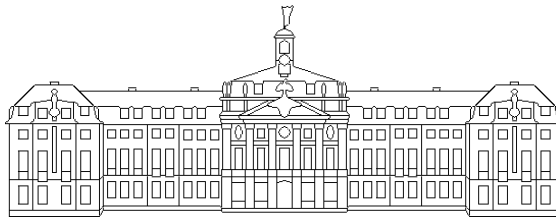


Ingo Holtkötter

UNTERSUCHUNG VON AUSTAUSCHEFFEKTEN BEI DER  
STREUUNG SPINPOLARISierter ELEKTRONEN AN  
PARAMAGNETISCHEN MOLEKÜLEN

2008



WESTFÄLISCHE WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER  
PHYSIKALISCHES INSTITUT



EXPERIMENTELLE PHYSIK

UNTERSUCHUNG VON AUSTAUSCHEFFEKTEN BEI DER  
STREUUNG SPINPOLARISierter ELEKTRONEN AN  
PARAMAGNETISCHEN MOLEKÜLEN

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
Ingo Holtkötter  
aus Münster

- 2008 -

Dekan:	Prof. Dr. J. P. Wessels
Erster Gutachter:	Prof. Dr. G. F. Hanne
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H. Kohl
Tag der mündlichen Prüfung:	11.07.2008
Tag der Promotion:	11.07.2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Beschreibung des Streuprozesses . . . . .	3
2.1.1	Dichtematrixformalismus zur Streuung . . . . .	4
2.1.2	Austauschprozess am Beispiel Sauerstoff . . . . .	9
2.2	Struktur der untersuchten Moleküle . . . . .	10
2.2.1	Sauerstoff . . . . .	10
2.2.2	Stickstoffmonoxid . . . . .	17
2.2.3	Stickstoffdioxid . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Versuchsordnung</b>	<b>24</b>
3.1	Übersicht . . . . .	24
3.2	Quelle spinpolarisierter Elektronen . . . . .	25
3.3	Streuzepient . . . . .	28
3.4	Spinaufgelöster Elektronennachweis . . . . .	31
3.5	Vorbereitende Messungen . . . . .	32
3.5.1	Energiekalibrierung . . . . .	33
3.5.2	Gesamtenergieauflösung des Experiments . . . . .	34
3.5.3	Winkelkalibrierung . . . . .	36
3.5.4	Totzeiteffekte bei der Polarisationsmessung . . . . .	37
3.5.5	Reproduzierbarkeit der Primärpolarisationsmessung . . . . .	38
3.5.6	Besondere Vorkehrungen zu den Messungen an NO und NO <sub>2</sub> . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Messverfahren und Auswertung</b>	<b>42</b>
4.1	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt . . . . .	42
4.2	Polarisation des Elektronenstrahls senkrecht zur Streuebene . . . . .	43
4.3	$T_y$ -Parameter . . . . .	45
4.4	$S_A$ -Parameter . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Messungen und Diskussion</b>	<b>49</b>
5.1	Sauerstoff . . . . .	49
5.1.1	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt . . . . .	49
5.1.2	Austauschparameter . . . . .	52
5.1.3	Inelastische Messungen an Sauerstoff . . . . .	56
5.1.3.1	Elektronenenergieverlustspektrum . . . . .	56
5.1.3.2	Austauschparameter . . . . .	56
5.2	Stickstoffmonoxid . . . . .	58

5.2.1	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt . . . . .	58
5.2.2	Austauschparameter . . . . .	60
5.3	Stickstoffdioxid . . . . .	62
5.3.1	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt . . . . .	62
5.3.2	Austauschparameter . . . . .	64
5.3.3	Inelastische Messungen an Stickstoffdioxid (EELS) . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>69</b>
	<b>Anhang</b>	<b>72</b>
<b>A</b>	<b>Beschreibung der theoretischen Modelle</b>	<b>72</b>
<b>B</b>	<b>Software zum Experiment</b>	<b>73</b>
B.1	Präparation des GaAs-Kristalls . . . . .	73
B.2	Zentrales Messprogramm . . . . .	75
<b>C</b>	<b>Messergebnisse in Tabellenform</b>	<b>77</b>
C.1	Sauerstoff . . . . .	77
C.2	Stickstoffmonoxid . . . . .	78
C.3	Stickstoffdioxid . . . . .	79

# Tabellenverzeichnis

2.1	Gesamtansicht der Streuamplituden für die Streuung an O <sub>2</sub> . . . . .	13
2.2	Streuamplituden für die Streuung an O <sub>2</sub> , Teil A . . . . .	14
2.3	Streuamplituden für die Streuung an O <sub>2</sub> , Teil B . . . . .	14
2.4	Streuamplituden für die Streuung an NO . . . . .	19
2.5	Streuamplituden für die Streuung an NO <sub>2</sub> . . . . .	23
3.1	Fit-Ergebnisse zur Energieauflösung . . . . .	36
3.2	Fit-Ergebnisse zur Winkelauflösung . . . . .	37
3.3	Fit-Ergebnisse zu den Polarisationsmessungen . . . . .	40

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Streuebene . . . . .	3
2.2	<i>STU</i> -Parameter . . . . .	8
2.3	Spinkonfigurationen O <sub>2</sub> . . . . .	9
2.4	Austauschprozess an O <sub>2</sub> . . . . .	10
2.5	Elementare Struktur des O <sub>2</sub> -Moleküls . . . . .	11
2.6	Molekülorbitalschema O <sub>2</sub> . . . . .	12
2.7	Elektronen-Energieverlustspektrum O <sub>2</sub> . . . . .	16
2.8	Elementare Struktur des NO-Moleküls . . . . .	17
2.9	Molekülorbitalschema von NO . . . . .	18
2.10	Elementare Struktur des NO <sub>2</sub> -Moleküls . . . . .	21
2.11	Walsh-Diagramm für XY <sub>2</sub> -Moleküle und MO-Diagramm von NO <sub>2</sub> . . . . .	22
3.1	Licht- und elektronenoptische Komponenten der Messapparatur (schematisch) . . . . .	24
3.2	Messapparatur: Quelle . . . . .	26
3.3	Präparation des GaAs-Kristalls . . . . .	27
3.4	Eigenschaften der Quelle spinpolarisierter Elektronen . . . . .	28
3.5	Messapparatur: Streuzentrum . . . . .	29
3.6	Eigenschaften der zentralen Streuapparatur . . . . .	31
3.7	Messapparatur: Mottanalyser . . . . .	32
3.8	Eigenschaften des Mottanalysers . . . . .	33
3.9	Streuebene: Energiekalibrierung . . . . .	33
3.10	Energiekalibrierung . . . . .	34
3.11	Energieauflösung des Experiments . . . . .	35
3.12	Strahlquerschnitt/Winkelkalibrierung . . . . .	37
3.13	Totzeiteffekte bei der Polarisationsmessung . . . . .	38
3.14	Langzeitmessung: Photostrom und Polarisation . . . . .	39
3.15	Statistische Auswertung der Langzeit-Polarisationsmessungen . . . . .	40

4.1	Streuebene: relativer differentieller Wirkungsquerschnitt . . . . .	42
4.2	Ablauf der Messungen . . . . .	46
4.3	Streuebene: $S_A$ . . . . .	47
5.1	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von $O_2$ : 9 eV . . . . .	50
5.2	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von $O_2$ : 15 eV . . . . .	50
5.3	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von $O_2$ vs. Winkel vs. Streuenergie . . . . .	51
5.4	$T_y$ -Parameter von $O_2$ : 10 eV . . . . .	53
5.5	$T_y$ -Parameter von $O_2$ : 12 eV . . . . .	54
5.6	$T_y$ -Parameter von $O_2$ : 15 eV . . . . .	55
5.7	$T_y$ -Parameter von $O_2$ : Energiescan zwischen 8 eV und 15 eV . . . . .	55
5.8	Energieverlustspektrum von $O_2$ : 15 eV . . . . .	57
5.9	$T_y$ -Parameter von $O_2$ : inelastisch (Energieverlust 6,1 eV) . . . . .	58
5.10	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von $NO$ : 8 eV . . . . .	59
5.11	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von $NO$ : 10 eV . . . . .	59
5.12	$T_y$ -Parameter von $NO$ : 8 eV . . . . .	60
5.13	$T_y$ -Parameter von $NO$ : 10 eV . . . . .	61
5.14	$T_y$ -Parameter von $NO$ : Energiescan zwischen 8 eV und 15 eV . . . . .	62
5.15	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von $NO_2$ : 8 eV . . . . .	63
5.16	Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von $NO_2$ : 12 eV . . . . .	63
5.17	Austausch-Parameter von $NO_2$ : 8 eV . . . . .	64
5.18	$T_y$ -Parameter von $NO_2$ : 12 eV . . . . .	66
5.19	$S_A$ -Parameter von $NO_2$ : 12 eV . . . . .	66
5.20	$T_y$ -Parameter von $NO_2$ : Energiescan zwischen 8 eV und 14 eV . . . . .	67
5.21	Energieverlustspektrum von $NO_2$ : 8 eV . . . . .	68
B.1	Präparation des GaAs-Kristalls . . . . .	74
B.2	Zentrales Messprogramm . . . . .	76
C.1	$T_y$ -Parameter an Sauerstoff bei 10 eV . . . . .	77
C.2	$T_y$ -Parameter an Sauerstoff bei 12 eV . . . . .	77
C.3	$T_y$ -Parameter an Sauerstoff bei 15 eV . . . . .	77
C.4	$T_y$ -Parameter an Sauerstoff bei 6,1 eV Energieverlust . . . . .	77
C.5	$T_y$ -Parameter an Sauerstoff bei $100^\circ$ . . . . .	78
C.6	$T_y$ -Parameter an Stickstoffmonoxid bei 8 eV . . . . .	78
C.7	$T_y$ -Parameter an Stickstoffmonoxid bei 10 eV . . . . .	78
C.8	$T_y$ -Parameter an Stickstoffmonoxid bei $80^\circ$ . . . . .	79
C.9	$T_y$ -Parameter an Stickstoffdioxid bei 8 eV . . . . .	79
C.10	$T_y$ -Parameter an Stickstoffdioxid bei 12 eV . . . . .	79
C.11	$S_A$ -Parameter an Stickstoffdioxid bei 12 eV . . . . .	80
C.12	Korrigierter $T_y$ -Parameter an Stickstoffdioxid bei 12 eV . . . . .	80
C.13	$T_y$ -Parameter an Stickstoffdioxid bei $110^\circ$ . . . . .	80



# 1 Einleitung

Das Verständnis niederenergetischer Elektronenstreuung ist von fundamentaler Bedeutung für die Beschreibung einer Vielzahl von Prozessen, so z. B. die chemischen Vorgänge in der Erdatmosphäre, das Verhalten von Gasplasmen oder auch in Maßstäben auf der nm-Skala der Wechselwirkung von Einzelelektronen mit atomaren Systemen. Bei niedrigen Energien wird die Elektronenstreuung wesentlich von Austauschprozessen bestimmt, bei denen das einlaufende Projektilektron den Platz eines im Stoßpartner (Target) gebundenen Elektrons einnimmt und das zuvor gebundene Elektron das Target verlässt. Dieser Prozess kann elastisch oder inelastisch erfolgen und damit in einer Beibehaltung oder Änderung des Targetzustands resultieren.

Experimentell sichtbar wird ein Elektronenaustausch, wenn der Spin des Projektilelektrons bekannt und vom Spin des gebundenen Elektrons unterscheidbar ist, wobei andere Wechselwirkungen wie die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die Einfluss auf den Elektronenspin haben, vermieden werden müssen. Für die Beobachtung des Austauschprozesses in möglichst reiner Form kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung allerdings nicht einfach unterdrückt werden, vielmehr werden entsprechende Untersuchungen an leichten Targets mit niedriger Kernladungszahl durchgeführt, wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung an Bedeutung verliert.

Um den Elektronenaustauschprozess studieren und mit physikalischen Modellen in Beziehung setzen zu können, ist es notwendig, den Streuvorgang experimentell möglichst genau zu präparieren, d. h. die Spinorientierungen des Projektilelektrons und des auslaufenden Elektrons sowie die Streuenergie und den Streuwinkel präzise zu ermitteln bzw. zu definieren. Mit der Reduktion der Elektronenstreuung auf spinabhängige Austauschprozesse bei einer bestimmten Energie und einem ausgewählten Streuwinkel ist es jedoch erforderlich, die Nachweisempfindlichkeiten im Vergleich zu integrierenden Experimenten zu steigern, da vom Gesamtprozess der Elektronenstreuung mit höherer Auflösung ein immer kleinerer Teil untersucht wird.

Auf diese Weise kann ein tiefer Einblick in die Elektronenwechselwirkung gewonnen werden. Zur theoretischen Beschreibung bei niedrigen Energien müssen zwar nur wenige Streukanäle berücksichtigt werden, Korrelationseffekte und der Einfluss der Ladungswolkenpolarisierung gewinnen jedoch an Bedeutung. Daher ist es besonders interessant, in diesen Bereichen die Messergebnisse mit den theoretischen Daten zu vergleichen.

Experimentell ist die Untersuchung des elastischen Elektronenaustauscheffektes nur an paramagnetischen Targets möglich, da nur diese durch die ungesättigte Spinkonfiguration zu einem beobachtbaren Austauscheffekt führen. Der Austauschprozess bewirkt eine Verringerung des Betrags der Elektronenstrahlpolarisation durch die Streuung und kann somit im Experiment sichtbar gemacht werden. Hierzu wird in dieser Arbeit ein spinpolarisierter Elektronenstrahl an einem paramagnetischen Targetmolekül, und zwar Sauerstoff, Stickstoffmonoxid oder Stickstoffdioxid gestreut und die durch den Streuprozess hervorgerufene Polarisationsänderung ermittelt.

Die theoretische Beschreibung paramagnetischer Moleküle ist schwierig, weil zur Beschreibung des Streuprozesses häufig niedrig liegende Anregungszustände berücksichtigt werden müssen. Beim ge-

winkelten Stickstoffdioxidmolekül ist zudem die elektronische Struktur stark vom momentanen internen Molekülwinkel abhängig und dadurch so komplex, dass die Beschreibung der elektronischen Zustände des Moleküls Thema aktueller Forschungsarbeiten ist [1].

Der Elektronenaustausch an paramagnetischen Atomen und Molekülen wie z. B. Natrium, Quecksilber, molekularem Sauerstoff und Stickstoffmonoxid ist bereits untersucht worden [2]. Es bestehen jedoch Diskrepanzen zwischen den bisherigen Daten für den molekularen Sauerstoff und den theoretischen Rechnungen mit Hilfe der Schwinger-Multichannel-Methode von Paixão *et al.* [3], der Schwinger-DWA-Methode von Machado *et al.* [4] und den R-Matrix-Theorien von Nordbeck *et al.* [5] und Wöste *et al.* [6], so dass im Rahmen dieser Arbeit die Messungen zum Elektronenaustausch an Sauerstoff an einem anderen experimentellen Aufbau wieder aufgenommen wurden, um die Daten zu überprüfen, zu vervollständigen und die Abweichungen von den theoretischen Modellen genauer zu untersuchen. Aktuellere Rechnungen von Tashiro [7] mit der R-Matrix-Methode ergänzen die Daten und leisten einen wertvollen Beitrag zum Verständnis des Austauscheffektes an molekularem Sauerstoff. Für das Sauerstoffmolekül konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals inelastische Messungen für den Austauschparameter durchgeführt werden, die einen neuen Anstoß für die Diskussion der Elektronenaustauschwechselwirkung liefern.

Für Stickstoffmonoxid liegen ebenfalls bereits Messungen vor [2], die im Rahmen dieser Arbeit ergänzt wurden, um für den Vergleich mit theoretischen Modellen weitere Daten zu erhalten. Das aus experimenteller Sicht unangenehme paramagnetische Korrosivgas Stickstoffdioxid wurde erstmals mit Hilfe der spinaufgelösten Elektronenstreuung untersucht und die Ergebnisse lassen auf einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung schließen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst der theoretische Rahmen für die Untersuchung des Elektronenaustauscheffektes mit Hilfe der Dichtematrix-Streutheorie beschrieben, wobei der Austauschprozess mit der Molekülstruktur der Targetmoleküle Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Verbindung gebracht und erläutert wird. Im Anschluss wird die Versuchsanordnung mit den wesentlichen Komponenten und den nötigen Testmessungen und Kalibrierungsmethoden vorgestellt. Es folgt die Beschreibung der Messverfahren zu den einzelnen Messungen wie relativer differentieller Wirkungsquerschnitt, Polarisation des Elektronenstrahls, Austauschparameter  $T_y$  und Asymmetrieparameter  $S_A$ . Das abschließende Kapitel erläutert die Messergebnisse zu den drei paramagnetischen Targetmolekülen und diskutiert sie in Zusammenhang mit den theoretischen Ergebnissen aus den Schwinger-Multichannel-, den Schwinger-DWA- sowie den R-Matrix-Rechnungen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Der Streuprozess spinpolarisierter Elektronen an einem unpolarisierten Targetmolekül wird mit Hilfe des Dichtematrixformalismus beschrieben. Nach der Parametrisierung der für die Beschreibung der Streuung wichtigen Größen werden die verwendeten Targetmoleküle vorgestellt und ihre Eigenschaften mit der spinaufgelösten Streuung von spinpolarisierten Elektronen mit unpolarisierten Molekülen in Zusammenhang gebracht.

### 2.1 Beschreibung des Streuprozesses

Die Analyse von Streuprozessen spinpolarisierter Elektronen mit unpolarisierten Molekülen erfolgt konventionsgemäß mit Hilfe eines laborfesten Koordinatensystems, des sogenannten *Stoßsystems* oder *collision frame*, bei dem die  $z$ -Achse in Übereinstimmung mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  des einlaufenden Elektronenstrahls gewählt wird und zusammen mit der  $x$ -Achse die Streuebene aufspannt. Abbildung 2.1 zeigt die Definitionen der wesentlichen Parameter zur Beschreibung der Streuung in allgemeiner Form: Ein Elektronenstrahl der Polarisation  $\vec{P}$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$  trifft auf ein unpolarisiertes Targetmolekül, wird unter einem Winkel  $\Theta$  gestreut und nach der Streuung durch die Polarisation  $\vec{P}'$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}'$  charakterisiert.

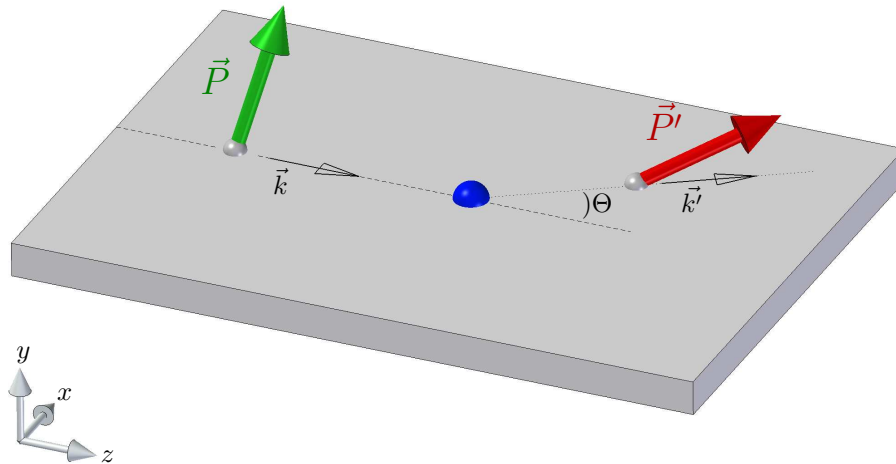


Abb. 2.1: Streuebene (schematisch)

Ziel dieser Arbeit ist es, speziell die Elektronen-Austausch-Prozesse zu untersuchen, die in einer Änderung der Polarisationskomponente  $P_y$  senkrecht zur Streuebene resultieren. Dabei wird ein einlaufendes Elektron mit einem in Energie und Impuls vergleichbaren gebundenen Elektron des Moleküls ausgetauscht und verbleibt nach der Streuung im Molekül. Hierbei wird das vor dem Streuprozess gebundene Elektron freigesetzt und kann unter einem Winkel  $\Theta$  beobachtet werden. Wenn die Spinorientierungen der beiden beteiligten Elektronen entgegengesetzt sind, wird der Aus-

tauschprozess in einer geringeren Polarisierung des gestreuten Elektronenstrahls im Vergleich zum Primärstrahl experimentell sichtbar. Für die Untersuchung sind daher nur paramagnetische Targetmaterialien geeignet, denn nur bei einer ungesättigten Elektronenspin-Konfiguration ergibt sich eine experimentell beobachtbare Austauschwahrscheinlichkeit. Es ist hierbei zu beachten, dass auch andere Prozesse bekannt sind, die eine Polarisationsänderung des Elektronenstrahls hervorrufen können. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung muss in bestimmten Fällen berücksichtigt werden (siehe Kapitel 5.3.2), wenngleich der Einfluss dieser Wechselwirkung bei Targetteilchen mit niedriger Kernladungszahl und kleinen Streuwinkeln meist zu vernachlässigen ist. Ferner ist beispielsweise ein Einfluss durch den Feinstruktureffekt denkbar [8]; da aber im benutzten Aufbau die Feinstruktur nicht aufgelöst werden kann, beeinflusst dieser Prozess die vorgestellten Messergebnisse nicht.

### 2.1.1 Dichtematrixformalismus zur Streuung

Zur Beschreibung eines realen Elektronen- und Targetensembles wird der Dichtematrixformalismus angewandt, der die statistische Besetzung der verschiedenen reinen Zustände berücksichtigt, aus denen sich die gemischten Zustände der Ensembles zusammensetzen. Der Polarisationszustand eines Ensembles polarisierter Elektronen lässt sich durch die Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

darstellen. Wenn man beispielsweise die Basiszustände so wählt, dass  $|+\frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$  die Spinkomponente in  $y$ -Richtung ist, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel dieses Ensembles einen Spin-Filter in  $y$ -Richtung passiert, mit

$$\langle +\frac{1}{2} | \rho | +\frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2}(1 + P_y). \quad (2.2)$$

Für die Analyse eines Stoßprozesses von spinpolarisierten Elektronen wird auch das Target mit Hilfe einer Dichtematrix charakterisiert, um einen ebenfalls gemischten Zustand des Targets berücksichtigen zu können. Analog zur Parametrisierung der Projektilelektronen mit Hilfe der Polarisationskomponenten kann auch die Dichtematrix des Targets beispielsweise mit den sogenannten Zustandsmultipolen parametrisiert werden [9]. Im Falle eines unpolarisierten Targets, im Folgenden formal am Beispiel atomarer Targets skizziert, vereinfacht sich jedoch die Dichtematrix des Targets vor der Streuung zu

$$\rho_0^{Target} = \frac{\mathbf{1}_{J_0}}{(2J_0 + 1)} \quad (2.3)$$

mit der  $(2J_0 + 1) \times (2J_0 + 1)$ -dimensionalen Einheitsmatrix  $\mathbf{1}_{J_0}$ , wobei der Index 0 den Anfangszustand des Ensembles vor der Streuung markiert und  $J_0$  die Gesamt-Drehimpulsquantenzahl des Targets darstellt. Um den Streuprozess zu beschreiben, wird zunächst der Systemanfangszustand formal definiert zu

$$| J_0 M_0; \vec{k}_0 m_0 \rangle, \quad (2.4)$$

wobei  $J_0$  bzw.  $M_0$  die Gesamt-Drehimpulsquantenzahl und die magnetische Quantenzahl des Targets und  $\vec{k}_0$  bzw.  $m_0$  den Wellenvektor und die Spinquantenzahl des einlaufenden Elektrons darstellen. Der Systemanfangszustand von Target und Projektil kann allgemein mit Hilfe des Tensorproduktes der Dichtematrizen von Target und Projektil erhalten werden [10]:

$$\rho_0 = \rho_0^{Target} \times \rho_0^{Projektil} = \sum_{m'_0 m_0 M'_0 M_0} \rho_{m'_0 m_0} \rho_{M'_0 M_0} | J_0 M'_0; \vec{k}_0 m'_0 \rangle \langle J_0 M_0; \vec{k}_0 m_0 |. \quad (2.5)$$

Im Falle von spinpolarisierten Elektronen als Projektil und einem unpolarisierten Target ergibt sich für die Dichtematrix des Anfangszustands mit (2.1) und (2.3):

$$\rho_0 = \rho_0^{Target} \times \rho_0^{Projektil} = \frac{\mathbf{1}_{J_0}}{(2J_0 + 1)} \times \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Um die Dichtematrix des Systemanfangszustands  $\rho_0$  in die des Systemendzustands  $\rho_1$  zu überführen, wird der Übergangoperator  $T$  benutzt [11]:

$$\rho_1 = T \rho_0 T^\dagger. \quad (2.7)$$

$\rho_1$  enthält dann folgende Elemente:

$$(\rho_1)_{m'_1 m_1}^{M'_1 M_1} = \sum_{m'_0 m_0 M'_0 M_0} f_{St}(M'_1 m'_1; M'_0 m'_0) f_{St}^*(M_1 m_1; M_0 m_0) \rho_{m'_0 m_0} \rho_{M'_0 M_0}. \quad (2.8)$$

Mit Hilfe des Übergangoperators  $T$  können die Streuamplituden formal berechnet werden, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Systemübergangs ( $\rho_0 \rightarrow \rho_1$ ) sind:

$$f_{St}(M_1 m_1; M_0 m_0) = \langle J_1 M_1 \vec{k}_1 m_1 | T | J_0 M_0 \vec{k}_0 m_0 \rangle. \quad (2.9)$$

Die Streuamplituden  $f_{St}(M_1 m_1; M_0 m_0)$  enthalten die gesamte Information des Streuprozesses und können beispielsweise in Amplituden mit Spinflip (d.h. einer Änderung der Spinrichtung des freien Elektrons) und ohne Spinflip aufgeteilt werden.

Der Dichtematrixformalismus kann in gleicher Weise für molekulare Targets eingesetzt werden. Wenn man Gesamtspinerhaltung des Streusystems voraussetzt, was für leichte Targets in guter Näherung gilt, kann man den Gesamtelektronenspin vom Bahndrehimpuls entkoppeln. Der Zustand des Targets vor und nach dem Stoß mit den Bahndrehimpulskomponenten bzw. den geeigneten Quantenzahlen, die die Molekülorbitale charakterisieren, kann dann mit  $\Gamma_0$  bzw.  $\Gamma_1$  bezeichnet und die Spinzustände von Target und freiem Elektron nach gekoppelten Gesamtspinzuständen entwickelt werden. Man erhält mit dem gekoppelten Gesamtspin  $S_g$ , dessen Projektion  $M_g$ , dem Spin des Targets  $S$  und dessen Projektion  $M$  sowie der Spinprojektion  $m$  des freien Elektrons für die Spinkopplung:

$$|S_0 M_0\rangle | \frac{1}{2} m_0 \rangle = \sum_{S_{g_0} M_{g_0}} (S_0 M_0 \frac{1}{2} m_0 | S_{g_0} M_{g_0}) | S_{g_0} M_{g_0} \rangle \quad (2.10)$$

beziehungsweise

$$|S_1 M_1\rangle | \frac{1}{2} m_1 \rangle = \sum_{S_{g_1} M_{g_1}} (S_1 M_1 \frac{1}{2} m_1 | S_{g_1} M_{g_1}) | S_{g_1} M_{g_1} \rangle, \quad (2.11)$$

wobei die Indizes 0 und 1 wiederum den Systemanfangs- und Systemendzustand und die Klammerausdrücke ( | ) Clebsch-Gordan-Koeffizienten beschreiben. Damit ergibt sich für die Streuamplitude

$$\begin{aligned} f_{St} &= \langle \Gamma_1, S_1 M_1, \vec{k}_1 m_1 | T | \Gamma_0, S_0 M_0, \vec{k}_0 m_0 \rangle \quad (2.12) \\ &= \sum_{\substack{S_{g_0} M_{g_0} \\ S_{g_1} M_{g_1}}} (S_0 M_0 \frac{1}{2} m_0 | S_{g_0} M_{g_0}) (S_1 M_1 \frac{1}{2} m_1 | S_{g_1} M_{g_1}) \langle \Gamma_1, \vec{k}_1, S_{g_1} M_{g_1} | T | \Gamma_0, \vec{k}_0, S_{g_0} M_{g_0} \rangle. \end{aligned}$$

Bei Erhaltung des Gesamtspins  $S_{g_0} = S_{g_1}$  sowie unter der Voraussetzung, dass die Matrixelemente unabhängig von  $M_g$  sind, vereinfacht sich (2.12) zu:

$$\begin{aligned} f_{St} &= \langle \Gamma_1, S_1 M_1, \vec{k}_1 m_1 | T | \Gamma_0, S_0 M_0, \vec{k}_0 m_0 \rangle \quad (2.13) \\ &= \sum_{S_g M_g} (S_0 M_0 \frac{1}{2} m_0 | S_g M_g) (S_1 M_1 \frac{1}{2} m_1 | S_g M_g) \langle \Gamma_1, \vec{k}_1 | T^{S_g} | \Gamma_0, \vec{k}_0 \rangle. \end{aligned}$$

Hierbei muss berücksichtigt werden, dass der Übergangoperator  $T^{S_g}$  vom Gesamtspin des Systems abhängt. Der so erhaltene Ausdruck für die Streuamplitude ergibt eine Multiplikation der Clebsch-Gordan-Koeffizienten für den Anfangs- und Endzustand mit dem verbleibenden Teil der Streuamplitude, der nach Gesamtspin des Streusystems charakterisiert werden kann. Eine vergleichbare Schreibweise der Streuamplituden wird in den Abschnitten 2.2.1, 2.2.2 und 2.2.3 auf die elastische Streuung an Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid angewandt.

Bei räumlich nicht orientierten oder ausgerichteten Targets beinhalten die Streuamplituden die Summation über alle Targetorientierungen und -ausrichtungen. Dies ist auch hier zweckmäßig, da im beschriebenen Experiment die Targetmoleküle gasförmig und nicht geometrisch ausgerichtet vorliegen. Bei genauerer theoretischer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, dass die Streuamplituden zum Teil sehr stark von der Orientierung des Targetmoleküls abhängen und entsprechend indiziert und berechnet werden müssen [12]. Durch reine Symmetriebetrachtungen kann der Aufwand der Berechnungen zu den einzelnen orientierungsabhängigen Streuamplituden erheblich verringert werden, indem aus gruppentheoretischen Erkenntnissen die durch die Symmetrien redundanten Teile der Rechnungen identifiziert werden. Hierzu werden zunächst die Projektilelektronenzustände nach Partialwellen entwickelt und die Streuamplituden in das Targetkoordinatensystem überführt. Im Molekülsystem können dann Auswahlregeln aufgestellt werden, nach denen bestimmte Streuamplituden wegfallen (z. B. für Moleküle der  $C_{2v}$ -Symmetrie [13]). Da eine Rückführung der Auswahlregeln auf das Laborkoordinatensystem nicht möglich ist, sind diese Vereinfachungen in erster Linie für die theoretischen Berechnungen interessant.

Wenn ausschließlich die gestreuten Elektronen beobachtet werden, muss eine weitere Summation über alle möglichen magnetischen Unterzustände des Targets erfolgen und es ergibt sich die reduzierte Dichtematrix  $\rho_J$  der Elektronen nach dem Stoß. Diese Matrix enthält vier unabhängige komplexe Parameter, die auf verschiedene Weisen in acht reelle Parameter überführt werden können (z. B. [14], [15]). Hierbei ist häufig die Parametrisierung mit Hilfe der *STU*-Parameter sinnvoll, weil diese Parameter experimentell direkt zugänglich sind. Als mögliche Observablen ergeben sich hieraus der differentielle Wirkungsquerschnitt für den Stoß mit unpolarisierten Projektilelektronen

$$\sigma_u(\theta) = \text{tr}\{\rho_J\} = \frac{1}{2(2J_0 + 1)} \sum_{m_1 m_0 M_1 M_0} |f_{St}(J_1 M_1 \vec{k}_1 m_1; J_0 M_0 \vec{k}_0 m_0)|^2 \quad (2.14)$$

und die sieben *STU*-Parameter, die die Transformation der Polarisation der Elektronen durch den Stoß darstellen:

$$\vec{P}' = \frac{\text{tr}\{\rho_J \vec{\sigma}\}}{\text{tr}\{\rho_J\}} = \frac{1}{1 + P_y S_A} \begin{pmatrix} T_x P_x + U_{xz} P_z \\ T_y P_y + S_P \\ T_z P_z - U_{zx} P_x \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

wobei  $\text{tr}\{\rho_J \vec{\sigma}\}$  die Spur der Multiplikation der reduzierten Dichtematrix  $\rho_J$  mit dem Paulioperator  $\vec{\sigma}$  und  $\text{tr}\{\rho_J\}$  die Spur von  $\rho_J$  beschreiben. Die *STU*-Parameter sind besonders interessant, weil sie im Gegensatz zum differentiellen Wirkungsquerschnitt relative Größen darstellen. Während der Wirkungsquerschnitt absolut gemessen werden muss, sind alle weiteren zur Beschreibung der Streuung nötigen Messungen nur von relativer Art. Die drei Kontraktionsparameter  $T_x$ ,  $T_y$  und  $T_z$  beschreiben eine Stauchung des Polarisationsvektors in den drei Koordinatenrichtungen,  $U_{xz}$  und  $U_{zx}$  eine Drehung in der  $xz$ -Ebene von  $z$  in Richtung  $x$  ( $U_{xz}$ ) bzw. von  $x$  in Richtung  $z$  ( $U_{zx}$ ) und  $S_A$  bzw.  $S_P$  die Asymmetrie- bzw. Polarisationsfunktion.

Zusammen mit dem Wirkungsquerschnitt für den Stoß mit unpolarisierten Elektronen kann mit Hilfe der *STU*-Parameter demnach der Streuprozess mit polarisierten Elektronen beschrieben werden, wenn das Target vor der Streuung unpolarisiert ist und nach der Streuung nicht weiter beobachtet wird. In Abbildung 2.2 ist die Beschreibung der *STU*-Parameter für den Polarisationsvektor nach dem Stoß zusammenfassend dargestellt.

Die beschriebenen generalisierten *STU*-Parameter können in bestimmten Fällen vereinfacht werden. So führt beispielsweise eine elastische Streuung an einem strukturlosen Target mit  $J = 0$  zu

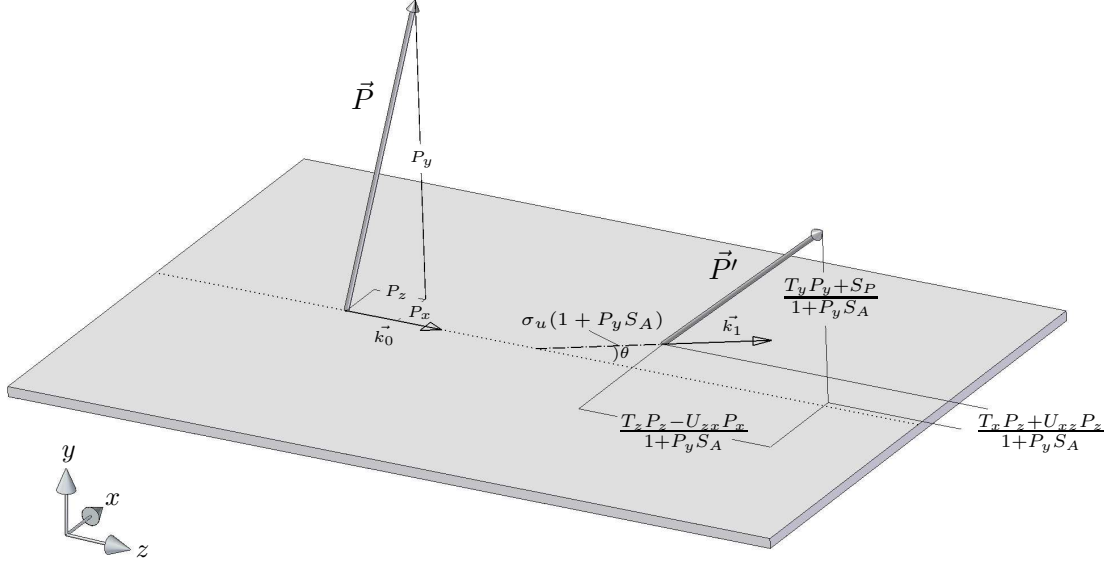
$$S_A = S_P = S, \quad T_x = T_z = T, \quad T_y = 1, \quad \text{und} \quad U_{xz} = U_{zx} = U. \quad (2.16)$$

Weiterhin gilt bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung  $S_A = S_P = 0$ .

Wird im Experiment nur die Spinkomponente senkrecht zur Streuebene präpariert und nach der Streuung gemessen, vereinfacht sich der Ausdruck (2.15) zu:

$$P'_y = \frac{1}{1 + P_y S_A} (T_y P_y + S_P). \quad (2.17)$$

Durch Aufteilung des Streuprozesses in alle möglichen Subprozesse kann man den verschiedenen Parametern aus Formel (2.17) Wirkungsquerschnittverhältnisse zuordnen [15]:



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der *STU*-Parameter (nach [10])

$$\sigma_u = \frac{1}{2}[\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow}] \quad (2.18)$$

$$S_P = \frac{1}{2}[\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} - \sigma_{\downarrow\uparrow} - \sigma_{\downarrow\downarrow}]/\sigma_u \quad (2.19)$$

$$S_A = \frac{1}{2}[\sigma_{\uparrow\uparrow} - \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow} - \sigma_{\downarrow\downarrow}]/\sigma_u \quad (2.20)$$

$$T_y = \frac{1}{2}[\sigma_{\uparrow\uparrow} - \sigma_{\uparrow\downarrow} - \sigma_{\downarrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow}]/\sigma_u, \quad (2.21)$$

wobei  $\sigma_{m_0, m_1}$  den Wirkungsquerschnitt des Prozesses mit Projektilektron mit Spinprojektion  $m_0$  und auslaufendem Elektron mit Spinprojektion  $m_1$  beschreibt und  $\sigma_u$  dem Gesamtwirkungsquerschnitt unpolarisierter Elektronen an einem unpolarisierten Target entspricht. Hierbei erfolgt die Beschreibung im Stoßsystem, d. h. die Quantisierungsachse der Projektionen  $\uparrow$  und  $\downarrow$  ist die  $y$ -Achse. Aus den Formeln (2.19) und (2.20) folgt aus  $S_P = S_A$  bei elastischer Streuung unmittelbar  $\sigma_{\uparrow\downarrow} = \sigma_{\downarrow\uparrow}$ .

Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgrund leichter Targets oder kleiner Streuwinkel vernachlässigt werden kann und Feinstrukturkopplungen nicht aufgelöst werden, gilt  $S_A = S_P = 0$  und man erhält:

$$\frac{P'_y}{P_y} = T_y. \quad (2.22)$$

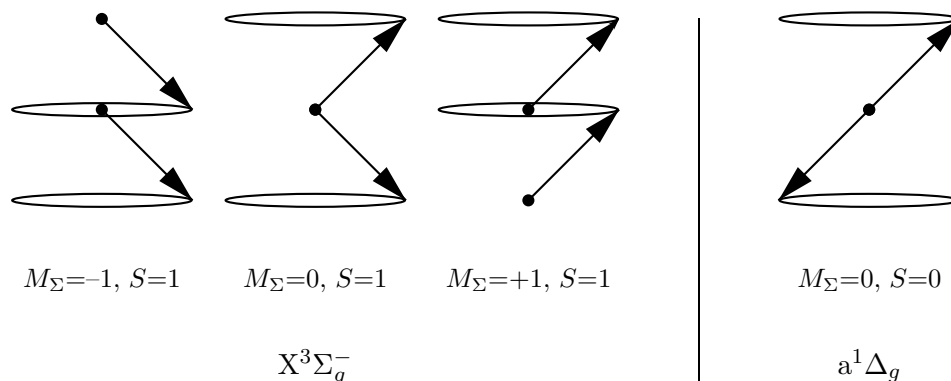
Den  $T_y$ -Parameter kann man in diesem Fall schließlich in die Wahrscheinlichkeit  $w_{SF}$ , dass ein Austausch mit Spinflip-Prozess stattfindet, umrechnen und es ergibt sich aus (2.18) und (2.21):

$$T_y = 1 - 2w_{SF} \quad \text{mit} \quad w_{SF} = \frac{1}{2}[\sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}]/\sigma_u. \quad (2.23)$$



### 2.1.2 Austauschprozess am Beispiel Sauerstoff

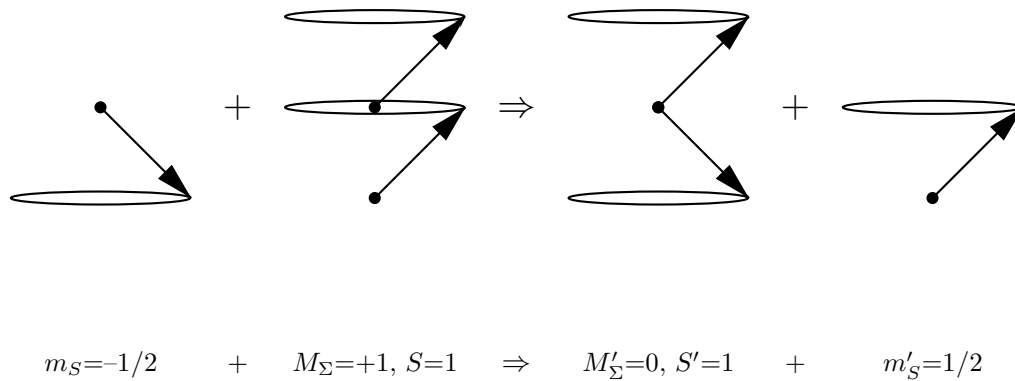
Bei dem paramagnetischen Sauerstoffmolekül ergeben sich im Grundzustand  $X^3\Sigma_g^-$  durch die Triplet-Konfiguration bei derselben Zustandsenergie drei verschiedene Elektronenspinkombinationen. Die erste elektronische Anregung, der Singulett-Zustand  $a^1\Delta_g$ , kann nur mit einem Energieaufwand von 0,98 eV (beispielsweise durch einen inelastischen Stoß) erreicht werden. Die in diesem Experiment erzielte Energieauflösung ist ausreichend, den Anteil der ersten elektronischen Anregung bei Messung am Grundzustand zu vernachlässigen, weil die Intensität des elastischen Peaks deutlich überwiegt ( $I(X^3\Sigma_g^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)/I(X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g) \approx 190$ ) [16] und der inelastische Peak durch die Energieauflösung der Apparatur abgeschwächt wird. Bei den beobachteten elastischen Stößen handelt es sich daher im Wesentlichen um Übergänge innerhalb des (nicht nach Rovibrationsübergängen aufgelösten) Grundzustands mit der Spinquantenzahl  $S = 1$ , bei denen sich die Projektion  $M_\Sigma$  ändern kann.<sup>1</sup> Abbildung 2.3 zeigt die möglichen Spinkonfigurationen des Triplet-Grundzustands und zum Vergleich die des ersten angeregten Zustands des Sauerstoffmoleküls.



**Abb. 2.3:** Elektronenspinkonfigurationen von  $O_2$ : Triplet-Grundzustand  $X^3\Sigma_g^-$  und der erste elektronische Anregungszustand  $a^1\Delta_g$

Mit Hilfe von Abbildung 2.4 kann der Austauschprozess bei einem Stoß mit freien Elektronen anschaulich beschrieben werden: Ein Elektron der Spinprojektion Spin-down ( $m_S = -\frac{1}{2}$ ) trifft auf ein Sauerstoffmolekül im Grundzustand mit der Spinprojektion  $M_\Sigma = +1$  und wird gegen ein Spin-up-Elektron ( $m_S = +\frac{1}{2}$ ) ausgetauscht. Der Spin des Projektilektrons kann dabei als Markierung benutzt werden, um es vom vorher gebundenen Elektron mit entgegengesetzter Spinprojektion unterscheiden zu können. Unter der Voraussetzung, dass der Gesamtspin des Stoßsystems erhalten bleibt ( $U_{xz} = U_{zx} = 0$  und  $S_P = S_A = 0$ ), wird der Austauschprozess in reiner Form sichtbar und durch die drei  $T$ -Parameter beschrieben. Austauschprozesse, die einen Spinflip beinhalten – was

<sup>1</sup>Um eine Verwechslung mit der Termbezeichnung  $\Sigma$  zu vermeiden, wird zur Bezeichnung der Spinkomponente entlang der Molekülachse analog zur Beschreibung bei Atomen die Schreibweise  $M_\Sigma$  verwendet.



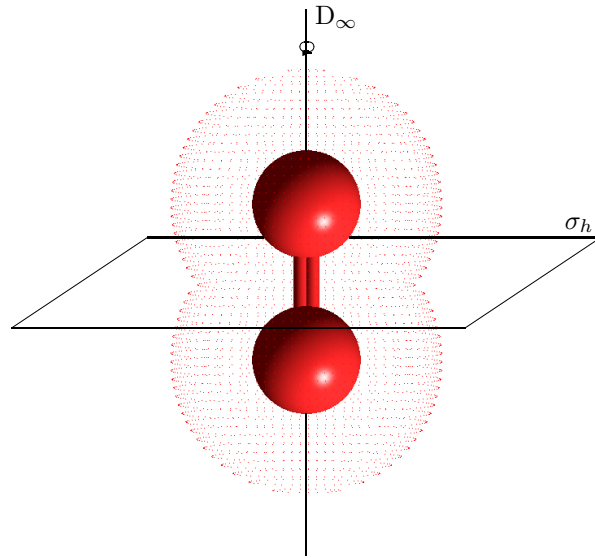
**Abb. 2.4:** Beispiel für einen experimentell sichtbaren Austauschprozess eines freien Elektrons mit einem gebundenen Elektron des O<sub>2</sub>-Moleküls im Grundzustand

mit einer Änderung der Spinpolarisation des Elektronenstrahls vor und nach dem Stoß einhergeht – sind von besonderer Bedeutung, da sie direkt beobachtbar sind.

## 2.2 Struktur der untersuchten Moleküle

### 2.2.1 Sauerstoff

Die Symmetrieeigenschaften von Molekülen werden durch sogenannte Punktgruppen klassifiziert, wobei eine Punktgruppe den kompletten Satz aller Symmetrieeoperationen beinhaltet, die ein Molekül wieder in sich selbst überführen können. Die Gruppierung von Molekülen gleicher Symmetrie ist nützlich, weil die Symmetrie für viele Prozesse die wesentliche Eigenschaft der Moleküle ist. Dabei ist insbesondere zu erwarten, dass sich Moleküle gleicher Punktgruppe z. B. bei Streuprozessen vergleichbar verhalten [13]. Das Sauerstoffmolekül wird als lineares homonukleares Molekül der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  zugeordnet. Diese Punktgruppe enthält alle Moleküle mit den Symmetrieeigenschaften Punktsymmetrie (D), Drehsymmetrie und Spiegelsymmetrie (siehe Abbildung 2.5). Die Drehsymmetrie wird durch die Anzahl der Winkel charakterisiert, die bei einer Drehung um die Achse mit der höchsten Symmetrie (konventionsgemäß ist dies die vertikale Achse) zu einer Symmetrie führen. Beim Sauerstoffmolekül ergibt eine beliebig kleine Drehung um die Molekülverbindungsachse eine Identität, daher kann die Symmetrie mit unendlich vielen möglichen Drehwinkeln beschrieben werden ( $\infty$ ). Die Spiegelsymmetrie ist aus einer Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Achse der höchsten Symmetrie, in diesem Falle demnach einer horizontalen Ebene (h) ersichtlich.



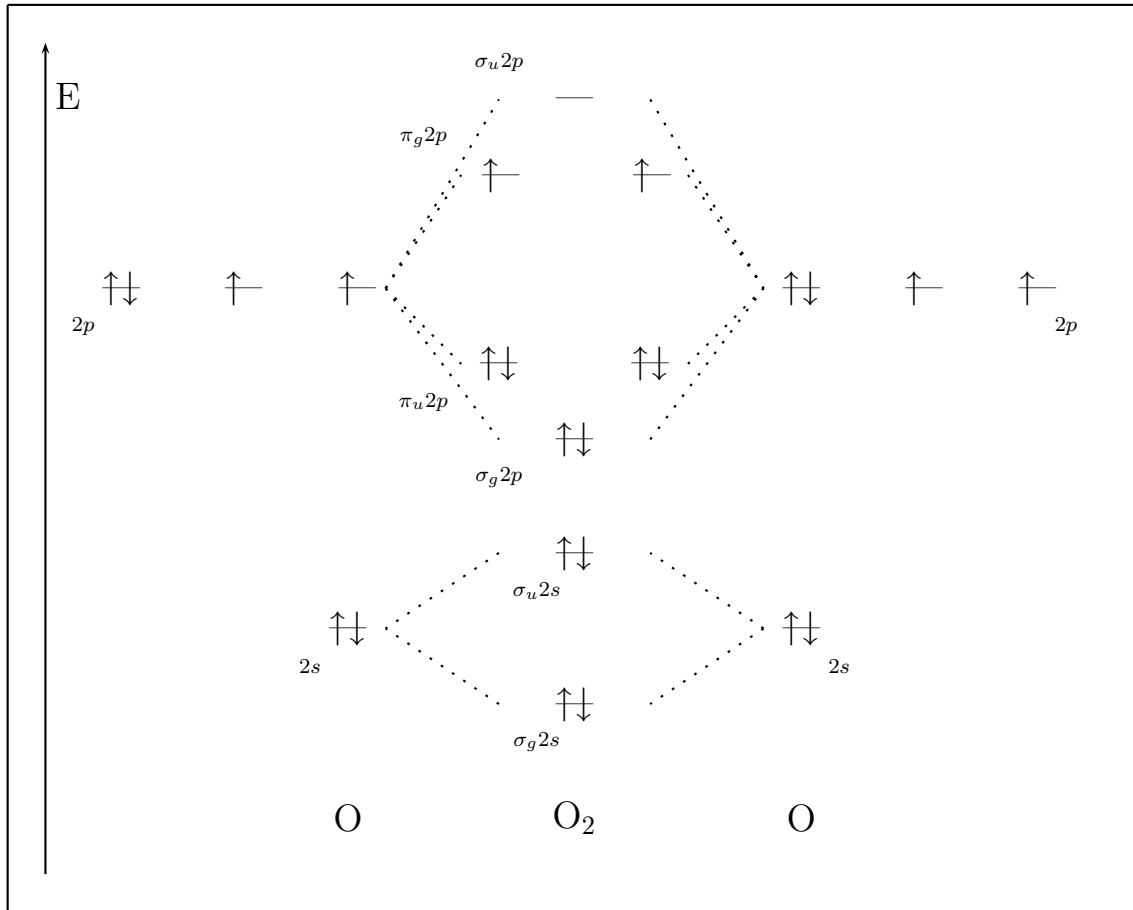
**Abb. 2.5:** Elementare Struktur des  $O_2$ -Moleküls: Die elektronische Struktur ist bis auf die Doppelbindung der beiden Sauerstoffatome nicht gezeigt. Zur Identifikation der Symmetrieachsen ist das Molekül vertikal ausgerichtet.

Die Elektronenkonfiguration des molekularen Sauerstoffs im Grundzustand,

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2,$$

entspricht einem Triplett-Zustand mit einer negativen Symmetrie bei Spiegelung an einer Ebene, die die Kernverbindungsachse enthält und einer positiven (geraden) Symmetrie bezüglich einer Inversion am Symmetriezentrum des Moleküls:  ${}^3\Sigma_g^-$ .

Abbildung 2.6 zeigt die Bildung des Sauerstoff-Molekülorbitalschemas im Grundzustand aus der energetischen Lage der beiden Sauerstoff-Atomzustände. Es ist sofort ersichtlich, dass für einen experimentell sichtbaren Austauschprozess nur die beiden ungepaarten Valenzelektronen in den  $\pi_g 2p$ -Orbitalen zur Verfügung stehen, da andere Austauschprozesse mit Spinflip bei Gesamtspinerhaltung zwangsläufig das Pauli-Prinzip verletzen. Die ersten beiden angeregten elektronischen Anregungen bilden einen  $a^1\Delta_g$ - bzw.  $b^1\Sigma_g^+$ -Zustand mit einem Energieabstand von 0,98 eV resp. 1,62 eV zum Grundzustand  ${}^3\Sigma_g^-$ .


 Abb. 2.6: Molekülorbitalschema  $O_2$ 

### Streuamplituden für die elastische Austauschstreuung an $O_2$ ( ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ )

Für das Verständnis des Gesamt-Streuprozesses, bei dem man die Änderung der Spinprojektion des freien Elektrons beobachtet, ist es nötig, die Elektron- und Molekülkonfigurationen vor und nach dem Stoß zu charakterisieren und mögliche Subprozesse zu identifizieren. Die Subprozesse, bei denen man bestimmte Spinkonfigurationen des freien Elektrons und der gebundenen Elektronen berücksichtigt, werden weiter in Streukanäle unterteilt. Die Streukanäle stellen die unterste Ebene der Beschreibung dar, sie ermöglichen die Identifizierung einer einzelnen Wechselwirkung. Es gilt demnach:

$$\text{Gesamt-Streuprozess} = \sum_i \text{Subprozess}_i = \sum_i \sum_j \text{Streukanal}_{ij}.$$

Diese Notation kann durch ein Beispiel verdeutlicht werden: Dem Gesamtstreuprozess entspricht die Streuung eines Elektrons am Sauerstoffgrundzustand  ${}^3\Sigma_g^-$ , ein möglicher Subprozess wäre die Streuung eines Elektrons mit  $m_S = +\frac{1}{2}$  am Sauerstoffmolekül mit  $M_\Sigma = +1$ , der sich in die drei

$m_s$	$M_\Omega = M_\Sigma$	$M'_\Omega = M'_\Sigma$	$m'_s$	$f_{St}(m_s, M_\Omega, M'_\Omega, m'_s)$
$+\frac{1}{2}$	0	0	$+\frac{1}{2}$	$f - g$
$+\frac{1}{2}$	0	+1	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{2}g$
$+\frac{1}{2}$	+1	+1	$+\frac{1}{2}$	$f - 2g$
$+\frac{1}{2}$	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{2}g$
$+\frac{1}{2}$	-1	-1	$+\frac{1}{2}$	$f$
$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	$f - g$
$-\frac{1}{2}$	0	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\sqrt{2}g$
$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$f - 2g$
$-\frac{1}{2}$	+1	0	$+\frac{1}{2}$	$-\sqrt{2}g$
$-\frac{1}{2}$	+1	+1	$-\frac{1}{2}$	$f$

**Tab. 2.1:** Übersicht über die an einen Streuprozess eingehenden Amplituden für die Streuung an O<sub>2</sub>

Streukanäle direkte Streuung, Austausch mit dem einen oder Austausch mit dem anderen Valenzelektron aufteilen lässt. Tabelle 2.1 zeigt die Subprozesse und die zugehörigen Streuamplituden  $f_{St}(m_s, M_\Omega, M'_\Omega, m'_s)$  für die Streuung polarisierter Elektronen an Sauerstoff, wobei  $m_s$  und  $m'_s$  der Spinprojektion des freien Elektrons und  $M_\Omega$  sowie  $M'_\Omega$  dem elektronischen Gesamtdrehimpuls<sup>2</sup> des Moleküls vor bzw. nach dem Stoßprozess entsprechen [2]. Die Streuamplituden werden nicht zusätzlich mit den Winkeln der Molekülausrichtung zur Streuebene indiziert, sondern sind als über alle Molekülorientierungen gemittelt dargestellt, da das Target im beschriebenen Experiment gasförmig und nicht orientiert ist (siehe auch Abschnitt 2.1.1).

Um die Streuamplitude für einen Subprozess in einer Zeile der Tabelle 2.1 berechnen zu können, werden jeweils die möglichen Streukanäle einzeln aufgeschlüsselt. Tabelle 2.2 zeigt alle Streukanäle, die durch den Subprozess in der ersten Zeile der Tabelle 2.1 charakterisiert werden. Um die Streukanäle unterscheiden zu können, sind neben der Gesamtspinkomponente des Moleküls  $M_\Sigma$  auch die Spinprojektionen der beiden äußeren Elektronen  $M_s^1$  und  $M_s^2$  angegeben. Die Streuamplitude für einen Streukanal ergibt sich aus der allgemeinen Form der Streuamplitude zur Beschreibung einer antisymmetrischen Wellenfunktion ( $a \cdot f - b \cdot g$ ) ([17], Kap. 4.1), wobei  $f$  die direkte Streuamplitude und  $g$  die Austauschamplitude genannt wird. Falls beispielsweise  $a = 1$  und  $b = 0$  sind, wird ein direkter Streuprozess, und falls  $a = 0$  bzw.  $b = 1$  ist, ein reiner Austauschprozess beschrieben. Da die einzelnen Streukanäle die Möglichkeiten der Kopplung der beiden Drehimpulse der Molekülelektronen beinhalten, müssen sowohl die Anfangs- als auch die Endkonfiguration der beiden Elektronen mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten gewichtet werden (siehe auch Abschnitt 2.1.1). Um die Streuamplitude für einen Subprozess zu ermitteln, werden die Einzelamplituden der enthaltenen Streukanäle summiert. In Tabelle 2.3 sind zur Erläuterung der zweiten und dritten Zeile aus Tabelle 2.1 die entsprechenden Streukanäle aufgelistet.

<sup>2</sup>Hier wurde die Schreibweise so gewählt, dass  $M_\Omega$  den vorzeichenbehafteten Gesamtdrehimpuls beschreibt.

$m_S$	$M_\Sigma$	$M_S^1$	$M_S^2$	$M'_\Sigma$	$M_S'^1$	$M_S'^2$	$m'_S$	Streukanal	$f_{St}(m_S, M_\Omega, M'_\Omega, m'_S)$
$+\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	direkte Streuung	$f \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$
$+\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	Austausch $M^1$	$-g \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$
$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	direkte Streuung	$f \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$
$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	Austausch $M^2$	$-g \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$

**Tab. 2.2:** Streuamplituden für die Streuung an  $O_2$ : Zur Berechnung des Subprozesses in der ersten Zeile der Tabelle 2.1 sind alle Streukanäle und -amplituden mit den einzelnen Koeffizienten aufgelistet.

$m_S$	$M_\Sigma$	$M_S^1$	$M_S^2$	$M'_\Sigma$	$M_S'^1$	$M_S'^2$	$m'_S$	Streukanal	$f_{St}(m_S, M_\Omega, M'_\Omega, m'_S)$
$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	Austausch $M^1$	$-g \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1$
$+\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	Austausch $M^2$	$-g \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1$
$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	direkte Streuung	$f \cdot \frac{1}{\sqrt{1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1}}$
$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	Austausch $M^1$	$-g \cdot \frac{1}{\sqrt{1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1}}$
$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	Austausch $M^2$	$-g \cdot \frac{1}{\sqrt{1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1}}$

**Tab. 2.3:** Streuamplituden für die Streuung an  $O_2$ : Berechnung der zweiten und dritten Zeile der Tabelle 2.1

Um die Beschreibung des Gesamt-Streuprozesses mit den Streuamplituden der Subprozesse aus Tabelle 2.1 in experimentell beobachtbare Größen zu überführen, können die Wahrscheinlichkeiten eines Subprozesses relativ zum Gesamtwirkungsquerschnitt über die Betragsquadrate der beteiligten Streuamplituden gebildet werden. Aus Tabelle 2.1 kann man daher für den Fall eines Projektilektrons mit Spinprojektion Spin-up ( $m_S = +\frac{1}{2} = \uparrow$ ) mit der Summe der Betragsquadrate der jeweiligen Streuamplituden die Wirkungsquerschnitte berechnen, ein freies Elektron nach dem Stoß die Spinprojektion Spin-up ( $\uparrow$ ) oder Spin-down ( $\downarrow$ ) zu erhalten mit

$$\sigma_{\uparrow\uparrow} = |f - g|^2 + |f - 2g|^2 + |f|^2 = 3|f|^2 - 3(fg^* + f^*g) + 5|g|^2 \quad (2.24)$$

oder

$$\sigma_{\uparrow\downarrow} = |-\sqrt{2}g|^2 + |-\sqrt{2}g|^2 = 4|g|^2. \quad (2.25)$$

Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung  $S_P = S_A = 0$  gilt  $\sigma_{\uparrow\downarrow} = \sigma_{\downarrow\uparrow}$  und  $\sigma_{\uparrow\uparrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow}$  (siehe Abschnitt 2.1.1). Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{\uparrow\uparrow}$  und  $\sigma_{\downarrow\downarrow}$  berücksichtigen demnach sowohl die direkte Streuung als auch einen (in diesem Fall nicht beobachtbaren) Austauschprozess eines Projektilektrons mit einem im Molekül gebundenen Elektron gleicher Spinprojektion. Falls nach dem Stoß ein Spin-down-Elektron nachgewiesen und damit der Prozess mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\uparrow\downarrow}$  bzw.  $\sigma_{\downarrow\uparrow}$  identifiziert wird, kann nur ein Austauschprozess die Ursache sein, da andere spinabhängige Wechselwirkungen ausgeschlossen wurden (siehe auch Abschnitt 2.1). Setzt man entsprechend (2.21) und (2.23) die Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{\uparrow\uparrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow}$  und  $\sigma_{\uparrow\downarrow} = \sigma_{\downarrow\uparrow}$  zueinander in Beziehung, ergibt sich für den Austauschparameter  $T_y$  und die Wahrscheinlichkeit  $w_{SF}$ , einen

Spinflip-Prozess zu beobachten, wenn mit  $P$  bzw.  $P'$  die Polarisation des Projektilelektronenstrahls vor bzw. nach dem Stoß bezeichnet wird:

$$T_y = \frac{P'}{P} = \frac{\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow} - \sigma_{\uparrow\downarrow} - \sigma_{\downarrow\uparrow}}{\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}} = 1 - 2w_{SF}. \quad (2.26)$$

Somit erhält man mit (2.24) und (2.25) für den Austauschparameter  $T_y$ :

$$T_y = \frac{P'}{P} = 1 - \frac{8|g|^2}{3|f|^2 - 3(fg^* + f^*g) + 9|g|^2}. \quad (2.27)$$

Zur Berechnung des Gesamtwirkungsquerschnitts bei Streuung mit unpolarisierten Elektronen muss berücksichtigt werden, dass sich die Streuung am Spin-1-Target Sauerstoff aus sechs Basisreaktionen zusammensetzt (siehe Tabelle 2.1):

$$\sigma_u(^3\Sigma) = \frac{1}{6}(\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}). \quad (2.28)$$

Damit ergibt sich schließlich nach (2.27):

$$T_y = \frac{P'}{P} = 1 - \frac{8|g|^2}{3\sigma_u(^3\Sigma)} \quad (2.29)$$

mit

$$\sigma_u(^3\Sigma) = |f - g|^2 + 2|g|^2. \quad (2.30)$$

Wenn Bahndrehimpuls und Spin ähnlich zur LS-Kopplung bei Atomen entkoppelt werden können, werden häufig die Streuamplituden nicht nach direktem Streuprozess und Spinflip aufgeteilt, sondern nach dem Gesamtspin  $S_t$  des Streusystems (siehe Gleichung (2.13)). Im Fall der Streuung am Spin-1-Target Sauerstoff ist der Gesamtspin des Systems entweder  $S_t = 1/2$  (Dublettstreuung) oder  $S_t = 3/2$  (Quartettstreuung). Ausgedrückt in diesen Amplituden  $a^{S_t}$  gilt für den  $T_y$ -Parameter an Sauerstoff [2]:

$$T_y = \frac{P'}{P} = 1 - \frac{8|g|^2}{3\sigma_u(^3\Sigma)} = 1 - \frac{8|a^{3/2} - a^{1/2}|^2}{27\sigma_u(^3\Sigma)} \quad (2.31)$$

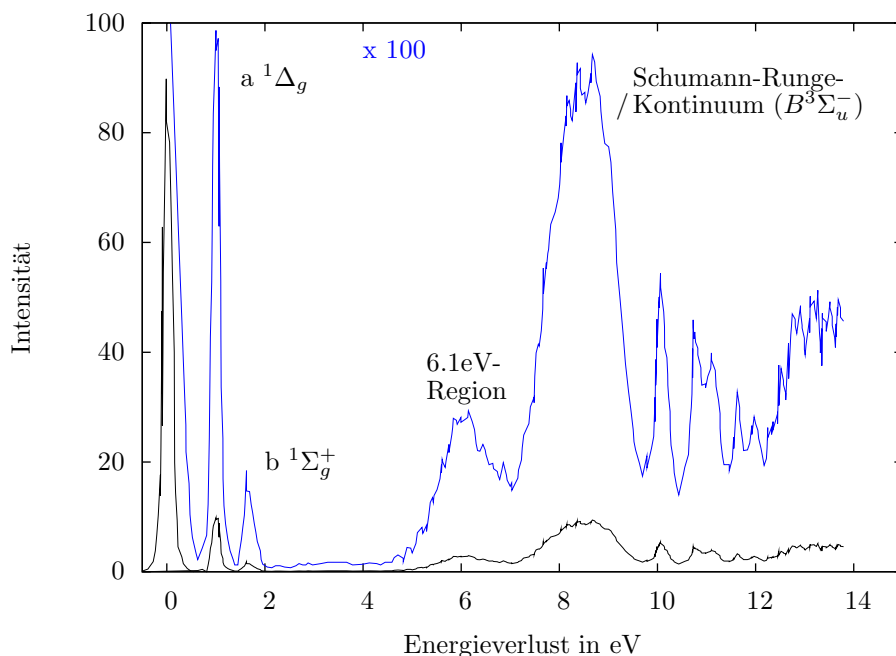
mit

$$\sigma_u(^3\Sigma) = |f - g|^2 + 2|g|^2 = (2|a^{3/2}|^2 + |a^{1/2}|^2)/3. \quad (2.32)$$

Aus dieser Darstellung ist beispielsweise sofort ersichtlich, dass die Spinaustauscheffekte nicht sichtbar werden, wenn die Dublett- und Quartettstreuamplituden den gleichen Betrag haben.

### Inelastische Austausch-Messungen an Sauerstoff

Durch die Triplet-Konfiguration des Sauerstoffmoleküls im Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$  sind beobachtbare Austauschprozesse mit den beiden ungepaarten Elektronen im Target sowohl elastisch als auch inelastisch denkbar. Die inelastischen Austauschprozesse sind dabei von besonderem Interesse, weil sie die Auswahl eines bestimmten Übergangs der Spinkonfiguration ermöglichen. Z. B. ist eine



**Abb. 2.7:** Elektronen-Energieverlustspektrum  $\text{O}_2$  bei einer Stoßenergie von 70 eV und einem Streuwinkel von  $90^\circ$  [18] in normaler (—) und 100fach vergrößerter Darstellung (—): Die für die inelastischen Austausch-Messungen interessanten Bereiche um 1 eV und 6,1 eV Energieverlust sind deutlich zu erkennen.

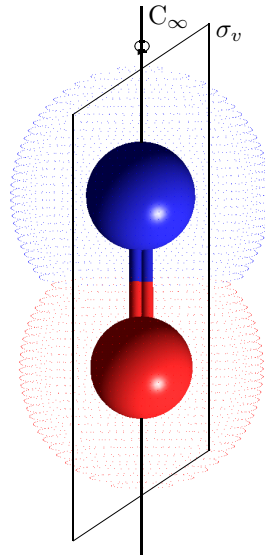
Triplet-Singulett-Anregung nur durch Austausch möglich, wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Experimentell sind diese Untersuchungen äußerst schwierig, da die weit geringeren Wirkungsquerschnitte für inelastische Übergänge kleine Zählraten ergeben und sehr lang andauernde Messungen erforderlich machen. Das Energieverlustspektrum bei Elektronenstreuung an molekularem Sauerstoff bis 9 eV Energieverlust beinhaltet drei wichtige Bereiche (siehe Abbildung 2.7): die beiden ersten elektronischen Anregungszustände ( $a^1\Delta_g$  und  $b^1\Sigma_g^+$ ) mit 0,98 eV und 1,62 eV Energieverlust, die '6,1 eV-Region' mit den Zuständen  $C^3\Delta_u$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  und  $c^1\Sigma_u^-$  und das Schumann-Runge-Kontinuum um 8,6 eV, das die anderen inelastischen Peaks deutlich dominiert. Das Schumann-Runge-Kontinuum wird im Wesentlichen mit dem Zustand  $B^3\Sigma_u^-$  identifiziert [16]. Beim Sauerstoffmolekül sind für Austausch-Messungen speziell die Übergänge in einen Singulett-Zustand wichtig, da sie vom Triplet-Grundzustand aus mit einem Spinflip verbunden sein müssen. Die 6,1 eV-Region ist besonders geeignet für eine Austauschmessung bei inelastischer Streuung, da die beiden ersten elektronischen Anregungen bei 0,98 eV und 1,62 eV nicht ausreichend durch die Energieauflösung des Experiments separiert werden können. Da dieser Bereich ein breites Kontinuum bildet und eine mit den beiden Austausch-Anregungen  $a^1\Delta_g$  und  $b^1\Sigma_g^+$  sehr ähnliche Winkelabhängigkeit besitzt, wird vermutet, dass der Zustand  $c^1\Sigma_u^-$  die Zustände  $C^3\Delta_u$  und  $A^3\Sigma_u^+$  deutlich dominiert [16; 18].

Die Intensität der 6,1 eV-Region im Spektrum kann auf etwa 1% des elastischen Peaks geschätzt



werden; daher ist im Experiment damit zu rechnen, dass die zu erwartenden Zählraten im besten Fall in der gleichen Größenordnung wie die Untergrundzählraten liegen [16]. Besonders günstig ist die Anregung mit einer Streuenergie um 20 eV: Dort kann die Intensität des Peaks mit 1,2% erwartet werden. Für die inelastischen Messungen für den  $T_y$ -Parameter mit 6,1 eV Energieverlust wurde eine Streuenergie von 18 eV gewählt, bei Messzeiten von sechs bis acht Tagen pro Messpunkt konnten Streuwinkel  $< 25^\circ$  untersucht werden (siehe Abschnitt 5.1.3.2).

### 2.2.2 Stickstoffmonoxid

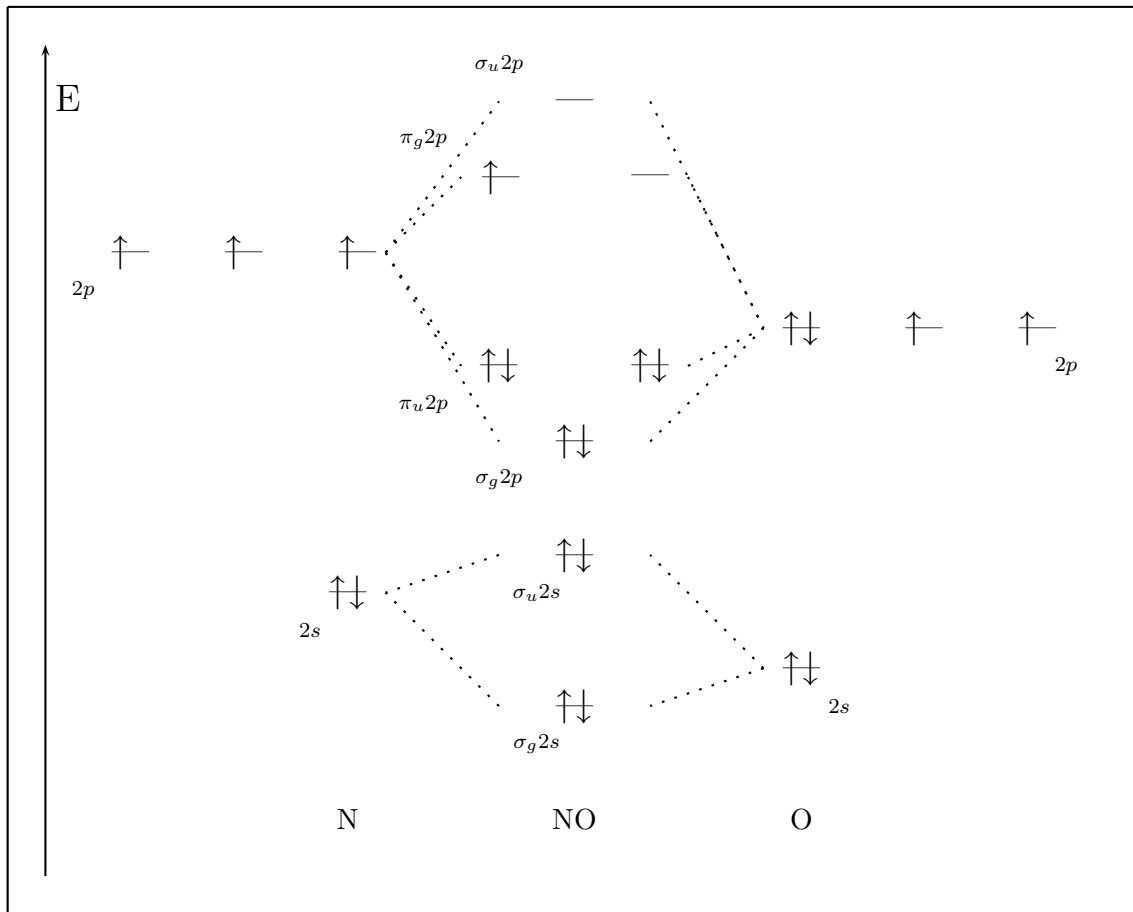


**Abb. 2.8:** Elementare Struktur des NO-Moleküls: Die elektronische Struktur ist bis auf die Doppelbindung nicht gezeigt.

Das Stickstoffmonoxid-Molekül ist ein heteronukleares zweiatomiges lineares Molekül, das entsprechend der Gruppentheorie der Punktgruppe  $C_{\infty v}$  zugeordnet wird, wobei die Punktgruppe C einem Molekül ohne Punktsymmetrie entspricht. Wie beim Sauerstoffmolekül führt eine beliebig kleine Drehung um die vertikale Molekülachse zu einer Symmetrie, allerdings ergibt durch den heteronuklearen Aufbau nur eine Spiegelung an der vertikalen Ebene durch die Molekülachse ( $v$ ) eine Symmetrie.

Die Elektronenkonfiguration von Stickstoffmonoxid im Grundzustand ist

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p).$$



**Abb. 2.9:** Molekülorbitalschema von NO

Das Molekül besitzt ein Elektron weniger als das Sauerstoffmolekül und stellt damit nur ein ungepaartes Elektron für Austauschmessungen zur Verfügung. Im Grundzustand befindet sich das Molekül im Zustand  $X^2\Pi$ , die ersten elektronischen Anregungen ergeben die Zustände  $A^2\Sigma^+$  und  $B^2\Pi$  mit 5,4 eV respektive 5,7 eV Energiedifferenz zum Grundzustand.

Im Molekülorbitalschema für das Stickstoffmonoxidmolekül in Abbildung 2.9 ist die unterschiedliche Lage der Niveaus von Stickstoff und Sauerstoff zueinander zu erkennen, die sich in den verschiedenen Größen, Elektronegativitäten und Ionisierungsenergien der beiden Atome widerspiegelt.

### Streuamplituden für die elastische Austauschstreuung an NO ( $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ )

Der  $X^2\Pi$ -Grundzustand von Stickstoffmonoxid enthält neben insgesamt zwei möglichen Spinzuständen auch eine zweifache Orbitalentartung ( $M_L = M_\Lambda = \pm 1$ ). Obwohl es sich hierbei nicht um eine Projektion, sondern um die (einzige) Komponente von  $\Lambda$  auf der Molekülverbindungsachse handelt, wurde diese Schreibweise aus der Bezeichnung von Atomzuständen übernommen, um eine

$m_s$	$M_\Lambda$	$M_\Sigma$	$M_\Omega$	Zustand	$M'_\Lambda$	$M'_\Sigma$	$M'_\Omega$	Zustand	$m'_s$	$f_{St}(m_s, M_\Omega, M'_\Omega, m'_s)$
$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	$+\frac{1}{2}$	$f_0 - g_0$
$+\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	$+\frac{1}{2}$	$f_{-2} - g_{-2}$
$+\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	$+\frac{1}{2}$	$f_0$
$+\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	$-\frac{1}{2}$	$-g_0$
$+\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	$+\frac{1}{2}$	$f_{-2}$
$+\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	$-\frac{1}{2}$	$-g_{-2}$
$+\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	$+\frac{1}{2}$	$f_0 - g_0$
$+\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	$+\frac{1}{2}$	$f_{+2} - g_{+2}$
$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	$+\frac{1}{2}$	$f_0$
$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	$-\frac{1}{2}$	$-g_0$
$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	$+\frac{1}{2}$	$f_{+2}$
$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	$-\frac{1}{2}$	$-g_{+2}$
$-\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	$-\frac{1}{2}$	$f_0 - g_0$
$-\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	$-\frac{1}{2}$	$f_{-2} - g_{-2}$
$-\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	$-\frac{1}{2}$	$f_0$
$-\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	$+\frac{1}{2}$	$-g_0$
$-\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	$-\frac{1}{2}$	$f_{-2}$
$-\frac{1}{2}$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	$+\frac{1}{2}$	$-g_{-2}$
$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	$-\frac{1}{2}$	$f_0 - g_0$
$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	$-\frac{1}{2}$	$f_{+2} - g_{+2}$
$-\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	$-\frac{1}{2}$	$f_0$
$-\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^-$	$+\frac{1}{2}$	$-g_0$
$-\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	+1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$^2\Pi_{3/2}^+$	$-\frac{1}{2}$	$f_{+2}$
$-\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^-$	+1	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$^2\Pi_{1/2}^+$	$+\frac{1}{2}$	$-g_{+2}$

Tab. 2.4: Streuamplituden für die Streuung an NO

Verwechslung mit der Quantenzahl  $\Lambda$  zu vermeiden.<sup>3</sup> Es ergeben sich zwei Streuamplituden für die Singulett- und Triplett-Streuung und zwei weitere für die Streuung in die Zustände  $\Pi^+$  und  $\Pi^-$  mit dem Projektionsbetrag  $\Lambda = 1$ . Das einlaufende Projektilektron kann bei einer Streuung durch die Streugeometrie Drehmoment in das NO-Molekül übertragen und Übergänge wie  $\Pi^+ \Rightarrow \Pi^-$  ohne Energieverlust hervorrufen. Da die beiden Zustände  $^2\Pi_{1/2}^+$  und  $^2\Pi_{3/2}^+$  nur um 14,87 meV getrennt sind und bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden können, werden alle Prozesse ohne Berücksichtigung der Feinstrukturaufspaltung zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte benutzt (siehe Tabelle 2.4).

<sup>3</sup>Siehe hierzu auch [19], Kap. V.

Da das NO-Molekül eine Orbitalentartung aufweist, werden die Streuamplituden mit der Änderung der Bahndrehimpulsprojektion durch den Subprozess indiziert ( $f_{\Delta M_\Lambda}$  bzw.  $g_{\Delta M_\Lambda}$ ). Für das NO-Molekül werden die im Experiment beobachteten Parameter analog zum Abschnitt 2.2.1 berechnet und man erhält die Wirkungsquerschnitte für einen Streuprozess ohne und mit Spinflip des freien Elektrons:

$$\sigma_{\uparrow\uparrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow} = 2|f_0|^2 + |f_{-2}|^2 + |f_{+2}|^2 + 2|f_0 - g_0|^2 + |f_{-2} - g_{-2}|^2 + |f_{+2} - g_{+2}|^2 \quad (2.33)$$

und

$$\sigma_{\uparrow\downarrow} = \sigma_{\downarrow\uparrow} = 2|g_0|^2 + |g_{-2}|^2 + |g_{+2}|^2. \quad (2.34)$$

Aus der Spiegelsymmetrie des Stoßsystems folgt  $f_{+2} = -f_{-2} = f_2$  und  $g_{+2} = -g_{-2} = g_2$  [17], so dass sich die Wirkungsquerschnitte weiter vereinfachen lassen zu

$$\sigma_{\uparrow\uparrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow} = 2|f_0|^2 + 2|f_2|^2 + 2|f_0 - g_0|^2 + 2|f_2 - g_2|^2 \quad (2.35)$$

und

$$\sigma_{\uparrow\downarrow} = \sigma_{\downarrow\uparrow} = 2|g_0|^2 + 2|g_2|^2. \quad (2.36)$$

Damit erhält man für den Austauschparameter  $T_y$  bei der Streuung an Stickstoffmonoxid:

$$T_y = \frac{P'}{P} = 1 - \frac{8|g_0|^2 + 8|g_2|^2}{\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}}. \quad (2.37)$$

Der Wirkungsquerschnitt für unpolarisierte Elektronen muss aufgrund der vier möglichen Gesamtdrehimpulsprojektionen ( $M_\Omega = \{+\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\}$ ) und der daraus entstehenden acht Basisreaktionen (siehe Tabelle 2.4) mit dem Faktor  $\frac{1}{8}$  normiert werden und es gilt:

$$\sigma_u(^2\Pi) = \frac{1}{8}(\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}), \quad (2.38)$$

beziehungsweise

$$\sigma_u(^2\Pi) = \frac{1}{2}(|f_0|^2 + |f_2|^2 + |f_0 - g_0|^2 + |f_2 - g_2|^2 + |g_0|^2 + |g_2|^2). \quad (2.39)$$

Für den Austauschparameter  $T_y$  ergibt sich schließlich:

$$T_y = \frac{P'}{P} = 1 - \frac{|g_0|^2 + |g_2|^2}{\sigma_u(^2\Pi)}. \quad (2.40)$$

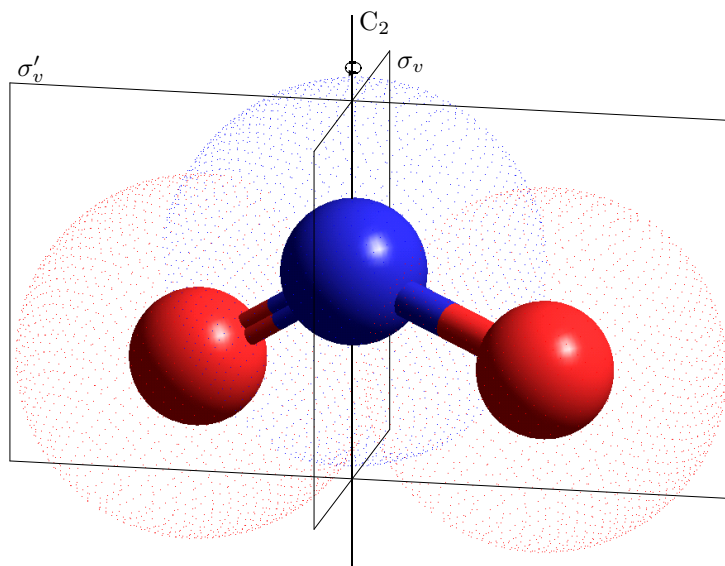
Alternativ zur Aufteilung der Streuamplituden nach direkter und Spinflip-Amplitude kann eine Aufteilung nach dem Gesamtspin des Streusystems erfolgen, wobei die Singulett- und Triplett-Streuamplituden ( $a^0$  bzw.  $a^1$ ) über die Orbitalentartung summiert sind. Man erhält [12]:

$$T_y = \frac{P'}{P} = 1 - \frac{|a^1 - a^0|^2}{2\sigma_u(^2\Pi)}. \quad (2.41)$$

mit

$$\sigma_u(^2\Pi) = \frac{1}{4}(3|a^1|^2 + |a^0|^2). \quad (2.42)$$

## 2.2.3 Stickstoffdioxid

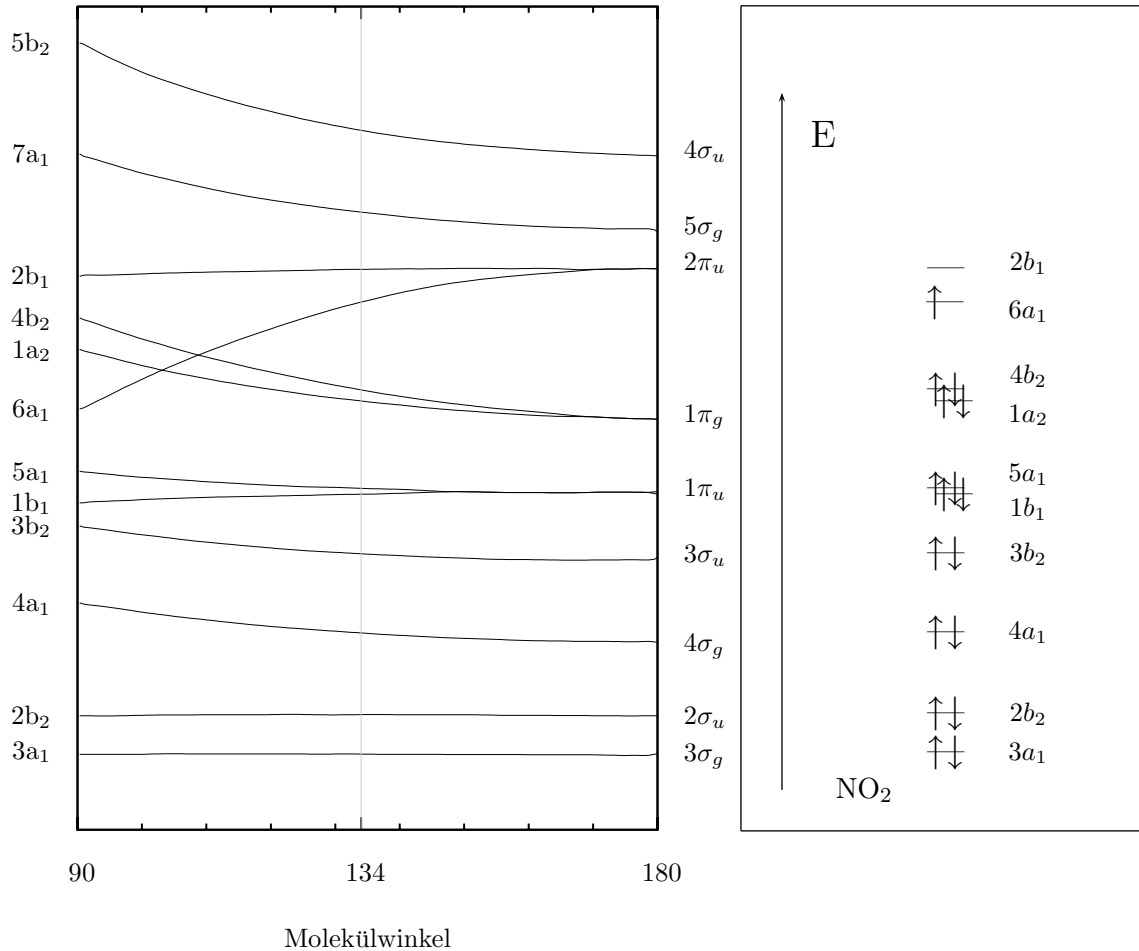


**Abb. 2.10:** Elementare Struktur des  $\text{NO}_2$ -Moleküls: Die elektronische Struktur ist bis auf die Art der Bindungen nicht gezeigt. Das Molekül hat im Grundzustand einen charakteristischen Molekülwinkel von  $134^\circ$ .

Durch die gewinkelte Struktur besitzt das Stickstoffdioxidmolekül andere Symmetrieeigenschaften als die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen linearen Moleküle und wird der Punktgruppe  $C_{2v}$  zugeordnet. Im Grundzustand  $X^2A_1$  ergibt sich die Elektronenkonfiguration

$$KKK(3a_1)^2(2b_2)^2(4a_1)^2(3b_2)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(1a_2)^2(4b_2)^2(6a_1),$$

wobei  $KKK$  den drei elektronisch vollständig gefüllten K-Schalen der Atome entspricht. Die energetische Abfolge der elektronischen Anregungen ist nicht eindeutig bestimmt und mit großen Unsicherheiten behaftet [1; 21]. Die kleinsten errechneten Anregungsenergien ergeben sich für die elektronische Anregung  $^2B_1$ , bei der das  $(6a_1)$ -Elektron in das nächsthöhere  $(2b_1)$ -Orbital wechselt und werden im Bereich 2,45 eV bis 3,01 eV Energiedifferenz zum Grundzustand angegeben [21]. Weitere Zustände mit geringem Abstand zum Grundzustand sind  $^2A_2$  ( $(1a_2) \rightarrow (6a_1)$ : 2,78 eV-3,63 eV) und  $^2B_2$  ( $(4b_2) \rightarrow (6a_1)$ : 3,03 eV-3,93 eV). Das Molekülorbitalschema von  $\text{NO}_2$  (siehe Abbildung 2.11) reduziert sich durch die fehlende Entartung auf eine einfache Abfolge einzelner Energieniveaus, wobei durch den Molekülwinkel zwischen den Atomen ein zusätzlicher Freiheitsgrad entsteht, der die energetische Lage der Niveaus beeinflusst. Den Zusammenhang zwischen



**Abb. 2.11:** linker Teil: Walsh-Diagramm für XY<sub>2</sub>-Moleküle: Orbitalenergie vs. Molekülwinkel (nach [20]). Bei 134° ergibt sich der energetische Abstand der NO<sub>2</sub>-Orbitale, die dem Molekülorbitaldiagramm entsprechen.  
rechter Teil: Molekülorbital-Diagramm von NO<sub>2</sub>

der Energie der Molekülorbitale und dem Molekülwinkel zeigt das sogenannte Walsh-Diagramm für XY<sub>2</sub>-Moleküle (siehe Abbildung 2.11), aus dem sich die Energieniveaus für das NO<sub>2</sub>-Molekül bei einem Molekülwinkel von 134° ablesen lassen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich die energetische Lage der Molekülorbitale je nach Zustand und Winkel des Moleküls deutlich ändern kann. Daher liefert das Walsh-Diagramm lediglich einen Hinweis auf die energetische Abfolge der Molekülorbitale im Grundzustand.

### Streuamplituden für die elastische Austauschstreuung an NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub> → <sup>2</sup>A<sub>1</sub>)

NO<sub>2</sub> bildet mit einem äußeren Elektron ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Target und es sind nur wenige elastische Streuprozesse möglich. Durch die gewinkelte Struktur sind  $M_\Omega$  und  $M_\Lambda$  keine guten Quantenzahlen mehr,

$m_s$	$(M_\Omega =)M_\Sigma$	$(M'_\Omega =)M'_\Sigma$	$m'_s$	$f_{St}(m_s, M_\Sigma, M'_\Sigma, m'_s)$
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$f - g$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-g$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$f$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$f - g$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-g$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$f$

**Tab. 2.5:** Streuamplituden für die Streuung an NO<sub>2</sub>

da sich die Bahndrehimpulse zur Beschreibung von Atomen und Molekülen aus den Winkelanteilen der Kugelflächenfunktionen ergeben, die eine Kugelsymmetrie voraussetzen. Wenn die Kugelsymmetrie wie beim Stickstoffdioxidmolekül nicht mehr gegeben ist, entzieht sich der Beschreibung mit Bahndrehimpulsen die Grundlage, zumal es außerdem keine eindeutige Molekülverbindungsachse gibt, auf die man den Drehimpuls projizieren könnte.

Analog zu den Amplituden der Streuung an Sauerstoff und Stickstoffmonoxid (siehe Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2) kann man aus der Tabelle 2.5 mit den Streuamplituden für die Streuung an NO<sub>2</sub> die Wirkungsquerschnitte für die Streuung eines vollständig polarisierten Projektilelektronenstrahls ohne und mit Spinflip bestimmen:

$$\sigma_{\uparrow\uparrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow} = |f - g|^2 + |f|^2 \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{\uparrow\downarrow} = \sigma_{\downarrow\uparrow} = |-g|^2. \quad (2.43)$$

Somit ergibt sich für den Austauschparameter  $T_y$ :

$$T_y = P' = \frac{2|f - g|^2 + 2|f|^2 - 2|g|^2}{2|f - g|^2 + 2|f|^2 + 2|g|^2} = 1 - \frac{4|g|^2}{\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}}. \quad (2.44)$$

Für den Wirkungsquerschnitt mit unpolarisierten Elektronen erhält man wiederum bei vier möglichen Basisreaktionen:

$$\sigma_u(^2A) = \frac{1}{4}(\sigma_{\uparrow\uparrow} + \sigma_{\downarrow\downarrow} + \sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}). \quad (2.45)$$

Hieraus folgt schließlich für den  $T_y$ -Parameter bei Streuung an Stickstoffdioxid:

$$T_y = P' = 1 - \frac{|g|^2}{\sigma_u(^2A)}. \quad (2.46)$$

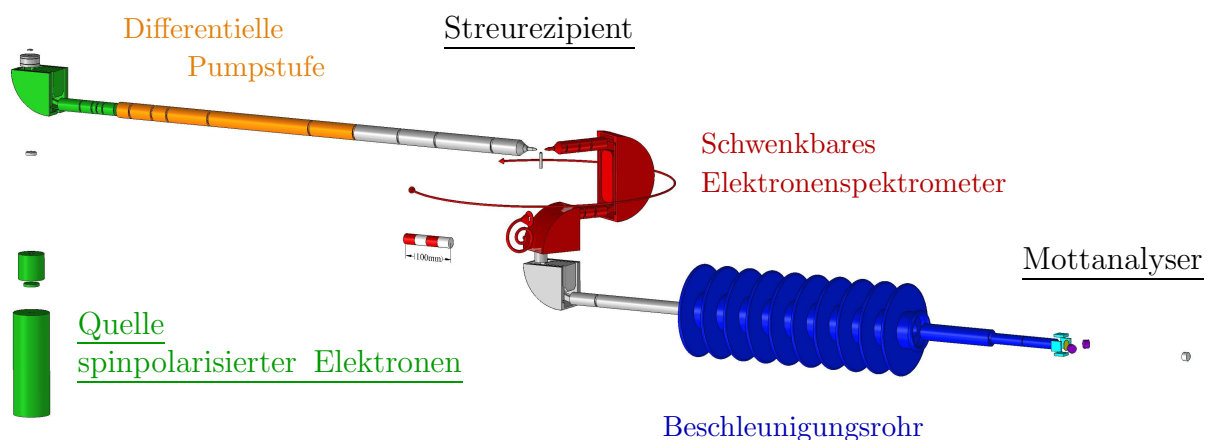
Eine Darstellung des  $T_y$ -Parameters nach Singulett- und Triplett-Streuamplituden kann in gleicher Weise wie bei NO-Molekül erfolgen (siehe Abschnitt 2.2.2).

# 3 Versuchsanordnung

Um die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Streuprozesse experimentell untersuchen zu können, wurde eine aufwändige Vakuumparatur benutzt, die in diesem Kapitel beschrieben wird. Hierzu folgt eine Darstellung des Gesamtaufbaus in einer Übersicht sowie der verschiedenen Funktionsgruppen der Apparatur im Einzelnen. Abschließend werden die Testmessungen und Kalibrierungen erläutert, die zur Funktionskontrolle des experimentellen Aufbaus und der Vergleichbarkeit der Messungen nötig sind.

Die wesentlichen Teile der benutzten Apparatur sind in früheren Arbeiten entstanden [22; 23; 24; 25; 26] und wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit umgebaut und ergänzt.

## 3.1 Übersicht



**Abb. 3.1:** Licht- und elektronenoptische Komponenten der Messapparatur (Zeichnung maßstabsgerecht)

Abbildung 3.1 stellt die Versuchsanordnung mit den drei Apparaturabschnitten Quelle polarisierter Elektronen, Streurezipient und Mottanalyser schematisch dar. Ein Strahl spinpolarisierter Elektronen wird mittels Photoeffekt an einer GaAs-Photokathode mit zirkular polarisiertem Laserlicht erzeugt und gelangt dann durch die differentielle Pumpstufe in den Streurezipienten. In diesem zentralen Teil des Versuchsaufbaus findet der zu untersuchende Streuprozess statt, indem die polarisierten Elektronen im Streuzentrum an einem Targetgas gestreut werden. Die gestreuten Elektronen werden unter einem einstellbaren Winkel im Bereich von  $-138^\circ$  bis  $+142^\circ$  von einem schwenkbaren Elektronenspektrometer mit einem aufgesetzten Linsensystem aufgefangen und energieselektiert über ein rotierbares System aus zwei  $90^\circ$ -Umlenkern weitergeleitet. Durch ein Beschleunigungsrohr mit zehn Elementen werden die Elektronen auf eine Energie von 120 keV gebracht und ein Mottanalyser ermöglicht die Bestimmung der Polarisation der Elektronen nach dem Streuprozess durch die Auswirkung der Spin-Bahn-Wechselwirkung bei Elektronenstreuung an einer Goldfolie.



In den folgenden Abschnitten werden Funktion, technischer Aufbau und Betriebsparameter der einzelnen Apparaturteile erläutert.

### 3.2 Quelle spinpolarisierter Elektronen

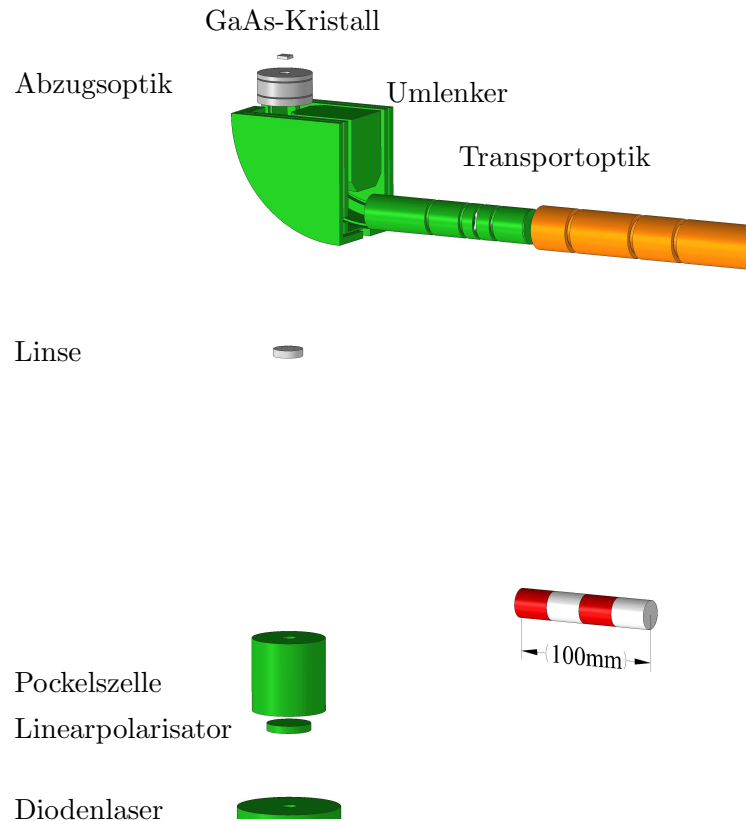
Die in dieser Arbeit benutzte Quelle spinpolarisierter Elektronen wurde von Ruppel konstruiert [22]. Die wesentlichen Komponenten wie Kristallhalter, Abzugsoptik und Elektronenumlenker sind aus Abbildung 3.2 ersichtlich, der technische Aufbau ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben [22; 25]. Der zur Präparation der Kristalloberfläche benötigte Cäsium-Dispenser ist in die Abzugsoptik integriert und wie das Silberröhrchen zur Oxidation der Kristalloberfläche in der Zeichnung nicht dargestellt.

Ein infraroter Laserstrahl der Wellenlänge 808 nm wird durch einen Diodenlaser erzeugt und mit Hilfe eines Linearpolarisators hochgradig linear polarisiert. Eine nachgeschaltete Hochspannungspockelszelle dient als  $\lambda/4$ -Phasenschieber und erzeugt zirkular polarisiertes Licht mit umschaltbarer Helizität und einem Polarisationsgrad von 99%, das durch ein Vakuumfenster und einen geschlitzten 90°-Umlenker auf einen GaAs-Kristall trifft. Der Polarisationsgrad des Laserlichtes wurde regelmäßig optisch überprüft, die dazu verwendete Methode mit einem rotierenden Polarisationsfilter wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben [27]. Bei einem GaAs-Kristall kann durch Einstrahlen von zirkular polarisiertem Licht eine asymmetrische Verteilung der Elektronenspins im Leitungsband erzeugt werden, da durch die Helizität des Laserlichtes ein Drehimpuls auf die Elektronen übertragen wird. Dabei stellt die Richtung des einfallenden Laserstrahls die Quantisierungsachse dar und die Spins der Elektronen im Leitungsband können entweder parallel oder antiparallel bezüglich dieser Achse stehen. Damit die spinpolarisierten Elektronen aus dem Leitungsband in das Vakuum austreten können, muss die Austrittsarbeit des GaAs-Kristalls unter das Vakuum-Niveau abgesenkt werden. Hierzu wird die Kristalloberfläche mit einer Cäsiumoxid-Schicht präpariert, indem Cäsium aufgedampft und die Oberfläche durch Einlass von Sauerstoff oxidiert wird.

Um eine möglichst effiziente Präparation in Bezug auf Intensität und Stabilität des Elektronenstrahls zu erreichen, muss üblicherweise für jeden Aufbau ein geeignetes Verfahren gefunden werden, das je nach der Dauer und Anordnung der Aufdampf- und Oxidationsvorgänge den größten Erfolg hat.

Wenn die Austrittsarbeit durch die Präparation ausreichend abgesenkt wurde, können die senkrecht zur Kristalloberfläche polarisierten Elektronen den Kristall verlassen und werden durch eine Abzugsoptik und einen 90°-Umlenker in einen Elektronenstrahl mit transversaler Polarisation überführt, da die elektrostatische Ablenkung keinen Einfluss auf die Spinrichtung der Elektronen nimmt.

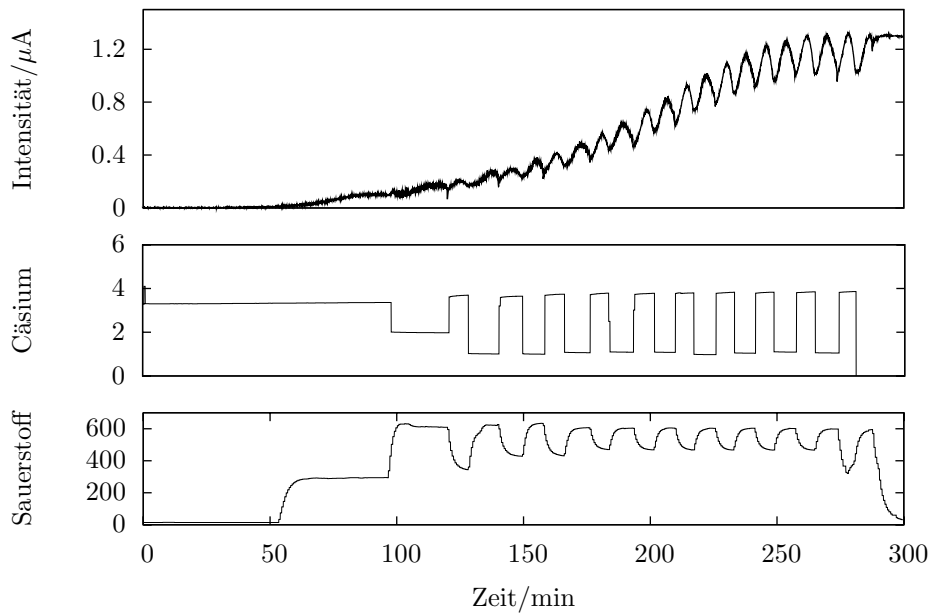
Vor einer Präparation wird der GaAs-Kristall mit Hilfe einer Elektronenstoßheizung in Inneren des Kristallhalters mit einem Emissionsstrom von etwa 5,6 mA bei einer Beschleunigungsspannung von



**Abb. 3.2:** Messapparatur: Quelle (Zeichnung maßstabsgerecht)

1,2kV für 24 h auf etwa  $550^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt und dann nach Abkühlen auf unter  $50^{\circ}\text{C}$  mit abwechselndem Auftragen von Cäsium und Sauerstoff präpariert. Abbildung 3.3 illustriert den typischen Ablauf einer Präparation: Das obere Diagramm zeigt den Verlauf des Photostroms ab Beginn der Präparation, das mittlere Diagramm den Strom durch die Cäsium-Dispenser und das untere Diagramm die Temperatur des Silberröhrchens, das zum Sauerstoffeinlass verwendet wird. Bei einem Stromfluss über etwa 3 A heizen sich die Cäsiumdispenser so weit auf, dass sie Cäsium freisetzen und den Kristall mit einer Cäsiumschicht bedampfen. Das elektrisch beheizbare Sauerstoffröhrchen wird benutzt, um einen kontrollierten Sauerstoffeinlass in den Quellenrezipienten zu ermöglichen und auf diese Weise die Kristalloberfläche oxidieren zu können [28]. Dabei kann die Menge des eingelassenen Sauerstoffs mit Hilfe der Temperatur des Sauerstoffröhrchens reguliert und über ein Ionisationsvakuummessgerät kontrolliert werden. In der Abbildung 3.3 ist zu erkennen, dass mit Hilfe des wechselnden Auftrags von Cäsium und Sauerstoff die Austrittsenergie schrittweise so weit gesenkt wird, dass immer mehr Elektronen den Kristall verlassen können und ein stabiler Photostrom erzeugt wird.

Mit dieser Art der Präparation können sehr lange Betriebszeiten von über 12 Monaten ohne Neupräparation erzielt werden. In den Wochen nach der Präparation steigt der Photostrom durch Nachcäsierung üblicherweise auf das Zwei- bis Dreifache an.



**Abb. 3.3:** Beispiel für den typischen Verlauf einer Kristallpräparation. Die Cäsium-Bedampfung der Kristalloberfläche ist als Strom durch den Cäsium-Dispenser in A, die Sauerstoffzugabe als Temperatur des Silberröhrchens in °C angegeben.

Durch Verunreinigung und Oxidation des Kristalls während des Messbetriebs durch das Targetgas<sup>4</sup>, das durch die differentielle Pumpstufe in die Quelle und auf den Kristall gelangt, sinkt der Photostrom mit Halbwertzeiten im Bereich von 24 h bis 96 h ab, kann jedoch durch eine Nachcäsierung der Kristalloberfläche wieder vollständig hergestellt werden. Nach einer Betriebszeit von insgesamt etwa 12 Monaten und über 100 Nachcäsierungsvorgängen wird der Maximalwert des Photostroms auch durch eine Nachcäsierung nicht mehr erreicht und eine Neupräparation ist erforderlich.

Neben der Präparation des GaAs-Kristalls, die Einfluss auf die Intensität und in geringem Maße auch auf die Polarisation des Elektronenstrahls hat (siehe Abschnitt 3.5.5) muss regelmäßig die Justierung der Umschaltspannungen der Pockelszelle überprüft werden, da sie einen direkten Einfluss auf den Grad der Zirkularpolarisation des Laserlichts und damit auch auf die Polarisation des Elektronenstrahls hat. Hierbei ist zu beachten, dass diese Spannungen temperaturabhängig sind und die Temperatur der Pockelszelle konstant gehalten oder überwacht werden muss. Mit Hilfe einer Kapselung des lichteoptischen Aufbaus konnte erreicht werden, dass dieser Einfluss gering ist. Abbildung 3.4 stellt die wesentlichen Eigenschaften der Quelle spinpolarisierter Elektronen zusammen.

<sup>4</sup>Im Wesentlichen ist die Oxidation von großem Einfluss, d. h. Messungen an Sauerstoff sind von diesem Problem besonders betroffen.

- Rezipientendruck:  $< 3 \cdot 10^{-11}$  hPa  
(keine Änderung im Messbetrieb bei  $< 1 \cdot 10^{-5}$  hPa im Streurezipienten)
- Laserleistung: 30 mW optisch (max. 150 mW möglich)
- Laserwellenlänge: 808 nm
- Emissionsstrom: 2-4  $\mu$ A typ.
- max. Strahlstrom nach der Austrittsblende: 3  $\mu$ A
- Durchmesser der Austrittsblende: 1 mm
- Halbwertszeit mit geschlossenem Sperrschieber:  $> 4$  Wochen  
(abhängig vom Präparationsalter)
- Halbwertszeit während einer Messung: 24 h (bei O<sub>2</sub>), 96 h (bei NO, NO<sub>2</sub>)  
(Emissionsstrom kann durch Nachcäsierung wiederhergestellt werden)
- Polarisationsgrad des Elektronenstrahls: 27-30%
- Zeitraum zwischen zwei Neupräparationen:  $> 12$  Monate

**Abb. 3.4:** Eigenschaften der Quelle spinpolarisierter Elektronen

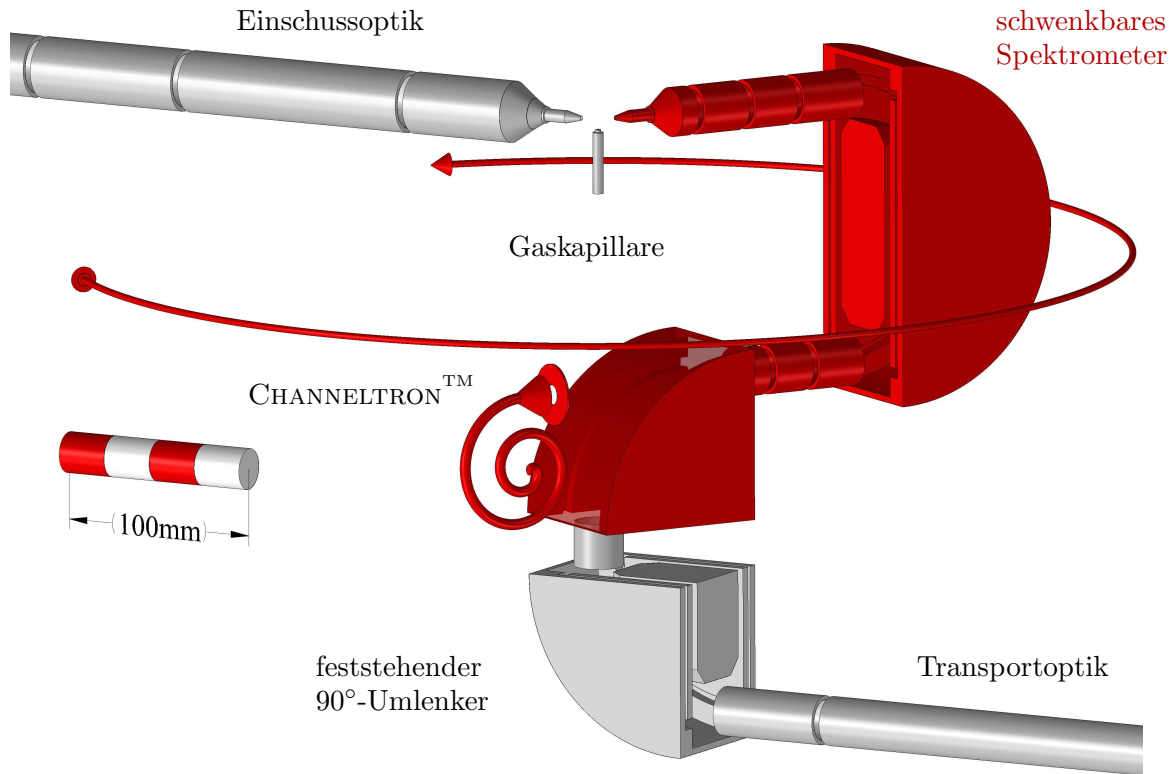
### 3.3 Streurezipient

Die zentrale Baugruppe des Experiments ist der Streurezipient, in dem der zu untersuchende Streuprozess präpariert und untersucht wird. Die Vakuumstreuammer ist VITON<sup>TM</sup>-gedichtet und erreicht mit einer Öldiffusionspumpe und einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Dampfsperre einen Enddruck von etwa  $2 \cdot 10^{-7}$  hPa. Durch den Einlass des gasförmigen Targets wird der Druck im Rezipienten auf etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  hPa (bei einer Messung an NO<sub>2</sub>) bzw. auf etwa  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa (bei NO oder O<sub>2</sub> als Targetgas) erhöht. Bei den Messungen an NO<sub>2</sub> wurde der Targetgasdruck so niedrig wie möglich gewählt, um die Belastungen der nicht korrosivgas-beständigen VITON<sup>TM</sup>-Dichtungen so gering wie möglich zu halten. Die differentielle Pumpstufe, die eine Verunreinigung der Kristalloberfläche in der Quelle während einer Messung verhindern soll, indem sie das Druckgefälle zwischen Streurezipient und Quellenrezipient aufrechterhält, wird mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Auf diese Weise wird bei geschlossenen Sperrschiebern zur Quelle und zum Streurezipienten ein Enddruck von etwa  $2 \cdot 10^{-9}$  hPa erreicht, der durch das Targetgas während einer Messung auf etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  hPa ansteigt.

Durch die Einschussoptik im Streurezipienten wird der Elektronenstrahl in das Streuzentrum auf den Targetgasstrahl fokussiert und erreicht dort je nach eingestellter Streuenergie zwischen 8 eV und 20 eV einen Strahlstrom im Bereich von 50 nA bis 450 nA.

Das Blendensystem der Einschuss- und der Nachweisoptik wurde angepasst und dadurch der Abstand von den Blenden zum Streuzentrum erheblich verringert. Hierdurch konnten das Verhältnis von Signal- und Untergrund-Zählraten und die Winkelauflösung deutlich verbessert werden.

Das zu untersuchende Targetgas wird durch eine Edelstahlkapillare bis an das Streuzentrum herangeführt. Um eine gute Kollimierung des Gasstrahls zu erreichen, wurde das Ende der Edel-



**Abb. 3.5:** Messapparatur: Streuzentrum (Zeichnung maßstabsgerecht)

stahlkapillare mit einem 1 mm langen Glaskapillararray versehen, das aus mehreren tausend etwa  $10\ \mu\text{m}$  großen Kanälen besteht und mit einem hohen Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis gute Strahlführungseigenschaften aufweist [29]. Mittels eines zweiten Gaseinlasskanals im Streuzippen weit außerhalb des Streuzentrums kann eine Untergrundmessung durchgeführt werden. Hierzu werden beide Gaseinlasskanäle abwechselnd betrieben und die Differenz der Messungen berechnet. Dieses Verfahren bietet gegenüber dem vollständigen Abschalten des Targetgases Vorteile durch die einfache technische Umsetzung und die geringe Umschaltzeit im Sekunden-Bereich. Durch die Differenzbildung der beiden Messungen wird sichergestellt, dass nur Streuprozesse beobachtet werden, die durch die Streuung am Gastarget entstehen. Das Verhältnis der Streuintensitäten von Target- und Untergrundmessung liegt bei den Messungen bei einem Rezipientendruck zwischen  $2 \cdot 10^{-6}$  hPa und  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa im Bereich von 5:1 bis 2:1.

Die gestreuten Elektronen werden anschließend von der Nachweisoptik unter einem im Bereich von  $-138^\circ$  bis  $+142^\circ$  einstellbaren Winkel erfasst und durch das nachfolgende  $180^\circ$ -Elektronenspektrometer energieselektiert. Durch zwei gegeneinander drehbare  $90^\circ$ -Umlenker können die Elektronen bei jeder Streuwinkelseinstellung weiter zum Beschleunigungsrohr geleitet und nach einer Beschleunigung

nigung auf 120 keV schließlich im Mottanalyser nachgewiesen werden, um die Polarisation des Elektronenstrahls bestimmen zu können.

Für Messungen, die das Anfahren mehrerer Winkel beinhalten, muss durch sorgfältige Justierung des Elektronenstrahls durch das Zentrum der beiden 90°-Umlenker sichergestellt werden, dass die Intensität der nachgewiesenen Elektronen durch die Drehung nicht beeinflusst wird. Wenn die Polarisation der gestreuten Elektronen jedoch nicht von Interesse ist und lediglich die Intensität des gestreuten Elektronenstrahls bestimmt werden muss, können die Elektronen mit einem CHANNELTRON<sup>TM</sup> nachgewiesen werden, das in dem drehbaren 90°-Umlenker in Geradeausrichtung eingesetzt wurde. Hierzu ist die Außenelektrode des Umlenkers mit einem Messingnetz ausgeführt, so dass es möglich ist, durch Zusammenschalten von Innen- und Außenelektrode auf ein Potential von etwa 150 V die Elektronen so stark zu beschleunigen, dass sie das Netz der Außenelektrode durchdringen und nach einer Blende von einem CHANNELTRON<sup>TM</sup> nachgewiesen werden können. Obwohl die Elektronen das Netz durchdringen müssen, erhält man auf diese Weise eine etwa 250fach höhere Zählrate als mit den Detektoren im Mottanalyser. Allerdings sind die erzielten Nachweisempfindlichkeiten beispielsweise für die Messungen zum  $S_A$ -Parameter, zum differentiellen Wirkungsquerschnitt oder zum Elektronenenergieverlustspektrum trotzdem geringer als die von vergleichbaren, auf diese Messungen spezialisierten Aufbauten.

Die wesentlichen Parameter und Abmessungen der zentralen Streuapparatur sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

Der gesamte experimentelle Aufbau wird von zwei Computern mit Programmen der Entwicklungsumgebung NATIONAL INSTRUMENTS LABVIEW<sup>TM</sup> gesteuert und überwacht. Die zentrale Organisation und Realisierung der Steuerung geht auf Holtkötter zurück [26] und wurde im Rahmen dieser Arbeit ständig weiterentwickelt und um eine automatische Auswertungsfunktion erweitert. Als Beispiel sind Details zu der zentralen Steuerungs- und Auswertungssoftware des Aufbaus im Anhang B vorgestellt.

Das Messprogramm erstellt während einer Messung eine Datei, in der alle verfügbaren Rohdaten wie z. B. Zählerstände, Temperaturen, Energien und Spannungen aufgezeichnet werden. Während der Messung werden diese Daten regelmäßig gelesen und ausgewertet, um zu entscheiden, ob der gerade gemessene Messpunkt einen ausreichend kleinen statistischen Fehler aufweist und zum nächsten gewechselt oder die Messung beendet werden kann. Durch die Speicherung der Rohdaten in einer zentralen Datei erhält man nach der Messung jederzeit die Möglichkeit, die Daten erneut vollständig auszuwerten und zu analysieren. Die aus der Auswertung der Messdaten erhaltenen Ergebnisse werden am Ende der Messung in einer zusätzlichen Ergebnisdatei mit allen wesentlichen Informationen (beispielsweise Kalibrierparametern) zur Messung exportiert und stehen im Klartext zur Weiterverarbeitung zur Verfügung.

Das Vakuumsystem der Apparatur ist ebenfalls zentral organisiert und automatisiert, um bei eventuellen Störungen oder Ausfällen alle Komponenten des Aufbaus in einen sicheren Zustand zu überführen. Die Konstruktion der Sicherheitsautomatik geht auf Meintrup zurück und wurde überarbeitet [23; 26].

**Rezipientendruck:**

- Differentielle Pumpstufe mit Sperrschieber geschlossen:  $< 2 \cdot 10^{-9}$  hPa
- Differentielle Pumpstufe im Messbetrieb:  $< 3 \cdot 10^{-8}$  hPa
- Streurezipient mit Sperrschieber geschlossen:  $< 3 \cdot 10^{-7}$  hPa
- Streurezipient im Messbetrieb:  $2 - 5 \cdot 10^{-6}$  hPa

**Elektronenoptik:**

- Durchmesser der Blende zum Streurezipienten: 2 mm
- Winkelbereich für den Nachweis von Elektronen:  $-138^\circ \dots +142^\circ$
- Strahlstrom im Streuzentrum: 50-450 nA
- Verlängerte Blenden im Streuzentrum: 2 mm
- Abstand der Blenden zum Streuzentrum: 9,5 mm
- typ. Gesamt-Winkelauflösung:  $\pm 3^\circ - 5^\circ$  (bei 10 eV Streuenergie)
- typ. Gesamt-Energieauflösung: 600 meV (bei 10 eV Streuenergie)

**Spektrometer:**

- Sollbahnradius: 65 mm
- Passenergie: 20 eV
- Blenden: 2 mm
- Energieauflösung bei 20 eV Passenergie: 300 meV

**Umlenker:**

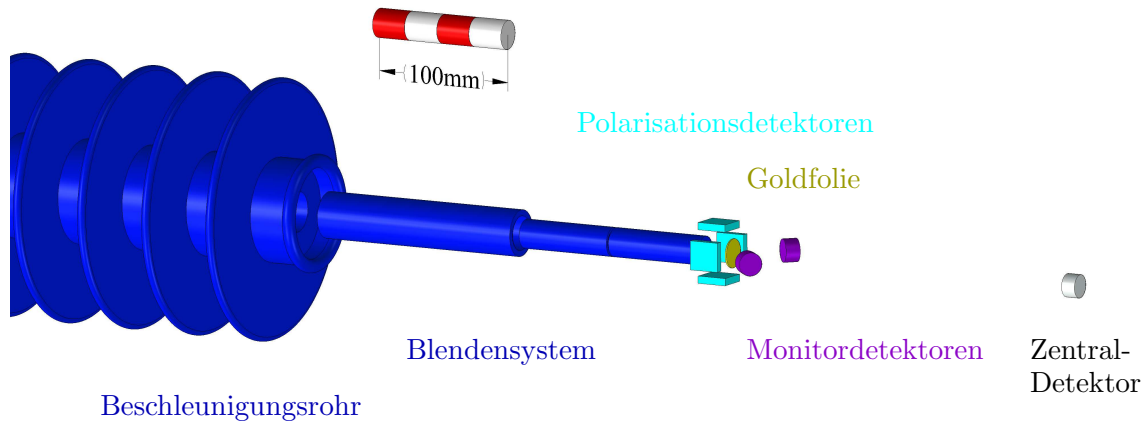
- Sollbahnradius: 65 mm
- Passenergie: 100 eV
- Blenden: 8 mm

**Abb. 3.6:** Eigenschaften der zentralen Streuapparatur

### 3.4 Spinaufgelöster Elektronennachweis

Der in dieser Arbeit verwendete Mottanalyser wurde von Ester konstruiert, der den technischen Aufbau und die Funktion ausführlich dargestellt hat [24]. Die Verstärkerelektronik und Detektorversorgung wurde später überarbeitet [26].

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung bewirkt bei der Streuung von schnellen Elektronen an schweren Atomkernen eine links/rechts-Asymmetrie des Wirkungsquerschnitts, die bedingt durch die Winkelabhängigkeit der Asymmetriefunktion durch zwei Detektoren bei einer Energie von 120 keV und unter einem positiven wie negativen Streuwinkel im Bereich von  $100^\circ$  bis  $150^\circ$  nachgewiesen werden kann [24]. Aus den beiden Zählraten lässt sich mit Hilfe der Asymmetrie- oder Shermanfunktion die Polarisation des Elektronenstrahls bestimmen. Um eventuelle zusätzliche experimentelle Asymmetrien durch Strahlversatz oder Strahllageänderung während der Messung korrigieren zu können, stehen im verwendeten Mottanalyser zwei weitere Detektoren unter einem kleinen Streuwinkel von  $45^\circ$  zur Verfügung. Bei kleinen Winkeln ist durch die Winkelabhängigkeit der Asymmetriefunk-



**Abb. 3.7:** Messapparatur: Mottanalyser (Zeichnung maßstabsgerecht)

tion keine spinabhängige Asymmetrie zu erwarten, so dass sich Messfehler durch experimentelle Asymmetrien mit Hilfe der Asymmetrien der Monitorzählraten nicht nur nachweisen, sondern auch korrigieren lassen [24] (zur Auswertung siehe Abschnitt 4.2).

Der Mottanalyser besitzt insgesamt sieben Oberflächensperrschichtzähler: vier Asymmetriedetektoren, die die an der Goldfolie gestreuten Elektronen unter einem Streuwinkel von  $134^\circ \pm 20^\circ$  in der horizontalen und vertikalen Achse nachweisen, zwei Monitor-detektoren, die die Kontrolle der horizontalen Strahl-lage ermöglichen und einen Detektor in Strahlrichtung, der die Justierung des Elektronenstrahls bei sehr geringen Zählraten erheblich vereinfacht.

Auf einem drehbaren Folienhalter stehen fünf Goldfolien unterschiedlicher Dicke und ein Leuchtschirm zur Verfügung, womit durch ein Kamerasystem der Fokus des Elektronenstrahls im Mottanalyser kontrolliert werden kann.

In Abbildung 3.8 sind die wesentlichen Parameter zum verwendeten Mottanalyser zusammengestellt.

### 3.5 Vorbereitende Messungen

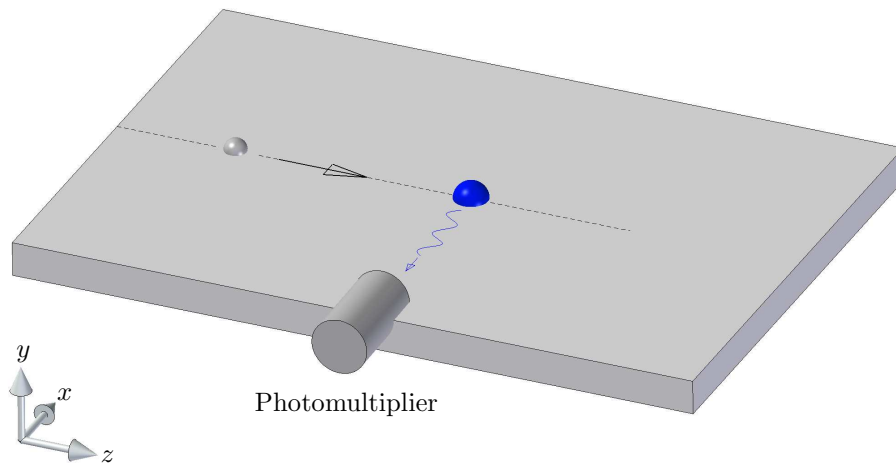
Um die Funktion der Messapparatur zu überprüfen und die Messergebnisse mit anderen Messungen oder theoretischen Berechnungen vergleichbar zu machen, sind Testmessungen wie z. B. Energiekalibrierung, Winkelkalibrierung oder die Messung der Primärpolarisation unabdingbar. In den folgenden Abschnitten werden die Kontrollmessungen vorgestellt und typische Ergebnisse sowie deren Reproduzierbarkeit erläutert.



- Rezipientendruck:  $< 1 \cdot 10^{-6}$  hPa  
(Beschleunigungsrohr und Mottkammer differentiell gepumpt)
- $S_{eff}$ : -0,24 (bei 110 nm-Folie)
- Monitorkonstante  $c$ :  $0,235 \pm 0,003$  (bei 110 nm-Folie)
- Foliendicken: 80-140 nm (insgesamt fünf Goldfolien und ein Leuchtschirm)
- Streuenergie: 120 keV
- aktive Fläche der Asymmetrie-Detektoren:  $24 \times 24 \text{ mm}^2$
- aktive Fläche der Monitor-Detektoren:  $150 \text{ mm}^2$  (links/rechts)
- aktive Fläche des Zentral-Detektors:  $150 \text{ mm}^2$
- Dunkelzählraten pro Detektor: 1-10 counts/min (Hochspannung eingeschaltet)
- Zählraten: 1000-3000 counts/sec (bei Messung der Primärpolarisation)  
10-100 counts/sec (bei  $T_y$ -Parameter-Messung)

**Abb. 3.8:** Eigenschaften des Mottanalysers

### 3.5.1 Energiekalibrierung

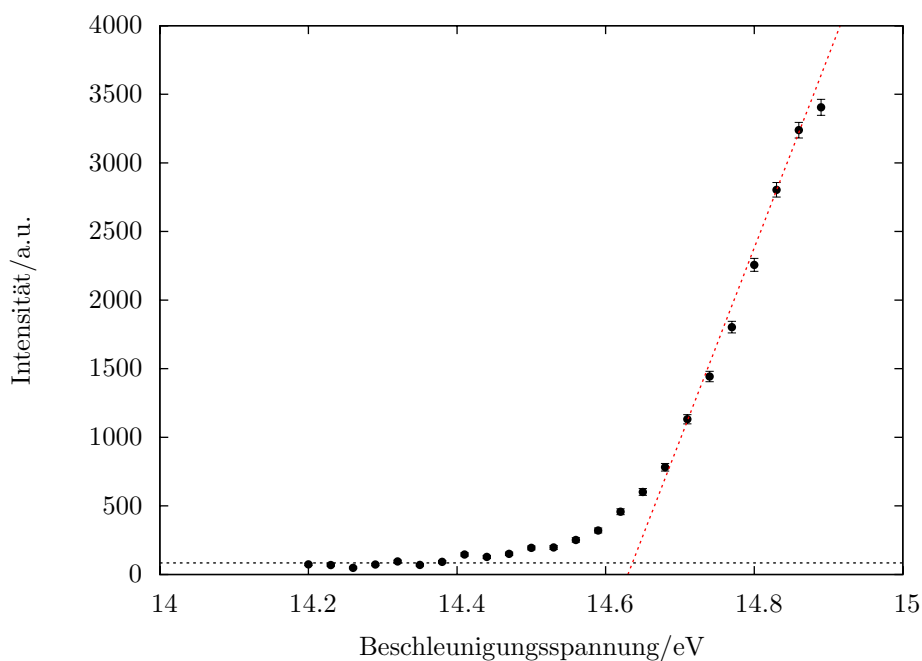


**Abb. 3.9:** Streuebene (schematisch): Energiekalibrierung

Um das Kontaktpotential zwischen dem GaAs-Kristall und dem Streuzentrum zu bestimmen, wird eine Energiekalibrierung mit Hilfe der Xenon-Anregung aus dem Grundzustand in den Zustand  $7p[2\frac{1}{2}]_3$  bei einer Energie von 10,97 eV (siehe [30]) durchgeführt. Beim Übergang  $7p[2\frac{1}{2}]_3$  nach  $6s[1\frac{1}{2}]_2$  entstehen Photonen der Wellenlänge 467 nm.<sup>5</sup> Die beim optischen Übergang entstehenden Photonen werden mit einem Interferenzfilter ( $T = 50\%$  bei 468 nm, Halbwertsbreite= 9,4 nm, Transmission bis 1200 nm  $\leq 0,01\%$ , Durchmesser 25 mm) selektiert, mit einem Linsensystem auf

<sup>5</sup>Die Zustände sind in der  $jl$ -Notation angegeben, die von Racah vorgeschlagen wurde [31].

einen Photomultiplier (EMI 9789) fokussiert und dort nachgewiesen (siehe Abbildung 3.9). Trägt man die Beschleunigungsspannung der Elektronen gegen die Zählrate des Photomultipliers auf, erhält man den Verlauf der optischen Anregungsfunktion, mit dem die Energiedifferenz zwischen der durch die Beschleunigungsspannung eingestellten Streuenergie und tatsächlicher Elektronenenergie bestimmt werden kann. Aufgrund der experimentellen Unsicherheiten (Dunkelzählraten des Photomultipliers von ca. 10-20 cps und insgesamt schwaches Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Bereich von 1:1 an der Anregungsschwelle) ist diese Messung mit einem relativ großen Fehler verbunden, so dass die Energiekalibrierung mit einem Fehler von  $\Delta E=200$  meV großzügig abgeschätzt wurde. Bei der Berücksichtigung der Streuenergien allgemein muss außerdem eine Energieunsicherheit im Bereich von etwa 50 meV, die durch die regelmäßige Nachcäsierung entsteht (siehe Abschnitt 3.5.2), einbezogen werden, so dass der Fehler der Energieangaben bei der Streuenergie mit 250 meV angegeben werden muss. Die Abbildung 3.10 zeigt einen typischen Verlauf der auf diese Weise erhaltenen optischen Anregungsfunktion bei Elektronenstreuung an Xenon.



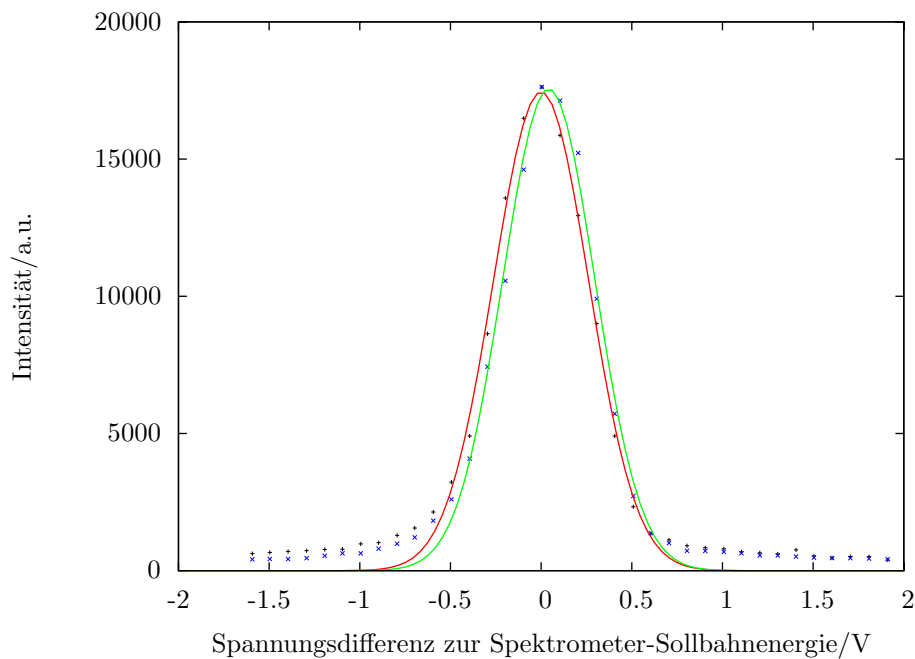
**Abb. 3.10:** Optische Anregungsfunktion von Xe in einem Beschleunigungsspannungsbereich zwischen 14 eV und 15 eV: Aus der Differenz des Schnittpunktes der beiden Geraden und der Anregungsenergie von 10,97 eV kann man das Kontaktpotential abschätzen.

### 3.5.2 Gesamtenergieauflösung des Experiments

Um die Gesamtenergieauflösung des Aufbaus zu bestimmen, wurde das Spektrometer in die Null-Grad-Richtung gefahren und die Transmission des Spektrometers in Abhängigkeit der Passenergie-Differenz zum elastischen Peak gemessen. Um die transmittierten Elektronen mit hoher Effizienz nachweisen zu können, wurde ein CHANNELTRON<sup>TM</sup> als Elektronendetektor verwendet, welches in

dem drehbaren 90°-Umlenker in Geradeausrichtung montiert ist (siehe Abbildung 3.5). Die Breite der aus dieser Messung erhaltenen Transmissionskurve entspricht einer Faltung der Energieauflösung des Nachweiskanals bei 20 eV Spektrometer-Transmissionsenergie mit der Energiebreite des Primärelektronenstrahls und damit der Gesamtenergieauflösung des Experiments. Somit können beispielsweise die Energieangaben bei den Messungen bei 10 eV Streuenergie mit einer Gesamtenergieauflösung von 600 meV charakterisiert werden.

Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich bei den vorliegenden Messungen dadurch, dass die GaAs-Kristalloberfläche während der Messung kontaminiert wird und somit der Photostrom sinkt. Um zu überprüfen, ob sich die Energieauflösung des Experiments und das Kontaktpotential zwischen GaAs-Kristall und Streuzentrum durch diesen Vorgang oder der üblicherweise nachfolgenden Nachcäsierung ändert, ist in Abbildung 3.11 eine Messung der Gesamtenergieauflösung vor und nach dem Nachcäsierungsvorgang gezeigt. Um eine bessere Vergleichbarkeit der beiden Transmissionsmessungen zu gewährleisten, wurden die beiden Messungen auf gleiche Intensität normiert.



**Abb. 3.11:** Messung zur Bestimmung der Gesamtenergieauflösung des Experiments: Die Abbildung zeigt die Transmission der ungestreuten Elektronen bei einer Energie von 10 eV durch das Spektrometer in Abhängigkeit der Abweichung des Nachweiskanals zur Sollbahnenergie (20 eV) vor (+ bzw. -) und nach der Nachcäsierung (× bzw. -).

Die Fitfunktion für die Transmissionsdaten wurde mit einer Gaußfunktion

$$g(x) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

berechnet und in Tabelle 3.1 charakterisiert. Durch Einsetzen der Fitparameter in die Funktion und Gleichsetzen mit der halben Peakhöhe kann die Halbwertsbreite bestimmt werden. Während sich die

Halbwertsbreite und damit die Gesamtenergieauflösung nur wenig ändert und damit mit  $<600$  meV ermittelt werden kann, ändert sich die Position des Maximums  $\mu$  deutlich und die Unsicherheit der Streuenergieangaben muss um etwa 50 meV erhöht werden. Die Gesamtenergieauflösung setzt sich aus der Energiebreite des Primärelektronenstrahls und des Elektronenspektrometers zusammen. Die Energiebreite des Primärelektronenstrahls kann in diesem Aufbau nicht beeinflusst werden, da weder die Quelle spinpolarisierter Elektronen noch die differentielle Pumpstufe kein Elektronenspektrometer zur Verringerung der Primärelektronenenergiebreite enthält. Die Energieauflösung des Elektronenspektrometers kann aus den geometrischen Abmessungen ermittelt werden (Wurfweite: 130 mm, Ein- und Austrittsblenden: 2 mm Durchmesser) und beträgt bei einer Passenergie von 20 eV etwa 300 meV [23]. Diese Messung zur Gesamtenergieauflösung wurde regelmäßig wiederholt, um die Funktion der Apparatur überprüfen zu können.

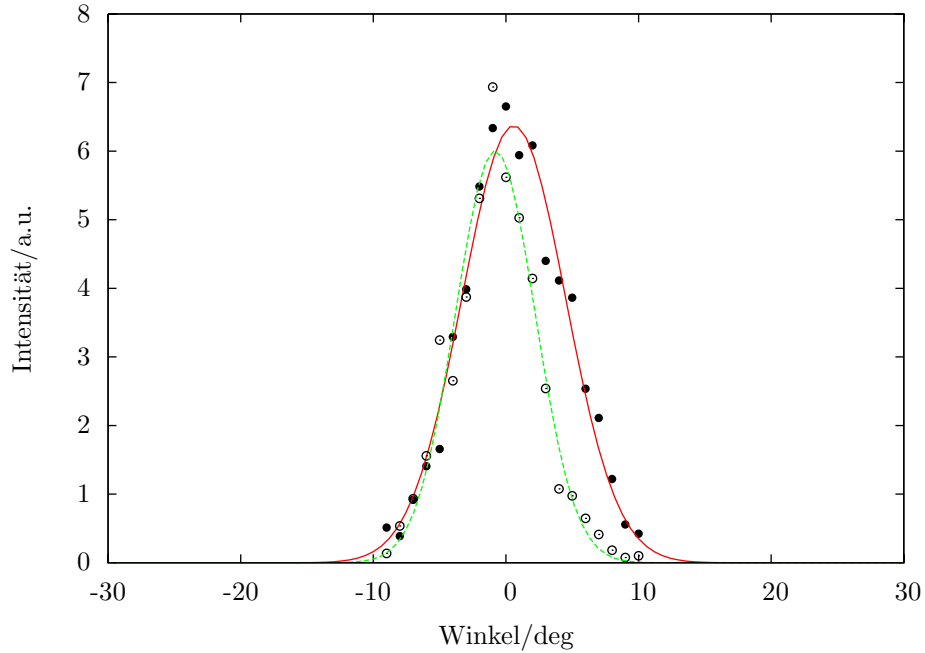
$A_1=11479\pm 249,9$	$A_2=11163\pm 220,9$
$\mu_1=-0,0002\pm 0,0066$	$\mu_2=0,0425\pm 0,0058$
$\sigma_1=0,2624\pm 0,0066$	$\sigma_2=0,2536\pm 0,0058$

**Tab. 3.1:** Fit-Ergebnisse zur Energieauflösung vor (–) und nach der Nachcäsierung (–)

### 3.5.3 Winkelkalibrierung

Der Streuwinkel stellt ebenfalls einen einstellbaren Parameter des Experiments dar, daher ist eine genaue Kontrolle über Unsicherheit und Auflösung nötig. Da eine Justierung des Elektronenstrahls regelmäßig und vor jeder Messung erfolgt und damit eventuell die Strahlführung verändert wird, muss vor und nach der Durchführung einer Messung erneut die Strahlposition kontrolliert werden (siehe auch Abbildung 4.2). Hierzu wird zunächst der Elektronenstrahl bis in das Streuzentrum justiert und dann mit Hilfe des drehbaren Spektrometers die Intensität in einem Bereich von  $10^\circ$  um die Null-Grad-Richtung aufgenommen. Um das CHANNELTRON<sup>TM</sup> im Nachweiskanal und insbesondere die Detektoren der Mottkammer nicht durch zu hohe Intensitäten zu gefährden, wird vor der Messung der Strahl gezielt vor der Blende am Ende der differentiellen Pumpstufe defokussiert, um die Justierung des Elektronenstrahls im Streuzentrum nicht zu verändern. Auf diese Weise wird nur die Intensität, nicht aber die Lage des Elektronenstrahls verändert, da nach der Blende die Abbildungseigenschaften der Elektronenoptik unverändert bleiben.

Abbildung 3.12 zeigt zur Veranschaulichung zwei Messungen der Elektronenstrahlstruktur vor und nach einer Messung zum  $T_y$ -Parameter an Stickstoffmonoxid bei 8 eV Elektronenstrahlenergie. Eine Verschiebung der Elektronenstrahlage ist deutlich sichtbar und zur Auswertung der Messergebnisse ebenso zu berücksichtigen wie die Änderung der Halbwertsbreite. Die Fitparameter ergeben für dieses Beispiel Winkelauflösungen von  $\pm 5,2^\circ$  bzw.  $\pm 2,7^\circ$ . Diese Gesamtwinkelauflösung setzt sich zusammen aus dem Primärstrahlprofil und dem Nachweiswinkelbereich der Elektronenoptik, die die gestreuten Elektronen zum Spektrometer weiterleitet. Die Gesamtwinkelauflösung des Experi-



**Abb. 3.12:** Strahlquerschnitt ohne Targetgas in einem Winkelbereich zwischen  $-10$  und  $+10^\circ$  bei  $8\text{ eV}$  Elektronenstrahlenergie: Diese Art der Messung wird regelmäßig benutzt, um den Strahlquerschnitt und die Strahlage zu bestimmen. Die Abbildung zeigt eine Kontrollmessung vor ( $\bullet$  bzw.  $-$ ) und nach ( $\circ$  bzw.  $-$ ) einer Messreihe zum  $T_y$ -Parameter an NO.

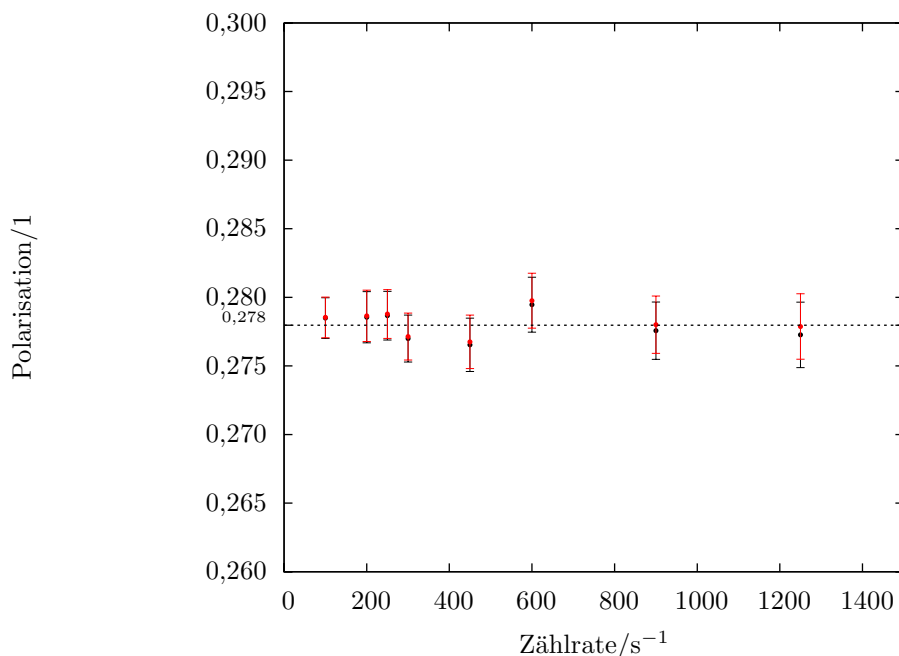
$A_1=62,396\pm 1,755$	$A_2=45,202\pm 1,869$
$\mu_1=0,5952\pm 0,1263$	$\mu_2=-0,7952\pm 0,1432$
$\sigma_1=3,9061\pm 0,1280$	$\sigma_2=3,0017\pm 0,1436$

**Tab. 3.2:** Fit-Ergebnisse zur Winkelauflösung vor ( $-$ ) und nach ( $-$ ) einer Messung zum  $T_y$ -Parameter an NO

ments liegt demnach typischerweise bei  $\pm 3^\circ$ - $5^\circ$  und ist von der Justierung des Elektronenstrahls abhängig.

### 3.5.4 Totzeiteffekte bei der Polarisationsmessung

Jede Detektor-Verstärker-Kombination benötigt prinzipbedingt durch die endliche Systembandbreite eine sogenannte Totzeit, um nach einem Zählereignis den Ruhezustand wieder einzunehmen bzw. den nächsten Puls zählen zu können. Bei statistisch verteilten Zählereignissen führt diese Eigenschaft dazu, dass generell zu wenig Pulse gezählt werden. Wenn die Detektoren in einem Mottanalyser mit hohen Zählraten betrieben werden, kann der Einfluss der Totzeit so groß werden, dass eine Totzeitkorrektur notwendig ist. Um zu überprüfen, ob das bei den vorliegenden Messungen der Fall ist, wurde die Primärpolarisation über einen weiten Intensitätsbereich mit dem Mottanaly-



**Abb. 3.13:** Messung der Primärpolarisation in Abhängigkeit der Zählrate an den Detektoren im Mottanalyser ohne (—) und mit Totzeitkorrektur (—)

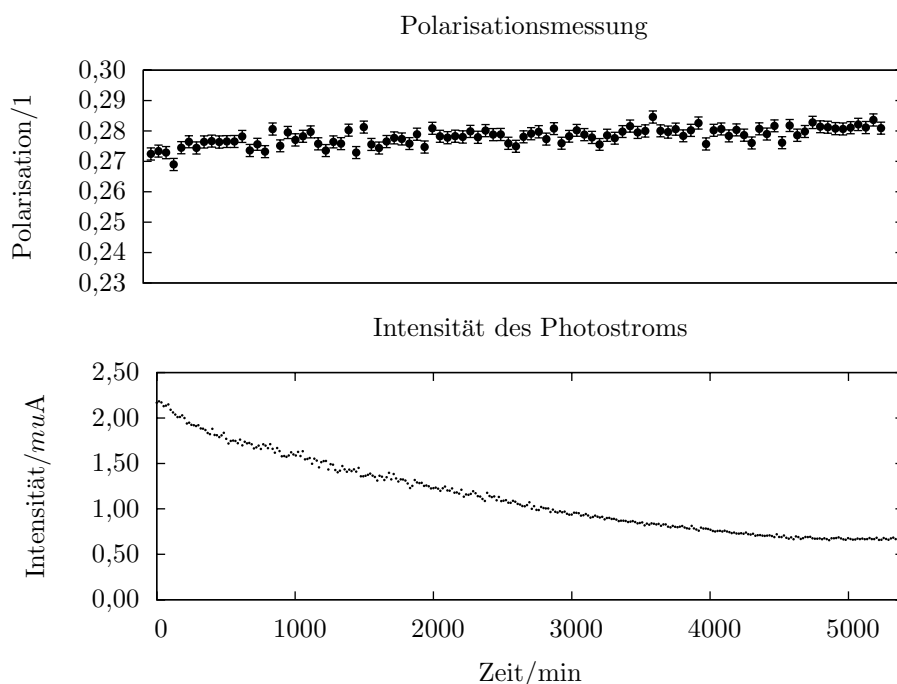
ser gemessen und gegen die eingestellte Zählrate aufgetragen. Hierzu wurden die Gesamtzählzeiten entsprechend angepasst, um bei allen Messungen statistische Fehlerbalken vergleichbarer Größe zu erhalten. Abbildung 3.13 zeigt Messungen der Polarisation bei unterschiedlichen Zählraten mit Berücksichtigung einer Totzeit von  $\tau = (1,75 \pm 2,33) \cdot 10^{-7}$ s. Die Totzeit wurde aus der Zählratenabhängigkeit der Asymmetrie bestimmt und die Zählraten nach der Beziehung

$$N = \frac{\tilde{N}}{1 - \tilde{N}\tau}$$

korrigiert, wobei  $\tilde{N}$  der gemessenen Zählrate und  $N$  der korrigierten Zählrate entspricht [2]. Durch Änderungen der Verstärkerelektronik konnte erreicht werden, dass diese Totzeit mehr als eine Größenordnung kleiner ist als bei vergleichbaren Aufbauten [23]. Die Korrektur ist in diesem Fall zwar sehr klein im Vergleich zum statistischen Fehler, wurde aber dennoch bei den Auswertungen berücksichtigt.

### 3.5.5 Reproduzierbarkeit der Primärpolarisationsmessung

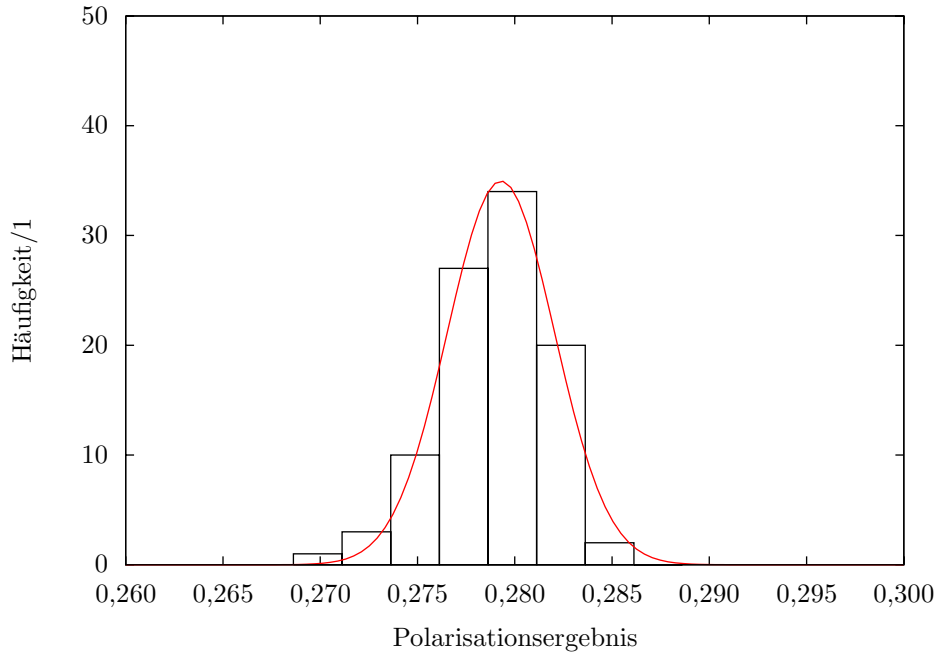
Wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben, sinkt der Photostrom vom GaAs-Kristall in der Quelle im Zeitraum einer Messung an den Targetgasen  $O_2$ ,  $NO$  oder  $NO_2$  auf die Hälfte ab, was Einfluss auf das Kontaktpotential und die Energieauflösung des Experiments hat (siehe auch Abschnitte 3.5.1 und 3.5.2). Es liegt nahe zu überprüfen, ob die Kontaminierung der Kristalloberfläche auch einen Einfluss auf die Polarisation des Elektronenstrahls hat und somit die Messungen beeinflusst. In



**Abb. 3.14:** Langzeitmessung (etwa 90h) zum Test der Reproduzierbarkeit der Polarisationsmessung und der Abhängigkeit der Polarisation vom Cäsium-Bedampfungszustand des GaAs-Kristalls der Quelle. Gezeigt ist der nach der Fehlerfortpflanzung ermittelte, nicht korrigierte Fehler. Ein leichter Anstieg der Polarisation ist klar zu erkennen.

Abbildung 3.14 ist eine Langzeitmessung der Polarisation des Elektronenstrahls zusammen mit der Photostromintensität bei gleichzeitiger Kontamination wie im Messbetrieb mit  $\text{NO}_2$  dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, dass die Intensität des Photostroms stark abnimmt und die Polarisation des Elektronenstrahls um etwa 1% ansteigt. Bei der Durchführung der Messungen ist dieser Effekt zu berücksichtigen und die Polarisation des Elektronenstrahls zu kontrollieren.

Weiterhin bietet diese Messreihe die Möglichkeit, die Reproduzierbarkeit der Polarisationsmessungen zu untersuchen und es ist ersichtlich, dass die Einzelmessungen innerhalb der Fehlerbalken gut übereinstimmen und die Reproduzierbarkeit die statistischen Erwartungen erfüllt. In Abbildung 3.15 ist die statistische Verteilung derselben Messwerte dargestellt. Mit einem Gauß-Fit ergibt sich eine Unsicherheit der Messung, die absolut etwa 0,1% größer ist als der statistisch aus den Zählraten nach der Fehlerfortpflanzung ermittelte Fehler ( $\pm 0,0018$ ). Die Ursache für den größeren Fehler bei den realen Messungen ist im Wesentlichen in der zuvor beschriebenen Änderung der Primärpolarisation durch die Kontamination der Kristalloberfläche zu finden. Eine weitere Unsicherheit der Polarisationsbestimmungen entsteht beispielsweise durch Sekundärelektronen bei der Streuung des Elektronenstrahls an den Blenden im Mottanalyser. Um möglichst konstante Polarisationswerte messen zu können, muss vor jeder Polarisationsmessung der Elektronenstrahl ggf. auf maximale Transmission durch die Blenden im Mottanalyser nachjustiert werden. Bei der vorliegenden Messung wurde diese Justierung nicht durchgeführt, daher sind die Ergebnisse in der Praxis



**Abb. 3.15:** Histogramm der Messergebnisse aus der Langzeitpolarisationsmessung mit einer Diskretisierungsbreite von 0,0025. Die Messergebnisse folgen erwartungsgemäß einer Gauß-Statistik.

$A_1 = 0,2415 \pm 0,0092$ $\mu_1 = 0,2793 \pm 0,0001$ $\sigma_1 = 0,0028 \pm 0,0001$
--

**Tab. 3.3:** Fit-Ergebnisse zu den Polarisationsmessungen

besser reproduzierbar. Um aber diese Ungenauigkeiten und den Polarisationsdrift während einer Langzeit-Messung mitberücksichtigen zu können, wird bei der Auswertung der Messergebnisse bei einer Messung an einem Gastarget der statistische Fehler jeder Polarisationsmessung um einen zusätzlichen Fehler von 0,5% absolut erhöht, so dass eine typische Primärpolarisationsmessung mit einem vorhandenen Gastarget einen Fehler von etwa 0,7% absolut enthält.

### 3.5.6 Besondere Vorkehrungen zu den Messungen an NO und NO<sub>2</sub>

Für die Untersuchungen wurde Stickstoffmonoxidgas von AIR LIQUIDE benutzt, welches in einer Reinheit von  $\geq 99,5$  Vol.-% in einer Kleinstahlflasche vorliegt [32]. Das Fremdgasgemisch besteht nach Herstellerangaben im Wesentlichen aus NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> und ist aufgrund des geringen Anteils vernachlässigbar. Da das gesamte Gaseinlasssystem ein geschlossenes System ist und ausschließlich aus Edelstahlkomponenten und geeigneten Dichtungen besteht (Druckminderer SPEC-TROL FE61 für Korrosivgase, Teflondichtungen) ist eine in dieser Anwendung problematische Ände-



zung der Gaszusammensetzung nicht zu erwarten.

Die Durchführung von Messungen an Stickstoffdioxid ist mit besonderem Aufwand verbunden, weil  $\text{NO}_2$  zum einen ein sehr giftiges und korrosives Gas ist und deshalb spezielle Anforderungen an das Gaseinlasssystem stellt, da es dort in Überdruck und in großer Konzentration vorliegt. Zum anderen steht  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit seinem Dimer  $(\text{NO}_2)_2$ , dessen Beitrag zum Streuprozess berücksichtigt werden muss. Das Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_2$  und  $(\text{NO}_2)_2$  ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig, eine höhere Temperatur bewirkt wie ein niedrigerer Druck eine höhere Konzentration von  $\text{NO}_2$ . Bei Normaldruck und einer Temperatur von  $135^\circ\text{C}$  besteht das Gemisch über 99% aus  $\text{NO}_2$  [33]. Um den Einfluss durch  $(\text{NO}_2)_2$  so gering wie möglich zu halten, wird der Gaseinlass im Streuzentrum durch ein bifilar gewickeltes Heizelement auf eine Temperatur zwischen  $130^\circ\text{C}$  und  $140^\circ\text{C}$  gebracht. Untersuchungen der Polarisation und des Strahlprofils des Elektronenstrahls mit und ohne Heizung haben gezeigt, dass der Einfluss der Heizung auf den Elektronenstrahl zu vernachlässigen ist.

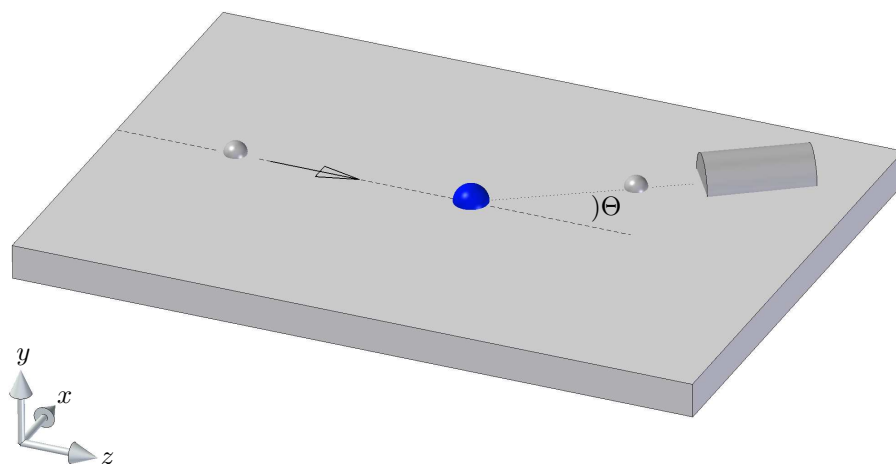
$\text{NO}_2$  bzw.  $(\text{NO}_2)_2$  liegt in einer Kleinstahlgasflasche vor, der Hersteller AIR-LIQUIDE gibt eine Reinheit von über 99% an, wobei die Verunreinigung überwiegend aus Wasser und deswegen auch sehr kleinen Mengen von  $\text{NO}$  besteht [34]. Da der totale Wirkungsquerschnitt für die Streuung von 10 eV-Elektronen für  $\text{NO}_2$  und für Wasser etwa gleich ist mit  $15 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$  [35; 36], ist der Einfluss des Wasseranteils bei den Messungen zum  $T_y$ -Parameter kaum sichtbar. Aufgrund des geringen technischen Aufwands und um die Beeinflussung zu minimieren, wurde in das Gaseinlasssystem eine Kühlfalle eingebaut, die das Gas vor dem Einlass in den Rezipienten auf  $-10^\circ\text{C}$  abkühlt und somit das Wasser ausfrieren kann. Die Ansammlung von Wasser in der Kühlfalle konnte bei Auftauvorgängen nachgewiesen werden. Der Anteil an Stickstoffmonoxid ist zu vernachlässigen und beispielsweise in den Messungen zum Elektronenenergieverlustspektrum nicht sichtbar (siehe auch Abschnitt 5.3.3).

## 4 Messverfahren und Auswertung

Nachdem im vorhergehenden Kapitel der experimentelle Aufbau und die Funktion der einzelnen Komponenten beschrieben wurden, stellt dieses Kapitel die verschiedenen Prinzipien vor, die den durchgeführten Messungen zugrunde liegen. Hierzu werden die experimentelle Durchführung, die Erfassung der Rohdaten und die Auswertung erläutert.

Die allgemeinen Vorbereitungen für alle Messungen beschränken sich auf Justierung des Elektronenstrahls und ggf. Anpassung der Streuenergieeinstellung. Weitere Einstellungs- und Kontrollarbeiten wie Justierung der Pockelszellenspannungen an der Quelle, Temperatur- und Druckeinstellungen des Gaseinlasssystems oder Überprüfung der benutzten Goldfolie im Mottanalyser wurden regelmäßig durchgeführt, sind aber nicht zu jeder Einzelmessung erneut erforderlich.

### 4.1 Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt



**Abb. 4.1:** Streuebene (schematisch): relativer differentieller Wirkungsquerschnitt

Eine gute Möglichkeit, die Funktion des Aufbaus zu kontrollieren, stellt die Messung des relativen differentiellen Wirkungsquerschnitts dar. Hierzu wird durch Abschalten der Pockelszellen-Betriebsspannungen ein linear polarisierter Laserstrahl und daraus ein Strahl unpolarisierter Elektronen erzeugt und im Streuzentrum an einem gasförmigen Target gestreut (siehe Abbildung 4.1). Die gestreuten Elektronen werden mit dem beschriebenen schwenkbaren Spektrometer analysiert und mit einem CHANNELTRON<sup>TM</sup> nachgewiesen. Um die Elektronen hinter der Außenelektrode des ersten Umlenkens nachweisen zu können (siehe Abschnitt 3.3), werden die Innen- und Außenelektrode des Umlenkens gemeinsam auf ein Potential von 150V gelegt, um die Elektronen in Geradeaus-Richtung in das CHANNELTRON<sup>TM</sup> zu leiten.

Da die Messung des relativen differentiellen Wirkungsquerschnittes winkelabhängig ist, müssen vor und nach der Messung die Null-Grad-Richtung und das Profil des Elektronenstrahls überprüft wer-

den (siehe Abschnitt 3.5.3).

Die Auswertung dieser Messung gestaltet sich unkompliziert, da der relative differentielle Wirkungsquerschnitt proportional zur gemessenen Zählrate  $N(\theta)$  abzüglich der Untergrundmessung  $U(\theta)$  ist und nicht in absolute Einheiten überführt werden muss. Es ergibt sich der relative differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung unpolarisierter Elektronen demnach aus der Differenz zwischen gemessener Zählrate mit Streusignal  $N(\theta)$  und Untergrundzählrate  $U(\theta)$

$$\sigma_u(\theta) \sim \{N(\theta) - U(\theta)\}, \quad (4.1)$$

wobei der Fehler der bestimmten Größe mit dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt wird. Die Bestimmung der Untergrundzählrate in Abhängigkeit vom Streuwinkel ist besonders wichtig, da durch Sekundärelektronen oder Streuung der Elektronen an Teilen der Apparatur im Streuzipienten ein erheblicher Messfehler entstehen kann, der sonst unbemerkt zum Ergebnis beiträgt.

## 4.2 Polarisation des Elektronenstrahls senkrecht zur Streuebene

Um die Polarisationskomponente  $P_y$  des ungestreuten Primärelektronenstrahls senkrecht zur Streuebene zu messen, wird das drehbare Spektrometer in Null-Grad-Richtung positioniert und durch Aufweitung des Strahls vor der Blende zwischen differentieller Pumpstufe und Streuzipient der Strahl so weit abgeschwächt, dass sich im Mottanalyser Zählraten zwischen 1000 und 1500 Ereignissen pro Sekunde ergeben. Da sich abhängig von der Justierung des Elektronenstrahls diese Intensität im Laufe der Messung zu höheren oder niedrigeren Werten verändern kann, wurde in die Messsoftware zur Messung der Primärpolarisation eine automatische Intensitätssteuerung integriert, die die Zählraten im Mottanalyser kontrolliert und ggf. nachregelt. Auf diese Weise ist eine automatische, sehr gut reproduzierbare Primärpolarisationsmessung möglich (siehe auch Abschnitt 3.5.5), die zuverlässig funktioniert und einfach zu bedienen ist.

Im Mottanalyser entsteht durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung bei der Streuung spinpolarisierter Elektronen an Atomen mit hoher Kernladungszahl eine links-/rechts-Asymmetrie  $A_{\text{pol}}$ , die ein direktes Maß für die Polarisation des Elektronenstrahls ist:

$$P = \frac{1}{S_{\text{eff}}} A_{\text{pol}} = \frac{1}{S_{\text{eff}}} \left( \frac{N_l - N_r}{N_l + N_r} \right). \quad (4.2)$$

Hierbei beschreiben  $S_{\text{eff}}$  die effektive Sherman-Funktion des Mottanalysers und  $N_l$  bzw.  $N_r$  die Zählraten der Detektoren auf der linken beziehungsweise rechten Seite. In einem realen Aufbau kann durch unterschiedliche Detektoreffizienzen oder Strahlversatz während der Messung eine zusätzliche experimentelle Asymmetrie  $A_{\text{mon}}$  hervorgerufen werden. Um den Einfluss der instrumentellen Asymmetrie zu berücksichtigen, kann man die gemessene Asymmetrie von der instrumentellen spinunabhängigen Asymmetrie bereinigen, indem man in einer zweiten Messung die Polarisation des Elektronenstrahls umkehrt und die Differenz der beiden erhaltenen Asymmetrien bildet. Wenn

außerdem noch die Untergrundzählraten berücksichtigt werden, erhält man für die Polarisationsmessung:

$$P_{\text{pol}} = \frac{\sqrt{\frac{(N_1(\uparrow) - U_1(\uparrow))(N_r(\downarrow) - U_r(\downarrow))}{(N_r(\uparrow) - U_r(\uparrow))(N_1(\downarrow) - U_1(\downarrow))} - 1}}{\sqrt{\frac{(N_1(\uparrow) - U_1(\uparrow))(N_r(\downarrow) - U_r(\downarrow))}{(N_r(\uparrow) - U_r(\uparrow))(N_1(\downarrow) - U_1(\downarrow))} + 1}} \cdot \frac{1}{S_{\text{eff}}} \quad (4.3)$$

wobei die Zählraten mit Signal  $N$  und die Untergrundzählraten  $U$  mit der Seite des Detektors (links/rechts) und der Spinprojektion des Elektronenstrahls ( $\uparrow/\downarrow$ ) indiziert sind.

Da der eingesetzte Mottanalyser über zusätzliche Monitordetektoren verfügt, die durch das Verschwinden der Shermanfunktion bei kleinen Winkeln keine spinabhängige, sondern nur instrumentelle Asymmetrien  $A_{\text{mon}}$  detektieren, kann eine mögliche Änderung der Strahlage beim Umschalten der Polarisation des Elektronenstrahls ebenfalls mit berücksichtigt und das Ergebnis dementsprechend korrigiert werden:

$$P_{\text{mon}} = \frac{1}{S_{\text{eff}}} \cdot A_{\text{mon}} = \frac{\sqrt{\frac{(M_1(\uparrow) - U_1^{\text{M}}(\uparrow))(M_r(\downarrow) - U_r^{\text{M}}(\downarrow))}{(M_r(\uparrow) - U_r^{\text{M}}(\uparrow))(M_1(\downarrow) - U_1^{\text{M}}(\downarrow))} - 1}}{\sqrt{\frac{(M_1(\uparrow) - U_1^{\text{M}}(\uparrow))(M_r(\downarrow) - U_r^{\text{M}}(\downarrow))}{(M_r(\uparrow) - U_r^{\text{M}}(\uparrow))(M_1(\downarrow) - U_1^{\text{M}}(\downarrow))} + 1}} \cdot \frac{1}{S_{\text{eff}}}. \quad (4.4)$$

Das Gesamtergebnis der Polarisationsmessung ergibt sich dann durch eine Superposition der beiden Werte, die hierzu mit einer Apparaturkonstanten des Mottanalysers abhängig von der Goldfolienstärke und der geometrischen Konfiguration der Detektoren  $c$  mit dem Fehler  $dc$  verknüpft werden [24]. Man erhält für das Gesamtergebnis der Polarisationsmessung schließlich [37]:

$$P = \frac{1}{S_{\text{eff}}} (A_{\text{pol}} + c \cdot A_{\text{mon}}) = (P_{\text{pol}} + c \cdot P_{\text{mon}}). \quad (4.5)$$

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich für den Fehler der Polarisationsmessung

$$dP = \sqrt{dP_{\text{pol}}^2 + c^2 dP_{\text{mon}}^2 + P_{\text{mon}}^2 dc^2} \quad (4.6)$$

mit

$$dP_{\text{pol}} = \frac{1 - (P_{\text{pol}} \cdot S_{\text{eff}})^2}{4 \cdot S_{\text{eff}}} \cdot \sqrt{\sum_{i \in \{l, r\}} \left( \frac{N_i(\uparrow) + U_i(\uparrow)}{(N_i(\uparrow) - U_i(\uparrow))^2} + \frac{N_i(\downarrow) + U_i(\downarrow)}{(N_i(\downarrow) - U_i(\downarrow))^2} \right)} \quad (4.7)$$

und

$$dP_{\text{mon}} = \frac{1 - (P_{\text{mon}} \cdot S_{\text{eff}})^2}{4 \cdot S_{\text{eff}}} \cdot \sqrt{\sum_{i \in \{l, r\}} \left( \frac{M_i(\uparrow) + U_i^{\text{M}}(\uparrow)}{(M_i(\uparrow) - U_i^{\text{M}}(\uparrow))^2} + \frac{M_i(\downarrow) + U_i^{\text{M}}(\downarrow)}{(M_i(\downarrow) - U_i^{\text{M}}(\downarrow))^2} \right)}. \quad (4.8)$$

### 4.3 $T_y$ -Parameter

Für die Messung des Austauschparameters  $T_y$  wird unter Vernachlässigung anderer spinabhängiger Wechselwirkungen das Verhältnis der Polarisation nach dem Streuprozess  $P'_y$  zur Polarisation vor dem Streuprozess  $P_y$  bestimmt:

$$T_y = \frac{P'_y}{P_y}. \quad (4.9)$$

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz erhält man für den Fehler der  $T_y$ -Parameter-Messung:

$$dT_y = \sqrt{\frac{1}{P_y^2}(dP'_y)^2 + \frac{P_y'^2}{P_y^4}(dP_y)^2} \quad (4.10)$$

mit der Primärpolarisation  $P_y$ .

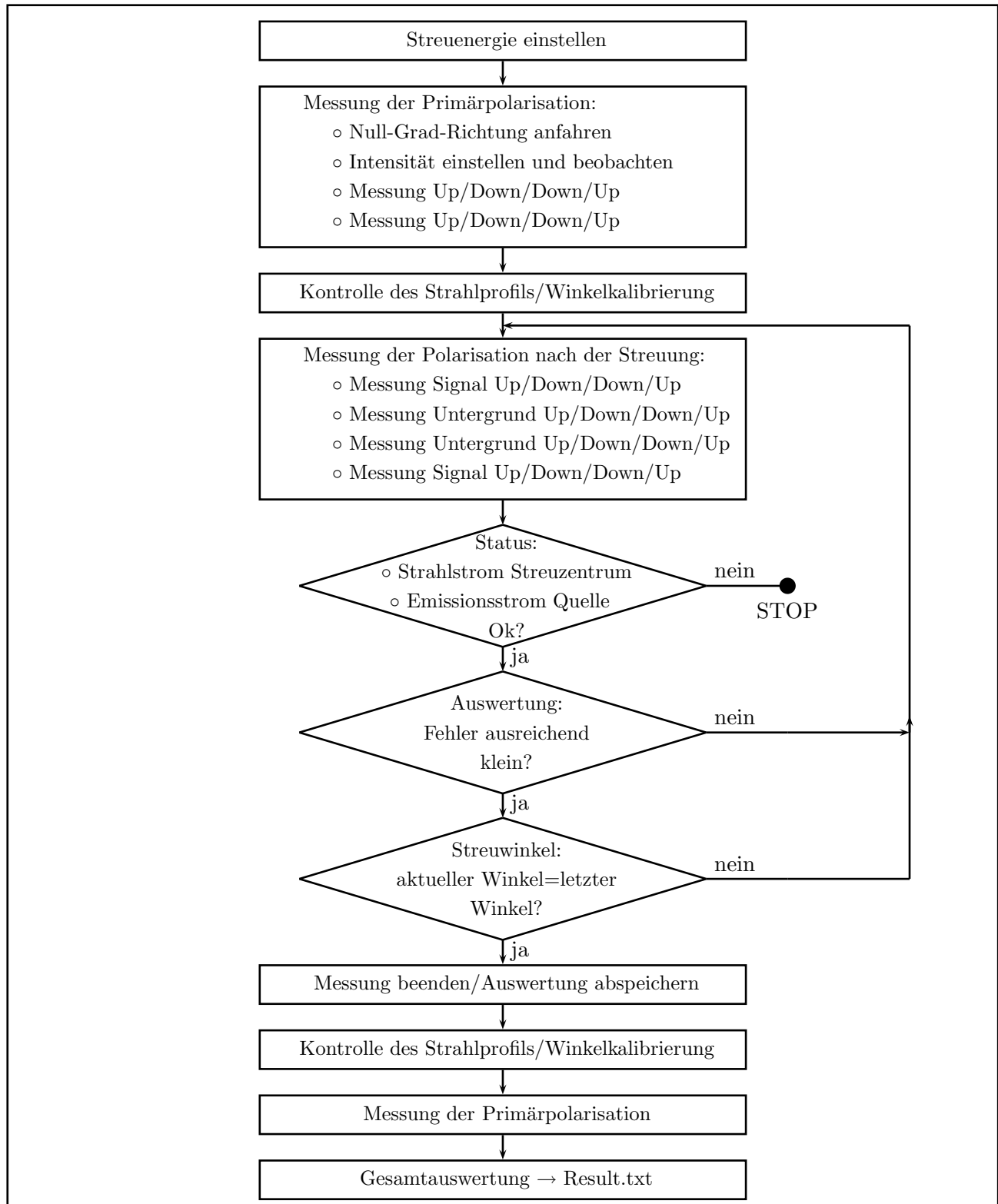
Um die Auswertung der Messungen zu vereinfachen, kann für eine einfache Polarisationsmessung von  $P_{y0}$  wie in Abschnitt 3.5.5 in der Formel (4.10)  $P_y=1$  und  $dP_y=0$  gesetzt und dabei dieselbe Auswertung benutzt werden. Der damit errechnete  $T_y$ -Parameter entspricht der gemessenen Polarisation, da sich dann  $P_{y0} = T = \frac{P'_y}{P_y=1}$  mit dem Fehler  $dT = \sqrt{(dP'_y)^2} = dP'_y$  ergibt.

Für eine  $T_y$ -Parameter-Messung sind mehrere Einzelmessungen nötig (siehe Abbildung 4.2). Nach Einstellung der Druckerhöhung in der Streukammer durch das Targetgas, der Targettemperatur (im Fall der  $\text{NO}_2$ -Messungen) und der Streuenergie wird der Elektronenstrahl in das Streuzentrum fokussiert und mit dem drehbaren Spektrometer ein Null-Grad-Scan zwischen  $-10^\circ$  und  $+10^\circ$  durchgeführt, um die Strahlage relativ zum Streuzentrum bestimmen zu können. In der Regel weicht der Elektronenstrahl bei maximaler Intensität im Streuzentrum um bis zu  $3^\circ$  von der geometrischen Null-Grad-Richtung ab, so dass die danach einzustellenden Streuwinkel entsprechend korrigiert werden müssen. Nach der Kontrolle der Strahlage wird das Spektrometer wieder in Null-Grad-Position gebracht, um dann mit dem Mottanalyser eine Primärpolarisationsmessung durchzuführen. Bei dieser Messung wird vom Steuerrechner der Apparatur die Intensität des Elektronenstrahls automatisch so eingestellt, dass die maximale Zählrate eines Asymmetriedetektors im Mottdetektor 1250 Ereignisse pro Sekunde beträgt. Zur Bestimmung der Primärpolarisation wird acht Mal die links/rechts-Asymmetrie für beide Polarisationsstellungen des Primärstrahls für jeweils 300 Sekunden gemessen.

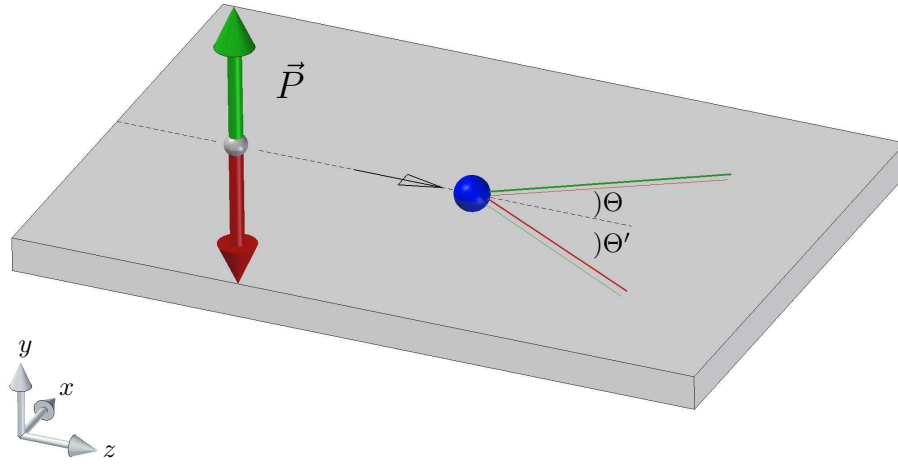
Nach der Primärpolarisationsmessung wird die  $T_y$ -Parameter-Messung gestartet, die je nach Zählraten und gewünschtem statistischen Fehler bis zu 96 h für einen Messpunkt dauern kann.<sup>6</sup> Um ausschließen zu können, dass sich die Primärpolarisation während der Messung ändert, werden erneut die Primärpolarisation gemessen und das Strahlprofil und die Strahlage kontrolliert. Falls keine erheblichen Veränderungen der Primärpolarisation und der Strahlage festgestellt werden, wird die Messung als gültig deklariert und ausgewertet.

---

<sup>6</sup>Im Fall der Messungen zur inelastischen Austauschstreuung (siehe Abschnitt 5.1.3.2) sind die Zählraten so gering, dass sich Messzeiten bis zu acht Tagen für einen Punkt ergeben.



**Abb. 4.2:** Schematischer Ablauf einer Messung zum  $T_y$ -Parameter mit ggf. mehreren Einzelmessungen bei verschiedenen Streuwinkeln

4.4  $S_A$ -Parameter

**Abb. 4.3:** Streuebene (schematisch):  $S_A$ 

Für die Bestimmung der Shermanfunktion  $S_A$  (siehe Gleichung 2.15) wird die Intensität des gestreuten Elektronenstrahls in Abhängigkeit vom Winkel und von der Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls gemessen (siehe Abbildung 4.3). Die daraus erhaltene Spin-up-/down-Asymmetrie ist ein direktes Mass für die Shermanfunktion  $S_A$ :

$$S_A = \frac{1}{P_y} \left( \frac{N(\uparrow) - N(\downarrow)}{N(\uparrow) + N(\downarrow)} \right). \quad (4.11)$$

Um instrumentelle Asymmetrien ausgleichen zu können, wird die Spin-up/down-Asymmetrie jeweils bei positiven und bei negativen Streuwinkeln gemessen und daraus die korrigierte Shermanfunktion errechnet (wobei im Idealfall  $S_A^+ = -S_A^-$  gilt):

$$S_A = \frac{S_A^+ - S_A^-}{2} \quad (4.12)$$

$$\Delta_{S_A} = \frac{\sqrt{\Delta_{S_A^+}^2 + \Delta_{S_A^-}^2}}{2} \quad (4.13)$$

Wenn die Shermanfunktion von Null verschieden ist, muss der  $T_y$ -Parameter entsprechend korrigiert werden, denn es gilt dann mit Gleichung (2.17)

$$T_y = \frac{P'_y(1 + P_y S_A) - S_P}{P_y} \quad (4.14)$$

mit dem Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz mit der Näherung  $S = S_A = S_P$  für einen elastischen Streuprozess:

$$\Delta T_y = \sqrt{\left(\frac{1}{P_y} + S\right)^2 \cdot \Delta P_y'^2 + \left(P_y' - \frac{1}{P_y}\right)^2 \cdot \Delta S^2 + \left(\frac{1}{P_y^2}(S - P_y')\right)^2 \cdot \Delta P_y^2} \quad (4.15)$$

Selbst wenn die Shermanfunktion sehr kleine Werte annimmt, kann im Rahmen der in dieser Arbeit erzielten Messgenauigkeit ein Fehler bei der Bestimmung des  $T_y$ -Parameters auftreten, der nicht mehr zu vernachlässigen ist (siehe Abschnitt 5.18). Beispielsweise wurde bei der Messung an  $\text{NO}_2$  bei 12 eV Streuenergie und einem Streuwinkel von  $75^\circ$  ein vergleichsweise sehr kleiner  $S_A$ -Parameter von

$$S_A = 0,0105 \pm 0,0054 \quad (4.16)$$

gemessen, und man erhält wegen

$$P_y' = \frac{S_P + P_y T_\perp}{1 + P_y S_A} \quad (4.17)$$

und der Approximation für  $S_P = S_A = 0$ :

$$T_y = \frac{P_y'}{P_y} \quad (4.18)$$

allein aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit  $P_y'(T_y = 1, P_y = 0,28) = 0,290$  ein (scheinbares) Messergebnis von

$$T_y^* = 1,036. \quad (4.19)$$

Wenn kein Austausch stattfindet, misst man somit allein aufgrund der nicht vollständig verschwundenen Shermanfunktion einen  $T_y^*$ -Parameter deutlich oberhalb von  $T = 1$ . Damit ist die Interpretation der Messergebnisse mit dem Austauschparameter deutlich erschwert, weil der Spin-Flip-Prozess nicht mehr isoliert beobachtet werden kann (siehe dazu auch Abschnitt 5.3.2).

Eine Messung des  $S_A$ -Parameters erfolgt in ähnlicher Weise wie die Messungen zum  $T_y$ -Parameter und setzt sich aus Null-Grad-Kalibrierung, Primärpolarisationsmessung, der  $S_A$ -Messung bei einem Winkel oder Winkelbereich in positiver und negativer Richtung, abschließend einer Primärpolarisationsmessung und einer erneuten Kontrolle der Strahlage und des Strahlprofils zusammen.



# 5 Messungen und Diskussion

Der experimentelle Aufbau und die Messprinzipien wurden bereits in den vorigen Kapiteln dargestellt, an dieser Stelle werden die Resultate der Messungen an den Targetgasen Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid vorgestellt und erläutert. Die Ergebnisse setzen sich zusammen aus Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt, zum Elektronenenergieverlustspektrum und zum Verhältnis der Polarisationskomponenten senkrecht zur Streuebene  $P'_y/P_y = P'/P$  bzw. zum Austauschparameter  $T_y$ . Die Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt stellen eine einfache Möglichkeit dar, den experimentellen Aufbau zu testen, da im Vergleich der Ergebnisse mit früheren Messungen oder Rechnungen festgestellt werden kann, ob der präparierte Streuprozess tatsächlich einer Streuung am gewünschten Target entspricht und nicht etwa anderen Streuprozessen an Apparaturteilen oder Fremdgasen. Die Wirkungsquerschnitte der Elektronenstreuung mit Molekülen sind in den Fällen von Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid gut bekannt, so dass sich diese zum Vergleich anbieten.

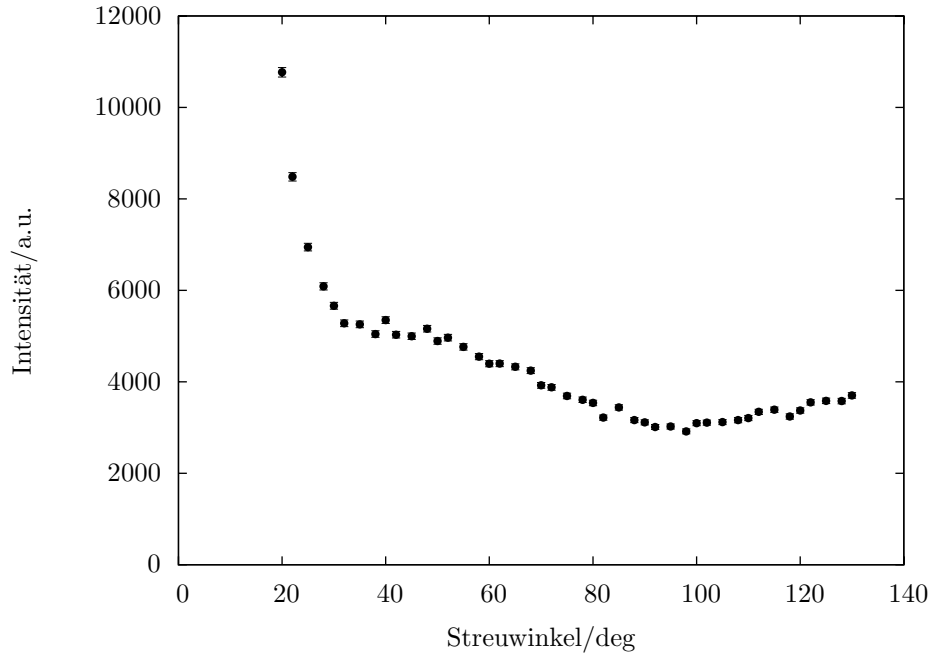
Bei den Messungen zum Polarisationsverhältnis sind generell große Austauscheffekte bei großen Streuwinkeln zu erwarten, da das einfallende Elektron tief in das Molekül eindringt und so Stöße mit dem auszutauschenden Hüllenelektron wahrscheinlicher werden. Der Austauschprozess wird besonders dann eintreten, wenn die Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons vergleichbar ist mit der mittleren Geschwindigkeit des gebundenen Elektrons. In der mit dem beschriebenen Aufbau gemessenen Mittelung über alle Orientierungen des Targetmoleküls sind nach früheren Messungen und theoretischen Erkenntnissen nur geringe Austauschwahrscheinlichkeiten zu erwarten, sehr viel stärkere Effekte würden sich bei orientierten Targetmolekülen ergeben [3].

## 5.1 Sauerstoff

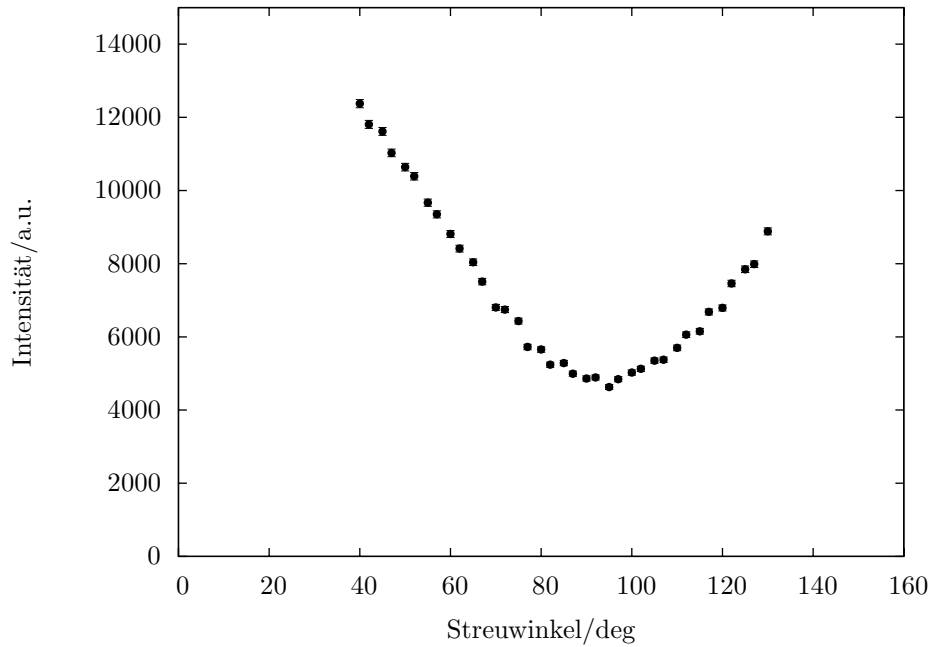
Mit den Messungen an Sauerstoff wurden Diskrepanzen früherer Messungen untereinander und im Vergleich mit theoretischen Rechnungen untersucht und der Satz experimenteller Daten zur spinabhängigen Streuung an Sauerstoff ergänzt. Es werden Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt zwischen 9 eV und 15 eV, zum  $T_y$ -Parameter bei elastischer Streuung und Streuenergien von 10 eV, 12 eV und 15 eV sowie zum Elektronenenergieverlustspektrum bei 15 eV Streuenergie und schließlich zu einer  $T_y$ -Parameter-Messung eines inelastischen Streuprozesses vorgestellt (Energieverlust 6,1 eV ( $X^3\Sigma_g^- \rightarrow (c^1\Sigma_u^-, C^3\Delta_u$  und  $A^3\Sigma_u^+)$ ), Streuenergie 18 eV).

### 5.1.1 Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt

Abbildung 5.1 zeigt eine Messung zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt bei 9 eV Primärenergie über einen Winkelbereich von 20° bis 130°. Bei kleinen Winkeln steigt der Wirkungsquerschnitt sehr stark an, da die Kleinwinkelstreuung einen sehr großen Anteil am Gesamtstreuprozess hat. Zu größeren Winkeln hin ist ein Minimum um 100° sichtbar, welches bei höheren Streuenergien als 9 eV stärker ausgeprägt und leicht zu kleineren Winkeln verschoben ist (siehe



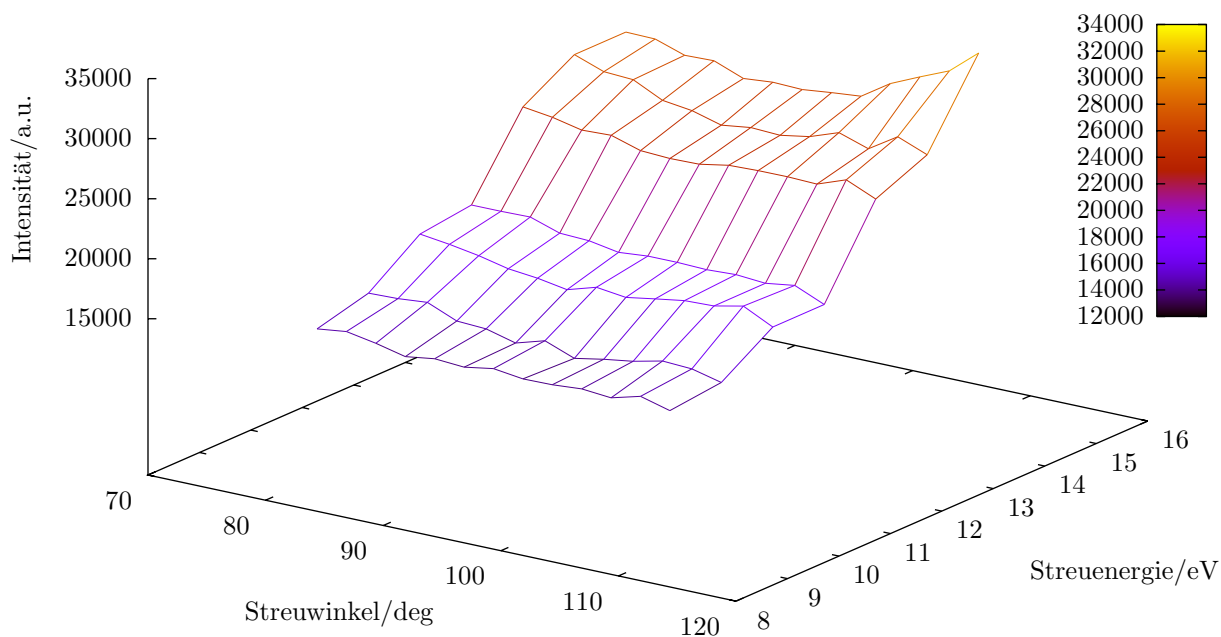
**Abb. 5.1:** Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von  $O_2$  bei 9 eV Streuenergie: Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ), der statistische Fehler ist bei dieser Darstellung zu vernachlässigen und kaum sichtbar.



**Abb. 5.2:** Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von  $O_2$  bei 15 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ), der statistische Fehler ist bei dieser Darstellung zu vernachlässigen und kaum sichtbar.

Abbildung 5.2 für 15 eV), was auch schon aus theoretischen Überlegungen unter Einbeziehung der Streuung am Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$  und an den ersten beiden Anregungen  $a^1\Delta_g$  und  $b^1\Sigma_g^+$  beobachtet wurde [38]. Verschiedenene Messungen und theoretische Untersuchungen zum differentiellen Wirkungsquerschnitt an Sauerstoff sind bereits bekannt (für eine Übersicht siehe [4]). Weil die hier vorliegenden Messungen nur relativer Art sind, ist ein direkter Vergleich nur bedingt sinnvoll. Da allerdings die Struktur und Form der Wirkungsquerschnittverläufe gut wiedergegeben werden, sind diese Messungen ein wichtiges Indiz für die korrekte Funktion der Apparatur.

Minima in den Wirkungsquerschnitten bei der Streuung von Elektronen sind für spinaufgelöste Untersuchungen besonders interessant, weil Spineffekte häufig in diesen Bereichen ausgeprägt sichtbar sind. Um das Verhalten des Wirkungsquerschnittminimums an Sauerstoff um  $90^\circ$  genauer zu untersuchen, wurde eine Reihe von Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt bei Energien zwischen 9 eV und 15 eV und Winkeln zwischen  $80^\circ$  und  $110^\circ$  durchgeführt und in Abbildung 5.3 aufgetragen. Bis auf den beschriebenen Übergang von einem sehr flachem Minimum bei einer Streuenergie von 9 eV und einer deutlich ausgeprägteren Struktur bei 15 eV sind keine weiteren lokalen Auffälligkeiten zu erkennen, so dass sich keine speziellen Bereiche für eine Austauschmessung anbieten.



**Abb. 5.3:** Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von O<sub>2</sub> zwischen 9 eV und 15 eV Streuenergie: Winkelverteilung zwischen  $80^\circ$  und  $110^\circ$

### 5.1.2 Austauschparameter

Die Resultate zum Austauschparameter bei Elektronenstreuung an Sauerstoff früherer Messungen führten zu deutlichen Diskrepanzen zwischen den theoretischen Berechnungen und experimentellen Messergebnissen [39]. Um einen tieferen Einblick in diese Abweichungen zu gewinnen, wurden die Messungen mit einem neuen Aufbau wiederholt.

In Abbildung 5.4 sind die Messergebnisse für das Polarisationsverhältnis bzw. den  $T_y$ -Parameter  $T_y = P'/P$  bei der elastischen Streuung von Elektronen mit einer Energie von 10 eV an Sauerstoff zusammen mit den experimentellen Resultaten von Hegemann [40] ( $\diamond$ ) und theoretischen Werten aus der Schwinger-Multichannel-Rechnung von Paixão *et al.* [3] ( $\blacktriangleleft$ ), der Schwinger-DWA-Methode von Machado *et al.* [4] ( $\blacktriangleleft$ ) sowie der R-Matrix-Rechnungen von Nordbeck *et al.* [5] ( $\blacktriangleleft$ ), Wöste *et al.* [6] ( $\blacktriangleleft$ ) und Tashiro [7] ( $\blacktriangleleft$ ) dargestellt. Während die Beschreibung des  $T_y$ -Parameters bei kleinen Streuwinkeln bis etwa  $80^\circ$  in allen theoretischen Modellen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergibt, ist eine deutliche Diskrepanz bei Streuwinkeln um  $100^\circ$  sichtbar.

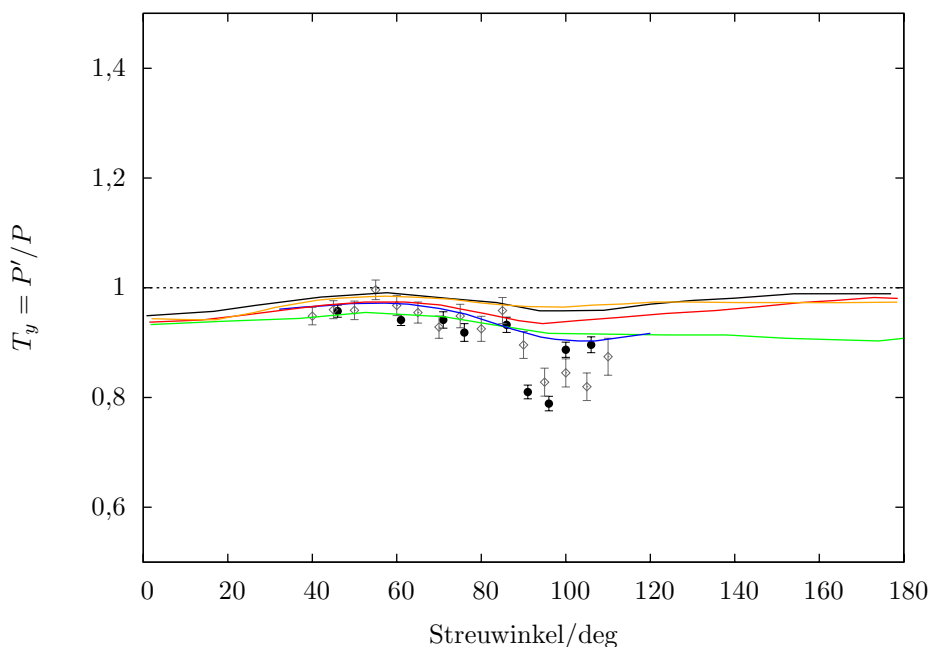
Die Schwinger-Multichannel-Methode von Paixão *et al.* berücksichtigt drei offene Kanäle, den Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$  und die ersten beiden Anregungszustände  $a^1\Delta_g$  sowie  $b^1\Sigma_g^+$  und kann wie die anderen Rechnungen den Verlauf des Polarisationsverhältnisses  $P'/P$  bis  $80^\circ$  Streuwinkel sehr gut wiedergeben, allerdings ist das Minimum bei  $100^\circ$  deutlich zu schwach wiedergegeben. Bei den Rechnungen stellte sich heraus, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip-Prozess und damit für eine Abweichung des Polarisationsverhältnisses  $P'/P$  von 100% sehr stark von der Orientierung des Sauerstoffmoleküls abhängt und durch die Mittelung über alle Molekülorientierungen im Experiment Interferenz- und Resonanzeffekte ausgewaschen werden. Daher sind bei dieser Art von Messungen nur sehr wenig ausgeprägte und über große Winkelbereiche ausgedehnte Minima zu erwarten.

Nordbeck *et al.* untersuchten daraufhin diese Abhängigkeit von der Molekülorientierung mit Hilfe von R-Matrix-Rechnungen und stellten dar, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip nur bei den Orientierungen wesentlich ist, bei denen der Wirkungsquerschnitt für den Streuprozess insgesamt sehr gering ist [5]. Die R-Matrix-Rechnung berücksichtigt neun Zustände,<sup>7</sup> kann jedoch die Messergebnisse nicht zufriedenstellend wiedergeben. Das Minimum um  $100^\circ$  ist zu wenig ausgeprägt und die Änderung der Polarisation wird insgesamt zu gering errechnet. Die Ergebnisse von Wöste *et al.* sind ebenfalls mit der R-Matrix-Rechnung mit neun Zuständen entstanden, allerdings wurden zwei ( $^2\Sigma_u^-$  und  $^4\Sigma_u^-$ ) der zwölf Streusymmetrien mit festem Kernabstand ( $2,3 a_0$ )<sup>8</sup> durch vibrationsgemittelte Symmetrien im Bereich  $1,85 a_0$  bis  $3,5 a_0$  ersetzt. Sie zeigen insgesamt eine erheblich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, das Minimum ist stärker ausgeprägt als bei den anderen Rechnungen. Es ist erkennbar, dass die beiden vibrationsgemittelten Symmetrien  $^2\Sigma_u^-$  und  $^4\Sigma_u^-$  eine besondere Bedeutung für die Spinflip-Wahrscheinlichkeit haben und deren Berücksichtigung die Übereinstimmung der Rechnungen mit den Messungen verbessert.

<sup>7</sup>Eine Beschreibung der theoretischen Modelle erfolgt im Anhang A.

<sup>8</sup>Mit  $a_0$  wird der Bohrsche Radius beschrieben, der dem Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand entspricht.

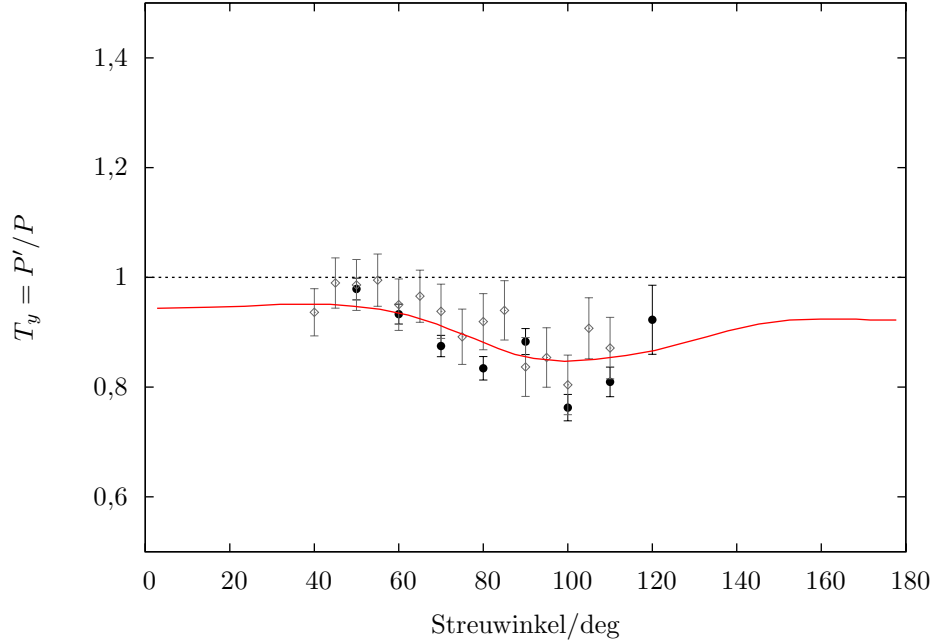
Machado *et al.* benutzten ein weiteres Verfahren, den Austauschparameter bei der Streuung an Sauerstoff zu untersuchen: Sie kombinierten die SVI-Methode (Schwinger variational iterative method) mit der DWA (distorted wave approximation), können jedoch für 10 eV Streuenergie den Verlauf der Messergebnisse auch nicht wiedergeben. Aktuellere R-Matrix-Rechnungen von Tashiro [7] ohne vibrationsgemittelte Symmetrien ergeben im Fall von 10 eV Streuenergie keine wesentlichen Änderungen zu den bisher beschriebenen Rechnungen, allerdings führen diese Rechnungen bei höheren Streuenergien zu deutlich besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.



**Abb. 5.4:** Austausch-Parameter von  $O_2$  bei 10 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen 0 und 180°: Die Abbildung zeigt eigene Messungen (●), experimentelle Werte von Hegemann [40] (◊) und theoretische Werte von Nordbeck [5] (—), Paixão [3] (—), Wöste [6] (—), Machado *et al.* [4] (—) und Tashiro [7] (—).

Abbildung 5.5 stellt neue Messungen zusammen mit den aktuellen Rechnungen von Tashiro dar und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Datensätze. Im Vergleich zu den bisherigen Messungen konnten die Fehlerbereiche deutlich verkleinert werden und es ergibt sich sowohl aus den Rechnungen als auch mit den Messergebnissen ein breites Minimum um 95° und damit eine klar ausgeprägte Austauschbegünstigung bei einer Streuenergie von 12 eV und einem weiten Winkelbereich um 95°.

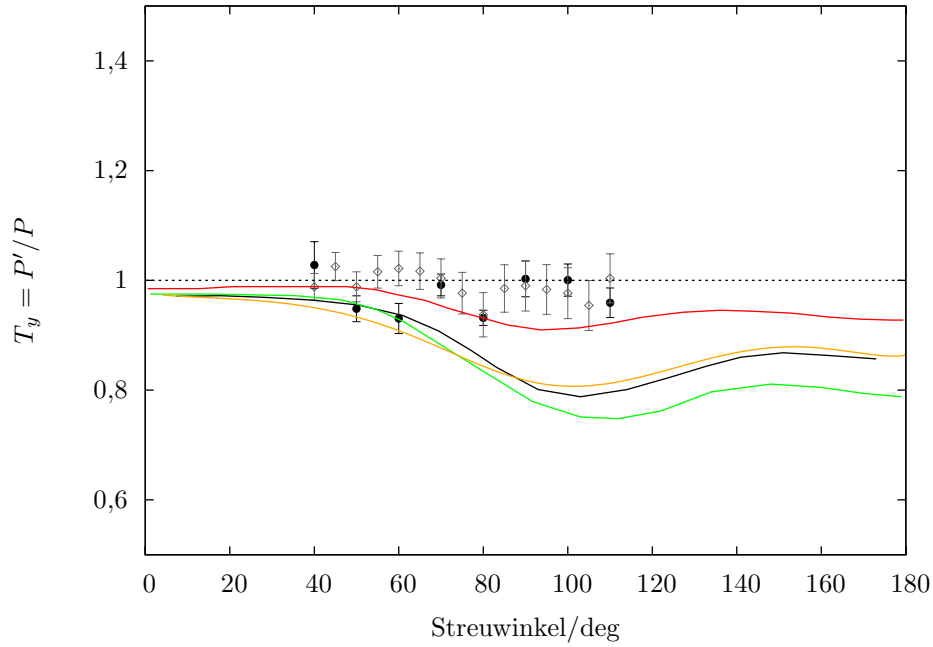
Bei 15 eV Streuenergie wurden die bisherigen Messungen ergänzt, weil bei dieser Streuenergie ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den theoretisch ermittelten Werten und den bisherigen Messergebnissen zu sehen sind. Es wurden zwar weniger Streuwinkel vermessen, die Fehlerbereiche konnten jedoch deutlich verkleinert und die Abweichung der Messungen zu den theoretischen Berechnungen sehr gut bestätigt werden. Es zeigt sich eine umgekehrte Situation wie bei 10 eV (Abbildung 5.4):



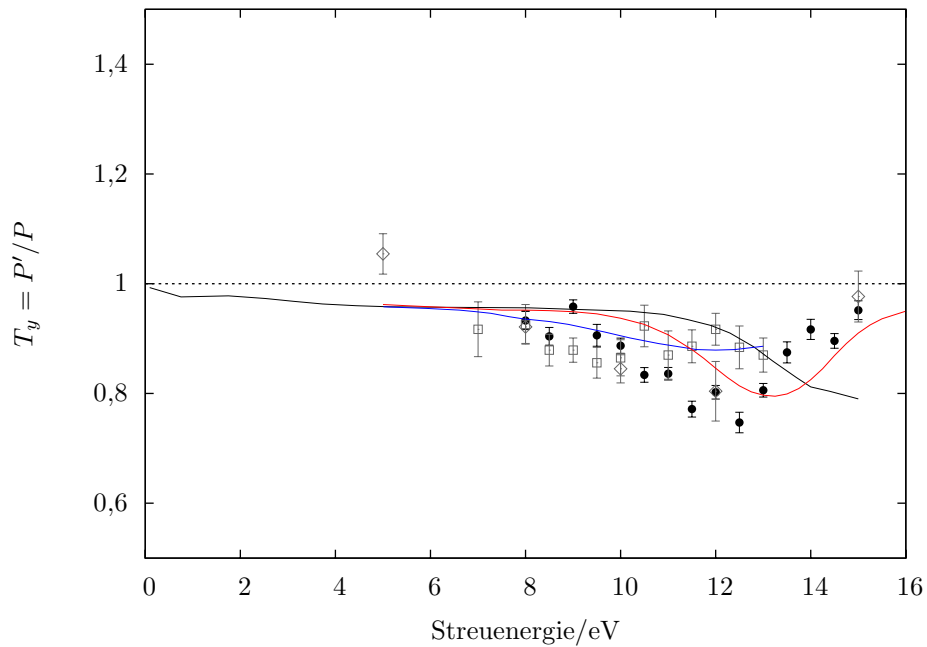
**Abb. 5.5:** Austausch-Parameter von  $O_2$  bei 12 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ), experimentelle Werte von Hegemann [40] ( $\diamond$ ) und theoretische Werte von Tashiro [7] ( $-$ ).

Die aus den Rechnungen ermittelten Kurven zeigen ein ausgeprägtes Minimum um  $100^\circ$ , während in beiden Experimenten eine sehr geringe Abweichung des Polarisationsverhältnisses  $P'/P$  von 100% nachgewiesen wurde. Bei dieser Streuenergie zeigen die Werte der Schwinger-Multichannel-Berechnung von Paixão die größten Unterschiede zu den experimentellen Werten, die wie auch die Ergebnisse der R-Matrix-Rechnung von Nordbeck *et al.* zu hohe Spinflip-Wahrscheinlichkeiten beschreiben. Die aus der SVI- und DWA-Methode kombinierte Rechnung von Machado *et al.* ergibt eine andere Form des in den Theorien beschriebenen Minimums bei großen Winkeln, liegt aber trotzdem weit außerhalb der Messergebnisse. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liefert die R-Matrix-Berechnung von Tashiro, die das Minimum um  $100^\circ$  wesentlich weniger ausgeprägt darstellt.

Das für die beschriebenen Ergebnisse wesentliche Minimum bei einem Streuwinkel von etwa  $100^\circ$  bei einer Streuenergie von etwa 12 eV wird mit der  $^4\Sigma_u^-$ -Resonanz identifiziert [39]. Um einen tieferen Einblick in die Position und Form dieser Resonanz zu erhalten, wurde bei einem festen Streuwinkel von  $100^\circ$  der Austauschparameter bei verschiedenen Energien zwischen 8 eV und 15 eV gemessen und in Abbildung 5.7 dargestellt. Frühere Messungen von Hegemann liefern nur wenige Punkte und damit nur eine unzureichende Charakterisierung eines Minimums, während Schroll keine Struktur des Polarisationsparameters erhalten hat. Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Aufbau konnte



**Abb. 5.6:** Austausch-Parameter von  $O_2$  bei 15 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ), exp. Werte von Hegemann [40] ( $\diamond$ ) und theoretische Werte von Nordbeck [5] ( $-$ ), Paixão [3] ( $-$ ), Machado *et al.* [4] ( $-$ ) und Tashiro [7] ( $-$ ).



**Abb. 5.7:** Austausch-Parameter von  $O_2$ : Energiescan bei einem festen Streuwinkel von  $100^\circ$ , Energiebereich zwischen 8 eV und 15 eV: Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ), experimentelle Werte von Hegemann [40] ( $\diamond$ ) bzw. Schroll [41] ( $\square$ ) und theoretische Werte von Fullerton [42] ( $-$ ), Wöste [6] ( $-$ ) und Tashiro [7] ( $-$ ).

diese Streusituation mit höherer Genauigkeit untersucht und die bereits von Hegemann gemessene Struktur mit einer größeren Anzahl von Messpunkten bestätigt werden. Die Messung ergibt ein ausgeprägtes und durch die Messwerte gut definiertes Minimum um 12 eV, wobei die Messwerte an den Stellen 10 eV, 12 eV und 15 eV sehr gut mit den anderen Messungen (siehe Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6) bestätigt werden können. Die bereits beschriebenen R-Matrix-Berechnungen von Fullerton *et al.* zeigen eine Resonanz zwar mit gleicher Form, aber bei höheren Energien von etwa 16 eV, während die Rechnung von Wöste *et al.* durch die vibrationsgemittelten Symmetrien das Minimum zwar an vergleichbarer Energie wie das Experiment, aber in geringerer Ausprägung ergibt. Die beiden Symmetrien ( $^2\Sigma_u^-$  und  $^4\Sigma_u^-$ ), die bei diesen Rechnungen nicht mit einem festen Kernabstand ( $2,3 a_0$ ), sondern über einen Bereich von  $1,85 a_0$  bis  $3,5 a_0$  gemittelt wurden, haben einen großen Einfluss auf die Lage und Form dieses Minimums. Die wesentlich neueren Rechnungen von Tashiro zeigen die gleiche Ausprägung wie das Experiment und nur eine leichte Energieverschiebung von etwa 1 eV zu höheren Energien, obwohl Tashiro nur Symmetrien mit festem Kernabstand berücksichtigt hat [7]. Mit Berücksichtigung des Fehlerbereiches der Streuenergie von 250 meV und einer experimentellen Gesamt-Energieauflösung von  $<600$  meV im Bereich von 8 eV und 15 eV ist diese Übereinstimmung mit den berechneten Werten von Tashiro insbesondere qualitativ als gut einzuschätzen.

### 5.1.3 Inelastische Messungen an Sauerstoff

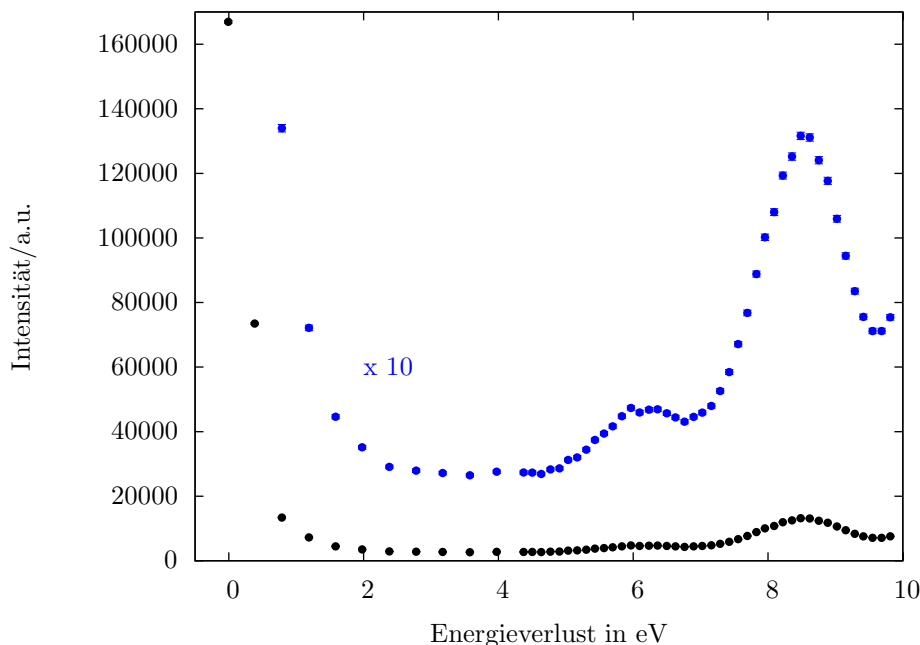
#### 5.1.3.1 Elektronenenergieverlustspektrum

Wie die Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt kann die Messung eines Elektronenenergieverlustspektrums wertvolle Hinweise zur bestimmungsgemäßen Funktion des experimentellen Aufbaus liefern. Abbildung 5.8 zeigt ein solches Spektrum mit einer Streuenergie von 15 eV und einem festen Streuwinkel von  $90^\circ$  im Bereich bis 10 eV Energieverlust. Während die ersten beiden elektronischen Anregungen ( $a^1\Delta_g$  und  $b^1\Sigma_g^+$ ) mit 0,98 eV bzw. 1,62 eV Energieverlust bedingt durch die Gesamtenergieauflösung des Experiments von  $\pm 270$  meV nicht aufgelöst werden können und im elastischen Peak untergehen, sind die 6,1 eV-Region und das Schumann-Runge-Kontinuum um 8,6 eV deutlich zu erkennen (siehe auch Abbildung 2.7). Um die Gesamtmesszeit zu minimieren, bietet die Messsoftware eine dynamische Energieverlustschrittweite an; in diesem Fall wurde die Messung ab etwa 4 eV Energieverlust mit kleineren Schritten durchgeführt.

#### 5.1.3.2 Austauschparameter

Wenn man den zu untersuchenden Streuprozess bei einer inelastischen Streuung durch Wahl des Energieverlustes des Elektrons um einen weiteren Freiheitsgrad einschränkt, ist es möglich, den Austauschprozess noch genauer zu präparieren und zu untersuchen. Abbildung 5.9 zeigt die ersten Messungen zur spinaufgelösten Untersuchung eines inelastischen Elektronenstreuprozesses an Sauerstoff. Durch den gezielten Nachweis von gestreuten Elektronen mit 6,1 eV Energieverlust können speziell die Elektronen nachgewiesen werden, die bei einer Austausch Anregung vom Sauerstoff-

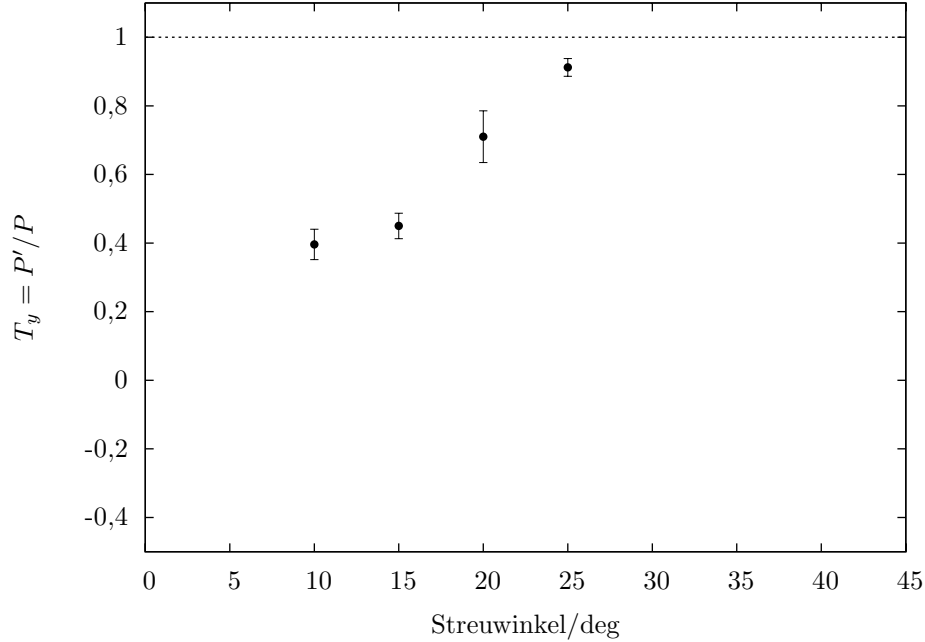




**Abb. 5.8:** Elektronen-Energieverlustspektrum von  $O_2$  bei 15 eV Streuenergie, Energieverlust zwischen 0 und 10 eV: Die Abbildung zeigt eigene Messungen in normaler ( $\bullet$ ) und 10-fach überzeichneter Darstellung ( $\bullet$ ).

Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$  in die 6,1 eV-Region mit den Zuständen  $c^1\Sigma_u^-$ ,  $C^3\Delta_u$  und  $A^3\Sigma_u^+$  das Molekül verlassen haben. Durch den Anteil des Zustands  $c^1\Sigma_u^-$  in der 6,1 eV-Region liegt es nahe, diese Region mit einer Austauschparametermessung zu untersuchen. Trajmar *et al.* [16] haben die 6,1 eV-Region aufgrund des Winkelverlaufs des differentiellen Wirkungsquerschnittes im Wesentlichen mit dem Zustand  $c^1\Sigma_u^-$  beschrieben. Neuere Untersuchungen von Fullerton *et al.* [42] ergeben einen Singulett-Anteil von über 30% an der 6,1 eV-Region. Die Messungen sind sehr anspruchsvoll und stellen hohe Anforderungen an die Stabilität des experimentellen Aufbaus und des Elektronenstrahls. Die ohnehin schon sehr geringen Zählraten, die sich durch die vergleichsweise geringe Effizienz des Mottanalysers im Vergleich zu anderen Elektronendetektoren und die nötige Anzahl an Zählereignissen für die Polarisationsauswertung ergeben, werden durch den Nachweis inelastisch gestreuter Elektronen durch den erheblich geringeren Wirkungsquerschnitt weiter verringert. Aus diesem Grunde konnten lediglich kleine Streuwinkel untersucht werden, die hohe Wirkungsquerschnitte im Vergleich zu großen Winkeln bieten. Für diese exemplarischen Messungen wurde daher durch die Wahl einer vergleichsweise hohen Streuenergie von 18 eV eine günstige Situation ausgewählt, um den experimentellen Aufbau möglichst effektiv nutzen zu können und trotz des inelastischen Nachweises effektive Zählraten im Mottanalyser von 1 bis 5 Zählereignissen pro Sekunde zu erhalten. Bei dieser Art von Messungen sind Messzeiten von bis zu acht Tagen für einen einzelnen Messpunkt notwendig.

Für Elektronen mit 6,1 eV Energieverlust stellt sich eine deutliche Begünstigung des Austausch-



**Abb. 5.9:** Austausch-Parameter  $T_y$  inelastisch an  $O_2$  gestreuter Elektronen bei einer Streuenergie von 18 eV und einem Energieverlust von 6,1 eV ( $X^3\Sigma_g^- \rightarrow (c^1\Sigma_u^-, C^3\Delta_u \text{ und } A^3\Sigma_u^+)$ ): Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).

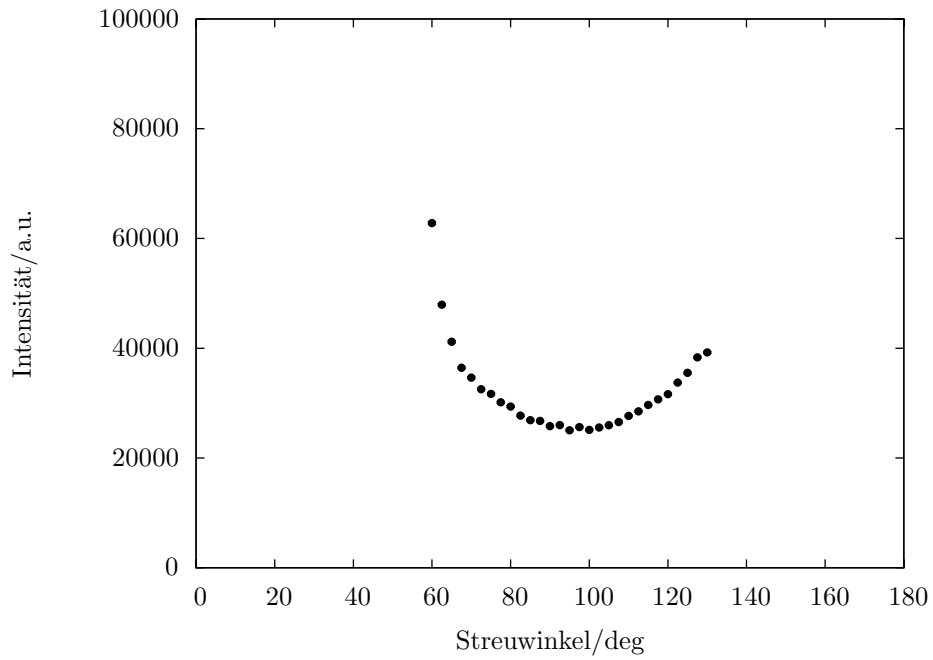
cheffektes bei kleinen Winkeln unter  $15^\circ$  heraus (siehe Abbildung 5.9). Fullerton *et al.* [42] haben den Austauschparameter in ähnlicher Größe für die Anregung der 6,1 eV-Region bei kleinen Winkeln für 15 eV berechnet, so dass die Messwerte für kleine Winkel qualitativ mit den R-Matrix-Rechnungen übereinstimmen. Der starke Anstieg des  $T_y$ -Parameters und die damit geringere Spinflip-Wahrscheinlichkeit bei Streuwinkeln oberhalb von  $15^\circ$  ist unerwartet und bisher ungeklärt.

## 5.2 Stickstoffmonoxid

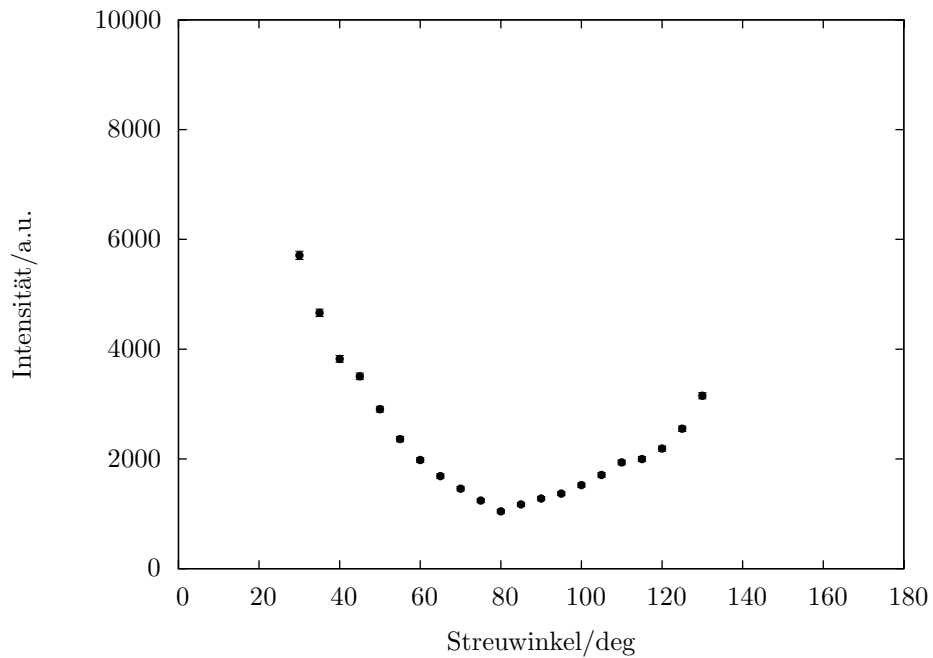
Stickstoffmonoxid bietet mit einem Hüllenelektron und einer Orbitalentartung mit  $M_\Lambda = \pm 1$  andere Voraussetzungen für einen elastischen Austauschprozess als das Sauerstoffmolekül. Nach Kontrollmessungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt werden Messungen zum Austauschparameter bei 8 eV und 10 eV Streuenergie vorgestellt, die durch eine Messung bei einem festen Streuwinkel von  $80^\circ$  mit Energien zwischen 8 eV und 15 eV ergänzt werden.

### 5.2.1 Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt

Analog zu den Messungen an Sauerstoff wurden für Stickstoffmonoxid als Targetgas ebenfalls Messungen des relativen differentiellen Wirkungsquerschnittes durchgeführt. Da Stickstoffmonoxid und



**Abb. 5.10:** Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von NO bei 8 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).



**Abb. 5.11:** Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von NO bei 10 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).

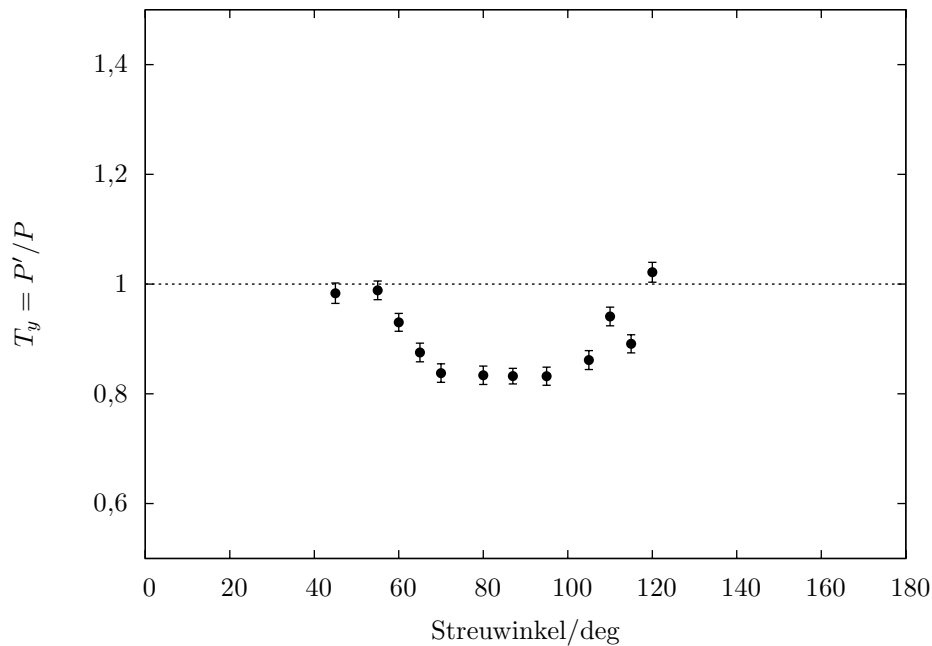
Sauerstoff bezüglich ihrer Molekülstruktur sehr ähnlich sind, ist nicht verwunderlich, dass die Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt zu gleichförmigen Resultaten führen.

Abbildung 5.10 zeigt die Messung zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt der Streuung unpolarisierter Elektronen an Stickstoffmonoxid bei 8 eV Streuenergie. Ähnlich wie beim Sauerstoff ergibt sich ein breites Minimum um etwa  $95^\circ$ , wobei hier die Streuintensität bei kleineren Winkeln sehr stark ansteigt. Bei etwas höheren Streuenergien (siehe Abbildung 5.11) verschiebt sich das Minimum in Richtung kleinerer Winkel.

### 5.2.2 Austauschparameter

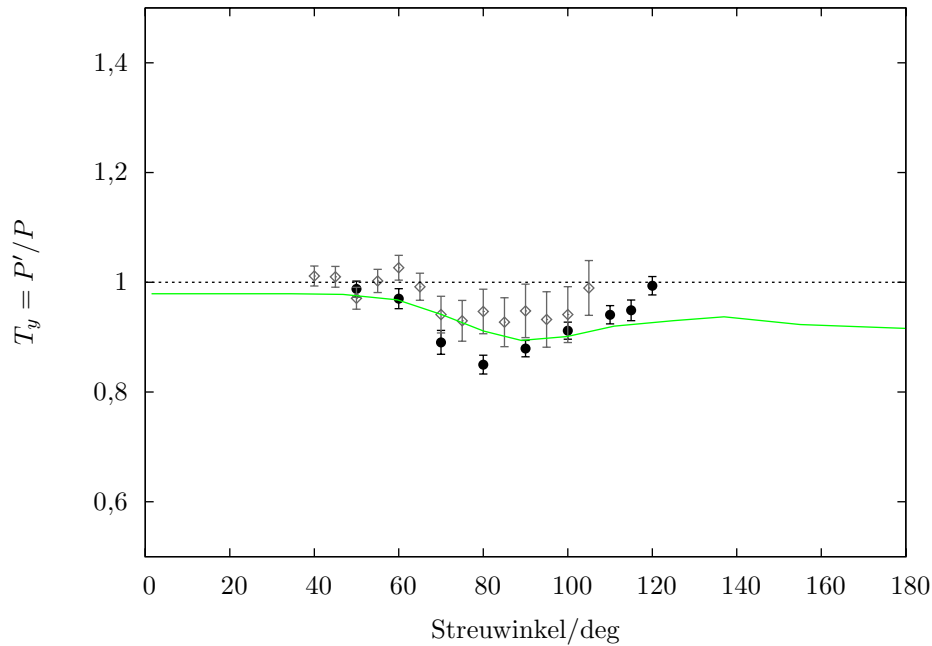
Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, ist die Struktur des Stickstoffmonoxid-Moleküls ähnlich zu der des Sauerstoff-Moleküls, so dass man bei den Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt vergleichbare Strukturen erhält. Im Fall der Austauschparametermessung ergibt sich mit dem Stickstoffmonoxidmolekül durch sein einzelnes ungepaartes Elektron mit einer zweifachen Orbitalentartung jedoch eine vollkommen andere Konfiguration (siehe Abschnitt 2.2.2).

Die Ergebnisse der Messung zum Austauschparameter bei 8 eV Streuenergie sind in Abbildung 5.12 gezeigt: Man erhält ein breites und flaches Minimum und damit einen großen Bereich bevorzugter Austauschstreuung um einen Streuwinkel von etwa  $90^\circ$ .



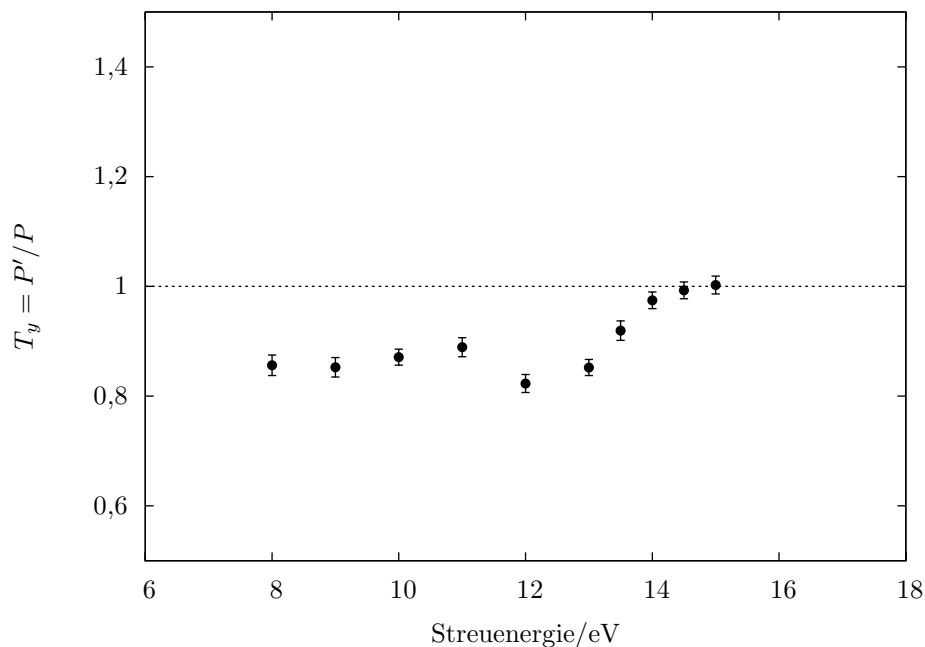
**Abb. 5.12:** Austausch-Parameter von NO bei 8 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).

Abbildung 5.13 stellt die Messergebnisse einer Austauschparametermessung bei 10 eV Streuenergie zusammen mit den Schwinger-Multichannel-Rechnungen von Paixão [3] dar, wobei sich eine recht gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte ergibt. Im Vergleich zu früheren Messungen konnte die statistische Genauigkeit der Messungen erhöht werden und es ergibt sich wiederum ein weiter Bereich bevorzugter Austauschstreuung um etwa  $80^\circ$  Streuwinkel. Bei genauerer Betrachtung erscheint im Experiment das Minimum leicht zu kleineren Winkeln hin verlagert, wo es zudem etwas stärker betont wird. Ferner ist bei dieser Messung die Wahrscheinlichkeit eines Spinflip-Prozesses bei einem Winkel von  $120^\circ$  Grad verschwindend gering und führt zu einem Polarisationsverhältnis  $P'/P$  von nahezu 100%.



**Abb. 5.13:** Austausch-Parameter von NO bei 10 eV Streuenergie, Winkelverteilung zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ : Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ), experimentelle Werte von Hegemann [40] ( $\diamond$ ) und theoretische Werte von Paixão [3] ( $-$ ).

Um das Minimum um einen Streuwinkel von  $80^\circ$  und damit den für die Austauschstreuung bevorzugten Bereich genauer zu untersuchen und eine weitere Überprüfung der Messergebnisse vorzunehmen, wurde bei einem festen Streuwinkel von  $80^\circ$  der Austauschparameter bei unterschiedlichen Streuenergien untersucht (siehe Abbildung 5.14). In sehr guter Übereinstimmung mit den Messwerten bei 8 eV und 10 eV Streuenergie ergibt sich ein günstiger Bereich für die Austauschstreuung bei niedrigen Energien zwischen 8 eV und 12 eV. Zu höheren Streuenergien bis zu 15 eV nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Austauschstreuung stark ab, was sich in einem bis 100% ansteigenden Polarisationsverhältnis  $P'/P$  widerspiegelt.



**Abb. 5.14:** Austausch-Parameter von NO: Energiescan bei einem festen Streuwinkel von  $80^\circ$ , Energiebereich zwischen 8 eV und 15 eV: Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).

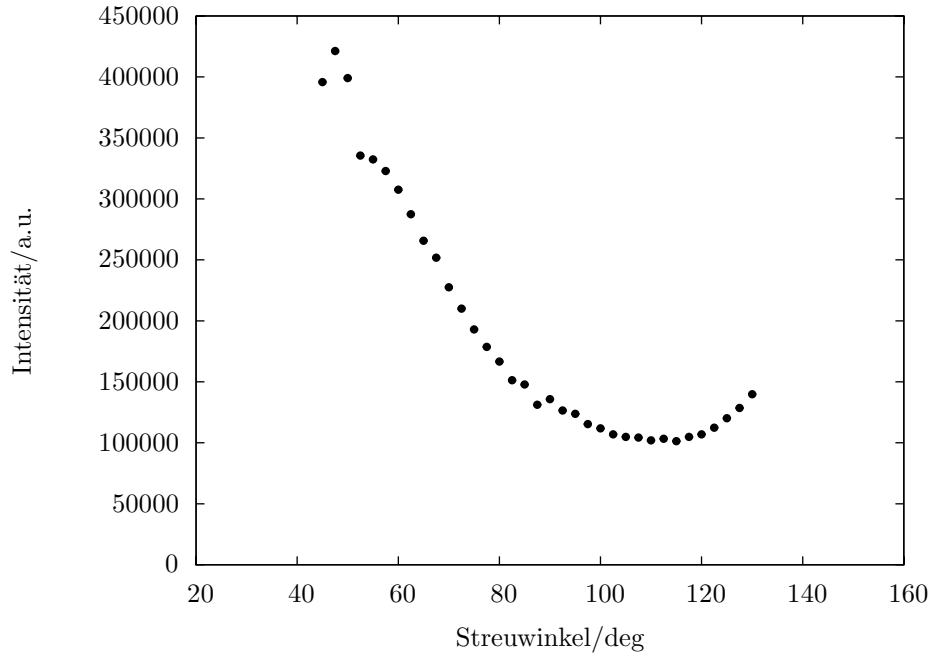
### 5.3 Stickstoffdioxid

Das dreiatomige Stickstoffdioxidmolekül stellt für die Streuung spinpolarisierter Elektronen durch die gewinkelte Molekülstruktur ein besonderes Target dar. Die Interpretation der Messergebnisse ist durch den zusätzlichen Freiheitsgrad des Molekülwinkels ungleich schwieriger und durch die vollkommen anderen Symmetrieeigenschaften des Moleküls werden andere Anforderungen an die Rechenmodelle gestellt (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

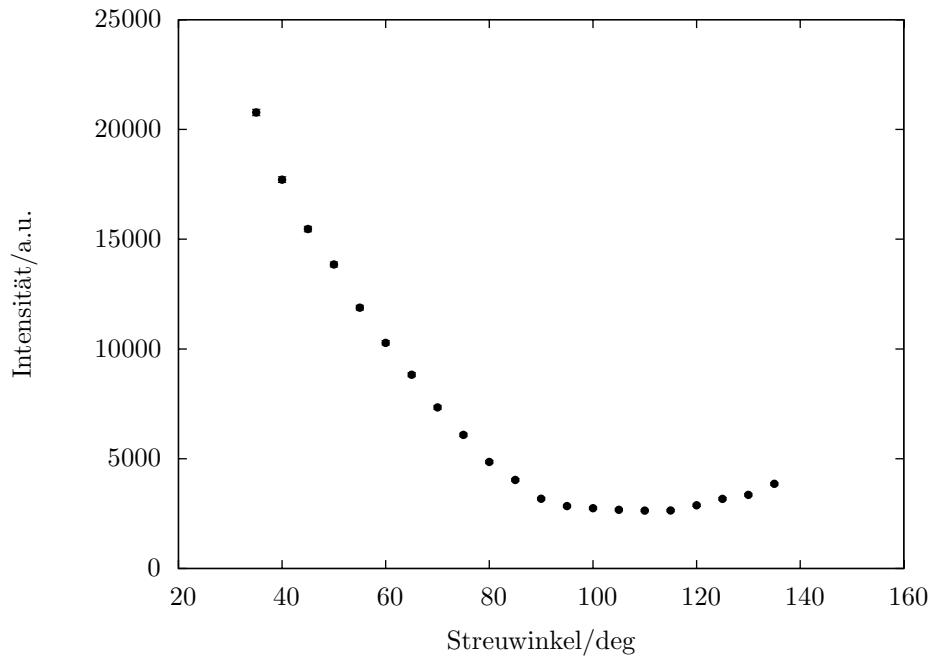
In dieser Arbeit wurden die ersten spin- und winkelaufgelösten Streuexperimente mit Elektronen an Stickstoffdioxid durchgeführt und das Kapitel stellt die Messergebnisse zu relativen differentiellen Wirkungsquerschnitten bei 8 eV und 12 eV, zum Austauschparameter bei 8 eV und 12 eV, zum Asymmetrieparameter  $S_A$  bei 12 eV und zu einem Elektronenenergieverlustspektrum bei 8 eV Streuenergie vor.

#### 5.3.1 Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt

Um die prinzipielle Funktion des Aufbaus mit Stickstoffdioxid zu überprüfen, wurden Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt durchgeführt und es zeigt sich wiederum ein breites Minimum bei großen Streuwinkeln, das sich im Gegensatz zu den bisher betrachteten Messungen an Sauerstoff und Stickstoffmonoxid nicht sichtbar verlagert, aber bei kleinerer Energie eine ausgeprägtere Struktur zeigt (siehe Abbildung 5.15 für 8 eV und Abbildung 5.16 für die Messung bei 12 eV Streuenergie).



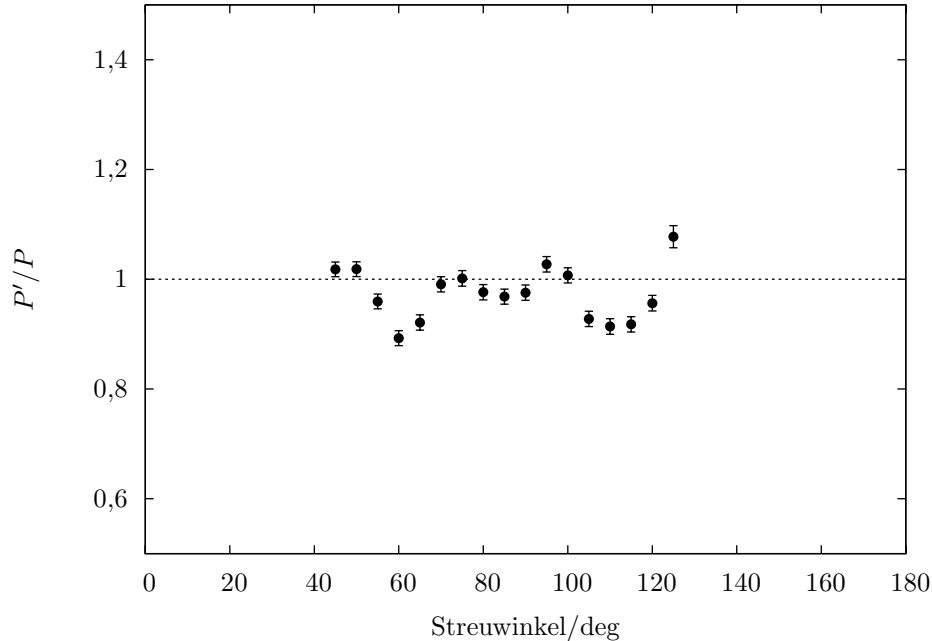
**Abb. 5.15:** Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von NO<sub>2</sub> bei 8 eV Streuenergie: Die Abbildung zeigt eigene Messungen (●), der statistische Fehler ist zu vernachlässigen und in dieser Darstellung nicht sichtbar.



**Abb. 5.16:** Relativer differentieller Wirkungsquerschnitt von NO<sub>2</sub> bei 12 eV Streuenergie: Die Abbildung zeigt eigene Messungen (●).

### 5.3.2 Austauschparameter

Abbildung 5.17 zeigt die erste Austauschparametermessung an Stickstoffdioxid und lässt sich in drei Abschnitte mit unterschiedlicher Winkelabhängigkeit des Austauschparameters unterteilen. Bei einem vergleichsweise kleinen Winkel um  $60^\circ$  ergibt sich ein scharfes Minimum und damit ein Bereich höherer Austauschwahrscheinlichkeit. Bei mittleren Winkeln zwischen  $75^\circ$  und  $100^\circ$  ist kaum eine Änderung der Polarisierung sichtbar, dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip in diesem Bereich sehr gering. Zu höheren Winkeln ab  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  sind wiederum Austauschprozesse sichtbar, da die Messungen Polarisationsverhältnisse  $P'/P$  deutlich unterhalb von 100% ergeben. Bemerkenswert ist, dass einzelne Werte mit einer Polarisierung über der Primärpolarisation gemessen wurden, speziell bei sehr großen Winkeln über  $120^\circ$  lassen sich diese Werte gut reproduzieren. Durch einen reinen Austauscheffekt ist ein Anstieg der Polarisierung nicht erklärbar, daher können nur andere bisher vernachlässigte Spineffekte die Ursache sein.



**Abb. 5.17:** Austausch-Parameter von  $\text{NO}_2$  bei 8 eV Streuenergie: Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).

Eine weitere Messung bei 12 eV Streuenergie (siehe Abbildung 5.18, ( $\bullet$ )) ergibt, dass dieses Problem der bisher offensichtlich unvollständigen Beschreibung des Streuprozesses bei höheren Energien deutlicher sichtbar ist. Die Messwerte besitzen eine starke Streuung und liegen zum Teil erheblich oberhalb von 100%, so dass hier ein weiterer Effekt neben dem Austauschprozess einen großen Einfluss auf die Messgenauigkeit haben muss. Nach Gleichung 4.14 ergibt sich als Ursache hierfür die unzulässige Annahme  $S_A = S_P = 0$ . Eine Kontrollmessung zum Asymmetrieparameter  $S_A$  an

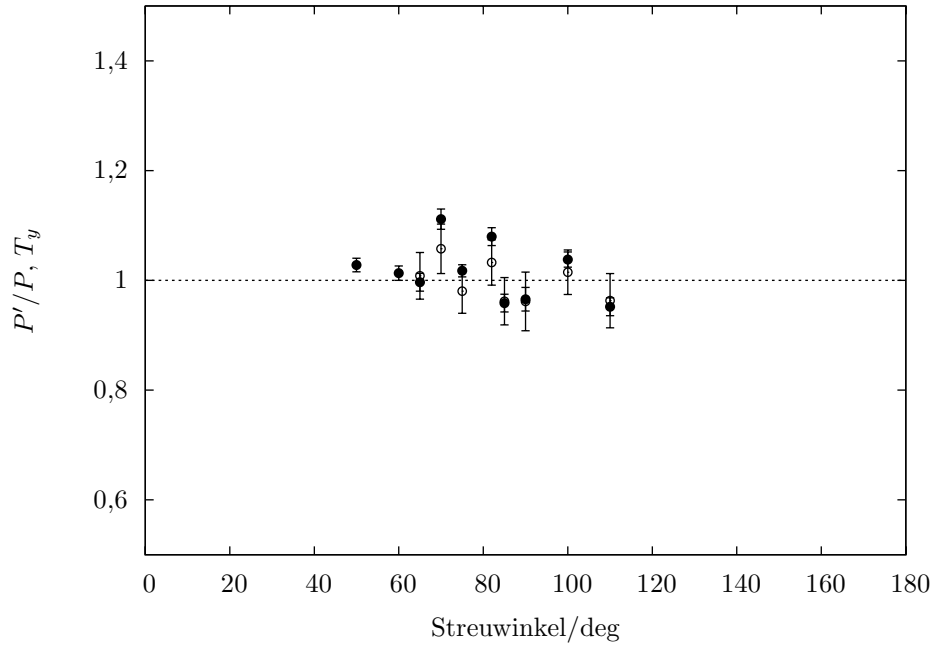


Stickstoffdioxid bei 12 eV Streuenergie liefert einen deutlichen Hinweis für die Ursache des Polarisationsanstiegs durch den Streuvorgang. Mit einer für den  $S_A$ -Parameter sehr genauen Messung konnte festgestellt werden, dass dieser im Falle der Streuung an Stickstoffdioxid nicht verschwindet, sondern auch bereits mit sehr kleinen absoluten Werten um 1,5% einen erheblichen relativen Beitrag zur Polarisation des Elektronenstrahls nach der Streuung liefert. Die hohe Genauigkeit der Messungen zum Austauschparameter erfordert die Berücksichtigung des Einflusses der nicht verschwindenden Asymmetriefunktion, weil sie auch bei sehr kleinen Werten die Bestimmung des Austauschparameters in der in dieser Arbeit erreichten Genauigkeit beeinflussen kann.

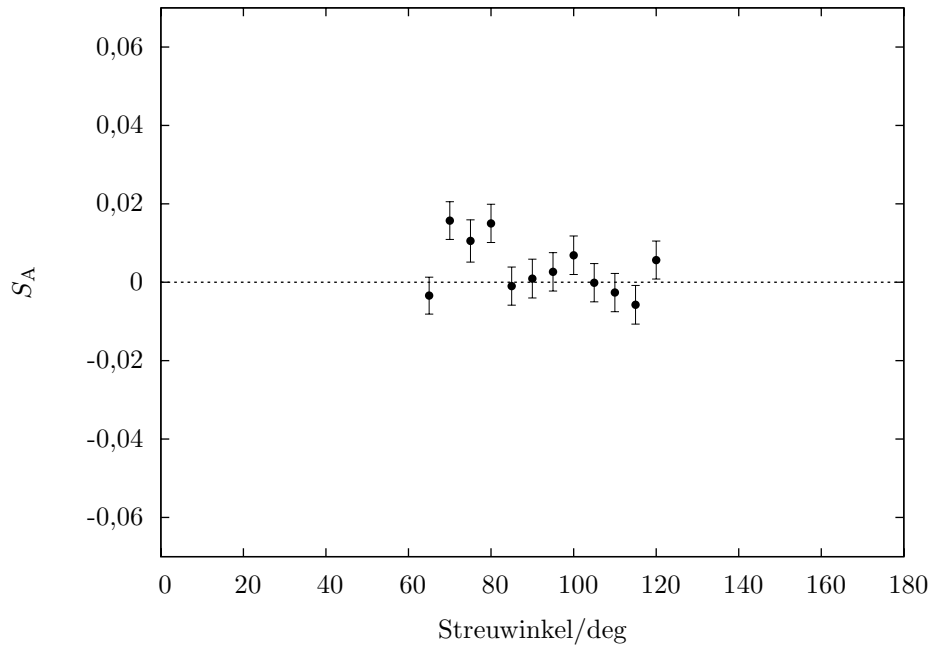
Abbildung 5.18 zeigt zusätzlich zu den Messwerten die Werte für den korrigierten  $T_y$ -Parameter ( $\circ$ ), die man durch Berücksichtigung des nicht verschwindenden  $S_A$ -Parameters erhält. Es ist erkennbar, dass diese Korrektur die Werte verringert und damit die scheinbaren Ausreißer mit ungewöhnlich hoher Polarisation nach der Streuung mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung auch mit dem richtigen Vorzeichen begründet (siehe auch Abschnitt 4.4). Durch die Winkelkalibrierung während der Messung ist es sehr schwierig, zwei Messwerte mit exakt demselben Streuwinkel zu erhalten, da der vor der Messung gewählte Streuwinkel durch die erneute Winkelkalibrierung nach der Messung ggf. leicht korrigiert wird. Aus diesem Grunde konnten mit der Messung des  $S_A$ -Parameters (Abbildung 5.19) nicht alle Punkte der Austauschparametermessung (Abbildung 5.18) korrigiert werden.

Diese Form der Korrektur ist bei bisherigen Messungen auch an schweren Targets nicht erforderlich gewesen, da die dort erzielten Fehlerbereiche bei Streuwinkeln ab  $40^\circ$  eine Größe von über  $\pm 10\%$  aufweisen, so dass der Einfluss einer zusätzlichen Asymmetrie anhand der Messwerte nicht zu sehen ist (vgl. Austauschparametermessung an Hg [2]).

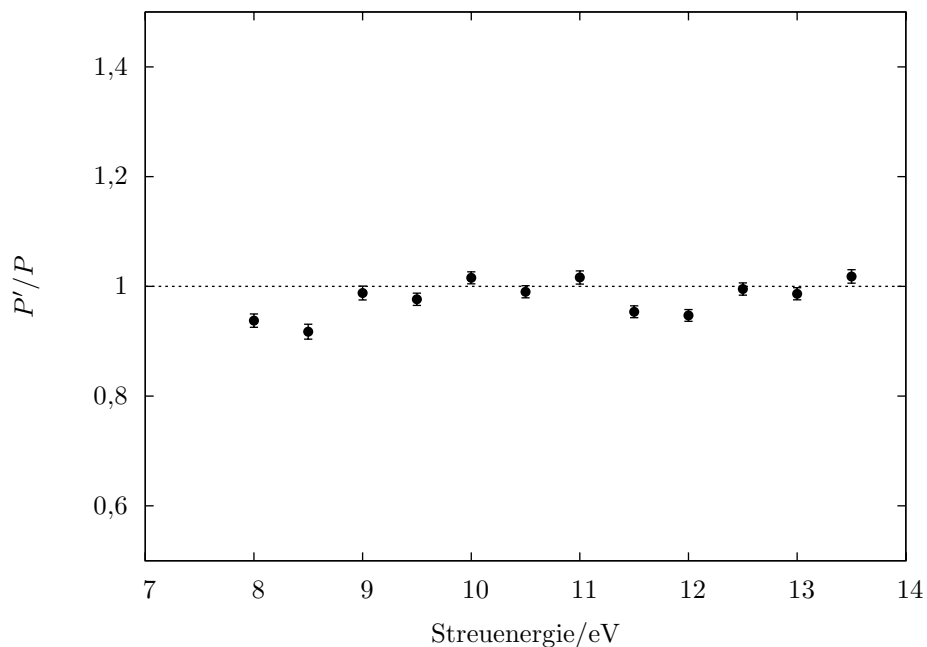
Die Austauschparametermessung an Stickstoffdioxid bei 8 eV Streuenergie liefert zwei Bereiche mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für einen Austauschprozess (siehe Abbildung 5.17). Um den experimentell einfacher zugänglichen Bereich um  $110^\circ$  etwas genauer zu charakterisieren, wurde eine Austauschparametermessung bei festem Streuwinkel von  $110^\circ$  und unterschiedlichen Energien durchgeführt und in Abbildung 5.20 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Stickstoffdioxidmolekül keine großen Bereiche mit erhöhter Austauschwahrscheinlichkeit hervorruft, es sind zwei schwach ausgebildete Regionen mit einem Polarisationsverhältnis kleiner als 100% um 8,5 eV und um 12 eV zu erkennen. Insgesamt ist im Energiebereich zwischen 8 eV und 13,5 eV der Anteil der Austauschstreueung am Streuprozess nur sehr schwach nachzuweisen.



**Abb. 5.18:** Austausch-Parameter von  $\text{NO}_2$  bei 12 eV Streuenergie: Die Abbildung zeigt die Messung  $P'/P$  ( $\bullet$ ) und den mit den  $S_A$ -Messungen ermittelten  $T_y$ -Parameter ( $\circ$ ).



**Abb. 5.19:**  $S_A$ -Parameter von  $\text{NO}_2$  bei 12 eV Streuenergie: Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).

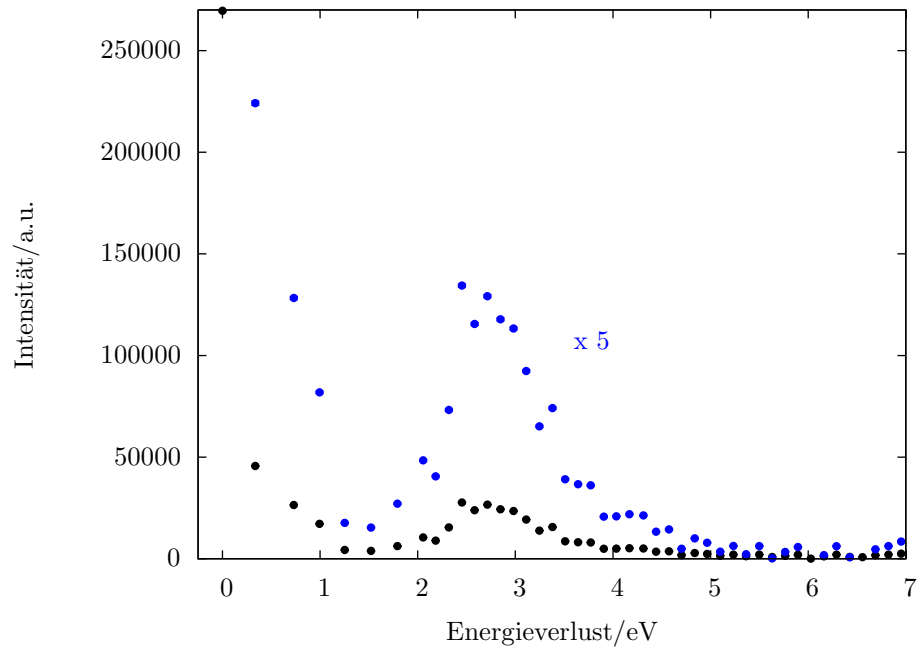


**Abb. 5.20:** Austausch-Parameter von  $\text{NO}_2$ : Energiescan bei einem festen Streuwinkel von  $110^\circ$ , Energiebereich zwischen 8 eV und 14 eV: Die Abbildung zeigt eigene Messungen ( $\bullet$ ).

### 5.3.3 Inelastische Messungen an Stickstoffdioxid (EELS)

#### Elektronenenergieverlustspektrum

Für die beschriebenen Messungen an Stickstoffdioxid ist es besonders nützlich, das Elektronenenergieverlustspektrum zu untersuchen, weil sich damit leicht herausfinden lässt, ob tatsächlich Stickstoffdioxid als Targetgas präpariert ist. Abbildung 5.21 zeigt ein Elektronenenergieverlustspektrum (EELS) bei einer Streuenergie von 8 eV und einem festen Streuwinkel von  $75^\circ$ . Auffällig ist ein Maximum um etwa 2,8 eV, welches alle anderen Teile des Spektrums überwiegt und in früheren Untersuchungen zum EELS an  $\text{NO}_2$  mit dem  $X^2A_1 \rightarrow 1^2B_2$ -Übergang des  $\text{NO}_2$ -Moleküls identifiziert wurde [43]. Hierbei ist zu beachten, dass die Energien der elektronischen Zustände des  $\text{NO}_2$ -Moleküls Bestandteil aktueller Untersuchungen sind und teilweise nur mit großen Unsicherheiten angegeben werden können [1; 21]. Ein Vergleich mit einem Elektronenenergieverlustspektrum für das  $\text{NO}$ -Molekül (siehe [2], Abbildung 7) zeigt, dass die ersten elektronischen Niveaus des  $\text{NO}$ -Moleküls bei etwa 6,2 eV nicht sichtbar sind und lässt schlussfolgern, dass Anteile an  $\text{NO}$  im Targetgas vernachlässigt werden können.



**Abb. 5.21:** Elektronen-Energieverlustspektrum von NO<sub>2</sub> bei 8 eV Streuenergie: Die Abbildung zeigt eigene Messungen in normaler (●) und 5-fach vergrößerter Darstellung (●).

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bedeutung von Elektronenaustauschprozessen bei der Streuung niederenergetischer Elektronen an den paramagnetischen Molekülen Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid untersucht. Der Austauscheffekt ist unter bestimmten Voraussetzungen durch eine Änderung der Spinpolarisation des freien Elektrons durch den Streuprozess experimentell sichtbar. Da die Austauschstreuung bei niederenergetischen Streuprozessen einen wesentlichen Einfluss hat, ist das Verständnis der Austauschwechselwirkung von grundlegender Bedeutung für verschiedene Bereiche der Physik. Durch den Vergleich der Messdaten mit theoretischen Modellrechnungen kann der Einfluss einzelner Streusymmetrien untersucht werden. Die vorliegenden Messungen ergänzen die experimentellen Daten zu Sauerstoff und Stickstoffmonoxid, liefern die ersten Ergebnisse für die Streuung an Stickstoffdioxid und mit Messungen zum Elektronenaustausch an Sauerstoff auch erstmals Ergebnisse für eine inelastische Streuung an einem Molekültarget.

Der Austausch von Elektronen bei einem Streuprozess, bei dem das Projektilektron mit einem im Molekültarget gebundenen Elektron ausgetauscht wird und das vor dem Stoß gebundene Elektron das Target nach dem Stoß verlässt, ist experimentell nur dann sichtbar, wenn der Spin des Elektrons als Markierung dienen kann. Hierzu wird ausgenutzt, dass eine Änderung der Spinorientierung nur durch einen Austauschprozess hervorgerufen werden kann, wenn dabei andere die Spinorientierung beeinflussende Effekte, wie z. B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung, vernachlässigt werden können. Damit ein Austausch als Änderung der Spinrichtung des freien Elektrons sichtbar ist, muss das Targetmolekül eine nicht abgesättigte Spinkonfiguration besitzen. Daher wurden die vorliegenden Messungen an den paramagnetischen Molekülen Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid durchgeführt.

Im beschriebenen Experiment wird ein spinpolarisierter Elektronenstrahl durch Photoemission an einem GaAs-Kristall erzeugt und an einem Molekulargasstrahl aus Sauerstoff, Stickstoffmonoxid oder Stickstoffdioxid gestreut. Die gestreuten Elektronen werden anschließend mit einem Elektronenspektrometer energiselektiert und mit einem Hochenergie-Mottanalyser zur Polarisationsbestimmung nachgewiesen.

Frühere Messungen an Sauerstoff ergaben deutliche Diskrepanzen zu den theoretischen Berechnungen [2], deshalb wurden diese Messungen neu aufgenommen und durch weitere Messungen mit höherer Genauigkeit ergänzt. Der Vergleich der früheren Messergebnisse mit den vorliegenden Messungen an einem anderen Aufbau zeigt übereinstimmende Ergebnisse, so dass ein wesentlicher Grund für die Abweichungen in den theoretischen Berechnungen mit der Schwinger-Multichannel-Methode von Paixão *et al.* [3], der Schwinger-DWA-Methode von Machado *et al.* [4] und der R-Matrix-Theorie von Nordbeck *et al.* [5] und Wöste *et al.* [6] liegen könnte. Neuere R-Matrix-Berechnungen von Tashiro [7] zeigen eine erheblich bessere Übereinstimmung mit den

experimentellen Daten und stützen diese Argumentation. Ein Aspekt zur Weiterentwicklung der theoretischen Beschreibungen könnte in der Einbeziehung von Vibrations- und Rotationszuständen liegen, bislang wurden nur in der R-Matrix-Theorie von Wöste *et al.* zwei Streukanäle mit Vibration berücksichtigt, die anderen Rechnungen gehen bisher von einem statischen Molekülzustand aus.

Für Stickstoffmonoxid lagen nur wenige experimentelle Daten vor, die im Rahmen dieser Arbeit ergänzt wurden. Die neueren Messungen ergeben eine recht gute Übereinstimmung mit Rechnungen nach der Schwinger-Multichannel-Methode von Paixão *et al.* [12].

Für ein winkelaufgelöstes Elektronen-Streuexperiment an Stickstoffdioxid sind bisher noch keine experimentellen und theoretischen Daten bekannt. In dieser Arbeit werden erstmals Messungen zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt, zum Austauschparameter  $T_y$  und zum Asymmetrieparameter  $S_A$  vorgestellt. Bei der Messung zum Austauschparameter ist ein unerwartet großer Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung sichtbar, die zwar nur zu sehr kleinen Werten für den Asymmetrieparameter  $S_A$  führt, die aber bei der Interpretation der Polarisation des gestreuten Elektronenstrahls berücksichtigt werden müssen.

Von der Möglichkeit, den Elektronenaustauscheffekt an Molekülen bei inelastischen Streuvorgängen zu untersuchen, konnte durch eine hohe Nachweiseffizienz erstmals Gebrauch gemacht werden und es ist zu hoffen, dass diese Messungen der physikalischen Diskussion des Austauscheffektes an Molekülen einen neuen Anstoß geben.

## Ausblick

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist ein umfangreicher Satz experimenteller Daten zum Elektronenaustauscheffekt bei der Streuung an Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid entstanden, der frühere Messdaten für Sauerstoff und Stickstoffmonoxid bestätigt und ergänzt. Diskrepanzen zwischen den theoretischen Berechnungen und den Messergebnissen konnten genauer untersucht werden und im Zusammenhang mit neuen Rechnungen aus der R-Matrix-Theorie von Tashiro [7] eine bessere Übereinstimmung zeigen. Neue Ergebnisse für die inelastische Austauschstreuung an Sauerstoff und die elastische Austauschstreuung an Stickstoffdioxid können die Grundlage für weitere Vergleiche mit neuen theoretischen Untersuchungen liefern.

Für die vorliegenden Messungen wurde eine Messapparatur zum großen Teil aus vorhandenen Bestandteilen neu aufgebaut und ergänzt und mit einer neuen Apparatursteuerung und Auswertung versehen. Dabei dienten verschiedene Kontrollmessungen dazu, die Genauigkeit der Apparatur einschätzen und überprüfen zu können.

Es sind weitere paramagnetische Moleküle wie  $\text{ClO}_2$  und  $\text{C}_2\text{O}$  als Target denkbar, diese sind jedoch chemisch instabil und explosiv, so dass experimentelle Untersuchungen sehr aufwendig, wenn nicht unmöglich erscheinen. Für die beschriebenen Messungen ist es nötig, diese Gase in reiner Form in

vergleichsweise großen Mengen herzustellen und zu lagern, so dass sich dadurch ein nicht unerhebliches Risiko für die Durchführung der Messungen ergibt. Für  $C_2O$  liegen jedoch zumindest theoretische Untersuchungen zum Austauschparameter vor [44]. Durch die zu erwartenden experimentellen Probleme bei Molekülen wie  $C_2O$  und  $ClO_2$  sind keine weiteren Messungen zu Austauschereffekten an Molekülen in Aussicht. Weitere theoretische Untersuchungen auf diesem Gebiet und deren Vergleich mit den vorliegenden experimentellen Daten sind jedoch wünschenswert, um einen tieferen Einblick in die niederenergetische Elektronenaustauschstreueung an paramagnetischen Molekülen zu gewinnen.

# Anhang

## A Beschreibung der theoretischen Modelle

In Kapitel 5 wurden die Resultate verschiedener theoretischer Modelle mit den vorliegenden Messergebnissen verglichen. Im Folgenden wird jeweils der wesentliche Inhalt der Rechnung zusammengefasst und diejenigen Merkmale vorgestellt, die in den angegebenen Quellen veröffentlicht wurden.

### Schwinger Multichannel Calculation

Paixão *et al.* [3] benutzen die Schwinger Multichannel Calculation (SMC), bei der die Schrödinger-Gleichung nach Aufteilung des Hamilton-Operators in einen Teil zur Beschreibung des Targets und der kinetischen Energie und einen anderen Teil zur Beschreibung der Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Wechselwirkungen in die sogenannte Lippmann-Schwinger-Gleichung überführt wird [45]. Diese Gleichung beinhaltet Green'sche Operatoren in Abhängigkeit der Targetkontinuumszustände. Durch die Anwendung eines Projektionsoperators auf die Green'schen Operatoren werden nur die für den Streuprozess offenen Kanäle definiert und alle weiteren Zustände ausgeblendet. Die sich ergebene modifizierte Lippmann-Schwinger-Gleichung kann dann mit Hilfe des Schwinger-Variationsverfahrens gelöst werden.

Die Rechnung von Paixão *et al.* beinhaltet für Sauerstoff drei Targetzustände, den Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$  und die ersten beiden Anregungszustände  $a^1\Delta_g$  sowie  $b^1\Sigma_g^+$ . Für Stickstoffmonoxid wurden die Orbitalentartung des Grundzustands  $X^2\Pi$  sowie die beiden möglichen Spinprojektionen in der Rechnung berücksichtigt [12].

### Schwinger Variational Iterative Method und Distorted Wave Approximation

Machado *et al.* kombinierten die Schwinger Variational Iterative Method (SVIM) mit der Distorted Wave Approximation (DWA) [4]. Die SVIM [46] ist der SMC-Methode sehr ähnlich. Das Streupotential berücksichtigt statische, Austausch-, Korrelations- und Absorptionseffekte und wird in seinen Real- und Imaginärteil getrennt. Die Lippmann-Schwinger-Gleichung wird dann durch ein konvergierendes iteratives Verfahren gelöst, bei dem ebenfalls die Green'schen Funktionen nach gewählten Funktionen entwickelt werden. Bei der DWA wird der Anfangszustand des Targets durch einen Hartree-Fock-Grundzustand beschrieben, der Endzustand wird durch ein angeregtes Orbital dargestellt, welches unter Verwendung eines angepassten Potentials erhalten wird [47]. Hierbei wird der Streuprozess als kleine Störung betrachtet und die auslaufenden Wellen des Kontinuumelektrons mit verzerrten Wellen angenähert. Die Kombination aus beiden Methoden war bereits bei elastischen Streuprozessen an  $N_2$  erfolgreich [4] und wurde auf die Beschreibung der Streuung von polarisierten Elektronen mit dem Sauerstoffmolekül angepasst.



## R-Matrix-Verfahren

Nordbeck *et al.* [5], Wöste *et al.* [6] und Tashiro [7] verwendeten das R-Matrix-Verfahren. Hierbei wird das Streuproblem an einem Radius  $R$  um das Target in einen inneren Teil (groß genug um die Ladungswolken des Targetmoleküls in allen berücksichtigten Zuständen zu enthalten) und einen äußeren Teil geteilt. Im Bereich  $r < R$  wird versucht, die gesamte Wechselwirkung, insbesondere die Austauschwechselwirkung, zwischen freiem Elektron und Valenzelektronen des Targetmoleküls zu beschreiben, wobei innere, vollständig gefüllte Molekülorbitale meist als statisch betrachtet werden („frozen core approximation“). Außerhalb dieser Region mit  $r > R$  wird nur das langreichweitige elektrostatische Potential berücksichtigt. Am Radius  $r = R$ , wo beide Lösungsansätze gültig sein müssen, werden die Ergebnisse angepasst.

Wesentlich für diese Methode ist die Einbindung von Streusymmetrien bzw. Targetzuständen. Bei den Rechnungen zum Sauerstoff-Molekül berücksichtigen Nordbeck *et al.* [5] insgesamt neun Targetzustände: den Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$ , die ersten beiden elektronischen Anregungen  $a^1\Delta_g$  sowie  $b^1\Sigma_g^+$ , die Zustände der 6,1 eV-Region ( $C^3\Delta_u$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  und  $c^1\Sigma_u^-$ ), des Schumann-Runge-Kontinuums ( $B^3\Sigma_u^-$ ) und zwei weitere Zustände ( $^1\Delta_u$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ). Der Übergangoperator  $T$  wurde für Streusymmetrien mit festem Kernabstand ermittelt:  $^2\Sigma_g^-$ ,  $^2\Sigma_u^-$ ,  $^4\Sigma_g^-$ ,  $^4\Sigma_u^-$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Pi_u$ ,  $^4\Pi_g$ ,  $^4\Pi_u$ ,  $^2\Delta_g$ ,  $^2\Delta_u$ ,  $^4\Delta_g$  und  $^4\Delta_u$ .

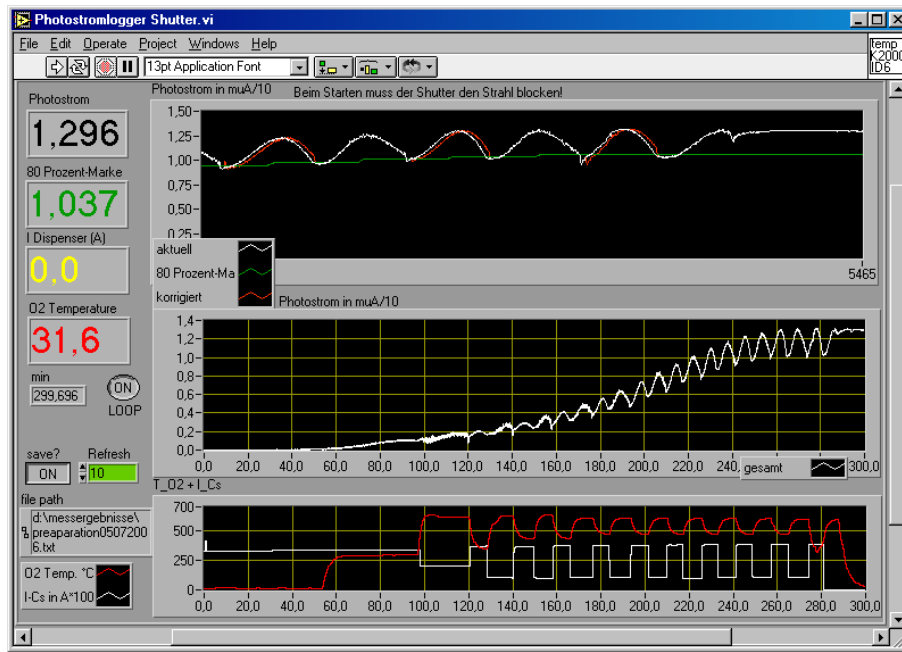
Wöste *et al.* benutzen die gleiche Rechnung wie Nordbeck *et al.*, führten jedoch die beiden Streusymmetrien  $^2\Sigma_u^-$  und  $^4\Sigma_u^-$  nicht mit festem Kernabstand, sondern vibrationsgemittelt über einen Bereich von  $1,85 a_0$  bis  $3,5 a_0$  ein. Hierbei muss beachtet werden, dass diese Mittelung nur deshalb sinnvoll ist, weil die Lebenszeit der  $^2\Sigma_u^-$  und  $^4\Sigma_u^-$  deutlich kürzer als die Vibrationsperiode des Sauerstoffgrundzustands ist [6].

Tashiro [7] benutzt zu den beschriebenen neun Targetzuständen vier weitere Zustände ( $^1\Pi_g$ ,  $^3\Pi_g$ ,  $^1\Pi_u$  und  $^3\Pi_u$ ) für seine Berechnungen, dabei werden Streusymmetrien allerdings nur bei festem Kernabstand berücksichtigt.

# B Software zum Experiment

## B.1 Präparation des GaAs-Kristalls

Um die in Abschnitt 3.2 beschriebene Präparation der GaAs-Kristalloberfläche mit einer CsO-Schicht zu vereinfachen, wurde eine Software erstellt, die alle wesentlichen Parameter darstellt und aufzeichnet. Die Messung des Photostroms ist bei der verwendeten Quelle mit einer besonderen Schwierigkeit verbunden, deren Ursache in der Konstruktion des Kristallhalterflansches liegt. Um die Quelle ggf. zur Erzeugung eines longitudinal polarisierten Elektronenstrahls umbauen zu können, wurde der Kristallhalter mit allen elektrischen Kontakten und dem Silberröhrchen auf einem CF-35-Flansch angeordnet. Durch die unmittelbare Nähe der elektrischen Durchführungen und der Heizung, die das Silberröhrchen periodisch auf über  $600^\circ\text{C}$  heizt, werden Thermospannungen an den Kontaktübergängen erzeugt, die die Photostrommessung beeinflussen. Um den Photostrom



**Abb. B.1:** Beispiel für den typischen Verlauf einer Kristallpräparation. Die Darstellung zeigt die Softwareoberfläche, die den Präparationsverlauf protokolliert und die Durchführung erleichtert (siehe auch Abbildung 3.3).

unabhängig von den Heizperioden zuverlässig messen zu können, wurde ein mechanischer Shutter in den optischen Strahlengang integriert, der durch einen von der Software gesteuerten Schrittmotor bewegt wird. Da die Präparationen zumeist mit einer Halogenlampe als Weißlichtquelle durchgeführt werden, wurde ein einfaches Ein- und Ausschalten der Lichtquelle nicht durchgeführt, um die Lebensdauer der Halogenlampe nicht zu stark zu reduzieren. Die Bedienoberfläche der Software ist in Abbildung B.1 gezeigt. Aus der Differenz der Photoströme der beiden Shutterstellungen wird der korrigierte Photostrom ermittelt und in einer Grafik über den gesamten Zeitbereich (mittleres Diagramm, weißer Graph) und zur besseren Ablesbarkeit über die letzten 60 Minuten an (oberes Diagramm) angezeigt. Im unteren Diagramm wird der Verlauf der Temperatur des Silberröhrchens in °C (-) und der Strom durch die Cäsiumdispenser zur deutlicheren Darstellung in A\*100 (weißer Graph) dargestellt.

Das häufig benutzte „Jojo-Verfahren“ hat sich bei dieser Apparatur ebenfalls als erfolgreich bewiesen: Wenn der Photostrom nach einem Cäsium-Zyklus auf etwa 80% abgefallen ist, wird der Zyklus beendet und der nächste Zyklus mit Sauerstoff begonnen. Die Software übernimmt die Berechnung dieser 80%-Grenze und zeigt sie im oberen Diagramm an (-). Wenn der weiße Graph auf 80% abgesunken ist und den grünen Graphen schneidet, ist somit leicht das Zyklusende zu erkennen und es ergibt sich zugleich eine einfache Kontrollmöglichkeit, ob durch den letzten Zyklus die 80%-Marke erhöht wurde und demnach tatsächlich eine weitere Steigerung des Photostroms erreicht werden konnte. Ist dies nicht der Fall, wird die Präparation beendet. Am linken Rand der Softwareober-

fläche werden die aktuellen Werte des Photostroms, der 80%-Marke, des Cäsiumdispenserstroms und der Temperatur des Silberröhrchens angezeigt.

## B.2 Zentrales Messprogramm

Die Messungen zur Primärpolarisation  $P_y$ , zum Austauschparameter  $T_y$ , zum Asymmetrieparameter  $S_A$  und zum relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt können mit einem zentralen Messprogramm durchgeführt werden. Das Bedienfenster (siehe Abbildung B.2) ist in zwei Teile gegliedert: Auf der linken Seite werden die Messparameter gewählt, während auf der rechten Seite die aktuellen Messergebnisse für  $T_y$ ,  $S_A$  und für den relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom Streuwinkel angezeigt werden.

Die wichtigsten Einstellungen zum Messablauf werden im Folgenden kurz vorgestellt: Auf der linken Seite im oberen Bereich werden Startwinkel, Winkelschrittweite und Stoppwinkel sowie die Messzeit für einen Messpunkt gewählt. Im sich rechts anschließenden Bereich wird ggf. zur Vorabauswertung die Primärpolarisation eingestellt und bestimmt, ob am Ende der Messung die wichtigsten Sperrschieber der Apparatur geschlossen werden sollen. Da der Computer aus Sicherheitsgründen die wichtigsten Ventile nur schließen, aber nicht öffnen kann, ist nach dem Schließen der Ventile keine weitere Messung per Fernwartung möglich (siehe dazu auch [26]). Trotzdem ist das automatische Schließen der Ventile sinnvoll, um ggf. eine weitere Verunreinigung des GaAs-Kristalls im Quellenrezipient zu vermeiden. Der dritte Abschnitt im oberen Bereich der Software bestimmt, welche Art von Messung durchgeführt werden soll: Hierzu können die Optionen feste Detektorposition oder winkelabhängige Messung (move on), Streumessung (scatter-measurement), Untergrundmessung (background-measurement) und automatische Primärpolarisationsmessung (auto-p\_polarization) gewählt werden. Bei winkelabhängigen Messungen muss zudem festgelegt werden, ob nur positive oder sowohl positive als auch negative Winkel gemessen werden sollen (one side - two sides). Außerdem ist ggf. lineares Anfahren der Winkel oder alternierende Messung mit wechselweise positiven und negativen Winkeln (linear - alternating mode) möglich. Für die automatische Primärpolarisationsmessung können im rechten Abschnitt des oberen Bereichs der Bedienoberfläche die Parameter zur Regelung der Zählraten im Mottanalyser eingestellt werden. Bei Beginn der Messung wird die Strahlintensität so lange gesteigert, bis die Sollzählrate erreicht ist. Um eine Messung bei instabilen Bedingungen beispielsweise durch ungünstige Elektronenstrahljustierung zu vermeiden, werden die Zählraten von der Software kurz kontrolliert und in einer Schleife bewertet. Falls sich die Intensität des Elektronenstrahls nicht wesentlich ändert und eine genügende Anzahl Kontrollschleifen durchlaufen worden ist, wird der Strahl als ausreichend stabil bewertet und die Polarisationsmessung gestartet.

Im unteren Teil der Softwareoberfläche werden die aktuellen Zählerstände angezeigt, wobei die Messung abgeschlossen ist, wenn der Fehler kleiner als die eingestellte Fehlergrenze ist. Hierzu muss gewählt werden, ob als Basis für den Fehler das Ergebnis zum  $T_y$ - oder zum  $S_A$ -Parameter dient. Um kurze Arbeiten wie das Nachfüllen der Flüssig-Stickstoff-Tanks o. Ä. im Labor durchführen

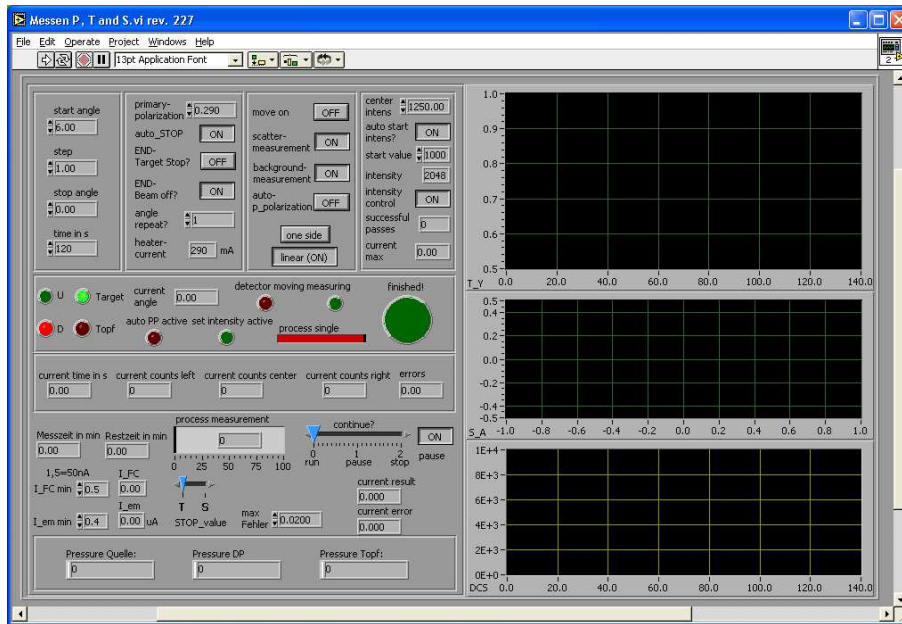


Abb. B.2: Zentrales Messprogramm

zu können, ohne die Messung zu beeinflussen, kann die Messung unterbrochen werden (siehe Einstellbereich „continue“). Da dies nicht zu jedem Zeitpunkt des Messablaufs sinnvoll ist, kann der Software ein Pausensignal gegeben werden, nachdem die Software dann an der nächsten geeigneten Stelle den Messzyklus unterbricht. Durch Verschieben des Reiters auf „run“ kann anschließend die Messung fortgesetzt werden.

Am Ende einer Messung oder bei einer Störung wird von der Messsoftware eine Email an den Benutzer versendet, die die aktuellen Ergebnisse und Betriebsparameter der Apparatur wie Druckwerte in den Rezipienten und Status der wichtigsten Ventile enthält. Zur technischen Umsetzung der Steuerung und Anbindung der Messgeräte an den Steuerrechner siehe [26].

# C Messergebnisse in Tabellenform

In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse zum Austauschparameter und im Falle der Messungen an Stickstoffdioxid zum  $S_A$ -Parameter in tabellarischer Form dargestellt, um den Vergleich mit anderen Resultaten zu vereinfachen. Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, beträgt die Unsicherheit der Streuenergie bei allen Messungen  $< \pm 250$  meV und die Gesamtenergieauflösung ist  $< 600$  meV (siehe 3.5.2). Das Strahlprofil wurde bei jeder Messung kontrolliert und die Winkelauflösung ist in allen Fällen  $< \pm 5^\circ$  (siehe auch 3.5.3).

## C.1 Sauerstoff

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
46°	0,95745 ± 0,01108
61°	0,94124 ± 0,01004
71°	0,94133 ± 0,01498
76°	0,91844 ± 0,01623
86°	0,93244 ± 0,01391
91°	0,81010 ± 0,01257
96°	0,78889 ± 0,01325
100°	0,88707 ± 0,01386
106°	0,89610 ± 0,01446

Abb. C.1:  $T_y$ -Parameter an O<sub>2</sub> bei 10 eV

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
50°	0,97878 ± 0,01977
60°	0,93298 ± 0,01811
70°	0,87484 ± 0,01940
80°	0,83435 ± 0,02140
90°	0,88295 ± 0,02370
100°	0,76272 ± 0,02405
110°	0,80949 ± 0,026940
120°	0,92266 ± 0,06296

Abb. C.2:  $T_y$ -Parameter an O<sub>2</sub> bei 12 eV

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
40°	1,02794 ± 0,04263
50°	0,94831 ± 0,02355
60°	0,93045 ± 0,02745
70°	0,99167 ± 0,01980
80°	0,93181 ± 0,01388
90°	1,00257 ± 0,03257
100°	1,00042 ± 0,02936
110°	0,95911 ± 0,02694

Abb. C.3:  $T_y$ -Parameter an O<sub>2</sub> bei 15 eV

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
10°	0,39611 ± 0,04424
15°	0,44991 ± 0,03720
20°	0,71011 ± 0,07545
25°	0,91216 ± 0,02586

Abb. C.4:  $T_y$ -Parameter an O<sub>2</sub> bei 6,1 eV Energieverlust ( $X^3\Sigma_g^- \rightarrow (c^1\Sigma_u^-, C^3\Delta_u$  und  $A^3\Sigma_u^+)$ )

Streuenergie	$T_y$ -Parameter
8 eV	$0,93294 \pm 0,01651$
8,5 eV	$0,90408 \pm 0,01614$
9 eV	$0,95831 \pm 0,01235$
9,5 eV	$0,90597 \pm 0,01982$
10 eV	$0,88707 \pm 0,01386$
10,5 eV	$0,83381 \pm 0,01345$
11 eV	$0,83606 \pm 0,01143$
11,5 eV	$0,77153 \pm 0,01450$
12 eV	$0,80227 \pm 0,01236$
12,5 eV	$0,74711 \pm 0,01868$
13 eV	$0,80592 \pm 0,01237$
13,5 eV	$0,87498 \pm 0,01917$
14 eV	$0,91677 \pm 0,01827$
14,5 eV	$0,89573 \pm 0,01343$
15 eV	$0,95173 \pm 0,01713$

Abb. C.5:  $T_y$ -Parameter an O<sub>2</sub> bei 100°

## C.2 Stickstoffmonoxid

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
45°	$0,98336 \pm 0,01864$
55°	$0,98858 \pm 0,01690$
60°	$0,93034 \pm 0,01631$
65°	$0,87541 \pm 0,01702$
70°	$0,83781 \pm 0,01694$
80°	$0,83382 \pm 0,01668$
87°	$0,83228 \pm 0,01425$
95°	$0,83216 \pm 0,01646$
105°	$0,86144 \pm 0,01727$
110°	$0,94103 \pm 0,01701$
115°	$0,89117 \pm 0,01651$
120°	$1,02151 \pm 0,01820$

Abb. C.6:  $T_y$ -Parameter an NO bei 8 eV

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
50°	$0,98774 \pm 0,01439$
60°	$0,97014 \pm 0,01816$
70°	$0,89047 \pm 0,02176$
80°	$0,84994 \pm 0,01715$
90°	$0,87914 \pm 0,01496$
100°	$0,91181 \pm 0,01552$
110°	$0,94079 \pm 0,01671$
115°	$0,94894 \pm 0,01885$
120°	$0,99365 \pm 0,01676$

Abb. C.7:  $T_y$ -Parameter an NO bei 10 eV

Streuenergie	$T_y$ -Parameter
8 eV	$0,85616 \pm 0,01879$
9 eV	$0,85249 \pm 0,01781$
10 eV	$0,87101 \pm 0,01456$
11 eV	$0,88912 \pm 0,01731$
12 eV	$0,82291 \pm 0,01639$
13 eV	$0,85213 \pm 0,01475$
13,5 eV	$0,91926 \pm 0,01776$
14 eV	$0,97459 \pm 0,01509$
14,5 eV	$0,99274 \pm 0,01523$
15 eV	$1,00239 \pm 0,01622$

Abb. C.8:  $T_y$ -Parameter an NO bei  $80^\circ$

### C.3 Stickstoffdioxid

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
$45^\circ$	$1,01794 \pm 0,01342$
$50^\circ$	$1,01840 \pm 0,01352$
$55^\circ$	$0,95951 \pm 0,01352$
$60^\circ$	$0,89259 \pm 0,01356$
$65^\circ$	$0,92106 \pm 0,01399$
$70^\circ$	$0,99077 \pm 0,01392$
$75^\circ$	$1,00152 \pm 0,01427$
$80^\circ$	$0,97638 \pm 0,01398$
$85^\circ$	$0,96832 \pm 0,01382$
$90^\circ$	$0,97553 \pm 0,01403$
$95^\circ$	$1,02714 \pm 0,01409$
$100^\circ$	$1,00707 \pm 0,01394$
$105^\circ$	$0,92770 \pm 0,01391$
$110^\circ$	$0,91392 \pm 0,01419$
$115^\circ$	$0,91782 \pm 0,01395$
$120^\circ$	$0,95637 \pm 0,01421$
$125^\circ$	$1,07752 \pm 0,02026$

Abb. C.9:  $T_y$ -Parameter an  $\text{NO}_2$  bei 8 eV

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
$50^\circ$	$1,02791 \pm 0,01240$
$60^\circ$	$1,01316 \pm 0,01314$
$65^\circ$	$0,99648 \pm 0,01604$
$70^\circ$	$1,11148 \pm 0,01842$
$75^\circ$	$1,01742 \pm 0,01113$
$82^\circ$	$1,07966 \pm 0,01633$
$85^\circ$	$0,95853 \pm 0,01610$
$90^\circ$	$0,96555 \pm 0,02153$
$100^\circ$	$1,03797 \pm 0,01387$
$110^\circ$	$0,95196 \pm 0,01626$

Abb. C.10:  $T_y$ -Parameter an  $\text{NO}_2$  bei 12 eV

Streuwinkel	$S_A$ -Parameter
65°	-0,00341 ± 0,00471
70°	0,01573 ± 0,00481
75°	0,01053 ± 0,00539
82°	0,01501 ± 0,00488
85°	-9,8965E-4 ± 0,00487
90°	9,3421E-4 ± 0,00494
95°	0,00266 ± 0,00489
100°	0,00688 ± 0,00491
105°	-1,2305E-4 ± 0,00488
110°	-0,00263 ± 0,00489
115°	-0,00575 ± 0,00492
120°	0,00566 ± 0,00484

Streuwinkel	$T_y$ -Parameter
65°	1,00826 ± 0,04248
70°	1,05753 ± 0,04508
75°	0,98038 ± 0,04033
82°	1,03256 ± 0,04141
85°	0,96197 ± 0,04310
90°	0,96159 ± 0,05349
100°	1,01479 ± 0,0406
110°	0,96304 ± 0,04942

Abb. C.11:  $S_A$ -Parameter an NO<sub>2</sub> bei 12 eV

Abb. C.12: Korrigierter  $T_y$ -Parameter an NO<sub>2</sub> bei 12 eV

Streuenergie	$T_y$ -Parameter
8 eV	0,937580 ± 0,012247
8,5 eV	0,917419 ± 0,013603
9 eV	0,987898 ± 0,012688
9,5 eV	0,976384 ± 0,011188
10 eV	1,015484 ± 0,010927
10,5 eV	0,990114 ± 0,011110
11 eV	1,016200 ± 0,011975
11,5 eV	0,953706 ± 0,010921
12 eV	0,947059 ± 0,010735
12,5 eV	0,995163 ± 0,011217
13 eV	0,986516 ± 0,011002
13,5 eV	1,018048 ± 0,012214

Abb. C.13:  $T_y$ -Parameter an NO<sub>2</sub> bei 110°



# Literatur

- [1] BERA, P. P. ; YAMAGUCHI, Y. ; SCHAEFER, H. F.: Low-lying quartet electronic states of nitrogen dioxide. In: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), S. 1743031–17430312
- [2] HEGEMANN, T.: *Untersuchung von Austausch bei Stößen polarisierter Elektronen mit Atomen und Molekülen*, Universität Münster, Diss., 1992
- [3] PAIXÃO, F. J. ; LIMA, M. A. P. ; MCKOY, V.: Spin Exchange in Elastic e-O<sub>2</sub> Collisions. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), Nr. 11, S. 1698–1701
- [4] MACHADO, L. E. ; RIBEIRO, E. M. S. ; LEE, M.-T. ; FUJIMOTO, M. M. ; BRESCANSIN, L. M.: Cross sections and polarization fractions for elastic e<sup>-</sup>-O<sub>2</sub> collisions. In: *Phys. Rev. A* 60 (1999), Nr. 2, S. 1199–1205
- [5] NORDBECK, R.-P. ; FULLERTON, C. M. ; WOESTE, G. ; THOMPSON, D. G. ; BLUM, K.: The scattering of spin-polarized electrons from oriented and rotating oxygen molecules. In: *J. Phys. B* 27 (1994), S. 5375–5387
- [6] WÖSTE, G. ; HIGGINS, K. ; DUDDY, P. ; FULLERTON, C. M. ; THOMPSON, D. G.: Low-energy electron scattering by oxygen molecules III. Spin polarization effects in elastic scattering and vibrational excitation. In: *J. Phys. B* 29 (1996), S. 2553–2559
- [7] TASHIRO, M.: Exchange effects in elastic collisions of spin-polarized electrons with open-shell molecules with  $^3\Sigma_g^-$  symmetry. In: *Phys. Rev. A* 77 (2008), S. 0127231–0127239
- [8] HANNE, G. F.: Spin effects in inelastic electron-atom collisions. In: *Phys. Rep.* 95 (1983), Nr. 2, S. 95–165
- [9] BARTSCHAT, K. ; BLUM, K.: Theory and Physical Importance of Integrated State Multipoles. In: *Z. Phys. A* 304 (1982), S. 85–88
- [10] BARTSCHAT, K.: Excitation and ionisation of atoms by interaction with electrons, positrons, protons and photons. In: *Phys. Rep.* 180 (1989), Nr. 1, S. 1–81
- [11] BLUM, Karl: *Density Matrix Theory and Applications*. Second Edition. Plenum Press, New York, 1996
- [12] PAIXÃO, F. J. ; LIMA, M. A. P. ; MCKOY, V.: Elastic e-NO collisions. In: *Phys. Rev. A* 53 (1996), Nr. 3, S. 1400–1406
- [13] LEHMANN, J.: *Elektronenstoßanregung orientierter polyatomarer Moleküle der Symmetriegruppe C<sub>2v</sub>*, Universität Münster, Diplomarbeit, 1994
- [14] HUANG, K.-N.: Spin-Polarization Correlation in Electron-Atom Scatterings. In: *Chin. J. Phys.* 25 (1987), Nr. 1, S. 156–174

- 
- [15] BARTSCHAT, K. ; MADISON, D. H.: Scattering of spin- $\frac{1}{2}$  particles from unpolarised targets. In: *J. Phys. B* 21 (1988), S. 2621–2634
- [16] TRAJMAR, S. ; WILLIAMS, W. ; KUPPERMANN, A.: Angular Dependence of Electron Impact Excitation Cross Sections of O<sub>2</sub>. In: *J. Chem. Phys.* 56 (1972), Nr. 8, S. 3759–3765
- [17] KESSLER, J.: *Polarized Electrons*. Second Edition. Springer Verlag, 1985
- [18] WAKIYA, K.: Differential and integral cross sections for the electron impact excitation of O<sub>2</sub> II. Optically forbidden transitions from the ground state. In: *J. Phys. B* 11 (1978), Nr. 22, S. 3931–3938
- [19] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume I - Spectra of Diatomic Molecules*. Reprint Edition. Krieger, 1989
- [20] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume III - Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Reprint Edition. Krieger, 1991
- [21] HANDY, N. C. ; GODDARD, J. D. ; SCHAEFER, H. F.: Generalization of the direct configuration interaction method to the Hartree-Fock interacting space for doublets, quartets, and open-shell singlets. Applications to NO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), S. 426–435
- [22] RUPPEL, H.: *Konstruktion und Bau einer Quelle spinpolarisierter Elektronen*, Universität Münster, Diplomarbeit, 1994
- [23] MEINTRUP, R.: *Messung der Polarisationsparameter S und T<sub>y</sub> bei der Streuung von 20-eV-Elektronen an Mangan*, Universität Münster, Diss., 1999
- [24] ESTER, Th.: *Elimination instrumenteller Asymmetrien bei der Elektronenpolarisationsmessung durch Mottstreuung*, Universität Münster, Diplomarbeit, 1989
- [25] JÜTTEMANN, F.: *Erprobung einer Apparatur zur Untersuchung der Streuung von polarisierten Elektronen an Atomen und Molekülen*, Universität Münster, Diplomarbeit, 2003
- [26] HOLTKÖTTER, I.: *Optimierung des Betriebs einer Elektronenstreuapparatur mit Spinanalyse*, Universität Münster, Diplomarbeit, 2003
- [27] PIERCE, D. T. ; CELOTTA, R. J. ; WANG, G.-C. ; UNERTL, W. N. ; GALEJS, A. ; KUYATT, C. E. ; MIELCZAREK, S. R.: GaAs spin polarized electron source. In: *Rev. Sci. Instr.* 51 (1980), Nr. 4, S. 478–499
- [28] BEAVIS, L. C.: Oxygen Permeation through Silver. In: *Rev. Sci. Instr.* 43 (1972), Nr. 1, S. 122–127
- [29] GIORDMAINE, J. A. ; WANG, T. C.: Molecular Beam Formation by Long Parallel Tubes. In: *J. Appl. Phys.* 31 (1960), Nr. 3, S. 463–471

- [30] ESTER, Th.: *Absolute Wirkungsquerschnitte von Xenonatomen bei Elektronenstreuung*, Universität Münster, Diss., 1993
- [31] RACAH, G.: On a New Type of Vector Coupling in Complex Spectra. In: *Phys. Rev.* 61 (1942), S. 537
- [32] AIR LIQUIDE: Stickstoffmonoxid. In: <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/stoffe/stickstoffmonoxid.html> (31.03.2008)
- [33] KLAPÖTKE, I. C.: *Nichtmetallchemie*. Second Edition. VCH Verlag, 1994
- [34] AIR LIQUIDE: Stickstoffdioxid. In: <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/stoffe/stickstoffdioxid.html> (31.03.2008)
- [35] SZMYTKOWSKI, C. ; MACIAG, K. ; KRZYSZTOFOWICZ: NO<sub>2</sub> total absolute electron-scattering cross sections. In: *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992), S. 141–144
- [36] SHYN, T. W. ; CHO, S. Y.: Vibrationally elastic scattering cross section of water vapor by electron impact. In: *Phys. Rev. A* 36 (1987), Nr. 11, S. 5138–5142
- [37] GELLRICH, A. ; JOST, K. ; KESSLER, J.: Elimination of instrumental asymmetries in electron polarization analysis. In: *Rev. Sci. Instr.* 61 (1990), S. 3399–3404
- [38] TASHIRO, M. ; MOROKUMA, K.: R-matrix calculation of differential cross sections for low-energy electron collisions with ground state and electronically excited-state O<sub>2</sub> molecules. In: *Phys. Rev. A* 74 (2006), S. 0227061–0227068
- [39] HEGEMANN, T. ; SCHROLL, S. ; HANNE, G. F.: Observation of exchange in collisions of polarized electrons with atoms and molecules. In: *J. Phys. B* 26 (1993), S. 4607–4622
- [40] HEGEMANN, T. ; OBERSTE-VORTH, M. ; VOGTS, R. ; HANNE, G. F.: Study of Exchange in Collisions of Polarized Electrons with Atoms and Molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), Nr. 23, S. 2968–2971
- [41] SCHROLL, S.: *Messung von Austausch bei Stößen polarisierter Elektronen mit molekularem Sauerstoff im Energiebereich von 6 bis 14eV*, Universität Münster, Diplomarbeit, 1992
- [42] FULLERTON, C. M. ; WOESTE, G. ; THOMPSON, D. G. ; BLUM, K. ; NOBLE, C. J.: Exchange processes in the scattering of polarized electrons by oxygen molecules. In: *J. Phys. B* 27 (1994), S. 185–197
- [43] KRAUSS, M. ; CELOTTA, R. J. ; MIELCZAREK, S. R. ; KUYATT, C. E.: Electron impact energy loss spectra of the  $1^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2A_1$  transition in NO<sub>2</sub>. In: *Chem. Phys. Lett.* 27 (1974), Nr. 2, S. 285–288

- [44] FUJITMOTO, M. M. ; MICHELIN, S. E. ; IGA, I. ; LEE, M.-T.: Spin-exchange effects in elastic electron-radical collisions. In: *Phys. Rev. A* 73 (2006), S. 0127141–0127145
- [45] TAKATSUKA, K. ; MCKOY, V.: Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. In: *Phys. Rev. A* 24 (1981), Nr. 5, S. 2473–2480
- [46] LUCCHESI, R. R. ; RASEEV, G. ; MCKOY, V.: Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen. In: *Phys. Rev. A* 25 (1982), Nr. 5, S. 2572–2587
- [47] MU-TAO, L. ; MCKOY, V.: Cross sections for electron-impact excitation of the electronic states of N<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev. A* 28 (1983), Nr. 2, S. 697–705

# Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. G. F. Hanne möchte ich mich herzlich für die Themenstellung, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Lohmann und Herrn Prof. Dr. H. Zacharias für die vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen zur Molekülphysik.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des Physikalischen Institutes, besonders Herrn W. David, danke ich außerdem für ihre sorgfältige Arbeit und kompetente Hilfe in allen technischen Fragen.

Herzlich gedankt sei auch den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. F. Hanne für die gute und angenehme Arbeitsatmosphäre und viele fruchtbare Diskussionen.



