soft X-ray pp-NEXAFS [19–21]. Pp-NEXAFS demands on the setup in respect to energy resolution and SNR are high, as the induced absorption changes (ΔA) and/or spectral shifts can be very small. Depending on the sample, sample environment, pump pulse duration and time delay typical differences ΔA are in the range of $2 \cdot 10^{-1}$ to $5 \cdot 10^{-2}$ [19,22], although values smaller than 10^{-3} can occur [23]. Energetic shifts lie in the meV range [11]. Thus, highly efficient and stable setups are mandatory.

We present an optimized setup for soft X-ray NEXAFS spectroscopy in the laboratory with high spectral resolution, stability and efficiency. Adapted data acquisition modes and data analysis lead to a maximal flexibility of the setup for investigations at photon energies starting at the C K-edge up to rare earths M-edges. The performance of the setup for NEXAFS spectroscopy is shown exemplary using thin foil samples demonstrating the comparability to state-of-the-art setups at synchrotron radiation facilities. Finally, characterization measurements regarding the statistical error of a pp-NEXAFS measurement are shown.

2. Experimental

The NEXAFS spectrometer is based on the design already presented in [27], where the polychromatic, isotropic, pulsed soft X-ray radiation from a LPP source [25,26] is used for scanning free X-ray absorption experiments in transmission mode [5]. In contrast to setups where the energy is scanned, the absorption A is measured by the simultaneous collection of the whole sample and reference spectra with dispersing optics and calculating the natural logarithm of the ratio of the two. This collection is facilitated with off-axis reflection zone plates (RZP; Nano Optics Berlin GmbH) and an X-ray CCD camera sensor (Greateyes GmbH, GE 2048).

The major advancement in the current setup is the use of identical pairs of RZP structures and a larger CCD camera, enabling the detection of reference and sample spectrum simultaneously. Additionally, an attached pinhole camera provides source position and size for each shot. In the following the different components are described in detail focusing on the changes in the optimized setup.

A schematic view of the setup is depicted in Fig. 1. A powerful Yb:YAG thin disk laser (1030 nm, ≤ 200 mJ pulse energy, 100 Hz repetition rate) is focused onto a rotating solid copper cylinder to produce a continuous soft X-ray spectrum in the range of 100 eV to 1600 eV. Different foils can be taped onto the copper cylinder to change the plasma emission spectrum with tungsten foil used as the standard material for a quasi-continuous spectrum [5]. The surface of the cylinder can be used for approximately 2 million shots (13 h @ 100 Hz) before servicing. The used tungsten foil (0.1 mm · 570 mm · 5 mm, HMW Hauner GmbH & Co. KG) covers half of the cylinder. Low to medium Z plasma targets like Cu produce isolated characteristic lines in the emission spectrum which are beneficial for energy calibration, but may introduce artifacts in the absorption spectrum. High Z targets produce quasi-continuous spectra with typically higher flux resulting in shorter recording times. Due to a temperature gradient in the expanding plasma the source size as seen by the spectrometer is different for different photon energies. An average value over the whole energy range using the copper target yields a FWHM in the range of ~ 50 μm . In comparison to [27] the pulse duration of the laser and consequently also the X-ray pulse duration can be continuously tuned between 500 ps and 30 ns.

The soft X-rays are emitted isotropically and are transmitted through the sample and reference, with the reference most commonly being silicon nitride (Si_3N_4) windows which act as the support for the transmission samples. The standard window size is $2.2 \text{ mm} \times 2$ with a thickness of 150 nm. The sample chamber has a manual linear feedthrough to adjust the height of the whole sample stage. The horizontal position of both windows can be adjusted individually using two in-vacuum

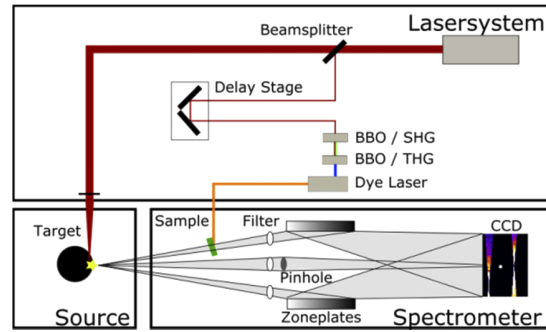


Fig. 1. Schematic view of the setup with laser system and pump beamline (top), source and spectrometer (bottom).

motorized stages. The sample window is positioned 64 cm behind the source. Depending on the investigated sample, filters can be inserted for debris protection. Due to the large source-sample distance even without filters, NEXAFS measurements can be conducted for about 20 000 shots before contamination becomes noticeable. Scattered laser light and the visual part of the plasma spectrum are blocked using free standing XUV filter foils placed behind the sample chamber. For measurements at absorption edges lower than 450 eV a 200 nm thin titanium filter and for energies above 450 eV a 200 nm Al filter is used. Transmitted X-rays are dispersed by the RZP's situated 150 cm after the source spot. The incidence angle at the design energy of the RZP's is 2° and the refraction angle is 3.66° . Each optical mounts consist of a motorized stage with 4 motors (2 translational and 2 rotational) and can hold 4 RZP's simultaneously. The RZP's are designed for different focus energies, see Table 1 and can be selected by moving the stage in vertical direction. Horizontal translation perpendicular to the optical axis as well as the rotation in the meridional and sagittal plane are needed to adjust the RZP. The movement of the motors of the four different RZP structures is sufficient to align the optics to any photon energy emitted by the source through misalignment [24] thus, enabling NEXAFS spectroscopy of all existing absorption edges between 284 eV (C K-edge) and 1303 eV (Mg K-edge). The sample and reference spectra are collected by an X-ray CCD 250 cm behind the RZP's. A pinhole camera is installed along the optical axis between the two X-ray beams paths. Therefore, each CCD frame contains the sample and reference spectrum as well as an image of the source. The diameter of the pinhole is 50 μm , the object and image distances are 140 cm and 260 cm. In front of the pinhole a 200 nm thick Al foil is used to filter visible light and to restrict the photon energy range seen by the pinhole camera.

Table 1. Parameters of the used RZP structures

Structure	Absorption edge	Energie / eV	Size / mm ²
1	C K-edge	284	20 × 80
2	N K-edge	410	15 × 80
3	O K-edge	543	10 × 80
4	Cu L ₃ -edge	933	10 × 80
5	Mg K-edge	1303	10 × 80

The back illuminated CCD has a pixel size of $13.5 \cdot 13.5 \mu\text{m}^2$ and is cooled down to -30°C . To reduce the read out time, detector noise and data size the CCD is usually binned 8-fold in vertical direction reducing the amount of pixels to 2048·256. Higher binning values cannot be used either because of saturation of the CCD or online data evaluation speed. The whole

spectrometer consisting of plasma chamber and spectrometer divided by a gate valve is under high vacuum conditions (10^{-7} mbar). The whole setup has a footprint of about 3 m·4.5 m.

The cylindrical target is rotated after each laser shot in order to assure a fresh target surface, which leads to a slight change in target position. Without correction the source spot travels in a sinusoidal movement with an amplitude of about 50 μm during one full rotation. Due to its slitless design the RZP spectrometer setup is sensitive to such changes resulting in a change of resolving power and spectrum positioning on the CCD camera. In so called continuous mode (at full repetition rate of the thin disk laser), a target correction system using a pinhole camera attached to the plasma chamber as described in [26] reduces this source movement to a drift of about 5 μm . Due to the high efficiency of the spectrometer setup, single shot images often already utilize the whole dynamic range of the CCD camera. Therefore the continuous mode correction method cannot be used routinely for data acquisition because the frame rate of conventional CCD cameras is much lower than the repetition rate (100 Hz) of the source. A new standard single shot mode (SSM) is introduced which will be described in the following. Using SSM, one NEXAFS spectrum is obtained with one shot of the source and a certain number of spectra are collected. Experimentally to obtain a SSM image, a fast single blade shutter is inserted in the laser system between seed diode and regenerative amplifier which opens for < 10 ms so that a maximum of one pulse can pass. The shutter is controlled by the CCD camera. After each picture is taken the source spot on the CCD is evaluated with a 2D Gaussian fit yielding an (x,y) position of the spot. Here x is the dispersion direction and y perpendicular to x. Because of the geometry the spot on the CCD is more prone to changes in the y direction. The standard deviation of the source position in x direction amounts to less than 5 μm . For the y-position it reaches a maximum of 60 μm for taped foils such as tungsten and 50 μm for the bare copper cylinder. As the position of the source moves in a slow sinusoidal fashion, this movement can be corrected with a target correction motor which moves the cylinder in vertical direction, see Ref. [26] for details. Such a correction was implemented resulting in a standard deviation of the y position of 13 μm . Absolute shifts of the spectrum are dealt with in the data evaluation.

Due to the use of different RZP structures the energy resolution of the spectrometer is in first approximation independent on the absorption edge energy and designed to be theoretically $E/\Delta E = 1750$ for a source size of 35 μm . In practice this value is limited to 900–1500 by the energy dependent source size and the charge cloud size of the CCD detector. Using two optical elements instead of one introduces additional differences in sample and reference spectrum as they are collected with two different RZP's and filters. For quantification differences in reflectivity of the RZP's and filter transmission can be accounted for with characterization measurements as they do not change with time. Generally, such systematic errors are below 5% (~ 0.05 Å). For pump probe spectroscopy in general this is not necessary because the difference cancels out.

For pump probe spectroscopy a small part of the laser pulse is separated using a beam splitter consisting of a $\lambda/2$ -plate and a thin film polarizer. This guaranties that there is no time jitter between pump and probe pulse. The intensity of the pump and probe beam can be adjusted using the $\lambda/2$ plate and the current for the pump diodes of the laser system. The wavelength of the pump pulse can be tailored using a pair of nonlinear crystals and/or a dye laser. The first BBO crystal produces the 2nd harmonic (515 nm) of the laser and the second BBO generates the 3rd harmonic (343 nm) by adding the 1st and 2nd harmonic. The 2nd or 3rd harmonic can be used as pump for a dye laser that can be tuned between 400 nm and 900 nm, depending on the dye. With the current 40 cm long linear stage the time delay between pump and probe pulse can be manually adjusted between 0 and 2.7 ns. Longer time delays are possible by extending the pump beam path. To eliminate possible long time instabilities of the laser or detector, the measurement mode is implemented in such a way, that static and pumped NEXAFS images are collected alternating.

2.1. Data evaluation

The data evaluation is automated using a routine written in Python. For most measurements a couple of hundred or thousand SSM images are taken. Each CCD image is processed individually. A section of 50 averaged CCD images taken with a TiO₂ sample is shown in Fig. 2.

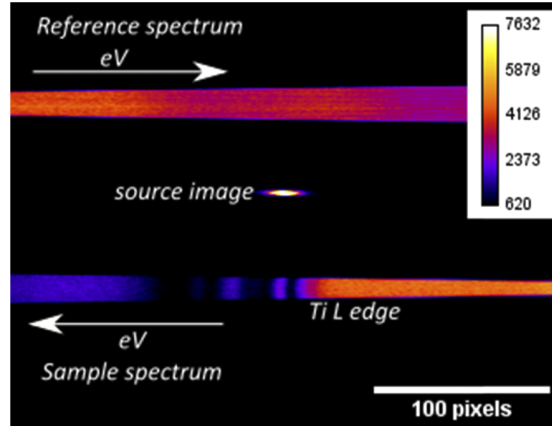


Fig. 2. Detail of 50 averaged SSM images with the reference (top) and sample (bottom) spectrum as well as the image of the source (middle) using tungsten as source material and 1 ns pulse duration. The pixels are binned 8x in vertical direction. The Ti L-edge absorption is clearly visible in the sample spectrum.

To acquire the NEXAFS spectrum from the CCD image the background is subtracted. The parts containing the source image, the reference and sample signal are cropped. The source image is evaluated using a 2D Gaussian intensity distribution in order to monitor the stability and size of the source. To obtain the reference and sample spectra the counts in each pixel column of the cropped parts are summed up. Because the RZP's are facing each other the reference and sample spectra are mirrored. Therefore the sample spectrum is flipped and then shifted onto the reference spectrum energy axis. To improve the accuracy of this shifting process the spectra are interpolated by a factor of 10 using a cubic spline. According to the Lambert-Beer law the absorption A is obtained by the natural logarithm of the reference spectra $R(E)$ divided by the sample spectra $S(E)$:

$$A(E) = \ln \frac{R(E)}{S(E)}. \quad (1)$$

During the collection of multiple images the source position slightly changes in x- and y-direction (see above). The change in y-direction can be disregarded because of the summation of each pixel column without any drawbacks. The change in x-direction is accounted for by shifting the individual NEXAFS spectra before averaging which results in a 10% enhancement of energy resolution. The energy axis is calibrated using tabulated atomic emission lines of the copper plasma emission reference spectrum. This procedure is described in detail in [25]. The absolute photon energy value can be determined with an uncertainty of 0.2 eV – 0.5 eV depending on the existence and accuracy of tabulated atomic emission lines. Each summed pixel column forms an energy channel with an energy dependent width between 0.06 eV (C K-edge) and 0.4 eV (Mg K-edge).

Using a grating based diffraction optic, an enhanced field of depth can be achieved by introducing an aperture such as a pinhole, slit or blade [24]. In our setup the sample and reference windows can be used as an aperture. By moving the windows out of the collected solid angle of the RZP's in direction of dispersion one can increase the depth of field continuously. At the

same rate the collected solid angle of the RZP decreases and therefore the number of collected photons per image. Also the effective illuminated sample width is reduced and the sample is only measured at one of its edges. This can be harmful for inhomogeneous samples and increases the measuring time by a factor of 5–10. If the sample width is smaller than 200 μm the depth of field is always high enough to cover more than 200 eV in one spectrum.

3. Results: NEXAFS spectra of transition metal samples

3.1. Preparation of anatase samples

Two anatase films were prepared in the following way. The anatase nanoparticle paste 18NR-T (greatcellsolar) with a concentration of 0.12 g/ml in ethanol was deposited on a Si_3N_4 membrane (150 nm thickness, $2 \times 2 \text{ mm}^2$ area) using a spincoater with 960 rpm. The sample was heated afterwards for 30 minutes and 280°C to remove carbon residues in the paste. For the first sample this process was repeated three times resulting in a thin homogenous TiO_2 film with a thickness of 150 ± 30 nm. For the second sample it was repeated two times resulting in a 100 ± 20 nm thick film.

3.2. NEXAFS spectra of transition metal samples

Figure 3 (top left) shows the TiO_2 Ti L-edge NEXAFS spectrum of the 150 nm thick film. The spectrum is the average of 1500 SSM spectra. Additionally a NEXAFS spectrum obtained using only a single shot is depicted in red with in offset.

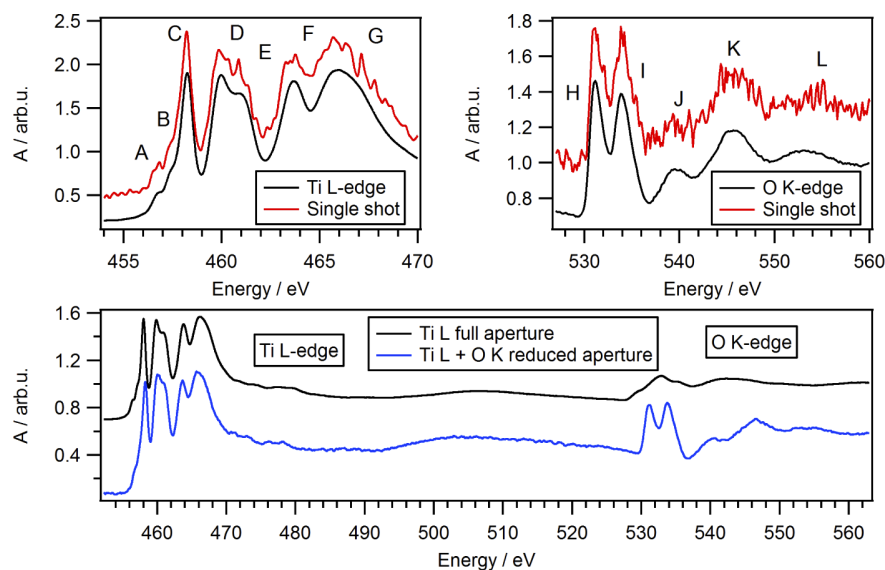


Fig. 3. Ti L and O K absorption edges of a 150 nm thick TiO_2 sample using 1500 and 300 SSM images, respectively (top) Bottom: a spectrum containing both edges of a 100 nm TiO_2 sample using 2000 SSM images (blue).

Features A-G are well known from literature [28,29,30] and clearly resolved in the spectrum of Fig. 3 (top left), see Table 2. The pre-edge features A and B origin in multiplet core hole – d electron interactions [30]. The L_3 and L_2 -edges (features C-G) correspond to transitions from the Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ orbitals into the 3d orbitals. Due to the octahedral geometry of anatase the 3d orbitals (L_2 and L_3 -edges) of Ti divide into two sets of different energies (crystal field

splitting) corresponding to t_{2g} and e_g symmetry. Additionally the upper 3d e_g level at the L_3 -edge (features D, E) splits due to distortion of the coordination environment [29].

Table 2. Features in the Ti L and O K absorption spectra with reference values for the measurements presented in Fig. 3.

Features Ti L	This work Energy in eV	Reference [4] Energy ± 0.1 in eV	Features O K	This work Energy in eV	Reference [6] Energy in eV
A	456.7 $\pm$ 0.2	456.7 $\pm$ 0.1	H	531.2 $\pm$ 0.2	531.3
B	457.5 $\pm$ 0.2	457.4 $\pm$ 0.1	I	534.0 $\pm$ 0.2	534.0
C	458.2 $\pm$ 0.2	458.3 $\pm$ 0.1	J	539.6 $\pm$ 0.2	539.3
D	459.9 $\pm$ 0.2	460.1 $\pm$ 0.1	K	545.2 $\pm$ 0.2	544.8
E	461.0 $\pm$ 0.2	460.9 $\pm$ 0.1	L	554	555
F	463.5 $\pm$ 0.2	463.7 $\pm$ 0.1			
G	465.9 $\pm$ 0.2	465.7 $\pm$ 0.1			

Figure 3 (top right) shows a measurement of the same sample at the O K-edge. 300 SSM spectra have been averaged. Again the first two features originate from transitions into the t_{2g} and e_g orbital [32]. Features J, K and L are transitions from the O 1s orbital into the covalent mixed O 2p and Ti 4sp orbitals [31,33].

The accuracy of the measurement is equal to the standard deviation of the pre-edge region. In the pre-edge region the noise level of the single shot NEXAFS is $3 \cdot 10^{-2}$ and $9 \cdot 10^{-4}$ for the averaged spectrum following the Poisson limited $1/\sqrt{n}$ dependency where n is the number of recorded SSM spectra. The resolving power of this measurement was determined to be 970 ± 10 using the FWHM of the atomic emission line of copper at 457.9 eV. For the O K-edge spectrum in Fig. 3 (top right) the single shot spectrum has been measured with an accuracy ΔA of $4 \cdot 10^{-2}$ in the pre-edge region while for the averaged spectrum this value was determined to be $3 \cdot 10^{-3}$. In Fig. 3 (bottom) the Oxygen K-edge and Ti L-edge of the second sample ($d = 100$ nm) was measured at the same time using the O K RZP structure with 2000 SSM images (blue). To measure with high resolution at both the Ti L-edge and O K-edge the vertical aperture has to be reduced by a factor of 5–10 [24]. For comparison the Ti L-edge measurement is shown in black with an offset. Here, the decrease of energy resolution is clearly noticeable at the O K-edge. The noise of the black spectrum is visibly higher in comparison to Fig. 3 (top) due to the smaller aperture and thinner sample. Additionally, differences in structure height ratio can be discerned, which are in part explained by the use of two different samples and in part due to energy resolution effects. While in the case of Fig. 3 (top) the maximal energy resolution was aligned to the two respective edges, in Fig. 3 (bottom) the highest energy resolution lies somewhere between the two edges and decreases slightly but noticeably towards higher and lower focus energies [27].

To demonstrate the capability of the setup for NEXAFS measurements at higher photon energies, two experiments at the copper L-edge and magnesium K-edge were performed, see Fig. 4. For the Cu L-edge a 200 nm thick metallic copper foil was used as sample. 2000 SSM images were taken and averaged. The pre-edge region shows a standard deviation of $3 \cdot 10^{-3}$. To explore the limits of the current setup investigations at photon energies up to 1303 eV have been accomplished. Due to the relevance of magnesium as central metal atom in photosynthetic pigments [36] a 3 μ m thick Mg foil has been chosen as sample subject. The Mg K-edge at around 1303 eV is at the high energy end of the LPP emission spectrum with 3 orders on magnitude less photons per energy channel compared to the C K-edge. Therefore, Mg K-edge was measured in continuous mode. 15 images with an exposure time of 15 s (1500 shots) were taken and averaged. The general shape of the NEXAFS and oscillations in the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) are visible but the noise is much higher than that of other measurements. To improve the visibility of the NEXAFS features the black line shows a smoothed spectrum using a 2nd

order 21 point Savitzky-Golay filter. The Mg K-edge is measured to be 1303.9 ± 0.2 eV which agrees with literature (1303.6 ± 0.7 eV) [36]. The standard deviation in the pre-edge region is $8 \cdot 10^{-3}$ in spite of accumulating 22500 shots. The standard deviation in the EXAFS region is $7 \cdot 10^{-2}$. For a standard deviation of under $1 \cdot 10^{-4}$ (pre-edge) or $1 \cdot 10^{-3}$ (EXAFS) an exposure time of about 4 hours in continuous mode would be needed. Both spectra in Fig. 4 can be calibrated with an uncertainty of about 0.2 eV using the copper plasma emission lines in the 0.9–1.3 keV region [27]. A maximum resolving power of 1370 ± 10 was achieved for the Cu L NEXAFS using the Cu plasma emission line at 950.5 eV and 1140 ± 10 for the Mg K-edge using the Cu plasma emission line at 1302.2 eV. The presented spectra in Fig. 3 and especially Fig. 4 show the high-end performance of the presented setup, which is comparable with state-of-the-art results obtained at synchrotron radiation facilities [28–36].

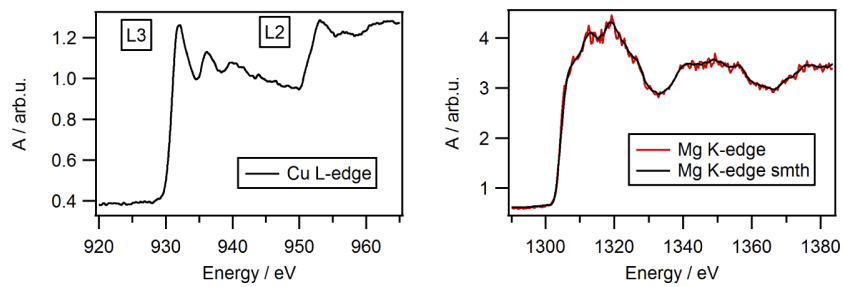


Fig. 4. Cu L-edge NEXAFS using a 200 nm Cu foil, 2000 SSM images (left); Mg K-edge NEXAFS of a 3 μ m thick Mg foil measured in continuous mode with a total exposure time of 225 s (corresponding to 22500 shots) (right).

4. Statistical considerations concerning pp-NEXAFS

The presented quality of the spectra is the prerequisite for pp-NEXAFS investigations as the changes of A in the NEXAFS spectra due to optical pumping can be very small ($\sim 10^{-4}$) and must be distinguished reliably for serious analytical investigations. To evaluate if the detection of such small differences with a specific setup is feasible, the statistical uncertainties have to be assessed, yielding the minimum number of SSM images necessary for a specific measurement. For this purpose the possible noise contributions and their influence on ΔA are described in the following.

There are only three contributions to the statistical error ΔA of a NEXAFS measurement using the spectrometer setup described above, the photon shot noise n_{ph} , the dark noise n_d and the readout noise n_{ro} of the detector. Following the error propagation of the Lambert-Beer law, the statistical error can be described by:

$$\Delta A(E) = \frac{\sqrt{e^A + 1}}{\sqrt{n_{ph}^2(E) + n_d^2 + n_{ro}^2}} \quad (2)$$

The detector dark noise n_d arises from thermally generated electrons within the CCD sensor. It depends on the CCD sensor temperature and exposure time. Cooling the CCD and using exposure times of a couple milliseconds, the detector dark noise is in the range of < 0.005 ph/channel and therefore negligible.

The photon shot noise n_{ph} arises from the inherent statistical nature of photons. It follows the Poisson distribution and is limited by the brightness of the source and the efficiency of the spectrometer. Both parameters are energy dependent. If N_{ph} is the number of photons in one energy channel the photon shot noise n_{ph} is the square root of N_{ph} . This statistical error is reduced by measuring multiple times. Depending on the used filter, RZP and photon energy 500–5000

photons/(channel·SSM image) are collected in the reference spectrum. Generally, an increase in the number of SSM images reduces n_{ph} further following the square root dependency.

The signal on the CCD is measured in counts (cts) which are converted to photons using:

$$N_{ph}(E) = \left(\frac{cts * 3.65\text{eV} * g}{E} \right) = n_{ph}^2(E) \quad (3)$$

with g the gain, $N_{ph}(E)$ the number of photons and E the energy of one photon in eV. The factor 3.65 is the mean energy needed to create one electron hole pair in the silicon based detector. For the used CCD camera the gain is 2.5 as supplied by the manufacturer and validated by single photon event evaluation [37].

The detector readout noise n_{ro} originates from the process of converting the collected charge into voltage in every pixel. It is added to the signal in every image taken. This error source can only be reduced by pixel binning, slower readout speed and the use of the whole dynamic range of the detector. As it is a specific measure of the used CCD camera, an experimental determination in the spectrometer is advisable. At 1 MHz readout speed a read-out noise per pixel n_{ro_pixel} of 1.3 counts, or 1.6 counts (8x binning) was measured. Due to the summation of pixels in the data evaluation process, the contribution of the read out noise in every energy channel depends on the number of pixels N_{pixel} with noise n_{ro_pixel} summed. Therefore a minimization of N_{pixel} is desirable. The RZP structure focusses only radiation with the design energy onto the CCD. Other energies are broadened in the vertical direction, resulting in a cross shaped pattern on the CCD. In the focus region the spectrum is only 6 pixel high (FWHM) and correlates to the image of the source's height (50 μm). In the direction to lower or higher energies (horizontal) the spectrums height increases linearly. The height can reach over half of the CCD size i.e. 1000 pixel. This is only the case when the full solid angle of the C K RZP is used. When using standard 2·2 mm $\times$ 2 Si_3N_4 windows as sample support, the solid angle of detection is reduced and only roughly 400 pixels are illuminated. This means summing over 400 pixels will give an overall read out noise in each channel of 26 counts. With 8x binning only 50 pixels are necessary to enclose the whole spectrum leading to a noise of only 11 counts. This value can be reduced further to about 4 counts, when only one absorption edge is of interest because in this case only about ± 20 eV around the absorption edge is needed which renders the summation over only 5 pixels with 8x binning sufficient. Depending on photon energy, sample and number of photons per channel these 4 counts, convert into a noise level that cannot be undershot by accumulating measurements in SSM of $2 \cdot 10^{-4}$ (C K-edge), see Table 3.

Table 3. Typical parameters obtained with 120 mJ and 1 ns, 150 nm thick 2 mm·2 mm Si_3N_4 windows, W target.

RZP structure	C K-edge	N K-edge	O K-edge	Cu L-edge	Mg K-edge
Readout noise limit	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Mean photons cts/channel	700	2000	2000	500	1
Filter / nm	Ti 200	Ti 200	Al 200	Al 200	Al 1500

As an example 500 images have been taken with the C K RZP structure and tungsten as target material. In Fig. 5 the energy/channel dependent standard deviation of those 500 SSM NEXAFS spectra is shown.

As sample and reference a standard 2·2 mm $\times$ 2 x 150 nm Si_3N_4 window was used. For comparison the black dashed line shows the expected error derived from the measured sum spectrum assuming only Poisson statistics. The basic shape of the curve follows the inverse of the emission spectrum. Each SSM image has an error between $25 \cdot 10^{-3}$ and $65 \cdot 10^{-3}$ and the curve agrees well with the calculation. This proves the assumption that the error originates primarily from photon shot noise i.e. Poisson noise and no uncertainties from e.g. source instabilities occur.

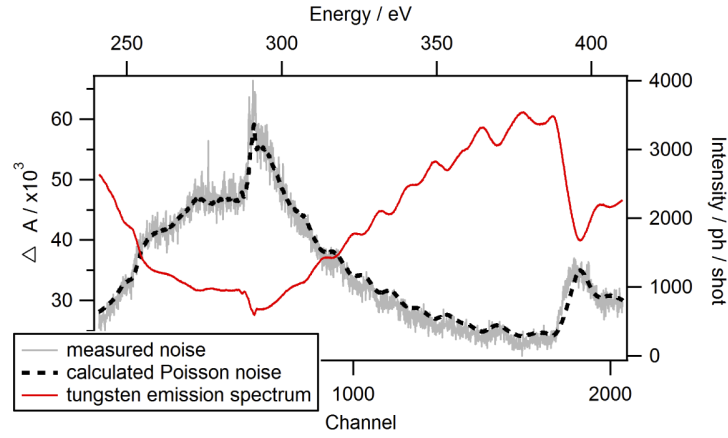


Fig. 5. The standard deviation derived from 500 SSM images yields the error of one single measurement. For this measurement the C K RZP was used in combination with the tungsten target. The measured standard deviation (grey) follows the calculated curve (black dash) which is derived by assuming Poisson noise as sole source or uncertainty.

This also simplifies the estimation of the needed SSM image number to achieve a specific value of certainty. On the CCD detector ~ 500 – 5000 photons per channel (10^4 – 10^5 ph/eV), depending on photon energy, filter transmission and laser pulse energy are detected per SSM image. For example at the C K-edge a $\Delta A(E)$ of $65 \cdot 10^{-3}$ was evaluated after data processing. This means averaging 1000 SSM images reduces the standard deviation of the NEXAFS spectrum to $65 \cdot 10^{-3} / \sqrt{1000} = 2 \cdot 10^{-3}$. This is also confirmed by our investigations on TiO_2 (Ti L-edge and O K-edge spectra in Fig. 3 (top)). For example the Ti L-edge measurement yield a noise level of $3 \cdot 10^{-2}$ for the single shot NEXAFS. This value is reduced to $9 \cdot 10^{-4}$ which is $3 \cdot 10^{-2} / \sqrt{1500} + n_{ro}$. When measuring a sample this estimate has to be adjusted by the factor $\sqrt{e^A + 1} / \sqrt{2}$ caused by the increased absorption. For absorption values between 1 and 3 this is about 1.4 or 3.2 respectively. This multiplies the needed number of collected SSM spectra with a factor of 2 to 10 to reach the required certainty.

Figure 6 shows the needed number of SSM images to reach a certain value of $\Delta A(E)$ in a logarithmic scale. The black lines show the scenario with a photon number per channel and SSM images of 5000 and three different A values. A read out noise of $2 \cdot 10^{-4}$ is included as an offset in the calculation. A $\Delta A(E)$ of 10^{-3} is reached in a couple of thousand SSM images. The red curves show the case with only 500 photons. Thus a $\Delta A(E)$ of $< 10^{-3}$ can be reached within accumulating 20.000 SSM for most sample systems. Due to the limited read out rate of the CCD and switching speed of the pump beam shutter the data acquisition rate of our setup is currently limited to 1.5 Hz for NEXAFS and 0.4 Hz for pp-NEXAFS measurements. Because the LPP can run 24 hours a day autonomously about 34.000 SSM a day can be collected roughly reaching the CCD readout noise limit. If one could use the full 100 Hz of the system (e.g. by applying a high readout rate sCMOS camera [38]) the same SNR could be accessible in only 6 minutes.

In pump probe spectroscopy the result is normally displayed as a difference spectrum $D_{pp}(E, t)$. The excited state spectrum $A_{pumped}(E, t)$ is subtracted from the ground state spectrum $A_{unpumped}(E)$.

$$D_{pp}(E, t) = A_{pumped}(E, t) - A_{unpumped}(E) \quad (4)$$

The error of the excited state spectrum and the ground state spectrum are basically the same if the number of SSM images is equal for both spectra. The error of the difference is therefore:

$$\Delta D_{pp}(E, t) = \sqrt{\Delta A_{pumped}^2(E, t) + \Delta A_{unpumped}^2(E)} \approx \sqrt{2} * \Delta A_{pumped}(E, t) \quad (5)$$

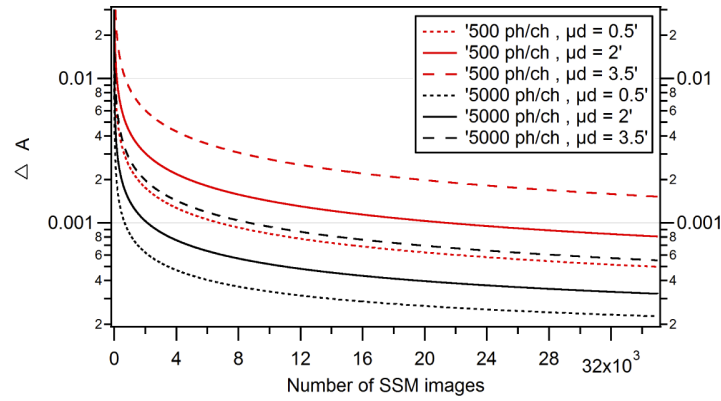


Fig. 6. The error ΔA of a NEXAFS spectrum independence on the number of averaged SSM images.

The stability of the source is high enough that it is even possible to evaluate only the sample spectra $S_{unpumped}(E, t)$ and $S_{pumped}(E, t)$ for the determination of $D_{pp}(E, t)$. Following the Lambert-Beer law the error of the difference can also be expressed with:

$$\Delta D_{pp}(E, t) = \ln \sqrt{\frac{S_{unpumped}(E, t)}{S_{pumped}(E, t)}} \quad (6)$$

In that way the noise introduced by the reference spectrum is bypassed reducing the error of the difference by a factor of $\sqrt{2}$.

Figure 7 shows the difference of a blank measurement using the C K-edge RZP. As sample and reference a standard Si_3N_4 window was used. The difference between 4000 SSM images each was calculated. Shown here is only the difference of the sample spectra. The difference is clearly dependent on energy due to the varying brightness of the source. In the region from 275 to 325 eV the noise i.e. standard deviation of the difference spectrum is $1 \cdot 10^{-3}$ and in the region from 350 to 400 eV where the source is more bright, the noise is $5 \cdot 10^{-4}$.

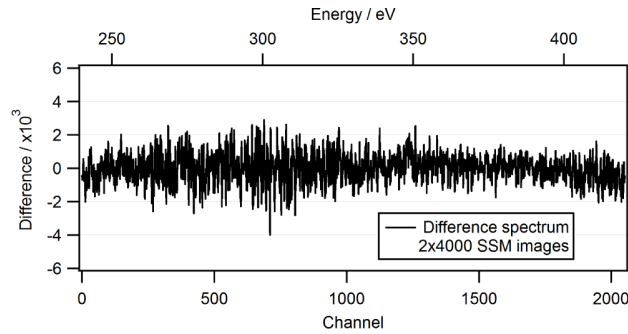


Fig. 7. The difference spectrum of 8000 SSM images measured with the C K RZP's is shown.

5. Discussion and Outlook

The presented setup consisting of a highly efficient and stable LPP source and an X-Ray absorption spectrometer shows the feasibility of utilizing table-top instrumentation for state-of-the-art X-ray

absorption spectroscopy with soft X-rays. The setup facilitates NEXAFS spectroscopy in the range between 284 eV and 1303 eV with a resolving power $E/\Delta E$ of up to 1370. The high efficiency and stability of the system are the prerequisites for the detection of minute changes in transient X-ray absorption. We have shown that dynamic differences in X-ray absorption down to 10^{-4} induced by optical pumping can be resolved rendering this setup suitable for a wide range of applications. Additionally, the possibility to measure absorption edges above 500 eV with high energy resolution makes this setup unique. First, the high average power laser with sub-ns pulse duration and the solid state target system guarantees high conversion efficiency from laser light to soft X-rays well beyond 1 keV. Second, the use of RZP optics in slit-less spectrometer geometry allow for high resolution single shot spectroscopy due to the utilization of a large collection angle compared to standard VLS spectrometers. And third, the high source stability due to shot to shot target correction mechanisms and simultaneous collection of sample and reference spectrum lead to the possibility for Poisson noise limited statistics.

The extension of the setup for simultaneous pp-NEXAFS measurement of two or more absorption edges with high resolution is possible, if an aperture is included in the setup. However in this case the throughput of the spectrometer is reduced by a factor of 5–10. The use of curved surfaces for the grating structures would be one option to eliminate this deficiency. Measurement times from a few seconds (C, N, O-edges) to hours (K-edges of Mg compounds or M-edges of rare earths compounds) are necessary for high quality spectra. Depending on the photon flux, two different modes (single shot and continuous) are available, which are mandatory because of the use of a conventional X-ray CCD detector. If 16-bit back illuminated sCMOS cameras with small pixel size and higher readout-speed become readily available and the 100 Hz signal of the source could be exploited, measurement times will be reduced drastically.

Funding

Deutsche Forschungsgemeinschaft (313838950); LASERLAB Europe (654148).

References

1. R. Geneaux, H. J. B. Marroux, A. Guggenmos, D. M. Neumark, and S. R. Leone, "Transient absorption spectroscopy using high harmonic generation: a review of ultrafast X-ray dynamics in molecules and solids," *Phil. Trans. R. Soc. A* **377**(2145), 20170463 (2019).
2. J. Weisshaupt, A. Rouzee, M. Woerner, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. L. Shirley, and A. Borgschulte, "Ultrafast modulation of electronic structure by coherent phonon excitations," *Phys. Rev. B* **95**(8), 081101 (2017).
3. S. L. Cousin, F. Silva, S. Teichmann, M. Hemmer, B. Buades, and J. Biegert, "High-flux table-top soft x-ray source driven by sub-2-cycle CEP stable, 1.85- μ m 1 kHz pulses for carbon K-edge spectroscopy," *Opt. Lett.* **39**(18), 5383–5386 (2014).
4. D. Popmintchev, B. R. Galloway, M.-C. Chen, F. Dollar, C. A. Mancuso, A. Hankla, L. Miaja-Avila, G. O'Neil, J. M. Shaw, G. Fan, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiūnas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, H. C. Kapteyn, T. Popmintchev, and M. M. Murnane, "Near- and Extended-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectroscopy Using Ultrafast Coherent High-Order Harmonic Supercontinua," *Phys. Rev. Lett.* **120**(9), 093002 (2018).
5. I. Mantouvalou, A. Jonas, K. Witte, R. Jung, H. Stiel, and B. Kanngießer, "Optimizing soft X-ray NEXAFS spectroscopy in the laboratory," *Proc. SPIE* **10243**, 1024308 (2017).
6. P. Wachulak, M. Duda, A. Bartnik, A. Sarzyński, Ł. Węgrzyński, M. Nowak, A. Jancarek, and H. Fiedorowicz, "Compact system for near edge X-ray fine structure (NEXAFS) spectroscopy using a laser-plasma light source," *Opt. Express* **26**(7), 8260–8274 (2018).
7. C. Peth, F. Barkusky, and K. Mann, "Near-edge x-ray absorption fine structure measurements using a laboratory-scale XUV source," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**(10), 105202 (2008).
8. C. Kleine, M. Ekimova, G. Goldsztejn, S. Raabe, C. Strüber, J. Ludwig, S. Yarlagadda, S. Eisebitt, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. T. J. Nibbering, and A. Rouzeé, "Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Aqueous Solutions Using a Table-Top Femtosecond Soft X-ray Source," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**(1), 52–58 (2019).
9. P. Grossmann, I. Rajkovic, R. Moré, J. Norpoth, S. Techert, C. Jooss, and K. Mann, "Time-resolved near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy on photo-induced phase transitions using a tabletop soft-x-ray spectrometer," *Rev. Sci. Instrum.* **83**(5), 053110 (2012).
10. P. Wachulak, M. Duda, A. Bartnik, Ł. Węgrzyński, T. Fok, and H. Fiedorowicz, "NEXAFS at nitrogen K-edge and titanium L-edge using a laser-plasma soft x-ray source based on a double-stream gas puff target," *APL Photonics* **4**(3), 030807 (2019).

11. C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, R. Mitzner, T. Quast, K. Holldack, S. Khan, C. Lupulescu, E. F. Aziz, M. Wietstruck, H. A. Durr, and W. Eberhardt, "Femtosecond modification of electron localization and transfer of angular momentum in nickel," *Nat. Mater.* **6**(10), 740–743 (2007).
12. C. Bressler, M. Saes, M. Cherugi, D. Grolimund, R. Abela, and P. Pattison, "Towards structural dynamics in condensed chemical systems exploiting ultrafast time-resolved x-ray absorption spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **116**(7), 2955–2966 (2002).
13. F. Benesch, T. W. Lee, Y. Jiang, and C. G. Rose-Petruck, "Ultrafast laser-driven x-ray spectrometer for x-ray absorption spectroscopy of transition metal complexes," *Opt. Lett.* **29**(9), 1028–1030 (2004).
14. L. X. Chen, W. J. H. Jäger, J. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm, and J. P. Hessler, "Capturing a photoexcited molecular structure through time-domain X-ray absorption fine structure," *Science* **292**(5515), 262–264 (2001).
15. M. Ochmann, I. V. Ahnen, A. A. Cordones, A. Hussain, J. H. Lee, K. Hong, K. Adamczyk, O. Vendrell, T. K. Kim, R. W. Schoenlein, and N. Huse, "Light-induced radical formation and isomerization of an aromatic thiol in solution followed by time-resolved x-ray absorption spectroscopy at the sulfur K-edge," *J. Am. Chem. Soc.* **139**(13), 4797–4804 (2017).
16. H. Öström, H. Öberg, H. Xin, J. LaRue, M. Beye, M. Dell'Angela, J. Gladh, M. L. Ng, J. A. Sellberg, S. Kaya, G. Mercurio, D. Nordlund, M. Hantschmann, F. Hieke, D. Kühn, W. F. Schlotter, G. L. Dakovski, J. J. Turner, M. P. Minitti, A. Mitra, S. P. Moeller, A. Föhlisch, M. Wolf, W. Wurth, M. Persson, J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson, "Probing the transition state region in catalytic CO oxidation on Ru," *Science* **347**(6225), 978–982 (2015).
17. F. A. Lima, C. J. Milne, D. C. V. Amarasinghe, M. H. Rittmann-Frank, R. M. van der Veen, M. Reinhard, V. Pham, S. Karlsson, S. K. Johnson, D. Grolimund, C. Borca, T. Huthwelker, M. Janousch, F. v. Mourik, R. Abela, and M. Chergui, "A high-repetition rate scheme for synchrotron-based picosecond laser pump/x-ray probe experiments on chemical and biological systems in solution," *Rev. Sci. Instrum.* **82**(6), 063111 (2011).
18. M. W. Mara, D. N. Bowman, O. Buyukcakir, M. L. Shelby, K. Haldrup, J. Huang, M. R. Harpham, A. B. Stickrath, X. Thang, J. F. Stoddart, A. Coskun, E. Jakubikova, and L. X. Chen, "Electron Injection from Copper Diimine Sensitizers into TiO₂: Structural Effects and Their Implications for Solar Energy Conversion Devices," *J. Am. Chem. Soc.* **137**(30), 9670–9684 (2015).
19. M. Fondell, S. Eckert, R. M. Jay, C. Weniger, W. Quevedo, J. Niskanen, B. Kennedy, F. Sorgenfrei, D. Schick, E. Giangrisostomi, R. Ovsyannikov, K. Adamczyk, N. Huse, P. Wernet, R. Mitzner, and A. Föhlisch, "Time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy in transmission mode on liquids at MHz repetition rates," *Struct. Dyn.* **4**(5), 054902 (2017).
20. J. Mähl, S. Neppel, F. Roth, M. Borgwardt, C. Saladrigas, B. Toulson, J. Cooper, T. Rahman, H. Bluhm, J. Guo, W. Yang, N. Huse, W. Eberhardt, and O. Gessner, "Decomposing Electronic and Lattice Contributions in Optical Pump-X-ray Probe Transient Inner-Shell Absorption Spectroscopy of CuO," *Faraday Discuss.*, (2019).
21. T. J. A. Wolf, R. H. Myhre, J. P. Cryan, S. Coriani, R. J. Squibb, A. Battistoni, N. Berrah, C. Bostedt, P. Bucksbaum, G. Coslovich, R. Feilife, K. J. Gaffney, J. Grilj, T. J. Martinez, S. Miyabe, S. P. Moeller, M. Mucke, A. Natan, R. Obaid, T. Osipov, O. Plekan, S. Wang, H. Koch, and M. Gühr, "Probing ultrafast $\pi \pi^* / n\pi^*$ internal conversion in organic chromophores via K-edge resonant absorption," *Nat. Commun.* **8**(1), 29 (2017).
22. H. Ito, T. Ito, N. Kurahashi, S. Thürmer, H. Tanaka, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, Y. Yamamoto, S. Karashima, J. Nishitani, M. Yabashi, T. Suzuki, and K. Misawa, "Femtosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy of anatase TiO₂ nanoparticles using XFEL," *Struct. Dyn.* **4**(4), 044033 (2017).
23. E. S. Ryland, M. Lin, M. A. Verkamp, K. Zhang, K. Benke, M. Carlson, and J. Vura-Weis, "Tabletop Femtosecond M-edge X-ray Absorption Near-Edge Structure of FeTPPCL: Metalloporphyrin Photophysics from the Perspective of the Metal," *J. Am. Chem. Soc.* **140**(13), 4691–4696 (2018).
24. A. Jonas, T. Meurer, B. Kanngießer, and I. Mantouvalou, "Note: Reflection zone plates as highly resolving broadband optics for soft X-ray laboratory spectrometers," *Rev. Sci. Instrum.* **89**(2), 026108 (2018).
25. I. Mantouvalou, K. Witte, D. Grötzsch, M. Neitzel, S. Günther, J. Baumann, R. Jung, H. Stiel, B. Kanngießer, and W. Sandner, "High average power, highly brilliant laser-produced plasma source for soft X-ray spectroscopy," *Rev. Sci. Instrum.* **86**(3), 035116 (2015).
26. I. Mantouvalou, R. Jung, J. Tuemmler, H. Legall, T. Bidu, H. Stiel, W. Malzer, B. Kanngießer, and W. Sandner, "Note: Study of extreme ultraviolet and soft x-ray emission of metal targets produced by laser-plasma-interaction," *Rev. Sci. Instrum.* **82**(6), 066103 (2011).
27. I. Mantouvalou, K. Witte, W. Martyanov, A. Jonas, D. Grötzsch, C. Streeck, H. Löchel, I. Rudolph, A. Erko, H. Stiel, and B. Kanngießer, "Single shot near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the laboratory," *Appl. Phys. Lett.* **108**(20), 201106 (2016).
28. F. d. Groot, M. O. Figueiredo, M. J. Basto, M. Abbate, H. Peterson, and J. C. Fuggle, "2p X-ray absorption of titanium in minerals," *Phys. Chem. Miner.* **19**(3), 140–147 (1992).
29. G. S. Henderson, X. Liu, and M. E. Fleet, "A Ti L-edge X-ray absorption study of Ti-silicate glasses," *Phys. Chem. Miner.* **29**(1), 32–42 (2002).
30. J. P. Crocombette and F. Jollet, "Ti 2p X-ray absorption in titanium dioxides (TiO₂): the influence of the cation site environment," *J. Phys.: Condens. Matter* **6**(49), 10811–10821 (1994).
31. V. S. Lusvardi, M. A. Barteau, J. G. Chen, J. Eng Jr., B. Fröhberger, and A. Teplov, "An NEXAFS investigation of the reduction and reoxidation of TiO₂(001)," *Surf. Sci.* **397**(1–3), 237–250 (1998).

32. F. M. F. de Groot, J. Faber, J. J. M. Michiels, M. T. Czyzyk, M. Abbate, and J. C. Fuggle, "Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations," *Phys. Rev. B* **48**(4), 2074–2080 (1993).
33. M. Yoshiya, I. Tanaka, K. Kaneko, and H. Adachi, "First principles calculation of chemical shifts in ELNES/NEXAFS of titanium oxides," *J. Phys.: Condens. Matter* **11**(16), 3217–3228 (1999).
34. J. Guo, "Soft x-ray spectroscopy study of nanoscale materials," *Proc. SPIE* **5929**, 59290K (2005).
35. P. Jiang, D. Prendergast, F. Borondics, S. Porsgaard, L. Giovanetti, E. Pach, J. Newberg, H. Bluhm, F. Besenbacher, and M. Salmeron, "Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu₂O and CuO thin films on Cu(110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **138**(2), 024704 (2013).
36. K. Witte, C. Streeck, I. Mantouvalou, S. A. Suchkova, H. Lokstein, D. Grötzsch, W. Martyanov, J. Weser, B. Kanngießer, B. Beckhoff, and H. Stiel, "Magnesium K-edge NEXAFS Spectroscopy of Chlorophyll a in Solution," *J. Phys. Chem. B* **120**(45), 11619–11627 (2016).
37. J. Baumann, R. Gnewkow, S. Staack, V. Szwedowski-Rammert, C. Schlesiger, I. Mantouvalou, and B. Kanngießer, "Photon event evaluation for conventional pixelated detectors in energy-dispersive X-ray applications," *J. Anal. At. Spectrom.* **33**(12), 2043–2052 (2018).
38. K. Desjardins, H. Popescu, P. Mercère, C. Meneglier, R. Gaudemer, K. Thånell, and N. Jaouen, "Characterization of a back-illuminated CMOS camera for soft x-ray coherent scattering," *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060066 (2019).

3.2.2 Erratum

Für diesen Artikel existiert ein Erratum. Das Ausleserauschen wurde nur für den Spezialfall einer bestimmten Anzahl an Bildern ermittelt. Der Fehler wurde korrigiert und das Ausleserauschen wurde nachträglich nach dem EMVA1288 Standard bestimmt. Nach dem Erratum werden Fotos des Aufbaus und ausgewählter Komponenten gezeigt.

©2021 Optical Society of America. One print or electronic copy may be made for personal use only. Systematic reproduction and distribution, duplication of any material in this paper for a fee or for commercial purposes, or modifications of the content of this paper are prohibited.

DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.425037>



Towards Poisson noise limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source: erratum

ADRIAN JONAS,^{1,*} HOLGER STIEL,² LISA GLÖGGLER,¹ DIANA DAHM,¹ KATHARINA DAMMER,¹ BIRGIT KANNGIEßER,¹ AND IOANNA MANTOUVALOU¹

¹TU Berlin, Analytical X-Ray Physics, D-10623 Berlin, Germany

²Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, D-12489 Berlin, Germany

*Adrian.Jonas@campus.tu-berlin.de

Abstract: We provide corrections for our previous publication [Opt. Express 27, 36524 (2019)].

© 2021 Optical Society of America under the terms of the [OSA Open Access Publishing Agreement](#)

It was not correctly stated in [1] that the read out noise could not be reduced by averaging over multiple images. The read out noise n is reduced by $1/\sqrt{N}$ if N is the number of images averaged. The measurement of the read out noise value of the CCD using 8x binning and 1 MHz was therefore measured incorrectly.

We have now measured the read out noise following the standard given by EMVA1288 (<https://www.emva.org>).

The read out noise n was measured to be 5.2e corresponding to 13 counts per pixel. In the data evaluation multiple counts are summed. This increases the noise in a square root behavior.

$$n' = \sqrt{x * n}$$

if x is the number of pixels summed up. For example $x = 50$, $n = 1000$ then n' equals 2.7 counts. This has only a negligible effect on the conclusion of the publication because of the low effect of the read out noise on the pump-probe NEXAFS spectra. We present an updated version of Table 1 that accounts for 24 h of measuring time instead of read out noise.

Table 1. Typical parameters obtained with 120 mJ and 1 ns, 150 nm thick 2 mm 2 mm Si₃N₄ windows, W target.

RZP structure	C K-edge	N K-edge	O K-edge	Cu L-edge	Mg K-edge
24 h measuring time limit	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Mean photon cts/channel	700	2000	2000	500	1
Filter / nm	Ti 200	Ti 200	Al 200	Al 200	Al 1500

Also the reference number at the end of the following sentence on page 1 should be [4] and not [2]:

Using mid-infrared driving lasers for HHG even transition metal L-edges are accessible [4].

References

1. A. Jonas, H. Stiel, L. Glöggler, D. Dahm, K. Dammer, B. Kanngießer, and I. Mantouvalou, "Towards Poisson noise limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source," *Opt. Express* 27(25), 36524–36537 (2019).

3.2.3 Ergänzungen

Zeitaufgelöste NEXAFS-Spektrometer

Abbildung 3.15 zeigt ein Foto des Spektrometers. Das Lasersystem befindet sich im Hintergrund. Die Laserstrahlung wird aufgespalten in Pump- und Probestrahl. Der Pumpstrahl wird zwischen der Probenkammer und Optikkammer von unten durch ein Fenster gelenkt und trifft über einen Spiegel von hinten auf die Probe. Der Probestrahl wird durch eine Linse und ein Fenster unter der Plasmakammer in diese fokussiert. Die aus dem Plasma entstehende Röntgenstrahlung transmittiert die Probe und das Spektrum wird von den Optiken auf dem Detektor abgebildet. Um die Absorption der Röntgenstrahlung in der Luft zu minimieren und den Detektor -40°C kühlen zu können befindet sich das Spektrometer bei einem Druck von unter $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Probenhalter

Abbildung 3.16 zeigt ein Foto des Probenhalters. In der Regel wurden als Substrate Fenster aus Siliziumnitrid mit einem Siliziumrahmen genutzt. Die Rahmen werden zwischen zwei Aluminiumplättchen festgeschraubt, welche sich in 1 Zoll (2,54 cm) großen optischen Linsenhaltern befinden. Die Höhe der Fenster kann manuell durch eine Durchführung um 30 cm bewegt werden. Linearmotoren können die Fenster um $\pm 2,5$ mm seitlich bewegen um sie mittig in der Verbindungsachse von Quelle und Zonenplatten auszurichten. Rotationsmotoren drehen die Probe um sie senkrecht auf die Röntgenstrahlung auszurichten. Die Aluminiumfolie blockt Laserstreulicht und besitzt eine mittige Aussparung für die Lochkamera.

Optiken und Optikhalter

Für die Publikation [1] wurden Prototyp-C und Prototyp-N-RZP verwendet. Diese beiden RZP sind zusammen auf einem Siliziumwafer mit EUV-Lithografie geschrieben. Die Prototyp-RZP wurden in Kooperation mit Prof. Alexei Erko vom Helmholtz-Zentrum Berlin berechnet und angefertigt. Die Stukturbreite war durch die Ortsauflösung der verwendeten EUV-Lithografie Anlage limitiert. Je höher die Designenergie ist, desto größer werden die Gitterkonstanten der äußeren Gitterlinien, was die RZP Strukturbreite begrenzt. Die Parameter der Prototyp-RZP und der RZP, welche im neuen pp-NEXAFS-Spektrometer [2] verbaut sind in Tabelle 3.5 und 3.6 aufgelistet. Die C, N, O und Cu-RZP wurden von der Firma Nano Optics Berlin GmbH erworben. Die RZP-Strukturen wurden mit Elektronenstrahlolithografie hergestellt und konnten somit breiter geschrieben werden. Die C- und N-RZP wurden auf jeweils einem $10 \text{ mm} \cdot 100 \text{ mm} \cdot 30 \text{ mm}$ ($h \cdot l \cdot b$) Siliziumwafer geschrieben und die schmalere O und Cu-RZP zusammen auf einem. Der Wafer mit der O und Cu-RZP wurde für erhöhte Reflektivität mit einer 30 nm Goldschicht aufgetragen. Über die Kooperation mit dem Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie stehen dem Spektrometer zwei weitere RZP für die Cobalt L_3 -Kante (778 eV) und die Magnesium K-Kante (1303 eV) zur Verfügung.

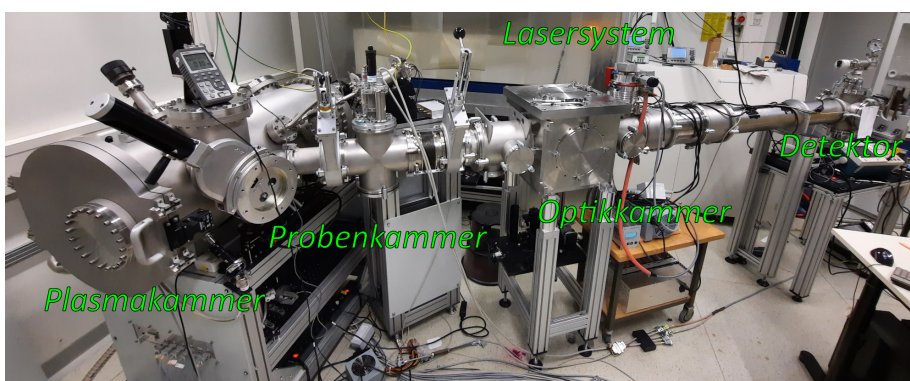


Abbildung 3.15: Foto des zeitaufgelösten NEXAFS-Spektrometers. Das Lasersystem ist im Hintergrund zu sehen. Der Laserstrahl wird unter die Plasmakammer geleitet und in diese fokussiert. Das Spektrometer ist auf einen Druck von unter 10^{-7} mbar evakuiert.

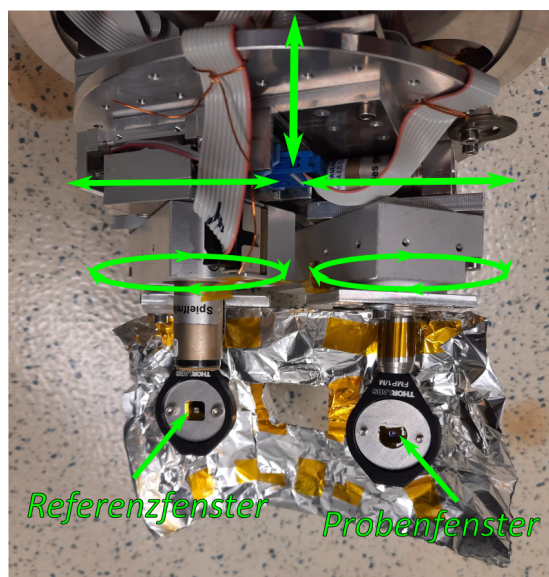


Abbildung 3.16: Foto des Probenhalters mit Proben- und Referenzfenster. Über Vakuummotoren kann die Probe im Strahlengang ausgerichtet werden.

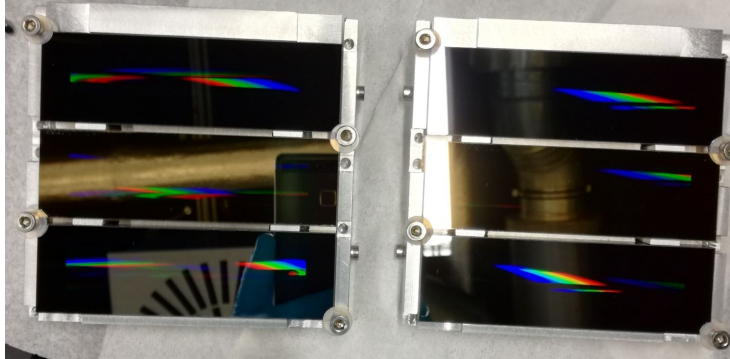


Abbildung 3.17: Foto der Siliziumeinkristalle mit den RZP-Strukturen. Die Strukturen sind teilweise durch gebeugtes Laborlicht auf den spiegelnden Substratoberflächen zu erkennen. Die beiden Substrate in der Mitte schimmern durch die Goldbeschichtung leicht gelblich.

Tabelle 3.5: Parameter der Zonenplatten des Spektrometers.

Bezeichnung	Prototyp-C	Prototyp-N	C	N	O	Cu
Absorptions- kante	C K	N K	C K	N K	O K	Cu L_3
Designenergie in eV	284	410	284	410	543	953
Strukturbreite in mm	7	4	20	15	10	10
Rillentiefe in nm	22	15	22	15	10	10
Gitterkonstante in μm	3,054	2,115	3,054	2,115	1,597	0,910

Tabelle 3.6: Parameter die für alle Zonenplatten identisch sind.

Bildweite	1500 mm
Objektweite	2500 mm
Strukturlänge	80 mm
Energieauflösung (@50 μm Quellegröße)	1024
Einfalls / Ausfallswinkel (@Designenergie)	2 ° / 3,65 °

Der Optikhalter wurde in dieser Arbeit für den Aufbau speziell entworfen und ist in Abb. 3.18 gezeigt. Alle sechs Wafer mit den acht RZP-Strukturen sind gleichzeitig im Aufbau und werden von acht Vakuummotoren justiert. Durch einen in vertikaler Richtung fahrenden Linearmotor mit 70 mm Verfahrweg kann die gewünschte RZP in den Strahlengang gebracht und in der Höhe fein justiert werden. Ein Drehmotor korrigiert dabei leichte Abweichungen in der Meridionalebene. Durch Bewegung senkrecht zur optischen Achse um $\pm 12,5$ mm und Drehung in Sagitalebene können die RZP fokussiert werden [1].

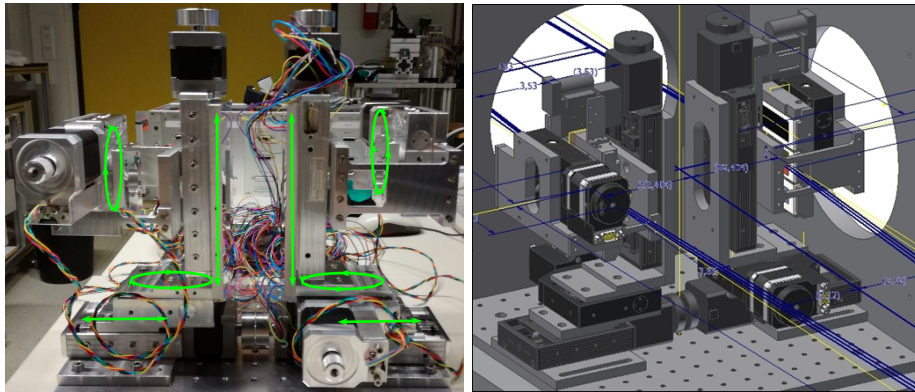


Abbildung 3.18: Links: Foto der motorisierten Vakuumhalterung der Optiken. Es können auf jeder Seite gleichzeitig drei Substrate eingesetzt und justiert werden. Rechts: CAD-Modell des Optikhalters innerhalb der Vakuumkammer.

Pumpbeamline

Die Pumpbeamline ist in Abb. 3.19 gezeigt und beginnt mit einem variablen Strahlteiler aus einer $\lambda/2$ -Platte und einem Dünnschichtpolarisator. Je nach Winkel der $\lambda/2$ -Platte können beliebige Strahlteilungsverhältnisse zwischen Probe und Pumpbeamline eingestellt werden. Typischer Werte für die Pumpbeamline liegen zwischen 5 % und der 20 % der Gesamtpulsenergie (8 mJ - 30 mJ). Der Strahldurchmesser wird über eine Reduzieroptik von 15 mm auf 5 mm verringert. Ein Shutter, welcher aus einem Spiegel und einem Drehmotor besteht, lässt den Strahl entweder durch oder lenkt ihn auf einen Messkopf. Die Verzögerungsstrecke hat eine Länge von 40 cm und kann den Strahl demnach um bis zu 2,7 ns verzögern. Ein BBO Kristall halbiert (SHG) die Wellenlänge auf 515 nm. Optional kann ein zweiter BBO zur Summenfrequenzbildung der Grundfrequenz (1030 nm) und zweiter harmonischer Frequenz (515 nm) eingesetzt werden um die dritte harmonische (THG) mit einer Wellenlänge von 343 nm zu erzeugen. Die Wahl der nichtlinearen Kristalle erfolgte nach Berechnungen der theoretischen Konversionseffizienzen verschiedener Kristalle für die vorhandenen Laserparameter im Rahmen der Bachelorarbeit von Felicitas Prinzessin zu Stolberg-Wernigerade [100]. Bei typischen Eingangsphtonenflüssen werden Konversionseffizienzen von bis zu 10 % (SHG) und 3 % (THG) erreicht. Über einen Trennspeigel werden die nicht konvertierten Anteile des Strahles auf einen Beamstop gelenkt. Der Strahl wird mit einer Aufweitungs-optik auf 10 mm Strahldurchmesser vergrößert und über Spiegel entweder in

den Farbstofflaser oder auf die Probe gelenkt. Je nach Wellenlänge werden UV oder VIS-Breitbandspiegel verwendet. Die Aufweitungsoptik muss ebenfalls angepasst werden, weil sich der Strahldurchmesser je nach nichtlinearem Prozess unterschiedlich verändert ($1/\sqrt{2}$ bei SHG und $1/\sqrt{3}$ bei THG). In Abb. 3.19 ist die Konfiguration für die SHG gezeigt.

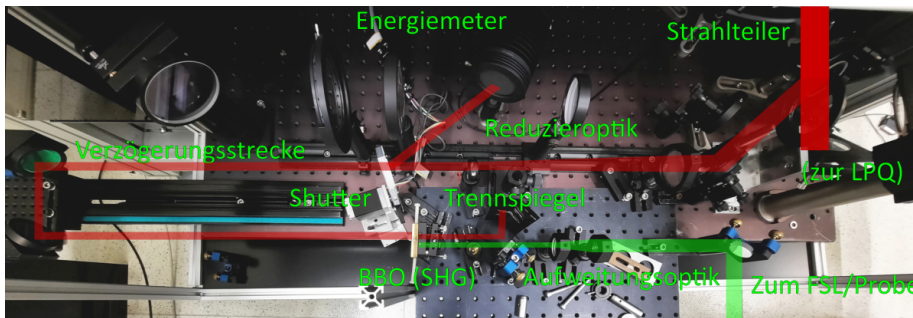


Abbildung 3.19: Foto der Pumpbeamline. Es ist die Konfiguration für eine Pumpwellenlänge von 515 nm gezeigt. Die Konfiguration für 343 nm wird durch Hinzufügen eines zweiten BBO's erhalten.

Der Farbstofflaser wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Quoc Dung Le aufgebaut und charakterisiert [101]. Je nach Farbstoff können Wellenlängen zwischen 400 und 1030 nm erzeugt werden. Für Wellenlängen unter 515 nm wird der FSL mit 343 nm Wellenlänge gepumpt. Auf Grund der hohen Pumpintensitäten wird die Farbstofflösung durch eine Pumpe kontinuierlich ausgetauscht. Der FSL kann im Schmalband- und Breitband-Modus betrieben werden. Im Breitband-Modus wird die gesamte Fluoreszenzstrahlung des Farbstoffes genutzt mit typischen Halbwertsbreiten von 20 nm. Der Endspiegel ist ein hochreflektierender Breitbandspiegel. Die Konversionseffizienz beträgt bis zu 10 % (DCM in Methanol). Im Schmalband-Modus wird der Endspiegel ersetzt durch ein Gitter mit 2400 Linien/mm und einem Abstimmspiegel. Durch Drehung des Abstimmspiegels kann die Wellenlänge innerhalb des Fluoreszenzspektrums des Farbstoffes variiert werden. Je nach Abstimmspiegelposition wird nur ein bestimmter Wellenlängenbereich von ca. 0,5 nm im Resonator verstärkt. Im Schmalband-Modus sind Effizienzen von bis zu 2,4 % möglich (DCM in Methanol).

3.2.4 Darstellung der Eigenleistung

Die prinzipielle Konzipierung des Versuchsaufbaus mit großer CCD-Kamera, Zonenplattenpaar und durchstimmbarer Pumpbeamline war Teil eines DFG Projektes, welches von Ioanna Mantouvalou geleitet wurde. Die komplette Realisierung des Aufbaus wurde unter Betreuung von Ioanna Mantouvalou von mir durchgeführt. Dies beinhaltet die konkrete Auswahl der benötigten Komponenten, die Konstruktion mittels CAD Programm der Beamline und der Optikammer inklusive motorisierte Optikhalterung, die Programmierung bzw. Einrichtung der Motorisierung, Aufbau und Justage der Pumpbeamline und letztendlich der Aufbau und die Inbetriebnahme des Spektrometers. Die zur Poisson-Statistik limitierend führende Idee einer Lochkamera auf der optischen Achse stammt von mir. Die Kopplung mittels LabVIEW des Spektrometers an die

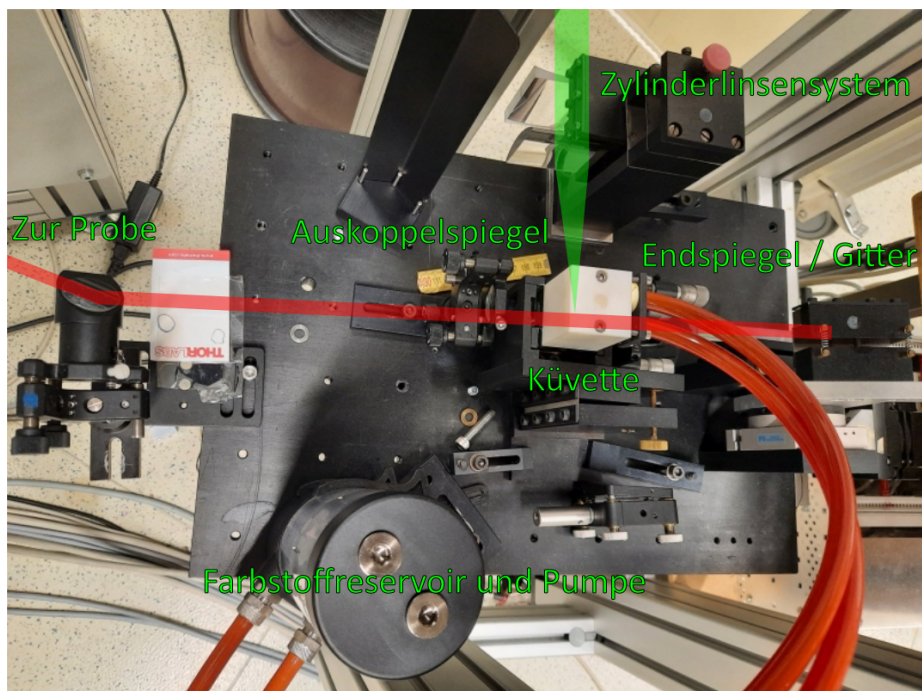


Abbildung 3.20: Foto des Farbstofflasers im Breitband-Modus. Durch das Entfernen des Endspiegels trifft der Strahl auf eine Verstelleinheit aus Gitter und Abstimm Spiegel. In dieser Einstellung wird nur ein kleiner Wellenlängenbereich vom FSL emittiert und nach links im Bild auf die Probe geleitet.

Laserplasmaquelle und Automatisierung des Messbetriebes wurden von Ioanna Mantouvalou durchgeführt. Die gezeigten Messungen wurden von mir mit Hilfe der Masterstudentinnen Lisa Glögler und Katharina Dammer durchgeführt [103, 104]. Die Titandioxid Proben entstanden innerhalb der Bachelorarbeit von Diana Dahm [102]. Der Aufbau der Pumpbeamline war Teil der Bachelorarbeit von Felicitas Prinzessin zu Stolberg-Wernigerade [100]. Die komplette Auswertung und Darstellung der Ergebnisse sowie die schriftliche Ausarbeitung wurde von mir durchgeführt. Alle Mitautoren halfen durch Kommentare und Korrekturen. Der Fehler, welcher zum Erratum führte, wurde von Richard Gnewkow gefunden und von mir korrigiert.

3.3 Transiente sub-Nanosekunden NEXAFS-Spektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung an dünnen organischen Filmen

Die Ergebnisse wurden veröffentlicht in:

A. Jonas, K. Dammer, H. Stiel, B. Kanngießer, R. Sánchez-de-Armas und I. Mantouvalou, "Transient sub-nanosecond soft X-ray NEXAFS spectroscopy on organic thin films," *Anal. Chem.* 92, 23, 15611–15615 (2020).

Reprinted with permission from *Anal. Chem.* 2020, 92, 23, 15611–15615. Copyright 2020 American Chemical Society.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c03845>

3.3.1 Zusammenfassung

Es werden pp-NEXAFS Messungen an der Kohlenstoff-K-Kante an dünnen molekularen Filmen im Labor gezeigt. Die Messung an dünnen organischen Filmen eröffnet neue Möglichkeiten bei der Nutzung von Laborgeräten für die chemische Speziation. Untersucht wird das metallfreie Porphyrin-Derivat TAP. Es ist ein ideales Modellsystem zur Aufklärung der elektronischen Eigenschaften von Tetrapyrrolen wie Chlorophyll und Häm. Im Gegensatz zu Messungen im gasförmigen oder flüssigen Zustand ist die Untersuchung dünner Filme von hohem Interesse im Bereich optoelektronischer und photovoltaischer Bauelemente. Aufgrund der niedrigen Zerstörungsschwellen der festen Proben müssen die Anregungsparameter sorgfältig gewählt werden. Mit einer Vor-Charakterisierung mittels nichtlinearer optischer Absorptionsmessung wurden die Anregungsparameter optimiert und die pp-NEXAFS Messungen ermöglicht. In Kombination mit TDDFT-Rechnungen werden erste Einblicke in einen langlebigen exzitonschen Zustand gewonnen und diskutiert.

Transient Sub-nanosecond Soft X-ray NEXAFS Spectroscopy on Organic Thin Films

Adrian Jonas,* Katharina Dammer, Holger Stiel, Birgit Kanngiesser, Rocío Sánchez-de-Armas, and Ioanna Mantouvalou



Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.0c03845>



Read Online

ACCESS |

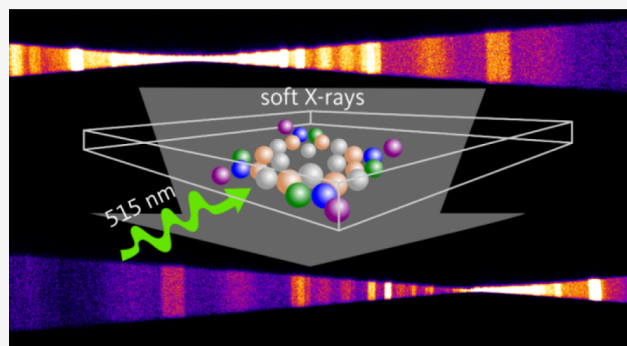


Metrics & More



Article Recommendations

ABSTRACT: We demonstrate visible pump soft X-ray probe near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy measurements at the carbon K edge on thin molecular films in the laboratory. This opens new opportunities through the use of laboratory equipment for chemical speciation. We investigate the metal-free porphyrin derivative tetra(*tert*-butyl)porphyrazine as an ideal model system to elucidate electronic properties of tetrapyrroles like chlorophyll or heme. In contrast to measurements in gas or liquid state, the investigation of thin films is of high interest in the field of optoelectronic and photovoltaic devices though challenging due to the low damage thresholds of the samples upon excitation. With a careful pre-characterization using optical techniques, successful measurements were performed using a NEXAFS spectrometer based on a laser-produced plasma source and reflection zone plates with a resolving power of 1000 and a time resolution of 0.5 ns. In combination with density functional theory calculations, first insights into a long-lived excitonic state are gained and discussed.



With transient near-edge X-ray absorption fine structure (tr-NEXAFS) spectroscopy, element-specific information of the chemical nature and electronic structure of a sample is gained.^{1–3} Using UV/VIS pump and soft X-ray probe pulse energies, excited state dynamics of organic molecules at the K-edges of their main constituents (C, N, and O) can be investigated. In tr-NEXAFS, a valence excitation of a molecule is induced using visible or ultraviolet light. Whilst excited, the soft X-ray probe pulse promotes an inner shell electron into an empty valence orbital.^{4,5} Due to the excitation, optically dark states or previously fully occupied orbitals can be investigated.^{4,6,7} By varying the time delay between the pump and probe pulse, the dynamics of the chemical configuration of the molecule is accessible.^{4,5,8} Depending on the light-induced photophysical processes, different time domains are of interest ranging from femtoseconds to milliseconds. These domains can nowadays be reached with both laboratory-based and large-scale facility X-ray sources.^{2,3} Commonly, tr-NEXAFS experiments are performed at synchrotron radiation facilities where X-ray pulse duration and therefore time resolution of typically 20–100 ps are available.² By adjusting the monochromator, the X-ray energy hitting the sample is scanned in small steps. The absorption is determined by means of secondary deexcitation effects, that is, the total electron or fluorescence yield of the sample. The external pump laser must be timed to the X-ray pulse. If a high

harmonic generation or laser-produced plasma source is used, the same laser is used for the pump and probe pulse, making the experiment jitter-free. The significantly smaller photon numbers of these laboratory sources make measurements in transmission mode necessary. Although this is the more direct way to obtain absorption, it makes sample preparation more challenging. The polychromatic radiation transmits through the sample and needs to be dispersed by a dispersive element. This makes single shot experiments possible and facilitates the detection of radiation damage.⁹

Until now, soft X-ray tr-NEXAFS investigations on molecules were mainly concentrated on gas phase experiments^{4,5,8} or on liquid jets^{10,11} or cells.¹² However, in many cases (e.g., in functionalized materials for optoelectronic and photovoltaic devices), organic molecules are directly bound to a substrate or organized in thin layers. Tr-NEXAFS investigations on thin, solid layers of organic molecules are very challenging due to degradation processes after heat

Received: September 10, 2020

Accepted: November 9, 2020

dissipation caused by the pump pulse. This process can be minimized if the average power of the pump pulse is reduced. However, the detectable absorption change ΔA in the tr-NEXAFS experiment directly depends on the intensity of the pump pulse. Therefore, the interplay between heat transfer in the sample by the pump pulse and detection sensitivity for ΔA must be optimized.

In this contribution, we will demonstrate the feasibility of sub-nanosecond tr-NEXAFS spectroscopy on a thin film of tetra(*tert*-butyl)porphyrazine (TAP) as a typical molecule belonging to the class of tetrapyrroles. Tetrapyrroles exhibit a great application potential in optoelectronics and photovoltaics as well as pigments in natural or artificial photosynthesis. Porphyrazines are a very versatile group of molecules because their electronic structure can be altered through modifications of the ligand or central atom.^{13,14} The wide range of biological and technological applications demands a complete description of the electronic properties of this class of molecules. For example, the extension of the π -electron system can be easily changed with a systematic increase of benzo units through linear benzo annelation.¹⁴ The *tert*-butyl substitution induces only a very small change in the electronic structure at the valence region as the light absorption takes place in the delocalized π -electron system due to the conjugated carbon bonds situated in the central C_8N_8 structure. TAP films show two distinct luminescence peaks with maxima at 695 and 628 nm after excitation of the first excited state, indicating two different luminescent decay processes which is unusual for these kinds of systems.¹⁵ This second decay channel might originate from long-lived excitonic trap states because of its small quantum efficiency and absence in solution.¹⁵ As this state could be exploited in light-harvesting processes due to its long life-time, it is an interesting sample for proof-of-principle tr-NEXAFS measurements.

Our newly developed soft X-ray tr-NEXAFS spectrometer is based on a laser-produced plasma source and operates with photon energies for the probe pulse up to 1303 eV (Mg K-edge) with a resolving power of over 1000 and a time resolution of 0.5 ns.^{9,16,17} The optimal parameters for the pump light were determined by means of non-linear absorption (NLA) measurements. Transient NEXAFS spectra at the C K-edge after 515 nm excitation at different delay times will be shown and interpreted. The ground state NEXAFS is compared to density functional theory (DFT) calculations in order to assign the characteristic NEXAFS features.

EXPERIMENTAL SECTION

The measurements were performed using a laboratory laser-produced plasma source and a reflection zone plate pair spectrometer, as described in ref 16. A scheme of the setup is depicted in Figure 1.

A 150 mJ, 1030 nm, and 0.5 ns pulse is focused onto a rotating metal cylinder with a repetition rate of 100 Hz and forms a hot dense plasma with a size of 50 μm full width at half maximum. The plasma emits polychromatic and isotropic radiation in the range of 80–1600 eV. The sample is measured in the transmission mode, and the reference spectrum is collected simultaneously using a pair of reflection zone plate optics. In front of each zone plate, a 200 nm thick titanium foil blocks residual laser light, the visible part of the emission spectrum and in second-order diffracted light. Additionally, a 100 nm thick aluminum foil is situated right in front of the sample to protect it from debris of the source. The dispersed

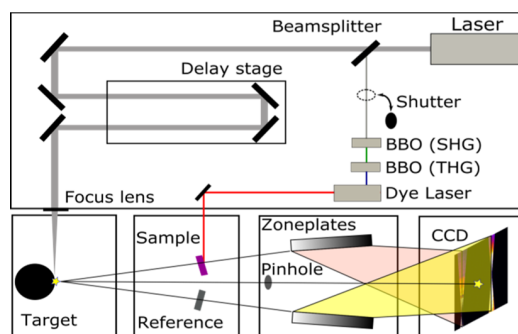


Figure 1. Schematic view of the setup. The same laser is used for the pump and the probe beam. The sample and reference spectrum are collected simultaneously with each shot of the laser.

light is collected using a CCD detector (Greateyes GmbH, GE 2048 2048 BI). The source has an online stability correction system and is capable of measuring transient changes ΔA in the order of 10^{-4} . The resolving power of the spectrometer at the carbon K-edge is about 1000. The whole spectrometer is operated under high vacuum conditions (10^{-7} mbar). For the optical excitation of the sample, a small part of the plasma producing laser light is separated using a variable beamsplitter. The 1030 nm laser light is frequency-doubled to 515 nm using a BBO crystal to excite the sample resonantly in the first-excited state (Qx-band). Optionally, a second BBO crystal can be inserted to generate the third harmonic (343 nm). A dye laser can be used with an accessible wavelength range between 400 and 1000 nm. The pump–probe delay is varied continuously by spatial separation of two probe beam mirror pairs to a maximum of 43 ns.

The NLA measurement was performed using the pump laser at 515 nm and a J-10-MB-LE laser energy sensor from Coherent. The photon flux density was adjusted by changing the output pulse energy of the laser. The spot size on the sample (1.4 ± 0.1 mm) was determined by a knife edge scan.

The tr-NEXAFS spectra were taken at the C K-edge. To verify the validity of the transient changes, a negative time delay of 3 ns between pump and probe pulse was chosen for the first and last measurement. While these spectra act as a reference for the ground state, long-term heating processes and scattered pump light can be evaluated. Six different time delays were probed starting at full overlap at 0 ns up to 43 ns. At each time delay, a total of 20,000 single shot NEXAFS images were taken with 0.4 Hz due to the limited readout speed of the CCD. The measurement time for each time delay was between 13 and 26 h leading to a total data collection time of 4 days and 21 h. Possible long-term instabilities of the laser or detector are suppressed by collecting the ground state and excited state NEXAFS images in an alternating mode. The absorption is obtained by taking the natural logarithm of the reference spectra divided by the sample spectra, and the difference spectrum is obtained by subtracting the excited state spectrum from the ground state spectrum. A more detailed description is given in ref 16.

TAP powder was purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. 35 mg of TAP were placed in a crucible and heated using an effusion cell to 210 °C inside a vacuum chamber at 10^{-6} mbar and evaporated consecutively onto three standard 10 mm $\times$ 10 mm silicon frames with a 2 mm $\times$ 2 mm $\times$ 150 nm Si_3N_4 window (Norcada Inc.). About 99.99% of material is wasted in the process. Multiple samples

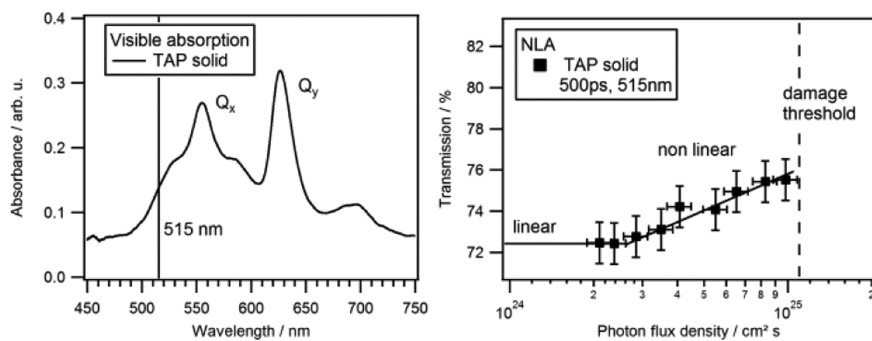


Figure 2. Left: visible absorption spectrum of the first excited state of TAP. The vertical line highlights the excitation energy of the NLA and tr-NEXAFS measurement. Right: NLA measurement of a TAP film. The straight lines emphasize the linear and the non-linear part of the curve. The dashed line shows the photon flux density at which sample degradation takes place.

were needed because of occasional damage that is caused by debris particles ejected from the plasma source. A total of ten samples were produced and measured during the campaign. Using tabulated data for X-ray mass absorption coefficients and the measured C K absorption edge jump, the sample thicknesses were estimated to be 200 nm for the first two samples and 100 nm for the other eight samples. UV/VIS spectra were taken to confirm that the molecules are not impaired during the evaporation process. TAP films are known to lack any surface effects.¹⁵

RESULTS AND DISCUSSION

In order to find the best laser parameters for the excitation of the sample, UV/VIS and NLA measurements were performed. **Figure 2** (left) shows the visible absorbance of one of the samples. The HOMO–LUMO transition with its two Q-bands can be seen. The photon energy used for the NLA and tr-NEXAFS measurement is shown as a vertical line. **Figure 2** (right) shows an NLA measurement on the same sample. In an NLA measurement, the transmission of a sample is measured in dependence on photon flux density. At high intensities, the linearity of the Lambert–Beer law between incident intensity and absorbed intensity breaks down due to changes in the occupation of the participating states. This means that in the nonlinear regime, a significant portion of the molecules is in the excited state and consequently changes in the tr-NEXAFS can be expected. At photon flux densities below 2.5×10^{24} photons/(cm²·s), the transmission shows no dependence on photon flux density and matches the transmission obtained by the low signal UV/VIS measurement. The transmission then increases from 72.5% to 75.5% before the samples get thermally damaged at around 1.1×10^{25} photons/(cm²·s). The indicated error bars result from fluctuations of the laser pulse energy and uncertainties of the measuring instruments. NLA measurements were also performed using a resonant excitation of the Qy-band at 620 nm. The dye laser (Rhodamine B) was deployed and pumped with the 515 nm light. The relative change in transmission at high photon flux densities was the same so that 515 nm was chosen for the tr-NEXAFS pump energy because its generation does not require the additional dye laser. For all tr-NEXAFS measurements, a photon flux density of 5×10^{24} photons/(cm²·s) ($=1$ mJ/cm²) was chosen.

The C K-edge NEXAFS spectrum was calculated for each carbon atom individually using the gradient-corrected DFT Program StoBe,¹⁸ with the exchange functional by Becke¹⁹ and the correlation functional by Perdew.²⁰ The TAP geometry

was first optimized using the hybrid exchange–correlation functional B3LYP as implemented in the Gaussian 09 package with 6-31G** basis set.²¹ The excited 1s state was represented as a half core-hole according to the transition potential method.²² The energy positions of the single-atom NEXAFS curves were corrected according to the corresponding computed IP (Δ KS-SCF correction). The spectral intensities were generated from the computed dipole transition probabilities, and the results were then convoluted by Gaussian curves. For each C separately, a Gaussian broadening with a fixed full width at half-maximum (FWHM) was used in the low energy part of the spectrum (0.5 eV), while, starting from the IP, the FWHM was linearly increased from the initial value of 0.5 eV up to 5 eV in order to better reproduce the experimental continuum region. The total calculated NEXAFS spectrum for the TAP molecule was obtained by summing up all the single-atom 1s theoretical spectra. Moreover, the calculations yield spectra for different classes of carbon atoms within the structure (**Figure 3**, **Table 1**).

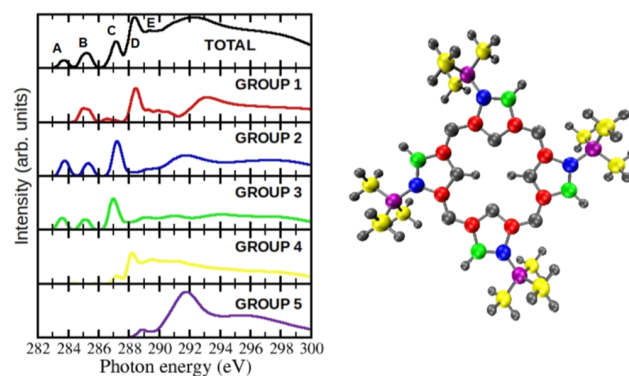


Figure 3. Left: calculated C K-edge NEXAFS for the whole TAP molecule and isolated contributions from the different groups of atoms. Right: TAP structure with carbon atoms represented in different colors depending on the assigned group. All species different from carbon are represented in grey color.

From **Figure 3**, it can be seen that peak A consists of contributions from groups 2 and 3; that is carbon atoms bound to two or three carbon atoms within the ring. All these carbon atoms have a common feature: they have one double bond and sp² hybridization. Peak B has also contributions from the same carbons as peak A but it also has an important contribution from carbon atoms that are bound to nitrogen atoms (group

Table 1. Description of the Different Carbon Groups

group	description
1 red	C bound to N
2 blue	C bound to three C within ring (sp^2)
3 green	CH bound to two C within ring (sp^2)
4 yellow	CH_3 from butyl group (sp^3)
5 purple	C bound to three C from butyl groups (sp^3)

1). Peak C has contributions from the same groups of carbons than peak A (mainly 2 and 3). Peak D has contributions from groups 1 and 4; that is, carbon atoms bound to nitrogen and the carbons of the *tert*-butyl substitution with sp^3 hybridization. Finally, the weak peak E originates from Group 1.

The result of the tr-NEXAFS measurement is shown in Figure 4. The measurement was calibrated using isolated copper plasma emission lines leading to an uncertainty of the energy calibration of 0.2 eV.⁹ Absolute peak positions are listed in Table 2. Direct comparison of the ground state NEXAFS with the calculated spectra shows that the absolute peak positions are reproduced exceptionally well in the calculation. While the relative intensities of peaks A to D are in good agreement, peak E is stronger in the measurement.

The absorption changes in dependence on pump–probe delay are depicted at Figure 4, right. These changes remain nearly constant, even at very long delay times, suggesting a steady-state behavior of the electronic transitions in the molecule after excitation with the 0.5 ns pulse (see below). Therefore, we averaged the difference spectra of all positive time delays for better statistics (black curve in Figure 4, left). In order to validate the data at longer delay times, the spectrum with negative pump–probe delay is shown in grey. Both difference spectra are smoothed into 1 eV-bins using a (15 $\times$) box filter. The difference spectrum with negative delay shows a standard deviation of 2×10^{-4} in the pre edge region (250–283 eV) and 4×10^{-4} starting at feature A (283–300 eV), which is a measure for the uncertainty ΔA . ΔA is nevertheless estimated to be $\pm 5 \times 10^{-4}$ because of errors originating from sample thickness and pump pulse stability. The biggest light-induced changes can be seen between peaks A and B (d2) at peak B (d3) and between peaks B and C (d4). While the absorption at d1, d2, and d4 is higher for the excited sample, it is slightly lower at d3. Difference d1 possibly arises from an X-ray optical double resonance, that is, a carbon 1s electron transitioning into the partially depleted HOMO of the excited

Table 2. Comparison of Calculated and Measured Peak Positions

peak	calculated energy/eV	measured energy/eV
A	283.7	283.9 ± 0.2
B	285.2	285.4 ± 0.2
C	287.2	287.4 ± 0.2
D	288.4	288.2 ± 0.2
E	288.9	289.0 ± 0.2

molecules.^{4,23} Difference d3 is a reduction of peak B, which originates mainly from carbon atoms that are bound to nitrogen atoms. It can be assumed that the reduction of density of unoccupied states is transferred from d3 to d1 in the excited state. Differences d2 and d4 are in between peaks A, B, and C. While d2 might also arise partly from a shift in density of unoccupied states of group B atoms, the area of d2 is much larger than the area of p3 and therefore, like d4, must have other contributions that cannot be isolated easily. The absorption of the butyl groups (group 4 and 5) seems unchanged in the excited state, which is in accordance with the UV/VIS measurement.¹⁵

As previously stated, the time evolution of the differences is depicted in Figure 4 (right). For each delay, the depicted values are the extremum of each region d1 to d4, which are equal to the average absolute difference in a 1 eV bin around the regions center. Within this uncertainty, differences do not seem to decline significantly in the investigated delay range, indicating a long-lived state.

CONCLUSIONS

The carbon K-edge NEXAFS of a thin organic molecule film was measured in the excited state with sub-nanosecond time resolution. This proof-of-principle measurement was performed using a laboratory setup based on a laser-produced plasma source and a reflection zone plate spectrometer. The excitation was optimized with preceding NLA measurements rendering experiments below the damage threshold of the sample possible. In order to assign the NEXAFS features to the respective carbon groups, DFT calculations were conducted. A slow decay channel that is only apparent in solid TAP films could be investigated. The density of unoccupied states for carbon atoms that are bound to nitrogen atoms are slightly reduced while the contributions from the butyl groups remain unchanged. The life time of this long living transient state can

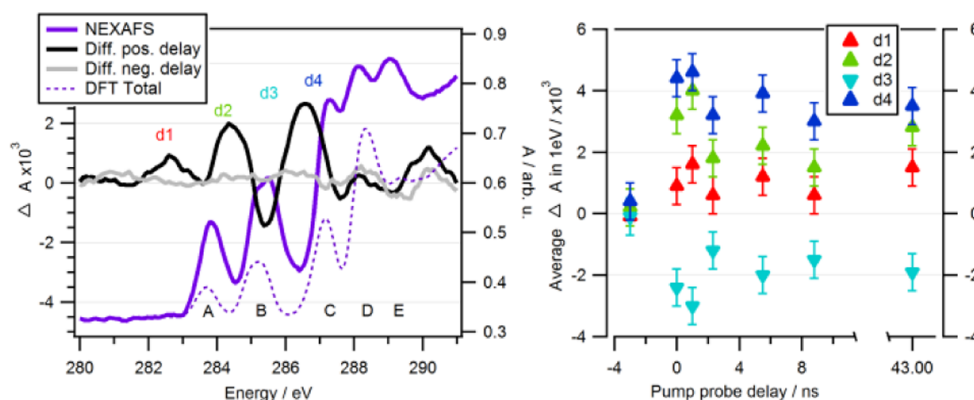


Figure 4. Left: the ground state NEXAFS spectrum is shown in purple. Two difference spectra are shown in grey (−3 ns delay) and black (average of all pos. delays). Right: the differences of the regions d1 to d4 at different time delays.

only be estimated to be longer than 43 ns. To further elucidate the transient changes and deepen the understanding of the electronic structure measurements with longer delays are planned as well as visible pump soft X-ray probe measurements at the N K-edge. Measurement times could be reduced by a factor of 250 if the full 100 Hz of the system could be exploited, for example, when 16-bit back illuminated scientific CMOS cameras with higher readout speed, adequate pixel, and sensor size become readily available.

The combination of careful pre-characterization using optical techniques such as UV/VIS and NLA spectroscopy and the possibility to use lab-based spectrometers enables low-dose experiments which are a prerequisite when dealing with solid state samples. Additionally, the use of equipment which is independent on large scale facilities and in principle available for any analytics laboratory enables comprehensive chemical characterization for material development and monitoring.

Thus, by demonstrating the possibility of the investigation of the dynamic electronic properties of organic thin films, this proof-of-principle experiment opens up the tr-NEXAFS technique to a whole new class of samples and applications.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Adrian Jonas – Berlin Laboratory for Innovative X-ray Technologies (BLiX), D-10623 Berlin, Germany; Analytical X-ray Physics, TU Berlin, D-10623 Berlin, Germany; orcid.org/0000-0003-1511-5612; Email: Adrian.Jonas@campus.tu-berlin.de

Authors

Katharina Dammer – Berlin Laboratory for Innovative X-ray Technologies (BLiX), D-10623 Berlin, Germany; Analytical X-ray Physics, TU Berlin, D-10623 Berlin, Germany

Holger Stiel – Berlin Laboratory for Innovative X-ray Technologies (BLiX), D-10623 Berlin, Germany; Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, D-12489 Berlin, Germany

Birgit Kanngiesser – Berlin Laboratory for Innovative X-ray Technologies (BLiX), D-10623 Berlin, Germany; Analytical X-ray Physics, TU Berlin, D-10623 Berlin, Germany

Rocio Sánchez-de-Armas – Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla, 41012 Seville, Spain; orcid.org/0000-0002-2384-4893

Ioanna Mantouvalou – Berlin Laboratory for Innovative X-ray Technologies (BLiX), D-10623 Berlin, Germany; Analytical X-ray Physics, TU Berlin, D-10623 Berlin, Germany; orcid.org/0000-0002-9696-2970

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.analchem.0c03845>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (313838950) and LASERLAB Europe (654148). R.S.-d.-A. thanks VPPI-US and project PGC2018-101689-B-I00

(MCI/AEI/FEDER,UE) for the financial support. The access to the computational facilities of the “Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones” (CSIRC, Universidad de Granada, Spain) is also acknowledged. Figure 3, was created using VMD.²⁴

REFERENCES

- (1) Fushitani, M. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2008**, *104*, 272–297.
- (2) Bressler, C.; Chergui, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1781–1812.
- (3) Chen, L. X. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 221–254.
- (4) Wolf, T. J. A.; Myhre, R. H.; Cryan, J. P.; Coriani, S.; Squibb, R. J.; Battistoni, A.; Berrah, N.; Bostedt, C.; Bucksbaum, P.; Coslovich, G.; Feilke, R.; Gaffney, K. J.; Grilj, J.; Martinez, T. J.; Miyabe, S.; Moeller, S. P.; Mucke, M.; Natan, A.; Obaid, R.; Osipov, T.; Plekan, O.; Wang, S.; Koch, H.; Gühr, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 29.
- (5) Attar, A. R.; Bhattacharjee, A.; Pemmaraju, C. D.; Schnorr, K.; Closser, K. D.; Prendergast, D.; Leone, S. R. *Science* **2017**, *356*, 54–59.
- (6) Stiel, H.; Leupold, D.; Beck, M.; Will, I.; Sandner, W.; Lokstein, H. J. *Biochem. Biophys. Methods* **2001**, *48*, 239–246.
- (7) Hua, W.; Mukamel, S.; Luo, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7172–7178.
- (8) Pertot, Y.; Schmidt, C.; Matthews, M.; Chauvet, A.; Huppert, M.; Svoboda, V.; von Conta, A.; Tehlar, A.; Baykusheva, D.; Wolf, J.-P.; Wörner, H. J. *Science* **2017**, *355*, 264–267.
- (9) Mantouvalou, I.; Witte, K.; Martyanov, W.; Jonas, A.; Grötzsch, D.; Streeck, C.; Löchel, H.; Rudolph, I.; Erko, A.; Stiel, H.; Kanngiesser, B. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 201106.
- (10) Fondell, M.; Eckert, S.; Jay, R. M.; Weniger, C.; Quevedo, W.; Niskanen, J.; Kennedy, B.; Sorgenfrei, F.; Schick, D.; Giangrisostomi, E.; Ovsyannikov, R.; Adamczyk, K.; Huse, N.; Wernet, P.; Mitzner, R.; Föhlisch, A. *Struct. Dyn.* **2017**, *4*, 054902.
- (11) Kleine, C.; Ekimova, M.; Goldsztejn, G.; Raabe, S.; Strüber, C.; Ludwig, J.; Yarlagadda, S.; Eisebitt, S.; Vrakking, M. J. J.; Elsaesser, T.; Nibbering, E. T. J.; Rouzée, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 52–58.
- (12) Van Kuiken, B. E.; Cho, H.; Hong, K.; Khalil, M.; Schoenlein, R. W.; Kim, T. K.; Huse, N. J. *Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 465–470.
- (13) Nardi, M. V.; Detto, F.; Aversa, L.; Verucchi, R.; Salviati, G.; Iannotta, S.; Casarin, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12864–12881.
- (14) Pop, D.; Winter, B.; Freyer, W.; Hertel, I. V.; Widdra, W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11643–11647.
- (15) Freyer, W.; Neacsu, C. C.; Raschke, M. B. *J. Lumin.* **2008**, *128*, 661–672.
- (16) Jonas, A.; Stiel, H.; Glöggler, L.; Dahm, D.; Dammer, K.; Kanngiesser, B.; Mantouvalou, I. *Opt. Express* **2019**, *27*, 36524–36537.
- (17) Mantouvalou, I.; Witte, K.; Grötzsch, D.; Neitzel, M.; Günther, S.; Baumann, J.; Jung, R.; Stiel, H.; Kanngiesser, B.; Sandner, W. *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *86*, 035116.
- (18) Hermann, K.; Pettersson, L. *StoBe-deMon*, version 3.0, 2007.
- (19) Becke, A. D. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098.
- (20) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *34*, 7406.
- (21) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. et al. *Gaussian 09*, Revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2016.
- (22) Triguero, L.; Pettersson, L. G. M.; Ågren, H. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *58*, 8097.
- (23) Vogt, U.; Wilhein, T.; Legall, H.; Stiel, H. High-Resolution X-Ray Absorption Spectroscopy Using a Laser Plasma Radiation Source. *8th Int. Conf. X-ray Microscopy*, 2006; Vol. 7, p 334.
- (24) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.

3.3.2 Ergänzungen

Die in der Veröffentlichung gezeigte C K-Kanten NEXAFS Messung an TAP wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch die Messung an der N K-Kante ergänzt. Um die Struktur des Absorptionsspektrums besser zu verstehen, wurden erneute quantenmechanische Rechnungen an den C und N K-Kanten durchgeführt. Als Software wurde die Freeware ORCA 4.0 und 4.1 [117] sowie Avogadro 1.2 verwendet [118]. Für bessere Vergleichbarkeit und Verifizierung der Rechnung wurde die C K-Kante nochmals berechnet und mit den Ergebnissen aus [3] verglichen. Des Weiteren wurden die Wellenfunktionen des HOMO und LUMO dargestellt.

Berechnung des NEXAFS-Spektrums

Rechnungen auf der Basis zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie mit Hilfe des Programmpaketes ORCA 4.0 (C K-Kante) und ORCA 4.1 (N K-Kante) wurden durchgeführt, um das Kohlenstoff und Stickstoff K-Kanten Absorptionsspektrum von TAP besser verstehen zu können. Informationen aus diesen Rechnungen sind unter anderem die Form des HOMO und LUMO, die Form des NEXAFS-Spektrums sowie die Zuordnung der NEXAFS Strukturen zu den beteiligten Übergängen der entsprechenden Atome. Die Rechnung wurde auf einem Bürorechner durchgeführt und dauerte ca. zwei Monate (ca. 40 Stunden pro Kohlenstoffatom und 14 Stunden pro Stickstoffatom).

Für die Rechnungen wurde das TAP Molekül mit Hilfe der Freeware Avogadro 1.2 erstellt und eine Geometrieoptimierung durch die Minimierung der potentiellen Energie durchgeführt. Dabei wurde das UFF (Universal Force Field) Kraftfeld als Parametersatz der Potentiale genutzt. Die so erhaltenen Ortsvektoren der einzelnen Atome wurden in das ORCA Datenformat übertragen. Die Berechnung der Übergangsenergien der 1s Elektronen wurde mit ORCA 4.0 bzw. 4.1 durchgeführt. Basis der Berechnung des Grundzustandes ist die Spin uneingeschränkte Dichtefunktionaltheorie. Neben den leicht berechenbaren Energietermen für die kinetische Energie und der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Atomkern und Elektron, wurde das B3LYP-Funktional zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung genutzt. Zur Bildung der Molekülorbitale aus Linearkombinationen der Atomorbitale wurde der Basisfunktionensatz ZORA-def2-TZVP verwendet. Die Genauigkeit des Rechengitters der Kohlenstoffatome wurde im Vergleich zu den anderen Atomsorten erhöht (grid5 -> grid7). Um Rechenzeit zu sparen, wurde bei der Berechnung der N K-Kante nicht unter den beiden Spinzuständen unterschieden und das Rechengitter für alle Atome auf grid5 belassen. Als Konvergenzkriterium der Self-Consistent Field (SCF)-Methode zur Lösung der Energieeigenwertgleichung wurde der ORCA eigene Befehl tightSCF gewählt. Das NEXAFS-Spektrum wurde für jedes Atom einzeln mittels TDDFT berechnet. Die Rechnung wurde durch die RIJCOSX Näherungen beschleunigt, welche die Coulomb- und Austauschwechselwirkungsintegrale vereinfachen. Zur Integration des Austauschwechselwirkungsintegrals innerhalb der RIJCOSX-Methode wurde der Hilfsbasissatz def2/J verwendet. Um relativ-

stische Effekte wie z. B. Spin-Bahn-Kopplung in die Rechnung miteinzubeziehen wurde durch den Befehl ZORA mit einer genäherten Dirac-Gleichung anstelle der Schrödinger-Gleichung gerechnet. Der komplette ORCA Input für jeweils ein Kohlenstoff- und Stickstoffatom ist im Anhang zu finden. Das Ergebnis der TDDFT Rechnungen sind die Oszillatorstärken der ersten 100 elektronischen Übergänge bei jeweiliger Energie als Deltafunktion für jedes Kohlenstoff und Stickstoffatom. Die Deltafunktionen wurden im Anschluss mit Gaußfunktionen gefaltet und um -10,5 eV verschoben, um die tatsächliche Form des NEXAFS-Spektrum besser wiederzugeben. Für das Kohlenstoffspektrum wurde eine Halbwertsbreite von 0,5 eV und für das Stickstoffspektrum von 0,7 eV gewählt.

Ergebnisse der Rechnung

Abbildung 3.25 zeigt die Isofläche, in der die Wellenfunktion des HOMO bzw. LUMO $\pm 0,01$ Elektron pro Bohrscher Kubikradius annimmt. Es ist zu erkennen, dass sich wie für konjugierte Systeme üblich, das HOMO und LUMO über den gesamten Kohlenstoffring ausbreitet. Die vier Butylgruppen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Valenzstruktur und somit das UV/VIS-Spektrum. Im NEXAFS-Spektrum einer einfach angeregten Probe sollten demnach nur die Kohlenstoffatome innerhalb des Rings eine Änderung der Absorption im Vergleich zu dem des Grundzustands zeigen. In Abbildung 3.26 wird die Gruppierung der Atome definiert.

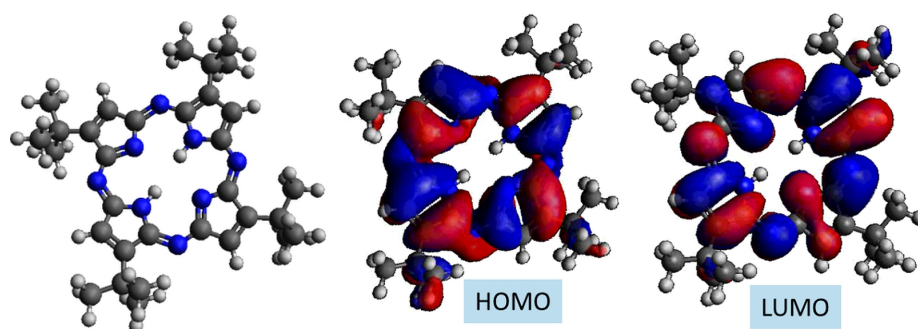


Abbildung 3.25: Elektronische Struktur des HOMO und LUMO von TAP berechnet mit ORCA und dargestellt mit Avogadro. Das HOMO und LUMO erstrecken sich über den gesamten Ring. Die Farbgebung folgt dem CPK-Modell [119]. Wasserstoffatome sind weiß, Kohlenstoffatome schwarz und Stickstoffatome sind blau eingefärbt.

Die berechneten Spektren zusammen mit gemessenen Spektren sind in Abbildung 3.27 für C K-Kante und in 3.28 für die N K-Kante gezeigt. Die Verläufe stimmen jeweils gut überein. Unterschiede der relativen Höhen der Spektren sind teilweise auf unbekannte Linienbreiten zurückzuführen.

Für höhere Energien nimmt die Oszillatorstärke des berechneten Spektrums stark ab und fällt schließlich auf null. Der Grund dafür ist die limitierte Anzahl an berechneten Übergängen. Unterschiede in den relativen Abständen der Features ist auch mit der Wahl an Basisfunktionen und Funktionalen zu erklä-

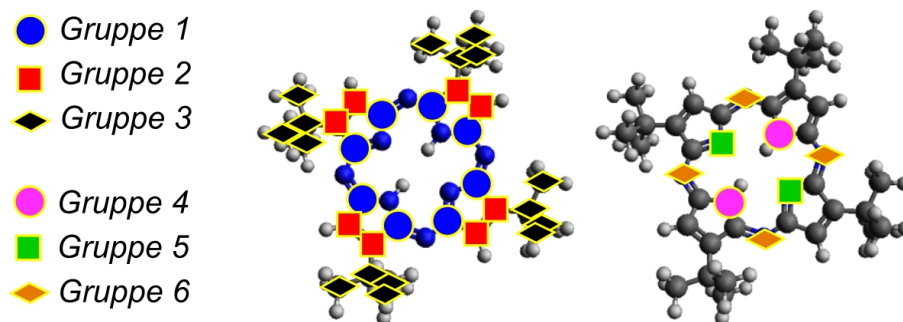


Abbildung 3.26: Gruppierung der Atome mit ähnlicher chemischer Umgebung unterteilt in Kohlenstoff- und Stickstoffatome

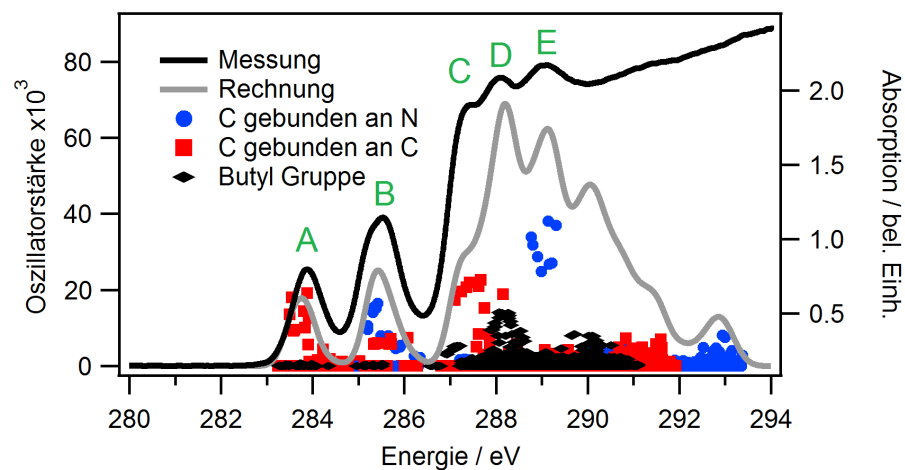


Abbildung 3.27: Berechnetes C K-Kanten NEXAFS von TAP. In grau ist die Summe der Übergänge welche mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 0,5 gefaltet wurden dargestellt. Die Beiträge einzelner Kohlenstoffgruppen sind in Blau, Rot und Schwarz dargestellt. Ein gemessenes Spektrum ist in schwarz zum Vergleich beigelegt.

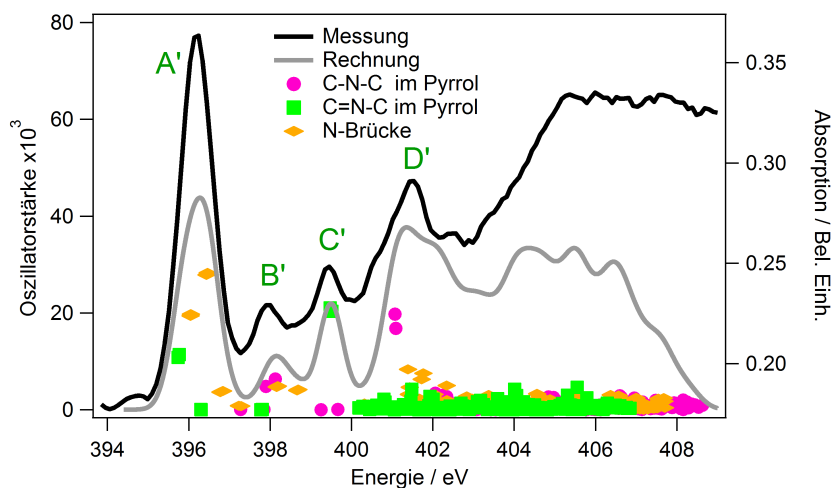


Abbildung 3.28: Berechnetes N K-Kanten NEXAFS von TAP. In grau ist die Summe der Übergänge welche mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 0,7 gefaltet wurden dargestellt. Die Beiträge einzelner Stickstoffatome sind in Pink, Grün und Orange dargestellt. Ein gemessenes Spektrum ist in schwarz zum Vergleich beigelegt.

ren. Die Rechenzeit skaliert mit der dritten Potenz der Systemgröße weshalb üblicherweise nur ein einzelnes freistehendes Molekül berechnet werden kann. Dies kann ebenfalls zu Abweichungen führen. In Abb. 3.27 ist zu erkennen, dass Feature A und C hauptsächlich von Gruppe 2 stammen. Feature B und E stammen von Gruppe 1 und Feature D von Gruppe 3. Dieses Ergebnis deckt sich mit denen aus [3, 94]. In Abb. 3.28 sind die einzelnen Beiträge des N K-NEXAFS-Spektrums der Stickstoffatome zu sehen. Die stärkste Resonanz A' entsteht hauptsächlich von den vier Stickstoffbrücken zwischen den Pyrrolringen. B' C' und D' werden von den Atomen innerhalb der Pyrrolringen erzeugt, wobei C' fast ausschließlich von den Stickstoffatomen stammt, welche eine N-C Doppelbindung besitzen. Eine pp-NEXAFS Messung an der N K-Kante könnte die transiente Änderung weiter lokalisieren.

3.3.3 Darstellung der Eigenleistung

Die Durchführung, Auswertung, Darstellung und Interpretation aller Ergebnisse wurde von mir durchgeführt. Die Messungen wurden von Ioanna Mantouvalou geplant und betreut. Im Labor unterstützte dabei Katharina Dammer [104]. Die TAP Proben wurden zu 3/10 von mir und 7/10 von Katharina Dammer angefertigt. Die DFT Rechnung und dessen Darstellung (Abb. 2.) wurde von Rocío Sánchez-de-Armas erstellt. Die Methodik der nichtlinearen Absorptionmessungen zur Abstimmung der Pumplicht Parameter ist von Holger Stiel. Der Hauptteil der schriftlichen Ausarbeitung wurde von mir durchgeführt. Teile der schriftlichen Ausarbeitung stammen von Ioanna Mantouvalou, Holger Stiel sowie Rocío Sánchez-de-Armas. Alle Mitautoren halfen durch Kommentare und

Korrekturen. Die Experimente und Rechnungen der Ergänzungen in [3.3.2](#) wurden von mir durchgeführt.

3.4 Schnelle Labor Röntgen-Nahkanten-Absorptions Spektroskopie im weichen Röntgenbereich mit 100 Hz Bildrate mittels CMOS Technologie

Die Ergebnisse wurden veröffentlicht in:

A. Jonas, S. Staeck, B. Kanngießer, H. Stiel und I. Mantouvalou, "Laboratory quick near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy in the soft X-ray range with 100 Hz frame rate using CMOS technology," *Rev. Sci. Instrum.* 92, 023102 (2021).

This article may be downloaded for personal use only. Any other use requires prior permission of the author and AIP Publishing. The following article appeared in *Rev. Sci. Instrum.* 92, 023102 (2021) and may be found at:

DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0032628>.

3.4.1 Zusammenfassung

Bei der NEXAFS-Spektroskopie im Labor kann die langsame Auslesegeschwindigkeit herkömmlicher CCD-Kameras die Messzeit um mehrere Größenordnungen verlängern. Bei gepulsten Quellen, also laserbasierten Röntgenquellen, übersteigt die Pulswiederholrate oft die Bildrate der CCD-Kamera. In der Veröffentlichung wird über die Verwendung von einer wissenschaftlichen CMOS-Kamera (sCMOS) für die NEXAFS-Spektroskopie mit einer Bildwiederholrate von 100 Hz berichtet. Es wird die Röntgen-Absorptions-Fein-Struktur (XAFS)-Spektroskopie diskutiert, welche neben der NEXAFS-Spektroskopie die Methode der erweiterten Röntgen-Absorptions-Fein-Struktur (EXAFS)-Spektroskopie mit einschließt. Durch die Möglichkeit der Einzelschussmessung mit 100 Hz konnte erstmals die Methode der schnellen Röntgen-Absorptions-Fein-Struktur (Quick XAFS, QXAFS)-Spektroskopie mit einer Laborquelle durchgeführt werden. Dabei ist eine Zeitauflösung von bis zu 10 ms möglich. Im Vergleich zu einer CCD-Kamera konnte eine Erhöhung der Messgeschwindigkeit um einen Faktor von 66 erreicht werden. Dies ermöglicht die zeitaufwändige Analyse von Proben mit geringer Absorption und beschleunigt Pump-Probe-Untersuchungen deutlich. Es wird die Charakterisierung der sCMOS-Kamera in Bezug auf das Rauschverhalten und im Vergleich zur konventionellen CCD-Kamera gezeigt. Die Machbarkeit von zeitaufgelösten QXAFS Messungen wird durch Analyse der statistischen Unsicherheit von Einzelschusspektren an einer dünnen Folie aus

Nickel gezeigt. Zusätzlich wird die Notwendigkeit einer hohen Messgeschwindigkeit an einer komplexen Sandwich-Struktur mit geringen Mengen an Nickeloxid präsentiert.

Laboratory quick near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the soft x-ray range with 100 Hz frame rate using CMOS technology

Cite as: Rev. Sci. Instrum. **92**, 023102 (2021); doi: [10.1063/5.0032628](https://doi.org/10.1063/5.0032628)

Submitted: 12 October 2020 • Accepted: 24 January 2021 •

Published Online: 16 February 2021



Adrian Jonas,^{1,2,a)}  Steffen Staeck,^{1,2} Birgit Kanngießer,^{1,2}  Holger Stiel,^{1,3}  and Ioanna Mantouvalou^{1,2,b)} 

AFFILIATIONS

¹Berlin Laboratory for Innovative X-ray Technologies (BLIX), D-10623 Berlin, Germany

²TU Berlin, Analytical X-Ray Physics, D-10623 Berlin, Germany

³Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, D-12489 Berlin, Germany

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: Adrian.Jonas@campus.tu-berlin.de

^{b)}Current address: Helmholtz Zentrum Berlin, D-12489, Germany.

ABSTRACT

In laboratory based x-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy, the slow readout speed of conventional CCD cameras can prolong the measuring times by multiple orders of magnitude. Using pulsed sources, e.g., laser-based x-ray sources, the pulse repetition rate often exceeds the frame rate of the CCD camera. We report the use of a scientific CMOS (sCMOS) camera for XAFS spectroscopy with a laser-produced plasma source facilitating measurements at 100 Hz. With this technological improvement, a new class of experiments becomes possible, starting from the time consuming analysis of samples with small absorption to pump-probe investigations. Furthermore, laboratory quick soft x-ray absorption fine structure (QXAFS) measurements with 10 ms time resolution are rendered feasible. We present the characterization of the sCMOS camera concerning noise characteristics and a comparison to conventional CCD camera performance. The feasibility of time resolved QXAFS measurements is shown by analyzing the statistical uncertainty of single shot spectra. Finally, XAFS spectroscopy on a complex sandwich structure with minute amounts of NiO exemplifies the additional merits of fast detectors.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0032628>

I. INTRODUCTION

X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy is an analytical tool for the investigation of the element specific electronic structure of atoms or molecules inside a sample. In quick x-ray absorption fine structure (QXAFS) measurements, absorption spectra are taken in quick succession to resolve dynamical processes in the millisecond to minute range.^{1–10} The technique is a powerful tool for investigating *in situ* reactions and slow dynamic processes. XAFS is currently most commonly performed at synchrotron radiation facilities due to the available high flux and efficient instrumentation. For measurements, the excitation energy is scanned in the region of the probed absorption edge and absorption is measured via transmission, fluorescence, or electron detection. For QXAFS measurements, only synchrotron radiation experiments have been presented up until now, with a focus on hard x rays and

the extended XAFS (EXAFS) region and limited applications in the soft x-ray regime.^{11,12}

In the laboratory, x-ray sources are invariably less brilliant, which triggered the use of scan-free approaches for XAFS, where the polychromatic excitation radiation is first transmitted through a sample and then detected with wavelength dispersive instrumentation. Today, soft XAFS setups in the laboratory use light from high harmonic generation sources^{13–18} or laser-produced plasma (LPP) sources^{19–21} together with dispersive optics and position sensitive detectors. In all published cases, a large area CCD sensor is used to collect the spatially separated photons. CCD sensors show a high sensitivity in the soft x-ray region, a very low noise level, and a large active sensor area, which is crucial for a high spectral resolving power and bandwidth. The downside of these large CCD sensors is the readout time, which ranges from hundreds of milliseconds to seconds. These readout times can prolong

the measuring times by multiple orders of magnitude if single shot measurements are advantageous or mandatory and would result in a time resolution of seconds for QXAFS investigations.²² Advances of laser-based laboratory soft x-ray sources with repetition rates of 100 Hz to MHz call for detectors that can reach equal frame rates. Electron-multiplying CCDs or pn-CCD cameras manage the high repetition rates but show an inadequate image area or pixel size, limiting either the energy range or energy resolution of the measured XAFS spectra.

CMOS sensors are used in numerous scientific and non-scientific applications ranging from consumer electronics to space missions.²³ For most applications, front-illuminated cameras are used, which are equipped with microlens arrays to improve the sensitivity in the visible spectral range. For the detection of soft x-rays, CCD cameras still find widespread use and only recently suitable CMOS camera chips are becoming available.^{24–26} One of the key differences between common CMOS and CCD cameras is that a CCD sensor has only one readout unit, while in a CMOS detector each pixel or each pixel row converts the electrons into voltage and amplifies it individually. This leads to much higher readout rates at the cost of additional noise contributions in CMOS detectors. Due to multiple amplifiers, the dark signal non-uniformity (DSNU), defined as the temporal noise adjusted standard deviation of the pixel base values, and the pixel response non-uniformity (PRNU), which describes the standard deviation of the pixel gain, must be taken into account for CMOS detectors. Very recently, back-illuminated 16-bit scientific CMOS (sCMOS) sensors without on-chip microlenses became commercially available and were characterized regarding energy and spatial resolution, noise level, and soft x-ray quantum efficiency^{24–27} with results showing the potential of sCMOS cameras for soft x-ray applications.

In this article, we present measurements regarding the noise and gain values of a modified Tucsen Dhyana 95 sCMOS camera, which are crucial when measuring small signals. Using a laboratory XAFS setup based on a laser-produced plasma source operating at a repetition rate of 100 Hz, a reduced acquisition time compared to the use of a standard CCD camera is presented. The ability to perform QXAFS measurements with up to 10 ms time resolution is demonstrated and discussed. Finally, a sandwich sample with very low absorption at the Ni L edge is investigated demonstrating the advantages of high speed soft x-ray cameras.

II. EXPERIMENTAL

A. Scientific CMOS and CCD camera

The camera used is the commercially available Tucsen Dhyana 95 V1 with a 4 MPixel (2048×2048) resolution, a chip size of $22.5 \times 22.5 \text{ mm}^2$, and a pixel size of $11 \times 11 \text{ }\mu\text{m}^2$. The sCMOS is based on the back-illuminated GSENSE400BSI sensor by GPIXEL Inc., with the quantum efficiency increasing from 0.3 eV at 284 eV (C K-edge) to 0.8 at 1303 eV (Mg K-edge).²⁵ It can be cooled down to -20°C using a Peltier element and air cooling. Using the full frame and 16-bit pixel values, the camera can collect 24 frames per second (fps). The camera has readout electronics for each pixel row, so by choosing a fragmentary number of rows to be read out, the frame rate can be increased. If a cutout with 460 rows or less is selected,

100 fps can be reached. The camera offers two measurement modes, the High Gain (HG) mode and High Dynamic Range (HDR) mode, the former using a higher gain and lower dynamic range compared to the latter.

The sCMOS camera is designed for visible light and is equipped with an entrance window and commonly with an anti-reflection coating on the chip. To be used for soft x-ray detection, the entrance window was removed and an ISO-K 160 flange was attached on the front side of the camera. The modified camera is depicted in Fig. 1.

The used CCD camera is the GE 2048 2048 from Greateyes GmbH.²⁸ Its back-illuminated chip is $27.6 \times 27.6 \text{ mm}^2$ large and has a pixel size of $13.5 \times 13.5 \text{ }\mu\text{m}^2$. The quantum efficiency ranges from 0.65 at 284 eV (C K-edge) to 0.8 at 1303 eV (Mg K-edge). The gain is 1 count/e^- , and the full well capacity is 100 ke^- . At -20°C and 1 MHz readout speed (0.25 fps), the camera features a readout noise of 8.5 e^- and a dark noise of $1 \text{ e}^-/\text{pixel/s}$.

B. Experimental setup

In this work, a laser-produced plasma (LPP) was used as the source of soft x-ray radiation. The source is explained in detail in Ref. 29. Briefly, the LPP consists of a Yb:YAG thin disk laser with a repetition rate of 100 Hz and a solid state metal target. A laser pulse with a wavelength of 1030 nm and a pulse energy of up to 200 mJ is focused onto a rotating cylinder with a changeable target material (typically Cu or W), which forms a hot dense plasma with a size in the range of $50 \text{ }\mu\text{m}$ (FWHM). The pulse duration can be continuously varied between 0.5 ns and 30 ns. The plasma emits polychromatic and isotropic radiation in the range of 100 eV–1600 eV. A photograph of the setup is shown in Fig. 2.

The XAFS measurements were performed using a twin-arm reflection zone plate spectrometer previously described in Ref. 22. The sample is measured in transmission mode, and the incident x-ray spectrum is collected simultaneously using a pair of off-axis reflection zone plate optics. A 200 nm thick Al filter blocks



FIG. 1. Photograph of the Tucsen Dhyana 95 sCMOS camera that was modified for the use in the soft x-ray range. The entrance window was removed and an ISO-K 160 vacuum flange was attached.

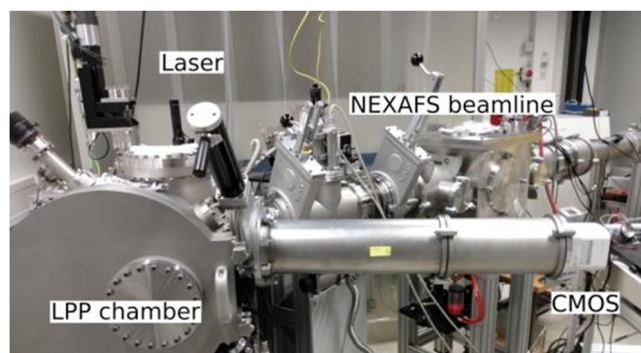


FIG. 2. Photograph of the setup including the Yb:YAG thin disk laser, the LPP chamber, and the two beamlines used for the characterization measurements (front) and the XAFS measurements (back).

residual laser light, the visible part of the emission spectrum and second order diffraction. The dispersed light is collected using either the sCMOS or the CCD detector. The CCD is cooled down to -30°C , and the sCMOS chip is operated at $T = -15^{\circ}\text{C}$ for all presented measurements. The absorption of the sample is then obtained by the natural logarithm of the incident x-ray spectra divided by the sample spectra. Through the use of multiple pairs of zone plates, all existing absorption edges between 284 eV (C K-edge) and 1303 eV (Mg K-edge) can be measured with a resolving power of $E/\Delta E \geq 900$. The resolving power of the spectrometer at the Ni L-edges amounts to roughly 1000. The whole spectrometer is under high vacuum conditions (10^{-6} mbar).

For the characterization of the sCMOS, the camera was mounted to the chamber in 110 cm distance to the target. The gain was determined using monochromatized radiation and the single photon counting procedure. To attenuate the produced radiation to a photon flux suitable for single photon counting, four layers of aluminum foil of a total thickness of $52\text{ }\mu\text{m}$ were inserted between the target and the detector. The copper plasma emission spectrum convoluted with the transmission of the Al filters results in a mean photon energy of $E_{\text{mean}} = (1440 \pm 30)\text{ eV}$.

The gain was measured via single photon counting. Frames with 10 ms exposure time were recorded continuously with the LPP at a repetition rate of 100 Hz so that one shot was recorded on each frame on average. 200 frames and 300 dark frames were recorded for each measurement. The median of all dark frames was subtracted, and for each pixel, the standard deviation was calculated. The standard deviation values were then used to determine the noise thresholds for each pixel. The algorithm used to detect photon events on the frames and to assign an intensity value in analog-to-digital units (ADU) was the clustering algorithm described in Ref. 30 with threshold values of $\sigma_1 = 6$ and $\sigma_2 = 3$. To determine an accurate result for the camera gain, only one-pixel events were evaluated.

The sCMOS dark current was measured by recording dark frames for exposure times between 1 s and 10 s, with 20 frames for each measuring point. Since the detector shows some regions with unusually high dark current at the edges of the chip, only a section of the total frames was evaluated to avoid distortion of the results. This value can be seen as a lower limit for the dark current, while

an upper limit is provided by evaluating the whole frame. The mean values of the selected region were plotted over exposure time and the dark current was obtained from the slope of the linear fit. The actual fit error was slightly raised to one significant digit to account for possible small temperature fluctuations.

The readout noise was measured by taking five times 500 dark frames with $20\text{ }\mu\text{s}$ exposure time each, so that the dark noise is negligible. The standard deviation from 500 dark frames was calculated for each pixel and averaged for the whole frame. For the five measurement series, the mean value was calculated. Since the standard errors for both HG and HDR modes are smaller than the difference of both mean values, the errors were estimated on the basis of this difference.

The noise contribution originating from differing offset values of the pixels, the dark signal non-uniformity (DSNU), was measured with the same set of dark frames. For each set of 500 dark frames, the mean value for each pixel was calculated and from those values the DSNU was determined by calculating the standard deviation of the mean pixel values and subtracting the temporal noise. This step was repeated for each set of 500 frames, and the mean value and the standard error were calculated from the five sets. Prior measurements have shown differing values outside of the calculated error range, so a greater error was estimated based on the difference of the results.

For measuring the gain dependent part of the overall noise originating from the different gain characteristics of the readout amplifiers (pixel response non-uniformity, PRNU), flat field frames are necessary, where the sCMOS chip is homogeneously illuminated to investigate the different pixel responses. As a simple alternative to an Ulbricht sphere, a gooseneck lamp combined with a pinhole as the source of homogeneous illumination in the visible range was used for the flat field frames. Frames were recorded for exposure times between 100 ms (10% saturation) and 250 ms (50% saturation) in 50 ms steps in the HDR mode. For every measuring point, 500 flat field frames in addition to 250 dark frames were taken, which were averaged and subtracted from the flat field frames to mitigate the DSNU. The relative PRNU was estimated by dividing the frame standard deviation by the mean frame value. A homogeneous part of the frame was chosen to obtain a lower estimate for the PRNU, while the whole frame was evaluated for an upper estimate (assuming some degree of non-uniformity in the illumination). The mean values of the four measuring points were calculated. For the operation of the sCMOS camera, the manufacturer's software Mosaic 1.6.1 was used.

C. Samples

For the XAFS measurements, a Ni sample has been fabricated by resistive thermal evaporation at the nanoscale lab of the Max-Born-Institute (MBI). The sample consists of a thin Ni layer with a thickness of 100 nm on top of a 150 nm thick Si_3N_4 window with a size of $3 \times 3\text{ mm}^2$.

As another example, a sandwich sample consisting of three layers (TiO_2 on Au-nanoparticles on NiO) was measured at the Ni L-edges. The exact layer thicknesses are unknown but it is expected that they amount to some tens of nanometers. The sample was prepared on a 150 nm thick, $1 \times 2\text{ mm}^2$ Si_3N_4 window. The sample system finds application as a plasmonic solar cell prototype device.^{31,32}

TABLE I. Measured noise values and dark current for the Tucsen Dhyana 95 sCMOS camera compared with the manufacturer's values.

	Measured value	Manufacturer's value
Dark current/e ⁻ /s	Lower limit: 0.9 ± 0.1 @ T = -15 °C, HDR 0.9 ± 0.1 @ T = -15 °C, HG Upper limit: 1.1 ± 0.1 @ T = -15 °C, HDR 1.1 ± 0.1 @ T = -15 °C, HG	1.5 @ T = -10 °C ³⁴ 1.0 @ T = -20 °C (CCD)
Readout noise/e ⁻	1.81 ± 0.02, HDR 1.79 ± 0.02, HG	1.45 ³⁴ 8.5 @ 1 MHz (CCD)
Dark signal non-uniformity (DSNU)/e ⁻	0.38 ± 0.05	N/A
Pixel response non-uniformity (PRNU)/%	Lower limit: 0.7 (x: 220–1460, y: 593–1508) Upper limit: 2.7 (full frame)	N/A

III. RESULTS

A. Characterization measurements

The sCMOS detector was characterized regarding its dark current, readout noise, DSNU, and the PRNU with visible light. For both gain modes (HDR and HG), the results of these measurements are shown in Table I. The results are in accordance with the manufacturer's values and show that the dark and readout noise levels of the sCMOS detector are superior to a conventional soft x-ray CCD detector.²⁸ The gain for the HDR mode was calculated to be $g_{\text{HDR}} = (0.52 \pm 0.01) \text{ e}^-/\text{ADU}$ and for the HG mode, $g_{\text{HG}} = (0.03 \pm 0.01) \text{ e}^-/\text{ADU}$. The errors are estimated by assuming an error for the determination of the mean photon energy of $\Delta E_{\text{ph}} = 30 \text{ eV}$. As the average number of electrons per eV, the value of 3.65 eV/e^- ³³ was used.

B. XAFS measurements

For the XAFS measurement, the sCMOS camera was triggered by the LPP source with 100 Hz. 20 000 images were taken. To achieve the desired 100 Hz frame rate, only a region of interest (ROI) consisting of 460 out of the 2048 rows was read out. The limited size of the ROI has no effect on the XAFS spectra other than reducing the measured energy range to $\sim 50 \text{ eV}$, which is more than sufficient for the investigation of the Ni L₃ and L₂ edges simultaneously. To minimize the effect of the DSNU on the XAFS spectrum, the camera was oriented so that the directions of the readout and dispersion are equal. The camera is connected to a personal computer (PC) via universal serial bus (USB) 3.0. The data can be stored on a hard disk drive (HDD) or temporarily in the random-access memory (RAM). Each tiff image with $460 \times 1344 \text{ pixels}^2$ has a size of 1.21 MB. Due to the use of a conventional non-optimized personal computer with 4 GB RAM and a HDD, the data could not be saved at 100 fps and the 20 000 images had to be taken in 20 stacks of 1000 images. Each 1000 image stack was acquired with a frame rate of 100 fps. After recording a stack, the 1.21 GB of data were transferred from the RAM to the HDD, which took about 20 s. Therefore, the actual acquisition time for the 20 000 images was about 10 min, which translates to 33 Hz acquisition rate. Using dedicated hardware, data accumulation with 100 Hz is possible continuously. For the XAFS measurement with the CCD detector, 1000 single

shot images were collected with $8 \times$ binning, resulting in a 0.5 Hz frame rate. The total measuring time was 33 min. The data processing procedure to evaluate the XAFS spectrum is explained in detail in Ref. 22.

Figure 3 shows the XAFS spectra of the nickel sample measured with the CCD (black) and sCMOS detector. For both measurements, the LPP is operated with 100 mJ pulse energy and 1 ns pulse duration. Tungsten was used as the plasma target material. The spectrum was energy calibrated using a reference spectrum.³⁵ The resolving power has been estimated to be around 1000. The spectra show four distinct features. Starting from low energies, the first peak corresponds to the Ni L₃-edge ($2p_{3/2}$ to $3d$). The third peak corresponds to the Ni L₂-edge absorption ($2p_{1/2}$ to $3d$). The second (858 eV)

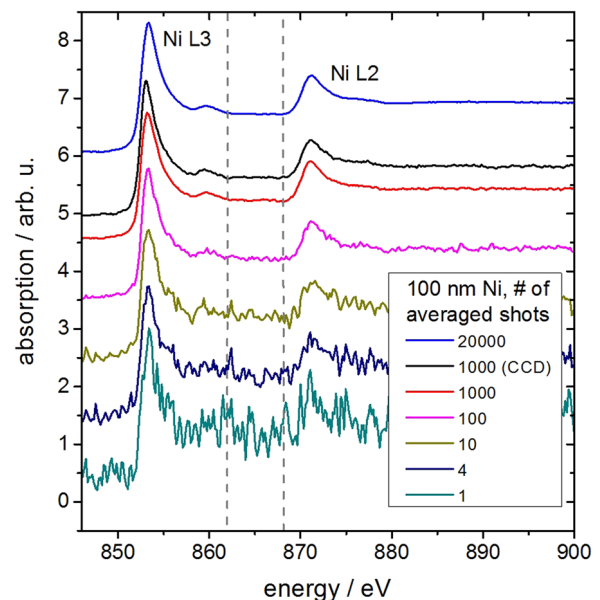


FIG. 3. XAFS spectra of a 100 nm thick Ni foil at the Ni L₃ and L₂ edges measured with a CCD and sCMOS camera for direct comparison. Measurement times were 10 min (20 000 images) and 30 s (1000 images) for the sCMOS and 33 min for the CCD detector (for 1000 images). The spectra are displayed with an offset.

and fourth (877 eV) weaker features are related to the density of state effects discussed in Refs. 35 and 36.

To investigate the feasibility of QXAFS measurements, the spectra derived from different numbers of averaged shots are shown. Using 100 Hz, one XAFS spectrum is generated every 10 ms. If a lower statistical error is needed for a given application, multiple images can be averaged at the cost of time resolution. Averaging over multiple images increases the quality of the XAFS by the square root of the number of images taken. Table II summarizes the values for selected parameters. If the full frame of the CMOS would be necessary, a time resolution of about 40 ms can be reached, resulting in a standard deviation of 0.128.

To compare the absolute statistical error of the sCMOS and the CCD measurement, the standard deviation of the signal in the region between 862 eV and 868 eV was used, which corresponds to 29 pixels and a channel width of 0.21 eV for the CCD and 34 px and 0.18 eV for the sCMOS. The region is marked with gray dashed vertical lines in Fig. 3 and was flattened using a linear fit prior calculating the standard deviation. The standard deviation of one single shot image is 0.280 for the CCD and 0.248 for the sCMOS camera. After averaging over 1000 images, the statistical error is reduced to 0.009 for the CCD measurement and 0.009 for the sCMOS measurement. After 20 000 images, the statistical error of the sCMOS measurement is reduced to 0.004. While for the CCD measurement the statistical error is in good agreement with the Poisson limit,²² the sCMOS measurement shows an offset of >0.002 . This is presumably due to PRNU. The effect of the PRNU in the XAFS spectrum is smaller than the value given in Table I because of averaging processes. At 1000 images, using the full repetition rate and high readout speed of the sCMOS camera, the quality of the XAFS spectrum is very similar to the CCD but at only 1/66 of measurement time.

As an example for the merits of fast acquisition possibilities, in general, a more complex layered sample was measured. The XAFS spectrum is depicted in Fig. 4.

The TiO_2/Au -nanoparticle/ NiO sample contains approximately one order of magnitude less nickel than the pure Ni sample on a 4.5 times smaller sample area. While the exact NiO layer thickness is unknown, the absolute absorption values suggest a thickness of about 30 nm, of which only half is nickel. 50 000 images were taken with the sCMOS in 25 min and evaluated. The statistics follow the same pattern as the Ni measurement. The standard deviation of one single shot image is about 0.45. After 50 000 images, a standard deviation of 0.004 was determined. Again, an offset of 0.002 larger than pure Poisson statistics can be seen.

TABLE II. Summary of the different possible QXAFS scenarios with the corresponding time resolution and standard deviation of the XAFS spectrum using the sCMOS detector.

Number of avg. shots	Time resolution	Standard deviation
1	10 ms (0.5 s CCD)	0.248, (0.280 CCD)
4	40 ms	0.128
10	100 ms	0.070
100	1 s	0.022
1000	10 s (33 min CCD)	0.009, (0.009 CCD)
20 000	200 s	0.004

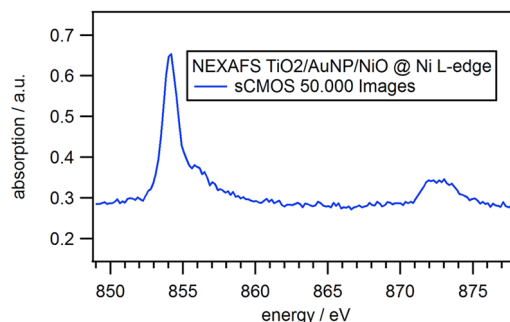


FIG. 4. XAFS spectrum at the Ni L-edges of a sample containing a TiO_2 , an Au nanoparticle, and a NiO layer.

The spectrum shows a 5 times higher relative error than the Ni spectrum (cp. Fig. 3), but most features can be discerned. The L_2 - and L_3 -edge each split into t_{2g} and e_g orbitals, but only the transitions into the e_g orbital can be seen because the t_{2g} orbital is fully occupied in the ground state. The L_3 -edge is further split due to multiplet effects. A detailed description of the features and NiO reference spectra can be found in Refs. 37 and 38.

IV. DISCUSSION AND OUTLOOK

A commercially available sCMOS camera intended for the visible light range was successfully adapted to investigations using soft x-ray radiation. As an application, XAFS measurements of a 100 nm thin nickel film with a laboratory LPP source were selected, where the readout time of the detector, a commercial x-ray CCD camera, was up until now the limiting factor for fast data acquisition. The measurement time could be reduced drastically by a factor of 66, possibly 200, when using dedicated hardware for data acquisition in the future. Successive XAS measurements with 100 Hz repetition rate could be realized. The fast data acquisition rate of the sCMOS renders laboratory QXAFS measurements with a time resolution of down to 10 ms possible, which is comparable to the state of the art QXAFS beamlines at synchrotron radiation facilities.^{3,4,7,9} Depending on the time scale and the requirement for statistical certainty of the measurement, the number of averaged images can be adjusted. A statistical analysis of the XAFS spectra shows that an offset of the statistical error of about 0.002 exists in each XAFS spectrum taken with the sCMOS, which is most probably due to the pixel response non-uniformity. With a good calibration using more elaborate flat field measurements than those used in this work, this noise source can possibly be eliminated. With the current sample chamber, QXAFS measurements of thermal processes by heating the sample can be performed.¹¹ Using dedicated sample chambers, thin film growth processes can be investigated.¹⁰ By adapting gas or liquid transmission flow cells to this setup, gas-solid or liquid-solid catalytic reactions can be studied in the laboratory.¹² Regarding time consuming pump-probe XAFS, changes in absorption of $<10^{-3}$ can be detected, rendering measurements feasible in less than one day compared to weeks using CCD technology. A XAFS spectrum, consisting of 50 000 averaged single shot spectra, on a complex sandwich structure with minute amounts of NiO was shown. This presents an example, where a high frame rate is mandatory for adequate

statistics in reasonable measurement time scales. Taking 50 000 images with the CCD detector would take 28 h.

sCMOS technology shows great potential for replacing CCDs in ultrafast x-ray science, especially due to their superior frame rate. However, the absence of dedicated sCMOS cameras for the (soft) x-ray range makes adaption such as removal of windows and vacuum integration necessary for now. For future experiments, improved software and detector functionality may enable the simultaneous readout of specific parts of the frame or the reduction of the pixel depth to 12 bit, thus improving the frame rate and reducing the frame file size. The used version of the Dhyana does not allow measurements with 12 bit pixel depth, although it is in principle possible with the GSENSE400BSI.^{26,27} sCMOS sensors with readout electronics in every pixel could improve frame rates and readout flexibility even further, but the complexity of the electronics leading to high noise values combined with a lacking fill factor and quantum efficiency renders the use of such detectors in the x-ray range difficult for now.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was conducted in the framework of DFG Project No. 313838950. We thank Dieter Engel and Denny Sommer (MBI) for producing the nickel sample. We thank the working group of Jacinto Sá for providing us with the TiO₂/Au-NP/NiO sample. This work was funded by Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant No. 313838950) and LASERLAB Europe (Grant No. 654148).

The authors declare no conflicts of interest.

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

REFERENCES

- 1 R. Frahm, "New method for time dependent x-ray absorption studies," *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2515 (1989).
- 2 M. Richwin, R. Zaeper, D. Lützenkirchen-Hecht, and R. Frahm, "Piezo-XAFS-time-resolved x-ray absorption spectroscopy," *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1668 (2002).
- 3 T. Nonaka, K. Dohmae, T. Araki, Y. Hayashi, Y. Hirose, T. Uruga, H. Yamazaki, T. Mochizuki, H. Tanida, and S. Goto, "Quick-scanning x-ray absorption spectroscopy system with a servo-motor-driven channel-cut monochromator with a temporal resolution of 10 ms," *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 083112 (2012).
- 4 W. Limphirat, N. Wiriya, S. Tonlublao, S. Chaichoy, P. Pruekthaisong, S. Duandmanee, P. Kamonpha, D. Kaewsuan, N. Meethong, R. P. Poo-arporn, P. Songsiriritthigul, J. Hormes, and Y. Poo-arporn, "The current status of time-resolved XAS beamline at SLRI and application on *in situ* experiments," *Radiat. Phys. Chem.* **171**, 108750 (2020).
- 5 A. Kulow, S. Witte, S. Beyer, A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, and C. Strelt, "A new experimental setup for time- and laterally-resolved X-ray absorption fine structure spectroscopy in a 'single shot'," *J. Anal. At. Spectrom.* **34**, 239–246 (2019).
- 6 S. Chu, L. Zheng, P. An, H. Gong, T. Hu, Y. Xie, and J. Zhang, "Time-resolved XAFS measurement using quick-scanning techniques at BSRF," *J. Synchrotron Radiat.* **24**, 674–679 (2017).
- 7 O. Müller, M. Nachtegaal, J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht, and R. Frahm, "Quick-EXAFS setup at the SuperXAS beamline for *in situ* X-ray absorption spectroscopy with 10 ms time resolution," *J. Synchrotron Radiat.* **23**, 260–266 (2016).
- 8 A. H. Clark, P. Steiger, B. Bornmann, S. Hitz, R. Frahm, D. Ferri, and M. Nachtegaal, "Fluorescence-detected quick-scanning X-ray absorption spectroscopy," *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 681–688 (2020).
- 9 B. Bornmann, J. Kläs, O. Müller, D. Lützenkirchen-Hecht, and R. Frahm, "The quick EXAFS setup at beamline P64 at PETRA III for up to 200 spectra per second," *AIP Conf. Proc.* **2054**, 040008 (2019).
- 10 D. Lützenkirchen-Hecht, J. Stötzl, O. Müller, J. Just, and R. Frahm, "Quick-Scanning QEXAFS in grazing incidence: Surface science in sub-seconds," *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012124 (2013).
- 11 M. Scholz, F. Holch, C. Sauer, M. Wiessner, A. Schöll, and F. Reinert, "Core hole-electron correlation in coherently coupled molecules," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 048102 (2013).
- 12 H. Yuzawa, M. Nagasaka, and N. Kosugi, "*In situ* soft X-ray absorption spectroscopy applied to Solid-Liquid heterogeneous cyanopyrazine hydration reaction on titanium oxide catalyst," *J. Phys. Chem. C* **119**, 7738–7745 (2015).
- 13 R. Geneaux, H. J. B. Marroux, A. Guggenmos, D. M. Neumark, and S. R. Leone, "Transient absorption spectroscopy using high harmonic generation: A review of ultrafast X-ray dynamics in molecules and solids," *Philos. Trans. R. Soc. A* **377**, 20170463 (2019).
- 14 J. Weisshaupt, A. Rouzée, M. Woerner, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. L. Shirley, and A. Borgschulte, "Ultrafast modulation of electronic structure by coherent phonon excitations," *Phys. Rev. B* **95**, 081101 (2017).
- 15 E. S. Ryland, M.-F. Lin, M. A. Verkamp, K. Zhang, K. Benke, M. Carlson, and J. Vura-Weis, "Tabletop femtosecond M-edge X-ray absorption near-edge structure of FeTPPCL: Metalloporphyrin photophysics from the perspective of the metal," *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 4691–4696 (2018).
- 16 S. L. Cousin, F. Silva, S. Teichmann, M. Hemmer, B. Buades, and J. Biegert, "High-flux table-top soft x-ray source driven by sub-2-cycle, CEP stable, 1.85-μm 1-kHz pulses for carbon K-edge spectroscopy," *Opt. Lett.* **39**, 5383–5386 (2014).
- 17 D. Popmintchev, B. R. Galloway, M.-C. Chen, F. Dollar, C. A. Mancuso, A. Han-klä, L. Miaja-Avila, G. O'Neil, J. M. Shaw, G. Fan, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, H. C. Kapteyn, T. Popmintchev, and M. M. Murnane, "Near- and extended-edge X-ray-absorption fine-structure spectroscopy using ultrafast coherent high-order harmonic supercontinua," *Phys. Rev. Lett.* **120**, 093002 (2018).
- 18 C. Kleine, M. Ekimova, G. Goldsztejn, S. Raabe, C. Strüber, J. Ludwig, S. Yarlagadda, S. Eisebitt, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. T. J. Nibbering, and A. Rouzée, "Soft X-ray absorption spectroscopy of aqueous solutions using a table-top femtosecond soft X-ray source," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 52–58 (2019).
- 19 I. Mantouvalou, K. Witte, W. Martyanov, A. Jonas, D. Grötzsch, C. Streeck, H. Löchel, I. Rudolph, A. Erko, H. Stiel, and B. Kanngießer, "Single shot near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the laboratory," *Appl. Phys. Lett.* **108**, 201106 (2016).
- 20 M. Müller, M. Schellhorn, and K. Mann, "Laboratory-scale near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy with a laser-induced plasma source," *J. Anal. At. Spectrom.* **34**, 1779–1785 (2019).
- 21 P. Wachulak, M. Duda, A. Bartnik, A. Sarzyński, Ł. Węgrzyński, M. Nowak, A. Jancarek, and H. Fiedorowicz, "Compact system for near edge X-ray fine structure (NEXAFS) spectroscopy using a laser-plasma light source," *Opt. Express* **26**, 8260–8274 (2018).
- 22 A. Jonas, H. Stiel, L. Glöggler, D. Dahm, K. Dammer, B. Kanngießer, and I. Mantouvalou, "Towards Poisson limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source," *Opt. Express* **27**, 36524–36537 (2019).
- 23 M. Bigas, E. Cabruja, J. Forest, and J. Salvi, "Review of CMOS image sensors," *Microelectron. J.* **37**, 433–451 (2006).
- 24 W. X. Wang, Z. X. Ling, C. Zhang, Z. Q. Jia, X. Y. Wang, Q. Wu, W. M. Yuan, and S. N. Zhang, "Characterization of a BSI sCMOS for soft X-ray imaging spectroscopy," *J. Instrum.* **14**, P02025 (2019).
- 25 K. Desjardins, H. Popescu, P. Mercère, C. Meneglier, R. Gaudemer, K. Thänell, and N. Jaouen, "Characterization of a back-illuminated CMOS Camera for soft x-ray coherent scattering," *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060066 (2019).

- ²⁶T. Harada, N. Teranishi, T. Watanabe, Q. Zhou, X. Yang, J. Bogaerts, and X. Wang, "Energy- and spatial-resolved detection using a backside-illuminated CMOS sensor in the soft X-ray region," *Appl. Phys. Express* **12**, 082012 (2019).
- ²⁷N. Narukage, S.-n. Ishikawa, T. Sakao, and X. Wang, "High-speed back-illuminated CMOS sensor for photon-counting-type imaging-spectroscopy in the soft X-ray range," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **950**, 162974 (2020).
- ²⁸Greteyes GmbH, <https://www.greteyes.de>.
- ²⁹I. Mantouvalou, K. Witte, D. Grötzsch, M. Neitzel, S. Günther, J. Baumann, R. Jung, H. Stiel, B. Kanngießer, and W. Sandner, "High average power, highly brilliant laser-produced plasma source for soft X-ray spectroscopy," *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 035116 (2015).
- ³⁰J. Baumann, R. Gnewkow, S. Staack, V. Szwedowski-Rammert, C. Schlesiger, I. Mantouvalou, and B. Kanngießer, "Photon event evaluation for conventional pixelated detectors in energy-dispersive X-ray applications," *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 2043–2052 (2018).
- ³¹Y. Hattori, M. Abdellah, J. Meng, K. Zheng, and J. Sá, "Simultaneous hot electron and hole injection upon excitation of gold surface plasmon," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 3140–3146 (2019).
- ³²K. Nakamura, T. Oshikiri, K. Ueno, Y. Wang, Y. Kamata, Y. Kotake, and H. Misawa, "Properties of plasmon-induced photoelectric conversion on a TiO₂/NiO p–n junction with Au nanoparticles," *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1004–1009 (2016).
- ³³M. N. Mazziotta, "Electron-hole pair creation energy and Fano factor temperature dependence in silicon," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **584**, 436–439 (2008).
- ³⁴Tucsen Photonics, <http://www.tucsen.com/en.html>.
- ³⁵Y. Ufuktepe, G. Akgül, F. Aksoy, and D. Nordlund, "Thickness and angular dependence of the L-edge X-ray absorption of nickel thin films," *X-Ray Spectrom.* **40**, 427–431 (2011).
- ³⁶J. Fink, T. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen, and G. A. Sawatzky, "2p absorption spectra of the 3d elements," *Phys. Rev. B* **32**, 4899–4904 (1985).
- ³⁷H. Ikeno, I. Tanaka, Y. Koyama, T. Mizoguchi, and K. Ogasawara, "First-principles multielectron calculations of Ni L_{2,3} NEXAFS and ELNES for LiNiO₂ and related compounds," *Phys. Rev. B* **72**, 075123 (2005).
- ³⁸K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama, T. Ishii, I. Tanaka, and H. Adachi, "Relativistic cluster calculation of ligand-field multiplet effects on cation L_{2,3} X-ray-absorption edges of SrTiO₃, NiO, and CaF₂," *Phys. Rev. B* **64**, 115413 (2001).

3.4.2 Darstellung der Eigenleistung

Die Idee die sCMOS-Kamera für zeitaufgelöste QXAFS Messungen zu nutzen stammt von mir. Die Idee eine sCMOS-Kamera für kürzere Messzeiten bei der pp-NEXAFS-Spektroskopie zu nutzen sowie die Anschaffung der sCMOS-Kamera war von Holger Stiel. Die Veröffentlichung wurde von Ioanna Mantouvalou konzipiert. Die schriftliche Ausarbeitung wurde größtenteils von mir durchgeführt. Bild 1 und 2 sowie die Textpassagen zur Rauschwertbestimmung in Kapitel 2.2. und der letzte Abschnitt der Zusammenfassung wurden von Steffen Staeck angefertigt. Die QXAFS Messungen wurden von mir durchgeführt, ausgewertet und dargestellt. Die Charakterisierungsmessungen des CMOS wurden zusammen von Steffen Staeck und mir durchgeführt. Die Auswertung wurde von Steffen Staeck alleine übernommen. Die Nickel Probe wurde von Holger Stiel bereitgestellt. Die $\text{TiO}_2/\text{Au-NP}/\text{NiO}$ Probe wurde von Jacinto Sá bereitgestellt. Alle Mitautoren unterstützten durch Kommentare und Korrekturen.

3.5 Transiente NEXAFS-Spektroskopie an dünnen Schichten am Beispiel von F8BT

Die Ergebnisse sind eingereicht in:

A. Jonas, K. Witte, B. Kanngießer, H. Stiel und I. Mantouvalou, “Transient laboratory X-ray absorption fine structure spectroscopy on thin films demonstrated with F8BT,” Proc. SPIE 11886, International Conference on X-Ray Lasers 2020, 1188611 (2021).

DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2593245>

Copyright 2021 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). One print or electronic copy may be made for personal use only. Systematic reproduction and distribution, duplication of any material in this publication for a fee or for commercial purposes, and modification of the contents of the publication are prohibited.

3.5.1 Zusammenfassung

Die Veröffentlichung ist Teil des Tagungsbandes (Proceedings) der International Conference on X-Ray Laser 2020 (ICXRL 2020, online event) und ergänzt die dort gehaltene Präsentation von Ioanna Mantouvalou.

Die Performance des pp-NEXAFS-Spektrometers wird anhand der Untersuchung von Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-2,1',3'-thiadiazole)] (F8BT), einem Poly-Fluoren-Copolymer gezeigt. Das F8BT NEXAFS-Spektrum an der Kohlenstoff K-Kante nach Anregung mit einem 500 ps langen Pulses mit 515 nm Wellenlänge wird gezeigt und in Kombination mit DFT Rechnungen konnte die Anregung in der Benzothiadiazol-Einheit lokalisiert werden.

Transient laboratory X-ray absorption fine structure spectroscopy on thin films demonstrated with F8BT

Adrian Jonas^{a,e}, Katharina Witte^b, Birgit Kanngießer^{a,c,e}, Holger Stiel^{d,e} and Ioanna Mantouvalou^{*a,c,e}

^aTechnische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin, Germany; ^bPaul Scherrer Institut, Forschungsstr. 111, 5232 Villigen, Switzerland, current affiliation: Berlin Partner für Wirtschaft und Technologie GmbH, Berlin, Germany ^cHelmholtz Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, Germany; ^dMax-Born Institut Berlin, Max-Born-Strasse 2a, 12489 Berlin Germany; ^eBLiX, Berlin Laboratory for innovative X-ray technologies, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin, Germany;

ABSTRACT

We present advanced instrumentation for the investigation of thin organic films offered by a laboratory X-ray absorption fine structure (XAFS) spectrometer for the soft X-ray range. The transmission spectrometer is based on a laser-produced plasma source in combination with a twin-arm reflection zone plate spectrometer. The efficiency and stability of the spectrometer allow for single shot measurements within 500 ps with a resolving power of $E/\Delta E \sim 900$ in a range between 200 eV and 1300 eV. Through the implementation of an optical pump beam, also transient absorption measurements can be performed. The merits of the spectrometer are demonstrated through the investigation of poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (F8BT), a poly-fluorene copolymer. Transient optical pump soft X-ray probe spectroscopy with 500 ps time resolution detects changes in the C K edge spectrum which can be attributed to the lowest unoccupied molecular orbitals of the molecules in the benzothiadiazole unit.

Keywords: laboratory XAFS, soft X-rays, pump-probe spectroscopy, transient NEXAFS, F8BT

1. INTRODUCTION

Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) in the soft X-ray region as a means for the elucidation of the dynamics of electronic properties is still widely performed at large scale facilities. The ongoing development of brilliant laboratory soft X-ray sources enables an increasing number of transient NEXAFS experiments. These studies are widely focused on the investigation of ultrafast processes in the gas or liquid phase. But many scientific questions deal with dynamics in the solid phase, especially the field of organic electronics or photovoltaics can profit from new experimental possibilities for the investigation of thin organic films.

As an example the investigation of thin films of F8BT, an electronically conductive conjugated polymer, is selected. F8BT is used in a variety of organic electronics such as light emitting diodes due to its strong emission characteristics in the visible green light region [1] Here, not only the electronic properties of the molecule as such are of interest, but the changes in properties dependent on the manufacturing of the organic film such as the orientation of the molecules.

We present a laboratory soft X-ray NEXAFS spectrometer which is optimized for the investigation of thin organic films. It operates in the soft X-ray regime up to about 1300 eV, where not only the main constituents of organic molecules can be probed, but also the L edges of transition metals, which often play a central role in the properties of such molecules. After presenting the sample, its preparation and the experimental setup, the static and transient C K edge NEXAFS spectra of F8BT are shown and discussed.

* Ioanna.mantouvalou@helmholtz-berlin.de

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

The organic molecule used in our investigations is called F8BT, short for poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(1,4-benzo-{2,1',3'}-thiadiazole)]. It is a poly-fluorene copolymer with deep lying highest unoccupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied MO (LUMO) levels (HOMO = -5.9 eV, LUMO = -3.3 eV [2]), see figure 1, where the HOMO level is delocalized over the entire carbon backbone, and the LUMO orbitals are in the benzothiadiazole (BT) group. The calculation of the HOMO and LUMO wavefunctions was performed using ORCA 4.1 with B3LYP/def2-TZVP level of theory and the isosurfaces were rendered using Avogadro 1.2. Upon electric or light excitation the molecule is excited into the S1 or higher singlet state, then relaxes through S1 into a long-lived triplet state. Delayed fluorescence from the spin allowed singlet transitions is observed due to triplet migration with successive triplet-triplet annihilation or thermally activated delayed fluorescence [3].

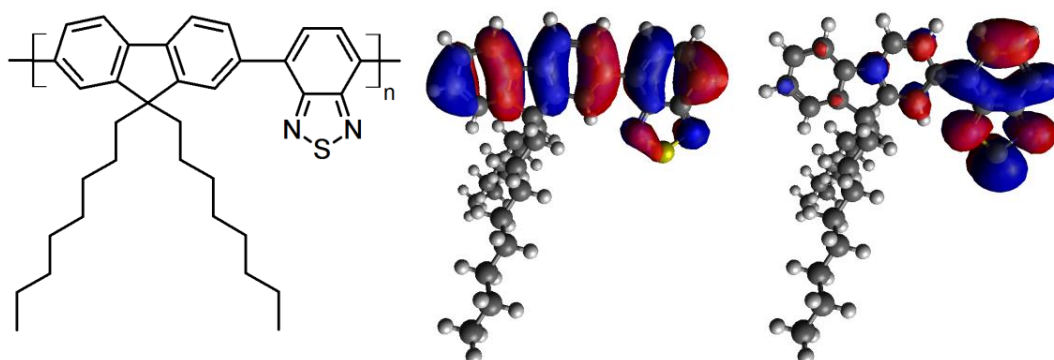


Figure 1: The molecule F8BT is composed of a carbon backbone with aromatic structures and alkyl side chains (left). The wavefunction isosurfaces of the HOMO (middle) and LUMO (right) show the localization of the LUMO in the BT unit.

The organic thin films were prepared via blade coating on microscopy glass slides at room temperature, see figure 2. For this purpose the glass slides were first coated with a thin film (<20 nm) of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PDOT:PSS) to better remove the F8BT film afterwards. The F8BT fibers with a mean molecular weight of 82 kDa and 111 kDa were dissolved in p-xylene (anhydrous, 99%, Sigma Aldrich) with a final concentration of 30 mg/ml in the polymer solution. After blade coating the samples were cut into small pieces (< 1 mm x 1 mm) and floated off the glass substrate in water. Successively, the film samples were picked up with Si₃N₄ membranes (Silson Ltd, 100 nm thick, 1 mm x 1 mm window size) and annealed for 30 min at 290 °C, a temperature above the melting temperature of F8BT, see figure 2, right. As a last step the samples were quenched to room temperature on a copper plate. The resulting films were analyzed with AFM resulting in a thickness estimation of 150 nm +/- 50 nm.

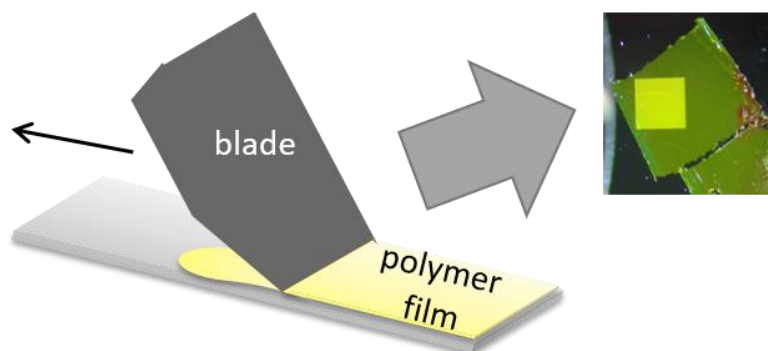


Figure 2: A schematic of the used blade coating technique and a photograph of the thin film on a Si₃N₄ window frame.

2.2 Methods

The prepared films were first analyzed with absorption spectroscopy using UV/Vis light using a Lambda 900 spectrometer by Perkin Elmer. Sample and reference spectra are collected simultaneously with 0.5 nm step width and 100 nm/min measurement velocity. Three measurements were performed and the mean spectra are displayed in figure 3. The spectra show three absorption bands in line with literature [4, 5] which can be attributed to the transitions into excited singlet states. The third harmonic of the driving laser for the plasma source at 343 nm is, thus, well suited for excitation into the S_2 state which will relax ultrafast into S_1 and through intersystem crossing to the first triplet state T_1 . For the following NEXAFS measurements only the film with 82 kDa was analyzed, as both films show similar optical characteristics.

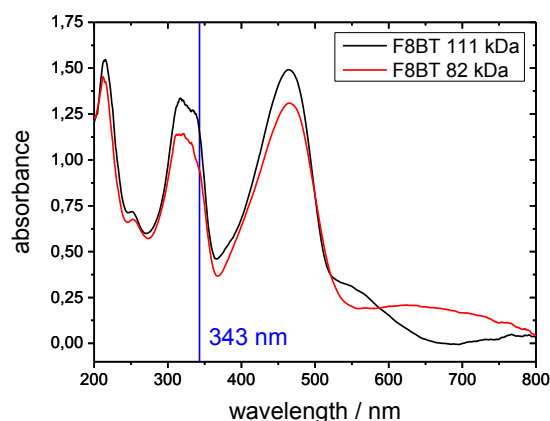


Figure 3: UV/Vis spectrum of the prepared films.

The used laser-produced plasma source [6] emits polychromatic radiation with a pulse length of 500 ps at 100 Hz. The broadband isotropic radiation is transmitted through the sample and a reference and dispersed via a pair of identical reflection zone plate structures onto a CCD camera, see figure 4. Different stabilization mechanisms using pinhole cameras ensure that the collected spectra have a low uncertainty following Poisson statistics. For the study of transient spectra, a pump beamline using a small portion of the driving laser is available with tunable wavelength and time delay. A detailed description of the instrument can be found in previous work [7].

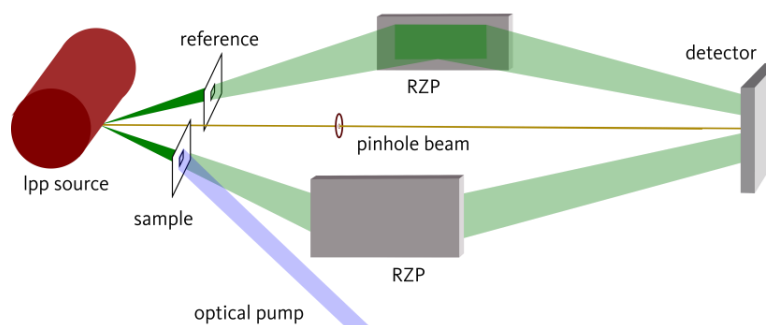


Figure 4: Schematic view of the presented spectrometer.

For the presented transient NEXAFS measurements, the pump beam wavelength was set to 343 nm by using two non-linear crystals (BBO). The diameter of the visible light beam was expanded to 3.3 mm FWHM on the sample window at

1.5 mJ per pulse, resulting in a photon flux density of 10^{26} ph/s/cm². The laser energy used for generation of the probe X-ray beam was set to 110 mJ. The measurements were performed in single shot mode with 8-fold hardware binning of the CCD camera, so that 6000 single shot images result in a measurement time of 4 h. To minimize source instabilities the spectra were collected with alternating laser pump on and off, resulting in 3000 static and 3000 pumped spectra. 50 background images were collected before and after every 2000 images. The energy axis was obtained by measuring a copper target emission spectrum and calibrating it using tabulated data for highly ionized atomic copper lines [8]. This results in an absolute energy calibration of 0.2 eV [9]. Due to pinhole camera stabilization mechanisms, the energy axis remains constant for all further measurements.

3. RESULTS

Figure 5 shows the resulting static NEXAFS spectra at the C K edge as a function of number of accumulated single shots. Using isolated copper emission lines the resolving power $E/\Delta E$ was determined to be 950. The spectra are dominated by three structures, which will be described later in detail. All three features are already discernible in a single shot spectrum, see figure 5.

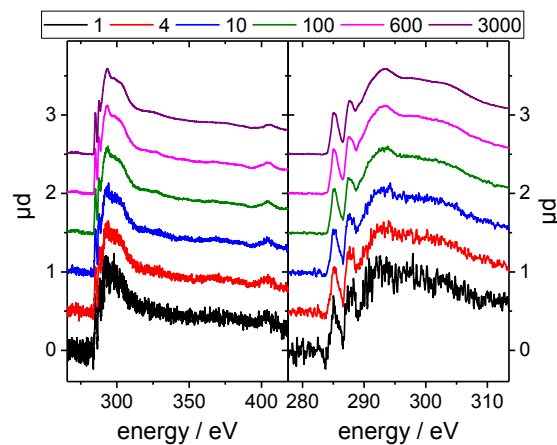


Figure 5: C K edge NEXAFS spectra as a function of the number of accumulated images. Already in a single shot spectrum all relevant features are discernible

Table 1: Standard deviation as a function of the number of accumulated spectra in two different energy regimes.

Number of accumulated images	Standard deviation in the energy range 253,956 eV to 283,76 eV	Standard deviation in the energy range 342,86 eV to 380,25 eV
1	0,06	0,04
4	0,03	0,02
10	0,02	0,014
100	0,010	0,007
600	0,008	0,006
3000	0,0048	0,00366

In table 1 the calculated standard deviations in two energy ranges, one before and the other after the absorption edge are listed. The differences here are caused by the different number of photons in the two regions, depending on two parameters: the absorption of the sample, but also the emitted photons from the source. In the presented case, the latter

effect is dominant. As can be seen, changes in absorption in the range of 10^{-3} can be detected already with a few hundred of single shots rendering transient measurements with high accuracy feasible. While this takes about 24 min when using a CCD camera as detector, measurement times can be reduced drastically when using a sCMOS camera [10] to a few seconds.

Figure 6 shows the static C K edge NEXAFS spectrum in detail. The vertical numbered lines are reference values taken from [11] which were shifted by 0.11 eV for a better match to the experimental spectrum. (Note as stated above that the described absolute energy calibration has an uncertainty of 0.2 eV.) The publication lists 6 features, mostly in the first peak.

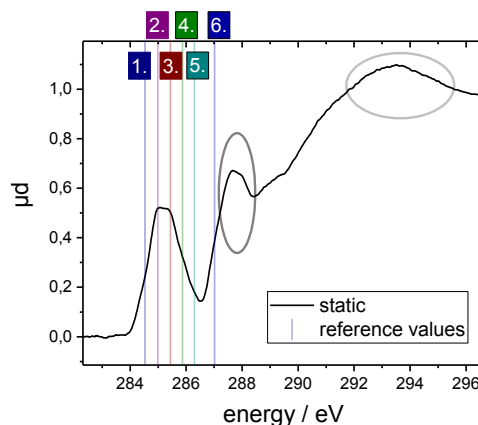


Figure 6: The first three peaks of the NEXAFS spectrum with reference values [11]

The non-resolved split peak at 285 eV originates from fluorenyl C 1s(C=C) $\rightarrow$ π^* as for example seen in polydioctylfluorene (PFO). In contrast to PFO the peak is split into five features due to interactions of the fluorenyl and BT structures [11]. Also the sixth feature, which is apparent as a shoulder of the second peak can be attributed to this interaction for the same reasons. The main component of the second peak around 287.5 eV (dark grey circle in figure 6) is attributed to 1s (C-H) $\rightarrow$ π^* from the saturated dioctyloxy side chains. This assumption is backed by the observation that this feature is not significantly sensitive to the orientation of the aromatic structures in the film. Finally, broader resonances at 293 eV (light grey circle in figure 5) and 300 eV (not shown in figure 6) derive from 1s (C-C) $\rightarrow$ σ^* transitions [12].

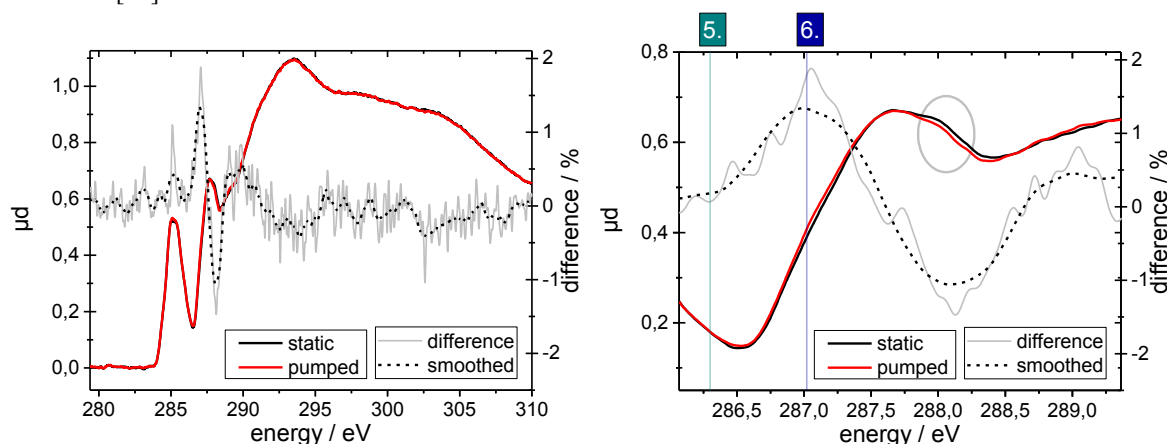


Figure 7: Transient C K edge spectrum: left: full spectrum, right: detail of the second peak.

Figure 7 presents the transient measurement with the static NEXAFS spectrum from figure 6 in black, the pumped NEXAFS spectrum in red and the transient absorption spectrum as a grey line. The black dashed line is a smoothed representation for clarity purposes. A significant change is only visible around the structure at 287.5 eV. The sixth

feature linked to the BT group shows an increase, while a different feature which has not been attributed yet decreases (grey circle in figure 7, right).

So, what is visible in nanosecond time scales, is, that there is a change in the electronic structure linked to the BT group, which is exactly the location of the LUMO orbital. This is well in line with the understanding of the processes concerning F8BT and for example fluorescence decay measurements which propose a time constant of about 900 ps [13].

4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

A laboratory setup for optical-pump soft X-ray-probe NEXAFS spectroscopy is presented which is adapted to the transmission measurement of thin films. The possibility to perform transient spectroscopy is offered through an optical pump beamline (see also Sects. 1-4 [14]).

The sample is irradiated on a large area, minimizing radiation damage. Additionally, as sample and reference spectra are collected in single shot mode, with each shot of the source, the full NEXAFS spectrum is collected. That means, that possible radiation damage, originating either through the soft X-rays or the visible laser light, can be monitored using the full spectral information. This is in contrast to typical synchrotron radiation setups, where, when measuring the full spectra, the energy must be scanned, so that radiation damage results in distortion of the spectra, rendering it difficult to determine the exact spectral change due to the damage. Pumped and un-pumped spectra are collected in an alternating way, additionally facilitating the differentiation of laser and X-ray effects.

With the setup single shot spectroscopy is feasible, demonstrated with the example of a thin film of F8BT, which is a well-studied molecule used for organic electronics. To the best of our knowledge we present the first transient optical pump soft X-ray probe spectra of such a film. The changes in the absorption spectrum at the C K edge are located at the BT group of the molecule, which is the location of the LUMO. As we probe the changes with 500 ps pulses, nanosecond time constants are expected, which is well in line with optical fluorescence measurements [13]. The reason for this long lived dynamics can be explained by delayed fluorescence in the molecule due to triplet migration over the extended C backbone. As an outlook, time resolved measurements as well as DFT calculations of the C K edge NEXAFS spectrum can be exploited to further understand the nanosecond dynamics.

REFERENCES

- [1] Xia, R. D., Campoy-Quiles, M., Heliotis, G., Stavrinou, P., Whitehead, K. S., Bradley, D. D. C., "Significant improvements in the optical gain properties of oriented liquid crystalline conjugated polymer films", *Synthetic Metals* 155, 274-278 (2005).
- [2] Zhang, Y. et al., "Electron and hole transport in poly(fluorene-benzothiadiazole)", *Appl. phys. Lett.*, Vol 98, 143504 (2011).
- [3] Dey A., Chandrasekaran N., Chakraborty D., Johari P., McNeill C.R., Rao A., Kabra D., "Kinetics of thermally activated triplet fusion as a function of polymer chain packing in boosting the efficiency of organic light emitting diodes", *npj Flex Electron* 2, 28 (2018)
- [4] Liu C., Xu Y., Liu X., Minari T., Sirringhaus H., Noh Y.-Y., "Solution-processed high-LUMO-level polymers in n-type organic field-effect transistors: a comparative study as a semiconducting layer, dielectric layer, or charge injection layer" *Semicond. Sci. Technol.* 30, 044007 (2015).
- [5] Hashim Z., Alomari S., Alghamdi W., Altuwirqia R., Green M., "Optically observed multiple inter-chain interactions in polyblend semiconducting polymer nanoparticles", *RSC Adv.*, 7, 48308-48314 (2017)
- [6] Mantouvalou I., Witte K., Grötzsch D., Neitzel M., Günther S., Baumann J., Jung R., Stiel H., Kanngießer B., Sandner W., "High average power, highly brilliant laser-produced plasma source for soft X-ray spectroscopy", *Review of Scientific Instruments* 86, 035116 (2015).
- [7] Jonas A., Stiel H., Glöggler L., Dahm D., Dammer K., Kanngießer B., Mantouvalou I., "Towards Poisson noise limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source", *Optics Express* 27:25, 36524-36537 (2019)
- [8] Shirai, T., "Spectral Data and Grotrian Diagrams for Highly Ionized Copper, Cu x-Cu XXIX", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20, 1 (1991).

- [9] Mantouvalou, I., “Single shot near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the laboratory,” *Appl. Phys. Lett.* 108, 201106 (2016).
- [10] Jonas A., Staack S., Kanngießer B., Stiel H. Mantouvalou I., “Laboratory quick near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy in the soft X-ray range with 100 Hz frame rate using CMOS technology“, *Rev. Sci. Instrum.*, review process
- [11] Watts, B., Swaraj S., Nordlund D., Lüning J., Ade H., “Calibrated NEXAFS spectra of common conjugated polymers”, *J. Chem. Phys.* 134, 024702 (2011).
- [12] Watts B., Schuettfort T., McNeill C.R., “Mapping of Domain Orientation and Molecular Order in Polycrystalline Semiconducting Polymer Films with Soft X-Ray Microscopy”, *Adv. Funct. Mater.* 21, 1122–1131 (2011)
- [13] Devižis A., Serbenta A., Meerholz K., Hertel D., Gulbinas V., “ Excited state relaxation in poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole) films“, *J. Chem. Phys.* 131, 104902 (2009)
- [14] D. Bleiner, *The Science and Technology of X-ray Lasers: A 2020 Update Proc. SPIE 11886, 1188602 (2021)*

3.5.2 Darstellung der Eigenleistung

Die transienten NEXAFS Experimente, die UV/VIS Experimente und die DFT Rechnungen wurden von mir durchgeführt. Im Labor unterstützte dabei Katharina Dammer [104]. Die Textpassagen zu den Details der transienten NEXAFS Messung und der DFT Rechnung inklusive Abbildung 1 wurden von mir angefertigt. Die restliche schriftliche Ausarbeitung sowie die Auswertung, Interpretation und Darstellung der Daten stammt von Ioanna Mantouvalou. Die Proben wurden von Katharina Witte präpariert und bereitgestellt. Alle Mitautoren halfen durch Kommentare und Korrekturen.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde erfolgreich die zeitaufgelöste Röntgen-Absorptions-Spektroskopie mit einer Laborquelle realisiert. Basierend auf einer Laserplasmaquelle wurde dafür ein Absorptionsspektrometer entwickelt, welches unter Verwendung der Pump-Probe-Methode eine minimale Zeitauflösung von 0,5 ns besitzt. Der erreichbare Energiebereich erstreckt sich von 100 eV bis 1400 eV mit einem Energieauflösungsvermögen von 900 - 1400. Im Vergleich mit existierenden Labor-spektrometern sind der erreichbare Energiebereich und die Auflösung um einen Faktor zwei bis drei Mal größer. In Pump-Probe-Experimenten können Proben nach Anregung mit variabler Pulsdauer (0,5 ns - 30 ns), Wellenlänge (343 nm - 1030 nm), Intensität und Zeitversatz (0 ns - 43 ns) in angeregten Zuständen gemessen werden. Die Anregungsparameter können somit ideal auf die Anforderungen des Probensystems angepasst und über nichtlineare Absorptionsmessungen optimiert werden. Der Aufbau zeichnet sich durch seine hohe Stabilität aus, welche sich in der Messbarkeit kleiner Absorptionsunterschiede widerspiegelt. Relative Absorptionsunterschiede von unter 0,01% können in einem Tag Messzeit gemessen werden. Die hohe Präzision der Messung wurde durch folgende Entwicklungen ermöglicht. Durch Paare von Zonenplatten werden das Proben- und Referenzspektrum vom selben Schuss der Quelle auf einem Pixeldetektor mit großer aktiver Fläche erzeugt. Eine Lochkamera erzeugt für jeden Schuss ein Abbild der Quelle auf demselben Detektor. Das Abbild der Quelle wird für eine Schuss-zu-Schuss-Quellpunktstabilisierung genutzt. Durch die Quellpunktstabilisierung ist die Unsicherheit der Messung auf das Photonenrauschen und Ausleserauschen des Detektors reduziert. Durch die Adaptierung einer sCMOS-Kamera können mit bis zu 100 Hz Einzelschuss-NEXAFS-Spektren aufgenommen werden. Dadurch konnte die Methode der schnellen Röntgen-Absorptions-Spektroskopie erstmals im Labor durchgeführt werden. Eine minimale erreichbare Zeitauflösung von 10 ms entspricht dabei dem Stand der Technik von aktuellen QXAFS Messplätzen an Synchrotronstrahlungsquellen [39, 42, 44].

NEXAFS Experimente in dem gesamten Energiebereich sind trotz Verwendung schmalbandiger Reflexionszoneplattenoptiken möglich. Erstmals wurde die Verwendbarkeit von einzelnen RZP-Strukturen als dispersive Breitbandoptiken

für weiche Röntgenspektrometer gezeigt. Durch eine systematische Nachjustage der Optik und sequentielles Aufnehmen von Teilspektren kann mit nur einer RZP der Energiebereich von 200 eV bis 1200 eV abgedeckt werden. Das energetische Auflösungsvermögen bleibt über den gesamten gemessenen Energiebereich über 600. Es konnte kein Verlust an Effizienz außerhalb der Designenergie nachgewiesen werden.

Mit Hilfe des Spektrometers konnten erstmals Unterschiede im transienten Kohlenstoff K-Kanten NEXAFS-Spektrums eines dünnen organischen Films gemessen werden. Als exemplarische Untersuchungsobjekte dienten dabei die Moleküle TAP und F8BT. Für das F8BT Polymer konnte die transiente Änderung in der Benzothiadiazol-Einheit lokalisiert werden. Ein langsamer Zerfallskanal, der nur in festen TAP Filmen sichtbar ist, konnte untersucht werden. Mittels DFT Rechnungen wurden die NEXAFS Resonanzen der C und N K-Kanten-Spektren den einzelnen Atomen des TAP Moleküls zugeordnet. Die Dichte der unbesetzten Zustände der Kohlenstoff Atome, welche an Stickstoff Atome gebunden sind, sind leicht reduziert, während die Beiträge der Butylgruppen unverändert bleiben. Die Lebensdauer dieses langlebigen transienten Zustands konnte nach oben auf 43 ns abgeschätzt werden.

Zur weiteren Aufklärung der transienten Veränderungen und zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur, sind Messungen mit längeren Verzögerungen notwendig sowie transiente N-Kanten NEXAFS-Spektren. Längere Verzögerungen im höheren Nanosekunden bis Millikundenbereich sind über optische Verzögerungsstrecken nicht praktikabel. Durch einen zweiten Laserresonator könnten jedoch perfekt synchronisierte Pulse mit beliebigem Zeitversatz erzeugt werden. Die pp-NEXAFS Experimente können mit Messungen an Quellen mit kürzeren Pulsen ergänzt werden, um den schnellen Zerfallskanal von TAP zeitlich auflösen zu können. Das Spektrometerkonzept ist übertragbar auf Lasersysteme mit kürzerer Pulsdauer. Auf Grund der Plasmadynamik ist im weichen Röntgenbereich die Pulsdauer jedoch nach unten auf einige Pikosekunden beschränkt [87, 88].

Um große transiente Unterschiede zu messen, werden Proben meist mit Laserintensitäten dicht unter Ihrer Zerstörungsschwelle angeregt. Dabei muss zwischen dem Wärmeeintrag der Dauerleistung und der Spitzenleistung eines einzelnen Pulses unterschieden werden. Beide Effekte können zur Zerstörung der Probe führen. Einzelne Pulse können die Probe bereits so stark aufheizen, dass die Änderung im transienten NEXAFS-Spektrum auf die unterschiedliche Temperatur zurückzuführen ist [33]. Um den Anteil des Temperatureffektes aus dem transienten Spektrum herausrechnen zu können, sollten NEXAFS-Spektren von TAP mit unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden. Der Wärmeeintrag der Dauerleistung des Pumplichts kann durch Probensubstrate mit hoher Wärmeleitfähigkeit verringert werden [120].

Für das bessere Verständnis dynamischer Prozesse ist es erforderlich, neben den Berechnungen der statischen NEXAFS-Spektren auch die transienten NEXAFS-Spektren zu berechnen. Die Berechnung von transienten NEXAFS-Spektren ist mit Schwierigkeiten behaftet [121] und z. B. mit dem Programmpaket ORCA zur Zeit nicht möglich. Es gibt aktuelle Ansätze, welche die Rech-

nungen in Zukunft allgemein verfügbarer machen könnten [122, 123].

Die verwendeten RZP weisen im Gegensatz zu kommerziellen VLS-Gittern eine hohe chromatische Aberration auf, weil sie auf einem flachen Substrat geschrieben sind. Dadurch reduziert sich der Energiebereich, welcher im NEXAFS-Spektrum mit hoher Energieauflösung aufgenommen werden kann. Durch Reflexionszonenplattenstrukturen auf gekrümmten Substraten kann die Degradation der Energieauflösung außerhalb der Fokusenergie deutlich reduziert werden [124]. Des Weiteren führt bei den verwendeten RZP die zweidimensionale Fokussierung häufig zu einer Begrenzung der Belichtungszeit des CCD-Bildes. Der meridionale Fokus der RZP bildet die Höhe der Quelle nahezu im Verhältnis eins zu eins und somit auf einer sehr kleinen Anzahl an Pixeln ab. Um eine Überbelichtung der Kamera zu vermeiden, können deshalb oft nur ein bis zwei Schüsse der Quelle auf einem Bild aufgenommen werden. Dies hat keinen Nachteil für pp-NEXAFS Experimente welche im Einzelschussmodus aufgenommen werden. Für statische NEXAFS Experimente ist die online Quellstabilisierung des Einzelschussmodus gegebenenfalls nicht notwendig. Durch eine leichte Trennung des meridionalen und sagittalen (Dispersionsrichtung) Fokus kann das Problem umgangen werden. Der meridionale Fokus sollte hierbei nur leicht außerhalb der Fläche des CCD Detektors liegen, da sonst das Spektrum größer als die CCD Sensorfläche werden kann.

Eine geplante Anwendung des pp-NEXAFS-Spektrometers ist die Untersuchung von Ladungsträgertransporteigenschaften plasmonischer Solarzellen aus Schichten von Metalloxiden und Edelmetallnanopartikeln [125, 126, 127]. Diese neuartigen Materialien zeigen großes Potential für die Anwendung in Photovoltaikanlagen, weisen aber trotz effektiver Ladungsträgererzeugung eine geringe Effizienz auf, welche auf Ladungsträgerrücktransportprozesse rückzuführen ist. Die Ladungsträger werden aus den Nanopartikeln durch Lichtanregung im UV/VIS freigesetzt, wobei das Absorptionsverhalten von der Größe der Partikel abhängig ist. Die anschließenden Transportprozesse liegen teilweise im Pikosekunden- bis Nanosekundenbereich und hängen entscheidend von den verwendeten Materialien und Dicken der Schichten ab, was langwierige systematische Untersuchungen nötig macht. Der Weg der erzeugten Ladung kann zeitaufgelöst durch pp-NEXAFS Experimente an der O K-Kante und den L-Kanten der Metalloxide nachvollzogen werden. Die Experimente können durch die Nutzung von HHG-Quellen, Synchrotronstrahlungsquellen oder Freien Elektronen Lasern ergänzt werden, um den schnellen Prozess der Ladungsträgererzeugung zeitlich auflösen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Jonas, T. Meurer, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Note: Reflection zone plates as highly resolving broadband optics for soft X-ray laboratory spectrometers,” *Rev. Sci. Instrum.* 89, 026108 (2018). [21](#), [22](#), [31](#), [55](#), [58](#)
- [2] A. Jonas, H. Stiel, L. Glöggler, D. Dahm, K. Dammer, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Towards Poisson limited optical pump soft X-ray probe NEXAFS spectroscopy using a laser-produced plasma source,” *Optics Express* 27(25), 36524-36537 (2019). [21](#), [22](#), [31](#), [55](#)
- [3] A. Jonas, K. Dammer, H. Stiel, B. Kanngießer, R. Sánchez-de-Armas und I. Mantouvalou, “Transient sub-nanosecond soft X-ray NEXAFS spectroscopy on organic thin films,” *Anal. Chem.* 92, 23, 15611–15615 (2020). [22](#), [31](#), [68](#), [71](#)
- [4] A. Jonas, S. Staack, B. Kanngießer, H. Stiel und I. Mantouvalou, “Laboratory quick near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy in the soft X-ray range with 100 Hz frame rate using CMOS technology,” *Rev. Sci. Instrum.* 92, 023102 (2021). [22](#), [31](#)
- [5] A. Jonas, K. Witte, B. Kanngießer, H. Stiel und I. Mantouvalou, “Transient laboratory X-ray absorption fine structure spectroscopy on thin films demonstrated with F8BT,” *Proc. ICXRL 2020* (eingereicht 2021). [22](#), [31](#)
- [6] I. Mantouvalou, K. Witte, W. Martyanov, A. Jonas, D. Grötzsch, C. Streeck, H. Löchel, I. Rudolph, A. Erko, H. Stiel und B. Kanngießer, “Single shot near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy in the laboratory,” *Appl. Phys. Lett.* 108, 201106 (2016). [17](#)
- [7] J. Baumann, C. Herzog, M. Spanier, D. Grötzsch, L. Lühl, K. Witte, A. Jonas, S. Günther, F. Förste, R. Hartmann, M. Huth, D. Kalok, D. Steigenhöfer, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, L. Strüder, B. Kanngießer und I. Mantouvalou, “Laboratory Setup for Scanning-Free Grazing Emission X-ray Fluorescence,” *Anal. Chem.* 89(3) (2017).
- [8] I. Mantouvalou, A. Jonas, K. Witte, R. Jung, H. Stiel und B. Kanngießer, “Optimizing soft X-ray NEXAFS spectroscopy in the laboratory,” *Proc. SPIE 10243, X-ray Lasers and Coherent X-ray Sources: Development and Applications*, 1024308 (2017). [21](#)

- [9] K. Witte, I. Mantouvalou, R. Sánchez-de-Armas, H. Lokstein, J. Lebendig-Kuhla, A. Jonas, F. Roth, B. Kanngießer und H. Stiel, “On the Electronic Structure of Cu-Chlorophyllin and Its Breakdown Products – a Carbon K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy Study,” *J. Phys. Chem. B*, 122(6) (2018). [21](#)
- [10] I. Mantouvalou, S. Staeck, A. Jonas, D. Grötzsch, M. Spanier, J. Baumann, K. Witte, R. Unterumsberger, M. Müller und B. Kanngießer, “A compact and versatile grating spectrograph for soft X-ray emission analysis,” *Rev. Sci. Instrum.* 90, 106105 (2019).
- [11] J. Baumann, A. Jonas, R. Reusch, V. Szwedowski-Rammert, M. Spanier, D. Grötzsch, K. Bethke, B. Pollakowski, M. Krämer, T. Holz, R. Dietsch, I. Mantouvalou und Birgit Kanngießer, “Toroidal multilayer mirrors for laboratory soft X-ray grazing emission X-ray fluorescence,” *Rev. Sci. Instrum.* 91, 016102 (2020).
- [12] H. Stiel, D. Engel, L. Glöggler, A. Jonas, I. Mantouvalou und J. Tümmeler, “Time-Resolved Near-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy in the Water Window and Beyond Using Laboratory-Based Laser Plasma Sources,” *ICXRL 2018. Springer Proceedings in Physics*, vol 241 (2020). [21](#)
- [13] S. Staeck, Y. Kayser, J. Baumann, A. Jonas, I. Mantouvalou, R. Hartmann, B. Kanngießer und H. Stiel, “Towards soft x-ray fluorescence measurements in the laboratory using a laser-produced plasma source and a complementary metal-oxide semiconductor detector,” *J. Instrum.* 16, P03033 (2021).
- [14] H. Stiel, J. Braenzel, J. Tümmeler, A. Jonas, I. Mantouvalou, A. Erko, A. Heilmann, M. v. Möhrbeck und M. Schnürer, “Ultrafast NEXAFS spectroscopy in the lab using laser-based sources and advanced X-ray optics,” *Proc. ICXRL 2020* (eingereicht 2021). [21](#)
- [15] J. Stöhr: NEXAFS spectroscopy, Springer Verlag (1992). [15](#), [17](#), [23](#), [26](#)
- [16] M. Fushitani, “Applications of pump-probe spectroscopy,” *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 104, 272-297 (2008). [15](#)
- [17] C. Bressler, M. Chergui, “Ultrafast X-ray Absorption Spectroscopy,” *Chem. Rev.* 104, 1781-1812 (2004). [15](#), [18](#)
- [18] L. X. Chen, “Probing transient molecular structures in photochemical processes using laser-initiated time-resolved x-ray absorption spectroscopy,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* 56, 221-254 (2005). [15](#), [18](#)
- [19] T. J. A. Wolf, R. H. Myhre, J. P. Cryan, S. Coriani, R. J. Squibb, A. Battistoni, N. Berrah, C. Bostedt, P. Bucksbaum, G. Coslovich, R. Feilke, K. J. Gaffney, J. Grilj, T. J. Martinez, S. Miyabe, S. P. Moeller, M. Mucke, A. Natan, R. Obaid, T. Osipov, O. Plekan, S. Wang, H. Koch und M. Gühr, “Probing ultrafast $\pi\pi^*/\pi\pi^*$ internal conversion in organic chromophores via K-edge resonant absorption,” *Nat. Commun.* 8(1), 29 (2017). [15](#), [16](#), [19](#)

- [20] A. R. Attar, A. Bhattacharjee, C. D. Pemmaraju, K. Schnorr, K. D. Closser, D. Prendergast und S. R. Leone, "Femtosecond x-ray spectroscopy of an electrocyclic ring-opening reaction," *Science*, 356, 54-59 (2017). [15](#), [19](#)
- [21] H. Stiel, D. Leupold, M. Beck, I. Will, W. Sandner und H. J. Lokstein, "Towards time-resolved, coupled structure-function information on carotenoid excited state processes: X-ray and optical short-pulse double resonance spectroscopy," *Biochem. Biophys. Methods*, 48, 239-246 (2001). [15](#)
- [22] W. Hua, S. Mukamel und Y. Luo, "Transient X-ray Absorption Spectral Fingerprints of the S₁ Dark State in Uracil," *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 7172-7178 (2019). [15](#)
- [23] Y. Pertot, C. Schmidt, M. Matthews, A. Chauvet, M. Huppert, V. Svoboda, A. v. Conta, A. Tehlar, D. Baykusheva, J.- P. Wolf und H. J. Wörner, "Time-resolved x-ray absorption spectroscopy with a water window high-harmonic source," *Science*, 355, 264-267 (2017). [15](#), [19](#)
- [24] C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, R. Mitzner, T. Quast, K. Holldack, S. Khan, C. Lupulescu, E. F. Aziz, M. Wietstruk, H. A. Durr und W. Eberhardt, "Femtosecond modification of electron localization and transfer of angular momentum in nickel," *Nat. Mater.* 6(10), 740-743 (2007). [16](#)
- [25] C. Bressler, M. Saes, M. Cherugi, D. Grolimund, R. Abela und P. Pattison, "Towards structural dynamics in condensed chemical systems exploiting ultrafast time-resolved x-ray absorption spectroscopy," *J. Chem. Phys.* 116(7), 2955-2966 (2002). [16](#)
- [26] F. Benesch, T. W. Lee, Y. Jiang und C. G. Rose-Petruck, "Ultrafast laser-driven x-ray spectrometer for x-ray absorption spectroscopy of transition metal complexes," *Opt. Lett.* 29(9), 1028-1030 (2004). [16](#)
- [27] L. X. Chen, W. J. H. Jäger, J. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm und J. P. Hessler, "Capturing a photoexcited molecular structure through time-domain X-ray absorption fine structure," *Science* 292(5515), 262-264 (2001). [16](#)
- [28] M. Ochmann, I. V. Ahnen, A. A. Cordones, A. Hussain, J. H. Lee, K. Hong, K. Adamczyk, O. Vendrell, T. K. Kim, R. W. Schoenlein und N. Huse, "Light-induced radical formation and isomerization of an aromatic thiol in solution followed by time-resolved x-ray absorption spectroscopy at the sulfur K-edge," *J. Am. Chem. Soc.* 139(13), 4797-4804 (2017). [16](#)
- [29] H. Öström, H. Ölberg, H. Xin, J. LaRue, M. Beye, M. Dell'Angela, J. Gladh, M. L. Ng, J. A. Sellberg, S. Kaya, G. Mercurio, D. Nordlund, M. Hantschmann, F. Hieke, D. Kühn, W. F. Schlotter, G. L. Dakovski, J. J. Turner, M. P. Minitti, A. Mitra, S. P. Moeller, A. Föhlisch, M. Wolf, W. Wurth, M. Persson, J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson und A. Nilsson, "Probing the transition state region in catalytic CO oxidation on Ru," *Science* 347(6225), 978-982 (2015). [16](#)

- [30] F. A. Lima, C. J. Milne, D. C. V. Amarasinghe, M. H. Rittmann-Frank, R. M. van der Veen, M. Reinhard, V. Pham, S. Karlsson, S. K. Johnson, D. Grolimund, C. Borca, T. Huthwelker, M. Janousch, F. v. Mourik, R. Abela und M. Chergui, “A high-repetition rate scheme for synchrotron-based picosecond laser pump/x-ray Probe experiments on chemical and biological systems in solution,” *Rev. Sci. Instrum.* 82(6), 063111 (2011). [16](#)
- [31] M. W. Mara, D. N. Bowman, O. Buyukcakil, M. L. Shelby, K. Haldrup, J. Huang, M. R. Harpham, A. B. Stickrath, X. Thang, J. F. Stoddart, A. Coskun, E. Jakubikova und L. X. Chen, “Electron Injection from Copper Diimine Sensitizers into TiO₂: Structural Effects and Their Implications for Solar Energy Conversion Devices,” *J. Am. Chem. Soc.* 137(30), 9670–9684 (2015). [16](#)
- [32] M. Fondell, S. Eckert, R. M. Jay, C. Weniger, W. Quevedo, J. Niskanen, B. Kennedy, F. Sorgenfrei, D. Schick, E. Giangrisostomi, R. Ovsyannikov, K. Adamczyk, N. Huse, P. Wernet, R. Mitzner und A. Fohlisch, “Time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy in transmission mode on liquids at MHz repetition rates,” *Struct. Dyn.* 4(5), 054902 (2017). [16](#), [20](#)
- [33] J. Mahl, S. Neppl, F. Roth, M. Borgwardt, C. Saladrigas, B. Toulson, J. Cooper, T. Rahman, H. Bluhm, J. Guo, W. Yang, N. Huse, W. Eberhardt und O. Gessner, “Decomposing Electronic and Lattice Contributions in Optical Pump-X-ray Probe Transient Inner-Shell Absorption Spectroscopy of CuO,” *Faraday Discuss.* (2019). [16](#), [94](#)
- [34] H. Ito, T. Ito, N. Kurahashi, S. Thürmer, H. Tanaka, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, Y. Yamamoto, S. Karashima, J. Nishitani, M. Yabashi, T. Suzuki und K. Misawa, “Femtosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy of anatase TiO₂ nanoparticles using XFEL,” *Struct. Dyn.* 4(4), 044033 (2017). [16](#)
- [35] E. S. Ryland, M. Lin, M. A. Verkamp, K. Zhang, K. Benke, M. Carlson und J. Vura-Weis, “Tabletop Femtosecond M-edge X-ray Absorption Near-Edge Structure of FeTPPCl: Metalloporphyrin Photophysics from the Perspective of the Metal,” *J. Am. Chem. Soc.* 140(13), 4691–4696 (2018). [16](#)
- [36] R. Frahm, “New method for time dependent x-ray absorption studies,” *Rev. Sci. Instrum.* 60, 2515 (1989). [16](#)
- [37] M. Richwin, R. Zaeper, D. Lützenkirchen-Hecht und R. Frahm, “Piezo-XAFS–time-resolved x-ray absorption spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.* 73, 1668 (2002). [16](#)
- [38] T. Nonaka, K. Dohmae, T. Araki, Y. Hayashi, Y. Hirose, T. Uruga, H. Yamazaki, T. Mochizuki, H. Tanida und S. Goto, “Quick-scanning x-ray absorption spectroscopy system with a servo-motor-driven channelcut monochromator with a temporal resolution of 10 ms,” *Rev. Sci. Instrum.* 83, 083112 (2012). [16](#), [19](#)

- [39] W. Limphirat, N. Wiriya, S. Tonlublaio, S. Chaichoy, P. Pruekthaisong, S. Duandmanee, P. Kamonpha, D. Kaewsuwan, N. Meethong, R. P. Poo-arporn, P. Songsiriritthigul, J. Hormes und Y. Poo-arporn, "The current status of time-resolved XAS beamline at SLRI and application on in situ experiments," *Radiat. Phys. Chem.* 171, 108750 (2020). [16](#), [93](#)
- [40] A. Kulow, S. Witte, S. Beyer, A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier und C. Streli, "A new experimental setup for time- and laterally-resolved X-ray absorption fine structure spectroscopy in a 'single shot'," *J. Anal. At. Spectrom.* 34, 239-246 (2019). [16](#)
- [41] S. Chu, L. Zheng, P. An, H. Gong, T. Hu, Y. Xie und J. Zhang, "Time-resolved XAFS measurement using quick-scanning techniques at BSRF," *J. Synchrotron Rad.* 24, 674-679 (2017). [16](#)
- [42] O. Müller, M. Nachtegaal, J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht und R. Frahm, "Quick-EXAFS setup at the SuperXAS beamline for in situ X-ray absorption spectroscopy with 10 ms time resolution," *J. Synchrotron Rad.* 23, 260-266 (2016). [16](#), [19](#), [93](#)
- [43] A. H. Clark, P. Steiger, B. Bornmann, S. Hitz, R. Frahm, D. Ferria und M. Nachtegaal, "Fluorescence-detected quick-scanning X-ray absorption spectroscopy," *J. Synchrotron Rad.* 27, 681-688 (2020). [16](#)
- [44] B. Bornmann, J. Kläs, O. Müller, D. Lützenkirchen-Hecht und R. Frahm, "The quick EXAFS setup at beamline P64 at PETRA III for up to 200 spectra per second," *AIP Conf. Proc.* 2054, 040008 (2019). [16](#), [93](#)
- [45] D. Lützenkirchen-Hecht, J. Stötzel, O. Müller, J. Just und R. Frahm, "Quick-Scanning QEXAFS in grazing incidence: Surface science in sub-seconds," *J. Phys. Conf. Ser.* 430, 012124 (2013). [16](#)
- [46] C.-W. Pao, J.-L. Chen, J.-F. Lee, M.-C. Tsai, C.-Y. Huang, C.-C. Chiu, C.-Y. Chang, L.-C. Chiang und Y.-S. Huang, "The new X-ray absorption fine-structure beamline with sub-second time resolution at the Taiwan Photon Source," *J. Synchrotron Rad.*, 28, 930-938 (2021). [16](#), [19](#)
- [47] M. Scholz, F. Holch, C. Sauer, M. Wiessner, A. Schöll und F. Reinert, "Core Hole-Electron Correlation in Coherently Coupled Molecules," *Phys. Rev. Lett.* 111, 048102 (2013). [16](#)
- [48] H. Yuzawa, M. Nagasaka und N. Kosugi, "In Situ Soft X-ray Absorption Spectroscopy Applied to Solid-Liquid Heterogeneous Cyanopyrazine Hydration Reaction on Titanium Oxide Catalyst," *J. Phys. Chem. C* 119, 7738-7745 (2015). [16](#)
- [49] C. Jansing, H. Wahab, H. Timmers, A. Gaupp und H.-C. Mertinsa, "Soft X-ray refractive index by reconciling total electron yield with specular reflection: experimental determination of the optical constants of graphite," *J. Synchrotron Rad.* 25, 1433-1443 (2018). [16](#)

- [50] J. Weisshaupt, A. Rouzee, M. Woerner, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. L. Shirley und A. Borgschulte, “Ultrafast modulation of electronic structure by coherent phonon excitations,” *Phys. Rev. B* 95(8), 081101 (2017). [16](#)
- [51] R. Geneaux, H. J. B. Marroux, A. Guggenmos, D. M. Neumark und S. R. Leone, “Transient absorption spectroscopy using high harmonic generation: a review of ultrafast X-ray dynamics in molecules and solids,” *Phil. Trans. R. Soc. A* 377, 20170463 (2019). [16](#)
- [52] S. L. Cousin, F. Silva, S. Teichmann, M. Hemmer, B. Buades und J. Biegert, “High-flux table-top soft xray source driven by sub-2-cycle, CEP stable, 1.85- μm 1-kHz pulses for carbon K-edge spectroscopy,” *Opt. Lett.* 39, 5383–5386 (2014). [16](#)
- [53] D. Popmintchev, B. R. Galloway, M.-C. Chen, F. Dollar, C. A. Mancuso, A. Hankla, L. Miaja-Avila, G. O’Neil, J. M. Shaw, G. Fan, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, H. C. Kapteyn, T. Popmintchev und M. M. Murnane, “Near- and Extended-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy Using Ultrafast Coherent High-Order Harmonic Supercontinua,” *Phys. Rev. Lett.* 120, 093002 (2018). [16](#)
- [54] C. Kleine, M. Ekimova, G. Goldsztejn, S. Raabe, C. Strüber, J. Ludwig, S. Yarlagadda, S. Eisebitt, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. T. J. Nibbering und A. Rouzeé, “Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Aqueous Solutions Using a Table-Top Femtosecond Soft X-ray Source,” *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 52–58 (2019). [16](#), [17](#), [20](#)
- [55] I. Mantouvalou, K. Witte, D. Grötzsch, M. Neitzel, S. Günther, J. Baumann, R. Jung, H. Stiel, B. Kanngießner und W. Sandner, “High average power, highly brilliant laser-produced plasma source for soft X-ray spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.* 86, 035116 (2015). [16](#), [21](#)
- [56] M. Müller, M. Schellhorn und K. Mann, “Laboratory-scale near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy with a laser-induced plasma source,” *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 1779-1785 (2019). [16](#), [17](#), [22](#)
- [57] P. Wachulak, M. Duda, A. Bartnik, A. Sarzyński, Ł. Wegrzyński, M. Nowak, A. Jancarek und H. Fiedorowicz, “Compact system for near edge X-ray fine structure (NEXAFS) spectroscopy using a laserplasma light source,” *Opt. Express* 26, 8260–8274 (2018). [16](#), [22](#)
- [58] C. Peth, F. Barkusky und K. Mann, “Near-edge x-ray absorption fine structure measurements using a laboratory-scale XUV source,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41(10), 105202 (2008). [16](#), [17](#)
- [59] T. Feng, A. Heilmann, M. Bock, L. Ehrentraut, T. Witting, H. Yu, H. Stiel, S. Eisebitt und M. Schnürer, “27 W 2.1 μm OPCPA system for coherent soft X-ray generation operating at 10 kHz,” *Optics Express* Vol. 28, Issue 6, pp. 8724-8733 (2020). [17](#)

- [60] B. Buades, A. Picón, E. Berger, I. León, N. Di Palo, S. L. Cousin, C. Cocchi, E. Pellegrin, J. H. Martin, S. Mañas-Valero, E. Coronado, T. Danz, C. Draxl, M. Uemoto, K. Yabana, M. Schultze, S. Wall, M. Zürich und J. Biegert, “Attosecond state-resolved carrier motion in quantum materials Probed by soft x-ray XANES,” *Appl. Phys. Rev.* 8, 011408 (2021). [17](#)
- [61] C. Schmidt, Y. Pertot, T. Balciunas, K. Zinchenko, M. Matthews, H. J. Wörner und J-P. Wolf, “High-order harmonic source spanning up to the oxygen K-edge based on filamentation pulse compression,” *Optics Express* Vol. 26, Issue 9, pp. 11834-11842 (2018). [17](#)
- [62] B. Wolter, M. G. Pullen, M. Baudisch, M. Sclafani, M. Hemmer, A. Senftleben, C. D. Schröter, J. Ullrich, R. Moshhammer und J. Biegert, “Strong-field physics with Mid-IR fields,” *Phys. Rev. X* 5(2), 021034 (2015). [17](#)
- [63] X. Ren, J. Li, Y. Yin, K. Zhao, A. Chew, Y. Wang, S. Hu, Y. Cheng, E. Cunningham, Y. Wu, M. Chini und Z. Chang, “Attosecond light sources in the water window,” *J. Opt.* 20(2), 023001 (2018). [17](#)
- [64] P. Grossmann, I. Rajkovic, R. Moré, J. Norpoth, S. Techert, C. Jooss und K. Mann, “Time-resolved near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy on photo-induced phase transitions using a tabletop soft-x-ray spectrometer,” *Rev. Sci. Instrum.* 83(5), 053110 (2012). [17](#)
- [65] P. Wachulak, M. Duda, A. Bartnik, Ł Węgrzyński, T. Fok und H. Fiedorowicz, “NEXAFS at nitrogen K-edge and titanium L-edge using a laser-plasma soft-x-ray source based on a double-stream gas puff target,” *APL Photonics* 4(3), 030807 (2019). [17](#)
- [66] M. Müller, F.-C. Köhl, P. Großmann, P. Vrba und K. Mann, “Emission properties of ns and ps laser-induced soft x-ray sources using pulsed gas jets,” *Opt. Express* 21, 12831 (2013). [17](#)
- [67] D. Adjei, M.G. Ayele, P. Wachulak, A. Bartnik, Ł. Węgrzynski, H. Fiedorowicz, L. Vyšín, A. Wiechec, J. Lekki, W.M. Kwiatek, L. Pina, M. Davidková und L. Juha, “Development of a compact laser-produced plasma soft X-ray source for radiobiology experiments,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 364, 27 (2015). [17](#)
- [68] A. S. Moore, T. M. Guymer, J. L. Kline, J. Morton, M. Taccetti, N. E. Lanier, C. Bentley, J. Workman, B. Peterson, K. Mussack, J. Cowan, R. Prasad, M. Richardson, S. Burns, D. H. Kalantar, L. R. Benedetti, P. Bell, D. Bradley, W. Hsing und M. Stevenson, “A soft x-ray transmission grating imaging-spectrometer for the National Ignition Facility,” *Rev. Sci. Instrum.* 83, 10 (2012). [17](#)
- [69] C. Fujikawa, N. Yamaguchi, T. Hara, T. Kawachi, H. Oyama, K. Ando und Y. Aoyagi, “In situ calibration of a flat-field grazing incidence spectrograph with an x-ray charge-coupled device camera using a transmission grating and a laser-produced plasma for x-ray laser research,” *Rev. Sci. Instrum.* 69, 2849 (1998). [17](#)

- [70] O. Dhez, H. Ade und S.G. Urquhart, “Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers,” JESRA, Volume 128, Issue 1 (2003). [17](#)
- [71] B. Watts, S. Swaraj, D. Nordlund, J. Lüning und H. Ade, “Calibrated NEXAFS spectra of common conjugated polymers”, J. Chem. Phys. 134, 024702 (2011). [17](#)
- [72] T. Wilhein, D. Hambach, B. Niemann, M. Berglund, L. Rymell und H.M. Hertz, “Off-axis reflection zone plate for quantitative soft x-ray source characterization,” Appl. Phys. Lett. 71, 190 (1997). [17](#), [18](#)
- [73] M. Ibek, T. Leitner, A. Erko, A. Firsov und P. Wernet, “Monochromatizing and focussing femtosecond high-order harmonic radiation with one optical element,” Rev. Sci. Instrum. 84, 103102 (2013). [17](#), [18](#)
- [74] C. Braig, H. Lochel, A. Firsov, M. Brzhezinskaya, A. Hafner, J. Rehanek, M. Wojcik, A. Macrander, L. Assoufid und A. Erko, “Hard x-ray spectroscopy and imaging by a reflection zone plate in the presence of astigmatism,” Optics letters 41, 29 (2016). [18](#)
- [75] Z. Yin, J. Rehanek, H. Löchel, C. Braig, J. Buck, A. Firsov, J. Viehhaus, A. Erko und S. Techert, “Highly efficient soft X-ray spectrometer based on a reflection zone plate for resonant inelastic X-ray scattering measurements,” Opt. Express 25, 10984 (2017). [18](#)
- [76] A. Erko, A. Firsov und F. Senf, “Novel parallel vacuum ultra-violet/X-ray fluorescence spectrometer,” Spectrochim. Acta B, 67, Pages 57-63 (2012). [18](#)
- [77] M. Bigas, E. Cabruja, J. Forest und J. Salvi, “Review of CMOS image sensors,” Microelectron. J. 37, 433-451 (2006). [18](#)
- [78] P. Vu, B. Fowler, C. Liu, J. Balicki, S. Mims, H. Do und D. Laxson, “Design of prototype scientific CMOS image sensors,” Proc. SPIE 7021, High Energy, Optical, and Infrared Detectors for Astronomy III, 702103 (2008). [18](#)
- [79] W.X. Wang, Z.X. Ling, C. Zhang, Z.Q. Jia, X.Y. Wang, Q. Wu, W.M. Yuan und S.N. Zhang, “Characterization of a BSI sCMOS for soft X-ray imaging spectroscopy,” J. Instrum. 14, 02025-02025 (2019). [18](#)
- [80] K. Desjardins, H. Popescu, P. Mercère, C. Meneglier, R. Gaudemer, K. Thånell und N. Jaouen, “Characterization of a back-illuminated CMOS Camera for soft x-ray coherent scattering,” AIP Conf. Proc. 2054, 060066 (2019). [18](#)
- [81] T. Harada, N. Teranishi, T. Watanabe, Q. Zhou, X. Yang, J. Bogaerts und X. Wang, “Energy- and spatial-resolved detection using a backside-illuminated CMOS sensor in the soft X-ray region,” Appl. Phys. Express 12, 082012 (2019). [18](#)
- [82] N. Narukage, S. Ishikawa, T. Sakao und X. Wang, “High-speed back-illuminated CMOS sensor for photoncounting-type imaging-spectroscopy in the soft X-ray range,” Nucl. Instrum. Meth. A 950, 162974 (2020). [18](#)

- [83] S. Serkez, G. Geloni, S. Tomin, G. Feng, E. V. Gryzlova, A. N. Grum-Grzhimailo und M. Meyer, "Overview of options for generating high-brightness attosecond x-ray pulses at Free-Electron Lasers and applications at the European XFEL," *J. Opt.* 20 024005 (2018). [19](#)
- [84] A. A. Zholents und M.S. Zolotarev, "Femtosecond X-Ray Pulses of Synchrotron Radiation," *Phys. Rev. Lett.*(76), 912 (1996). [19](#)
- [85] S. Khan, K. Holldack, T. Kachel, R. Mitzner und T. Quast, "Femtosecond Undulator Radiation from Sliced Electron Bunches," *Phys. Rev. Lett.* 97, 074801 (2006). [19](#)
- [86] H. Enquist, A. Jurgilaitis, A. Jarnac, A. U. J. Bengtsson, M. Burza, F. Curbis, C. Disch, J. C. Ekström, M. Harb, L. Isaksson, M. Kotur, D. Kroon, F. Lindau, E. Mansten, J. Nygaard, A. I. H. Persson, V. T. Pham, M. Rissi, S. Thorin, C.-M. Tu, E. Wallén, X. Wang, S. Werin und J. Larsson, "FemtoMAX – an X-ray beamline for structural dynamics at the short-pulse facility of MAX IV," *J. Synchrotron Rad.* 25, 570-579 (2018). [19](#)
- [87] R. Wood, W. T. Silfvast, H. W. K. Tom, W. H. Knox, R. L. Fork, C. H. Brito-Cruz, M. C. Downer und P. J. Maloney, "Effect of laser pulse duration on shortwavelength emission from femtosecond and picosecond laser-produced Ta plasmas," *Appl. Phys. Lett.* 53, 654 (1988). [19](#), [94](#)
- [88] M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, M. D. Rosen und R. W. Falcone, "Ultrafast X-ray Pulses from Laser-Produced Plasmas," *Science*. 1991 Feb 1;251(4993):531-6 (1991). [19](#), [94](#)
- [89] J. Li, J. Lu, A. Chew, S. Han, J. Li, Y. Wu, H. Wang, S. Ghimire und Z. Chang, "attosecond science based on high harmonic generation from gases and solids," *Nat. Commun.* 11, 2748 (2020). [19](#)
- [90] A. D. Smith, T. Balciunas, Y. Chang, C. Schmidt, K. Zinchenko, F. B. Nunes, E. Rossi, V. Svoboda, Z. Yin, J.P. Wolf und H. J. Wörner, "Femtosecond Soft-X-ray Absorption Spectroscopy of Liquids with a Water-Window High-Harmonic Source," *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11 (6), 1981-1988 (2020). [20](#)
- [91] B. E. v. Kuiken, H. Cho, K. Hong, M. Khalil, R. W. Schoenlein, T. K. Kim und N. Huse, "Time-Resolved X-ray Spectroscopy in the Water Window: Elucidating Transient Valence Charge Distributions in an Aqueous Fe(II) Complex," *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 465-470 (2016). [20](#)
- [92] M. V. Nardi, F. Detto, L. Aversa, R. Verucchi, G. Salviati, S. Iannotta und M. Casarin, "Electronic properties of CuPc and H2Pc: an experimental and theoretical study," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 12864-12881 (2013). [20](#)
- [93] D. Pop, B. Winter, W. Freyer, I. V. Hertel und W. Widdra, "Electronic Structure of Metal-Free Porphyrazines in Thin Films," *J. Phys. Chem. B*, 107, 11643-11647 (2003). [20](#)

- [94] W. Freyer, C. C. Neacsu und M. B. Raschke, "Absorption, luminescence, and Raman spectroscopic properties of thin films of benzo-annelated metal-free porphyrazines," *J. Lumin.* 128, 661-672 (2008). [20](#), [71](#)
- [95] R. D. Xia, M. Campoy-Quiles, G. Heliotis, P. Stavrinou, K. S. Whitehead und D. D. C. Bradley, "Significant improvements in the optical gain properties of oriented liquid crystalline conjugated polymer films," *Synthetic Metals* 155, 274-278 (2005). [20](#)
- [96] A. Devižis, A. Serbenta, K. Meerholz, D. Hertel und V. Gulbinas, "Excited state relaxation in poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole) films," *J. Chem. Phys.* 131, 104902 (2009). [20](#)
- [97] A. Dey, N. Chandrasekaran, D. Chakraborty, P. Johari, C. R. McNeill, A. Rao und D. Kabra, "Kinetics of thermally activated triplet fusion as a function of polymer chain packing in boosting the efficiency of organic light emitting diodes," *npj Flex Electron* 2, 28 (2018). [20](#)
- [98] K. Witte, "Einzelsschuss Röntgen Absorptions-Spektroskopie an organischen Molekülen," Berlin, Technische Universität Berlin, Dissertation (2017). [21](#)
- [99] J. M.-Albrecht, "Optimization of data evaluation methods for soft X-ray transmission NEXAFS spectrometry," Technische Universität Berlin, Bachelorarbeit (2017). [21](#)
- [100] F. Prinzessin zu Stolberg-Wernigerode, "Aufbau einer durchstimmbaren Pump-Strecke für Labor-NEXAFS Untersuchungen," Technische Universität Berlin Bachelorarbeit (2018). [22](#), [58](#), [61](#)
- [101] Q. D. Le, "Charakterisierung eines Farbstofflasers für optische Anregung von Biomolekülen," Technische Universität Berlin, Bachelorarbeit (2019). [22](#), [59](#)
- [102] D. Dahm, "Herstellung und Charakterisierung von Dunnschichtproben mittels Rotationsbeschichtung für zeitaufgelöste Röntgenabsorptions-Spektroskopie," Technische Universität Berlin, Bachelorarbeit (2019). [22](#), [61](#)
- [103] L. Glöggler, "First pump-Probe NEXAFS experiments using a laser-produced plasma source," Technische Universität Berlin, Masterarbeit (2019). [22](#), [61](#)
- [104] K. Dammer, "Towards laboratory NEXAFS spectroscopy on liquid samples," Technische Universität Berlin, Masterarbeit (2020). [22](#), [61](#), [71](#), [91](#)
- [105] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis, "X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92," *Atomic Data and Nuclear Data Tables* Vol. 54 (no.2), 181-342 (1993). [27](#)
- [106] W. Koch und M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition," Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH (2001). [27](#)

- [107] P. Hohenberg und W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.* 136, B864 (1964). [27](#)
- [108] C. J. Cramer, "Essentials Of Computational Chemistry : Theories and Models," West Sussex, England ; New York :J. Wiley (2002). [27](#)
- [109] M. E. Casida, "Recent Advances in Density Functional Methods Vol. Volume 1," *Recent Advances in Computational Chemistry* 155-192, World Scientific (1995). [28](#)
- [110] M. Petersilka , U. J. Gossmann und E. K. U. Gross, "Time-Dependent Optimized Effective Potential in the Linear Response Regime," Dobson J.F., Vignale G., Das M.P. (eds) *Electronic Density Functional Theory*. Springer, Boston, MA. (1998). [28](#)
- [111] M.A.L. Marques und E.K.U. Gross, "Time-Dependent Density Functional Theory," *Annual Review of Physical Chemistry*, 55:1, 427-455 (2004). [28](#)
- [112] M. Gouterman, C. Weiss und H. Kobayashi, "Spectra of porphyrins: Part III. Self-consistent molecular orbital calculations of porphyrin and related ring systems," *J. Mol. Spectrosc.* 16 415 (1965). [29](#)
- [113] D. Attwood und A. Sakdinawat, "X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications (2nd ed.)," Cambridge: Cambridge University Press (2017). [36](#)
- [114] M. Brzhezinskaya, A. Firsov, K. Holldack, T. Kachel, R. Mitzner, N. Pontius, J. S. Schmidt, M. Sperling, C. Stamm, A. Föhlisch und A. Erko, "A novel monochromator for experiments with ultrashort X-ray pulses," *J Synchrotron Radiat.* 20(Pt 4):522-30 (2013). [36](#)
- [115] P. Baumgärtel, M. Witt, J. Baensch, M. Fabarius, A. Erko, F. Schäfers und H. Schirmacher, "RAY-UI: A Powerful and Extensible User Interface for RAY," *AIP Conf. Proc.* 1741, 040016 (2016). [36](#)
- [116] P. Baumgärtel, P. Grundmann, T. Zeschke, A. Erko, J. Viefhaus, F. Schäfers und H. Schirmacher, "RAY-UI: New Features and Extensions," *AIP Con. Proc.* 2054, 060034 (2019). [36](#)
- [117] F. Neese, "The ORCA program system," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* 2 (1): 73–78 (2012). [68](#)
- [118] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek und G. R. Hutchison, "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform," *J Cheminform* 4, 17 (2012). [68](#)
- [119] W. L. Koltun, "Precision space-filling atomic models," *Biopolymers*. Bd. 3, Nr. 6, S. 665–679 (1965). [69](#)
- [120] A. A. Cordones, C. Das Pemmaraju, J. H. Lee, I. Zegkinoglou, M.-E. Ragoussi, F. J. Himpsel, G. de la Torre und R. W. Schoenlein, "Excited-State Charge Distribution of a Donor- π -Acceptor Zn Porphyrin Probed by N K-Edge Transient Absorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.*, 12, 1181-1188 (2021). [94](#)

- [121] M. Kowalewski, B. P. Fingerhut, K. E. Dorfman, K. Bennett und S. Mukamel, "Simulating Coherent Multidimensional Spectroscopy of Nonadiabatic Molecular Processes: From the Infrared to the X-ray Regime," *Chem. Rev.*, 117, 19, 12165–12226 (2017). [94](#)
- [122] F. Segatta, A. Nenov, S. Orlandi, A. Arcioni, S. Mukamel und M. Garavelli, "Exploring the capabilities of optical pump X-ray probe NEXAFS spectroscopy to track photo-induced dynamics mediated by conical intersections," *Faraday Discuss.*, 221, 245-264 (2020). [95](#)
- [123] C. Ehlert, M. Guhr und P. Saalfrank, "An efficient first principles method for molecular pump-probe NEXAFS spectra: Application to thymine and azobenzene," *J. Chem. Phys.* 149, 144112 (2018). [95](#)
- [124] J. Probst, C. Braig und A. Erko, "Flat Field Soft X-ray Spectrometry with Reflection Zone Plates on a Curved Substrate," *Appl. Sci.*, 10, 7210 (2020). [95](#)
- [125] Y. Hattori, S. Gutiérrez, J. Meng, K. Zheng und J. Sá, "Role of the Metal Oxide Electron Acceptor on Gold-Plasmon Hot-Carrier Dynamics and Its Implication to Photocatalysis and Photovoltaics," *ACS Appl. Nano Mater.* 4, 2052-2060 (2021). [95](#)
- [126] Y. Hattori, M. Abdellah, J. Meng, K. Zheng und J. Sá, "Simultaneous hot electron and hole injection upon excitation of gold surface plasmon," *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 3140–3146 (2019). [95](#)
- [127] K. Nakamura, T. Oshikiri, K. Ueno, Y. Wang, Y. Kamata, Y. Kotake und H. Misawa, "Properties of plasmon-induced photoelectric conversion on a TiO₂/NiO p-n junction with Au nanoparticles," *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 1004–1009 (2016). [95](#)

Kapitel 5

Anhang

5.0.1 ORCA 4.0 input TAP

```
! UKS B3LYP ZORA-def2-TZVP def2/J RIJCOSX TightSCF Grid5 ZORA
```

```
%method SpecialGridAtoms 6  
SpecialGridIntAcc 7  
end
```

```
%maxcore 8000  
%tddft  
NRoots 100  
MaxDim 1000  
OrbWin[0] = 8,8,-1,-1  
OrbWin[1] = 8,8,-1,-1
```

```
DoQuad True  
TDA True  
end
```

```
%output  
Print[P_Basis ]2  
Print[P_MOs ] 1  
end
```

```
* xyz 0 1  
C -0.28429 1.62831 -0.39925  
C -0.43031 0.30060 -0.26407  
C 1.14263 1.89454 -0.32597  
H -1.07295 2.35768 -0.52957  
C 0.94343 -0.26046 -0.10732  
N 1.81700 0.67750 -0.14152  
N 1.69214 3.06680 -0.37083  
N 1.26927 -1.65110 0.04545  
C 2.44615 -2.19120 0.12737  
C 4.60540 -2.44817 0.17830
```

N 3.61854 -1.53301 0.09201
H 3.73590 -0.52312 0.01044
C 3.09030 3.36010 -0.28061
C 3.62629 4.62418 -0.03587
C 5.00965 4.44839 0.00417
C 5.24696 3.10759 -0.21446
H 5.76596 5.20023 0.18502
N 4.08359 2.45747 -0.41295
H 3.97325 1.46023 -0.63687
N 6.54947 2.51674 -0.21864
C 6.82104 1.25102 -0.15533
C 8.16247 0.64602 -0.14666
C 7.95209 -0.67547 -0.03097
C 6.49985 -0.88922 0.03606
H 8.70384 -1.45177 0.01018
N 5.87078 0.22394 -0.03152
N 5.87461 -2.17544 0.15584
C 4.05262 -3.73063 0.28229
C 2.66843 -3.54663 0.25021
H 1.90886 -4.31611 0.30112
C 2.85924 5.93244 0.16347
C 4.73409 -5.09805 0.39905
C 6.27461 -5.00266 0.40494
C -1.78319 -0.42027 -0.27563
C 9.50564 1.37273 -0.24342
C 10.69141 0.38324 -0.19932
C 3.82454 7.11251 0.41393
H 4.43251 6.93833 1.32806
H 3.26047 8.06000 0.55527
H 4.51157 7.25038 -0.44907
C 2.03266 6.24365 -1.10011
H 2.69787 6.33993 -1.98553
H 1.47378 7.19678 -0.97850
H 1.29130 5.44529 -1.30901
C 1.92299 5.80646 1.38179
H 2.50855 5.58341 2.29988
H 1.17624 4.99846 1.24199
H 1.36408 6.75322 1.54577
C -2.65516 0.12067 0.87576
H -2.16099 -0.05959 1.85512
H -3.64755 -0.38004 0.88765
H -2.82811 1.21290 0.76967
C -2.48748 -0.15828 -1.62198
H -2.65615 0.92806 -1.78184
H -3.47712 -0.66361 -1.65366
H -1.87144 -0.54258 -2.46369
C -1.63180 -1.94377 -0.09447
H -1.14866 -2.18031 0.87789
H -1.03105 -2.38283 -0.91961
H -2.62653 -2.44010 -0.10391

```

H 6.64771 -4.54884 -0.53835
H 6.72914 -6.01354 0.49127
H 6.63146 -4.40065 1.26813
C 4.28587 -5.77063 1.71173
H 4.58332 -5.15207 2.58612
H 4.75091 -6.77462 1.81916
H 3.18315 -5.90330 1.73838
C 4.30892 -5.97264 -0.79755
H 4.62255 -5.50087 -1.75407
H 3.20681 -6.11027 -0.82304
H 4.77492 -6.97998 -0.73549
H 10.69094 -0.19078 0.75263
H 11.65929 0.92546 -0.27025
H 10.63861 -0.33374 -1.04705
C 9.64213 2.35027 0.93996
H 9.59603 1.80074 1.90517
H 8.83246 3.10935 0.93388
H 10.61191 2.89142 0.89239
C 9.56803 2.15220 -1.57066
H 9.46984 1.45850 -2.43364
H 10.53563 2.69134 -1.66404
H 8.75448 2.90465 -1.63539
*
```

5.0.2 ORCA 4.1 input F8BT

```
! UKS B3LYP ZORA-def2-TZVP def2/J RIJCOSX TightSCF Grid5 ZORA
```

```
%output
Print[P_Basis ]2
Print[P_MOs ] 1
end
```

```
* xyz 0 1
C -0.75805 -1.28360 2.47189
C 0.00489 -0.10592 2.54748
C 1.30957 -0.07676 2.03811
H -0.41772 0.78264 2.99821
C 1.82422 -1.24062 1.46416
H 1.89811 0.82966 2.09005
C 1.08907 -2.41362 1.38732
C -0.22191 -2.44286 1.88958
H -0.82735 -3.33462 1.84496
H -1.76605 -1.29681 2.86569
C 3.11814 -1.46214 0.86492
C 4.17569 -0.58180 0.69932
C 5.33681 -1.03741 0.06191
H 4.10646 0.44132 1.04560
C 5.46362 -2.37985 -0.41609
```

H 6.10955 -0.29934 -0.04929
C 4.34436 -3.23807 -0.20337
C 3.18737 -2.76180 0.42704
H 4.31742 -4.26494 -0.49692
C 1.89845 -3.52253 0.71546
C 6.74018 -2.84161 -1.12237
C 7.88923 -1.99776 -1.14860
C 9.08140 -2.36588 -1.78703
H 7.91565 -1.03395 -0.67518
C 9.19783 -3.59040 -2.43317
H 9.92575 -1.68805 -1.77782
C 8.11115 -4.44997 -2.43918
H 10.12327 -3.86373 -2.92459
C 6.88347 -4.09500 -1.79452
N 5.91133 -5.03609 -1.90456
N 8.14678 -5.65849 -3.05341
S 6.63194 -6.24114 -2.77275
C 1.30496 -3.94882 -0.67153
C 0.04521 -4.82287 -0.68822
H 2.07920 -4.52691 -1.22226
H 1.10348 -3.02343 -1.25740
C -0.41706 -5.11237 -2.12219
H -0.78193 -4.32750 -0.14499
H 0.28750 -5.80273 -0.23447
C -1.63173 -6.04927 -2.11365
H 0.41127 -5.59994 -2.68283
H -0.68120 -4.15911 -2.63067
C -2.09074 -6.38659 -3.53610
H -2.46664 -5.56564 -1.55996
H -1.35728 -6.99312 -1.59190
C -3.28772 -7.34487 -3.50507
H -1.25225 -6.86742 -4.08704
H -2.37683 -5.45043 -4.06416
C -3.74899 -7.70170 -4.92200
H -4.12745 -6.86600 -2.95444
H -2.99621 -8.27697 -2.97173
C -4.93611 -8.66018 -4.88677
H -2.91472 -8.18488 -5.47606
H -4.04844 -6.77707 -5.46179
H -4.65593 -9.60305 -4.37010
H -5.25011 -8.90314 -5.92362
H -5.79304 -8.19419 -4.35513
C 2.23526 -4.71059 1.67941
C 1.06033 -5.30901 2.48381
H 2.95836 -4.35594 2.44878
H 2.74324 -5.50218 1.08611
C 1.48775 -6.54579 3.28265
H 0.68060 -4.54877 3.19740
H 0.22539 -5.61029 1.83597
C 0.28931 -7.11943 4.05171

```

H 2.29870 -6.27582 3.99412
H 1.86946 -7.31703 2.57767
C 0.66369 -8.39040 4.82084
H -0.09190 -6.35434 4.76380
H -0.51952 -7.36662 3.32832
C -0.55974 -8.95605 5.55373
H 1.46457 -8.15695 5.55634
H 1.04439 -9.15170 4.10452
C -0.20944 -10.24115 6.31093
H -0.94101 -8.19728 6.27253
H -1.35925 -9.17867 4.81241
C -1.43240 -10.80392 7.03031
H -2.23424 -11.04350 6.29941
H -1.81958 -10.06848 7.76743
H -1.15341 -11.73408 7.56848
H 0.58415 -10.02966 7.06014
H 0.16778 -11.00459 5.59590
*
```

5.0.3 Software

Mit Hilfe der Software lässt sich die LPQ und die CCD-Kamera steuern. Es können verschiedene Messmodi eingestellt werden, sowie alle in der Messung wichtigen Parameter. Die Software zeigt das letzte aufgenommene CCD Bild, das Proben- und Referenzspektrum sowie das NEXAFS-Spektrum. Der Quellfleck wird nach jedem Bild mit einem 2D-Gaußfit ausgewertet.



Abbildung 5.1: LabVIEW Programmoberfläche (linke Seite) zur Ansteuerung des Spektrometers.

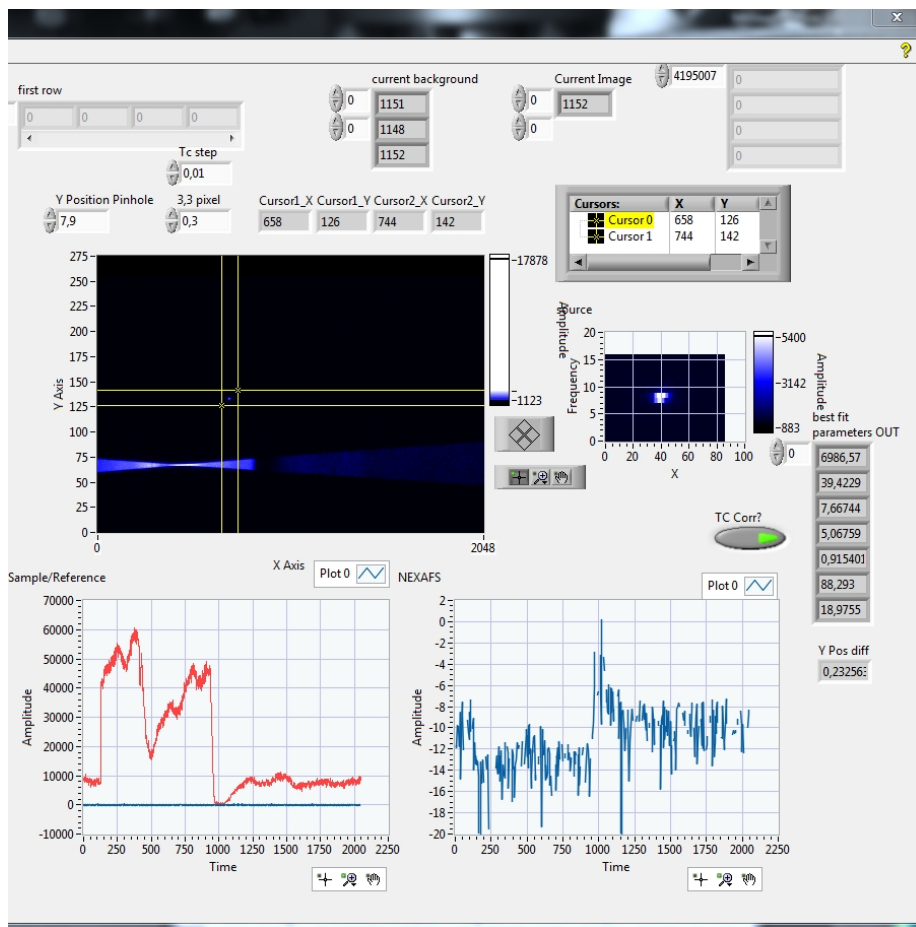


Abbildung 5.2: LabVIEW Programoberfläche (rechte Seite) zur Ansteuerung des Spektrometers.

Kapitel 6

Danksagung

Ohne die Unterstützung zahlreicher Personen hätte diese Arbeit nicht realisiert werden können. Für die vielfältige Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Als Erstes möchte ich Birgit Kanngießer für die Möglichkeit zu promovieren danken und dafür, dass Sie eine so nette Arbeitsgruppenatmosphäre geschaffen hat, in der sich alle wohlfühlen. Jens Biegert und Holger Stiel möchte ich als Gutachter ebenfalls danken. Danke an Holger auch für die Zeit am MBI und, dass ich dort oft Teile plündern durfte. Die Teile habe ich natürlich alle irgendwann zurückgegeben. Ein besonderes Dankeschön, von dem wir beide wissen, dass ich es nicht sinnvoll in Worte fassen kann, geht an Ioanna Mantouvalou. Niemand beherrscht die Kunst der waffensystem-gestützten Studentenmotivation besser als Nina. Hier auch das Dankeschön an Veronika Szwedowski-Rammert und Katharina Witte für die Bereitstellung besagter Waffen. Kathy a.k.a. LaLa möchte ich auch dafür danken, dass ich sie nach vier Jahren immer noch fragen kann, wo im Labor was liegt, und Sie es weiß und das, obwohl ich es bereits woanders hin "sortiert" habe. Danke an Daniel Grötzsch für die Hilfe beim CAD und als Ansprechpartner bei allen Problemen in Labor. Danke auch an's *Team*. Besonders hervorzuheben sind dabei Sebastian Praetz, Steffen Staeck und Richard Gnewkow für gute Leistung bei Freizeitaktivitäten und in der Mensa. Schön, dass Richard mir erstmal aus Prinzip bei allem widerspricht. Danke an Frank Förstes Bart und Keller. Ein Gruppendankeschön geht an alle Studenten, die ich in den letzten Jahren betreut habe. Danke an Ruth Reusch, Felicitas Stolberg, Quoc Dung Le, Lisa Glöggler, Katharina Dammer, Diana Dahm und Tobias Meurer. Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie und meiner Freundin bedanken.