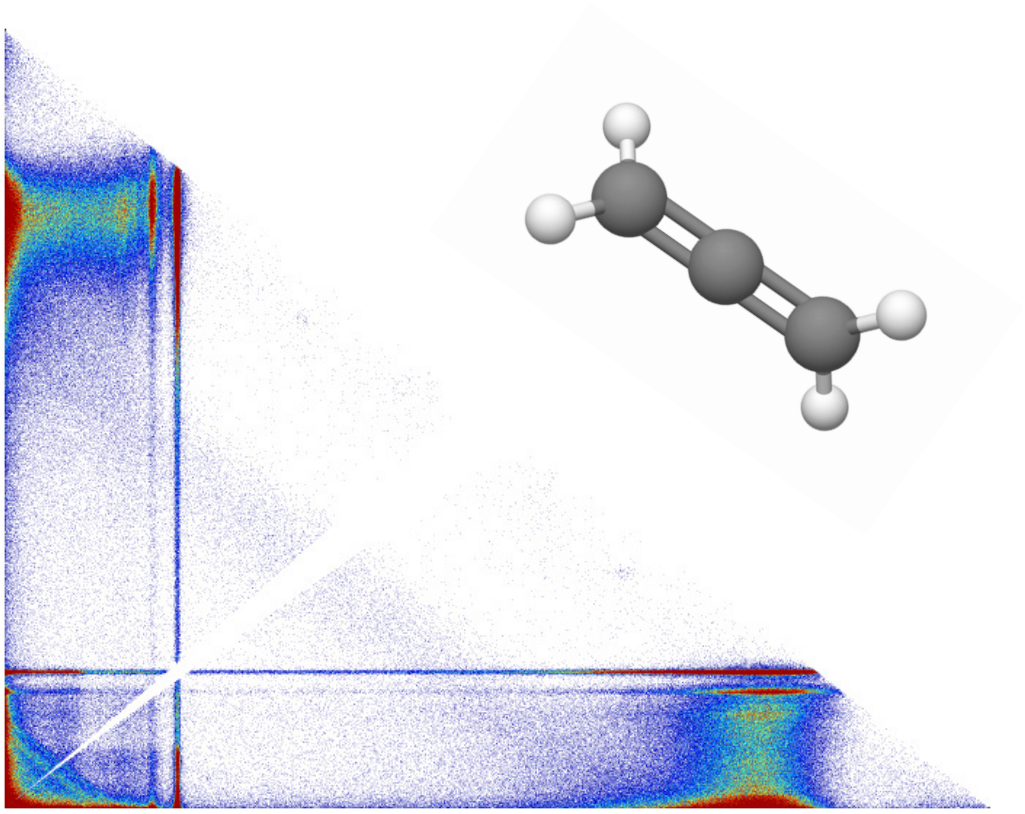
CHALMERS

GÖTEBORGS UNIVERSITET



Dubbeljonisation av allen med hjälp av högenergetiska fotoner

Undersökning av valensdubbeljonisation och Augerspektra av allen

Ugnė Miniotaitė[1], Emma Forsmalm[2], Malin Forsmalm[2]

[1] Institutionen för fysik, Chalmers tekniska högskola
[2] Institutionen för fysik, Göteborgs Universitet

Uppsats för avläggande av naturvetenskaplig kandidatexamen med huvudområdet fysik, 180 hp, Grundnivå

Göteborg, Sverige 2020

Dubbeljonisation av allen med hjälp av högenergetiska fotoner

Undersökning av direkt dubbeljonisation och Augerspektra av allen

Ugnė Miniotaitė[1], Emma Forsmalm[2] och Malin Forsmalm[2]

[1] Institutionen för fysik, Chalmers tekniska högskola
[2] Institutionen för fysik, Göteborgs Universitet



CHALMERS



GÖTEBORGS UNIVERSITET

Göteborg, Sverige 2020

Dubbeljonisation av allen med hjälp av högenergetiska fotoner
Ugnė Miniotaitė, Emma Forsmalm och Malin Forsmalm

© Ugnė Miniotaitė, Emma Forsmalm och Malin Forsmalm, 2020.

Handledare: Veronica Ideböhn, Richard Squibb & Raimund Feifel, Institutionen för fysik, Göteborgs Universitet
Examinator: Jan Swenson, Institutionen för fysik, Chalmers tekniska högskola
Examinator: Lena Falk, Institutionen för fysik, Chalmers tekniska högskola
Examinator: Martina Ahlberg, Institutionen för fysik, Göteborgs Universitet

Institutionen för fysik, Chalmers tekniska högskola
Institutionen för fysik, Göteborgs Universitet
Göteborg, Sverige 2020

Omslagsbild: Ett Augerspektra av allen för mätning vid 351 eV och allenmolekylen.

Typsatt i LaTeX
Tryckt av Göteborgs Universitet
Göteborg, Sverige 2020

Dubbeljonisation av allen med hjälp av högenergetiska fotoner

Undersökning av valensdubbeljonisationoch Augerspektra av allen

Ugnė Miniotaitė, Emma Forsmalm och Malin Forsmalm
Institutionen för fysik, Chalmers tekniska högskola
Institutionen för fysik, Göteborgs universitet

Sammandrag

Detta arbete presenterar en studie om dubbeljonisation av molekylen allen vid absorption av högenergetiska fotoner. Vi undersöker i denna rapport valensdubbeljonisation och Augerprocesser hos allen. Syftet är att jämföra dubbbeljonisationenergier hos allen med teoretiskt beräknade värden och kunna relatera resultaten till dubbeljonisation och Augerprocesser hos den reaktiva molekylen HNCO.

Spektroskopimetoden som använts kallas TOF-PEPECO och grundas i att emitterade elektroners flygtider mäts, samt identifierar de korrelerade elektronerna från jonisationshändelserna. För att kunna undersöka Augerprocesser har fotonenergier på över 300 eV använts, medan direkt dubbeljonisation kan uppnås redan vid lägre energier och där har energier mellan 40,81 eV och 110,0 eV använts. Den lägsta experimentellt erhållna dubbeljonisationsenergin har uppmätts till $27,9 \pm 0,3$ eV. Totalt kunde fem dubbeljonisationstoppar urskiljas inom intervallet 27,9 eV till 47,9 eV. För att kunna tolka de senare topparna mer ingående krävs fortsatta teoretiska studier.

Mätningarna på Augerstrukturen stödjer den lägsta experimentellt uppmätta vertikala dubbeljonisationenergin. Vi kan även se att allen har väldigt många repulsiva exciterade dubbeljonisationstillstånd. Från jämförelser mellan HNCO och allen framgår det att kvantmekaniska beräkningar och simuleringar på molekylerna är nödvändiga för att med säkerhet kunna förklara deras likheter och olikheter i dubbeljoniserade tillstånd samt kartlägga deras elektronstrukturer.

Nyckelord: allen, dubbeljonisation, Auger, synkrotron

Double ionisation of allene using highly energetic photons

A study of valence double ionisation and Auger spectrum of allene

Ugnė Miniotaitė, Emma Forsmalm och Malin Forsmalm
Department of Physics, Chalmers University of Technology
Department of Physics, University of Gothenburg

Abstract

This thesis presents a study on double ionisation of the molecule allene by absorption of highly energetic photons. In this report we examine valence double ionisation and Auger processes of allene. The purpose of this is to be able to compare with theoretical double ionisation energies of allene and to relate the results to double ionisation and Auger processes of the reactive molecule HNCO.

The spectroscopy method used is called TOF-PEPECO, which is based on the measurements of electron times of flight and their correlation. In order to measure Auger processes photon energies above 300 eV have been used, while direct double ionisation was achieved at lower energies between 40,81 eV and 110,0 eV. The lowest experimentally measured vertical double ionisation energy is at $27,9 \pm 0,3$ eV. In total, five peakstructures were found in the range 27,9 eV to 47,9 eV. In order to interpret the latter in depth, further theoretical studies are required.

Measurements of the Auger structures support the lowest experimentally measured vertical double ionisation peak. We can also see that allene has many unstable excited double ionisation states. By comparing HNCO to allene we see that quantum chemical calculations and simulations of the molecules are necessary, in order to explain their similarities and dissimilarities in doubly ionised states and to also map out their electron structures.

Keywords: allene, double ionisation, Auger, synchrotron

Förord

Vi vill tacka alla som hjälpt oss under detta arbete och svarat på alla våra frågor. Ett extra stort tack till Veronica Ideböhn väglätt oss och hjälpt oss navigera koincidenskartornas djungel. Vi vill även tacka våra handledare Raimund Feifel och Richard Squibb för möjligheten att få åka och hjälpa till vid synkrotronanläggningen BESSY II i Berlin och lära oss från deras arbete.

Allengänget

Innehåll

1 Inledning **1**

2 Bakgrund **3**
2.1 Atomer . . . 3
2.2 Molekyler . . . 4
2.3 Spektroskopi . . . 6
2.4 Fotojonisation . . . 6
2.5 Dubbeljonisation . . . 8
2.5.1 Direkt dubbeljonisation . . . 8
2.5.2 Augereffekten . . . 9
2.6 Allen . . . 10

3 Experimentella metoder **13**
3.1 Ljuskällor . . . 14
3.1.1 Heliumlampa . . . 14
3.1.2 Synkrotronstrålning . . . 14
3.2 Mekanisk *Chopper* . . . 15
3.3 Differentialpump . . . 16
3.4 Magnetfält . . . 16
3.5 Provet och nål . . . 17
3.6 MCP-detektor . . . 17
3.7 Koincidensmätningar . . . 17

4 Dataanalys **19**
4.1 Flygtid till energi . . . 19
4.2 Kalibrering av uppställning . . . 19
4.3 Koincidensanalys . . . 22

5 Resultat **23**
5.1 Augereffekter . . . 23
5.2 Valensdubbeljonisation . . . 25

6 Diskussion **27**
6.1 Augereffekter . . . 27
6.2 Valensdubbeljonisation . . . 28
6.3 Jämförelse med HNCO . . . 31

7 Slutsats **33**

Referenser **35**

A Kalibrering **I**

B Energiförskjutning **VII**

C Augerkarta **IX**

Figurer

2.1 Elektronskalen (K och L) och delskalen (s och p) hos en kolatom. . . 4
2.2 Visualisering av en s-orbital och en p-orbital som är orienterad i z-led. 5
2.3 Molekylorbitaldiagram för en C_2-molekyl, där atomorbitalerna (AO) kan ses för vardera kolatom och molekylorbitalen (MO) för C_2-molekylen. 5
2.4 Till vänster visas potentialbrunnar som illustrerar grundtillståndet och det första exciterade tillståndet för en arbiträr stabil molekyl. Strecken i vardera potentialbrunn indikerar olika vibrationstillstånd. I bilden till höger visas fallet för en arbiträr instabil molekyl. 7
2.5 Exempel av direkt dubbeljonisation när en foton exciterar två elektroner samtidigt. Vänster bild visar fallet då ena elektronen kommer från ett inre skal och andra från ett valensskal och höger bild visar fallet då båda är valenselektroner. Den streckade linjen indikerar energinivån för jonisation. 8
2.6 Via fotojonisation skapas en vakans i K-elektronskalet. Vakansen i K-skalet fylls av en elektron från L-skalet. Den frigjorda energin exciterar då en elektron från M-skalet. Förloppet sker från vänster till höger. Den streckade linjen indikerar energinivån för jonisation. . . . 10
2.7 Allens molekylstruktur (C_3H_4). 11

3.1 Schematisk bild av den experimentella uppställningen som används för mätning av dubbeljonisation av allen. Elektronbanan är förstorad. 13
3.2 Illustration av hur en *wiggler* eller *undulator* böjer av elektronstrålen för att emittera strålning. 15
3.3 Schematisk bild av hur fältlinjerna i den magnetiska flaskan är formade. Elektronens bana är tydligt förstorad för att ge en mer överskådlig bild. 16

4.1 Syrgasspektra med numrerade flygtidstoppar för fotonenergierna 40,81 eV och 21,22 eV. Energierna för vardera numrerad topp kan ses i Appendix A. 20
4.2 Kurvanpassning efter syrgasens flygtidstoppar för fotonenergierna 40,81 eV och 21,22 eV. 21
4.3 Koincidenskarta för att illustrera utseende av fotolinjer, Augerelektronenergin och direkt dubbeljonisation. 22

5.1 Koincidenskarta för den kinetiska energin hos två elektroner. Fotonenergin för mätningen är 349,67 eV. 23
5.2 Intensitetspektra för kinetisk energi hos elektronerna för olika fotonenergi. Fotoelektronlinjerna är avkapade vid en femtedel av sin intensitet för att förtydliga Augerstrukturen. 24
5.3 Dubbeljonisationsspektra för fotonenergierna 40,81 eV, 100,0 eV och 110,0 eV. Energierna för de korresponderade linjerna är 28,9 eV (röd), 33,8 eV (blå streck), 40,2 eV (grön punkt), 44,0 eV (orange pilar) respektive 47,9 eV (svart streck och pilar) är markerade med linjer. Y-axlarna är skalade så att vardera spektra ska synas tydligt. 25
5.4 Dubbeljonisationsspektra för fotonenergin 40,81 eV och Augerspektra för fotonenergierna 300,12 eV och 349,67 eV. Energin för den svarta linjen är 27,9 eV. Y-axlarna är skalade så att vardera spektra ska synas tydligt. 26

6.1 Dubbeljoniseringsspektra vid fotonenergin 40,81 eV där Mebel och Bandrauks teoretiska värden är utmarkerade [13]. Där energierna 28,05 eV (röd) och 29,8 eV (grön streck) markerar Allen^{++} respektive Allen^{++}(90°vridning). Återstående energierna markerar de dubbeljoniserade tillstånd som inte längre är allen molekylen. Dessa energier är 28,9 eV (blå pil), 30,6 eV (orange streck och pil), 31,6 eV (svart punkt och pil) och 33,2 eV (lila streck/punkt pil) 30
6.2 Dubbeljonisationsspektra för allen och HNCO vid fotonenergierna 40,81 eVoch 100,0 eV. Axlarna för vardera spektra är skalade för att passa varandra. Bilden för HNCO-spektrat är tagen med tillåtelse från V. Axelsson, E. Johansson och A. Teichter [14]. 31
6.3 Augerspektra för HNCOs kolatom vid fotonenergin 316 eV och för allen vid 349,67 eV. Y-axlarna är skalade så att vardera spektra ska synas tydligt. Bilden för HNCO-spektrat är tagen med tillåtelse från V. Axelsson, E. Johansson och A. Teichter [14]. 32

A.1 Syrgasspektra med numrerade flygtidstoppar för fotonenergierna 40,81 eV och 21,22 eV. Energierna för vardera numrerad topp kan ses i Tabell A.1. II
A.2 Argonspektra med numrerade energitoppar för energier mellan 252 eV och 300 eV. Värdena på topparna samt deras tillståndsbeteckningar kan ses i Tabell A.2. III
A.3 Kryptonspektra med numrerade energitoppar för 110,0 eV. Värdena på topparna kan ses i Tabell A.3. IV
A.4 Anpassad kurva för flygtidstopparna hos argon och krypton. V

B.1 Fotoelektronlinjetoppar för mätning med 301 eV och 351 eV. VIII

C.1 Koincidenskarta för den kinetiska energin hos två elektroner samt summering av intensitet för att illustrera intensiteten av olika kinetiska energier. Fotonenergin för mätningen är 300,15 eV. IX

Tabeller

2.1 Beteckning av huvudkvanttal där bokstavsbeteckningen motsvarar sifferbeteckningen för skalen hos en atom. Bokstäverna fortsätter i alfabetisk ordning upp till bokstaven Q. 3
2.2 Banrörelsemängdsmomentet relaterar till bokstäverna som betecknar delskalen hos en atom. Bokstäverna fortsätter i alfabetisk ordning, med undantag för bokstaven j som inte används som beteckning av delskal och de bokstäver som redan använts. 4
2.3 Energier som krävs för att uppnå olika dubbeljonisationstillstånd från grundtillståndet av allenmolekylen. Energierna är utarbetade från studien av A.M. Mebel och A.D. Bandrauk [13], samt diskussion med vår forskningsgrupp och John Eland. Där asterisken markerar de dubbeljoniserade tillstånd som inte längre är allenmolekylen. 11

A.1 Kända värden för syrgas jonisationsenergi där numreringen av topparna korresponderar med Figur 4.1 och tillståndsbeteckningen för vardera topp är utskriven. [6] II
A.2 Kända värden för argons jonisationsenergi där numreringen av topparna korresponderar med Figur A.2 och tillståndsbeteckningen för vardera topp är utskriven. [15] III
A.3 Kända värden för kryptons kinetiska energi där numreringen av topparna korresponderar med Figur A.3. [15] IV
A.4 Kalibreringsparametrar beräknade utifrån data från mätningar vid Göteborg universitet och vid BESSY-II. V

1

Inledning

Fotoelektronspektroskopi är en metod som har använts i flera decennier för att studera material och processer grundat i elektronstruktur. Metoden går ut på att ett prov av molekyler eller atomer joniseras med hjälp av fotoner varpå de frisläppta elektronernas energi mäts. Elektronernas kinetiska energi kan till exempel erhållas genom att mäta deras flygtid i ett långt vakuumrör. [1]

Det är inte ovanligt att en ensam foton med hög energi exciterar två eller fler elektroner när den växelverkar med en atom eller molekyl. Om energin är tillräckligt hög kan dessa elektroner lämna atomen eller molekylen helt. Detta fenomen kallas flerfaldig jonisation, eller dubbeljonisation när det specifikt är två elektroner. Under de senaste årtionden har det bedrivits mycket forskning om flerfaldig jonisation för att kartlägga tillhörande elektronstrukturer.

För att fullständigt kunna kartlägga dubbel- och högre ordningars jonisationsprocesser krävs multipartikelkorrelationsmetoder, vilket skiljer sig från den traditionella elektronspektroskopimetoden. I den nya metoden detekteras två eller fler elektroner som samtidigt frigjorts under en process. Vi kommer att använda oss av och beskriva en metod där flygtiden hos de frigjorda elektronerna mäts för att undersöka olika slags dubbeljonisationsprocesser.

Dubbeljonisation hos atomer har studerats en hel del, medan dubbeljonisation hos molekyler fortfarande är relativt outforskat. Kolvätet allen är en molekyl där enkeljoniserade tillstånd tidigare undersökts, men inte flerfaldig jonisation. Allen har lika många elektroner som molekylen HNCO, där dubbeljonisation har undersökts. Att kunna jämföra dubbeljoniserade tillstånd hos dessa molekyler kan ge insikt om hur elektronstrukuren i molekylen påverkar dubbeljonisation.

Vi har undersökt direkt valensdubbeljonisation och indirekt dubbeljonisation via Augerprocesser av allen, samt jämfört resultaten med molekylen HNCO. Experimenten för att undersöka dubbeljonisation hos allen utfördes vid synkrotronljusanläggningen BESSY II i Berlin och i Göteborgs universitets egna laboratorium.

2

Bakgrund

I följande kapitel beskrivs viktiga begrepp och koncept för atomer och molekyler som behövs för förståelse av de nästkommande kapitlen. Även spektroskopi och jonisationsprocesser beskrivs samt en introduktion till molekylen allen.

2.1 Atomer

Enligt Niels Bohr kretsar elektronerna i en atom kring atomkärnan i olika elektronskal (n), vilket illustreras i Figur 2.1. Huvudkvantalet n definierar de olika skalen i en atoms elektronstruktur. Dessa skal har historiskt sett betecknats med bokstäver och den beteckningen används fortfarande inom exempelvis röntgenspektroskopi. Kvantmekaniken använder istället siffror för numrering av skalen. När skalen namnges börjar man inifrån kärnan och går sedan utåt [2]. Bokstäverna relaterar till siffror enligt Tabell 2.1.

Tabell 2.1: Beteckning av huvudkvanttal där bokstavsbeteckningen motsvarar sifferbeteckningen för skalen hos en atom. Bokstäverna fortsätter i alfabetisk ordning upp till bokstaven Q.

Huvudkvanttal (n)				
K	L	M	N	...
1	2	3	4	...

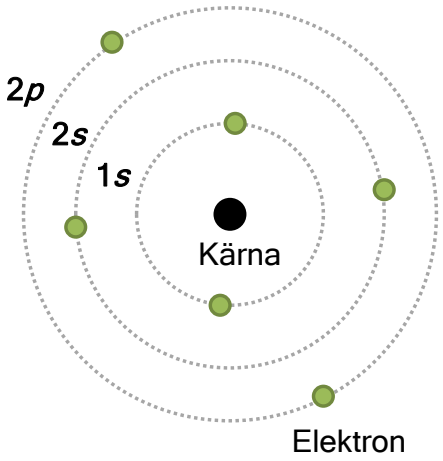
I varje skal finns det delskal (l), också kallat för banrörelsemängdsmomentet, vilket illustreras i Figur 2.1. Banrörelsemängdsmomentet l korrelerar till huvudkvanttalet n enligt

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1, \tag{2.1}$$

De värden på l som fås från ekvation (2.1) benämns med bokstäver enligt Tabell 2.2. [3, 4]

Tabell 2.2: Banrörelsemängdsmomentet relaterar till bokstäverna som betecknar delskalen hos en atom. Bokstäverna fortsätter i alfabetisk ordning, med undantag för bokstaven j som inte används som beteckning av delskal och de bokstäver som redan använts.

Banrörelsemängdsmoment (l)					
0	1	2	3	4	...
s	p	d	f	g	...



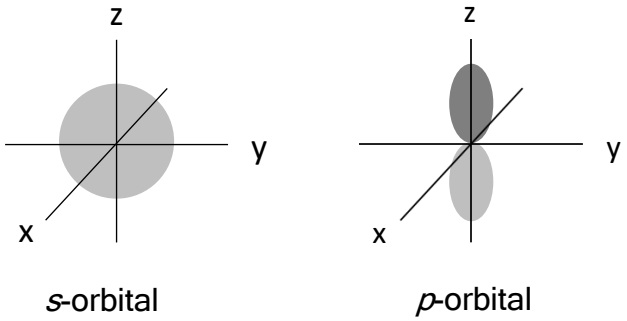
Figur 2.1: Elektronskalen (K och L) och delskalen (s och p) hos en kolatom.

Elektronerna i en atom påverkar också varandra. Deras vågfunktioner är inte oberoende av varandra och elektronernas lägen beror på influenser från andra närliggande elektroner. Detta fenomen kallas elektronkorrelation [4]. På grund av detta ändras elektronernas vågfunktion då en eller flera elektroner emitteras från en atom. Denna förändring, också kallad relaxation, medför att elektronernas repulsion gentemot varandra minskar för att kunna stabilisera atomen. [5]

2.2 Molekyler

När två eller flera atomer binder sig till varandra skapar de molekyler. När bindningen sker förändras strukturen av energinivåerna. Detta leder till att orbitaler från atomerna, som kan ses som elektronmoln, börjar överlappa och skapar molekylorbitaler. Molekylorbitalens utseende beror på hur atomorbitalerna i vardera atom ser ut. En visualisering av hur orbitalerna ser ut kan ses i Figur 2.2. p-orbitalens riktning i rummet kan vara i x-,y- eller z-led, och riktningen ger upphov till olika molekylorbitaler. [3]

När till exempel två $1s$- eller $2s$-orbitaler överlappar bildas en σ-molekylorbital. Detsamma händer när två $2p$-orbitaler orienterade i z-led överlappar. När två $2p$-orbitaler orienterade i x- eller y-led överlappar kommer de istället skapa en π-orbital.

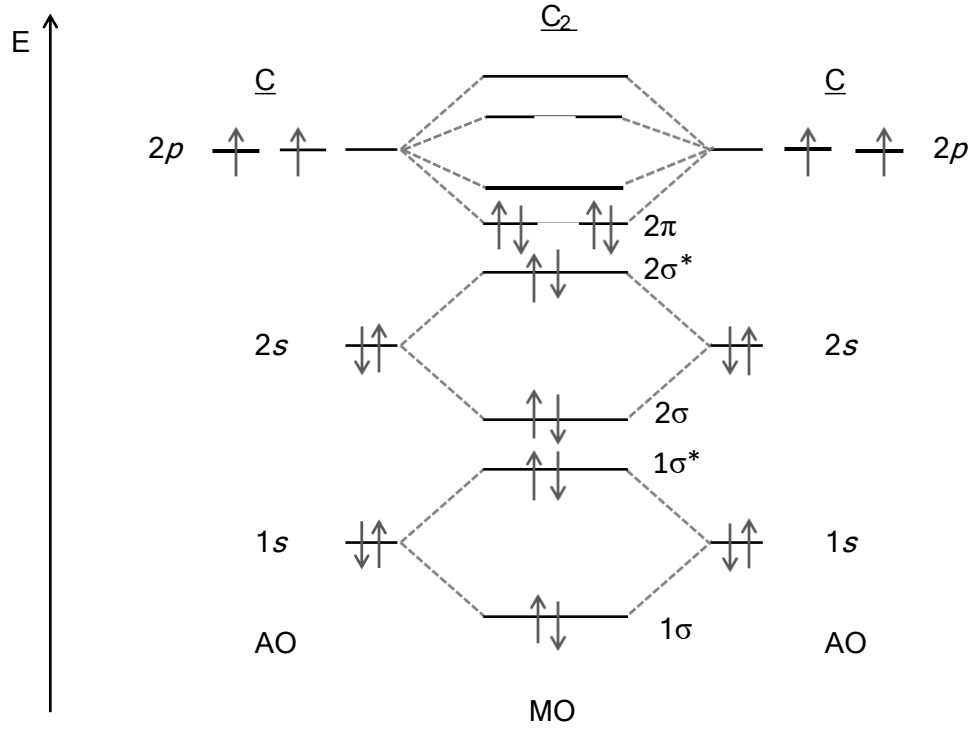


Figur 2.2: Visualisering av en *s*-orbital och en *p*-orbital som är orienterad i z-led.

Ett enkelt och överskådligt sätt att se vad för slags orbitaler en molekyl har är att använda sig av ett molekylorbitaldiagram. Ett exempel på ett sådant diagram för en C_2-molekyl kan ses i Figur 2.3. Där syns hur elektronerna från de två enskilda kolatomerna tillsammans skapar molekylens orbitaler. Det går även att uttrycka elektronstrukturen i en molekyl på en kompakt form som

$$(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\pi)^4, \tag{2.2}$$

där asterisken markerar de antibindande orbitalerna. En antibindande orbital innebär att den ger upphov till en försvagning av molekylbindningen. [3, 4]



Figur 2.3: Molekylorbitaldiagram för en C_2-molekyl, där atomorbitalerna (AO) kan ses för vardera kolatom och molekylorbitalen (MO) för C_2-molekylen.

2.3 Spektroskopi

Spektroskopi är studien av interaktion mellan strålning och materia. Beroende på strålningens energi och val av materia kan många olika processer ske. Detta gör att man kan studera olika fenomen på ett kvantitativt sätt samt bestämma koncentrationen av ett grundämne i ett prov [3]. På 1950-talet utvecklade Kai Siegbahn metoden fotoelektronspektroskopi, där man utsätter ett prov för energetisk röntgenstrålning och därefter mäter energin hos de emitterade elektronerna. Med hjälp av Einsteins fotoelektriska effekt och elektronens uppmätta kinetiska energi kan elektronens bindningsenergi tas fram. Einsteins fotoelektriska lag, som beskriver enkeljonisation, lyder

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{jon}}, \tag{2.3}$$

där E_{kin} är elektronens kinetiska energi, $h\nu$ är energin hos strålningskvantat och E_{jon} är jonisationsenergin för en elektron. [1]

Traditionell elektronspektroskopi à la Siegbahn har sedan några år tillbaka vidareutvecklats till den metod som använts i detta experiment, den så kallade TOF-PEPECO-metoden (*Time-of-Flight PhotoElectron-PhotoElectron Coincidence*). Detta är en effektiv metod för att studera flerfaldig jonisation, vilket är när en foton som växelverkar med en atom eller molekyl resulterar i att fler än en elektron emitteras. TOF-PEPECO är, till skillnad från Siegbahns metod, en flygtidsspektroskopimetod där flygtiden mäts för de partiklar (till exempel elektroner eller joner) som lämnar provet för att bestämma deras energi. Om uppställningen hålls under vakuum kommer inte elektronerna påverkas av andra partiklar (till exempel luftmolekyler) och då kan flygtiden direkt relateras till den kinetiska energin. Detta kan göras enligt

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv_{\text{f}}^2}{2} = \frac{m}{2}\left(\frac{\text{d}}{t_{\text{f}}}\right)^2 = \left(\frac{\text{D}}{t_{\text{f}}}\right)^2, \tag{2.4}$$

där v_{f} är partikelns hastighet, d flygsträckan, m partikelns massa, D en spektrometerkonstant och t_{f} flygtiden. [1, 6]

2.4 Fotojonisation

Fotojonisation är processen då en atom eller molekyl joniseras när den träffas av en foton. Heinrich Hertz och hans forskningsgrupp genomförde ett av de första experimenten som påvisade den fotoelektriska effekten år 1887, men det var inte förrän i ett av Einsteins arbeten från år 1905 som effekten kunde förklaras. Einsteins arbete bygger på att ljuset består av ljuspartiklar, så kallade fotoner, och att deras energi kan beskrivas som

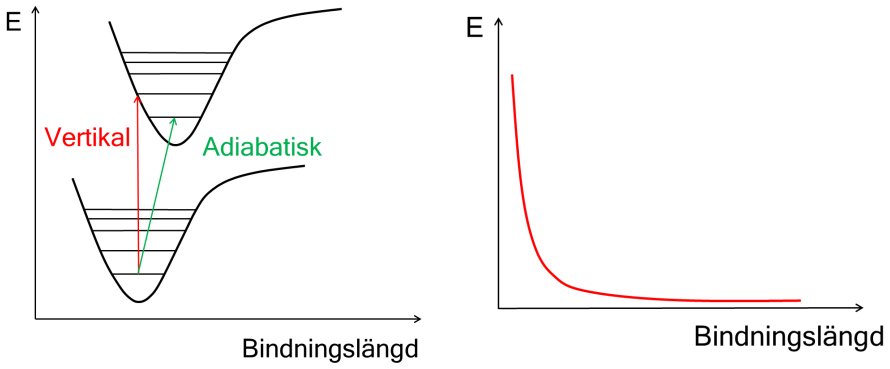
$$E = h\nu, \tag{2.5}$$

där h är Plancks konstant och ν är ljusets frekvens. Då den kinetiska energin (E_{kin}) mäts och fotonenergin ($h\nu$) är känd kan ett värde på jonisationenergin (E_{jon}) fås

fram med hjälp av ekvation (2.3). Jonisationsenergin för en elektron är detsamma som elektronens bindningsenergi, det vill säga den energi som krävs för att frigöra en elektron från atomen eller molekylen. [1, 7]

Varje molekyl har en potentiell energi. Stabila molekylers potentiella energi har formen av en potentialbrunn där det finns ett minimum vid ett visst bindningsavstånd. Det blir ett minimum eftersom den repulsiva kraften mellan atomkärnorna vid ett visst avstånd blir lika stor som den attraherande kraften som skapas från elektronbindningarna. Den repulsiva kraften dominerar då bindningsavståndet går mot noll, medan den attraherande kraften dominerar vid högre bindningsavstånd. Inom potentialbrunnen har även molekylen vibrationstillstånd. Eftersom molekylen tappar en elektron när den exciteras krävs det en större bindningslängd för att den repulsiva och attraherande kraften ska ta ut varandra. I Figur 2.4 syns hur potentialbrunnarna förskjuts. För repulsiva instabila molekyler finns det inget minimum i den potentiella energin. Istället minskar energin med bindningslängden, vilket kan ses i Figur 2.4. [16, 17]

När molekyler joniseras kan det ske via adiabatisk eller vertikal jonisation. Den adiabatiska jonisationsenergin är den lägsta energin som krävs för att jonisera en molekyl från grundvibrationstillståndet till att bilda en jon. Molekylen kommer befinna sig i den lägsta vibrationsnivån i det exciterade tillståndet och därmed kan molekylens geometri även ändras. Den vertikala jonisationsenergin är istället den energi som krävs för excitera en molekyl från grundvibrationstillståndet till ett exciterat tillstånd utan att ändra molekylens geometri. Molekylen brukar på grund av detta hamna i ett högre vibrationstillstånd. Den vertikala jonisationsenergin är därför som regel högre eller lika med den adiabatiska jonisationsenergin. Figur 2.4 illustrerar skillnaden mellan adiabatisk och vertikal jonisation. Den adiabatiska jonisationsenergin är svår att bestämma medan den vertikala energin är lätt att identifiera och mäta. [18]



Figur 2.4: Till vänster visas potentialbrunnar som illustrerar grundtillståndet och det första exciterade tillståndet för en arbiträr stabil molekyl. Strecken i vardera potentialbrunn indikerar olika vibrationstillstånd. I bilden till höger visas fallet för en arbiträr instabil molekyl.

2.5 Dubbeljonisation

En molekyl kan bli direkt eller indirekt dubbeljoniserad. Den direkta processen sker i ett enda steg, medan den indirekta processen först bildar ett enkeljoniserat tillstånd som sedan övergår till dubbeljoniserat. I komplexa atomer och molekyler är både direkt och indirekt dubbeljonisation möjligt. När livslängden av de mellanliggande tillstånden minskar, blir gränsen mellan direkt och indirekt suddig. [6]

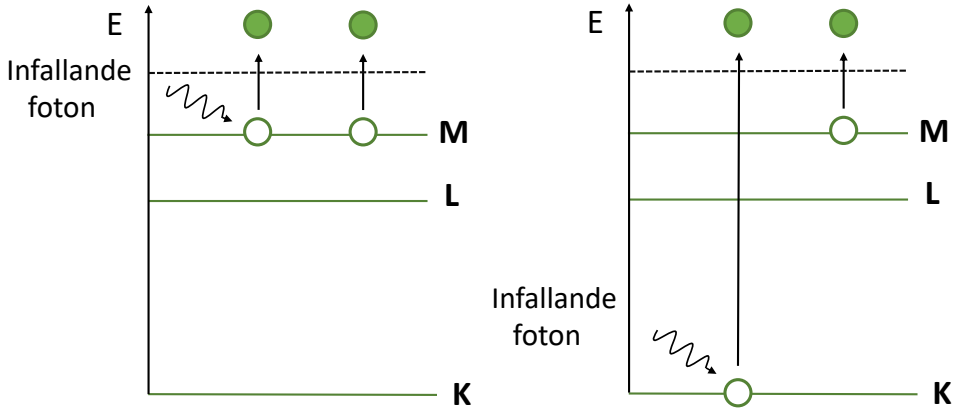
2.5.1 Direkt dubbeljonisation

Direkt dubbeljonisation sker då en molekyl absorberar en enda foton och emitterar två elektroner. Detta sker utan att det först skapas ett enkeljoniserat tillstånd som sedan övergår till dubbeljoniserat. Att två elektroner emitteras samtidigt är möjligt på grund av elektronkorrelationen (beskrivet i avsnitt 2.1), som säger att elektronerna inte är oberoende av varandra. De två emitterade elektronerna kommer arbiträrt att dela på den frigjorda energin enligt

$$E_{\text{kin1}} + E_{\text{kin2}} = h\nu - E_{\text{dubbel}}, \tag{2.6}$$

där E_{dubbel} är dubbeljonisationenergin, E_{kin1} och E_{kin2} är respektive elektrons kinetiska energi och $h\nu$ är fotonenergin. [6]

Direkt dubbeljonisation kan kategoriseras utifrån vilka skal elektronerna emitteras från. Det finns så kallad innerskal-valensdubbeljonisation, där ena elektronen emitteras från ett inre skal och den andra från valensskalet, samt valensdubbeljonisation där båda elektronerna är valenselektroner, vilket är formen av direkt dubbeljonisation som undersökt i detta arbete. Figur 2.5 illustrerar innerskal-valensdubbeljonisation och valensdubbeljonisation.



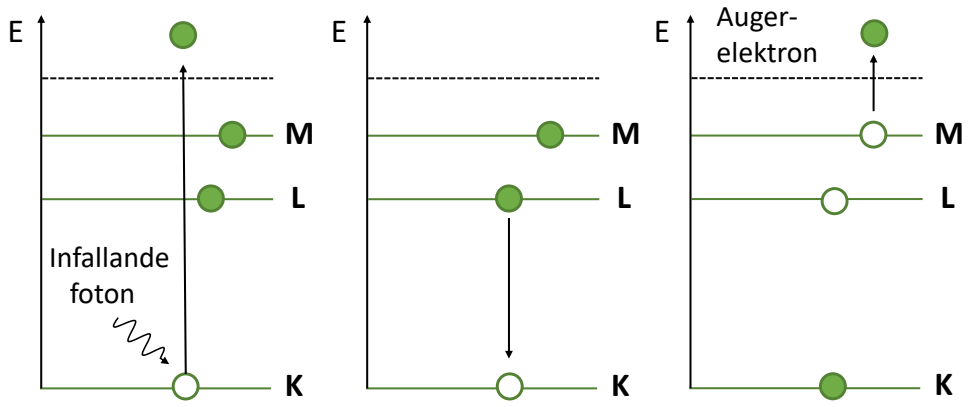
Figur 2.5: Exempel av direkt dubbeljonisation när en foton exciterar två elektroner samtidigt. Vänster bild visar fallet då ena elektronen kommer från ett inre skal och andra från ett valensskal och höger bild visar fallet då båda är valenselektroner. Den streckade linjen indikerar energinivån för jonisation.

För att förklara direkt dubbeljonisation finns det två modeller som stöds av både teori och experiment, *knock-out* och *shake-off*. Enligt *knock-out*-modellen träffar fotonen en elektron som exciteras. Den exciterade elektronen kolliderar sedan elastiskt med en till elektron så att den också exciteras. Dubbeljonisation sker då excitationen är så pass hög att båda elektronerna emitteras. *Shake-off*-effekten grundar sig i att förlusten av en elektron och den plötsliga ändringen i laddning chockar systemet. Detta gör att elektroner kan exciteras till högre orbitaler eller helt avlägsnas från systemet. Eftersom elektronerna inte alltid emitteras utan endast exciteras kallas modellen ibland även för *shake-up*.

2.5.2 Augereffekten

Dubbeljonisation kan även uppstå på ett indirekt sätt. När en atom eller molekyl exciteras är det inte nödvändigvis valenselektroner som avlägsnas. Har strålningen högre energi än inre elektroners bindningsenergi ökar sannolikheten markant att en elektron från ett inre skal avlägsnas. Excitationen skapar en elektronvakans i ett inre skal, vilket gör jonen väldigt instabil. Vakansen brukar existera i några femtosekunder innan den fylls [6]. För att stabilisera systemet fylls vakansen av en elektron från ett inre skal, detta frigör energi som antingen emitteras som strålning eller exciterar en eller flera andra elektroner. Att vakansen i det inre skalet fylls i samband med att ytterligare en elektron emitteras kallas för Augerprocess och den emitterade elektronen kallas för en Augerelektron. Detta är ett annat sätt som dubbel- eller flerfaldigt joniserade atomer och molekyler skapas. [8]

Figur 2.6 visar ett exempel på en Augerprocess. I processen skapas det först en vakans i K-elektronskalet via fotojonisation. För att stabilisera systemet faller en elektron från L-skalet ner för att fylla vakansen. Energin som detta frigör leder till att en Augerelektron från L-skalet emitteras. Augerelektronens kinetiska energi blir då energidifferensen mellan start och sluttillståndet i Augerprocessen. Detta innebär att Augerelektronernas kinetiska energi därför är oberoende av fotonenergin som exciterade innerskalelektronen. [9, 10]

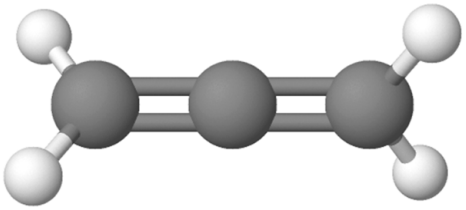


Figur 2.6: Via fotojonisation skapas en vakans i K-elektronskalet. Vakansen i K-skalet fylls av en elektron från L-skalet. Den frigjorda energin exciterar då en elektron från M-skalet. Förloppet sker från vänster till höger. Den streckade linjen indikerar energinivån för jonisation.

När mätningar utförs med en tillräckligt hög fotonenergi så att Augereffekter uppstår, bildar elektronernas uppmätta kinetiska energi ett Augerspektra. Direkt dubbeljoniserade tillstånd reflekteras också i Augerspektrat, men ser ofta annorlunda ut i jämförelse med vakansdubbeljonisationsspektra, där endast direkt dubbeljonisation mäts upp. TOF-PEPECO-experiment har visat att Augerspektrat ser olika ut för olika molekyler trots att vakansen har uppstått på samma atom, exempelvis kol. Heisenbergs osäkerhetsprincip säger att osäkerheten i energin hos ett tillstånd ökar med kortare livslängd hos tillståndet. Vakansens korta livslängd ger därmed att strukturerna i Augerspektrat ofta är överlappande. Genom koincidensanalys där båda elektronernas energi mäts kan man i princip komma runt denna begränsning. [6]

2.6 Allen

Allen, också kallad propadien, är en molekyl som ingår i gruppen allener. Allener är stereoisomerer, vilket betyder att de har samma kemiska formel, men skiljer sig i det tredimensionella rummet [11]. Allen, C_3H_4, består av tre kolatomer som är dubbelbundna med varandra. På vardera sida av kolkedjan är två väte-atomer bundna till kolen. De två sidornas väteatomer kan ha en 90° vinkel gentemot varandra. Den här orienteringen har molekylen när den är i sitt grundtillstånd och har då den lägsta energistrukturen [12]. Molekylens orientering kan ses i Figur 2.7. Dubbeljonisation av allen har inte undersökts, men enkeljonisation har studerats och enkeljonisationsenergin för allen har uppmätts till 10 eV [19]. Experimentellt har det påvisats att för en molekyl är enkeljonisationsenergin (E_{enkel}) och dubbeljonisationsenergin (E_{dubbel}) är relaterade och följer förhållandet $2,7E_{\text{enkel}} = E_{\text{dubbel}}$ [20]. Det blir därför intressant att se om uppmätt lägsta dubbeljonisationsenergin för allen följer detta förhållande. Dubbeljonisation hos allen blir också intressant att relatera till dubbeljonisation hos molekylen HNCO. Dessa molekyler har samma antal elektroner och kan utifrån jämförelse ge insikt i likheterna och olikheter i deras strukturer.



Figur 2.7: Allens molekylstruktur (C_3H_4).

Vid dubbeljonisation av allen kan förutom allen^{++} och allen^{++}(90°vridning) också andra molekyler bildas. De andra molekylerna som bildas är markerade med en asterisk i Tabell 2.3. Utifrån experimentellt uppmätta energier kan man därför få en uppfattning av hur molekylen ser ut. I en teoretisk studie gjord av A.M. Mebel och A.D. Bandrauk har energier beräknats [13]. Teoretiska dubbeljonisationsenergin för allen^{++} har även fåtts från diskussion med vår forskningsgrupp och John Eland.

Tabell 2.3: Energier som krävs för att uppnå olika dubbeljonisationstillstånd från grundtillståndet av allenmolekylen. Energierna är utarbetade från studien av A.M. Mebel och A.D. Bandrauk [13], samt diskussion med vår forskningsgrupp och John Eland. Där asterisken markerar de dubbeljoniserade tillstånd som inte längre är allenmolekylen.

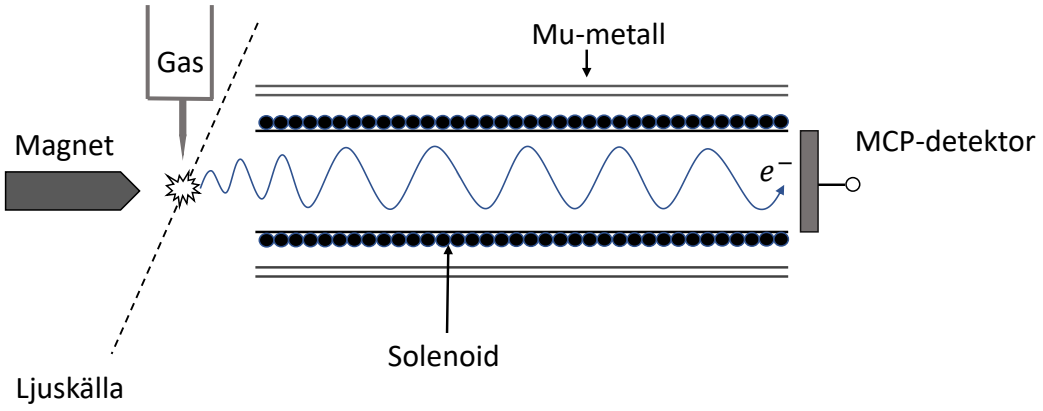
Energi	Molekyltillstånd
28,05 eV	Allen^{++}
28,9 eV	Cyclopropen^{++}*
29,8 eV	Allen^{++}(90°vridning)
30,6 eV	Propyn^{++}*
31,6 eV	$C_3H_3{}^{+}$*
33,2 eV	HCCCH^{+}*

3

Experimentella metoder

Figur 3.1 visar en schematisk bild av spektrometeruppställningen som använts för att undersöka dubbeljonisation av allen. Molekylgasen träffas av ljuspulser från ljuskällan som joniserar molekylen. De frigjorda elektronerna förs sedan med hjälp av en magnetisk flaska in i flygröret och till detektorn. Utifrån elektronernas flygtid genom röret kan deras kinetiska energi tas fram. Spektrometerns upplösning baseras på elektronernas kinetiska energi och är som optimalt $\Delta E \approx E_{\text{kin}}/50$ och beror därmed på elektronernas kinetiska energi. En elektron med kinetisk energi på 1 eV kommer därför ge en upplösning på 50 meV medan en elektron med kinetisk energi på 500 eV kommer ha upplösning 10 eV.

Uppställningen i Figur 3.1 användes både i laboratoriet vid Göteborgs universitet och vid BESSY II i Berlin. Det som skiljer sig mellan anläggningarna är ljuskällan. Följande kapitel beskriver mer i detalj uppställningens delar, samt ger en överblick över momenten vid produktion av synktrotronstrålning. Slutligen berörs även mätningsmetoden för sammanfallande jonisationshändelser.



Figur 3.1: Schematisk bild av den experimentella uppställningen som används för mätning av dubbeljonisation av allen. Elektronbanan är förstorad.

3.1 Ljuskällor

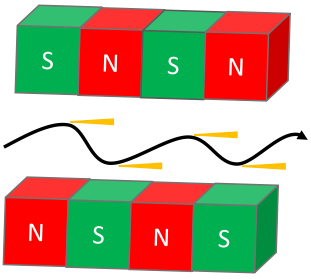
Ljuskällans syfte är att jonisera atomer eller molekyler. Under de mätningar som genomförts har två olika ljuskällor använts, en gasurladdningslampa i Göteborg och en synkrotronljuskälla (BESSY II) i Berlin. Anledningen till att två olika ljuskällor används är att de täcker olika områden av fotonenergi och därmed kan användas för mätningar över olika energiintervall. För att kunna mäta indirekt dubbelfotojonisation, det vill säga Augerprocesser, krävs högre fotonenergier medan direkt dubbelfotojonisation kan uppnås redan vid lägre energier.

3.1.1 Heliumlampa

Vid experimentuppställningen i Göteborg används en gasurladdningslampa för att jonisera atomer och molekyler. Gasurladdningslampan består bland annat av ett kapillär fyllt med heliumgas som exciteras och/eller joniseras genom att en potentialskillnad läggs över det gasfyllda kapilläret. För att skapa urladdningar i heliumgasen ändras polariteten av potentialen snabbt genom att kortsluta kretsen. Eftersom det behövs korta ljuspulser i detta experiment används heliumlampan just för att dess urladdningar är snabba. Heliumlampan emitterar ljus inom det ultravioletta området med flera diskreta energier. De fotonenergier som används i detta experiment är 21,22 eV och 40,81 ev [21]. Den lägre energin, 21,22 eV, används för att åstadkomma enkelfotojonisation medan 40,81 eV används för att åstadkomma direkt dubbelfotojonisation. För att kunna välja ut en specifik fotonenergi i exprimentet används en monokromator. Monokromatorn består av ett gitter som diffrakterar de inkommande strålarna vid olika vinklar, vilket innebär att man kan få ut den fotonenergi man önskar. [15]

3.1.2 Synkrotronstrålning

En synkrotron är en partikelaccelerator där en elektronstråle accelereras radiellt i en cirkulär bana med hjälp av ett magnetfält, där elektronernas kinetiska energi hålls konstant [22]. De två vanligaste metoderna för att skapa en fotonstråle från elektronerna är genom att antingen använda en så kallad *wiggler* eller *undulator*. Principen för de två är i stor utsträckning densamma. Med hjälp av ett magnetfält böjs elektronstrålen, vilket skapar en ändring i accelerationen och leder till energiförlust i form av emission av fotoner tangentiellt mot böjningen. Figur 3.2 visar en schematisk bild på en *wiggler* eller *undulator*. Skillnaden mellan en *undulator* och en *wiggler* kommer från magnetfältsstyrkan. I en *wiggler* används ett starkare magnetfält, vilket resulterar i ett utbrett röntgenspektrum, medan i en *undulator* uppstår röntgenstrålning i form av övertoner. I våra experiment har en *undulator* använts. [23]



Figur 3.2: Illustration av hur en *wiggler* eller *undulator* böjer av elektronstrålen för att emittera strålning.

Synkrotronen kan hålla igång en eller flera klungor av elektroner, så kallade *bunches*, beroende på vad som önskas. För detta experiment används så kallade *single bunch*, dvs endast en klunga. Det går även att justera längden på fotonpulsen. Fördelen med synktrotronstrålning är att man kan uppnå mycket höga fotonenergier med hög intensitet. Synktrotronstrålning lämpar sig därför väldigt väl för att undersöka jonisering av innerskalselektroner.

När ljuset lämnar synkrotronen går det genom en monokromator som med hjälp av gitter endast släpper igenom ett önskat spann av energier. Efter monokromatorn fokuseras ljuset och går vidare till den önskade uppställningen.

3.2 Mekanisk *Chopper*

Även när BESSY-II synktrotronringen endast har en klunga är pulsfrekvsensen väldigt hög, ca 1,25 MHz [24]. Detta är fortfarande för högt för att mäta dubbeljonisation i vår flygtidsspektrometer, eftersom elektronerna från en jonisering då inte hinner nå detektorn innan en ny ljuspuls träffar provet. Tidsavståndet mellan ljuspulserna behöver därför vara längre än den längsta flygtiden för elektronerna. Flygtiden för våra elektroner är i storleksordningen 100 ns. För att anpassa frekvensen används en så kallad *Chopper*. Den består av en anordning roterande metalldiskar med olika antal jämnt fördelade öppningar. När disken roterar släpps en ljuspuls endast igenom när den träffar en öppning. Det finns två olika uppsättningar med spalter vilket innebär att vi kan få två olika frekvenser på ljuspulserna, 10 kHz eller 78 kHz. För våra mätningar användes 78 kHz. I Göteborg kan man variera upprepningshastigheten av heliumlampan (utan chopper) i upp till endast några kHz pulsfrekvens, vilket gör att mätningarna vid BESSY II även blir mycket mer tidseffektiva. [25]

3.3 Differentialpump

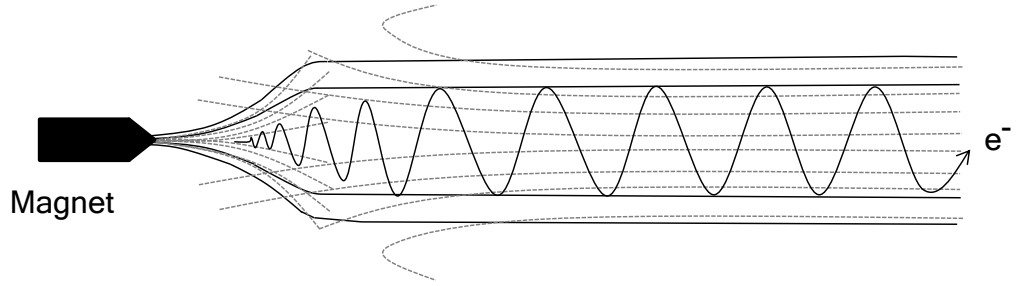
Synktrotronen BESSY II håller ett vakuum i storleksordning 10^{-9} mbar eller bättre samtidigt som vår uppställning har ett vakuum i storleksordning 10^{-7} mbar. För att kunna sammankoppla uppställningarna används en differentialpump. Denna har två kammare som har en liten öppningsappertur mellan sig. Differentialpumpen gör så att trycket i ena kammaren håller sig kring 10^{-9} mbar och den andra kammaren har ett tryck på 10^{-7} mbar. På detta sätt kan fotonstrålen nå uppställningen utan att påverka vakuumet i synkrotronen eller något materia. [26]

3.4 Magnetfält

För att samla in alla elektroner som har skapats används en så kallad magnetisk flaska [6]. Uppställningen hålls under vakuum eftersom elektroner lätt kan påverkas av interagerande partiklar. Den magnetiska flaskan består av en permanentmagnet som sitter vid ena ändan av flygröret och en solenoid (en typ av magnetspole) som sitter runt flygröret. Magneternas positioner i uppställningen kan ses i Figur 3.1. Det är dessa två magneters fältlinjer som tillsammans skapar den magnetiska flaskan, som kan ses i Figur 3.3. Elektronerna som kommer från provet har till en början ingen bestämd rikting. Lorentzkraften från det magnetiska fältet leder dem mot flygröret enligt

$$\boldsymbol{F} = \mathrm{q}\Big(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\Big), \tag{3.1}$$

där F är Lorentzkraften, q elementarladdningen, E elektriska fältet, v momentana hastigheten och B magnetiska fältet. Permanentmagneten är placerad på en manipulator som kan justera magnetens position i x-, y- och z-led utan att bryta vakuumet [21]. Denna magnetuppställning gör att mer än 90% av de elektroner som frigjorts kommer kunna föras vidare till detektorn. Detektorn har en effektivitet på 50% eller högre, vilket gör att ungefär 50% eller mer av elektronerna kan detekteras. Detta går att jämföra med några procent från tidigare experimentella spektrometeruppställningar. [6]



Figur 3.3: Schematisk bild av hur fältlinjerna i den magnetiska flaskan är formade. Elektronens bana är tydligt förstorad för att ge en mer överskådlig bild.

3.5 Provet och nål

För att föra in provet i den experimentella uppställningen används en nål, där gasen släpps ut ur ett litet hål. Nålen kan justeras i x-, y- och z-led för att provet skall kunna träffa ljuspulserna så bra som möjligt. Optimala läget är då maximala antalet elektroner frigörs från provet. Det är väldigt viktigt att ljuset inte träffar nålen direkt, eftersom det då kommer att exciteras elektroner från nålens yta, vilket kommer leda till oönskade strukturer i elektronspektra.

3.6 MCP-detektor

I slutet av flygröret används en MCP-detektor (*Micro-Channel Plate*). Det är en detektor gjord av plattor med elektronmultiplikatorer med väldigt liten radie (några till tiotal µm). Varje platta är täckt av ett halvledarlager och ligger i ett starkt elektriskt fält. Detta gör att när en elektron träffar en platta frigörs en eller flera elektroner som i sin tur skapar ett skred av elektroner. På så sätt kan en elektrons signal förstärkas flera storleksordningar och därmed kan de detekteras. [27]

För att kunna identifiera de elektroner som kommer från ett och samma jonisationstillfälle använder sig synkrotronljusanläggningen BESSY II sig av en referenssignal. Denna signal är relaterad till elektronernas bana i ringen och även till ljuspulserna. Referenssignalen från synktrotronen är inte tillräckligt snabb för att den ska kunna initiera en mätning med detektorn. Istället används referenssignalen från ljuspulsen efter för att bakåt i tiden identifiera vilka mätningar som skedde inom jonisationsförloppet. Detta är möjligt, eftersom tiden mellan ljuspulserna är känd.

3.7 Koincidensmätningar

Syftet med koincidensmätningar är att kunna studera elektroner som kommer från ett och samma jonisationstillfälle. För att de emitterade elektronerna ska anses vara korrelerade måste de registreras inom ett visst tidsintervall innan ytterligare ett jonisationstillfälle tar plats.

För att de registrerade koincidenserna ska vara så pålitliga som möjligt bör falska koincidenshändelserna inte dominera över de verkliga koincidenserna. Falska händelser registreras bland annat då flera jonisationer hinner ta plats under det givna tidsintervallet. Även bakgrundsbrus kan ge upphov till falska detektioner. För att minimera falska koincidenser väljer man experimentinställningar så att sannolikheten att en atom eller molekyl joniseras inom samma tidsintervall som den föregående är mycket lägre, med en faktor på 50 till 100, än sannolikheten att flera elektroner emitteras från samma jonisationstillfälle. [7]

4

Dataanalys

Detta kapitel syftar till att förklara de metoder som används för att analysera den data som samlats in under experimentet. Det som kommer tas upp är hur tid omvandlas till energi, hur uppställningen kalibreras och metoden som används för att analysera koincidensfall.

4.1 Flygtid till energi

Rådatan från experimentet fås i form av elektronernas flygtider. Flygtiderna mäts som tiden mellan en jonisationshändelse och då elektronerna träffar detektorn [5]. För att kunna utvärdera data på ett meningsfullt sätt krävs att elektronernas flygtider omvandlas till kinetiska energier. Omvandlingen görs med hjälp av en omskrivning av ekvation (2.4), så att man även tar hänsyn till tids- och energiförskjutningar. Ekvationen skrivs då om till

$$E_{\text{kin}} = \frac{D^2}{(t - t_0)^2} - E_0, \tag{4.1}$$

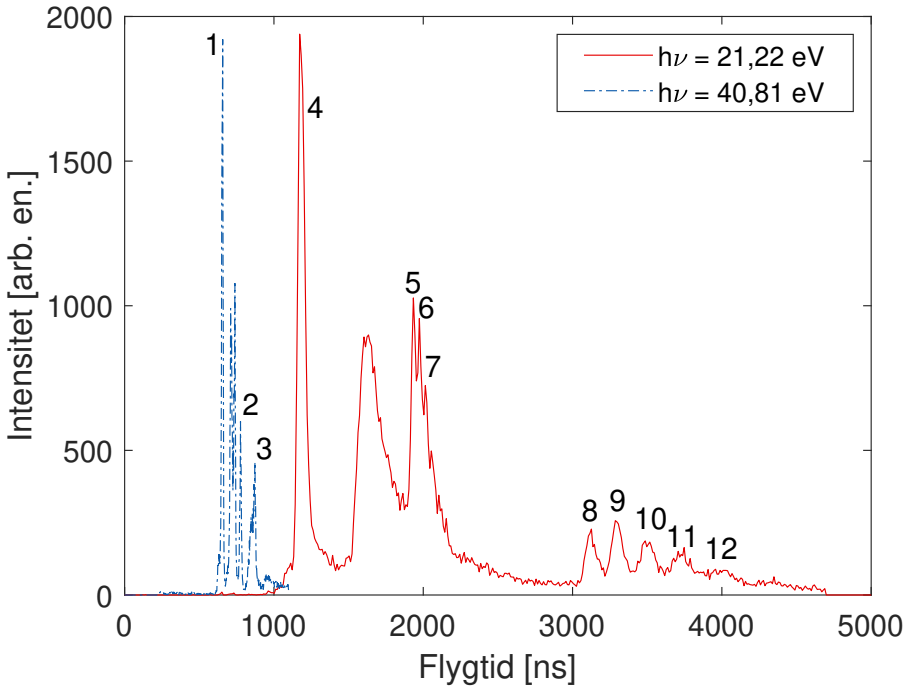
där D är en spektrometerkonstant, E_0 är energiförskjutningar och t_0 är tidsförskjutningar. D relaterar till elektronernas massa och flygsträcka, energiförskjutningarna orsakas av elektriska fält vilket kan resultera i att elektronerna accelereras och tidsförskjutningarna orsakas av tidsfördröjningar i uppställningen som till exempel tiden det tar för en signal att gå igenom en kabel. Parametrarna bestäms genom att göra en kalibrering med ett känt ämne på den givna uppställningen. Kalibreringen är beroende av uppställningen och därför krävs att en ny kalibrering görs då man byter eller ändrar uppställningen. [15]

4.2 Kalibrering av uppställning

För att kunna bestämma de okända parametrarna i ekvation (4.1) genomförs en kalibrering av elektronernas flygtider. Principen med kalibreringen är att koppla ihop ett ämnes uppmätta flygtidstoppar med dess kända kinetiska energitoppar.

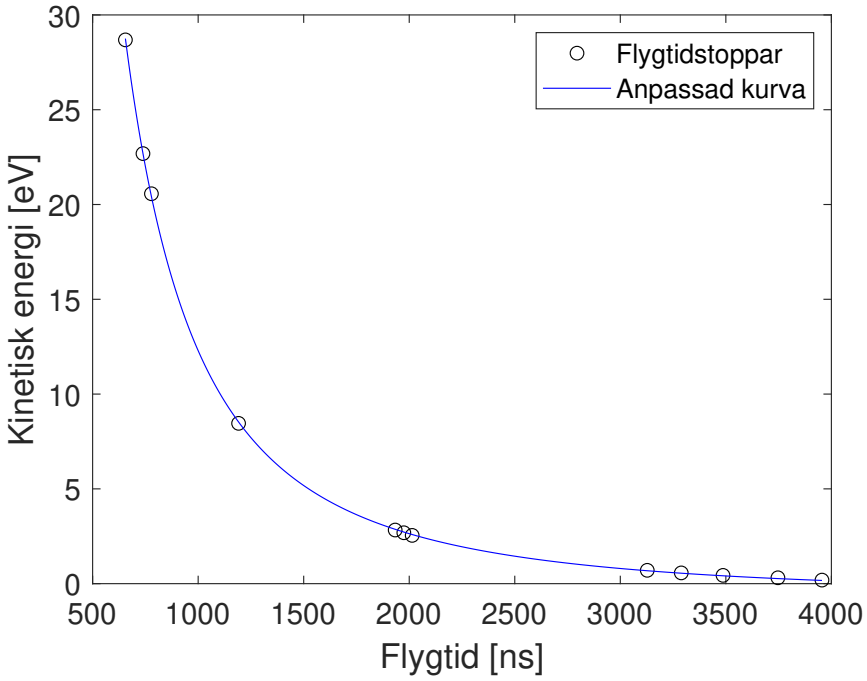
För att genomföra en kalibrering används ett ämne med ett känt energispektrum

med toppar som lätt går att identifiera. Ämnet väljs beroende på vilket energiområde som är av intresse vid experimentet [15]. Från mätningar av det valda ämnet fås dess flygtider där flygtidstopparna kan identifieras. Ett exempel på ett flygtidsspektra av syrgas kan ses i Figur 4.1 (där de numrerade topparna korresponderar med energivärdena som hittas i Appendix A).



Figur 4.1: Syrgasspektra med numrerade flygtidstoppar för fotonenergierna 40,81 eV och 21,22 eV. Energierna för vardera numrerad topp kan ses i Appendix A.

Flygtidstopparna kopplas sedan ihop med sina motsvarande toppar i det redan kända jonisationsenergispektra eller kinetiskt energispektra. För att kunna använda topparna i ett jonisationsspektra till kalibreringen behöver de konverteras till kinetisk energi enligt ekvation (2.3). Därmed kan den kinetiska energin kopplas till de motsvarande flygtiderna och en kurva kan därefter anpassas efter de utsedda punkterna enligt ekvation (4.1). En sådan anpassad kurva kan ses i Figur 4.2 för syre och från det fås värdena på de sökta parametrarna.



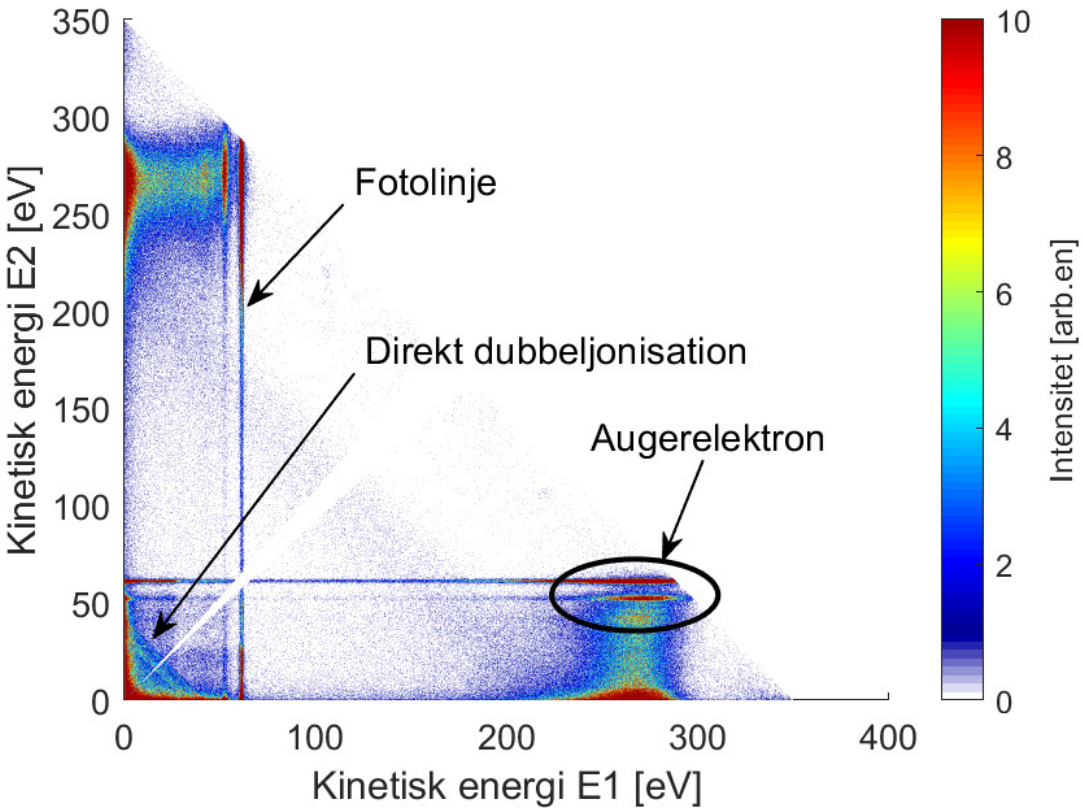
Figur 4.2: Kurvanpassning efter syrgasens flygtidstoppar för fotonenergierna 40,81 eV och 21,22 eV.

Eftersom parametrarna beror på vilken experimentell uppställning som används genomfördes en viss typ av kalibrering för laboratoriet i Göteborg och en annan typ för BESSY-II. I Göteborg användes syrgas, eftersom ämnet har tydliga energitoppar vid lägre energier, vilket stämmer överens med det energiintervall som används från heliumlampan. Vid användning av syrgas utnyttjar man att heliumlampans fotonenergi når valenselektronerna i syrgasen och därmed skapas ett valensfotoelektronspektra. Vid studier med högre fotonenergier, som det som används vid BESSY II, är istället jonisation av elektroner i inre skal av intresse och därför används även sådana processer vid kalibreringen. Där användes både krypton och argon som kalibreringsämnen. Hos krypton studeras dess välkända Augerspektra. I kalibreringen med Argon studeras fotoelektronlinjer från emission av argons $2p$-elektroner som producerar ett spektra med två väldefinierade toppar. För att täcka ett brett område med argon görs flera mätningar vid olika fotonenergier och får därmed fotoelektronlinjer vid olika kinetiska energier. Mer noggrant om de olika ämnenas kända energivärden, flygtidsspektra och de framtagna parametrarna ges i Appendix A. [15]

För de mätningar med fotonenergi över 300 eV fanns det en diskrepans mellan den inställda fotonenergin och synkrotronens faktiska fotonenergi. För att kalibrera denna förskjutning i fotonenergin används att allens kol $1s$-elektrons bindningsenergi är känd [28]. Med detta som referens förskjuts fotonenergierna 301 eV och 351 eV till 300,12 eV respektive 349,67 eV (utförlig härledning av detta finns i Appendix B). För mätningar med fotonenergi kring 100 eV uppmättes en osäkerhet i fotonenergin på ± 50 meV. Vi behöver därför inte justera dessa energier.

4.3 Koincidensanalys

En koincidensanalys genomförs för att se vilka elektroner som anses komma från samma händelse. Då elektronerna registreras inom ett visst tidsintervall anses de komma från samma koincidensfall [21]. Analysen av koincidensfall genomförs fördelaktigt med hjälp av koincidenskartor, där man kan urskilja effekten av direkt dubbelfotojonisation och indirekt dubbelfotojonisation, så som Augerprocesser. Koincidenskartorna kan konstrueras på olika sätt. Vi använder oss av koincidenskartor där kinetiska energin för den ena elektronen på ena axeln och den kinetiska energin för den andra elektronen på andra axeln. Från en koincidenskarta där båda axlarna är i energidomänet kan effekten av direkt dubbelfotojonisation ses som en antidiagonal linje genom kartan. Detta beror på att de två emitterade elektronerna delar på den frigjorda energin arbiträrt. Indirekt dubbelfotojonisation som Augereffekten kommer istället att ses som öar eftersom Augerelektronerna har en bestämd energi som beror på vilken orbital elektronen kommer från. I koincidenskartan kommer också fotoelektronlinjer synas, från vilka man kan bestämma bindningsenergier för atomens skal. Figur 4.3 illustrerar hur dessa olika jonisationsprocesser reflekteras i en koincidenskarta.



Figur 4.3: Koincidenskarta för att illustrera utseende av fotolinjer, Augerelektronenergin och direkt dubbeljonisation.

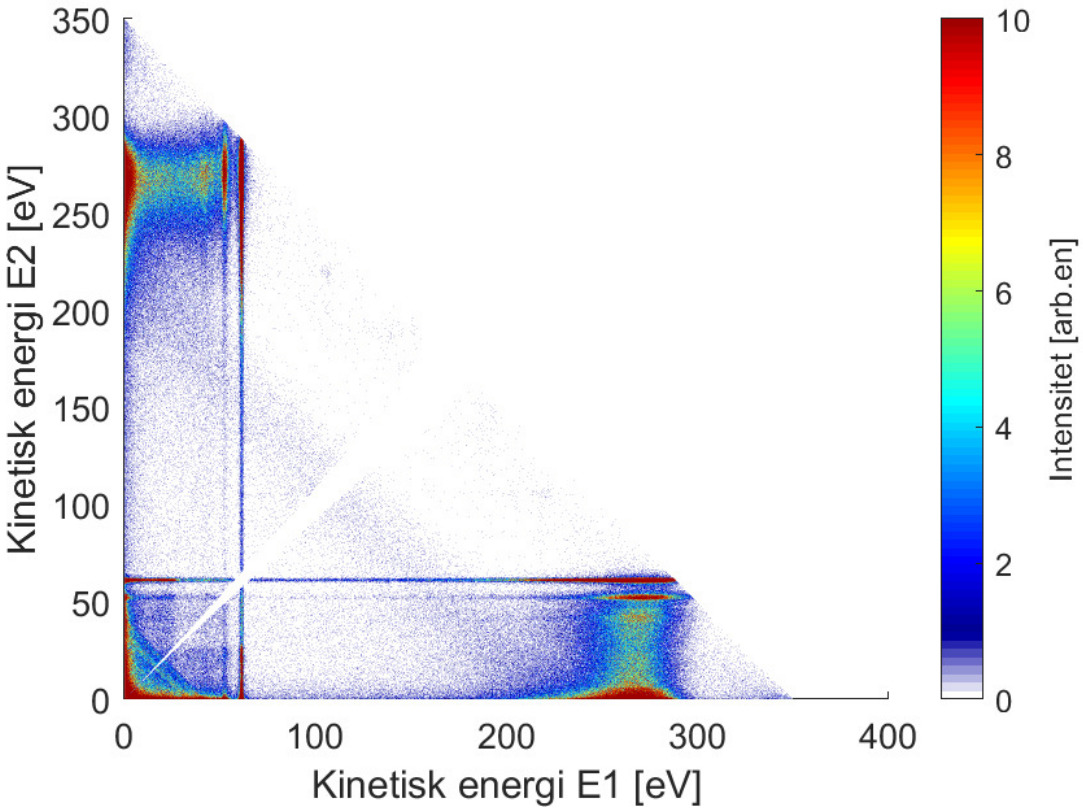
5

Resultat

Detta kapitel tar upp de resultat som har fåtts fram från experimenten. Alla uppmätta energier tillhör de vertikala dubbeljonisationsenergierna. Resultaten består av dubbeljonisationsspektra och Augerspektra för olika fotonenergier.

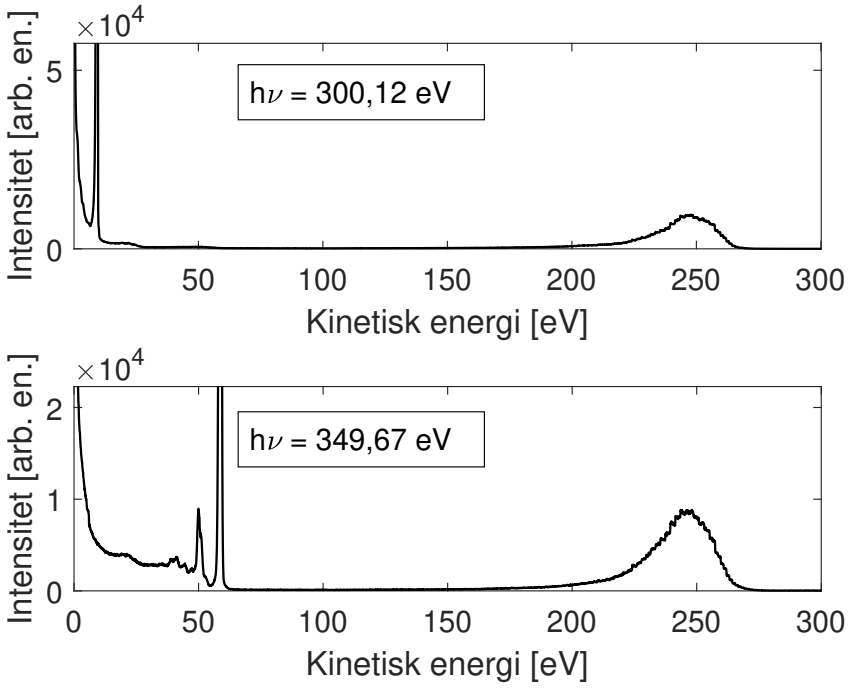
5.1 Augereffekter

Figur 5.1 visar en koincidenskarta med de två elektronernas kinetiska energi på axlarna för en mätning med 349,67 eV. Mätningen för 300,12 eV finns i Appendix C.



Figur 5.1: Koincidenskarta för den kinetiska energin hos två elektroner. Fotonenergin för mätningen är 349,67 eV.

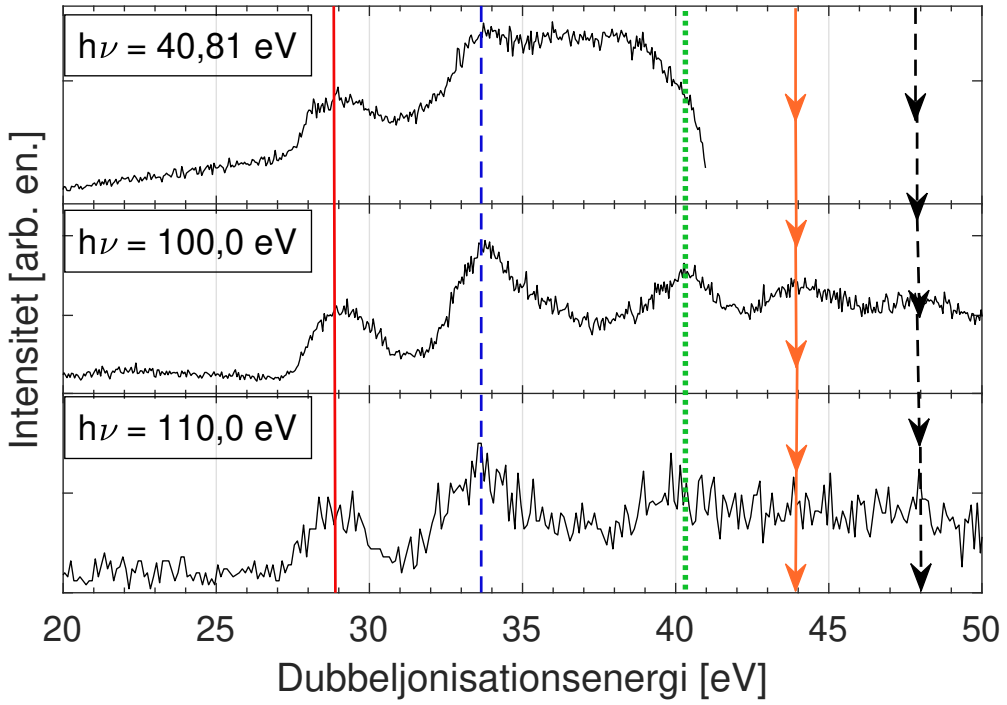
Figur 5.2 visar intensitetsspektrum för kinetisk energi hos elektronerna vid mätning med olika fotonenergier. Notera Augerstrukturen som uppkommer vid 250 eV och som är oberoende av fotonenergin.



Figur 5.2: Intensitetspektra för kinetisk energi hos elektronerna för olika fotonenergi. Fotoelektronlinjerna är avkapade vid en femtedel av sin intensitet för att förtydliga Augerstrukturen.

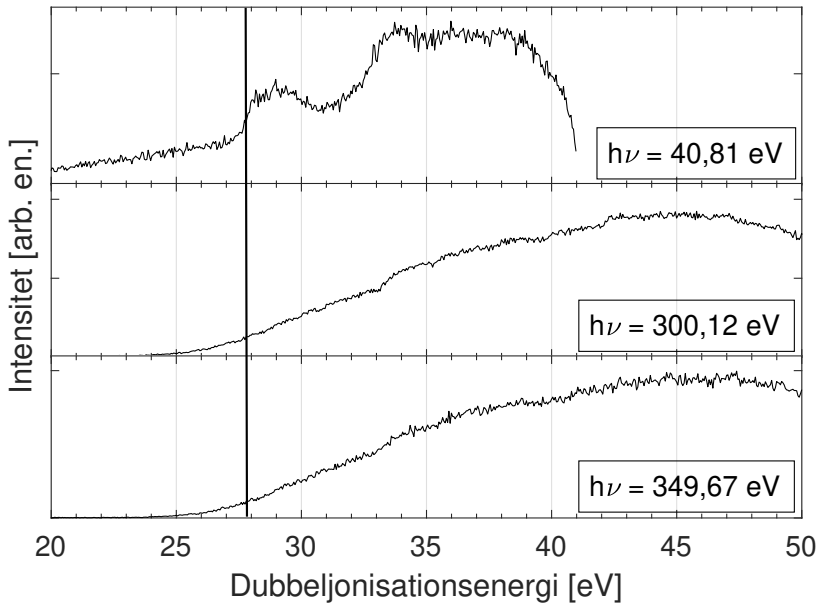
5.2 Valensdubbeljonisation

Figur 5.3 visar valensdubbeljonisationsspektrat för allen vid fotonenergierna 40,81 eV, 100,0 eV och 110,0 eV. Topparna för vardera spektra är markerade med linjer. Dubbeljonisationstopparna markeras vid 28,9 eV, 33,8 eV, 40,2 eV, 44,0 eV och 47,9 eV.



Figur 5.3: Dubbeljonisationsspektra för fotonenergierna 40,81 eV, 100,0 eV och 110,0 eV. Energierna för de korresponderade linjerna är 28,9 eV (röd), 33,8 eV (blå streck), 40,2 eV (grön punkt), 44,0 eV (orange pilar) respektive 47,9 eV (svart streck och pilar) är markerade med linjer. Y-axlarna är skalade så att vardera spektra ska synas tydligt.

Figur 5.4 visar dubbeljonisationsspektrat för allen vid 40,81 eV i jämförelse med Augerspektra vid 300,12 eV och 349,67 eV. Där den lägsta experimentellt uppmätta dubbeljonisationsenergin är markerad.



Figur 5.4: Dubbeljonisationsspektra för fotonenergin 40,81 eV och Augerspektra för fotonenergierna 300,12 eV och 349,67 eV. Energin för den svarta linjen är 27,9 eV. Y-axlarna är skalade så att vardera spektra ska synas tydligt.

6

Diskussion

6.1 Augereffekter

Allen består som tidigare nämnt av både kol och väte. Eftersom väte endast har en elektron kan det inte ske någon Augerprocess på väteatomen. Vi vet därmed att det är kolatomen som angrips vid studier av Augereffekter hos allen. Från koincidenskartan i Figur 5.1 syns två skarpa linjer (vid 60 eV) som korsar varandra. Dessa är fotoelektronlinjer och ger oss information om kol 1s-elektronens (C1s) bindningenergi. Bindningenergin hos en C1s-elektron är väldigt distinkt och dyker därför upp som en skarp linje i en sådan koincidenskarta. För att kalibrera vår fotonenergi har vi använt oss av kända värden på C1s-elektronens bindningsenergi och kan därför inte själva dra några slutsatser kring den. Augerelektronen som emitteras i Augerprocessen kan komma från olika skal och orbitaler med olika bindninsgenergier och därmed kommer dess kinetiska energi att variera. Augerelektronernas energier går därför att identifiera som den utbredda strukturen kring 250 eV i Figur 5.1, en så kallad Augerö.

I Figur 5.2 ser vi även att spektrat har en väldigt hög intensitet vid 0 eV. Detta beror på att bruset under en mätning är relativt konstant och därmed är andelen brus mycket högre för lägre flygtider. Vilket får en stor påverkan när de låga flygtiderna görs om till energi. Det är svårt att undvika detta problem i dataanalysen. Det går dock att bortse från denna topp med argument att det är ofysikaliskt att mäta upp elektroner med kinetisk energi 0 eV. Vi ser även i Figur 5.2 att det för mätningen med 349,67 eV finns en liten topp innan fotoelektronlinjen. Denna topp beror förmodligen på *shake-up*-effekter, där innerskalselektronen på vägen ut ur molekylen överför en del av sin energi till en annan elektron och därmed får innerskalselektronen lägre kinetisk energi. Vi ser att denna process har mycket låg sannolikhet att ske. Att det endast sker på mätningen med 349,67 eV beror förmodligen på att innerskalselektronen för lägre energier inte har tillräckligt hög kinetisk energi för att kunna stöta i en annan elektron och ta sig ut ur molekylen.

Som beskrivet i avsnitt 2.5.2 skiljer sig Augerspektrat för en molekyl beroende på vilken atom i molekylen som förlorar en innerskalselektron. I allen är kolatomen antingen bunden till två andra kolatomer eller till en kolatom och två väteatomer.

På grund av detta har kärnelektronerna olika bindningsenergi beroende på vilken kolatom de tillhör, och har därmed även olika Augerspektra. Man behöver alltså ta hänsyn till att Augerspektrat är en kombination av två separata Augerspektra. Detta är förmodligen en bidragande faktor till varför Augerön vid 250 eV blir så strukturlös. En annan anledning till att Augerön saknar struktur är att livslängden för en vakans i innerskalet är väldigt kort (∼fs.) vilket leder till en större osäkerhet i energidomänen, enligt Heisenbergs osäkerhetsprincip. Elektronerna i Augerön har också en väldigt hög kinetisk energi vilket leder till en sämre upplösning i Augerspektrat. Eftersom Augerön är så ostrukturerad blir det inte relevant att beräkna någon specifik energi utifrån den. Faktumet att Augeröarna är på samma plats för både mätningen med 300,12 eV och 349,67 eV visar att Augerelektronens energi är oberoende av fotonenergin, vilket följer teorin beskriven i avsnitt 2.5.2.

Det skulle vara intressant att kunna urskilja och bestämma de två olika bindningsenergierna för kolatomerna i allen. För att kunna göra det skulle det krävas högre upplösning än vad vi har haft i detta experiment. Se Appendix B för närmare bild på våra mätningar av fotoelektrontopparna hos C1s-elektronen.

6.2 Valensdubbeljonisation

Under avsnitt 5.2 visar Figur 5.3 uppmätta dubbeljonisationsenergitoppar för allen vid ungefär 28,9 eV, 33,5 eV, 40,2 eV, 44,0 eV och 47,9 eV. De teoretiskt beräknade vertikala dubbeljonisationsenergierna för allen, som Mebel och Bandrauk beräknat i sin studie, sträcker sig endast upp till ungefär 33 eV. De dubbeljonisationstoppar som uppmätts vid högre energier än 33 eV finns det ännu ingen teoretisk tolkning av. Ytterligare teoretiska studier är därför nödvändiga för att hitta en korrekt förklaring till dem. Något vi dock kan säga är att det finns väldigt många exciterade dubbeljonisationstillstånd hos allen, eftersom det finns så många olika dubbeljonisationsenergier.

I Figur 6.1 ser vi även att det inte finns någon vibrationsstruktur i dubbeljonisationsenergin, eftersom vi inte ser några skarpa oscillerande strukturer. Detta tyder på att de exciterade dubbeljonisationstillstånden av allen troligen är repulsiva, vilket innebär att deras potentiella energi är formad som en exponentiellt avtagande kurva som funktion av bindningsavståndet. För att minimera sin energi vill därför atomerna separeras, vilket gör molekylen instabil. Vore molekylerna istället stabila skulle deras energier ha formen av en potentialbrunn och ge upphov till en vibrationsstruktur (se Figur 2.4).

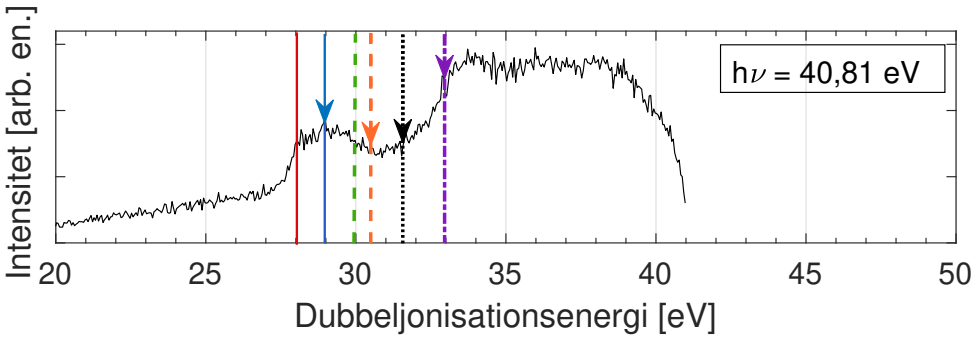
Utifrån det uppmätta dubbeljonisationsspektrat för 40,81 eV uppskattar vi att den lägsta dubbeljonisationenergin ligger på 27,9 eV. Upplösningen för spektrometern är som lägst $\Delta E \approx E_{\text{kin}}/50$. För mätningen med fotonenergi 40,81 eV, som vi avrundar till 41 eV, blir den sammanlagda kinetiska energin för elektronerna

$$E_{\text{kin}} = 41\,\text{eV} - 27,9\,\text{eV} = 13,1\,\text{eV}. \tag{6.1}$$

Eftersom elektronerna arbiträrt delar på denna energi kan en elektron maximalt ha en kinetisk energi på 13,1 eV. Därmed kan vi approximera den lägsta dubbeljonisationenergin till ungefär $27,9 \pm 0,3$ eV. Inom detta intervall faller den lägsta teoretiskt beräknade vertikala dubbeljonisationenergin på 28,05 eV in och därmed stärker experimentet de teoretiska beräkningarna.

Vi ser utifrån Figur 5.4 att dubbeljonisationsenergispektrat är en enda utdragen topp för de högre fotonenergierna 300,12 eV och 349,67 eV. Början av topparna för fotonenergierna 300,12 eV och 349,67 eV är förskjutna jämfört med dubbeljonisationstoppen för fotonenergin 40,81 eV. För en mätning med fotonenergi 349,67 eV blir den kinetiska energin hos elektronen, vid dubbeljonisationsenergi kring 30 eV, ungefär 320 eV. Detta ger en upplösning på som är sämre än 6 eV. Tar man upplösningen i hänsyn hamnar dubbeljonisationsenergin för mätningen med 40,81 eV inom felmarginalen. Vi ser alltså att oavsett vilken metod vi använder, valensdubbeljonisation eller Augerprocess, kommer vi fram till ungefär samma lägsta vertikala dubbeljonisationsenergi.

Figur 6.1 visar dubbeljonisationsspektrat för allen vid fotonenergin 40,81 eV där de teoretiskt beräknade värdena av dubbeljonisationsenergier från Tabell 2.3 är markerade. Den första dubbeljonisationsenergin på 28,05 eV, som endast dubbeljoniserar allen men behåller den geometriska strukturen, stämmer väl överens med början av vår uppmätta dubbeljonisationstopp. Vidare överensstämmer även de övriga linjerna med uppmätta dubbeljonisationstoppar. Det är dock intressant att de två övergångarna till Propyn^{++} vid 30,6 eV och $C_3H_3^+$ motsvarande 31,6 eV verkar vara mindre sannolika än de andra.

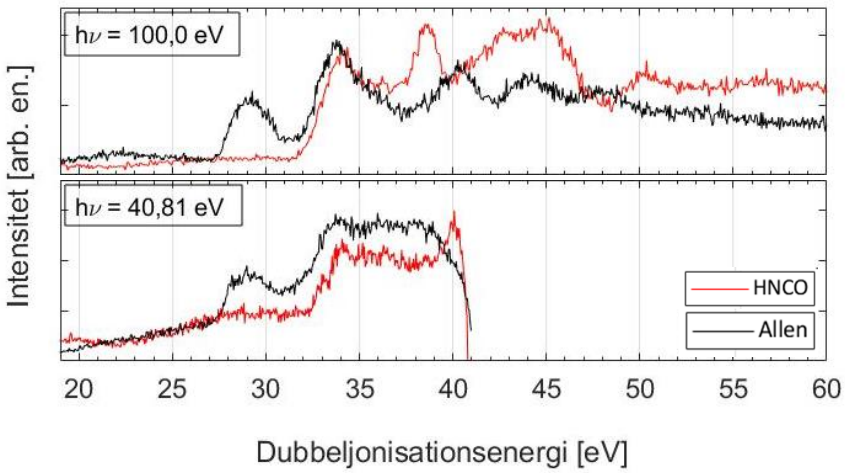


Figur 6.1: Dubbeljoniseringsspektra vid fotonenergin 40,81 eV där Mebel och Bandrauks teoretiska värden är utmarkerade [13]. Där energierna 28,05 eV (röd) och 29,8 eV (grön streck) markerar Allen^{++} respektive Allen^{++}(90°vridning). Återstående energierna markerar de dubbeljoniserade tillstånd som inte längre är allen molekylen. Dessa energier är 28,9 eV (blå pil), 30,6 eV (orange streck och pil), 31,6 eV (svart punkt och pil) och 33,2 eV (lila streck/punkt pil)

6.3 Jämförelse med HNCO

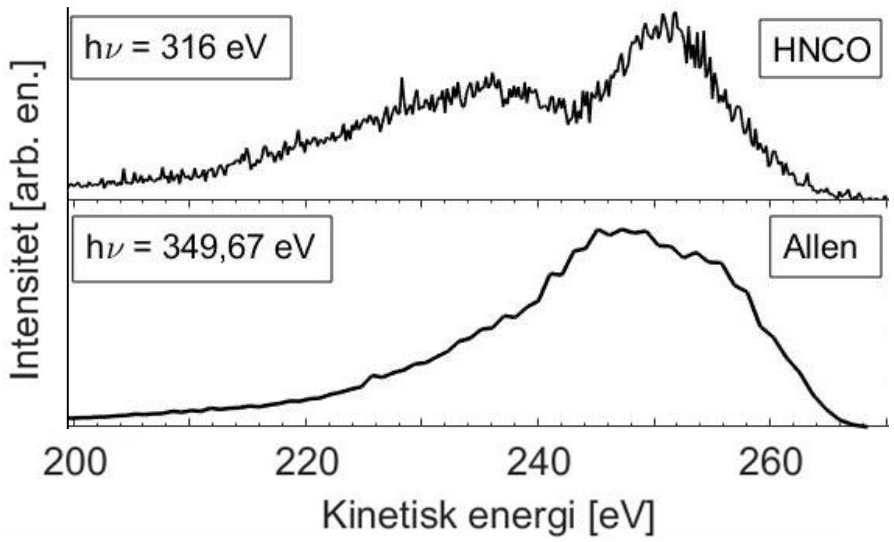
I Figur 6.2 syns dubbeljonisationsspektra för allen och HNCO. Från spektrat för fotonenergin 100,0 eV ser vi att första allentoppen är tydlig vid ungefär 29 eV, där syns dock ingen topp för HNCO. Inte heller i spektrat för fotonenergin 40,81 eV har HNCO en tydlig topp där allen har sin första topp. Detta kan bero på allens och HNCOs olika bindningsstrukturer. HNCO har en enkelbindning mellan sin väteatom och kväveatom. Mellan de resterande atomerna är det en dubbelbindning. Allen har däremot fyra enkelbindningar där väteatomerna är bundna till kolatomerna. För dubbelbindningar är atomerna starkare bundna och bindningsenergin för elektronerna blir därför högre. Detta innebär att det krävs mer energi att avlägsna en elektron från en dubbelbunden orbital än en enkelbunden. För att dubbeljonisera HNCO behövs därför minst en elektron avlägsnas från en dubbelbunden atom, medan båda elektronerna kan komma från enkelbundna atomer i allen. Vi förväntar oss därför att den lägsta dubbeljonisationstoppen för allen ska vara vid en lägre energi än för HNCO, vilket stämmer överens med Figur 6.2.

För båda spektra överensstämmer allens andra topp med en av topparna för HNCO. Detta kan bero på att det i båda molekylerna finns en kolatom som är dubbelbunden till två andra atomer. Dessa kolatomers elektronorbitaler bör därför likna varandra vilket kan vara anledningen till att en topp ses vid samma energi. De resterande topparna för fotonenergin 100,0 eV har liknande struktur för de båda ämnena, men är förskjutna gentemot varandra vid högre energier.



Figur 6.2: Dubbeljonisationsspektra för allen och HNCO vid fotonenergierna 40,81 eVoch 100,0 eV. Axlarna för vardera spektra är skalade för att passa varandra. Bilden för HNCO-spektrat är tagen med tillåtelse från V. Axelsson, E. Johansson och A. Teichter [14].

Figur 6.3 visar Augerspektra för kolatomen i HNCO och allen vid olika fotonenergier. Vi ser att topparnas startpunkt samt slutpunkt sammanfaller, men att HNCO-spektrat har två toppar medan allenspektrat bara har en. Det finns dock en antydan till en andra topp vid den kinetiska energin 255 eV för allenspektrat. Även HNCO har sin andra topp vid energin 255 eV. En möjlig anledning till varför Augerspektrat för HNCO och allen är olika i formen är att kolatomerna är bundna till olika atomer i molekylerna och att Augerelektronerna då i sin tur kommer från olika slags orbitaler.



Figur 6.3: Augerspektra för HNCOs kolatom vid fotonenergin 316 eV och för allen vid 349,67 eV. Y-axlarna är skalade så att vardera spektra ska synas tydligt. Bilden för HNCO-spektrat är tagen med tillåtelse från V. Axelsson, E. Johansson och A. Teichter [14].

För att få full förståelse för molekylernas elektronstrukturer och vad som orsakar utseendet på dubbeljonisationsspektrat samt Augerspektrat behövs kvantkemiska beräkningar och simuleringar på molekylerna genomföras.

7

Slutsats

Utifrån våra resultat är den lägsta experimentellt uppmätta vertikala dubbeljonisationsenergin för allen ungefär $27,9 \pm 0{,}3\,\text{eV}$. Detta intervall täcker in den teoretiskt beräknade lägsta vertikala dubbeljonisationsenergin som ligger på 28,05 eV, vilket styrker resultatet. Från våra spektra kan vi även se att allen har många instabila exciterade dubbeljoniserade tillstånd. De presenterade resultaten visar att vidare teoretiska studier krävs för att få full förståelse för de experimentellt uppmätta dubbeljonisationstopparna vid högre energier.

Vidare kan vi konstatera att Augerkartan för allen bygger på överlappet mellan två icke-ekvivalenta Augerspektra och att den bland annat därför blir strukturlös. En annan stor anledning till avsaknaden av struktur är den låga upplösningen vid höga kinetiska energier. Från Augerkartan kan vi även utläsa att Augerön hamnar kring den kinetiska energin 250 eV, vilket bekräftar att Augerelektronernas kinetiska energi inte beror av fotonenergin.

Utifrån våra jämförelser mellan HNCO och allen kan vi dra slutsatsen att kvantkemiska beräkningar och simuleringar på molekylerna är nödvändiga. Detta behövs för att kunna få en klar bild av deras elektronstrukturer och för att med säkerhet kunna förklara deras likheter och olikheter i dubbeljoniserade tillstånd.

Litteraturförteckning

[1] R. Feifel and L. Karlsson. Spektroskopi på två elektroner. *Kosmos, Svenska fysikersamfundet*, pages 119–140, 2007.

[2] P.Atkins, J.de Paula, and R.Friedman. *Quanta, Matter and Change: A molecular approach to physical chemistry.* Oxford, Storbritannien:Oxford University Press, 2009.

[3] P. Atkins and J. de Paula. *Physical Chemistry uppl. 8.* Oxford, Storbritannien:Oxford University Press, 2006.

[4] S. Andersson et al. *Atom- och molekylfysik.* Uppsala, Sverige:Repro Fysikum, 2005.

[5] J. Andersson. *Multi-electron processes in atoms and molecules: Experimental investigations by coincidence spectroscopy.* PhD thesis, Department of Physics, Göteborgs Universitet, Göteborg, Sverige, 2019.

[6] J.H.D. Eland and R. Feifel. *Double Photoionisation Spectra of Molecules.* Oxford, Storbritannien:Oxford University Press, 2018.

[7] P. Linusson. *Single-photon multiple ionization processes studied by electron coincidence spectroscopy.* PhD thesis, Department of Physics, Stockholms Universitet, Stockholm, Sverige, 2013.

[8] M-G. Barthés-Labrousse. The auger effect. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 6(3):253–262, jun. 1995.

[9] T.A. Carlson. *Photoelectron and Auger Spectroscopy.* New York, USA:Plenum Press, 1975.

[10] H. Haken and H.C. Wolf. *Atomic and Quantum Physics: An Introduction to the Fundamentals of Experiment and Theory.* Berlin, Tyskland:Springer-Verlag, 1984.

[11] T.W.G Solomons and C.B. Fryhle. *Organic Chemistry, uppl. 9.* Hoboken, Nj, USA:John Wiley & Sons, Inc., 2008.

[12] C.E. Dykstra. Internal Rotation in the Ground Electronic State of Allene. *Journal of the American Chemistry Society*, 99(7):2060–2063, mar. 1977.

[13] A.M. Mebel and A.D. Bandrauk. Theoretical study of unimolecular decomposition of allene cations. *The Journal of Chemical Physics*, 129(22):1–12, dec. 2008.

[14] V. Axelsson, E. Johansson, and A. Teichter. Single-photon double ionisation of isocyanic acid, 2019.

[15] A. Hult Roos. *Multi-Electron and Multi-Ion Coincidence Spectroscopy of Single-Photon Ionization Processes in Molecules*. PhD thesis, Department of Physics, Göteborgs Universitet, Göteborg, Sverige, 2019.

[16] T. Buyana. *Molecular Physics*. Singapore:World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1997.

[17] J.M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA:J. Wiley, 2004.

[18] A Toro-Labbé. *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*. Amsterdam, Nederländerna:Elsevier, 2007.

[19] C. Baker and D.W. Turner. Photoelectron spectra of allene and keten; jahn-teller distortion in the ionisation of allene. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 9:480–481, jan. 1969.

[20] A. Hult Roos et al. Valence double ionization electron spectra of CH_3F, CH_3Cl and CH_3I. *Chemical Physics*, 497:42–47, apr. 2017.

[21] E. Andersson. *Multi-Electron Coincidence Studies of Atoms and Molecules*. PhD thesis, Department of Physics and Astronomy, Uppsala Universitet, Uppsala, Sverige, 2010.

[22] HZB (Helmholtz Zentrum Berlin). How does bessy ii work? `https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/quellen/bessy/wie-funktioniert-bessy_en.html`, 2009,[Online]. Besökt 2020-04-08.

[23] H. Winick, G. Brown, K. Halbach, and J. Harris. Wiggler and undulator magnets. *Physics Today*, 34(5):50–63, maj. 1981.

[24] HZB (Helmholtz Zentrum Berlin). HZB methods and instrumentation for synchrotron radiation research. `https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/fg/mi-synchrotron-radiation/synchrotron/photons/x-ray-pulses/bunch_en.html`, 2009,[Online]. Besökt 2020-04-16.

[25] S. Plogmaker et al. Versatile high-repetition-rate phase-locked chopper system for fast timing experiments in the vacuum ultraviolet and x-ray spectral region. *Review of Scientific Instruments*, 83(1):1–6, jan. 2012.

[26] HZB (Helmholtz Zentrum Berlin). HZB experimental facilities at bessy ii and ber ii. `https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/user/experimental-facilities-bessy-ii-and-ber-ii.pdf`, 2009,[Online]. Besökt 2020-04-16.

[27] T. Gys. Micro-channel plates and vacuum detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 787(2015):254–260, dec. 2014.

[28] O. Travnikova. *Structure and Dynamics of Core-Excited Species*. PhD thesis, Faculty of Science and Technology, Uppsala Universitet, Uppsala, Sverige, 2008.

A

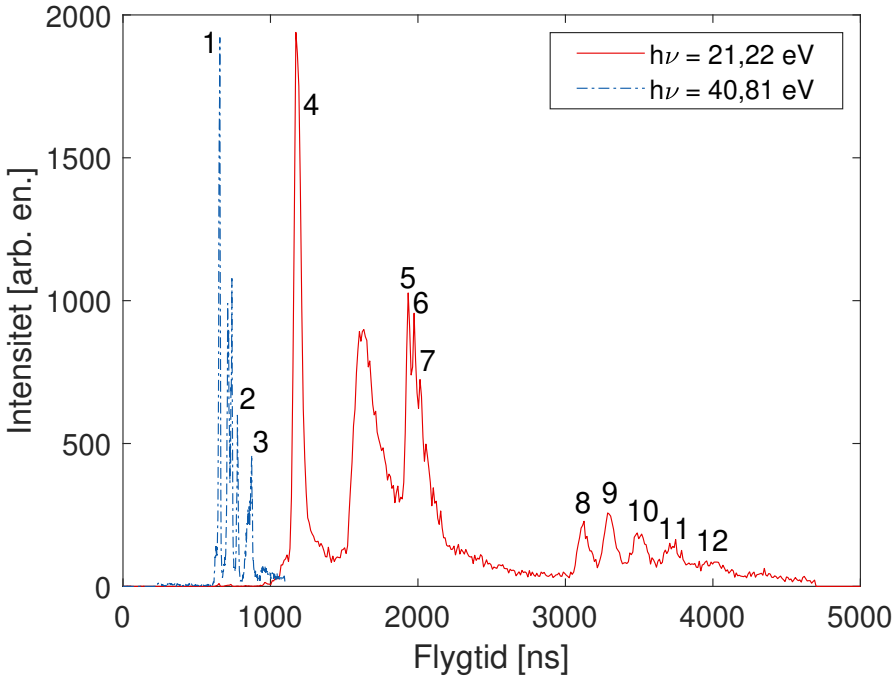
Kalibrering

Kalibreringen genomförs genom att använda ett ämne med kända energispektra, vars flygtidstoppar fås ut från mätningar. Genom att anpassa ekvationen

$$E_{\text{kin}} = \frac{D^2}{(t - t_0)^2} - E_0, \tag{A.1}$$

efter utvalda flygtidstoppar (t) från rådatan och kända energivärden kan man lösa ut parametrarna D, E_0 och t_0. D är en spektrometerkonstant, E_0 är energiförskjutningar och t_0 är tidsförskjutningar. Dessa värden används sedan för att omvandla data från flygtid till kinetisk energi då man studerar ämnen utan kända energispektra.

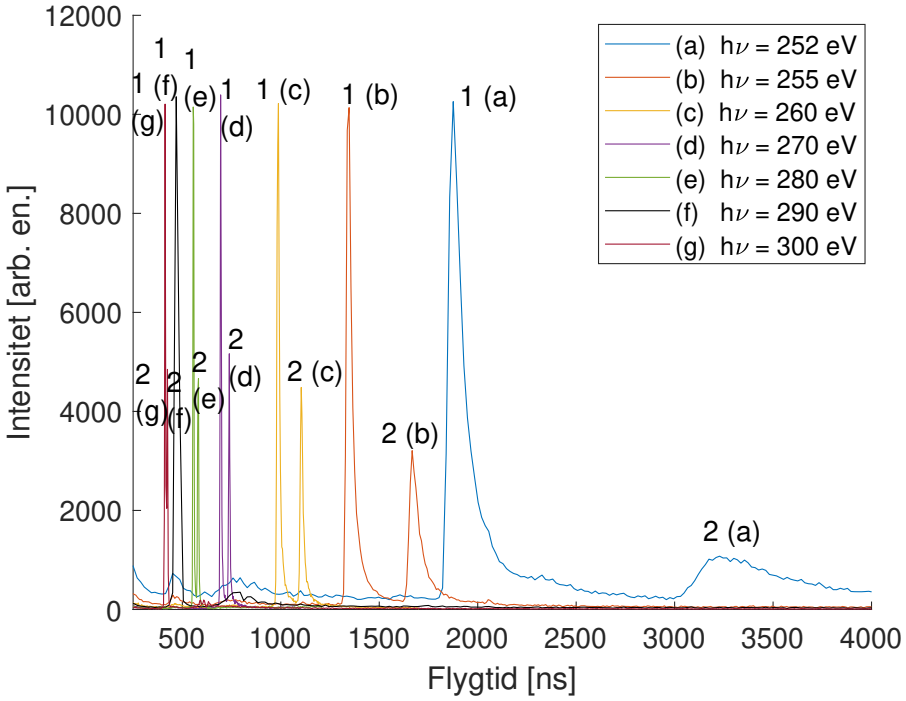
Kalibreringen har gjorts genom att använda tre olika ämnen: syre, argon och krypton. Syrekalibreringen, vars flygtidstoppar kan ses i Figur A.1 och energitoppar i Tabell A.1, gäller för laboratoriet i Göteborg och parametrarna som fås från den syns i Tabell A.4. Parametrarna som gäller vid BESSY-II fås från en kalibrering av den sammanlagda datan av argon och krypton. Flygtidsopparna för argon och krypton kan ses i Figur A.2 respektive Figur A.3. Argon och kryptons kända energivärden finnes i Tabell A.2 respektive Tabell A.3. Den anpassade kurvan för argon och krypton ses i Figur A.4 och de motsvarande parametrarna i Tabell A.4.



Figur A.1: Syrgasspektra med numrerade flygtidstoppar för fotonenergierna 40,81 eV och 21,22 eV. Energierna för vardera numrerad topp kan ses i Tabell A.1.

Tabell A.1: Kända värden för syrgas jonisationsenergi där numreringen av topparna korresponderar med Figur 4.1 och tillståndsbeteckningen för vardera topp är utskriven. [6]

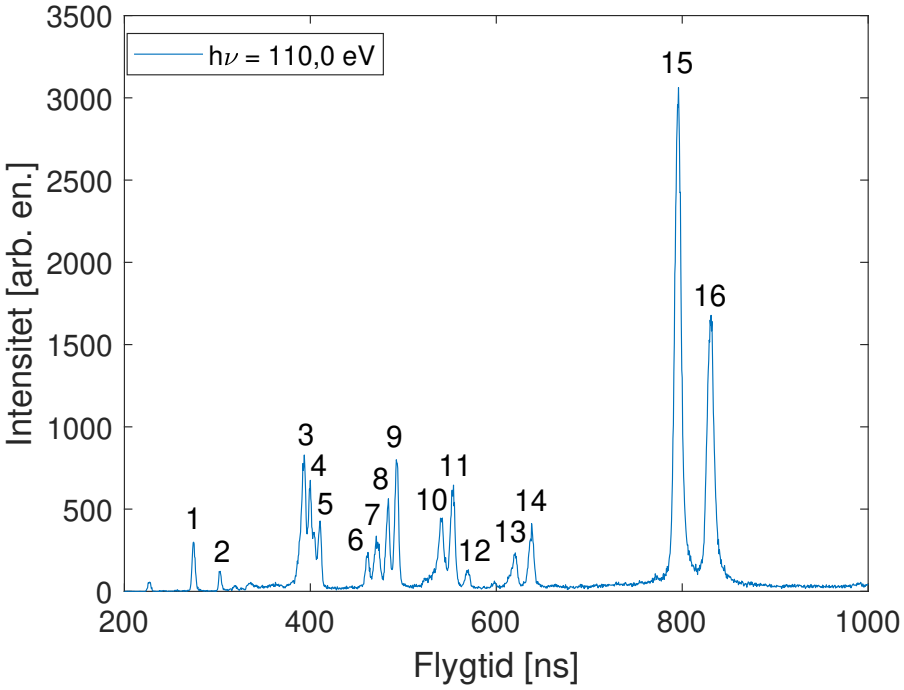
Topp (21,22 eV)	Topp (40,81 eV)	E_{jon}	Tillståndsbeteckning
	1	12,316 eV	$X^2\Pi_g$
4		12,544 eV	
5		18,171 eV	$b^4\Sigma_g$
6	2	18,315 eV	
7		18,454 eV	
8		20,296 eV	$B^2\Sigma_g$
9	3	20,433 eV	
10		20,563 eV	
11		20,690 eV	
12		20,812 eV	



Figur A.2: Argonspektra med numrerade energitoppar för energier mellan 252 eV och 300 eV. Värdena på topparna samt deras tillståndsbeteckningar kan ses i Tabell A.2.

Tabell A.2: Kända värden för argons jonisationsenergi där numreringen av topparna korresponderar med Figur A.2 och tillståndsbeteckningen för vardera topp är utskriven. [15]

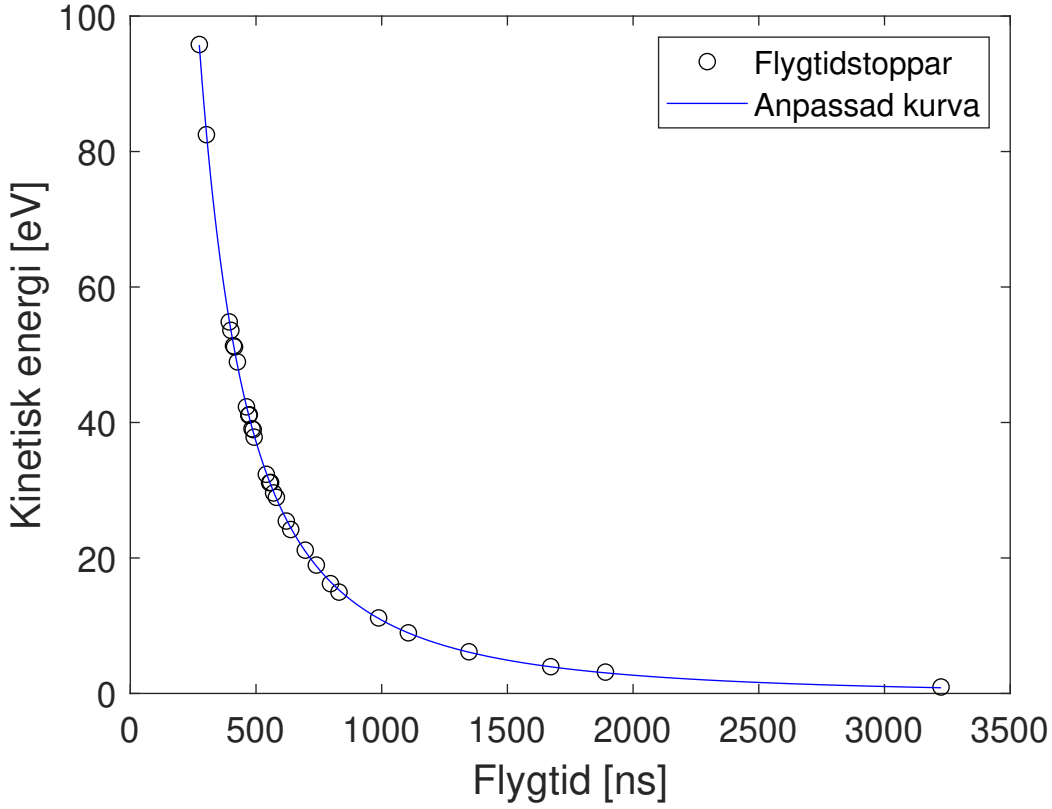
Topp	E_{jon}	Tillståndsbeteckning
1	248,63 eV	$2P_{3/2}$
2	250,78 eV	$2P_{1/2}$



Figur A.3: Kryptonspektra med numrerade energitoppar för 110,0 eV. Värdena på topparna kan ses i Tabell A.3.

Tabell A.3: Kända värden för kryptons kinetiska energi där numreringen av topparna korresponderar med Figur A.3. [15]

Topp	E_{kin}	Topp	E_{kin}
1	95,80 eV	9	37,84 eV
2	82,49 eV	10	32,35 eV
3	54,85 eV	11	31,11 eV
4	53,61 eV	12	29,60 eV
5	51,33 eV	13	25,45 eV
6	42,31 eV	14	24,20 eV
7	41,07 eV	15	16,21 eV
8	39,08 eV	16	14,96 eV



Figur A.4: Anpassad kurva för flygtidstopparna hos argon och krypton.

Tabell A.4: Kalibreringsparametrar beräknade utifrån data från mätningar vid Göteborg universitet och vid BESSY-II.

	$D[\sqrt{\text{eV}}\text{ns}]$	t_0 [ns]	E_0 [eV]
Göteborg	3697	-25,9	0,6924
BESSY-II	3700	-102,6	0,5914

B

Energiförskjutning

För mätningarna vid BESSY II i Berlin upptäcktes det att fotonenergin inte var absolut kalibrerat för de högre fotonenergierna 301 eV och 351 eV. Fotonenergin för dessa mätningar behöver därför förskjutas och detta görs med hjälp av att kols 1s-elektrons (C1s) bindningsenergi är känd. Bindningsnenergin för C1s-elektronen i allen är beroende av om kolatomen är bunden till två andra kolatomer eller till både kol- och väteatomer. Dessa energier är sedan tidigare uppmätta som 290,92 eV för kolatomen som endast är bunden till kol och 290,67 eV för de andra [28].

Figur B.1a visar fotoelektronlinjens topp för en mätning med fotonenergi 301 eV där dubbeltoppstrukturen syns tydligt. Vi väljer att justera fotonenergin utifrån den högra toppen, eftersom den är smalare och tydligare. Den högra toppen är markerad vid 9,45 eV, därmed blir den justerade fotonenergin

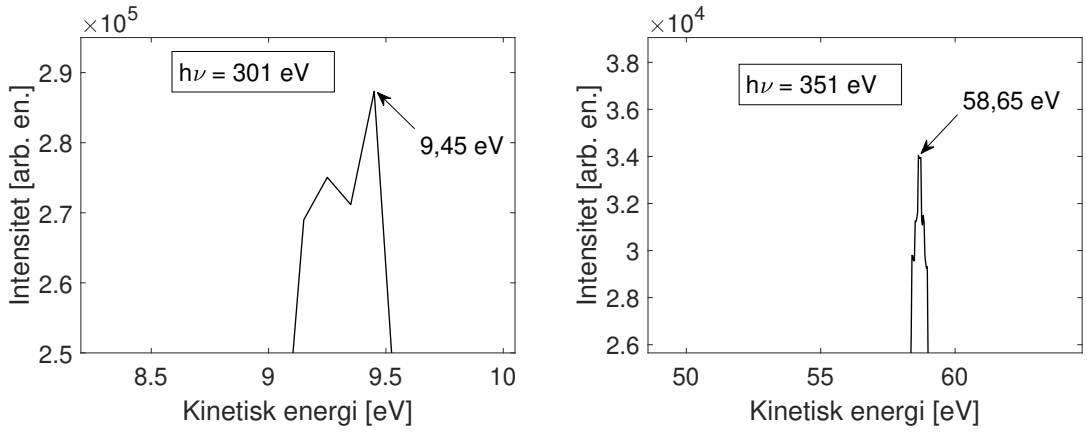
$$h\nu = 290,67\,\text{eV} + 9,45\,\text{eV} = 300,12\,\text{eV}. \tag{B.1}$$

I Figur B.1b syns fotoelektronlinjens topp för en mätning med 351 eV. Där syns inte en distinkt dubbeltopp. För att ta reda på lämplig bindningsenergi använder vi oss därför av halvvärdesbredden på toppen för mätningen med 301 eV för att finna en mellanliggande bindningsenergi. Halvvärdesbredden är bredden på toppen där intensiteten är hälften av den maximala. I vårt fall är denna 0,69 eV. Därmed blir den mellanliggande bindningsenergin

$$E_{\text{bind}} = 290,67\,\text{eV} + 0,69/2\,\text{eV} \approx 291.02\,\text{eV}. \tag{B.2}$$

Från Figur B.1b ser vi att fotoelektronlinjens topp för 351 eV ligger vid den kinetiska energin 58,65 eV och därmed blir den justerade fotonenergin

$$h\nu = 291.02\,\text{eV} + 58,65\,\text{eV} = 349,67\,\text{eV}. \tag{B.3}$$

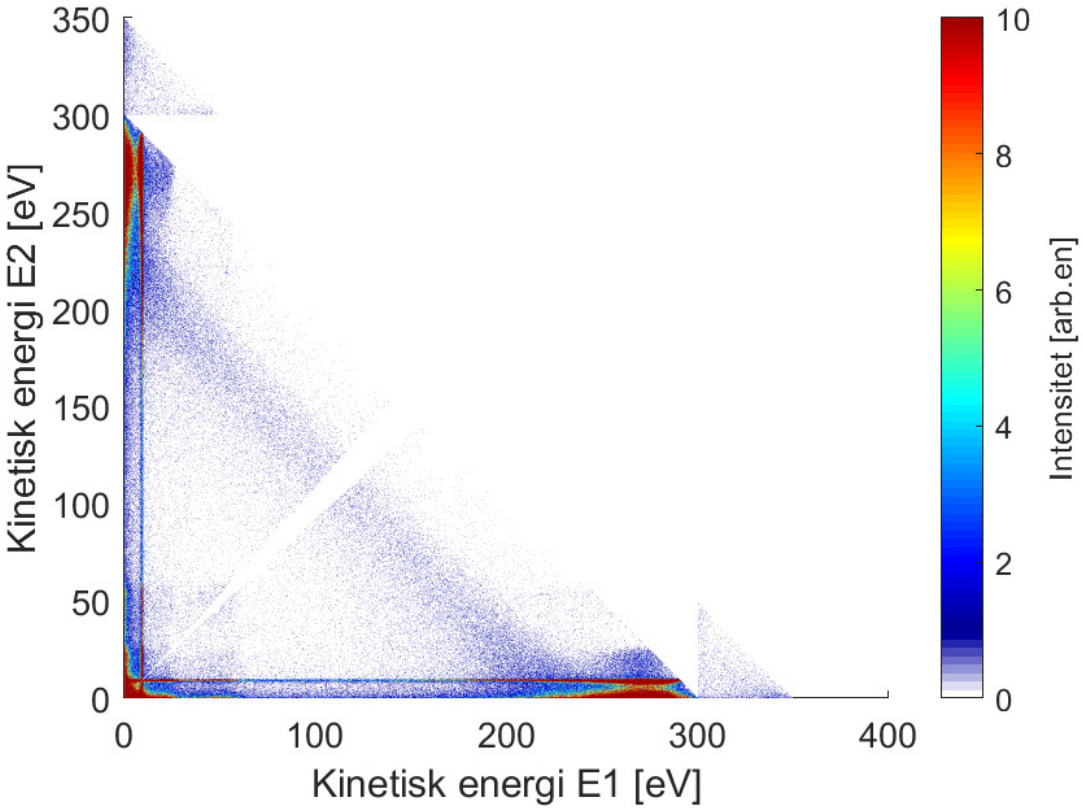


Figur B.1: Fotoelektronlinjetoppar för mätning med 301 eV och 351 eV.

C

Augerkarta

Figur C.1 visar en koincidenskarta där axlarna indikerar de två elektronernas kinetiska energi, för en mätning med fotonenergi 300,12 eV.



Figur C.1: Koincidenskarta för den kinetiska energin hos två elektroner samt summering av intensitet för att illustrera intensiteten av olika kinetiska energier. Fotonenergin för mätningen är 300,15 eV.

Dubbeljonisation av allen med hjälp av högenergetiska fotoner

Undersökning av valensdubbeljonisationoch Augerspektra av allen

Ugnė Miniotaitė, Emma Forsmalm och Malin Forsmalm
Institutionen för fysik, Chalmers tekniska högskola
Institutionen för fysik, Göteborgs universitet