



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

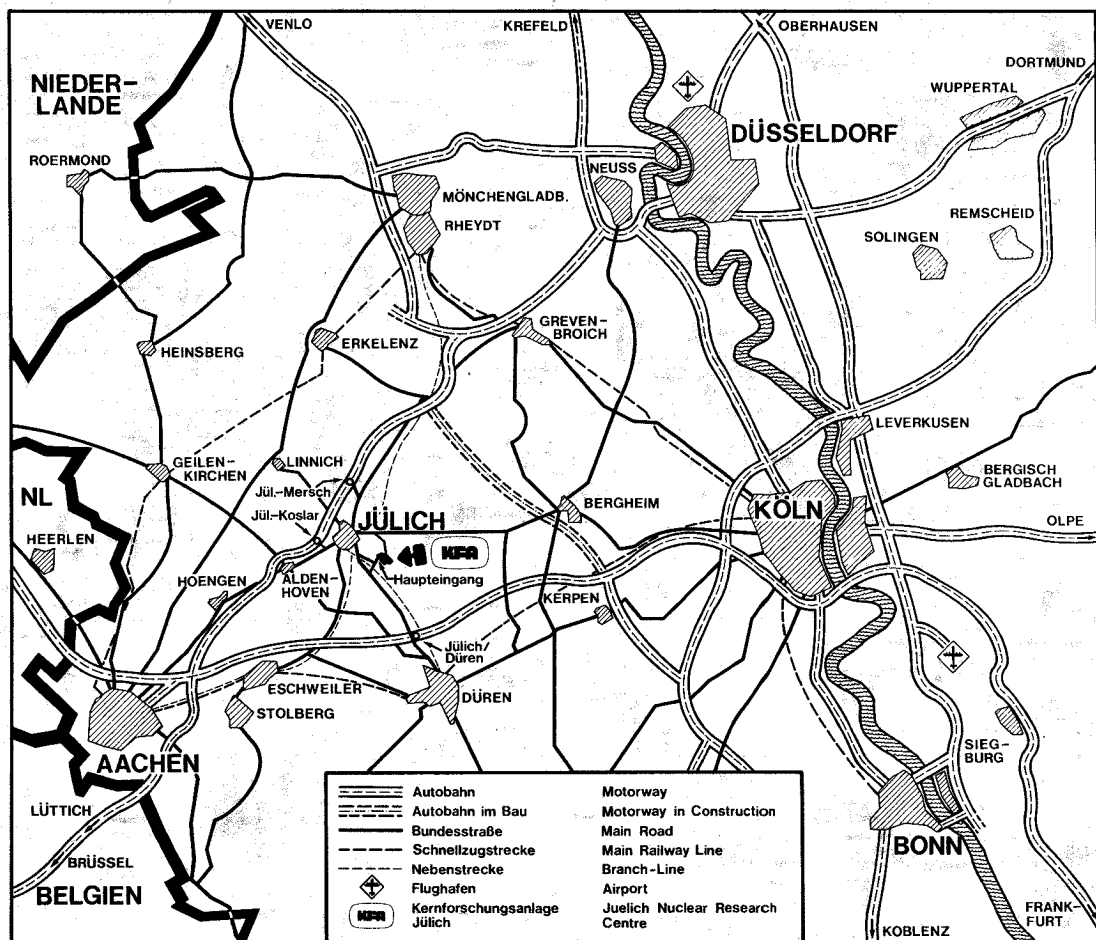
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Pseudostatistische Flugzeitbestimmung
des von Nickeloberflächen
desorbierenden Wasserstoffes**

von

B.-J. Schumacher

**Jüli - 1628
Dezember 1979
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1628

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-1628

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Pseudostatistische Flugzeitbestimmung des von Nickeloberflächen desorbierenden Wasserstoffes

von

B.-J. Schumacher

D 5 (Diss. Uni. Bonn)

Zusammenfassung:

Diese Arbeit enthält experimentelle Daten zur Winkelabhängigkeit des relativen Flusses, der mittleren Energie und des Geschwindigkeitsverhältnisses assoziativ desorbierender D_2 -Moleküle. Die Desorptionsanalysen mit Hilfe der Flugzeitmethode wurden durchgeführt an den Nickelflächen (111), (110), und $[9(111) \times (111)]$. Untersucht wurden Abhängigkeiten von der Schwefelbedeckung, der Orientierung, der Rauigkeit und der Temperatur der Oberflächen.

Generell gilt für die D_2 -Desorption von Nickelflächen, die auf einer Temperatur von 1143K gehalten werden, daß der Fluß der desorbierenden Moleküle stark vorwärts (zur Flächennormalen hin) gerichtet ist ($\cos^d \theta$ mit $2,5 \leq d \leq 6$), die mittlere Translationsenergie der Moleküle stark von der Desorptionsrichtung abhängt und die Form der Geschwindigkeitsverteilung ebenfalls eine Funktion des Desorptionswinkels ist. Wird die mittlere Energie der Moleküle durch die Temperatur einer Maxwell-Verteilung (d.h. $\langle E \rangle / 2 k_B = T_{\langle E \rangle}$) ausgedrückt, so findet man $T_{\langle E \rangle}(0^\circ) \cong 1,6 \cdot T_S$ (senkrechte Desorption) bis $T_{\langle E \rangle}(80^\circ) = 0,6 \cdot T_S$ (streifende Desorption), mit T_S = Oberflächentemperatur.

Die Winkelabhängigkeit der Energie gemessen an der (111)-Fläche unterscheidet sich von der an der (110)-Fläche gemessenen durch ein stärker stufenförmigen Verlauf zwischen den Grenzpunkten $T(0^\circ)$ und $T(80^\circ)$. Das Geschwindigkeitsverhältnis SR ist bei der (110)-Fläche weniger stark winkelabhängig (horizontaler Verlauf) und der Fluß zeigt einen nahezu linear abfallenden Verlauf zwischen 0° und 60° Desorptionswinkel.

Die gestufte Nickelfläche Ni $[9(111) \times (111)]$, deren Terrassen (111)-Flächen sind, zeigt in allen Winkelabhängigkeiten ein zur (111)-Fläche vergleichbares Verhalten, falls man die Spektren um ca. 3° verschoben übereinanderlegt, d.h. auf einen Zwischenwert zwischen Normalenvektor der Oberfläche und Normalenvektor der (111)-Terasse. Dies zeigt an, daß die Moleküle vornehmlich von den Terrassenflächen desorbieren und nicht senkrecht zu den Stufen.

Da die Winkelabhängigkeit der Desorption von mikroskopischen Kristallflächen aus bestimmt ist, folgt unmittelbar, daß die Rauigkeit der Oberfläche Einfluß auf die Winkelauflösung der Meßanordnung hat; d.h. die Winkelunschärfe von $0,3^\circ$ dieser Apparatur vergrößert sich gegebenenfalls beträchtlich.

Eine Schwefelkontamination an der Oberfläche hat weder Einfluß auf die generellen Erscheinungen noch auf die Form der Winkelabhängigkeiten bei Proben-temperaturen $T_s \geq 1000\text{K}$. Bei einer Meßserie am Ni(110)-Kristall konnte eine schwache Temperaturabhängigkeit der Effekte bei Temperaturen $T_s \leq 1000\text{K}$ gefunden werden.

In dieser Arbeit wird ein neues Modell diskutiert, daß in der Lage ist, die gemessenen Abhängigkeiten zu beschreiben. Es beinhaltet eine Mischung zweier Typen von Desorptionsplätzen. Zum einen sind es Plätze, aus denen die Desorption über eine Aktivierungsbarriere abläuft, der Rest hat diese Barriere nicht. Dem überlagert vermögen alle desorbierenden Moleküle Energie an den Kristall abzugeben, und zwar abhängig von Startenergie und Desorptionsrichtung.

Diese Arbeit enthält eine Abhandlung zur methodischen Weiterentwicklung von der konventionellen Flugzeitmethode zur pseudostatistischen Flugzeitmethode. Die Zeitauflösung konnte um einen Faktor 6 verbessert werden. Gleichzeitig verkürzte sich die Meßzeit real um einen Faktor 5-7.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	
1.1 Allgemeine Einführung	1
1.2 Spezielle Einführung	3
2. Problembeschreibung	6
2.1 Darstellung der Meßanordnung	6
2.2 Abhandlung zur TOF-Analyse	18
2.3 Begleitende Untersuchungsmethoden	28
3. Pseudostatistisches Flugzeitverfahren	
3.1 Einleitung	34
3.2 Prinzip und Formalismus	35
3.3 Praktische Anwendung	
3.3.1 Pseudoöffnungsfunktion	53
3.3.2 Störungen	56
3.3.3 Mechanische Chopper	57
3.3.4 Zeitablaufsteuerung und Chopperpräzision	60
3.3.5 Berechnung der Entfaltungsmatrix	67
3.4 Diskussion	70
4. Experimenteller Aufbau	
4.1 Mechanischer Teil der Apparatur	72
4.2 Detektor und Signalaufbereitung	74
4.3 Eichung der Apparatur	
4.3.1 Simulationsrechnungen	76
4.3.2 Messungen mit einer Knudsenzelle	77

4.4	Datenverarbeitung	79
4.5	Probenpräparation	
4.5.1	Probenanordnung	81
4.5.2	Oberflächenverunreinigungen	83
4.5.3	Oberflächenbeschaffenheit	86
5.	Ergebnisse	
5.1	Messungen an der Ni(111)-Fläche	89
5.2	Messungen an der Ni(110)-Fläche	93
5.3	Messungen an der gestuften Ni [9(111) x (111)] -Fläche	102
6.	Modellvorstellungen	
6.1	2-Parameter Modell	108
6.2	3-Parameter Modell	112
7.	Literaturverzeichnis	124

1. Einführung

1.1 Allgemeine Einführung

Eine wesentliche Motivation für die im folgenden dargestellten experimentellen Studien ist der bisher ungeklärte Zusammenhang von Adsorption, Desorption und Reflexion für das Verständnis der Wechselwirkung eines Gases mit einer Festkörperoberfläche. Die ersten theoretischen Überlegungen hierzu stammen bereits von Maxwell /1/, der das Problem in Analogie zu den optischen Phänomenen Adsorption, Emission und Reflexion behandelte. Seine Aussagen dazu lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Ein Bruchteil r der Oberfläche vermag die einfallenden Moleküle (Atome) zu adsorbieren und danach zu desorbieren, wobei die Zustandsverteilung (Geschwindigkeitsverteilung) der desorbierenden Partikel durch die Oberflächentemperatur bestimmt ist. Die Intensitätsverteilung ist proportional zum Kosinus des Desorptionswinkels (von der Flächennormalen gemessen). Der verbleibende Anteil $(1-r)$ der Oberfläche reflektiert die einfallenden Moleküle elastisch (spiegelnde Reflexion).

Knudsen /2/, /3/ folgerte aus Atomstrahlungsmessungen mit Quecksilberatomen, daß die Gesamtheit der Teilchen den Adsorptions-Desorptionsprozeß durchlaufen, d.h. $r = 1$ ist. Er formulierte auch anhand dieser Experimente das später nach ihm benannte Kosinus-Gesetz über die Intensitätsverteilung der reemittierten Partikel.

Gaede /4/ und Clausing /5/ ziehen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik hinzu, um im Falle des thermischen Gleichgewichts zu begründen, daß für die Gesamtheit der Moleküle und Atome, die die Oberfläche verlassen, das Kosinus-Gesetz gelten muß. Es wird nicht ausgeschlossen, daß auch elastisch reflek-

tierte Moleküle vorhanden sind. Würde nämlich das Kosinus-Gesetz für die Gesamtheit aller Teilchen nicht gelten, dann wäre es möglich, einen Hohlkörper so zu bauen, daß in ihm im Gleichgewicht inhomogene Teilchendichten aufträten. Dies würde eine Entropieabnahme bedeuten und stände so im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Comsa /6/, /7/ erläutert die Möglichkeiten der Abweichungen vom Kosinus-Gesetz und führt dabei Messungen des Reflexionsvermögens von LiF-Kristallen für Helium an, die von Estermann und Stern /8/ veröffentlicht wurden. Comsa kommt dabei zu den Folgerungen:

- a) Die Winkelverteilung von Atomen und Molekülen, die nach einem inelastischen Vorgang die Oberfläche verlassen, weicht von einer Kosinus-Verteilung ab. Sie ist stärker in Richtung der Flächennormalen ausgeprägt.
- b) Die Abweichung von der Kosinus-Verteilung ist gekoppelt mit dem Reflexionsvermögen (elastischer Prozeß), und zwar so, daß die Summe beider Verteilungen (Reflexion und Desorption) im Gleichgewicht eine Kosinus-Verteilung ergibt.

Im Jahre 1968 konnte Van Willigen /9/ experimentell für einige Metalle zeigen, daß desorbierender Wasserstoff eine stark vorwärts gerichtete Winkelverteilung besitzt. Er benutzte die Wasserstoff-Permeation durch Ni, Fe und Pd, um den Anteil der desorbierenden Moleküle isoliert zu betrachten.

Umfangreichere experimentelle Untersuchungen zum Gesamtproblem wurden von R.L. Palmer u.a. /10/ durchgeführt. Die Arbeitsgruppe hat die Streuung von He, H₂ und D₂ an Ni- und Ag(111)-Flächen gemessen und Desorption (inelastische Vorgänge) und Reflexion (elastische Vorgänge) unabhängig voneinander

analysiert. Die Autoren resümieren, daß eine Wechselbeziehung zwischen Reflexion, Adsorption und Desorption in der Art des Kirchhoffschen Strahlungsgesetzes der Optik besteht. Der Vorgang der Desorption ist nicht an eine Kosinus-Verteilung gebunden. R.L. Palmer und D.R. O'Keefe /11/ bestätigen die Gültigkeit des Kosinus-Gesetzes für die Gesamtheit der im Gleichgewicht an einer LiF-Fläche gestreuten He bzw. H_2 und Ar Teilchen in einem speziell auf diese Problemstellung hin ausgelegten Experiment.

1.2 Spezielle Einführung

Da aus Experimenten, wie sie bisher angesprochen wurden, keine weitere Aufhellung der komplexen Gas-Oberflächen-Wechselwirkung zu erwarten ist, ist es notwendig die Einzelvorgänge im Detail zu messen und zu beschreiben. Die erste in diese Richtung weiterführende experimentelle Studie wurde von Dabiri u.a. /12/ veröffentlicht. Sie untersuchten - in einer mit der von Van Willigen /9/ vergleichbaren Meßanordnung - die Desorption von H_2 und D_2 von einer polykristallinen Nickel-Oberfläche. Hier wurde nicht nur die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Desorptionswinkel gemessen, sondern auch erstmalig mit Hilfe von Flugzeitmessungen die mittlere Energie der desorbierenden Moleküle in Richtung der Flächennormalen bestimmt und mit Maxwell-Verteilungen verglichen. So wurde entdeckt, daß die Annahme von Maxwell /1/, über die Energie der Moleküle unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht gilt. Das Wechselwirkungsproblem zwischen den einzelnen Streuvorgängen ist damit nicht auf den Teilchenfluß zu beschränken. Comsa u.a. /13/ haben die kinetischen Eigenschaften des Desorptionsvorganges erneut experimentell untersucht und eine Apparatur konzipiert, die es gestattet, desorbierende Moleküle sowohl nach der Intensitätsverteilung als auch nach der Flugzeitverteilung in Abhängigkeit vom Desorptions-

winkel zu analysieren. Die ersten Messungen /13/ wurden am gleichen Desorptionssystem durchgeführt (Poly-Nickel als Probe und H_2 und D_2 als Gasarten), wie es Dabiri u.a. /12/ verwendeten. Ziel war es vergleichbare Ergebnisse zu haben und die Messung des Flusses, der mittleren Energie und der Kurvenbreite über alle Desorptionswinkel auszudehnen, um damit den entdeckten Effekt vollständig zu erfassen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Messungen an Nickel-Einkristallflächen. Die Gründe dafür sind zum einen, das Vorhandensein einer makroskopisch planen und im atomaren Bereich geordneten Fläche, und zum anderen die Möglichkeit den Struktureinfluß auf die Desorption analysieren zu können.

Vorgestellt werden die Winkelabhängigkeit des Flusses, der mittleren Energie und des Geschwindigkeitsverhältnisses (ein Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung) für die Desorption von D_2 -Molekülen von folgenden Einkristallflächen:

- 1) (110) in zwei zueinander senkrechten Richtungen des Azimuts
- 2) (111) für verschiedene Schwefelbedeckungen
- 3) $[9(111)x(111)]$ senkrecht zu den Stufen für $-80^\circ \leq \theta \leq +80^\circ$.

Im folgenden wird das Meßprinzip der Flugzeitmessung dargestellt. Es folgt dann eine kurze Abhandlung über die Analyse der Flugzeitdaten und eine kurze Beschreibung der begleitenden Untersuchungsmethoden. Das anschließende Kapitel informiert ausführlich über die Anwendung eines Korrelationschoppers. Dieses pseudostatistische Verfahren ermöglicht eine unmittelbare Messung der Geschwindigkeitsverteilung bei vernachlässigbarer Faltung der Spektren.

Das Kapitel "Experimentelle Anordnung" enthält sowohl Details zum mechanischen Aufbau der Apparatur als auch Informationen zu Eichmessungen und Simulationsrechnungen. Hinzu kommen Datenverarbeitung und Probenpräparation.

Nachdem die Meßergebnisse dargestellt sind, folgt ein Kapitel zu den verschiedenen Modellvorstellungen. In Kapitel 6.2 wird ein neues Modell gezeigt, das alle experimentell ermittelten Zusammenhänge recht gut beschreibt.

2. Problembeschreibung

In dieser Arbeit ist angestrebt, auf experimentellem Wege folgende kinetische Eigenschaften der assoziativen Desorption des Deuteriums von Nickel-Oberflächen zu ermitteln:

- i) Den Fluß $N(\theta, \phi)$ der desorbierenden Moleküle in den Halbraum vor der Oberfläche (θ = polarer, ϕ = azimuthaler Desorptionswinkel)
- ii) Die Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden Moleküle als Funktion von θ und ϕ .
- iii) Korrelationen der gemessenen Effekte mit der geometrischen Oberflächenbeschaffenheit, der atomaren Oberflächenstruktur oder chemischen Zusammensetzung der Oberflächen.

Die Informationen zu i) und ii) werden mit dem Flugzeitexperiment gewonnen. iii) kann mit begleitenden Messungen am Auger-Elektronen-Spektrometer (AES) und einer Elektronenbeugungsanordnung langsamer Elektronen (bekannt unter LEED: low-energy-electron-diffraction) geklärt werden. Hinzu kommen lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen vor und nach dem Einbau in die Apparatur.

2.1 Darstellung der Meßanordnung

Die einkristalline Probe ist als 0,3 bis 0,5 mm dünne Scheibe mit einem Durchmesser von 7 bis 10 mm präpapiert (siehe Abb. 9b). Diese Scheibe ist auf eine Röhre aufgeschweißt, die mit einem von der übrigen Apparatur getrennten Gashochdrucksystem (bis 1,5 bar) verbunden ist. Durch dieses Gassystem wird Deuterium mit einem Druck von ca. 1 bar an die Probeninnenseite gebracht und dissoziiert. Befindet sich der Kristall auf genügend hoher Temperatur

(hier in der Regel 1143K), so wird Deuterium im Kristall gelöst und kann im Kristallgitter diffundieren. Da ein ständiges Druckgefälle zur Hauptkammer hin besteht, setzt Permeation ein; d.h. auf der in die Hauptkammer gerichteten Oberfläche assoziiert das Deuterium und desorbiert in molekularer Form. Dieses Vorgehen gewährleistet, Desorption in reiner und isolierter Form untersuchen zu können. Ist die Anzahl der so desorbierten Moleküle gering ($\leq 10^{17}$ Moleküle pro Sekunde und cm^2), dann kann man annehmen, daß die Einzeldesorptionsvorgänge unabhängig voneinander ablaufen, d.h. insbesondere vernachlässigbar wenige Stöße zwischen den Molekülen eintreten und die zwischenzeitlich eingenommenen Adsorptionsplätze für die nachrückenden Teilchen wieder frei sind.

Dies folgt aus Messungen von Lapujoulade u.a. /53/, die aus Temperatur kontrollierten Desorptionsanalysen am System $\text{H}_2/\text{Ni}(111)$ die Desorptionsrate von Wasserstoff als Funktion der Temperatur T und Belegungsdichte N bestimmt haben. Die Anzahl von 2-atomigen Molekülen, die pro Zeiteinheit die Oberfläche verlassen, ist gegeben durch die Arrhenius-Gleichung

$$R_d = N^2 k_2 \exp \cdot (- E_d/k_B T) \quad (1)$$

wobei $k_2 (= 0,2)$ Frequenzfaktor 2. Ordnung

$E_d (\cong 1\text{eV})$ Aktivierungsenergie der Desorption.

Ersetzt man R_d durch die Permeationsrate ($< 10^{17}$) und bestimmt die mittlere Belegungsdichte N , so erhält man $N \cong 10^{11}$ oder 10^{-4} Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff während der Messung.

Da die Probe um eine in der Probenoberfläche liegende Achse drehbar ist, genügt ein feststehendes Blendensystem um die desorbierten Moleküle winkel

auflösend zu untersuchen. Die Raumwinkelbegrenzung wird durch zwei Blenden hergestellt. Die erste Blende trennt die Probenkammer von der Rotorkammer. Die zweite Blende sitzt unmittelbar vor dem Detektor. Ein konisch zulaufendes ungefähr 10 cm langes Rohr mit größerem Durchmesser als die Detektorblende stellt die Verbindung zwischen Rotorkammer und Detektorkammer dar. Dargestellt ist dies schematisch in Abb. 1.

Die desorbierende Gasmenge gelangt zum überwiegenden Teil in die Hauptkammer. Hier wird das Gas durch entsprechend dimensionierte Pumpen abgesaugt (s. Abb. 1), so daß die aus dem umgebenden Restgas auf die Probenfläche treffende Molekülzahl gegenüber der mittleren Desorptionsrate vernachlässigbar ist. Der Druck kann bei $\sim 10^{-6}$ Pa gehalten werden, was einer Auftreffrate von $\sim 10^{13}$ Molekülen pro Sekunde und cm^2 entspricht.

Die erste Blende, die eine Breite von 0,43 mm und eine Höhe von 4,5 mm hat, läßt von der Gesamtgasmenge einen sehr kleinen Anteil in die nächste Kammer eindringen. Von der ersten Blende in ~ 570 mm Entfernung befindet sich die kreisförmige Detektorblende von 3 mm Durchmesser. Das hat zur Folge, daß der ausgeblendete Strahl nahezu parallel fliegende Moleküle enthält. Die Strahldivergenz liegt bei $0,34^\circ$ in der Horizontalen und $0,75^\circ$ in der Vertikalen. Die Winkelauflösung von der Probe aus betrachtet ist demnach kleiner $0,8^\circ$ und wird somit ausschließlich durch die mechanische Genauigkeit des Manipulators und die Unebenheit der Probenoberfläche bestimmt.

Der vom Mittelpunkt der Probe aus gesehene größte Öffnungswinkel des Strahls ist durch die Detektorblende, die von der Probe ca. 620 mm entfernt ist, zu $0,28^\circ$ gegeben. Damit ist der durch die Anordnung ausgeblendete Raumwinkel $\leq 1,8 \cdot 10^{-5}$ Sterad. Von der Probenfläche sieht der Detektor durch das Blendensystem in Abhängigkeit vom Anstellwinkel (Drehung um die Vertikale

mit θ von der Flächennormalen gemessen) ein Fläche

$$F = 2,3 / \cos \theta \text{ mm}^2$$

Aus Permeationsmessungen von W. Krebs /14/ an gleichartigen Proben erwartet man eine Desorptionsrate von $2,5 \cdot 10^{16}$ D_2 -Molekülen pro Sekunde und cm^2 . Diese Angabe gilt für Deuteriumpermeation durch eine 0,3 mm dicke Nickelscheibe bei einem Druck von 1bar auf die Probeninnenseite und einer Proben-temperatur von 1143K.

Unter Vorgriff auf ein in Kap. 5 herausgestelltes Resultat über die stark in Richtung der Flächennormalen ausgeprägte Desorptionsverteilung lassen sich nun Teilchenzahlen angeben, die vom obengenannten Blendenystem für einen gegebenen Anstellwinkel der Probe erfaßt werden. Gibt man näherungsweise die Desorptionsverteilung mit

$$I_{\text{des}}(\theta) \propto I_0 \cdot \cos^n \theta \quad (2)$$

mit $3 \leq n \leq 5$

an, integriert die Intensität über den ausgeblendeten Raumwinkel und berücksichtigt die vom Detektor gesehene Probenfläche, so erhält man:

$$\leq 6,9 \cdot 10^9 \text{ Moleküle/sec} \quad \text{bei } \theta = 0^\circ$$

und

$$\leq 2,5 \cdot 10^8 \text{ Moleküle/sec} \quad \text{bei } \theta = 80^\circ$$

Diese Zahlenwerte entstammen folgender Überlegung:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Raumwinkel: } &= \frac{\text{Querschnittsfläche der Detektorblende}}{\text{Abstandsquadrat (Probe-Blende)}} \\ &= 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Sterad} \end{aligned}$$

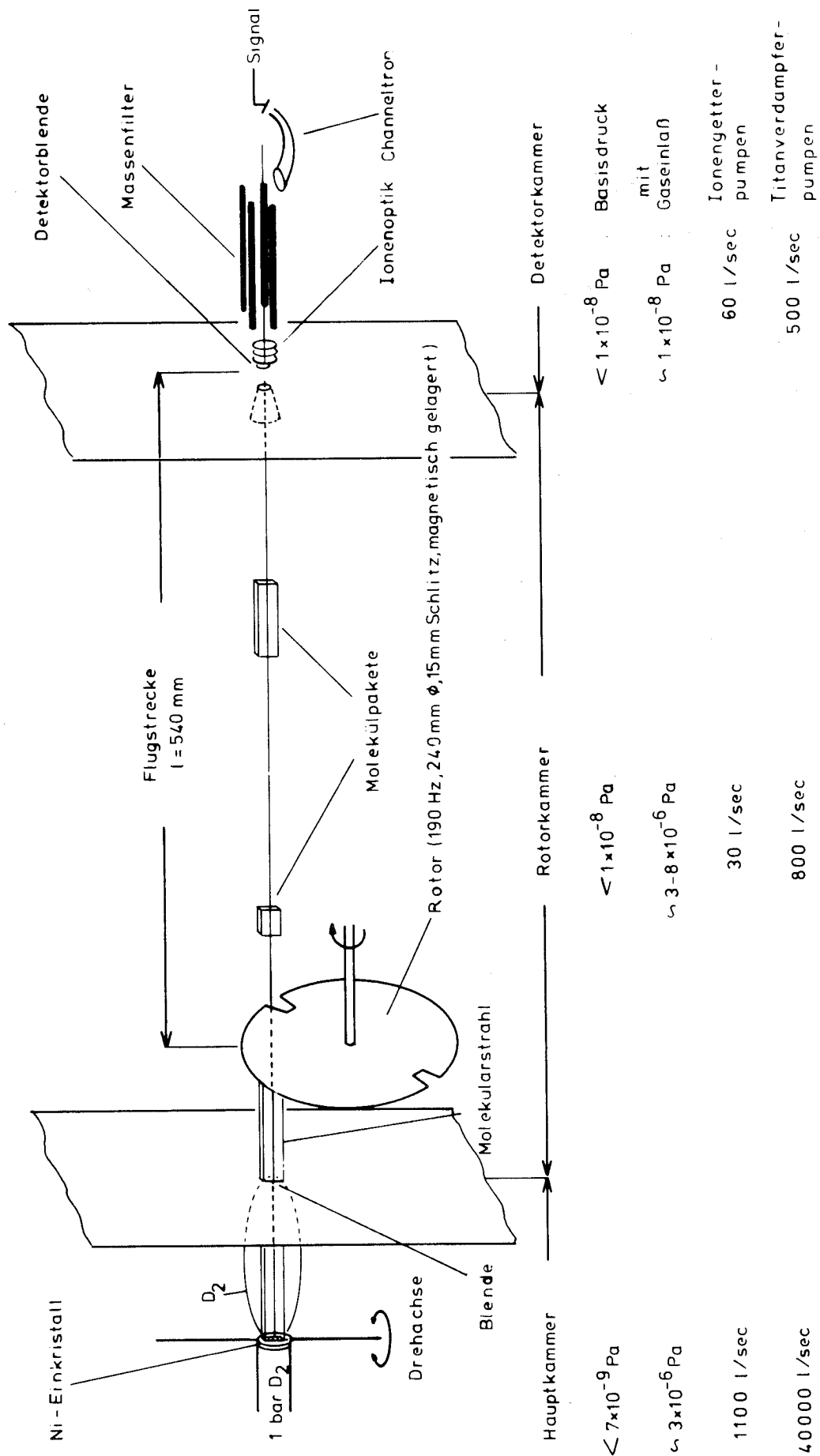


ABB. 1 Schematische Darstellung des Flugzeitexperimentes
(hier mit konventionellem Chopper)

2. Raumwinkelintegral über die Intensitätsverteilung (normiert) für $\theta = 0^\circ$

$$I(d\Omega)|_{\theta=0^\circ} = I_0 \cdot \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_0} \cos^n \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^n \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi} \cdot F_{\text{des}}(\theta=0^\circ)$$

$$= I_0 \cdot F_{\text{des}} \cdot (1 - \cos^{n+1} \theta_0) \quad (3)$$

mit $\theta_0 = 1/2 \times \text{Öffnungswinkel}$

$$= 0,14^\circ$$

$$F_{\text{des}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$I_0 = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle/sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$n \cong 3$$

damit

$$I(d\Omega)|_{\theta=0^\circ} = 6,9 \cdot 10^9 \text{ Moleküle/sec (s.o.)}$$

für

$$\theta = 80^\circ$$

$$I(d\Omega)|_{\theta=80^\circ} = I_0 \cdot \frac{\int_0^{\Delta\phi} \int_{80-\theta_0}^{80+\theta_0} \cos^n \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^n \theta \sin \theta \, d\theta \, d\phi} \cdot F_{\text{des}}(\theta=80^\circ) \quad (3')$$

$$= I_0 \cdot \frac{\Delta\phi}{360^\circ} F_{\text{des}}(80^\circ) \cdot [\cos^{n+1}(80-\theta_0) - \cos^{n+1}(80+\theta_0)]$$

mit

$$\Delta\phi = 0,28^\circ$$

$$F_{\text{des}} 80^\circ = 2,3/\cos 80^\circ \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

damit

$$I(d\Omega)|_{\theta=80^\circ} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ Moleküle/sec}$$

Der so ausgeblendete Desorptionsstrahl soll nun die bereits angesprochenen Informationen über die Winkelverteilung des Flusses, über die Strahlenergie und die Geschwindigkeitsverteilung liefern.

Hier stößt man auf ein häufig auftretendes Problem, die Translationsenergie von Neutralteilchen zu messen, ohne energieuflösende Detektoren zur Verfügung zu haben. In vielen Fällen lassen sich Monochromatoren einsetzen, wie etwa Beugungseinrichtungen mit definierten Kristallen (z.B für Neutronen) oder Fizeau-Selektoren (für Moleküle, Atome und Neutronen). Bei einem Fizeau-Selektor sind mehrere Chopperscheiben so hintereinander auf einer rotierenden Achse montiert, daß für eine bestimmte Drehfrequenz der Achse nur Teilchen eines selektierten Geschwindigkeitsintervalles das Schlitzsystem passieren können. Hat man es mit einer breiten Energieverteilung zu tun oder mit geringen Strahlintensitäten, was beides in diesem Experiment zutrifft, so ist offensichtlich, daß Messungen mit Monochromatoren (auf engen Energieintervallen) sehr langwierig und damit störanfällig sind. Die Fizeau-Methode wird empfindlich durch Intensitätsschwankungen gestört.

Eine alternative Lösung ist in solchen Fällen die Flugzeitmethode. Das Prinzip besteht darin, daß Teilchen mit verschiedener Geschwindigkeit eine fest vorgegebene Flugstrecke in verschiedenen Zeiten durchqueren. Gibt man die Flugstrecke den Molekülen für eine kurze Zeit frei, so werden sie gemäß ihrer Geschwindigkeitsverteilung zu unterschiedlichen Zeitpunkten am Detektor, der das Ende der Flugstrecke markiert, ankommen. Um aus einer solchen Messung brauchbare Informationen über die wahre Geschwindigkeitsverteilung zu bekommen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- i) Die Zeit, während der die Teilchen auf die Flugstrecke gelangen können, muß klein sein gegenüber ihrer mittleren Flugzeit.

- ii) Die Nachweiswahrscheinlichkeit der Partikel im Detektor muß in fester und bekannter Relation zur Geschwindigkeit der Teilchen stehen.
- iii) Die Nachweiswahrscheinlichkeit darf nicht von den auftretenden Intensitätsschwankungen abhängen.

Führt man ein Flugzeitexperiment zyklisch durch; d.h. gibt man die Flugstrecke in regelmäßigen Abständen für den Teilchenstrahl frei, so muß man zudem fordern:

- iv) Der Zeitabstand zweier aufeinander folgender Molekülpakete (s. Abb. 1) soll größer sein als die Flugzeiten der langsamsten zur Intensität noch beitragenden Teilchen.

Aus dem nahezu parallelen Molekularstrahlbündel werden mit Hilfe eines mechanischer Choppers in regelmäßigen Abständen kurze Molekülpakete herausgetrennt. Am Ende der Flugstrecke der Länge l wird ein kleiner Teil der D_2 -Moleküle gemäß ihrer Ionisationswahrscheinlichkeit durch Elektronenstoß ionisiert. Die so entstehenden Ionen werden in einem nachfolgenden Quadrupolmassenfilter vom Restgasuntergrund (vor allem He und H_2) getrennt und nach der Pulszählmethode von einem Channeltron aufgenommen.

Da ein Molekül nicht nur an einem festen Ort l_0 , sondern in einem Bereich $l_0 \pm \Delta l$ (wobei $\Delta l \ll l_0$), der von der Geometrie des Ionisationsvolumens abhängt, ionisiert werden kann, ist es offensichtlich, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit von der Aufenthaltsdauer im Bereich $(l_0 \pm \Delta l)$ abhängt und damit von der Geschwindigkeit.

Ist die Elektronenstromdichte längs der Strahlachse im Bereich $(l_0 \pm \Delta l)$ nicht wesentlich inhomogen, so kann man für die Nachweiswahrscheinlichkeit annehmen, daß sie umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit des Moleküls ist, in Zeichen:

$$w(D_2, v) = \frac{\alpha}{v} \quad (4)$$

oder nach Foner /15/:

$$w(v) = \frac{i_e \cdot \sigma \cdot d}{1,6 \cdot 10^{-19} A v} \quad (4')$$

mit

- i_e - Elektronenstrom in Ampere
- σ - Streuquerschnitt für den Ionisationsprozess
- d - Wirkungsbereich = $2 \times \Delta l$ [cm]
- A - Elektronenstrahlquerschnitt hier:
d x Molekularstrahldurchmesser [cm²]
- v - Molekülgeschwindigkeit

z. B. mit

$$\begin{aligned} i_e &= 2 \text{mA}; \sigma \cong 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2; d = 0,8 \text{ cm}; A = 0,24 \text{ cm}^2 \\ v &= 4 \cdot 10^5 \text{ cm/sec} \quad \text{folgt.} \\ w &= 1,04 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Da nicht alle Ionen in den Massenfilter gelangen und bei gegebener Auflösung nicht alle den Massenfilter passieren und die Nachweiswahrscheinlichkeit des Channeltrons nicht eins ist, liegt die Gesamtnachweiswahrscheinlichkeit sicher unter dem oben genannten Wert und ist nach Vergleich mit den tatsäch-

lich gemessenen Intensitäten bei $1 \cdot 10^{-6}$ anzunehmen.

Die in den Halbraum desorbierenden Moleküle passieren eine erste Blende. An der Öffnung werden Moleküle höherer Geschwindigkeit bevorzugt. Die Geschwindigkeitsverteilung in einem Molekülpaket (s. Abb. 1) hinter einer solchen Öffnung unterscheidet sich von der in einem Hohlkörper um einen Gewichtungsfaktor, der proportional zur Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Öffnung ist, d.h.

$$f_{\text{Strahl}}(v) \cdot dv \propto v \cdot f_{\text{Volumen}}(v) dv \quad (5)$$

Um an eine bekannte Verteilung für ein ideales Gas in einem Volumen mit einer eingeschlossenen Teilchenzahl N anzuknüpfen, sei an dieser Stelle die Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung angeführt:

$$f_{\text{Maxwell-Volumen}}(v) dv = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \underbrace{\exp\left\{-\frac{mv^2}{2k_B T}\right\}}_{F(v)} dv \quad (6)$$

mit

m - Teilchenmasse

T - Gastemperatur

v - Geschwindigkeit

k_B - Boltzmann - Konstante

Unter einer Verteilungsfunktion versteht man z.B. die in (6) auftretende Exponentialfunktion $F(v)$, die aus der Statistik für ein ideales Gas ableitbar ist. Die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl ergibt sich mit (5) zu

$$dn(v) = f_{\text{Strahl}} dv = \text{Konst.} \cdot v \cdot v^2 F(v) dv \quad (7)$$

wobei im folgenden $F(v)$ als unbekannte Verteilungsfunktion zu betrachten ist; d.h. der Term v^2 wird aus der Maxwell-Verteilung übernommen. dn gibt die Teilchenzahldichte innerhalb eines Geschwindigkeitsintervalles an.

Geht man zum Flugzeitexperiment über, so ist eine Transformation von (7) in den Zeit-Raum vorzunehmen. Gesucht ist die zeitabhängige Teilchenzahldichte dn in der Entfernung l vom Chopper bei vernachlässigbar kleiner Öffnungszeit (s.o.). Aus (7) wird mit $v = l/t$

$$dn(t) = \text{Konst.} \cdot \frac{l^4}{t^5} F\left(\frac{l}{t}\right) dt \quad (8)$$

Ist die Chopperöffnungszeit in der Größenordnung der mittleren Flugzeiten, so hat man (8) zu ersetzen durch das Faltungsintegral über die Öffnungsfunktion

$$dn^*(t) = \text{Konst} \left\{ \int_0^t G(t_c) \cdot F\left(\frac{l}{t-t_c}\right) \frac{l^4}{(t-t_c)^5} dt_c \right\} dt \quad (9)$$

wobei t_c die Zeitachse für die Öffnungsfunktion ist und $G(t_c)$ die Öffnungsfunktion des Choppers darstellt (siehe Abb. 2).

Gl. (9) läßt sich nicht für beliebige $G(t_c)$ und $F\left(\frac{l}{t-t_c}\right) = F(v)$ nach $F(v)$ auflösen. Eine Auflösung des Faltungsintegrals für $G(t_c)$ -Rechteckfunktion und $F(v)$ -Maxwell-Verteilung ist bei Foner /15/ abgehandelt.

Um die zu erwartenden Spektren besser zu verstehen, sind noch Überlegungen zu den vom Experiment gelieferten Daten anzufügen. Die Messung beruht auf der Pulszählmethode; d.h. aus dem Detektor kommt eine Information, die proportional zur Teilchenzahldichte pro Zeiteinheit ist. Trägt man diese In-

formation mit Hilfe eines Vielkanalanalysators zeitabhängig auf, und zwar so, daß $t = 0$ mit dem Öffnungszeitpunkt des Choppers zusammenfällt, so erhält man

$$\text{Signal}(t) \cong \frac{dn^*(t)}{dt} \quad (10)$$

die zeitliche Ableitung von (9) zu allen Zeitpunkten t_i . Weiter ist die $1/v$ -abhängige Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektoranordnung zu berücksichtigen. Zusammengenommen liefert ein Spektrum im Vielkanalanalysator (VKA) eine Information, die wie folgt dargestellt werden kann:

$$z^*(t_i) = \frac{dn^*}{dt}(t_i) = \text{Konst.} \int_0^{t_i} G(t_c) \cdot F\left(\frac{1}{t_i - t_c}\right) \cdot \frac{1^3}{(t_i - t_c)^4} dt_c \quad (11)$$

wobei i - i -te Kanal im VKA

und t_i - mittlere Zeit, die dem i -ten Kanal entspricht.

Eine für alle t_i während einer Periodendauer aufgetragene Kurve gemäß Gl.(11) nennt man kurz TOF-Spektrum (TOF: = time -of-flight).

Betrachtet man folgende Chopperanordnung: Eine Chopperscheibe mit 114 mm Radius (gerechnet bis Eintrittsspaltmitte) rotiert mit 185 Hz. Am Außenrand der Scheibe befinden sich symmetrisch gegenüberliegend zwei Aussparungen (Schlitze) der Breite 14,3 mm, die an der 0,43 mm breiten Eintrittsöffnung vorbeilaufen. Dann ergibt sich eine trapezförmige Öffnungsfunktion mit einer Basisbreite von 111 μsec (siehe Abb. 2a).

Aus der Drehzahl ergibt sich eine Periodendauer (Zeit zwischen zwei Molekulpaketen) von $\sim 2700 \mu\text{sec}$. Zudem hat dieser Chopper eine Transmission von 4 %. Transmission zusammen mit der Nachweiswahrscheinlichkeit ($\sim 10^{-6}$) ergeben

mit den Resultaten aus (2) und (3) folgende Zählraten im Nutzsignal:

5 - 10 Moleküle/sec für Messungen unter $\theta = 80^\circ$

und

100-150 Moleküle/sec für Messungen unter $\theta = 0^\circ$

Bei einer Kanalbreite von 10 μsec bekommt man Meßzeiten bis zu 6 Stunden unter flachen Desorptionswinkeln ($\theta = 80^\circ$), um ein brauchbares TOF-Spektrum aufzuzeichnen. Diese Meßzeiten beruhen auch darauf, daß der große Gasanfall von der Probe ($\sim 10^{-3}$ Pa 1/sec) trotz großer Pumpleistungen und Dreikammersystem zu einem Untergrund beiträgt, der bezogen auf den Kanal mit dem größten Signalanteil, dieses Signal um den Faktor 20 übersteigt (für $\theta = 80^\circ$).

2.2 Abhandlung zur TOF-Analyse

Die geringen Zählraten und damit verbundenen langen Meßzeiten zwingen bei der Auswahl der Öffnungszeiten des Choppers zu einem Kompromiß, wie er im vergangenen Kapitel bereits dargestellt ist. Das bedeutet, daß an Stelle des nach $F(v)$ auflösbaren Ausdrucks (8) das nicht lösbare Faltungsintegral Gl. (9) oder in korrekter Form Gl. (11) tritt. Das Faltungsintegral enthält alle wesentlichen Informationen, deren Herauslösung nun mit Hilfe der Laplace-Transformation den Betrachtungen von Moran /16/ und Kenney /17/ folgend dargestellt wird.

Zur Vereinfachung wird angenommen, daß die in Wahrheit trapezförmige Öffnungsfunktion durch eine Rechteckfunktion zwischen $t_c = 0$ und t_{c0} angenähert werden kann.

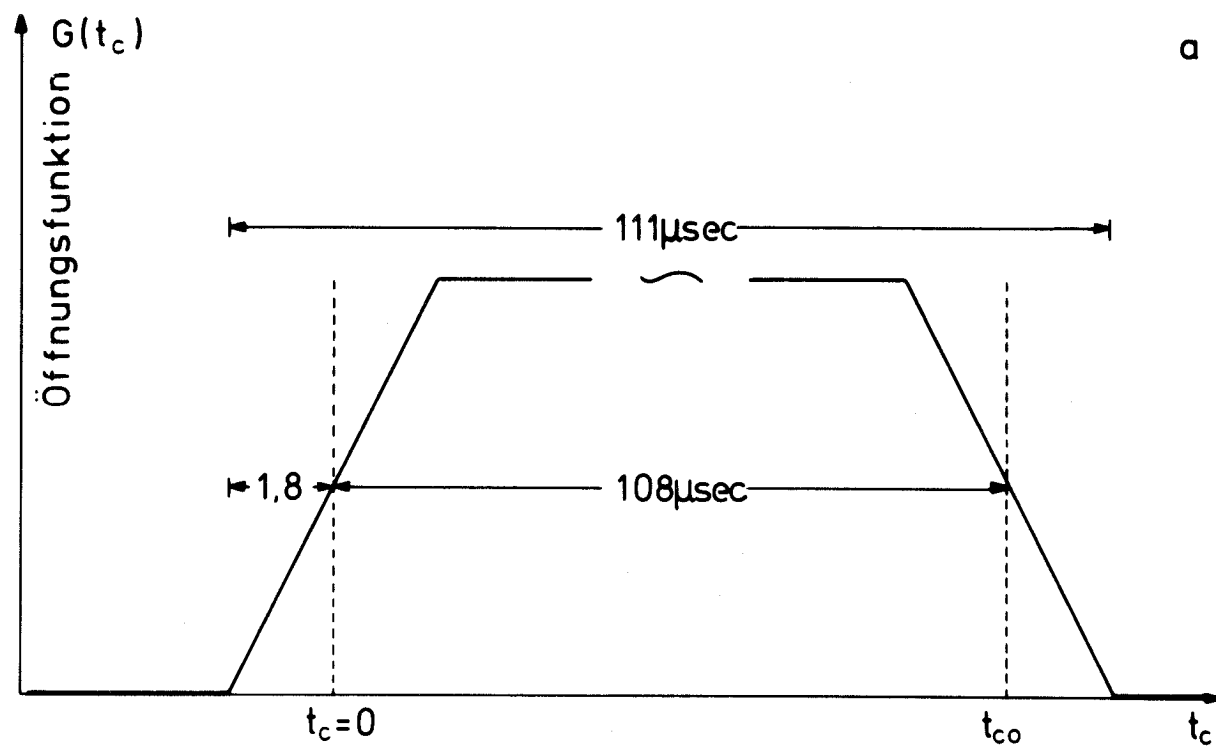
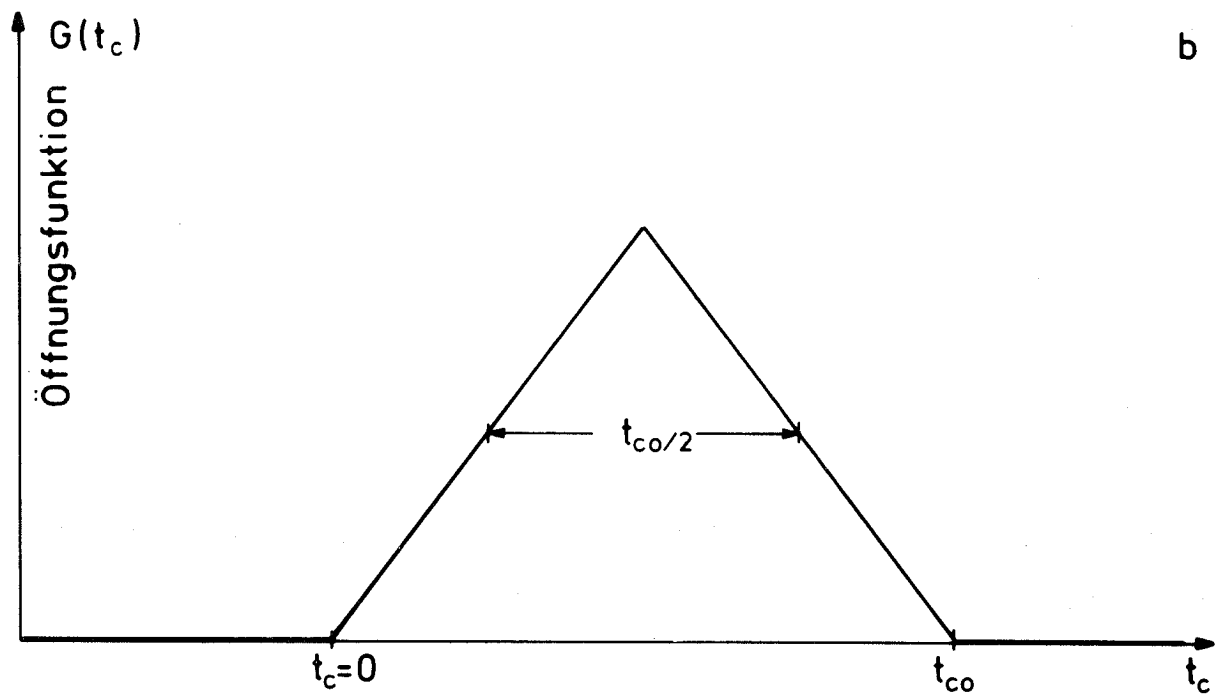


ABB. 2 Chopperöffnungsfunktionen a) beim konventionellen Chopper
b) beim Korrelationschopper

In Zeichen

$$G(t_c) = \begin{cases} 0 & \text{für } t_c < 0 \\ A_0 = 1 & \text{für } 0 \leq t_c \leq t_{co} \\ 0 & \text{für } t_c > t_{co} \end{cases} \quad (12)$$

in diesem Fall $t_{co} = 108 \mu\text{sec}$.

Es seien zuerst einige Definitionen im Zusammenhang mit der Laplace-Transformation angeführt (siehe dazu auch G. Doetsch /18/).

Das Laplace-Integral für eine Funktion $f(t)$ ist gegeben durch

$$\int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt = F(s) \quad (13)$$

wobei, falls das Integral konvergiert, $F(s)$ als Laplace-Transformation von $f(t)$ definiert ist.

$$L(f(t)) = F(s) \quad (13')$$

Hat man zwei L-Integrale

$$F_1(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f_1(t) dt; \quad F_2(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f_2(t) dt$$

so ist

$$F_1(s) \cdot F_2(s) = F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (14)$$

wieder ein L-Integral, dessen Originalfunktion $f(t)$ sich aus $f_1(t)$ und $f_2(t)$ wie folgt zusammensetzt:

$$f(t) = \int_0^t f_1(\tau) f_2(t-\tau) d\tau = f_1 * f_2 \quad (15)$$

Man nennt das Integral (15) die Faltung von f_1 und f_2 .

Betrachtet man nun Gl. (11) und vergleicht $G(t_c)$ mit $f_1(\tau)$ und $F(\frac{1}{t_i - t_c})$.

$(\frac{1}{t_i - t_c})^3 = \hat{F}(t - t_c)$ mit $f_2(t - \tau)$ so erkennt man, daß Gl. (11) eine Faltung gemäß Definition (15) ist, wodurch die aus der Theorie zur Laplace-Transformation gewonnenen Sätze zur Anwendung kommen können. Danach kann man schreiben

$$L(f_1 * f_2) = L(f_1) \cdot L(f_2) \quad (16)$$

damit ergibt die Laplace-Transformation von (11):

$$Z^*(s) = A(s) \cdot H(s) \quad (17)$$

mit

$$Z^*(s) = L\{z^*(t)\}$$

$$A(s) = L\{G(t_c)\}$$

$$H(s) = L\{F(\frac{1}{t - t_c}) \cdot (\frac{1}{t - t_c})^3\}$$

Man erhält die gesuchte Verteilungsfunktion $F(v)$ über die inverse Transformation von (17):

$$F(v) = F(\frac{1}{t - t_c}) = \frac{(t - t_c)^4}{1^3} L^{-1}(Z^*(s)/A(s)) \quad (18)$$

mit

$$v = \frac{1}{t - t_c}$$

Um nun $L^{-1} (Z^*(s)/A(s))$ zu bestimmen, ist es notwendig die Laplace-Transformierte einer Rechteckfunktion zu kennen. Später wird auch die Laplace-Transformierte einer Dreiecksfunktion benötigt. Dazu kann man schreiben nach (13):

$$\begin{aligned} A(s) &= \int_0^{\infty} G(t_c) e^{-st_c} dt_c \\ &= \int_0^{t_{co}} A_0 e^{-st_c} dt_c \quad \text{aus (12)} \\ &= \frac{A_0}{s} (1 - e^{-st_{co}}) \quad \text{mit } A_0 = 1 \end{aligned} \quad (19)$$

$$A(s) = \frac{(1 - e^{-st_{co}})}{s}$$

Weiter ergibt:

$$\frac{1}{A(s)} = \frac{s}{1 - e^{-st_{co}}} = s \cdot \sum_{r=0}^{\infty} e^{-rst_{co}} \quad (20)$$

Eingesetzt in (18) folgt:

$$F(v) = \frac{1^4}{v^4} \cdot \frac{1}{1^3} L^{-1} \left\{ Z^*(s) \cdot s \cdot \sum_{r=0}^{\infty} e^{-rst_{co}} \right\} \quad (21)$$

Mit $\mu = \frac{1}{v}$ und Bildung der inversen Transformation auf der rechten Seite von (21) folgt:

$$F(v) = 1^{-3} \mu^4 \sum_{r=0}^{\infty} \frac{d}{d\mu} z^*(\mu - rt_{co}) \quad (22)$$

wobei $z^*(\mu - rt_{co})$ ein Punkt aus dem TOF-Spektrum an der Stelle $t_i = \mu - rt_{co}$ ist. Damit ist das Faltungsintegral (11) nach $F(v)$ aufgelöst. Da aber ein

TOF-Spektrum aus einer Ansammlung von Einzelereignissen (Pulsen) besteht und die Kanalinhalte der Poisson-Statistik unterworfen sind, ist die experimentell ermittelte Funktion $z^*(t_i)$ nicht glatt und somit nur näherungsweise differenzierbar. Da nun eine Vielzahl (im Idealfall unendlich viele Ableitungen) zu einem Funktionswert $F(v_i)$ beitragen, summieren sich auch geringe Fehler in den Ableitungen zu einem unerträglichen Gesamtfehler. Aus diesem Grund werden mit Hilfe der Verteilungsfunktion $F(v)$ (Gl. (22)) Geschwindigkeitsmomente niedriger Ordnung berechnet. Dies beinhaltet eine Integration über $F(v)$, wodurch, wie die Ausführungen (s.u.) zeigen, die Differentiation aufgehoben wird.

Betrachtet man den Fluß pro Raumwinkeleinheit der Größe v^p der Molekülgeschwindigkeit in eine definierte Richtung, so ist ein solcher Fluß gegeben durch

$$M_p = \int_0^{\infty} F(v) \cdot v^3 v^p dv \quad (23)$$

das p -te Moment der Geschwindigkeitsverteilung $F(v)$ mit $p = 0, 1, 2, \dots$

Für $p = 0$ ist (23) identisch mit dem durch das Integral über (7) für alle v gegebenen totalen Teilchenfluß in ein Raumwinkelement. M_1 ist proportional zum mittleren Impuls des Strahles und M_2 ist proportional zur mittleren Energie. Folgende Definitionen gelten:

i) Teilchenfluß: $= \phi = C \cdot M_0$, wobei C im allgemeinen unbestimmbar bleibt

ii) mittlere Geschwindigkeit: $= \langle v \rangle = M_1/M_0$

iii) mittlere Energie: $= \langle E \rangle = 1/2 m \cdot M_2/M_0$

mit m -Molekülmasse

iv) Geschwindigkeitsverhältnis: = SR (für speed ratio)

$$\begin{aligned} SR &= \frac{1}{\langle v \rangle} \left[\int_0^{\infty} F(v) \cdot v^3 (v - \langle v \rangle)^2 dv / \int_0^{\infty} F(v) v^3 dv \right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{2\langle E \rangle}{m(\langle v \rangle)^2} - 1 \right]^{1/2} = \left[\frac{M_0 M_2}{M_1^2} - 1 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (24)$$

Die Größe SR ist ein Maß für die Ausbreitung der Teilchengeschwindigkeiten normiert auf die mittlere Geschwindigkeit. Man kann in Zeichen auch schreiben

$$SR = \frac{\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle^{1/2}}{\langle v \rangle} \quad (24')$$

wobei die Klammern $\langle \rangle$ jeweils die thermodynamische Mittelwertbildung bedeutet.

Teilweise wird auch folgende in der Praxis unhandlichere Version benutzt:

$$\begin{aligned} SR^* &= \frac{1}{\langle v \rangle} \left[\int_0^{\infty} F(v) \cdot v^3 |v - \langle v \rangle| dv / \int_0^{\infty} F(v) v^3 dv \right] \\ &= \frac{\langle |v - \langle v \rangle| \rangle}{\langle v \rangle} \end{aligned} \quad (24'')$$

SR^* ist ein unmittelbares Maß für die Breite einer Geschwindigkeitsverteilung, in das im Gegensatz zu SR nicht die Energie der Verteilung eingeht. Es läßt sich zeigen, daß $SR^* \leq SR$. Für eine Maxwell-Verteilung gilt:

$$SR_{\text{Max}} = (32/9\pi - 1)^{1/2} \approx 0,363$$

$$SR^*_{\text{Max}} = 0,290$$

SR wird in der Regel mit $\left[\frac{1}{32/9\pi - 1} \right]^{1/2}$ multipliziert, um die Größe für Maxwell-Verteilungen auf 1 zu normieren. Dann bedeutet

SR > 1 breiter als Maxwell-Verteilung

und

SR < 1 entsprechend schmaler

Um nun die unter i) -iv) genannten Größen zu bestimmen, ist (22) in (23) einzusetzen. Es folgt mit $v = 1/\mu$ und $dv = \frac{1}{\mu^2} d\mu$

$$M_p = \int_0^{\infty} F(v) \cdot \frac{1^{4+p}}{\mu^{5+p}} d\mu \quad (25)$$

$$= \int_0^{\infty} 1^{1+p} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} \frac{d}{d\mu} z^*(\mu - rt_{co}) \cdot \frac{1}{\mu^{1+p}} d\mu$$

Partielle Integration liefert:

$$M_p = 1^{1+p} \left\{ \left[\frac{1}{\mu^{1+p}} \sum_{r=0}^{\infty} z^*(\mu - rt_{co}) \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{1+p}{\mu^{2+p}} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} z^*(\mu - rt_{co}) d\mu \right\} \quad (26)$$

Der erste Term in (26) verschwindet an beiden Grenzen wodurch mit

$t_i \doteq \mu - rt_{co}$ folgt:

$$M_p = \int_0^{\infty} \left[\sum_{r=0}^{\infty} \frac{1^{1+p} (1+p)}{(t_i + rt_{co})^{2+p}} \right] z^*(t_i) dt_i \quad (27)$$

Der Ausdruck

$$g_{p\text{-Rechteck}}(t_i) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1^{1+p} (1+p)}{(t_i + rt_{co})^{2+p}} \quad (28)$$

wird als Gewichtsfunktion einer Rechteckfunktion bezeichnet.

Ist die Öffnungsfunktion eine Dreiecksfunktion (siehe Abb. 2b), so liefern identische Betrachtungen folgende Gewichtsfunktion

$$g_{p\text{-Dreieck}}(t_i) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1^p \cdot (p+1) \cdot (p+2) \cdot (1+r)}{(t_i + rt_{co}/2)^{p+3}} \quad (29)$$

Die Kenntnis der Gewichtsfunktion für die in Frage kommenden Werte t_i (innerhalb einer Periodendauer) ermöglicht in einfacher Weise die Bestimmung der Momente und damit der physikalisch relevanten Größen.

Die Gewichtsfunktionen werden für eine gegebene Zeitachse numerisch berechnet, da keine geschlossene Lösung der unendlichen Summen bekannt ist.

Zur Festlegung der Genauigkeit, mit der die Summen bei einem Abbruch der Berechnung nach einer endlichen Termzahl bestimmt sind, sind Abschätzungen des Summenrestes notwendig.

Für eine Rechteckfunktion sei:

$$g_p(t_i) = \underbrace{\sum_{r=0}^n \frac{1^{1+p} (1+p)}{(t_i + rt_{co})^{2+p}}}_A + \underbrace{\sum_{r=n+1}^{\infty} \frac{1^{1+p} (1+p)}{(t_i + rt_{co})^{2+p}}}_B \quad (30)$$

Gesucht ist eine Möglichkeit, daß

$$B/A \leq B^*/A < \gamma \quad (31)$$

abgeschätzt werden kann, wobei γ ein vorgegebenes Genauigkeitsmaß und B^* eine Abschätzung von B nach oben darstellt.

Es sei $nt_{co} \gg t_i$, dann gilt:

$$\begin{aligned}
 B^* &= \sum_{r=n+1}^{\infty} \frac{1^{1+p} (1+p)}{(rt_{co})^{2+p}} = \frac{1^{1+p} (1+p)}{t_{co}^{2+p}} \cdot \sum_{r=n+1}^{\infty} \frac{1}{r^{2+p}} \\
 &< \frac{1^{1+p} (1+p)}{t_{co}^{2+p}} \int_n^{\infty} \frac{1}{r^{2+p}} dr = \frac{1^{1+p}}{t_{co}^{2+p}} \frac{1}{n^{1+p}} \quad (32)
 \end{aligned}$$

Gibt man γ mit 0,5% vor, so liefert die numerische Ausführung eine Mindestanzahl von zu berechnenden Summentermen von $n \approx 60.000$. n ist abhängig von t_i und t_{co} . Das entspricht einer Rechenzeit von ~ 2 Stunden auf der zur Verfügung stehenden Siemens-Rechenanlage (Siemens 306).

Etwas schwieriger gestaltet sich die Abschätzung bei einer Dreiecksfunktion, da der Ausdruck (29) langsamer konvergiert. Hier hat es sich bewährt, den Abbruch der Summenbildung gegen eine grobe Abschätzung vorzunehmen und die so gebildete Summe mit einem genauer bestimmten Rest aufzustocken, so daß die Funktion in allen Punkten geringfügig größer als der theoretische Wert wird.

Abschätzung:

$$g_p(t_i) = \underbrace{\sum_{r=0}^n \frac{1^p (p+1) (p+2) (1+r)}{(t_i + rt_{co}/2)^{p+3}}}_A + \underbrace{\sum_{r=n+1}^{\infty} \frac{1^p (p+1) (p+2) (1+r)}{(t_i + rt_{co}/2)^{p+3}}}_B \quad (33)$$

mit $nt_{co}/2 \gg t_i$ folgt:

$$\begin{aligned}
 B &< B^* = \sum_{r=n+1}^{\infty} \frac{1^p (p+1) (p+2) (1+r)}{(rt_{co}/2)^{p+3}} \\
 &\leq \frac{1^p (p+1) (p+2)}{(t_{co}/2)^{p+3}} \int_n^{\infty} \frac{1+r}{r^{p+3}} dr \\
 &= \frac{1^p (p+1) (p+2)}{(t_{co}/2)^{p+3}} \cdot \frac{1}{n^{p+1}} \left(\frac{1}{p+2} - \frac{1}{n} + \frac{1}{p+1} \right) \quad (34)
 \end{aligned}$$

Summenrest:

$$B = \frac{1^p (p+1) (p+2)}{(t_{co}/2)^{p+3}} \sum_{r=n+1}^{\infty} \frac{1+r}{(t_i/(t_{co}/2)+r)^{p+3}}$$

$$\leq \frac{1^p (p+1) (p+2)}{(t_{co}/2)^{p+3}} \frac{1}{(n+t_i/(t_{co}/2))^{p+1}} \left\{ \frac{1}{p+1} + \frac{1-t_i/(t_{co}/2)}{(p+2)(n+t_i/(t_{co}/2))} \right\}$$

(35)

Hier entsteht wegen der aufwendigeren Ausdrücke bei gleicher Genauigkeit, wie sie für die Rechteckfunktion gefordert wird, eine mittlere Rechenzeit von 5-6 Stunden.

2.3 Begleitende Untersuchungsmethoden

Da, wie in Kap. 5 dargelegt wird, wesentlich neue Informationen über den Desorptionsvorgang gewonnen wurden, ist es gleichzeitig unerlässlich, den Zustand der Probe in möglichst vielen Parametern festzulegen. Es konnte die Abhängigkeit von einigen Parametern ausgeschlossen werden.

Die Kontrolle der Proben beginnt bereits beim Lieferanten der Nickel-Einkristalle. Hier werden mit Hilfe der Massenspektrometrie und Konduktometrie Verunreinigungen gemessen. Zu den hier verwendeten Kristallen ergab die chemische Analyse (durchgeführt von Materials Research GmbH München), daß neben metallischen Verunreinigungen folgende nichtmetallische Anteile vorhanden sind:

C	zu	$10 \cdot 10^{-4} \%$
O	zu	$15 \cdot 10^{-4} \%$
N	zu	$5 \cdot 10^{-4} \%$
S	zu	$0,5 \cdot 10^{-4} \%$
Cl	zu	$1 \cdot 10^{-4} \%$

Von entscheidender Bedeutung ist die Schwefelverunreinigung, da Schwefel bei höheren Temperaturen aus dem Volumen segregiert. Nach dem Funkenerosionschnitt wird der Kristall mit Hilfe der Röntgenbeugung auf die gewünschte Oberflächenorientierung hin überprüft und der Bearbeitung der Oberfläche in verschiedenen Schleifvorgängen bis hinunter zu 1μ Schleifpastenkörnung unterzogen. In dem hiesigen Kristalllabor werden Abweichungen der Flächennormalen von der Sollrichtung von $\leq 0,5^\circ$ eingehalten.

Der Kristall wird anschließend mit dem Hochdruckrohr (bestehend aus Nickel gleicher Zusammensetzung wie der Kristall; s. Abb. 9b) verschweißt. Da hierbei Verspannungen und somit Gleitebenen entstehen können, wird die fertige Probenanordnung mit einem Auflicht-Interferenzmikroskop oder mit einem Auflicht-Mikroskop basierend auf der Differential-Interferenzkontrast-Methode untersucht (Aufnahmen dazu in Kap. 4.5). Die Aufnahmen mit dem Interferenzmikroskop gestatten es, Korngrenzen oder andere Vertiefungen (Erhöhungen) in Tiefe und Einschnittwinkel durch Abzählen der Interferenzstreifen quantitativ zu bestimmen. Entscheidungen, ob eine Vertiefung oder Erhöhung vorliegt lassen sich durch feinfühliges Ändern der Schärfe bestimmen. Als monochromatische Lichtquelle dient eine Natrium-Hochdrucklampe mit 589 nm Wellenlänge. Es war möglich, Aufnahmen bis zu 1000-facher Vergrößerung zu erstellen.

Das Differential-Interferenzkontrast-Mikroskop liefert im Gegensatz zum Interferenz-Mikroskop eine stärkere Reliefstruktur und ist daher besser zur metallographischen Beurteilung geeignet.

Aufnahmen dieser Art sind für das Desorptionsexperiment sowohl vor als auch nach einer Meßserie von besonderer Bedeutung, da Desorption nicht nur lokal, sondern von einem makroskopischen Flächenstück mit hoher Winkelauflösung gemessen wird. Während einer Meßserie, d.h. wenn die Probe im Ultrahochvakuumssystem eingebaut ist, stehen im wesentlichen neben der Sichtprüfung am Fernrohr noch eine LEED (low-energy-electron-diffraction)-Optik und ein Zylinderspiegelanalysator für Auger-Elektronen zur Verfügung.

An der LEED-Optik wird das Ausheilen der Kristallbaufehler nach mehreren Heizphasen bis 1200K und 100-200 Stunden Heizdauer verfolgt. Zudem wird eine Meßserie in Abständen von 1-2 Wochen für LEED-Aufnahmen unterbrochen, um rechtzeitig Änderungen der Kristallordnung aufzuspüren. Die in manchen Fällen auftauchenden Überstrukturen (z.B. $c(2 \times 2)$ u.a.) sind für eine Bedeckungsanalyse in diesem Fall nicht brauchbar, da sie bei Temperaturen von 300-400K beobachtet werden. Die Desorptionmessungen an Nickel werden aber bei Temperaturen $\geq 800K$ durchgeführt.

Die bereits erwähnte Auger-Elektronen-Spektroskopie liefert in erster Linie eine qualitative chemische Analyse der ersten Atomlagen der Probe. Die quantitative Analyse steht auch heute noch am Anfang der Entwicklung, da die Peakhöhen beeinflussenden Faktoren mehrere experimentelle Parameter sein können. Die Signale verschiedener Elemente beeinflussen sich z.B. gegenseitig je nachdem, aus welcher Tiefe das Auger-Elektron kommt und welcher Energie der Auger-Übergang entspricht. Eine für eine grobe quanti-

tative Analyse ausreichend ist die von P.W. Palmberg u.a. /19/ entwickelte Methode des Vergleichs von Eichspektren mit dem zu analysierenden Spektrum.

Eine wesentlich genauere quantitative Analyse ist bei gleichzeitigem Einsatz der Auger-Analyse und der "Tracer"-Methoden möglich. Für die uns interessierende Schwefelbedeckung auf Nickel-Einkristallflächen haben solche Messungen auch bei höheren Temperaturen Perdereau u.a. /20/, /21/ durchgeführt. Diese Studien betrafen die Nickel-Flächen (111), (110), (100) und polykristallines Nickel-Material. Das zur Adsorption verwendete H_2S wurde mit dem radioaktiven S^{35} markiert. Die untere Nachweisgrenze wird mit $1 \cdot 10^{-9} g/cm^2$ Schwefel angegeben, was einer Bedeckung von ca. 0,01 entspricht. Die für uns wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen sind: i) es gibt im Bereich von 770-1170K eine maximale Bedeckung der Flächen mit Schwefel (Sättigungsbedeckung). ii) Bedeckung und Augersignalverhältnisse haben bis zur Sättigungsbedeckung einen linearen Zusammenhang.

zu i) Es wurden folgende Größen ermittelt:

Orientierung	Ni-Atome $\times 10^{15}/cm^2$	Bedeckung	(nach /20/)
(111)	1,8	0,48	
(100)	1,6	0,50	
(110)	1,1	0,74	
poly	1,5 nach /22/	0,55	

zu ii) Bei den differenzierten Auger-Signalen ($\frac{dN}{dE}(E)$) ist es sinnvoll nicht Absolutpeakhöhen zur quantitativen Analyse zu verwenden, sondern einen dominierenden Peak der zu untersuchenden Bedeckung in Verhältnis zu einem dominierenden Peak der Unterlage zu betrachten. Perdereau u.a. /20/, /21/ benutzten das Verhältnis von $I_{Schwefel}(152\text{ eV})$ zu $I_{Nickel}(61\text{ eV})$.

Die Sättigungsbedeckung ist erreicht, wenn

$$I_{S(152)}/I_{Ni(61)} = 0,31 \quad \text{ist.}$$

Diese Aussage ist in unserem Fall nicht verbindlich, da diese Größe von den experimentellen Parametern und vom Spektrometertyp abhängt. In der vorliegenden Arbeit wird aufgetragen $I_{S(152)}$ zu $I_{Ni(848)}$. Der höherenergetische Nickel-Peak wird hier verwendet, da seine Größe weniger von der Bedeckung abhängt (Adsorptionseffekte). Ziel ist es, die maximal mögliche Bedeckung bzw. das maximal mögliche Signalverhältnis bei der Temperatur von ca. 1100 - 1200K zu finden und dieses Signalverhältnis den oben unter i) genannten Bedeckungen zu zuordnen. Da bei dieser Temperatur Segregation von Schwefel aus dem Volumen vorhanden ist, ist diese maximale Bedeckung nach einigen hundert Stunden sicher erreicht. Das Peakverhältnis von

$$I_{S(152)}/I_{Ni(848)} = 3,2$$

wird als Sättigungsbedeckung interpretiert.

Eine weitere wichtige Begleitmessung stellt die Temperaturbestimmung dar. Gemessen wird die Temperatur mit einem (Ni-CrNi)-Thermoelement, wobei die Nickel-Probe selbst als Teil der Thermoelements mit einbezogen ist. Die Thermoelementdrähte sind an gegenüberliegenden Punkten der Probe punktverschweißt. Das Thermoelementmaterial ist vom Hersteller (Heräus, Hanau) ge-
eicht worden. Die Thermospannung wird mit einem Digital-Thermometer (Fluke Modell 2100 A) in eine fünfstellige Temperaturanzeige umgesetzt. Die Meß-
methode des Digitalinstrumentes beinhaltet eine Integration des Eingangssignales über Perioden von 100 msec mit automatischem Nullpunktabgleich und Anpassung an die Referenzstelle im Meßgerät. Der maximale Fehler über 90 Tage bei einer Raumtemperatur von 293K bis 303K wird mit 0,45K angegeben. Die Auflösung und Reproduzierbarkeit beträgt 0,1K. Ein Temperaturgradient

auf der Probenoberfläche gemessen mit einem Pyrometer kann nicht nachgewiesen werden. Diese Temperaturkonstanz über die Kristallfläche wurde durch die in Kap. 4.1 beschriebene Konstruktion von Probe und Ofen und insbesondere durch den hohen Gasdruck auf der Rückseite des ca. 0,4 mm dünnen Kristalls erreicht. Das anstehende Gas erzeugt einen optimalen Temperaturausgleich zwischen allen Probenteilen. Die Einhaltung des Absolutwertes, der materialbedingt um 5K bei 1000K abweichen kann, wird rückwärts über Eichmessungen (Kap. 4.3) bestätigt. Für Messungen bei 1143K werden Schwankungen von nur $\pm 2\text{K}$ zugelassen, da sich in diesem Fall die Permeationsraten bereits um 2% ändern (nach Daten aus /14/ berechnet). Unter normalen Meßbedingungen kann die Temperatur auf $\pm 1\text{K}$ eingeregelt werden.

3. Pseudostatistisches Flugzeitverfahren

3.1 Einleitung

Die Methode zur statistischen Strahlmodulation wurde bereits 1963 von Björgmann /23/ vorgeschlagen und diskutiert. Sie ist für Flugzeitmessungen (TOF) nahezu gleichzeitig und unabhängig in Labors in Ungarn /24/, in Argonne U.S.A. /25/ und in Karlsruhe /26/ entwickelt worden.

Es wurden neuartige mechanische Neutronenchopper verwendet, die man Kreuzkorrelationschopper oder (pseudo)-statistische Chopper nennt, und die die effektive Zeitausnutzung des Reaktorstrahls von unter 1 % auf 50 % erhöhen. Hauptziel ist es den zeitunabhängigen Untergrund im Flugzeitspektrum zu senken ohne Verluste bei der statistischen Genauigkeit hinzunehmen. Diese verlockende Tatsache brachte eine Vielzahl von Laboratorien dazu, sich dieser Methode zuzuwenden, so daß neben den Publikationen der Begründer /27-31/ weitere hinzukamen /32-41/. Die hier erwähnten Arbeiten befassen sich ausnahmslos mit Flugzeitmessungen an thermischen Neutronen.

Da die pseudostatistische Methode unmittelbar auch auf Molekularstrahlen übertragbar ist, veröffentlichten schon 1971 Hirschy u.a. /42/ erste Flugzeitmessungen mit statistisch modulierten Argon-Strahlen. Sie vermochten gegenüber dem klassischen Flugzeitexperiment den Untergrund um den Faktor 7 zu drücken. Auf dem Sektor der Molekularstrahlen wird diese neue Methode ebenfalls in Göttingen (MPI für Strömungsforschung) seit 1972 eingesetzt und weiterentwickelt /43/, /44/. Trotz der vielfältigen Anstrengungen diese Methode zu etablieren und routinemäßig anwendbar zu machen, sind viele vor allem technische Probleme bisher nicht bewältigt. Wie Ausführungen (Kap. 3.3 - 3.5) zeigen, ist eine extrem hohe Zeitstabilität und Gleichförmigkeit des Modulationsablaufes nötig, um diese Methode effektiv anwenden zu

können. Schlechte Zeitabstimmungen und mechanische Fehler im Chopper führen zu Fremdstrukturen und Untergrundmodulationen im entfalteten Flugzeitspektrum.

Im folgenden Abschnitt 3.2 wird das Prinzip erläutert und ein leicht überschaubarer Matrix-Formalismus eingeführt. Das Kap. 3.3 enthält die hier verwendete technische Ausführung und ein neu entwickeltes Korrekturverfahren für imperfekte Strahlmodulation. Der Abschnitt - Diskussion - enthält eine Zusammenfassung des Erreichten und zeigt den bevorstehenden Ausbau auf.

3.2 Prinzip und Formalismus

Betrachtet man den bereits in Kap. 2 behandelten Chopper, der pro Periode einen Schlitz besitzt, so ist die Zahl der in einem Zeitintervall aufgenommenen Moleküle nach (11):

$$z(t_i)dt = z^*(t_i)dt + Udt = \text{Konst.} \int_0^{t_i} G(t_c) f(t_i - t_c) dt_c dt + Udt \quad (36)$$

wobei U - zeitunabhängiger Untergrund

$$f(t_i - t_c) = F\left(\frac{1}{t_i - t_c}\right) \cdot \frac{1^3}{(t_i - t_c)^4}$$

Für die idealisierte Betrachtung werde angenommen, daß $G(t_c)$ schmal gegenüber den mittleren Flugzeiten ist, d.h. es gilt $G(t_c) = \delta(t_c)$ - Deltafunktion und damit

$$z(t_i)dt \cong f(t_i)dt + U dt \quad (37)$$

Verwendet man einen Vielkanalanalysator mit einer Kanalbreite Δt , so enthält der k-te Kanal

$$z_k = \int_{(k-1/2)\Delta t}^{(k+1/2)\Delta t} z(t_k) dt \quad (38)$$

Pulse. Ist N die Zahl der verwendeten Kanäle, so gilt in Anlehnung an (36)

$$\begin{aligned} z_k &= \sum_{i=0}^{N-1} f_i \delta_{ik} + U_k \\ &= f_k + U_k \end{aligned} \quad (39)$$

mit δ_{ik} - Kroneckersches - δ - Symbol.

Bei Verwendung der Poisson-Statistik und unter Berücksichtigung, daß man f_k erst durch Subtraktion von U_k erhält, enthält der Kanal k folgenden statistischen Fehler:

$$\Delta f_k = (f_k + 2U_k)^{1/2} \quad (40)$$

Hat man aber an Stelle des einen Schlitzes pro Periode n Schlitzze, so enthält $z(t)$ eine Überlappung aus n Spektren, die in der Zeitachse in der gleichen Weise verschoben sind wie die Schlitzze auf der Scheibe. Der ausgenutzte Teilchenfluß ist damit n-mal höher als im einfachen Fall, wohingegen der Untergrund gleich bleibt.

Ziel ist es nun $z(t)$ so zu entfalten, daß das Signal $f(t)$ gleich bleibt, aber der Untergrund nun einen Faktor n kleiner ist. Wird das erreicht, so besagt dies noch nichts über die statistische Genauigkeit von $f(t)$ (s.u.).

In diesem Fall läßt sich die Öffnungsfunktion schreiben

$$G(t) = \sum_{i=0}^{N-1} a_i g(t - i \Delta t) \quad (41)$$

wobei $g(t - i \Delta t)$ die gleiche Form wie $G(t_c)$ in Gl. (36) besitzt. a_i ist ein Koeffizient, der +1 ist, falls zu diesem Zeitpunkt ein Schlitz geöffnet ist und Null sonst. Die Elemente a_i definieren eine binäre Sequenz aus N-Elementen. Damit wird aus (36)

$$z(t)dt = \text{Konst.} \sum_{i=0}^{N-1} a_i \int_0^{N \cdot \Delta t} g(t_c - i \Delta t) f(t - t_c) dt_c dt + U dt \quad (42)$$

Mit der Annahme, daß

$$g(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } l \cdot N \cdot \Delta t \leq t < (l \cdot N + 1) \cdot \Delta t \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

periodische Rechteckfunktion und $f(t)$ -diskrete Funktion; d.h.

$$f(t) = f_k \quad \text{für } (k - 1/2) \cdot \Delta t \leq t \leq (k + 1/2) \cdot \Delta t$$

gilt in Analogie zu (39) :

$$z_k = \sum_{i=0}^{N-1} a_i f_{k-i} + u_k \quad (k=0, 1, \dots, N-1) \quad (43)$$

Wegen der Periodizität der Indizes; d.h. $j \pm N = j$

gilt analog

$$z_k = \sum_{i=0}^{N-1} a_{k-i} f_i + u_k \quad (43')$$

Anschaulich läßt sich der Inhalt in Kanal $k(=z_k)$ wie folgt aus (43') verstehen:

Steigt der Index i , so bedeutet dies für f_i länger werdende Flugzeiten. Dadurch können nur bereits weiter zurückliegende Schlitze Intensität beisteuern; d.h. absteigender Index von k ab.

(43 und 43') stellen ein lineares Gleichungssystem in N Unbekannten f_i dar.

In Matrixschreibweise:

$$z = A^T F + U \quad (44)$$

wobei A^T die transponierte Matrix der aus zyklisch vertauschter Sequenz aufgebauten Matrix ist.

$$A^T = \begin{pmatrix} a_0 & a_{N-1} & a_{N-2} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_1 \\ a_1 & a_0 & a_{N-1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_2 \\ a_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{N-1} & a_{N-2} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & a_0 \end{pmatrix} \quad (44')$$

Anders ausgedrückt bedeutet (44) eine lineare Abbildung des N -dimensionalen Spaltenvektors F auf einen N -dimensionalen Spaltenvektor Z in einem anderen N -dimensionalen Vektorraum. Der Vektor U beschreibt eine Verschiebung des Koordinatenursprungs. Für das einfache Flugzeitexperiment ist A^T durch I die Einheitsmatrix zu ersetzen.

Das System (43), (44) läßt sich dann lösen, wenn $\det A^T \neq 0$ oder der Rang der Matrix gleich der Ordnung N ist. Dann existiert eine inverse Matrix B zu A^T , so daß $B \cdot A^T = I$. Da die inverse Matrix ebenfalls zyklisch ist, genügt zur vollständigen Bestimmung eine Zeile, die man als Entfaltungssequenz $\{b_i\}$ bezeichnet.

$$B = \begin{pmatrix} b_0 & b_1 & b_2 & \dots & b_{N-1} \\ b_{N-1} & b_0 & b_1 & \dots & b_{N-2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_1 & b_2 & b_3 & \dots & b_0 \end{pmatrix}$$

Die Matrixbeziehung $B \cdot A^T = I$ entspricht:

$$\sum_{i=0}^{N-1} b_i a_{i+j} = \begin{cases} +1 & \text{wenn } j = 0 \\ 0 & \text{wenn } j \neq 0 \end{cases} \quad (45)$$

Man bezeichnet (45) auch als Kreuzkorrelation der Sequenz $\{a_i\}$ mit der Entfaltungssequenz $\{b_i\}$.

Mit der Kenntnis der Inversen zu A^T schreibt man die Lösung von (44) zu

$$F = B(Z - U) \quad (46)$$

oder als Gleichungssystem

$$f_k = \sum_{i=0}^{N-1} b_{i-k} (z_i - u_i) \quad \text{mit } k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (46')$$

Diese Lösung enthält unmittelbar die Möglichkeit aus dem pseudostatistischen Spektrum z_k (vgl. Gl. (43)) das entfaltete Spektrum f_k zu gewinnen, falls man annimmt, daß der Untergrund u_i im Kanal i zeitunabhängig und nicht mit der Eingangssequenz $\{a_i\}$ bzw. der Entfaltungssequenz $\{b_i\}$ korreliert. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß u_i von i unabhängig ist, so daß man u_i durch $\bar{U}$ ersetzen kann, wobei

$$\bar{U} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} u_i \quad (47)$$

Damit ergibt sich aus (46')

$$\begin{aligned} f_k &= \sum_{i=0}^{N-1} b_{i-k} z_i - \sum_{i=0}^{N-1} b_{i-k} u_i \\ &= \sum_{i=0}^{N-1} b_{i-k} z_i - \bar{U} \sum_{i=0}^{N-1} b_{i-k} \end{aligned} \quad (48)$$

Da, falls $\{a_i\}$ zyklische Sequenz ist, $\{b_i\}$ ebenfalls zyklisch ist, folgt:

$\sum_{i=0}^{N-1} b_{i-k} = C(k) = C$ eine von k unabhängige Konstante; d.h. f_k geht unmittelbar aus dem pseudostatistischen Spektrum hervor und der Untergrund bildet einen subtrahierbaren Sockel unter dem entfalteten Flugzeitspektrum.

Da das eigentliche Ziel dieser Überlegungen eine Verbesserung der Statistik ist, hat man die Sequenz $\{a_i\}$ so auszuwählen, daß das Rauschen von f_k minimiert wird. Nach der Poisson-Statistik gilt für das Quadrat der Standardabweichung:

$$\sigma^2(f_k) = \sum_{i=0}^{N-1} (b_{i-k})^2 (z_i - \bar{U}) \quad (49)$$

da z_i und u_i unabhängig. Gefordert ist, die Sequenz $\{a_i\}$ so auszuwählen, daß die gebildete Matrix A^T invertierbar und $\sigma^2(f_k)$ minimal wird. Hossfeld u.a. /45/ haben das Problem auf der Basis einer allgemeinen Theorie gelöst. Sie konnten zeigen, daß der Gewinnfaktor gegenüber der einfachen Methode von der Struktur des TOF-Spektrums, vom Gesamtuntergrund und von der Transmission des Choppers abhängt.

Aus den Betrachtungen ergeben sich folgende Bedingungen für "pseudostatische binäre Sequenzen":

i) die Autokorrelationsfunktion erfüllt

$$\sum_{i=0}^{N-1} a_i a_{i+j} = \begin{cases} n & \text{wenn } j = 0 \\ r = \frac{n(n-1)}{N-1} & \text{wenn } j \neq 0 \end{cases} \quad (50)$$

mit n Anzahl der Schlitze

ii) r ist ganzzahlig

Damit wird eine Sequenz durch folgenden Parametersatz bestimmt:

N - Länge der Sequenz (ungerade)

n - Anzahl der Schlitze (Einsen in der Sequenz)

$$r = \frac{n \cdot (n - 1)}{N - 1}$$

Hossfeld u.a. /45/ geben eine Übersicht bisher bekannter Sequenz zu (N, n, r) an.

Gegeben sei nun eine solche binäre Sequenz mit den Parametern (N, n, r) . Dann ist es möglich die Entfaltungssequenz zu bestimmen. Dazu kann aus (50) folgende Identität gezeigt werden.

$$A^T A = A A^T = r E + (n-r) I \quad (51)$$

mit $E = N \times N$ - Matrix mit + 1 an allen Positionen.

Weiter gilt:

$$E = \frac{1}{n} \cdot A^T \cdot E = \frac{1}{n} \cdot E \cdot A^T \quad (52)$$

da die Summe über alle Zeilen bzw. alle Spalten von A^T gleich n ist.

(51) nach I aufgelöst ergibt:

$$\frac{1}{n-r} (A \cdot A^T - r \cdot E) = I \quad (53)$$

mit (52) folgt:

$$\frac{1}{n-r} (A \cdot A^T - \frac{r}{n} \cdot E \cdot A^T) = I \quad (54)$$

oder

$$\left[\frac{r}{n(n-r)} \cdot \left(\frac{n}{r} \cdot A - E \right) \right] \cdot A^T = I \quad (54')$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern stellt nun per definitionem die Inverse zu A^T dar und ist die gesuchte Matrix B . Setzt man r aus (50) explizite ein, folgt:

$$B = (A^T)^{-1} = \frac{1}{n} \cdot \frac{n-1}{N-n} \left(\frac{N-1}{n-1} \cdot A - E \right) \quad (55)$$

$$= \frac{1}{n} \cdot \frac{N-1}{N-n} \cdot A - \frac{1}{n} \cdot \frac{n-1}{N-n} \cdot E$$

oder für die Sequenz selbst

$$b_i = \frac{1}{n} \cdot \frac{N-1}{N-n} a_i - \frac{1}{n} \cdot \frac{n-1}{N-n} \quad (55')$$

Offensichtlich ist in diesem Idealfall jeder Term der Entfaltungssequenz in einfacher Weise mit nur einem Term der Eingangssequenz verknüpft. So ist

$$b_i = \begin{cases} \frac{1}{n} & \text{wenn } a_i = 1 \\ -\frac{1}{n} \cdot \frac{n-1}{N-n} & \text{wenn } a_i = 0 \end{cases} \quad (55'')$$

Um die weiteren Überlegungen nicht unnötig zu erschweren, sei an dieser Stelle eine Bemerkung zur Transmission des Choppers und damit der Auswahl von n eingefügt. Hossfeld u.a. /45/, /46/ und unabhängig davon G. Wilhelmi u.a. /30/ haben das Problem ausführlich behandelt. Als maßgebende Größe wird das Verhältnis der Varianzen vom herkömmlichen konventionellen Chopper zum statistischen Chopper formal berechnet.

$$\sigma^2 f_k \text{ konv.} / \sigma^2 f_k \text{ stat.} = g(\sigma, \beta, c) \quad (56)$$

Die Funktion g heißt Gewinnfaktor des Signals im Kanal k und hängt ab von

$$\sigma = f_k / \bar{F} \text{ mit } \bar{F} = \sum f_k / N$$

$$\beta = u_k / \bar{F}$$

$$C = \frac{n-1}{N-1} \text{ der Transmission}$$

Die Funktion g ist für verschiedene Parameter in Abb. 3 graphisch dargestellt.

Wie aus der Graphik zu entnehmen ist, können bei hohem Untergrund in Relation zur mittleren Signalthöhe die meisten Fälle durch eine Transmission $C = 1/2$ abgedeckt werden. Daher wurde hier die Entscheidung zu $C = 1/2$ getroffen; insbesondere auch deswegen verstärkt, weil während einer Meßserie sehr wechselnde Bedingungen bezüglich der Signal- und Untergrundhöhen auftreten und der Chopper nicht ohne weiteres gewechselt werden kann. Der maximal auftretende Verlust, falls man $C = 1/2$ setzt, übersteigt kaum einen Faktor 2 im Gewinnfaktor. Dies zeigen auch Überlegungen von Meyer /44/.

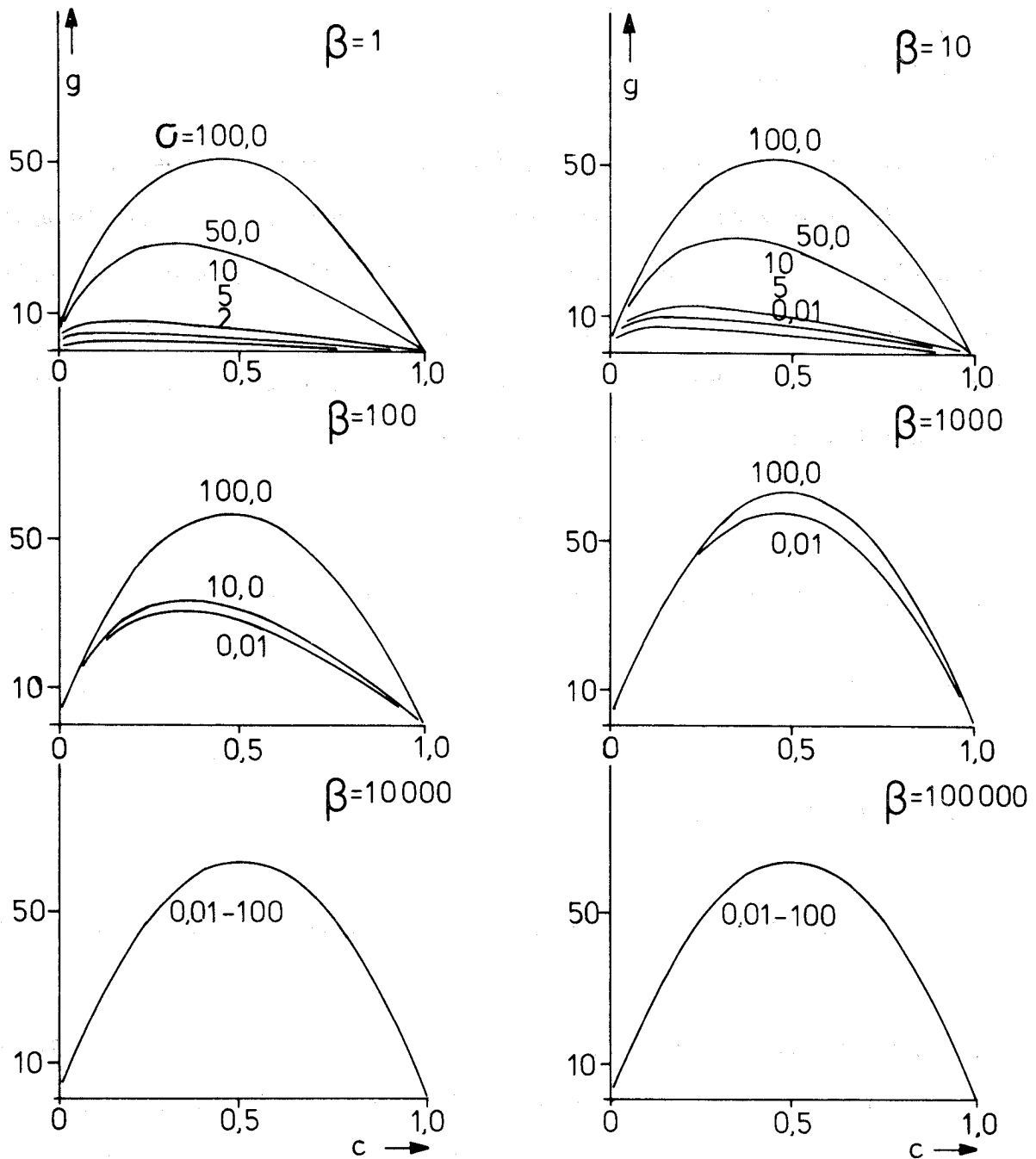


ABB. 3 Gewinnfaktor (Meßzeitgewinn) g gegenüber der konventionellen Flugzeitmethode für eine Sequenz der Länge $N = 255$ (nach /45/). g ist Funktion der Transmission c , der normierten Signalhöhe σ und des normierten Untergrundes β

Eine bekannte Klasse von Sequenzen mit $C = 1/2$ stellen die binären "feedback shift register" Sequenzen dar. "Feedback shift register" bezeichnet die Methode zur Erzeugung solcher Sequenzen. Diese Sequenzen haben folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} N &= 2^l - 1 & l &= \text{ganzzahlig} \\ n &= 2^{l-1} = \frac{N+1}{2} \\ r &= 2^{l-2} \end{aligned} \quad (57)$$

l gibt die Anzahl der Stufen des Schieberegisters an z.B. $N = 255$; $l = 8$. Die Arbeitsweise des Schieberegisters ist in Abb. 4 wiedergegeben. Mathematisch kann man die Sequenz mit einer erzeugenden Matrix der Form

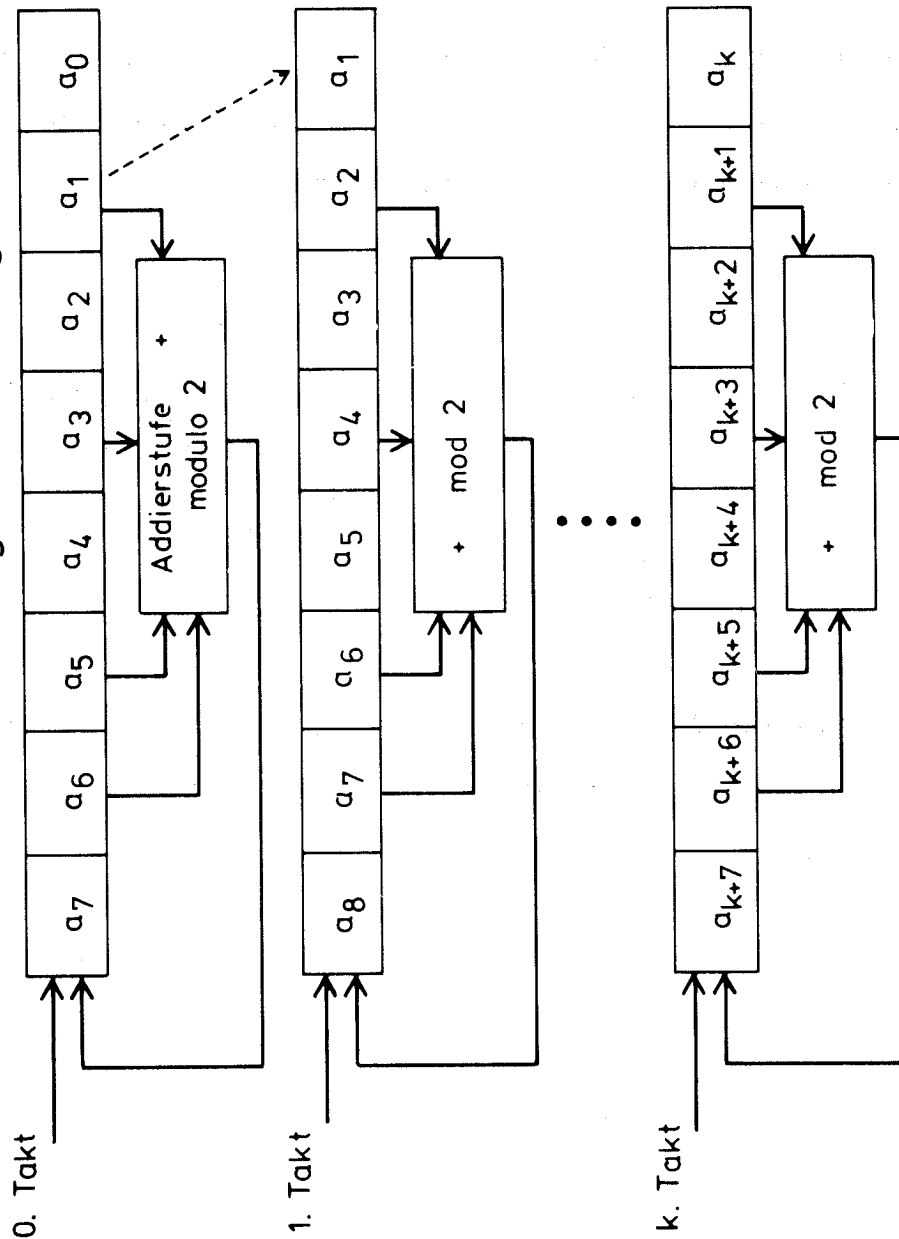
$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & 1 \\ c_0 & c_1 & \dots & & c_{l-1} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad c_i = \begin{cases} 0 & \text{wenn keine Kopplung zur Addierstufe besteht} \\ 1 & \text{sonst} \end{cases}$$

bilden, indem man diese Matrix k -fach auf einen Ausgangsvektor $\underline{a}_0$, der dem Ausgangszustand des Schieberegisters entspricht, anwendet.

Mit

$$\underline{a}_0 = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{l-1} \end{pmatrix} \quad \text{Ausgangsvektor}$$

8 - stufiges Schieberegister



bis $k=N-8$

Beispiel

1 0 1 1 0 1 0 1	0.
1 1 0 1 1 0 1 0	1.
1 1 1 0 1 1 0 1	2.
1 1 1 1 0 1 1 0	3.
1 1 1 1 1 0 1 1	4.
0 1 1 1 1 1 0 1	5.

etc

ABB. 4 Blockdiagramm eines 8-stufigen "feedback shift registers" zur Erzeugung einer Sequenz der Länge $N = 255$

folgt

$$a_k = T^k a_0 \quad \text{mit } k = (0, 1, \dots, N-1)$$

Nutzt man die Eigenschaft (57) aus, so vereinfacht sich (55') zu:

$$b_i = \frac{2}{n} \cdot a_i - \frac{1}{n} \quad (58)$$

oder

$$b_i = \begin{cases} \frac{1}{n} & \text{wenn } a_i = 1 \\ -\frac{1}{n} & \text{wenn } a_i = 0 \end{cases} \quad (58')$$

so läßt sich (48) umformen zu

$$f_k + \frac{1}{n} \bar{U} = \sum_{i=0}^{N-1} b_{i-k} z_i \quad (59)$$

Gl. (59) stellt gleichzeitig eine Entfaltungsvorschrift dar, aus einem pseudostatistischen Flugzeitspektrum z_i ein konventionelles Flugzeitspektrum f_k zu bilden. Bemerkenswert ist, daß das Signal f_k identisch zum Resultat mit konventionellem Chopper ist, dagegen wird der Untergrund um einen Faktor n (Schlitzzahl) reduziert wiedergegeben.

Da $(b_{i-k})^2 = \frac{1}{n^2}$ für alle i, k folgt aus Gl. (49)

$$\sigma^2(f_k) = \frac{1}{n^2} (Z_{\text{tot}} + N \cdot \bar{U}) \quad (60)$$

mit $Z_{\text{tot}} = \sum z_i$. Aus (60) ist zu entnehmen, daß die quadrierte Standardabweichung (Varianz) im Kanal k unabhängig von k ist; d.h. das Rauschen über

alle Kanäle gleichmäßig verteilt wird. Wird Z_{tot} unter der Annahme

$f_i \rightarrow \bar{F} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} f_i$ aus (43') berechnet, so ergibt:

$$Z_{\text{tot}} = N \cdot n \cdot \bar{F} + N \bar{U} \quad (61)$$

Setzt man (61) in (60) ein, folgt:

$$\sigma^2(f_k) = \frac{N}{n} \left(\bar{F} + \frac{2\bar{U}}{n} \right) \quad (62)$$

Die Größen

$$\Delta f_k / f_k = \frac{1}{n} \frac{(N n \bar{F} + 2\bar{U})^{1/2}}{f_k} \quad (63)$$

oder

$$\Delta f_k / \bar{F} = \frac{1}{n} \frac{(N n \bar{F} + 2\bar{U})^{1/2}}{\bar{F}} \quad (63')$$

charakterisieren die Güte eines gemessenen Spektrums im Kanal k bzw. im Mittel bezüglich des Rauschens.

Der Gewinnfaktor g gemäß (56) läßt sich nun genauer angeben:

$$\frac{\sigma^2(f_k)_{\text{konv.}}}{\sigma^2(f_k)_{\text{stat.}}} = \frac{n}{N} \frac{f_k + 2\bar{U}}{\bar{F} + 2\bar{U}/n} = g_k \quad (64)$$

g_k gibt das Verhältnis der quadrierten Standardabweichungen wieder bei gleicher Meßzeit. Das Quadrat der relativen Standardabweichungen ist aber umgekehrt proportional zur Meßzeit, da mit der Meßzeit die Gesamtteilchenzahl eines Spektrums linear wächst. Somit gibt g_k anders interpretiert auch

das Verhältnis der Meßzeiten für gleiches Rauschen an. Die pseudostatistische Methode ist also immer dann überlegen, wenn g_k größer als eins ist. Es bleibt den Gegebenheiten überlassen, für welchen Kanal g_k zu bestimmen ist. Sind wie unter den hiesigen experimentellen Bedingungen alle Punkte des Spektrums von Bedeutung, so ist es sinnvoll das kleinste f_k auszuwählen; d.h. $f_k = 0$.

Hier gilt für den konventionellen Chopper $\sigma^2(f_k = 0) = \bar{U}$, da eine Subtraktion des Untergrundes sich erübrigt. Dann wird aus (64):

$$g_{\min} = \frac{n}{N} \frac{\bar{U}}{\bar{F} + 2 \bar{U}/n} \quad (65)$$

mit $N \gg 1$ $n/N \approx 1/2$ folgt

$$g_{\min} = 1/2 \frac{\bar{U}/\bar{F}}{1 + \frac{2}{n} \bar{U}/\bar{F}} \quad (65')$$

Da verlangt ist, daß $g_{\min} \geq 1$ ergibt sich eine Minimalbedingung

$$\bar{U}/\bar{F} \geq \frac{1}{1/2 - 2/n} \quad (66)$$

$$\text{mit } n \gg 1 \quad \bar{U}/\bar{F} \geq 2 \quad (66')$$

$$\text{oder} \quad \sum u_i / \sum f_i \geq 2 \quad (66'')$$

wann das pseudostatistische Verfahren dem konventionellen überlegen ist.

Ein weiterer Punkt, der formal abzuhandeln ist, ist die Frage, ob und wie sich eine Aufteilung einer Sequenzeinheit in mehrere Analysenkanäle auswirkt. N Sequenzeinheiten stehen dann auf der Seite des Vielkanalanalysators mN Kanälen (n -ganzzahlig) gegenüber. Gl. (44) ist dann zu ersetzen durch:

$$Z = \tilde{A}^T F + U \quad (67)$$

wobei $\tilde{A}^T$ eine $mN \times mN$ Matrix ist, gebildet aus einer $m \cdot N$ -langen Sequenz $\{(\tilde{a}_m)_i\}$, die aus der Sequenz $\{a_i\}$ hervorgeht, wenn man setzt

$$(\tilde{a}_m)_i = \begin{cases} 1/m & m\text{-fach falls } a_i = 1 \\ 0 & m\text{-fach falls } a_i = 0 \end{cases} \quad (68)$$

Benutzt man $A^T = m \cdot \tilde{A}^T$ und die dazu transponierte Matrix A , so ergibt das Produkt in Analogie zu (51)

$$A \cdot \tilde{A}^T = \frac{n}{2} (E + K) \quad (69)$$

wobei K zyklische Matrix ist, deren erste Zeile wie folgt heißt:

$$1 \quad \frac{m-1}{m} \quad \frac{m-2}{m} \quad \dots \quad \frac{1}{m}, 0 \ 0 \ 0 \dots 0, \dots$$

(69) ist bis auf einen konstanten Faktor die Autokorrelationsfunktion von $(\tilde{a}_m)_i$. Explizite gilt:

$$(\tilde{a}_m)_i \cdot (\tilde{a}_m)_{i+j} = \begin{cases} \text{Dreiecksfunktion} & \text{wenn } j = 0 \\ 0 & \text{wenn } j \neq 0 \end{cases} \quad (70)$$

Da immer noch Gl. (52) Gültigkeit besitzt wenn A^T durch $\tilde{A}^T$ ersetzt wird, gilt:

$$\left[\frac{1}{m \ n} (2 \ A - E) \right] \cdot \tilde{A}^T = B \ \tilde{A}^T = \frac{1}{m} \cdot K \quad (71)$$

B ist nun nicht mehr die Inverse zu $\tilde{A}^T$.

Es gilt aber:

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= B \cdot (Z - U) = \left[\frac{1}{m \ n} (2 \ A - E) \right] (Z - U) \\ &= B \ \tilde{A}^T \ F = \frac{1}{m} \ K \cdot F \end{aligned} \quad (72)$$

d.h. der Lösungsvektor $\tilde{f}_k$ ist die Faltung des wahren Lösungsvektors f_k

mit der Autokorrelationsfunktion der Sequenz $\{(a_m)_i\}$. Zur Ermittlung von $\tilde{f}_k$ hat man eine Entfaltungssequenz der Form

$$b_j = (b_m)_i = \begin{cases} \frac{1}{m \cdot n} & m\text{-fach} & \text{falls } a_i = 1 \\ -\frac{1}{m \cdot n} & m\text{-fach} & \text{falls } a_i = 0 \end{cases} \quad (73)$$

anzuwenden.

Damit ist

$$\tilde{f}_k + \frac{1}{n \cdot m} \bar{U} = \sum_{j=0}^{m \cdot N - 1} b_{j-k} z_j \quad (74)$$

Die Varianz in Analogie zu (60) ist

$$\begin{aligned} \sigma^2(f_k) &= \frac{1}{m^2} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot (Z_{\text{tot}} + m \cdot N \cdot \bar{U}) \\ &= \frac{1}{m^2} \cdot \sigma_{m=1}^2(f_k) \end{aligned} \quad (75)$$

Damit gilt für die Standardabweichung

$$\Delta_m \tilde{f}_k = \frac{1}{m} \Delta f_k \quad (76)$$

Setzt man $\tilde{f}_k \cong \frac{1}{m} f_k$, so ergibt sich das Verhältnis der relativen Standardabweichungen

$$\frac{\Delta_m \tilde{f}_k / \tilde{f}_k}{\Delta_1 f_k / f_k} \cong \frac{\Delta_m f_k}{\Delta_1 f_k} \cdot \frac{f_k}{\tilde{f}_k} = \frac{1}{m} \cdot m = 1 \quad (77)$$

Aus (77) folgt die Aussage, daß das Rauschen der Meßpunkte unabhängig von m der Anzahl der Kanäle pro Sequenzeinheit ist.

Im konventionellen Fall dagegen gilt:

mit

$$\Delta f_k = (f_k + 2 u_k)^{1/2} ; \quad \Delta_m \tilde{f}_k \approx \left(\frac{f_k + 2 u_k}{m} \right)^{1/2}$$

$$\tilde{f}_k \approx \frac{1}{m} f_k$$

damit

$$\frac{\Delta_m \tilde{f}_k / \tilde{f}_k}{\Delta_1 f_k / f_k} = m^{1/2} \quad (77')$$

d.h. eine Verschlechterung im Rauschen bei Erhöhung der Kanalzahl.

Zu bemerken ist, daß (77) und (77') in der Praxis in dieser Form nicht exakt gültig sind, da durch die Erhöhung der Kanalzahl, bei den meisten Analysatoren die Gesamtzeit durch Umschaltvorgänge vergrößert wird.

3.3 Praktische Anwendungen

3.3.1 Pseudoöffnungsfunktion

Im praktischen Fall lassen sich die idealen Annahmen, die den Übergang von Gl. (42) zu Gl. (43) ermöglichen nicht ohne Einschränkung halten. Es bleibt eine wesentliche Frage zu beantworten, welche Form die Pseudoöffnungsfunktion hat, wenn ein pseudostatistisches Flugzeitspektrum nach dem im vorangegangenen Kapitel entwickelten Vorschriften entfaltet worden ist; d.h. welche Form hat $G^*(t)$ wenn

$$f_k = \text{Konst.} \cdot \frac{(k+1/2)\Delta t}{(k-1/2)\Delta t} \cdot \frac{N \Delta t}{\int_0^{N \Delta t} G^*(t_c) f(t-t_c) dt_c dt} \quad (78)$$

mit f_k - Resultat der pseudostatistischen Entfaltung. Zu berücksichtigen ist (78) nur dann, wenn Δt = Zeiteinheit pro Sequenzpunkt nicht klein gegenüber den mittleren Flugzeiten ist.

Zu zeigen ist die Behauptung, daß $G^*(t)$ die Kreuzkorrelationsfunktion der Funktion (41) ist. Sie setzt sich zusammen aus der realen Strahlmodulation durch den mechanischen Chopper und einer Rechteckfunktion entsprechend der Entfaltungssequenz, die wie folgt beschrieben wird:

$$B(t) = \sum_{i=0}^{N-1} b_i h(t-i\Delta t)$$

mit

$$h(t) = \begin{cases} 1 & 0 \leq t \leq \Delta t \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (79)$$

Die Kreuzkorrelationsfunktion ergibt mit $T = N \cdot \Delta t$

$$\begin{aligned}
 G^*(t) &= \frac{1}{T} \int_0^T G(t) B(t-\tau) d\tau \\
 &= \frac{1}{T} \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{i=0}^{N-1} a_i b_{i+j} \int_0^T g(t-i\Delta t) h(t-\tau-(i+j)\Delta t) d\tau
 \end{aligned} \tag{80}$$

Zu zeigen bleibt, daß G^* (78) erfüllt. Dazu setzt man (41) in (42) ein und wendet auf die rechte und linke Seite von (42) Gl. (46') an, indem man b_{i-k} durch $B(t-\tau)$ und die Summe durch ein Integral ersetzt. Dann erhält man:

$$f(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T \int_0^T G(t_c) B(t_c-\tau-s) F(s) ds dt_c \tag{81}$$

Ersetzt man die Flugzeitverteilung $F(s)$ durch eine scharfe Verteilung etwa durch ein Laser-Signal, d.h. $F(s) = \delta(s)$ Deltafunktion, so erkennt man in $f(\tau)$ die Pseudoöffnungsfunktion $G^*(\tau)$.

Anschaulich läßt sich die Tatsache, daß sich für $G^*(\tau)$ eine symmetrische Dreiecksfunktion um $\tau = 0$ ergibt, falls $g(t)$ -Rechteckfunktion ist, erkennen, wenn man in (72) $m \gg 1$ wählt und F durch einen Spaltenvektor der Form $f_1 = m; f_i = 0$ ersetzt. Dann stellt F eine Näherung der Dreiecksfunktion dar, d.h. im Matrixformalismus hat K die gleiche Wirkung wie eine Öffnungsfunktion in der Integraldarstellung falls m genügend groß gewählt ist.

Im experimentellen Beispiel beschreibt $g(t)$ die Durchlaßfunktion eines Einzelschlitzes der Scheibe, sie ist hierbei trapezförmig. Damit hat $G^*(\tau)$ eine in Abb. 5 wiedergegebene Form.

$G^*(\tau)$ wird aber in der weiteren Betrachtung nur als Dreiecksfunktion benutzt.

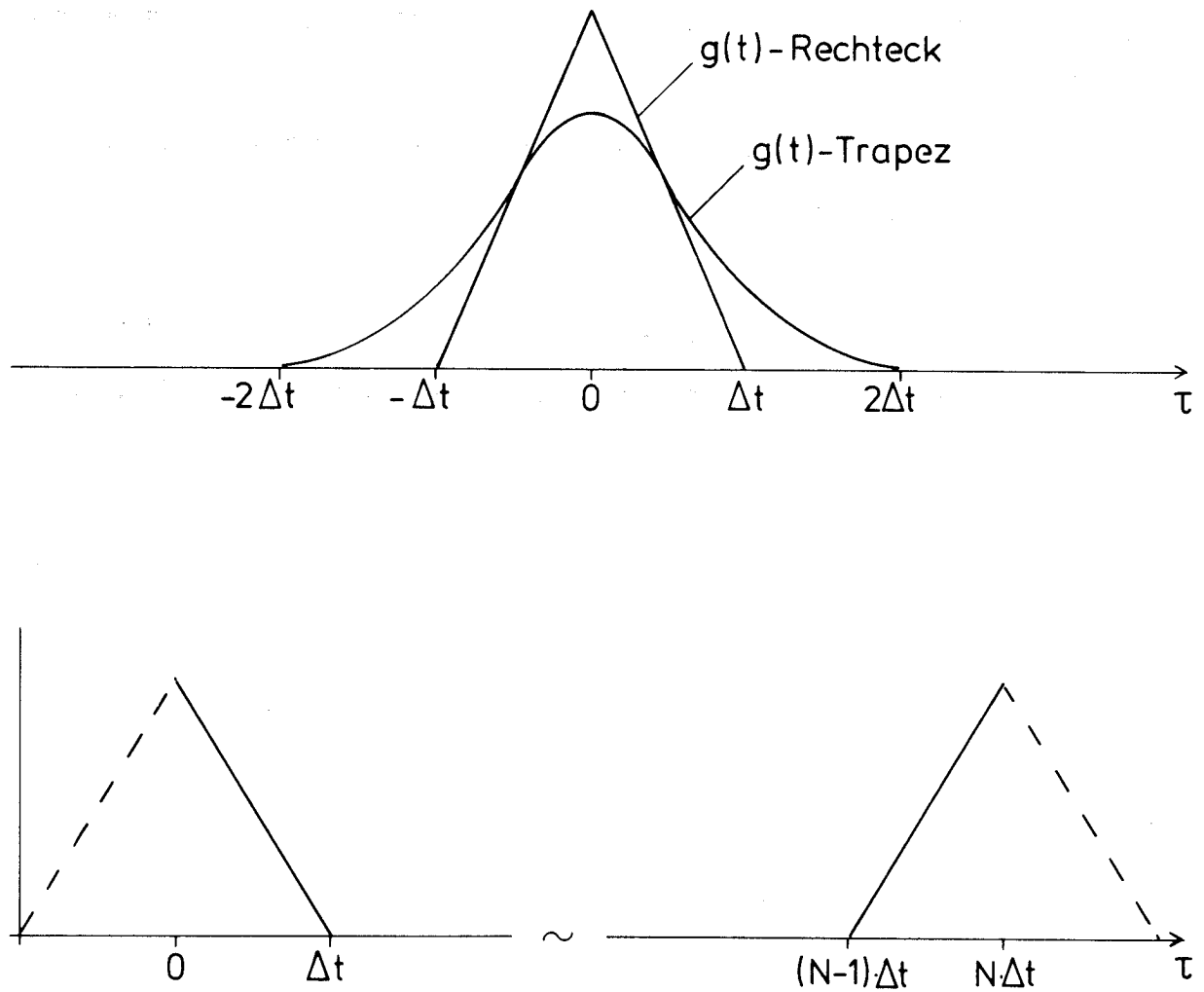


ABB. 5 oben: Graphische Darstellung der Pseudoöffnungsfunktion für den Fall, daß die Eingangsfunktion eines Einzelschlitzes eine Rechteck- bzw. eine Trapezform besitzt
unten: Darstellung der Pseudoöffnungsfunktion (Eingang=Rechteck) für eine gesamte Periode

3.3.2 Störungen

Weiterhin sind zwei wesentliche Punkte bei der Anwendung des pseudostatistischen Verfahrens zu berücksichtigen:

- a) Einflüsse mechanischer Fehler in der Chopperscheibe auf das gemessene Flugzeitspektrum
- b) Einflüsse, die durch mangelhafte Koordinierung zwischen Scheibe und Vielkanalanalysator entstehen.

Formal lassen sich a) und b) gemeinsam behandeln, indem zur idealen Eingangssequenz eine im allgemeinen zeitabhängige Störung aufaddiert wird; d.h. aus Gl. (44) wird:

$$Z = \left[A^T + S(t) \right] \cdot \underbrace{\left[F + U \right]}_{F'} \quad (82)$$

wobei S eine zyklische $N \times N$ Matrix mit zeitabhängigen Termen ist. Wenn B Inverse zu A^T ist, folgt mit (57)

$$\begin{aligned} F^* &= B \cdot Z = F' + B \cdot S(t) \cdot F' & (83) \\ &= F' + \left(\frac{2}{n} A - \frac{1}{n} E \right) \cdot S(t) \cdot F' \\ &= F' + \underbrace{\frac{2}{n} \cdot A \cdot S(t) \cdot F'}_{: H(t)} - \underbrace{\frac{1}{n} \cdot E \cdot S(t) \cdot F'}_{: K(t)} \end{aligned}$$

Beschränkt sich etwa die Störung (bzw. der Fehler in der Scheibe) auf den 1. Kanal und ist sie zeitunabhängig, dann ist $S(t) \cdot F' = \alpha F'$ mit $\alpha \leq 1$. H enthält dann einen Term entsprechend einem pseudostatistisches Flugzeitspektrum, d.h. $Z' = A F'$. Das Spektrum F^* besteht dann aus dem wahren Flugzeitspektrum F' , dem ein unentfaltetes pseudostatistisches Spektrum

plus eine Konstante K überlagert ist. Damit enthält das entfaltete Spektrum eine nicht zu eliminierende Modulation.

3.3.3 Mechanische Chopper

Um verfahrensbedingte Modulationen des Flugzeitspektrums (3.3.2) zu vermeiden, ist es erforderlich, Chopperscheiben in höchstmöglicher Präzision zu fertigen. Die vorhandene Apparatur gibt die Bedingung, daß die Scheibe einen Durchmesser von 240 mm haben muß, und die Schlitze (Eingangssequenz) eine Tiefe von 12,5 mm haben sollten. Der Rotor ist ausgelegt auf Drehfrequenzen bis 200 Hz. Die Länge (Periodendauer) eines Flugzeitspektrums ist mit 2-3 msec anzunehmen. Setzt man die Rotorfrequenz mit 196,5 Hz fest, so erhält man eine Umlaufzeit von 5100 μ sec, die in zwei Perioden von 2550 μ sec aufgeteilt werden kann; d.h. man kann auf den Umfang einer Scheibe zwei Sequenzen unterbringen. Die Sequenzlänge N bestimmt die Zeitauflösung bzw. die Öffnungsfunktion, denn es gilt, daß die Halbwertsbreite der Öffnungsfunktion Periodendauer durch Sequenzlänge ist.

Die derzeitige Fertigungsgrenze liegt bei einer Winkelauflösung von 20 Winkelsekunden Absolutfehler. Dies gilt für eine Photoschablone aus Glas, nach der über das Photoätzverfahren Chopperscheiben hergestellt werden können. 20 Winkelsekunden entsprechen am Ort des Schlitzes bei Scheiben wie sie hier vorgegeben sind einer Unsicherheit von $1,1 \cdot 10^{-2}$ mm. Entspricht einer Sequenzeinheit ein Steg oder Schlitz mit 1 mm Breite, so ist bereits ein Fehler pro Sequenzeinheit von 1 % nicht mehr zu unterschreiten. Nach Testmessungen sollte der Fehler aber 1 - 2 % nicht übersteigen. Fehler im Bereich von 10 % sind im Spektrum bereits deutlich als Fremdmodulation erkennbar (Abb. 8). Daraus folgt, daß die Sequenzlänge $N < 300$ sein soll. Die nächstliegende "feedback shift register" Sequenz hat eine Länge von

$N = 255$. Damit ist bei obiger Drehfrequenz die Halbwertsbreite der Pseudoöffnungsfunktion $10 \mu\text{sec}$ und kann damit bereits als sehr klein gegenüber den mittleren Flugzeiten ($\approx 200 \mu\text{sec}$) angenommen werden.

Bei der Fertigung der Scheiben werden zwei Wege beschritten: 1. Die Fertigung mit herkömmlichen feinmechanischen Möglichkeiten. 2. Die Fertigung über das Photoätzverfahren. In beiden Fällen wurde Kupfer-Berillium als Material verwendet (CuBe_2 0,2mm dick; Massendichte $8,4 \text{ g/cm}^3$; Zugfestigkeit $\geq 1000 \text{ N/mm}^2$).

zu 1.: Bearbeitet wurde die Scheibe auf einem optischen Rundtisch (Fa. Deckel München), der eine Teilgenauigkeit von 5 Winkelsekunden besitzt. Die absolute Genauigkeit ist sicher schlechter als 20 Winkelsekunden. Hier wurde eine Scheibe mit einer Sequenz von 255 Einheiten auf dem gesamten Umfang gefertigt. Diese Scheibe mit einer Auflösung von $20 \mu\text{sec}$ (Pseudoöffnungs-funktion) wurde für die Messung am gestuften Nickel-Kristall verwendet. Die Schlitz haben eine Breite von 2,809 mm, so daß mit Kantenfräsen von 2 mm Blattstärke gearbeitet werden konnte, die im Gegensatz zu den dünneren Sägeblättern sehr stabil laufen. Abb. 6a zeigt diese Scheibe im eingebauten Zustand. Der längliche Schlitz oben innerhalb der Verzahnung ist der Referenz-schlitz für den Zeitnullpunkt. Die zugehörige Lichtquelle befindet sich rechts auf dem Metallarm in Form eines sehr dünnen Wolframfadens. Die runden Öffnungen in der Scheibe dienen zum Auswuchten. Links oben am Bildrand ist noch das Verbindungsrohr-der Durchgang des Molekularstrahles von der Rotor-zur Detektorkammer-zu erkennen. Nach Abschätzungen (Technische Dynamik: Bienzeno u.a. /47/) erreicht man bei 500 Hz die Reißgrenze dieser Scheibe.

zu 2.: Diese Scheibe unterscheidet sich von der feinmechanisch gefertigten zum einen dadurch, daß sich 510 Einheiten auf dem Umfang befinden, also zwei Sequenzen, und zum anderen durch Stege zwischen den offenen Sequenz-einheiten, so daß keine Intensitätsüberlappung bei endlicher Strahlbreite

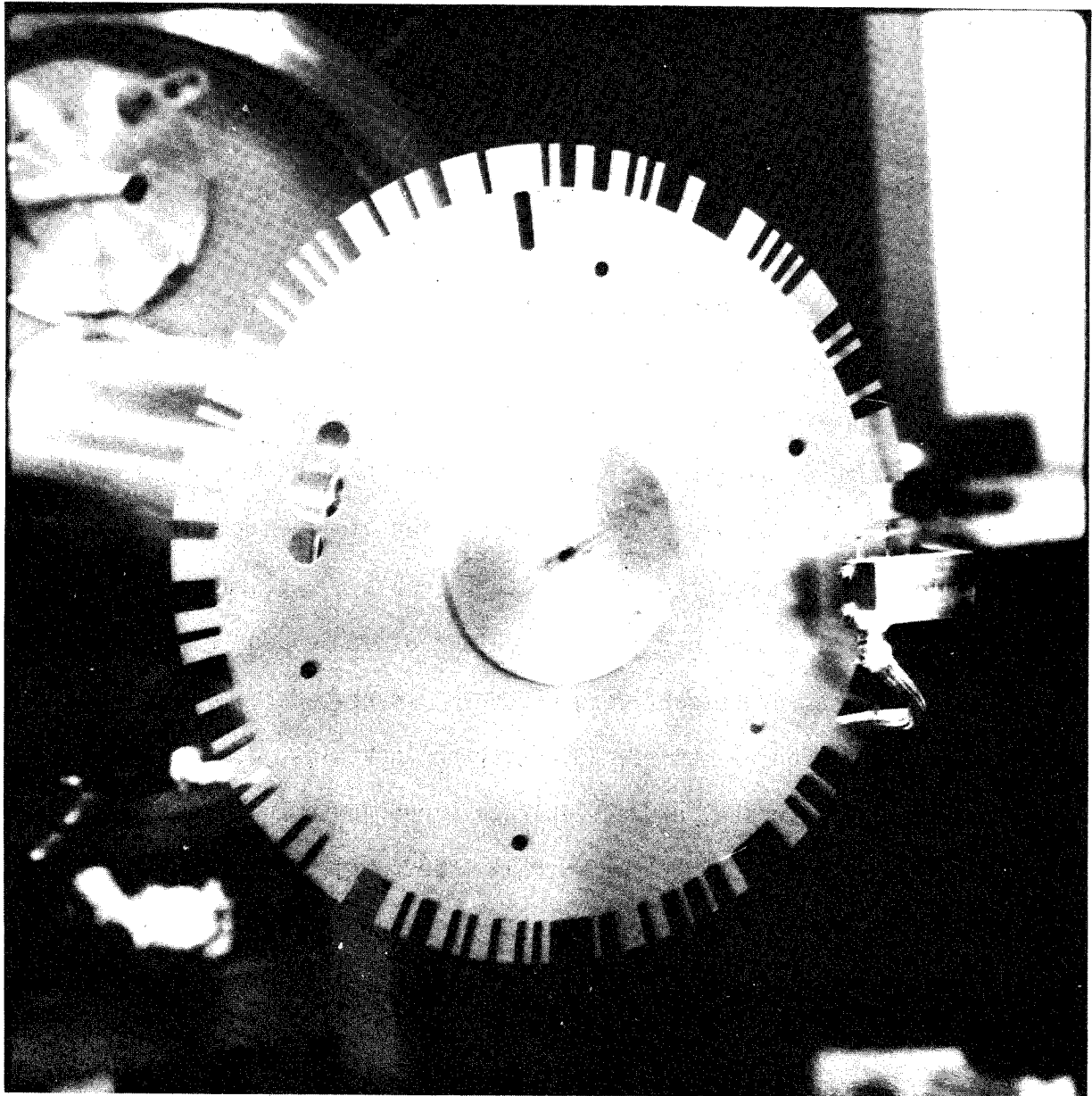


ABB. 6 a Korrelationschopper im eingebauten Zustand

zwischen Nachbareinheiten stattfinden kann. Die resultierende Öffnungsfunktion eines Einzelschlitzes hat damit auch im Realfall die Basisbreite, die einer Sequenzeinheit entspricht. Gleichzeitig erhöht sich die Festigkeit der Gesamtscheibe, die zudem noch durch einen Ring an dem Außenrand der Scheibe verbessert wird. (Abb. 6b Zeichnungsausschnitt für Ätzscheibe).

3.3.4 Zeitablaufsteuerung und Chopperpräzision.

Das Kernproblem des pseudostatistischen Flugzeitexperimentes oder auch herkömmlicher Flugzeitexperimente ist es, die am Ende der Flugstrecke anfallenden Pulse so in einen möglichst fein unterteilten Speicher unterzubringen, daß die Adressierung synchron mit der Chopperscheibenumdrehung verläuft. Jedem Winkel oder Sequenzelement sind ein oder mehrere aufeinanderfolgende Speicherplätze so zuzuordnen, daß sie zyklisch bei jeder Umdrehung der Scheibe oder bei jedem Durchlauf einer Sequenz erneut um die ankommenden Pulse aufgestockt werden können. Insbesondere beim pseudostatistischen Verfahren muß die Adressierung lückenlos, d.h. in unendlicher Schleife erfolgen, da die Zählrate eines jeden Zeitelementes Information über das gesamte Spektrum enthält (Kap. 3.2). Dies steht im Gegensatz zum herkömmlichen Verfahren, bei dem ein einzelner Speicherplatz nur Information zu einem kleinen Zeitabschnitt des Spektrums liefert.

Die Anforderungen beim pseudostatistischen Verfahren lassen sich mit einem absolut drehzahlstabilen Chopperantrieb und einer starren Ankopplung der Speicheradressierung an die Scheibe erreichen.

Zur Verfügung steht ein nahezu reibungsfrei magnetisch gelagerter Rotor /48/, dessen Antriebsgenerator gegen ein Synchronisationssignal abgestimmt

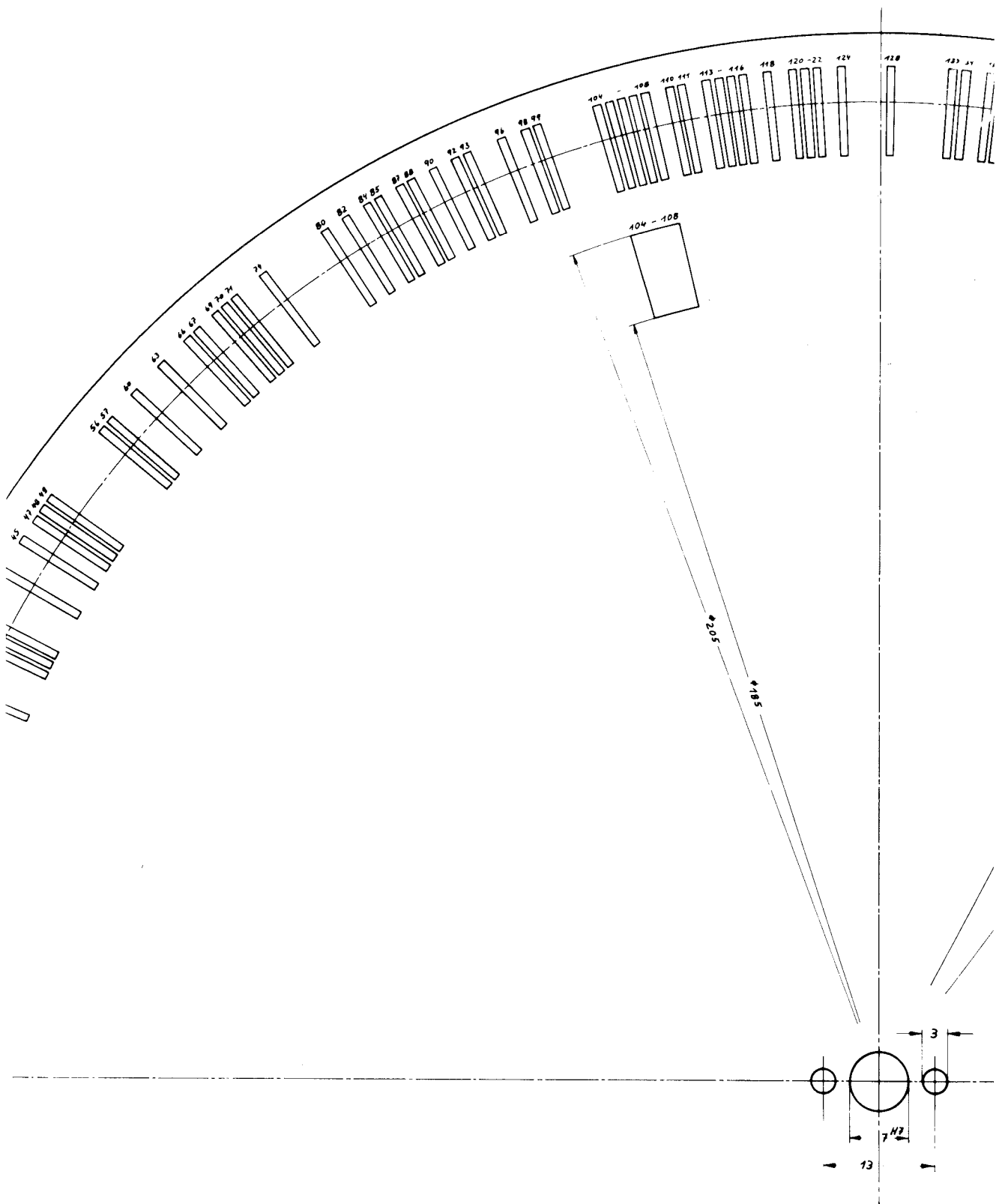


ABB. 6 b Zeichnungsausschnitt der geätzten Chopperscheibe

wird. Ist das Synchronisationssignal ein von einer Quarzzeitbasis abgeleitetes Signal, so ergeben Messungen eines Referenzsignals direkt von der Scheibe gegenüber dem Synchronisationssignal eine quasiperiodische Verschiebung von weniger als $\pm 2 \mu\text{sec}$ mit einer Frequenz von ca. $1/2 \text{ Hz}$ bei einer Chopperfrequenz von 200 Hz , die auf die variierende Phasenverschiebung zwischen Antriebsgenerator und Rotor zurückzuführen ist. Im Langzeitmittel läuft der Rotor quarzstabil.

Pro Umlauf ergibt die oben angeführte Phasenverschiebung jedoch nur einen maximalen Zeitfehler von $\pm 10 \text{ nsec}$. Es genügt also, die Speicheradressierung einmal pro Sequenzdurchgang über ein gesondert von der Scheibe abgegriffenes Lichtsignal zu korrigieren; d.h. einen neuen Zeitnullpunkt zu setzen, um den Adressierungsfehler pro Periode kleiner 5 nsec bei zwei Sequenzen pro Umlauf und 10 nsec sonst zu halten. Zu diesem Zweck befindet sich unterhalb der Sequenzschlitze pro Periode der bereits erwähnte Referenzschlitz (s. Abb. 6a, b), durch den ein definiertes Lichtsignal von einem Wolframfaden aufgenommen wird. Das sehr schwache Lichtsignal wird vorverstärkt und in einen von Flankensteilheit und Signalhöhe unabhängigen Normpuls umgewandelt (Canberra 2015, TSCA), so daß dieses Steuerungssignal zeitunabhängig von äußeren Bedingungen (Lichtstärke, Justierung, Verstärkerdrift etc.) wird. Wie aus Abb. 7a zu entnehmen ist, wird dieser Normpuls in einer Verzögerungsstufe um eine einstellbare Zeit Δt verschoben. Diese Verzögerungsstufe basiert auf einer 10 MHz Quarzzeitbasis. Die Verzögerung ist in sechs Dekaden von 0 bis $99,9999 \text{ msec}$ in Schritten von 100 nsec vorwählbar. Das Steuerungssignal kann somit mit jedem beliebigen Punkt der Scheibe korrelieren, etwa mit dem Eintreffen des Öffnungsschlitzes vor dem Eintrittsspalt des Strahles bei der herkömmlichen Methode oder mit dem Eintreffen eines ausgewählten Sequenzelementes am Eintrittsspalt. Benutzt man an Stelle eines Molekularstrahles einen Laserstrahl

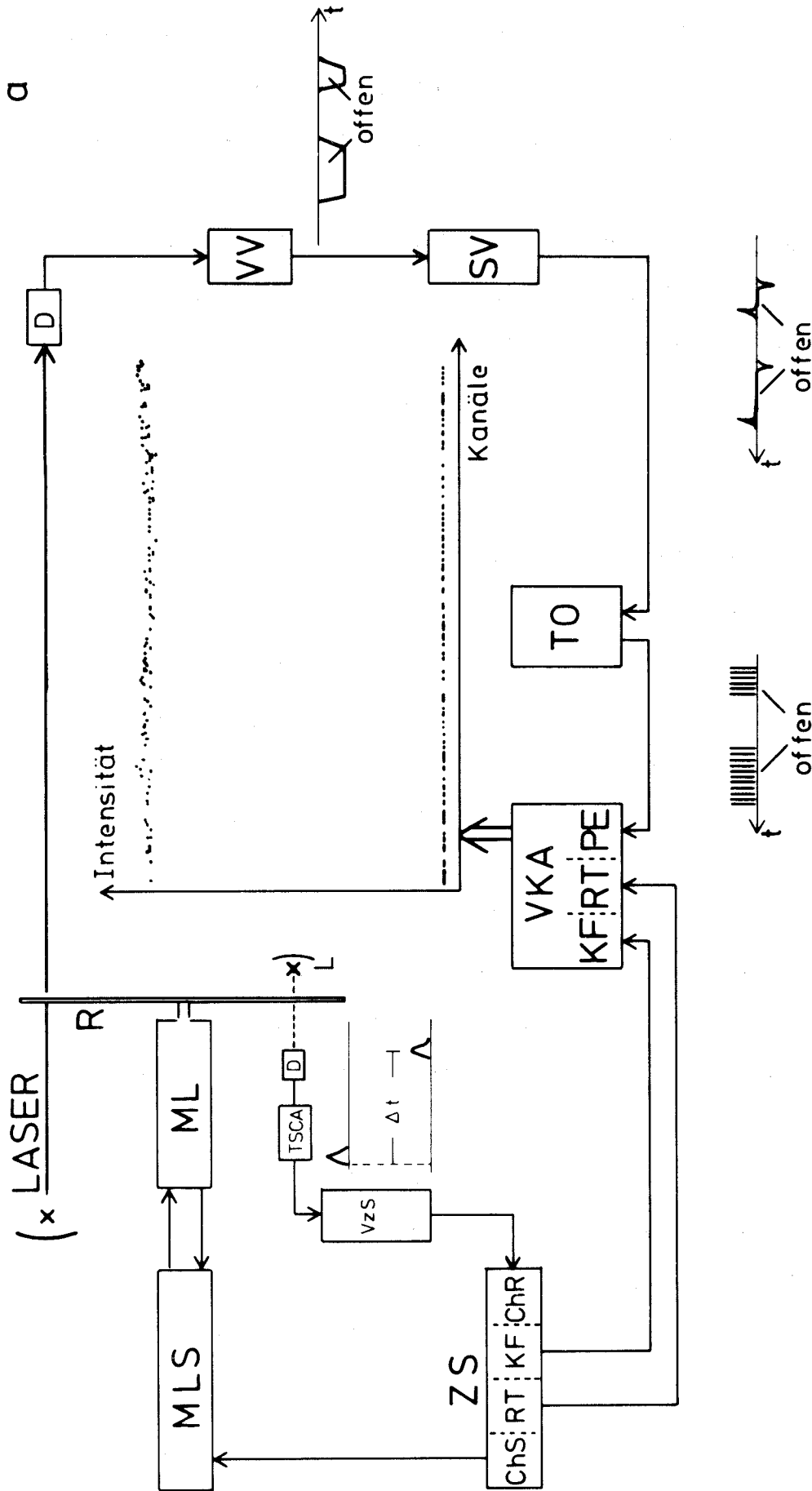


ABB. 7 a Meßanordnung zur Überprüfung der mechanischen Genauigkeit des Choppers
 MLS-Magnetlagersteuerung; ML-Magnetlager; D-Photodetektor; R-Rotor mit Chopper; L-Lichtquelle;
 TSCA-zeitstabiler Verstärker; VzS-Verzögerungsstufe; ZS-Zeitsteuerung; ChS-Choppersynchronisation;
 RT-Rückstelltrigger; KF-Kanalfortschaltung; ChR-Chopperrückkopplung; VKA-Vielkanalanalysator;
 PE-Pulseingang; VV-Vorverstärker; SV-Spektroskopieverstärker; T0-triggerbarer Oszillator

(Flugzeit ≈ 0) wie in Abb. 7a dargestellt, so kann man das Lasersignal mit dem Steuersignal auf einem Oszillographen triggern; d.h. der Zeitnullpunkt repräsentiert durch das verzögerte Steuersignal kann so mit einer Sicherheit von 100 nsec (Jitter der Verzögerungsstufe) eingestellt werden (unabhängig vom angewandten Meßverfahren). Das Lasersignal wird mit Hilfe eines aktiven Tastkopfes (VV) (Tektronix P6201; 0-900 MHz Bandbreite; < 40 nsec Anstiegszeit) vom Detektor (D) auf den Oszillographen gegeben. Dieser Nullpunktangleich wird auch vor und auch während der eigentlichen Messungen durchgeführt.

Das Kernstück der Zeitsteuerung (ZS) bildet ein 200 MHz Quarz, so daß alle notwendigen Zeitbefehle mit einem Jitter von nur 5 nsec gegeben werden können. Diese Grundfrequenz liefert auf zwei unabhängigen Wegen einmal das Synchronisationssignal für die Magnetlagersteuerung und zum anderen den Zeittakt für die Speicheradressierung mit Kanalfortschaltung und Rückstelltrigger. Für die Choppersynchronisation wird die 200 MHz-Zeitbasis zuerst in ECL- und dann in TTL-Technik auf 4 MHz heruntergeteilt, so daß Pulse im Abstand von 250 nsec erzeugt werden. Dieser Pulsabstand $\Delta\tau = 250$ nsec wird nun so multipliziert, daß am Punkt B (Abb. 7b) die Pulse im Abstand der halben Kanalbreite erscheinen. Als nächstes wird mit der auf der Frontplatte angezeigten Sequenzlänge multipliziert, anschließend mit der Anzahl der Kanäle pro Sequenzeinheit. Da sich das Synchronisationssignal auf eine volle Scheibenumdrehung bezieht, muß noch mit der Anzahl der Sequenzen pro Scheibenumfang multipliziert werden. Am Ende haben die Pulse einen Zeitabstand, der gleich der halben Summe aller Kanalbreiten ist, die während einer Umdrehung durchlaufen werden. Diese Pulse markieren die Flanken eines symmetrischen Rechtecksignals, wie es an Punkt C gezeigt ist.

Das den Zeitnullpunkt der Sequenz oder der Flugzeitmessung markierende

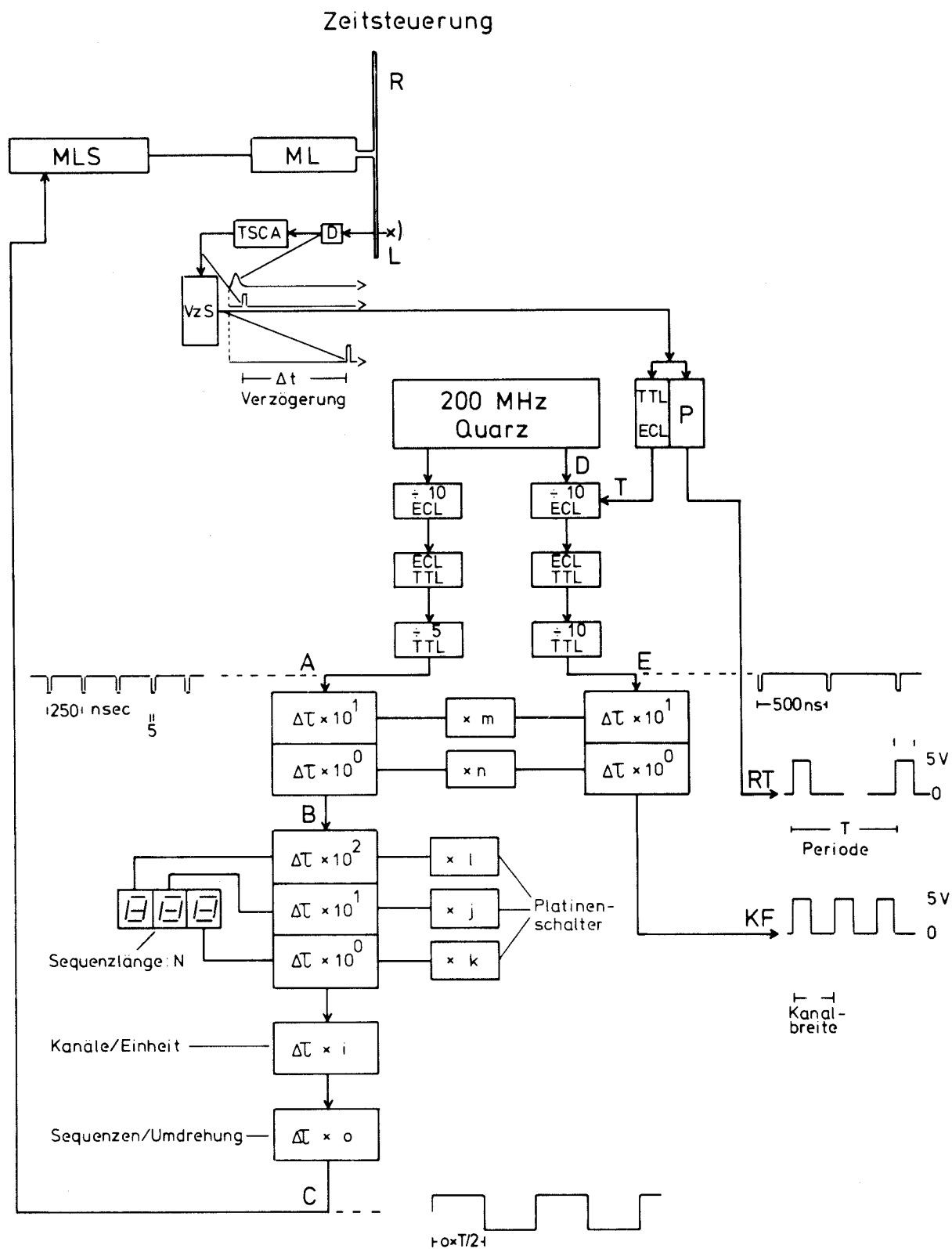


ABB. 7 b Blockdiagramm der Zeitsteuerung

Signal von der Scheibe wird zum einen durch einen Pulsformer P direkt als Rückstelltrigger (RESTART) für den Vielkanalanalysator benutzt zum anderen setzt es den ersten Frequenzteiler D auf Null. Dadurch werden alle nachfolgenden Operationen auf dieses Triggersignal ausgerichtet. Da auf diesem Wege zweimal die Grundfrequenz durch zehn dividiert wird, haben die Pulse bei E einen Abstand von 500 nsec. Damit kann die Kanalbreite in Abständen von 500 nsec variiert werden und zwar von 1 μ sec aufwärts bis 50,0 μ sec. Die Ausgangssignale RT und KF gehen von 0 auf + 5 V, sind 0,5 μ sec breit und sind so den Anforderungen verschiedener Analysatoren angepaßt. Durch RT wird die Kanalfortschaltung unterbrochen und so beginnt ohne Zeitverzögerung ein neuer Durchgang bei Kanal 1. Der bereits oben genannte Fehler pro Umlauf durch den Schlupf der Scheibe gegenüber dem Generator konzentriert sich damit auf den letzten Kanal. Er beträgt hier maximal 1 % der Kanalbreite, falls die Frequenz wie oben angegeben (196,5 Hz) eingestellt ist, nur eine Sequenz pro Umlauf vorhanden ist und die Kanalbreite 1 μ sec gewählt wird. Bei einer Sequenz der Länge 255 bedeutet das 0,05 % Zeitfehler maximal pro Sequenzeinheit. Da, falls mehrere Sequenzen pro Umlauf vorhanden sind, für jede ein neuer Zeitnullpunkt gesetzt wird, bleibt der relative Zeitfehler bei gleicher Drehzahl für 255-er Sequenzen identisch. Damit ist der Synchronisationsfehler für eine mechanisch ideale Scheibe zu vernachlässigen.

Benutzt man den Testaufbau von Abb. 7a, so ist es möglich mit Hilfe des Lasers die mechanische Genauigkeit der Scheibe auszumessen. Dazu wird die Scheibe mit möglichst großer Umlaufdauer betrieben, um die Totzeit des Vielkanalanalysators (1,5 μ sec beim Nicolet Model 1072) bezogen auf die Sequenzeinheit vernachlässigen zu können. Die Zeitsteuerung wird auf 50 μ sec pro Kanal, ein Kanal pro Sequenzeinheit und eine Sequenz pro Umfang (Werkstattdrehzahl) eingestellt. Dies entspricht einer Drehfrequenz von 78,4 Hz. Das durch die Scheibenschlitze tretende Lasersignal wird in Anfangs- und

Endflanke so aufbereitet, daß damit ein 1 MHz Oszillator getriggert werden kann; d.h. während eine Sequenzeinheit für den Laser offen ist, steht am Pulseingang des Vielkanalanalysators ein 1 MHz-Signal an. Die Zeitsteuerung verteilt dieses Signal so, als wäre die Scheibe exakt gefertigt. Damit enthalten die Kanäle unmittelbar die Abweichungen der wahren Scheibe. Abb. 7a enthält eine typische Messung von Schirm photokopiert. Die derzeit verwendete Werkstattsscheibe hat bei 70 von 255 Einheiten einen Fehler von mehr als 2 %. Die bisher untersuchten Ätzscheiben waren nicht besser. Somit ist es nötig die Entfaltungssequenz für die verwendete Scheibe zu berechnen.

3.3.5 Berechnung der Entfaltungsmatrix

Die Berechnung der realen Entfaltungssequenz basiert auf der Kenntnis bzw. der Messung der real auf der Scheibe aufgetragenen Sequenz. Die Ausmessung der Scheibe, wie sie in Abb. 7 angedeutet ist, kann unmittelbar als Ausgangsgröße für die Berechnung benutzt werden, wenn man die Kanalinhalt auf eins normiert. Aus den Kanalinhalt läßt sich die reale Matrix A_r^T (44') bilden. A_r^T ist zyklisch. Damit ist auch die inverse Matrix B_r zu A_r^T zyklisch. Dadurch reduziert sich die Berechnung von B auf die Berechnung der ersten Zeile. Die Matrixbezeichnung

$$B_r \cdot A_r^T = I \quad (84)$$

ist dann mit einem linearen Gleichungssystem der folgenden Form

$$\begin{aligned} b_0 \cdot a_0 + b_1 \cdot a_1 + \dots + b_{N-1} \cdot a_{N-1} &= 1 \\ b_0 \cdot a_{N-1} + b_1 \cdot a_0 + \dots + b_{N-1} \cdot a_{N-2} &= 0 \\ b_0 \cdot a_{N-2} + b_1 \cdot a_{N-1} + \dots + b_{N-1} \cdot a_{N-3} &= 0 \\ &\vdots \\ b_0 \cdot a_1 + b_1 \cdot a_2 + \dots + b_{N-1} \cdot a_0 &= 0 \end{aligned} \quad (85)$$

identisch, dabei ist $\underline{b} = (b_0, b_1, \dots, b_{N-1})$ gesucht. Dieses Gleichungssystem ist in diesem Umfang von 255 Unbekannten nur numerisch lösbar. Verwendet wurde die IBM 370/168 (TSS) Rechenanlage mit der Möglichkeit ein Bibliotheksprogramm der IMSL-Library /49/ zu benutzen. Zur Anwendung kam das Unterprogramm LEQT2F zur Lösung eines linearen Gleichungssystems mit Iterationsmöglichkeit um die Lösung zu verbessern. Das Programm basiert auf dem Gaußschen Eliminationsverfahren. Die Berechnung ergab, daß die Matrix A_r^T schlecht konditioniert ist; d.h. es existieren mehrere Lösungsvektoren $\underline{b}^*$, die das Gleichungssystem nahezu ebenso gut erfüllen wie der wahre Lösungsvektor $\underline{b}$. Dadurch waren Simulationsrechnungen und Eichmessungen erforderlich um nachzuweisen, daß die gefundene Sequenz die Spektren entfaltet. Die Eichmessungen wurden mit einem durch eine Knudsenzelle erzeugten Molekularstrahl durchgeführt (Kap. 4.3).

Die Wirksamkeit der hier benutzten Entfaltungstechnik ist in Abb. 8 demonstriert. Das gezeigte Spektrum ist ein gewöhnliches Flugzeitspektrum. Es effundiert Deuterium aus einer Knudsenzelle, die eine Temperatur von 900 K hat. Aufgenommen wurde das Spektrum mit einer Chopperscheibe (Werkstattfertigung), die nur eine Sequenz auf dem gesamten Umfang trägt. Bei der Periodendauer von 5100 μsec (196,5 Hz) entspricht dies einer Halbwertsbreite der Pseudoöffnungsfunktion von 20 μsec . Jeder Punkt der Kurven repräsentiert einen Kanal der Breite 20 μsec . Das Spektrum wurde mit der doppelten Kanalzahl ($\Delta t = 10 \mu\text{sec}$) aufgezeichnet. Die Kurve B wurde mit einer Entfaltungssequenz entsprechend (57) d.h. einer idealen Entfaltungssequenz berechnet. Kurve A wurde aus den gleichen Ausgangsdaten mit der numerisch gewonnenen Entfaltungssequenz berechnet. Während in B das Spektrum von Kanal 40 bis Kanal 240 unter der Nulllinie verläuft und an dessen Ende eine Struktur zu erkennen ist, zeigt Kurve A ein reines statistisches Rauschen ohne zusätzliche Modulation. Dies hat zur Folge, daß in A die Festlegung

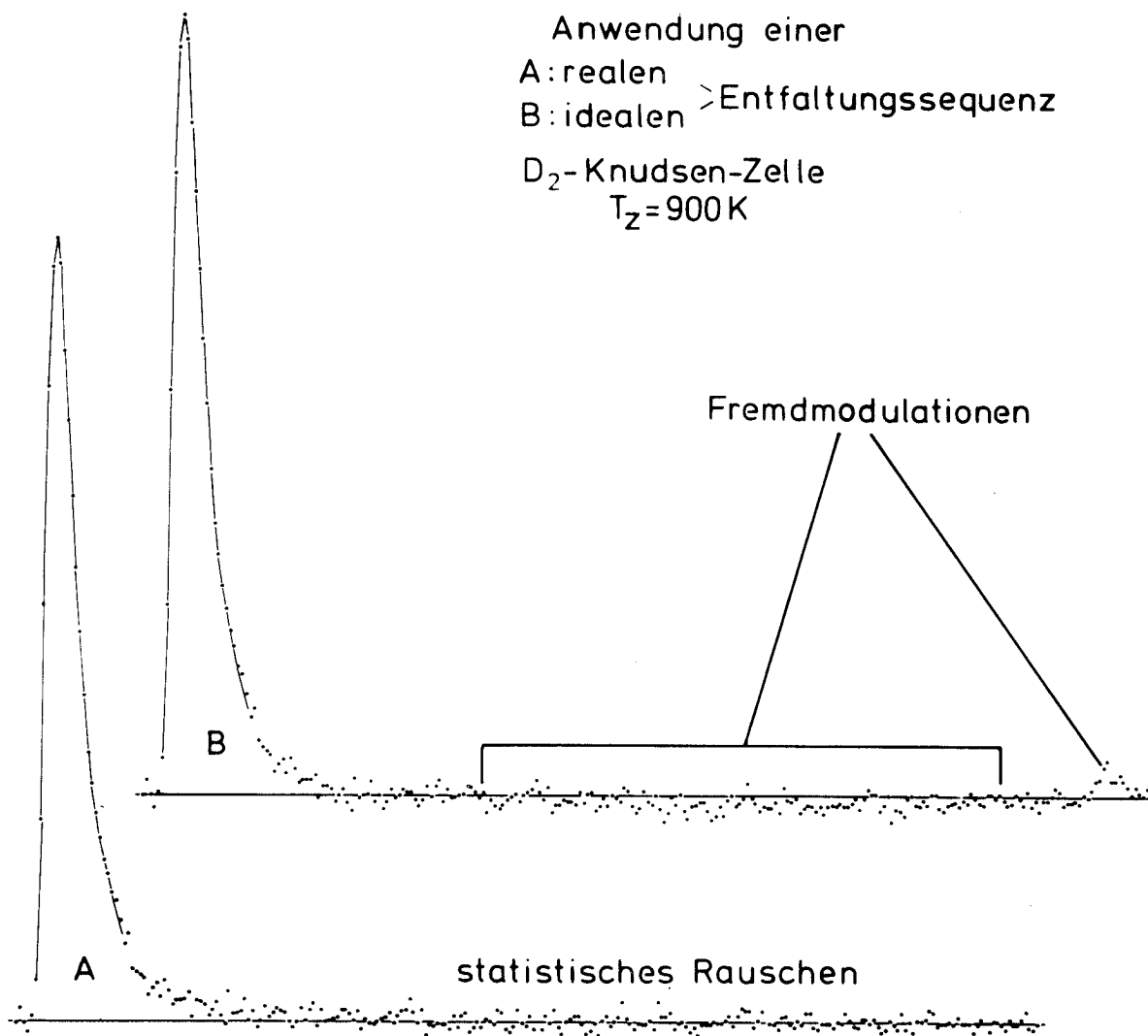


ABB. 8 Flugzeitspektren eines Deuterium-Molekularstrahles
aus einer Knudsenzelle $T_Z = 900\text{ K}$ (Maxwell-Gas)
Zeitskala: 20 μsec je Kanal 255 Kanäle

der Nulllinie (Untergrundsubtraktion) ohne Willkür möglich ist. Damit sind die gewichteten Integrationen über das gesamte Spektrum durchführbar, die die Informationen über mittlere Energie etc. beinhalten.

3.4 Diskussion

Das Ziel, gegenüber dem herkömmlichen Verfahren die Meßzeit zu verkürzen, ist erreicht. Gleichzeitig konnte die Auflösung um mehr als einen Faktor 5 von $\approx 110 \mu\text{sec}$ Halbwertsbreite der Öffnungsfunktion auf $20 \mu\text{sec}$ bzw. für Testmessungen bereits auf $10 \mu\text{sec}$ verbessert werden. Zu bemerken ist, daß die Auflösung beim Flugzeitexperiment linear in die Meßzeit eingeht, so daß eine Auflösung von $10 \mu\text{sec}$ in der herkömmlichen Technik nicht mehr praktikabel wäre, da Meßzeiten von 60 - 70 Stunden zu erwarten wären. Gegenüber konventionellen Messungen an dieser Apparatur ($110 \mu\text{sec}$ Auflösung, Periodendauer 2500-3000 μsec) konnte gerade unter schlechten Bedingungen (kleines Signal, große Kurvenbreite, hoher Untergrundanteil) die Meßzeit von 6-7h auf 1h verkürzt werden, bei gleicher Güte der Messung (Rauschen). Der Meßzeitgewinn wird kleiner wenn das Signal stärker ist (siehe (64), (65)). Dieser Gewinnfaktor 6 bezieht sich auf eine Messung mit Auflösung $20 \mu\text{sec}$, Periodendauer (5100 μsec) x 2 gegenüber herkömmlicher Messung mit $110 \mu\text{sec}$ Auflösung und Periodendauer 2500 μsec . Die Periodendauer ist um einen Faktor 4 bei der pseudostatistischen Messung zu lang. Dies hat technische Ursachen:

a) Die fertigungstechnischen Möglichkeiten der feinmechanischen Werkstatt ermöglichen es, nur eine Sequenz von 255 Einheiten auf den Gesamtumfang aufzubringen und die Drehzahl des hier verwendeten Rotors ist auf 200 Hz begrenzt. Damit ergibt sich eine Periodendauer von 5100 μsec obwohl vom Spektrum her die Möglichkeit besteht, bereits bei 2000 - 2500 μsec den neuen Durchgang zu beginnen (s. Abb. 8).

b) Der zur Zeit benutzte Vielkanalanalysator (Nicolet Model 1072) reagiert nicht auf den Rückstelltrigger, der die Messung im Kanal $m \cdot 255$ (m -Kanalunterteilung pro Sequenzeinheit; hier $m = 2$) unterbrechen und im ersten Kanal fortsetzen soll (Abb. 7a, b), so daß der voreingestellte Bereich von 256, 512 oder 1024 Kanälen durchlaufen wird. Erst jeder zweite Rückstelltrigger setzt die Messung im Kanal 1 fort; d.h. jede zweite Periode wird nicht gemessen.

Beim Einsatz des pseudostatistischen Verfahrens stehen die technischen Probleme im Vordergrund. So befassen sich vor allem neuere Arbeiten auf diesem Gebiet mit Möglichkeiten, mechanische und elektronische Unzulänglichkeiten durch Korrekturen zu umgehen wie etwa Pellizzari u.a. /41/ oder H.D. Meyer /44/. In der Regel wird über die Modulationen im Untergrund eines als bekannt angenommenen Spektrums von der idealen auf die reale Entfaltungssequenz zurückgerechnet. Es ist ein Gleichungssystem zu lösen, daß dem hier benutzten (85) ähnelt, wobei die Sequenz $\{a_i\}$ ersetzt wird durch das pseudostatistische, unentfaltete Spektrum, und die rechte Seite des Gleichungssystem durch das angestrebte entfaltete Spektrum. Diese Methode ist sehr labil, da das unentfaltete Spektrum stets statistisches Rauschen enthält und die daraus zu bildende Matrix möglicherweise "schlecht konditioniert" ist (s.o.). Ebenfalls ist die rechte Seite des Gleichungssystems nur näherungsweise als bekannt anzunehmen. Der hier beschrittene Weg zur Korrektur der imperfekten Strahlmodulation ist eindeutig und zweifelsfrei. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß es gelingt die wahre Modulation über die gesamte Periode (Sequenz) im Zusammenhang mit der Aufzeichnungselektronik und der Zeitsteuerung genügend exakt zu messen.

4. Experimenteller Aufbau

4.1 Mechanischer Teil der Apparatur

Eine schematische Übersicht über die Apparatur ist in Abb. 9a dargestellt. Sie besteht aus drei Kammern (dazu auch Kap. 2.1): Hauptkammer (HK), Rotorkammer (RK) und Detektorkammer (DK). In der Hauptkammer liegen zwei Arbeitsebenen mit: Flugzeitmessung, Auger-Elektronen-Analysator (A) und differentiell bepumpter Ionenkanone (IK) in der unteren Ebene, und Beugungseinrichtung für langsame Elektronen (LEED) in der oberen Ebene. Die Hauptkammer enthält darüber hinaus eine Elektronenstrahlverdampfereinrichtung und einen Gaseinlaß. Gepumpt wird in der Hauptkammer mit Ionengetterpumpen, deren Pumpleistung 1100 l/sec beträgt (400 l/sec für Edelgase), und einer Titansublimationspumpe (P1), deren Kaltwand mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird (Pumpleistung 40000 l/sec). Zusätzlich kann ein Bypass zur Turbomolekularpumpe (P4) (200 l/sec) geöffnet werden. Diese Turbopumpe dient sonst zur Säuberung und Gasspülung der Gaseinlässe und zum Bepumpen der Ionenkanone.

Die zum Flugzeitexperiment gehörende Rotorkammer (vgl. Abb. 1) enthält den magnetisch gelagerten Rotor, dessen Antriebs- und Lagereinheit vor dem Ausheizen von der Apparatur entfernt werden kann. Im Vakuum befindet sich nur die Rotorachse mit Chopperscheibe, die während des Betriebes frei schwebt (keine gleitenden Teile, keine Lagerreibung etc.), wodurch ein Basisdruck unter 10^{-8} Pa im Betriebszustand erreicht wird. Bepumpt wird die Rotorkammer mit einer Ionengetterpumpe (30 l/sec) und einer wassergekühlten Titansublimationspumpe (800 l/sec) (P2).

Die Detektorkammer enthält den Ionisator, den Quadrupol-Massenfilter (Q) und den Channeltron-Detektor. Gepumpt wird mit Ionengetterpumpe und Titan-

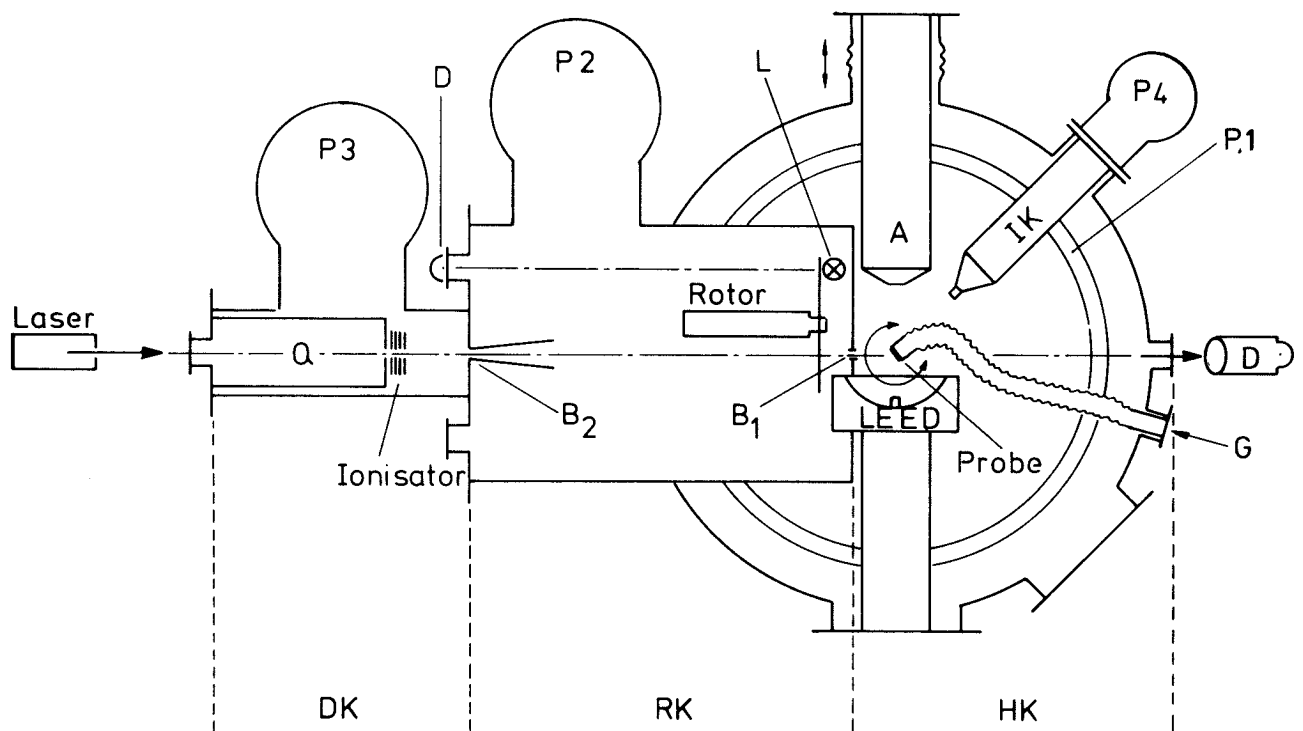


ABB. 9 a Desorptionsanalysator: HK-Hauptkammer; RK-Rotorkammer; DK-Detektorkammer; A-Auger-Elektronen-Spektrometer; IK-Ionenkanone; D-Photodetektor; G-Gaseinlaß; L-Lichtquelle; B₁, B₂-Blenden; Q-Quadrupol-Massenfilter mit Channeltron; P₁-Hauptkammerpumpen: Titansublimationspumpe mit Kaltwand (40.000 l/sec), Ionengetterpumpen (1100 l/sec); P₂-Rotorkammerpumpen: Ionengetterpumpe (30 l/sec), Titansublimationspumpe (800 l/sec); P₃-Detektorkammerpumpen: Ionengetterpumpe (30 l/sec), Titansublimationspumpe (800 l/sec); P₄-Turbo-molekularpumpe (200 l/sec)

sublimationspumpe (P3) (Pumpleistungen 30 l/sec bzw. 500 l/sec).

Es werden folgende Drücke erreicht:

Basisdruck	Druck in Pa		
	mit 1200 mbar D ₂ an der Probenrückseite (Nickel)		
		$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$
HK	$7 \cdot 10^{-9}$ Pa	$1,7 \cdot 10^{-6}$ Pa	$1,7 \cdot 10^{-6}$ Pa
RK	$1 \cdot 10^{-9}$ Pa	$5,3 \cdot 10^{-8}$ Pa	$1,7 \cdot 10^{-8}$ Pa
DK	$1 \cdot 10^{-8}$ Pa	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Pa	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Pa

(bei laufender Ionenquelle)

Die letzten beiden Spalten sind Durchschnittswerte ermittelt während der Desorptionsmessungen am Nickel (111)-Kristall bei einer Probentemperatur von 1143 K.

An das Gaseinlaßsystem können zwei Gasarten gleichzeitig angeschlossen werden, es kann einem Druck bis 1500 mbar standhalten. Das Gas kann zum einen über ein Dosierventil zur Probenrückseite bzw. in eine Knudsenzelle eingelassen werden, zum andern über ein Dosierventil direkt in die Hauptkammer gelangen. Eine dritte Leitung mit Dosierventil führt in die Ionenkanone. Alle gasführenden Leitungen sind über die Turbopumpe (P4) abpumpbar.

4.2 Detektor und Signalaufbereitung

Das Ende der Flugstrecke der Moleküle ist markiert durch einen Elektronenstoßionisator, der hier mit 2 mA Emissionsstrom betrieben wird. Die entstehenden Ionen verlassen mit einer konstanten Energie von 30 eV die Ionenoptik, so daß die Zeit bis zur Speicherung für alle nachgewiesenen Partikel ab Ionisator nahezu gleich ist. Zu dieser Zeit zählen die Flugzeit als Ion durch den Massenfilter und alle Kabellaufzeiten des Spannungspulses. Insgesamt

samt hat man eine Verzögerung von bis zu 5 μsec zu berücksichtigen, die mit Eichmessungen (Knudsenzelle) ermittelt wird.

Das verwendete Massenfilter (Extranuclear Laboratories, Inc., 324-9) hat eine Pollänge von 22 cm und ist so abgestimmt, daß es im Frequenzbereich von 3,15 - 6,0 MHz arbeitet. In dieser Konstellation wird das Gerät bei einer möglichst hohen Auflösung im Massenbereich 0-16 Masseneinheiten betrieben, so daß es möglich ist, den durch Helium erzeugten Untergrund vom D_2 zu trennen. Die dazu erforderliche Auflösung muß größer als 140 sein, da $m(\text{He}) = 4,0026$ und $m(\text{D}_2) = 4,0320$ Masseneinheiten ist.

Die selektierten Ionen werden mit einem Channeltron nachgewiesen, welches in Kollektor und Ableitwiderstand so beschaltet ist, daß es im Pulszählbetrieb arbeitet. Außerhalb des Vakuums werden die Pulse unmittelbar in einem speziell dazu entwickelten Röhrenverstärker vorverstärkt, um einen ca. 3 m langen Kabelweg zur Folgeelektronik zu überbrücken. Die Verwendung des Röhrenverstärkers hat sich als zuverlässig erwiesen, wohingegen Halbleiterbauelemente erfahrungsgemäß häufig durch Hochspannungspulse zerstört werden.

Nachbereitet werden die Signale mit einem Spektroskopie-Verstärker (Ortec 450) und einem Einkanalanalysator mit Diskriminatorschwelle (Ortec 550), bevor sie an den Pulseingang (PE; Abb. 7) des Vielkanalanalysators weitergegeben werden. Die Zählrate wird mit einem gesonderten Zähler überwacht.

Derzeit wird ein Analysator (Nicolet Model 1072) mit 4 x 256 Speicherplätzen (Kanälen) der Tiefe 18 bit (= 131 072 Pulse mit Vorzeichen) verwendet. Die kleinste Kanalbreite beträgt 10 μsec (intern vorgebbar oder extern triggerbar), wobei eine Totzeit von 1,5 μsec pro Kanal zu berücksichtigen ist. Die Zeitsteuerung entspricht der Darstellung von Abb. 7 (Kap. 3.3.4),

wobei die Kanalfortschaltung auch intern betrieben werden kann, wenn die Drehzahl des Choppers durch einen gesonderten Synthesizer abgestimmt ist.

4.3 Eichung der Apparatur

4.3.1 Simulationsrechnungen

Den eigentlichen Eichmessungen geht die Überprüfung des numerischen Auswerteverfahrens mit Hilfe von simulierten Messungen voraus.

Es wird gemäß den Beziehungen (5) und (6) eine theoretische Flugzeitverteilung (Maxwell-Verteilung) berechnet. Dabei wird berücksichtigt, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit ist. Diese Verteilung wird gefaltet mit der Öffnungsfunktion (z.B. Rechteckfunktion) wie es in Gl. (9) angegeben ist. Diese Flugzeitverteilung wird in diskreten Abständen gemäß der für die Messung vorgesehenen Kanalbreiten bestimmt. Ein zusätzlicher Parameter wird dadurch eingebracht, daß jeder Kanalinhalt (Funktionswert) in der Höhe an die realen Meßbedingungen angepaßt und mit einem künstlich erzeugten statistischen Rauschen versehen wird.

Die frei variierbaren Parameter des Simulationsprogrammes sind:

1. Gastemperatur (Maxwell-Gas)
2. Molekülmasse
3. Länge der Flugstrecke
4. Breite der Öffnungsfunktion (Basisbreiten der Rechteck- oder Dreieckfunktion)
5. Kanalbreite
6. Länge des Spektrums = Kanalzahl
7. Startzeit = Zeitverschiebung durch Kabelllaufzeiten etc.
8. Gesamtfläche des Spektrums oder Kanalinhalt des Maximums

9. Untergrundhöhe

10. Statistisches Rauschen

Darüber hinaus ist die Faltung mit beliebig vorgebbaren pseudostatistischen Sequenzen möglich.

So wird bei Vorgabe von Flugzeitverteilungen ohne Rauschen die notwendige Genauigkeit ermittelt, mit der die Gewichtsfunktionen (28),(29) berechnet werden müssen, da die aus der Flugzeitverteilung gewonnenen Momente (27) für Maxwell-Verteilungen von vorneherein bekannt sind. Daraus resultiert, daß der zulässige Fehler in der Gewichtsfunktion kleiner 1 % sein muß, um den Fehler in den Momenten gering zu halten ($\leq 1 \%$).

Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß eine Kanalbreite von 10 μsec unter diesen Meßbedingungen keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse hat.

Fügt man den Kanalinhalt entsprechendes Rauschen hinzu, so resultiert, daß die Schwankungen der Momente und der daraus abgeleiteten Größen annähernd dem mittleren statistischen Fehler entsprechen. Allgemein gültige Zusammenhänge lassen sich nicht angeben, da die Auswirkungen des Rauschens von Form und Lage der Verteilung anhängen.

4.3.2 Messungen mit einer Knudsenzelle

Voraussetzung für die folgenden Überlegungen ist die Möglichkeit einen Molekularstrahl aus Deuteriummolekülen zu erzeugen, dessen Flugzeitverteilung einer Maxwell-Verteilung entspricht. Die Gastemperatur soll gleich der an der Zellenwand gemessenen Temperatur sein.

Aus den positiven Resultaten kann auf die Erfüllung der Voraussetzungen und

auf die Randbedingungen rückgeschlossen werden.

Die Randbedingungen lassen sich wie folgt definieren:

- i) mittlere freie Weglänge der Moleküle sehr viel größer als die Dimensionen des Öffnungskanals in der Zellenwand (Gasaustritt)
- ii) Kanallänge $\ll$ Kanaldurchmesser
- iii) Lochfläche $\ll$ Innenfläche der Zelle

Die Knudsenzelle ist ein aus Kupfer gefertigter zylinderförmiger Körper, der an Stelle der Probe in den Ofen eingebaut wird. Die Außenabmessungen entsprechen denjenigen der Probe mit Verbindungsrohr und Halter (vergleiche Abb. 9b in Kap 4.5). Die Hohlraumdimensionen sind ≈ 8 mm und der Kanaldurchmesser beträgt $\approx 0,5$ mm. Der Druck in der Zelle wird in der Größenordnung unter 1 Pa bewegt, um zu Desorptionsmessungen vergleichbare Strahlintensitäten zu benutzen. Die Temperatur kann im Bereich von $300 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ variiert werden und wird mit einem geeichten Ni-CrNi Thermoelement gemessen. Nur wenn für den gesamten Temperaturbereich ein einziger Satz von Apparaturparametern (wie Fluglänge, Öffnungsfunktion und Startzeitverschiebung) die Meßgrößen (d.h. die höheren Momente: mittlere Geschwindigkeit, Energie,...) für die Knudsenbedingungen wiedergibt, ist der Flugzeitanalysator geeicht.

Es ergaben sich folgende Apparaturparameter, die für alle Temperaturen im oben angegebenen Bereich die Energie mit $\pm 0,5 \%$ und das Geschwindigkeitsverhältnis mit $\pm 0,3 \%$ Fehler zum Sollwert bestimmen:

	herkömmliche	pseudostatistische
	Flugzeitmessung	Flugzeitmessung
Fluglänge	54,45 cm	54,60 cm

Öffnungsfunktion	:	Rechteck	Dreieck
Halbwertsbreite	:	107,7 μsec	20,0 μsec
Kanalbreite	:	10 μsec	10 μsec
Startzeitpunkt	:	1,15 μsec	-5,50 μsec

relativ zum Anfang des 1. Kanals

Die recht geringen Abweichungen der aus den Knudsenzellenmessungen berechneten Strahltemperaturen und Geschwindigkeitsverhältnisse von der Wandtemperatur bzw. von dem Sollwert $SR = 1$, die in einem großen Bereich der Zelltemperatur und auch der Strahlintensität bestimmt wurden, garantieren die Zuverlässigkeit der eigentlichen Desorptionsmessungen.

Ein weiterer Punkt ist die Gefahr der Verfälschung der Messung durch einen hohen Untergrunddruck. So wurden die oben angeführten Testmessungen und auch Messungen ohne Strahlquelle bei verschiedenen hohen D_2 -Partialdrücken in der Hauptkammer durchgeführt. Dazu wird Deuterium über ein Dosierventil unmittelbar in die Kammer eingelassen. Messungen bei einem Hauptkammerdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ Pa (D_2) ergaben auch nach 5 h Meßzeit noch kein durch Partialgasstreuung an der Probenfläche erzeugtes, auswertbares, oder gar sichtbares Flugzeitspektrum.

4.4 Datenverarbeitung

Der Vielkanalanalysator ist seriell an eine Siemens Rechenanlage angeschlossen (Siemens 306 und 320). Die im Analysator gespeicherten Daten werden per Knopfdruck zur Siemens 320 übertragen und von dort über die Siemens 306 auf einer Magnetplatte abgelegt.

Über eine zweite Leitung ist ein graphisches Terminal (Tektronix 4012) mit Kopiereinheit an den Rechner angeschlossen. Über dieses Terminal sind eine Reihe vorprogrammierter Operationen (DIAL) aufrufbar, die einen unmittelbaren Zugriff zu den Daten und einige elementare Modifikationen erlauben. So können etwa die auf der Platte abgelegten Daten (bis zu 500 TOF-Spektren) unmittelbar auf dem Bildschirm graphisch dargestellt werden.

Die für spezielle Bedürfnisse zugeschnittenen Rechenprogramme wie z.B. Auswertprogramme, Simulationsrechnungen u.s.w. werden auf Lochkarten (in FORTRAN IV) geschrieben und in kompilierter Form ebenfalls auf der Magnetplatte abgelegt. Das Aufrufen und Laden der Programme erfolgt über einen vorprogrammierten Ablauf von dem Benutzer-Terminal aus. Dabei ist es möglich, bis zu 64 Parameter neu einzulesen. Die Ausgabe der gewünschten Ergebnisse erfolgt am Bildschirm bzw. an der Kopiereinheit.

Als Peripheriegeräte stehen weiter zu Verfügung: Plotter, Schnelldrucker, Kartenlesegeräte, Lochstreifenleser und Magnetbandmaschinen, die es ermöglichen, eine beliebig große Anzahl von Messungen aufzubewahren.

Der Rechner selbst verfügt über eine direkte Kopplung zum Großrechner (IBM 370/168), wodurch auf einfache Weise die Datenübertragung zur Invertierung der realen Sequenz (vergl. 3.3.5) möglich war.

Bisher wurden folgende Programme erstellt:

1.) Simulationsprogramm (vgl. 4.3.1)

Laufzeit : einige Sekunden

2.) Berechnung der Gewichtsfunktion nach Gleichungen (28) und (29) unter Berücksichtigung der Restsummenabschätzungen (32), (34) und (35).



Laufzeit: 2-4h; Berechnung nur nach Änderungen an der Apparatur nötig, die eine erneute Eichung erforderlich machen.

3.) Berechnung der höheren Momente einer Flugzeitkurve und der daraus ableitbaren Größen. Laufzeit: 1 - 3 sec

4.) Entfaltung von pseudostatistischen Flugzeitkurven.

Laufzeit: 1 min.

Entfaltete Flugzeitkurven können automatisch auf der Magnetplatte abgespeichert werden.

4.5 Probenpräparation

4.5.1 Probenanordnung

Die Abb. 9b zeigt den Probenhalter 1-4 mit Einkristallscheibe 1, hochreinem polykristallinem Probensockel mit Hochdruckrohr 2, Diffusionssperre aus Molybdän 3 und Goldlotnaht 4. Der Ofen 5-7 besteht aus vielfach übereinanderliegenden Stahlungsschilden 6 und der Ofenwicklung aus Wolframdraht 7, die über Strahlungswärme die Probe erhitzt. Die Anordnung ist ausgelegt auf maximal 1500 K. Der Ofen hängt in einem eigens dafür konstruierten Verlängerungsteil eines gekauften Manipulators.

Die Messung der Winkelabhängigkeit der Desorption erfolgt durch Drehen um die Drehachse 11, die in der Oberfläche des Kristalls liegt. Die Drehachse 9 dient dazu, den Kippwinkel zu korrigieren. Für winkelabhängige Messungen um diesen Kippwinkel ist die Anordnung nicht ausgelegt.

Ein Laser durchstrahlt von der Seite des Detektors her das Blendensystem. Er kann mit Hilfe des an der polierten Probenoberfläche reflektierten Lichtes

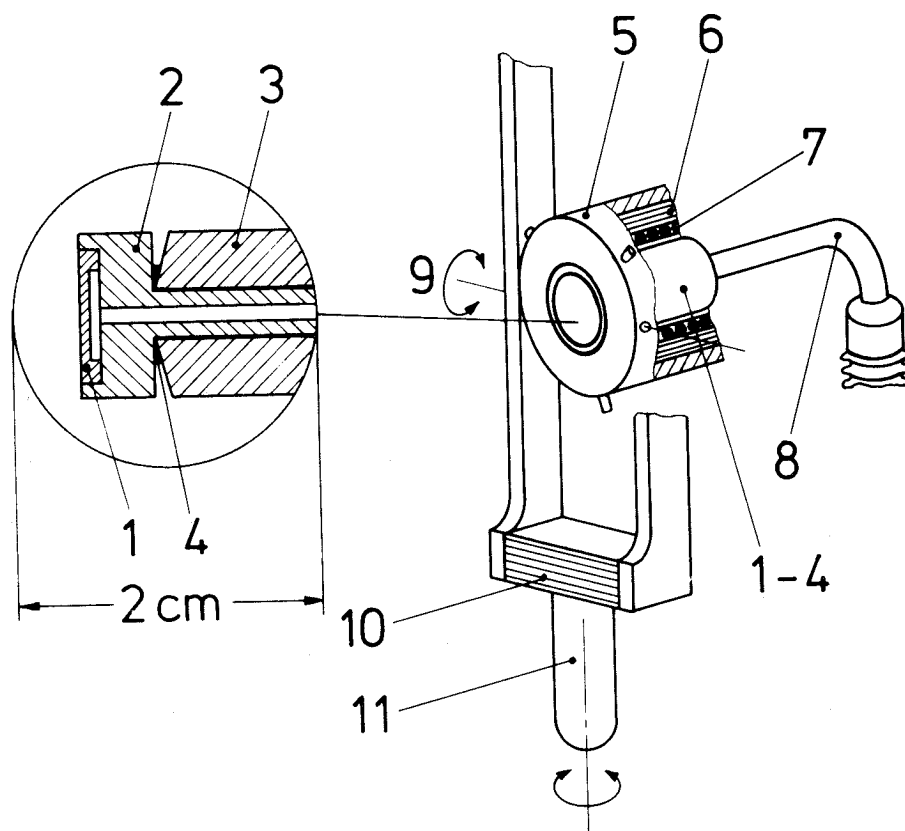


ABB. 9 b Probenanordnung: 1-Einkristallscheibe; 2-Polykristallhalter;
3-Molybdänsockel; 4-Goldlot; 5- Molybdänschutzhülle;
6-Strahlungsschilde; 7-Heizwicklung; 8-Anschlußrohr mit
Metallschlauch; 9-Kippachse; 10-Leuchtstoffilm;
11-Fixierung der Drehachse

zur exakten Justierung der Probe vor dem Eintrittsspalt auf die Flugstrecke verwendet werden. Dies ist besonders wichtig für Messungen unter großem Desorptionswinkel θ .

Die Proben temperatur wird mit angepunkteten Ni-CrNi Thermoelementen gemessen. Die Zuverlässigkeit der Thermoelementmessung wurde durch die Knudsenzellenmessung bestätigt. Messungen mit einem Zweifarben-Pyrometer (Fa. Pyro, Hannover) bei $T_s = 1200$ K erbrachten, daß Temperaturgradienten auf der Probenoberfläche nicht nachweisbar sind.

Die vakuumdichte Verschweißung des Kristalls mit dem Nickelhalter bzw. die Dichtheit der gesamten Anordnung wird mit 1 bar He in der Hochdruckzuführung bei einer Proben temperatur von 1143 K überprüft. Mit der Probe wird nur dann gemessen, wenn die Leckrate unter $2 \cdot 10^{-8}$ Pa l/sec liegt.

4.5.2 Oberflächenverunreinigungen

Die meisten durch Kontamination an Luft verursachten Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff können durch über mehrere Tage ausge dehnte Heizphasen bei 1100 - 1200 K und Restgasdrücken $\leq 10^{-8}$ Pa beseitigt werden. Dabei ist wahrscheinlich, daß der Kohlenstoff nicht den Nickelkristall verläßt, sondern im Kristallinnern aufgenommen wird.

An der Oberfläche verbleibt im wesentlichen Schwefel als natürliche Verunreinigung. Da er bei Temperaturen ≥ 800 K aus dem Kristallvolumen segregiert, erschwert er die Reinhaltung der Oberfläche. Weder Ionenbeschuß noch chemische Reinigungsverfahren führen daher bei hohen Kristalltemperaturen zu nachhaltiger Schwefelbeseitigung. Da die Wasserstoffpermeation ex-

ponentiell von der Temperatur abhängt, ist es nicht möglich, Desorptionsanalysen mit dieser Apparatur an Nickelproben unter 700 K Oberflächentemperatur durchzuführen. Bei dieser Temperatur entfallen auf den ausgeblendeten Strahl bereits weniger als 10^6 Moleküle; d.h. es werden nur 1 Molekül je 2 sec nachgewiesen. Nahezu alle Messungen wurden daher bei 1143 K durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist eine z.B. durch Ionenbeschuß gereinigte Oberfläche nach rund 20 min bereits wieder mit Schwefel bedeckt, und es bleibt keine Zeit, die durch Ionenbeschuß bedingten Zerstörungen auszuheilen.

Um die Oberfläche über längere Zeit schwefelfrei zu halten, muß man das Volumen des Kristalls an Schwefel verarmen. Bei einem Schwefelanteil von $0,5 \cdot 10^{-4} \%$ ist die wiederbedeckte Oberfläche mehrere hundert mal in einer Sauerstoff-haltigen Umgebung zu reinigen, um eine ausreichende Verarmung zu erzielen. Dieser wiederholte Arbeitsgang dauert etwa 3-4 Wochen, wobei das Resultat nicht befriedigt, da die Oberfläche nach der Behandlung stark aufgeraut ist (vgl. dazu Abb. 12). Als effektivster Reinigungsprozeß hat sich die Behandlung der heißen Oberfläche mit $4 \cdot 10^{-5}$ Pa Sauerstoff für einige Minuten pro Reinigungszyklus erwiesen. Die möglicherweise auftretende Sauerstoffadsorbatschicht läßt sich leicht mit Deuterium oder Wasserstoff entfernen. Die vollständige Schwefelreinigung wurde für eine in Kap. 5.2 besonders gekennzeichnete Meßserie durchgeführt. Alle weitere Messungen sind bei 5 bis 30 % einer Monolage Schwefel gemessen worden.

Ein bemerkenswerter Effekt ist, daß die Schwefelbedeckung von der Wasserstoffpermeation abhängt. Resultat ist, daß die Bedeckung monoton mit der Permeationsdauer abnimmt. Abb. 10 zeigt dieses Verhalten, wobei der Grenzwert (Zeit $\rightarrow \infty$) möglicherweise nicht eine vollständig schwefelfreie Oberfläche ist.

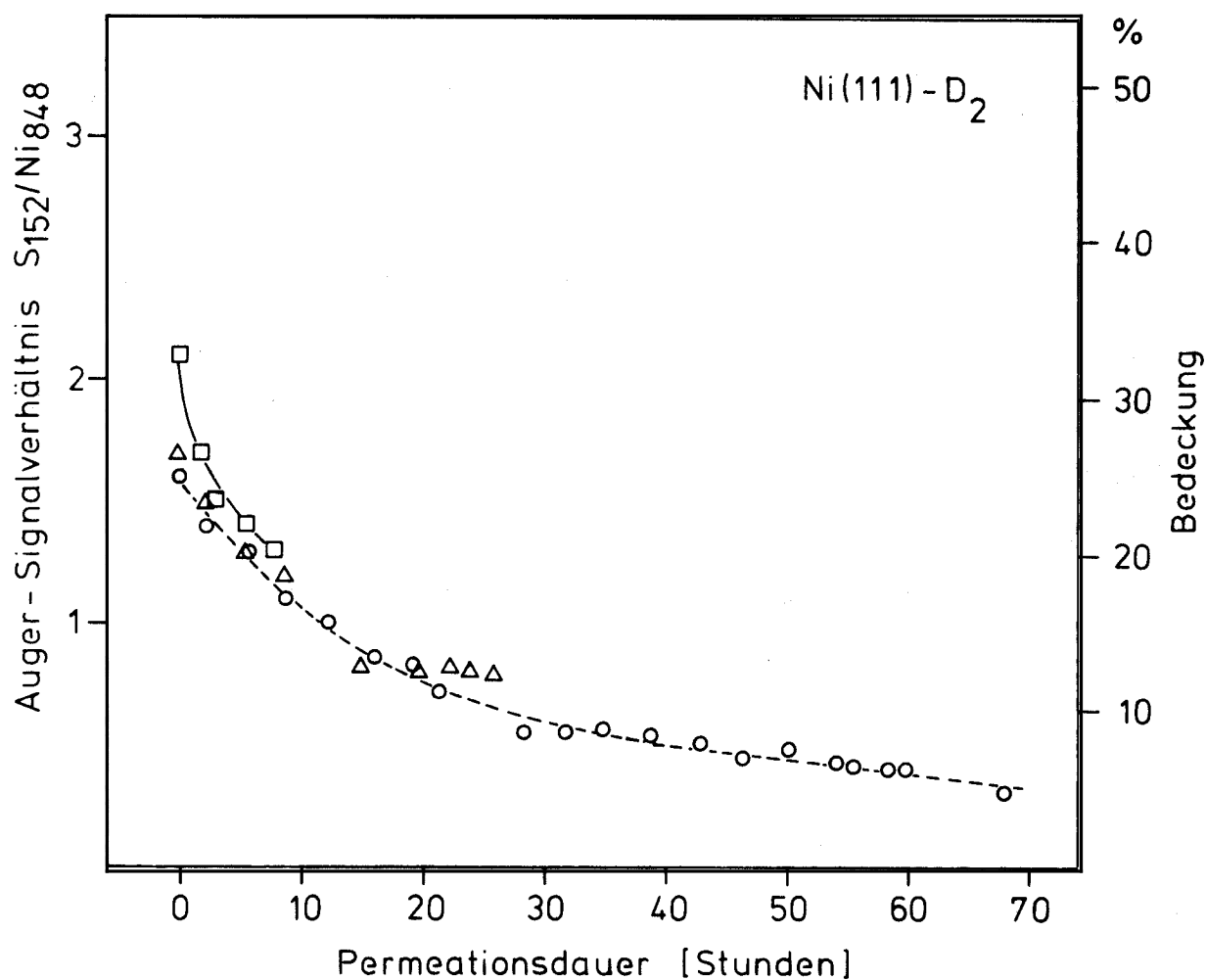


ABB. 10 Abnahme der Schwefelbedeckung bei kontinuierlicher Deuterium-permeation durch einen Ni(111)-Kristall als Funktion der Zeit. Aufgetragen ist die Bedeckung in % und als Auger-Signalverhältnis $S(152 \text{ eV}) / Ni(848 \text{ eV})$. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen je einen zeitlich zusammenhängenden Verlauf

4.5.3 Oberflächenbeschaffenheit

Da die Desorptionanalyse Informationen über ein bis zu 14 mm^2 (für $\theta = 80^\circ$) großes Flächenelement liefert, haben sowohl die Struktur (Orientierung) als auch die geometrische Unebenheit auf die Ergebnisse Einfluß.

Struktureinflüsse sind vor allem bei den Ergebnissen für den Ni (110) und den Ni [9(111) x (111)] Kristall (Kap. 5.2 und 5.3) zu sehen.

Die Abweichungen der Meßergebnisse für die als Schwefel-frei bezeichneten Oberflächen von denjenigen der "natürlich" mit Schwefel verunreinigten Probenflächen sind durch den Unterschied in der geometrischen Unebenheit der Flächen zu verstehen. Phasenkontrastaufnahmen (Abb. 11a und b) verdeutlichen die Unterschiede der Oberflächenrauheit. Hinweise auf diesen Einfluß gab es bereits aus früheren Messungen an polykristallinen Nickelproben /13/. Hier sind alle Winkelverteilungen merklich breiter als die an Einkristallen gemessenen.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen zum Ni(111)-Kristall (Abb. 11c, d, e) geben kaum Hinweise auf die doch sehr verschiedenen Oberflächenbedingungen, denen sie zuzuordnen sind. So wird die Elektronenbeugung für dieses Experiment auch nur zur qualitativen Beurteilung der Oberflächengüte herangezogen, da der Informationsradius sicher kleiner 10^{-4} mm ist. (Vergleiche dazu neuere Betrachtungen von G. Comsa /50/)

Die Interferenzaufnahmen in Abb. 12 (1000-fache Vergrößerung) wurden von demselben Kristall gemacht, jedoch nach der ausgedehnten Sauerstoffbehandlung (vgl. Abb. 11b). Hier ist es durch Abzählen der Interferenzstreifen möglich, Gefälle und Steigungen der Unebenheiten auszumessen. Es resultiert,

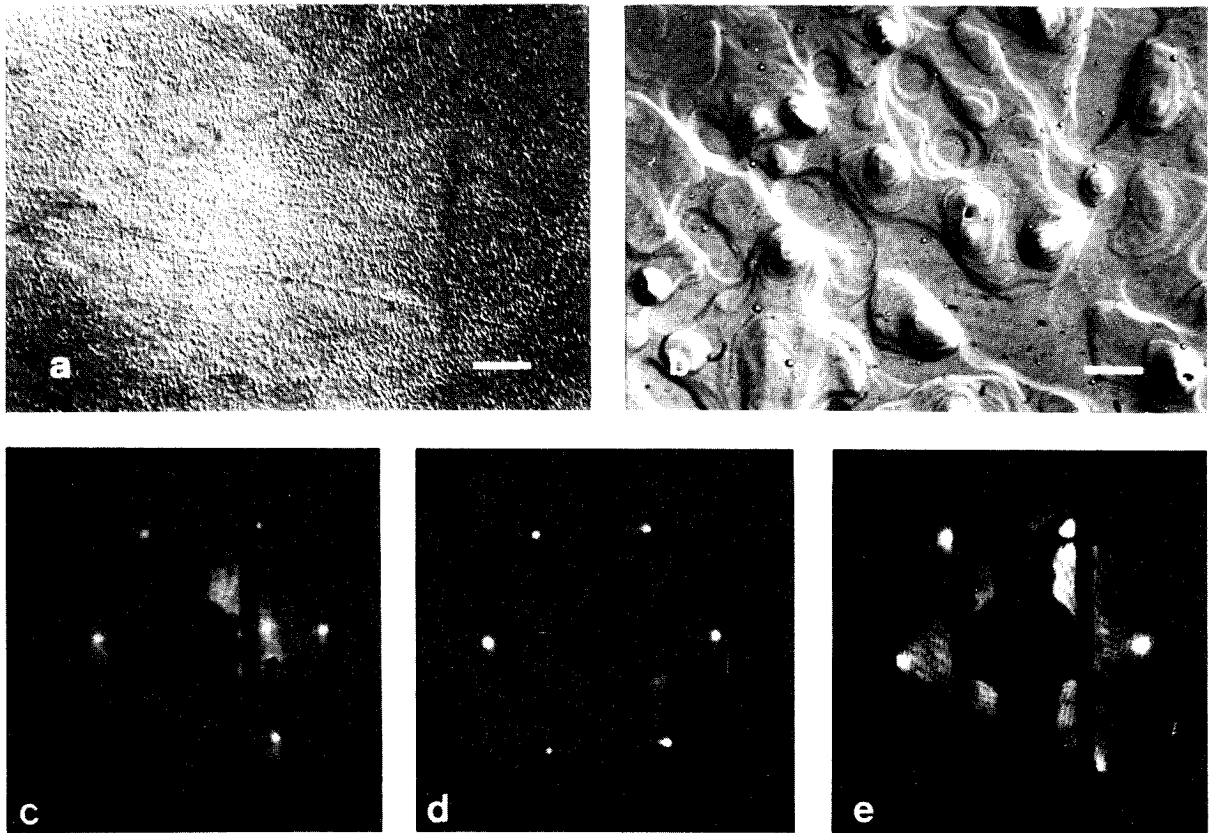
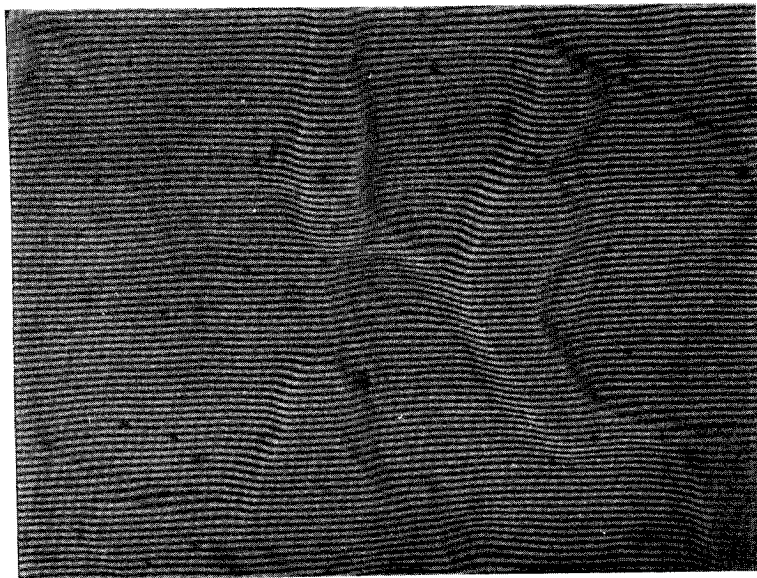


ABB. 11

a) Phasenkontrastaufnahme der Ni(111)-Oberfläche nach dem Elektronenstrahlschweißen des Kristalls auf den polykristallinen Sockel b) Aufnahme des gleichen Kristalls nach über 100 Sauerstoffbehandlungen zur Entfernung des Schwefels aus dem Kristallinnern a) + b) 500-fache Vergrößerung; Länge der Markierung 20 μ c) LEED-Aufnahme nach ca. 70 h Ausheilzeit nach der Aufnahme a. (Elektronenenergie 143 eV, Proben temperatur 330 K) d) LEED-Aufnahme nach weiteren 10 Tagen des Ausheilens (Elektronenenergie 115 eV, Proben temperatur 380 K) d) zu b korrespondierende LEED-Aufnahme (Elektronenenergie 115 eV, Proben temperatur 380 K)

daß ihre Neigungen im Mittel $\pm 10^\circ$ (maximal $\pm 20^\circ$) sind; d.h. zwischen den einzelnen wahrscheinlich einkristallinen Plateaus gibt es relativ sanfte Übergänge. Die Winkelverteilung wird also anteilig für diese Übergangsflächen mit einer Unschärfe von bis zu $\pm 20^\circ$ gemessen.



10 μ

ABB. 12 Interferenzaufnahme des Ni(111)-Kristalls nach ausgedehnter Sauerstoffbehandlung (vgl. Abb. 11 b, c)

5. Ergebnisse

5.1. Messungen an der Ni(111)-Fläche (vgl. /63/, /64/)

Die Desorptionsanalysen an den (111)- und (110)-Flächen wurden mit dem herkömmlichen Flugzeitverfahren durchgeführt. Die in Abb. 13 gezeigten Flugzeitspektren sind gefaltet mit einer 108 μsec breiten Öffnungsfunktion. Abb. 13 zeigt drei repräsentative Flugzeitspektren bei den Desorptionswinkeln $\theta = 0^\circ$ (in Richtung der Flächennormalen), $\theta = 60^\circ$ und $\theta = 80^\circ$. Gemessen wird in einer zur Kristalloberfläche Ni(111) senkrecht stehenden (111)-Ebene. Von der Struktur der (111)-Fläche ausgehend ist keine wesentliche Abhängigkeit vom Azimutalwinkel zu erwarten und auch nicht nachweisbar. Es desorbieren Deuteriummoleküle von einer schwefelbedeckten (5-30 % Bedeckung, s.o.) Ni(111)-Oberfläche der Temperatur $T_s = 1143 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$. Aufgetragen sind auf der Ordinate die Kanalinhalte und auf der Abszisse die fortlaufenden Kanäle von 1 bis 100 entsprechend $t = 0 \mu\text{sec}$ bis $t = 1000 \mu\text{sec}$. Der zeitunabhängige Untergrund ist bei den Kanalgehalten bereits subtrahiert. Die Fläche unter den Verteilungskurven ist in den drei Meßkurven annähernd gleich und beträgt $1 - 1,5 \cdot 10^5$ Teilchen, wohingegen der Untergrund von 5500 pro Kanal für $\theta = 0^\circ$ zu 21800 pro Kanal bei $\theta = 60^\circ$ und bis zu 43500 pro Kanal bei $\theta = 80^\circ$ ansteigt. Die zugehörigen Meßzeiten sind 20 min ($\theta = 0^\circ$), 160 min ($\theta = 60^\circ$) und 380 min ($\theta = 80^\circ$).

Die stark unterschiedlichen Intensitäten, Kurvenformen und Kurvenverschiebungen vermitteln bereits einen Einblick in die Besonderheiten des Desorptionsverhaltens.

Als Anhaltspunkte sind zu den Meßkurven jeweils zwei weitere Kurven, die mit "Maxwell" bezeichnet sind, eingezeichnet. Die gestrichelte Kurve stellt eine mit der Öffnungsfunktion gefaltete Maxwell-Verteilung für ein Gas mit

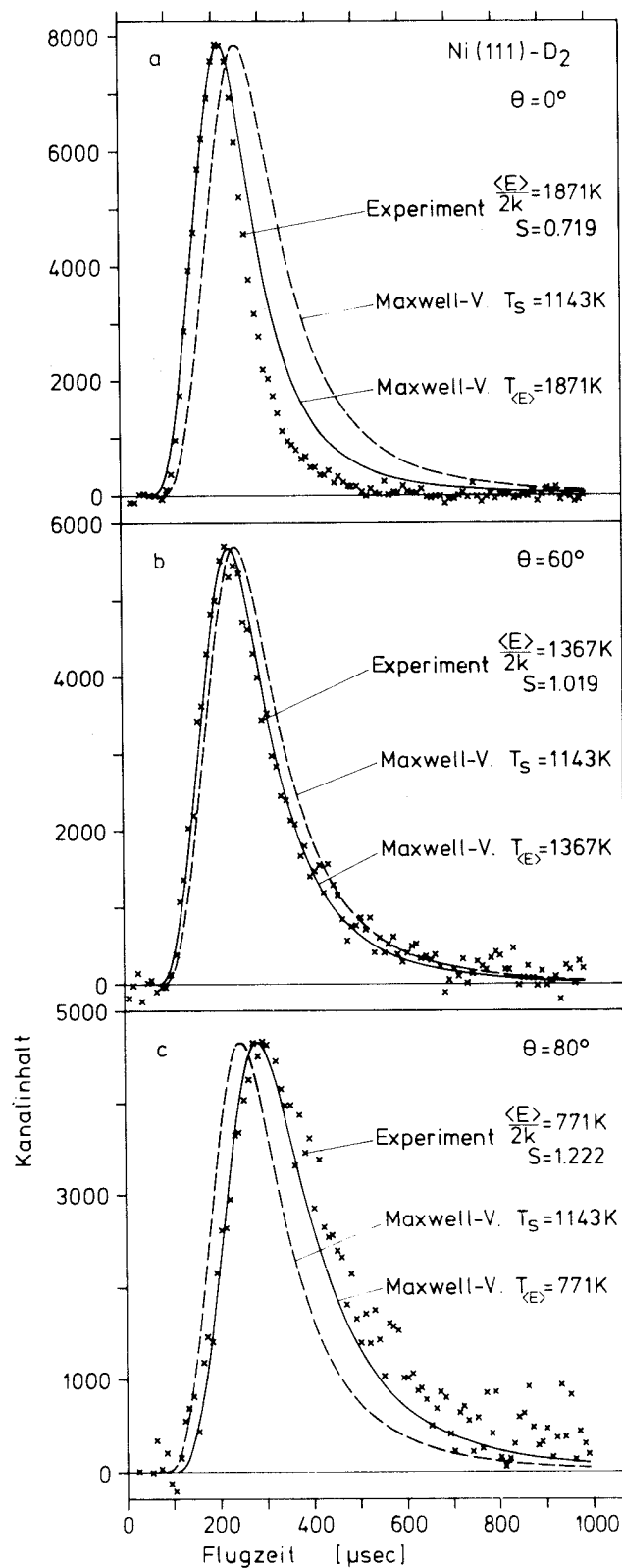


ABB. 13

Flugzeitspektren von D_2 -Molekülen, die von einer "Schwefelbedeckten" $Ni(111)$ -Fläche desorbieren (x) bei $\theta = 0^\circ$, 60° und 80° . Gefaltete Maxwell-Verteilungen zur Oberflächentemperatur (T_S) gehörend (---) bzw. zur Strahltemperatur ($T_{<E>}$) gehörend (—)

der Probentemperatur T_s dar. Die durchgezogene Linie entspricht ebenfalls einer Maxwell-Verteilung, wobei aber die Energie der aus der Meßkurve berechneten entspricht. In keinem der drei gezeigten Fälle zeigt das Desorbat Ähnlichkeit mit dem Verhalten eines idealen Gases entsprechend der Oberflächentemperatur.

Die Energie der gemessenen Verteilungen (thermodyn. Mittelwert : mit $\langle E \rangle$ bezeichnet) wird in Anlehnung an Maxwell-Verteilungen durch die Bezeichnung

$$T_{\langle E \rangle} = \frac{\langle E \rangle}{2k_B} \quad (86)$$

in eine Temperaturdarstellung umgewandelt. Damit werden Moleküle, deren Verteilung ein $T_{\langle E \rangle} > T_s$ ergibt, als "heiße" Moleküle bezeichnet (z.B. bei $\theta = 0^\circ$) und Moleküle mit $T_{\langle E \rangle} < T_s$ nennt man "kalte" Moleküle (z.B. bei $\theta \geq 65^\circ$).

Die Verteilungen der heißen Moleküle haben gleichzeitig die Eigenschaft, schmaler als Maxwell-Verteilungen zu sein ($SR \leq 1$), und umgekehrt sind die Verteilungen der "kalten" Moleküle breiter als Maxwell-Verteilungen ($SR \geq 1$).

Die Eigenschaften der desorbierenden Moleküle werden durch die Auftragungen in Abb. 14 und Abb. 15 näher charakterisiert.

Abb. 14a zeigt die Energie $\langle E \rangle / 2k_B$ in Kelvin in Abhängigkeit vom Desorptionswinkel und Abb. 14b das zugehörige Geschwindigkeitsverhältnis SR . Die ausgefüllten Punkte mit Fehlerbalken ($\pm$) sind Mittelwerte aus mindestens fünf Spektren am Schwefel-bedeckten Kristall. Die Einzelmessungen entsprechen im statistischen Rauschen den Messungen wie sie in Abb. 13 dargestellt sind.

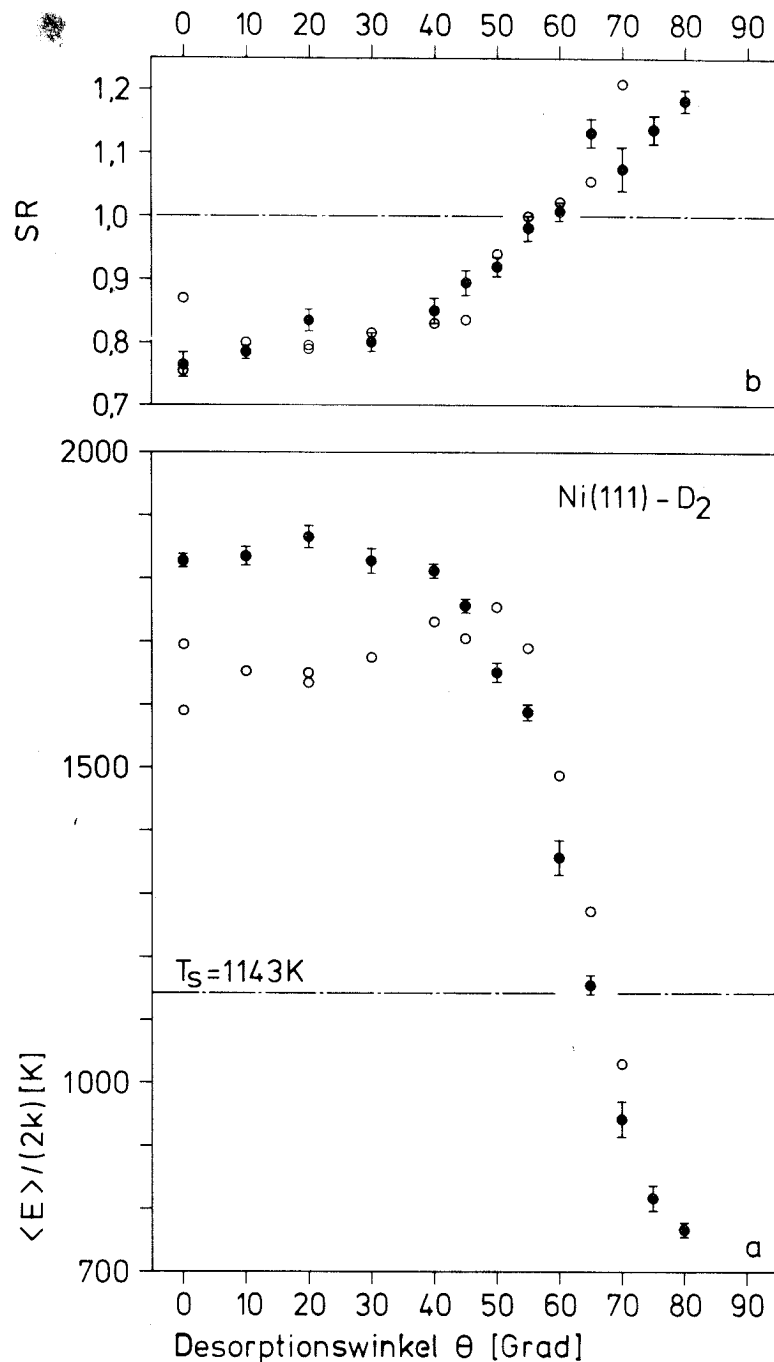


ABB. 14 Die mittlere Energie (a) und das Geschwindigkeitsverhältnis (b) von D_2 -Molekülen, die von einer Schwefel-bedeckten (●) (Bedeckung zwischen 5 % und 30 % einer Monolage) und einer Schwefel-freien (o) (Bedeckung kleiner als 2 %) $\text{Ni}(111)$ -Fläche desorbieren. Der Desorptionswinkel θ wird von der Flächennormalen aus gemessen. Die gestrichelte Linie bei der Oberflächentemperatur $T_s = 1143 \text{ K}$ bzw. bei $SR = 1$ zeigt jeweils die Bedingung für eine Maxwell-Verteilung

Die offenen Punkte (o) repräsentieren die Meßserie am Schwefel-freien Kristall. Die Schwefelkonzentration an der Oberfläche war stets kleiner 2 %. Die Ursachen der Abweichungen im Bereich $40^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ wurden bereits in Kap. 4.5.3 erläutert.

Die horizontal verlaufenden gestrichelten Linien in Abb. 14a und b stellen die Verhältnisse für eine Maxwell-Verteilung dar, d.h. es gibt für ein ideal desorbierendes Gas keinerlei Winkelabhängigkeit in Energie und Kurvenform.

Abb. 15 zeigt die Winkelabhängigkeit des Flusses, der im Idealfall proportional zum Kosinus des Desorptionswinkels sein sollte. Man kann hier von einer stark in Richtung der Flächennormalen erfolgenden Desorption sprechen. Als Anhaltspunkt versucht man, die Kurvenform durch eine $\cos^d \theta$ -Verteilung anzunähern. Der Exponent d charakterisiert dann die Winkelverteilung des Flusses. Hier gilt etwa: $3 \leq d \leq 5$, wobei der Exponent mit größer werdendem Desorptionswinkel von 3 nach 5 ansteigt.

Die etwas weniger stark gerichtete Desorption im Falle der Schwefel-freien Oberfläche unterstützt die Annahme, daß die Abweichungen durch die Rauheit der Fläche verursacht werden, d.h. der Desorptionswinkel nicht gut definiert ist.

5.2 Messungen an der Ni(110)-Fläche

Diese Messungen wurden an drei verschiedenen Kristallen durchgeführt: Bei zwei Meßserien (Kristallen) wird der Desorptionswinkel θ zwischen dem [110] und dem [001]-Vektor, in der dritten Meßserie wird der Winkel zwischen [110]- und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Vektor variiert. Zur Verdeutlichung der Oberflächenstruktur

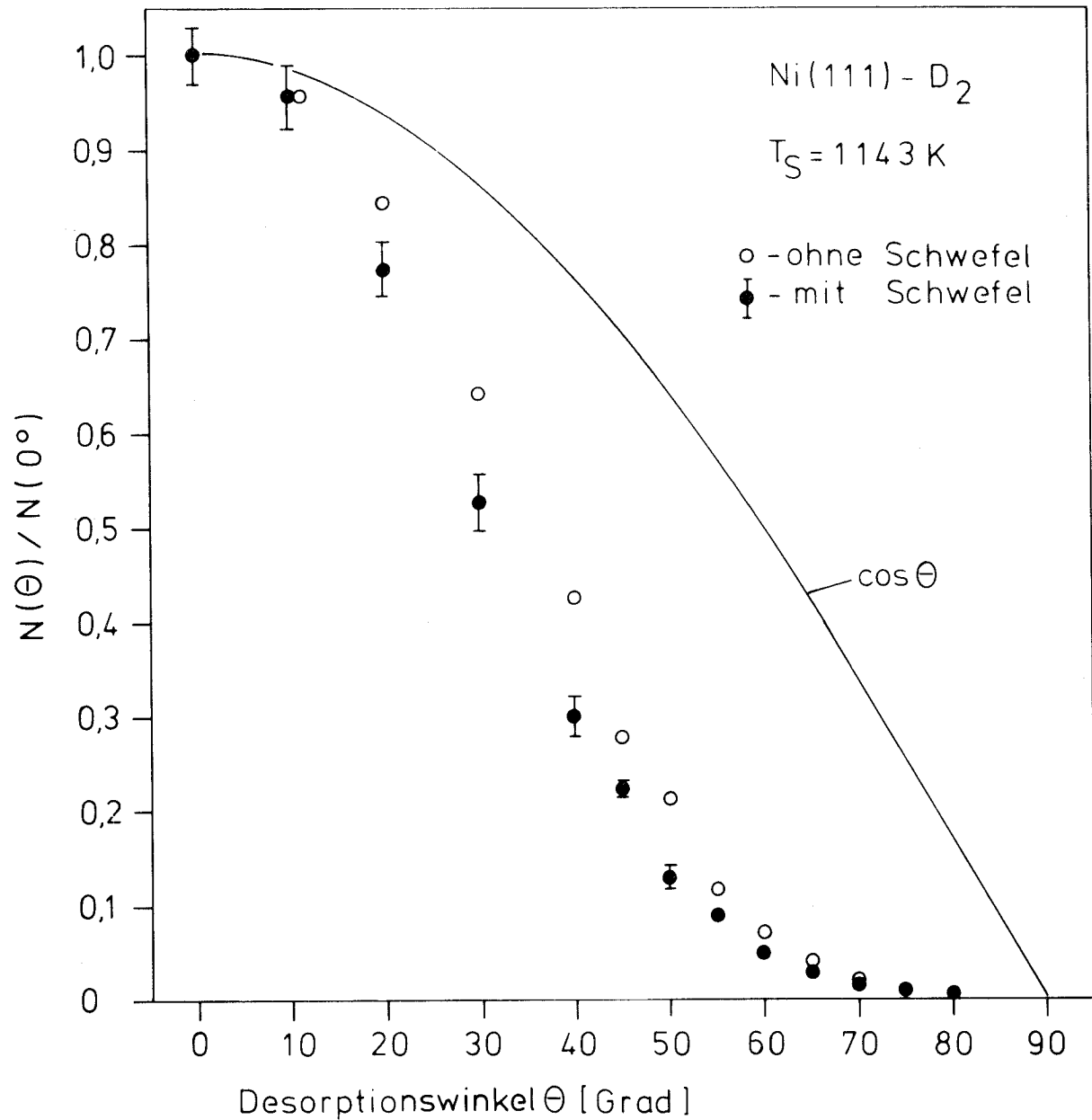


ABB. 15 Der relative Fluß von D₂-Molekülen, die von einer Schwefelbedeckten (●) und einer Schwefel-freien (○) (vgl. Abb. 14) Ni(111)-Fläche desorbieren. Der Desorptionswinkel θ wird von der Flächennormalen aus gemessen. Die $\cos \theta$ -Kurve entspricht einer Maxwell-Verteilung (Knudsen-Gesetz)

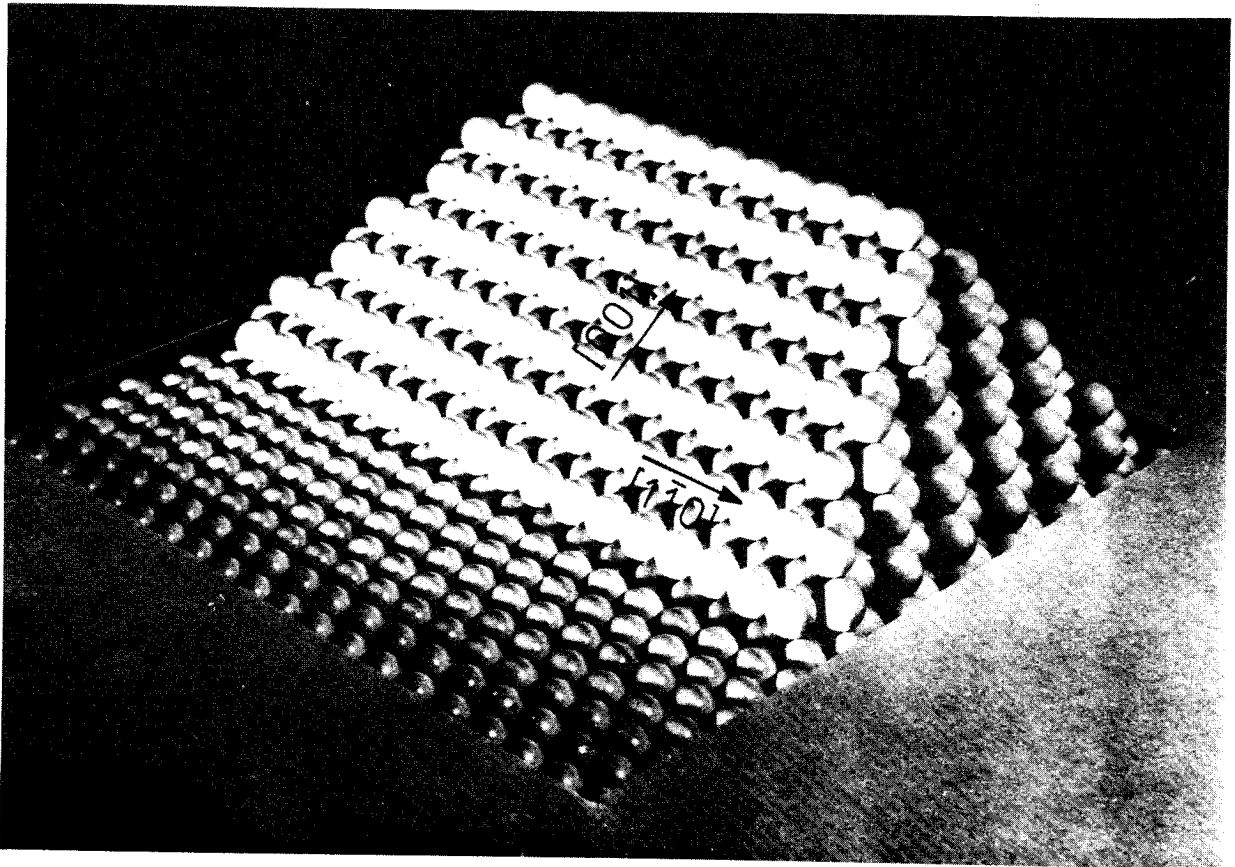


ABB. 16 Aufnahme eines Stahlkugelmodells der (110)-Fläche eines kubisch-flächen-zentrierten Kristalls (z.B. Ni(110)). Aufgezeichnet die Richtungsvektoren in der Ebene $[1\bar{1}0]$ und $[001]$

und der Richtungsvektoren dient Abb. 16, die Aufnahme eines Stahlkugelmodells der (110)-Fläche.

Abb. 17a zeigt die Winkelabhängigkeit der mittleren Energie und 17b das zugehörigen Geschwindigkeitsverhältnis (rel. Breite der Flugzeitverteilungen). Die Messungen, in [001]-Richtung gekippt, sind mit $\circ$ und $\bullet$ gekennzeichnet entsprechend den beiden verwendeten Kristallen. Die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung durchgeführten Messungen sind mit $\times$ gekennzeichnet. Sind die Meßpunkte mit Fehlerbalken gekennzeichnet, so handelt es sich um eine Mittelwertbildung aus mindestens vier Einzelmessungen. Die Bedingungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Oberflächentemperatur $T_s = 1143 \pm 2$ K; Öffnungsfunktion = 108 μ sec; Schwefelbedeckung = 20 - 45 %; Meßzeiten = 20 min ($\theta = 0^\circ$) bis 200 min für 80° Messungen.

Die Winkelabhängigkeiten der Energie und des Geschwindigkeitsverhältnisses unterscheiden sich untereinander kaum. Sollte es eine Anhängigkeit vom Azimut geben, insbesondere zwischen der $[1\bar{1}0]$ und [001]-Richtung, wie die Struktur (Abb. 16) suggerieren würde, so verschwindet diese schon in den Schwankungen der beiden verschiedenen Meßserien in [001]-Richtung (vgl. $\circ$ und $\bullet$). Sie sind auf Unterschiede in Kristallpräparation, Ausgangsmaterial und Probenaufbau (Abb. 9) zurückzuführen. Dies gilt im wesentlichen auch für die Winkelabhängigkeit des Flusses (Abb. 18).

Die Winkelverteilung des Flusses läßt sich formal mit einer $\cos^p \theta$ -Verteilung beschreiben, wobei $2,5 \leq p \leq 6$ ist.

Bei Schwefelbedeckungen im Bereich von 35-50% ist eine Serie von Flugzeitmessungen bei verschiedenen Probertemperaturen aber konstantem Desorptionswinkel $\theta = 0^\circ$ aufgenommen worden. Abb. 19a zeigt die Temperaturabhängigkeit

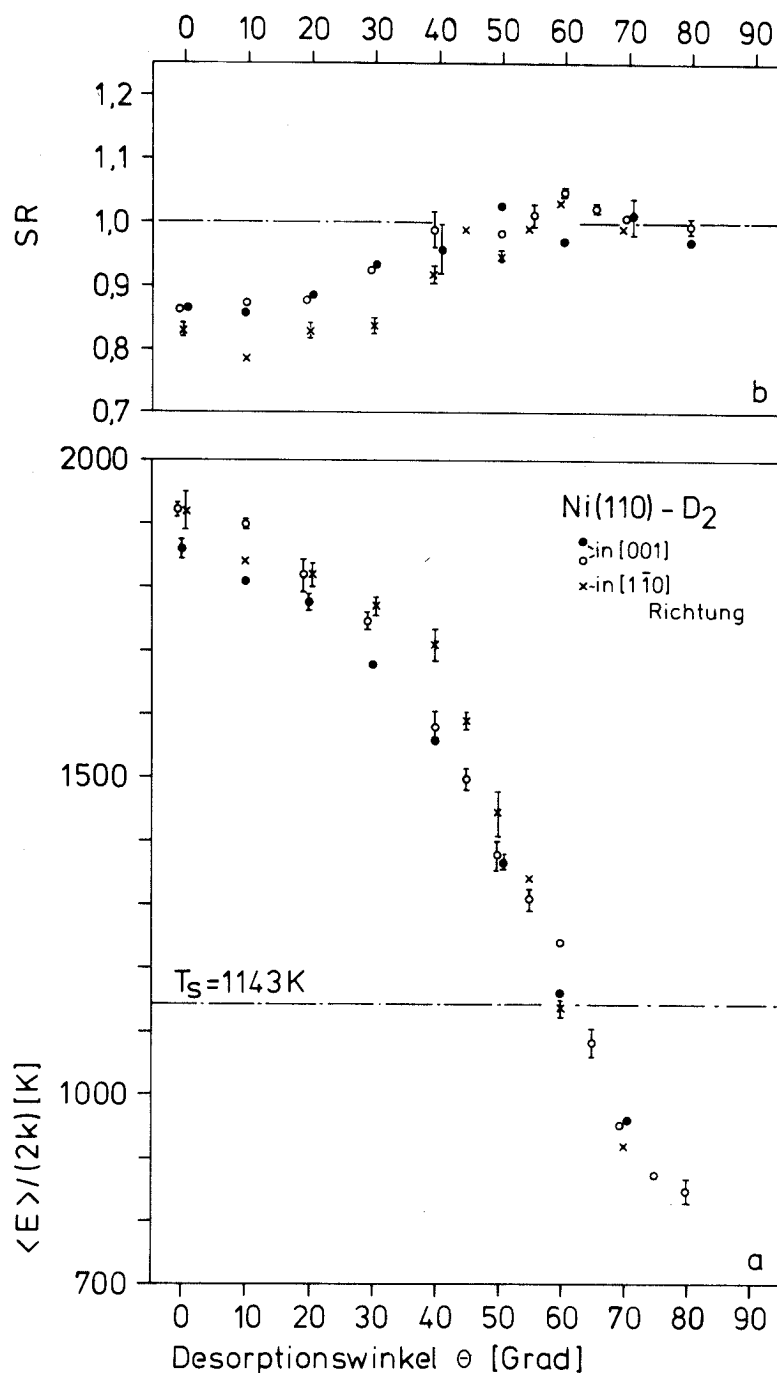


ABB. 17 Die mittlere Energie (a) und das Geschwindigkeitsverhältnis (b) von D_2 -Molekülen, die von einer Schwefel-bedeckten (Bedeckung: 20 - 45 %) Ni(110)-Fläche desorbieren. Die Desorptionsrichtung variiert zum einen von der Flächennormalen in [110]-Richtung bis zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung (zwei Meßserien mit $\circ$) und $\bullet$ gekennzeichnet) und zum andern von der Flächennormalen bis zur [001]-Richtung ($\times$). Die Oberflächentemperatur beträgt 1143 K

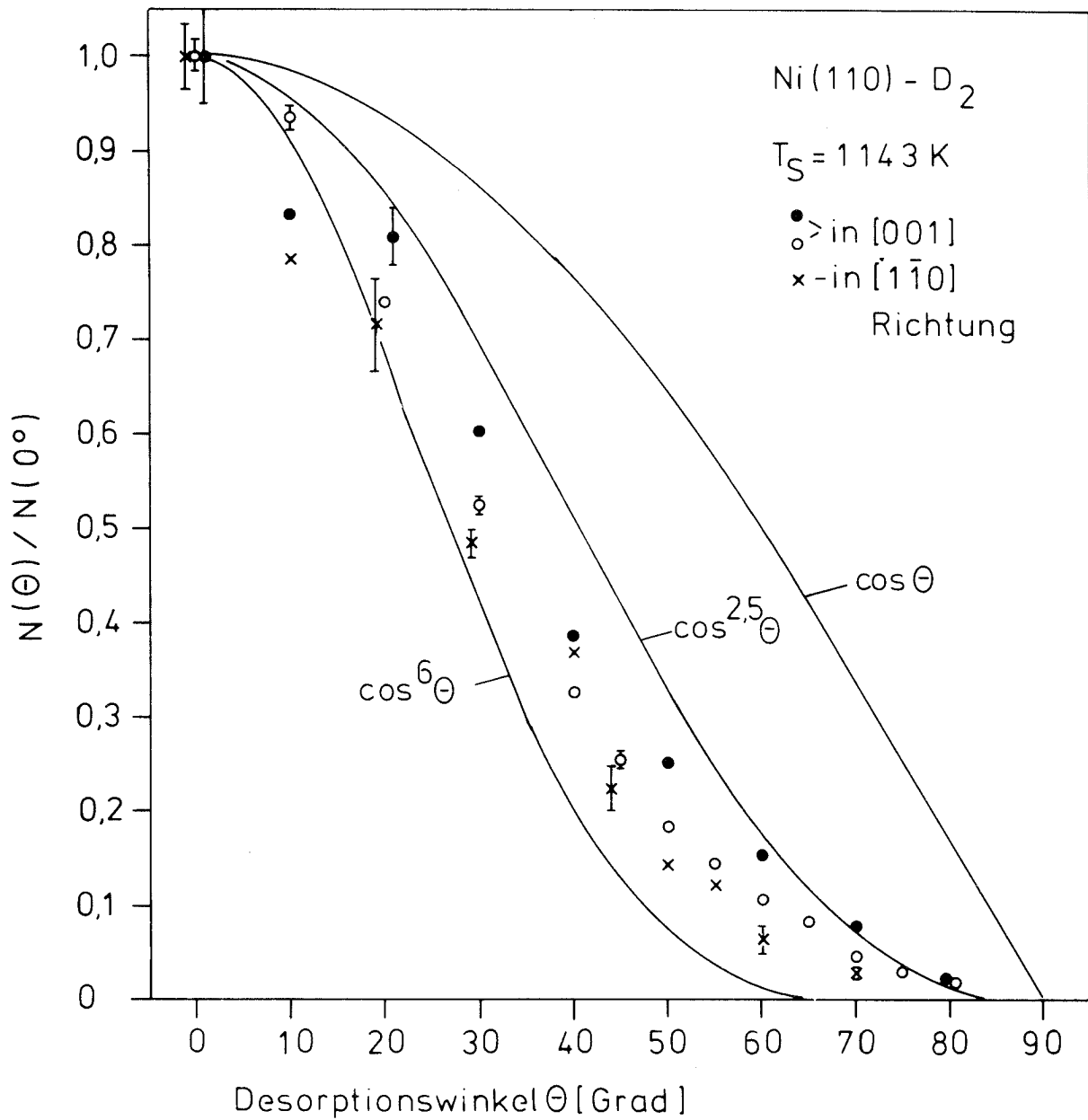


ABB. 18

Der relative Fluß von D_2 -Molekülen, die von einer Ni(110)-Fläche desorbieren. Die Desorptionsrichtungen entsprechen den Kennzeichnungen in Abb. 17. Als Beschreibungsmöglichkeit sind $\cos^{2,5} \Theta$ und $\cos^6 \Theta$ Verteilungen eingezeichnet. Die $\cos \Theta$ -Verteilung entspricht einem Maxwell-Gas

der mittleren Molekülenergie $\langle E \rangle$ ($\theta = 0^\circ$) normiert auf die Gleichgewichtsenergie (Maxwell-Vert.) $2kT_s$ und Abb. 19b das zugehörige Geschwindigkeitsverhältnis. Mit abnehmender Proben temperatur fällt die Relativgröße $\frac{\langle E \rangle}{2kT_s}$ ab (zunehmende Gleichgewichtsdesorption) und SR steigt leicht an. Die Tendenzen stützen die noch zu erläuternden Modellvorstellungen, daß der Desorptionsstrahl unter 0° aus einer Mischung von im Mittel "schnellen" Molekülen und "langsamen" Molekülen besteht, wobei die Temperatur das Mischungsverhältnis beeinflussen kann.

Eine weitere Meßserie zur T_s - Abhängigkeit von $\langle E \rangle / 2kT_s$ bei der Deuterium-Desorption von einem Ni(100)-Kristall /65/ zeigt dagegen im Bereich von 800 K bis 1200 K Oberflächentemperatur keine Temperaturabhängigkeit. Die beiden Meßserien unterscheiden sich außer in der Kristallstruktur in der Schwefelbedeckung. So wurde die Messung an der Ni(100)-Probe bei ca. einem Drittel der Schwefelbedeckung im Vergleich zu der hier dargestellten Messung am Ni(110)-Kristall (vgl. Abb. 19) durchgeführt. Daher läßt sich vermuten, daß die bei geringer Oberflächentemperatur auftretende Tendenz in Richtung Gleichgewichtsdesorption (Maxwell-Vert.) durch die hohe Schwefelbedeckung gefördert wird.

Die Arrhenius-Darstellung (Abb. 20) des D_2 -Flusses unter 0° zeigt ebenfalls eine Besonderheit im Vergleich zum totalen Fluß in den Halbraum /14/.

Während aus der Darstellung für den totalen Fluß die Permeationsenergie für D_2 durch Ni zu dem mit Literaturdaten vergleichbaren Wert von 0,58 eV bestimmt werden kann, liegt der aus Abb. 20 bestimmte Wert bei 0,63 eV, d.h. die Intensitätsabnahme mit der Temperatur ist für $\theta = 0^\circ$ stärker als die Abnahme der Gesamtintensität. Dies deutet auf eine Verschiebung in der Winkelverteilung hin; d.h. in " $\cos^p \theta$ " nimmt p ab.

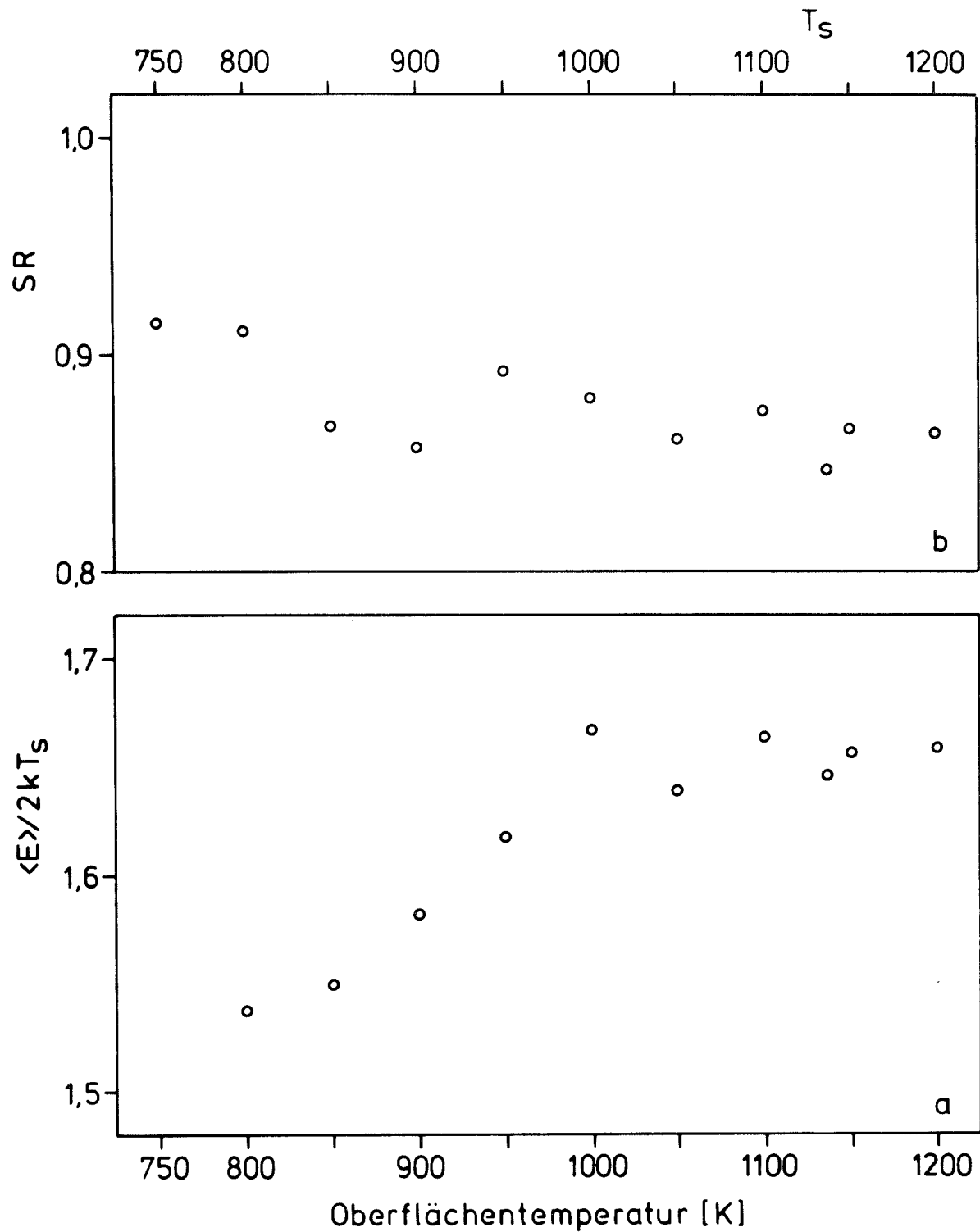


ABB. 19 Relative Energie (a) und Geschwindigkeitsverhältnis (b) von D_2 -Molekülen, die in Richtung der Flächennormalen eines Ni(110)-Kristalls desorbieren, als Funktion der Oberflächentemperatur T_s . Die Schwefelbedeckung liegt in der Größenordnung von 35 - 50 % einer Monolage

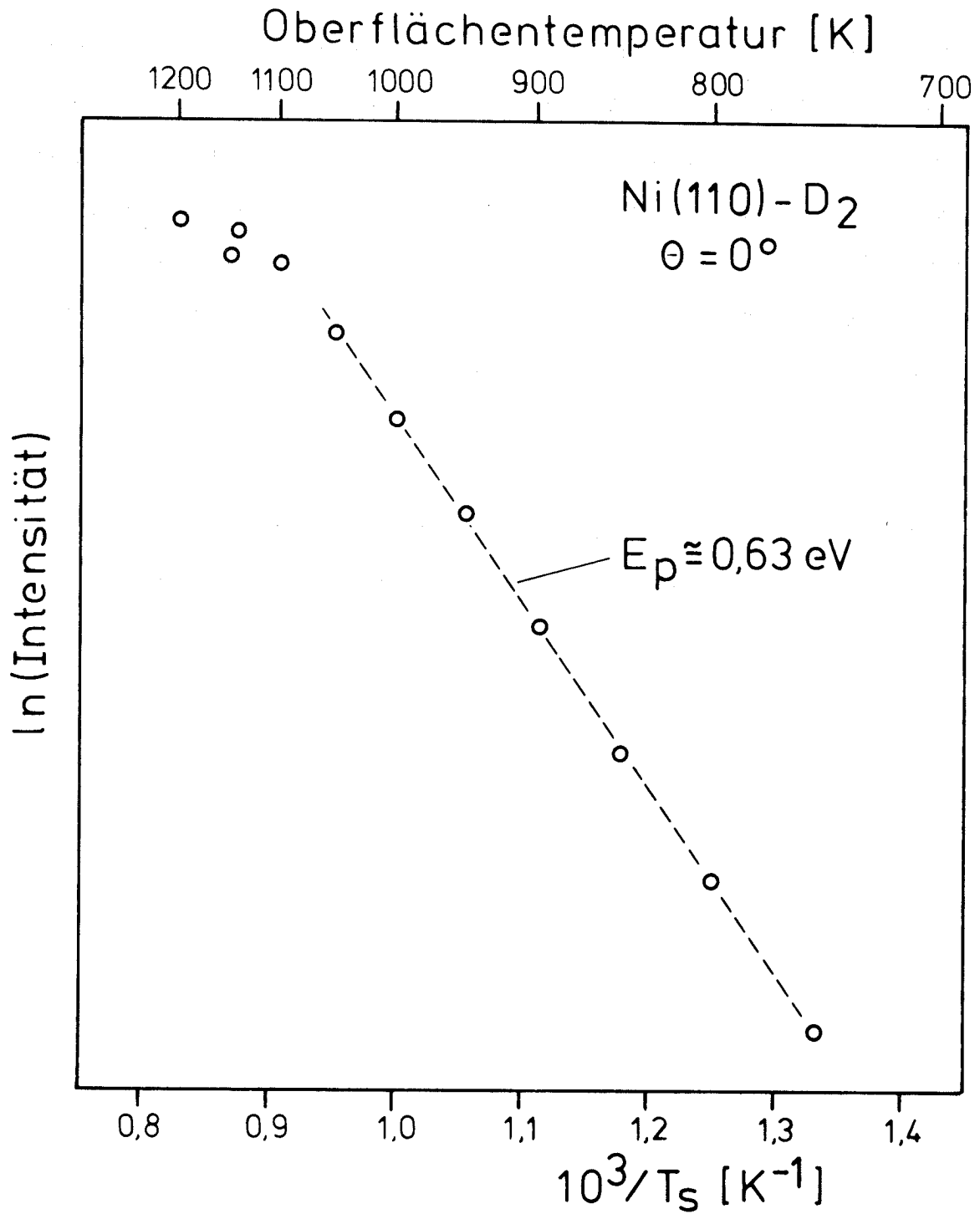


ABB. 20 Arrhenius-Darstellung des differentiellen Flusses in Richtung der Flächennormalen für D_2 -Moleküle, die von einer $Ni(110)$ -Fläche desorbieren. (Randbedingungen vgl. Abb. 19)

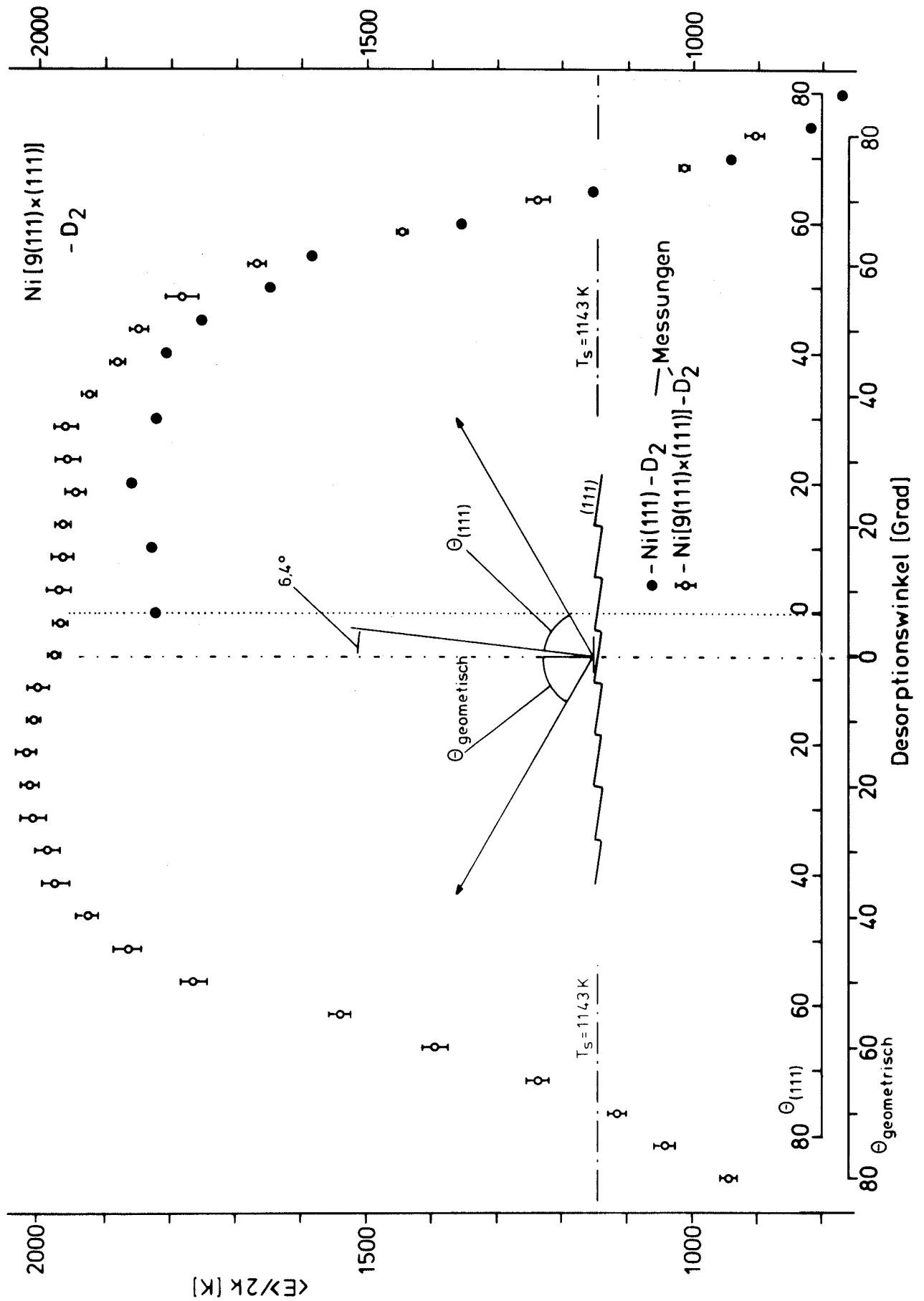
5.3 Messungen an der gestuften Ni[9(111) x (111)]-Fläche

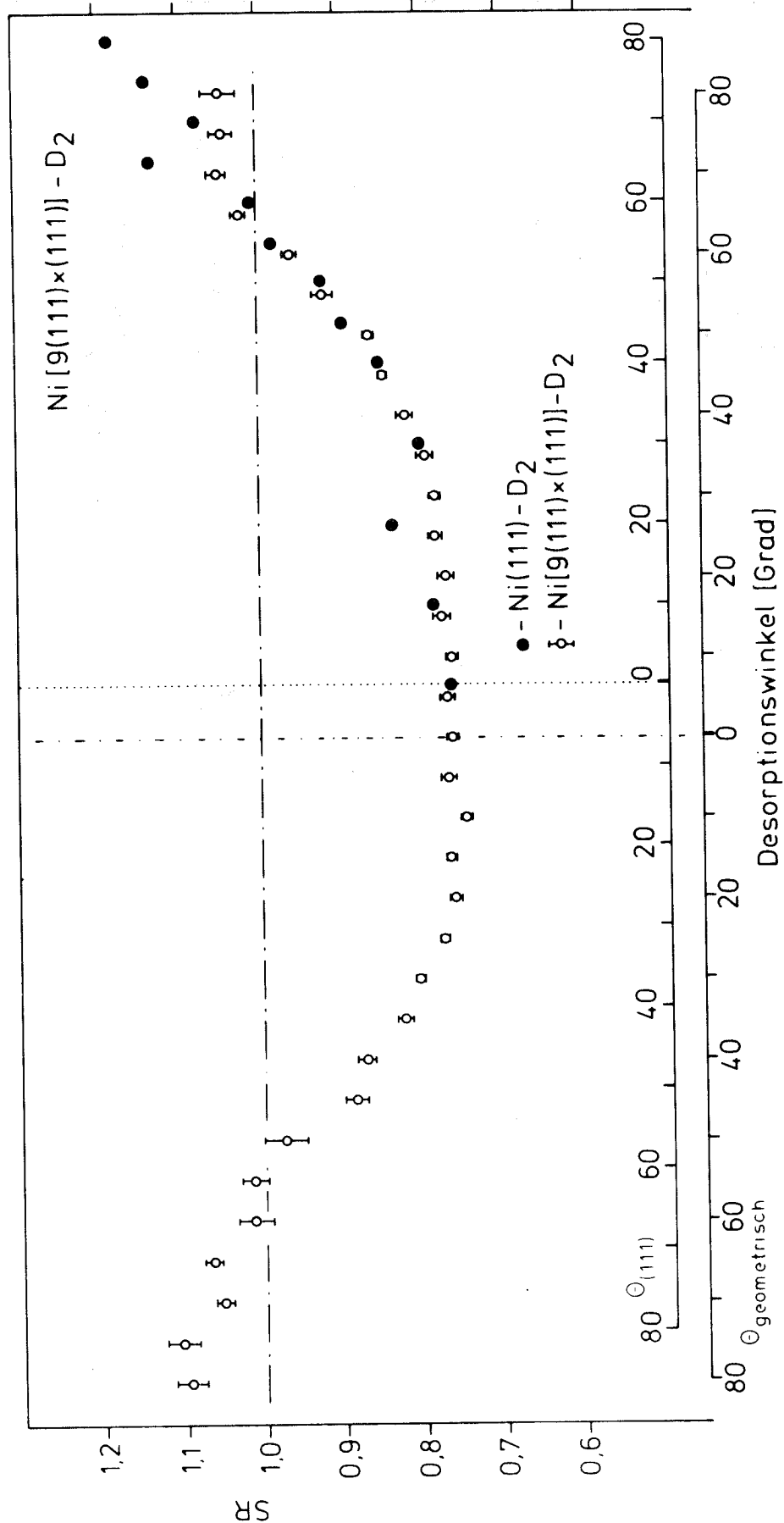
Diese Messungen wurden mit der pseudostatistischen Flugzeitmethode durchgeführt. Dadurch wurden die Meßzeiten wesentlich verkürzt, d.h. insbesondere die Messungen bei $\theta = 80^\circ$ dauerten nur 2 Stunden mit verbesserter Statistik statt 5-6 Stunden. Die Flugzeitkurven haben eine in erster Näherung vernachlässigbare Verbreiterung durch die Pseudoöffnungsfunktion erfahren, so daß eine direkte Auswertung der Verteilungen möglich ist. (vgl. Abb. 24). Für die mittlere Energie etc. wird der Einfluß der Öffnungsfunktion berücksichtigt.

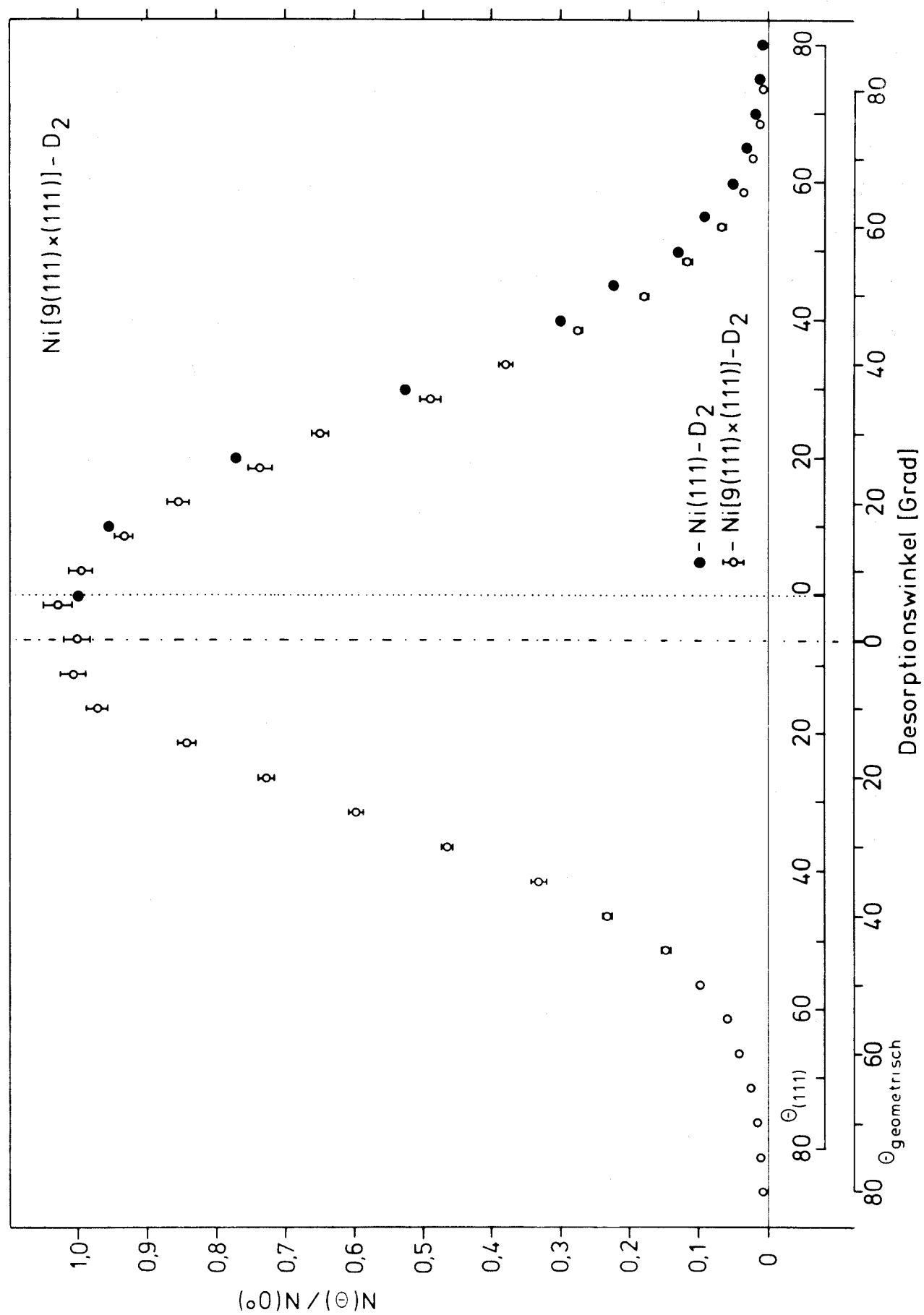
Die Abbildungen 21, 22 und 23 zeigen die Winkelabhängigkeiten der mittleren Energie $\langle E \rangle / 2k_B$, des Geschwindigkeitsverhältnisses SR bzw. des Flusses $N(\theta) / N(0^\circ)$.

ABB. 21, 22, 23

Winkelabhängigkeit der mittleren Energie (21), des Geschwindigkeitsverhältnisses (22) und des relativen Flusses (23) für D_2 -Moleküle, die von einer gestuften Nickel-Oberfläche [9(111) x (111)] stufenauf- bzw. stufenabwärts desorbieren. Probentemperatur $T_s = 1143$ K, Schwefelbedeckung ≈ 10 %. Die Desorptionswinkel entsprechen der Darstellung des Schnittbildes in Abb. 21. Zum Vergleich sind die Messungen an der Ni(111)-Fläche (●) eingezeichnet, wobei sich der Desorptionswinkel auf die Terrassenfläche bezieht ($\theta_{(111)}$).





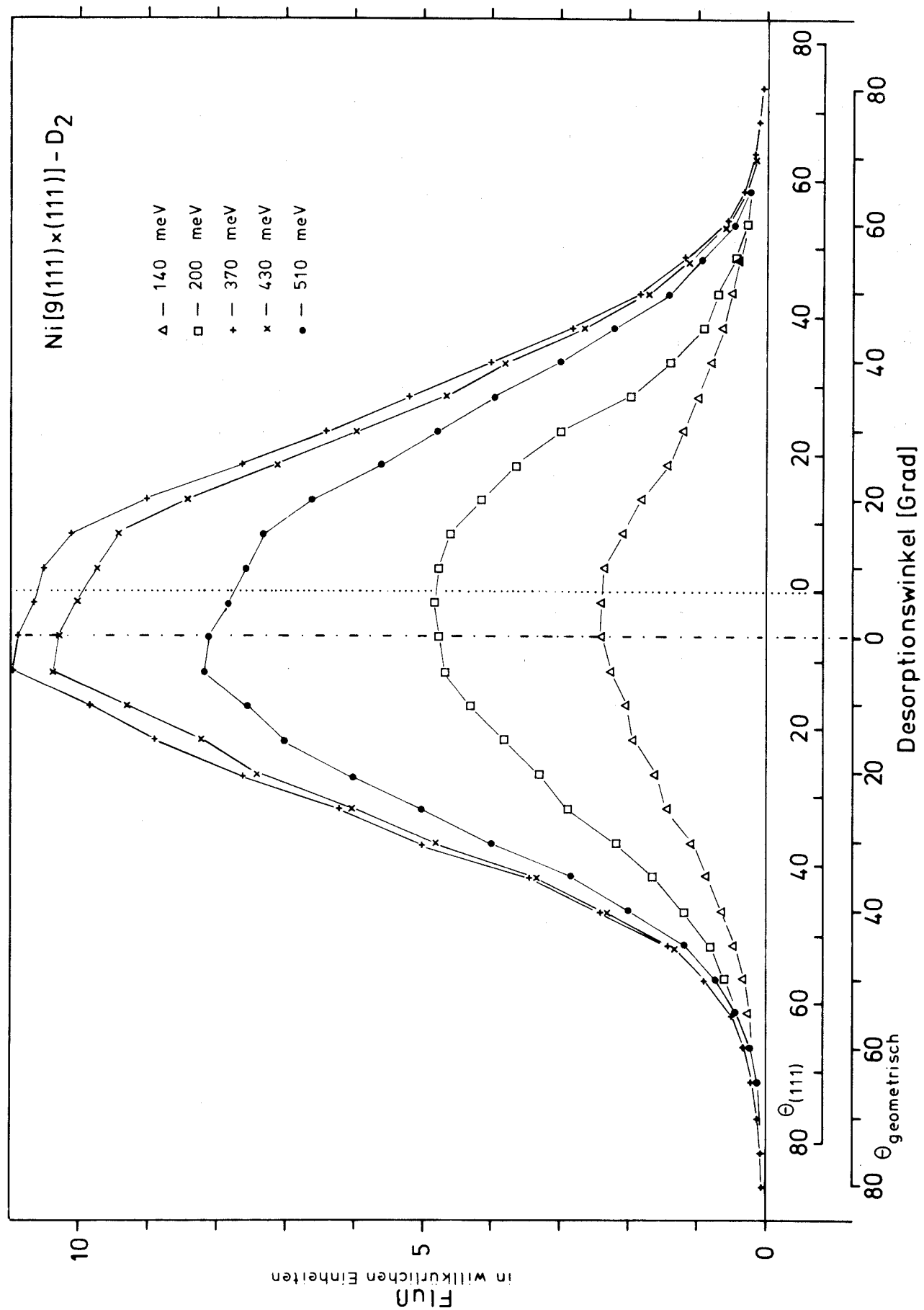


Gemessen wurde, wie das Schnittbild zeigt, stufenauf- und stufenabwärts von jeweils 0° bis 80° . Auf der X-Achse ist jeweils der geometrische Winkel (von der Gesamtflächennormalen aus gemessen) und der Stufenwinkel (von der (111)-Flächennormalen aus gemessen) aufgetragen. Die abfallenden Flanken der Winkelverteilungen (Abb. 21, 22, 23) sind aber symmetrisch zum Mittelpunkt dieser beiden Nullpunkte ; d.h. bei 3° geometrischem Winkel. Die abfallenden Flanken der Verteilungen sind mit den Messungen am (111)-Kristall vergleichbar (entsprechend verschoben). Gemessen wurde hier bei einer Proben-temperatur $T_s = 1143\text{K}$ und einer mittleren Schwefelbedeckung von 10 %.

Abb. 24 zeigt die durch die Verbesserung der Flugzeitmessung möglich gewordene zusätzliche Information: Winkelverteilungen der Häufigkeit von D_2 -Molekülen einer festen Energie (Geschwindigkeit $\pm \Delta v$ entsprechend der Kanalbreite). Wesentliches Resultat ist, daß im gesamten Bereich von 140 meV bis 510 meV die Winkelverteilung kaum von der Winkelverteilung des Flusses (Abb. 23) abweicht; d.h. für " $\cos^p \theta$ " $3 \leq p \leq 5$ ist. Beim Vergleich von Abb. 23 zu 24 ist zu berücksichtigen, daß in Abb. 24 $N(\theta, E) / \cos \theta$ aufgetragen ist, d.h. keine Desorptionsflächenkorrektur vorgenommen wurde (vgl. Kap. 2.1). Die Verteilungen für $E \leq 200$ meV zeigen bei streifender Desorption $\theta \geq 45^\circ$ einen etwas weniger stark ausgeprägten Intensitätsabfall als Verteilungen für $E \geq 500$ meV. Dagegen zeigen die höherenergetischen Verteilungen eine Maximumverschiebung in Richtung "treppabwärts".

ABB. 24

Differentieller Fluß von D_2 -Molekülen, die von einer gestuften $Ni[9(111) \times (111)]$ -Fläche desorbieren, als Funktion der Translationsenergie und des Desorptionswinkels. Die Einheiten des Flusses sind willkürlich festgelegt, wohingegen die relativen Verhältnisse erhalten sind. Oberflächentemperatur $T_s = 1143\text{ K}$; Schwefelbedeckung $\approx 10\%$ einer Monolage



6. Modellvorstellungen

6.1 2-Parameter Modell

Das hier zu diskutierende Modell von G. Comsa und R. David /51/ basiert auf dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts und der Annahme von aktivierter Desorption, die zur Beschreibung der Winkelverteilung des Flusses bereits von Van Willigen /9/ vorgeschlagen wurde.

Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts enthält folgende hier verwendete Aussage /7/: Der Fluß der desorbierenden Moleküle $I_{\text{des}}(v, \theta, \phi)$ als Funktion des Geschwindigkeitsvektors $\underline{v} = (v, \theta, \phi)$ ist im Gleichgewicht identisch mit dem Fluß der adsorbierenden Moleküle $I_{\text{ads}}(v, \theta, \phi)$ mit dem Geschwindigkeitsvektor $-\underline{v}$.

Dadurch wird der Adsorptionsvorgang der Desorption gleichgestellt. Dies hat zur Folge, daß der Haftkoeffizient zur Interpretation des Desorptionsverhaltens herangezogen werden kann. Formal läßt sich das Problem wie folgt schreiben:

$$I_{\text{des}}(\underline{v}) = I_{\text{des}}(v, \theta, \phi) = I_{\text{ads}}(-\underline{v}) \quad (87)$$

$$= K \cdot s_y(v, \theta, \phi) \cdot \cos\theta \cdot v^3 \exp(-v^2/\alpha^2)$$

mit v - Geschwindigkeitsbetrag

θ - Polarwinkel

ϕ - Azimutalwinkel

s_y - Haftkoeffizient

$$\alpha^2 = \frac{2kT_s}{m}$$

K - Apparaturkonstante

Alle Abweichungen vom Knudsen- und Maxwell-Verhalten desorbierender Teilchen werden also durch die Funktion $S_y(v, \theta, \phi,)$ erfaßt, wobei der Index y kennzeichnet, daß die Funktion punktweise längs der Oberfläche variieren kann.

Schließt man die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel ϕ aus, und ist S_y an allen Punkten der Fläche identisch, so ist mit Hilfe einer positiven Aktivierungsschwelle E_a (vgl. Abb. 25a) bereits das Modell von Van Willigen /9/ erfaßt. Eine Aktivierungsbarriere E_a bewirkt, daß aus einem auftreffenden Maxwell-Gas nur diejenigen Moleküle adsorbiert werden können, deren Geschwindigkeit größer ist als $\frac{1}{\cos\theta} \cdot (2E_a/m)^{1/2}$, wobei $\frac{1}{\cos\theta}$ ausdrückt, daß nur die Normalkomponente von $\underline{v}$ dafür entscheidend ist, ob die Barriere vom Molekül überwunden wird. Umgekehrt bedeutet dies, daß alle desorbierenden Moleküle eine gegenüber dem Maxwell-Gas erhöhte Geschwindigkeit

$$v = v_{\text{Maxwell}} + \frac{1}{\cos\theta} \cdot (2E_a/m)^{1/2} \quad (88)$$

haben, und daß der Fluß mit zunehmendem Polarwinkel θ stark abnimmt. Damit konnte Van Willigen /9/ seine Daten zur Winkelabhängigkeit des Flusses beschreiben.

Mit dem Haftkoeffizienten ausgedrückt bedeutet eine konstante Barriere E_a

$$\begin{aligned} s(v, \theta) &= 1 & \text{für } v &\geq \frac{1}{\cos\theta} \cdot (2E_a/m)^{1/2} \\ s(v, \theta) &= 0 & \text{sonst} \end{aligned} \quad (89)$$

Die Überarbeitung des Modells war notwendig, da die Winkelabhängigkeit der mittleren Energie, wie unmittelbar aus (88) zu ersehen ist, einen Anstieg der Energie mit zunehmendem θ ergeben muß, im Gegensatz zum experimentellen Befund (Kap. 5).

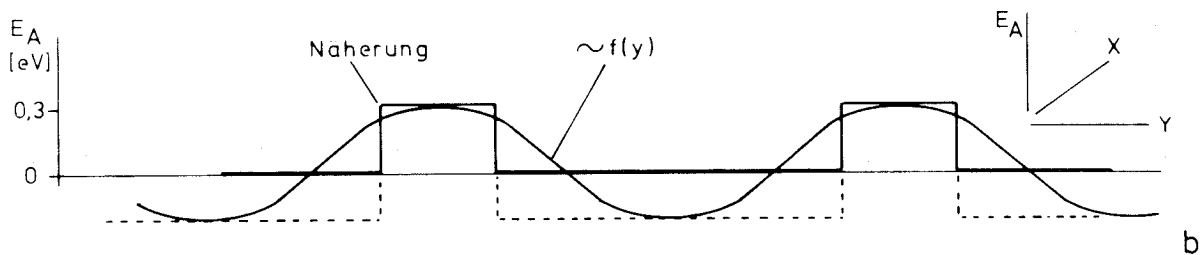
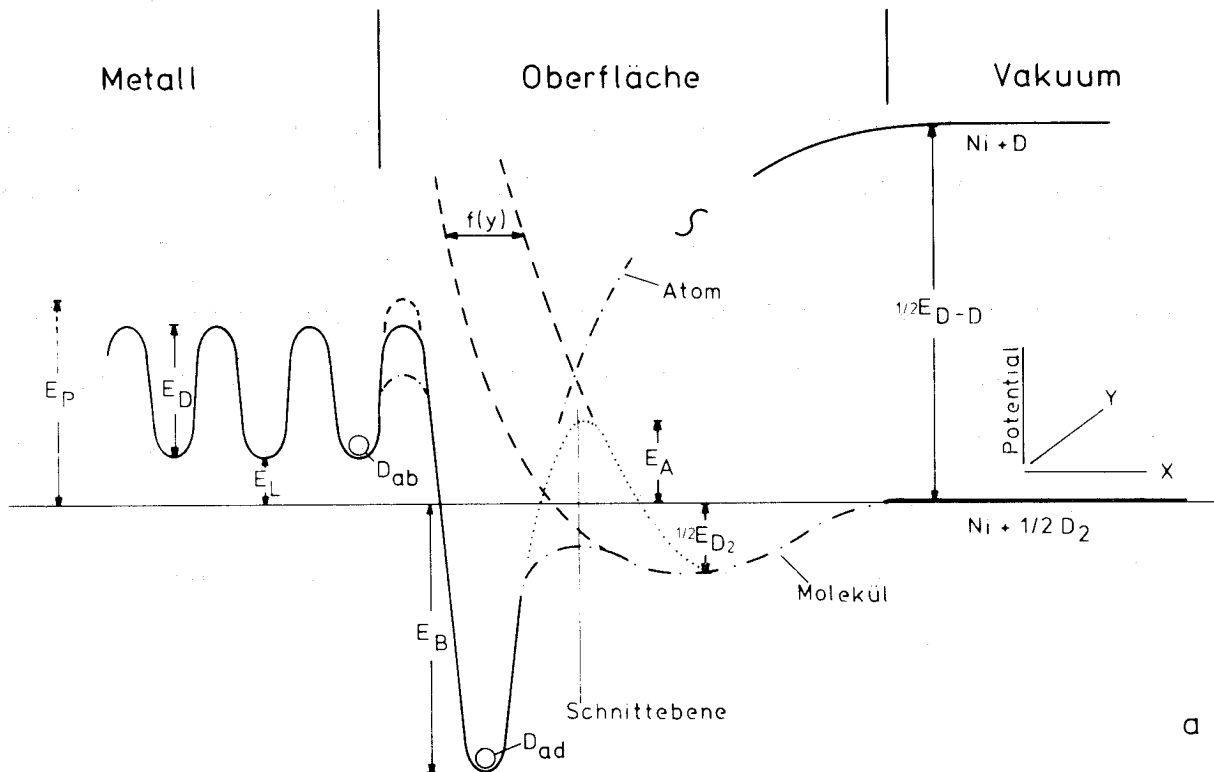


ABB. 25 a) Schematisches Potentialdiagramm für ein Deuteriumatom in der Grenzfläche zum Nickelkristall. Permeationsenergie $E_P \approx 0,4$ eV; Lösungsenergie $E_L \approx 0,14$ eV; atomare Bindungsenergie $E_B \approx -1,0$ eV; Aktivierungsenergie $E_A \approx 0,3$ eV; molekulare Bindungsenergie $1/2 E_{D_2}$; Dissoziationsenergie $1/2 E_{D-D} \approx 2,3$ eV

b) Schnittbild im Bereich der Aktivierungsschwelle

Der neben der Barriere E_a hinzugesetzte zweite Parameter ist die Variation der Barriere parallel zur Oberfläche, so daß Desorptions- bzw. Adsorptionsplätze mit wechselnder Barrierenhöhe entstehen (wie in Abb. 25b angedeutet). Eine grobe Näherung stellt die stufenweise Variation (Abb. 25b) von E_a dar, so daß zusammenhängende Oberflächenelemente eine konstante Barriere E_a besitzen und ein Anteil der Fläche ohne jede Barriere ist. Der Flächenanteil mit Barriere sei mit $(1-r)$ bezeichnet.

Mit den Parametern $E_a \cong 0,3$ eV und $r = 0,11$ konnten die Ergebnisse an der polykristallinen Nickel-Probe quantitativ beschrieben werden /13/, /51/.

Integrale Messungen des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von Wasserstoff an verschiedenen Nickelproben von K. Christmann u.a. /52/, Lapujoulade u.a. /53/ und H. Rinne /54/ konnten aktivierte Adsorption $E_a > 0$ nicht beobachten. Dies steht jedoch nicht im Widerspruch zur obigen Modellannahme, da diese Messungen bei Probertemperaturen $< 500\text{K}$ durchgeführt wurden. Das bedeutet, daß die Energie der meisten adsorbierenden Moleküle nicht ausreicht, die Barriere von 0,3 eV zu überwinden und daß die Adsorptionsvorgänge vornehmlich über Adsorptionsplätzen mit $E_a = 0$ ablaufen. Der von den Autoren angegebene Haftkoeffizient von im Mittel 0,1 stützt die Widerspruchsfreiheit und steht im Vergleich zur Annahme $r = 0,11$, da dies der Flächenanteil mit einem Haftkoeffizienten 1 ist.

Zur Verfeinerung des Modells leitet die Tatsache, daß bei streifender Desorption die mittlere Energie wesentlich kleiner ist, als die der Oberflächentemperatur entsprechende. Das 2-Parameter-Modell liefert hingegen für streifende Desorption eine Energie entsprechend der Oberflächentemperatur, da der Anteil der über die Barriere desorbierenden Moleküle durch die Richtungsabhängigkeit der Minimalenergie $(\frac{1}{\cos\theta})$ praktisch verschwindet.

6.2 3-Parameter Modell

Betrachtungen in Richtung weiterer Interpretationsmöglichkeiten der Abweichungen zum "normalen" Verhalten, sowohl bei Molekularstrahlexperimenten als auch bei Desorptionsanalysen, werden von Steinbüchel u.a. /55/ und Schaich /56/ gegeben. Steinbüchel u.a. /55/ analysierte die Streuung von H_2 , D_2 , CO und CO_2 an Wolfram-Flächen. Sie prüften verschiedene Mechanismen, die unter anderem einen Energietransfer vom Gas zur Oberfläche ermöglichen. Sie konnten aber mit allen Ansätzen nur die Winkelabhängigkeit des Haftkoeffizienten beschreiben, nicht aber seine Abhängigkeit von der mittleren Gastemperatur (Energie). Das Modell von Schaich /56/ geht ebenfalls von einem Energietransfer des desorbierenden Moleküls an die Oberfläche aus, der hier mit Reibung bezeichnet wird. Gleichzeitig wird die Idee einer konstanten Desorptionsbarriere aufrechterhalten. Der Mechanismus des Energietransfers wird nicht näher definiert. Das Modell ist ebenfalls ein 2-Parameter Modell und führt qualitativ zu ähnlichen Resultaten wie das 2-Parameter Modell von Comsa und David /51/.

Eine Erweiterung ist aus den Vorgaben der verschiedenen Modellvorstellungen konsequenterweise die Kombination von Barriere, Variation der Barriere längs der Oberfläche und einseitigem Energietransfer vom Gas an die Oberfläche.

Die Parameter lassen sich wie folgt zusammenstellen:

1. Barrieren-Modell

Parameter: Aktivierungsbarriere: $E_a > 0$

mit Abkürzungen $X = \frac{E_a}{k_B T_s}$; $v_a(\theta) = \frac{1}{\cos\theta} \cdot \left(\frac{2E_a}{m} \right)^{1/2}$; $\frac{x^{1/2}}{\cos\theta} = \eta$

2. Variation der Barriere längs der Oberfläche (Näherung: vgl. Abb. 25b)

Parameter: Flächenanteil mit $E_a \leq 0$: r

Abkürzungen: $\chi = \frac{r}{1-r}$ Flächenverhältnis

3. Energieabhängige Reibung:

$$\langle v^2 \rangle \sim \langle v_0^2 \rangle \cdot \exp \left\{ - \frac{\gamma}{\cos \theta} \right\} \quad \text{mit } \gamma\text{-Reibungskonstante}$$

Die Annahme zur Reibung geht davon aus, daß in einer Schicht der Dicke d_0 vor der Oberfläche ein konstanter von der Energie des Moleküls abhängiger Energietransfer stattfindet. Dies kann eine Reibung am "Elektronengas" oder "Phononengas" sein. Formal gelte folgender Ansatz:

$$\frac{dE}{dx} = - \xi(x)E \quad \text{mit } \xi(x) = \begin{cases} \xi_0 & \text{für } x \leq d_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (90)$$

X-Projektion auf die Normalkomponente

damit

$$v(\theta) \sim v_0(\theta) \cdot \exp \left\{ - \frac{\xi_0 d_0}{\cos \theta} \right\} \quad \xi_0 d_0 = \gamma \quad (91)$$

Da die hier angenommene Reibung zwischen Wasserstoff und Festkörper in erster Näherung eine Umverteilung in der Geschwindigkeitsverteilung, und nicht in der Winkelverteilung des Flusses bewirkt, muß der Ausdruck für normierten Fluß mit dem 2-Parameter Modell übereinstimmen:

$$\frac{N(\theta)}{N(0^\circ)} = \frac{(1 + \eta^2) \cdot \exp(-\eta^2) + \chi}{(1 + \chi) \cdot \exp(-\chi) + \chi} \cos \theta \quad (92)$$

Der Einfluß der Reibung kommt hingegen bei der mittleren Geschwindigkeit und der mittleren Energie zur Geltung. Hier konnten folgende Abhängigkeiten ermittelt werden.

$$\langle v \rangle = \delta_0 \exp \left\{ - \frac{\gamma}{2 \cos \theta} \right\} \times$$

$$\frac{(\eta \exp(-\eta^2) \cdot \{\eta^2 + 3/2\} + \beta_0 \cdot (1 - \phi(\eta 2^{1/2})) + \beta_0 \chi)}{(1 + \eta^2) \cdot \exp(-\eta^2) + \chi} \quad (93)$$

mit

$$\delta_0 = \left(\frac{2 k_B T_s}{m} \right)^{1/2} ; \quad \beta_0 = 3/4 \cdot \pi^{1/2} ; \quad \phi\text{-Wahrscheinlichkeitsintegral}$$

$$T_{\langle E \rangle} = T_s \left[1 + 1/2 \frac{\eta^4 \cdot \exp(-\eta^2)}{(1 + \eta^2) \cdot \exp(-\eta^2) + \chi} \right] \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{\cos \theta}\right) \quad (94)$$

Das 2-Parameter Modell geht unmittelbar hervor indem $\gamma = 0$ gesetzt wird. Die Gültigkeit des Ansatzes findet nur in der Beschreibung der Messung Bestätigung. Abb. 26, 27a, b geben Modellrechnungen zu vier verschiedenen Parameterkombinationen wieder im Vergleich zu den Messungen am Ni(111)-Kristall bei $T_s = 1143\text{K}$. Die Barrierenhöhe wird variiert von $E_a = 0,20\text{ eV}$ bis $0,27\text{ eV}$, die Fläche mit $E_a = 0\text{ eV}$ wird variiert im Bereich von 6-9% der Gesamtoberfläche und der Reibungsfaktor reicht von 0.03 bis 0.05, was gleichbedeutend ist mit einem Energieverlust von 3-5% für senkrecht desorbierende Moleküle. Das Modell fitted nahezu über den gesamten Winkelbereich die Energieverteilung (Abb. 27a) sowie die Winkelverteilung des Flusses (Abb. 26) (identisch zum 2-Parameter-Modell), aber nur schwach die sehr kritische Größe des Geschwindigkeitsverhältnisses SR (Abb. 27a). Bei der Modellrechnung für θ gegen 90° läuft hier SR gegen 1 aus im Gegensatz zum Experiment. Betrachtet man dagegen die Messungen am Ni(110)-Kristall oder am gestuften Kristall (Abb. 17b, Abb. 22), so ist auch hier ein Auslaufen auf $SR = 1$ zu beobachten. Der Vorteil dieses 3-Parameter Modells besteht darin, daß für Winkel größer 60° die Energie der desorbierenden Moleküle, die kleiner als die Oberflächentemperatur wird, beschrieben werden kann.

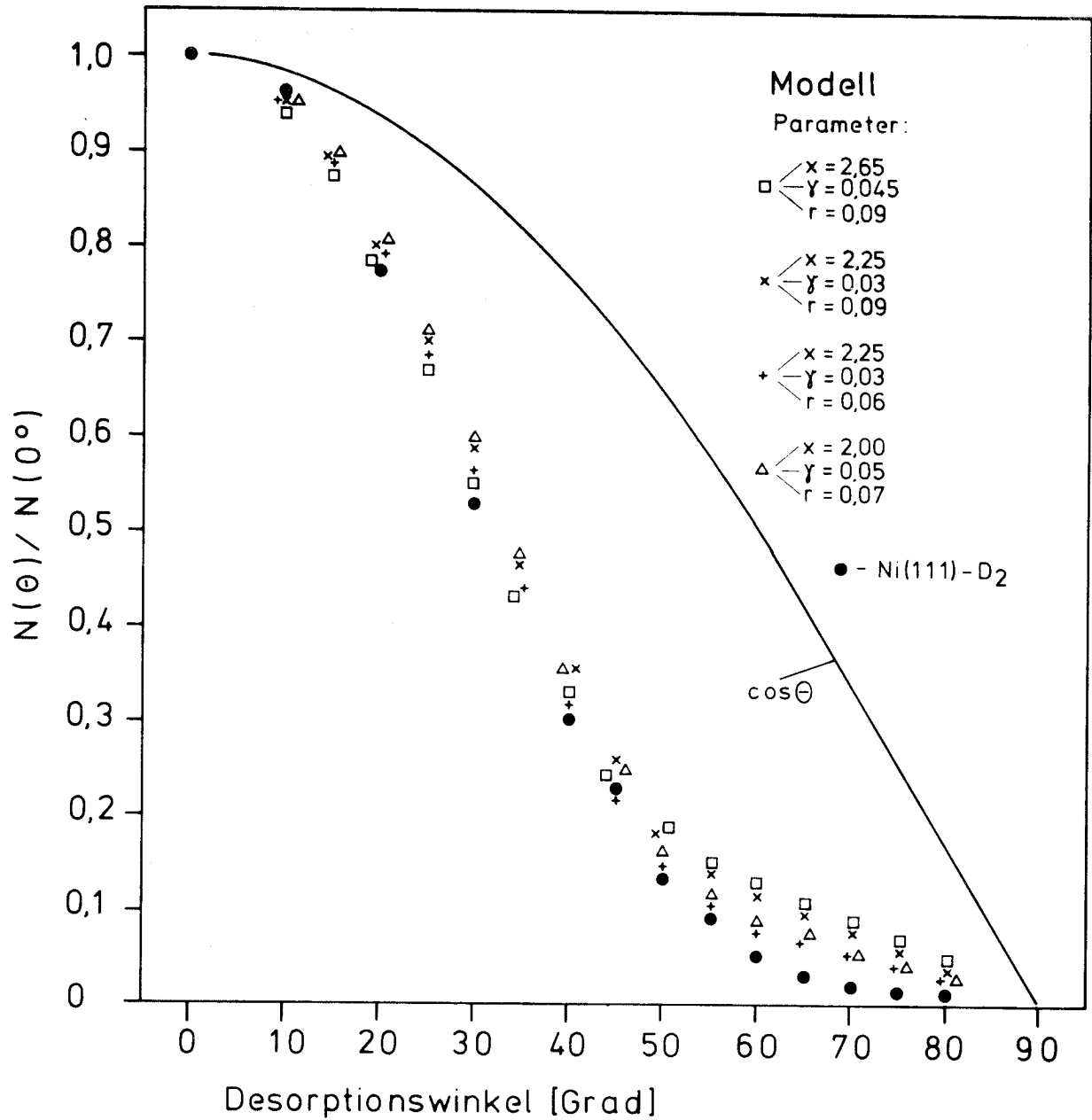


ABB. 26

Modellrechnungen zur Winkelverteilung des Flusses

Parameter: $X = E_a/k_B T_s$ mit $T_s = 1143$ K; $E_a = 0,26\text{eV}; 0,22\text{eV}; 0,20\text{eV}$ und $r = 0,06; 0,07; 0,08; 0,09$. Zum Vergleich sind die Ergebnisse am System D₂/Ni(111) eingezeichnet

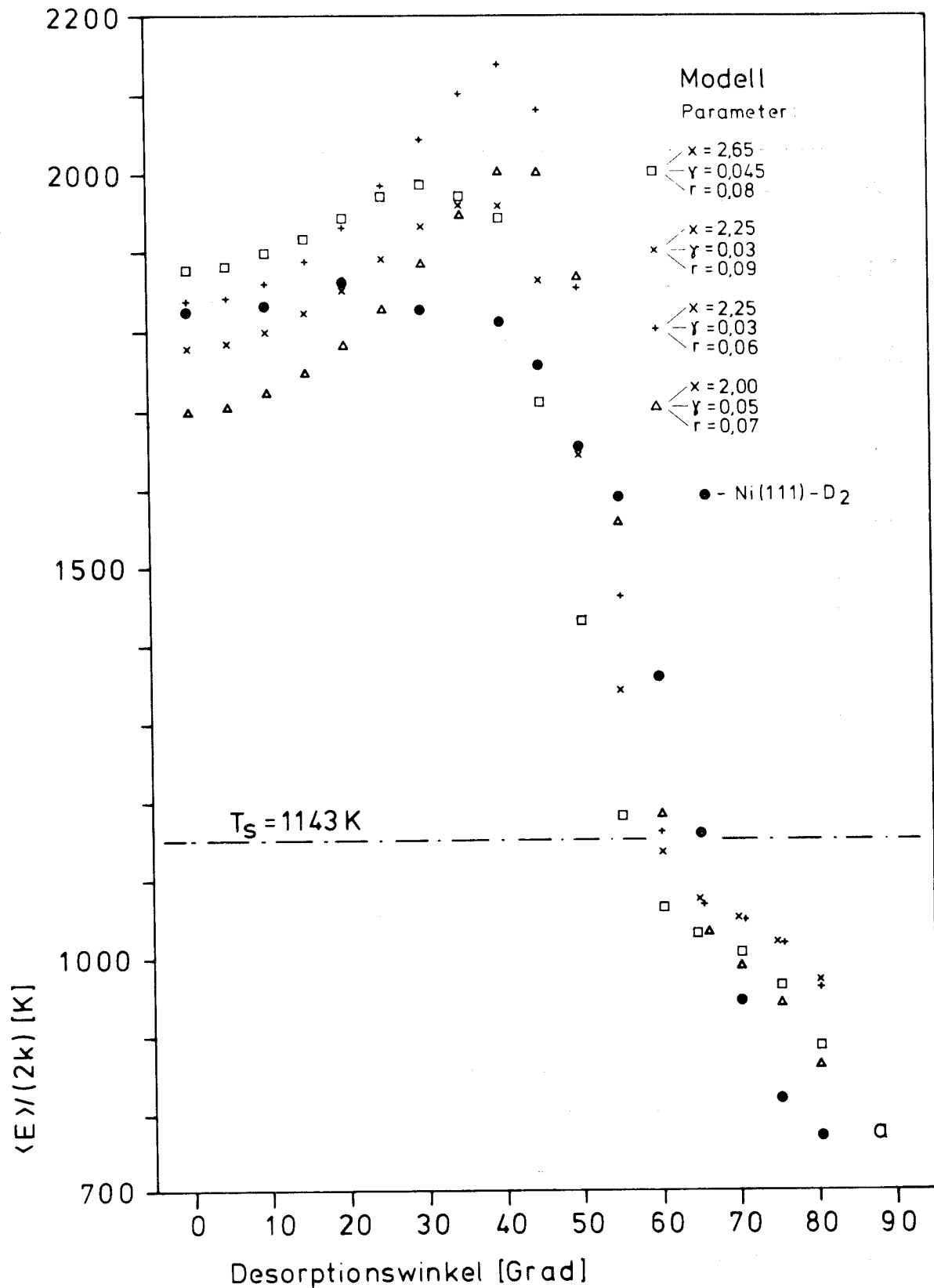


ABB. 27 Modellrechnungen zur Winkelverteilung der mittleren Energie (a) und des Geschwindigkeitsverhältnisses (b) für D₂-Moleküle, die von einer Oberfläche der Temperatur $T_s = 1143 K$ desorbieren. Parameter x, r (vgl. Abb. 26) und Reibungskonstante $\gamma = 0,03; 0,045; 0,05$. Zum Vergleich enthält die Darstellung die Ergebnisse zum System D₂/Ni(111)

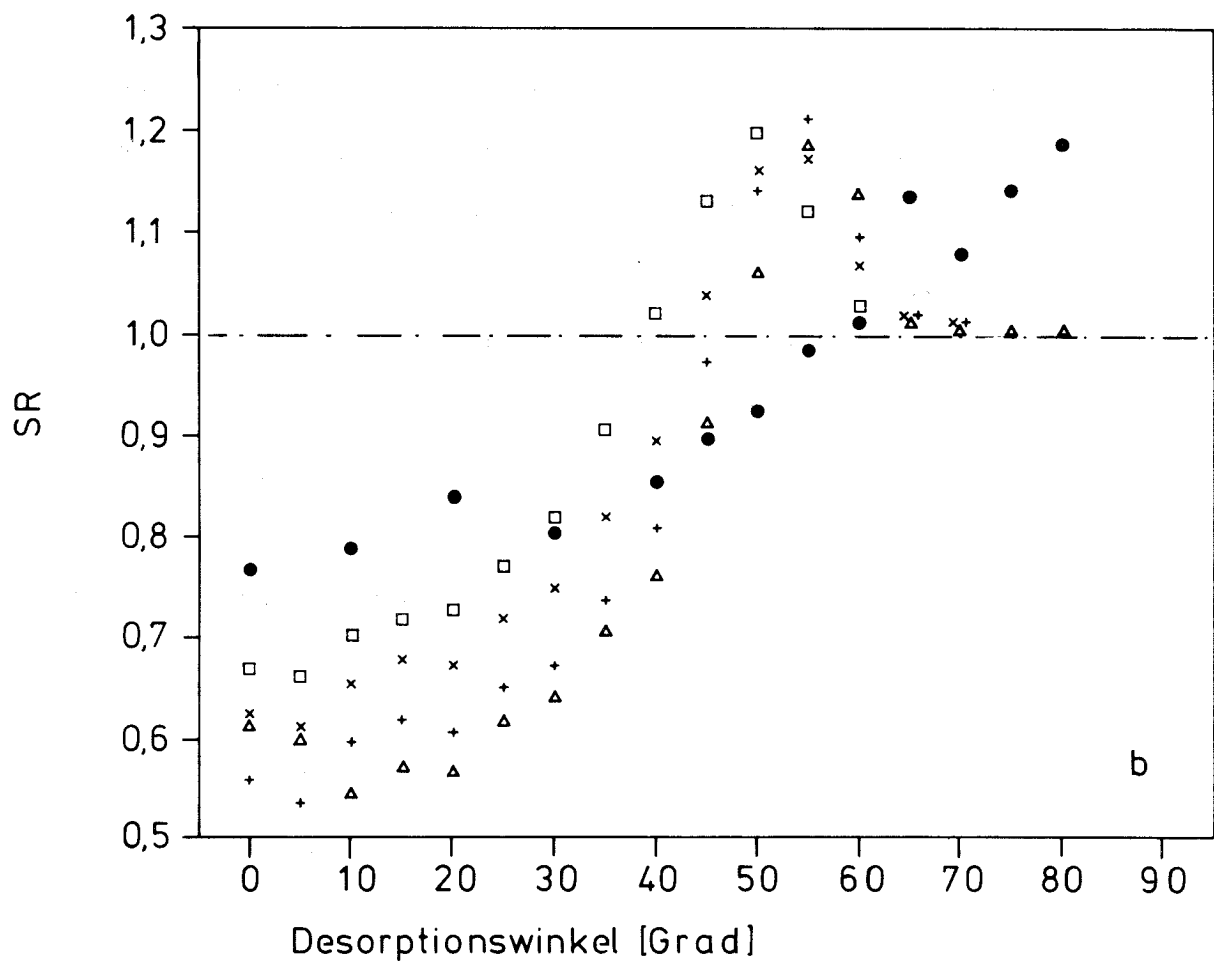


ABB. 27 b

7. Diskussion

Folgende Ergebnisse wurden experimentell gefunden:

1. Die Winkelverteilung des Flusses von Nickel-Einkristallflächen desorbierender D_2 -Moleküle entspricht nicht dem Knudsen-Gesetz (keine Kosinus-Verteilung), sondern die Moleküle desorbieren verstärkt in Richtung der Flächennormalen.
2. Die Geschwindigkeitsverteilung (gemessen mit Flugzeitmethoden) weicht generell von der von Maxwell [1] postulierten Verteilung ab. So zeigt die mittlere Energie der desorbierenden Moleküle eine starke Abhängigkeit vom Desorptionswinkel. Bei senkrechter Desorption liegen die Werte weit oberhalb der Oberflächentemperatur und bei streifender Desorption bis zu 40 % darunter. Ebenso entspricht die Verteilungsform (Kurvenform) nicht einer Maxwell-Verteilung und sie ist zudem auch vom Desorptionswinkel abhängig.
3. Die Effekte sind abhängig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche. Die Struktureinflüsse treten jedoch erst deutlich bei hochindizierten Flächen auf.
4. Die Schwefelbedeckung der Nickel-Oberflächen (bis zu einer halben Monolage) zeigte im Meßbereich hoher Oberflächentemperaturen $T_s > 1000$ K keine bemerkenswerte Auswirkung auf die Resultate.
5. Die Effekte sind im Bereich von 900 K bis 1200 K temperaturunabhängig.

Die Flugzeitexperimente an Nickel-Einkristallflächen sind im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführt worden, so daß sie nicht im Umfeld ähnlicher

Experimente diskutiert werden können. Weiter zurückliegende Messungen und Interpretationen von Bradley u.a. /57/ zu der Winkelverteilung des Flusses an vergleichbaren Nickelproben mit verschiedener Schwefelbedeckung und bei Temperaturen von 925 K bis 1225 K münden in Konklusionen, die im Widerspruch zu den hier gewonnenen Erkenntnissen erscheinen. Ihre Ergebnisse, daß die Winkelverteilung des Flusses unabhängig von der Orientierung des Kristalls und der Temperatur sei, aber stark abhängig von der Schwefelbedeckung sei (Kosinus-Verteilung für 0- und 100-prozentige Schwefelbedeckung, bei mittlerer Schwefelbedeckung von beiden Grenzpunkten auf $\cos^{3,5} \theta$ ansteigend), lassen sich möglicherweise auf eine starke Aufrauhung der Oberfläche durch intensiven Argon-Ionen-Beschuß zurückführen. Dies wäre im Einklang mit der hier analysierten Abhängigkeit der Meßmethode vom Oberflächenprofil.

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen zwingt sich unmittelbar die Frage nach der Allgemeingültigkeit dieser Phänomene auf. Sie leitet über zum Bestreben, den für die Effekte verantwortlichen Mechanismus aufzuklären. Zur experimentellen Fragestellung lassen sich bisher auch von anderen Gruppen durchgeführte Messungen der Winkelverteilung des Flusses heranziehen. So liegen bereits von Van Willigen /9/ Ergebnisse vor, die besagen, daß auch von Eisen und Palladium D_2 -, H_2 und HD-Moleküle stark vorwärts gerichtet desorbieren. Gleiches gilt auch für die H_2 -Desorption von Kupfer, Niob und Stahl (Typ 304) (entnommen aus den Messungen von Bradley u.a. /58/). Zum Desorptionssystem $D_2/Pd(100)$ existieren bereits detaillierte Desorptionsanalysen auch über die Flugzeit- bzw. Geschwindigkeitsverteilung (von G. Comsa, R. David und B.J. Schumacher /59/). Hier zeigt sich, daß die gefundenen Eigenschaften der Desorption, wie vorwärts gerichteter Fluß, Winkelabhängigkeit der mittleren Energie desorbierender Moleküle etc., gesteuert werden durch die Coadsorption von Schwefel an der Palladiumoberfläche.

Dieser Unterschied zu den Resultaten an Nickel kann durch Betrachtung des schematischen Potentialverlaufs in der gesamten Übergangszone von Metall, Oberfläche und Vakuum verstanden werden. Der Desorptionsvorgang ist nicht ein isoliertes Wechselwirkungsproblem von Oberflächenbindungszustand und Aktivierungsschwelle, sondern der Übergang zum Metall ist maßgeblich beteiligt. Hier unterscheiden sich nämlich Palladium und Nickel durch verschiedenes Vorzeichen in der Lösungsenergie (vgl. Abb. 25). Nimmt man nicht nur die Möglichkeit der assoziativen Desorption zweier Wasserstoffatome aus dem Bindungszustand auf der Oberfläche an, sondern auch diejenige einer assoziativen Desorption aus der ersten Monolage des Metalls, so wird die Steuerbarkeit der Desorption beim Palladium durch die Besetzung der Oberflächenbindungszustände deutlich. Ist die Desorption des Moleküls direkt aus dieser ersten Monolage des Metalls beim Nickel generell bevorzugt, so könnte dies die Erklärung für die fehlende Abhängigkeit der Effekte von Coadsorbaten sein. Damit entfielen die Annahme einer Aktivierungsschwelle E_A vor der Oberfläche, und ihre Funktion (vgl. Kap 6) würde durch die Löslichkeits- bzw. Diffusionsenergiebarriere (vgl. Abb. 25 D_{ab}) übernommen werden. Diese ersten Deutungsversuche mittels einigen Potentialwerten des Festkörpers zeigen, daß man erst am Anfang einer Meßreihe steht, die notwendigerweise für das Verständnis des Wechselwirkungsproblems Gas Oberfläche Volumen durchzuführen ist. Darüber sollen auch die quantitativ guten Beschreibungen der experimentellen Daten durch das 3- Parameter Modell (Kap. 6.2) nicht hinwegtäuschen. Daß dies nicht nur die Desorption von Wasserstoff-ähnlichen Molekülen von Metallen betrifft, lassen auch Flugzeitmessungen mit Sauerstoff an einer Silberprobe /60/ vermuten.

Abschließend seien auch erste mikroskopische Modellansätze von Goodman /61/ und Schaich /56/ erwähnt, die über die qualitative Betrachtung von Van Willigen /9/ hinausgehen. Goodman /61/ erarbeitete ein Modell, das im

Kern die Adsorption eines Phonons an das Adsorbat berücksichtigt. Dies stellt eine Weiterentwicklung des eindimensionalen LJDS-Modells dar (Lennard-Jones, Devonshire, Strachan vgl. /56/). Im Gegensatz dazu basiert das Modell von Schaich auf einer dichten Stoßfolge des desorbierenden Moleküls mit Phononen. Dies geht zurück auf Überlegungen von Kramers /62/. Beide Ansätze beschreiben die experimentellen Resultate unzureichend. Zudem enthalten sie eine Massenabhängigkeit der Effekte, die bisher nicht bestätigt wurde (vgl. Comsa u.a. /13/).

Bemerkungen hinsichtlich der Auswirkungen der Erkenntnisse auf andere Meßmethoden zur Desorption und auch hinsichtlich ihrer technischen Nutzung: Es scheint notwendig, im Bereich der Meßmethoden die temperaturgesteuerte Desorption in experimenteller Hinsicht zu überdenken. So kann z. B. die gerichtete Desorption die Bestimmung der Absolutintensitäten desorbierender Moleküle in Frage stellen. Auch die Bestimmung der Aktivierungsenergie (Bindungsenergie) aus der Arrhenius-Darstellung kann von der Ausrichtung des Detektors zur Probe abhängen (vgl. Kap. 5.2 Abb. 20).

Bezüglich der technischen Nutzung wurde bereits ein offenes Problem angesprochen, in welcher Weise Sauerstofffilme auf Vanadium die Desorption oder Adsorption und damit die Permeation von Wasserstoff gänzlich unterbinden können. Dies ist mit dem übergeordneten Problemkreis der H_2 -transmittierenden, H_2 -speichernden und H_2 -sperrenden Materialien verknüpft.

8. Literaturverzeichnis

- /1/ J.C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc. London
A 170, 249 (1879)
- /2/ M. Knudsen, Ann. Physik 28, 75 (1909)
- /3/ M. Knudsen, Ann. Physik 48, 1113 (1915)
- /4/ W. Gaede, Ann. Physik 41, 289 (1913)
- /5/ P. Clausing, Ann. Physik 4, 533 (1930)
- /6/ G. Comsa, J. Chem. Phys. 48, 3253 (1968)
- /7/ G. Comsa in : Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and 3rd Intern. Conf.
on Solid Surfaces, Vienna (1977) p. 1317
- /8/ I. Estermann, O. Stern, Z. Physik 61, 95 (1930)
- /9/ W. van Willigen, Phys. Letters 28A, 80 (1968)
- /10/ R.L. Palmer, J.N. Smith, H. Saltsburg, D.R. O'Keefe
J. Chem. Phys. 53, 1666 (1970)
- /11/ R.L. Palmer, D.R. O'Keefe, Appl. Phys. Letters 16, 529 (1970)
- /12/ A.E. Dabiri, T.J. Lee, R.E. Stickney, Surface Sci. 26, 522 (1971)
- /13/ G. Comsa, R. David, K.D. Rendulic, Phys. Rev. Letters 38, 775 (1977)
- /14/ W. Krebs, Diplomarbeit Bonn 1979
- /15/ S.N. Foner in: Advances in Atomic and Molecular Physics edited by
D.R. Bates Volume 2 - 1966
- /16/ J.P. Moran, Report no. 68 - 1, Fluid Dynamics
Research Laboratory, MIT Febr. 1968
- /17/ T.E. Kenney, A.E. Dabiri, R.E. Stickney, Quarterly Progress Report
no. 102, Research Laboratory of Electronics, MIT July 1971
- /18/ G. Doetsch, Tabellen zur Laplacetransformation und Anleitung zum
Gebrauch, Springer Verlag Berlin-Göttingen 1947
- /19/ P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. MacDonald
Handbook of Auger Electron Spectroscopie by Physical Electronics
Industries Inc. 1972

- /20/ M. Perdereau, J. Oudar, Surface Sci. 20, 80 (1970)
- /21/ M. Perdereau, Surface Sci. 24, 239 (1971)
- /22/ K.D. Rendulic, A. Winkler, Surface Sci. 74, 318 (1978)
- /23/ J. Björkmann, Internal Report SSI-110, AB Atomenergy Studsvik
Sweden (March 1963)
- /24/ J. Gordon, N. Kroo, G. Orban, L. Pal, P. Pellionisz, F. Slavik,
I. Vizi, Phys. Letters 26A, 122 (1968)
- /25/ K. Sköld, Nucl. Instr. Meth. 63, 114 (1968)
- /26/ F. Gompf, W. Reichardt, W. Gläser, K.H. Beckurts, Neutron Inelastic
Scattering Vol. II, 417, Wien IAEA 1968
- /27/ W. Gläser, F. Gompf, Nukleonik 12, 153 (1969)
- /28/ K.H. Beckurts KFK 946 (Report) (1969)
- /29/ F. Gompf KFK 1126 (Report) Dissertation (1970)
- /30/ G. Wilhelmi, F. Gompf, Nucl. Instr. Meth. 81, 36 (1970)
- /31/ D.L. Price, K. Sköld, Nucl. Instr. Meth. 82, 208 (1970)
- /32/ G. Quittner, Nucl. Instr. Meth. 68, 290 (1969)
- /33/ R.B. Galloway, Nucl. Instr. Meth. 80, 69 (1979)
- /34/ A. Virjo, Nucl. Instr. Meth. 75, 77 (1969)
- /35/ R. van Jan, R. Scherm. Nucl. Instr. Meth. 80, 69 (1970)
- /36/ P. Pellionisz, Nucl. Instr. Meth. 92, 125 (1971)
- /37/ K. Weise, Nucl. Instr. Meth. 98, 119 (1972)
- /38/ A. Graffstein, Nucl. Instr. Meth. 119, 101 (1974)
- /39/ G. Roult, J.L. Buevoz, Revue Phys. Appl. 12, 481 (1977)
- /40/ J.L. Buevoz, G. Roult, Revue Phys. Appl. 12, 591 (I), 597 (II) (1977)
- /41/ C.A. Pellizzari, T.A. Postol, Nucl. Instr. Meth. 143, 139 (1977)
- /42/ V.L. Hirschy, J.P. Aldridge, Rev. Sci. Instr. 3, 381 (1971)
- /43/ D. Secrest, H.D. Meyer, MPI für Strömungsforschung Göttingen,
Bericht 137 (1972)
- /44/ H.D. Meyer, MPI für Strömungsforschung Göttingen, Bericht 113 (1974)

- /45/ F. Hossfeld, R. Amadori, Jül Report 684 FF (1970)
- /46/ F. Hossfeld, R. Amadori, R. Scherm: Proceedings of the Panel
Conference on Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research
Wien (1969)
- /47/ Biezeno, Grammel: "Technische Dynamik", Springer Verlag: Berlin,
Göttingen, Heidelberg (1953)
- /48/ J.K. Fremerey, K. Boden, J. Phys. E (Sci. Instr.) 11, 106 (1978)
- /49/ IMSL-Library (International Mathematical and Statistical Library Inc.)
Edition 6 (FORTRAN IV) IBM S 1370 - 360 XEROX SIGMA S/6-7-9-11-560
(1977)
- /50/ G. Comsa, Surface Sci. 81, 57 (1979)
- /51/ G. Comsa, R. David, Chem. Phys. Letters 49, 512 (1977)
- /52/ K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann,
J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974)
- /53/ J. Lapujoulade, K.S. Neil, J. Chem. Phys. 57, 3535 (1972)
- /54/ H. Rinne, Dissertation Techn. Univ. Hannover (1974)
- /55/ Ch. Steinbüchel, L.D. Schmidt, Phys. Rev. B10, 4209, 4215 (1974)
- /56/ W.L. Schaich, J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 2519 (1978)
- /57/ T.L. Bradley, A.E. Dabiri, R.E. Stickney, Surface Sci. 46, 358 (1974)
- /58/ T.L. Bradley, R.E. Stickney, Surface Sci. 38, 313 (1973)
- /59/ G. Comsa, R. David, B.J. Schumacher: Veröffentlichung in Vorbereitung
- /60/ nicht publizierte Messungen am Desorptionssystem $O_2/Ag(111)$
von G. Comsa, R. David, B.J. Schumacher.
- /61/ F.O. Goodman, Surface Sci. 24, 667 (1971)
- /62/ H.A. Kramers, Phisica 7, 284 (1940)
- /63/ G. Comsa, R. David, B.J. Schumacher in: Rarefied Gas Dynamics
Eleventh Symposium Hrsg.: R. Campargue Bd.II, 1409 CEA Paris 1979

/64/ G. Comsa, R. David, B.J. Schumacher, Surface Sci. 85, 45 (1979)

/65/ nicht publizierte Messungen am Desorptionssystem $D_2/Ni(100)$ von

G. Comsa, R. David, B.J. Schumacher

Herrn Prof. Dr. George Comsa danke ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für die ausgezeichnete Betreuung während der Durchführung.

Herrn Dr. Rudolf David gilt mein Dank für die Einarbeitung in die experimentellen Methoden und für die sehr förderliche Zusammenarbeit. Außerdem bedanke ich mich bei allen Kollegen und Mitarbeitern unseres Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Hier ist hervorzuheben die technische Hilfe durch Herrn Karl Veltmann, die apparative Unterstützung durch Dr. Jan K. Fremerey, Karl Boden und Wolfgang Rubner und die Erstellung des Manuskripts durch Frau Maria Kober.

Diese Arbeit wurde gefördert durch die Kernforschungsanlage Jülich.