Charakterisierung einer XUV-Laserplasmaquelle und ihre Anwendung in der NEXAFS-Spektroskopie an organischen Molekülen

Dipl.-Phys. Michael Beck
aus München

Von der Fakultät II
(Mathematik und Naturwissenschaften)
der Technischen Universität Berlin
zu Verleihung des akademischen Grades
D o k t o r d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Prof. Dr. M.Dähne (Vorsitzender)
Prof. Dr. W.Sandner (Berichter)
Prof. Dr. G.Renger (Berichter)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 4.November 2002

Berlin 2002
D 83

Mehr Licht.

J.W. von Goethe

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis i

Abbildungsverzeichnis iii

Abkürzungsverzeichnis v

1 Einleitung 1

2 Grundlagen und Auswahl der experimentellen Methodik 7
2.1 Röntgenquellen . . . 7
2.1.1 Laser induziertes Plasma . . . 8
2.1.1.1 Grundlagen Plasma . . . 8
2.1.1.2 Absorption von Laserstrahlung . . . 11
2.1.1.3 Emission . . . 13
2.1.2 Synchrotronstrahlung . . . 17
2.1.3 Weitere Quellen . . . 18
2.2 Optiken für den XUV-Bereich . . . 21
2.3 Spektroskopietechnik . . . 24
2.3.1 Spektrographentypen . . . 25
2.3.2 Spalt-Gitter-Spektrograph . . . 25
2.3.3 Auslegung des Spalt-Gitter-Spektrographen . . . 26
2.4 Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante (NEXAFS) . . . 28
2.5 Mit NEXAFS verwandte Techniken . . . 35

3 Experimentelles 37
3.1 Laser . . . 37
3.1.1 ns-Laser . . . 37
3.1.2 ps-*burst-mode*-Laser . . . 37
3.2 Spektrometer . . . 38
3.2.1 Aufbau . . . 38
3.2.2 Target . . . 41
3.2.3 Gitter . . . 44
3.2.4 Probenhalterung . . . 45
3.2.5 Detektion . . . 47
3.2.5.1 XUV-Diode . . . 47
3.2.5.2 CCD-Kamera . . . 47
3.2.6 Datenerfassung . . . 47
3.2.6.1 Auswertung . . . 48

3.2.6.2 Fehlerbetrachtung . . . 49
3.3 Probenpräparation . . . 52
3.4 Quellgrößenmessungen . . . 53
3.4.1 Aufbau . . . 54
3.4.2 Fresnelsche Zonenplatte . . . 55
3.5 Zeitabhängige Messungen . . . 55
3.5.1 Aufbau . . . 55
3.5.2 Detektion . . . 55
3.6 UV/Vis-Untersuchungen . . . 56

4 XUV-Emissionsuntersuchungen 57
4.1 Spektrale Eigenschaften . . . 57
4.1.1 Spektrale Charakteristika . . . 57
4.1.2 Intensitätsabhängigkeit des Spektrums . . . 61
4.2 Quellgröße . . . 68
4.3 Zeitliches Verhalten der XUV-Emission . . . 70
4.4 Vergleich mit anderen Laserplasmaquellen . . . 70

5 XUV-Absorptionsuntersuchungen 72
5.1 Aluminium . . . 74
5.2 Siliziumnitrid (Si_3N_4) . . . 76
5.3 Polyethylen-Terephthalat (PET) . . . 78
5.4 Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin ($TAPH_2$) . . . 79
5.4.1 Präparation . . . 80
5.4.2 Ergebnisse . . . 80
5.4.3 Interpretation . . . 83
5.5 Pseudoisocyanin (PIC) . . . 86
5.5.1 Präparation . . . 87
5.5.2 Ergebnisse und Interpretation . . . 89
5.6 β-Carotin . . . 95
5.6.1 Präparation . . . 98
5.6.2 Ergebnisse . . . 100
5.6.3 Interpretation . . . 104

6 Zusammenfassung und Ausblick 107
6.1 Emissionsspektroskopie . . . 107
6.2 Absorptionsspektroskopie . . . 108
6.3 *pump-probe*-Spektroskopie . . . 110

A Brillanz(en) 112

B UV-Photoelektronenspektrokopie 113

Literaturverzeichnis 114

Abbildungsverzeichnis

1.1 Übersicht über das elektromagnetische Spektrum. 2
1.2 Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante (schematisch). 3
1.3 Absorption im Wasserfenster. 5

2.1 Plasmen im Dichte-Temperatur-Diagramm 9
2.2 Lichtabsorption an der kritischen Dichte (schematisch). 13
2.3 Emissionsspektrum eines heißen Plasmas (schematisch). 14
2.4 Berechnete Ausdehnung der XUV-Quelle 16
2.5 Spitzenbrillanzen von Synchrotons, FEL und eines Laserplasmas. . . . 19
2.6 Schemazeichnung einer Fresnelschen Zonenplatte 24
2.7 Spaltgitterspektrograph (schematisch) 26
2.8 NEXAFS und pp-NEXAFS (schematisch). 29
2.9 K-Schalen-Spektren (schematisch). 31
2.10 UV/Vis-Termschema von PIC 33
2.11 Vergleich von NEXAFS-verwandten Methoden. 35

3.1 Zeitstruktur eines Laser*burst* und der resultierenden XUV-Strahlung. 38
3.2 Spektrometeraufbau (schematisch) 39
3.3 Spektrometeraufbau (Photo) 40
3.4 Ausdehnung des Laserfokus. 42
3.5 Aufbau der Plasmakammer (Photo). 43
3.6 Targethalterung (techn. Zeichnung). 43
3.7 Innenansicht der Plasmakammer. 44
3.8 Target mit Lasereinschuß 45
3.9 Transmissionsgitter in Detailansicht 45
3.10 Probenhalter im Strahlengang (Photo). 46
3.11 Probenträger (Detailansicht). 46
3.12 Zwei Spektren und die zugrunde liegenden Aufnahmen. 48
3.13 Fehlerabschätzung für die gemessenen Extinktionskoeffizienten. 50
3.14 Spektren, aufgenommen mit einem kontaminierten Chip. 52
3.15 Mikroskopaufnahme einer Probe. 53
3.16 Aufbau zur XUV-Quellgrößenmessung (Schemazeichnung). 54
3.17 Aufbau zur zeitaufgelösten Emissionsmessung (Schemazeichnung). . . 56

4.1 XUV-Emissionsspektren von Polymeren (Wasserfenster). 58
4.2 XUV-Emissionsspektren von Kupfer und Gold (Wasserfenster). 59
4.3 XUV-Emissionsspektrum von Kupfer (um 1 keV). 60
4.4 XUV-Emissionsspektrum von Kupfer (gesamter Spektralbereich). . . 60

4.5 XUV-Emissionsspektren von PET (Variation der Laserintensität). . . 63
4.6 Intensitätsabhängigkeit der XUV-Emission von PET. 64
4.7 Ionenpopulationen in Kohlenstoffplasmen. 65
4.8 Ionenpopulationen in Kupferplasmen. 65
4.9 XUV-Emissionsspektren von Kupfer (Variation der Laserintensität). . 66
4.10 Intensitätsabhängigkeit der XUV-Emission von Kupfer. 67
4.11 Ausdehnung eines PET-Plasmas. 69
4.12 Zeitliches Verhalten der XUV-Emission. 70

5.1 Strukturformeln der untersuchten Moleküle 73
5.2 XUV-Absorptionsspektrum von Aluminium (C K-Kante) 74
5.3 XUV-Absorptionsspektrum einer C-haltigen Schicht auf Aluminium. . 75
5.4 XUV-Absorptionsspektrum von Aluminium (N K-Kante). 75
5.5 XUV-Absorptionsspektrum von Si_3N_4 (C K-Kante). 76
5.6 XUV-Absorptionsspektrum von Si_3N_4 (N K-Kante). 77
5.7 UV/Vis-Absorptionsspektrum von Si_3N_4 77
5.8 XUV-Absorptionsspektrum von PET (C K-Kante). 78
5.9 Strukturformeln von verschiedenen Tetrapyrrolen. 80
5.10 UV/Vis-Absorptionsspektrum von $TAPH_2$. 81
5.11 XUV-Absorptionsspektrum von $TAPH_2$ (C K-Kante). 81
5.12 UPS-Spektrum von $TAPH_2$ (Gesamtansicht). 82
5.13 UPS-Spektrum von $TAPH_2$ (Detailansicht). 82
5.14 XUV-Absorptionsspektrum von $TAPH_2$ (N K-Kante). 83
5.15 Termschema von $TAPH_2$ (C K-Kante). 84
5.16 Termschema von $TAPH_2$ (N K-Kante). 85
5.17 UV/Vis-Absorptionsspektren von PIC (als Film und in Lösung). . . . 88
5.18 UV/Vis-Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum von PIC. . . 88
5.19 XUV-Absorptionsspektrum von PIC (C K-Kante). 89
5.20 Termschema von PIC (C K-Kante). 90
5.21 UV/Vis-Termschema von PIC. 91
5.22 Berechnete Populationsdichten der angeregten Zustände von PIC. . . 92
5.23 Differenz zweier XUV-Absorptionsspektren von PIC. (pp-NEXAFS) . 93
5.24 Mikroskopaufnahme der PIC-Probe nach Bestrahlung. 94
5.25 Schema des Energietransfer zwischen Chlorophyll und Carotinoiden. . 96
5.26 Optische Methoden zur Analyse des S_0-S_1-Übergangs. 96
5.27 Kombination von UPS und NEXAFS zur Analyse des S_0-S_1-Übergangs. 97
5.28 Niederschlagsrate und Massenspektren beim Auftragen von β-Carotin. 99
5.29 UV/Vis-Absorptionsspektren von β-Carotin. 100
5.30 UPS-Spektrum von amorphem β-Carotin (Gesamtansicht). 100
5.31 Mit AM1 berechnetes UPS-Spektrum von β-Carotin. 101
5.32 UPS-Spektrum von amorphem β-Carotin (Detailansicht). 102
5.33 XUV-Absorptionsspektrum von amorphem β-Carotin (C K-Kante). . 103
5.34 Termschema von amorphem β-Carotin (C K-Kante). 105

Abkürzungsverzeichnis

AM1	*Austin Method* 1 [DZHS85]
BESSY	Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung
BW	*Bandwidth*
CCD	*Charge Coupled Device*
Chl	Chlorophyll
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
EUV	Extrem-UV
EXAFS	*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*
FEL	Freie-Elektronen-Laser
FWHM	*Full Width at Half Maximum*
HOMO	*Highest Occupied Molecular Orbital*
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarot
KZP	Kondensorzonenplatte
LPP	*Laser Produced Plasma*
LUMO	*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
MO	*Molecular Orbital*
NEXAFS	*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*
OD	Optische Dichte
PDT	Photodynamische Therapie
PE	Polyethylen
PET	Polyethylen-Terephthalat
PIC	Pseudoisocyanin
pp-NEXAFS	*pump-probe*-NEXAFS
PVC	Polyvinylchlorid
SASE	*Self Amplified Spontaneous Emission*
$TAPH_2$	Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin (metallfrei)
TESLA	*TeV-Energy Superconducting Linear Accelerator*
UPS	Ultraviolett Photoemissionsspektroskopie
UV	Ultraviolett
Vis	*Visible*
VUV	Vakuum-UV
XAFS	*X-ray Absorption Fine Structure*
XANES	*X-Ray Absorption Near Edge Structure*
XPS	*X-ray Photoemission Spectroscopy*
XUV	X-ray UV

Kapitel 1

Einleitung

Die Anwendung von weicher Röntgenstrahlung (XUV-Strahlung), also Strahlung aus dem Spektralbereich zwischen Extrem-UV-Strahlung (EUV) und harter Röntgenstrahlung (Abb. 1.1), hat sich nur langsam entwickelt, da die zahlreichen atomaren Resonanzen und die damit verbundenen kurzen Absorptionslängen (typischerweise in der Größenordnung von einem Mikrometer und darunter) diesen Bereich schwer zugänglich machen. Allerdings liefern genau diese Resonanzen und die daraus resultierenden Absorptionskanten mit ihren Feinstrukturen Informationen über atomare und molekulare Eigenschaften, die in anderen Spektralbereichen nicht zugänglich sind, beispielsweise über die geometrische Anordnung der benachbarten Atome und die energetische Lage von elektronischen Niveaus. Insbesondere für organische Moleküle und Polymere ist dieser Spektralbereich von Relevanz, da die K-Schalenabsorptionskanten der drei häufigsten Elemente in diesen Molekülen, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, im XUV-Bereich liegen. Neben der spektroskopischen Anwendung ermöglicht die XUV-Strahlung durch ihre kurze Wellenlänge die Mikroskopie mit höherer Ortsauflösung als im sichtbaren Spektralbereich. So läßt sich bei bekannter Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante die XUV-Mikroskopie ohne Marker nicht nur elementspezifisch, sondern auch molekülspezifisch durchführen.

In der vorliegenden Arbeit werden mit „XUV-Strahlung“ und „weiche Röntgenstrahlung“ identische Spektralbereiche bezeichnet. Die Abgrenzung und die Bezeichnung dieses Bereiches ist nicht einheitlich und scharf ausgeprägt. Häufig wird damit ein Spektralbereich bezeichnet, der an der niederenergetischen Seite die Kohlenstoff K-Kante ($h\nu$=284 eV) einschließt (Abb. 1.1). Hier überlappt der Bereich mit dem EUV-(Extrem-Ultraviolett-)Bereich. An der höherenergetischen Seite umfaßt die weiche Röntgenstrahlung die Silizium K-Kante ($h\nu$=1840 eV) mit ihren kurzwelligen Ausläufern, bevor sie in die (harte) Röntgenstrahlung übergeht. In diesem Spektralbereich liegen neben den K-Absorptionskanten der Hauptelemente organischer Moleküle diverse L-Absorptionskanten von biologisch wichtigen Elementen wie Kalzium ($h\nu$=379 eV), Eisen ($h\nu$=845 eV) und Mangan ($h\nu$=769 eV). Der Abschnitt der weichen Röntgenstrahlung enthält das sogenannte Wasserfenster [Wol52], das von der Kohlenstoff K-Kante ($h\nu$=284 eV) bis zur Sauerstoff K-Kante ($h\nu$=543 eV) reicht (Abb. 1.3). Im Hinblick auf Untersuchungen von organischen Molekülen spielt das Wasserfenster eine wichtige Rolle, da in diesem Spektralbereich die Absorptionslänge von Wasser länger ist als die von organischer Materie wie zum Beispiel Proteinen (Abb. 1.3). So können im Wasserfenster organische Moleküle auch in wässriger Um-

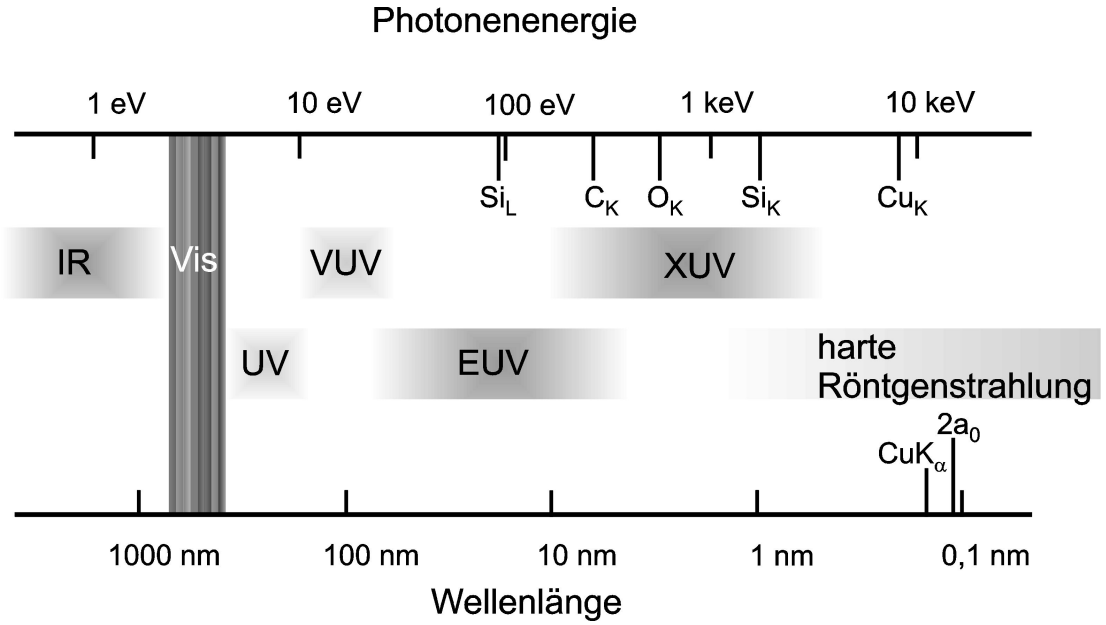


Abb. 1.1: Übersicht über das elektromagnetische Spektrum. Spektralbereiche: Infrarot (IR), sichtbar (Vis), ultraviolett (UV), Vakuum-UV (VUV), Extrem-UV (UV), weicher Röntgenbereich (XUV). Eingetragen sind ausgewählte Absorptionskanten, die Kupfer-Kα-Emissionslinie und der doppelte Bohrradius a_0, der Durchmesser des n=1 Orbitals des Wasserstoffatoms (Bohrsches Atommodell). [Att00]

gebung untersucht werden.

Die meisten Untersuchungen der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante (XAFS, X-ray absorption fine structure) werden bislang mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt. (Laserbasierte) Plasmen sind dagegen immer noch weitgehend selbst Untersuchungsobjekte. Teilweise werden sie mit Strahlung untersucht, die auch durch Plasmen erzeugt werden (sog. Doppelplasmaexperimente [MDD+00, CMK+91]). Doch für andere Röntgenabsorptionsexperimente wird bis jetzt Plasmastrahlung kaum als Lichtquelle genutzt, obwohl sie im Prinzip eine einfacher zu handhabende Lichtquelle darstellt als die wesentlich komplexeren Synchrotrons. Das ist sicher zum einen auf die hohen Anforderungen an spektroskopische Lichtquellen zurückzuführen. Aber auch die großen Dimensionen der hochauflösenden Spektrometer haben XAFS-Untersuchungen im (kleinen) Labor nicht praktikabel erscheinen lassen. Allerdings werden mit der Leistungssteigerung der kleineren Spektrometer durch rasante Entwicklungen in der Nanostrukturierung auch die Laborröntgenquellen immer leichter realisierbar. Solche Labor-Röntgenspektrometer erleichtern XAFS-Untersuchungen an Proben, die nur mit aufwendiger Präparation durchzuführen sind, wie es bei biomolekularen Fragestellungen der Fall sein kann, da sie nicht an Synchrotronstandorte und Strahlzeiten gebunden sind. Für (Vor-) Untersuchungen stellen Labor-XUV-Spektrometer einfacher einzusetzende Geräte dar, zumal wenn sie mit geringeren Anforderungen an die spektrale Auflösung einhergehen. Will man zu Messungen mit ultraschneller Zeitauflösung übergehen, erscheinen laserbasierte Plasmen als besonders geeignete Quellen, da die benötigten zwei Strahlen automatisch synchronisiert sind, wenn derselbe Laser für die XUV-Erzeugung und die Anregungsstrahlung benutzt wird. Eine spezielle Synchronisation fällt weg. Darüber

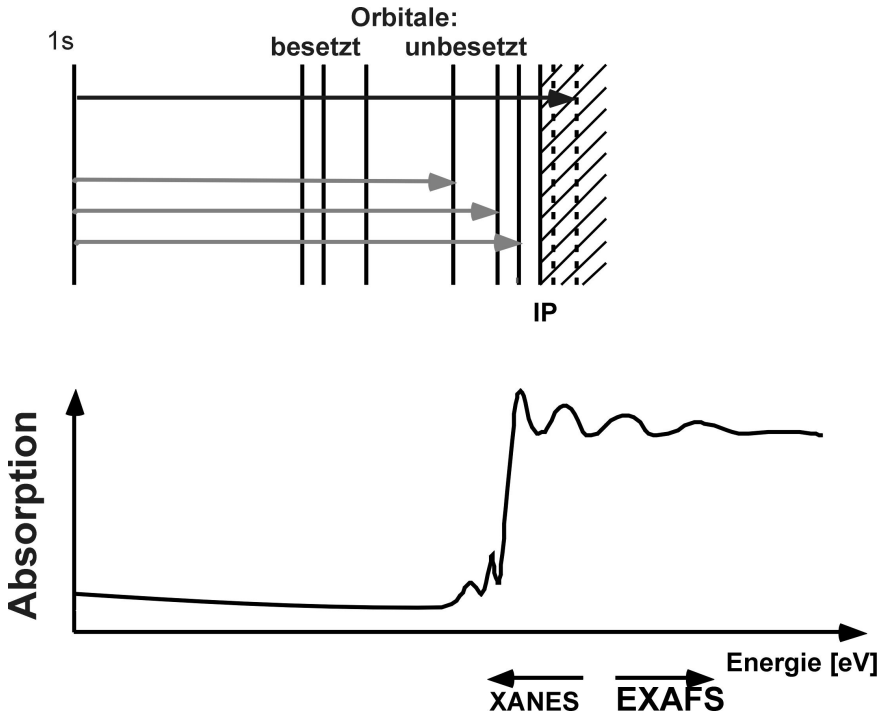


Abb. 1.2: Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante (schematisch). Die Absorption ist nur beim Übergang in unbesetzte Orbitale und oberhalb des Ionisationspotentials (IP) möglich. Da als Ausgangsorbital das 1s-Orbital eingezeichnet ist, stellt das Schema eine K-Schalen Absorption dar.

hinaus werden beide Strahlen mit gleicher Repetitionsfrequenz erzeugt. Dies ist bei der Synchronisation von Laserstrahlung mit Synchrotronstrahlung wegen der unterschiedlichen Repetitionsraten nur mit hohem Aufwand möglich. Die im allgemeinen höhere Spitzenbrillanz von laserbasierten Quellen führt zu dem zusätzlichen Vorteil, daß die Belastung der Probe durch den Anregungsstrahl geringer ist, da die Spektren mit weniger Pulsen aufgenommen werden können.

Aus der Literatur sind schon zahlreiche Untersuchungen zur Optimierung der Konversionseffizienz von Laserstrahlung in Röntgenstrahlung mit verschiedenen Targetstrukturen [NNAU97, GBA+95] und -materialien [NNU97, KT94, APFF86, GNP84] bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage nach der optimalen Einstrahlungsintensität gestellt. Sie ist dadurch motiviert, daß Untersuchungen gezeigt haben, daß bei zu hohen Laserintensitäten die Konversionseffizienz abnimmt [SKO+93, WML+96, MGM+97]. Die besondere Zeitstruktur des *burst-mode*-Lasers [WLMS98] war für die hier durchgeführten Messungen von besonderem Vorteil, da sie es ermöglicht, bei gleicher mittlerer Leistung und Dauer eines einzelnen Pulses unterschiedliche Einstrahlungsintensitäten zu erzielen, da die Anzahl von Einzelpulsen in einem „burst“ variiert werden kann. Anders als bei vorangegangen Experimenten mit Laserbursts von O'Neill et al. [OTXH89] wurde darauf geachtet, einen Vorpulseffekt zu vermeiden, um die Röntgenquelle klein [BRH96] und die Pulsdauer kurz zu halten.

Bei der Analyse der Röntgenabsorptionskanten lassen sich zwei Bereiche unterscheiden, die bei ungefähr 30 eV oberhalb des Ionisationspotentials ineinander übergehen (Abb. 1.2): Die Theorie der NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine

Structure) beschreibt den Bereich bis 10 eV unterhalb des Ionisationspotentials, in dem Anregungen in unbesetzte Orbitale sichtbar werden. Die charakteristisch kurzen Bindungslängen (1,1 Å- 1,5 Å) und ihre starke Abhängigkeit von der Hybridisierung der Bindung erzeugen auch (bis 30 eV) oberhalb der Kante deutliche, strukturensitive Spektren. Oberhalb davon erstreckt sich das Gebiet der EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), das durch Vielfachstreuung an regelmäßigen Umgebungen des Atoms entsteht.

In der NEXAFS-Spektroskopie werden die Bindungen an intramolekulare und in einem geringeren Grad auch extramolekulare Nachbarn der Atome des Elements sondiert, an dessen Absorptionskante gemessen wird [Stö92]. Die Lage der σ-Resonanzen sowie die Existenz und die Intensität der π-Resonanzen lassen Rückschlüsse auf die Hybridisierung der Bindungen zu. NEXAFS-Spektroskopie ist besonders geeignet, die Anwesenheit von bestimmten Bindungen in Molekülen nachzuweisen (z.B. C-C, C=C, C≡C und C-H Bindungen in Kohlenwasserstoffen), die Länge dieser intramolekularen Bindungen zu bestimmen sowie die Orientierung der Moleküle und der funktionalen Gruppen an Oberflächen und in Festkörpern abzuleiten. In der vorliegenden Arbeit wird insbesondere die Lage der Banden der π-Elektronensysteme untersucht. Ihre Lage läßt auf die Energie der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale schließen [SLB$^+$01]. Im Vergleich mit UV-Photoelektronenspektren (UPS), mit denen die energetische Lage von besetzten Valenzorbitalen gemessen werden können, lassen sich dann zum Beispiel Energien von Übergängen zwischen Valenzorbitalen ermitteln, die im Sichtbaren aus Symmetriegründen „verboten“ sind, wie das unter anderem bei β-Carotin der Fall ist. Aber diese Kombination kann auch in Verbindung mit UV/Vis-Absorptionsmessungen Hinweise auf Abweichungen von einer Interpretation im einfachen Ein-Elektronen-Bild geben, die bei bloßer Betrachtung der NEXAFS-Spektren nicht auffallen würden. Dies zeigt sich deutlich an den Untersuchungen an metallfreiem Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin ($TAPH_2$).

Im harten Röntgenbereich wurden laserbasierte Plasmen schon für Untersuchungen der Feinstruktur in Röntgenabsorptionsspektren eingesetzt [SG99, KBL$^+$97]. Allerdings stellt der weiche Röntgenbereich, insbesondere das Wasserfenster, deutlich andere Anforderungen an die Ausrüstung der Spektrometer, da die gebräuchlichsten dispersiven Elemente, Kristalle, wegen ihrer geringen Gitterkonstanten nicht mehr für die Spektroskopie geeignet sind. Erst durch die großen Fortschritte in der Herstellung von Nanostrukturen wie Transmissionsgitter und Reflektionszonenplatten wurden XUV-Spektrometer im Labormaßstab möglich, die geeignet sind, die Vorbandenstrukturen aufzulösen.

An Biomolekülen wie Aminosäuren, DNA und Proteinen werden NEXAFS-Messungen unter anderem im Vorlauf der molekülspezifischen XUV-Mikroskopie durchgeführt. Darüber hinaus werden organische Moleküle wie Tetrapyrrole, die zum Teil als Pigmente in Proteinen von Bedeutung sind, aber auch wegen ihrer halbleiterartigen Eigenschaften [CJJ$^+$01, RLPH97] Gegenstand der Forschung sind, an den K-Kanten von Kohlenstoff und Stickstoff (aber auch an den Metall K-Kanten) spektroskopiert. Aufgrund des Wasserfensters bietet die NEXAFS-Spektroskopie an der C K-Kante und der N K-Kante für Biomoleküle den besonderen Vorteil, daß Aufnahmen in wässriger Umgebung, also in einem Zustand, der dem nativen nahe kommt, gemacht werden können.

Die NEXAFS-Spektroskopie erscheint auch im Rahmen der Erforschung der Pho-

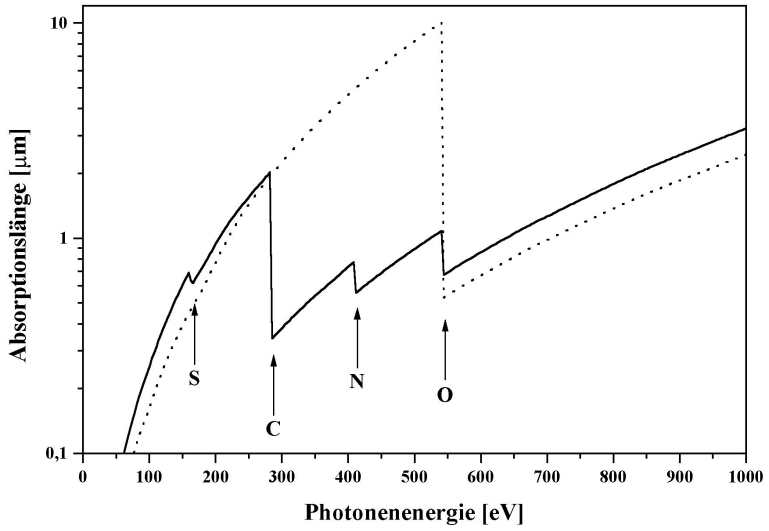


Abb. 1.3: Wasserfenster: Absorptionslängen von Wasser ($\cdots$) und von Proteinen (—). Die K-Kanten der Elemente sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Es wird eine typische Zusammensetzung der Proteine mit 52,5% C, 22,5% O, 16,5% N, 7,0% H und 1,5% S angenommen. [Att00]

tosynthese als eine geeignete Technik, um zum Beispiel Fragen des Energietransfers in den Antennenkomplexen zu bearbeiten [SLB$^+$01], da sie Aussagen über Lagen der unbesetzten Valenzorbitale ermöglicht, die an Energietransfers beteiligt sind. In diesem Zusammenhang wird in der vorliegenden Arbeit β-Carotin untersucht. β-Carotin zeichnet sich darüber hinaus dadurch aus, daß der niedrigste angeregte Zustand nicht durch einen Dipolübergang erreicht werden kann. Um die energetische Lage dieses Zustands zu bestimmen, wurden schon verschiedenste indirekte spektroskopische Methoden bemüht [WLF01, WYKF99, SSH$^+$98]. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Ansätze vorgestellt, bei der die NEXAFS-Spektroskopie zum einen (wie oben erwähnt) mit UPS-Spektroskopie kombiniert wird und zum anderen als *pump-probe*-Spektroskopie (siehe unten) durchgeführt wird [SLB$^+$01].

Aber auch indirekt zielen die in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Messungen auf Strukturen, die in der Photosynthese eine wichtige Rolle spielen: Die NEXAFS-Untersuchungen an Pseudoisocyanin (PIC) gelten unter anderem der Aggregation und damit den daraus entstehenden Exzitonen. Die exzitonische Wechselwirkung ist ein stark diskutiertes Thema bei den Antennenkomplexen der Photosynthese [MPF$^+$95]. Die Untersuchung von PIC ist dabei ein erster Schritt von den linearen Aggregaten zu ringförmigen wie sie in den Antennenkomplexen vorliegen [BK00a, Spi99].

Um angeregte Zustände zu detektieren, wie sie zum Beispiel beim Energietransfer in biologischen Systemen wie den Antennenkomplexen auftreten, wird die sogenannte *pump-probe*-Spektroskopie eingesetzt. Mit *pump-probe*-Spektroskopie wird die Technik bezeichnet, bei der das Untersuchungsobjekt zuerst mit einem (intensiven) Pump-Strahl angeregt und anschließend mit einem (schwachen) Probe-Strahl spektro-

skopiert wird*. Da Reaktionen in photobiologischen Systemen durch Licht im sichtbaren Spektralbereich ausgelöst werden, bieten sich Laser als Lichtquelle an. Bianconi et al. [BDLA$^+$94] berichten zum Beispiel von zeitaufgelösten NEXAFS-Messungen an Myoglobin, bei der das NEXAFS-Spektrum des Zentralmetalls Eisen (K-Kante bei 7,1 keV) nach einer Photolyse des gebundenen Kohlenmonoxids untersucht wurde. Die Zeitauflösung dieser Messungen beträgt wenige hundert Mikrosekunden. Für diese Untersuchungen wurde der Laser mit dem Synchrotron, das das Röntgenlicht erzeugte, synchronisiert. Die einzigen ultraschnellen zeitaufgelösten NEXAFS-Messungen in der Literatur werden von Nakano et al. [NGL$^+$99] an Festkörpern (Silizium, L-Kante: 100 eV) und von Raksi et al. [RWJ$^+$96] in der Gasphase (SF_6, Schwefel K-Kante: 2,5 keV) vorgestellt [BSC$^+$02]. Beide Untersuchungen weisen eine Zeitauflösung von einigen Pikosekunden auf. Die Anregung von π-Orbitalen an der Kohlenstoff K-Kante wurde mehrfach vorgeschlagen [Kle91, IW95, IW96]. Besondere Anregungsbedingungen ergeben sich dadurch, daß die zu untersuchenden Proben als organische Moleküle empfindlicher auf hohe Lichtintensitäten reagieren. In der vorliegenden Arbeit werden erste Untersuchungen gezeigt, die den Weg zu solchen Untersuchungen an biologischen Molekülen wie β-Carotin in einer weitgehend nativen (Protein-)Umgebung bereiten sollen.

*In der vorliegenden Arbeit ist immer impliziert, daß die Wellenlänge des Anregungsstrahls im Sichtbaren liegt, wenn nicht anders angemerkt. Abgekürzt wird die *pump-probe*-NEXAFS-Spektroskopie hier bisweilen mit pp-NEXAFS-Spektroskopie.

Kapitel 2

Grundlagen und Auswahl der experimentellen Methodik

Nachdem mögliche Röntgenquellen in Kapitel 2.1 vorgestellt werden, wird gezeigt, welche Optiken in dem angestrebten Wellenlängenbereich einsetzbar sind (Kap. 2.2). Welche Spektrographen prinzipiell infrage kommen, wird im nächsten Abschnitt (Kap. 2.3) diskutiert. Zum Abschluß dieses Kapitels wird auf die hier zu untersuchenden spektralen Strukturen, die Feinstruktur nahe der Röntgenabsorptionskanten (Near-Edge-X-Ray-Absorption-Fine-Structure, NEXAFS), eingegangen (Kap. 2.4) und welche anderen Methoden in diesem Bereich relevant sind (Kap. 2.5).

2.1 Röntgenquellen

Wilhelm Conrad Röntgen hat 1895 begonnen, die Erzeugung und Anwendung von Röntgenstrahlung zu untersuchen (Nobelpreis 1901). Dabei wurden in einer Kathodenstrahlröhre beschleunigte Elektronen auf eine Festkörperanode gelenkt. Die Elektronen werden durch ihre Wechselwirkung mit den Kernen und Elektronen der Anode abgebremst. Mit der zeitlichen Änderung des Ladungsstroms ist allgemein die Emission von spektral kontinuierlicher Strahlung verbunden, der sogenannten Bremsstrahlung. Gleichzeitig werden durch die schnellen Elektronen aus den Atomen der Anode Innerschalen-Elektronen herausgeschlagen. Bei der Relaxation der so angeregten Atomen in den Grundzustand wird die charakteristische Linienstrahlung mit Energien proportional zu den energetischen Übergängen erzeugt. Die Effizienz dieser Prozesse in der Röntgenröhre ist gering. So erzielten Röntgenröhren zur Zeit von Röntgen Brillanzen unter 10^7 $\mathrm{sec}^{-1}\mathrm{mm}^{-2}\mathrm{mrad}^{-2}0,1\%\mathrm{BW}^{-1}$ (sowohl Spitzenbrillanz wie auch mittlere Brillanz [RSTW01]) und steigerten sich bis heute auf mittlere Brillanzen von 10^8 $\mathrm{sec}^{-1}\mathrm{mm}^{-2}\mathrm{mrad}^{-2}0,1\%\mathrm{BW}^{-1}$ und Spitzenbrillanzen von 10^{12} $\mathrm{sec}^{-1}\mathrm{mm}^{-2}\mathrm{mrad}^{-2}0,1\%\mathrm{BW}^{-1}$ [RSTW01] (zur Definition der Brillanz siehe Anhang A).

Typische Anwendungsparameter von Röntgenröhren liegen im Bereich von 10 keV bis 50 keV Photonenenergie, da die Strahlung bei diesen Energien auch ausreichend intensiv ist. Die Verbindung von Photonenenergie $\hbar\omega$ des Abstrahlungsmaximums und Strahlungsintensität I ergibt sich daraus, daß beide von der Beschleunigungs-

spannung U abhängig sind [Aga89]:

$$\hbar\omega \propto U \tag{2.1}$$

$$I \propto U^2 \tag{2.2}$$

Daher nimmt bei der Erzeugung von weicherer Röntgenstrahlung die Effizienz η stark ab (es gilt $\eta \approx 10^{-10}\, Z{\cdot}U$ mit der Kernladungszahl Z des Targetmaterials) [Aga89], so daß nach anderen Quellen gesucht wird. Die ausgereiftesten Möglichkeiten bieten Synchrotrons als Großgeräte zur Röntgenstrahlungserzeugung. Andererseits haben auch (sowohl lasererzeugte wie auch andere) Plasmaquellen interessante Eigenschaften für die Röntgenstrahlungserzeugung. Weitere lasergetriebene Röntgenquellen sind Röntgenlaser und Hohe Harmonische.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine laserbasierte Plasmaquelle als Strahlungsquelle gewählt und wird somit zunächst beschrieben. Um die Wahl zu begründen, werden anschließend die wesentlichen Eigenschaften des Synchrotrons und die der weiteren Techniken in Grundzügen dargestellt und mit denen der Laserplasmaquelle verglichen.

2.1.1 Laser induziertes Plasma

Laser induzierte bzw. produzierte Plasmen - in der Literatur üblicherweise mit LPP von laser produced plasma (engl.) abgekürzt - sind Plasmen, die sich durch hohe Temperatur und Dichte auszeichnen (Abb. 2.1). Aufgrund ihrer Emissionscharakteristik werden sie in verschiedenen Anwendungen eingesetzt, wie Röntgenmikroskopie [TSRU98, BRP$^+$00, NRS$^+$90, KT94], Röntgenabsorptionsspektroskopie [CMK$^+$91, SMT$^+$93, RWJ$^+$96], Photoelektronenspektroskopie [OAS96, KTS98, SMN$^+$98] und Mikrolithographie [SBB$^+$95, RSB$^+$93, KBKS99, HBHH00]. Dabei führen verschiedene Anwendungen zu verschiedenen Anforderungen: Eine hohe Brillanz in einzelnen Plasmaemissionslinien wird für die Photoelektronenspektroskopie und die Röntgenmikroskopie gefordert, während für die Röntgenabsorptionsspektroskopie das Plasma ein breites Kontinuum emittieren sollte. Bei empfindlichen Proben ist zudem eine geringe Dosis für die Probe bei gleichzeitig möglichst kurzer Belichtungsdauer erwünscht. Um diese Anforderungen zu erfüllen, werden laserinduzierte Plasmen mit unterschiedlichen Materialien und unterschiedlichen Lasern erzeugt.

Nachfolgend wird eine kurze einführende Beschreibung relevanter Plasmaparameter für diese Arbeit gegeben. Anschließend wird die Absorption des (Laser-)Lichts skizziert und die wesentlichen Phänomene bei der auftretenden (Röntgen-)Emission werden aufgezeigt.

2.1.1.1 Grundlagen Plasma

Ein Plasma – Materie im sogenannten vierten Aggregatzustand – kann man als ionisiertes Gas beschreiben. Plasmen treten unter äußerst unterschiedlichen Bedingungen auf. Einen Eindruck davon kann man gewinnen, wenn man die großen Bereiche von Elektronendichte und Plasmatemperatur betrachtet, in denen Plasmen auftreten (Abb. 2.1). Laserinduzierte Plasmen nehmen darin nur einen kleinen Bereich ein.

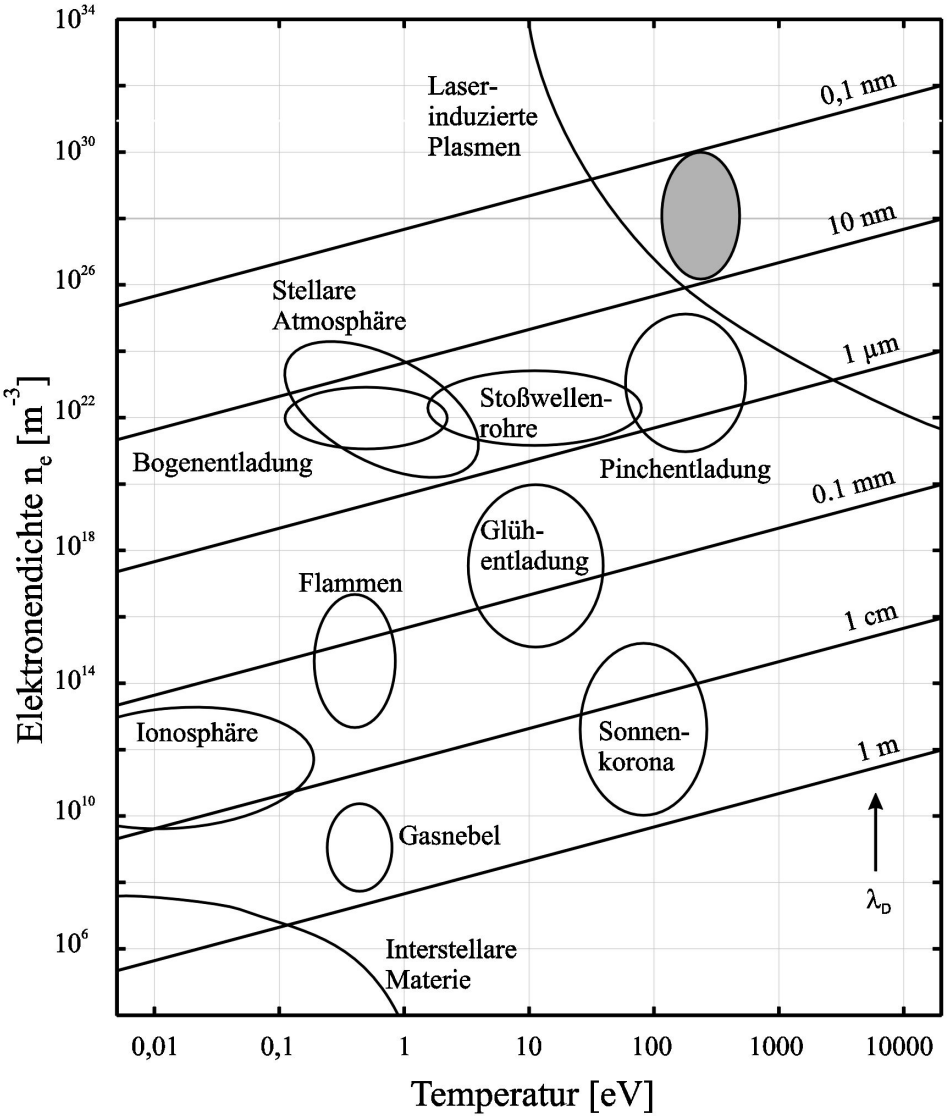


Abb. 2.1: Plasmen unterschiedlicher Erzeugungarten im Dichte-Temperatur-Diagramm. Grau unterlegt ist der Bereich, in dem die Laserplasmen der vorliegenden Arbeit einzuordnen ist [BS92, Att00, RSTW01, Vog99].

Allen Plasmen ist gemeinsam, daß sie als Vielteilchensysteme beschrieben werden können, die aus unterschiedlich geladenen Teilchen - Elektronen und Ionen verschiedener Ladungsstufe - bestehen, die aber nach außen ladungsneutral erscheinen. Selbst wenn das magnetische Feld und elektromagnetische Wellen vernachlässigt werden, also nur noch die elektrische Wechselwirkung berücksichtigt wird, müßten für N Teilchen $6N$ gekoppelte Gleichungen gelöst werden:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = q_i \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) \tag{2.3}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \tag{2.4}$$

mit Masse m_i, Ladung q_i und den Ort r_i, jeweils bezogen auf das i-te Teilchen. Allerdings ist es möglich diese Aufgabe zu vereinfachen, indem das elektrische Feld in zwei Anteile $\mathbf{E}_1$ und $\mathbf{E}_2$ zerlegt wird: In den kurzreichweitigen Anteil $\mathbf{E}_1$, der durch die umgebenden Ladungen in größerem Abstand abgeschirmt wird, und einen langreichweitigen Anteil $\mathbf{E}_2$, der die Abweichung von der Ladungsneutralität beschreibt. Die Ausdehnung des kurzreichweitigen Anteil wird durch die Debye-Länge λ_D charakterisiert, die durch die Temperatur T und die Elektronendichte n_e bestimmt wird:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_e e^2}} \tag{2.5}$$

(ϵ_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums, e Elementarladung, k_B Boltzmannkonstante). Innerhalb dieser Ausdehnung fluktuiert das elektrische Feld $\mathbf{E}_1$ schnell aufgrund der vielfachen und zufälligen Stöße zwischen den Teilchen. Außerhalb dieses Radius λ_D sind es allerdings nicht diese individuellen Bewegungen, die das elektrische Feld bestimmen, sondern kollektive Bewegungen. Daß diese Trennung zulässig ist, wird plausibel, wenn man die Größenordnung der Debye-Länge λ_D berechnet: Geht man von für Laserplasmen typischen Werten wie T=10^6 K und n_e=$10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$ aus, so ergibt sich eine Debye-Länge $\lambda_D \approx$2 nm. Vielfach ist die stoßfreie Beschreibung des Plasmas über das langreichweitige Feld $\mathbf{E}_2$ ausreichend. Selbst bei der Beschreibung der Stoßabsorption von Licht (Kap. 2.1.1.2) wird der kurzreichweitige Beitrag lediglich über einen stochastischen Parameter wieder eingefügt.

Darüber hinaus läßt sich eine Trennung zwischen den Bewegungen der leichten Elektronen und der schweren Ionen einführen. Während sich die Bewegungen der Elektronen wie auch der Ionen jeweils untereinander aufgrund der vielen Stöße schnell ausgleichen, verläuft der Energie- und Impulsaustausch zwischen Elektronen und Ionen wegen der deutlich unterschiedlichen Masse wesentlich langsamer. Diese schnelle Angleichung innerhalb der jeweiligen Teilchensorte ermöglicht die Definition einer Temperatur entsprechend einer (eindimensionalen) Maxwellverteilung separat für Elektronen und Ionen.

$$f(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} v_e^3} e^{-v^2/2v_e} \text{ bzw. } f(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} v_I^3} e^{-v^2/2v_I} \tag{2.6}$$

mit

$$v_e = \sqrt{\kappa T_e / m_e} \text{ bzw. } v_I = \sqrt{\kappa T_I / m_I} \tag{2.7}$$

Im Allgemeinen wird die Elektronentemperatur T_e in Elektronenvolt angegeben. Aus der Boltzmannkonstante κ ergibt sich

$$100\,eV \propto 1,16{\cdot}10^6\,K. \tag{2.8}$$

In diesem Gleichgewichtszustand lassen sich mit der Saha-Eggert-Formel [Egg19, Sah21] die Anzahldichten der verschiedenen Ionisationsstufen i mit einer Ionisationsenergie W_i im Plasma aus Dichte und Temperatur berechnen:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{(2\pi mkT_e)^{3/4}}{n_0^{1/2}h^{3/2}} e^{-W_i/2kT_e} \tag{2.9}$$

Dabei geht die Teilchenerhaltung sowie die Quasineutralität ein, für die gilt:

$$n_e = \sum_j j{\cdot}n_j \tag{2.10}$$

n_j ist die Ionendichte der Ionisationsstufe j. Selbst bei den kurzlebigen Laserplasmen, bei denen kein vollständiges Gleichgewicht zu erwarten ist, wie es eigentlich der Definition von Temperatur entsprechen würde, läßt sich ein lokales thermisches Gleichgewicht annehmen. Dabei wird angenommen, daß die Gradienten von Temperatur und Teilchendichten in einem lokalen Gebiet hinreichend klein sind und damit das Plasma sich in hinreichend großen Bereichen im thermischen Gleichgewicht befindet.

Mit der Saha-Eggert-Formel ist eine grobe Abschätzung der Elektronentemperatur möglich, wenn zum Beispiel in Emissionsspektren bestimmte Ionensorten im Plasma anhand von Spektrallinien nachgewiesen werden können (Kap. 4.1.2).

Um die Geschwindigkeit der Expansion ins Vakuum von heißen dichten Plasmen zu beschreiben, wird auf die hydrodynamische Beschreibung des Plasmas zurückgegriffen. Mit diesem Modell läßt sich die Plasmaexpansion als isotherme Expansion einer Flüssigkeit aus zwei Komponenten (Elektronen und Ionen) berechnen. Sie wird durch die Temperatur, d.h. durch die kinetische Energie der Elektronen und die Trägheit der Ionen bestimmt, die durch die gegenseitige Anziehung der Ladungsträger aneinander gekoppelt sind [Att00]:

$$v_{exp} = \left(\frac{Z\gamma\kappa T_e}{M}\right)^{1/2} \tag{2.11}$$

(γ: thermodynamischer Exponent der spezifischen Wärme; Z mittlere Ladung der Ionen)

2.1.1.2 Absorption von Laserstrahlung

Bei den in der vorliegenden Arbeit verwandten Intensitäten und Pulsdauern spielt die sogenannte Stoßabsorption die zentrale Rolle. Dabei versetzt das Licht die freien Elektronen in eine oszillierende Bewegung, die die so erhaltene kinetische Energie durch Stöße an die Umgebung abgeben. Die Grundlage für die folgende Betrachtung ist die Beschreibung des Plasmas als Flüssigkeit durch die Maxwell-Euler-Gleichungen, die unter der Annahme schwacher Felder die Transmission transverser elektromagnetischer Wellen im Plasma gut beschreiben.

Die Bewegungsgleichung für Elektronen (Geschwindigkeit $\mathbf{v}$, Masse m, Ladung e) im Plasma unter Einfluß einer elektromagnetische Welle (elektrische Feldstärke $\mathbf{E}$) lautet

$$m\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -e\mathbf{E} \tag{2.12}$$

Damit läßt sich aus den Maxwell-Euler-Gleichungen folgende Wellengleichung ableiten

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_p^2 - c^2\nabla^2\right)\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = 0, \tag{2.13}$$

unter der Verwendung der Plasmafrequenz ω_p, der Resonanzfrequenz für Elektronenoszillationen in einem Plasma mit der Elektronendichte n_e:

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m}\right)^{1/2} \tag{2.14}$$

Beschreibt man die elektromagnetische Welle als ebene Welle $\mathbf{E} = E_0 e^{-(i\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$, so ergibt sich folgende Dispersionsgleichung:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2c^2 \tag{2.15}$$

Oder, nach dem Impuls k aufgelöst:

$$k = \frac{\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}}{c} \tag{2.16}$$

Ist die Frequenz ω der eingestrahlten Welle kleiner als die Plasmafrequenz ω_p, so wird k imaginär, es tritt also keine Propagation auf. Man spricht von überdichtem Plasma. Der Übergang zum überdichten Plasma findet bei einer kritischen Elektronendichte n_c statt (Abb. 2.2), die sich aus der Definition der Plasmafrequenz ergibt (Gl. 2.14).

$$n_c = \frac{\epsilon_0 m\omega^2}{e^2} \tag{2.17}$$

Die kritische Elektronendichte n_c bei Einstrahlung von λ=1064 nm (Grundwelle Nd:YAG-Laser) liegt bei 10^{21} e/cm^3.

Führt man nun Elektronenstöße mit einer Stoßfrequenz ν_{ei} ein, so ändert sich Gl. 2.12 nach

$$m\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -e\mathbf{E} - m\nu_{ei}\mathbf{v} \tag{2.18}$$

Analog ergibt sich die Dispersion zu

$$\omega^2 = \omega_p^2\left(1 - i\frac{\nu_{ei}}{\omega}\right) + k^2c^2. \tag{2.19}$$

Zerlegt man die Frequenz ω in einen Realteil ω_r und einen Imaginärteil ω_i, so ergibt sich unter der Annahme, daß die Stoßfrequenz ν_{ei} wesentlich kleiner ist als die Lichtfrequenz ω, für den Realteil (vgl.Gl. 2.15)

$$\omega^2 \simeq \omega_p^2 + k^2c^2 \tag{2.20}$$

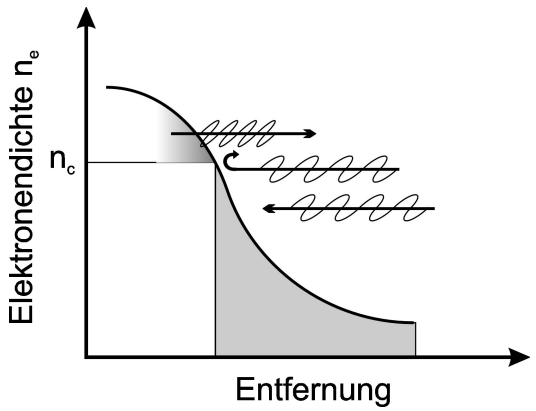


Abb. 2.2: Wechselwirkung von Licht mit Plasma unterschiedlicher Elektronendichte. Unterhalb der kritischen Dichte n_c wird die Welle durch Stoßabsorption gedämpft. Ab der kritischen Dichte wird die Strahlung reflektiert. Energietransport in einen dünnen Bereich jenseits der kritischen Dichte führt zu intensiver Emission von Röntgenstrahlung.

und für den Imaginärteil

$$\omega_i \simeq -\frac{n_e}{2n_c}\nu_{ei}. \tag{2.21}$$

Das negative Vorzeichen zeigt die Dämpfung durch die Stöße an. Die Energieaufnahme des Plasmas ergibt sich zu $(1/2)n_e m v^2 \nu_{e,i}$. Dieser Prozeß ist auch als „inverse Bremsstrahlung“ [Lan80] bekannt.

Mit zunehmenden Laserintensitäten und kürzeren Pulsdauern gewinnt die sogenannte Resonanzabsorption für die Plasmaerzeugung auf Festkörpern an Bedeutung: Bei der Resonanzabsorption gerät das Plasma in Resonanz mit dem **E**-Feld senkrecht zur Oberfläche an der kritischen Dichte. Daher ist sie im Gegensatz zur Stoßabsorption vom Plasmagradienten und dem Einstrahlungswinkel sowie von der Polarisation des **E**-Feldes abhängig.

2.1.1.3 Emission

Da ein Großteil der Energie bei der Lichtabsorption annähernd thermisch verteilt wird, ist für die Emission eine Verteilung, die der Schwarzkörperstrahlung nahe kommt, zu erwarten. Auf der höherenergetischen Seite fällt die Emission nicht so steil ab, wie dies bei einer reinen Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Fall ist, da durch nichtlineare Welle-Teilchen-Wechselwirkungen im Plasma (wie zum Beispiel durch Resonanzabsorption) sogenannte „heiße“ Elektronen mit deutlich höherer kinetischer Energie erzeugt werden. Diese Schwarzkörper-ähnliche Strahlung wird durch Strahlung überlagert, die aus der Rekombination der Ionen und Elektronen sowie der Relaxation der angeregten Ionen resultiert (Abb. 2.3). Die Beiträge lassen sich im einzelnen nach den Mechanismen unterscheiden, durch die sie erzeugt werden:

- *Bremsstrahlung.* Sie entsteht, wenn geladene Teilchen (hier vornehmlich Elektronen) im Coulombfeld von anderen geladenen Teilchen (Ionen oder Atomen) abgebremst werden. Das emittierte Spektren ist kontinuierlich.

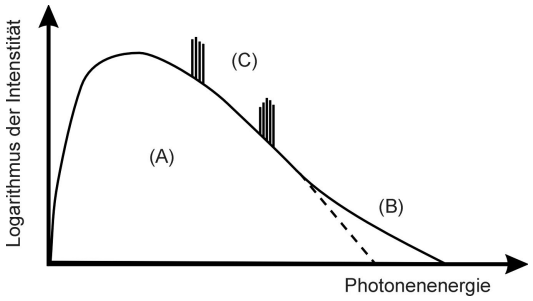


Abb. 2.3: Schematisches Emissionsspektrum eines heißen Plasmas. Die kontinuierliche Strahlung, die der Schwarzkörperstrahlung nahe kommt (A), aber einen langen höherenergetischen Schwanz (B) haben kann, wird von Linienstrahlung aus der Relaxation der Ionen (C) überlagert.

- *Rekombinationsstrahlung,* die bei der Rekombination der freien Elektronen mit einem Ion entsteht. Da die Energie des emittierten Photons von der kinetischen Energie des Elektrons abhängig ist, ist das emittierte Spektrum auch kontinuierlich.

- *Relaxationsstrahlung*, die bei der Relaxation der angeregten Ionen, entsteht. Anders als die beiden vorhergehenden Strahlungen zeichnet sie sich im Allgemeinen durch ein schmales Linienprofil aus. Die Wellenlänge λ der Linie läßt sich aus folgender Gleichung berechnen:

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(Z - \sigma_A\right)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \tag{2.22}$$

  (mit der Ladung des Ions Z, der Rydbergkonstante R_∞, der Abschirmung σ_A durch tieferliegende Elektronen und den Hauptquantenzahlen des Anfangs- und des Endzustands des Elektrons n und m.) Die spektrale Linienbreite wird dabei durch vier Beiträge bestimmt: i) Die natürliche Linienbreite ergibt sich aus der Lebensdauer der beteiligten Niveaus. ii) Die Dopplerverbreiterung resultiert aus der starken thermischen Bewegung der Ionen. iii) Die Starkverbreiterung wird bei hohen Dichten der (geladenen) Teilchen durch die Deformierung der Elektronenwolken und damit durch die sich verschiebenden elektronischen Niveaus erzeugt. iv) Die Stoßverbreiterung tritt in dichten Plasmen auf, wenn die Ionen im angeregten Zustand weitere Stöße erfahren.

  Zwei Sonderfälle bewirken eine spektral (quasi-)kontinuierliche Strahlung bei der Erzeugung durch Relaxation: a) Im Fall des quasikontinuierlichen Spektrums liegen die Linien im Spektrum so eng beieinander, daß ihre Ausläufer sich überlappen und damit eine spektrale Auflösung der meisten Linien nicht mehr möglich ist. Allerdings ragen aus dem Kontinuum noch einzelne Linien heraus, die von Übergängen mit größerer Übergangswahrscheinlichkeit herrühren. Dieser Effekt gewinnt mit Zunahme der Ordnungszahl der beteiligten Elemente immer mehr an Bedeutung, da damit gleichzeitig immer mehr Übergänge im jeweiligen Spektralbereich möglich sind. b) Rein kontinuierliche Spektren werden von Elementen mit Ordnungszahlen zwischen Z=62 (Samarium) und Z=74 (Wolfram) erzeugt, wie es auch für Elemente mit $94 \leq Z \leq 104$ erwartet wird [O'S83]. In diesen Fällen liegen die niederenergetischen Niveaus der

Übergänge durch den Kollaps der f-Wellenfunktion eng beieinander. Dies resultiert in einer sehr großen Zahl an Übergängen, die zu einem „unaufgelösten Übergangsbereich“ [O'S83] führen. Dadurch sind keine einzelnen Linien mehr im Spektrum zu erkennen. Dies gilt im wesentlichen in Spektralbereichen, in denen die f-Niveaus als niederenergetische Niveaus dominieren.

Das Plasma emittiert die (XUV-)Strahlung aus einem relativ eng begrenzten Gebiet. Im folgenden soll die Größe der XUV-Quelle aus der zeitlichen Entwicklung der Dichte $\rho(t)$ des expandierenden Plasmas mit einem einfachen Modell abgeschätzt werden: Nimmt man das Plasma als eine Kugel mit einem Radius R an, in der N Ionen homogen verteilt sind, so gilt für die Teilchendichte ρ_N an einem Ort in der Entfernung r vom Zentrum der Kugel:

$$\rho_N(R) = \begin{cases} \frac{N}{4/3\pi R^3} & \text{für } r \leq R \\ 0 & \text{für } r > R \end{cases} \tag{2.23}$$

Expandiert das Plasma mit der konstanten Geschwindigkeit v_{exp} (Gl. 2.11), so gilt

$$R(t) = R_0 + v_{exp}t \tag{2.24}$$

mit dem Anfangsradius R_0, der der Größe des Laserfokus entspricht. Dabei wird angenommen, daß R_0 zeitlich konstant ist. Das ist dann gesichert, wenn sich das Plasma während des Laserpulses nicht wesentlich ausdehnt. Dies ist für Pulsdauer unter 100 ps gesichert, da die Plasmaexpansion (siehe oben) in dieser Zeit in der Größenordnung von 10 μm liegt (Kupferplasma T_e=200 eV, 19-fache Ionisation), während die Fokuslänge in der vorliegenden Anordnung ungefähr 150 μm beträgt. Da die Absorption der Strahlung durch eine Stoßrate beschrieben wird, erweist es sich als praktisch, auch eine Emissionsrate j pro Teilchen einzuführen. Damit berechnet sich die Dichte der Strahlungsrate ρ_I nach

$$\rho_I(r,t) = \rho_N(r, R(t)) \cdot j(r,t) \tag{2.25}$$

Um die Quellgröße zu berechnen, muß über den Meßzeitraum τ_{Mess} integriert werden. Es ergibt sich die Strahlungsdichte $J(r)$:

$$J(r) = \int_0^{\tau_{Mess}} \rho_N(r, R(t)) \cdot j(r,t) dt \tag{2.26}$$

Zieht man die konstanten Terme vor die Integration, so ergibt sich

$$J(r) = \frac{N}{4/3\pi} \int_{t_r}^{\tau_{Mess}} \frac{j(r,t)}{R(t)^3} dt \tag{2.27}$$

Beim Übergang der unteren Integrationsgrenze von 0 zum Zeitpunkt t_r, an dem das Plasma sich bis zum Radius r ausgedehnt hat, wird die Fallunterscheidung in Gleichung 2.23 berücksichtigt.

Zur einfachen Abschätzung eines maximalen Halbwertsradius der Quelle $R_{1/2}$ wird weiterhin $j(r,t)$=const. angenommen. Das heißt i), daß von einer homogenen Verteilung der Emissionsrate ausgegangen wird und beispielsweise keine Absorptionseffekte berücksichtigt werden, und ii), daß die Emissionsrate nicht von der Teilchendichte

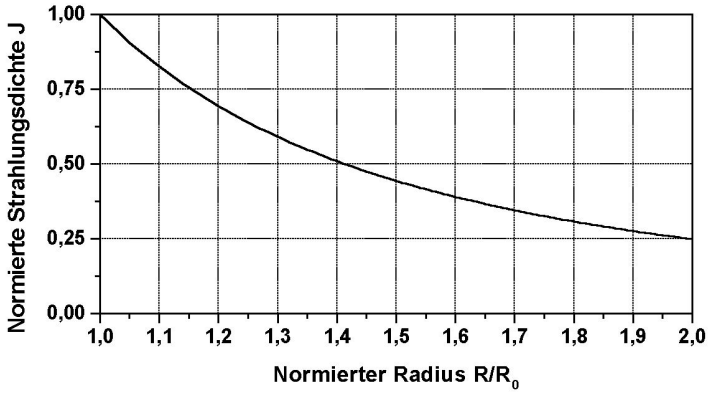


Abb. 2.4: Berechnetes Profil der Strahlungsdichte für die maximale Ausdehnung der XUV-Quelle. Details siehe Text. (R_0: Radius des Laserfokus)

abhängig ist. Während die anderen bisherigen Annahmen zu einer Überschätzung des Ergebnis führen können, besteht hier auch die Möglichkeit einer Unterschätzung des Radius, da die Emissionsrate nicht unbedingt mit der Dichte monoton fallen muß. Außerdem bedeutet das, daß die Plasmastrahlungsdauer im relevanten Spektralbereich die XUV-Quellgröße nicht einschränkt, die Emission also lang über den relevanten Ausbreitungszeitraum und ihre Rate konstant ist. Ein Wechsel der Integrationsvariable von t nach R ergibt dann

$$J(r) = \frac{Nj}{4/3\pi v_{exp}} \int_r^\infty \frac{1}{R^3} dR. \tag{2.28}$$

Da der Meßzeitraum τ_{Mess} groß ist gegenüber dem relevanten Ausbreitungszeitraum, gilt $\tau_{Mess} \to \infty$. Die Durchführung der Integration ergibt (Abb. 2.4)

$$J(r) = \frac{Nj}{8/3\pi v_{exp}} r^{-2}. \tag{2.29}$$

Der maximale Halbwertsradius der Quelle $R_{1/2} = R|_{J=J(0)/2}$ liegt unter den oben angegebenen Annahmen damit bei

$$R_{1/2} = \sqrt{2} R_0. \tag{2.30}$$

Will man die Strahlungsdauer des Plasmas berücksichtigen, so muß die Emissionsrate durch eine geeignete zeitabhängige Funktion $j(t)$ ausgedrückt und in Gleichung 2.27 eingesetzt werden. Da die Funktion im allgemeinen mit der Zeit monoton fallend ist, verkürzt sich der Halbwertsradius dementsprechend. Eine Abschätzung, die entsprechend nur auf der Lebensdauer der XUV-Quelle τ beruht ($R_{1/2} = v_{expand}\tau + R_0$), berücksichtigt nicht den wesentlichen Einfluß durch die abnehmende Dichte und führt somit zu einer starken Überschätzung des Quellradius.

Neben der Emission ist aber auch die Konversionseffizienz η bei der Entscheidung wichtig, wie die XUV-Quelle erzeugt werden soll, also das Verhältnis von emittierter XUV-Leistung zu eingestrahlter Laserleistung. Sie wird von verschiedenen Parametern beeinflußt, wie zum Beispiel der eingestrahlten Wellenlänge, der Pulsdauer und dem Targetmaterial. Die Konversionseffizienz der verschiedenen Elemente steigt im

relevanten Spektralbereich bis in den Bereich von Kupfer (Z=29) an [MYO+86]. Danach bleibt sie bis zu Elementen mit $Z \approx 65$ mit leichten Schwankungen konstant, um dann wieder anzusteigen [MYO+86, ES91]. Die Schwankungen beruhen dabei auf den unterschiedlichen Energien der Schalen, aus denen emittiert wird.

Es zeigt sich, daß die Konversionseffizienz für die Erzeugung von XUV-Strahlung mit der Pulsdauer des Lasers bis in den Nanosekundenbereich ansteigt [ES91]. Um allerdings zeitaufgelöste Messungen durchzuführen, kann es notwendig sein, trotzdem kürzere Pulse zur Anregung zu verwenden. So war zum Beispiel die Anregung mit einem Pikosekunden-Laser günstig, um die Strahlungsdauer des Plasmas zu messen, da die Abklingzeiten der XUV-Strahlung unter den gegebenen Bedingungen auch im Pikosekundenbereich liegen (Kap. 4.3).

Der Einfluß der Laserwellenlänge ist im Bereich der hier verwandten Intensitäten ($I \approx 1{\cdot}10^{14}$ W/cm^2) begrenzt, da die Konversionseffizienzen bei Anregung zum Beispiel eines Goldtargets mit einem Nanosekundenpuls nur zwischen 50% (λ=1064 nm) und 60% (λ=532 nm) variieren [Att00]. Der Vorteil der kürzeren Wellenlängen ist aber nicht zu nutzen, wenn nur Laser einer Grundwellenlänge zur Verfügung (hier λ=1064 nm) stehen, da zusätzlich die Effizienz berücksichtigt werden muß, mit der die Ausgangsstrahlung in kürzere Wellenlängen konvertiert wird. Daraus resultiert im vorliegenden Fall eine geringere Gesamteffizienz, wenn mit der zweiten Harmonischen das Plasma erzeugt wird, gegenüber der Erzeugung mit der Grundwelle.

2.1.2 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist wohl derzeit die (zu wissenschaftlichen Zwecken) meistgenutzte XUV- bzw. Röntgen-Quelle. Sie entsteht dadurch, daß Elektronen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn bewegt werden, und ist wegen eines relativistischen Effekts tangential zur Bewegung der Elektronen stark gebündelt. Ihre Polarisation ist in der Ebene der Umlaufbahn linear, ober- und unterhalb der Ebene dagegen zirkular. Da die Elektronen in kleinen Paketen (sog. „bunches“) gespeichert werden, hat die Synchrotronstrahlung dementsprechend eine typische Zeitstruktur. Am Berliner Elektronen Speicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) zum Beispiel erhält man Pulse von 17 ps Dauer [KtBMG00] in einem Abstand von minimal 2 ns (entspricht 500 MHz).

Mit den Entwicklungsschritten der Speicherringe zur zweiten und dritten Generation kamen zur Lichterzeugung zusätzlich zu den Ablenkdipolen, die die Elektronen auf der Kreisbahn halten, Wiggler und Undulatoren zum Einsatz, die eine Intensivierung der Strahlung zur Folge hatten. Diese periodischen Magnetstrukturen zwingen die Elektronen auf sinoidale Bahnen, und die Emissionen der beschleunigten Ladungen überlagern sich. In Wigglern ist der maximale Abweichungswinkel der Elektronenbahn α größer als der natürliche Öffnungswinkel des Strahlungskonus und die Intensitäten addieren sich proportional zur Anzahl der Perioden der Magnetstruktur. Die Strahlungsintensität dieses weißen Spektrums kann sich gegenüber einfachen Beugungsmagneten auf ungefähr das 100-fache erhöhen [Sch97]. Im Gegensatz dazu gilt für Undulatoren bei prinzipiell gleicher Magnetstruktur, daß der maximale Abweichungswinkel α kleiner ist als der natürliche Öffnungswinkel des Strahlungskonus ψ. Dies führt durch eine interferierende Überlagerung der Strahlung zu einem Linienspektrum. Ein bestimmender Parameter ist das maximale Magnetfeld auf der Undulatorachse. Wird

dieser Parameter variiert, kann das gesamte Spektrum überstrichen werden. Die hohe mittlere Brillanz der Synchrotronstrahlung resultiert aus ihrer hohen Repetitionsrate und der kleinen Quellgröße.

2.1.3 Weitere Quellen

Als weitere Lichtquellen für den weichen Röntgenbereich dienen noch „Hohe Harmonische“, Röntgenlaser und ihre spezielle Ausprägung, die Freie-Elektronen-Laser sowie Plasmaquellen, die nicht durch Laser erzeugt werden.

Strahlung aus der Erzeugung von „*Hohen Harmonischen*“ der Laserstrahlung dringt immer weiter in den XUV-Bereich vor. Die Ordnung der Harmonischen liegt aufgrund des großen Energieunterschieds zwischen Laserphotonen und der XUV-Strahlung im Bereich von hundert und höher. Die dabei entstehende laserartige Emission ist kohärent, fokussiert und dauert kürzer als die erzeugende Laserstrahlung (wenige Femtosekunden).

Vergleicht man die mittlere Brillanz von Hohen Harmonischen mit Laserplasmen, so wird die geringe Konversionseffizienz von $\eta \simeq 10^{-9}$ (bei 13 nm) [SCH$^+$00] zum Teil durch die geringe Divergenz ($\Omega \leq 1$ mrad [Att00]) des Strahls und durch hohe Repetitionsraten ausgeglichen. Allerdings sinkt die Konversionseffizienz beim Übergang in den XUV-Bereich mit steigender Photonenenergie deutlich. Zudem ist die Stabilität der Intensität noch nicht ausreichend gewährleistet. So zeigt sich, daß zwar Hohe Harmonische schon für Photoelektronenspektroskopie im EUV geeignet sind [SDS$^+$01], aber noch nicht für absorptionsspektroskopische Zwecke im Wasserfenster zur Verfügung stehen. Allerdings werden die Anstrengungen bei der Verbesserung der Harmonischen-Erzeugung im XUV-Spektrum durch die Aussicht auf eine außerordentlich kurze Pulsdauer gefördert [BK00b, SBS$^+$97].

Der Vorstoß zu Röntgenlasern erfolgt über zwei grundsätzlich verschiedene Konzepte: Zum einen stimuliert man wie in herkömmlichen Lasern die Emission in Atomen bzw. Ionen. Zum anderen wird mit freien Elektronen als Medium gearbeitet (Freie-Elektronen-Laser, FEL).

Bei „konventionellen“ *Röntgenlasern* gilt es zwei zentrale Probleme zu meistern [Roc99]: Zum einen muß ausreichende Pumpleistung im Medium möglichst effektiv deponiert werden, da die benötigte Pumpleistung an sich schon im Vergleich zur Lasertechnik im UV/Vis-Bereich hoch ist. Zusätzlich ist die Lebensdauer der oberen Niveaus recht kurz, was sehr kurze Anregungspulse erfordert, um die Inversion effektiv zu erzeugen. Drei grundsätzliche Methoden, um eine Populationsinversion zu erzeugen, haben sich im Laufe der Zeit herausgebildet, die entweder lasergestützt sind oder auf Kondensatorentladungen beruhen oder auf der Kombination von beiden [JRB$^+$01]: Stoßanregung, Drei-Körper-Stoßrekombination und Photoionisation. Zum anderen gilt es Brechungsverluste möglichst weitgehend zu reduzieren, da sie dazu führen können, daß die angestrebte Sättigungsintensität nicht erreicht wird. Um dies zu vermeiden, werden verschiedene Techniken wie Vorpulse, die ein Vorplasma erzeugen, Magnetfelder oder Plasmawellenleiter eingesetzt. Die Erzeugung einer genügend hohen Verstärkung (Gain) wird darüber hinaus erschwert, daß im Röntgenbereich keine hochreflektierenden Spiegel existieren. Daher ist nicht abzusehen, daß ein Laser betrieben werden kann, bei dem die Strahlung vielfach durch den Resonator geht (Multi-pass). Dagegen werden Konzepte mit einfachem oder doppeltem Durchgang

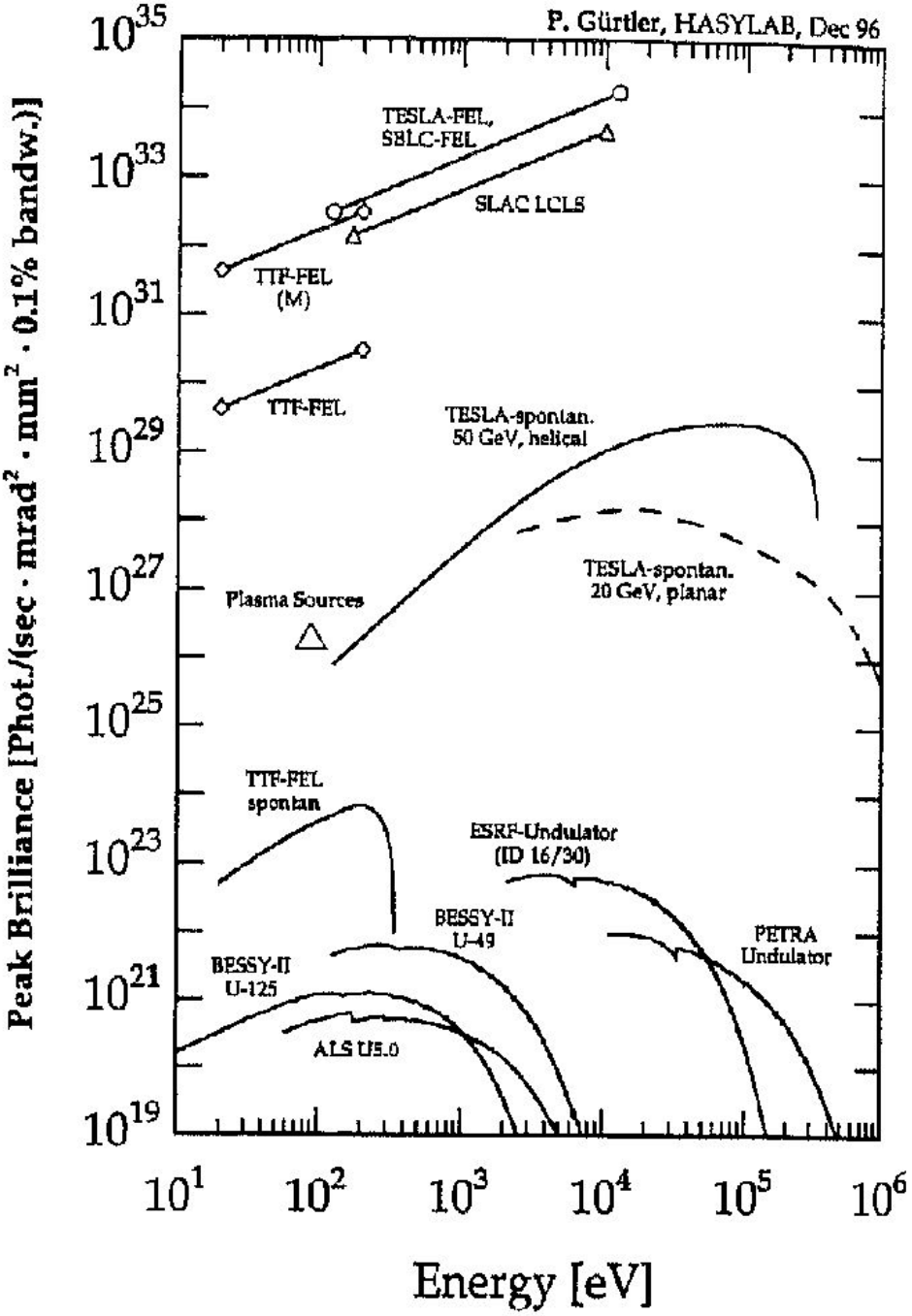


Abb. 2.5: Spektrale Spitzenbrillanz von typischen Undulatoren, wie sie an Speicherringen der dritten Generation installiert sind, im Vergleich mit den erwarteten Werten für FEL, die auf Linearbeschleunigern basieren, und im Vergleich mit einem Wert eines laserinduzierten Plasmas [Sch97].

durch den Resonator (single- oder double-pass) favorisiert. Die Wellenlängen, die mit kompakten Systemen (maximale Pumpenergie 10 J) aktuell erreicht werden, reichen mit Pulsenergien von 10-15 μJ hinunter bis 11,9 nm [DON$^+$01, DLO$^+$00], also an das langwellige Ende des XUV-Bereichs.

Der *Freie-Elektronen-Laser* (FEL) basiert auf der stimulierten Emission von, wie der Name sagt, freien Elektronen, die in einem Synchrotron oder auch einem Linearbeschleuniger bewegt werden, dem SASE-Effekt (Self-Amplified-Spontaneous-Emission). Dieser Effekt gründet in einer Wechselwirkung zwischen einem Undulator, der elektromagnetischen Emission von Elektronen und dem Elektronenpaket. Es wird erwartet, daß die kleinste zu erreichende Pulsdauer unter 100 fs liegt [FT01]. In Deutschland wird derzeit bei DESY (Hamburg) mit dem TESLA ein Linearbeschleuniger mit angeschlossenem FEL projektiert [Wii97, Sch97], dessen angestrebte Photonenenergien zwischen 0,5 keV und 14,4 keV liegen. Im dazugehörigen Teststand (TTF) wurde das SASE-Prinzip erstmalig für Wellenlängen zwischen 180 nm und 80 nm demonstriert [DES01, RSTW01]. Auch am Berliner Synchrotron BESSY II ist ein FEL in Planung [FT01]. Diese Vorstöße versprechen für die kommenden Jahre hochbrillante, monochromatische und durchstimmbare Röntgenquellen.

Neben den aufgeführten Röntgenquellen gibt es noch *weitere plasmabasierte Quellen*, die wie auch laserbasierte XUV-Quellen inkohärente Strahlung emittieren. Die meisten erzeugen die Strahlung unter Ausnützung des Pincheffekts. Dabei wird das Plasma auf unterschiedliche Weisen initiiert und dann durch ein geeignetes Magnetfeld zu einem heißen, dichten Plasma komprimiert. Während der Implosion wird die elektrische Energie in kinetische Energie des sich bewegenden Plasmas und thermische Energie im Plasma umgewandelt. Die Energie im Plasma wird dabei durch den Pincheffekt [LRE$^+$96] erhöht. Vergleiche von diesen Quellen mit Laserplasmaquellen [LRE$^+$96, LSWN98, LBSN99] ergaben eine geringeres Verhältnis von kontinuierlicher Strahlung zu Linienintensität und eine geringere Linienbreite für die Quellen, die nicht durch Laser erzeugt werden. Da für die XAFS-Spektroskopie (quasi-)kontinuierliche Spektren gewünscht sind, erweisen sich diese Eigenschaften als Nachteil gegenüber den Laserplasmen. Auch die im allgemeinen größere Ausdehnung des Plasmas, wenn es nicht durch Laser erzeugt wird, wäre für die spektrale Auflösung der Spektrographen ungünstig (Kap. 2.3.3).

Aus den vorhergehenden Vergleichen ergeben sich einige Vorteile von laserinduzierten Plasmen als Lichtquelle für die XUV-Spektroskopie an aufwendig zu präparierenden und empfindlichen Proben: Der relativ geringe Aufwand zur Lichterzeugung und die dazu benötigten geringen räumlichen Ausmaße sind günstige Voraussetzungen für eine XUV-Quelle im Labormaßstab, die eine Abstimmung auf die Probenpräparation erleichtert. Die geringe Quellgröße ($<$50 μm) ermöglicht die Nutzung eines kurzen Spektrometers ($<$3 m), ohne daß die Auflösung wesentlich eingeschränkt ist. Die kurze Pulsdauer – in Abhängigkeit von der Dauer des Anregungspulses – verspricht eine Zeitauflösung von einigen zehn Pikosekunden, während die Brillanz von $2{\cdot}10^7 \mathrm{sec}^{-1}\mathrm{mm}^{-2}\mathrm{mrad}^{-2}0,1\%\mathrm{BW}^{-1}$ (für kontinuierliches Spektrum) und mehr moderate Meßdauern von bis zu 20 Minuten pro Aufnahme ermöglicht. Da die Konversionseffizienz mit der Anregungspulsdauer (bis ns) steigt [ES91], wurde für die Absorptionsexperimente, die keine Zeitauflösung erforderten, ein ns-Laser benutzt. Eine Vergrößerung der XUV-Quelle wurde entsprechend der Theorie (Kap. 2.1.1.3) nicht erwartet. Es konnte auch keine Abnahme der spektralen Auflösung, die von

einer Quellvergrößerung verursacht worden wäre, nachgewiesen werden.

2.2 Optiken für den XUV-Bereich

Die zentrale Größe, um die Wirkungsweise von optischen Elementen zu beschreiben, ist der frequenzabhängige Brechungsindex $n(\omega)$. Er läßt sich über die Maxwellgleichungen als eine Funktion, die vom komplexen Streufaktor ($\theta = 0$) $f^0(\omega) = f_1^0(\omega) - if_2^0(\omega)$ abhängt, ableiten:

$$n = 1 - \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} \left[f_1^0(\omega) - i f_2^0(\omega) \right] \tag{2.31}$$

mit der mittleren Atomdichte n_a und dem klassischem Elektronenradius r_e sowie der Wellenlänge im Vakuum λ. Die Werte für den komplexen Streufaktor wurden von Henke, Gullikson und Davis [HGD93] für die Elemente Wasserstoff bis Uran (Z=92) zwischen $\hbar\omega$=50 eV und 30 keV tabelliert.

Da der Brechungsindex im XUV-Bereich nur gering von 1 abweicht, wird üblicherweise der Brechungsindex in der Form geschrieben:

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2.32}$$

mit

$$\delta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_1^0(\omega) \tag{2.33}$$

und

$$\beta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_2^0(\omega) \tag{2.34}$$

Diese geringe Abweichung verschlechtert allerdings die Anwendungmöglichkeiten von Optiken, die auf der unterschiedlichen Brechung basieren, wie dies z.B. bei Linsen für die Optik im sichtbaren Spektralbereich der Fall ist. Lediglich im Bereich harter Röntgenstrahlung werden Brechungsoptiken erprobt [LTS+98].

Am Ausgangspunkt der Betrachtung der verschiedenen Auswirkungen des Brechungsindex im XUV-Bereich steht die ebene Welle

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e - i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \tag{2.35}$$

und die Beziehung der Frequenz des elektromagnetischen Feldes ω und des Wellenvektors $\mathbf{k}$ mit dem Brechungsindex

$$\frac{\omega}{k} = \frac{c}{n} = \frac{c}{1 - \delta + i\beta}. \tag{2.36}$$

Verbindet man beide Gleichungen, so ergibt sich

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega(t - r/c)} e^{-i(2\pi\delta/\lambda)r} e^{-(2\pi\beta/\lambda)r}, \tag{2.37}$$

wobei die Exponentialterme sich der Reihe nach mit Vakuumpropagation, Phasenverschiebung und Absorption beschreiben lassen.

Die mittlere Intensität I, die sich proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke verhält, ergibt sich daraus zu

$$I = I_0 e^{-(4\pi\beta/\lambda)r}. \tag{2.38}$$

Daraus läßt sich die exponentielle Absorptionslänge l_{abs} ableiten:

$$l_{abs} = \frac{\lambda}{4\pi\beta} \tag{2.39}$$

bzw. unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.34

$$l_{abs} = \frac{1}{2n_a r_e \lambda f_2^0(\omega)}. \tag{2.40}$$

Typische Absorptionslängen liegen für leichtere Elemente wie Kohlenstoff und Aluminium bei einigen hundert Nanometern (im Wasserfenster). Vergleicht man Gleichung 2.38 mit dem Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$I_{abs} = I_0 \cdot e^{-\mu\rho d} \tag{2.41}$$

mit dem Massenabsorptionskoeffizient μ, Massendichte ρ und der Dicke d, so läßt sich eine Beziehung zwischen der makroskopischen Absorption μ und dem mikroskopischen Streufaktor f_2^0 herstellen:

$$\mu = \frac{2r_e\lambda}{Am_u} f_2^0(\omega) \tag{2.42}$$

Es gilt dabei

$$\rho = m_a n_a = A m_u n_a \tag{2.43}$$

mit der atomaren Masse m_a, der atomaren Masseneinheit m_u und der atomaren Massenzahl A. Alternativ kann man die Absorption in Termen des atomaren Absorptionsquerschnitts σ_{abs} ausdrücken:

$$\sigma_{abs} = 2r_e\lambda f_2^0(\omega) \tag{2.44}$$

so daß gilt

$$I_{abs} = I_0 \cdot e^{-n_a \sigma_{abs} d}. \tag{2.45}$$

Da die Transmission wegen des enthaltenen Streufaktors stark von den transmittierten Elementen und der jeweiligen Wellenlänge abhängig ist, werden dünne Folien unter anderem als spektrale Filter benutzt. So werden z.B. Aluminiumfolien als Filter eingesetzt, um sichtbares Licht zu reflektieren, ohne die XUV-Strahlung abzuschirmen.

Im Allgemeinen gilt aber für den XUV-Bereich nicht nur $n \approx 1$, sondern auch $Re(n) < 0$. Dies ermöglicht die externe totale Reflektion. Sie läßt sich aus dem Snellschen Gesetz ableiten, das die Beziehung zwischen einem im Winkel ϕ (zur Normalen) einfallenden und im Winkel ϕ' (zur Normalen) transmittierten Strahl beschreibt:

$$\sin\phi' = \frac{\sin\phi}{n} \tag{2.46}$$

Für die folgende Ableitung gilt ein Brechungsindex $n = 1 - \delta$, d.h. der absorptive Term β wird zur Veranschaulichung vernachlässigt. Es gilt also:

$$\sin\phi' = \frac{\sin\phi}{1-\delta} \tag{2.47}$$

Da der linke Term maximal eins werden kann ($\phi' = \pi/2$), gibt es einen maximalen kritischen Winkel ϕ_c

$$\sin\phi_c = 1 - \delta, \tag{2.48}$$

bei dem das transmittierte Licht gerade parallel zur Oberfläche propagiert. Wird Licht in einem flacheren Winkel eingestrahlt, so wird das Licht total reflektiert. Lediglich ein kleiner Teil dringt als evaneszente Welle in das Material ein und kann absorbiert werden. Diese Eigenschaft wird bei Spiegeln ausgenutzt, die für kleine Einfallswinkel, sog. streifenden Einfall, gebaut werden.

Um den kritischen Winkel in Abhängigkeit vom Material zu bestimmen, ist es hilfreich, den Winkel $\theta = 90° - \phi$ einzuführen, der – komplementär zu ϕ – zur Oberflächentangente bestimmt wird. Nach einer Taylorentwicklung, die für kleine Winkel θ zulässig ist, ergibt sich

$$\theta_c = \sqrt{2\delta}. \tag{2.49}$$

Typische Werte liegen im Bereich von wenigen Grad. Daraus ergeben sich Schwierigkeiten beim Einsatz solcher Optiken, da die Justage der optischen Elemente auf Bruchteilen von Grad erfolgen muß. Gleichzeitig müssen Aberrationen wie der Astigmatismus, die leicht auftreten können, vermieden werden.

Für Röntgenoptiken bietet sich als Alternative an, die Phasenverschiebung auszunutzen, die bei der Transmission auftritt, indem man Interferenzoptiken wie Fresnellinsen und Vielschichtspiegel einsetzt. Die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ hängt wie folgt vom Realteil des Brechungsindex ab:

$$\Delta\phi = \left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)\Delta r \tag{2.50}$$

.

Ein typischer Vertreter von Interferenzoptiken sind Kristalle, wie sie für harte Röntgenstrahlung genutzt werden, um Wellenlängen zu selektieren. Im Bereich weicher Röntgenstrahlung werden Kristalle als wellenlängenselektives Element erst seit kurzem eingesetzt, da anorganische Kristalle mit maximalen Gitterabständen von höchstens 10,0 Å(Quarz) nicht in Betracht kommen [VTU+98]. Daher beschreiben Vollbrecht et al. [VTU+98] den Einsatz von organischen Kristallen als dispersives Element. Allerdings liegt auch hier die maximale Wellenlänge, bei der diese Kristalle eingesetzt werden können, erst bei 2,66 nm (in der 2.Beugungsordnung).

Für die Strahlung im Wasserfenster werden dagegen nanostrukturierte Elemente wie Fresnelsche Zonenplatten (als wellenlängenselektive Linsen) [WHN+97, VWW+01, HR98, JWA+86, KSJ+01], Vielschichtspiegel (wellenlängenselektive Spiegel unter normalem Einfall) [SHH+98, MBB+96, KOR+90], Transmissionsgitter [Hut82, WRH+99, JTT+94] (mit Gitterkonstanten 5000 Linien pro mm und höher) oder Reflektionsgitter [KHNK83, PJH+94], die sich auch auf gebogenen Substraten befinden können, benutzt.

Für die vorliegende Arbeit kommen Transmissionsgitter (im Spektrographen) und eine Fresnelsche Zonenplatte (bei der Ermittlung der Quellausdehnung) zum Einsatz.

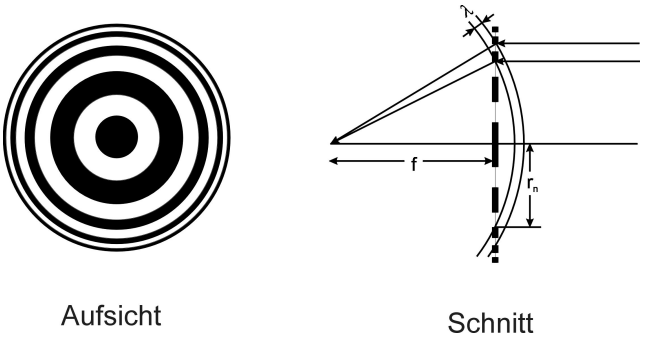


Abb. 2.6: Schemazeichnung einer Fresnelschen Zonenplatte. f: Brennweite, r_n: Radius der n-ten Zone, λ: Wellenlänge des einfallenden Lichts

Da die Eigenschaften von Transmissionsgittern bei der Beschreibung des Spektrographen diskutiert werden (Kap. 2.3.3), werden im Folgenden nur noch die Eigenschaften von Fresnelschen Zonenplatten (unter Berücksichtigung der ersten Beugungsordnung) dargestellt (für Details u.a. [VWW+01]).

Zonenplatten kann man als kreisförmige Gitter mit radial zunehmender Liniendichte verstehen (Abb. 2.6). Die Radien r_n der einzelnen Zonen steht mit der Brennweite der Zonenplatte entsprechend dem Satz von Pythagoras in folgendem Verhältnis:

$$f^2 + r_n^2 = \left(f + \frac{n\lambda}{2}\right)^2, \tag{2.51}$$

oder nach r_n aufgelöst

$$r_n^2 = n\lambda f + \frac{n^2\lambda^2}{4}. \tag{2.52}$$

Für $f \ll n\lambda/2$, was einer kleinen numerischen Apertur entspricht, ist der quadratische Term in λ vernachlässigbar:

$$f \simeq \frac{r_n^2}{n\lambda} \tag{2.53}$$

Man erkennt die starke Wellenlängenabhängigkeit der Brennweite. Diese Eigenschaft macht Zonenplatten für wellenlängenselektive Abbildungen besonders geeignet. Es zeigt sich, daß das räumliche Auflösungsvermögen nach dem Rayleighschen Kriterium $\Delta r_{Rayl.}$ von der Dicke der äußersten Zone Δr_{min} abhängt [Mic86]:

$$\Delta r_{Rayl.} = 1,22\Delta r_{min} \tag{2.54}$$

Daraus läßt sich auch die Monochromasie des Fokus bestimmen. Es gilt [Mic86]:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \simeq \frac{r_n}{2\sqrt{2}r_q} \tag{2.55}$$

mit r_q als Quellradius.

2.3 Spektroskopietechnik

Bei der Entwicklung des Spektrographen für die in dieser Arbeit vorgelegten Messungen mußte zuerst der geeignete Typ des Spektrographen gewählt werden. In einem

zweiten Schritt wurde dann der Spektrograph für die konkreten Forderungen ausgelegt.

2.3.1 Spektrographentypen

Bei der Auswahl des geeigneten Spektrographenkonzepts waren verschiedene Kriterien zu beachten: Um eine möglichst kurze Meßzeit zu erzielen, ist es notwendig, auf ausreichende Lichtstärke zu achten. Außerdem war der Labormaßstab - im englischen wird der anschauliche Begriff „table-top“ verwandt - bei der räumlichen Dimensionierung zu beachten. Da das Gerät für den Einsatz mit unterschiedlichen Lasern geplant wurde, mußte es zudem transportabel, leicht justierbar und robust sein.

Eine grundsätzliche Entscheidung, die getroffen werden mußte, war, ob ein Monochromator oder ein Polychromator eingesetzt werden soll. Im Bereich der Synchrotrons sind vielfach Monochromatoren im Einsatz. Allerdings müssen dann gleichzeitig fokussierende Elemente, z.B. Spiegel, verwendet werden, um den Verlust an Photonen durch die spektrale Einschränkung auszugleichen. Der Einsatz eines einzelnen sphärischen Spiegels ist allerdings mit deutlichen Abbildungsfehlern (Astigmatismus, sphärische Abberation und Koma) behaftet. Dies kann zum Teil mit Toroidalspiegeln ausgeglichen werden oder mit Spiegelsystemen wie dem Kirkpatrick-Baez-System [KB48], bei dem zwei zueinander orthogonal stehende sphärische Spiegel unter streifendem Einfall reflektieren. Als Alternativkonzept ist ein Linearmonochromator aus einer Sammel-Fresnelzonenplatte und einer anschließenden Lochblende möglich [VWW+01], wie sie auch in XUV-Mikroskopen eingesetzt werden [RNSC84]. Allerdings ist mit jedem dieser Konzepte eine aufwendige Justage verbunden. Allgemeine Annahme eines auf einem Monochromator basierenden Spektrometers ist, daß sich die Lichtquelle nicht verändert, während die Aufnahmen bei den unterschiedlichen Wellenlängen gemacht werden. Andernfalls würden die Schwankungen in der Abstrahlung fälschlicherweise jeweils den unterschiedlichen Wellenlängen zugeordnet werden. Dies gilt für ein Spektrometer auf Polychromatorbasis nicht, da der gesamte Spektralbereich gleichzeitig aufgenommen wird. Solche Spektrometer lassen sich nach Spektrographen mit einem Gitter oder einer Fresnel-Zonenplatte als dispersives Element unterscheiden. Im Falle eines reflektierenden dispersiven Elements müssen auch hier die hohen Anforderungen bei der Justage von Optiken im streifenden Einfall beachtet werden. Dies gilt besonders für Zonenplatten. Darum fiel im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Wahl auf einen Spalt-Gitterspektrographen mit einem freistehenden Transmissionsgitter, wie er von Wilhein et al. [WRH+99] beschrieben wird. Dieser Spektrographentyp hat den Vorteil, leicht justierbar zu sein, da das Licht entlang der Normalen auf das Gitter auftrifft, also keine kleinen Winkel eingehalten werden müssen. Damit wird der Spektrograph auch unempfindlicher gegenüber Schwankungen der Quellposition, die bei Laserplasmen auf Festkörpern, wie hier verwandt, leichter auftreten können.

2.3.2 Spalt-Gitter-Spektrograph

Als dispersives Element im Spektrographen wurden Transmissionsgitter in Kombination mit einem Spalt eingesetzt. Wilhein et al. [WRH+99] beschreiben als erste den Einsatz dieses Spalt-Gitter-Spektrographs. Eine Detailaufnahme des Gitters ist

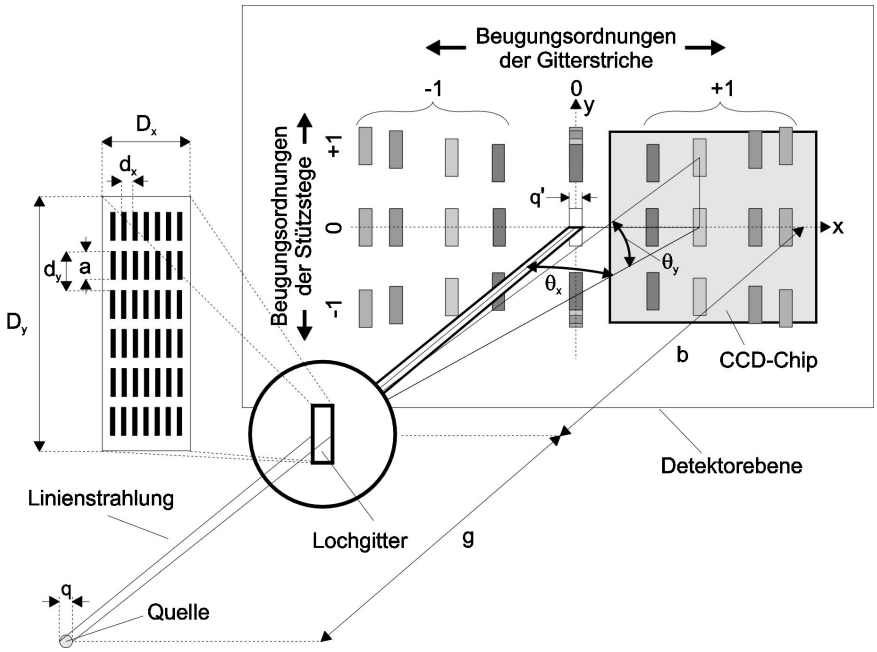


Abb. 2.7: Schemazeichnung des Spaltgitterspektrograph. Zeichnung von D.Hambach [WRH+99]

in Abbildung 3.9 zu sehen. Anhand einer Schemazeichnung (Abb. 2.7) läßt sich die Wirkungsweise des Spektrographen leicht darstellen: Die Strahlung aus der XUV-Quelle trifft auf einen Spalt, in dem das Gitter aufgespannt ist. Da das Plasma klein ist, ist für diesen Spektrographen kein Eintrittsspalt nötig. Das Bild des Spalts wird dann durch das Gitter spektral aufgespalten auf die Detektorebene abgebildet. Da neben der horizontal angeordneten Hauptgitterstruktur, mit einer Gitterkonstante von 100 nm, noch eine vertikale Struktur von Stützstegen das Gitter unterteilt (Gitterkonstante 1 μm), wird das Licht auch vertikal aufgespalten. Für die vorliegenden Untersuchungen werden die Spektren in der ersten (horizontalen) Hauptordnung der nullten vertikalen (Stützstege-)Ordnung aufgenommen. Die horizontale Position der CCD-Kamera bestimmt den aufgenommenen Spektralbereich, wie aus Abb. 2.7 zu erkennen ist.

2.3.3 Auslegung des Spalt-Gitter-Spektrographen

Im folgenden wird die Auslegung des Spalt-Gitter-Spektrographen, eines einfachen Transmissionsgitterspektrographen (ohne fokussierende Optiken) berechnet. (Die nicht im Text bezeichneten Größen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.) Die definierenden Größen des Spektrographen sind der Spektralbereich Λ_{CCD}, der in einer Aufnahme erfaßt wird, die spektrale Auflösung $\lambda/\Delta\lambda$ sowie der geometrische Anteil an der Lichtstärke des Spektrographen, der Öffnungswinkel Ω.

Ausgehend von der Gleichung für die Gitterdispersion

$$m \cdot \lambda = \frac{x \cdot d_x}{b} \tag{2.56}$$

λ	Wellenlänge
E	Photonenenergie
$\Delta\lambda$	spektrale Unschärfe (Wellenlänge)
ΔE	spektrale Unschärfe (Photonenenergie)
Ω	Öffnungswinkel
b	Bildweite
g	Gegenstandsweite
D_x, D_y	Spaltausdehnung
d_x	Gitterkonstante
d_y	Konstante des Stützstegegitters
m	Beugungsordnung
q	Quellgröße
x	Horizontale Auslenkung in der Detektorebene
X	$= x_2 - x_1$ Horizontale Ausdehnung

Tabelle 2.1: Verwendete Größen in Kapitel 2.3.3 und Abbildung 2.7. Die Indizes $_{CCD}$ und $_{pix}$ stehen für den Detektor bzw. Pixel sowie $_x$ und $_y$ für horizontal bzw. vertikal.

Größe	Einheit	Übersicht	Detail	
		C K-Kante	C K-Kante	N K-Kante
zentrale Wellenlänge λ	nm	4,3	4,3	3,1
zentrale Photonenenergie E	eV	288	288	400
Bildweite b	mm	450	1300	1300
Gegenstandsweite g	mm	900	900	900
Spaltbreite D_x	μm	50	50	50
Gitterkonstante d_x	nm	100	100	100
Beugungsordnung m		1	1	1
Quellgröße q	μm	35	35	35
Auffangwinkel Ω	sr	$1{,}9{\cdot}10^{-7}$	$1{,}9{\cdot}10^{-7}$	$1{,}9{\cdot}10^{-7}$
Vergrößerung M		0,5	1,4	1,4
Erfaßter Spektralbereich Λ	nm	2,73	0,95	0,95
Erfaßter Spektralbereich E	eV	183	63	122
Unschärfe (geom.) ΔE_{geom}	eV	1,38	0,89	1,72
Unschärfe (beug.) ΔE_{beug}	eV	0,58	0,58	0,80
spektrale Auflösung $\lambda/\Delta\lambda$		193	272	211

Tabelle 2.2: Charakteristische Werte für den Spektrographen sowohl im Übersichtsmodus wie auch im hochauflösenden Modus an der C und der N K-Kante.

bestimmt sich der erfaßte Spektralbereich Λ_{CCD} mit

$$m{\cdot}\Lambda_{CCD} = \frac{X_{CCD}{\cdot}d_x}{b}. \tag{2.57}$$

Der Öffnungswinkel wird durch

$$\Omega = \frac{D_x{\cdot}D_y}{g^2} \tag{2.58}$$

berechnet. Zusätzlich sind für die Lichtstärke des Spektrographen die Absorption durch Filter und Probe sowie die Beugungseffizienz des Gitters zu berücksichtigen (Kap. 3.2.6).

Die spektrale Auflösung $\lambda/\Delta\lambda$ hängt von der Beugungsunschärfe $\Delta\lambda_{beug}$ und von der Unschärfe aufgrund der geometrischen Bedingungen $\Delta\lambda_{geom}$ ab. Die beiden Unschärfen addieren sich gemäß der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zur Gesamtunschärfe $\Delta\lambda_{ges}$:

$$\Delta\lambda_{ges} = \sqrt{\Delta\lambda_{beug}^2 + \Delta\lambda_{geom}^2} \tag{2.59}$$

Die Beugungsunschärfe am Gitter ist durch

$$\Delta\lambda_{beug} = \frac{\lambda{\cdot}d_x}{m{\cdot}D_x} \tag{2.60}$$

bestimmt, und die geometrische Unschärfe berechnet sich nach

$$\Delta\lambda_{geom} = d_x \left(\frac{D_x + q}{g} + \frac{D_x}{b} \right). \tag{2.61}$$

Die Quellgröße q entspricht hierbei dem Eintrittsspalt üblicher Spektrometer.

Dabei sind vor allem die Größen von Interesse, die in beiden Teilgleichungen 2.60 und 2.61 unterschiedlich eingehen. Denn anders als die Quellgröße q zum Beispiel, die so klein wie möglich zu halten ist, sind diese Größen in ein optimales Maß zu bringen. So verringert zwar die Erweiterung der Spaltbreite D_x die Beugungsunschärfe, erhöht aber die geometrisch bedingte Unschärfe.

Die entsprechenden Werte zum hier beschriebenen Spektrometer finden sich in Tabelle 2.2.

2.4 Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante (NEXAFS)

Bei der Absorption im Röntgenbereich ergibt sich ein elementspezifisches Spektrum (K-, L-, ... Schalenabsorptionskanten). Allerdings zeigt sich an den einzelnen Kanten eine Feinstruktur, die von der Umgebung des jeweiligen absorbierenden Atoms abhängt, insbesondere von der Molekülstruktur, in der das Atom eingebaut ist. Es lassen sich zwei Bereiche der Feinstruktur unterscheiden: Von 10 eV unterhalb des Ionisationspotentials bis ungefähr 40 eV darüber erstreckt sich der Feinstrukturbereich der Nahkantenabsorption [Stö92], abgekürzt NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) oder XANES (X-ray absorption near edge structure). Darüber hinaus

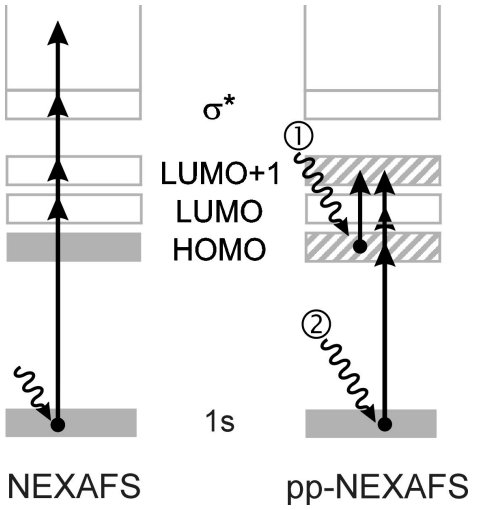


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der NEXAFS- und der *pump-probe*-NEXAFS-Spektroskopie (pp-NEXAFS). Graue Blöcke stehen für besetzte Orbitale, leere für unbesetzte und gestreifte für teilweise besetzte. Dargestellt sind das innerste Orbital, das höchste besetzte (HOMO) und die zwei untersten unbesetzten (LUMO, LUMO+1) sowie eine σ^*-Resonanz oberhalb des Ionisationspotentials. Für pp-NEXAFS sind nur noch die wesentlichen elektronischen Übergänge ($\bullet\!\!\longrightarrow$) eingezeichnet.

bis 1000 eV oberhalb des Ionisationspotentials dehnt sich der erweiterte Bereich aus (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure), der insbesondere für die Charakterisierung von Festkörpern von Bedeutung ist [CTR97]. Die Grenze wird durch den Übergang zwischen Mehrfachstreuung der angeregten Elektronen (NEXAFS) und Einfachstreuung (EXAFS) beschrieben [Stö92].

Die zentrale Größe, um den Absorptionsprozeß zu beschreiben, ist der Absorptionsquerschnitt σ_X, definiert durch die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} vom Anfangszustand i in den Endzustand f und den Photonenfluß F_{ph}:

$$\sigma_X = \frac{P_{if}}{F_{ph}} \tag{2.62}$$

Der Photonenfluß ergibt sich für eine ebene Welle aus dem Vektorpotential $\mathbf{A}$ wie folgt:

$$F_{ph} = \frac{\mathbf{A}^2\omega}{8\pi\hbar c} \tag{2.63}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Störung durch ein zeitlich periodisches Potential $\mathbf{V}(t) = \mathbf{V}_0 e^{-i\omega t}$ wie einer elektromagnetischen Welle bestimmt sich quantenmechanisch nach Fermis Goldener Regel zu

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle\psi_f|\mathbf{V}_0|\psi_i\rangle\right|^2 \rho_f(E), \tag{2.64}$$

wobei $\rho_f(E)$ die Dichteverteilung der Endzustände darstellt.
Das Potential ergibt sich aus dem Skalarprodukt des Vektorpotentials $\mathbf{A}$ und dem Gesamtimpuls der Elektronen $\mathbf{p} = \sum \mathbf{p}_i$, das in Richtung des Einheitsvektors $\hat{\mathbf{e}}_p$ des Gesamtimpulses wirkt.

$$\mathbf{V}(t) = \frac{e}{mc}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})\cdot\hat{\mathbf{e}}_p \tag{2.65}$$

Das Vektorpotential $\mathbf{A}$ wird in seiner zeitabhängigen Form wie folgt beschrieben:

$$\mathbf{A} = \frac{A_0}{2}\left(e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)}\right)\hat{\mathbf{e}}_A. \tag{2.66}$$

Da allerdings nur der erste Exponentialterm die Absorption beschreibt, wird auch nur dieser Term mit Gleichung 2.66 in Gleichung 2.64 eingesetzt:

$$P_{if} = \frac{\pi e^2}{2\hbar m^2 c^2} A_0 \left|\left\langle\psi_f|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\mathbf{p}\cos(\hat{\mathbf{e}}_A\cdot\hat{\mathbf{e}}_p)|\psi_i\right\rangle\right|^2 \rho_f(E) \tag{2.67}$$

Der Kosinus-Term drückt die Polarisationabhängigkeit der Wechselwirkung aus. Da allerdings die Messungen an nicht-ausgerichteten Proben durchgeführt wurden, wird über alle Orientierungen gemittelt. Desweiteren wird auf den Term $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ die Dipolnäherung angewandt, da die Wellenlänge gegenüber der Ausdehnung der K-Schale groß ist. Somit ergibt sich für den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_X = \frac{4\pi\hbar^2}{3m^2}\frac{e^2}{\hbar c}\frac{1}{\hbar\omega} A_0 \left|\langle\psi_f|\mathbf{p}|\psi_i\rangle\right|^2 \rho_f(E) \tag{2.68}$$

Die Darstellung der Dichte der Endzustände hängt davon ab, ob der Endzustand gebunden ist oder im Kontinuum liegt. Da für die vorliegende Arbeit im wesentlichen Übergänge in gebundene Zustände von Bedeutung sind, wird im Folgenden nur dieser Fall behandelt.

Für die Diskussion von Übergangsintensitäten in gebundene Zustände ist es praktisch, eine dimensionslose Größe, die optische Oszillatorenstärke f, auch „f-Zahl“ genannt, zu definieren, die mit dem Absorptionsquerschnitt wie folgt verbunden ist:

$$\sigma_X(E) = \frac{2\pi^2 e^2\hbar^2}{3mc}\frac{df}{dE} \tag{2.69}$$

Die Oszillatorenstärke ergibt sich durch Integration über die Energie als ein Maß für die Intensität der Resonanz, die nicht mehr vom Profil der Bande abhängt:

$$f = \frac{2}{m\hbar c}\left|\langle\psi_f|\mathbf{p}|\psi_i\rangle\right|^2 \tag{2.70}$$

Da für die elektronischen Übergänge die Dipolauswahlregeln gelten, sind bei Anregung aus der K-Schale nur p-Orbitale erreichbar: Die Drehimpulserhaltung fordert eine Veränderung des Bahndrehimpuls um $\Delta l = \pm 1$, da das anregende Photon einen Eigendrehimpuls $l = 1$ hat. Gleichzeitig gilt für die Spinquantenzahl $\Delta s = 0$. Daher ändert sich der Gesamtdrehimpuls um $\Delta J = +1, 0, -1$.

NEXAFS-Spektren, die von Atomen aufgenommen wurden, zeigen unterhalb des Ionisationspotentials die Absorptionsbanden der unbesetzten Atomorbitale bis hinauf zu den Rydbergzuständen (Abb. 2.9(a)). Wenn Atome in Molekülen gebunden sind, dann kombinieren die an der Bindung beteiligten Atomorbitale zu gemeinsamen Molekülorbitalen (MO) je nach Art der Bindung. Einfachbindungen resultieren in bindende und antibindende σ-Orbitale, während Mehrfachbindungen zusätzlich bindende und antibindende π-Orbitale erzeugen. Ungefüllte Molekülorbitale werden mit einem Stern markiert. Reihen sich mehrere π-Bindungen (in Abwechslung mit Einfachbindungen) aneinander, so spricht man von einem π-Elektronensystem, da die

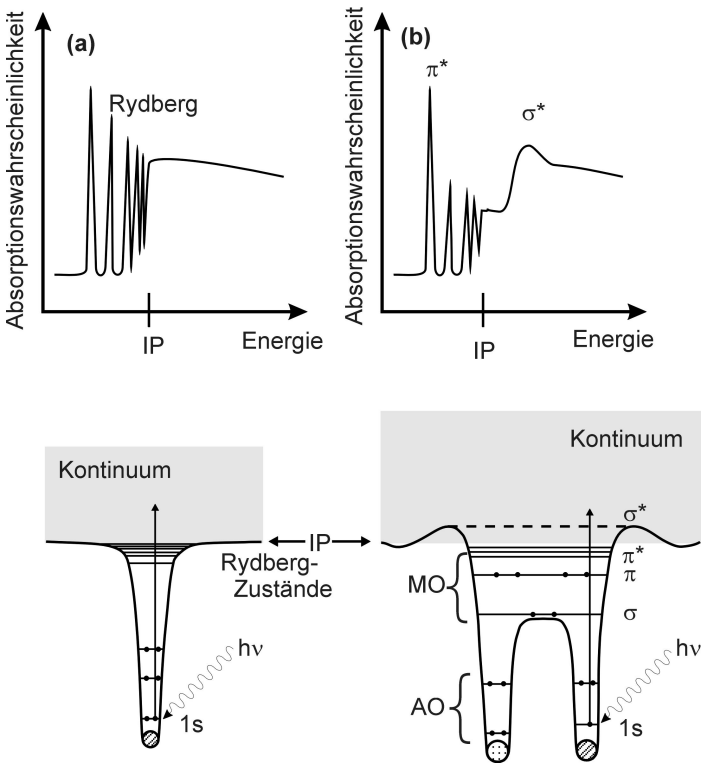


Abb. 2.9: Schematische K-Schalen-Spektren von Atomen und Molekülen (nach [Stö92]).

π-Orbitale der verschiedenen Bindungen dann gemeinsame Orbitale bilden. Infolgedessen sind die beteiligten Elektronen delokalisiert. Die Namen der beiden Orbitale an der Grenze zwischen gefüllten und ungefüllten Orbitalen werden häufig entsprechend ihrer englischen Bezeichnung abgekürzt: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Neben den Banden der unbesetzten Orbitale unterhalb des Ionisationspotentials sind im NEXAFS-Spektrum oberhalb noch Banden von sogenannten Shape-Resonanzen (σ^*) zu sehen, die daher rühren, daß aufgrund der Potentialform auch oberhalb des Ionisationspotentials noch orbitalartige Zustände entstehen (Abb. 2.9(b)). Die „Sterne“ bei den σ^*- und π^*-Orbitalen zeigen an, daß diese Orbitale im Grundzustand nicht besetzt sind.

Für eine ausführlichere Einführung in die Theorie der Bindungen sei hier auf Lehrbücher der Molekülphysik wie [HW94] verwiesen. Da an dieser Stelle auch nur eine kurze Einführung in die NEXAFS-Spektroskopie gegeben werden kann, soll auch auf ein grundlegendes Buch hingewiesen werden, an dem sich auch dieses Kapitel orientiert: „NEXAFS-Spectroscopy“ von Stöhr [Stö92].

NEXAFS ist wie oben ausgeführt eine Methode zur Untersuchung unbesetzter Orbitale. Will man nun die Lage von besetzten Orbitalen meßbar machen, so erscheint die Methode der *pump-probe*-Spektroskopie geeignet zu sein, wenn durch den Pumppuls Vakanzen in den besetzten Orbitalen geschaffen werden [SLB$^+$01]. Im weiteren wird diese Methode als *pump-probe*-NEXAFS (pp-NEXAFS) bezeichnet. Diese teilweise leeren Orbitale sind mögliche Endorbitale beim Übergang der Elektronen aus der K-Schale (Abb. 2.8). Um die Übergangswahrscheinlichkeiten in π-Orbitale abzuschätzen, wird vom Modell der Linearen Kombination der Atomorbitale (Linear

Combination of Atom Orbitals, LCAO) Gebrauch gemacht. Im Folgenden wird die Methode an Benzol (C_6H_6) vorgeführt [Kle91, IW96, IW95]:

Die Oszillatorenstärke f_M für die Anregung eines K-Schalen-Elektrons von Benzol in das π-Orbital ist

$$f_M = \frac{2}{m\hbar c} \sum_{j=1}^{6} \left| \langle \psi_\pi | \mathbf{p} | \phi_{j,1s} \rangle \right|^2 , \tag{2.71}$$

wobei die Summation über die Atomorbitale $\phi_{j,1s}$ der sechs beteiligten Atome erfolgt, da die Oszillatorenstärke des gesamten Moleküls berechnet werden soll. Die Wellenfunktion des π-Orbitals ψ_π kann näherungsweise – das heißt unter Vernachlässigung der Hybridisierung – als eine Linearkombination der Wellenfunktionen der sechs beteiligten atomaren p-Orbitale dargestellt werden:

$$\psi_\pi = \sum_{k=1}^{6} C_k \phi_{k,2p} \tag{2.72}$$

Gleichung 2.72 in Gleichung 2.71 eingesetzt, ergibt für die Oszillatorenstärke

$$f_M = \frac{2}{m\hbar c} \sum_{j=1}^{6} |\langle \sum_{k=1}^{6} C_k \phi_{k,2p} | \mathbf{p} | \phi_{j,1s} \rangle|^2 . \tag{2.73}$$

Für die Auflösung der Doppelsumme ist die Betrachtung der Wellenfunktionen im Ortsraum hilfreich. Unter der Annahme, daß die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen explizit auftritt – d.h. in der Ortsdarstellung

$$\phi_\kappa(\mathbf{r}_\kappa, t) = e^{-iE_\kappa t/\hbar} \phi_\kappa(\mathbf{r}_\kappa) \tag{2.74}$$

wobei $\kappa = \mu, \nu$ für den End- bzw. Anfangszustand steht – gilt für die Matrixelemente des Impuls $\mathbf{p}_{\mu\nu}$ folgender Zusammenhang [HW94]:

$$\mathbf{p}_{\mu\nu} = m\dot{\mathbf{r}}_{\mu\nu} = \frac{m}{\hbar} i \left(E_\mu - E_\nu \right) \mathbf{r}_{\mu\nu} . \tag{2.75}$$

Da die Impulsmatrixelemente $\mathbf{p}_{\mu\nu}$ proportional zu den Matrixelementen des Ortsvektors $\mathbf{r}_{\mu\nu}$ ist, wird bei der Berechnung der einzelnen Summanden wird nur ein Beitrag erzielt, wenn die Orbitale überlappen. Daher werden nur Summanden, bei denen die 1s- und die 2p-Wellenfunktion zum gleichen Atom gehören, d.h. $j = k$, berücksichtigt:

$$f_M = \frac{2}{m\hbar c} \sum_{j=1}^{6} |C_j|^2 \left| \langle \phi_{j,2p} | \mathbf{p} | \phi_{j,1s} \rangle \right|^2 . \tag{2.76}$$

Berücksichtigt man des weiteren die Normalisierungsbedingung

$$\sum_{j=1}^{6} |C_j|^2 = \sum_{j=1}^{6} \left| \langle \psi_\pi | \phi_{j,2p} \rangle \right|^2 = 1 \tag{2.77}$$

und die Tatsache, daß sich die j Atome nicht voneinander unterscheiden, ergibt sich für die Oszillatorenstärke für die Anregung eines K-Schalen-Elektrons von Benzol in das π-Orbital

$$f_M = \frac{2}{m\hbar c} \left| \langle \phi_{2p} | \mathbf{p} | \phi_{1s} \rangle \right|^2 . \tag{2.78}$$

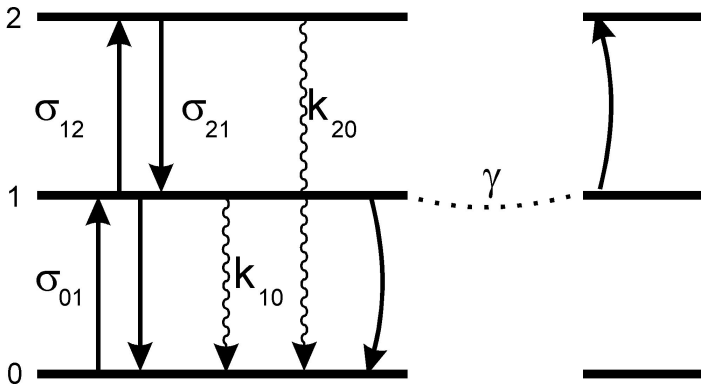


Abb. 2.10: Drei-Niveau-Termschema (mit Exzitonen-Annihilation) von PIC für Anregung im sichtbaren Spektralbereich. σ: Absorptions- bzw. Emissionsquerschnitte. γ: Annihilationsrate. k: Relaxationsraten.

Gleichung 2.78 zeigt an, daß die Oszillatorenstärke f für die Röntgenabsorption von 1s in das π-Orbital ungefähr genauso groß ist wie die des Übergangs 1s→2p eines einzelnen Kohlenstoffs.

Um die tatsächliche Größe der Änderung im Spektrum zu beurteilen, muß zusätzlich der Anteil der Moleküle berücksichtigt werden, die sich während der Messung im angeregten Zustand befinden. Dazu müssen die Besetzungsdichten des Grundzustands und der angeregten Zustände, nachdem die Probe angeregt wurde, ermittelt werden. Um diese Werte als Funktion der Einstrahlungsintensität des Pumppulses zu berechnen, stützt man sich auf zwei Gleichungssysteme, die miteinander kombiniert werden müssen: Ein Ratengleichungssystem, das die zeitliche Entwicklung der Besetzungsdichten bei gegebener Intensität beschreibt, und die Photonentransportgleichung 2.80. Letztere beschreibt die räumliche und zeitliche Veränderung des Pulses aufgrund der Absorption beziehungsweise der stimulierten Emission beim Durchgang durch die anzuregende Probe. Um dieses Gleichungssystem aufzustellen, wird ein Modell angesetzt, das die auftretenden Prozesse beschreibt. In der vorliegenden Arbeit wurde das Anregungsverhalten von aggregiertem PIC untersucht (Kap. 5.5). Das dem Ratengleichungssystem 2.79 zugrunde liegende Modell ist ein Dreizustands-Modell mit Exzitonenannihilation (Abb. 2.10 [SVH+95]. Zur Rolle der Exzitonen sei auf die Einleitung in Kapitel 5.5 verwiesen.). Die bestimmenden Parameter sind dabei die Querschnitte σ_{ij} der Absorption und die der induzierten Emission für die jeweiligen Übergänge, die Ratenkonstanten k_{ij} der spontanen Übergänge sowie die Exzitonenannihilationsrate γ.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n_0(x,t)}{\partial t} &= -\sigma_{01}\left(n_0 - n_1\right) I + k_{10} n_1 + k_{20} n_2 + \gamma n_1^2 \\
\frac{\partial n_1(x,t)}{\partial t} &= \left[\sigma_{01}\left(n_0 - n_1\right) + \sigma_{12}\left(n_1 - n_2\right)\right] I - k_{10} n_1 - 2\gamma n_1^2 \\
\frac{\partial n_2(x,t)}{\partial t} &= \sigma_{12}\left(n_1 - n_2\right) I - k_{20} n_2 + \gamma n_1^2
\end{aligned} \tag{2.79}$$

mit $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ und $n_0 + n_1 + n_2 = 1$.

Die Photonentransportgleichung lautet

$$\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\right) I(x,t) = -N_0 I(x,t)\left(\sigma_{01}n_0+\sigma_{12}n_1-\sigma_{01}n_1-\sigma_{12}n_2\right) \tag{2.80}$$

mit der Dichte der absorbierenden Teilchen N_0. Als Startbedingung gilt

$$n_0(t=-\infty)=1; \quad n_1(t=-\infty)=n_2(t=-\infty)=0. \tag{2.81}$$

Zur Auswertung kamen die mittleren Besetzungsdichten nach Integration über die gesamte Schichtdicke.

Ein begrenzender Faktor der spektralen Genauigkeit ist die natürliche Linienbreite der Banden in den NEXAFS-Spektren. Sie läßt sich aus der Lebensdauer des Endzustands über die Heisenbergsche Unschärferelation $\Gamma \simeq \hbar/\tau$ bestimmen. Die Lebensdauer τ kann man in zwei Anteile aufteilen: Der Lebensdauer des Lochs in der K-Schale und der des angeregten Zustands. Aus ihnen ergibt sich die Lebensdauer des Endzustands wie folgt:

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_e}+\frac{1}{\tau_h} \tag{2.82}$$

Bei Anregung in gebundene Zustände kann die dazugehörige Lebensdauer als unendlich angenommen werden. Die Limitierung erfolgt somit durch die Lebensdauer des Loches. Dabei begrenzen zwei Prozesse die Lebensdauer: Der Augerprozess und die Fluoreszenz, von denen der erste der dominierende für leichte Elemente ist [Stö92]. Daraus ergeben sich für leichte Elemente wie Kohlenstoff und Stickstoff Linienbreiten an der K-Kante von 0,1 eV [Bro74, Stö92].

Um die experimentell ermittelten Spektren zu interpretieren, werden im wesentlichen zwei verschiedene theoretische Methoden eingesetzt: Molekülorbital(MO)-Rechnungen und Analysen nach dem block-building-Prinzip [Stö92]. Die beiden Methoden unterscheiden sich hinsichtlich des Aufwands sehr: Da für die MO-Rechnungen, die zur Interpretation von NEXAFS-Spektren geeignet sind, die Eigenfunktionen von sämtlichen Elektronen berechnet werden müssen, also keine Beschränkung auf Valenzelektronen möglich ist, ist der Aufwand schon für vergleichsweise kleine Moleküle, wie sie hier vorgestellt werden, ziemlich groß. Die Berechnungen müssen im allgemeinen unter weitestgehender Berücksichtigung von Symmetrien durchgeführt werden [CÅPV95]. Als Alternative hat sich die Analyse unter Anwendung des block-building-Prinzips etabliert [CPÅ98]. Es beruht darauf, ein Molekül als Ansammlung von kleineren Molekülen („blocks“) zu sehen, die keine Wechselwirkung miteinander haben. Sind die Blöcke geeignet gewählt, so lassen sich die einzelnen Banden im Spektrum mit NEXAFS-Banden dieser einzelnen Untereinheiten identifizieren. Die Schwierigkeiten dieser Methode lassen sich in einen experimentellen und einen theoretischen Punkt unterscheiden: i) Mangelnde spektrale Auflösung kann die Trennung von Beiträgen, die aus verschiedenen Blöcken herrühren, erschweren oder gar unmöglich machen. ii) Die Wechselwirkung zwischen den Blöcken wird vernachlässigt, was nicht immer der Fall ist. Im Extremfall findet eine Wechselwirkung in Form von konjugierten π-Bindungen statt. In diesem Fall muß der Block das gesamte π-Elektronensystem umfassen, was bisweilen eine Zerlegung des Moleküls in Untereinheiten unmöglich macht. Nichtsdestotrotz lassen sich viele Banden durch den Vergleich mit NEXAFS-Spektren der einfacheren Moleküle zuordnen.

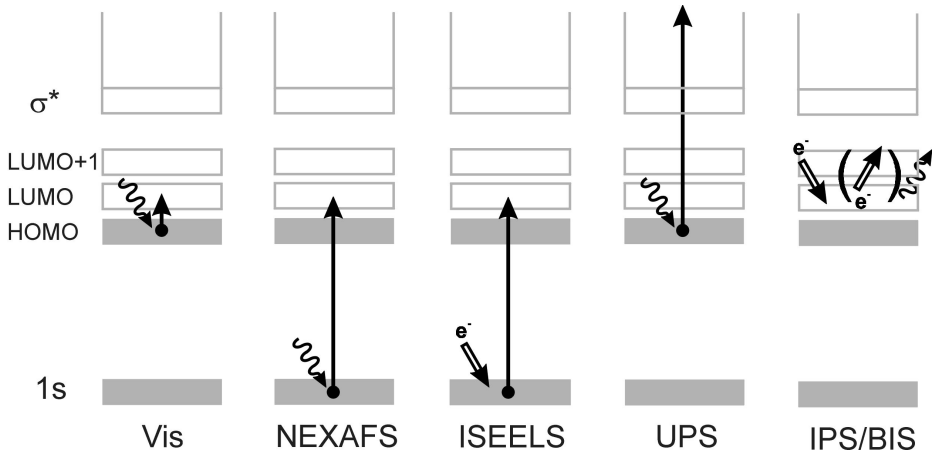


Abb. 2.11: Vergleich von NEXAFS-verwandten Methoden. Graue Blöcke stehen für besetzte Orbitale, leere für unbesetzte und gestreifte für teilweise besetzte. Dargestellt sind das innerste Orbital (1s), das höchste besetzte (HOMO) und die zwei untersten unbesetzten (LUMO, LUMO+1) sowie eine σ^*-Resonanz oberhalb der Ionisationsschwelle. Der Übersichtlichkeit wegen wurde jeweils nur der Elektronenübergang ($\bullet\!\!\longrightarrow$) mit der niedrigsten Energie dargestellt.

2.5 Mit NEXAFS verwandte Techniken

Neben der NEXAFS-Spektroskopie werden auch andere Methoden benutzt, um die unbesetzten Orbitale von Molekülen zu untersuchen [FI92, Stö92, CTR97] (Abb. 2.11):

Die bekannteste und wohl am meisten angewandte Technik ist die **UV/Vis-Absorptionsspektroskopie**. Allerdings ist bei dieser Methode das Interesse kaum nur auf den Einfluß von unbesetzten Orbitalen gerichtet, da auch die besetzten Orbitale wesentlichen Einfluß auf die Spektren haben. So sind bei den optischen Übergängen die Dipolauswahlregeln von besonderer Bedeutung, da die (Molekül-)Symmetrien der beiden beteiligten Zustände verantwortlich sind für die Selektion der nachweisbaren Übergänge. Dieses Problem wird zum Beispiel bei der Untersuchung von Polyenen besonders deutlich, bei denen der niedrigste unbesetzte Zustand nicht für die einfache UV/Vis-Absorptionsspektroskopie zugänglich ist [HK84]. Dies wird ausführlicher am speziellen Beispiel von β-Carotin und Lutein (mit der besonderen Bedeutung für die Photosynthese) bei den NEXAFS-Untersuchungen (Kap. 5.6) behandelt.

Benutzt man **ISEELS** (Inner-Shell Electron Energy Loss Spectroscopy), so wird ein ähnlicher Übergang erreicht wie bei NEXAFS, wie das in zahlreichen Experimenten nachgewiesen wurde. Auch hier erfolgt ein elektronischer Übergang aus einem Innerschalen-Zustand in ein unbesetztes (Valenz-)Orbital, die Methode unterliegt aber nicht unbedingt den Dipolauswahlregeln wie NEXAFS [HEFT98]. Die experimentellen Bedingungen unterscheiden sich dahingehend, daß ein Elektronenstrahl von typischerweise 100 keV bis 200 keV als Anregungsquelle benutzt wird.

Bei der **(UV)Photoelektronenspektroskopie** (UPS) regt man dagegen Elektronen mit monochromatischem (UV-)Licht aus den besetzten (Valenz-)Orbitalen ins Kontinuum an. Die kinetische Energie der Elektronen läßt Rückschlüsse auf die energetische Lage der besetzten Orbitale zu. Die Aussagen, die sich daraus ergeben, sind damit zu den NEXAFS-Untersuchungen komplementär. Die Kombination bei-

der Techniken wird bei der Untersuchung von β-Carotin in Kapitel 5.6 vorgeführt.

Die **Inverse Photoelektronenspektroskopie** (IPS) kann man als eine zeitumgekehrte Version der Photoelektronenspektroskopie auffassen. Dazu wird ein monochromatischer Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet, wo dadurch unbesetzte Orbitale besetzt werden. Aus dem emittierten Licht (i.d.R. UV-Licht) kann auf die unbesetzten Orbitale geschlossen werden. Da auch die kinetische Energie der einfallenden, aber transmittierten Elektronen verändert wird, kann auch diese Information genutzt werden, um Aussagen über die unbesetzten Zustände zu finden. Man spricht dann von **Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie** (BIS). Allerdings ist diese Methode nicht elementspezifisch.

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die allgemeinen technischen Bedingungen der Messungen beschrieben. Die probenspezifischen Voraussetzungen der XUV-Absorptionsuntersuchungen werden im jeweiligen Abschnitt genannt, in dem die entsprechenden Ergebnisse der Messungen vorgestellt werden.

3.1 Laser

Um Laserplasmen zu erzeugen, wird ein Laser mit hoher mittlerer Leistung und ausreichend Intensität benötigt (Kap. 2.1.1.2). Für die vorliegende Arbeit wurden sowohl ein kommerziell erhältlicher ns-Laser verwandt als auch ein ps-Laser, der am Max-Born-Institut von der Gruppe um Dr. Will entwickelt wurde und sich durch eine besondere Zeitstruktur der Pulse auszeichnet.

3.1.1 ns-Laser

Der ns-Laser (Nd:YAG; Firma Quantel, Typ Brilliant) erzeugt Laserpulse von 360 mJ pro Puls mit einer Folgefrequenz von 10 Hz bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Pulsdauer beträgt 4 ns. Durch ein Zusatzmodul ist es möglich, mit einstellbarer Konversionseffizienz die zweite Harmonische bei 532 nm zu erzeugen.

3.1.2 ps-*burst-mode*-Laser

Der ps-Laser basiert auf einem Nd:YLF-Lasersystem (λ=1047 nm), das von Will et al. am MBI konstruiert und in [WLMS98] beschrieben wurde. Er wurde als Photokathodenlaser für die TESLA-Test-Einrichtung konzipiert [RSTW01]. Für die vorliegende Arbeit wurde der Laser mit einer weiteren Verstärkerstufe aufgerüstet, um die benötigte mittlere Leistung zu erzielen. Der Laser sendet an Stelle einzelner Laserpulse sogenannte *Bursts* aus, das sind schnelle Folgen von Pulsen gleicher Energie. Die Länge der *Bursts* und der Abstand der einzelnen Pulse untereinander sind variabel. Der Abstand der Pulse (Dauer: 25 ps) lag bei den durchgeführten Experimenten je nach Einstellung zwischen 2 μs und 32 μs. Die Länge der *Bursts* blieb dabei immer bei 800 μs. Daraus resultierte eine Anzahl der einzelnen Pulse zwischen 25 und 800. Lediglich zur Bestimmung der Plasmaausdehnung wurde zeitweilig die Länge des *Bursts* auf 30 μs begrenzt, was drei bis vier Pulsen pro *Burst* entspricht.

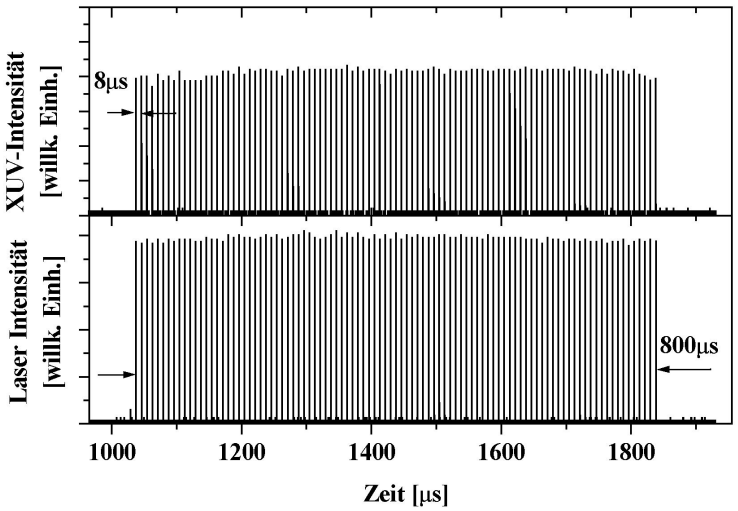


Abb. 3.1: Zeitstruktur eines Laserburst von 100 Pulsen. Darüber ist der *Burst* der XUV-Strahlung abgebildet, der von dem erzeugten Plasma emittiert wird, aufgenommen mit einer XUV-Photodiode. (Target: Kupfer. Siehe Kap. 3.1.2 und 3.2.5.1)

Die maximale Energie pro *Burst* ist abhängig von der Anzahl der im *Burst* enthaltenen Pulse und lag bei bis zu 1040 mJ. Die Energie der einzelnen Pulse – die über den gesamten *Burst* konstant blieb – konnte zwischen 0,6 mJ und 12 mJ eingestellt werden. Die Folgefrequenz der *Bursts* war 2 Hz.

Durch die besondere Variabilität des Lasers in der Anzahl der Pulse pro *Burst* war es möglich, in einem *Burst* die Spitzenintensität zu verändern, ohne die Energie pro *Burst* zu variieren. Diese Eigenschaft wurde besonders in den Experimenten zur Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit der Emissionsspektren ausgenutzt.

3.2 Spektrometer

Als Spektrometer wurde ein Transmissionsgitterspektrometer genutzt (Kap. 2.3.1; dort sind auch die Grunddaten des Spektrometers zu finden). An die Beschreibung des Aufbaus schließen sich die Beschreibungen der einzelnen Komponenten an.

3.2.1 Aufbau

Der Aufbau des verwandten Spektrometers wird in einer Schemazeichnung (Abb. 3.2) und einem Photo (Abb. 3.3) dargestellt.

Der Laserstrahl wurde auf das Target durch eine Plankonvex-Linse (f=50 mm, $\emptyset$=18 mm) unter 87° fokussiert (Abb. 3.7). Durch leichte Abweichung vom rechten Winkel wurde das Plasma in der zentralen optischen Achse des Spektrometers erzeugt, da die Targetoberfläche nicht durch den Mittelpunkt der Kammer geht. Außerdem wurden durch die Abweichung vom rechten Winkel Rückreflexe von der Targetoberfläche in den Laser vermieden. Hinter der Linse befand sich eine dünne, leicht auszuwechselnde Glasscheibe, die die Linse vor dem Debris, das vom Target kam, schützte. Gleichzeitig diente die Linse als Eintrittsfenster in die Plasmakammer.

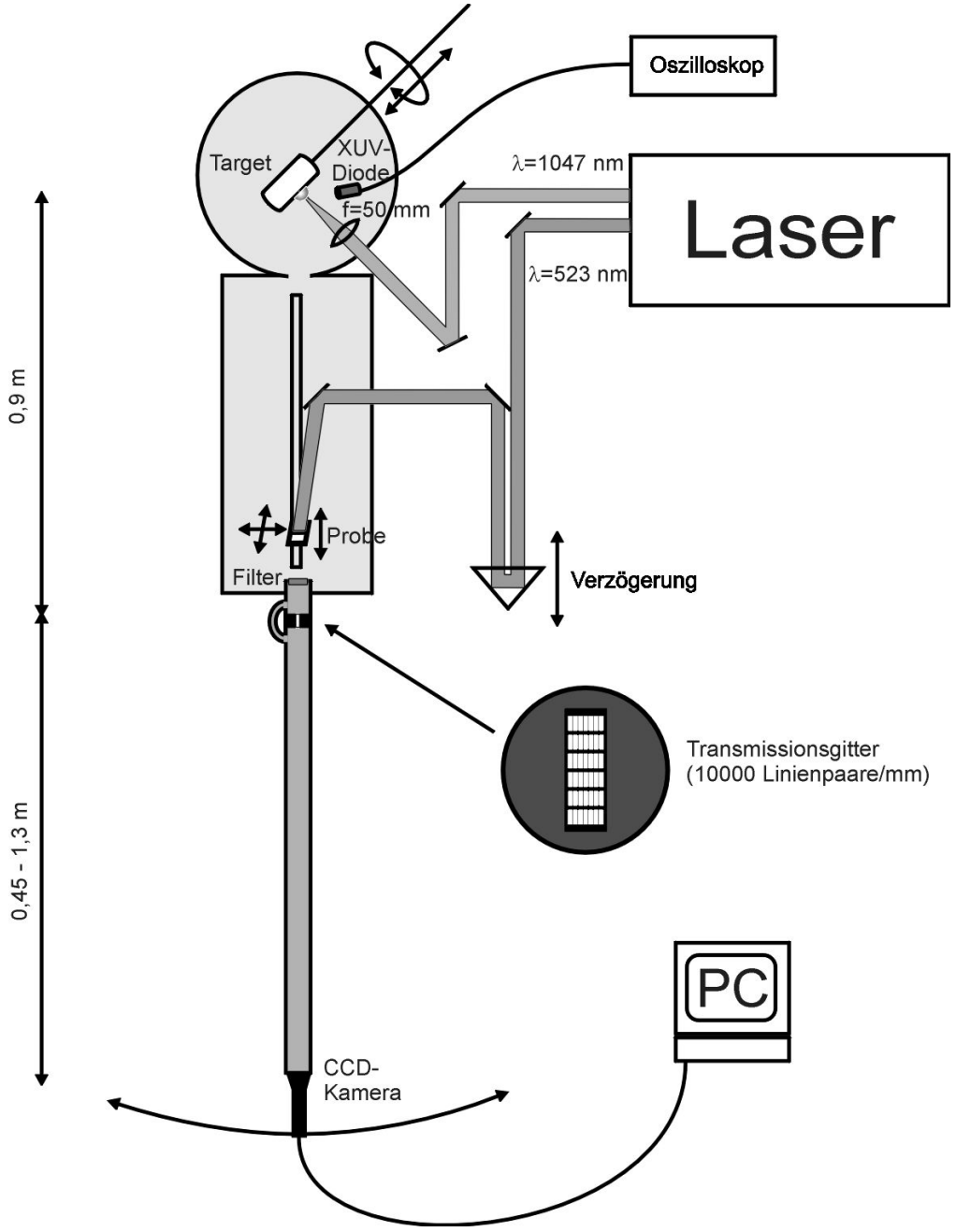


Abb. 3.2: Spektrometeraufbau (schematisch)

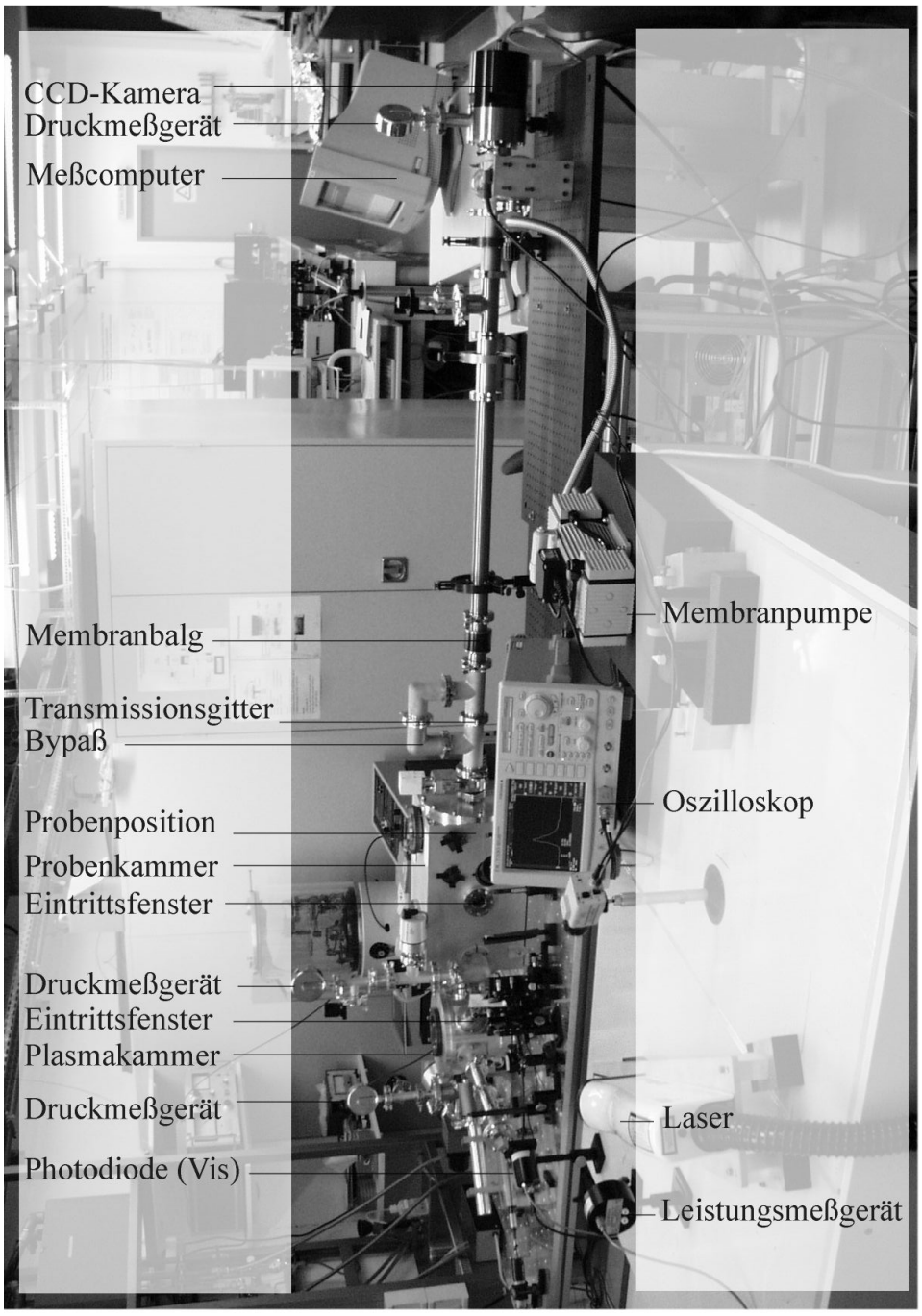


Abb. 3.3: Photo des XUV-Spektrographen im Einsatz am ns-Laser.

Die erzeugte XUV-Strahlung des Plasmas wurde von einer XUV-Diode (Kap. 3.2.5.1), die sich in der Plasmakammer befand, unter einem Winkel von 45° zur Targetoberfläche aufgenommen. Unter dem gleichen Winkel strahlte die XUV-Emission durch das Transmissionsgitter. Zwischen Transmissionsgitter und Plasma befand sich bei den Absorptionsmessungen der Probenhalter. Die anschließende Spektrometerkammer wurde durch ein Aluminiumfilter (im sichtbaren Spektralbereich) lichtdicht abgeschlossen (vgl. Kap. 3.2.5.2). Wenn als Probenträger eine Aluminiumfolie benutzt wurde, entfiel der Aluminiumfilter, da der Probenträger seine Funktion dann mit übernahm.

Der Spektrograph wurde in zwei Modi betrieben: Bei der Messung von Übersichtsspektren zur Bestimmung der Intensität von Linien oder des Quasi-Kontinuums wurde die Bildweite zugunsten eines großen Spektralbereichs auf der CCD-Kamera verkürzt, was allerdings mit einer Einbuße bei der spektralen Auflösung verbunden war (vgl. Kap. 2.3.3). Wenn aber eine möglichst hohe spektrale Auflösung erzielt werden sollte, wurde die Bildweite bis zu einer Vergrößerung von M=1,3 verlängert (vgl. Kap. 4.1.1).

Der Druck im Spektrometer betrug weniger als $5{\cdot}10^{-4}$ mbar. Damit war gewährleistet, daß weder das Plasma vorzeitig in der Luft erzeugt noch die XUV-Strahlung zwischen Quelle und Detektor durch Luftmoleküle absorbiert wurde. Zur Erzeugung des Vakuums wurden ausschließlich ölfreie Pumpen d.h. Membranvakuumpumpen (Pfeiffer MZ-2T, Neuberger N813.4 ANE) und Turbomolekularpumpen (Leybold Turbovac 50D, Leybold HY.CONE 60, Pfeiffer TMM261) eingesetzt, um zu verhindern, daß auf dem gekühlten Chip der CCD-Kamera Kohlenwasserstoffe aus den Pumpen kondensieren. Dies hätte neben der verminderten Empfindlichkeit der Kamera eine Beeinflussung des Spektrums im Bereich der C K-Kante zur Folge gehabt (vgl. Kap. 3.2.5.2). Zur Vordruckmessung wurden Federmanometer (Leybold) eingesetzt. Da die Kammern getrennt abgepumpt und belüftet werden können und häufig einzelne Kammern geöffnet werden müssen, waren diese Anzeigen essentiell, um Zerstörungen an Teilen der Anlage durch Fehlbelüftungen zu vermeiden. Der Druck des Vorvakuums wurde mit einem Pirani-Manometer (Leybold Thermovac TM20/TR211) gemessen. Der Druck des Hochvakuums wurde mit Penning-Manometern (Leybold Penningvac PM31/PR35) kontrolliert. Um die Pumpzeiten bis zum Erreichen des Solldrucks möglichst kurz zu halten, wurden die Plasma- und die Spektrometerkammer mit kleinem Volumen konstruiert.

3.2.2 Target

Um das Laserplasma zu erzeugen, wurde der Laserpuls auf die Oberfläche des Targetzylinders (Durchmesser ca. 15 mm) fokussiert (Durchmesser des Laserfokus: 13 μm ($\pm$2 μm); Abb. 3.4). Die Fokusmessung erfolgte an einem ausgekoppelten abgeschwächten Strahl. Dieser Strahl wurde mit einer identischen Linse, wie sie in der Plasmakammer verwandt wird, fokussiert. Dieser Fokus wurde dann mit einer asphärischen Linse auf die Detektorebene einer IR-CCD-Kamera (spiricon LBA-100A) vergrößert (Abb. 3.4) abgebildet.

Der Targetzylinder wurde mit einem Motor (maxon DC 118752) um seine eigene Achse gedreht, um eine gleichmäßige Abtragung des Targetmaterials zu erreichen. Außerdem wurde der Zylinder in Richtung der Achse um ungefähr 100 μm alle 20 s

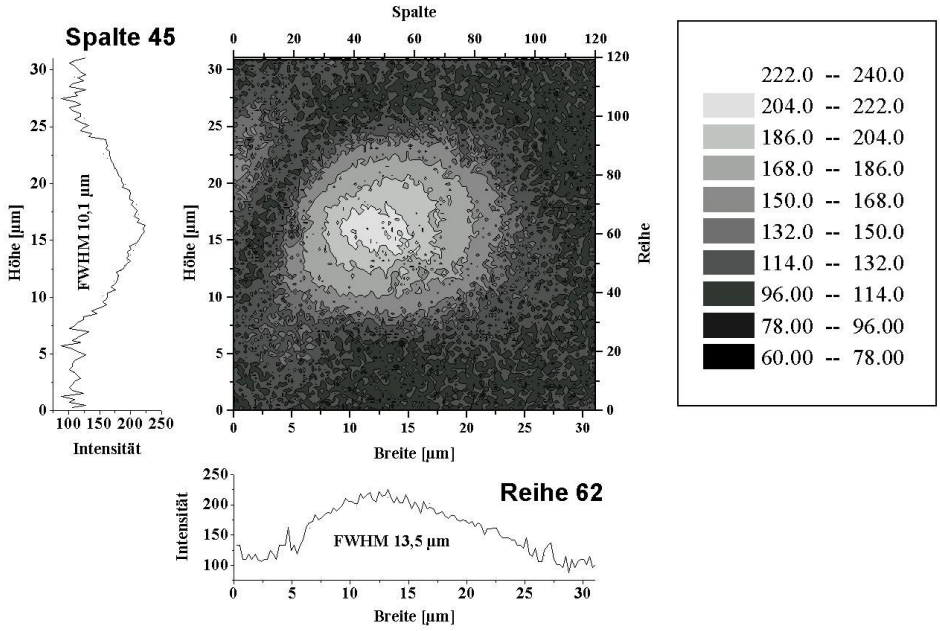


Abb. 3.4: Ausdehnung des Laserfokus des *burst-mode*-Lasers.

verschoben. Dieser Abstand wurde so gewählt, daß die Krater einer Spur, deren Durchmesser ungefähr 70 μm betrugen (Abb. 3.8), nicht mit denen der nächsten Spur überlappen. Mit dieser Geschwindigkeit von 0,3 mm/min ergab sich bei einer Zylinderlänge von 25 mm eine Nutzungsdauer von etwas mehr als 80 min. Mit dem Vortrieb wurde vermieden, daß der Zylinder zu tief abgetragen wurde, was sonst dazu geführt hätte, daß sich die Position des Plasmas und damit der XUV-Quelle zu sehr verschoben hätte. Diese Verschiebung hätte eine Verringerung der spektralen Auflösung zur Folge gehabt, da die Messungen über die Emission vieler Plasmen hintereinander integriert werden. Gleichzeitig wurde dadurch die Erzeugung von Debris reduziert, da das Material noch nicht zu sehr strukturiert war. Um zu erreichen, daß die Position des Plasmas weniger als 5 μm selbst bei voller Drehgeschwindigkeit des Targets (9900 Umdrehungen pro Minute) schwankt, war eine spezielle Halterung konstruiert worden, die aus der Motoreinheit und der Targeteinheit bestand (Abb. 3.6). Die Verschiebung des Targets in Achsrichtung wurde außerhalb der Kammer geführt (Abb. 3.5). Durch die Trennung von Motorachse und Targetachse wurde die Schwingungsübertragung reduziert, da die Kraftübertragung über zwei Gummiriemen erfolgte. Diesem Zweck diente auch die Dämpfungseinheit, die verhinderte, daß Schwingungen des Motors, der am Ende des Auslegers angeordnet war, den ganzen Ausleger in Schwingung versetzten. Bei der Konstruktion des Targets wurde darauf geachtet, daß die Kupferoberfläche nach der Benutzung des Targets wieder überarbeitet werden bzw. bei zu starker Abnutzung leicht ausgewechselt werden kann. Darum bestand das Target aus einer Halterung mit den Lagern und dem auswechselbaren Kupfermantel. Zur Lagerung des Targets wurden Saphirkugeln verwendet. Außerdem wurde eine Verschiebung der Plasmaposition beim Vortrieb durch die getrennte Lagerung des Targets vom Motor vermieden, da die Lager des Targets genau parallel zur Targetachse angeordnet waren.

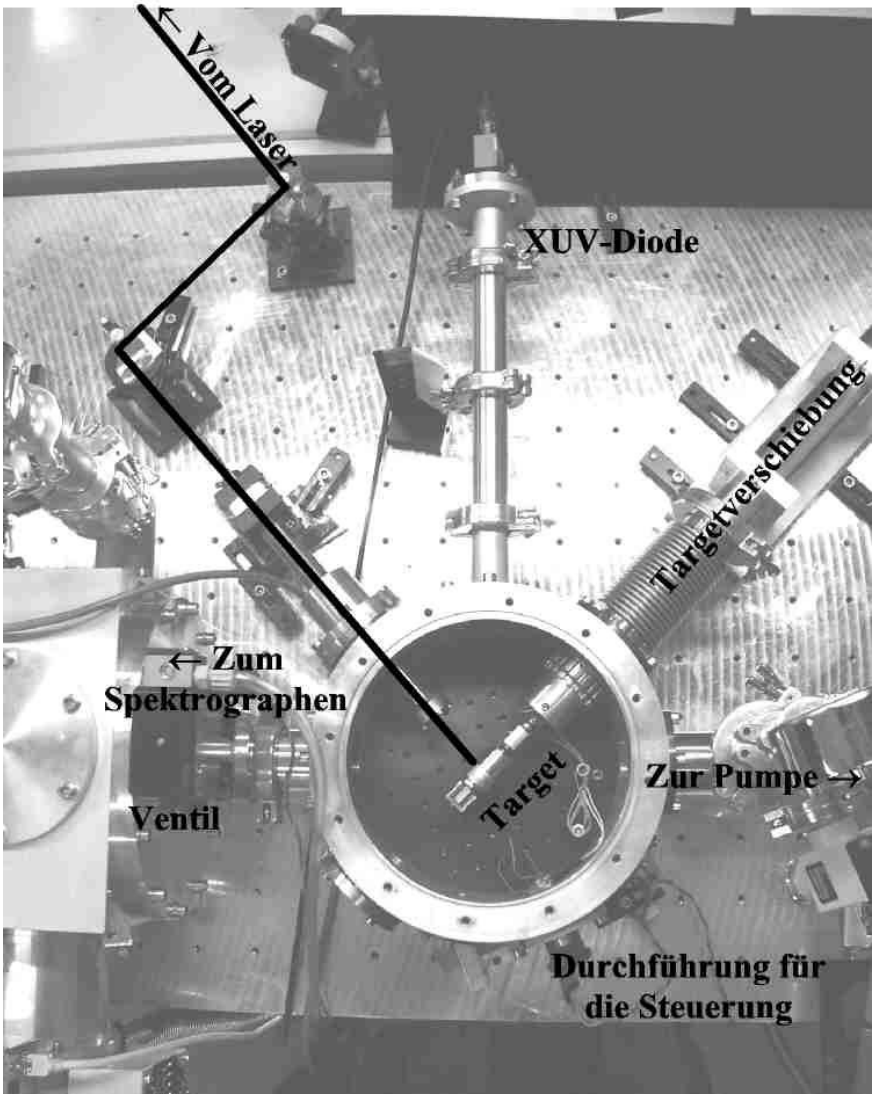


Abb. 3.5: Aufbau der Plasmakammer (Photo).

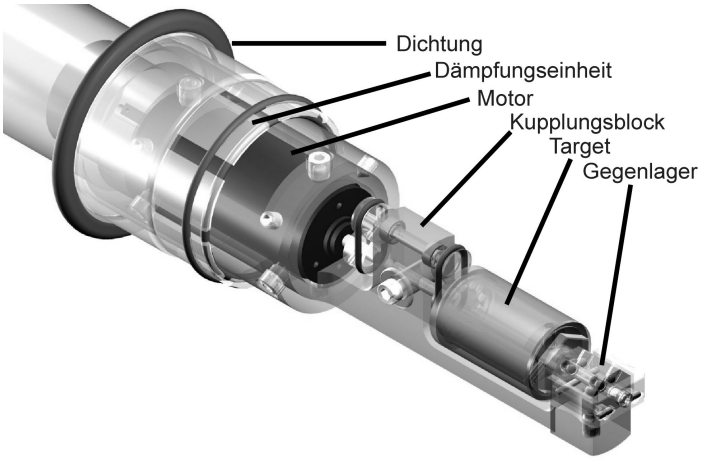


Abb. 3.6: Technische Ansicht der Targethalterung. (Zeichnung: H.-H. Becker.)

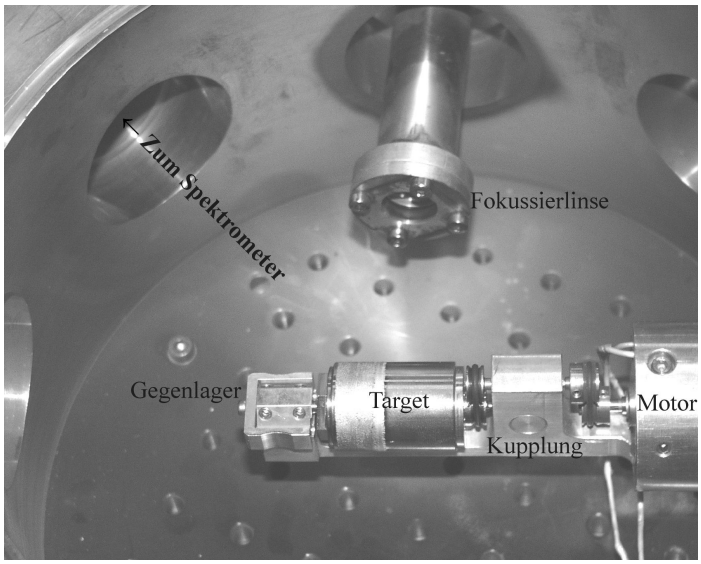


Abb. 3.7: Innenansicht der Plasmakammer. Das Debris des Kupfertargets hat sich nur dort nicht an der Kammerwand niedergeschlagen, wo es von der Linsenhalterung abgeschirmt wird.

Als Targetmaterialien wurden sowohl Polymere als auch Metalle verwandt (alle Materialien von Goodfellow). Die eingesetzten Polymere waren Polyethylen PE, $(C_2H_4)_n$, Polyethylen-Terephthalat (PET, $(C_{10}H_8O_4)_n$, auch als Mylar bekannt) und Polyvinyl-Chlorid (PVC, $(C_2H_3Cl)_n$). Für die Metalltargets wurden Eisen (Reinheit 99,8%), Blei (Reinheit 99,9%) und Kupfer (sauerstoffrei, Reinheit 99,99%) gewählt. Außerdem wurde ein mit Gold galvanisierter Zylinder untersucht. Nur die Plasmen von Kupfer und Gold konnten allerdings spektral vermessen werden, da die Plasmen sowohl aus Eisen wie auch aus Blei zu viel Debris emittierten. Durch den starken Niederschlag auf dem Fenster, durch das der Laserstrahl eintrat, sank die Laserintensität derart schnell, daß keine definierte Messung möglich war.

Aber auch das Debris von Kupfer und den Polymeren stellte eine Schwierigkeit dar, da im Gegensatz zu kleinen Partikel, die als gleichmäßiger Niederschlag die Oberflächen bedecken, herausgeschleuderte größere Partikel, die besonders bei langen Laserimpulsen hoher Intensität erzeugt wurden, die dünnen Proben und das Gitter zerstören können. Um dies zu vermeiden, wurde die Intensität der ns-Laserimpulse abgeschwächt.

3.2.3 Gitter

Als dispersives Element im Spektrographen wurden Transmissionsgitter in Kombination mit einem Spalt eingesetzt. Wilhein et al. [WRH+99] beschrieben als erste den Einsatz dieses Spalt-Gitter-Spektrographs. Eine Detailaufnahme eines Gitters ist in Abbildung 3.9 zu sehen.

Die Gitter waren mit ihrer Halterung in einen O-Ring eingebaut, während ein Bypaß um das Gitter herum den Druckausgleich gewährleistete. Zum Einsatz kamen zwei Gitter, die sich in Dimension und Trägermaterial unterschieden. (Beide wurden in der Forschungseinrichtung Röntgenphysik der Universität Göttingen hergestellt.)

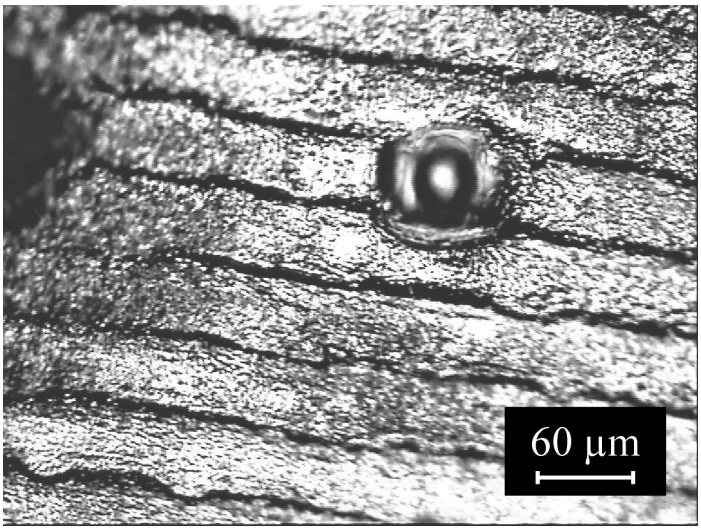


Abb. 3.8: Kupfertarget mit Lasereinschuß (I=1·10^{14} W/cm^2). Die Streifen stammen von der Oberflächenbearbeitung des Zylinders.

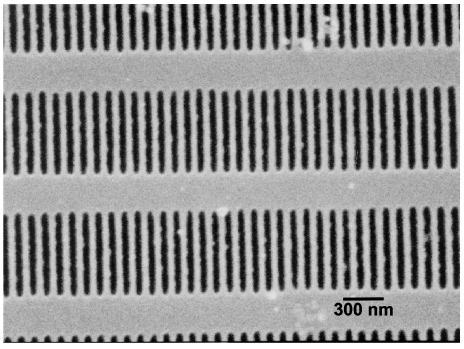


Abb. 3.9: Transmissionsgitter in Detailansicht. Aufnahme von D.Hambach [WRH$^+$99]

Zum einen kam ein freistehendes Transmissionsgitter aus Silizium zum Einsatz, d.h. der Zwischenraum zwischen den Linien ist frei von Trägermaterial. Um den Beugungswirkungsgrad zu erhöhen, war eine 30 nm dicke Schicht Gold aufgedampft worden. Die optisch wirksame Fläche des Gitters wurde durch einen Spalt mit einer Fläche von 1 mm x 50 μm beschränkt. Das zweite Gitter hatte in den Zwischenräumen zwischen den Linien noch eine Schicht von 100 nm Silizium und konnte deswegen nicht mit Gold bedampft werden. Seine aktive Fläche (wiederum durch einen Spalt beschränkt) betrug 0,5 mm x 50 μm.

3.2.4 Probenhalterung

Zur Probenhalterung wurde ein mehrteiliges System entwickelt, das aus Probenträger, Halterung und Justageeinheit bestand. Die Proben wurden auf Siliziumnitrid- (Si_3N_4; Dicke 100 nm; von Silson Ltd., UK) oder Aluminiumfolien (Dicke: 150 nm) aufgetragen. Die „Fenster“ sind 3 mm x 3 mm groß mit einem Mittelsteg von 0,2 mm Breite. Beide Trägerschichten sind in einem Rahmen aus Si_3N_4 gespannt (Fläche: 10 mm x 10 mm). Die Aluminiumfolien wurden von der Firma Quarterwave auf eine Kunstofffolie mit einer Zwischenschicht aus NaCl aufgedampft. Um die Alumi-

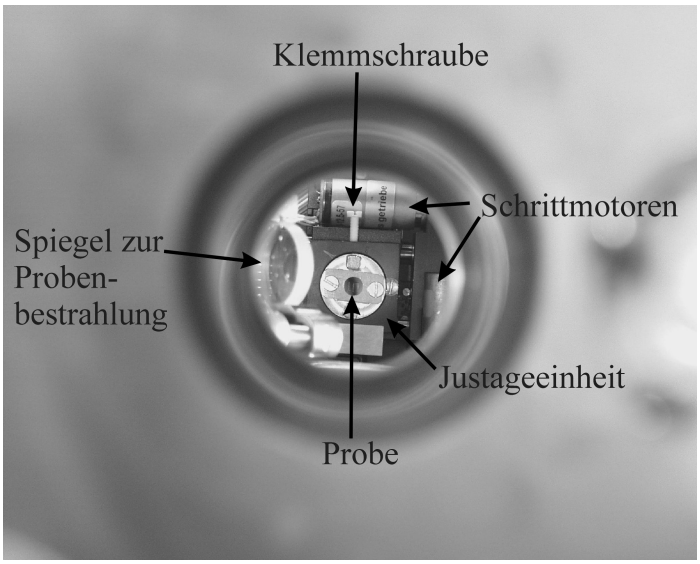


Abb. 3.10: Ansicht eines Probenhalters mit Träger, der in den optischen Strahlengang eingebaut war. Die Schrittmotoren bewegten die Justageeinheit des Probenträgers in der X-Y-Ebene. Im Vordergrund erkennt man den Spiegel, der in *pump-probe*-Experimenten den Laserstrahl innerhalb der Probenkammer auf die Probe lenkte.

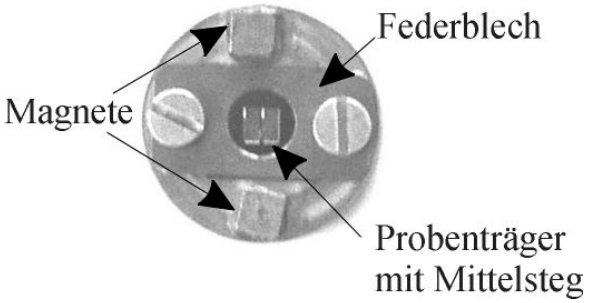


Abb. 3.11: Probenträger in Detailansicht. Die Schrauben fixieren das Federblech, das die Probe im Träger festklemmt.

niumfolie auf einen Rahmen aufzuziehen, wurde sie zuerst in einem Wasserbad abgeschwemmt. Durch die Salzschicht war es möglich, das Aluminium von der Auflage zu trennen. Danach wurde die Folie mit dem Rahmen von der Wasseroberfläche aufgenommen. Als Rahmen wurden Si_3N_4-Fenster benutzt, bei denen die dünne Si_3N_4-Schicht fehlte.

Diese Rahmen werden in eine Halterung mit einem Federblech geklemmt (Abb. 3.11). Mit den beiden Magneten an der Halterung und einem Eisenstab wurde die Halterung dann in die Justageeinheit eingesetzt. Die Justageeinheit bestand aus drei Verschiebetischen (Micos MP-55 und Micos MP-60), die in alle drei Raumrichtungen orientiert waren (Abb. 3.10). Mit den Schrittmotoren wurden die „Fenster“ definiert verschoben, um verschiedene Bereiche der Probe in den Strahlengang zu bringen und auch zwischen den beiden Seiten, d.h. zwischen Probe und Referenz, zu wechseln.

3.2.5 Detektion

Die XUV-Strahlung wurde mit zwei verschiedenen Detektoren nachgewiesen: Die zeitabhängige, aber spektral integrierende Detektion wurde mit einer XUV-Photodiode durchgeführt. Für die zeitlich integrierende, aber räumlich aufgelöste Detektion wurde eine CCD-Kamera eingesetzt.

3.2.5.1 XUV-Diode

Die Plasmaerzeugung wurde mit einer GaAsP-Photodiode (Typ G1126-2 von Hamamatsu; Anstiegszeit ≤ 7 ns) zeitnah kontrolliert und benutzt, um den Laserfokus auf das Target zu justieren. Die Auslesung erfolgte mit einem Oszilloskop (Abb. 3.1). Die Diode wurde je nach Pulsdauer in einem Abstand von 50 mm (ps-Laser) oder 500 mm (ns-Laser) angebracht und mit einem Aluminiumfilter (d=200 nm) vor langwelliger Strahlung geschützt. Damit wurde sichergestellt, daß weder die Laserstrahlung, mit der das Plasma erzeugt wird, noch die Plasmastrahlung, die niederenergetischer als die weiche Röntgenstrahlung war, die Messung verfälscht. Bei der Justage des Laserfokus auf die Targetoberfläche wurde darauf geachtet, das Diodensignal zu maximieren.

3.2.5.2 CCD-Kamera

Die XUV-Spektren wie auch die Abbildungen der XUV-Quelle, um ihre Ausdehnung zu bestimmen, wurden mit gedünnten, rückseitig belichtbaren CCD-(Charged Coupled Device-)Kameras, wie sie unter anderem in der Röntgenmikroskopie verwandt werden [MIWG93], aufgenommen. Um das thermisch bedingte elektronische Rauschen zu unterdrücken, wurden sie auf -40°C gekühlt. Außerdem wurden sie langsam ausgelesen („slow scan“-Modus, Ausleserate 40 kHz), wodurch das dabei entstehende elektronische Rauschen erheblich reduziert wird. Es wurden zwei Kameras von verschiedenen Herstellern benutzt. Eine CCD-Kamera wurde von Photometrics hergestellt (Typ CH350, 512 x 512 Pixel, Pixelgröße 24 x 24 μm^2). In einigen Fällen wurde eine CCD-Kamera von Princeton Instruments, Ltd. (Typ SX-NTE, 512 x 512 Pixel, Pixelgröße 24 x 24 μm^2) eingesetzt, die sich aber nicht in der Empfindlichkeit (bis auf einen Skalierungsfaktor) unterschied. Zur Messung von absoluten Photonenzahlen wurde die Kamera der Firma Photometrics benutzt, da sie kalibriert worden war (vgl. Kap. 3.2.6.1). Obwohl die Kameras auf XUV-Strahlung wesentlich empfindlicher reagierten als auf sichtbare, da ihre Empfindlichkeit proportional zur Photonenenergie ist, überstrahlte die detektierte längerwellige Strahlung des Plasmas die XUV-Strahlung aufgrund der deutlich höheren Intensität immer noch bei weitem. Darum wurde ein Filter aus Aluminium (Dicke 200 nm) in den Strahlengang gebracht, der UV- und sichtbare Strahlung unterdrückte. Die Quanteneffizienz der CCD-Kamera wurde von Prigozhin et al. für eine vergleichbare Kamera gemessen und mit 0,65 (C K-Kante) und 0,80 (N K-Kante) angegeben [PWG$^+$98].

3.2.6 Datenerfassung

Dieser Abschnitt gliedert sich in die beiden Teile „Auswertung“ und „Fehlerbetrachtung“.

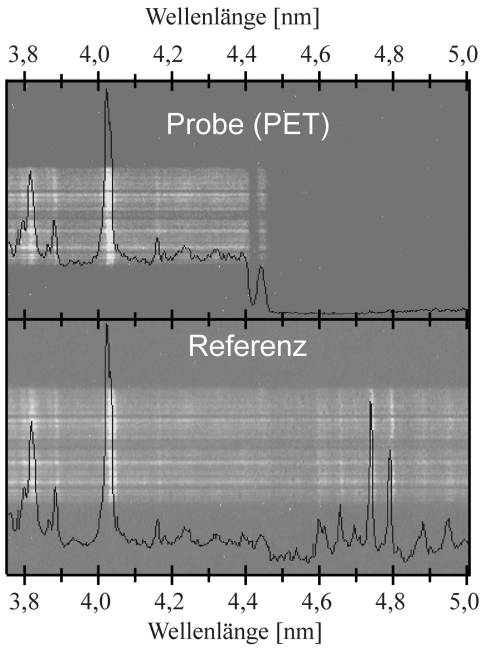


Abb. 3.12: Zwei Spektren und die ihnen zugrundeliegenden Aufnahmen. Oben: Kupferemissionsspektrum nach Absorption durch Polyethylen-Terephthalat (PET). Unten: Das dazugehörige Referenzspektrum. Zusätzlich sind die resultierenden Spektren über die Aufnahmen gezeichnet. Man beachte die Absorptionsbande von PET, die der Kohlenstoff-K-Kante vorgelagert ist (Kap. 5.3).

3.2.6.1 Auswertung

Die Ermittlung eines Absorptionsspektrums erfolgte nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$I_{abs} = I_0 \cdot e^{-\sigma\rho d} \tag{3.1}$$

(I_0 bzw. I_{abs}: Intensität vor bzw. nach der Absorption, σ: Absorptionsquerschnitt, ρ: Dichte, d: Schichtdicke) Da zumeist keine Angabe über die Schichtdicke und/oder die Dichte der Probe vorlag, wurde zunächst der Extinktionskoeffizient α bestimmt:

$$\alpha = \ln \frac{I_0}{I_{abs}} \qquad \text{mit} \qquad \alpha = \sigma\rho d \tag{3.2}$$

Dazu wurde neben den zwei Aufnahmen, je einmal mit und einmal ohne Absorption durch die zu messende Schicht (Abb. 3.12), noch eine sog. Dunkelaufnahme gemacht, d.h. eine Aufnahme gleicher Meßdauer wie die der beiden vorgenannten Aufnahmen, aber ohne Plasmaerzeugung. Durch pixelweise Subtraktion der Dunkelaufnahme von den Messungen wurden die Signale abgezogen, die nicht auf Plasmastrahlung zurückzuführen waren. Anschließend wurde in Pixelbreite jeweils über die Höhe des Spektrenstreifens integriert.

Die daraus resultierenden Spektren wurden anhand markanter Emissionslinien von Kupfer im Spektralbereich deutlich vor der jeweiligen Absorptionskante kalibriert. Dadurch war für jedes einzelne Spektrum die Kalibrierung gewährleistet, da der spektrale Nullpunkt abhängig von der Plasmaposition schwankte. Diese Schwankung lag an leichten Abweichungen des Targetradius in axialer Richtung des Zylinders.

Für die Bestimmung der Emissionsspektren mußten nun noch Korrekturen der Intensität entsprechend der Beugungseffizienz des jeweiligen Gitters, der Quanteneffizienz der Kamera, d.h. der Anteil der detektierten Photonen pro Zahl der einfallenden Photonen, ihrer Konversionsfunktion von Photonen in ein angegebenes Signal und der Absorption des Aluminiumfilters durchgeführt werden. Der Beugungswirkungsgrad des Gitters ist definiert als der Anteil der Intensität der (in der m-ten Ordnung) gebeugten Strahlung $I_m(\lambda)$ pro Intensität der einfallenden Strahlung $I_0(\lambda)$:

$$BWG_m(\lambda) = \frac{I_m(\lambda)}{I_0(\lambda)} \tag{3.3}$$

Bei Messungen mit dem kalibrierten Gitter-Kamera-System wurde dazu auf die Kalibrierungsdaten zurückgegriffen. Zur Kalibrierung der Photometrics-Kamera wurden mit ihr und einer am Synchrotron BESSY (Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung) geeichten Kamera (die uns freundlicherweise von T.Wilhein zu Verfügung gestellt wurde) unter gleichen Bedingungen Spektren aufgenommen, miteinander verglichen und daraus die Werte gewonnen, um die Eichung auf die hier verwandte Kamera umzurechnen. Wenn ein nicht geeichtes System benutzt wurde, mußten Werte aus der Literatur und den Handbüchern herangezogen werden: Die Quanteneffizienz einer vergleichbaren CCD-Kamera wurde unter anderem von Prigozhin et al. [PWG+98] bestimmt. Die Konversionrate von Photonen in Elektronen ist im gemessenen Spektralbereich proportional zur Photonenenergie wie auch die Umrechnung von Elektronenzahl in Signalhöhe. Beides wird vom Hersteller angegeben. Die Beugungseffizienz des Gitters und die Absorptionskoeffizienten des Filters (Kap. 4.1.1) wurden aus den Messungen von Henke et al. [HGD93] ermittelt. Der Beugungswirkungsgrad ergab sich zu 2,2% (λ=4,4 nm) in der ersten Ordnung für das Gitter ohne aufgedampfter Goldschicht.

Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten α wurden die Spektren nicht (wie im vorigen Absatz beschrieben) korrigiert, da das keinen Einfluß auf das Verhältnis von Proben- und Referenzaufnahme hätte. Stattdessen wurden sie lediglich entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 3.2) verrechnet. Die Massenabsorptionskoeffizienten σ wurden aus den atomaren Absorptionskoeffizienten [HGD93] bestimmt: Da der spektrale Bereich vor der Absorptionskante bis auf den kleinen NEXAFS-Bereich nicht von molekularen Eigenschaften beeinflußt ist, wurden die atomaren Daten an die (molekularen) Meßdaten angepaßt und somit die Meßkurve kalibriert. Gleichzeitig mit der Kalibrierung wurde die Säulendichte ρ_s der Probe aus $\alpha = \sigma\rho d = \sigma\rho_s$ bestimmt. War zudem noch die Dichte der Probe bekannt, so wurde darüber hinaus noch die Schichtdicke der Probe bestimmt. Für eine Abschätzung der Schichtdicke der organischen Proben wurde deren Dichte mit ρ=1 g/cm^3 angenommen, da keine anderen Werte bekannt waren.

3.2.6.2 Fehlerbetrachtung

Die statistische Schwankungsbreite der Daten unterlag im wesentlichen der Photonenstatistik $\Delta I = \sqrt{I}$. Das elektronische Rauschsignal trug nur unwesentlich zum statistischen Fehler bei, da der photosensitive Chip auf -40°C gekühlt wurde. Somit läßt sich nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung aus Gleichung 3.2 ein relativer Fehler

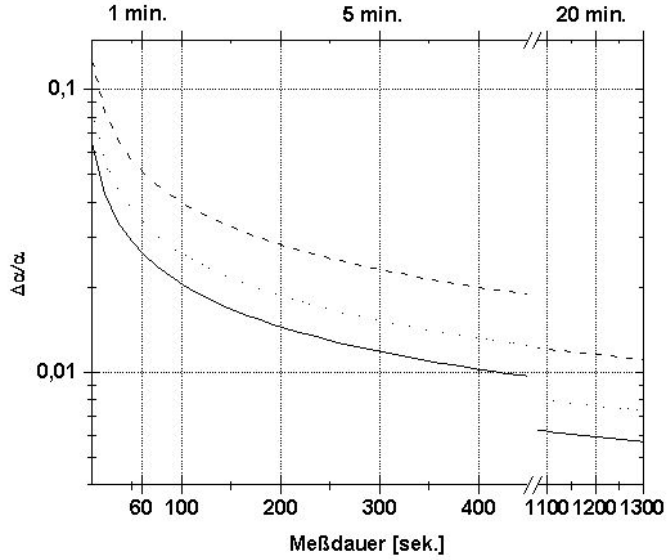


Abb. 3.13: Fehlerabschätzung für die Extinktionskoeffizienten (relativer Fehler $\Delta\alpha/\alpha$). Die Kurven unterscheiden sich entsprechend dem Extinktionskoeffizienten: α=0,5(- - -); α=2(——); α=4($\cdots$). (Angenommener Fluß: 50 Photonen pro Sekunde pro Kanal)

des Extinktionskoeffizienten mit

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\sqrt{e^{\alpha}+1}}{\alpha}\frac{1}{\sqrt{I_0}} \tag{3.4}$$

angeben (I_0: Intensität des Referenzspektrums). Es ergibt sich ein minimaler Fehler $\Delta\alpha/\alpha$ von 1% bei einer optimalen Probendichte mit α=2 (Meßdauer: 300 s; 50 Photonen/s pro Kanal). Weitere Werte lassen sich aus der Abbildung 3.13 ersehen. Spektren von Proben, die statt auf Si_3N_4 auf Aluminium aufgetragen wurden, weisen einen geringeren Fehler auf, da wegen des fehlenden zusätzlichen Aluminiumfilters weniger Licht absorbiert wurde, also mehr Licht detektiert werden konnte.

Über die statistischen Fehler hinaus sind noch einige Quellen für systematische Fehler zu berücksichtigen. Sie sind im folgenden nach den Entstehungsorten sortiert.

1. Wie schon in Abschnitt 3.2.1 angedeutet, ist die Sauberkeit der photosensitiven Chipoberfläche der **CCD-Kamera** ein kritischer Punkt. In Abbildung 3.14 ist die Aufnahme eines Chips dargestellt, der mit kleinen Tröpfchen bedeckt war, die Kohlenstoff enthielten. Die Kohlenstoffhaltigkeit erkennt man daran, daß die schwarzen Punkte in den belichteten Streifen nur rechts von der Kohlenstoff K-Kante, d.h. höherenergetisch, auftreten. Da die Tröpfchen bei direkter Betrachtung auf dem gesamten Chip zu sehen waren, ist die unterschiedliche Sichtbarkeit im Spektrum nur mit einer drastisch wellenlängenabhängigen Absorption zu erklären, wie dies an einer Absorptionskante auftritt. Daher erzeugte die Bedeckung des Chips nicht nur ein zusätzliches Rauschen im Spektrum, sondern sie verfälschte auch noch das Spektrum je nach Absorptionseigenschaft der Substanz.

Eine unterschiedliche Empfindlichkeit der Kamera an verschiedenen Stellen des Chips stellte dagegen für die hier angewandte Methode keine Schwierigkeit dar, da sowohl das Referenz- wie auch das Probenspektrum an der gleichen Position auf dem Chip aufgenommen wird und somit die Empfindlichkeit für die jeweilige Wellenlänge im Spektrum gleich ist.

2. Für die **XUV-Quelle** waren die Stabilität in Zeit und Raum zu gewährleisten.

   Intensitätsschwankungen der XUV-Quelle konnten sich in zwei verschiedenen Weisen auswirken: Schwankte die Gesamtintensität der Quelle (also gleichmäßig über den ganzen Spektralbereich), so änderte sich der Extinktionskoeffizient und damit scheinbar der Absorptionsquerschnitt. Allerdings war nur der Absolutwert, nicht aber das Profil davon betroffen. Daraus resultieren bei Dickenberechnungen in Abweichungen vom eigentlichen Wert. Da aber nur die Gesamtphotonenzahl von Bedeutung ist, konnten sich diese Schwankungen über den Meßzeitraum herausmitteln. Schwankte dagegen die Intensität der Plasmastrahlung derart, daß sich das Spektrum ändert, dann ließen sich die Schwankungen nicht mehr herausmitteln und führten somit auf jeden Fall zu Verzerrungen des Spektrums.

   Räumliche Instabilitäten der XUV-Quelle bewirken direkt eine Veränderung des Spektrums, da eine Abweichung der Quellposition gleichzeitig eine Verschiebung des Nullpunkts des Spektrums bedeuten. Schwankte die Position statistisch entsprechend einer symmetrischen Funktion mit einem Maximum (z.B. Gaußverteilung) bei der Proben- und der Referenzmessung, so ergibt sich eine Konvolution des Spektrums mit dieser Funktion und damit eine Reduzierung der spektralen Auflösung ohne Einfluß auf die Bandenpositionen. Andernfalls konnte entweder eine Nichtkalibrierbarkeit der Spektren die Folge sein oder, wenn die Position bei beiden Messungen unterschiedlich schwankte, Störeffekte im Absorptionsspektrum.

3. Zwei mögliche Einflüsse auf das Spektrum sind auf das **Gitter** zurückzuführen:

   Zum einen weisen die Gitter eine unterschiedliche Beugungseffizienz an unterschiedlichen Positionen auf. So ist der Querstreifen in den Spektren (Abb. 3.14) nicht auf Verunreinigung zurückzuführen, sondern auf eine geminderte Beugungseffizienz des Gitters in diesem Bereich, was sich mit schlechterer Strukturierung des Gitters erklären läßt.

   Der zweite Effekt beruht auf den höheren Beugungsordnungen des Gitters. Im Allgemeinen wirkten sich diese Ordnungen nicht signifikant im Spektrum aus, da ihr Beugungswirkungsgrad erheblich unter dem der ersten (hier genutzten) Ordnung lag. Allerdings konnte bei sehr dicken Proben eine Störung auftreten. Da die Absorption der Proben bei unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedlich stark ist, wirkte sich die Dicke der Probe auch in den verschiedenen Beugungsordnungen unterschiedlich aus. So unterdrückten sehr dicke Proben im Bereich der Kohlenstoff K-Kante das Emissionsspektrum erster Ordnung fast vollständig, veränderten allerdings die Emission bei den kürzeren Wellenlängen, die in höherer Ordnung an der gleichen Position auf der Detektorebene auftreffen, kaum. Dadurch erschien die Absorption der Probe an der entsprechenden Stelle im Spektrum geringer als sie tatsächlich war. Ein derartiger Effekt

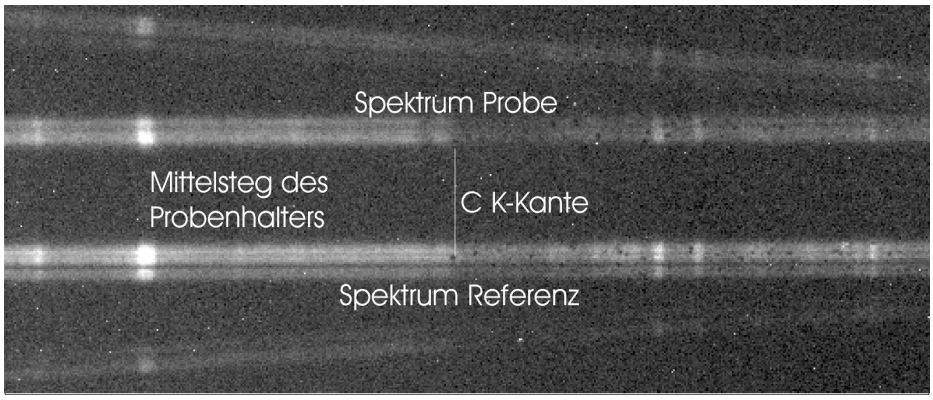


Abb. 3.14: Spektren aufgenommen mit einem kontaminierten Chip (C K-Kante). Man beachte, daß nur rechts von der Absorptionskante (höherenergetisch) dunkle Flecken zu erkennen sind. Die Tropfen auf dem Chip sind also stark kohlenstoffhaltig.

ist in Abbildung 5.33 zu erkennen. Die relativ schmalbandige Erniedrigung des Absorptionsquerschnitts bei 292,5 eV und 290,9 eV ist auf diesen Effekt zurückzuführen. Diese Einflüsse von höheren Ordnungen traten allerdings nicht im Bereich der Vorbanden auf, da die relativ starken Banden um 1 keV, die als einzige dafür verantwortlich sind, im Spektrum isoliert stehen und eindeutig in den Spektren lokalisiert sind.

4. Die **Proben** konnten aufgrund ihrer Dicke und ihrer Inhomogenität zu Fehlern im Spektrum führen. Details dazu finden sich im folgenden Kapitel (Kap. 3.3).

3.3 Probenpräparation

In diesem Abschnitt werden die allgemeinen Bedingungen und Voraussetzungen der Probenpräparation beschrieben. Die spezifischen Beschreibungen befinden sich bei der jeweiligen Absorptionsuntersuchung in Kapitel 5. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden in festem Zustand auf Träger aus Si_3N_4 oder Aluminium aufgebracht. Dazu wurden die Proben entweder gelöst auf den Träger aufgetragen und anschließend eingedampft oder direkt aufsublimiert. Da das zweite Verfahren nur bei β-Carotin angewandt wurde, wird es in Kapitel 5.6.1 beschrieben.

Ziel der Präparation war es, eine möglichst homogene Schicht zu erreichen, die einige 100 nm dick ist. Die ideale Schichtdicke hängt dabei vom Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ und der Dichte des Materials ρ der zu untersuchenden Moleküle ab, da ein Extinktionskoeffizient α von ungefähr eins erzielt werden sollte. Die Schichtdicke der jeweils untersuchten Fläche durfte nicht wesentlich variieren, da die Absorption nicht linear, sondern exponentiell mit der Schichtdicke erfolgt. Berücksichtigt man die Ausdehnung der Untersuchungsfläche A, so muß das Lambert-Beersche-Gesetz (Gl. 3.1) wie folgt geschrieben werden [BOJK97]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\frac{1}{A}\int\int \mathrm{e}^{-\sigma(\lambda)\rho d(x,y)}dx\,dy \tag{3.5}$$

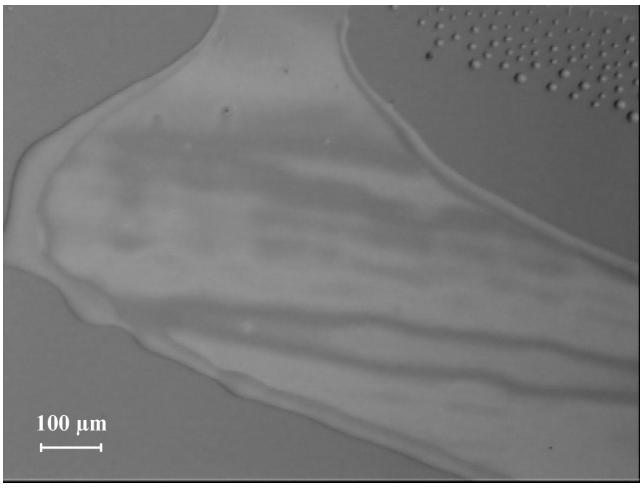


Abb. 3.15: Mikroskopaufnahme einer Probe in 4-facher Vergrößerung. Nur der gleichmäßige Film in der Mitte ist für die Messungen geeignet.

Um daraus den Absorptionsquerschnitt σ zu bestimmen, muß die Dicke der Probe d(x,y) über die gesamte Fläche konstant sein.

$$\sigma(\lambda) = -\frac{1}{\rho d} \ln \frac{I}{I_0} \quad \text{, wenn} \quad d(x,y) = d_0 \tag{3.6}$$

Andernfalls ergibt sich eine Verzerrung des NEXAFS-Spektrums, wobei große Absorptionsquerschnitte gegenüber den kleineren unterschätzt werden würden. Gleichzeitig überlagert sich zusätzlich das Emissionsspektrum der XUV-Quelle dem Absorptionsspektrum. Da das XUV-Emissionsspektrum von Kupfer u.a. eine Linienstruktur aufweist, wurden Inhomogenitäten deutlich erkennbar. Diese Inhomogenität kam insbesondere dann zustande, wenn sich kleine Kristalliten im Film gebildet hatten. Um die Bildung von Kristalliten zu verhindern, wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit erhöht, indem flüchtigere Lösungsmittel verwendet wurden oder das Trägermaterial erwärmt wurde. Andere Proben benetzten nur schwer den Träger, was wiederum zu inhomogenen Proben führte. In Abbildung 3.15 ist eine Probe mit teilweise schlecht benetzter Oberfläche dargestellt.

Um die ideale Schichtdicke zu bestimmen, mußten verschiedene Aspekte berücksichtigt werden: Eine zu schwach absorbierende Probe führte zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis, da der Unterschied der Spektren sich dem Rauschen des Spektrums annäherte. Dagegen erhöhte sich auch bei einer zu dicken Probe das Rauschen, da das Signal im Probenspektrum (d.h. im Spektrum, das nach Absorption durch die Probe von der Kamera aufgenommen wird) zu schwach ist. Zusätzlich mußte bei dicken Proben ein Augenmerk darauf gerichtet werden, daß kein Signal aus höherer spektraler Ordnung das Spektrum überlagerte (Kap. 3.2.6.2).

3.4 Quellgrößenmessungen

Um die Ausdehnung der XUV-Quelle zu messen, wurde sie mit einer Fresnelschen Zonenplatte auf eine CCD-Kamera vergrößert abgebildet. Dabei wurde von der fokussierenden Eigenschaft von Zonenplatten Gebrauch gemacht. Das Plasma wurde

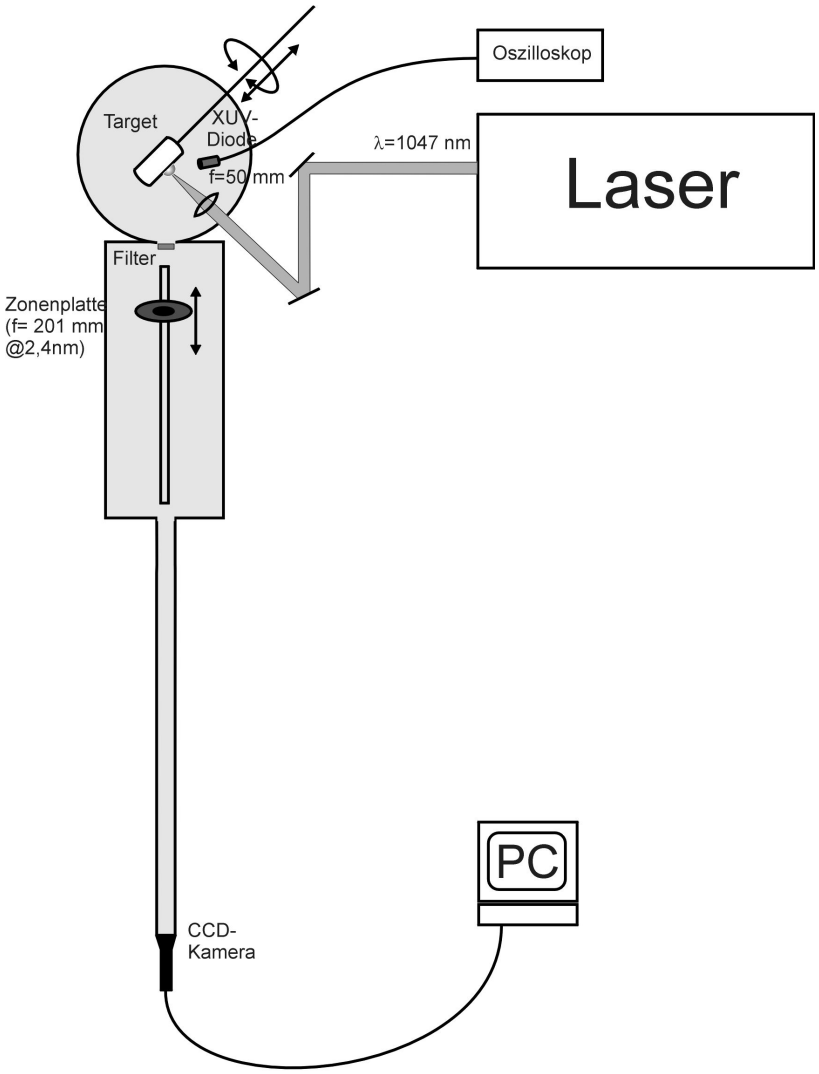


Abb. 3.16: Aufbau zur XUV-Quellgrößenmessung (Schemazeichnung).

mit dem ps-*burst-mode*-Laser erzeugt. Die Entfernung der Kamera hängt dabei von der gewünschten Wellenlänge ab, da der Fokus einer Zonenplatte stark chromatisch ist (Kap. 2.2). Die Methode der Quellgrößenmessung wurde u.a. in Fiedorowicz et al. [FBS+99] beschrieben.

3.4.1 Aufbau

An die Plasmakammer, wie sie in Kapitel 3.2.1 beschrieben ist, schloß sich die Kammer mit der Zonenplatte an (Abb. 3.16). Die Entfernung der Zonenplatte vom Plasma war deutlich geringer als die des Transmissionsgitters und außerdem variabel, um die Abbildungsbedingung für die gewünschte Wellenlänge zu erfüllen. Die Abbildung erfolgt auf den Chip einer CCD-Kamera (Kap. 3.2.5.2).

3.4.2 Fresnelsche Zonenplatte

Als Zonenplatte wurde eine Kondensorzonenplatte (Typ KZP7, Durchmesser 9 mm) [HR98] verwandt, wie sie im Röntgenmikroskop der Forschungseinrichtung Röntgenphysik der Universität Göttingen eingesetzt wird. Die Brennweite der KZP7 ist durch

$$f = 201 \text{ mm} \cdot \frac{2,4 \text{ nm}}{\lambda} \tag{3.7}$$

definiert. Licht der nullten Beugungsordnung wurde durch einen Mittenstop (Durchmesser 4-5 mm) unterdrückt. Damit sichtbares Licht nicht das Röntgenabbild der Plasmaquelle überstrahlte, wurde vor der Zonenplatte ein Aluminiumfilter (d=200 nm) angebracht.

Um die XUV-Quellgröße bei einer bestimmten Wellenlänge zu messen, wurde die Zonenplatte in dem festen Abstand zwischen Plasma und CCD-Kamera so verschoben, daß die Abbildungsbedingung

$$\frac{1}{f(\lambda)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{g} \tag{3.8}$$

erfüllt war.

3.5 Zeitabhängige Messungen

Die XUV-Emissionsdauer des Plasmas wurde mit einer XUV-Streakkamera aufgenommen, die mit einem Spektrometer kombiniert wurde, um eventuelle Abhängigkeiten der Emissionsdauer von der Photonenenergie nachzuweisen.

3.5.1 Aufbau

Das Plasma für diese Messungen wurde mit dem ps-*burst-mode*-Laser erzeugt. Aufgrund der benötigten hohen Lichtstärke wurde der Aufbau (Abb. 3.17) gegenüber den beiden vorigen Messanordnungen deutlich gekürzt. Zusätzlich fokussierte ein Toroidalspiegel (f=180 mm) [JTT$^+$94] das Licht der Plasmaquelle auf die Detektorebene der Streakkamera. Um spektrale Unterschiede in der Emissionsdauer zu untersuchen, wurde ein freistehendes Transmissionsgitter (Gitterkonstante 500 nm) nach dem Toroidalspiegel eingesetzt.

3.5.2 Detektion

Die XUV-Streakkamera (Kentech 93014) wurde mit einer AlBr-Photokathode benutzt. Die Photonen schlagen in einer Streakkamera Elektronen aus der Photokathode heraus, die auf einen MCP(Multi-Channel-Plate)-Detektor beschleunigt werden, mit dem die Strahlung nachgewiesen wird. Dabei wirkt auf die Elektronen quer zu ihrer Flugrichtung ein mit der Zeit linear ansteigendes elektrisches Feld. Dadurch ergibt sich eine proportional zur verstrichenen Zeit größer werdende seitliche Auslenkung. Die zeitliche Auflösung der Streakkamera wurde als kleiner als 7 ps abgeschätzt. Das Signal zur Triggerung der Kamera wurde von einer Photodiode (Silicon Sensor SSO-PDQ11.9-5) im Laser aufgenommen.

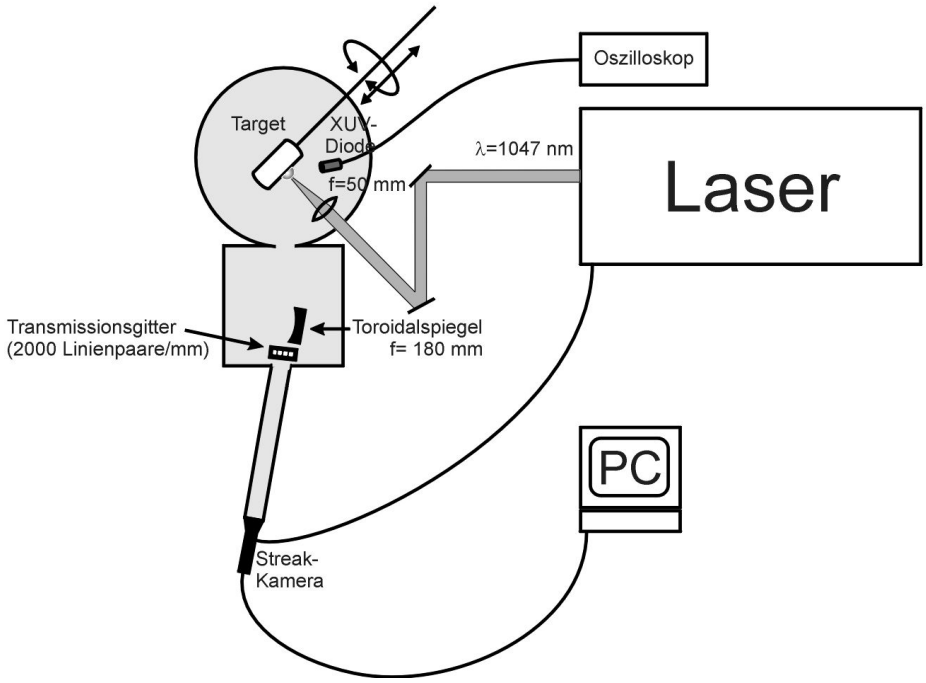


Abb. 3.17: Aufbau zur zeitaufgelösten Messung der XUV-Emission (Schemazeichnung).

3.6 UV/Vis-Untersuchungen

Für sämtliche UV/Vis-Untersuchungen wurden die Proben, die auf das durchsichtige Si_3N_4-Fenster aufgetragen wurden, auf dem gleichen Probenträger montiert wie für die NEXAFS-Untersuchungen. Mit jeweils speziellen Adaptern wurden diese Träger im Strahlengang positioniert. Die UV/Vis-Absorptionsmessungen wurden mit einem kommerziellen Spektrometer durchgeführt (Lambda 900 von Perkin Elmer). Als Referenz diente ein zweites Si_3N_4-Fenster ohne Probe. Die Spektren wurden mit einer spektralen Schrittweite von 1 nm aufgenommen.

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem kommerziellen Fluoreszenzspektrometer durchgeführt (Fluorolog Fl-112 von Spex Industries). Die Spektren wurden mit einer spektralen Schrittweite von 0,5 nm aufgenommen.

Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden mit einem im Boxcar-Modus betriebenen Spektrometer aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit einem N_2-Laser (MSG 800 von LTB Berlin; Pulsdauer 400 ps). Der detaillierte Aufbau des Spektrometers wird von Teuchner et al. [TSB93] beschrieben. Die Daten wurden unter Verwendung von einer Summe von Exponentialfunktionen als Modellfunktion numerisch analysiert.

Kapitel 4

XUV-Emissionsuntersuchungen*

Um definierte Absorptionsmessungen durchführen zu können, wurde zuerst die Plasmaemission verschiedener Targets untersucht (Kap. 4.1). Zusätzlich wurde die Ausdehnung der Lichtquelle untersucht, die besonders für die spektrale Auflösung des Spektrometers relevant war, da kein Eintrittsspalt verwandt wurde (Kap. 4.2). Speziell für die zeitauflösende Spektroskopie wurde auch der zeitliche Verlauf der XUV-Emission des Plasmas gemessen (Kap. 4.3). Beide Größen sind außerdem für die Vergleichbarkeit von XUV-Quellen von ausschlaggebender Bedeutung (siehe die Definition von Brillanz im Anhang A).

4.1 Spektrale Eigenschaften

Die vorrangig interessante Eigenschaft von Plasmen, die als Lichtquelle für die (XUV-) Absorptionsspektroskopie eingesetzt werden, ist ihr Emissionsspektrum im gewünschten (hier: XUV-)Spektralbereich (Kap. 4.1.1), was natürlich für jegliche Lichtquellen in dieser Anwendung gilt. Laserinduzierte Plasmen sind sehr stark von der Intensität des erzeugenden Laserstrahls abhängig. Von der Laserintensität hängen sowohl die Umwandlungseffizienz als auch die spezielle Ausprägung der Spektren ab (Kap. 4.1.2). In den folgenden Abschnitten werden die ermittelten Spektren beschrieben. Für zwei ausgewählte Materialien (PET und Kupfer) werden sie mit absoluten Photonenzahlen und in Abhängigkeit von der Laserintensität angegeben.

4.1.1 Spektrale Charakteristika

Die Emissionsspektren lassen sich in Linienspektren und (quasi-)kontinuierliche Spektren unterteilen. Diese sind im wesentlichen von der Ordnungszahl der im Targetmaterial enthaltenen Elemente abhängig. So sind bei Plasmen aus Polymeren eher Linienspektren zu erwarten, da Elemente mit kleiner Ordnungszahl Z vorherrschen (vgl. Kap. 2.1.1.3). Die XUV-Emission der untersuchten Metallplasmen ist bei einer Laserintensität $I \approx 5{\cdot}10^{14}$ W/cm^2 (quasi-)kontinuierlich.

Untersucht wurde die Emission der Polymere Polyethylen (PE), Polyethylen-Terephthalat (PET) und Polyvinyl-Chlorid (PVC) sowie der Metalle Kupfer und

*Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden zu gleichen Teilen gemeinsam mit Dipl.-Phys. Ulrich Vogt durchgeführt (vgl. [Vog02]).

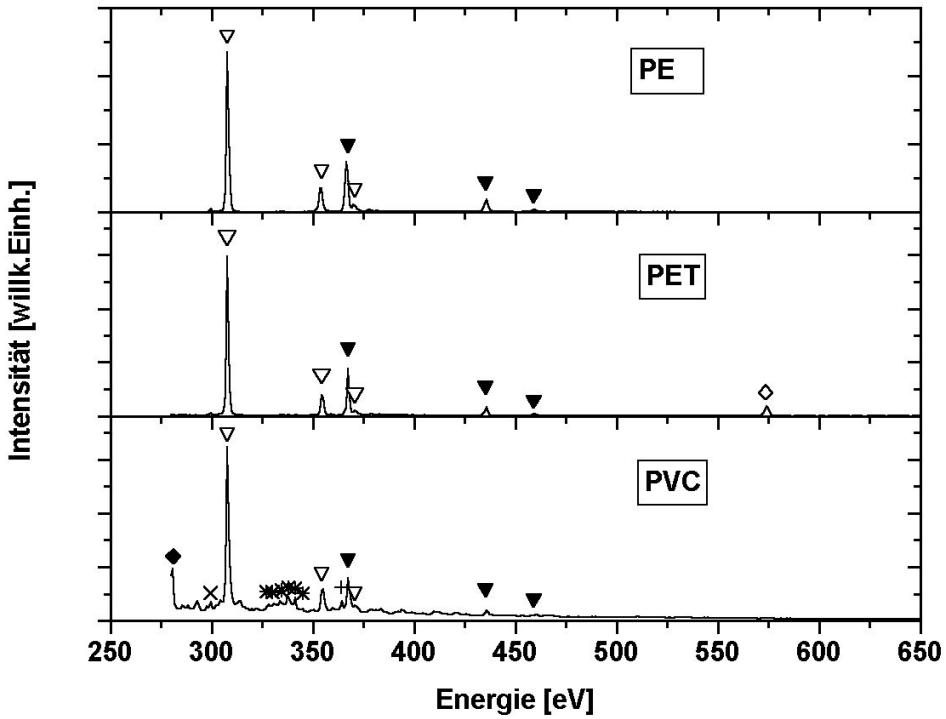


Abb. 4.1: XUV-Emissionsspektren (normiert) von Polymeren: PE, PET, PVC. Laserintensität $I \approx 5{\cdot}10^{14}$ W/cm^2 ($t_{laser} = 25$ ps) bei 100 Pulsen pro *Burst*. Symbole: $\triangledown$: C-V (-α, -β), $\blacktriangledown$: C-VI (-α, -β, -γ), $\Diamond$: O-VII-α, $\blacklozenge$: Cl-IX, X: Cl-X, $*$: Cl-XI, $+$: Cl-XII

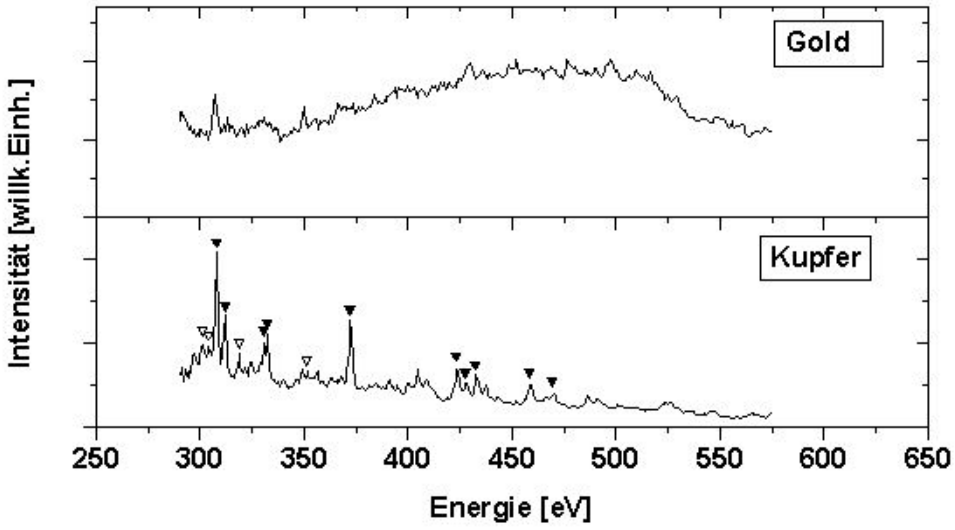


Abb. 4.2: XUV-Emissionsspektren (normiert) von Kupfer und Gold. Laserintensität $I \approx 5{\cdot}10^{14}$ W/cm^2 ($t_{Laser} = 25$ ps) bei 100 Pulsen pro *Burst*. Symbole: ▽: Cu-XIX, ▼: Cu-XVII

Gold. Das Spektrum von PE weist Linien-Serien auf, die den Ionisationsstufen C-VI ($E \geq$367 eV) und C-V ($E \geq$308 eV) zugeordnet werden können (Abb. 4.1). Im Spektrum von PET sind zusätzlich Linien von O-VII-Ionen ($E \geq$574 eV) zu erkennen, während das Spektrum von PVC, das Chlor enthält, im beobachteten Spektralbereich noch wesentlich mehr Linien zeigt. Da nicht nur die innersten Elektronen am Emissionsprozeß bei Chlor beteiligt sind, sind mehr Übergangswege im XUV-Bereich beteiligt. Die prominenteren Linien können den Ionisationsstufen Cl-XIIV, Cl-IX und Cl-XI [Kelml] (Abb. 4.1) zugeordnet werden. Die nebeneinander liegenden schwächeren Linien bilden schon ein untergrundartiges Signal zwischen den intensiveren Linien.

Diese Entwicklung setzt sich bei den Metallen fort. Das Kupferspektrum weist wenige Linien über einem intensiven Untergrund auf, während das Goldspektrum fast keine Linienstruktur mehr besitzt (Abb. 4.2). Neben der einfacheren Herstellung und Aufbereitung der Targetzylinder erweist sich dieser Unterschied als ein wichtiger Grund, Kupfer als Targetmaterial dem Gold vorzuziehen: Einige der hervorragenden Linien können für die Absorptionsmessungen als Kalibrationsstandards genutzt werden. Der Bereich um die Kohlenstoff K-Kante ist im Emissionsspektrum von Kupfer auch durch die spektrale Flachheit für Absorptionsspektroskopie geeignet. Die dominanten Linien können der Ionisationsstufe Cu-XIX [HGD93] zugeordnet werden. Unter Berücksichtigung der Saha-Eggert-Formel ergibt sich daraus eine Plasmatemperatur von 100 eV bis 300 eV (vgl. Abbildung 4.8). Dieser Bereich wird noch eingeschränkt, wenn man die Veränderungen bei den intensitätsabhängigen Messungen berücksichtigt (Abb. 4.9).

Zieht man zusätzlich noch die intensitätsabhängigen Messungen (Abb. 4.9) heran, so erkennt man u.a. am Anwachsen der Linie bei 368 eV mit steigender Intensität, während die Linie bei 372 eV (Cu-XIX) sich nicht signifikant verändert, daß sich die Plasmatemperatur schon im Bereich der ansteigenden Flanke von Cu-XX befindet, d.h. oberhalb von 200 eV.

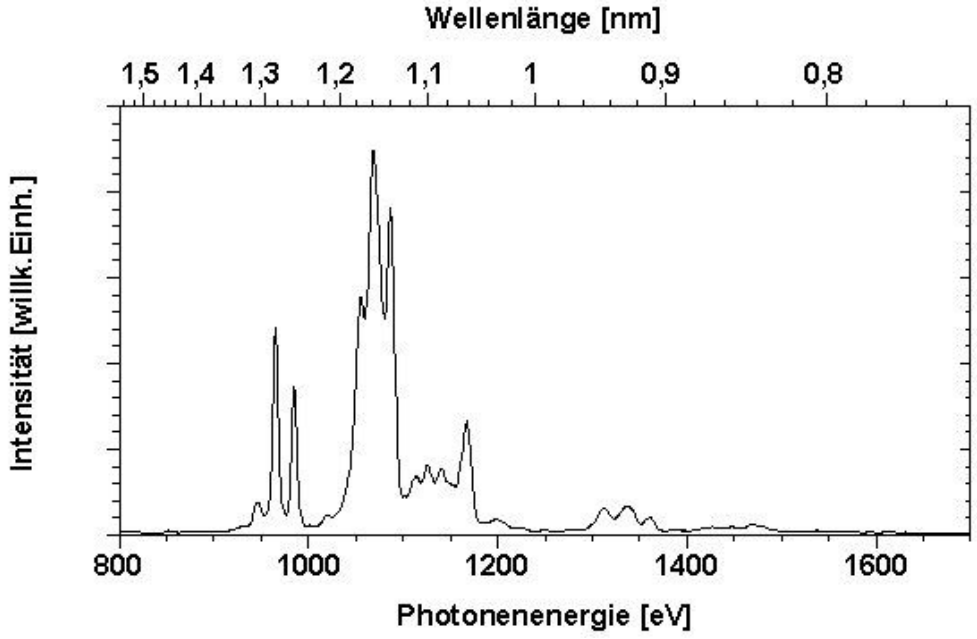


Abb. 4.3: XUV-Emissionsspektrum von Kupfer um 1 keV. Laserintensität $I \approx 1{\cdot}10^{14}$ W/cm^2 ($t_{Laser} = 3$ ns)

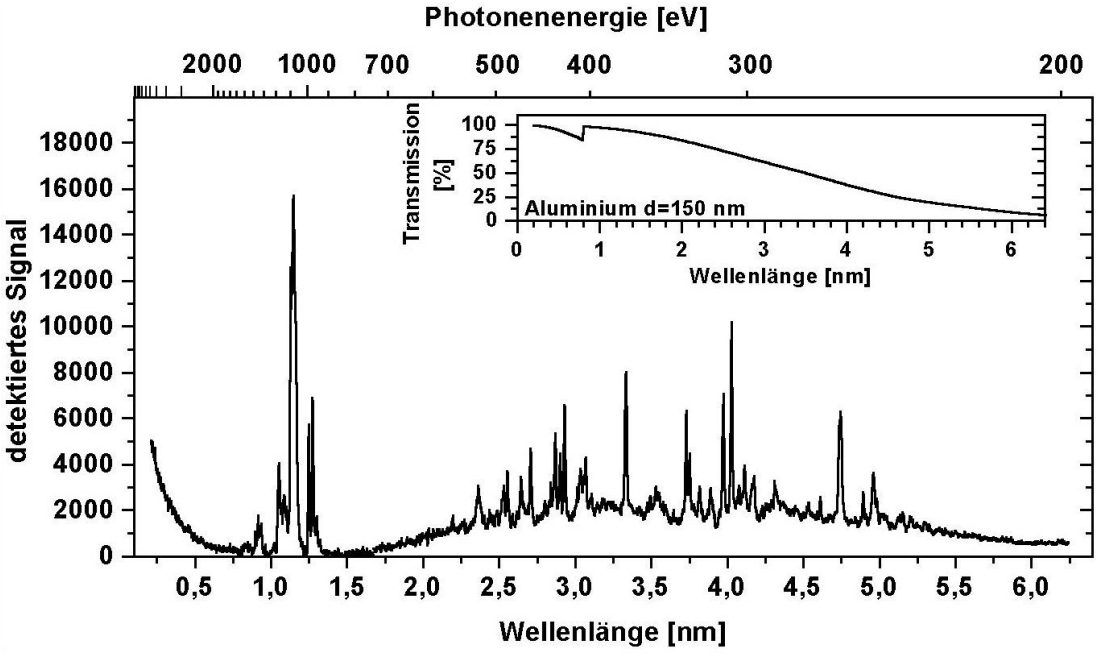


Abb. 4.4: XUV-Emissionsspektrum von Kupfer (gesamter XUV-Spektralbereich). Im Einschub ist die Transmission von Aluminium (Dicke von 150 nm) angegeben [HGD93]. Laserintensität: I=1·10^{14} W/cm^2, $t_{Laser} = 3$ ns. Der Intensitätsanstieg unterhalb von 0,7 nm ist auf Licht aus der 0.Ordnung zurückzuführen. Man beachte, daß die x-Achsen nach der Wellenlänge skaliert sind (siehe Text).

In Abbildung 4.4 ist das gesamte gemessene XUV-Emissionsspektrum von Kupfer dargestellt. Der Spektralbereich ist auf der langwelligen Seite durch die Absorption des Aluminiumfilters begrenzt, während auf der kurzwelligen Seite die kontinuierliche Emission unterhalb von 2 nm verschwindet. Um 1 keV werden noch Emissionslinien detektiert, die, da der Aluminiumfilter in diesem Spektralbereich keine nennenswerte Absorption aufweist und die Kamera proportional zu Photonenenergie sensitiv ist, wesentlich stärker erscheinen als Linien im übrigen XUV-Spektrum. Die Auftragung der Zählrate über die Wellenlänge geschah aus zwei Gründen: i) Die Zählrate wurde für die Skalierung der y-Achse gewählt, um nicht die Signale bei höheren Energien überzubewerten, sondern entsprechend ihrer Nachweisbarkeit darzustellen. ii) Die x-Achse wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit mit der Wellenlänge skaliert, da in einer Auftragung über die Photonenenergie der Spektralbereich zwischen 2 nm und 5,5 nm lediglich ein Siebtel der Skala ausgemacht hätte. Dadurch, daß die Signale um 1 keV so gut detektiert werden, können sie nach Beugung in der 3. bzw. 4. Ordnung Spektren um 3 nm und 4 nm stören, obwohl der Beugungswirkungsgrad in den höheren Ordnungen deutlich geringer ist als in der ersten. Allerdings liegen die Linien um 1 keV sowohl in der 3. als auch in der 4. Ordnung nicht im Bereich vor dem Ionisationspotential von Stickstoff bzw. Kohlenstoff, der von NEXAFS-Banden geprägt ist. (Der Einfluß höherer Ordnungen auf NEXAFS-Spektren wird in den Kapiteln 5.4 und 5.6 gezeigt.) Fast alle Linien im Bereich um 1 keV lassen sich der Cu-XIX zuordnen. Nur das Plateau um 1,1 keV läßt sich nicht durch Emissionslinien dieser Ionisationsstufe erklären, sondern können der Emission von Cu-XX zugeordnet werden.

Vergleicht man die Spektren, die mit ns-Impulsen gemessen wurden, mit denen, die durch ps-Impulse erzeugt wurden, im Hinblick auf die Laserintensität, so weisen die ns-Spektren eine Liniencharakteristik auf, die der Liniencharakteristik der ps-Spektren bei I=1,6·10^{14} W/cm^2 nahekommt (vgl. Abb. 4.9). Zu niedrigeren Intensitäten läßt sich das Spektrum besonders gut durch Vergleich im Spektralbereich um 430 eV abgrenzen; zu höheren ist das Linien„paar“ bei 368 eV (Cu-XX) und 372 eV (Cu-XIX) signifikant. Dies stimmt mit der errechneten Laserintensität für den ns-Impuls von I=1·10^{14} W/cm^2 überein. Offensichtlich unterscheidet sich die Plasmatemperatur bei Pulsdauern zwischen 25 ps und 3 ns in diesem Intensitätsregime nicht signifikant.

4.1.2 Intensitätsabhängigkeit des Spektrums

Die Spektren, die im letzten Abschnitt charakterisiert wurden, sind im Detail und in ihrer absoluten Brillanz von der Intensität der anregenden Laserstrahlung P_{Laser} abhängig, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$P_{XUV} = \eta(I) \cdot P_{Laser} \tag{4.1}$$

(P_{XUV}: Intensität der XUV-Strahlung) Um eine optimale Konversionseffizienz η zu erzielen, wurde die Abhängigkeit jeweils an einem Linien-Emitter (PET) und einem Quasikontinuums-Emitter (Kupfer) durchgeführt. Gleichzeitig wurde dabei die Stabilität der spektralen Struktur des Plasmas kontrolliert.

Die Untersuchung besteht aus jeweils zwei Meßserien, die am ps-*burst-mode*-Laser durchgeführt wurden:

(i) Zuerst wurde die Intensitätsabhängigkeit der Konversionseffizienz $\eta(I)$ untersucht. Während die mittlere Laserleistung P_{Laser} konstant gehalten wurde, wurde die Anzahl der Pulse pro *Burst* verändert, was in einer variierenden Laserintensität I resultiert. Dabei ist mit der niedrigsten Anzahl von Pulsen pro *Burst* die höchste Laserintensität verbunden. In diesem Fall wird die mittlere XUV-Leistung P_{XUV} proportional zur Konversionseffizienz $\eta(I)$ (Gl. 4.1).

(ii) In einem zweiten Schritt wurde die Operationseinstellung des Laser gesucht, die die höchste mittlere XUV-Leistung P_{XUV} erzielt. Wie zuvor wird auch in diesem Fall die Intensität durch Variation der Anzahl der Pulse pro *Burst* (Pulse/*Burst*) erreicht. Die mittlere Laserleistung P_{Laser} wird allerdings bei jeder Pulszahleinstellung auf den maximalen Wert geregelt.

Für die Analyse der Intensitätsabhängigkeit der PET-Emission wurden die beiden stärksten Linien, C-V-α und C-VI-α, ausgewählt. Sie repräsentieren die beiden Ionisationsstufen, die im untersuchten Spektralabschnitt zu sehen sind (Abb. 4.1). In Abbildung 4.6a ist die intensitätsabhängige Konversionseffizienz dargestellt, wie sie bei konstanter mittlerer Laserleistung P_{Laser} gemessen wurde. Die Konversionseffizienz der C-VI-α-Linie wächst im gesamten gemessenen Intensitätsbereich von I=4,7·10^{13} W/cm^2 bis I=7,7·10^{14} W/cm^2. Im Gegensatz dazu steigt die Konversionseffizienz der C-V-α-Linie nur bis zu einer Intensität von I=3·10^{14} W/cm^2. Bei höheren Laserintensitäten ist die Konversionseffizienz gesättigt. Dies kann durch die Abhängigkeit der Ionenpopulationen von der Plasmatemperatur erklärt werden: Bei höherer Plasmatemperatur bleibt die Größe der C-V-Ionenpopulation gleich, während die C-VI-Ionenpopulation durch das Ansteigen der Plasmatemperatur wächst. Würde man die Plasmatemperatur noch weiter steigern können, so ist zu erwarten, daß die C-VI-Ionenpopulation sogar auf Kosten der C-V-Ionenpopulation wächst. Dies kann man sich durch die Saha-Formel (Gl. 2.9) veranschaulichen. Diese Formel, die zwar für den Fall eines Plasmas im thermischen Gleichgewicht aufgestellt wurde, ist geeignet, um einen Eindruck von der Abhängigkeit der Ionenpopulationen von der Plasmatemperatur zu bekommen. Für Kohlenstoffplasmen ist das Ergebnis in Abbildung 4.7 dargestellt. Man erkennt, wie im Bereich über T_e=100 eV die Population der fünffach geladenen Ionen in Sättigung übergeht, während die Anzahl der sechsfach geladenen Ionen ansteigt.

Wenn nun die Lasereinstellungen auf maximale Laserleistung P_{Laser} geregelt wird, sollte man erwarten, daß dann gemäß Gleichung 4.1 die maximale XUV-Leistung der C-V-Linien erreicht wird. Genau dies ist für die C-V-α-Linie in Abbildung 4.6b dargestellt: Die XUV-Leistung hat ihr Maximum bei I=1,6·10^{14} W/cm^2 (200 Pulse/*Burst*), wenn auch P_{Laser} maximal ist (Abb. 4.6c).

Betrachtet man die C-VI-α-Linie, so stellt sich die Situation anders dar: Hier hat die XUV-Leistung P_{XUV} ihr Maximum bei einer Laserintensität I=4,8·10^{14} W/cm^2 (50 Pulse/*Burst*), die mit einer Laserleistung P_{Laser}=800 mW korrespondiert, und nicht bei der maximalen Laserleistung (P_{Laser}=1040 mW) bei einer Intensität I=1,6·10^{14} W/cm^2 (200 Pulse/*Burst*). Augenscheinlich wird die geringere Laserleistung durch die höhere Konversionseffizienz mehr als kompensiert.

Die Ergebnisse für die XUV-Emission von PET lassen sich wie folgt zusammenfassen: Um eine maximale XUV-Leistung in einer Emissionslinie zu erreichen, muß nicht nur die Laserleistung, sondern auch die Population der emittierenden Ionisationsstufe

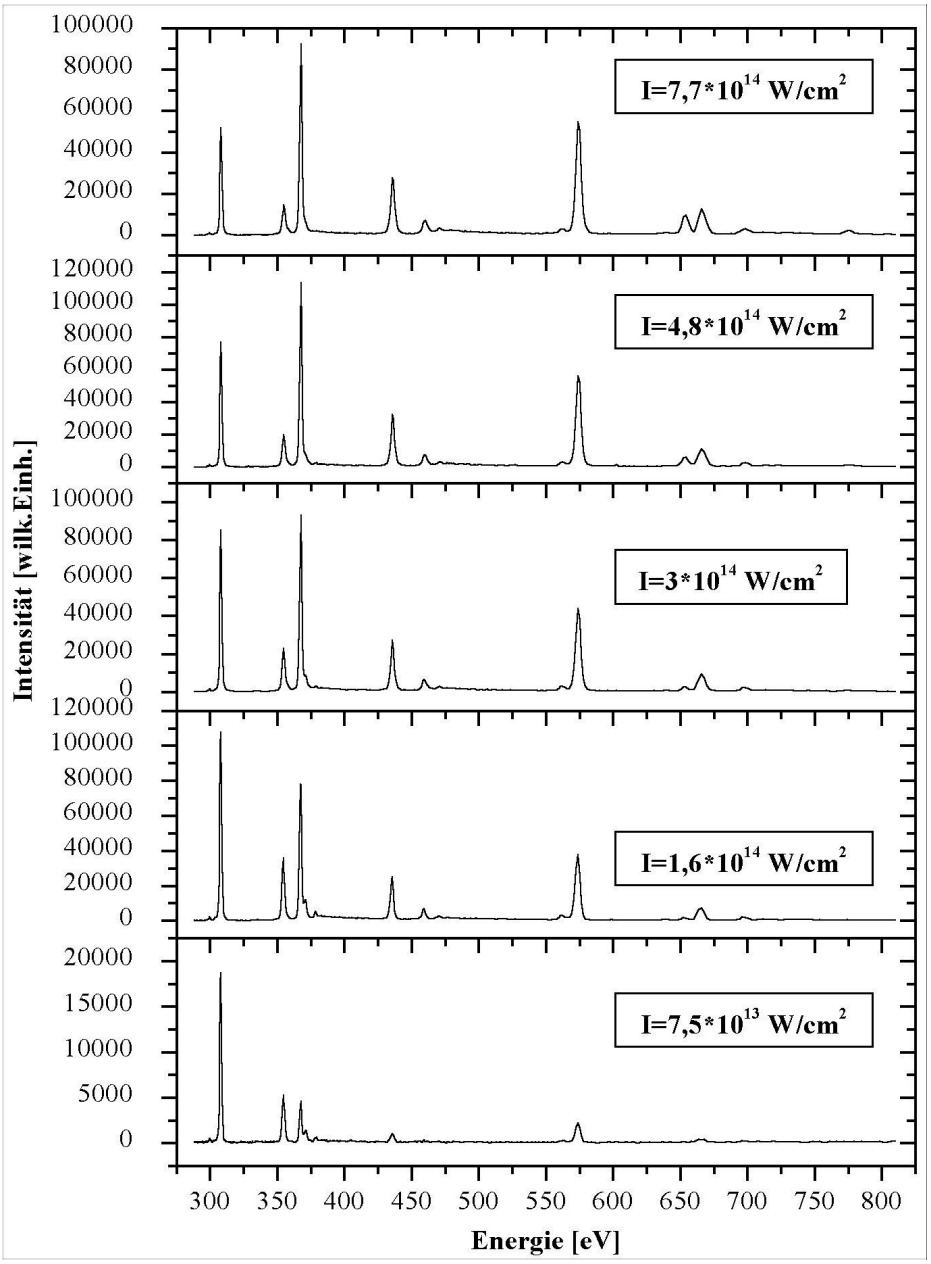


Abb. 4.5: XUV-Emissionsspektren von PET gemessen bei Variation der Laserintensität. ($t_{Laser} = 25$ ps)

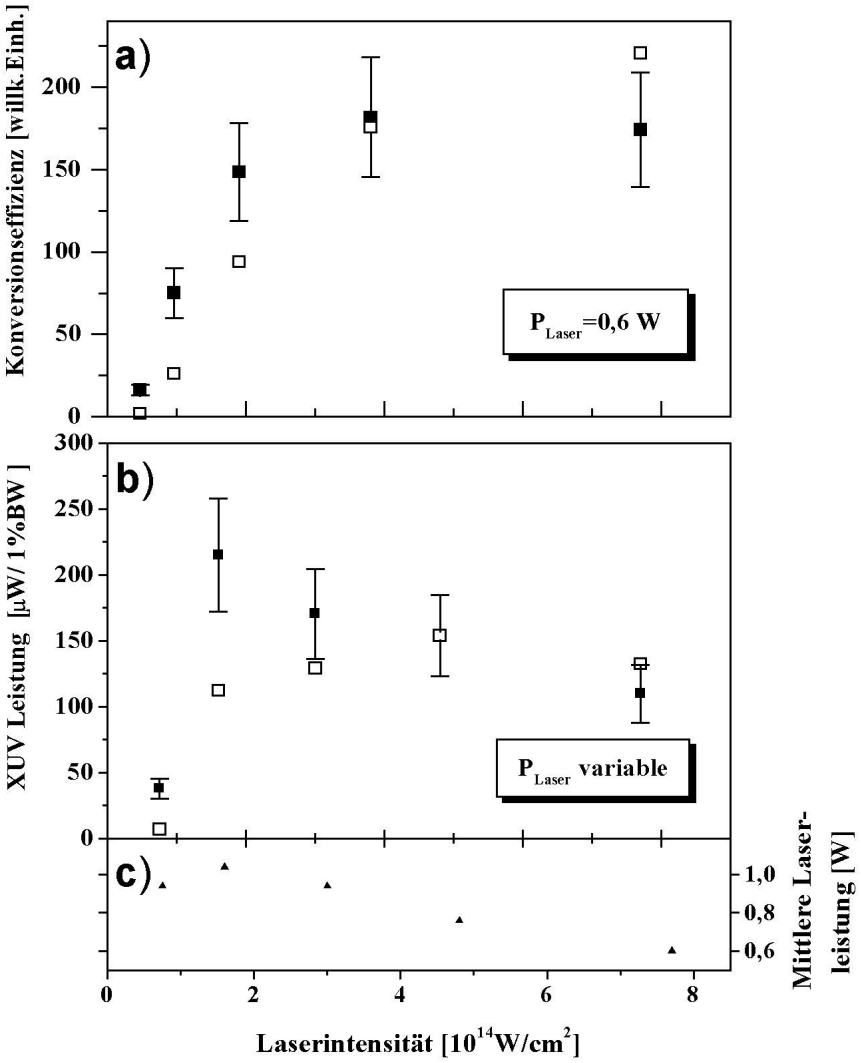


Abb. 4.6: Intensitätsabhängigkeit der XUV-Emission von PET: (a) Konversionseffizienz (pro Linie·2π sr) bei konstanter Laserleistung (P_{Laser}=600 mW). (b) XUV-Leistung (pro Linie·2π sr) bei jeweils maximaler Laserleistung. (c) Maximale mittlere Laserleistung P_{Laser}.
■ Emission der C-V-α-Linie. □ Emission der C-VI-α-Linie. Gleiche Symbole stellen eine verschiedene Anzahl von Pulsen pro *Burst* dar: 400, 200, 100, 50 und 25 Pulse pro *Burst* bei steigender Laserintensität (t_{Laser} = 25 ps).

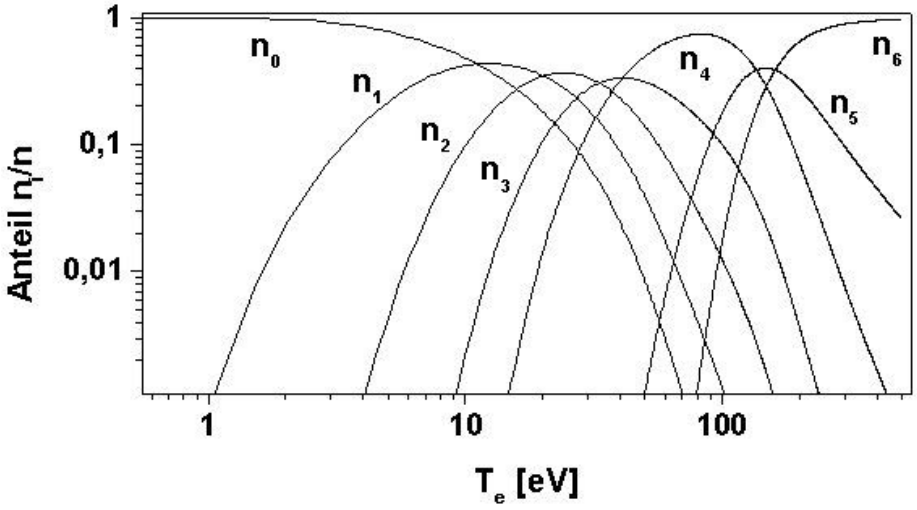


Abb. 4.7: Ionenpopulationen in Kohlenstoffplasmen. Anteile der Populationen n_i (i: Ionisationsstufe) an der Gesamtzahl der Atome n in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur T_e nach der Saha-Eggert-Formel (Gl. 2.9). Numerik: Dr. Ehlert (MBI)

berücksichtigt werden.

Aus den vorhergehenden Absätzen ergibt sich die Frage nach den optimalen Lasereinstellungen, um maximale XUV-Emission im Bereich des (Quasi-)Kontinuums zu erzielen, das von Linien verschiedener Ionisationsstufen, die eng beieinander liegen, gebildet wird. Es zeigt sich, daß sich die spektrale Form des (Quasi-)Kontinuums im gemessenen Intensitätsbereich nicht nachweisbar mit der Laserintensität verändert. (Dabei bleiben natürlich einzelne herausragende Linien unberücksichtigt. Sie verändern sich in ihrer Größe entsprechend ihrer Ionisationsstufe. Siehe Abb. 4.9.) Daher ist es möglich, einen kleinen Spektralabschnitt - einen Abschnitt um 284 eV, also an der C

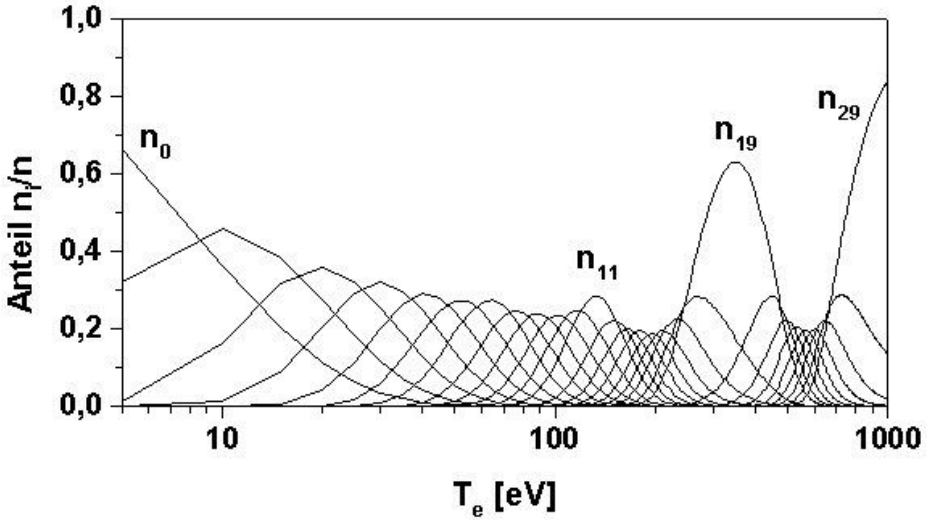


Abb. 4.8: Ionenpopulationen in Kupferplasmen. Anteile der Populationen n_i (i: Ionisationsstufe) an der Gesamtzahl der Atome n in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur T_e nach der Saha-Eggert-Formel (Gl. 2.9). Numerik: Dr. Ehlert (MBI)

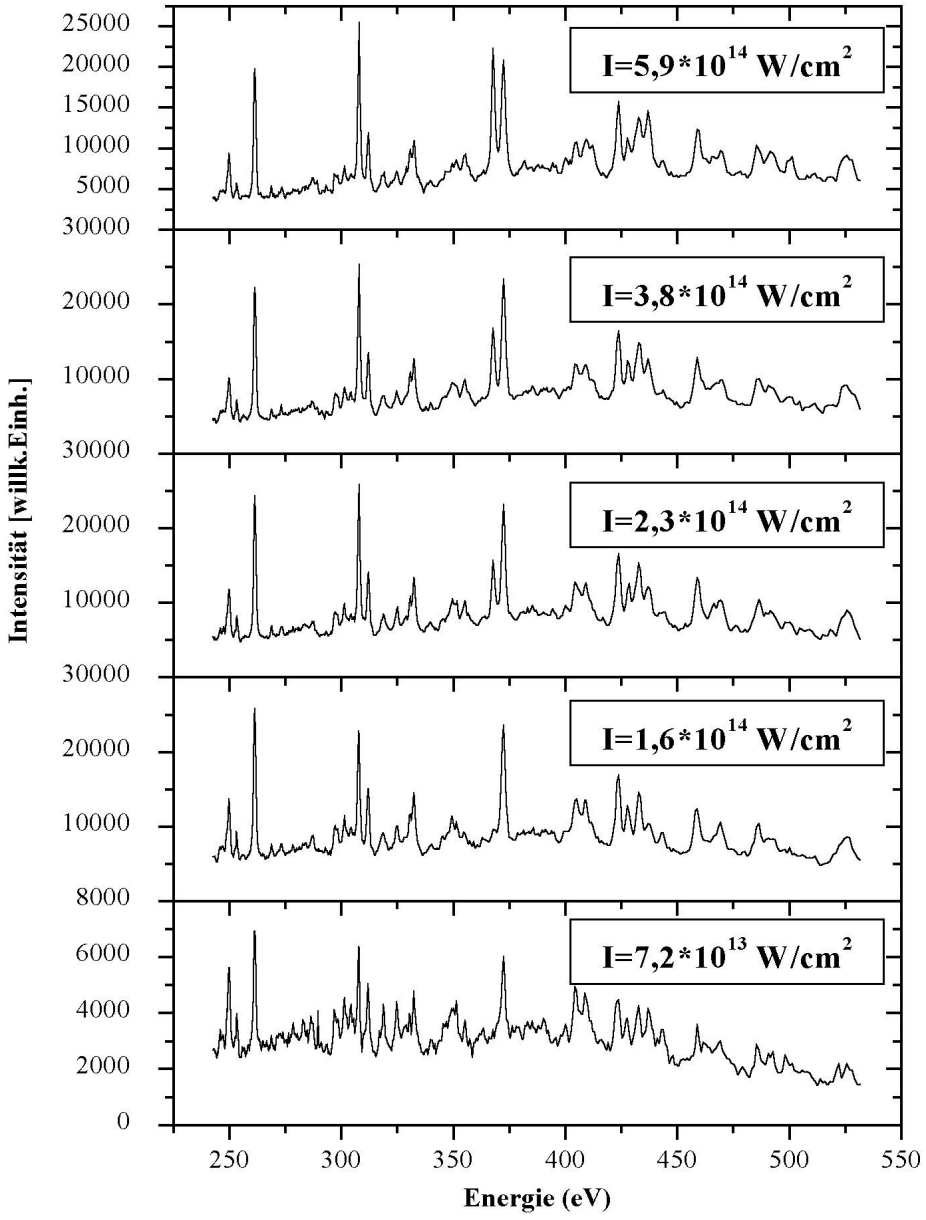


Abb. 4.9: Emissionsspektren von Kupfer bei Variation der Laserintensität. (t_{Laser} = 25 ps)

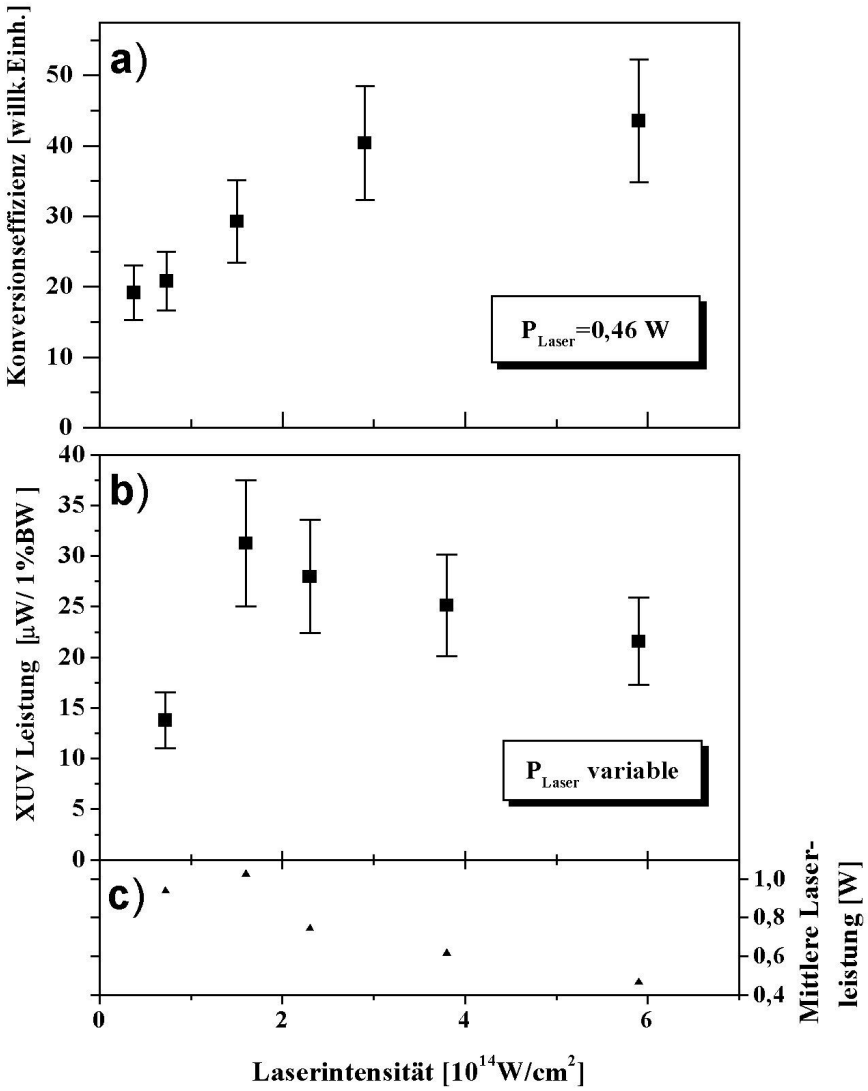


Abb. 4.10: Intensitätsabhängigkeit der XUV-Emission von Kupfer: (a) Konversionseffizienz bei 284 eV (pro 1% BW·2π sr) bei konstanter Laserleistung (P_{Laser}=460 mW). (b) XUV-Leistung bei 284 eV (pro 1% BW·2π sr) bei jeweils maximaler Laserleistung. (c) Maximale mittlere Laserleistung P_{Laser}.
Gleiche Symbole stellen eine verschiedene Anzahl von Pulsen pro *Burst* dar: 400, 200, 100, 50 und 25 Pulse pro *Burst* bei steigender Laserintensität.

K-Kante, in einer Breite von 1% BW - als Repräsentant für die Intensitätsvariation des (Quasi-)Kontinuums auszuwählen. Die Konversionseffizienz (Abb. 4.10a) wächst über den gesamten gemessenen Bereich der Laserintensität an, geht aber bei höheren Intensitäten in eine Sättigung über. Es zeigt sich, daß die XUV-Leistung ihr Maximum bei einer Laserintensität hat, die der maximalen mittleren Laserleistung P_{Laser} (I=1,6·10^{14} W/cm^2; 200 Pulse/*Burst*) entspricht (Abb. 4.10b und 4.10c). Das qualitative Verhalten entspricht damit dem von C-V-Linien bei PET. Das bedeutet, daß, um optimale XUV-Emission im Bereich der C K-Kante zu erzielen, die mittlere Laserleistung bei Intensitäten um I=2·10^{14} W/cm^2 liegt. Für den vorliegenden Fall heißt das, daß der Laser mit 200 Pulsen pro *Burst* betrieben werden sollte.

4.2 Quellgröße

Die Quellgröße wurde mit einer Fresnelschen Zonenplatte unter einem Winkel von 45° zur Targetoberfläche aufgenommen. Die Laserintensität betrug I=5·10^{14} W/cm^2. Die PET-Quelle wurde an der C-V-α-Linie (E=308 eV) und an der C-VI-α-Linie (E=368 eV) aufgenommen. Die Kupfer-Quelle wurde bei den gleichen Photonenenergien gemessen, indem nur das Target ausgewechselt wurde, aber die Entfernungen zwischen Target und Zonenplatte sowie zwischen Zonenplatte und CCD beibehalten wurde. Die Vergrößerung war 24-fach (E=368 eV) bzw. 20-fach (E=308 eV). Daraus resultiert eine von der Pixelgröße limitierte Auflösung von 2 μm bzw. 2,4 μm. Um die Schwankungen der Quellposition zu ermitteln, wurde die Quellgröße (i) für einen einzelnen *Burst* und (ii) über mehrere *Bursts* integriert gemessen. Die Quellgröße beträgt für beide Targetmaterialien und bei beiden Photonenenergien in vertikaler Ausdehnung 25 μm (±3 μm) (FWHM). Eine Aufnahme ist als Beispiel in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die Messungen, bei denen über mehrere *Bursts* integriert wurde, ergaben eine scheinbar vergrößerte XUV-Quelle gegenüber den Messungen der einzelnen *Bursts*. Daraus läßt sich eine Schwankung der Position der XUV-Quelle um 2 μm ableiten, die sich durch einen unrunden Lauf der Targetoberfläche erklären läßt. Die Positionsschwankung übersetzt sich im Spektrometer in eine spektrale Schwankung und resultiert in einer spektralen Unschärfe von 0,2 pm, die gegenüber der Gesamtunschärfe von 19 pm zu vernachlässigen ist.

Die Ausdehnung der XUV-Quelle ist in horizontaler Richtung breiter (37 μm (±3 μm); Abb. 4.11), da das Plasma in dieser Richtung vom Target weg expandiert. Weil die breitere Ausdehnung der Quelle entlang der Achse gerichtet ist, in der die spektrale Dispersion durch den Spaltgitterspektrographen orientiert ist, reduziert sich die spektrale Auflösung um fünf Prozent. Dies könnte dadurch vermieden werden, daß das Target senkrecht zur spektralen Dispersion bestrahlt wird und das Target entsprechend dreht. Allerdings bedeutet dies eine beträchtliche konstruktive Änderung des Aufbaus, die für die vorliegende Themenstellung nicht angemessen erschien.

Vergleicht man die Meßergebnisse mit den theoretischen Berechnungen, so ergibt sich experimentell eine Überschreitung der theoretisch maximalen Quellgröße ($D_{theo.}$=18,5μm). Dies läßt sich mit einer Abweichung von der Annahme erklären, daß die Emissionsrate konstant ist. Anders aber als in Kapitel 2.1.1.3 diskutiert hat

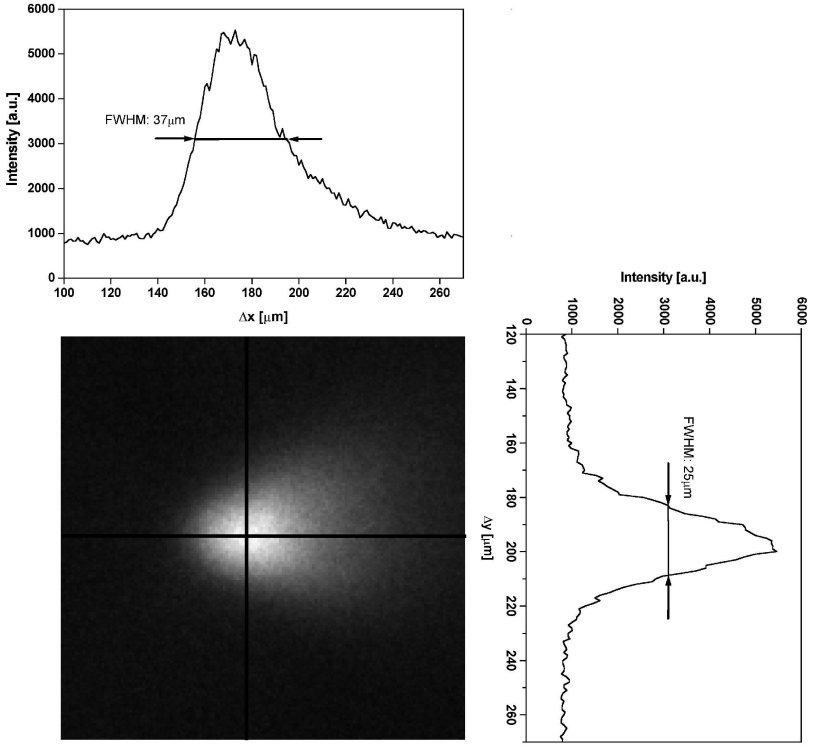


Abb. 4.11: Ausdehnung eines PET-Plasmas bei 308 eV (C-V-α). Die Aufnahme entstand durch Integration über vier Einzelpulse bei einer Laserintensität von I=8·10^{14} W/cm^2 (t_{Laser} = 25 ps). Der Laserstrahl kommt von der rechten Seite.

nicht das Abfallen mit der Zeit die entscheidende Bedeutung, sondern der Anstieg zu Beginn der Plasmaausdehnung. Dadurch wird die Emission zu Beginn der Expansion theoretisch überschätzt, was eine Überhöhung der Intensität bei kleinen Radien zur Folge hat. Dies wiederum resultiert in einer Unterschätzung des Halbwertsradius. Die unveränderte Quellgröße bei beiden Targetmaterialien und Wellenlängen zeigt, daß die Einflüsse der Expansionsgeschwindigkeit und der Plasmalebensdauern für die hier gemessenen XUV-Quellen nicht von Bedeutung sind.

Um die Emission der XUV-Quelle so zu beschreiben, daß sie mit anderen Quellen leicht vergleichbar ist, ist die Brillanz bzw. die Pulsbrillanz [WAT$^+$98] geeignet. Dazu wird die Emission unter anderem auf ihre Quellfläche normiert. Bisweilen wurde in der Literatur die Fläche durch die Fläche des Laserfokus angenähert [ATG$^+$97, TWTF95], was zu einer Überschätzung der Brillanz führt, da die Expansion des Plasmas nicht berücksichtigt wird. Alternativ wurde die Quellgröße mit einem Pinhole gemessen [BRH96, BCL$^+$96]. Auch hier sind Abweichungen von der spektral relevanten Quellgröße möglich, da eine Wellenlängenabhängigkeit der Quellgröße dabei außer Acht gelassen wurde. Durch die wellenlängenabhängige Messung der Quellgröße wurde eine fundiertere Berechnung der Pulsbrillanz der hier beschriebenen XUV-Quelle ermöglicht, wie sie in Tabelle 4.1 dargestellt ist.

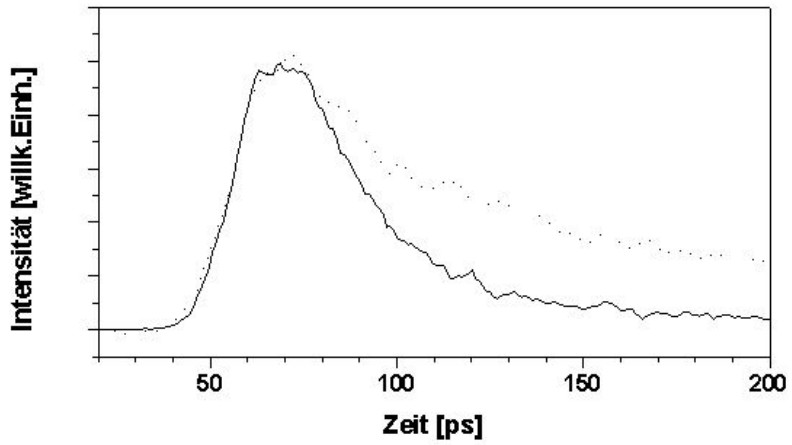


Abb. 4.12: Zeitliches Verhalten der XUV-Emission (normiert) von PET ($\cdots$) und Kupfer (—) bei einer Laserintensität von I=5·10^{14} W/cm^2 (t_{Laser} = 25 ps).

4.3 Zeitliches Verhalten der XUV-Emission

Das zeitliche Verhalten der XUV-Emission von laserinduzierten Plasmen ist besonders für zeitaufgelöste Messungen relevant. Es wurde mittels einer XUV-Streakkamera gemessen. Abbildung 4.12 zeigt die zeitlich aufgelöste Emission von PET und Kupfer bei einer Intensität von I=5·10^{14} W/cm^2. Die Spektren wurden in der spektralen nullten Ordnung des Gitterspektrographen aufgenommen. Zusätzlich wurden Messungen in der ersten Beugungsordnung durchgeführt. Es konnte aber keine spektrale Abhängigkeit des zeitlichen Verhaltens im Bereich des Wasserfensters nachgewiesen werden. Die XUV-Pulsdauer des PET-Plasmas beträgt 73 ps (±7 ps) (FWHM) und die des Kupfer-Plasmas 44 ps (±7 ps)(FWHM). Das zeitliche Profil ist asymmetrisch (Abb. 4.12). In den Anstiegszeiten unterscheiden sich die beiden Profile nicht wesentlich (PET: Δt=21 ps (±7 ps); Kupfer : Δt=18 ps (±7 ps)). Diese Zeit ist in Übereinstimmung mit der Laserpulsdauer des *burst-mode*-Lasers von 25 ps. Die unterschiedliche Dauer der XUV-Emission erklärt sich aus den unterschiedlichen Elektronendichten, die in den beiden Plasmen erreicht werden. Während Kohlenstoff im PET-Target nur maximal 6-fach ionisiert ist – Sauerstoff kann maximal 8-fach ionisiert werden – ist die Hauptionisierungsstufe der Kupferionen 19. Die daraus folgende höhere Stoßrate für Kupfer führt zu einer höheren Rekombinationsrate mit gleichzeitig höherer Abstrahlungs- und Abkühlungsrate.

4.4 Vergleich mit anderen Laserplasmaquellen

Die in den vorangegangenen Kapiteln aufgeführten Daten, d.h. die absoluten Photonenzahlen der XUV-Emission, die durch einen kalibrierten Spektrographen möglich wurden, die Quellgröße und der gemessene Zeitverlauf der XUV-Emission lassen die Angabe von Brillanzen der XUV-Quellen und damit den Vergleich mit anderen laserbasierten Plasmaquellen zu. Die XUV-Quelle kann sowohl Linienspektren ($B_{\max}$≈4·10^8 sr$^{-1}\mu$m^{-2}*Burst*$^{-1}$0,1%BW^{-1}; PET-Target) wie auch kontinuumartige Spektren ($B_{kont.}$≈2·10^7 sr$^{-1}\mu$m^{-2}*Burst*$^{-1}$0,1%BW^{-1}; Kupfertarget) emittieren. Um

	Cu@284eV	**C-V-α**	**C-VI-α**
Brillanz [Photonen/(sr·μm^2·*Burst*·0,1%BW)]	$2,3{\cdot}10^7$	$4,1{\cdot}10^8$	$2,2{\cdot}10^8$
XUV-Photonenzahl pro 1% BW (Cu) oder Linie (C) [Photonen/(sr·*Burst*)]	$5,5{\cdot}10^{10}$	$3,5{\cdot}10^{11}$	$2,0{\cdot}10^{11}$
XUV-Energie pro 1% BW (Cu) oder Linie (C) [μJ/(sr·*Burst*)]	2,5	17,1	12,3

Tabelle 4.1: Maximale XUV-Ausbeuten, erzielt mit dem ps-*burst-mode*-Laser.

die XUV-Quelle mit anderen zu vergleichen, muß man berücksichtigen, daß die meisten Werte in der Literatur auf Linienbreite normiert angegeben werden. Berglund et al. [BRH96] zum Beispiel maßen mit einem Vorpuls eine Pulsbrillanz der C-VI-α-Linie von $9{\cdot}10^9\,\mathrm{sr}^{-1}\mu\mathrm{m}^{-2}\mathrm{Puls}^{-1}\mathrm{Linie}^{-1}$ (Laserparameter: 120 ps, 532 nm, $2,7{\cdot}10^{14}\,\mathrm{W/cm}^2$). Altenberndt et al. [ATG+97] berichten eine Pulsbrillanz für die C-VI-Linie von $4,3{\cdot}10^8\ \mathrm{sr}^{-1}\mu\mathrm{m}^{-2}\mathrm{Puls}^{-1}\mathrm{Linie}^{-1}$ (Laserparameter: 770 fs, 800 nm, $1,3{\cdot}10^{16}\ \mathrm{W/cm}^2$). Diese Werte sind etwas höher als die hier berichteten ($2,2{\cdot}10^8\mathrm{sr}^{-1}\mu\mathrm{m}^{-2}\mathit{Burst}^{-1}$). Turcu et al. [TRT93] berichten eine Konversionseffizienz von 11% in einem Bereich von 400 eV um 1,2 keV (Laserparameter: 4 ps, 248 nm, $4{\cdot}10^{15}\,\mathrm{W/cm}^2$, 13 mJ). Dies kann auf $3,6{\cdot}10^{10}\ \mathrm{sr}^{-1}\mathrm{Puls}^{-1}1\%\mathrm{BW}^{-1}$ berechnet werden und liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die hier ermittelten Werte ($5,5{\cdot}10^{10}\ \mathrm{sr}^{-1}\mathit{Burst}^{-1}1\%\mathrm{BW}^{-1}$).

Kapitel 5

XUV-Absorptionsuntersuchungen

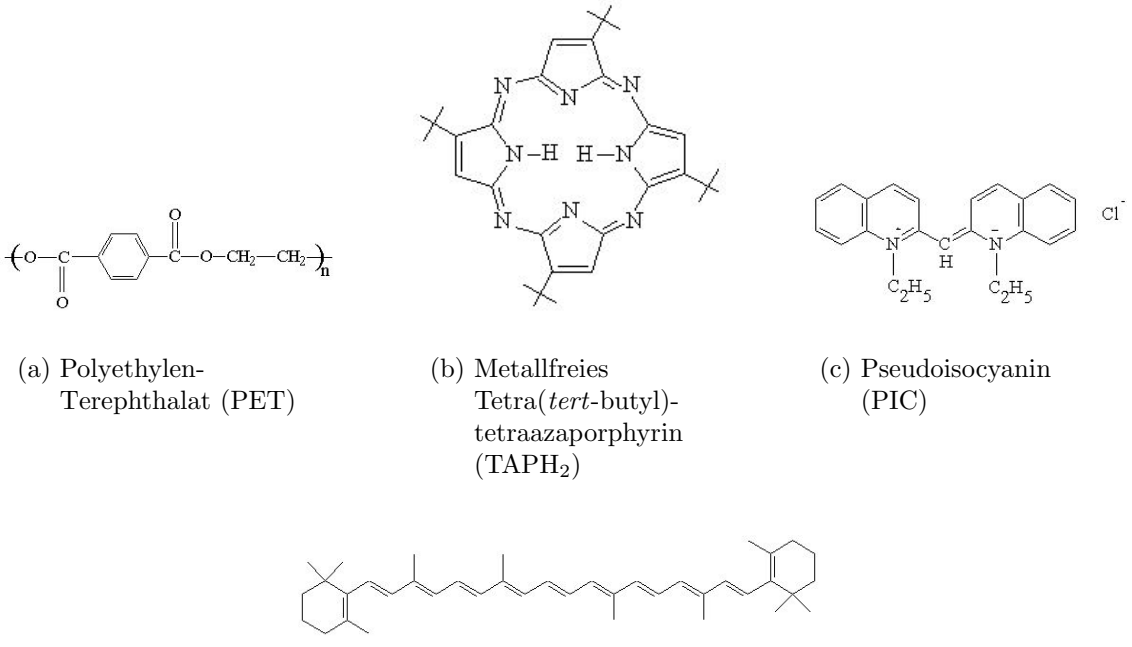
Nach der Charakterisierung der XUV-Quelle soll nun ihr Einsatz (Target: Kupfer) im Labor-XUV-Spektrometer dokumentiert werden. Dabei gilt das Augenmerk der Untersuchungen den verschiedenen Einsatzmöglichkeiten von NEXAFS-Spektroskopie bei organischen Molekülen. Der Kreis der organischen Moleküle wurde für die Messungen auf solche mit einem π-Elektronensystem eingeschränkt, da die daraus resultierenden Absorptionsbanden vor der K-Kante besonders ausgeprägt sind [Stö92].

Im einzelnen sollen die Untersuchungen zur Aufklärung folgender Fragestellungen beitragen:

(i) **Untersuchung der Auswirkung von Aggregation auf Lage und Intensität von NEXAFS-Absorptionsbanden.** Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen ist im Feld der organischen Moleküle ein wichtiges Forschungsgebiet. Sie kann wesentliche Eigenschaften des Moleküls verändern, so zum Beispiel die energetische Lage von Orbitalen beeinflussen. Ein Beispiel für derartige Wechselwirkungen ist die Anordnung von Chlorophyllen zu ringförmigen Aggregaten in den photosynthetischen Antennensystemen von Bakterien [MPF$^+$95]. *Pseudoisocyanin (PIC)*, das sich zu (linearen) J-Aggregaten zusammen lagern kann, dient in der vorliegenden Arbeit als ein Modellsystem, um die Auswirkungen von Exzitonen auf NEXAFS-Spektren zu untersuchen. Dazu wurden auch Vis-pump-XUV-probe-Messungen durchgeführt.

(ii) **Ermittlung der energetischen Lage von elektronischen Niveaus.** Diese Aufgabe stellt sich bei Molekülen, bei denen einzelne Niveaus nicht durch optische Anregung im Sichtbaren erreichbar sind, wie dies beim S_1 Niveau bei vielen Polyenen und Polyenderivaten der Fall ist [HK84]. Bei der Untersuchung des Energietransfers in photosynthetischen Antennen hat sich herausgestellt, daß gerade diese Niveaus von Carotinoiden eine zentrale Rolle spielen [DCvdH$^+$98, FC96].

Das metallfreie *Tetra(tert-butyl)tetraazaporphyrin ($TAPH_2$)* wurde unter zwei Gesichtspunkten ausgewählt: Zum einen ist $TAPH_2$ als Modellsubstanz für die photodynamische Therapie [BD86, AGS95, KP92] relevant. Um die Wirksamkeit der PDT zu erhöhen, wird die Möglichkeit einer Kombination mit einer Röntgentherapie untersucht [KNB94, SMM94], was die Kenntnis der Eigenschaften der Elektronen in den inneren Schalen wünschenswert macht. Darüber hinaus wurde $TAPH_2$ als Vergleichsmolekül für die Messungen an β-Carotin



(a) Polyethylen-Terephthalat (PET)

(b) Metallfreies Tetra(*tert*-butyl)-tetraazaporphyrin ($TAPH_2$)

(c) Pseudoisocyanin (PIC)

(d) β-Carotin

Abb. 5.1: Strukturformeln der untersuchten Moleküle

ausgewählt, da bei ihm der erste angeregte Zustand für optische Übergänge zugänglich ist.

Die untersuchten organischen Moleküle lassen sich danach einordnen, wie sie in biologischen Systemen vorkommen: Pseudoisocyanin wird als ein Modell für biologische Moleküle untersucht, die aggregiert Exzitonenzustände ausbilden. In bestimmten Pigment-Protein-Komplexen wie den Antennensystemen der Photosyntheseapparate ermöglichen Exzitonen erst, daß die Komplexe ihre Funktion erfüllen. Da PIC weniger empfindlich als seine biologischen Pendants ist, bietet es sich für prinzipielle Untersuchungen wie *pump-probe*-Experimente an. Dagegen ist β-Carotin ein Teil von Pigment-Protein-Komplexen. Gleichzeitig steht es für verschiedenste Carotinoide, die in ihren verschiedenen Ausprägungen in der Molekularbiologie unterschiedliche Funktionen ausüben. Es stellt mit seiner photochemischen Empfindlichkeit sowie durch seine aufwendige Präparation ein „schwieriges“ Molekül dar. Das metallfreie Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin nimmt eine gewisse Mittelstellung ein, da es zwar nicht natürlich gebildet wird, aber im Hinblick auf den biologischen Einsatz als Photosensitizer für die PDT untersucht wird.

Zusätzlich werden eingangs noch einige Materialien untersucht, die für den Betrieb des XUV-Absorptionsspektrometer von hoher Bedeutung sind: Aluminium, das in Filtern aber auch als Trägermaterial für Proben Einsatz findet, und Si_3N_4, das als kohlenstofffreies Trägermaterial für Proben gerade an der Kohlenstoff-K-Kante eine zentrale Rolle spielt. Als drittes nicht-organisches Molekül wurden NEXAFS-Spektren von Polyethylen-Terephthalat (PET) gemessen. Die mehrfach veröffentlichten PET-NEXAFS-Spektren [KLF$^+$98, RHA$^+$97, UHS$^+$97, ASC$^+$95, ONK$^+$95]) bieten eine gute Vergleichsmöglichkeit mit anderen XUV-Absorptionsspektrometern und eine Kon-

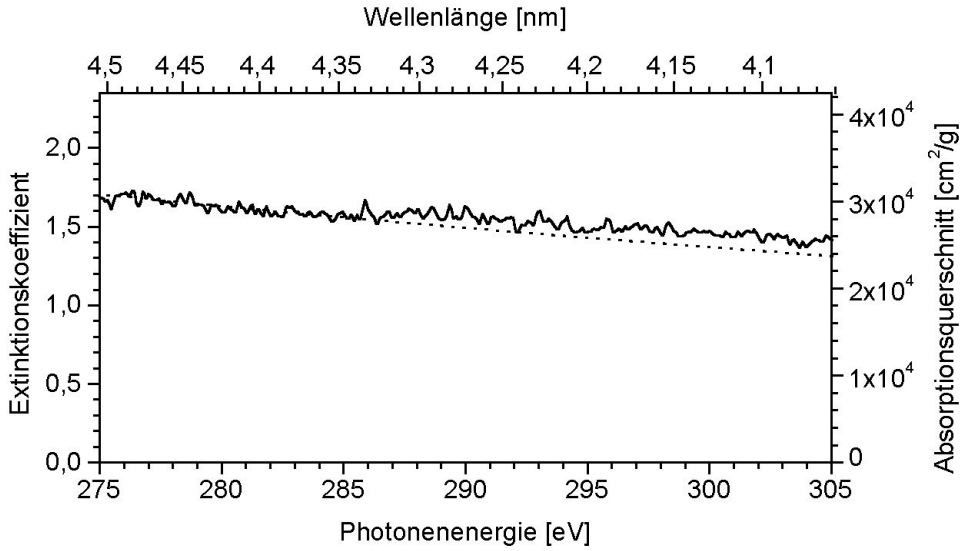


Abb. 5.2: XUV-Absorptionsspektrum von Aluminium (C K-Kante) (Integration: 1 min.) (—) und berechneter Absorptionsquerschnitt nach Henke et al. [HGD93] (Dicke: 195 nm) (· · ·)

trolle für die Qualität der spektralen Kalibrierung der Spektren.

5.1 Aluminium

Dünne Aluminiumfolien werden in XUV-Spektrometern als Filter gegen UV/Vis-Strahlung eingesetzt, um sichtbares Licht vom Detektor fernzuhalten. Sie dienen aber auch als Trägermaterial, wenn die Probe an der N K-Kante gemessen wird (Kap. 5.4), wo Si_3N_4wegen seines Stickstoffgehalts keine Verwendung findet (Kap. 5.2). Ein dritter Grund für Aluminium als Trägermaterial ist das unterschiedliche Benetzungsverhalten gegenüber Si_3N_4, was in bestimmten Fällen von Vorteil ist (Kap. 3.3).

Aluminium hat seine K-Kante bei 1560 eV, die L-Kanten unterhalb von 118 eV [Att00]. Das bedeutet, daß sich im Bereich des Wasserfenster keine Absorptionskante befindet. Paßt man nun die Absorptionsdaten entsprechend den Werten von Henke et al. [HGD93] an, so erkennt man eine leichte Abweichung der Meßdaten von den errechneten Werten (Abb. 5.2). Die Differenz zwischen den errechneten Absorptionswerten von Aluminium und den Meßwerten ergibt eine Absorptionskurve, die der Absorption einer 20 nm dicken Schicht aus Kohlenstoff (ρ=1,4 g/cm^3 , typische Dichte von Polymeren) entspricht (Abb. 5.3). Diese Schicht ist höchstwahrscheinlich auf die Produktion der Aluminiumschichten zurückzuführen, die auf Polymerfolien aufgedampft wurden. Bei diesem Prozeß wurden Teile der Folie in die Aluminiumfolien hineingeschmolzen. Diese Kohlenstoffschicht hat auf die Absorptionsspektroskopie unter Verwendung von Aluminium als Filter oder Trägermaterial keinen Einfluß, da sie sich in gleicher Weise auf das Referenz- wie auch das Probenspektrum auswirkt. Für die Ermittlung der Absorptionsspektren ist aber nur ihr Verhältnis von Belang.

Berücksichtigt man eine Kohlenstoffschicht, die 20 nm PET entspricht, so lassen sich die Absorptionsspektren an der C K-Kante und an der N K-Kante mit 195 nm

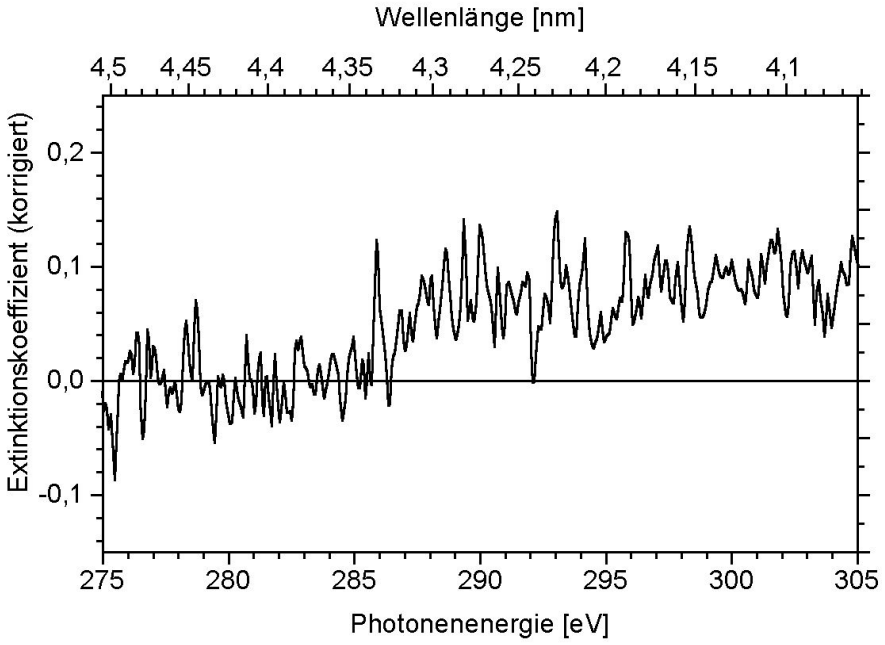


Abb. 5.3: XUV-Absorptionsspektrum des Aluminiumfilters (C K-Kante) nach Abzug der Absorption von Aluminium (Dicke: 195 nm [HGD93], Integration: 1 min.). Die Absorptionskante entspricht der von 20 nm PET.

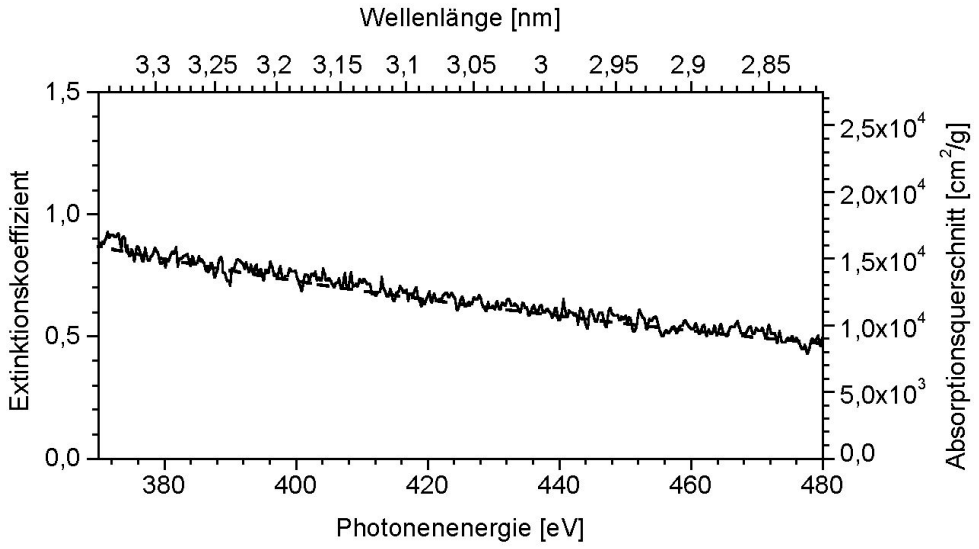


Abb. 5.4: XUV-Absorptionsspektrum von Aluminium (N K-Kante) (Integration: 1 min.) (—) und berechneter Absorptionsquerschnitt nach Henke et al. [HGD93] (Dicke: 195 nm) (- - -)

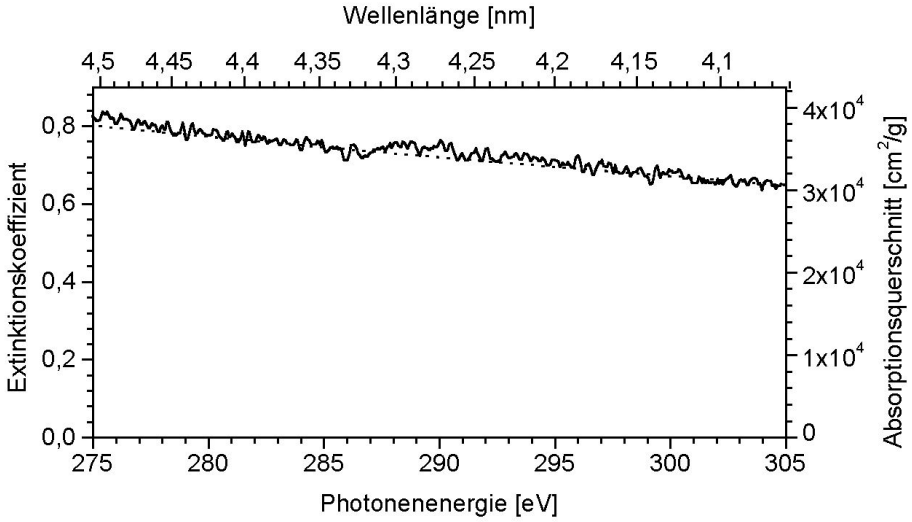


Abb. 5.5: XUV-Absorptionsspektrum von Siliziumnitrid (C K-Kante) (Integration: 5 min.) (—). und berechneter Absorptionsquerschnitt nach Henke et al. [HGD93] (Dicke: 90 nm) (· · ·)

Aluminium (ρ=2,70 g/cm^3) anpassen. Daraus lassen sich die in den Spektren angegebenen Absorptionsquerschnitte errechnen (Kap. 3.2.6).

5.2 Siliziumnitrid (Si_3N_4)

Siliziumnitrid findet Verwendung als Trägermaterial für feste Proben (wie in der vorliegenden Arbeit) und als Wandmaterial in Naßkammern [NJS$^+$00, KOW00] zur Untersuchung von flüssigen oder gelösten Proben. Darüber hinaus wird es als Passivierungs- und Isolierungsschicht eingesetzt [BYS93]. Im Gegensatz zum reinen Silizium zeichnet sich Si_3N_4 durch die wesentlich stabileren Eigenschaften bei der Herstellung von dünnen Schichten aus [Ana]. Außerdem ist es anders als diverse Polymere für Messungen an der Kohlenstoff K-Kante besonders geeignet, da es keinen Kohlenstoff enthält, der dem Spektrum eine zusätzliche Struktur aufprägen könnte. Aus analogem Grund findet Siliziumnitrid natürlich bei Messungen an der Stickstoff K-Kante keine Verwendung. Das sogenannte „Fenster“, eine dünne Schicht von 100 nm (± 10%) Dicke, wird in eine 200 μm dicke Scheibe geätzt.

Das XUV-Absorptionsspektrum an der C K-Kante Abb. 5.5 weist wie zu erwarten keine Struktur auf. Hingegen ist an der Stickstoff K-Kante (Abb. 5.6) die Absorptionskante des Stickstoffs deutlich zu erkennen. Sie ist überlagert von einer Absorptionsbande, die durch σ^*-Resonanzen erzeugt wird. Daran schließt sich die Modulation der Absorptionskante durch EXAFS-Signale an, von der nur die erste im abgebildeten Spektralbereich zu sehen ist.

Aus den bekannten Absorptionsquerschitten von Stickstoff und Silizium und dem Absorptionsspektrum läßt sich die Dicke des Si_3N_4 ermitteln. Zur Anpassung verwendet man Werte im Bereich (deutlich) vor der Stickstoff K-Kante um Einflüsse aus der molekularen Umgebung auszuschließen. D.h. man benutzt Werte, die nur durch die atomaren Absorptionsquerschnitte der enthaltenen Elemente bestimmt sind, wie

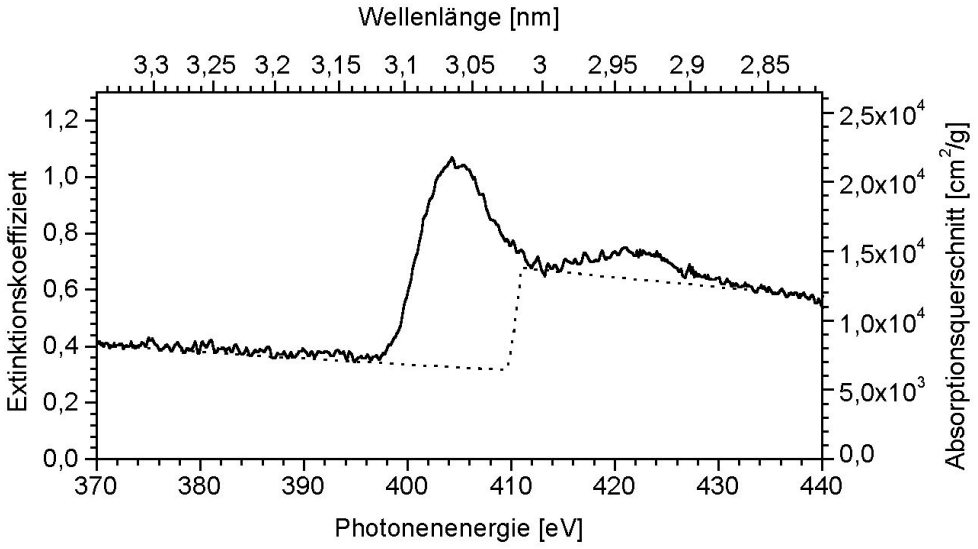


Abb. 5.6: XUV-Absorptionsspektrum von Siliziumnitrid (N K-Kante) (Integration: 5 min.) (—) und berechneter Absorptionsquerschnitt (Dicke 95 nm; nach Henke et al. [HGD93]) (· · ·)

sie zum Beispiel von Henke et al. [HGD93] veröffentlicht wurden. Die Anpassungen ergeben für die beiden Spektralbereiche eine Dicke von 92,5 nm (±2,5 nm).

Wie Abbildung 5.7 zu entnehmen ist, besitzt das UV/Vis-Absorptionsspektrum keine ausgeprägte Bandenstruktur. Es sind also keine störenden Einflüsse auf die UV/Vis-Absorptionsspektren durch das Trägermaterial zu erwarten.

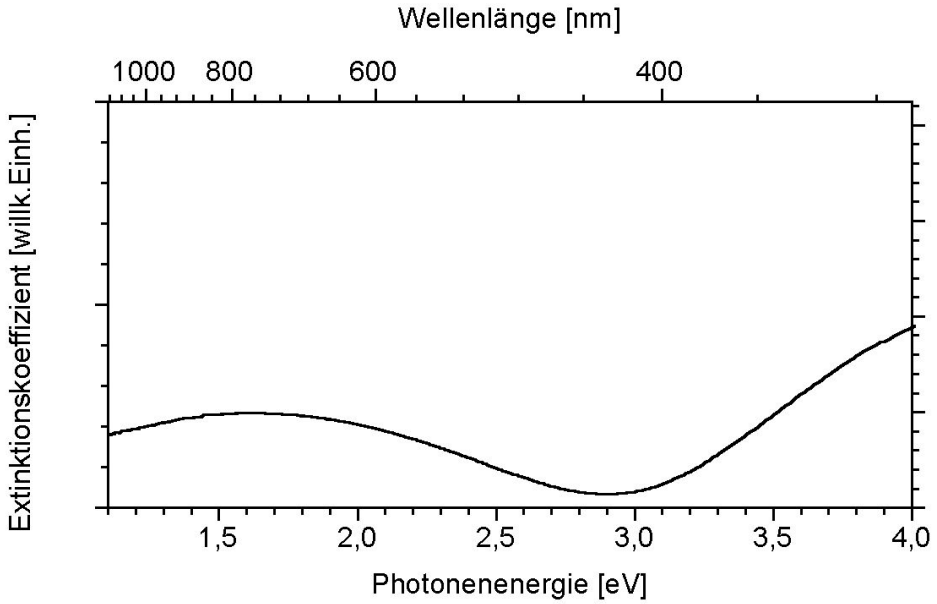


Abb. 5.7: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Si_3N_4

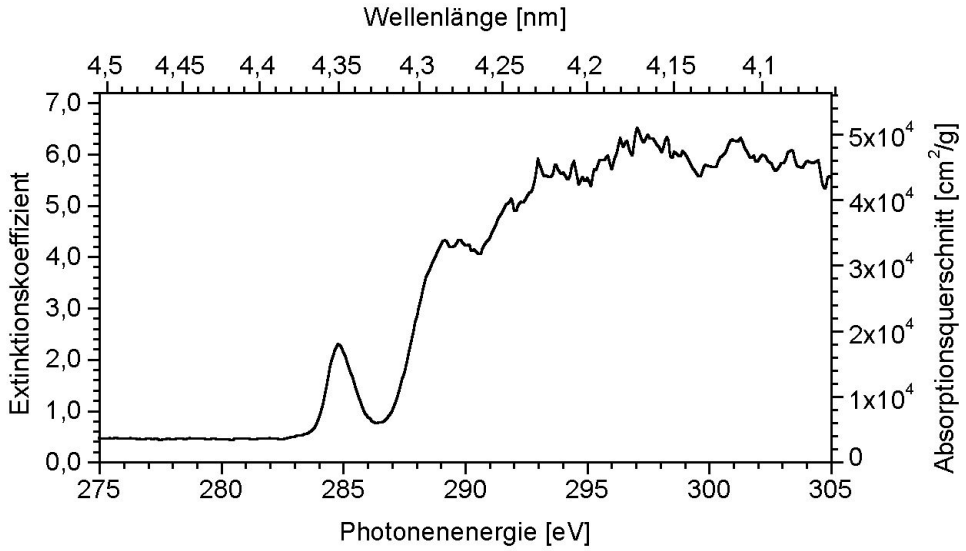


Abb. 5.8: XUV-Absorptionsspektrum von Polyethylen-Terephthalat. Dicke: 900 nm, Integration: 5 min.

5.3 Polyethylen-Terephthalat (PET)

Polyethylen-Terephthalat ein vielseitig eingesetztes Polymer, das nur aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff besteht. NEXAFS-Untersuchungen wurden an PET schon vielfach vorgenommen, um Degradierungserscheinungen [KLF$^+$98] zu untersuchen und um Materialanalysen von Polymergemischen mittels Spektroskopie und Röntgenmikroskopie durchführen zu können [ASC$^+$95]. Die zahlreich veröffentlichten Spektren [KLF$^+$98, RHA$^+$97, UHS$^+$97, ASC$^+$95, ONK$^+$95] ermöglichen eine Einordnung des hier vorgestellten XUV-Spektrometers und eine Überprüfung der spektralen Kalibrierung.

PET wurde in Form einer 900 nm dicken, freitragenden Folie (Goodfellow) untersucht, d.h. ohne zusätzliches Trägermaterial im Strahlengang. Im XUV-Absorptionsspektrum ist eine deutlich abgesetzte Bande bei 284,8 eV zu erkennen, die durch einen Übergang in ein π^*-Orbital erzeugt wird. Knapp 4 eV höher beginnen die Absorptionskante des Kohlenstoffs und Absorptionsbanden der weiteren (π^*-, σ^*-)Resonanzen. Die Anpassung mit den Werten der atomaren Absorptionsquerschnitte (nach Henke et al. [HGD93]) bestätigt die Dicke der Folie, die vom Hersteller angegeben wurde, mit 900 nm (ρ=1,4 g/cm^3).

Eine Anpassung der leicht asymmetrischen Vorbande mit Gaußprofilen ergibt zwei Subbanden bei 284,7 eV (FWHM 0,7 eV) und 285,0 eV (FWHM 1,3 eV). Der Beginn der Absorptionskante wurde durch eine Gaußbande bei 288,8 eV (FWHM 1,7 eV) angepaßt. Die Subbandenanalyse wird durch höherauflösende Messungen (ΔE=0,6 eV) von Urquhart et al. [UHS$^+$97] bestätigt. Beide Subbanden werden dort aufgrund von ab-initio-Rechnungen mit einem selbstkonsistenten Feld (SCF) C-C-Doppelbindungen zugeordnet.

Zur Untersuchung der Güte der Energie-Kalibrierung wird im folgenden die Arbeit von Urquhart et al. [UHS$^+$97] herangezogen, da die Spektren dort mit der besten Auflösung gemessen wurden. Vergleicht man die energetischen Positionen der Banden,

Messung	Literatur [UHS$^+$97]	Zuordnung
284,7	284,8	π^*C=C
285,0	285,4	π^*C=C
288,8	287,4	σ^*C–H
	288,3	π^*C=O
	289,0	π^*C=C/C=O

Tabelle 5.1: Lagen der NEXAFS-Banden (in eV) von Polyethylen-Terephthalat im Vergleich mit Messungen von Urquhart et al. [UHS$^+$97]

so stimmen die Banden, die jeweils bei der niedrigsten Photonenenergie liegen, bestens überein. Die Abweichung der schmalsten und intensivsten Subbande von 0,1 eV liegt innerhalb des von Urquhart et al. angegeben Meßfehlers. Die Abweichung der zweiten Subbande um 0,4 eV ist höchstwahrscheinlich der schlechten Auflösung geschuldet, die eine korrekte Anpassung der ansteigenden Absorptionskante nicht erlaubt hat. So war es nicht möglich, die Subbanden um 288 eV in die Flanke hinein anzupassen. Dadurch wurde die Breite des Anstiegs überschätzt, was für die Anpassung der zweiten Subbande eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Energien hin zur Folge hat.

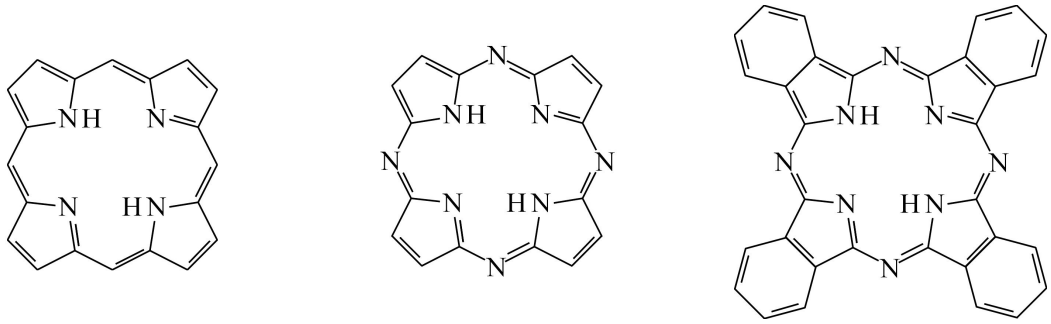
5.4 Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin ($TAPH_2$)

Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin gehört zur Gruppe der Tetrapyrrole, die sich durch ein ausgedehntes π-Elektronensystem auszeichnen (Abb. 5.9). Diese Moleküle bilden mit ihren Derivaten eine große Gruppe, die zum einen in der Zellbiologie eine zentrale Rolle spielen wie sie auch für die optische und Halbleitertechnik eine Bedeutung haben. Porphyrine und ihre Derivate wie das Chlorophyll finden sich in diversen Pigment-Protein-Komplexen, wie zum Beispiel den Antennenkomplexen und dem Reaktionszentrum der Photosynthese. Phthalocyanine und Azaporphyrine sind technologisch wegen ihrer halbleiterartigen elektrischen und ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften [SPL$^+$98, SPBS93] interessant. So werden sie unter anderem als vielversprechende Materialien für organische Leuchtdioden (OLED) angesehen [SPL$^+$98]. Tetraazaporphyrine werden auch als geeignete Moleküle für die Photodynamische Therapie (PDT) von Tumoren betrachtet [BD86, AGS95, KP92]. Eine Kombination von PDT mit Röntgenstrahlung unter Verwendung von Tetrapyrrolen wird derzeit diskutiert [KNB94, SMM94].

Für diese verschiedenen Einsatzgebiete hilft die Kenntnis der energetischen Lagen der Molekülorbitale (z.B. HOMO und LUMO) bei der richtigen Einschätzung der molekularen Eigenschaften (vgl. [SPL$^+$98]). $TAPH_2$ wurde darüber hinaus als ein Modellmolekül ausgewählt, an dem der Vergleich zwischen UV/Vis- und NEXAFS-Spektren demonstriert werden sollte.* Ein weiterer Grund für die Untersuchungen an $TAPH_2$ war seine Absorption bei 532 nm, die *pump-probe*-Experimente mit der zweiten Harmonischen des verwendeten Nd:YAG-Lasers ermöglichen sollte.

Die Untersuchungen der Proben wurden sowohl mit Si_3N_4wie auch mit Aluminium als Träger durchgeführt. Während an der Kohlenstoff K-Kante beide Träger verwandt

*Allerdings erwies sich $TAPH_2$ als ein Sonderfall, der gerade erst durch die Verbindung der NEXAFS-Spektren mit UV-Photoelektronenspektren deutlich wurde.



(a) Porphyrin (b) Tetraazaporphyrin (c) Phthalocyanin

Abb. 5.9: Strukturformeln von verschiedenen Tetrapyrrolen. Ihnen gemein ist der sog. Makrozyklus, das π-Elektronensystem, das von den vier Pyrrolen und den dazwischenliegenden Atomen (Stickstoff oder Kohlenstoff) gebildet wird. Sie kommen metallfrei, wie hier abgebildet, oder metalliert, d.h. mit einem komplex an die inneren Stickstoffatome gebundenen Metallatom vor.

wurden, kam an der Stickstoff K-Kante nur der Aluminiumträger zu Einsatz. Die technischen Details der UPS-Messungen werden in Anhang B beschrieben.

5.4.1 Präparation

$TAPH_2$ (Firma Aldrich) wurde mittels Dickschichtchromatographie an Kieselgel (Firma Merck) mit Benzol als Eluent von Begleitsubstanzen gereinigt. Das Hauptprodukt wurde mit Chloroform eluiert. $TAPH_2$ wurde in Toluol gelöst (Konzentration der Standardlösung 0,3 mg/70 μl). Zum Auftragen der Lösung auf den Si_3N_4-Träger wurde zuerst der Träger aufgeheizt (Temperatur 105°C). Dann wurde die Lösung mit einer Mikropipette auf ein Trägerfenster getropft. Dort trocknete sie wegen der hohen Temperatur so schnell ein, daß $TAPH_2$ nur in zu vernachlässigendem Maß auskristallisierte. Die Schichtdicke wurde eingestellt, indem die Konzentration der Lösung, die auf den Träger aufgetragen wird, von einer Standardlösung ausgehend variiert wurde, bis das gewünscht Ergebnis erreicht war.

5.4.2 Ergebnisse

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum (Abb. 5.10) zeigt drei ausgeprägte Banden. Um den Vergleich dieses Spektrums mit den NEXAFS-Messungen, die eine deutlich geringere spektrale Auflösung haben, für den Betrachter zu erleichtern, wurde es mit einer Gaußfunktion (FWHM 0,45 eV) gefaltet, die die Gerätefunktion des XUV-Spektrometers simuliert. Durch diese Bearbeitung sind im Spektrum nur noch zwei Banden in einem Abstand von 1,59 eV zu erkennen. Das bedeutet, daß die beiden Banden bei 2,1 eV, die 0,25 eV voneinander entfernt sind, im NEXAFS-Spektrum nicht aufgelöst werden können.

Das an der C K-Kante aufgenommene NEXAFS-Spektrum (Abb. 5.11) weist zwei Vorbanden bei 283,6 eV (FWHM 0,84 eV) und 285,2 eV (FWHM 1,08 eV) auf. Erstere erreicht mit ihrer Breite, die einer spektralen Auflösung von $\Delta\lambda/\lambda \approx 335$ entspricht,

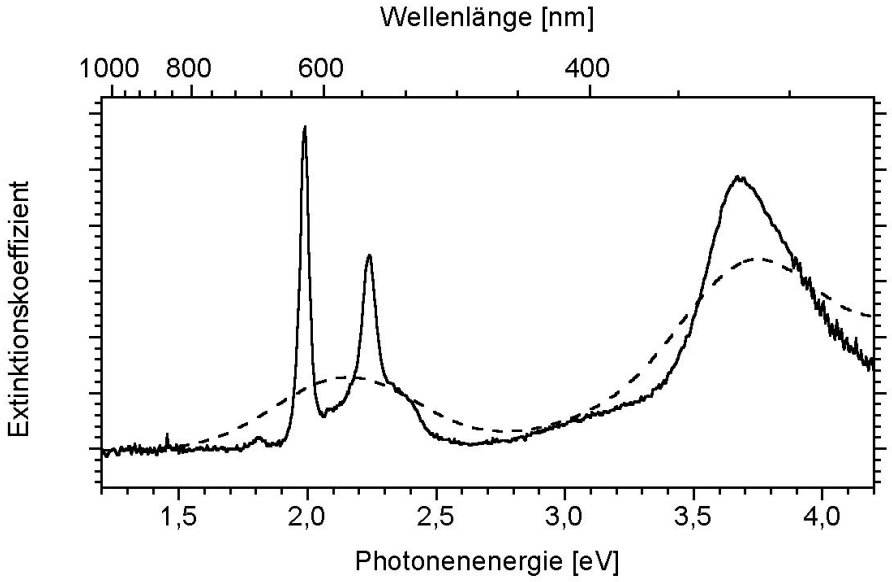


Abb. 5.10: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $TAPH_2$ ohne Bearbeitung (—) und nach Faltung mit einer Gaußfunktion (FWHM 0,45 eV) (- - -).

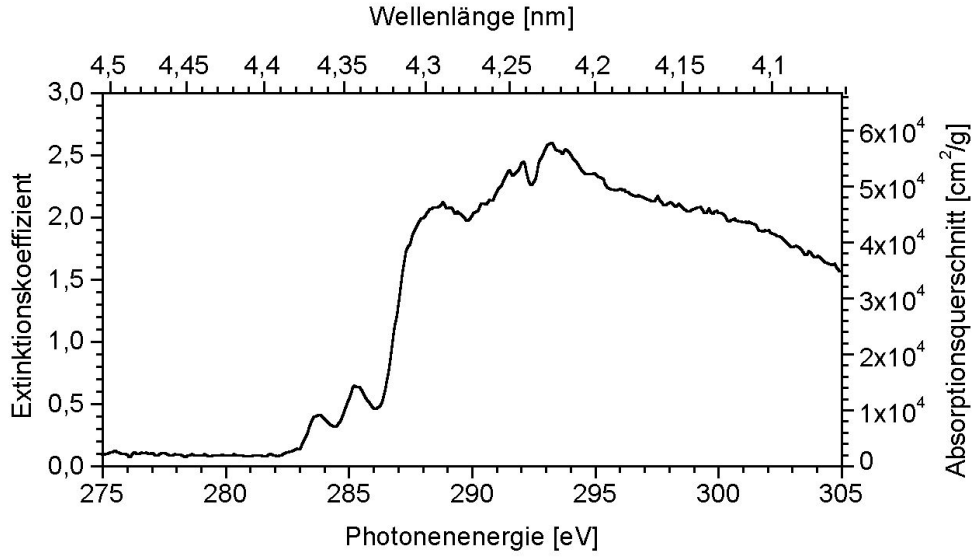


Abb. 5.11: XUV-Absorptionsspektrum von $TAPH_2$ (C K-Kante). (Integration: 5 min.)

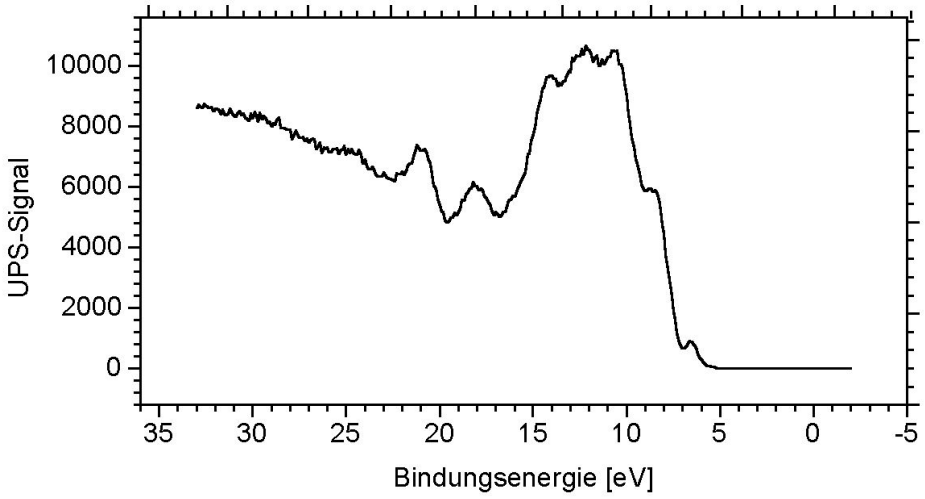


Abb. 5.12: UPS-Spektrum von $TAPH_2$ (Gesamtansicht).

die maximale spektrale Auflösung des XUV-Spektrometers. Die Flanke zur K-Kante hin beginnt bei 286 eV.

Um zusätzlich Aussagen über die besetzten Orbitale machen zu können, wurde außerdem ein UPS-Spektrum aufgenommen (Abb. 5.12; zur Methode siehe Anhang B). Abbildung 5.13 zeigt in einer Detailansicht das höherenergetische Ende der Bande. Die äußersten beiden Banden auf der hochenergetischen Seite wurden jeweils mit einer Bande angepaßt (Abb. 5.13). Dies ist in Übereinstimmung mit den

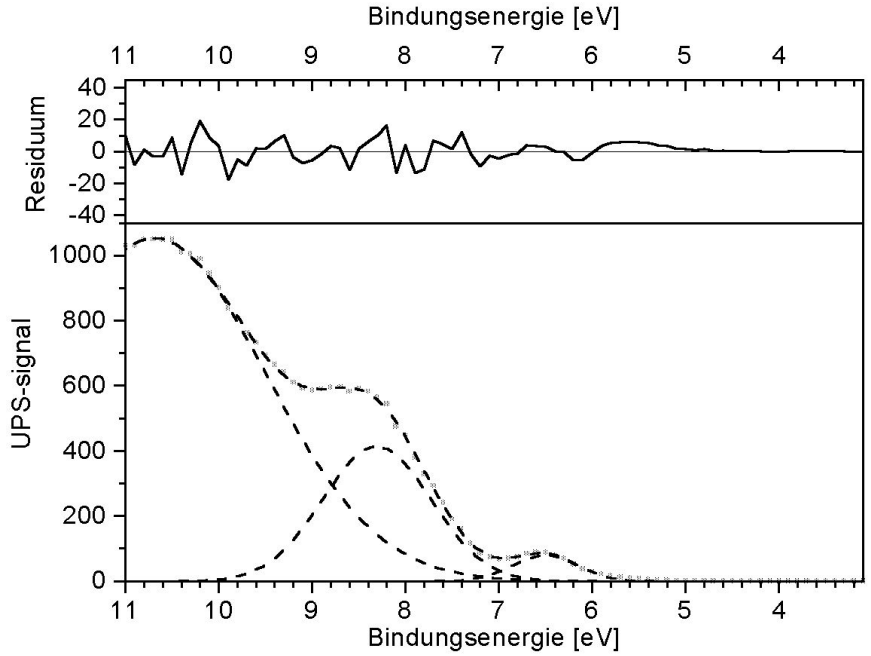


Abb. 5.13: UPS-Spektrum von $TAPH_2$ (graue Quadrate) angepaßt durch Subbanden (- - -). Das Residuum aus Meßdaten und Gesamtanpassung (—) ist darüber dargestellt. (Ausschnitt aus Abb. 5.12)

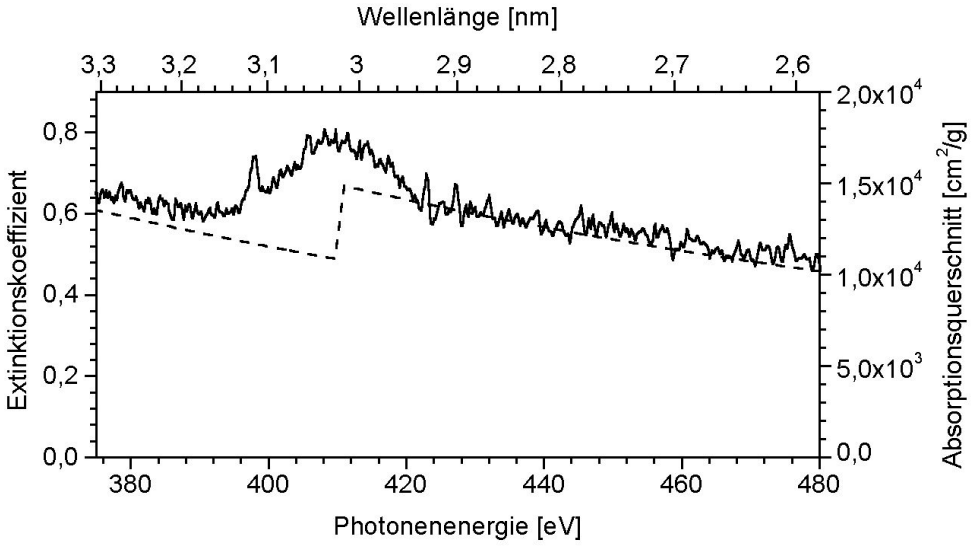


Abb. 5.14: XUV-Absorptionsspektrum von $TAPH_2$ (N K-Kante) (Integration: 5 min) (—) mit berechnetem Absorptionsquerschnitt (Dicke: 300 nm; nach Henke et al. [HGD93]) (- - -).

Molekülorbital-Rechnungen (Pariser-Parr-Pople-Methode), die zwei deutlich getrennte höchste besetzte Molekülorbitale $1a_{1u}$(HOMO), $3a_{2u}$(HOMO+1) (D_{4h}-Symmetrie) in einem Abstand von 1,2 eV ergeben [DA78]. Die Bindungsenergie (bezüglich des Vakuumniveaus) des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) beträgt nach den vorliegenden Messungen 6,57 eV (±0,1 eV).

Das NEXAFS-Spektrum an der N K-Kante (Abb. 5.14) weist ein relativ starkes Rauschsignal auf. Für ein besseres Rausch-Signal-Verhältnis wäre eine dickere Probe nötig gewesen (Dicke der gemessenen Probe: 300 nm). Allerdings ließ sich eine solche Probe nicht mehr ausreichend homogen herstellen. Der starke Untergrund des Spektrums liegt daran, daß der Kohlenstoffanteil des Moleküls hoch gegenüber dem Stickstoffanteil ist. Vor der N K-Kante ist eine sehr ausgeprägte Bande bei 397,8 eV zu beobachten. Zu höheren Energien steigt das Spektrum langsam an und geht in die N K-Kante über. Die am Übergang auftretende breite Bande ist $\sigma*$-Resonanzen zuzuordnen. Dies wird auch durch einen Vergleich mit polarisationsabhängigen Messungen an Tetraphenylporphyrinen [NIO+95] nahegelegt.

Da $TAPH_2$ unter anderem bei 532 nm (2,33 eV), der zweiten Harmonischen des verwendeten Nd:YAG-Lasers, absorbiert, wurden auch *pump-probe*-Messungen durchgeführt. Leider erwies sich das Molekül als sehr empfindlich gegenüber der Anregungsstrahlung: Das Molekül sublimiert so leicht, daß es durch die Wärmeaufnahme bei der Absorption der Laserstrahlung ins Vakuum wegdiffundierte.

5.4.3 Interpretation

Um die Zuordnung der mit den verschiedenen experimentellen Verfahren ermittelten Banden zu erleichtern, wurden die Daten in ein gemeinsames Termschema eingetragen (Abb. 5.15 und 5.16; Tab. 5.4.3). Die Daten aus den UPS- und NEXAFS-Messungen wurden über das Ionisationspotential der Kohlenstoffatome bzw. der Stickstoffatome

Vis		**NEXAFS-C**		**NEXAFS-N**		**UPS**	
		289,8	*IP*	405,0	*IP*	0	*IP*
3,75	$S_1(B)$	...		...			
2,16	$S_1(Q)$	285,2	*LUMO*	...			
		283,6	*??*	397,8	*??*		
0	S_0					-6,57	*HOMO*
						-8,37	*HOMO-1*

Tabelle 5.2: Lagen der Banden (in eV) von $TAPH_2$ im Vergleich, gemessen mit UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (Vis), NEXAFS (C K-Kante und N K-Kante) sowie UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS). Das Ionisationspotential wurde der Sammlung von Jolly et al. [JBE84] entnommen (siehe Text).

gegeneinander abgeglichen. Da dem Autor kein Ionisationspotential von $TAPH_2$ und auch keines von anderen Porphyrinen mit Bezug auf das Vakuumniveau bekannt ist†, wurde Pyrrol als geeignetes Ersatzmolekül dafür gewählt. Wie aus der umfangreichen Sammlung von Ionisationspotentialen von Jolly et al. [JBE84] zu ersehen ist, sind durch diesen Ersatz nur geringe Abweichungen im Wert von wenigen zehntel Elektronenvolt zu erwarten.

Der Vergleich der Bandenabstände der UV/Vis-Banden (gefaltetes Spektrum) (ΔE=1,59 eV) und der Vorbanden im NEXAFS-Spektrum an der C K-Kante (ΔE=1,4 eV) ergibt ähnliche Werte. Dennoch können sie nicht einander zugeordnet

†Die Daten werden mit Bezug auf die Fermikante angegeben (z.B. [NKT74, GFGA94, DPR+94, NIO+95, GGA92]).

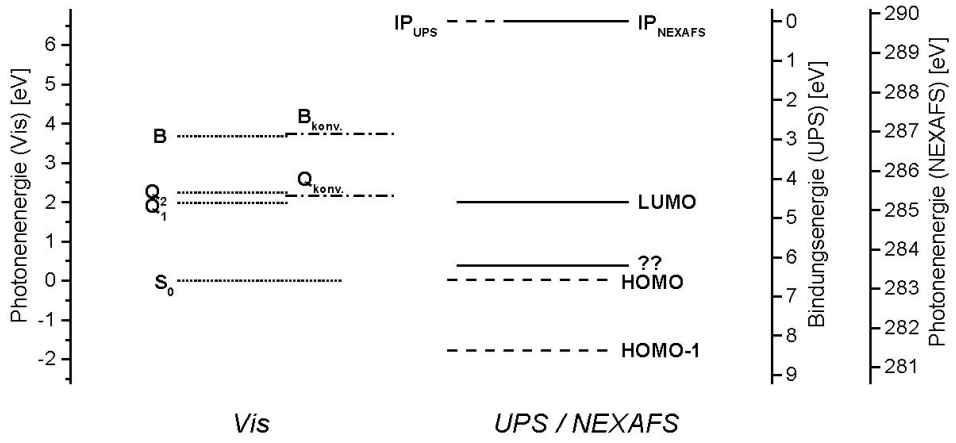


Abb. 5.15: Termschema von $TAPH_2$ mit den NEXAFS-Messungen an der C K-Kante. Die Zuordnung der mit „??“ gekennzeichneten Bande wird im Text im Detail diskutiert. — : Banden in den NEXAFS-Spektren, - - - : in den UPS-Spektren, ⋯ : in den UV/Vis-Spektren, ·−· : in den UV/Vis-Spektren nach Faltung (vgl. Abb. 5.10). Die UPS- und NEXAFS-Messungen wurden anhand der Ionisationspotentiale aufeinander kalibriert, die UPS- und die UV/Vis-Messungen anhand der Lage von HOMO und S_0 ($E(S_0)$=0 eV).

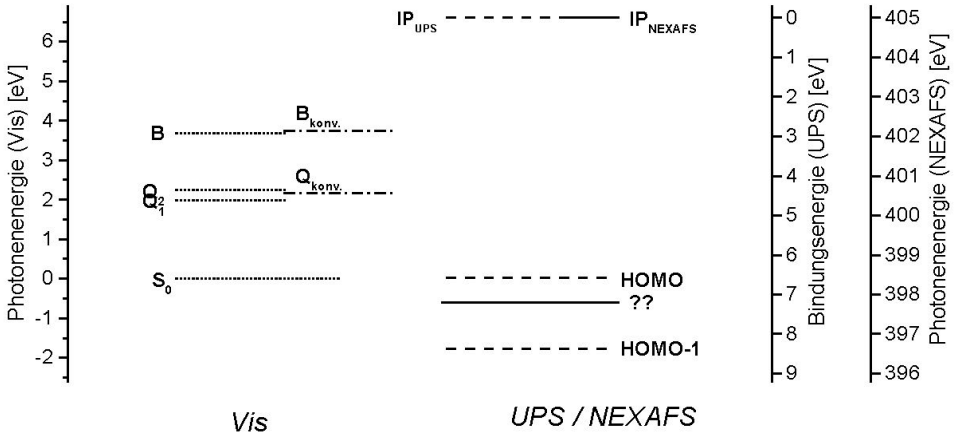


Abb. 5.16: Termschema von $TAPH_2$ u.a. mit den NEXAFS-Messungen an der N K-Kante. Die Zuordnung der mit „??“ gekennzeichneten Bande wird im Text im Detail diskutiert. — : Banden in den NEXAFS-Spektren, - - - : in den UPS-Spektren, $\cdots$: in den UV/Vis-Spektren, $\cdot - \cdot$: in den UV/Vis-Spektren nach Faltung (vgl. Abb. 5.10). Die UPS- und NEXAFS-Messungen wurden anhand der Ionisationspotentiale aufeinander kalibriert, die UPS- und die UV/Vis-Messungen anhand der Lage von HOMO und S_0 ($E(S_0)$=0 eV).

werden, da die Anregungsenergien im sichtbaren Spektrum nicht den Energiedifferenzen jeweils der unbesetzten Molekülorbitale und dem HOMO entspricht, wie sie sich aus den NEXAFS- und UPS-Messungen ergeben (Abb. 5.15). So ergibt sich ein Energieunterschied zwischen dem vermeintlichen LUMO (in Abb. 5.15 mit „??“ gekennzeichnet) und dem HOMO von 0,3 eV (ca. 4300 nm; infrarot). Diese Energiedifferenz liegt deutlich unter der elektronischen Anregungsenergie von π-Elektronensystemen. Die besondere Lage verdeutlicht sich, wenn man die absolute Lage der Bande im NEXAFS-Spektrum berücksichtigt (283,6 eV). Dieser Wert scheint im Vergleich mit Bandenlagen in Spektren anderer Kohlenwasserstoff-Moleküle einzigartig niedrig zu sein, (vgl. [Stö92]). Dem Autor sind keine Untersuchungen bekannt, bei denen ähnliche Banden unterhalb von 284 eV gefunden wurden. Diese Situation verschärft sich noch mehr, wenn man das NEXAFS-Spektrum an der N K-Kante hinzuzieht (Abb. 5.16). Würde die starke Absorptionsbande bei 397,8 eV als Lage des LUMO interpretiert werden, so müßte es sogar unterhalb des HOMO liegen (Abb. 5.16), was per definitionem nicht möglich ist.

Diese scheinbar unmögliche Situation legt die Interpretation nahe, daß zumindest diese beiden jeweils niedrigsten NEXAFS-Banden nicht im einfachen Schema mit Übergängen in (freie) Orbitale des Grundzustand zu erklären sind. Dies erklärt auch, warum die Bande bei 283,6 eV keine Subbanden aufzuweisen scheint, wie es ein direkter Vergleich mit den beiden Banden bei 2,1 eV im UV/Vis-Spektrum nahegelegt hätte. Es ist zu vermuten, daß eine starke Elektron-Loch-Wechselwirkung für die Entstehung der NEXAFS-Bande bei dieser niedrigen Energie verantwortlich ist [FI92]. Theoretische Untersuchungen dieser Wechselwirkung könnten Aufschluß über die Reichweite beziehungsweise die Abschirmung des Innerschalen-Lochs geben, das bei der XUV-Absorption erzeugt wird.

Unter Berücksichtigung der oben gegebenen, versuchweisen Erklärung und unter Vernachlässigung der jeweils niedrigsten Banden in den NEXAFS-Spektren ergeben sich die in Abb. 5.15 und 5.16 dargestellten Termschemata. Infolgedessen würde die zweitniedrigste Bande im NEXAFS-Spektrum an der C K-Kante das LUMO repräsentieren, während in der Flanke zur K-Kante hin die Bande des LUMO+1 verborgen sein würde. Diese Interpretation steht nicht im Widerspruch zu den Bandenlagen im UV/Vis-Absorptionsspektrum. Das NEXAFS-Spektrum an der N K-Kante ist für eine Überprüfung aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nur bedingt geeignet. Allerdings läßt die langsam ansteigende Flanke zur N K-Kante hin weitere Banden zu, die den Banden im UV/Vis-Banden entsprechen. Mit diesem Interpretationsansatz ist die Annahme verbunden, daß die starke Elektron-Loch-Wechselwirkung auf die niedrigsten Banden beschränkt ist. Um dies zu überprüfen, sind theoretische Untersuchungen nötig, die die möglichen Elektron-Loch-Wechselwirkungen mit dem ausgedehnten π-Elektronensystem von $TAPH_2$ erkunden, die aber den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würden.

5.5 Pseudoisocyanin (PIC)

Farbstoffaggregate, zu denen Pseudoisocyanin (1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanin Chlorid, PIC) gehört, haben in der optischen Technik (z.B. Laser-Photokopiertechnik und optische Datenspeicherung) Anwendung gefunden, ohne daß die Wirkungsweise immer im Detail verstanden ist. Die Moleküle lagern sich bei der Aggregatbildung aneinander an und wechselwirken im Grundzustand nur über van-der-Waals-Kräfte. Dies kann schon zu offensichtlichen Veränderungen in der Lösung führen. So erhöht sich die Viskosität von Lösungen mit aggregiertem PIC deutlich. Die wesentliche Änderung erfolgt aber erst im angeregten Zustand, wenn zwischen den Molekülorbitalen wegen ihrer größeren Ausdehnung die Dipolwechselwirkung wirksam wird. Infolgedessen kann sich die elektronische Anregung auf Domänen von mehreren Molekülen delokalisieren. Diese Anregungen, die auf den Aggregaten wandern können, lassen sich durch Exzitonen beschreiben*. Die Delokalisierung hat Auswirkungen unter anderem auf UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren: In den UV/Vis-Absorptionsspektren lassen sich verschiedene Typen von Aggregaten unterscheiden: PIC neigt unter anderem in wässriger Lösung zu starker Bildung von J-Aggregaten [Jel36, Sch36]. Diese Aggregate zeigen in den UV/Vis-Absorptionsspektren eine schmale Bande, die gegenüber den Monomerbanden rotverschoben sind. Bei blauverschobenen Banden spricht man von H-Aggregaten (H für hypsochrom). Darüber hinaus ist für J-Aggregate die sogenannte Resonanzfluoreszenz typisch, wie sie in Abbildung 5.18 zu erkennen ist.

Die Exzitonen mit ihren Auswirkungen auf das optische Verhalten der Aggregate werden mit verschiedenen Methoden untersucht wie zum Beispiel Nichtlineare-Lichtabsorption [SDT88], Nahfeldmikroskopie [HB95], NMR [GR75] und XPS [BdRPPR$^+$97, OK88]†. Ziel dieser Untersuchungen war es, unter anderem die Ausdeh-

*Nicht zu verwechseln sind Exzitonen mit den sogenannten Innerschalen-Exzitonen („core-exciton“), die bei Anregung von Innerschalenelektronen entstehen können, deren Bezeichnung die Analogie zu den (Valenz-)Exzitonen betont. Sie entstehen, wenn Innerschalenelektronen in ein Molekülorbital angeregt wird, dessen Energie durch das entstandene Loch im Innerschalenorbital besonders abgesenkt wird [FI92].

†Letztere Untersuchungen wurden leider nicht an der C K-Kante durchgeführt, die für die vorlie-

nung der Anregung zu klären, das Maß ihrer Delokalisierung. Diese Frage stellt sich auch für Pigment-Proteinkomplexe wie den Antennensystemen der bakteriellen und pflanzlichen Photosyntheseapparate. Diese gemeinsame Fragestellung führte zu Vergleichen von Aggregaten mit den Antennensystemen. So wurden für TDBC/C8, einem TDBC-Derivat, zylindrische Aggregate nachgewiesen [Spi99]. Durch diese strukturelle Analogie zu den ringförmigen Strukturen, wie sie in den bakteriellen Antennensystemen durch Bakteriochlorophyll gebildet werden, gewinnen die Untersuchungen an diesen Aggregaten an Bedeutung. Die Untersuchung der Delokalisierungsgröße ist bei der Aufklärung der Funktion photosynthetischer Antennen von wesentlicher Bedeutung [SLT+97]. Demgegenüber bieten eindimensionale Aggregate, wie sie zum Beispiel von PIC gebildet werden, wegen ihrer einfachen Präparierbarkeit die Möglichkeit prinzipielle Untersuchungen durchzuführen, wie zum Beispiel die der Auswirkung der Aggregatbildung auf NEXAFS-Spektren.

Die hier beschriebenen Experimente sind doppelt motiviert: Zum einen sollte untersucht werden, ob exzitonische Strukturen im NEXAFS-Spektrum zu identifizieren sind. Da die Exzitonen im Gegensatz zur Anregung mit sichtbarem Licht gegenüber der kurzen Wellenlänge der XUV-Strahlung ausgedehnt sind, könnten dadurch Aussagen über die Wellenlängenabhängigkeit bei der Anregung von Exzitonen gewonnen werden. Zum anderen war PIC aufgrund seiner spektralen Eigenschaften ein günstiger Kandidat für *pump-probe*-NEXAFS, da zum einen eine Absorptionsbande mit der zweiten Harmonischen des Lasers zusammenfällt, der das Laserplasma erzeugt, und zum anderen das NEXAFS-Spektrum an der C K-Kante eine besonders starke Vorbande aufweist, deren Veränderung bei Anregung der Probe besonders leicht nachzuweisen ist.

5.5.1 Präparation

Pseudoisocyanin wurde im Chemielabor des MBI synthetisiert [BK35] und gereinigt. Die Probe wurde auf das Si_3N_4-Fenster in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von $1{\cdot}10^{-3}$ mol/l mittels einer Mikropipette aufgebracht. Um die notwendige Schichtdicke zu erreichen, wurde mehrfach ein Tropfen der Lösung aufgebracht und eingetrocknet. Die schmale hohe Bande im UV/Vis-Absorptionsspektrum bei 576 nm, die sich gegenüber der Bande im Absorptionsspektrum von PIC in Lösung (c=10^{-2} mol/l, T=20°C) kaum verschiebt, zeigt den aggregierten Zustand an (Abb. 5.17). Zum Vergleich ist das UV/Vis-Absorptionsspektrum von nicht aggregiertem, weil in Ethanol gelöstem PIC dargestellt. Die Bande bei 3,5 eV tritt mit leichten Verschiebungen unabhängig von Aggregation und davon, ob die Probe gelöst ist oder nicht, auf. Zur weiteren Untersuchung der J-Aggregate wurden ein Fluoreszenzspektrum und die Fluoreszenzlebensdauer gemessen. Aus dem Fluoreszenzspektrum (Abb. 5.18) ist zu erkennen, daß bei Lasereinstrahlung mit einer Wellenlänge von 532 nm das Aggregat angeregt wird, da die schmale (Aggregat-)Bande auch hier auftritt. Gut zu erkennen ist die für J-Aggregate typische Resonanzfluorezenz bei 2,14 eV. Die Lebensdauer der Fluoreszenz beträgt 80 ps (Anregungswellenlänge 530 nm).

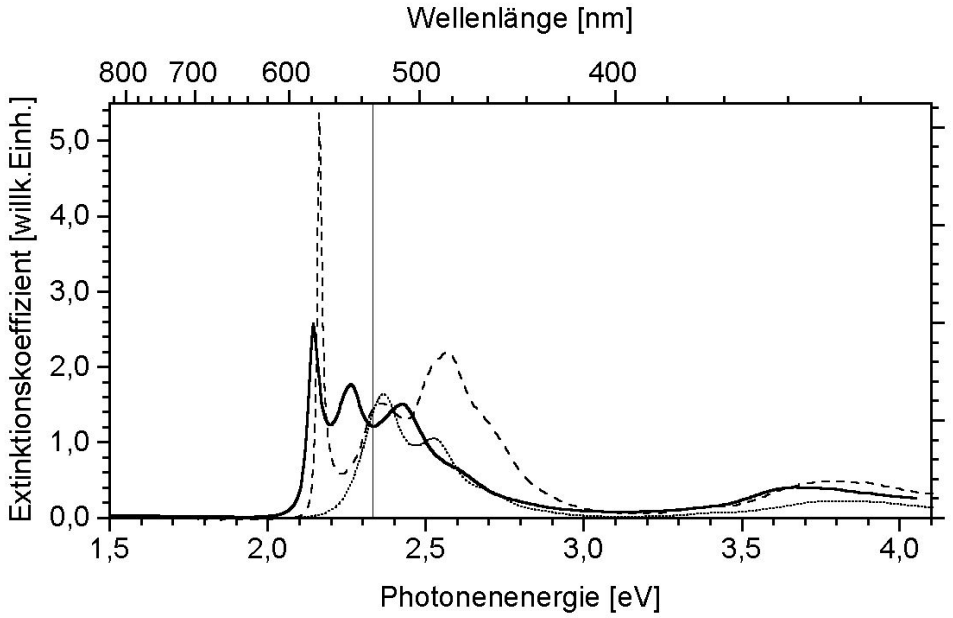


Abb. 5.17: UV/Vis-Absorptionsspektren von PIC als Film (—), in Wasser gelöst (J-Aggregate; Konzentration: 10^{-2} mol/l) (- - -) und in Ethanol gelöst (Monomere und Dimere; Konzentration: 10^{-2} mol/l) ($\cdots$). Der senkrechte Strich markiert die Wellenlänge des benutzten Nd:YAG-Lasers (λ=532 nm; frequenzverdoppelt).

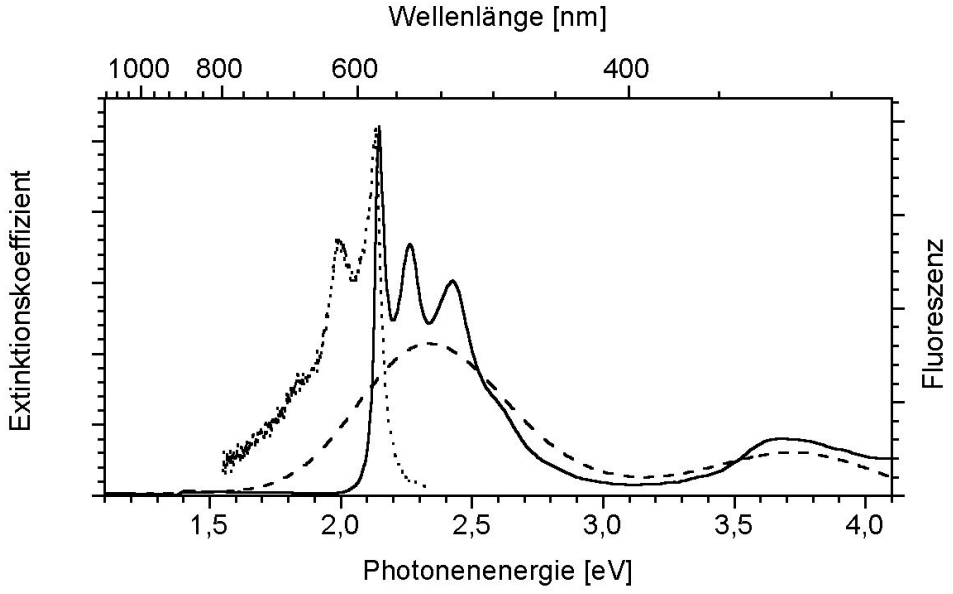


Abb. 5.18: UV/Vis-Absorptionsspektrum (——) und Fluoreszenzspektrum (λ_{exc} = 532 nm)($\cdots$) eines PIC-Films. Das Absorptionsspektrum ist zusätzlich noch nach Faltung mit einer Gaußfunktion (FWHM 0,45 eV) dargestellt (- - -), um die spektrale Auflösung des XUV-Spektrometers zu simulieren.

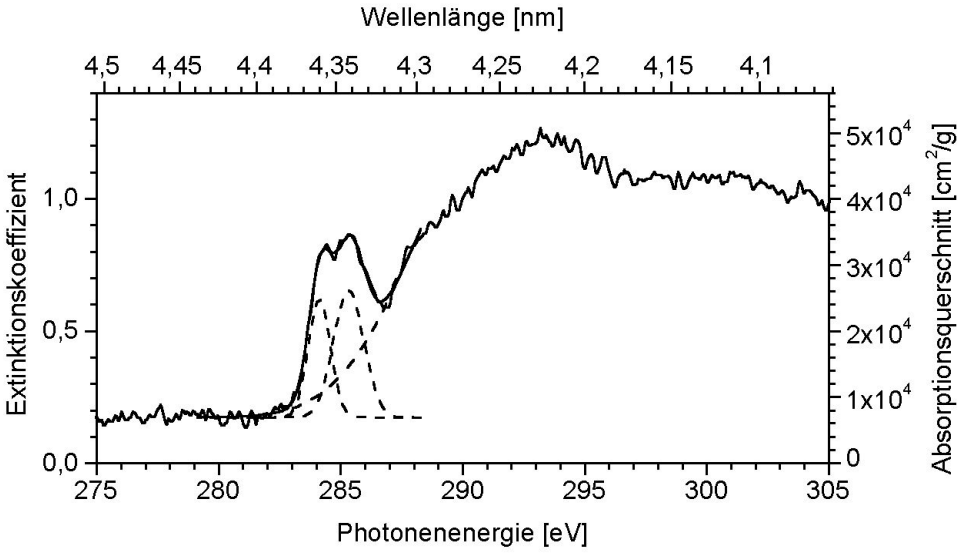


Abb. 5.19: XUV-Absorptionsspektrum (—) von Pseudoisocyanin mit Anpassung durch Gaußprofile (- - -). Integration: 5 min.

5.5.2 Ergebnisse und Interpretation

Das XUV-Absorptionsspektrum weist unterhalb der Ionisationskante zwei starke Absorptionsbanden bei 284,2 eV (ΔE=0,8 eV) und 285,4 eV (ΔE=1,24 eV) auf (Abb. 5.19). Die Höhe der Absorptionsbanden läßt sich damit erklären, daß fast alle Kohlenstoffatome von PIC (19 von 23) an dem π-Elektronensystem beteiligt sind. Die Anpassung der Absorptionskante mit den Werten der atomaren Absorptionsquerschnitte (nach Henke et al. [HGD93]) ergibt eine Schichtdicke der Probe von 250 nm (ρ=1 g/cm^3).

Im UV/Vis-Spektrum sind eine strukturierte Bande bei 2,3 eV und eine flache Bande bei 3,70 eV zu erkennen. Maxima der strukturierten Bande liegen bei 2,14 eV, 2,26 eV, 2,42 eV und 2,63 eV (Schulter), wovon die Subbande am niederenergetischen Ende aufgrund ihrer hohen Intensität und geringen Breite für den J-aggregierten Zustand typisch ist. Will man die XUV-Spektren mit den UV/Vis-Spektren vergleichen, so muß die deutlich niedrigere spektrale Auflösung der XUV-Spektren simuliert werden. Dies wurde in Abb. 5.18 durch die Faltung mit einer Gauß-Funktion (FWHM 0,45 eV) erreicht. Nun erscheinen die eng beieinanderliegenden Banden als eine einzige Bande mit einem Maximum bei 2,34 eV, während die Bande bei 3,70 eV sich nicht wesentlich ändert. Um die Differenz jeweils der aus dem UV/Vis- und dem XUV-Spektrum ermittelten Bandenlagen zu vergleichen, wurden sie in Abbildung 5.20 neben einander aufgetragen. Um den Energieunterschied aufgrund der Anregung aus den unterschiedlichen Orbitalen auszugleichen, wurden die beiden Skalen solange gegeneinander verschoben, bis die Banden auf gleicher Höhe lagen. Die Differenz der beiden Banden (0,16 eV) weicht in den beiden Spektren nur gering voneinander ab. Zwei einfache Gründe können Ursache für diese Differenz sein, die aber aufgrund der zu geringen erreichten Auflösung nicht abschließend aufgeklärt werden können: i) Aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsorbitale können sich die Übergangsdipolmomente bei

gende Arbeit relevant ist.

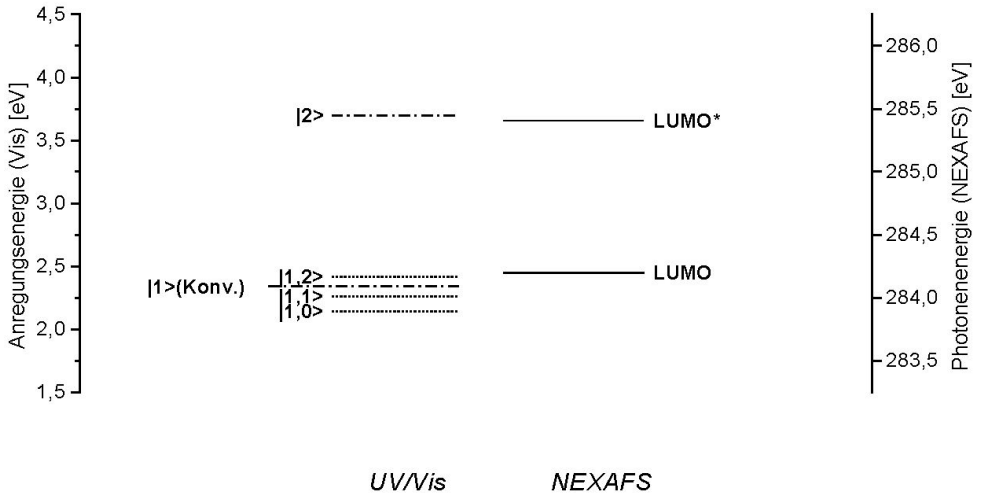


Abb. 5.20: Vergleich der Termschemata von PIC, die durch UV/Vis- und durch XUV-Absorptionsmessungen gewonnen wurden. Die Bezeichnung LUMO* steht für ein höheres unbesetztes Molekülorbital, da die zu geringe Auflösung es nicht erlaubt, weitere tieferliegende unbesetzte MO's oberhalb des LUMO auszuschließen. — : Banden im NEXAFS-Spektrum, $\cdots$: im UV/Vis-Absorptionsspektrum, $\cdot - \cdot$: im UV/Vis-Absorptionsspektrum nach Faltung (vgl. Abb. 5.18).

der Anregung in die jeweils gleichen Orbitale unterscheiden. Das kann aufgrund der dann abweichenden Beiträge der Banden zur Gesamtbande bei 2,4 eV einer Verschiebung der Bande bewirken. ii) Die Übergangsdipolmomente können sich sogar derart unterscheiden, daß Übergänge in Orbitale, deren Pendants im UV/Vis-Spektrum verboten sind, als Banden im XUV-Spektrum in Erscheinung treten, weil sich die Übergänge in der Symmetrie unterscheiden. (Dies ist der Ausgangspunkt der Untersuchungen am β-Carotin in Kapitel 5.6).

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Unterschiede zwischen den Spektren ergibt sich aus der exzitonischen Natur der Wechselwirkung. Die Exzitonenanregung durch XUV-Photonen kann sich von der im UV/Vis-Spektralbereich deutlich unterscheiden, da die kurze Wellenlänge gegenüber der Ausdehnung der Aggregate die Dipolnäherung in Frage stellt. Dem Autor ist allerdings keine geeignete Theorie bekannt, die eine Exzitonenanregung durch kurzwellige Photonen beschreibt, so daß auch keine theoretische Abschätzung vorliegt, wie sich diese in den verschiedenen Spektralbereichen unterscheiden.

PIC erscheint aufgrund zweier Eigenschaften zur Demonstration eines Vis-pump-XUV-probe-Experiments an organischen Molekülen besonders geeignet: Zum einen absorbiert PIC bei 532 nm, der zweiten Harmonischen des Lasers, der das Plasma erzeugt, (Abb. 5.18) ausreichend. Zum anderen erleichtern die beiden starken Vorbanden im XUV-Spektrum die Möglichkeit, relativ kleine Besetzungsänderungen zu detektieren, da die Veränderungen sich in Anteilen der Banden zeigen und nicht in absoluten Beträgen.

Um zu bestimmen, welche Intensität des Anregungspulses auf der Probe mindestens erreicht werden muß, damit im *pump-probe*-Experiment eine signifikante Änderung im NEXAFS-Spektrum erreicht wird, wurden die Populationsdichten

σ_{01}, σ_{10}	$1,5{\cdot}10^{-15}$ cm^2
σ_{12}, σ_{21}	$8,0{\cdot}10^{-16}$ cm^2
k_{10}	$1,25{\cdot}10^{10}$ s^{-1}
k_{20}	$5{\cdot}10^{12}$ s^{-1}
γ	$5{\cdot}10^{11}$ s^{-1}
d	220 nm
n	$3,9{\cdot}10^{19}$ cm^{-3}

Tabelle 5.3: Parameter von PIC zur Berechnung der Populationsdichten bei Anregung mit einer Wellenlänge von λ=532 nm und einer Pulsdauer von τ_{Laser}=3 ns. Die Werte für den aggregierten Farbstoffilm (bis auf k_{10} und die Dicke d) wurden aus den Werten für das gelöste Aggregat [SVH$^+$95] abgeschätzt über die Beziehung der optischen Dichten (OD) in Lösung: $\frac{OD_{532}}{OD_{573}} = \frac{1}{4}$. (Konzentration: c=10^{-2} mol/l, Temperatur: 20°, Lösungsmittel: Wasser). Die Relaxationsrate k_{10} wurde am Film direkt gemessen. Zur Bezeichnung siehe Abb. 5.21

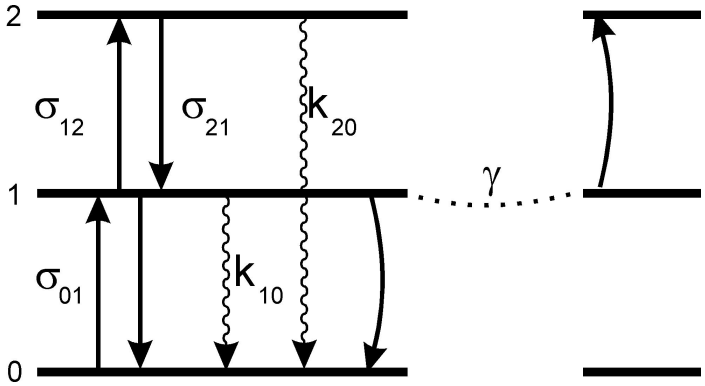


Abb. 5.21: Drei-Niveau-Termschema (mit Exzitonen-Annihilation) von PIC für Anregung im sichtbaren Spektralbereich. σ: Absorptions- bzw. Emissionsquerschnitte. γ: Annihilationsrate. k: Relaxationsraten.

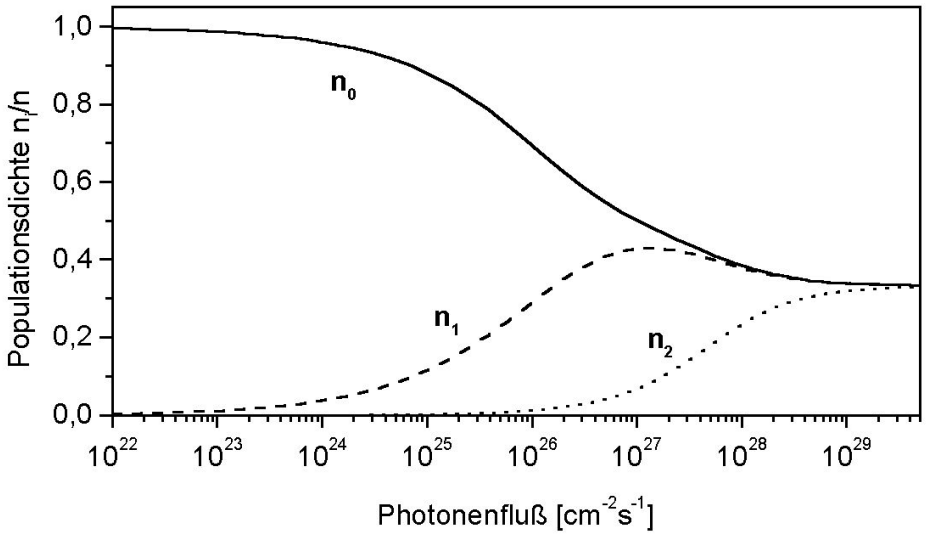


Abb. 5.22: Berechnete Populationsdichte des Grundzustands n_0 und der angeregten Zustände n_1 und n_2 von PIC im Laserpulsmaximum in Abhängigkeit von der Intensität bei Anregung mit einer Wellenlänge von λ=532 nm und einer Pulsdauer von τ_{Laser}=3 ns. Die Werte sind zeitlich integriert und auf die Gesamtdichte n normiert. Die verwandten Parameter sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm PINA [ELST].

des Grundzustands n_0 und der angeregten Zustände n_1 und n_2 in Abhängigkeit von der Einstrahlungsintensität berechnet. Das dabei verwendete Programm PINA [ELST] löst ein gekoppeltes Bilanzgleichungssystem, das auf der Photonentransportgleichung und Gleichungssystem für die Besetzungsdichten beruht (Kap. 2.4). Die dazu benötigten Parameter wurden aus Messungen am PIC-Film und Abschätzungen aus bekannten Daten für gelöstes PIC [SVH$^+$95] (Tab. 5.3) vorgenommen (Abb. 5.21). Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Bei einem Photonenfluß von $5{\cdot}10^{25}$ cm^{-2}s^{-1} kann eine Besetzungsänderung sowohl von n_0 (Grundzustand) wie auch n_1 (erster angeregter Zustand) von 21% erwartet werden. Dies entspricht einer Erniedrigung des Extinktionskoeffizienten um 0,17 (17%) für die vorgelagerte Absorptionsbande. Eine dementsprechende Erhöhung des Extinktionskoeffizienten an der Position des HOMO ist unter der Annahme des gleichen Absorptionsquerschnitts zu erwarten.

Die durchgeführten *pump-probe*-Experimente ergaben bis zu einer Pump-Intensität von I=$2{\cdot}10^7$ W/cm^2 (das entspricht einem Photonenfluß von $5{\cdot}10^{25}$ cm^{-2}s^{-1}) keine spektrale Veränderung der XUV-Spektren. Exemplarisch sind die XUV-Spektren mit und ohne Lichtanregung der Probe bei dieser Intensität und die Differenz beider Spektren in Abb. 5.23 dargestellt. Während im Bereich des höherenergetischen Balken eine Erniedrigung der Absorptionsbande zu erwarten wäre, da bei angeregten Molekülen ein Elektron in das LUMO angeregt wurde, sollte eine Bande auf Höhe des zweiten Balken auftreten, da bei diesen Molekülen gleichzeitig auch eine Vakanz im HOMO erzeugt wurde. Allerdings wies die Probe nach dieser Anregung (Integrationszeit: 5 min.) deutliche Veränderungen auf: Sie war im Bereich der Anregung geschwärzt und wies eine Struktur auf, die nahelegt, daß

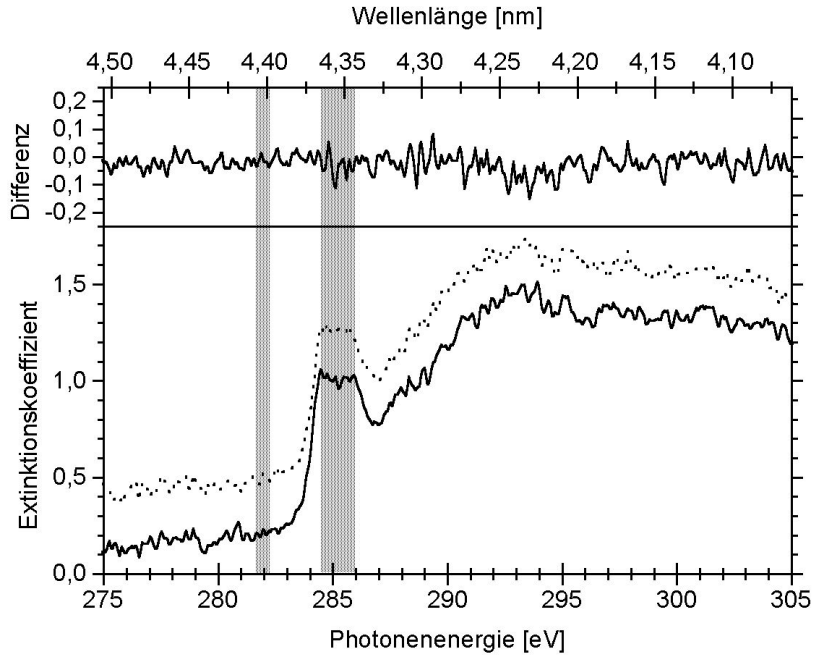


Abb. 5.23: Differenz zweier XUV-Absorptionsspektren von Pseudoisocyanin mit (· · ·) und ohne (—) synchrone Lichtanregung. Die grauen Balken markieren Spektralbereiche, in denen eine Veränderung des Spektrums durch die Anregung der Probe erwartet wird. (Details siehe Text.) Integration: 5 min.

die Probe unter Einfluß des intensiven Lichtfeldes geschmolzen und wieder kristallin erstarrt ist (Abb. 5.24). Trotz dieser deutlichen Änderung in der Erscheinung der Probe, konnte im XUV-Spektrum keine Veränderung nachgewiesen werden. Eine Untersuchung des UV/Vis-Absorptionsspektrums der Probe nach der Veränderung war nicht möglich, da als Probenträger Aluminium verwandt wurde.

Die ausbleibenden Veränderungen im XUV-Spektrum legen Schlußfolgerungen in zwei Richtungen nahe: i) In Hinblick auf die erwartete kurzzeitige Änderung stellt sich die Frage nach der Effizienz der optischen Anregung. Das läßt vermuten, daß der Absorptionsquerschnitt der festen Probe nicht mit der der Lösung übereinstimmt, da die oben abgeschätzte Veränderung im XUV-Spektrum nicht aufgetreten ist. Der Absorptionsquerschnitt wird bei aggregierten Molekülen auf das Aggregat bezogen angegeben. In Absorptionsmessungen hat das keine Auswirkungen, da dort nur das Produkt von Absorptionsquerschnitt und Absorberdichte relevant ist (Lambert-Beer-Gesetz). Allerdings treten im Besetzungsgleichungssystem die Absorberdichten auch unabhängig von den Absorptionsquerschnitten auf. Dies wirkt sich in der Weise aus, daß bei geringerer Aggregation die Anregungsintensität steigen muß, um die gleiche Besetzungsänderung zu erreichen. Dies scheint allerdings im Widerspruch zur geringen Lebensdauer des ersten angeregten Zustands (80 ps) zu stehen, die gerade auf eine starke Aggregation hindeutet. Es wirkt sich aber auch noch die Annihilationsrate auf die Besetzungsdichten aus, die bei einer bestimmten Anregungsintensität erreicht werden. Ihr Wert wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchung aus der Literatur [SVH$^+$95] übernommen. Möglicherweise hat der unterschiedliche Aggregatszustand – Film gegenüber einer gelösten Probe – eine deutliche Erhöhung der

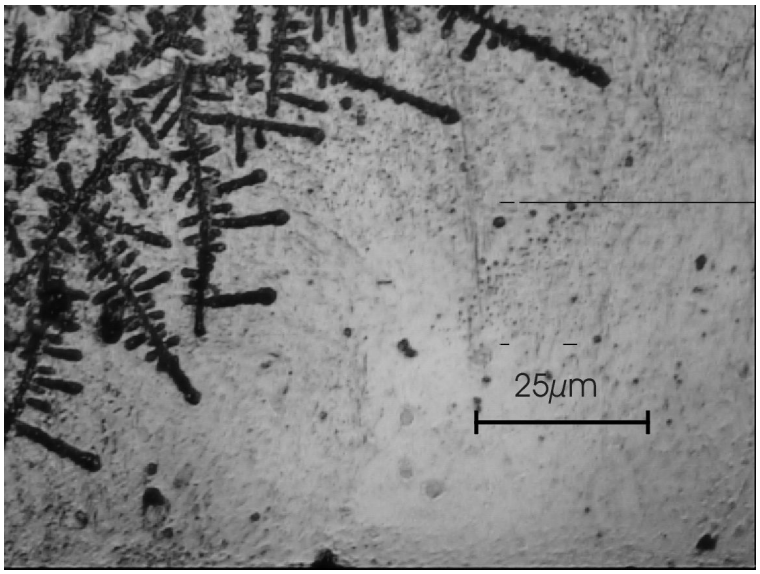


Abb. 5.24: Mikroskopaufnahme der PIC-Probe nach der Bestrahlung. Links oben erkennt man die Struktur der Probe nach Einwirken eines intensiven Laserstrahls, während rechts unten die Probe noch unversehrt ist.

Rate zur Folge, was auch zu geringeren Änderungen der Besetzungsdichten gegenüber dem Grundzustand führen würde. ii) Daß die Erhitzung der Probe bis zur Schmelze sich nicht im XUV-Spektrum bemerkbar macht, läßt vermuten,daß die im UV/Vis-Absorptionsspektrum so markanten Exzitonen im XUV-Absorptionsspektrum nicht detektiert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Delokalisationlänge der Exzitonen - sie nimmt mit steigender Temperatur ab, da sie durch die Unordnung eingeschränkt wird [Spi99] - legt nahe, daß eine Temperaturänderung in der Probe bis zur Schmelze auch eine Veränderung im XUV-Absorptionsspektrum nach sich zieht, wenn es für Exzitonen empfindlich ist.

Für weitere Untersuchungen von PIC empfehlen sich verschiedene Vorgehensweisen: Um weitere *pump-probe*-Messungen durchführen zu können, muß das Problem der Probenerhitzung gelöst werden. Die aufgetretenen thermischen Probleme können zwei verschiedene Ursachen haben: a) Heizt die Probe sich erst im Laufe mehrerer Pulse auf, besteht die Möglichkeit durch verbesserte Wärmeleitung und ein ausreichend großes Wärmereservoir sie vor Überhitzung zu schützen. Die Auftragung der Probe auf Aluminium hilft bei der Wärmeableitung vom Laserfokus. Allerdings reicht die Wärmekapazität der Aluminiumfolie nicht aus, eine Erhitzung der Probe im Laufe der Messung zu verhindern. Daher wäre die gute Anbindung einer Wärmekapazität nötig. Anders verhält es sich im Fall b): Wenn die Probe sich schon innerhalb eines Laserpulses so sehr erhitzt, daß sie zu schmelzen beginnt, ist für die *pump-probe*-Spektroskopie am Festkörper eine prinzipielle Grenze erreicht. Allerdings muß vorher ausgeschlossen, daß kein unnötiger Wärmeeintrag auftritt wie zum Beispiel, wenn die bestrahlte Fläche deutlich größer als der Bereich ist, der vermessen wird. In Ergänzung sollten Vis-pump-Vis-probe- Untersuchungen an Filmen (möglichst im Vakuum) durchgeführt werden, um parallel die Veränderungen mit optischer Spektroskopie verfolgen zu können und die Größen, die für die nichtlineare optische Anregung relevant sind, zu bestimmen.

Um die Auswirkung der Aggregateigenschaften in den XAFS-Spektren mit den veröffentlichten Untersuchungen leichter vergleichbar zu machen, empfiehlt sich die Messung an Lösungen durch Anwendung einer sogenannten Naßkammer. Dies ist eine Küvette, die durch ihre dünne Wände und die einstellbaren dünnen Probenschichten für den Einsatz im XUV-Bereich geeignet ist [NJS+00]. Gleichzeitig wird dadurch ermöglicht, Konzentrationsänderungen in die Untersuchungen mit einzubeziehen.

5.6 β-Carotin

Carotinoide (und ihre sauerstoffhaltige Derivative, die Xanthophylle) sind essentielle Bestandteile von bestimmten Pigment-Protein-Komplexen in photosynthetischen Organismen, den sogenannten „Antennen“. β-Carotin selbst findet sich unter anderem in den Kernantennenkomplexen CP43 und CP47 des Photosystems II [SJL+00]. Sie erfüllen drei Funktionen [FC96]:

(i) Lichtsammlung (Absorption und Energietransfer)

(ii) Regulierung des internen Energiefluß unter (um Größenordnungen) variierenden Graden von Sonnenintensität und Pigmentschutz gegen ein Ausbleichen durch zu intensive Einstrahlung

(iii) Stabilisierung des Pigment-Protein-Netzwerkes

Im Hinblick auf die ersten beiden Aufgaben wird angenommen, daß der erste angeregte Singulett-Zustand S_1 (2^1A_g) eine zentrale Rolle spielt. Für die Antennen von höheren Pflanzen besteht die Hypothese, daß sowohl der Energietransfer (ET) Xanthophyll → Chlorophyll (Chl) und ein photoprotektiver Transfer Chl → Xanthophyll über dieses Xanthophyll S_1-Niveau verlaufen [YPR+97] (Abb. 5.25). Bemerkenswerterweise gilt für Carotinoide und Xanthophylle von Relevanz für die Photosynthese, daß der optische (Ein-Photonen-)Übergang aus dem elektronischen Grundzustand S_0 (1^1A_g) des π-Elektronensystems nach S_1 (2^1A_g) „verboten“ ist, weil sie beide der selben Symmetrie angehören. In der Literatur wird nur ein Versuch berichtet, direkt diesen extrem schwachen Ein-Photonen-Übergang nach S_1 zu messen [MNN+93]. Dagegen ist viel Aufmerksamkeit darauf verwandt worden, um die energetische Lage von S_1 durch indirekte spektroskopische Methoden zu bestimmen (Abb. 5.26):

(i) Auswertung des Zwei-Photonen-Anregungsprofils bei Absorption durch einen angeregten Zustand [WLF01]

(ii) Auswertung des Zwei-Photonen-Anregungsprofils der Fluoreszenz von Chlorophyll [WYKF99]

(iii) Auswertung des Anregungsprofils von Resonanz-Raman-Spektren [SSH+98]

Es gibt auch Versuche, die äußerst schwache S_1-Fluoreszenz zu messen [OFN+99]. Bis jetzt sind allerdings die Ergebnisse, die auf diesen Wegen erhalten wurden, entweder nur für gelöste Xanthophylle gültig oder widersprüchlich oder beides (für einen aktuellen Übersichtsartikel siehe [Fra01]). Eine erst kürzlich erfolgte Überprüfung

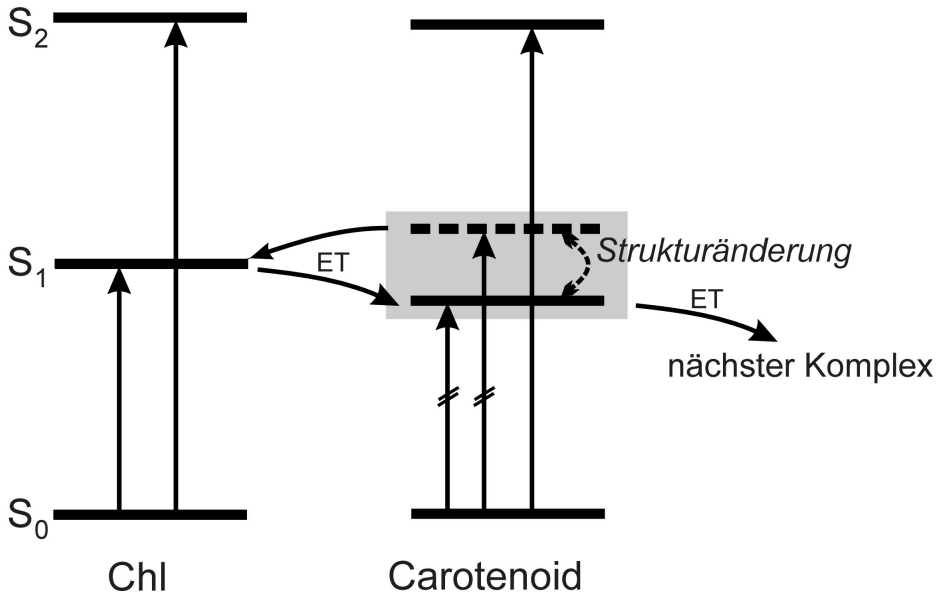


Abb. 5.25: Vereinfachtes Schema des Energietransfer (ET) zwischen Chlorophyll (Chl) und Carotinoiden. Je nach Lage des S_1-Niveaus des Carotinoids im Vergleich zum Chlorophyll erfolgt der Energietransfer vom oder zum Chlorophyll. Die Veränderung der Energie des S_1-Niveaus wird durch eine chemische Reaktion bewirkt [YPR+97].

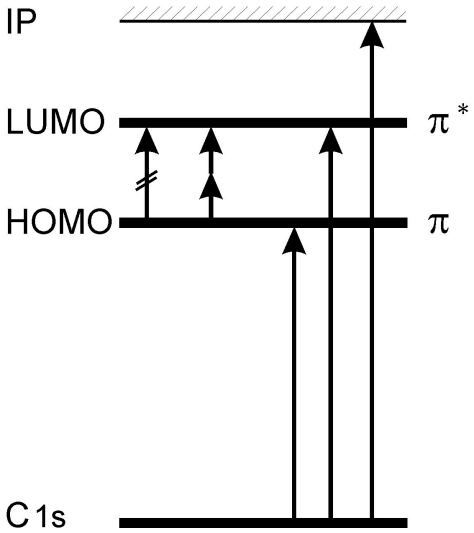


Abb. 5.26: Methoden zur Analyse des S_0-S_1-Übergangs. Während der Ein-Photonen-Übergang nicht erlaubt ist, wird versucht, die Energiedifferenz durch Zwei-Photonenanregung zu ermitteln (links). Die hier vorgeschlagene Methode (rechts) ermittelt die Übergangsenergie aus der Differenz zweier Übergänge aus dem 1s-Orbital des Kohlenstoffs (C1s) in das Anfangs- und Endorbital. Um den Übergang in das HOMO zu erreichen, muß durch eine Anregung von Elektronen im HOMO in ein höheres Orbital (nicht eingezeichnet) eine Vakanz erzeugt werden.

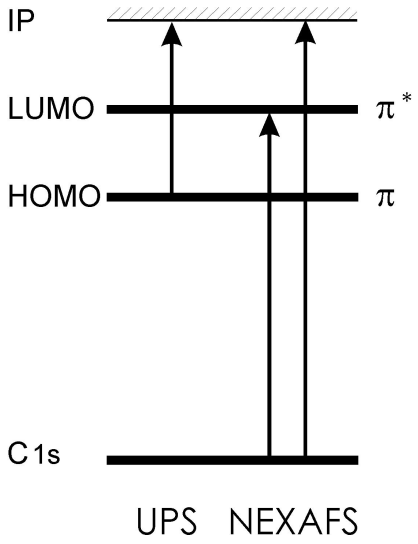


Abb. 5.27: Kombination von UPS und NEXAFS zur Analyse des S_0-S_1-Übergangs. Während mit UPS die energetische Lage des HOMO bestimmt wird, wird mit NEXAFS die Lage des LUMO gemessen. Unter Bezug auf das Ionisationspotential in beiden Messungen, ist die Berechnung der Differenz zwischen HOMO und LUMO möglich.

der zweiten Methode hat ergeben, daß in der spektralen Region, in der der Zwei-Photonen-Übergang zum S_1 des Carotinoids zu erwarten ist, eine effektive Zwei-Photonen-Absorption auch von Chl allein stattfindet [KKV$^+$ed]. Daher ist bei der Interpretation von experimentellen Ergebnissen, die mit der zweiten Methode erzielt wurden äußerste Vorsicht geboten. Als ein alternativer Zugang zu diesem komplexen Problem wird die gepulste NEXAFS-Spektroskopie an der Kohlenstoff K-Kante angestrebt, synchronisiert mit einem geeigneten optischen Anregungspuls, der auf den $S_0 \rightarrow S_2$-Übergang des jeweiligen Carotinoids oder Xanthophylls abgestimmt ist [SLB$^+$01]. Im Grundzustands-NEXAFS-Spektrum eines Pigment-Protein-Komplexes wird der Übergang aus der inneratomaren Schale 1s in den niedrigsten angeregten Zustand des molekularen π-Elektronensystems des Carotinoids als Absorptionsbande einige wenige Elektronenvolt unterhalb der Absorptionskante auftreten. Dort überlappt die Absorptionsbande des Carotinoids möglicherweise mit Banden, die von Übergängen aus dem 1s-Niveau in Kohlenstoffatomen herrühren, die nicht zum Carotinoid gehören. Diese Problem soll dadurch minimiert werden, daß die Übergänge des Carotinoids durch einen geeigneten Anregungspuls „markiert“ werden. Dieser Puls bewirkt Änderungen in den Populationen von HOMO und LUMO+1 genauso wie - nach schneller Relaxation - von LUMO. Das NEXAFS-Differenzspektrum zum Grundzustand läßt daher direkte Informationen über die angeregten Zustände erwarten. In diesem Abschnitt wird ein erster Schritt zur Bestimmung der energetischen Position von S_1 im Bezug auf S_0 in Carotinoiden in photosynthetischen Antennen beschrieben, die Bestimmung von S_1 in amorphem β-Carotin durch Kombination von NEXAFS- und UPS-Messungen. (Zur Durchführung der UPS-Messung siehe Anhang B.) Da beide Werte in Bezug zum Ionisationspotential (IP, Vakuumniveau) gemessen werden können, ist die Differenz der beiden Werte eine erste Abschätzung für die Übergangsenergie von $S_0\,(1^1A_g) \rightarrow S_1\,(2^1A_g)$ (Abb. 5.27).

5.6.1 Präparation*

Ziel der Präparation war es, dünne Filme von amorphem β-Carotin zu erhalten. Kristallisation war unerwünscht, da eine intermolekulare Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen vermieden werden sollte. β-Carotin (Sigma C0126) wurde immer unter Stickstoffatmosphäre in Dunkelheit oder bei einem Vakuumdruck unter $5{\cdot}10^{-4}$ mbar aufbewahrt und bearbeitet. Die Reinigung der erworbenen Probe von Rückständen von Lösungsmitteln und anderer Kontamination erfolgte bei dem Verdampfungsprozeß im Vakuum unter $5{\cdot}10^{-8}$ mbar, indem die Temperatur des β-Carotin-Pulvers in einem Quarzofen langsam erhöht wurde. Vor der endgültigen Präparation wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die optimalen Verdampfungsbedingungen zu bestimmen, bei denen die Fragmentierung während des Aufheizprozesses vermieden werden. Entweichendes Benzol wurde im Massenspektrum zwischen 120°C und 140°C beobachtet. Zwischen 140°C und 170°C wurde eine große Anzahl verschiedener Moleküle im Massenspektrum zwischen 200 amu und 400 amu gefunden. Ab 150°C konnte ein Niederschlag mit der Mikrobalance-Waage bestimmt werden (Abb. 5.28a). Zwischen 170°C und 190°C konnte die Emission von intaktem β-Carotin mit dem Massenspektrometer durch eine dominante Spitze bei 536,6 amu identifiziert werden. Gleichzeitig ist die Emission von Fragmenten zu beobachten, die durch die Ionisation erzeugt werden (Abb. 5.28b). Wird die Temperatur auf über 194°C erhöht, dann wird β-Carotin irreversibel zersetzt. Die Fragmente zeigen sich im Massenspektrum in vielen Spitzen jenseits von 200 amu (Abb. 5.28c). Für die gemessenen Präparate wurde die Temperatur während der Bedampfung auf 180°C gehalten. Es wurde darauf geachtet, daß die Ofentemperatur immer unterhalb 185°C blieb. Die Deposition auf das Substrat wurde erst begonnen, nachdem im Massenspektrum die Signale zwischen 300 amu und 400 amu verschwunden waren. Die Verdampfungsrate lag üblicherweise um 10^{-9} g/(min·cm)^2 abhängig vom Füllstand des Verdampfers. Um sicherzugehen, daß das β-Carotin während des ganzen Vorgangs intakt blieb, wurde ein Film von $5,5{\cdot}10^{-7}$g/cm^2($\pm$10%) auf ein Goldsubstrat aufgedampft. $4,0$cm^2($\pm$2%) dieses Films wurden mit 4 ml($\pm$5%) Azeton abgewaschen. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum dieser Lösung zeigt eine Bande um 450 nm, die etwas, um 10%, gegenüber dem Spektrum von frisch angesetztem β-Carotin verbreitert ist. Die Spitzenextinktion lag mit $0,11$ cm^{-1} bei 80% des erwarteten Werts, von einer molaren Extinktion von $\epsilon_{max} = 134300$ M^{-1}cm^{-1} [HNC69] ausgehend. Diese Abnahme der Spitzenextinktion ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Verbreiterung des Spektrums. Dieser Effekt resultiert wahrscheinlich von mitabgewaschenen Partikeln, die die Streuung in der Lösung erhöhen. Um das Ausmaß der Kristallisation im Film zu beurteilen, wurden β-Carotin Quarz- und Saphirsubstrate bedampft. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Filme auf diesen Substraten unterscheiden sich nicht voneinander und weisen beide deutlich eine Absorptionsbande um 450 nm (2,75 eV) auf (Abb. 5.29). Sie ist leicht verbreitert gegenüber der Bande von β-Carotin in Lösung. Diese Bande wurde in kristallinen Proben, wie sie beim langsamen Trocknen einer Lösung auf einem flachen Träger entstehen, nicht beobachtet.

*Die Präparation wurde von Dr. Christian Spitz in Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. Diana Pop durchgeführt.

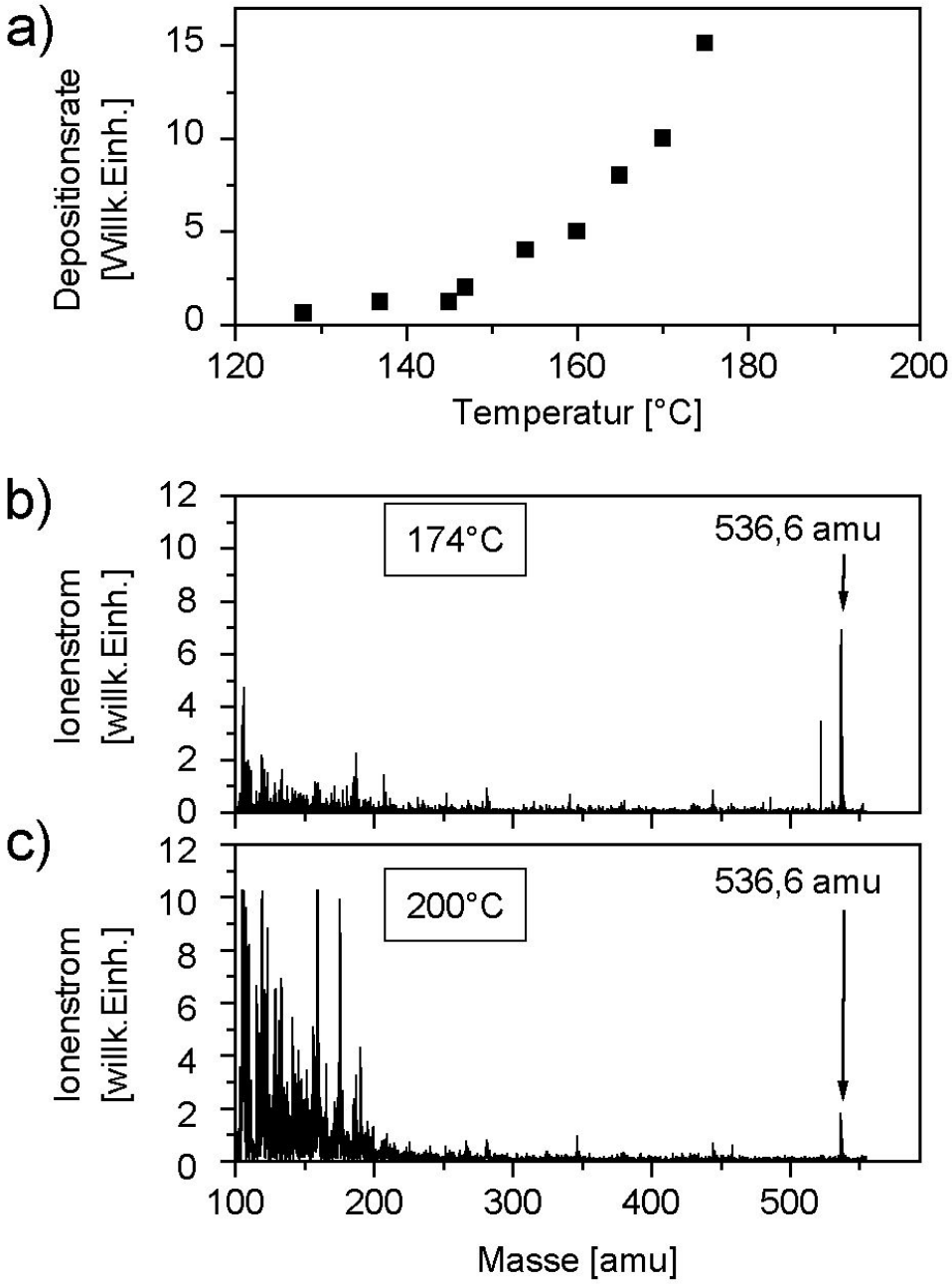


Abb. 5.28: a) Niederschlagsrate von verdampftem β-Carotin bei verschiedenen Temperaturen. b) Massenspektrum von verdampftem β-Carotin bei 174°C. c) Massenspektrum von verdampftem β-Carotin bei 200°C. Der Pfeil markiert die Masse von β-Carotin (536,6 amu). Man erkennt, daß sich bei zu hohen Temperaturen der größte Teil von β-Carotin in Fragmente zersetzt, die bei geringeren Massen detektiert werden.

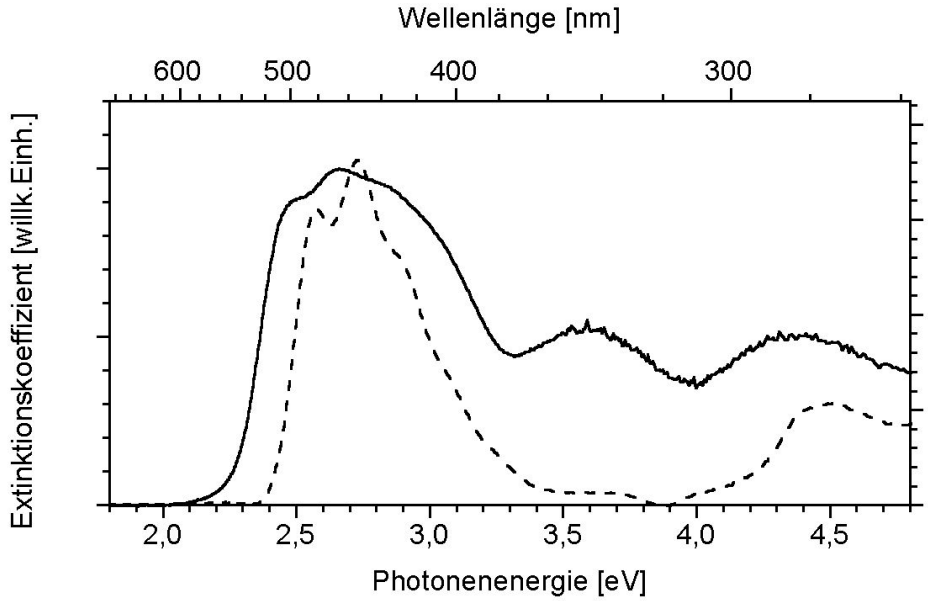


Abb. 5.29: UV/Vis-Absorptionsspektren von β-Carotin als Film auf Saphir aufgedampft (—) und gelöst in n-Propanol (- - -).

5.6.2 Ergebnisse

Vor der Darstellung der NEXAFS-Spektren sollen zunächst die Ergebnisse beschrieben werden, die mit UPS-Messungen unter Zuhilfenahme von Molekülorbitalrechnungen erzielt wurden. In Abbildung 5.30 ist das UV-Photoelektronenspektrum von β-Carotin abgebildet. Die Bindungsenergie relativ zum Vakuumniveau wird mittels Energie der niederenergetischen Abbruchkante und der He(I)-Photonenenergie bestimmt. Das Spektrum weist im niederenergetischen Bereich der Bindungsener-

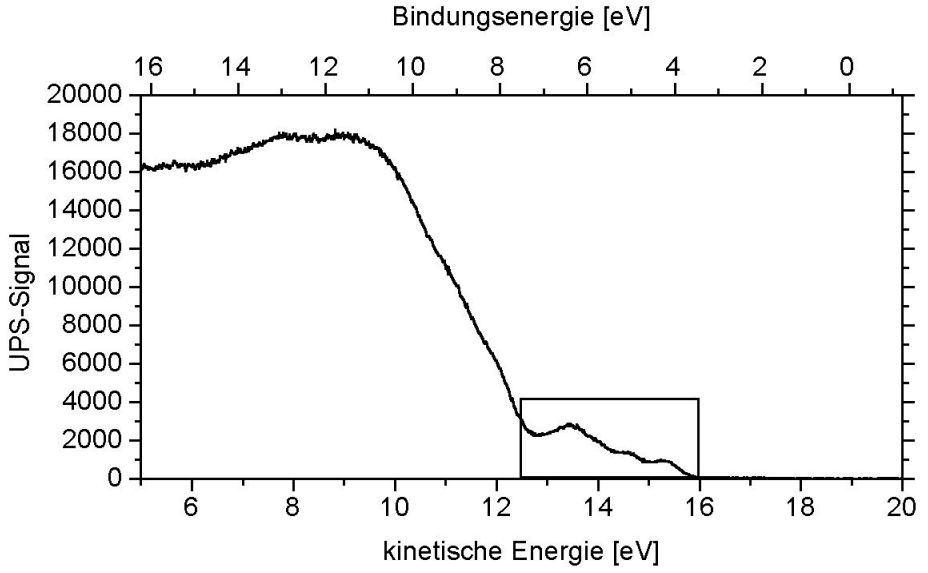


Abb. 5.30: Gesamt-UPS-Spektrum von amorphem β-Carotin.

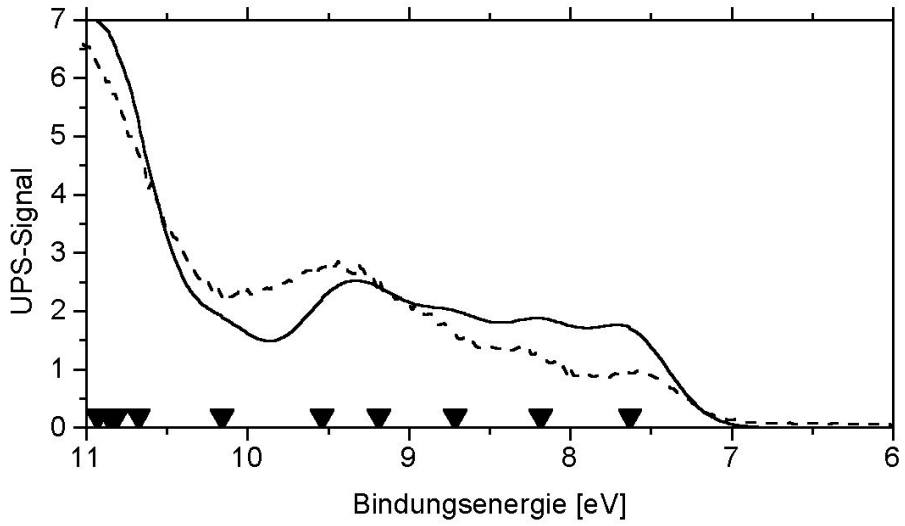


Abb. 5.31: Aus MO-Berechnungen (AM1) [FTS+98] ermitteltes UPS-Spektrum von β-Carotin. Die berechneten Energieniveaus (▼) von β-Carotin und das daraus abgeleitete Spektrum (- - -)(Konvolution mit Gaußprofilen mit einer Breite von 0,5 eV (FWHM)) im Vergleich mit dem gemessenen UPS-Spektrum (—).

gie deutliche Strukturen auf. Das gute Signal-zu-Rausch-Verhältnis ermöglicht eine Dekonvolution des Spektrums. Um die Anzahl und den Variationsbereich der Parameter dafür zu reduzieren, wurden Molekülorbitalrechnungen ausgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 [FTS+98] und der Austin-Methode 1 (AM1) [DZHS85] ausgeführt, einer semi-empirischen Methode, die für Grundzustandsberechnungen von organischen Molekülen entwickelt wurde. Durch Optimierung der Molekülstruktur wurden die Energie der elektronischen Niveaus bestimmt. Ziel der Berechnungen war allerdings weniger die Bestimmung der absoluten Werte der berechneten Energien, als die Dichte der Niveaus nahe der Bandlücke, die zum Photoelektronenspektrum beitragen. Die Konvolution der höchsten besetzten Molekülorbitale mit Gaußprofilen (FWHM 0,5 eV) ergibt gute Übereinstimmung mit den gemessenen UPS-Spektren, wenn man eine allgemeine Energieverschiebung vernachlässigt (Abb. 5.31). Diese Daten waren die Grundlage für die Entscheidung, das gemessene Spektrum im Bereich der Bindungsenergie zwischen 5 eV und 9 eV mit sieben Gaußprofilen gleicher Breite (Startwerte: 0,5 eV, gleiche Abstände) anzupassen. Dabei repräsentieren sechs Gaußprofile die sechs elektronischen Niveaus in dieser Region, während der Anstieg der siebten Kurve für den Anstieg des kontinuumähnlichen Bereichs steht. Die Ergebnisse dieser Prozedur sowie die durch AM1 berechneten Energien sind in Abbildung 5.32 und Tabelle 5.4 zusammengefaßt. Wie aus den Residuen in Abbildung 5.32 ersichtlich beschreibt dieses Modell die experimentellen Daten sehr gut. Im Vergleich mit den AM1-Berechnungen besteht eine Energie-Verschiebung zwischen berechneten und gemessenen Daten. Diese Verschiebung kann der Umgebungspolarisation zugeschrieben werden [DDM+95], die in den AM1-Berechnungen nicht berücksichtigt wurden. Die berechneten Werte der höchsten besetzten Molekülorbitale stimmen sehr gut mit dem Ionisationspotential von 7,65 eV in der Gasphase überein, wie sie für β-Carotin von Dougherty et al. [DYV+78] be-

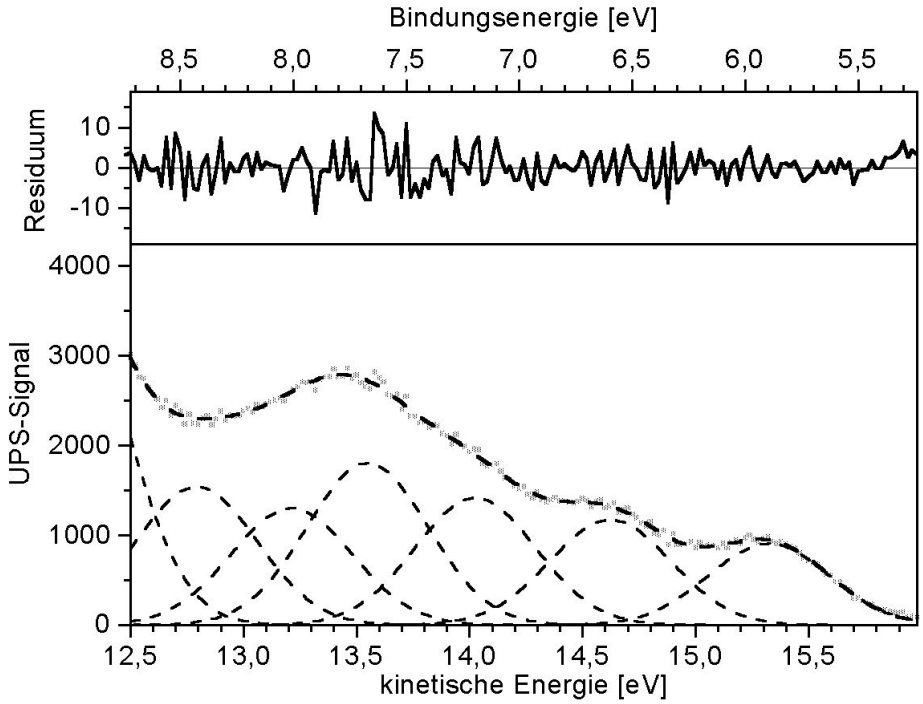


Abb. 5.32: UPS-Spektrum von amorphem β-Carotin (graue Quadrate) angepaßt durch Subbanden (dünne - - -). Das Residuum aus Messdaten und Gesamtanpassung (dicke —) ist darüber dargestellt. (Ausschnitt aus Abb. 5.30)

Energie	HOMO	HOMO -1	HOMO -2	HOMO -3	HOMO -4	HOMO -5
$E_{theo.}$	7,63	8,18	8,72	9,19	9,54	10,12
$E_{mess.}$	5,84	6,56	7,12	7,56	7,94	8,84
ΔE (theo.)		0,55	0,53	0,47	0,35	0,58
ΔE (mess.)		0,72	0,56	0,44	0,38	0,54

Tabelle 5.4: Ionisationsenergien dünner β-Carotin-Filme auf Gold-Substrat (theoretisch und gemessen). Zusätzlich sind die Energiedifferenzen $\Delta E = E$(HOMO-n-1) − E(HOMO-n) angegeben. Die berechneten Werte wurden mit der Methode AM1 (verwandtes Programm: Gaussian98 [FTS+98]) bestimmt. Die experimentellen Daten wurden aus einer Dekonvolutionsanalyse des UPS-Spektrums (Abb. 5.32) unter der Annahme von sieben Gauss-Kurven erhalten. Die siebte Kurve repräsentiert dabei die aufragende Kontinuumskante. Fehler: ±0,2 eV.

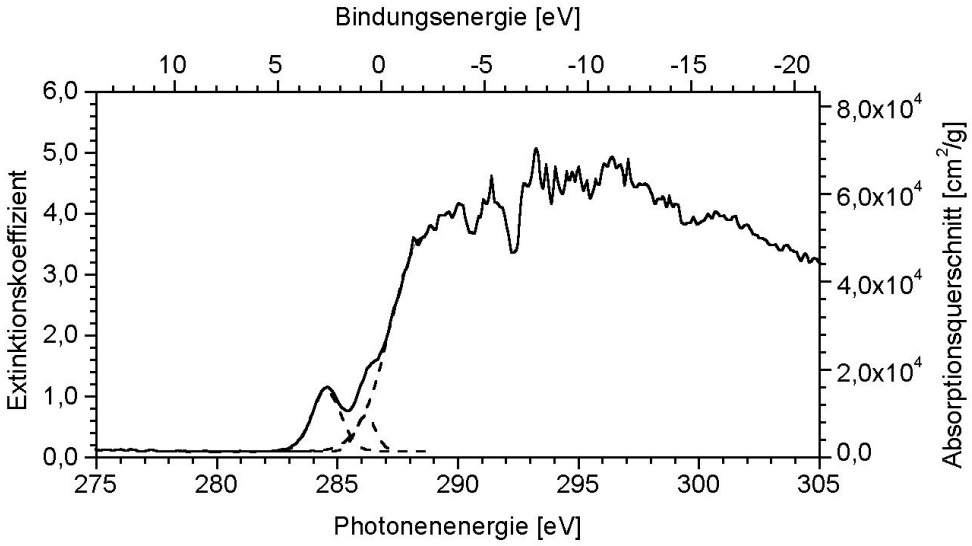


Abb. 5.33: XUV-Absorptionsspektrum von amorphem β-Carotin (—) (C K-Kante). Die gestrichelte Linie stellt die angepaßten Subbanden unterhalb des Ionisationspotential dar. Integration: 5 min.

richtet wurde. Die Anpassung der gemessenen Kurven für amorphes β-Carotin ergibt eine HOMO-Energie von (5,84 eV $\pm$0,2 eV), woraus eine Polarisationsenergie von ca. 1,8 eV resultiert.

Das NEXAFS-Absorptionsspektrum an der Kohlenstoff K-Kante ist in Abbildung 5.33 dargestellt: Die typische K-Kanten-Absorptionsstruktur von isoliertem Kohlenstoff ist mit kleinen Vorbanden an der niederenergetischen Seite und eine komplexere Struktur bei höheren Energien überlagert. Letztere Struktur gehört in den EXAFS-Bereich mit großem Absorptionsquerschnitt. Zu niedrigeren Energien hin (unterhalb des Ionisationspotentials) fällt der Absorptionsquerschnitt ab, an deren Seite eine Schulter erscheint, und der eine schmale Bande vorgelagert ist. Dieser zweite Bereich wurde mit drei Gaußprofilen angepaßt. Die schmale Bande liegt bei 284,8 eV mit einer Breite von 1,2 eV (FWHM) und die Schulter bei 286,4 eV (FWHM 0,81 eV). Der Anstieg einer breiten Bande repräsentiert den Anstieg der Kohlenstoff K-Kante zusammen mit π^*- und σ^*-Anregungen [CÅPV95]). Die Lage des dritten Gaußprofils bei 288,8 eV wird als Ionisationspotential interpretiert (in Übereinstimmung mit [CÅPV95]). Der schmalen Bande wird der Übergang 1s$\rightarrow \pi^*$ zugeordnet, wobei π^* ein unbesetztes Molekülorbital bedeutet. Die beobachtete Bande repräsentiert eine Superposition aller (möglicherweise chemisch verschobener) Übergänge in den Kohlenstoffen der Polyenkette aus den inneratomaren Schalen in den π^*-Zustand. Da keine niederenergetischere Bande detektierbar ist, wird dieser Bande der Übergang in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) zugeordnet. Die Schulter scheint nur aus einer einzigen Bande zu bestehen, da seine gemessene Linienbreite mit $\lambda/\Delta\lambda$=350 an der Grenze der spektralen Auflösung des Spektrometers liegt. Da die Bande im Anstieg liegt, ist die die Anpassung aber noch in gewissem Maß von der Form der Anpassungsbande abhängig. Als gesichert kann dies nur nach Messungen mit spektraler Auflösung besser als die natürliche Linienbreite angesehen werden. Der größte Anteil an dieser Schulter könnte der σ^*(C-H) Anregung zugeordnet werden, die bei gesättigten Koh-

Vis		NEXAFS-C		UPS	
		288,8	*IP*	0	*IP*
4,3	S_1 *(v=2)*				
3,6	S_1 *(v=1)*	286,4	*LUMO+1*		
2,7	S_1 *(v=0)*				
		284,8	*LUMO*		
0	S_0			-5,8	*HOMO*
				-6,6	*HOMO-1*

Tabelle 5.5: Lagen der Banden (in eV) von β-Carotin im Vergleich, gemessen mit UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (Vis), NEXAFS (C K-Kante) sowie UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS).

lenwasserstoffen um 287 eV gefunden wird [HBS$^+$84, HI87]. Allerdings wird hier die Interpretation vorgezogen, daß die Schulter durch das π^*(LUMO+1)-Niveau verursacht wird, das auch in diesem Bereich oder sogar noch etwas tiefer zu erwarten ist (Abb. 5.34). In dieses Niveau gelangt das Elektron aus dem HOMO bei niedrigster optischer Anregung wie zum Beispiel in der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie (Abb. 5.29). Allerdings beeinflussen die alternativen Zuordnungsmöglichkeiten nicht die übrigen Überlegungen, da das K-Schalen-Ionisationspotential von gesättigten Kohlenwasserstoffen typischerweise bei 290 eV liegt [JBE84]. Dies ist fast der gleiche Wert wie der Durchschnittswert für die Kohlenstoffatome in ungesättigten Ketten.

Durch die Dicke der Probe wurde das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vorbandenbereich verbessert, aber im höherenergetischen Bereich der K-Kante deutlich verschlechtert und damit Meßartefakte verursacht. Die beiden Einbrüche bei 292,5 eV und 290,9 eV können Linien der Kupferemission zugeordnet werden, die in der vierten Beugungsordnung vom Transmissionsgitter abgelenkt werden. Die Emissionen dieser Banden werden nicht mehr durch den Aluminiumfilter absorbiert. Daher erscheint die vierte Beugungsordnung groß gegen die stark absorbierte erste Beugungsordnung. Da die Banden oberhalb von 1 keV isoliert im Spektrum stehen, entsteht keine weitere Störung des Absorptionsspektrums, besonders im Bereich um 285 eV. Störungen durch niedrigere Beugungsordnungen können ausgeschlossen werden, da der Aluminiumfilter dort stark absorbiert.

5.6.3 Interpretation

Die Energien der Molekülorbitale (MO), wie sie durch UPS und NEXAFS ermittelt wurden, sind in einem Energieniveauschema in Abbildung 5.34 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Werte aus den UV/Vis-Absorptionsmessungen angegeben. Aus dem Ionisationspotential von 288,8 eV und der Energie des niedrigsten π^*-Orbitals von 284,8 eV, wie sie sich aus den NEXAFS-Messungen ergeben, kann die Bindungsenergie des LUMO's auf 4,0 eV ($\pm$0,1 eV) bestimmt werden. Die Energie des ersten angeregten Singletzustands S_1 kann aus der Differenz zwischen diesem Wert und der Energie des HOMO-Zustands (5,84 eV $\pm$0,20 eV) abgeschätzt werden, wie er sich aus den UPS-Messungen ergibt. Er beträgt 1,9 eV ($\pm$0,2 eV), was bedeutet, daß der optisch verbotene Übergang S_1-S_0 im amorphen β-Carotin ungefähr bei 650 nm angesiedelt ist. Die in der Literatur veröffentlichten Werten für β-Carotin, die mit den

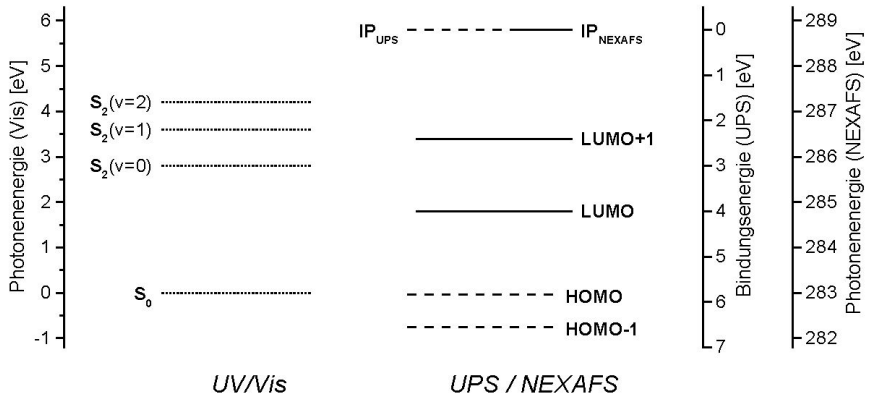


Abb. 5.34: Termschema von amorphem β-Carotin, wie es sich aus NEXAFS- (LUMO's; —) und UPS-Messungen (HOMO's; - - -) ergibt, sowie aus dem UV/Vis-Absorptionsspektrum ($\cdots$). Die UPS- und NEXAFS-Messungen wurden anhand der Ionisationspotentiale aufeinander kalibriert, die UPS- und die UV/Vis-Messungen anhand der Lage von HOMO und S_0 ($E(S_0)$=0 eV).

oben erwähnten indirekten Methoden gemessen wurden, liegen zwischen 540 nm and 735 nm [ABCG95, BK94, BBDT89, CF95, OFN$^+$99, TFL77]. Es werden keine Unterschiede zwischen den Ergebnissen von festem und gelöstem β-Carotin erwartet, da in den UV/Vis-Absorptionsspektren kein Unterschied in der Bandenposition beobachtet wurden, sondern nur eine Verbreiterung (Abb. 5.29). Bei den UPS- und NEXAFS-Messungen wurde β-Carotin in demselben Zustand untersucht. Daher kann erwartet werden, daß die Unterschiede im elektronischen System klein sind und nur durch das unterschiedliche Substrat verursacht werden. Um zu zeigen, daß die oben beschriebene Prozedur funktioniert, wurde die Energie von höher angeregten Singulett-Zuständen, die aus den NEXAFS-Messungen abgeschätzt wurden, mit den dazugehörigen Daten aus den UV/Vis-Absorptionsspektren verglichen. Aus der Lage der Schulter bei 286,4 eV wurde die Energie eines höher angeregten Singulett-Zustands S_x von 3,5 eV ($\pm$0,2 eV) abgeleitet. Wie aus Abbildung 5.34 zu ersehen ist, paßt die Lage der UV/Vis-Absorptionsbande bei 3,6 eV sehr gut. Ein Vergleich der Energiedifferenz von HOMO-1 und LUMO mit dem der Energie des niedrigsten optischen Übergangs, ergibt Übereinstimmung (2,6 eV). Bis jetzt sind Photoelektronenspektren von Carotinoiden nur von Molekülen in Gasphase [DYV$^+$78] oder von Proben aufgenommen worden, die unter nicht besonders gut definierten Bedingungen durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum hergestellt wurden [DDM$^+$95]. Ein früher aufgenommenes Röntgen-Photoelektronenspektrum (XPS) (Mg K_α-Strahlung, $h\nu = 1253,6$ eV) von β-Carotin ist bei Wada et al. [WS77] zu finden. Die Energien der HOMO's, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, sind in guter Übereinstimmung

mit Daten, die schon früher für Moleküle in Gasphase publiziert wurden [DYV+78], wenn man eine Energieverschiebung um 1,8 eV, verursacht durch Polarisationseffekte, berücksichtigt.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung und der Aufbau eines Labor-XUV-Absorptionsspektrometers beschrieben. Seine wesentlichen Elemente sind eine Festkörper-Laserplasmaquelle, deren Strahlung durch ein Transmissionsgitter spektral getrennt und von einer XUV-CCD-Kamera detektiert wird. Durch seinen mobilen Aufbau konnte das Spektrometer flexibel mit verschiedenen Lasersystemen genutzt werden.

Die XUV-Quelle wurde spektral, räumlich und zeitlich charakterisiert. Die Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit der Emission ergab, wenn Kupfer als Target genutzt wird, daß ihre mittlere Brillanz im Bereich des Wasserfensters maximiert wird (B$> 2{\cdot}10^7\,\mathrm{sr}^{-1}\mu\mathrm{m}^{-2}Burst^{-1}0,1\%\mathrm{BW}^{-1}$), wenn bei einer Einstrahlungsintensität oberhalb von I=1·10^{14} W/cm^2 die mittlere Leistung des Lasers maximiert wird.

Mit diesem Spektrometer wurden NEXAFS-Spektren von organischen Molekülen gemessen. Erstmals wurde ein NEXAFS-Spektrum von β-Carotin aufgenommen. Diese Daten ermöglichten in Verbindung mit gemessenen UV-Photoelektronenspektren die Angabe der Energie für den optisch verbotenen Ein-Photonenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ mit 1,9 eV (±0,2 eV), was im erwarteten Spektralbereich liegt. Des weiteren wurden NEXAFS- und – erstmals an organischen Molekülen – *pump-probe*-NEXAFS-Messungen an PIC durchgeführt, um der Frage nachzugehen, ob Exzitonen mit XUV-Strahlung nachweisbar sind. Diese *pump-probe*-Messungen sind gleichzeitig wegbereitende Untersuchungen für zeitaufgelöste NEXAFS-Messungen an β-Carotin, zur Aufklärung des Energietransfers in den photosynthetischen Antennnen.

Im folgenden werden die Ergebnisse detaillierter ausgeführt.

6.1 Emissionsspektroskopie

Für den Aufbau des XUV-Absorptionsspektrometers war es nötig, eine laserplasmabasierte XUV-Quelle zu entwickeln, die intensiv, klein, stabil und deren Pulsdauer für die *pump-probe*-Spektroskopie kurz genug ist. Ziel der Emissionsuntersuchungen war es, dies zu gewährleisten und die Quelle für eine optimale Nutzung zu charakterisieren. Um bestimmte Eigenschaften wie das Emissionsverhalten bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten besser zu verstehen und auch als Vergleich bei der Einordnung der Ergebnisse wurden neben den Plasmatargets mit quasikontinuierlichem Spektrum auch Targets mit Linienemission untersucht. Nach einer ersten spektralen Charakterisierung verschiedener Materialien wurden Kupfer und Polyethylen-Terephthalat

(PET) für die eingehenderen Untersuchungen ausgewählt.

Als Laser standen ein kommerziell erhältlicher Nd:YAG ns-Laser und ein am MBI entwickelter Nd:YLF ps-*burst-mode*-Laser zur Verfügung. Wegen der besonderen, variablen Laserparameter wurde letzterer für die Untersuchung der XUV-Emission genutzt. Aus mehreren Serien von Experimenten mit variierender Spitzenintensität ergab sich ein Emissionsverhalten, das sich für die Linienemission je nach Ionisierungsstufe, von der die Emission ausgeht, unterscheidet. Während die Konversionseffizienz $\eta = P_{XUV}/P_{Laser}$ der fünffach geladenen Ionen (C-V) ein Maximum bei einer bestimmten Intensität (I=3·10^{14} W/cm^2) aufweist, wächst sie für vollständig ionisierte Atome (C-VI) über den gesamten gemessenen Laserintensitätsbereich (I=4, 7·10^{13} W/cm^2 bis I=7, 7·10^{14} W/cm^2). Da der Laser ein Leistungmaximum bei P_{avg}=1 W aufweist, ergeben sich in beiden Fällen Emissionsmaxima, die aber weder mit dem Konversionsmaximum (C-V) noch mit dem Leistungsmaximum des Lasers zusammenfallen und sich auch entsprechend der Ionisationsstufe unterscheiden. Im Vergleich mit numerischen Berechnungen konnte dem Plasma eine Elektronentemperatur um T_e=100 eV zugeordnet werden. Analoge Untersuchungen ergaben für die quasikontinuierliche Emission von Kupfer um 284 eV (Kohlenstoff K-Kante) eine mit der Laserintensität steigende, in Sättigung übergehende Konversionseffizienz und ein Emissionsmaximum, das von der Laserleistung abhängt. Der untersuchte quasikontinuierliche Spektralbereich bleibt in seinem Profil bei steigender Intensität gleich. Dadurch wird bei schwankender Laserintensität für die XUV-Absorptionsspektroskopie ein gleichbleibendes Spektrum, das nur in seiner Intensität variiert, bei der Durchleuchtung der Probe gewährleistet.

Die Emissionsdauer der Plasmen im XUV-Bereich beträgt 73 ps (PET) bzw. 44 ps (Kupfer) bei einer Laserpulsdauer von 25 ps. Die Quellgröße wurde mit einer Zonenplatte spektralabhängig untersucht. Der vertikale Durchmesser beträgt für beide Targets 25 μm. Aufgrund der Anordnung des Targets ist für das Spektrometer allerdings die horizontale Ausdehnung von 37 μm relevant. Mit der Quellgröße wurde auch eine Schwankung der Quellposition von 2 μm gemessen. Da sich die Positionsschwankung in eine spektrale Schwankung übersetzt, resultiert sie in einer spektralen Unschärfe von 0,2 pm, die gegenüber der Gesamtunschärfe des Spektrometers von 19 pm zu vernachlässigen ist. Aus diesen Daten und der Messung von absoluten Photonenzahlen, die durch eine kalibrierte CCD-Kamera möglich wurde, lassen sich Brillanzen für die XUV-Quellen angeben und damit Vergleiche mit anderen Quellen anstellen. Für das Linientarget (PET) wird eine Pulsbrillanz von 4·10^8 sec^{-1}mm^{-2}mrad^{-2}0, 1%BW^{-1} bestimmt, für das quasikontinuierliche Spektrum (Kupfer) eine Pulsbrillanz von 2·10^7 sec^{-1}mm^{-2}mrad^{-2}0, 1%BW^{-1}. Diese Werte liegen in der gleiche Größenordnung wie die veröffentlichten Werte anderer Arbeitsgruppen. Mit diesen Charakteristika erweist sich die XUV-Quelle aus dem Kupferplasma als gut geeignet für XUV-Absorptionsmessungen.

6.2 Absorptionsspektroskopie

Von den vermessenen Targetmaterialien wurde Kupfer für die Röntgenquelle des XUV-Absorptionsspektrometers eingesetzt. Zur Untersuchung kamen zum einen Proben, die für den Betrieb des Spektrometers von Bedeutung sind, (Aluminium, Si-

liziumnitrid (Si_3N_4) und Polyethylen-Terephthalat (PET)) und zum anderen Biomoleküle bzw. organische Moleküle mit Modellcharakter für biologische Systeme (β-Carotin, Pseudoisocyanin (PIC) und metallfreies Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin ($TAPH_2$)). Nach Kenntnis des Autors wurden die NEXAFS-Spektren an den K-Kanten von Kohlenstoff und Stickstoff der Moleküle der zweiten Gruppe zum ersten Mal gemessen.

Die Untersuchungen der dünnen Aluminium- und Si_3N_4-Schichten sowie ihr Einsatz in den weiteren XUV-Absorptionsexperimenten zeigten ihre Tauglichkeit als Probenträger an den K-Kanten von Stickstoff (Aluminium) und Kohlenstoff (Aluminium und Si_3N_4), da sie bei ausreichend hoher Transmission (Transmission bei 300 eV: $T_{Aluminium} = 25\%$ und $T_{Si_3N_4} = 51\%$) genügend mechanische Stabilität aufweisen. Darüber hinaus wurden die theoretischen XUV-Absorptionswerte des Aluminiumfilters bestätigt, die zur Bestimmung der absoluten Photonenzahlen der XUV-Emissionen benötigt wurden. Durch die NEXAFS-Messungen an PET konnte im Vergleich mit veröffentlichten Messungen eine spektrale Kalibrierung, die auf 0,1 eV genau ist, nachgewiesen werden.

Von β-Carotin wurden NEXAFS-Spektren an der Kohlenstoff K-Kante aufgenommen. Um ein vollständiges Bild sowohl der unbesetzten wie auch der besetzten Valenzorbitale zu erhalten, wurden außerdem UV/Vis-Absorptions- und UV-Photoelektronenspektren (UPS) aufgenommen. Ziel der Untersuchung war es, die Energie des optisch verbotenen Ein-Photonen-Übergangs $S_0\,(1^1A_g) \rightarrow S_1\,(2^1A_g)$ zu bestimmen. Die Eigenschaft, daß der Übergang in den niedrigsten angeregten Zustand optisch verboten ist, hat β-Carotin mit vielen linearen Polyenen gemeinsam. Dieser Übergang spielt eine wichtige Rolle im Energietransfer der Antennensysteme der Photosynthese, da er neben seiner Funktion als Teil der Energietransferkette als ein Regulator verstanden wird, der bei zu starker Sonneneinstrahlung das Reaktionszentrum schützt. Allerdings konnten für diesen Übergang aufgrund seiner Symmetrieeigenschaften (beide Orbitale sind von der gleichen Symmetrie) durch die verschiedenen optischen Methoden trotz zahlreicher Versuche noch keine verläßlichen Aussagen über seine Energie gewonnen werden. In der vorliegenden Arbeit werden zwei neuartige experimentelle Zugänge zu dieser offenen Frage vorgestellt, die beide u.a. auf der NEXAFS-Spektroskopie an der Kohlenstoff K-Kante beruhen. In beiden Methoden wird der Weg über die energetische Bestimmung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) gegangen, aus deren Differenz die Übergangsenergie ermittelt wird. Der erste Ansatz nutzt die NEXAFS-Spektroskopie nur zur Bestimmung des LUMO, während die Lage des HOMO aus UPS-Spektren abgeleitet wird. Aus den experimentellen Ergebnissen, die in Kap. 5.6 beschrieben werden, ergibt sich eine Übergangsenergie von 1,9 eV ($\pm$0,2 eV). Die entsprechende Wellenlänge von 650 nm liegt in der Mitte des Bereichs der bis jetzt ermittelten oder theoretisch erwarteten Werte von 540 nm bis 735 nm. Der zweite Ansatz nutzt nur Daten, die aus der NEXAFS-Spektroskopie gewonnen werden, allerdings angewandt als *pump-probe*-Spektroskopie. Dabei werden durch einen Laserstrahl im Sichtbaren Vakanzen im HOMO erzeugt, die im NEXAFS-Spektrum sichtbar werden. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit von zeitaufgelösten Messungen. Die Messungen, die die Durchführung dieses Ansatzes vorbereiten, werden im folgenden Abschnitt (Kap. 6.3) zusammengefaßt.

Daß die Kombination von NEXAFS-Messungen mit UPS-Messungen zu neuen Er-

gebnissen führt, die sich nicht aus den jeweiligen Messungen allein ergeben, zeigt auch die Untersuchung von $TAPH_2$. $TAPH_2$ steht in den hier vorgestellten Untersuchungen als ein Vertreter der Tetrapyrrole, die wegen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften für die optische und Halbleitertechnik von Bedeutung sind, aber auch in der Biologie bzw. der Medizin eine wichtige Rolle einnehmen. Von $TAPH_2$ wurden NEXAFS-Spektren an den K-Kanten von Kohlenstoff wie auch von Stickstoff aufgenommen. In der Zusammenschau der NEXAFS- und der UPS-Spektren zeigt sich, daß die Bindungsenergie der Banden in den NEXAFS-Spektren jeweils mit der niedrigsten Energie nur wenige zehntel Elektronenvolt oberhalb oder gar unterhalb der Bindungsenergie der HOMO-Bande liegen würden. Dies schließt eine Interpretation aus, die der niedrigsten NEXAFS-Bande das LUMO zuordnet. Stattdessen wird als Erklärung vorgeschlagen, daß die Lage der Bande durch eine Elektron-Loch-Wechselwirkung verschoben wird. Theoretische Untersuchungen, die diese Interpretation stützen, erwiesen sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit als zu aufwendig und stehen noch aus. Sie könnten damit auch Aufschluß über die Reichweite bzw. die Abschirmung des Innerschalen-Lochs geben, das bei der XUV-Absorption erzeugt wird. Des weiteren wurden noch *pump-probe*-Messungen an $TAPH_2$ durchgeführt. Allerdings sublimierte $TAPH_2$ unter der intensiven Laserbestrahlung, so daß keine XUV-Absorptionsspektren aufgenommen werden konnten.

Die NEXAFS-Messungen an den K-Kanten von Kohlenstoff und Stickstoff haben gezeigt, daß das vorgestellte Spektrometer für Untersuchungen im Wasserfenster gut geeignet ist. Der Nachteil der vergleichsweisen geringen spektralen Auflösung ($E/\Delta E \approx 300$) wird durch die einfache Nutzbarkeit und die schnelle Verfügbarkeit ausgeglichen. Dadurch bietet das Spektrometer besondere Vorteile für die Untersuchung von biologischen Proben, die empfindlich sind und kurzfristig beziehungsweise aufwendig präpariert werden müssen. Die Verwendung eines Plasmas mit quasikontinuierlicher XUV-Emission, der eine Linienstruktur überlagert ist, erweist sich im Hinblick auf die Probenpräparation als Vorteil: Bei zu dicken oder nicht ausreichend homogenen Proben können Strukturen des Emissionsspektrums das Absorptionsspektrum überlagern. Da das Kupferemissionsspektrum eine ausgeprägte Strukturierung aufweist, kann ihr Erscheinen im NEXAFS-Spektrum als deutlicher Hinweis darauf genutzt werden, daß die Bandenprofile durch ungenügende Präparation verzerrt werden können. Allerdings sind die Anforderungen an die Proben bei dem XUV-Absorptionsspektrometer bis jetzt besonders hoch, da mit dem geringen Photonenfluß in der Größenordnung von 50 Photonen pro Sekunde und spektralem Kanal auf der CCD eine ziemlich genaue Einstellung der Probendicke gefordert ist. Eine Lösung wäre gegeben, wenn ein XUV-Plasma mit höherem mittlerem Photonenfluß zur Verfügung stehen würde oder wenn die Lichtstärke des Spektrometers durch zusätzliche optische Elemente erhöht würde, wovon zugunsten einer möglichst einfachen Nutzung des XUV-Absorptionsspektrometers bis jetzt abgesehen wurde.

6.3 *pump-probe*-Spektroskopie

Die Nutzung eines laserbasierten Plasmas als Röntgenquelle für das XUV-Absorptionsspektrometer legt nahe, einen Teil der Laserstrahlung zur optischen Anregung der Probe zu verwenden. Durch die Verwendung des Lasers für beide Zwecke in

einem *pump-probe*-Experiment ist die einfache Synchronisation des sichtbaren Anregungsstrahls mit dem XUV-Prob-Puls gewährleistet. Das Ziel eines *pump-probe*-Experiments kann zum einen die Analyse des optisch angeregten Zustands sein. Aber auch die optische „Markierung“ einer Molekülsorte in einem Molekülgemisch kann erreicht werden, wenn man die XUV-Absorptionsspektren mit und ohne den Pumppuls vergleicht. Zwei weitere Anwendungen ergeben sich aus der offenen Frage nach dem optisch verbotenen Übergang von β-Carotin, wie sie in Kap. 6.2 zusammengefaßt ist: Zum einen könnte die Frage nach der Energie das Übergangs gelöst werden. Zum anderen bestünde die Möglichkeit, diesen Übergang in der Energietransferkette zeitaufgelöst zu verfolgen, wie auch generell zeitaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie im Nanosekunden- bis Pikosekundenbereich (abhängig von der Dauer des Laserpulses) durchgeführt werden könnte. Bis jetzt wurden nur zwei derartige Untersuchungen berichtet, die aber beide keine organischen Moleküle, sondern das robustere Molekül Schwefelhexafluorid [RWJ+96] und einen Siliziumkristall [NGL+99] als Untersuchungsobjekte verwandten. Die Bestrahlungsintensitäten betrugen I=1·10^{10} W/cm^2 [NGL+99] und größer. Darüber hinaus werden Experimente mit einer Zeitauflösung bis sub-Millisekunden berichtet, unter anderem am Zentralmetall (Eisen) von Myoglobin, d.h. im keV-Bereich [CJJ+01].

Neben $TAPH_2$, das sich leider wegen seiner geringen Sublimationstemperatur als nicht geeignet herausstellte, wurde PIC in *pump-probe*-Experimenten untersucht. PIC-Moleküle bilden als amorphe Festkörper J-Aggregate aus. Die daraus resultierende exzitonische Kopplung tritt auch z.B. in den Antennensystemen der bakteriellen Photosyntheseapparate auf. Die Größe der Delokalisation der Elektronen in den Exzitonen der Antennensysteme ist ein Gegenstand der aktuellen Diskussion. Mit den hier vorliegenden Untersuchungen sollte die Frage geklärt werden, ob exzitonische Strukturen in NEXAFS-Spektren zu identifizieren sind. PIC war darüber hinaus auch wegen seiner Absorption im Sichtbaren und seiner starken Vorbande im XUV-Absorptionsspektrum ein günstiger Kandidat für *pump-probe*-Untersuchungen. Allerdings konnte bis zu einer Anregungsintensität von I=2·10^7 W/cm^2 trotz vorheriger Abschätzungen, die eine Variation des XUV-Extinktionskoeffizienten um 17% vorhersagen, keine Veränderung im NEXAFS-Spektrum nachgewiesen werden. Bei dieser Intensität mußte das Experiment abgebrochen werden, da die Probe durch den Laserstrahl geschwärzt und augenscheinlich geschmolzen worden war. Dieses Ergebnis führte zu zwei Schlußfolgerungen: Zum ersten ist davon auszugehen, daß sich der Absorptionsquerschnitt (pro Aggregat) im Sichtbaren sich im Film gegenüber der Lösung unterscheidet, da keine Veränderung im NEXAFS-Spektrum unter der unmittelbaren Lasereinstrahlung zu erkennen ist. Zum zweiten scheinen sich keine exzitonischen Eigenschaften im NEXAFS-Spektrum niederzuschlagen, da die Temperaturänderung in der Probe eine deutliche Änderung der Delokalisationslänge bewirkt haben müßte. Um diese Aussagen abschließend zu klären, wird vorgeschlagen, zum einen weitere Experimente unter günstigeren thermischen Bedingungen an der Probe durchzuführen und zum anderen PIC in gelöstem Zustand in einer Naßkammer zu untersuchen.

Auch im Hinblick auf die *pump-probe*-Spektroskopie erscheint höhere Lichtstärke des Spektrometers oder eine höhere Brillanz der XUV-Quelle wünschenswert. Allerdings sollte dann nicht die mittlere Brillanz, sondern die Spitzenbrillanz gesteigert werden, da sich dann das Verhältnis von Pump-Photonen zu XUV-Photonen erniedrigen würde, was eine geringere Belastung der Probe zur Folge haben würde.

Anhang A

Brillanz(en)

Neben den sonst gebräuchlichen Größen wie Photonenfluß und Strahlungsleistung wurde die Brillanz eingeführt, um Strahlungsquellen zu charakterisieren und vergleichbar zu machen Sie hat die Eigenschaft, sich in optisch perfekten Systemen zu erhalten [Att00]. D.h. in Systemen, die keine Verluste und keine Aberration aufweisen, ist die Brillanz in der Strahlungsquelle und in der Bildebene gleich.

Ursprünglich wurde die Brillanz als (Licht-)Leistung ΔP definiert, die aus einer Fläche ΔA in einen Raumwinkel $\Delta\Omega$ abgestrahlt wird (nach Born und Wolf [BW70]).

$$B^* = \frac{\Delta P}{\cdot \Delta A \cdot \Delta\Omega}. \tag{A.1}$$

Gibt man die Leistung ΔP in Photonen ΔN pro Zeit $\Delta\tau$ an, so erhält man

$$B^* = \frac{\Delta N}{\Delta\tau \cdot \Delta A \cdot \Delta\Omega}. \tag{A.2}$$

Da aber meistens die Abstrahlung pro spektralem Intervall $\Delta\omega$ von Interesse ist, definiert man die spektrale Brillanz als Brillanz pro Bandbreite $\Delta\omega/\omega$ (meist wird sie verkürzt auch lediglich mit Brillanz bezeichnet, wie dies auch in der vorliegenden Arbeit geschieht):

$$B = \frac{\Delta N}{\Delta\tau \cdot \Delta A \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta\omega/\omega} \tag{A.3}$$

In der Literatur, die sich mit Synchrotronstrahlung befaßt, wird üblicherweise die folgende Einheit verwandt:

$$\frac{1}{\sec \mathrm{mm}^2 \mathrm{mrad}^2 0,1\%\mathrm{BW}} \tag{A.4}$$

Beim Vergleich von gepulsten Quellen ist zwischen Spitzenbrillanz, mittlerer Brillanz und Pulsbrillanz [WHN+97] zu unterscheiden. Die Pulsbrillanz erhält man, wenn über einen einzelnen Puls integriert wird. Die Folgefrequenz bzw. die Totzeit zwischen den Pulsen wird vernachlässigt. Sie werden in der mittleren Brillanz berücksichtigt. Die Angabe der Pulsbrillanz ist von Interesse, wenn die Anzahl der „Belichtungen“ im Blickpunkt steht, wie das bei Pump-Probe-Messungen relevant wird, oder wenn die Folgefrequenz der Pulse getrennt betrachtet werden soll, weil zum Beispiel die Folgefrequenz nicht variabel ist oder sie nicht voll ausgenutzt werden kann. Dagegen ist die mittlere Brillanz die geeignete Größe, um die emittierte Photonenzahl nach einer bestimmten Meßzeit zu ermitteln. Alternativ zur Pulsbrillanz wird bei Synchrotrons die Spitzenbrillanz, d.h. die Brillanz pro Pulsdauer, angegeben.

Anhang B

UV-Photoelektronenspektrokopie*

Die UV-Photoelektronenspektroskopie wurde in einem Ultrahochvakuum-(UHV-)System (Basisdruck: $2{\cdot}10^{-10}$ mbar) durchgeführt, das aus miteinander verbundenen Kammern, der Beladungsschleuse, der Präparationskammer und der Analysenkammer, sowie einem Manipulator für den Transfer und die Behandlung der Proben besteht. Als Lichtquelle standen eine He-Lampe (β-Carotin) bzw. das MBI-Strahlrohr an BESSY II (E=75,8 eV) ($TAPH_2$) zur Verfügung. Die UHV-Apparatur ist mit einem hemisphärischen OMICRON EA 125 Elektronenenergieanalysator, UHV-Verdampfern, einem Quadrupolmassenspektrometer und einer Argon-*Sputter*kanone ausgestattet. Unmittelbar nach der Bedampfung wurden die Proben in die Analysenkammer transferiert ohne das Ultrahochvakuum zu unterbrechen. Die Photoelektronen wurden mit dem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator mit einem Öffnungswinkel von $\pm 1°$ normal zur Oberfläche detektiert. Das Signal wird mit einer Zählelektronik aufgenommen. Für die hier beschriebenen Experimente wurde die Durchgangsenergie des Analysators auf 10 eV eingestellt, was mit einer Auflösung von ungefähr 200 meV korrespondiert. Während der Messungen wurde die Probe auf Grundpotential gehalten, mit Ausnahme der Fälle, wenn sie unter eine negative Vorspannung von 7 V gesetzt wurde, um die niederenergetische Abbruchkante des Spektrums zu bestimmen. Die Probenmoleküle wurden in dünnen Filmen auf polykristallines Gold (β-Carotin) bzw. auf die [111] Oberfläche eines Gold-Einkristalls ($TAPH_2$) aufgedampft. Das Gold wurde vorher durch wiederholtes Ar+-*Sputtern* (typischer Wert für den Probenstrom lag bei 6,7 mA) und Ausglühen bei 750°C gereinigt. Das UPS-Spektrum wurde mit 7 V Vorspannung und 10 eV Durchgangsenergie aufgenommen. Die Vorspannung erlaubt eine sehr genaue Bestimmung der Null-Energie-Elektronen.

*Die UPS-Messungen wurden von Dipl.-Phys. Diana Pop durchgeführt.

Literaturverzeichnis

[ABCG95] Andersson, P.O., S.M. Bachilo, R.L. Chen und T. Gilbro: *Solvent and temperature effects on dual fluorescence in a series of carotenes - energy gap dependence of the internal-conversion rate.* Journal of Physical Chemistry, 99:16199–16209, 1995.

[Aga89] Agarwal, B.K.: *X-Ray Spectroscopy; An Introduction*, Band 15 der Reihe *Springer Series in Optical Sciences.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, 2nd Auflage, 1989.

[AGS95] Agronskaja, A.W., M.G. Galpern und L.W. Schorina: *Phthalocyanines as photosensitizers second generation PDT.* Iswestia Academii Nauk, 59(6):144–150, 1995.

[Ana] Anastasi, P.: *Personal Communication.*

[APFF86] Alaterre, P., H. Pepin, R. Fabbro und B. Faral: *X-ray conversion efficiency as a function of atomic number for 0.26-µm-laser-irradiated targets.* Physical Review A, 34:4184–4194, 1986.

[ASC+95] Ade, H., A.P. Smith, S. Cameron, R. Cieslinski, G. Mitchell, B. Hsiao und E. Rightor: *X-ray microscopy in polymer science: prospects of a 'new' imaging technique.* Polymer, 36(9):1843–1848, 1995.

[ATG+97] Altenbernd, D., U. Teubner, P. Gibbon, E. Forster, P. Audebert, J.-P. Geindre, J.C. Gauthier, G. Grillon und A. Antonetti: *Soft X-ray brilliance of femtosecond and picosecond laser-plasmas.* Journal of Physics B, 30(17):3969–82, 1997.

[Att00] Attwood, D.: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation.* Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

[BBDT89] Bondarev, S.L., S.M. Bachilo, S.S. Dvornikov und S.A. Tikhomirov: *S2->S0 fluorescence and transient Sn<-S1 absorption of all-trans-ß-carotene in solid and liquid solutions.* Journal of Photochemistry and Photobiology A, 46:315–322, 1989.

[BCL+96] Bollanti, S., R. Cotton, P.d. Lazzaro, F. Flora, T. Letardi, N. Lisi, D. Batani, A. Conti, A. Mauri, L. Palladino, A. Reale, M. Belli, F. Ianzini, A. Scafati, L. Reale, M.A. Tabocchini, P. Albertano, A.Y. Faenov, T. Pikuz und

A. Oesterheld: *Development and characterisation of an XeCl excimer laser-generated soft-X-ray plasma source and its applications.* Il Nuovo Cimento, 18(11):1241–1255, 1996.

[BD86] Bellnier, D.A. und T.J. Dougherty: *Haematoporphyrin derivative photosensitization and gamma-radiation damage interaction in chinese hamster ovary fibroblasts.* Int. J. Radiat. Biol, 50(4):659– 664, 1986.

[BDLA+94] Bianconi, A., S. Della Longa, I. Ascone, A. Fontaine und A. Congiu-Castellano: *Time-resolved structure of geminate states of myoglobin CO by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy.* In: Chance, B., J. Deisenhofer und S. Ebashi et al. (Herausgeber): *Synchrotron Radiation in the Biosciences.* Clarendon Press, 1994.

[BdRPPR+97] Rego, A.M. Botelho do, L. Penedo Pereira, M.J. Reis, A.S. Oliveira und L.F. Vieira Ferreira: *X-ray Photoelectron, UV-vis Absorption, and Luminiscence Spectroscopic Studies of 2,2'-Cyanines Adsorbed onto Microcrystalline Cellulose.* Langmuir, 13:6787–6794, 1997.

[BK35] Brooker, L.G.S. und G.H. Keyes: *Studies in the Cyanine Dye Series. III.Improvements in the 2'-Cyanine Condensation.* Journal of the American Chemical Society, 57:2488–2492, 1935.

[BK94] Bondarev, S.L. und V.N. Knyukshto: *Fluorescence from the S1 (2 1Ag) state of all-trans-β-carotene.* Chemical Physics Letters, 225:346–350, 1994.

[BK00a] Bakalis, L.D. und J. Knoester: *Linear absorption as a tool to measure the exciton delocalization length in molecular assemblies.* Journal of Luminescence, 87-89:66–70, 2000.

[BK00b] Brabec, T. und F. Krausz: *Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics.* Review of Modern Physics, 72(2):545–591, 2000.

[BOJK97] Boese, J., A. Osanna, C. Jacobsen und J. Kirz: *Carbon Edge XANES spectroscopy of amino acids and peptides.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 85:9–15, 1997.

[BRH96] Berglund, M., L. Rymell und H.M. Hertz: *Ultraviolet prepulse for enhanced x-ray emission and brightness from droplet-target laser plasmas.* Applied Physics Letters, 69(12):1683–1685, 1996.

[Bro74] Brown, F.: *Ultraviolet spectroscopy of solids with the use of synchrotron radiation.* Solid State Physics, 29:1–73, 1974.

[BRP+00] Berglund, M., L. Rymell, M. Peuker, T. Wilhein und H.M. Hertz: *Compact water-window transmission X-ray microscopy.* Journal of Microscopy, 197(3):268–273, 2000.

[BS92] Bergmann, L. und C. Schaefer: *Vielteilchen-Systeme*, Band 5 der Reihe *Lehrbuch der Experimentalphysik*. deGruyter, Berlin, 1992.

[BSC+02] Bressler, C., M. Saes, M. Chergui, D. Grolimund, R. Abela und P. Pattison: *Towards structural dynamics in condensed chemical systems exploiting ultrafast time-resolved x-ray absorption spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, 116(7):2955–2966, 2002.

[BSL+01] Beck, M., H. Stiel, D. Leupold, B. Winter, D. Pop, U. Vogt und C. Spitz: *Evaluation of the energetic position of the lowest excited singlet state of β-carotene by NEXAFS and photoemission spectroscopy*. Biochimica et Biophysica Acta, 1506:260–267, 2001.

[BVW+01] Beck, M., U. Vogt, I. Will, A. Liero, H. Stiel, W. Sandner und T. Wilhein: *A pulse-train laser driven XUV-source for picosecond pump-probe experiments in the water window*. Optics Communications, 190:317–326, 2001.

[BW70] Born, M. und E. Wolf: *Principles of Optics*. Pergamon Press, Oxford, 4th Auflage, 1970.

[BYS93] Baba, Y., H. Yamamoto und T.A. Sasaki: *Surface x-ray absorption fine structures of SiOx (0<x<2) and SiNx (0<x<4/3) produced by low-energy ion implantation in Si(100)*. Physical Review B, 48(15):10972–10977, 1993.

[CÅPV95] Carravetta, H., H. Ågren, L.G.M. Pettersson und O. Vahtras: *Near-edge core photoabsorption in polyenes*. Journal of Chemical Physics, 102:5589–5597, 1995.

[CF95] Chynwat, V. und H.A. Frank: *The application of the energy gap law to the S1 energies and dynamics of carotenoids*. Chemical Physics, 194:237–244, 1995.

[CJJ+01] Chen, L.X., W.J.H. Jäger, G. Jennings, D.J. Gosztola, A. Munkhol und J.P. Hessler: *Capturing a Photoexcited Molecular Structure Through Time-Domain X-ray Absorption Fine Structure*. Science, 292:262–264, 2001.

[CMK+91] Costello, J.T., J.-P. Mosnier, E.T. Kennedy, P.K. Carroll und G. O'Sullivan: *X-UV Absorption Spectroscopy with Laser-Produced Plasmas; A Review*. Physica Scripta, T34:77–92, 1991.

[CPÅ98] Carravetta, V., O. Plashkevych und H. Ågren: *A theoretical study of the near-edges x-ray absorption spectra of some larger amino acids*. Journal of Chemical Physics, 109(4):1456–1464, 1998.

[CTR97] Chen, P., I.V. Tomov und P.M. Rentzepis: *Crystal stress dynamics by means of nanosecond time-resolved X-ray diffraction*. Applied Physics Letters, 71(12):1646–1648, 1997.

[DA78] Dolphin, D. und A.D. Adler (Herausgeber): *The porphyrins*. Academic Press, New York, 1978.

[DCvdH+98] Desamero, R.Z.B., V. Chynwat, I. van der Hoef, F.J. Jansen, J. Lutgenburg, D. Gosztola, M.R. Wasielewski, A. Cua, D.F. Bocian und H.A. Frank: *Mechanism of energy transfer from carotenoids to bacteriochlorophyll: Light-harvesting by carotenoids having different extents of p-electron conjugation incorporated into the B850 antenna complex from the carotenoidless bacterium Rhodobacter sphaeroides R-26.1.* Journal of Physical Chemistry B, 102:8151–8162, 1998.

[DDM+95] Diepenbrock, F., P. Drusja, H.-D. Martin, K. Schaper und H.-H. Strehblow: *Solid state photoelectron spectroscopy of carptenoids.* Journal of Molecular Structure, 347:429–438, 1995.

[DES01] DESY: *Hochleistungslaser für Ultraviolettes Licht.* Pressemeldung vom 19.9.2001, 2001.

[DLO+00] Dunn, J., Y. Li, A.L. Osterheld, J.R. Nilsen, J.H. und V.N. Shlyaptsev: *Gain saturation regime for laser-driven tabletop, transient Ni-like ion X-ray lasers.* Physical Review Letters, 84(21):4834–7, 2000.

[DON+01] Dunn, J., A.L. Osterheld, J. Nilsen, J.R. Hunter, Y. Li, A.Y. Faenov, T.A. Pikuz und V.N. Shlyaptsev: *Saturated output tabletop x-ray lasers.* Journal de Physique IV (Proceedings), 11(2):PR2/19–26, 2001.

[DPR+94] Dufour, G., C. Poncey, F. Rochet, H. Roulet, M. Sacchi, M. DeSantis und M. DeCrescenzi: *Copper phthalocyanine on Si(111)-7x7 and Si(001)-2x1 surfaces: an X-ray photoemission spectroscopy and synchrotron X-ray absorption study.* Surface Science, 319:251–266, 1994.

[DYV+78] Dougherty, D., E.S. Younathan, R. Voll, S. Abdulnur und S.P. McGlynn: *Photoelectron spectroscopy of some biological molecules.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 13:397–393, 1978.

[DZHS85] Dewar, M.J.S., E.G. Zoebisch, E.F. Healy und J.J.P. Stewart: *AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model.* Journal of the American Chemical Society, 107:3902–3909, 1985.

[Egg19] Eggert, J.: *Über den Dissoziationszustand der Fixsterngase.* Physikalische Zeitschrift, 20:570–574, 1919.

[ELST] Ehlert, J., D. Leupold, H. Stiel und K. Teuchner: *PINA26.*

[ES91] Eidmann, K. und W. Schwanda: *Conversion of laser light into soft X rays with 3-ns and 30-ps laser pulses.* Laser and Particle Beams, 9(2):551–562, 1991.

[FBS+99] Fiedorowicz, H., A. Bartnik, M. Szczurek, H. Daido, N. Sakaya, V. Kmetik, Y. Kato, M. Suzuki, M. Matsumura, J. Tajima, T. Nakayama und T. Wilhein: *Investigation of soft x-ray emission from a gas puff target irradiated with a Nd:YAG laser.* Optics Communications, 163:103–114, 1999.

[FC96] Frank, H.A. und R.J. Cogdell: *Carotenoids in Photosynthesis.* Photochemistry and Photobiology, 63(3):257–264, 1996.

[FI92] Fuggle, J.C. und J.E. Inglesfield: *Unoccupied Electronic States*, Band 69 der Reihe *Topics in Applied Physics.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.

[Fra01] Frank, H.A.: *Spectroscopic Studies of the Low-Lying Singlet Excited Electronic Status and Photochemical Properties of Carotenoids.* Archives of Biochemistry and Biophysics, 385:53–60, 2001.

[FT01] FEL-Team, BESSY (Herausgeber): *Visions of Science: The BESSY SASE-FEL in Berlin-Adlershof.* BESSY, www.bessy.de, Berlin, 2001.

[FTS+98] Frisch, M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe und Mitarbeiter: *Gaussian 98*, 1998. Version: Revision A.5, Gaussian, Inc.

[GBA+95] Gauthier, J.C., S. Bastiani, P. Audebert, J.P. Geindre, K. Neuman, T. Donella, M. Hoffer, R.W. Falcone und B. White: *Femtosecond laser-produced plasma x-rays from periodically modulated surface targets.* Spie, 2523:242–253, 1995.

[GFGA94] Ghosh, A., J. Fitzgerald, P.G. Gassmann und J. Almlöf: *Electronic Distinction between Porphyrins and Tetraazaporphyrins. Insight from X-ray Photoelectron Spectra of Free Base Porphyrin, Porphyrazine, and Phthalocyanine Ligands.* Inorganic Chemistry, 33:6057–6060, 1994.

[GGA92] Gassmann, P.G., A. Ghosh und J. Almlöf: *Electronic Effects of Peripheral Substituents in Porphyrins: X-Ray Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Self-Consistent Field Calculations.* Journal of the American Chemical Society, 114:9990–10000, 1992.

[GNP84] Gupta, P.D., P.A. Naik und H.C. Plant: *Dependence of x-ray intensity scaling on target atomic number in laser produced plasmas.* Journal of Applied Physics, 56(5):1371, 1984.

[GR75] Graves, R.E. und P.I. Rose: *Aggregation of 1,1'-Diethyl-2,2'-cyanine chloride as studied by nuclear magnetic resonance.* Journal of Physical Chemistry, 79:746–751, 1975.

[HB95] Higgins, D.A. und P.F. Barbara: *Excitonic transitions in J-aggregates probed by near-field scanning optical microscopy.* J. Phys. Chem., 99:3– 7, 1995.

[HBHH00] Hansson, B.A.M., M. Berglund, O. Hembers und H.M. Hertz: *Xenon liquid-jet laser plasma source for EUV lithography.* SPIE, 3997:729–732, 2000.

[HBS+84] Hitchcock, A.P., S. Beaulieu, T. Steel, J. Stöhr und F. Sette: *Carbon K-shell electron energy loss spectra of 1- and 2-butenes, trans-1,3-butadiene, and perfluoro-2-butene. Carbon-carbon bond lengths from continuum shape resonances.* Journal of Chemical Physics, 80(9):3927–3935, 1984.

[HEFT98] Hitchcock, A.P., I.G. Eustatiu, J.T. Francis und C.C. Turci: *Electron impact core excitation of molecules: non-dipole spectroscopy and generalized oscillator strengths.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 88-91:77–82, 1998.

[HGD93] Henke, B.L., E.M. Gullikson und J.C. Davis: *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92.* Atomic Data and Nuclear Data Tables, 54(2):181–342, 1993.

[HI87] Hitchcock, A.P. und I. Ishii: *Carbon K-Shell Excitation Spectra of Linear and Branched Alkanes.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 42:11–26, 1987.

[HK84] Hudson, B. und B. Kohler: *Electronic structure and spectra of finite linear polyenes.* Synthetic Metals, 9:241–253, 1984.

[HNC69] Hiyama, T., M. Nishimura und B. Chance: *Determination of carotene by thin-layer chromatography.* Analytical Biochemistry, 29:339–350, 1969.

[HR98] Hettwer, M. und D. Rudolph: *Fabrication of the X-ray Condenser Zone Plate KZP7.* In: Thieme, G. Schmahl, D. Rudolph und E. Umbach (Herausgeber): *X-ray Microscopy and Spectromicroscopy.* Springer, Heidelberg, 1998.

[Hut82] Hutley, M.C.: *Diffraction Gratings*. Academic Press, 1982.

[HW94] Haken, H. und H.C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, 2. Auflage, 1994.

[IW95] Iketaki, Y. und T. Watanabe: *X-ray microscopy using the photoexcitation to unoccupied π^*-character molecular orbits*. Review of Scientific Instruments, 66(2):982–986, 1995.

[IW96] Iketaki, Y. und T. Watanabe: *Study of x-ray microscopy using ultraviolet and x-ray double- resonance absorption*. Optics Engineering, 35(8):2418–2422, 1996.

[JBE84] Jolly, W.L., K.D. Bomben und C.J. Eyermann: *Core-electron binding energies for gaseous atoms and molecules*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 31(3):433–493, 1984.

[Jel36] Jelley, E.E.: *Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state*. Nature, 138:1009– 1010, 1936.

[JRB+01] Janulewicz, K.A., J.J. Rocca, F. Bortolotto, M.P. Kalachnikov, V.N. Shlyaptsev, W. Sandner und P.V. Nickles: *Demonstration of a Hybrid Collisional Soft X-ray Laser*. Physical Review A, 63(3):3308, 2001.

[JTT+94] Jasny, J., U. Teubner, W. Theobald, C. Wulker, J. Bergmann und F.P. Schafer: *A single-shot spectrograph for the soft X-ray region*. Review of Scientific Instruments, 65(5):1631–1635, 1994.

[JWA+86] Jacobsen, C., S. Williams, E. Anderson, M.T. Browne, C.J. Buckley, D. Kern, J. Kirz, M. Rivers und X. Zhang: *Diffraction-limited imaging in a scanning transmission X-ray microscope*. Optics Communication, 86:351–364, 1986.

[KB48] Kirkpatrick, P. und A.V. Baez: *Formation of Optical Images by X-Rays*. Journal of the Optical Society of America, 38:766, 1948.

[KBKS99] Kubiak, G.D., L.J. Bernadez, K. Krenz und W.C. Sweatt: *Scale-up of a cluster jet laser plasma source for Extreme Ultraviolet Lithography*. SPIE, 3676:669–678, 1999.

[KBL+97] Koenig, M., J.M. Boudenne, P. Legriel, A. Benuzzi, T. Grandpierre, D. Batani, S. Bossi, S. Nicolella und R. Benattar: *A computer driven crystal spectrometer with charge coupled device detectors for x-ray spectrocopy of laser plasmas*. Review of Scientific Instruments, 68(6):2387–2391, 1997.

[Kelml] Kelly, R.L.: *Atomic and Ionic UV/VUV Linelist*, http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kelly/kelly.html.

[KHNK83] Kita, T., T. Harada, N. Nakano und H. Kuroda: *Mechanically ruled aberration-corrected concave gratings for a flat-field grazing-incidence spectrograph.* Applied Optics, 22(4):512–513, 1983.

[KKV+ed] Krikounova, M., A. Kummrow, B. Voigt, D. Leupold, A. Razjivin, T. Elsässer und Mitarbeiter. unpublished.

[Kle91] Klems, J.H.: *X-ray absorption in valence-excited molecules as a possible contrast mechanism for chemically sensitive imaging and spectroscopy.* Physical Review A, 43(4):2041–2045, 1991.

[KLF+98] Koprinarov, I., A. Lippitz, J.F. Friedrich, W.E.S. Unger und C. Wöll: *Oxygen plasma induced degradation of the surface of poly(styrene), poly(bisphenol-A-carbonate) and poly(ethylene terephthalate) as observed by soft X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS).* Polymer, 39(14):3001–3009, 1998.

[KNB94] Kavarnos, G., R. Nath und P. Bongiorni: *Visible-light and x-irradiations of chinese hamster lung cells treated with hematoporphyrin derivative.* Radiation Research, 137:196–201, 1994.

[KOR+90] Kubiak, G.D., D.A. Outka, C.M. Rohlfing, J.M. Zeigler, D.L. Windt und W.K. Waskiewicz: *Extreme ultraviolet resist and mirror characterization: studies with a laser plasma source.* Journal of Vacuum Science and Technology B, 8(6):1643–1647, 1990.

[KOW00] Kaznacheyev, K., A. Osannna und B. Winn: *Sealed Cell For In-Water Measurements.* In: Meyer-Ilse, W., T. Warwick und D. Attwood (Herausgeber): *X-ray Microscopy: Proceedings of the Sixth International Conference*, Band 3997 der Reihe *SPIE*, Seiten 395–400, Santa Clara, 2000. AIP.

[KP92] Kennedy, J.C. und R.H. Pottier: *Endogenous protoporphyrin IX, a clinically useful photosensitizer for photodynamic therapy.* Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 14:275–292, 1992.

[KSJ+01] Kipp, L., M. Skibowski, R.L. Johnson, R. Berndt, R. Adelung, S. Harm und R. Seemann: *Sharper images by focusing soft X-rays with photon sieves.* Nature, 414:184–188, 2001.

[KT94] Kondo, H. und T. Tomie: *Optimization of a laser-plasma x-ray source for contact x-ray microscopy.* Journal of Applied Physics, 75(8):3798–3805, 1994.

[KtBMG00] Krämer, D. und the BESSY Machine Group: *BESSYII: Exceeding Design parameters the first year of user service.* In: *European Particle Accelerator Conference 2000*, Seiten 640–642, Wien, Österreich, 2000.

[KTS98] Kondo, H., T. Tomie und H. Shimizu: *Observation of chemical shifts of Si 2p level by an x-ray photoelectron spectroscopy system with a laser-plasma x-ray source.* Applied Physics Letters, 72(21):2668–2670, 1998.

[Lan80] Langdon, A.B.: *Nonlinear inverse bremsstrahlung and heated-electron distributions.* Physical Review Letters, 44(9):575–579, 1980.

[LBSN99] Lebert, R., K. Bergmann, G. Schriever und W. Neff: *Comparison of laser produced and gas charge based EUV sources for different applications.* Microelectronic Engineering, 46:465–468, 1999.

[LRE+96] Lebert, R., D. Rothweiler, A. Engel, K. Bergmann und W. Neff: *Pinch plasmas as intense EUV sources for laboratory applications.* Optical and Quantum Electronics, 28:241–259, 1996.

[LSWN98] Lebert, R., G. Schriever, T. Wilhein und B. Niemann: *Soft x-ray emission of laser-produced plasmas using a low-debris cryogenic nitrogen target.* Journal of Applied Physics, 84(6):3419–3421, 1998.

[LTS+98] Lengeler, B., J. Tümmler, A. Snigirev, I. Snigireva und C. Raven: *Transmission and gain of singly and doubly focusing refractive x-ray lenses.* Journal of Applied Physics, 84(11):5855–5861, 1998.

[MBB+96] Mosnier, J.P., S. Bac, R. Barchewitz, E.T. Kennedy, M. Collins und J.T. Costello: *Measurements of extreme UV yields from Nd-YAG plasmas using a multilayer monochromator.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 80:295–298, 1996.

[MDD+00] Meighan, O., C. Danson, L. Dardis, C.L.S. Lewis, A. MacPhee, C. McGuinness, R. O'Rourke, W. Shaikh, I.C.E. Turcu und J.T. Costello: *Application of a picosecond laser plasma continuum light source to a dual-laser plasma photoabsorption experiment.* Journal of Physics B, 33:1159–1168, 2000.

[MGM+97] Meighan, O., A. Gray, J.P. Mosnier, W. Whitty, J.T. Costello, C.L.S. Lewis, A. MacPhee, R. Allott, I.C.E. Turcu und A. Lamb: *Short-pulse, extreme-ultraviolet continuum emission from a table-top laser plasma light source.* Applied Physics Letters, 70:1497–1499, 1997.

[Mic86] Michette, A.G.: *Optical systems for soft X rays.* Plenum Press, NewYork, 1986.

[MIWG93] Meyer-Ilse, W., T. Wilhein und P. Guttmann: *Thinned back-illuminated CCD for X-Ray microscopy.* In: *SPIE*, Band 1900, Seiten 241–245, 1993.

[MNN+93] Mimuro, M., U. Nagashima, S.-i. Nagaoka, S. Takaichi, I. Yamazaki, Y. Nishimura und T. Katoh: *Direct measurement of the low-lying singlet excite (2 1Ag) state of a linear carotenoid, neurosporene, in solution.* Chemical Physics Letters, 204(1,2):101–105, 1993.

[MPF+95] McDermott, G., S.M. Prince, A.A. Freer, A.M. Hawthornthwaite-Lawless, M.Z. Papiz, R.J. Cogdell und N.W. Isaacs: *Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria.* Nature, 374:517–521, 1995.

[MYO+86] Mochizuki, T., T. Yabe, K. Okada, M. Hamada, N. Ikeda, S. Kiyokawa und C. Yamanaka: *Atomic-number dependence of soft-x-ray emission from various targets irradiated by a 0.53-µm-wavelength laser.* Physical Review A, 33:525–539, 1986.

[NGL+99] Nakano, H., Y. Goto, P. Lu, T. Nishikawa und N. Uesugi: *Time-resolved soft x-ray absorption spectrsocopy of silicon using femtosecond laser plasma x-rays.* Applied Physics Letters, 75(16):2350–2352, 1999.

[NIO+95] Narioka, S., H. Ishii, Y. Ouchi, T. Yokoyama, T. Ohta und K. Seki: *XANES spectroscopic studies of evaporated porphyrin films: Molecular orientation and electronic structure.* J. Phys. Chem., 99:1332–1337, 1995.

[NJS+00] Neuhäusler, U., C. Jacobsen, D. Schulze, D. Stott und S. Abend: *A specimen chamber for soft X-ray spectromicroscopy on aequeous and liquid samples.* Journal of Synchrotron Radiation, 7:110–112, 2000.

[NKT74] Niwa, Y., H. Kobayashi und T. Tsuchiya: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Azaporphyrins.* Inorganic Chemistry, 13:2891–2896, 1974.

[NNAU97] Nishikawa, T., H. Nakano, H. Ahn und N. Uesugi: *X-ray generation enhancement from a laser produced plasma with a porous silicon target.* Applied Physics Letters, 70(13):1653–1655, 1997.

[NNU97] Nakano, H., T. Nishikawa und N. Uesugi: *Soft x-ray pulse generation from femtosecond laser-produced plasma with reduced debris using metal-doped glass target.* Applied Physics Letters, 70(1):16–18, 1997.

[NRS+90] Niemann, B., D. Rudolph, G. Schmahl, M. Diehl, J. Thieme, W. Meyer-Ilse, W. Neff, R. Holz, R. Lebert, F. Richter und G. Herzinger: *An x-ray microscope with a plasma x-ray source.* Optik, 84(1):35–36, 1990.

[OAS96] Ohchi, T., S. Aoki und K. Sugisaki: *Micro x-ray photoelectron spectroscopy of the laser ablated silicon surface with a laser-produced plasma x-ray source.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 80:37–40, 1996.

[OFN+99] Onaka, K., R. Fujii, H. Nagae, M. Kuki, Y. Koyama und Y. Watanabe: *The state energy and the displacements of the potential minima of the 2Ag- state in all-trans-β-carotene as determined by fluorescence spectroscopy.* Chemical Physics Letters, 315:75–81, 1999.

[OK88] Ohtani, H. und T. Kitamura: *An XPS study of cyanine dye adsorption on AgBr emulsions.* Journal of Imaging Science, 32(1):43–45, 1988.

[ONK+95] Ouchi, I., I. Nakai, M. Kamada, S. Tanaka und T. Hagiwara: *Core electron absorption spectra of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate) films.* Polymer Journal, 27(2):127–135, 1995.

[O'S83] O'Sullivan, G.: *The origin of line-free XUV continuum emission from laser-produced plasma of the elements 62<Z<74.* Journal of Physics B, 16:3291–3304, 1983.

[OTXH89] O'Neill, F., I.C.E. Turcu, D. Xenakis und M.H.R. Hutchinson: *X-ray emission from plasmas generated by an XeCl laser picosecond pulse train.* Applied Physics Letters, 55(25):2603–2604, 1989.

[PJH+94] Petersen, H., C. Jung, C. Hellwig, W.B. Peatman und W. Gudat: *Review of plane grating focusing for soft x-ray monochromators.* Review of Scientific Instruments, 66(1):1–14, 1994.

[PWG+98] Prigozhin, G.Y., J. Woo, J.A. Gregory, A.H. Loomis, M.W. Bautz, G.A. Ricker und S. Kraft: *X-ray absorption near edge structure in the quantum efficiency of X-ray charged coupled devices.* Optical Engineering, 37(10):2848–2854, 1998.

[RHA+97] Rightor, E.G., A.P. Hitchcock, H. Ade, R.D. Leapman, S.G. Urquhart, A.P. Smith, G. Mitchell, D. Fischer, H.J. Shin und T. Warwick: *Spectromicroscopy of Poly(ethylene terephthalate): Comparison of Spectra and Radiation Damage Rates in X-ray Absorption and Electron Energy Loss.* Journal of Physical Chemistry B, 101:1950–1960, 1997.

[RLPH97] Rettenberger, A., P. Leiderer, M. Probst und R. Haight: *Ultrafast electron transport in layered semiconductors studied with femtosecond-laser photoemission.* Physical Review B, 56(19):12092–12095, 1997.

[RNSC84] Rudolph, D., B. Niemann, G. Schmahl und O. Christ: *The Göttingen X-Ray Microscope and microscopy Experiments at the BESSY storage ring.* In: Schmahl, G. und D. Rudolph (Herausgeber): *X-Ray Microscopy*, Band 43 der Reihe *Springer Series in Optical Sciencees*, Seiten 192–202. Springer, Berlin, 1984.

[Roc99] Rocca, J.J.: *Table-top soft x-ray lasers.* Review of Scientific Instruments, 10(10):3799–3827, 1999.

[RSB+93] Richardson, M., W.T. Silfvast, H.A. Bender, A. Hanzo, V.P. Yanovsky, F. Jin und J. Thorpe: *Characterization and control of laser plasma flux parameters for soft-X-ray projection lithography.* Applied Optics, 32(34):6901–10, 1993.

[RSTW01] Richard, F., J.R. Schneider, D. Trines und A. Wagner (Herausgeber): *Part I: Executive Summary*, Band Part I der Reihe *TESLA - The Superconducting Electron-Positron Linear Collider with an Integrated X-Ray Laser Laboratory - Technical Design Report.* DESY, Hamburg, 2001.

[RWJ+96] Raksi, F., K.R. Wilson, Z. Jiang, A. Ikhlef, C.Y. Cote und J.-C. Kieffer: *Ultrafast X-ray absorption probing of a chemical reaction.* Journal of Chemical Physics, 104:6066–6069, 1996.

[Sah21] Saha, M.N.: *Versuch einer Theorie der physikalischen Erscheinungen bei hohen Temperaturen mit Anwendung auf die Astrophysik.* Zeitschrift für Physik, 6:40–50, 1921.

[SBB+95] Shmaenok, L.A., F. Bijkerk, C. Bruineman, R.K.F. Bastiaensen, A.P. Shevelko, D.M. Simanovskii, A.N. Gladskikh und S.V. Bobashev: *Developments of a high-power, low-contamination laser plasma source for EUV projection lithography.* Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2523:113–21, 1995.

[SBS+97] Spielmann, C., N.H. Burnett, S. Sartania, R. Koppitsch, M. Schnürer, C. Kan, M. Lenzner, P. Wobrauschek und F. Krausz: *Generation of Coherent X-rays in the Water Window Using 5-Femtosecond Laser Pulses.* Science, 278:661–664, 1997.

[Sch36] Scheibe, G.: *Über die Veränderlichkeit des Absorptionsspektrums einiger Sensibilisierungsfarbstoffe und deren Ursache.* Angewandte Chemie, 49:563, 1936.

[Sch97] Schneider, J.R.: *Properties and scientific perspektives of a single pass X-ray free-electron laser.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 398:41–53, 1997.

[SCH+00] Schnürer, M., Z. Cheng, M. Hentschel, F. Krausz, T. Wilhein, D. Hambach, G. Schmahl, M. Drescher, Y. Lim

und U. Heinzmann: *Few-cycle-driven XUV laser harmonics: generation and focusing.* Applied Physics B, 70(Suppl.):S227–S232, 2000.

[SDS+01] Siffalovic, P., M. Drescher, M. Spieweck, T. Wiesenthal, Y.C. Lim, R. Weidner, A. Elizarov und U. Heinzmann: *Laser-based apparatus for extended ultraviolet femtosecond time-resolved photoemission spectroscopy.* Review of Scientific Instruments, 72(1):30–35, 2001.

[SDT88] Stiel, H., S. Dähne und K. Teuchner: *J Aggregates of pseudoisocyanine in solution: New data from nonlinear spectroscopy.* Journal of Luminescence, 39:351–357, 1988.

[SG99] Sakurai, K. und X. Guo: *Recent performance of laboratory-scale X-ray absorption fine structure instruments.* Spectrochimica Acta Part B, 54:99–107, 1999.

[SHH+98] Stock, H.-J., G. Haindl, F. Hamelmann, D. Menke, O. Wehmeyer, U. Kleineberg, U. Heinzmann, P. Bulicke, D. Fuchs und G. Ulm: *Carbon/titanium multilayers as soft-x-ray mirrors for the water window.* Applied Optics, 37(25):6002–6005, 1998.

[SJL+00] Shan, J., W. Jushuo, L. Li, N. Zhao und T. Kuang: *The excitation energy transfer between ß-Car and Chla molecules in PSII core antenna complexes CP43 and CP47.* Chinese Science Bulltein, 45(17):1579–1583, 2000.

[SKO+93] Spitzer, R.C., R.L. Kauffman, T. Orzechowski, D.W. Phillion und C. Cerjan: *Soft x-ray production from laser produced plasmas for lithography applications.* Journal of Vacuum Science and Technology B, 11(6):2986–2989, 1993.

[SLB+01] Stiel, H., D. Leupold, M. Beck, I. Will, W. Sandner und H. Lokstein: *Towards time resolved, coupled structure-function information on carotenoid excited state process: X-ray and optical short pulse double resonance spectroscopy.* Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 48:239–246, 2001.

[SLT+97] Stiel, H., D. Leupold, K. Teuchner, F. Nowak, H. Scheer und R.J. Cogdell: *One- and two-exciton bands in the LH2 antenna of Rhodopseudomonas acidophila.* Chemical Physics Letters, 276:62–69, 1997.

[SMM94] Skov, K.A., H.S. McPhail und B. Marples: *The effect of radiosensitizers on the survival response of hypoxic mammalian cells: The low x-ray dose region, hypersensitivity and induced radioresistance.* Radiation Research, 138:S113–S116, 1994.

[SMN+98] Schriever, G., S. Mager, A. Naweed, A. Engel, K. Bergmann und R. Lebert: *Laser-produced lithium plasma as a narrow-band extended ultraviolet radiation source for photoelectron spectroscopy.* Applied Optics, 37(7):1243–1248, 1998.

[SMT+93] Sher, M.H., U. Mohideen, H.W.K. Tom, O.R. Wood, G.D. Aumiller und R.R. Freeman: *Picosecond soft-X-ray pulse-length measurements by pump-probe absorption spectroscopy.* Optics Letters, 18(8):646–648, 1993.

[SPBS93] Shirk, J.S., R.G.S. Pong, F.J. Bartoli und A.W. Snow: *Optical limiter using a lead phthalocyanine.* Applied Physics Letters, 63(14):1880–1882, 1993.

[Spi99] Spitz, C.: *Exzitonische Anregungen in zylindrischen J-Aggregaten von organischen Farbstoffen.* Doktorarbeit, Fachbereich Physik, Universität Potsdam, 1999.

[SPL+98] Schlaf, R., B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny und N.R. Armstrong: *HOMO/LUMO Alignment at PTCDA/ZnPc and PTCDA/ClInPc Heterointerfaces Determined by Combined UPS and XPS Measurements.* Journal of Physical Chemistry, 103:2984–2992, 1998.

[SSH+98] Sashima, T., M. Shiba, H. Hashimoto, H. Nagae und Y. Koyama: *The 2Ag-energy of crystalline all-trans-spheroidene as determined by resonance-Raman excitation profiles.* Chemical Physics Letters, 290:36–42, 1998.

[Stö92] Stöhr, J.: *NEXAFS spectroscopy*, Band 25 der Reihe *Springer Series in Surface Sciences.* Springer, Berlin, 1.; corrected printing Auflage, 1992.

[SVH+95] Stiel, H., B. Voigt, J. Hirsch, K. Teuchner und D. Leupold: *Mono- and Bi-Excitonic States in J-Aggregates of Pseudoisocyanine Studied by Nonlinear Polarization and nonlinear Absorption Spectroscopy.* Advanced Materials, 7(5):445–447, 1995.

[TFL77] Thrash, R.J., H.L.B. Fang und G.E. Leroi: *The Raman excitation profile spectrum of β-carotene in the preresonance region: evidence for a low-lying singlet state.* Journal of Chemical Physics, 67:5930–5933, 1977.

[TRT93] Turcu, I.C.E., I.N. Ross und G.J. Tallents: *Efficient keV x-ray emission from plasmas generated with 4 ps KrF excimer laser pulses.* Applied Physics Letters, 63(22):3046–3048, 1993.

[TSB93] Teuchner, K., H. Stiel und W. Becker: *Multidecay fluorescence measurements with an extended digital sampling device.* Measurement Science and Technology, 4:1070–1076, 1993.

[TSRU98] Thieme, J., G. Schmahl, D. Rudolph und E. Umbach (Herausgeber): *X-ray microscopy and spectromicroscopy.* Springer, Berlin, 1998.

[TWTF95] Teubner, U., C. Wülker, W. Theobald und E. Förster: *X-ray spectra from high-intensity subpicosecond laser produced plasmas.* Physics of Plasmas, 2(3):972–981, 1995.

[UHS+97] Urquhart, S.G., A.P. Hitchcock, A.P. Smith, H. Ade und E.G. Rightor: *Inner-Shell Excitation Spectroscopy of Polymer and Monomer Isomers of Dimethyl Phthalate.* Journal of Physical Chemistry B, 101:2267–2276, 1997.

[Vog99] Vogt, U.: *Laserinduziertes Plasma als Strahlungsquelle für weiche Röntgenstrahlung.* Diplomarbeit, Forschungseinrichtung Röntgenphysik der Georg-August-Universität Göttingen, 1999.

[Vog02] Vogt, U.: *Röntgenemission aus laserinduzierten Plasmen: Einfluss von Laserintensität und Pulsdauer bei verschiedenen Targetsystemen.* Doktorarbeit, Fakultät II, Technische Universität, Berlin, 2002.

[VTU+98] Vollbrecht, M., O. Treichel, I. Uschmann, K. Gäbel, R. Lebert und E. Förster: *Soft-x-ray imaging with toroidally curved thallium acid phtalate crystals in the water window.* Applied Optics, 37(10):1803–1807, 1998.

[VWW+01] Vogt, U., M. Wieland, T. Wilhein, M. Beck und H. Stiel: *Design and application of a zone plate monochromator for laboratory soft X-ray sources.* Review of Scientific Instruments, 72:53–57, 2001.

[WAT+98] Wilhein, T., D. Altenbernd, U. Teubner, E. Forster, R. Hassner, W. Theobald und R. Sauerbrey: *X-ray brilliance measurements of a subpicosecond laser plasma using an elliptical off-axis reflection zone plate.* Journal of the Optical Society of America B, 15(3):1235–1241, 1998.

[WHN+97] Wilhein, T., D. Hambach, B. Niemann, M. Berglund, L. Rymell und H.M. Hertz: *Off-axis reflection zone plate for quantitative soft x-ray source characterization.* Applied Physics Letters, 71(2):190–192, 1997.

[Wii97] Wiik, B.H.: *The TESLA project: an accelerator facility for basic science.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 398:1–17, 1997.

[WLF01] Walla, P.J., P.A. Linden und G.R. Fleming: *Fs-transient Absorption and Fluorescence Upconversion after Two-Photon Excitation of Carotenoids in Solution and in LHC II.* In: *Ultrafast Phenomena XII*, Seiten 671–673. Springer, 2001.

[WLMS98] Will, I., A. Liero, D. Mertins und W. Sandner: *Feedback-stabilized Nd:YLF amplifier system for generation of picosecond pulse trains of an exactly rectangular envelope.* IEEE Journal of Quantum Electronics, 34(10):2020–2028, 1998.

[WML+96] Workman, J., A. Maksimchuk, X. Liu, U. Ellenberger, J.S. Coe, C.-Y. Chien und D. Umstadter: *Picosecond soft-x-ray source from subpicosecond laser-produced plasmas.* Journal of the Optical Society of America B, 13(1):125–131, 1996.

[Wol52] Wolter, H.: *Spiegelsysteme streifenden Einfalls als abbildende Optiken für Röntgenstrahlen.* Annalen der Physik, 10:94–114, 1952.

[WRH+99] Wilhein, T., S. Rehbein, D. Hambach, M. Berglund, L. Rymell und H.M. Hertz: *A slit grating spectrograph for quantitative soft x-ray spectroscopy.* Review of Scientific Instruments, 70(3):1694–1699, 1999.

[WS77] Wada, N. und T. Sagawa: *XPS measurements of valence band in all-trans retinal 1 and β-carotene.* Journal of the Physical Society of Japan, 43(6):2107–2108, 1977.

[WYKF99] Walla, P.J., J. Yom, B.P. Krueger und G.R. Fleming: *Two-photon excitation spectrum of light-harvesting complex II and fluorescence upconversion after one- and two-photon excitation of the carotenoids.* Journal of Physical Chemistry B, 104:4799–4806, 1999.

[YPR+97] Young, A.J., D. Phillip, A.V. Ruban, P. Horton und H.A. Frank: *The xanthophyll cycle and carotenoid-mediated dissipation of excess excitation energy in photosynthesis.* Pure and Applied Chemistry, 69:2125–2130, 1997.

Im Rahmen der Dissertation veröffentlichte Artikel:

- Beck, M., H. Stiel, D. Leupold, B. Winter, D. Pop, U. Vogt und C. Spitz: *Evaluation of the energetic position of the lowest excited singlet state of β-carotene by NEXAFS and photoemission spectroscopy.* Biochimica et Biophysica Acta, 1506:260–267, 2001.[BSL+01]

- Beck, M., U. Vogt, I. Will, A. Liero, H. Stiel, W. Sandner und T. Wilhein: *A pulse-train laser driven XUV-source for picosecond pump-probe experiments in the water window.* Optics Communications, 190:317–326, 2001.[BVW+01]

- Stiel, H., D. Leupold, M. Beck, I. Will, W. Sandner und H. Lokstein: *Towards time resolved, coupled structure-function information on carotenoid excited state process: X-ray and optical short pulse double resonance spectroscopy.* Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 48:239–246, 2001.[SLB+01]

Danksagung

Nur durch die Unterstützung vieler Menschen war es mir möglich diese Arbeit zu schreiben. Ihnen allen gilt mein Dank.

Einige möchte ich explizit erwähnen, da sie besondere Anteile zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zuallererst möchte meinen Eltern danken: Mir fehlen immer wieder die Worte, wenn mir ihre Unterstützung bewußt wird.

Für die Möglichkeit zur Promotion und die Vermittlung von Physik, die immer wieder „on the back of the envelope“ Platz finden sollte, bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. Sandner.

Danken möchte ich auch Herrn Professor Dr. Renger für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Für die Betreuung, die aufmunternden Worte, die praktische Unterstützung, wenn mal wieder die EDV klemmte, und das interessante Thema danke ich Dr. Holger Stiel.

Für das interessante Thema bedanke ich mich auch bei Herrn Dr. Leupold, der das Teilprojekt A2 des SFB 429 „Molekulare Physiologie, Energetik und Regulation primärer pflanzlicher Stoffwechselprozesse“ leitet, in das die vorliegende Arbeit eingebunden war.

Mein Dank gilt auch allen, die ein Stück des Weges als Doktoranden mit mir gegangen sind. An erster Stelle steht Uli Vogt, mit dem ich viele erfolgreiche Stunden im Labor und mit Diskussionen verbrachte. Hervorheben möchte ich außerdem diejenigen, die mit mir im gemeinsamen Büro saßen und (durch Kekse, Tee, Diskussionen, u.v.a.m.) für gute Atmosphäre sorgten: Oliver Berndt, Wichard Beenken, Ines Eichwurzel, Dr. Herbert Legall und Dr. Andrea Paul.

Nicht unterschätzen kann ich die freundliche Unterstützung, die ich in wissenschaftlichen, technischen, präparativen, numerischen und nicht zuletzt in kollegialen Belangen von den Kollegen der AG *fsbiomed* und der Werkstatt erfahren habe: Frau „Mol“ Moldenhauer, Dr. Heiko Lokstein, Dr. Christian Spitz, Diana Pop, Kathrin Herrmann, Klaus Föllmer, Herrn Dr. Freyer, Herrn Dr. Ehlert, Herrn Ewers, Herrn Wagner, Susanne Müller und Herrn Dr. Teuchner sowie Herrn Stolz, stellvertretend für die Werkstatt des MBI, und Herrn H.-H. Becker. Danke!

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Ingo Will und Armin Liero für den Betrieb des ps-*burst-mode*-Laser und die Einarbeitung darauf.

Für die Vermittlung der Transmissionsgitter und die gute Zusammenarbeit danke ich Professor Dr. Thomas Wilhein.

Außerdem möchte ich noch diejenigen dankend erwähnen, die die Manuskripte mit Argusaugen durchgeschaut haben: Dr. Holger Stiel, Dr. Herbert Legall, Uli Vogt, Herrn Dr. Leupold, Dr. Katja Bergmann, Dr. Ellen Ackerstaff, Herrn Moldenhauer, Dr. Matthias Schnürer und Dr. Karol Janulewicz.

Am Ende, in gewisser Weise die Arbeit umfassend, möchte ich mich noch bei den Mitgliedern der Katholischen Studenten- und Studentinnengemeinde St.Thomas Morus bedanken, die mir in der großen Stadt Berlin ein Stück Heimat gaben.