

Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB

Leiter: J. R. Schneider, DESY

Im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB wird die von Positronen bzw. Elektronen in den Speicherringen DORIS III und PETRA II emittierte Synchrotronstrahlung in vielfältiger Weise in Grundlagen- und anwendungsbezogener Forschung auf den Gebieten der Physik, Biologie, Chemie und Kristallographie, in den Material- und Geowissenschaften sowie in der medizinischen Forschung eingesetzt. Dabei wird das weite Spektrum der elektromagnetischen Strahlung vom sichtbaren Licht bis zum harten Röntgengebiet genutzt und ein Energiebereich von etwa 1 eV bis zu 300 keV überstrichen. Zusätzlich zum Betrieb der Nutzereinrichtung (Abb. 58) beteiligt sich HASYLAB an der Ausbildung von Studenten der Physik über eine enge Zusammenarbeit mit dem Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg.

Die Zusammenarbeit mit der Universität Hamburg wird durch die Fertigstellung des neuen Büro- und Laborgebäudes des Instituts für Laser-Physik der Universität Hamburg auf dem DESY-Gelände noch weiter intensiviert. Das Gebäude wird in der ersten Jahreshälfte 2003 bezogen werden. Im Frühjahr des Jahres 2003 wird eine C4 Stelle für Kurzzeit-Röntgenlaserphysik am Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg ausgeschrieben. Durch die Nutzung von Laserlicht im optischen und im Röntgenwellenlängenbereich werden starke Synergieeffekte erwartet.

Das GKSS Forschungszentrum in Geesthacht errichtet zusammen mit DESY und dem Geoforschungszentrum Potsdam (GFZ) einen neuen Messplatz für hochenergetische Synchrotronstrahlung im HASYLAB Gebäude 25c. Dort wird Röntgenstrahlung im Energiebereich von 30 bis 200 keV zur Verfügung gestellt. Die Schwerpunkte an diesem Messplatz liegen bei der Untersuchung von Eigenspannungen und Textur mit Hilfe von Diffraktionsmethoden und bei der Abbildung von Poren, Teilchen und Ausscheidungen durch

Tomographietechniken. Die GFZ wird eine MAX2002 Hochdruckanlage installieren und Diffraktionsexperimente an größeren Proben von geologischer Bedeutung durchführen. Alle diese Instrumente werden als Nutzereinrichtungen für Wissenschaftler von Universitäten, Forschungsinstituten und der Industrie zur Verfügung gestellt.

Die Struktur von Biomolekülen wird an neun Messplätzen von Wissenschaftlern der Hamburger Außenstelle des Europäischen Labors für Molekularbiologie (EMBL) und Wissenschaftlern dreier Arbeitsgruppen für strukturelle Molekularbiologie der Max-Planck-Gesellschaft untersucht. Ein weiterer Messplatz für Proteinkristallographie wird von einem Konsortium, bestehend aus dem EMBL, dem Institut für Molekulare Biotechnologie (IMB) in Jena und dem Institut für Medizinische Biochemie und Molekularbiologie des Universitätskrankenhauses Eppendorf, betrieben. Das Engagement des EMBL für die Hamburger Außenstelle hat stark zugenommen. Die Zahl der zur Verfügung stehenden Stellen in der Außenstelle wird von 29 im Jahr 2000 auf 38 im Jahr 2003 steigen. Im Jahr 2002 ist die Büro- und Laborfläche um etwa 400 m² erweitert worden.

Für die Thetis Institut für Biomolekulare Naturstoffforschung GmbH (IBN) in Hamburg war 2002 das erste erfolgreiche Betriebsjahr. Thetis bietet der pharmazeutischen und agrochemischen Industrie Wirkstoffentwicklung in vollem Umfang an. Die drei Bruker Avance NMR Massenspektrometer, die bei 600 und 800 MHz arbeiten, wurden in Betrieb genommen.

Die Hauptschwerpunkte der industriellen Aktivitäten am HASYLAB – unterstützt durch unsere industrielle Servicegruppe – liegen im Bereich der Absorptionsspektroskopie an katalytischen Systemen mit einem steigenden Interesse an in-situ Untersuchungen kombiniert mit Diffraktionsexperimenten und anderen Echtzeit-Messmethoden. Die Randbedingungen für die

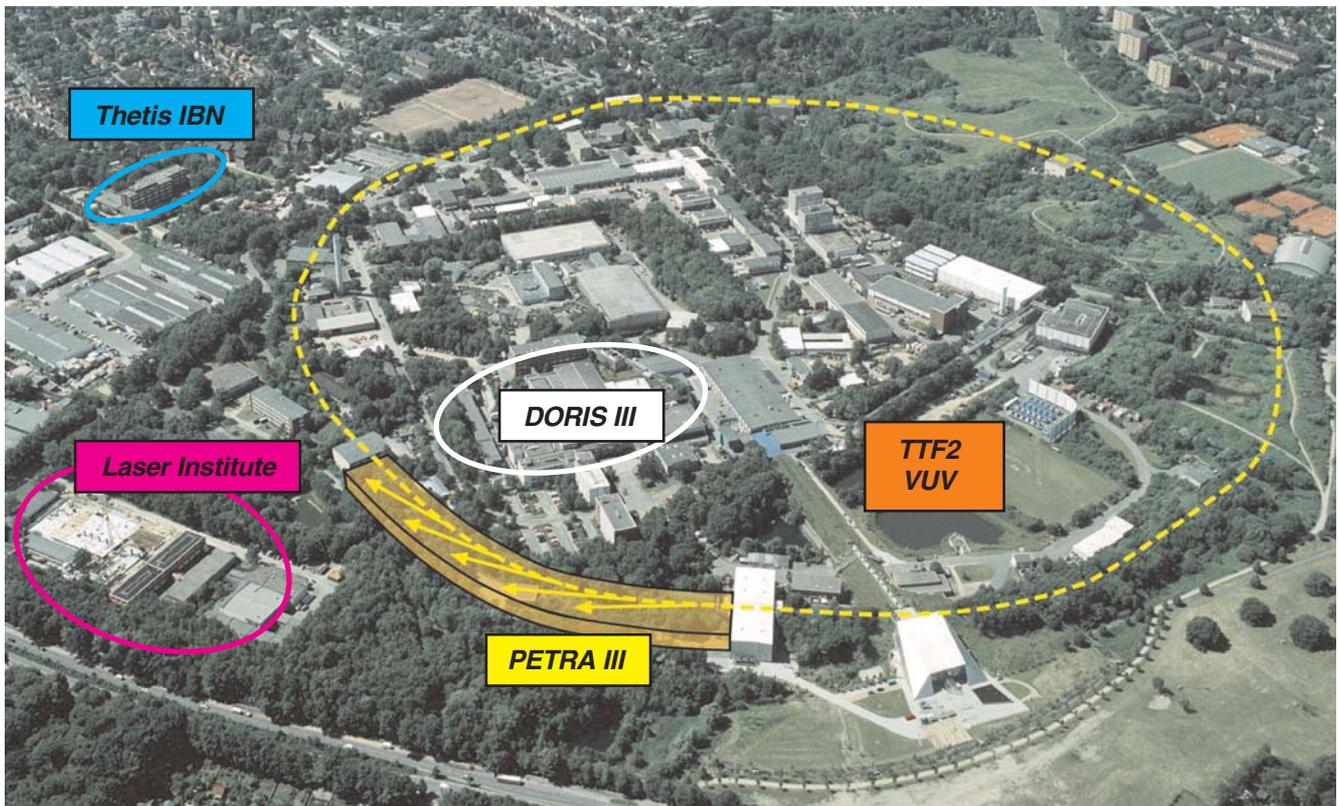


Abbildung 58: *Forschung mit Photonen am DESY: Der DORIS III Speicherring für Synchrotronstrahlungsexperimente, die einen hohen Photonenfluss benötigen; der PETRA Speicherring, der ausgebaut werden soll, um 13 Undulatorstrahlführungen mit hoher Brillanz zur Verfügung zu stellen; die VUV FEL Nutzereinrichtung an der TESLA Test Facility, die Laserstrahlung mit Wellenlängen bis zu 6 nm liefert; das Institut für Laserphysik der Universität Hamburg (hier noch im Bau); die Thetis Institut für biomolekulare Naturstoffforschung GmbH (IBN).*

industrielle Nutzung von HASYLAB Einrichtungen, besonders für Arbeiten, deren Ergebnisse nicht veröffentlicht werden, werden in einem neuen Faltblatt für Industrienutzer beschrieben, das im HASYLAB Sekretariat erhältlich ist. An den durch die EMBL Außenstelle und die Arbeitsgruppen für strukturelle Molekularbiologie der MPG betriebenen Messplätzen ist der Anteil der Messzeit für Proteinkristallographie für industrielle Nutzer gestiegen.

Die Arbeiten an der Designstudie für den Ausbau des PETRA Speicherringes in eine erstklassige Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation wurden aufgenommen mit dem Ziel, den Technischen Design Report (TDR) für PETRA III bis zum Ende des Jahres

2003 zu erstellen. Um die Erfordernisse der potenziellen Nutzer zu ermitteln, wurden fünf Workshops organisiert mit den Themen:

- Materialwissenschaften (zusammen mit der GKSS),
- Strukturelle Molekularbiologie (zusammen mit dem EMBL, der MPG und der Universität Hamburg),
- Spektroskopie,
- Physik der kondensierten Materie,
- VUV und weiches Röntgengebiet.

Ungefähr 400 Teilnehmer besuchten diese Workshops, und die Resonanz der potenziellen Nutzerschaft war

sehr erfreulich. Ein erster Vorschlag zum Layout der Experimentierhalle und den verschiedenen an PETRA III zu realisierenden Messplätzen wird anlässlich eines öffentlichen Workshops im Sommer 2003 vorgestellt und diskutiert werden.

Die Phase I der SASE FEL Aktivitäten an der TESLA Test Facility ist erfolgreich abgeschlossen worden. Folgende Meilensteine wurden erreicht:

- Sättigung in einem Wellenlängenbereich von 80–120 nm,
- Peak Brilliance wie erwartet,
- 1 GW Spitzenleistung bei 100 nm in 50–100 fs langen Pulsen,
- 10^{13} Photonen in Blitzen von 50 fs Dauer in einem Fokus von 20 μm Durchmesser,
- Beobachtung der 2. Harmonischen (50 nm),
- alle experimentellen Beobachtungen sind in voller Übereinstimmung mit der SASE FEL Theorie,
- erste erfolgreiche Ablationsexperimente und Studien von nichtlinearen Effekten in freien Clustern und Atomen.

Durch Veränderung der Kompression des Elektronenbunches im TTF1 Linearbeschleuniger konnte die Pulsdauer in einem Bereich zwischen 40 und 100 fs variiert werden. Erste Computersimulationen zeigen die Möglichkeit auf, die Elektronendichteverteilung innerhalb eines Bunches so zu variieren, das eine kontrollierte Einstellung der Länge des Photonenpulses des FELs möglich ist. Wenn dieses Ziel erreicht werden kann, wird eine neue Dimension zu den einzigartigen Eigenschaften des Röntgen-Freie-Elektronen Lasers hinzugefügt.

Die ersten Experimente an freien Clustern am TTF1 VUV FEL haben weltweit großes Interesse erregt, auch bei den Nutzern von optischen Lasern. Durch Veränderung des experimentellen Aufbaus am TTF1 konnte auch die Ionisation von Edelgasatomen gezeigt werden. Bei Bestrahlung der Atome mit 12.8 eV Strahlung wurden Ionisationszustände bis zu Xe^{6+} beobachtet. Aus dem Vergleich mit verfügbaren Theorien wird geschlossen, dass die Ionisation stufenweise und nicht durch ein simultanes Ablösen aller abgestoßenen Elektronen von einem neutralen Atom stattfindet.

Großes Interesse ruft auch der TTF VUV FEL bei den Nutzern hervor, die Untersuchungen an „Warm Dense Matter“ durchführen. Daher fand bei DESY vom 3.–7. Juni 2002 die „International Conference on Warm Dense Matter“ statt mit 45 Vorträgen und einer Postersitzung, gefolgt vom „FEL Experiments Planning Workshop“.

Vom 25.–27. September 2002 wurden die ersten Projektanträge für den TTF2 VUV FEL vorgestellt und von ungefähr 50 Wissenschaftlern diskutiert; danach wurden die Anträge von dem erweiterten HASYLAB Project Review Panel für den XUV Spektralbereich begutachtet. HASYLAB erhielt nach dem im Frühjahr 2002 erfolgten Aufruf insgesamt 30 Projektanträge von knapp 200 Wissenschaftlern aus neun Ländern. Einer dieser Anträge vereinigt ein Dutzend mit Plasmaphysik befasste Experimente einschließlich Forschung an biologischen Proben.

In zehn Anträgen werden Experimente vorgeschlagen, die Proben in der Gasphase untersuchen. Sie reichen von der Grundlagenforschung der Wechselwirkung von intensiven VUV Pulsen mit Atomen, Molekülen und Clustern bis zur Spektroskopie an gespeicherten atomaren und molekularen Ionen, der Untersuchung von massenselektierten Clustern bis zu zeitaufgelösten Studien, die Pump-Probe Techniken benutzen.

Drei dieser Projekte umfassen vorwiegend technische Entwicklungen für die VUV FEL Facility, die sich mit Online-Messungen der absoluten Energie der FEL Strahlungspulse sowie ihrer zeitlichen Abfolge und Struktur befassen.

Mehrere Anträge beschäftigen sich mit Festkörperproben einschließlich Studien schneller Dynamik an Oberflächen, Dynamik magnetischer Eigenschaften, Nanospektroskopie und inelastischer Streuung. Die wissenschaftliche Qualität aller Anträge wurde als exzellent beurteilt.

Die wissenschaftlichen Programme des Stanford Linear Accelerator Laboratory (SLAC) und des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY haben viel gemeinsam. Aufbauend auf einem starken Beschleunigerphysik-Programm verfolgen beide Labors zielstrebig wissenschaftliche Programme im Bereich der Teilchenphysik und der Synchrotronstrahlung. SLAC baut die „Linear Coherent Light Source“



Abbildung 59: Nach der Unterzeichnung des „Memorandum of Understanding“ zwischen dem Stanford Linear Accelerator Center (SLAC) und dem Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY am 1. November 2002 in Washington, D.C. Von links nach rechts, vorn: A. Wagner (DESY), J. Dorfan (SLAC) und J.R. Schneider (DESY), hinten: J. Hastings, J. Galayda und K. Hodgson (SLAC).

(LCLS), einen SASE FEL, der im Jahr 2008 Strahlung von 0.15 nm Wellenlänge zur Verfügung stellen wird. Mit der „Sub-Picosecond Photon Source“ (SPPS) bietet sich die Möglichkeit für erste Experimente mit 80 fs langen Pulsen harter Röntgenstrahlung aus einer spontanen Undulatorquelle über einen Zeitraum von insgesamt 17 Monaten, beginnend im Mai nächsten Jahres bis zum Ende des Jahres 2005. Am DESY wird der TTF2 VUV FEL Strahlung mit Wellenlängen bis zu 6 nm liefern und im Jahr 2004 für Nutzer verfügbar sein. Große Hoffnungen werden auf die Realisierung des TESLA XFEL Labors im Großraum Hamburg bis zum Jahr 2011 gesetzt.

Um ihre Bemühungen zu koordinieren, unterzeichneten SLAC und DESY ein „Memorandum of Understanding“ über gemeinschaftliche wissenschaftliche Arbeiten mit dem Ziel, den TESLA-XFEL und das wissenschaftliche Programm der LCLS zu einem frühen Erfolg zu führen und um Forschung zu betreiben, die die einzigartigen Möglichkeiten der TTF2 und der SPPS Quellen ausschöpft (Abb. 59).

Die hohe Motivation der HASYLAB Mitarbeiter und der externen Nutzer wie auch die Unterstützung der

Forschung mit Synchrotronstrahlung durch alle Kollegen bei DESY sind die Basis für unseren Erfolg. Mit dem Speicherring DORIS III, den Ausbauplänen für PETRA III, dem VUV FEL am TTF2 und den großen Hoffnungen auf die Realisierung des TESLA-XFEL Labors in Hamburg, mit der engen Zusammenarbeit mit der Universität Hamburg, der Außenstelle des EMBL, den Max-Planck-Arbeitsgruppen und der Thetis GmbH auf dem DESY-Gelände sowie dem Engagement des GKSS Forschungszentrums im Bereich der Materialwissenschaften hat die Forschung mit Photonen am DESY einzigartige Perspektiven.

Charakterisierung von Quadrupolübergängen in der Röntgenabsorption mit resonanter Augerspektroskopie

Die Röntgenabsorption ist nicht nur elementspezifisch, sondern sie erlaubt auch Aussagen über Orbitalsymmetrien, da sie strikten Auswahlregeln unterliegt. Die Struktur der Absorptionsspektren ist in der Regel dominiert durch Anregungen, die in der Dipolnäherung beschrieben werden können. Allerdings werden zum Teil auch ausgeprägte Maxima geringer Intensität nahe der Absorptionskante beobachtet, die auf quadrupolaren Übergängen beruhen. So werden beispielsweise an den L-Kanten von 4f Seltenen-Erdverbindungen sogar Quadrupolübergänge ($2p \rightarrow 4f$) beobachtet, deren Stärke von der gleichen Größenordnung ist wie die der Dipolübergänge ($2p \rightarrow 5d$). Diese Strukturen beinhalten wertvolle Informationen beispielsweise für das Verständnis magnetischer Eigenschaften.

An der K-Absorptionskante von Übergangsmetallverbindungen werden ebenfalls in vielen Fällen Maxima im Vorkantenbereich (Vor-Maxima) beobachtet, die von dipolaren wie auch von quadrupolaren Übergängen herühren. Ein genaues Verständnis dieser Anregungen ist wichtig für eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Materialien, und um den Einfluss von Quadrupoleffekten auf andere Messmethoden zu bestimmen.

In der Röntgenabsorption an kristallinen Proben unterscheidet man üblicherweise die dipolaren von den

quadrupolaren Übergängen durch eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Absorption, die durch die Übergangsmatrixelemente gegeben ist. Während Dipolübergänge durch den Operator $(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})$ beschrieben werden und daher lediglich auf den Polarisationsvektor $\hat{\epsilon}$ der anregenden Strahlung sensitiv sind, besitzen Quadrupolübergänge $(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ eine Abhängigkeit sowohl vom Polarisationsvektor $\hat{\epsilon}$ als auch vom Wellenvektor \mathbf{k} . Eine Messung dieser Winkelabhängigkeit setzt allerdings eine einkristalline Struktur sowie die Unterscheidung der in der Regel schwachen Quadrupolübergänge in der Absorptionskantenstruktur von den starken Dipolanteilen voraus. Deshalb werden vor allem Materialien untersucht, die im Vorkantenbereich separierte Absorptionsstrukturen aufweisen. Dennoch ist es in jedem Fall schwierig, gemischt dipolare und quadrupolare Beiträge zu quantifizieren.

Diese Einschränkungen können weitgehend überwunden werden, wenn statt des integralen Absorptionsquerschnitts die Energieabhängigkeit der zugehörigen sekundären Prozesse wie der Augerelektronenemission gemessen wird. Bei dieser resonanten Augerspektroskopie wird die Energieverteilung eines Auger-Endzustands als Funktion der Anregungsenergie im Bereich der Absorptionskante hochaufgelöst gemessen. Wird bei der Absorption das Rumpfelektron in einen unbesetzten lokalisierten Zustand angeregt, so erfolgt der Augerzerfall in Gegenwart des angeregten Elektrons („Spectator“-Übergang). Dieser resonante Prozess führt aufgrund des veränderten lokalen Coulombpotentials zu energetisch unterschiedlichen Augerzerfällen, die im Experiment als zusätzliche separate Linien gemessen werden können. Dieser Resonanzeffekt wird auch in der Fluoreszenz beobachtet, das heißt beim strahlenden Zerfall.

Im Experiment ist eine hohe Energieauflösung erforderlich, um zum einen die lokalisierten Zustände selektiv resonant anzuregen und zum anderen die unterschiedlichen Endzustandsenergien trennen zu können. Die am Röntgenwiggler-Messplatz BW2 betriebene Röntgenphotoemissions-Apparatur ist dazu geeignet, denn auch bei vergleichsweise hohen Energien von einigen keV können Photo- bzw. Augerelektronen hochaufgelöst mit hoher Empfindlichkeit gemessen werden.

Diese besonderen Eigenschaften wurden ausgenutzt, um die in der Literatur viel diskutierte Ti K-Kantenstruktur von Rutil TiO_2 zu untersuchen, insbe-

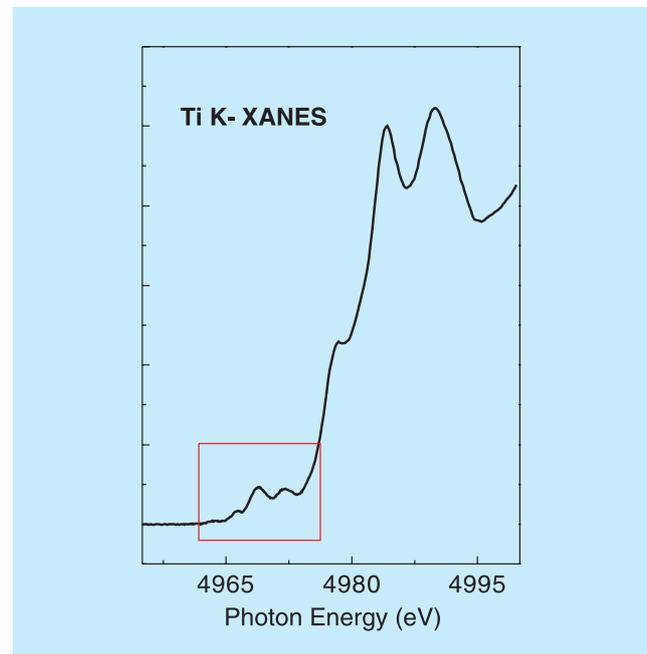


Abbildung 60: *Ti K-Absorptionsfeinstruktur von Rutil $\text{TiO}_2(110)$, die nahe der Kante drei charakteristische kleine Maxima aufweist, deren Ursprung mit resonanter Augerspektroskopie untersucht wurde.*

sondere im Hinblick auf den Dipol- bzw. Quadrupolcharakter der ausgeprägten Vor-Maxima. Um eine hinreichend gute Energieauflösung bei der Anregung zu erhalten, wurde der Röntgenmonochromator mit Si(220) Doppelkristallen betrieben. Die Messung der emittierten Elektronen erfolgte mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator, die Gesamtenergieauflösung betrug 0.6 eV an der Ti K-Kante (4970 eV). Die Messungen wurden an einem $\text{TiO}_2(110)$ Einkristall durchgeführt, der im Ultrahochvakuum präpariert wurde, um eine wohlgeordnete und stöchiometrische Oberfläche zu erhalten. Eine Veränderung des Winkels wurde durch eine Rotation der Probe relativ zum einfallenden Strahl erreicht.

Charakteristisch für die Ti K-Absorptionsstruktur in TiO_2 sind drei kleine, aber ausgeprägte Maxima im Vorkantenbereich (Abb. 60), die mit A_1 , A_2 und A_3 bezeichnet werden. Es ist seit längerem bekannt, dass die Intensität dieser Maxima eine charakteristische Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Photonen relativ zur Kristalloberfläche aufweist (Abb. 62 oben). Da an der K-Kante die dipolaren Übergänge in die

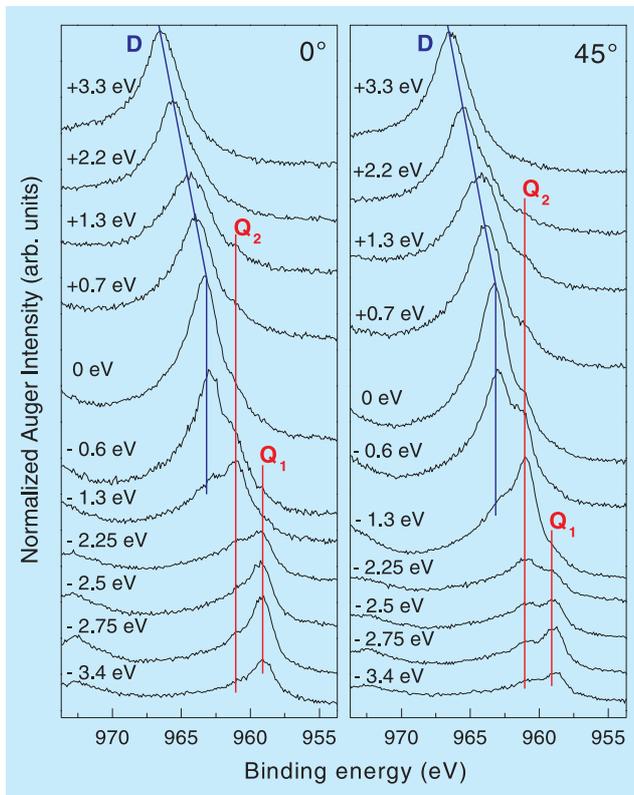


Abbildung 61: *Photonen-Energieabhängigkeit der Ti $KL_2L_3(^1D_2)$ Augerlinie im Bereich der Ti K-Kante von $TiO_2(110)$ für zwei unterschiedliche Winkel der einfallenden Strahlung relativ zur Oberflächennormalen. Die Photonenenergie ist relativ zur Position des mittleren Vor-Maximums angegeben. Die Augerlinie besteht aus drei Komponenten, die jeweils quadrupolaren Übergängen in lokalisierte, unbesetzte Ti 3d-Zustände (Q_1 , Q_2) bzw. dipolaren Übergängen in p-artige Zustände (D) zugeordnet werden können. Da die Elektronenenergie als Bindungsenergie dargestellt ist, verschiebt sich die Lage der „normalen“ Augerlinie D zu größeren Bindungsenergien oberhalb der Schwellenenergie, das heißt ihre kinetische Energie ist dann konstant.*

stark gerichteten p-Orbitale erfolgen, die die Kristallsymmetrie widerspiegeln, wird für diese keine Winkelabhängigkeit erwartet. Im Gegensatz dazu ergibt sich für die quadrupolaren Übergänge in die unbesetzten d-Orbitale gerade die größtmögliche Intensitätsänderung zwischen den beiden Messgeometrien. Die beobachtete Intensitätsmodulation ist demnach auf Quadrupolübergänge in Ti d-Zustände zurückzuführen,

die durch den Einfluss des Kristallfeldes in e_g - bzw. t_{2g} -Zustände aufgespalten werden. Ein Vergleich mit theoretischen Vorhersagen ergibt, dass die Struktur A_1 (Maximum bei 0° , Minimum bei 45°) qualitativ Übergängen in die energetisch abgesenkten t_{2g} -Zustände entspricht und A_2 (umgekehrtes Verhalten) Übergängen in die energetisch höher liegenden e_g -Zustände. A_3 ist winkelunabhängig und demnach Dipolübergängen zuzuordnen. Eine eventuelle Mischung verschiedener Beiträge lässt sich hieraus nicht ableiten.

Diese aus früheren winkelabhängigen Absorptionsmessungen bekannten Resultate konnten hier bestätigt werden. Interessant ist nun das Verhalten der Ti $KL_{2,3}L_{2,3}$ Augeremission im Bereich dieser Vor-Maxima, deren Energieverteilung hochaufgelöst gemessen wurde. Bei einer Photonenenergie weit oberhalb der K-Kante zeigt das Augerspektrum mehrere Linien aufgrund der atomaren Multiplettaufspaltung. Hier soll nur die intensivste Linie, $KL_2L_3(^1D_2)$, betrachtet werden, die eine kinetische Energie von (4006.3 ± 1) eV besitzt. Die Energieverteilung der Elektronen im Bereich dieser Linie als Funktion der Anregungsenergie für die beiden Messgeometrien zeigt Abbildung 61. Die Anregungsenergie ist jeweils relativ zur Position des mittleren Maximums (A_2) angegeben.

Im Bereich der Absorptionskante ist die 1D_2 Augerlinie in drei Komponenten (Q_1 , Q_2 , D) aufgespalten, deren Intensitäten mit der Anregungsenergie und Messgeometrie variieren. Komponente D besitzt zunächst eine konstante Bindungsenergie, die bei etwa $\Delta h\nu = 0$ in die konstante kinetische Energie des normalen Augerzerfalls übergeht (Auger-Raman Prozess). In guter Näherung folgt die Intensität dieser Linie dem Verlauf der Absorption oberhalb der Kante. Dagegen haben Q_1 und Q_2 eine konstante Bindungsenergie und zeigen ein resonanzartiges Verhalten bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Durch eine geeignete Anpassung des Spektrums als Summe dreier Linien lassen sich die individuellen Intensitäten separieren (Abb. 62).

Während Q_1 maximale Intensität im Maximum A_1 besitzt, liegt das Intensitätsmaximum von Q_2 zwischen A_1 und A_2 . Linie D zeigt eine Überhöhung an der Position von A_2 und folgt für höhere Photonenenergien dem Verlauf der Absorption. Das Maximum A_2 besitzt demnach sowohl dipolare als auch quadrupolare Beiträge.

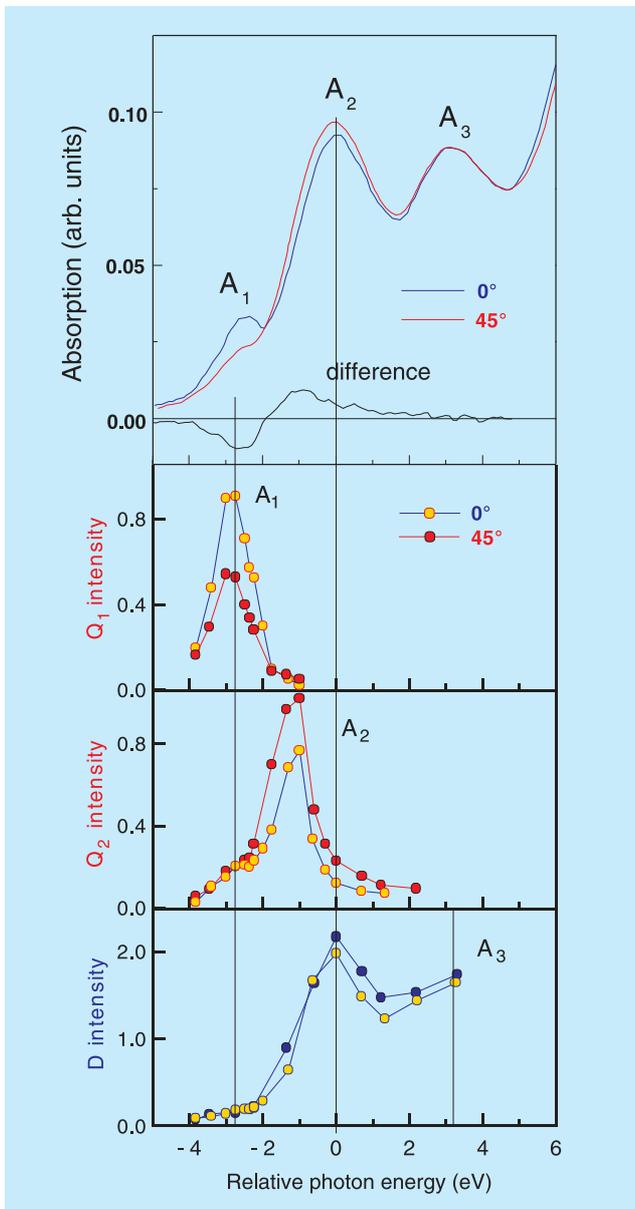


Abbildung 62: Oben: Absorptionsspektren im Bereich der Vor-Maxima für verschiedene Einfallswinkel der Photonen (normiert auf die Absorption oberhalb der Ti K-Kante). Die Maxima A_1 und A_2 zeigen eine gegenläufige Intensitätsvariation mit dem Winkel, die auf quadrupolare Übergänge zurückzuführen ist. Unten: Intensitäten der drei Komponenten der Ti $KL_2L_3(^1D_2)$ Augerlinie (Q_1 , Q_2 , D) aus Abbildung 61 als Funktion der Anregungsenergie relativ zur Position des mittleren Maximums A_2 . Zu beachten ist insbesondere die unterschiedliche Modulation von Q_1 und Q_2 in Abhängigkeit vom Photoneinfallswinkel.

Komponente D wird interpretiert als normaler Augerübergang, der einer dipolaren Anregung ($1s \rightarrow np$) folgt. Dies ergibt sich zum einen aus der Winkelunabhängigkeit des Intensitätsverlaufs, zum anderen aus der Variation der Energieposition (siehe oben). Entsprechend können Q_1 und Q_2 quadrupolaren Übergängen zugeordnet werden. Da ihre Bindungsenergien jeweils konstant sind und geringer als die Bindungsenergie von D, werden sie interpretiert als „Spectator“-Augerübergänge nach Anregung des $1s$ Elektrons in lokalisierte unbesetzte Ti d-Zustände. Diese Energieminderung ist Folge der Abschirmung des $1s$ Rumpfloches durch die kompakten d-artigen Zustände, die effektiver ist als die der p-artigen Zustände. Der quadrupolare Charakter wird ebenfalls deutlich durch die ausgeprägte winkelabhängige Intensitätsvariation (Abb. 62).

Bemerkenswert ist das gegenläufige Verhalten der Intensitäten in den beiden Messgeometrien. Ein Vergleich mit den Quadrupolauswahlregeln ergibt, dass Q_1 einer Anregung in t_{2g} -artige Zustände und Q_2 einer Anregung in e_g -artige Zustände entspricht. Die gemessene Energiedifferenz (2.0 eV) ist in erster Näherung ein Maß für die Kristallfeld-Aufspaltung der d-Zustände. Dies gilt auch für die Energiedifferenz der Resonanzmaxima von Q_1 und Q_2 , die mit 1.75 eV allerdings etwas geringer ist. Berücksichtigen muss man hier das unterschiedliche Abschirmverhalten der Kristallfeld-aufgespaltenen d-Zustände.

Die kombinierte Betrachtung der drei Intensitätsverläufe für Q_1 , Q_2 und D zeigt, dass die Absorptionsstruktur A_1 ausschließlich quadrupolaren und A_3 ausschließlich dipolaren Ursprungs ist, während A_2 durch beide Beiträge beeinflusst wird. Mit der resonanten Augerspektroskopie können die einzelnen Beiträge mit hoher Empfindlichkeit und Selektivität identifiziert und in Grenzen auch quantifiziert werden, was anhand der integralen Absorptionskantenstruktur nicht möglich ist. Dies wird vor allem am Beispiel der Linie Q_2 deutlich, die eine wohldefinierte Quadrupolanregung identifiziert, die jedoch im Absorptionsspektrum nicht als separate Struktur in Erscheinung tritt. Da die Quadrupolanteile in den Augerspektren auch durch eine unterschiedliche Elektronenenergie und Resonanzenergie charakterisiert sind, lassen sich zum Beispiel auch nicht-kristalline Systeme untersuchen, bei denen winkelabhängige Messungen versagen.

Experimente an Atomen und Clustern mit FEL-Strahlung

Wie bereits im letzten Jahresbericht dargestellt, konnten erste erfolgreiche Experimente mit dem Freielektronen Laser durchgeführt werden. Die Entwicklung von intensiven Lasern hat in den letzten Jahren ganz neue Forschungsfelder in der Physik und Chemie erschlossen und große Bereiche der optischen Technologie revolutioniert. Der VUV FEL ermöglicht es, erstmals Experimente mit hochintensiver Strahlung bei kurzen Wellenlängen im VUV-Spektralbereich durchzuführen. Bisher waren leistungsstarke Laser auf den optischen und angrenzenden ultravioletten Spektralbereich begrenzt. Der VUV FEL erlaubt damit die Untersuchung optisch nicht-linearer Prozesse wie beispielsweise die Multiphoton-Ionisation. Solche Untersuchungen haben das Ziel, die Wechselwirkung extrem intensiver VUV-Pulse mit Materie zu studieren. Erste Experimente wurden an Edelgasatomen und -clustern durchgeführt. Im Frühjahr 2002 konnte neben der Flugzeitmassenspektroskopie zum Nachweis der Ionisationsprodukte auch die Photoelektronenspektroskopie zur Analyse der Wechselwirkung der FEL-Strahlung mit Atomen und Clustern eingesetzt werden. Die Photoemission erlaubt es, direkte Information über den Ionisationsprozess zu gewinnen.

Die Experimente wurden in einer Molekularstrahlapparatur im Tunnel des TTF-Beschleunigers (Phase I) durchgeführt. Ein gepulster Strahl von Edelgasclustern wird durch die Expansion eines Gases bei hohem Druck durch eine kleine Düse hergestellt. Die Größe der Cluster kann durch den Druck an der Düse kontrolliert werden. Die FEL-Strahlung mit einer Wellenlänge von 98 nm (Bandpass 0.5 nm) wird mit einem elliptischen Spiegel auf den Clusterstrahl fokussiert. In dem Fokus beträgt die Leistungsdichte bei einer Pulsdauer von etwa 100 fs bis zu 10^{14} W/cm². Sie kann um zwei Größenordnungen reduziert werden, indem der Clusterstrahl aus dem Fokus bewegt wird. Die dabei erzeugten Ionen und Elektronen wurden mit Flugzeitspektrometern nachgewiesen. Massen- und Photoelektronenspektren wurden Puls für Puls aufgenommen und anschließend abhängig von der Intensität der FEL-Strahlung sortiert.

Cluster zerfallen bei der Bestrahlung von einigen 10^{13} Watt/cm² vollständig in einfach oder mehrfach gela-

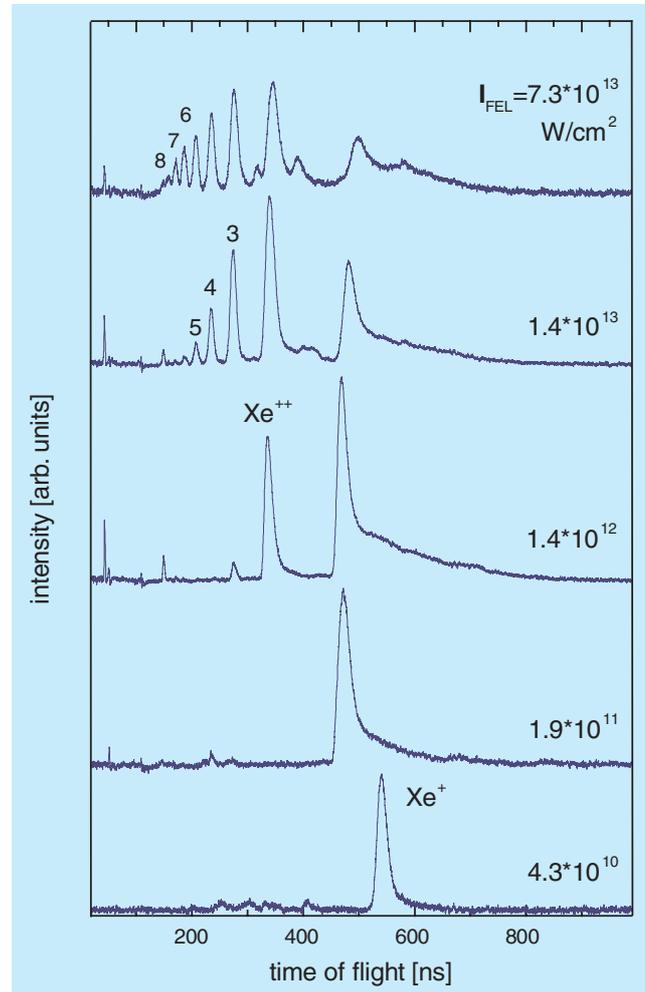


Abbildung 63: Flugzeitmassenspektren, die nach der Ionisation von Xenonclustern aus 1500 Atomen (Mittelwerte der Größenverteilung) bei verschiedenen Intensitäten aufgenommen wurden. Die einzelnen Linien können atomaren Xenon-Ionen mit kinetischen Energien von einigen hundert eV zugeordnet werden. Die jeweiligen Leistungsdichten I_{FEL} sind in der Abbildung angegeben.

dene atomare Bruchstücke (Abb. 63). Die Linien im Massenspektrum in Abbildung 63 sind stark verbreitert und zum Teil aufgespalten. Dies lässt sich mit der hohen kinetischen Energie der Ionen erklären. Aus der Verbreiterung der Linien und der Aufspaltung kann die Energie der Ionen bestimmt werden. Sie nimmt mit dem Ladungszustand zu und beträgt bis zu 2.5 keV bei Xe^{7+} . Bei der Ionisation werden einzelne atomare

Ionen erzeugt, die sich aufgrund der repulsiven Wechselwirkung abstoßen (Coulomb-Explosion). Die Ionisationsprozesse hängen stark von der Leistungsdichte der Strahlung ab. Bei reduzierter Leistungsdichte nimmt die Intensität von hochgeladenen Ionen ab. Dies zeigt, dass erst bei den hohen Leistungsdichten optisch nichtlineare Prozesse in den Clustern induziert werden. Bei Xenonclustern aus 2000 Atomen werden mit dem FEL bis zu 400 eV pro Atom deponiert, dies entspricht der Absorption von etwa 30 Photonen pro Atom. Selbst bei einer verringerten Leistungsdichte von 10^{11} W/cm² wird noch die Coulomb-Explosion der Cluster beobachtet. Bei Infrarot-Lasern wird zum Vergleich eine mehr als 100mal höhere Leistungsdichte zur Explosion der Cluster benötigt.

Um die Absorption und den Ionisationsmechanismus zu verstehen, wurden Simulationsrechnungen für kleine Cluster durchgeführt. Die Bewegung der Elektronen im Feld der anderen Elektronen, der positiven Ionenrümpfe und des elektrischen Feldes der FEL-Strahlung wurde numerisch in Schritten von Bruchteilen von fs berechnet. Abbildung 64 zeigt die Trajektorien von Elektronen in Xe₁₃ Clustern, die mit 100 fs langen Pulsen bestrahlt wurden. Die Elektronen bewegen sich auf komplizierten Bahnen durch den Cluster, bevor sie genug Energie aus dem Strahlungsfeld aufgenommen haben, um den Cluster zu verlassen. Die Elektronen werden bei der Beleuchtung mit VUV-Strahlung (98 nm Wellenlänge) isotrop emittiert. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich um eine thermische Elektronenemission handelt. Analoge Rechnungen für infrarotes Licht (800 nm Wellenlänge) zeigen eine klare Vorzugsrichtung der Elektronenemission in Richtung der Polarisationsrichtung des FELs. Bei infraroter Strahlung werden die meisten Elektronen bereits während des ersten optischen Zyklus des Lasers feldionisiert.

Die Simulationen belegen, dass der Ionisationsmechanismus bei kurzen Wellenlängen deutlich anders ist. Bei den hohen Frequenzen im VUV wechselt das elektrische Feld so schnell die Richtung, dass die Elektronen keine Zeit haben, während einer optischen Periode aus dem Coulomb-Feld der Ionenrümpfe zu entkommen. Mit Hilfe der klassischen Rechnungen konnte darüber hinaus die Absorption der Cluster bestimmt werden. Die experimentell ermittelten Werte von einigen hundert eV pro Atom liegen deutlich oberhalb der berechneten Werte von 25–85 eV pro Atom.

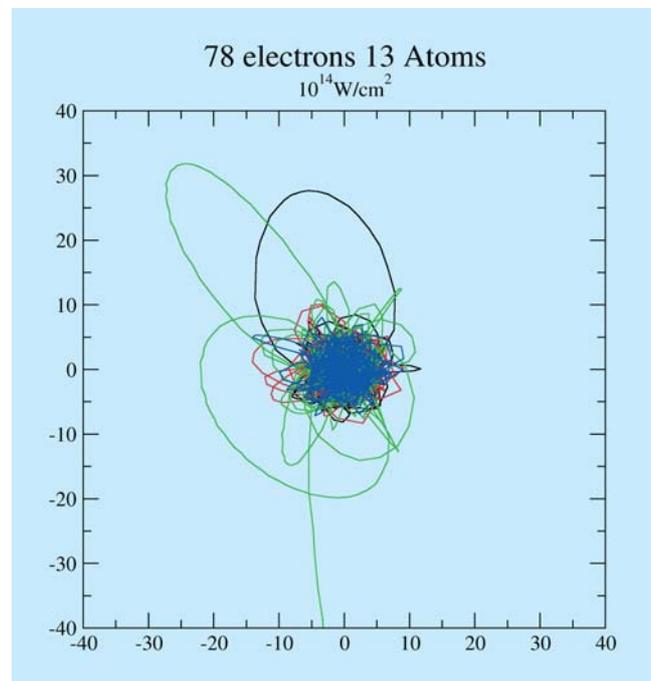


Abbildung 64: *Klassische Simulation von Elektronen-Trajektorien für einen Xe₁₃ Cluster, der von einem 100 fs langen VUV-Puls mit 10^{14} W/cm² Leistungsdichte bestrahlt wurde. Die Position der positiven Ionen wurde während der Simulation konstant gehalten. Die Skala ist in Å. Verschiedene Farben entsprechen verschiedenen Elektronen.*

Eine quantenmechanische Beschreibung der Absorption dürfte bei diesen hohen Photonenenergien weiteren Aufschluss über den Absorptionsmechanismus geben. Die Interpretation einer thermischen Elektronenemission wird durch die gemessenen Photoelektronenspektren bestätigt, die einen nahezu exponentiellen Abfall der kinetischen Elektronenenergien zu hohen Werten zeigen. Die im optischen Spektralbereich dominante Feldionisation durch das elektrische Wechselfeld des Lasers ist im VUV ohne Bedeutung.

Die Untersuchungen belegen, dass auch bei kurzen Wellenlängen optisch nichtlineare Prozesse eine wichtige Rolle spielen. Weiterführende Experimente fanden kurz vor Ende der Phase I im Frühjahr 2002 statt. Sie zeigen, dass sich mit dem VUV FEL auch Multiphoton-Prozesse in Atomen und Molekülen induzieren lassen. Der VUV FEL eröffnet damit ein weites Feld für zukünftige Untersuchungen.

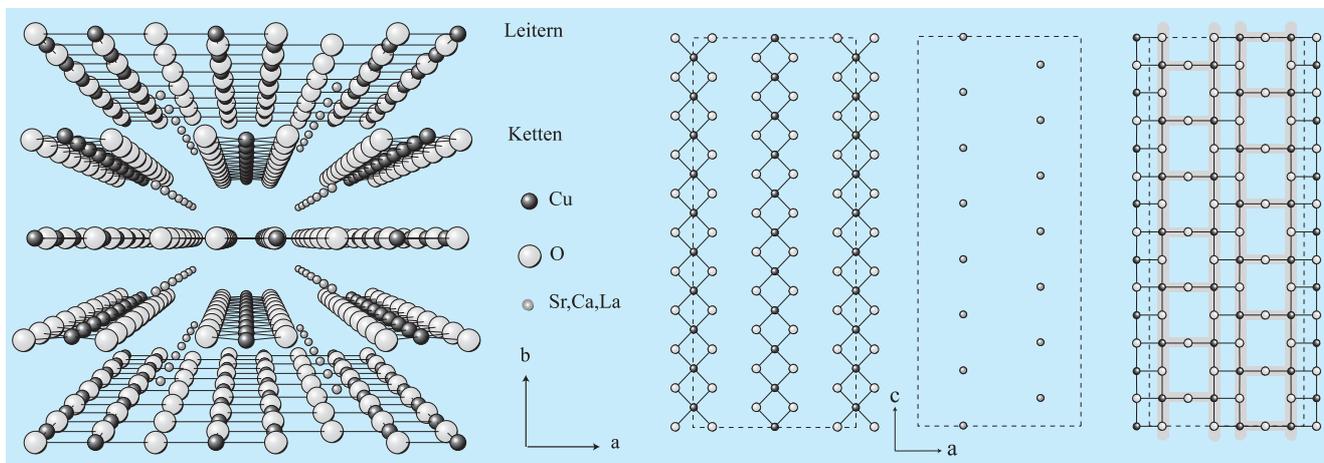


Abbildung 65: Links: Räumliche Darstellung der Struktur von $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Rechts: Aufsicht auf die Struktur der Ketten (links) und der Leitern (rechts). Beide sind durch eine Sr-Schicht miteinander verbunden (Mitte).

Strukturelle Modulationen in $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ und deren Beziehung zur Ladungsordnung

Materialien aus Spin-Leitern und Spin-Ketten stoßen derzeit auf großes Interesse in der Festkörperphysik, da deren strukturelle Grundbausteine, Einheiten aus CuO_2 , denen der Hochtemperatur-Supraleiter sehr ähnlich sind. Während die Hochtemperatur-Supraleiter aus einem zweidimensionalen Netzwerk von CuO_2 -Einheiten aufgebaut sind, bilden diese in Spin-Ketten eine eindimensionale Struktur. Zwei Spin-Ketten bilden eine Spin-Leiter, deren Struktur zwischen der eindimensionalen Kette und den zweidimensionalen Netzwerken einer Ebene liegt. Der Magnetismus spielt hier eine besondere Rolle, wie der Name bereits andeutet. An diesen Systemen lässt sich deshalb besonders das Wechselspiel von Spinfreiheitsgraden mit Ladungsfreiheitsgraden und deren Anregungen experimentell studieren und direkt mit Ergebnissen aus Modellrechnungen vergleichen. Vermutlich tragen solche Anregungen auch zum Mechanismus der Supraleitung bei.

$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ist ein Material, in dem sowohl Ketten als auch Leitern in geschichteter Abfolge entlang der kristallographischen b-Achse auftreten, wobei die ausgezeichnete Richtung der Ketten und Leitern senkrecht

dazu steht (Abb. 65). Dieses System ist insbesondere interessant, da unter Druck und teilweiser Ersetzung von Sr-Atomen durch Ca-Atome ein supraleitender Zustand mit einer Sprungtemperatur von 12 K beobachtet wurde. In dieser Arbeit sind die strukturellen Veränderungen des Materials, die auf das Auftreten von Ladungsordnung hindeuten, untersucht worden. Man kann davon ausgehen, dass die Ladungsträger bei tiefer Temperatur lokalisiert sind, da die Valenz von Cu im Mittel 2.25 beträgt und bei tiefen Temperaturen ein isolierender Zustand beobachtet wird. Messungen der Röntgenabsorption und der optischen Leitfähigkeit weisen darauf hin, dass sich von den sechs überschüssigen Löchern pro Formeleinheit fünf in den Ketten befinden und eins in den Leitern lokalisiert ist. Ferner wurde bei NMR-Experimenten bei Temperaturen unterhalb 200 K eine Aufspaltung der Resonanzlinie der Ketten beobachtet, welche auf die Koexistenz von zwei verschiedenen Kupfer-Plätzen hindeutet. Auf dem einen Platz befindet sich dann ein Kupfer mit Spin 1/2 im Valenzzustand 2+, auf dem anderen Platz bildet das Kupfer-Ion zusammen mit einem zusätzlichen Loch einen nicht-magnetischen Zustand, ein so genanntes Zhang-Rice Singulett. Oberhalb von 200 K verschwindet diese Linienaufspaltung und es wird vermutet, dass thermische Fluktuationen für den ungeordneten Zustand verantwortlich sind. Auch Raman-Messungen sprechen für eine Lokalisation von La-

dungsträgern und eine Aufhebung der Translationsinvarianz der Ketten.

Erstaunlicherweise ist bisher nur durch Untersuchungen mit lokalen Sonden auf einen ladungsgeordneten Zustand geschlossen worden. Ladungsordnung lässt sich auch mit Hilfe von Röntgenbeugung durch das Auftreten von Satellitenreflexen nachweisen. Diese Reflexe deuten auf strukturelle Verzerrungen hin, welche durch die Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger mit der Umgebung verursacht werden. Dabei zeigt die Position der Satellitenreflexe, die man auch Überstrukturreflexe nennt, die Periode der Verzerrung an, während die Intensität dieser Reflexe ein Maß für die Stärke der Verzerrung ist. Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie lässt sich mit Röntgenbeugung auch die Anordnung der Ladungsträger im Kristallgitter untersuchen und damit Information über deren Wechselwirkungen gewinnen.

Ein $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ Einkristall wurde mit hochenergetischer (100 keV) Röntgenbeugung charakterisiert. Das Experiment wurde an der Hochenergiebeamline BW5 am HASYLAB durchgeführt. Der Photonenfluss wurde mit Hilfe von SiGe-Gradientenkristallen als Monochromator und Analysator optimiert. Die Verwendung der harten Röntgenstrahlung mit Eindringtiefen von einigen Millimetern in die Probe gewährleistet, dass Volumeneigenschaften studiert werden, und Verunreinigungen an der Probenoberfläche keinen Einfluss haben.

Abbildung 66 zeigt eine Messung entlang (0,0,1) bei 10 K und 270 K, wobei die Indizierung hier und im Folgenden in Einheiten der Ketten vorgenommen wird. Neben dem Braggreflex der Ketten bei $l = 2$, mit etwa 10^7 counts/sec im Maximum (in Abb. 66 nicht gezeigt), findet man bei 270 K eine Reihe von Überstrukturreflexen, wie zum Beispiel bei $l = 2.19$. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, dass nur die Ketten durch Ladungsordnung verzerrt sind, zeigt sich, dass diese Überstrukturreflexe von Verzerrungen sowohl in den Leitern als auch in den Ketten stammen. Außerdem lassen sich auch Überstrukturreflexe bis zu sehr hohen Ordnungen beobachten (in Abb. 66 mit Ziffern gekennzeichnet). Die Periode dieser Verzerrung ergibt sich aus der Differenz der Gitterkonstanten der Ketten und der Leitern und beträgt 3.32 Einheitszellen der Ketten. Bei dieser Verzerrung handelt es sich um eine annä-

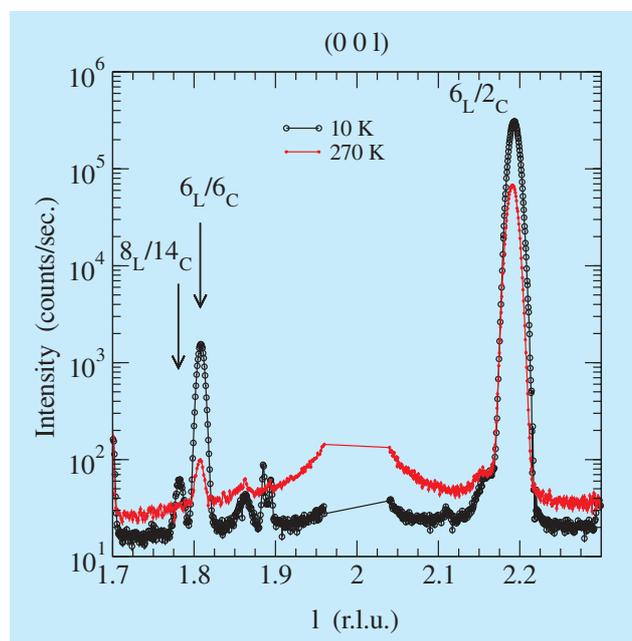


Abbildung 66: Messungen entlang (0,0,1) bei 10 K und 270 K. Der Index l bezeichnet Ketteneinheiten, der Braggreflex der Kettenstruktur liegt bei (0,0,2) und wurde in diesen Scans ausgelassen. Die Nummern zeigen die Ordnung der Überstrukturreflexe der Ketten (C) bzw. Leitern (L).

hernd sinusförmige Auslenkung der Atome entlang der c-Achse.

Bei 10 K wird ein deutlicher Anstieg der Intensität der Überstrukturreflexe höherer Ordnungen beobachtet, während sich deren Position nicht ändert. Das Anwachsen der Reflexe hoher Ordnung lässt sich auf eine Änderung der Form der Modulation zurückführen, die nun erheblich von der Sinusform abweicht. Diese geänderte Modulation bei 10 K wird auf das Auftreten einer Ladungsvaleanzordnung zurückgeführt. Auch zeigen die Messungen, dass die Ladungsträger Gitterplätze bevorzugen, auf denen der Energieaufwand für eine Gitterverzerrung minimal ist. Die Ladungsordnung passt sich also der strukturellen Modulation an. Abbildung 67 zeigt die Temperaturabhängigkeit zweier Überstrukturreflexe sechster Ordnung. Eine Zunahme der Intensität deutet sich bei etwa 200 K an. Diese Temperaturabhängigkeit stimmt gut mit der in NMR-Experimenten beobachteten Aufspaltung im Spektrum überein.

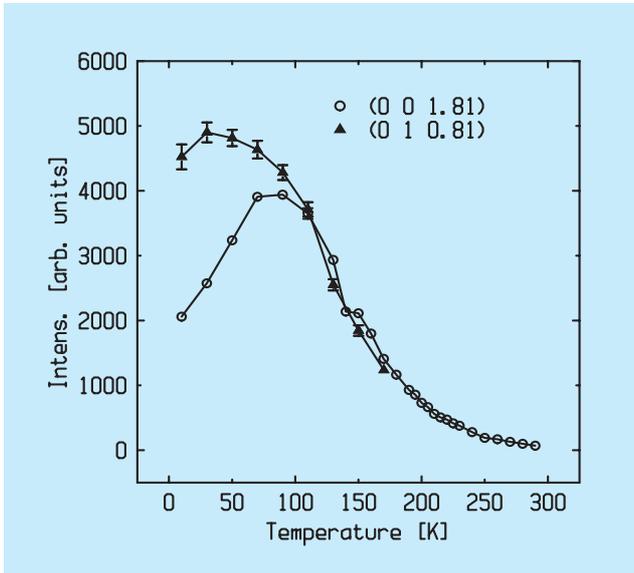


Abbildung 67: Temperaturabhängigkeit zweier Überstrukturreflexe sechster Ordnung.

Es wurden auch Korrelationen zwischen den Leitern und Ketten anhand der Streuprofile der Bragg-Reflexe untersucht. Abbildung 68 zeigt eine Messung des (0,0,2) Ketten-Bragg-Reflexes senkrecht zur Kettenrichtung wiederum bei Temperaturen von 270 K und 10 K. Bei 270 K wird ein sehr breites Streuprofil beobachtet, bei dem die Intensität nur wenig entlang k variiert. Im Gegensatz dazu ist das Reflexprofil entlang der Kettenrichtung 1 immer scharf. Ein scharfes Reflexprofil deutet auf eine wohlgeordnete Periodizität im Gitter hin, während ein breiter Peak ein Hinweis für eine ungeordnete Struktur darstellt. Daher ergeben die obigen Beobachtungen, dass benachbarte Ketten nur sehr schwach untereinander korreliert sind, aber eine wohldefinierte Periode in Kettenrichtung besitzen. Solch eine Unordnung zwischen den Ketten lässt sich zum Beispiel auf dynamische Fluktuationen zurückführen. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit zeigt, dass es sich dabei um Gitterschwingungen handelt. Bei 10 K sieht das Streubild deutlich anders aus. Die Intensität in den Ausläufern des Reflexes nimmt deutlich ab, während die Peak-Intensität bei $k = 0$ um zwei Größenordnungen anwächst. Eine genauere Analyse des Streuprofiles zeigt, dass sich dieses nur mit zwei Komponenten beschreiben lässt: einer scharfen Komponente, welche vom geordneten Gitter der Ketten stammt, und einer breiten Kompo-

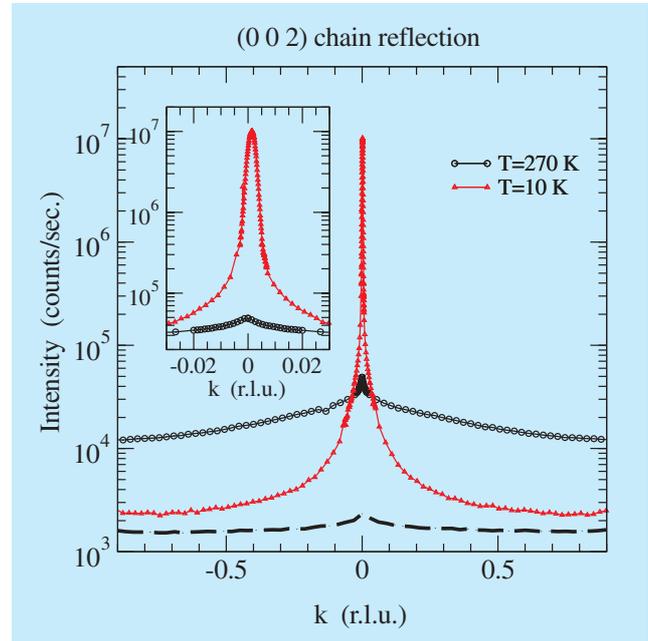


Abbildung 68: Reflexionsprofil des (0,0,2) Kettenreflexes entlang der k -Richtung bei 10 K und 270 K. Bei hoher Temperatur deutet die breite Streuverteilung auf Unordnung zwischen den Ketten hin. Bei 10 K verringert sich der ungeordnete Anteil. Die gebrochene Linie zeigt den Untergrund. Der zentrale Bereich der Messung ist im Einsatz vergrößert dargestellt.

nente, die auf Gitterschwingungen zurückzuführen ist. Während bei hoher Temperatur einzelne Ketten voneinander entkoppelt vorliegen und eine eindimensionale Struktur bilden, gehen bei tiefer Temperatur die Ketten zum Teil in ein dreidimensional geordnetes Gitter über. Das Gitter der Leitern zeigt im Gegensatz zum Kettengitter keinen großen Unterschied in der Streuverteilung bei 270 K und 10 K. Jedoch besteht auch hier das Reflexprofil aus zwei Komponenten. Die breite Komponente in der Leiterstruktur lässt sich vermutlich auf eine Kopplung zwischen den Ketten und Leitern zurückführen.

Da sich sowohl die Intensität der Überstrukturreflexe hoher Ordnung als auch die Intensität der thermisch diffusen Streuung bei etwa 200 K stark ändern, liegt die Vermutung nahe, dass beide Effekte zusammenhängen. Eine Lokalisation von Ladungsträgern in den Ketten würde in der Tat die Kopplung zwischen den Ketten aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ver-

stärken und dadurch die Dynamik der Gitterschwingungen dämpfen. Diese Hypothese deckt sich mit den Beobachtungen mit NMR Spektroskopie.

Bei der Untersuchung der Gitterverzerrungen in $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ wurde gezeigt, dass in der Nähe von Raumtemperatur sowohl das Leiter-Gitter als auch das Ketten-Gitter aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter der Ketten und Leitern verzerrt sind. Bei tiefen Tempe-

raturen unterhalb 200 K tritt eine zusätzliche Verzerrung auf, die mit einer Ladungsordnung identifiziert wird. Die Ladungsträger passen sich hier in die vorhandene Modulation ein und verzerren diese damit noch weiter. Aufgrund dieser Ladungsordnung wird die dynamische Mode in den Ketten gedämpft und die Kopplung zwischen den Ketten erheblich verstärkt. Es wäre sehr interessant, das thermische Anregungsspektrum der Ketten direkt zu untersuchen.