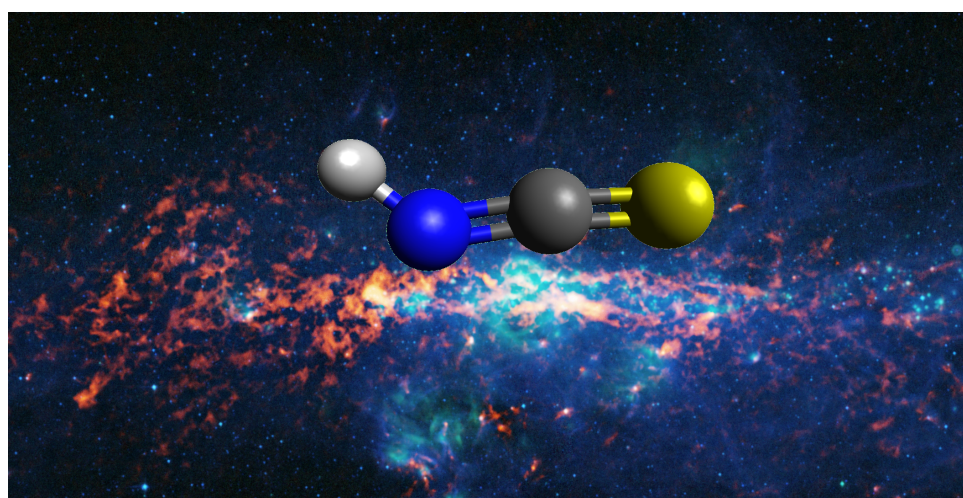




GÖTEBORGS  
UNIVERSITET

INSTITUTIONEN FÖR FYSIK

# ENFOTON-DUBBELJONISATION AV ISOTIOCYANSYRA



Daniel Cole  
Sven Lundberg

Uppsats för avläggande av naturvetenskaplig kandidatexamen med huvudområdet fysik  
2020, 180 hp  
Grundnivå



# Göteborgs Universitet

Uppsats för avläggande av naturvetenskaplig kandidatexamen med  
huvudområdet fysik

Grundnivå  
180 hp



# GÖTEBORGS UNIVERSITET

Daniel Cole, [guscoleda@student.gu.se](mailto:guscoleda@student.gu.se)  
Sven Lundberg, [guslundbsv@student.gu.se](mailto:guslundbsv@student.gu.se)

Handledare:

Raimund Feifel  
Richard Squibb  
Måns Wallner

Examinator:

Martina Ahlberg

Göteborg, 23 juni 2020

## Sammanfattning

Isotiocyansyra, HNCS, en interstellärt intressant molekyl har studerats genom att använda flygtidsspektroskopi med en magnetisk flaska, där molekylen joniseras med enstaka fotoner med energier upp till 195 eV. En redogörelse för den relevanta teorin och metoden för flygtidsspektroskopi följer, samt en genomgång av tidigare studier av HNCS och analys av korrelationsmätningar för flera olika dubbeljonisationsprocesser, vilket med stor sannolikhet inte gjorts tidigare för HNCS.

En hel del av datan, som samlats in både vid Campus Johanneberg i Göteborg och vid synkrotronljusanläggningen BESSY II vid Helmholtz Zentrum i Berlin, var inte direkt användbar på grund av kontaminering. Trots det har tydliga spektra visat på tydliga kandidater för valens-valens-dubbeljonisationsenergi för HNCS vid 27,6 och  $28,6 \pm 0,1$  eV där tillståndet med högre energi har det högsta tvärsnittet. Teoretiska beräkningar stödjer resultatet till viss del.

För framtida studier krävs mer utförlig jondata, elektron-jonkorrelationsdata samt ett renare HNCS-prov. Även beräkningsmetoder bättre optimerade för ett dubbelt joniserat HNCS tillstånd rekommenderas, som exempelvis CASSCF.

## Abstract

Isothiocyanic acid, HNCS, a molecule of interstellar interest is analyzed using time-of-flight spectroscopy with a magnetic bottle, ionizing the target molecule using single photon energies of up to 195 eV. A review of the relevant theory and method of time-of-flight spectroscopy, earlier studies of HNCS and an analysis utilizing a coincidence method for double ionization processes is made. Double ionization of HNCS has, to our knowledge, never been studied before.

A large fraction of the data, gathered at Campus Johanneberg in Gothenburg and Helmholtz Zentrum in Berlin, was not directly of use due to contamination in the HNCS sample. Despite this, spectra shows likely features for the onset of valence-valence double ionisation energy for HNCS at 27.6 and  $28.6 \pm 0.1$  eV with the cross section of the latter considerably greater. This result is partially supported by numerical calculations.

Future studies require more extensive ion data, electron-ion coincidence data as well as a purer HNCS sample. Numerical calculation methods better suited for doubly ionized HNCS are imperative, such as CASSCF.

# Innehåll

<b>1</b>	<b>Inledning</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoretisk bakgrund</b>	<b>2</b>
2.1	Atomerna och molekylerna . . . . .	2
2.2	Elektronkonfiguration och termer . . . . .	3
2.3	Laddad partikel i magnetfält . . . . .	6
2.4	Enkeljonisering . . . . .	6
2.5	Dubbeljonisering . . . . .	7
2.5.1	Direkt dubbeljonisation . . . . .	8
2.5.2	Indirekt dubbeljonisation/Auger-Meitnereffekten . . . . .	9
2.5.3	Empirisk formel för dubbeljonisering . . . . .	9
2.6	Isotiocyansyra, HNCS . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Experimentella metoder</b>	<b>12</b>
3.1	Flygtidsspektroskopi . . . . .	12
3.2	Koincidensmätningar . . . . .	12
3.3	Experimentuppställning . . . . .	13
3.3.1	Ljuskällor . . . . .	14
3.3.2	Magnetisk flaska . . . . .	16
3.3.3	Jondetektor . . . . .	16
3.3.4	Syntetisering av HNCS . . . . .	17
3.4	Analysmetoder . . . . .	18
3.4.1	Identifiering via masspektum . . . . .	18
3.4.2	Kalibrering . . . . .	18
3.5	Feluppskattning . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Resultat och diskussion</b>	<b>24</b>

4.1	Kalibrering . . . . .	24
4.2	Göteborg . . . . .	25
4.2.1	Enkeljonisering . . . . .	25
4.2.2	Masspektrum och dubbeljonisering . . . . .	26
4.3	Bessy II . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Slutsats</b>	<b>35</b>
<b>A</b>	<b>Matlabkod</b>	<b>I</b>
A.1	Hämtar ut datapunkter . . . . .	I
A.2	"Invertera" histogram . . . . .	II
A.3	Hämtar kalibreringsparametrar . . . . .	III
A.4	Konverterar flygtid till kinetisk energi . . . . .	III

## Figurer

1	Bohrs atommodell . . . . .	3
2	Atomorbitaler kopplas samman till molekylorbitaler . . . . .	4
3	Molekylorbital, O <sub>2</sub> . . . . .	6
4	(a) Excitation, (b) Enkeljonisation . . . . .	7
5	Direkt dubbeljonisering . . . . .	8
6	Tre olika Auger-Meitner-processer . . . . .	9
7	Illustration av HNCS . . . . .	10
8	Koincidenskartor . . . . .	13
9	Schematisk bild av spektrometern . . . . .	14
10	Magnetisk flaska . . . . .	16
11	Schematisk bild av spektrometern vid jondetektion . . . . .	17
12	Syrespektrum för kalibrering, 21,22 eV . . . . .	19
13	Syrespektrum för kalibrering, 40,81 eV . . . . .	20

14	Argonspektrum . . . . .	21
15	Kryptionspektrum . . . . .	22
16	Kalibrering med syre. . . . .	24
17	Kalibrering med neon, argon och krypton. . . . .	24
18	Enkeljonisationsspektrum för HNCS vid 21,22 eV . . . . .	25
19	Jämförelse av HNCS och kontaminationskandidater. . . . .	27
20	Jonspektrum . . . . .	27
21	Gaussiska anpassningar . . . . .	28
22	Valens-Valens-dubbeljonisationsspektrum för 40,81 eV före och efter subtraktion av kontamination. . . . .	28
23	Geometri för HNCS <sup>2+</sup> . . . . .	29
24	HNCS-koincidens . . . . .	31
25	HNCS-koincidens förstorat . . . . .	31
26	HNCS-koincidens, projektion på y-axeln. . . . .	32
27	HNCS-koincidens, 2p <sub>3/2</sub> , 1/2 markerade. . . . .	32
28	Auger-Meitnerspektrum, projektion. . . . .	33
29	DJE-jämförelse, VV-LMM. . . . .	33

## Tabeller

1	Atomorbitalbeteckningar, n . . . . .	3
2	Atomorbitalbeteckningar, l . . . . .	3
3	Molekylobitalbeteckningar, $\lambda$ . . . . .	5
4	Molekyltermbeteckningar, $\Lambda$ . . . . .	5
5	Tidigare uppmätta intermolekulära avstånd och vinklar för HNCS. . . . .	11
6	Joniseringsenergier för HNCS . . . . .	11
7	Övergångar i helium. . . . .	15
8	Joniseringsenergier för syrekalibrering. . . . .	19

9	Joniseringsenergies för kalibrering av argon, neon och krypton. . . . .	21
10	Kinetiska energies för kryptons Auger-Meitnerelektroner . . . . .	22
11	Kalibreringskonstanter . . . . .	25
12	Kalibreringskonstanter för masspektrum (m/q) . . . . .	26
13	Resultat av integrering över intensitetstoppar och gaussianer . . . . .	30
14	Valens-Valens-dubbeljonisationsenergies (eV) för HNCS . . . . .	30
15	Intensitetsförhållanden för $2p_{1/2, 3/2}$ -fotolinjer . . . . .	30





# Förord

Vi vill tacka Raimund Feifel och Richard Squibb för god handledning och expertis samt tacka Richard för en introduktion till programmering i Python trots att det tyvärr inte fanns tid att implementera det i projektet som först var tänkt. Vi vill tacka Veronica Idebohn och Emelie Olsson för all hjälp och bra svar på dumma frågor. Vi vill framförallt tacka Måns Wallner för hans tålamod och exemplariska stöd.



# 1 Inledning

Fotoelektronspektroskopi är en metod som både använts och utvecklats i över 65 år för att studera material och processer som grundar sig i materialets elektronstruktur. Metoden grundar sig i Einsteins fotoelektriska lag,

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi, \quad (1)$$

där  $E_{\text{kin}}$  är elektronens kinetiska energi,  $h\nu$  är den inkommande strålningskvantans energi och  $\Phi$  är det nödvändiga utträdesarbetet. I fallet för enstaka atomer eller molekyler, som i detta arbete, är utträdesarbetet lika med elektronens bindningsenergi  $E_b$ . Joniseringsenergin definieras som den lägsta energi som krävs för att jonisera atomen/molekylen, bindningsenergin för den lättast bundna elektronen. Om fotonenergin är känd kan bindningsenergi bestämmas genom att mäta elektronens kinetiska energi [2]. Metoden används i stor utsträckning och är viktig för att mäta elektroners bindningsenergi. Metoden utvecklades till stor del av Kai Siegbahn och hans medarbetare på 1950-talet och år 1981 blev Kai tilldelad Nobelpriset i fysik för sitt arbete [2]. För att visualisera och uppvisa flerfaldig jonisering krävs utvecklade metoder som är relaterade till Siegbahns fotoelektronspektroskopi. Flygtidsspektroskopi, en variant av fotoelektronspektroskopin, är en metod som framförallt tillämpades av J.H.D Eland för flerpartikelkorrelationspektroskopi och har blivit ytterligare en framgångsrik metod för att undersöka bindningsenergi [3]. Den är speciellt användbar vid studier av korrelerade elektroner som härstammar från flerfaldigt joniserade atomer och molekyler. Elektronerna färdas en bestämd sträcka och när flygtiden mäts beräknas enkelt hastigheten, som relateras till den kinetiska energin. Metoden kallas *ToF-PEPECO*<sup>1</sup> och har används för insamling av all presenterad data [3][4].

Isotiocyansyra (HNCS), en interstellärt intressant molekyl som precis som sin syreanalog Isocyansyra (HNCO) har hittats i Sagittarius B2 (Sgr B2), ett gigantiskt gasmoln ungefär 27000 ljusår från jorden nära galaxens centrum [5]. Förutom att Sgr B2 innehåller enorma mängder alkohol, innehåller den också intressanta molekyler som HNCS och åtminstone en av dess isomerer (HSCN) [6]. HNCS är en stabil och reaktiv molekyl med liknande kemisk verkan som halogenider som är av intresse inom organisk kemi [7]. Värt att notera är också att ration av HNCS/HNCO också följer den universella fördelningen av svavel och syre ( $\approx 1/42$ ). Till skillnad från HNCO är HNCS en molekyl vars joniserade tillstånd utöver enkeljoniserade tillstånd fortfarande är relativt outforskade [8][9].

Vidare presenteras en genomgång av principen för ToF-PEPECO och det väsentliga av experimentuppställningen, både för laboratoriet i Göteborg och i Berlin, Tyskland där mätningar med högre energier gjorts vid synkrotronanläggningen BESSY-II, Helmholtz Zentrum. Uppställningarna är relativt lika men med ett fåtal viktiga skillnader.

---

<sup>1</sup>Time of Flight - PhotoElectron-PhotoElectron Coincidence

## 2 Teoretisk bakgrund

### 2.1 Atomer och molekyler

Runt det förra sekelskiftet var, inom fysiken, ett av de mest intressanta problemen att få förståelse för atomers uppbyggnad och funktion. Ernest Rutherfords forskning ledde fram till insikten att atomer var uppbyggda av en tung men liten kärna, omsluten av ett "elektronmoln". [2]

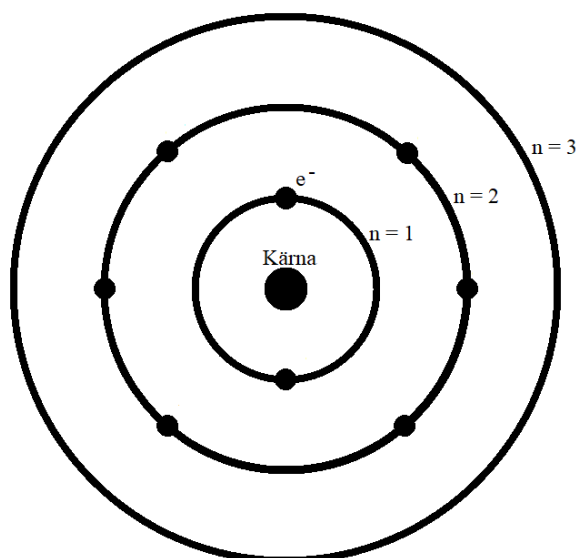
Utifrån Rutherfords insikter kunde sedan Niels Bohr ta sina berömda trevande steg in i kvantfysikens värld med sina numera berömda postulater, angående väteatomen, att elektronernas banor runt atomkärnan är stationära, samtidigt som rörelsemängdsmomentet  $L = n\hbar$ , är kvantiserat och en heltalsmultipel,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , av Plancks reducerade konstant  $\hbar$ . [2]

Som vi nu vet, och även Bohr misstänkte, var denna modell, som gestaltas i figur 1, begränsad. Den sträckte sig inte längre än enelektronatomer och först med kvantmekanikens intåg, där atomernas elektronstruktur beskrivs med så kallade vågfunktioner  $\Psi_{nlm}$ , med tillhörande *kvanttal*; **huvudkvantalet**  $n = 1, 2, 3, \dots$ , **banimpulstkvantalet**  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  och det **magnetiska kvantalet**  $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$  som är projektionen av banimpulsmomentet på en axel (oftast vald till z-axeln). Utöver det tillkommer elektronernas spinprojektion  $m_s = \pm\frac{1}{2}$  som enbart kunde förklaras med hjälp av relativistisk kvantmekanik. En elektrons vågfunktion och tillhörande kvanttal beskriver som helhet i vilken *orbital* elektronen befinner sig i, där *Pauliprincipen* säger att endast en elektron (gäller för alla fermioner [10]) kan befinna sig i ett tillstånd beskrivet av dessa fyra kvanttal. [2]

Molekyler är system av två eller fler atomer som är bundna till varandra. Utöver den överlag mer komplicerade elektronstrukturen tillkommer även vibrationer och rotationer, där elektronernas vågfunktion beskrivs på liknande sätt som i atomer. Med den så kallade MO-LCAO<sup>2</sup> metoden, sammanställs molekylorbitaler som linjärkombinationer av de atomära orbitalerna. [2]

---

<sup>2</sup>MO-LCAO står för "Molecular Orbitals as Linear Combination of Atomic Orbitals"



**Figur 1:** Bohrs atommodell beskriver elektronernas banor som stationära runt kärnan och banimpulsmomentet som en heltalsmultipel av  $n$ . Här exemplifierad för en syreatom.

## 2.2 Elektronkonfiguration och termer

Atomers elektronkonfigurationer brukar skrivas som en produkt av de  $k$  stycken ockuperade orbitalerna,

$$(nl)_1^{x_1} (nl)_2^{x_2} \dots (nl)_k^{x_k}$$

där  $x_i$  är antalet elektroner i orbital nummer  $i$  och

$$x_1 + x_2 + \dots + x_k = N,$$

där  $N$  är antalet elektroner i atomen.

**Tabell 1:** Atomorbitalbeteckningar för  $n$

n	1	2	3	4	5
Symbol	K	L	M	N	O

**Tabell 2:** Atomorbitalbeteckningar för  $l$

l	0	1	2	3	4	5
Symbol	s	p	d	f	g	h

I tabeller 1 och 2 visas de beteckningar som brukar användas vid beskrivning av atomorbitaler. Till exempel, samlingen av alla elektroner som alla har huvudkvanttal  $n = 1$  brukar kallas K-skalet hos atomen. Vid beskrivning av grundtillstånd eller specifika atomorbitaler är det ofta bara  $l$ -kvanttalets beteckningar som används, till exempel kan syre i sitt grundtillstånd benämnas  $1s^2 2s^2 2p^4$ . [2]

Atomers som har icke-fyllda skal förorsakar en energiuppsplittring mellan tillstånd. För

att skilja dessa splittrade tillstånd åt används så kallade termer. Med LS-koppling summerar man alla elektroners enskilda banimpulsmoment och spinn

$$L = \sum_i^N l_i \quad \& \quad S = \sum_i^N s_i, \quad (2)$$

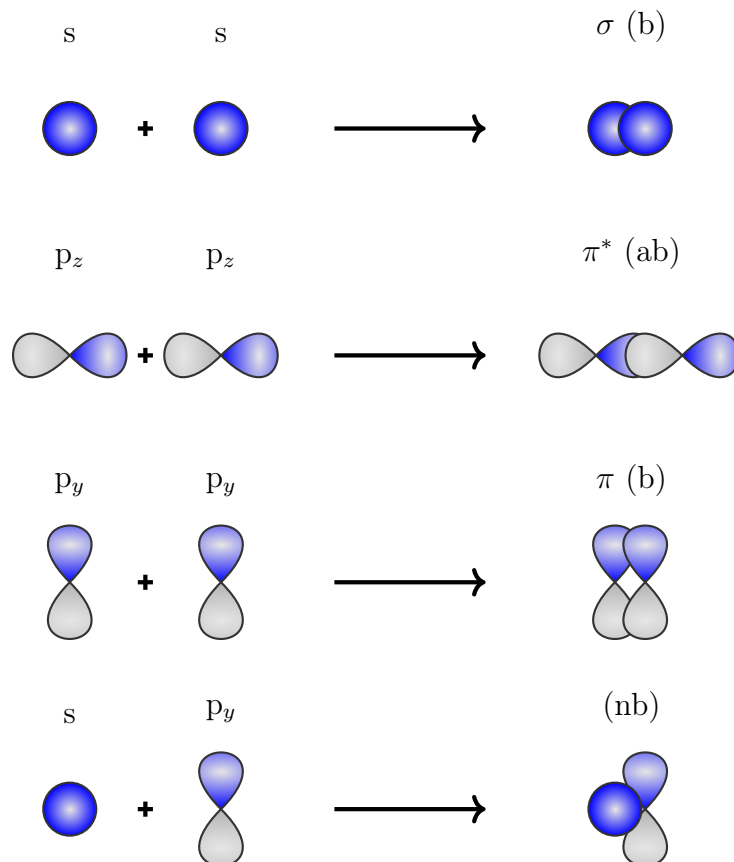
och motsvarande kvanttal

$$M_L = \sum_i^N m_{l_i} \quad \& \quad M_S = \sum_i^N m_{s_i}, \quad (3)$$

där  $M_L = 0, \pm 1, \dots, \pm L$  och  $M_S = -S, S+1, \dots, 0, \dots, S-1, S$ . LS-kopplingen gäller i första hand för lättare atomer (kärnladdning  $Z \leq 30$ ) där spinn-bankopplingen är tillräckligt svag. Värt att notera är att fyllda orbitaler summerar till noll så att enbart icke-fyllda orbitaler kommer att ge bidrag till  $L$  och  $S$ . Precis som för kvanttalet  $l$  används samma bokstäver för  $L$ , men istället versaler. Själva termen för tillståndet benämns som

$${}^{2S+1}L_J,$$

där  $2S + 1$  kallas tillståndets multiplicitet och  $J = L + S, \dots, |L - S|$  det totala impulsmomentet. Multipliciteten beskriver antalet degenererade spintillstånd, dvs antalet tillstånd med samma distinkta energi. Är  $S = 0$  har vi ett singlettillstånd,  $S = \frac{1}{2}$  ett dublettillstånd etcetera, där spinnet pekar antingen upp eller ner och båda har samma energinivå. Termen för argons grundtillstånd, eftersom alla skal är fyllda är då  ${}^1S_0$  och tillståndet kan då mer entydigt beskrivas  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 {}^1S_0$ . [2]



**Figur 2:** Atomorbitaler kopplas samman till molekylorbitaler

Molekylorbitaler är i princip en koppling av atomers valensorbitaler och hur dessa växelverkar. Olika orbitaler delas upp efter olika symmetrier där  $\sigma$ -orbitaler är rotations-symmetriska runt molekyloxeln,  $\pi$ -orbitaler har ett nodplan genom molekyloxeln och  $\delta$ -orbitaler har två och så vidare. Molekylorbitaler delas också in i bindande (b), anti-bindande (ab) och ickebindande<sup>3</sup>(nb), som uppstår av konstruktiv respektive destruktiv interaktion mellan atomorbitalerna för de två första och ingen interaktion alls för den ickebindande. I figur 2 ses kopplingar mellan olika atomorbitaler. För molekyler med så kallad inversionssymmetri, som till exempel homonukleära molekyler uppvisar, delas de även upp i *gerade* (g) och *ungerade* (u) beroende på om vågfunktionen får ett teckensifte vid nämnda inversion. I regel gäller att de bindande orbitalerna ligger lägre i energi, än de ickebindande och antibindande orbitalerna. [2]

I övrigt anger man elektronkonfigurationen likt den för atomer vilket kan göras med eller utan att inkludera de atomära orbitalerna. Elektronkonfigurationer för molekyler beskrivs på liknande sätt som för atomer men istället för l-quanttalet används  $\lambda = |m_l|$  och för orbitalbeteckningarna används istället grekiska bokstäver (se tabell 3), det finns också några olika sätt att skriva molekylorbitaler,

$$\# \lambda^x,$$

där  $\#$  är ett heltal som ger förekomsten av orbitaler, det är inte huvudkvanttalet utan den första  $\sigma$ -orbitalen har  $\# = 1$ , andra  $\# = 2$ , ... , femte  $\# = 5$  och så vidare, sedan har den första  $\pi$ -orbitalen  $\# = 1$  oavsett hur många  $\sigma$ -orbitaler som kommit innan.

$$(nl\lambda)^x,$$

där  $nl$  är de atomära orbitalerna som bygger upp de molekyllära. Ofta skrivs också de innersta elektronerna som rena atomorbitaler då de är så starkt bundna till sina atomer.  $x$  är antalet elektroner i den orbitalen. Syremolekylens elektronkonfiguration i grundtillståndet kan då skrivas som:

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^4(1\pi_u)^2,$$

alternativt

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

eller

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

Detta visas i figur 3, där de anti-bindande orbitalerna markeras med en asterisk (\*), vilket också är en vanlig konvention. [2]

**Tabell 3:** Molekylorbitalbeteckningar för  $\lambda$     **Tabell 4:** Molekyltermbeteckningar för  $\Lambda$

$\lambda =  m_l $	0	1	2	3	4
Symbol	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$	$\gamma$

$\Lambda =  M_L $	0	1	2	3	4
Symbol	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$

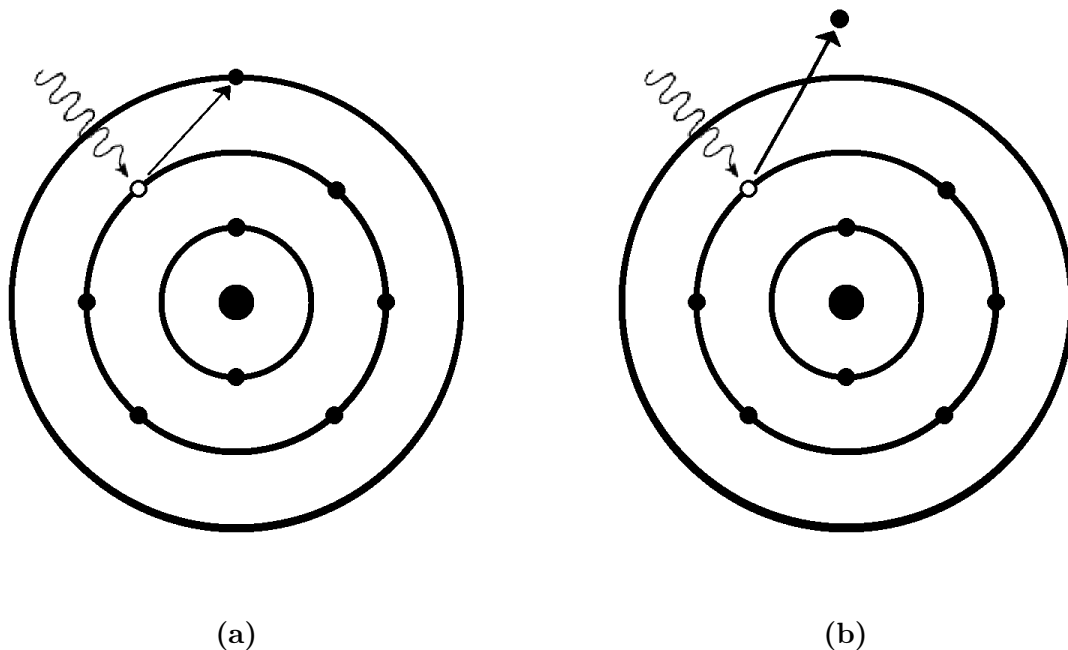
<sup>3</sup>Från engelska "non-binding"





respektive högre energi) kan elektronen exciteras till den högre nivån, detta illustreras i figur 4a.

Om fotonens energi är tillräckligt hög kan elektronen lämna atomen eller molekyl helt. Processen när en foton slår ut en elektron kallas fotojonisation, illustrerat i 4b. Detta är den fotoelektriska effekten i specialfallet med endast en atom/molekyl. Utträdesarbetet, den energi som krävs för att precis frigöra en elektron, blir då definitionen på bindningsenergin för den frigjorda elektronen. Joniseringsenergin definieras som bindningsenergin för den lättast bundna elektronen. [2]



**Figur 4:** (a) En inkommande foton absorberas av en atom och exciterar upp en elektron till en högre energinivå.  
(b) Fotonens energi är tillräckligt hög för att elektronen kan lämna atomen.

Sannolikheten för att en specifik elektron ska frigöras ökar om fotonenergin ligger mycket nära elektronens bindningsenergi. Detta gör det möjligt att sikta på specifika elektronorbitaler. Eftersom kväveatomens bindningsenergi är 409,9 eV för K1s elektroner och 37,3 eV för L<sub>1</sub>2s elektroner [11], skulle en foton med energin 426 eV ha mycket större sannolikhet att jonisera en K1s elektron. [12]

## 2.5 Dubbeljonisering

Om fotonenergin vid fotoabsorption är tillräckligt hög kan fler än en elektron emitteras varpå atomen blir flerfaldigt joniserad. Om två elektroner emitteras kallas det dubbeljonisation (DJ)<sup>4</sup>. En DJ,

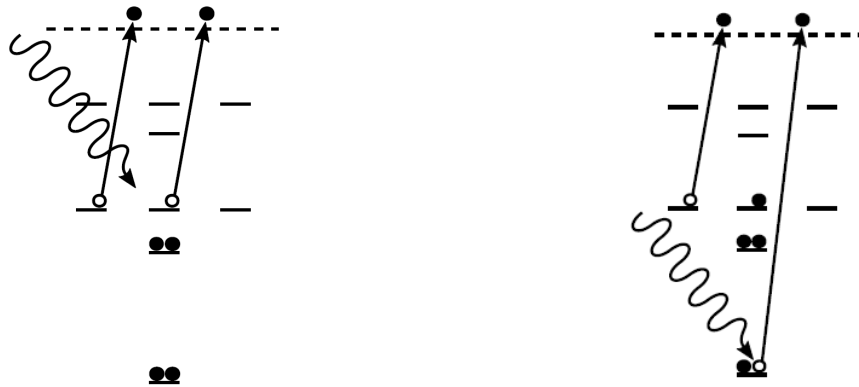
$$DJE = E_b(1) + E_b(2) = h\nu + E_k(1) + E_k(2), \quad (7)$$

<sup>4</sup>Processer där fler än två elektroner emitteras är givetvis möjliga men studeras ej i detta arbete.

där uttrycket till vänster är dubbeljonisationsenergin (DJE),  $h\nu$  fotonenergin och  $E_k$  elektronernas rörelseenergi, kan ske på olika sätt och brukar delas upp i direkta och indirekta (exempelvis Auger-Meitner) processer. [4]

Alla processer beskrivna nedan är analoga för molekyler, dock något mer komplexa på grund av molekylers mer komplicerade elektronstrukturer.

### 2.5.1 Direkt dubbeljonisation



(a) Direkt valens-valens dubbeljonisering.

(b) Direkt core-valens dubbeljonisering.

**Figur 5:** En inkommande foton ger upphov till emission av två elektroner. Den inkommande fotonens energi går åt till att jonisera två elektroner och restenergin blir elektronernas kinetiska energi. Bild kopierad med tillåtelse av Dr. Sergey Zagorodskikh [13].

En direkt dubbeljonisering infinner sig när en inkommande foton emitterar två elektroner momentant utan mellanliggande tillstånd. Man betecknar jonisation av två ytterskals-elektroner för valens-valensjonisering (VV) och innerskals-valensjonisering (core-valence, CV) för en innerskal och en ytterskalsjonisering. Processen beskrivs kort som

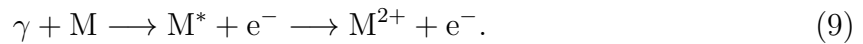


Här är  $\gamma$  den inkommande fotonen,  $M$  det neutrala systemet,  $M^{2+}$  det dubbeljoniserade systemet och  $e^{-}$  utslagna elektroner. Utan några mellanliggande tillstånd delas överskottsenergin kontinuerligt mellan elektronerna [14]. I figur 5a visualiseras en valens-valens-process och i figur 5b en core-valens-process.

En direkt dubbeljonisation kan också beskrivas utifrån två olikartade processer. En där man beskriver processen genom att den inkommande fotonens energi överförs i första hand till en elektron som i sin tur knuffar ut den andra, vilket kort kallas för en *knock-out*. Den andra processen baseras på ”*sudden approximation*” med vilket menas att atomkärnans rörelse är väldigt långsam gentemot den emitterade elektronen och därav vidhåller sitt tillstånd. När sedan tillståndet kollapsar kan en andra elektron frigöras vilket kallas *shake-off*. Sannolikheten för en sådan process ökar proportionellt mot den inkommande fotonenergin [14].

## 2.5.2 Indirekt dubbeljonisation/Auger-Meitnereffekten

En indirekt process har ett (eller fler) mellanliggande tillstånd,

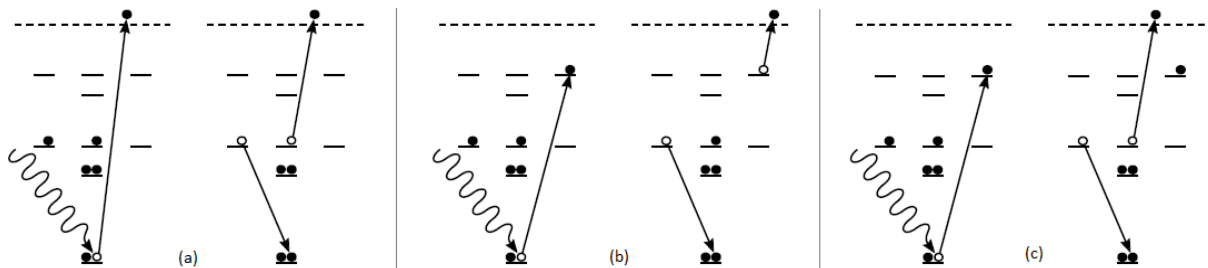


Ett känt exempel är Auger-Meitnerprocesser som kan ske på tre olika sätt, normalt sönderfall, resonant deltagarsönderfall, och resonant åskådarsönderfall. De resonanta sönderfallen leder till enkeljonisation, medan det normala leder till dubbeljonisation.

Normalt sönderfall kan ske när en inkommande foton har högre energi än jonisationsenergin för en innerskalselektron och är en process där en innerskalselektron stöts ut och en vakans skapas i dess orbital. Vakansen fylls igen med hjälp av en elektron från en yttre orbital som relaxerar och överskottsenergin emitterar en annan elektron<sup>5</sup>. Detta illustreras i figur 6a.

Resonant deltagarsönderfall sker då en innerskalselektron exciteras till ett tillstånd av högre energi följt av att den vakans som skapas fylls av en ytterskalselektron vilket emitterar den redan exciterade elektronen. Detta illustreras i figur 6b. Vid ett resonant åskådarsönderfall är det istället för den exciterade elektronen en annan ytterskalselektron som emitteras. Detta illustreras i figur 6c.

Även om det normala Auger-Meitner sönderfallet involverar fler steg så är sluttillståndet dubbeljoniserat vilket kan jämföras med dubbeljoniserade tillstånd som uppnås i form av direkta processer. [13]



**Figur 6:** Tre olika Auger-Meitner-processer. (a): Normalt Auger-Meitner sönderfall. (b): Resonant deltagarsönderfall. (c): Resonant åskådarsönderfall. Bild använd med tillåtelse av Dr. Sergey Zagorodskikh [13].

## 2.5.3 Empirisk formel för dubbeljonisering

Tidigare forskning relaterad till dubbeljonisation av atomer och molekyler har lett till empiriska formler för DJE (VV) som kan användas som en fingervisning. För atomer och molekyler med fyllda skal fungerar

$$\text{DJE} \approx 2,8 \cdot \text{JE}, \quad (10)$$

<sup>5</sup>Självklart kan också en foton sändas ut istället.

där  $JE$  är grundtillståndets joniseringsenergi i elektronvolt, som en god uppskattning [15]. En mer avancerad tumregel för molekyler lyder istället

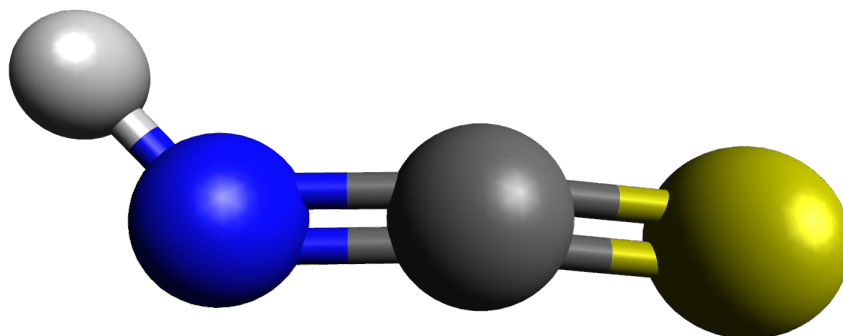
$$DJE \approx 2,2 \cdot JE + \frac{11,5}{r_{12}}, \quad (11)$$

där  $JE$  är grundtillståndets joniseringsenergi i elektronvolt,  $r_{12}$  avståndet mellan elektronvakanserna i Ångström och den numeriska konstanten härstammar från coulombrepulsionen mellan elektronvakanserna [4], där

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \approx 11,5, \quad (12)$$

och  $e$ ,  $\epsilon_0$  samt  $\epsilon_r$  är fysikaliska konstanter. Formeln kan ge en god uppskattning inom vilket energiintervall  $DJE$  ligger, med molekylens och dess byggstenars intermolekylära avstånd som måttstock [16].

## 2.6 Isotiocyansyra, HNCS



**Figur 7:** *Isotiocyansyra, HNCS. Illustrerad med hjälp av Avogadros mjukvarupaket [17].*

Isotiocyansyra, HNCS, en interstellär molekyl, bestående av en av vardera väte-, kväve-, kol- och syreatom bundna med kovalenta bindningar  $H-N=C=S$ , enligt figur 7. De experimentella intermolekulära avstånden är listade i tabell 5 och tidigare uppmätta joniseringsenergierna i tabell 6 [8].

Det är möjligt att molekylens geometri förändras under jonisationsprocessen. Om strukturen förblir oförändrad under processen kallas det vertikal jonisering. För den adiabatiska är jonen istället i dess vibrationella grundtillstånd [18]. Att de olika energierna kan vara intressanta beror på de tidigare nämnda *direkta* och *indirekta* processerna vid dubbeljonisation. Tidigare studier av HNCS visar en ändring av geometrin vid jonisering och en helt linjär struktur av  $HNCS^+$  då de intermolekulära avstånden mellan CS, NC och  $\angle(HNC)$

påverkas [7]. De intermolekulära avstånden är listade i tabell 5 och tidigare uppmätta joniseringsenergierna i tabell 6 [8].

**Tabell 5:** Tidigare uppmätta intermolekulära avstånd och vinklar för HNCS [8].

Atomer	Avstånd [Å]	Vinkel [°]
H—N	0,9928	131,7
N=C	1,2068	173,8
C=S	1,5565	

**Tabell 6:** Tidigare uppmätta joniseringsenergierna (JE) för olika vibrationsband. Den adiabatiska och vertikala joniseringsenergin benämns som  $a$  och  $v$  respektive.  $a'$  och  $a''$  är beteckningar för orbitaler som ligger i respektive ut ur planet.

Vibrationsband [orbital]	JE Eland (eV) [19]	JE Craddock et al. <sup>6</sup> (eV) [7]
1:a [ $a''(\pi nb)$ ]	10,05 ± 0,1	9,94 ± 0,02
2:a [ $a'(\pi nb)$ ]	10,35 ± 0,1 (v)	10,30 ± 0,1 (v)
3:e [ $a''(\pi b)$ & $a'(pb)$ ]	13,33 ± 0,03 (a)	13,31 ± 0,02 (v)
4:e [icke bindande $p\sigma$ ]	15,24 <sup>7</sup> (v)	15,12 ± 0,02 (v)

<sup>6</sup>De uppmätta energierna från Craddock et al. är hämtade från Ruscic och Berkowitz arbete. Första-handkällan hittades ej [7].

<sup>7</sup>Eland skriver själv att joniseringsenergin är 10,35 ± 0,1. Här menar Ruscic och Berkowitz att Eland har skrivit fel. Enligt Elands eget spektrum kan man utläsa att energin är ungefär 15,24 eV [7].

## 3 Experimentella metoder

### 3.1 Flygtidsspektroskopi

Flygtidsspektroskopi där man mäter koincidenselektroner (ToF-PEPECO), d.v.s joniserade elektroner som härstammar från samma fotojonisation, är en metod utvecklad för att mäta korrelerade partiklar från samma händelse exempelvis dubbeljoniseringsprocesser. Metoden utvecklades av bland andra Eland et al. [3].

Det primära med metoden är att mäta tiden det tar för partiklar (elektroner, joner m.m.) att efter jonisation flyga en bestämd sträcka. Om ingen yttre påverkan finns på partiklarna, kan flygtiden direkt relateras till partiklarnas kinetiska energi enligt

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv_f^2}{2} = \frac{m}{2} \left( \frac{d}{t_f} \right)^2 = \left( \frac{D}{t_f} \right)^2, \quad (13)$$

där  $v_f$  är partikelns hastighet,  $d$  är den kända flygsträckan,  $m$  partikelns massa,  $D$  en spektrometerkonstant och  $t_f$  är flygtiden [8].

Att åstadkomma minimal yttre påverkan på partiklarna är essentiellt. Ett första problem är atmosfär, där påverkan av andra partiklar blir påtaglig. Därför utförs den här typen av experiment i vakuum. För att få partiklarna i rörelse mot detektorn används magnetfält<sup>8</sup> som, utan att tillföra acceleration i rörelseriktningen, leder partiklar mot detektorn. För joner som är mycket tyngre än elektroner räcker inte magnetfält till och då används istället elektriska fält. Jonernas hastighet beror då enbart av accelerationen som följer massa över laddning. [20]

### 3.2 Koincidensmätningar

Att mäta två eller fler partiklar som härstammar från samma fotojonisationshändelse är inte trivialt och kräver en mycket bra uppsamlingsförmåga. Vår spektrometer använder en så kallad magnetisk flaska för att maximera antalet detektioner<sup>8</sup>.

Risken för bakgrundsbrus, partiklar som inte härstammar från samma händelse som koincidenspartiklarna men som detekteras inom samma tidsintervall ställer stora krav på detektorer och till viss del experimentuppställning i stort. Ett sätt att minska bruset är att åstadkomma ett så bra vakuum som möjligt. Att minska bruset är viktigt vid flerfaldig koincidens bland annat för att det är processer med lägre tvärsnitt som undersöks men också för att detektorns uppsamlingsförmåga ligger på ungefär 60 %. Vilket leder till att koincidens för två elektroner får en sannolikhet att detekteras på  $0,6^2 \Rightarrow 36$  % och för tre elektroner  $0,6^3 \Rightarrow 21,6$  %. Detta leder till en lägre intensitet vilket kan lösas med bättre statistik, det vill säga köra mätningarna längre tid. Om tvärsnittet för en process är låg måste man mäta länge och den statistiska osäkerheten skalar med roten ur intensiteten. Detta betyder att dubbel statistik kräver att mätningen körs fyra gånger längre.

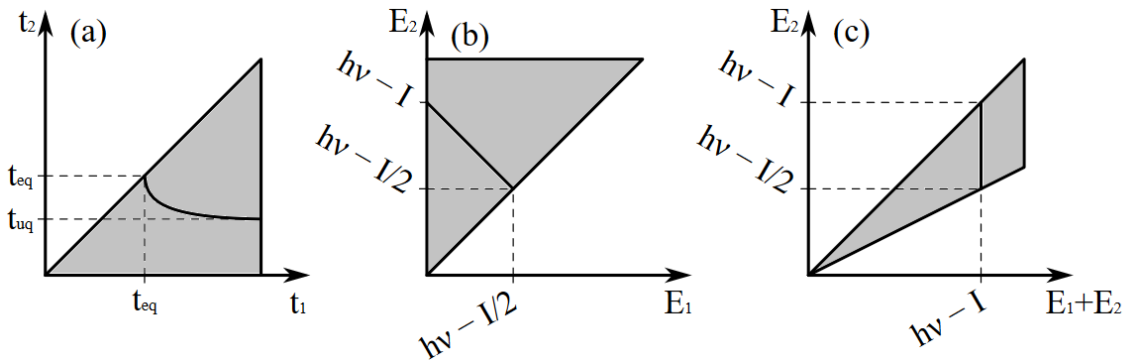
---

<sup>8</sup>Mer utförligt beskrivet i sektion 3.3.2

Att  $n$  olika fotojonisationsprocesser sker momentant med ett koincidensevent återges med en Poissondistribution,

$$P(n) = \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!}, \quad (14)$$

där  $\lambda$  är medelvärdet av joniserade partiklar under ett koincidensevent [14].



**Figur 8:** I (a) de korrelerade elektronernas flygtid, i (b) deras kinetiska energi och i (c) energin för elektron två mot de korrelerade fotonernas gemensamma energi  $E_1 + E_2$ . Här står eq och uq för equal och unequal respektive,  $h\nu$  för fotonenergin och  $I$  för jonisationsenergi. Bild använd med tillåtelse av Dr. Sergey Zagorodskikh [13].

Beroende på vad man söker finns det olika sätt att visualisera korrelerade elektroner. Låt  $E_{1,2}$  och  $t_{1,2}$  representera kinetisk energi respektive flygtid för elektron ett och två där  $t_1 < t_2$  och  $E_1 > E_2$ . I figur 8 kan tre olika fall ses. Om två elektroner härstammar från samma fotojonisation ger ekv. (7) och (13) att flygtiden för elektron  $i$  är omvänt proportionell mot elektron  $j$  ( $t_i \propto t_j^{-2}$ ) vilket ger upphov till den korrelerade funktionen i figur 8a. I 8b har flygtid omvandlats till kinetisk energi och det linjära sambandet visualiseras. I 8c relateras den kinetiska energin av en elektron till de korrelerade elektronernas gemensamma kinetiska energi.

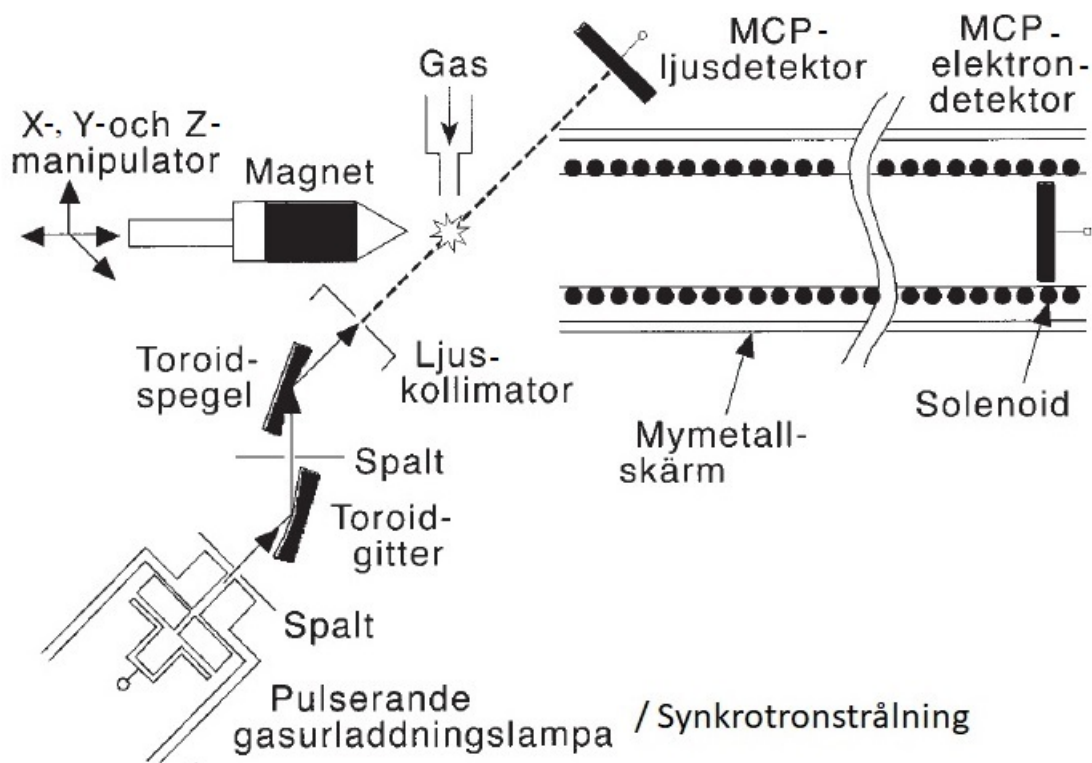
I en koincidenskartan som den i 8b där axlarna reflekterar de korrelerade elektronernas kinetiska energi kan även eventuella Auger-Meitner elektroner detekteras vilka syns som "öar" med tillhörande mindre "satelliter" om energin är tillräckligt hög för innerskalsjonisation.

### 3.3 Experimentuppställning

Figur 9 är en schematisk bild över experimentuppställningen som helhet. Gasen från preparatet förs in i interaktionsregionen, märkt med en stjärna, med hjälp av en effusiv nål och möter en fotonstråle. Elektroner som emitteras i interaktionsregionen styrs in i ett flygrör och i andra ändan träffar de en detektor. Detektorn består av seriekopplade *Microchannel plate electron multipliers* (MCP) med känslighet som sträcker sig under nanosekunder. Flygröret omsluts av mymetallsköldar som skyddar flygröret från utomstående elektromagnetiska fält [15]. Insidan av interaktionsregionen är målade med grafit för att minimera reflektioner. På motsatt sida av ljusinsläppet sitter en ljusdetektor. Ljusdetektorn är inte alltid aktiverad utan används för att absorbera alla fotoner som träffar den för att undvika



bakåreflektion. I övrigt beskrivs de viktigaste delarna som får ToF-PEPECO att fungera mer ingående i följande sektioner, där också skillnader i uppställning i Göteborg gentemot Berlin förklaras.



**Figur 9:** ToF-PEPECO-spektrometern i stort. Stjärnan utmärker interaktionsregionen. Den konformade magneten tillsammans med solenoiden bildar det flaskformade magnetfältet som för elektronerna mot MCP-detektorn. Bild återanvänd med tillåtelse av Raimund Feifel [4].

### 3.3.1 Ljuskällor

#### Heliumlampa

För jonisering av molekyler vid laboratoriet i Göteborg används en heliumlampa som sänder ut ljus i pulser från gasurladdningar<sup>9</sup>. För flygtidsmätningar behövs korta pulser av fotoner inom ett eftersökt energiområde [14]. Helium är speciellt lämpligt då det har flera atomära övergångar som sänder ut ljus i eftersökta områden [21]. Fotonenergierna som använts i Göteborg och de associerade övergångarna är listade i tabell 7. Den första fotonenergin som för oss är användbar ligger på 21,22 eV och är lämplig för enkeljonisation då det är mer än de flesta atomers/molekylers jonisationspotentialer. På samma sätt är den andra fotonenergin på 40,81 eV passande för dubbeljonisation av valenselektroner.

<sup>9</sup>En, på engelska, så kallad *Coaxial pulsed discharge lamp*.

**Tabell 7:** Övergångar i helium och tillhörande energier använda i Göteborgslaboratoriet.

Övergång	Våglängd [Å]	Energi [eV]
$1s2s^1P_1 \rightarrow 1s^2S_0$	58,33	21,22
$2p^2P \rightarrow 1s^2S$	303,78	40,81

### Synkrotronstrålning

En synkrotron är en partikelaccelerator där en grupp elektroner accelereras i takt med varandra i en cirkulär bana med hjälp av kraftiga magnetfält. När elektroners<sup>10</sup> bana böjs av vid relativistiska hastigheter i ett starkt magnetfält, sänder de ut elektromagnetisk strålning i ett väldigt brett intervall. Normalt är det många grupper elektroner i synkrotronen samtidigt, vilket ger en pseudokontinuerlig ljusstråle, men vid några synkrotronljusanläggningar, såsom BESSY-II i Berlin, använder man sig av ett så kallat *single bunch mode*<sup>11</sup>, alltså en enda grupp elektroner i ringen med en periodtid runt en mikrosekund [15]. Single bunch mode är nödvändigt för flygtidsexperiment då nästa ljuspuls efter jonisation inte får komma före detektion av fotoelektroner.

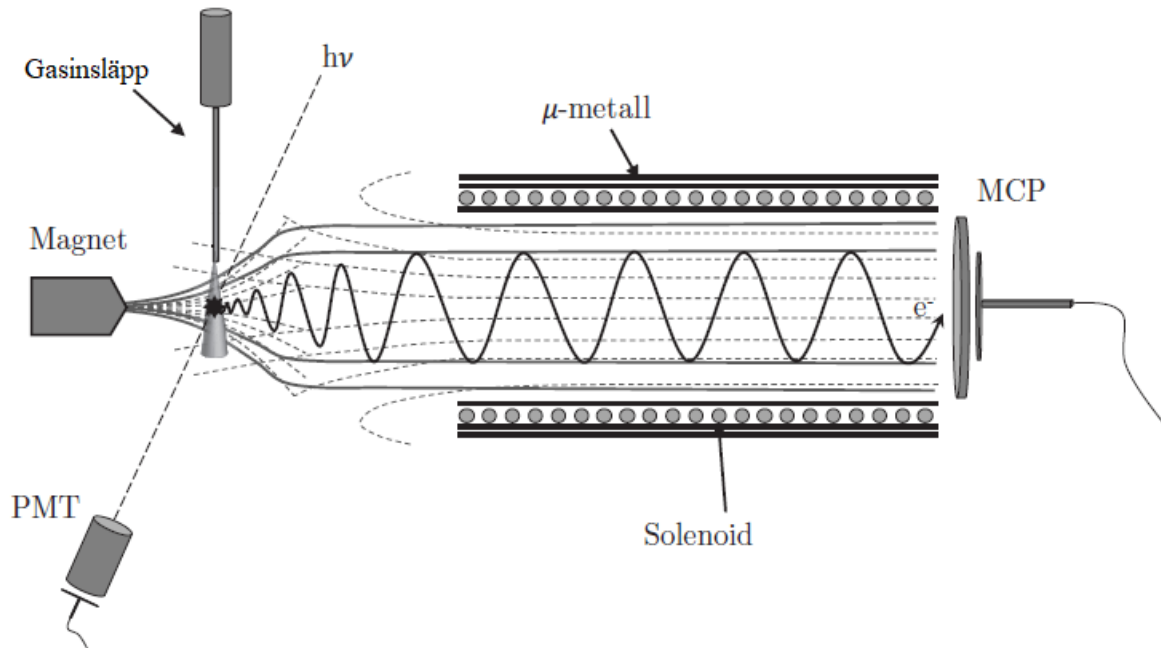
Synkrotronstrålningen filtreras med en monokromator som med hjälp av ett gitter (eller en kristall) begränsar strålningens våglängder (och på så sätt energier) till det önskade intervallet. Därefter fokuseras ljuset innan det kommer till experimentupställningen. Det är mycket viktigt att uppställningens öppning till lagringsringen har ett lika bra vakuum som själva lagringsringen för att undvika insläpp av föroreningar. Då spektrometern har väsentligt högre tryck, därav sämre vakuum, än lagringsringen används en *differentialpump*. Med två kopplade vakuumpumpar kan i differentialpumpen en tryckgradient på flera storleksordningar åstadkommas, som därmed bevarar lagringsringens bättre vakuum.

Frekvensen av ljuspulserna från synkrotronen är, även om den körs i *single bunch* modus, för hög för vårt experiment då periodtiden mellan ljuspulserna är kortare än tiden det tar för en elektron med låg energi att nå detektorn. Detta gör att elektroner från olika ljuspulser kan registreras felaktigt. För att eliminera detta problem används en *chopper*. Choppern är en roterande disk med många små hål som kapar majoriteten av ljuspulserna och reducerar ljuspulsfrekvensen från ca 1,25 MHz till ca 78 kHz.

<sup>10</sup>Gäller alla laddade partiklar men det är vanligast att elektroner används

<sup>11</sup>Vi vet inte om någon adekvat svensk översättning

### 3.3.2 Magnetisk flaska



**Figur 10:** Schematisk bild av en magnetisk flaska. Magnetfältet från permanentmagneten tillsammans med solenoiden i flygröret bildar en så kallad magnetisk flaska. De sträckade linjerna visar de magnetiska fältlinjerna från de individuella fälten från permanentmagneten och solenoiden. Bild återanvänd med tillåtelse av Jonas Andersson [22]

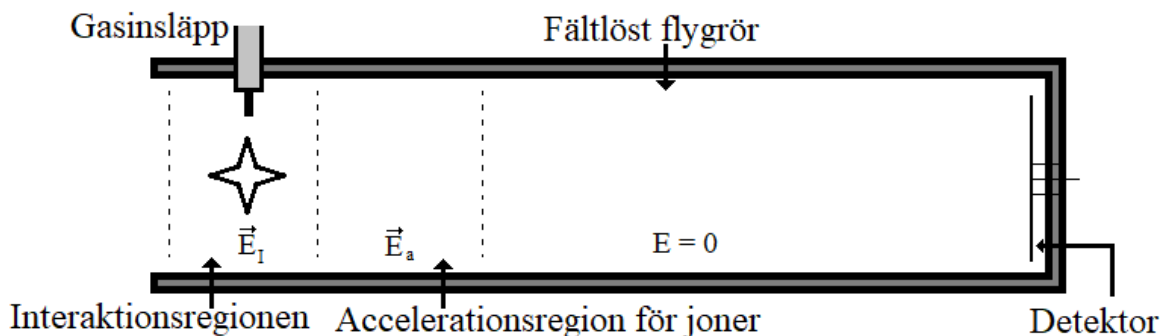
För att maximera antalet detektioner används en så kallad magnetisk flaska, visad schematiskt i figur 10. Den magnetiska flaskan består av två delar, en stark permanentmagnet med en konformad spets och en solenoid på insidan av flygröret. Magnetfälten från permanentmagneten och solenoiden sammanfaller och får tillsammans formen av en flaska, därav namnet. För att se till att även de elektroner med mycket låg kinetisk energi ska detekteras läggs en liten spänning över interaktionsregionen, denna spänning optimeras före körning genom att beräkna vilken acceleration en elektron behöver få för att ta sig till detektorn innan nästa ljuspuls. Eftersom det är samma spänning som används under hela körningen kan denna spänning lätt hanteras vid kalibrering. [15]

Vid närmare betraktelse av ekvation (6) ses att med ett uniformt magnetfält  $\mathbf{B}$  och en konstant initial hastighet  $v_0$  är elektronens kinetiska energi bevarad, alltså styr magnetfältet elektronerna i detektorns riktning utan att påverka deras kinetiska energier.

### 3.3.3 Jondetektor

Vid behov kan spektrometern ställas om till att kunna detektera joner. Vill man detektera både joner och elektroner från samma händelse kan en andra detektor aktiveras på motsatt sida av interaktionsregionen i förhållande till den ursprungliga, samtidigt som permanentmagneten byts ut mot en annan magnet med ett hål för joner i mitten och ett pulserande elektriskt fält som läggs över interaktionsregionen. Eftersom magnetfältet är för svagt för

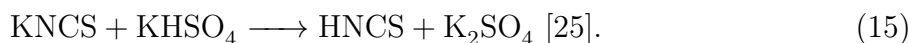
att påverka jonerna kan magnetfältet rikta elektronerna mot elektrondetektorn, därefter aktiveras det pulserande elektriska fältet så att jonerna flyger mot jondetektorn. Till sist avaktiveras det elektriska fältet innan nästa ljuspuls kan jonisera fler partiklar. Om bara joner mäts, som i vårt fall, kan samma uppställning som för elektroner användas, men med två kompletterande elektriska fält. Ett fält läggs över interaktionsregionen och ett över den så kallade accelerationsregionen. En schematisk bild visas i figur 11. Fälten ställs in för att få optimal upplösning och att flygtiden relaterar massa-över-laddning. [23][24]



Figur 11: En schematisk bild av spektrometern vid jondetektion.

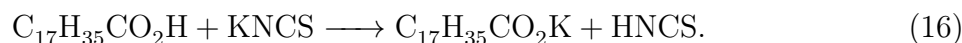
### 3.3.4 Syntetisering av HNCS

Två metoder för relativt enkel syntes av HNCS nämns i tidigare litteratur. Metoden som används i Göteborgslaboratoriet utgår från reaktionen



Kaliumisotiocyanat (KNCS) och kaliumbisulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) torkas i en avfuktare. Lika delar av KNCS och  $\text{KHSO}_4$  mortlas tillsammans till ett fint pulver och vakuumavfuktas flera dagar tillsammans med  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Efteråt mortlas reaktanterna återigen innan saltet förs till ett provrör som vaakumpumpas. HNCS bildas sedan av att värma provröret. I blandningen kommer även den strukturella isotopen HSCN att förekomma men i ett ungefärligt förhållande av 1:19 (5 %). [25]

Metod två, som användes vid BESSY utgår istället från Stearinsyra ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$ ) och KNCS som vid en reaktion bildar produkterna HNCS och kaliumstearat ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{K}$ ) vid reaktionen



Reaktanterna mortlas tillsammans och torkas i en vakuumavfuktare. Reaktanterna placeras sedan i en kammare som värms upp med ett vattenbad. Produkterna fångas sedan in i en evaporationskammare med hjälp av en så kallad *cold trap*<sup>12</sup>. Fällan isoleras sedan från reaktionskärlet och produkten får evaporera in i ett lagringskärl. Produkten kan sedan kondenseras och renas ytterligare och renheten kan undersökas med spektrum. [26]

<sup>12</sup>En fälla som med hjälp av exempelvis flytande kväve, kondenserar produkterna till ett aggregations-tillstånd med lägre energi.

## 3.4 Analyismetoder

### 3.4.1 Identifiering via masspektum

För att kunna utesluta att spektrets struktur härstammar från något annat ämne än HNCS har data för vilka katjoner som uppstår vid experimenten samlats in. Flygtiden för jonerna mäts och omvandlas till massa enligt

$$t = A \cdot \sqrt{\frac{m}{q}} - t_0, \quad (17)$$

där  $A$  och  $t_0$  är uppställningskonstanter,  $m$  massan och  $q$  jonens laddning. De kontamineringsarter som förväntas är i första hand OCS, SO<sub>2</sub>, och CS<sub>2</sub>.

Andelen av kontaminanterna i det framtagna massspektrumet undersöks genom att integrera över de förväntade topparna från de nämnda ämnena och jämföra med intensitetstoppen för HNCS. Andelen subtraheras sedan från HNCS-datan för analys av påverkan av de kontaminerande ämnena. Topparna för de olika molekylerna har en del överlapp då de ligger så nära i massa och därför görs en gaussisk anpassning över intensitetstopparna för jämförelse av metod gentemot direkt integrering av intensitetstopparna. En Gaussian,

$$g(m) = a_i e^{-\left(\frac{m-b_i}{c_i}\right)^2}, \quad (18)$$

anpassas till de intressanta intensitetstopparna, där  $m$  är massan,  $a_i$ ,  $b_i$  och  $c_i$  är kurvanpassningskonstanter till de specifika kurvorna för  $i = \text{HNCS, OCS, SO}_2, \text{CS}_2$ .

### 3.4.2 Kalibrering

Kalibrering utförs med ämnen som har kända jonisationstoppar inom ett önskat energiområde. Elektronernas uppmätta flygtider kan sedan relateras till deras kinetiska energier enligt ekvation (13), med ett par extra konstanter från uppställningen

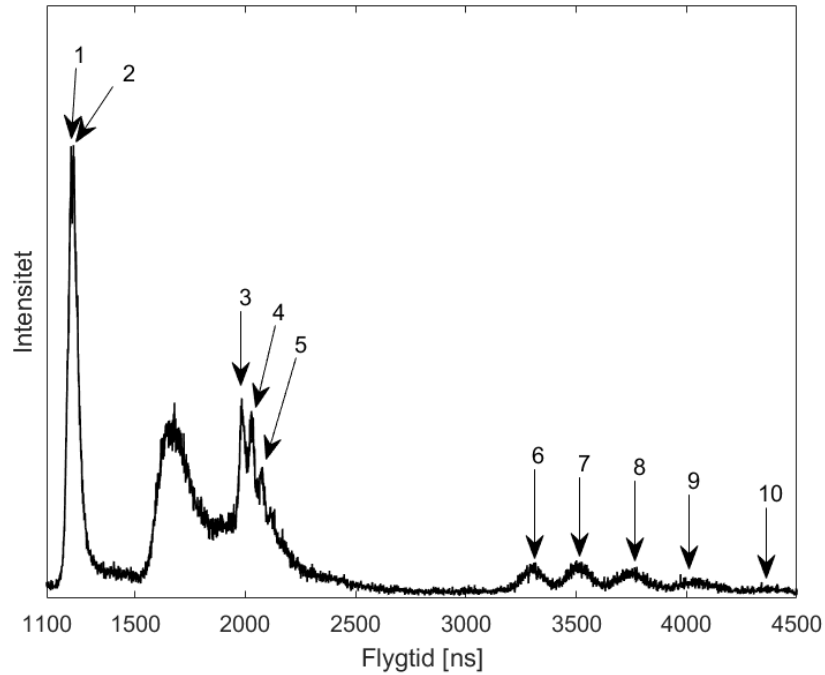
$$E_{\text{kin}} = \frac{D^2}{(t + t_0)^2} + E_0. \quad (19)$$

Här är  $t_0$  ett tillägg för extra flygtid som kan uppstå och  $E_0$  en korrektion för kända spänningar lagda över uppställningen och även okända spänningskällor. Ur ekvation (19) och sambandet mellan kinetisk energi enligt ekvation (1) kan de okända kalibreringskonstanterna  $E_0$ ,  $t_0$  och  $D$  beräknas, som sedan kan användas för att få fram den kinetiska energin för elektroner som härstammar från ämnen utan kända spektrum.

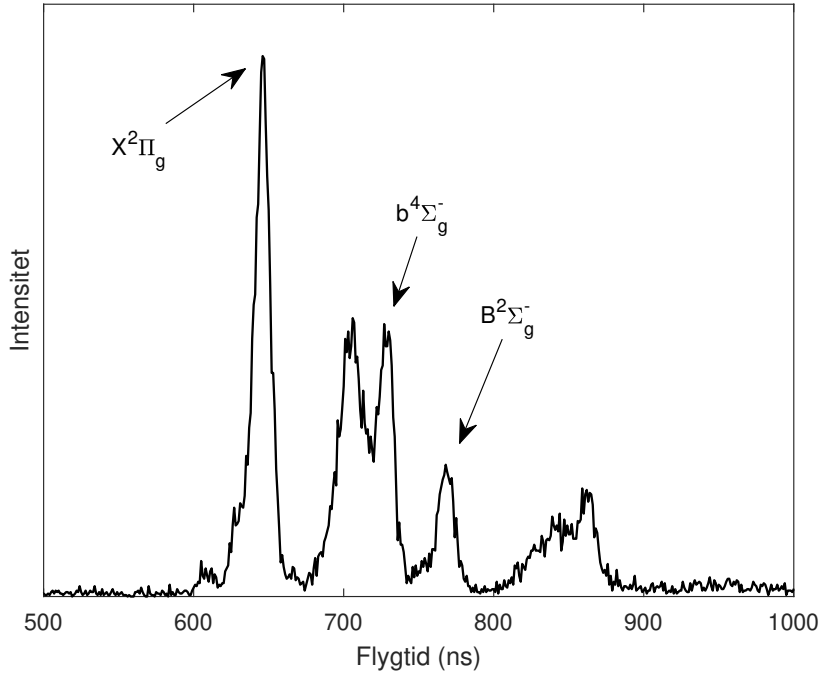
I Göteborgslaboratoriet har syre använts. Enkeljonisationstopparna listade i tabell 8 används för kalibrering vid 21,22 eV fotonenergi och dess flygtidsspektrum visas i figur 12. För att öka intervallet och göra kalibreringen mer noggrann och lämpad för DJE används även spektrum med syre joniserat med 40,81 eV fotonenergi vars flygtidsspektrum visas i figur 13. På grund av den högre fotonenergin kan inte längre vibrationsstrukturer som syns vid 21,22 eV urskiljas då flygtiderna är såpass nära i storlek.

**Tabell 8:** Joniseringsenergies ( $eV$ ) för syrekalibreringstoppar i figur 12 [15].

$X^2\Pi_g$		$b^4\Sigma_g^-$			$B^2\Sigma_g^-$				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12,316	12,544	18,171	18,315	18,454	20,296	20,433	20,563	20,690	20,812



**Figur 12:** Syrespektrum för kalibrering. Här med fotonenergi på 21,22 eV. De markerade topparnas energi listas i tabell 8.



**Figur 13:** Syrespektrum för kalibrering vid fotonenergi på 40,81 eV. De markerade topparnas energi listas i tabell 8.

Vid synkrotronljuslaboratoriet BESSY-II användes argon, krypton och neon till kalibrering då deras innerskalsjoniseringsenergi matchar de möjliga intervallen av fotonenergi från synkrotronringen samt att man också kan utnyttja Auger-Meitnerlektronernas kinetiska energi (som är oberoende av fotonenergin). Kalibreringsenergierna som använts vid BESSY-II ses i tabell 9 och i figur 14 visas de argontoppar som användes vid tre olika fotonenergi. Här syns flygtidens icke-linjära relation till fotonenergin. De använda kryptontopparna visas i figur 15 med de relaterade kinetiska energierna för Auger-Meitnerlektronerna i tabell 10.

På grund av en otillräckligt bra kalibrering för strålrörets gitter/monokromator så var det en viss diskrepans mellan den faktiska fotonenergin och den önskade energi som ställdes in. Diskrepansen antogs vara linjär och berodde dels på fotonenergin samt gitterstorlek. Två olika gitter användes, ett med 900 spår/mm och ett med 1200 spår/mm vilket gjorde att en extra korrektionsterm för fotonenergin behövdes i ekvation (1),

$$E_{\text{kin,gitter}} = (h\nu + dE_{\text{gitter}}(h\nu)) - JE, \quad (20)$$

där

$$dE_{\text{gitter}}(h\nu) = k_{\text{gitter}} \cdot h\nu + m_{\text{gitter}} \quad (21)$$

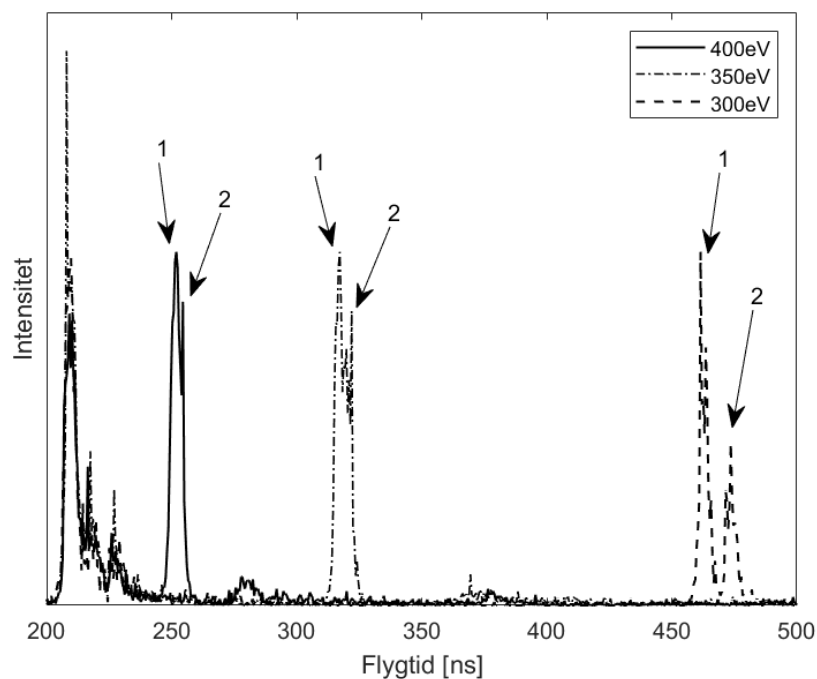
är korrektionstermen. Auger-Meitnertopparna påverkas däremot inte av denna förskjutning då deras kinetiska energi endast bestäms av överskottsenergin efter relaxationen.

För att ta fram  $dE_{\text{gitter}}(h\nu)$  för de två gitterna gjordes tre preliminära anpassningar, en för Auger-Meitnertopparna, en för fototopparna där 900-gittret användes och en för 1200-gittret. Anpassningarna för 900-gitterdatan och 1200-gitterdatan var då förskjutna i kinetisk energi med avseende på fotonenergi jämfört med anpassningen för Auger-Meitner-datan. Genom att ta skillnaden mellan Auger-Meitneranpassningen och 900-

gitter-anpassningen respektive 1200-gitter-anpassningen vid varje använd fotonenergi kunde respektive värde på  $dE_{\text{gitter}}(h\nu)$  tas fram. Med dessa värden och respektive fotonenergi kunde en anpassning på ekvation (21) tas fram som används i ekvation (20).

**Tabell 9:** Joniseringsenergier (eV) för kalibrering av argon, neon och krypton<sup>13</sup>[15]. a, b, c och d är utmärkta i figur 15

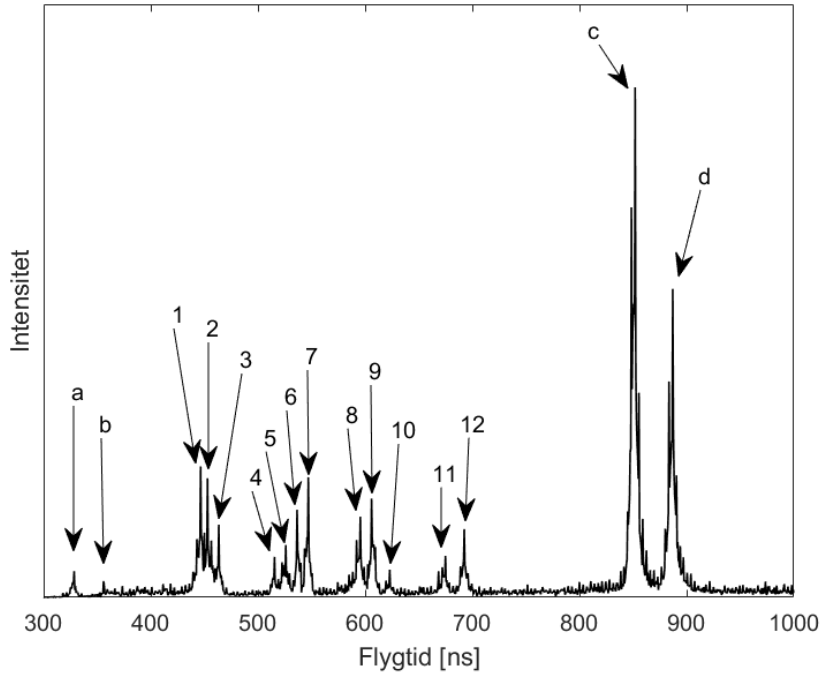
	Tillstånd	JE (eV)
Kr	$^2P_{1/2, 3/2}$	14,20 (d)
	$^2S_{1/2}$	27,51 (c)
	$^2D_{5/2}$	93,79 (b)
	$^2D_{3/2}$	95,04 (a)
Ar	$^2P_{3/2}$	248,60
	$^2P_{1/2}$	250,80
Ne	$^2P_{1/2, 3/2}$	21,65
	$^2S_{1/2}$	48,50



**Figur 14:** Argonspektrum för kalibrering. Här vid fotonenergier 400, 350 och 300 eV som exempel för ett bredare energiintervall. Energierna listas i tabell 9. Topparna skalade i proportion till topp 1.

<sup>13</sup>Vid de flesta fotonenergier som använts är energiuppplitringen för Kr( $^2P_{1/2, 3/2}$ ) och Ne( $^2P_{1/2, 3/2}$ ) för liten för att kunna urskilja dess spinn-bankomponenter med tillräckligt stor säkerhet.





**Figur 15:** Kryptonspektrum för kalibrering. Här vid fotonenergi 110 eV. Topparnas tillhörande jonisering listas i tabell 9 och Auger-Meitnertoppar i tabell 10. De numrerade topparna är från Auger-Meitnerelektroner och de bokstaverade är joniseringsenergier för atomära tillstånd listade i tabell 9.

**Tabell 10:** Kinetiska energier (eV) för kryptons Auger-Meitnerelektroner från tillstånden  $^2D_{5/2, 3/2}$  i figur 15.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
54,85	53,61	51,33	42,31	41,07	39,08	37,84	32,35	31,11	29,60	25,45	24,20

### 3.5 Feluppskattning

Då vår mätdata behandlas och bearbetas i Matlab tillåter vi även Matlab att beräkna felen vid omvandling av flygtid till energi. Matlabs *Curve fitting toolbox* används för att inte bara ta fram koefficienterna i ekvation (19), utan också koefficienternas 95-procentiga konfidensintervall [27]. Koefficientintervallet beräknas enligt

$$[k_{i,-}, k_{i,+}]_{95\%} = k_i \pm t\sqrt{S}, \quad (22)$$

där  $k_i$  är de framtagna koefficienterna,  $t$  en t-fördelningsvariabel beroende på vilket konfidensintervall som används,  $S = (X^T X)^{-1} s_{\text{ft}}^2$  där  $X$  är Jacobianen av de framtagna koefficienterna och  $s_{\text{ft}}^2$  den kvadratiska medelavvikelsen [28].

Av relevans är då också den residuala standardavvikelsen (*root mean square error*) av

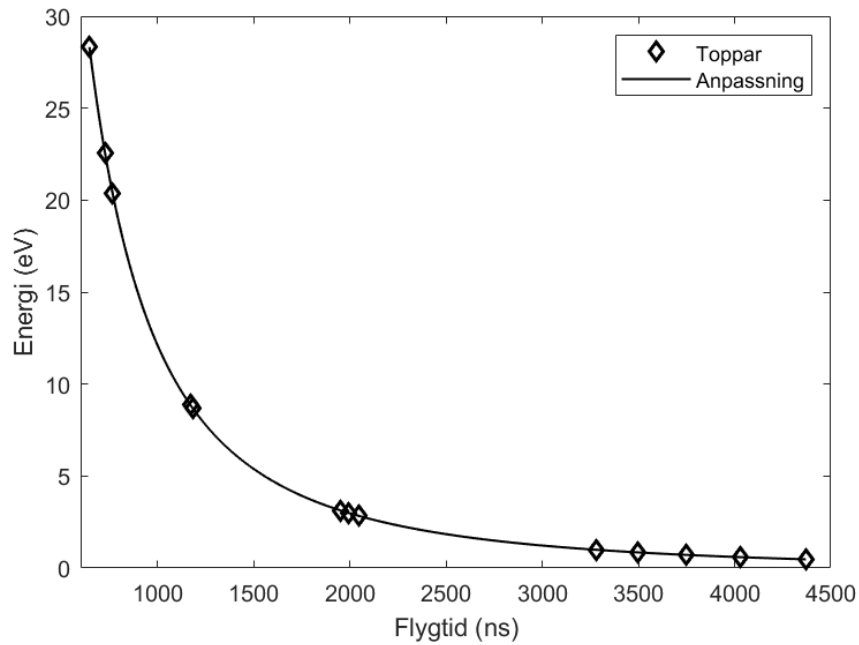
energin för den anpassade kurvan

$$\sigma_{\text{rmse}} = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_{\text{fit},i} - E_{\text{jon},i})^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (23)$$

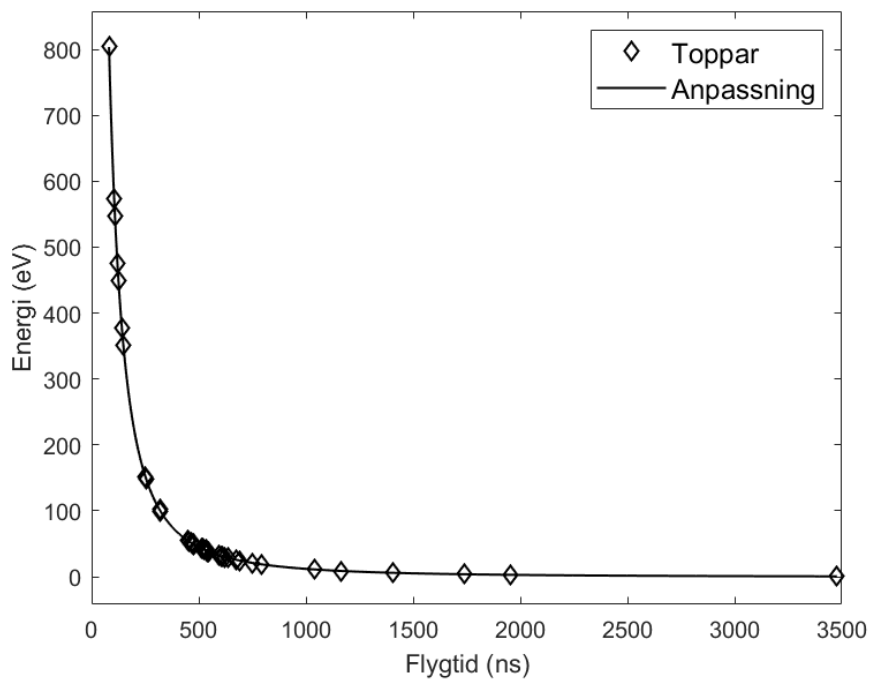
där  $N$  är antalet spektrumtoppar från vår kalibrering. Även standardavvikelsen beräknas direkt av kurvanpassningsapplikationen i Matlab [29].

## 4 Resultat och diskussion

### 4.1 Kalibrering



Figur 16: Syrekalibrering vid fotonenergier på 21,22 och 40,81 eV.



Figur 17: Ne-, Ar- och Kr-kalibrering vid fotonenergier inom intervallet 252eV-890eV.

Inga problem uppstod vid kalibreringen av spektrometern i Göteborg, den residuala standardavvikelsen blev ungefär 0,06 eV vilket tyder på att kalibreringen (som visas i figur 16) blivit bra. Då den redovisade fotonenergin vid BESSY-II (juni 2019) inte var absolut kalibrerad, var kalibreringen av spektrometern (se figur 17) mer utmanande och resulterade i att den residuala standardavvikelsen blev ungefär 0,34 vilket duger men är långt ifrån idealt. Efter mycket iterativ kalibrering upptäcktes även en förskjutning av kalibreringskonstanten  $t_0$  vilket kan bero på någon okänd ändring vid uppställningen.

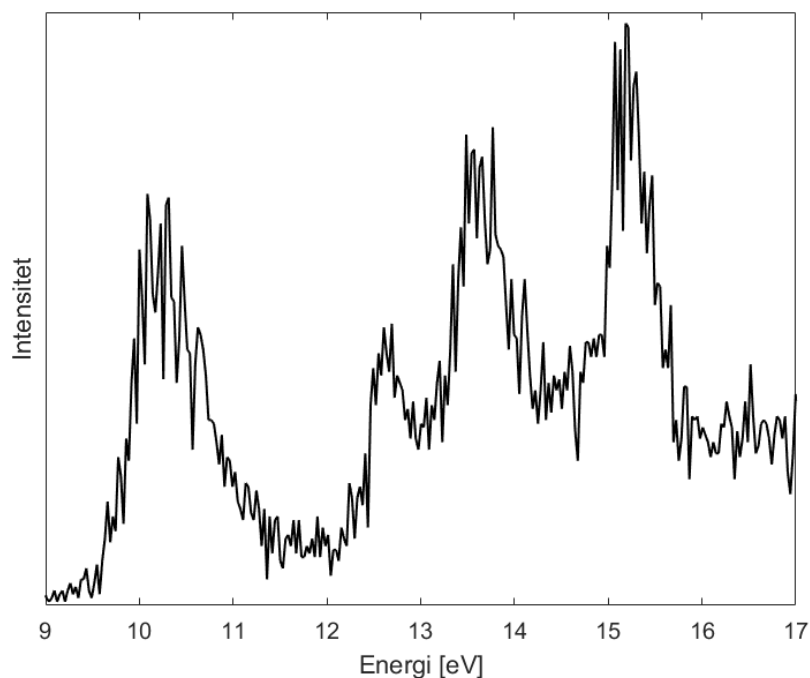
De slutgiltiga kalibreringskonstanterna och deras konfidensintervall visas i tabell 11.

**Tabell 11:** *Kalibreringskonstanter*

Konstanter	Göteborg	Konfidensint. (95%)	Bessy II	Konfidensint. (95%)
$D_0$ [(eV · ns) <sup>1/2</sup> ]	3622	[3568, 3677]	3709	[3702, 3716]
$E_0$ [eV]	-0,2046	[-2,753, -1,338]	-0,62835	[-0,8023, -0,454]
$t_0$ [ns]	32,18	[21,78, 42,58]	49,546	[49,28, 49,81]

## 4.2 Göteborg

### 4.2.1 Enkeljonisering



**Figur 18:** *Enkeljonisationsspektrum för HNCS vid 21,22 eV.*

Enkeljonisationsspektrumet visas i figur 18 och stämmer i grova drag överens med tidigare studier och vibrationsbandens positioner [19][7]. Ruscic och Berkowitz bestämde en första

adiabatisk joniseringsenergi  $\leq 9,92$  som Liu och Zhao et al. beräknat till 9,68 eV, vilket skulle kunna ses i figur 18, där början på det första vibrationsbandet gradvis ökar från ungefär 9,5 eV [8][7]. Då upplösningen i övrigt är sämre än spektret i Elands artikel blir det svårt att studera i mer detalj.

#### 4.2.2 Masspektrum och dubbeljonisering

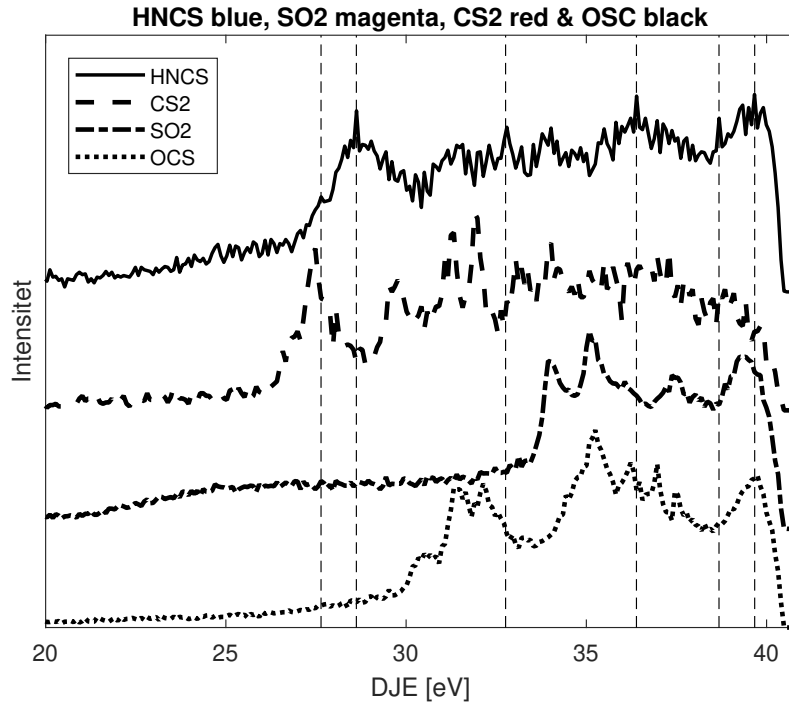
En kalibrering av jonspektrometern efter två toppar som enligt förmodan var  $H^+$  och  $HNCS^+$  med atommassor 1 u respektive 59 u resulterade i konstanter till ekv. (17) som kan ses i tabell 12. En kalibrering utifrån endast två kända ämnen är inte optimal. Dock kan alla förväntade ämnen så som  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $HNCS$  och alla kontaminerande ämnen identifieras vid korrekt massa-över-laddning, och inga oväntade, icke-existerande ämnen uppvisas (figur 20). Efter masskalibrering kunde resterande toppar identifieras. Vi utgick från att de troligaste ämnena som kunde detekteras var fragment av  $HNCS$  (tex  $NCS^+$ ,  $NC^+$  osv...), kontaminerande ämnen från den omgivande atmosfären ( $H_2O^+$ ,  $O_2^+$ ...) eller kontamination som kan ha uppstått vid syntetisering och reaktioner. De molekyler som förväntas kontaminera är  $OCS$ ,  $SO_2$  samt  $CS_2$  och är relevanta då de har dubbeljonisationsenergies inom samma intervall som  $HNCS$  (se figur 19) och innehåller atomer som förekommer i syntetiseringsprocessen. I figur 20 utpekas dessa vid 60, 64 respektive 76 u. Ett dubbelvalensjonisation-spektrum för  $HNCS$  och de möjliga föroreningarna visas i figur 19.

I tabell 13 anges de beräknade andelarna för de listade föroreningarna. Som kan ses i tabellen men även tydligt i figur 21 är det en stor skillnad i andel  $OCS$  som utmärker sig. I figur 21 syns anledningen tydligt då  $OCS$  förväntas ligga mitt i den nedåtgående axeln från  $HNCS$ -toppen ( $m_{HNCS} = 59$  u och  $m_{OCS} = 60$  u) och är därmed svår att urskilja. Värt att notera är att  $OCS$ , som bildas i reaktion med vatten, förväntas minska i produktion ju längre en insamling av data pågår då mängden vatten minskar och eftersom jondatan togs före elektrondatan. En rimlig slutsats kan då tänkas vara att andelen  $OCS$  inte kommer att vara större än redan påvisats. Med ovanstående i åtanke och vid närmare betraktelse av figur 22, som visar en jämförelse, påverkar subtraktionen av föroreningarna inte strukturen av  $HNCS$  VV-DJ-spektrumet något nämnvärt.

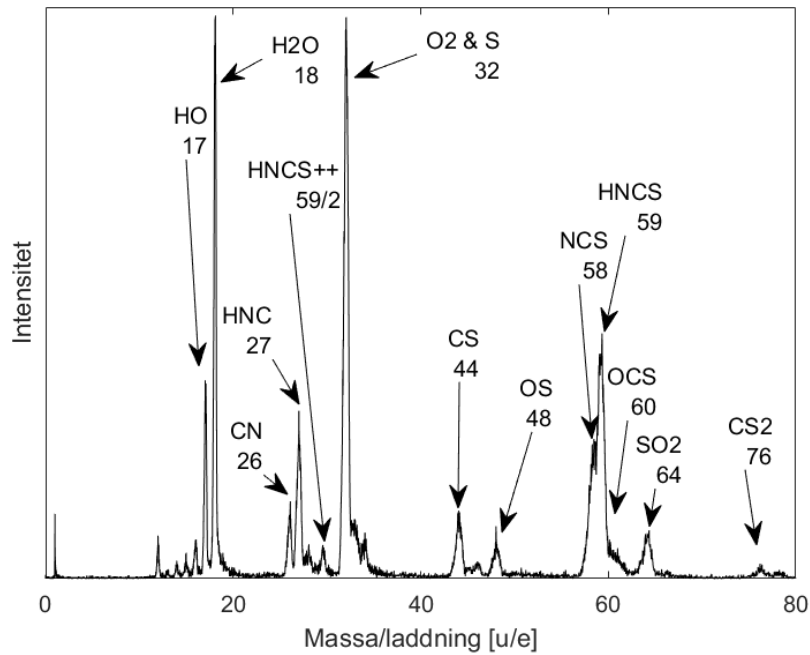
De gaussiska anpassningarna är gjorda med Matlabs *Curve fitting toolbox* och visas i figur 21. De individuella Gaussiska fördelningarna integreras över och jämförs sedan mot en summering över intensitetstopparna. Resultaten för uppskattning av arean ses i tabell 13. Dessa kvoter av de "kontaminerande" spektrumen subtraheras från det relevanta spektret och resultatet kan ses i figur 22 och visar att inga toppar försvinner från originalspektrat vid subtrahering vilket föreslår att kontaminering inte påverkar analysen signifikant.

**Tabell 12:** Kalibreringskonstanter för ekvation (17).

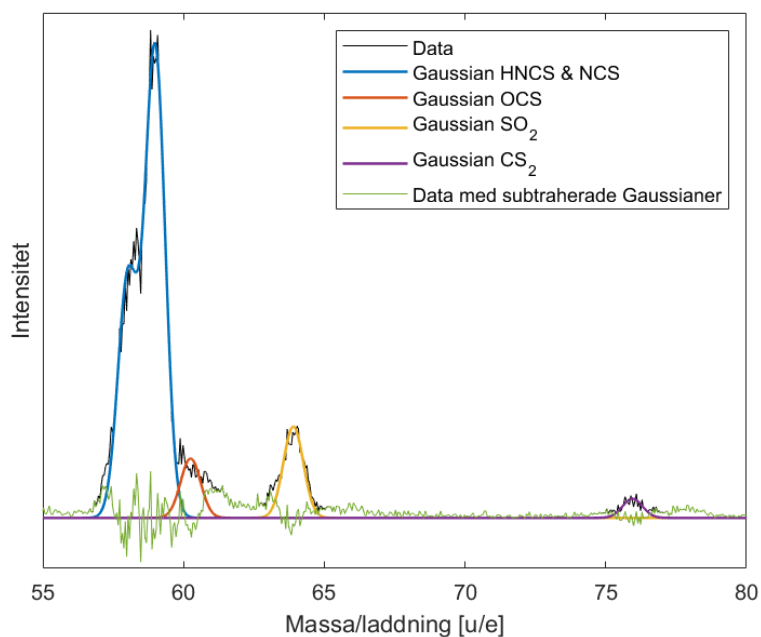
Kal. Konstanter	
$A$	2486
$t_0$	-76,66



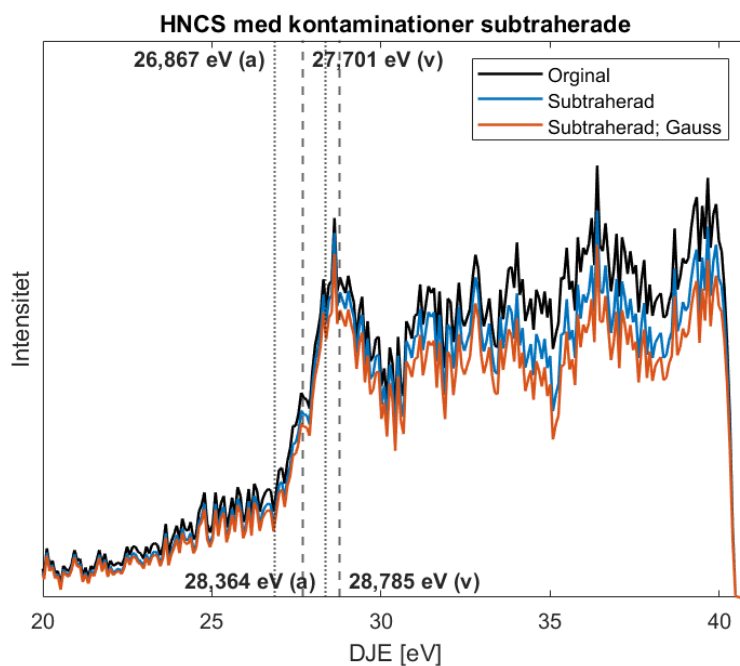
**Figur 19:** Dubbelvalensjonisation-spektrum av HNCS, CS<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> och OCS, vid 40,81 eV fotonenergi, normerade till samma maxintensitet. Spektrumet har en vertikal förskjutning för en enklare överblick av topparnas positioner relativt de andra molekylerna. De vertikala linjerna visar potentiella DJE-toppar för HNCS och hur de andra topparnas positioner förhåller sig gentemot de kontaminerande ämnena.



**Figur 20:** Jonspektrum taget strax före elektronkorrelationspektrumet för HNCS (figur 19). Här med massa-över-laddning på x-axeln. Vid 59 [u/e] återfinns HNCS och vid 29,5 [u/e] HNCS<sup>2+</sup>.



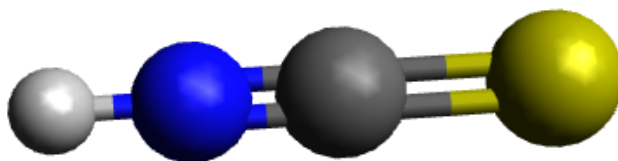
**Figur 21:** De gaussiska anpassningarna av HNCS och kontamineringsintensitetstoppar (figur 20).



**Figur 22:** Dubbelvalensjonisation-spektrum för HNCS, vid 40,81 eV fotonenergi, före och efter en reduktion av kontamineringen, gjort med integration antingen som en summa över intensiteten eller en integral över en gaussisk anpassning. För jämförelse även den lägsta dubbeljoniseringsenergin beräknad med CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, för en övergång till HNCS<sup>2+</sup> tripplett- respektive singlet-tillstånd [24]. Punktlinjen visar numeriska beräkningar för den adiabatiska energin (a) och den streckade för den vertikala (v).

Det längsta avståndet mellan elektronvakanser i HNCS-molekylen är avståndet mellan väte- och svavelatomen medan det minsta avståndet är mellan väte- och kväveatomen. Det ger ett intervall för  $r_{12} \approx [0,993 \ 3,5]^{14}$  Å och med den empiriska formeln för DJE, ekvation (11), kan ett DJE-intervall beräknas till  $\text{DJE} \approx [33,7 \ 25,4]$  eV. I figur 22 ser vi den lägsta toppen vid 27,6 eV. Det ger med den empiriska formeln ett avstånd mellan vakanser på  $r_{12} \approx 2$  Å. Ruscic och Berkowitz nämner i sin artikel att den högsta ockuperade molekylorbitalen (HOMO) för HNCS ligger runt kol-svavelkanten [7].

I jämförelse till experiment har en beräkning av vertikal och adiabatisk VV-DJE för HNCS utförts med CCSD(T)/aug-cc-pVQZ nivå av teori (geometrin optimerad med APDF/aug-cc-pVQZ) [24]. I det adiabatiska fallet så blir molekylen linjär, vilket ses i figur 23. Detta är väntat då molekylen blir linjär redan i det singeljoniserade tillståndet [7]. Resultatet ges i tabell 14 och kan även ses som de vertikala linjerna i figur 22. Beräkningen för den vertikala övergången till ett triplettillstånd stämmer väl överens med det experimentella värdet på 27,6 eV, även om övergången verkar ha ett betydligt lägre tvärsnitt gentemot singlettillståndet, medans den adiabatiska inte ger ett övertygande resultat. För singlettillståndet stämmer både den adiabatiska och vertikala bra överens med det experimentella värdet 28,6 eV. Värt att nämna är att beräkningsmetoden inte är helt optimal för ett dubbeljoniserat tillstånd av HNCS då det finns sex elektroner fördelade över två nära degenererade  $\pi$ -system. Elektronerna kan fördelas mellan de olika systemen på tre olika sätt (4-2, 2-4, 3-3) som ligger väldigt nära i energi. Ett alternativ för framtiden skulle istället vara en beräkning baserad på en CASSCF-vågfunktion istället, då en linjärkombination av Hartree-Fock determinanter skulle kunna beskriva HNCS elektronstruktur mer tillfredställande [30].



**Figur 23:** Geometri för  $\text{HNCS}^{2+}$ , som till skillnad från HNCS (se figur 7) är linjär. Illustrerad med hjälp av mjukvaran Avogadro [17].

<sup>14</sup>Givet att jonisation inte sker från en och samma atom. Detta kan antas ha en mycket lägre sannolikhet samt att det inte är det den empiriska formeln används för.



**Tabell 13:** Resultat vid integrering över intensitetstoppar och gaussianer

Intensitetstopp	Summa över intensitet	Gaussisk anpassning
HNCS & NCS	0,8363	0,8064
OCS	0,0456	0,0677
SO <sub>2</sub>	0,0813	0,1041
CS <sub>2</sub>	0,0368	0,0218

**Tabell 14:** Dubbelvalensjonisationsenergies [*eV*] för HNCS (figur 22). Numeriska värden beräknade med *CCSD(T)/aug-cc-pVQZ* och optimerade med *APDF/aug-cc-pVQZ*. Adiabatiska energier är markerade med (a) och vertikala med (v)

Sluttillstånd	Metod		
	Experimentell	Numerisk (a)	Numerisk (v)
HNCS <sup>2+</sup> Triplett	27,6	26,8673	27,7009
HNCS <sup>2+</sup> Singlett	28,6	28,3643	28,7850

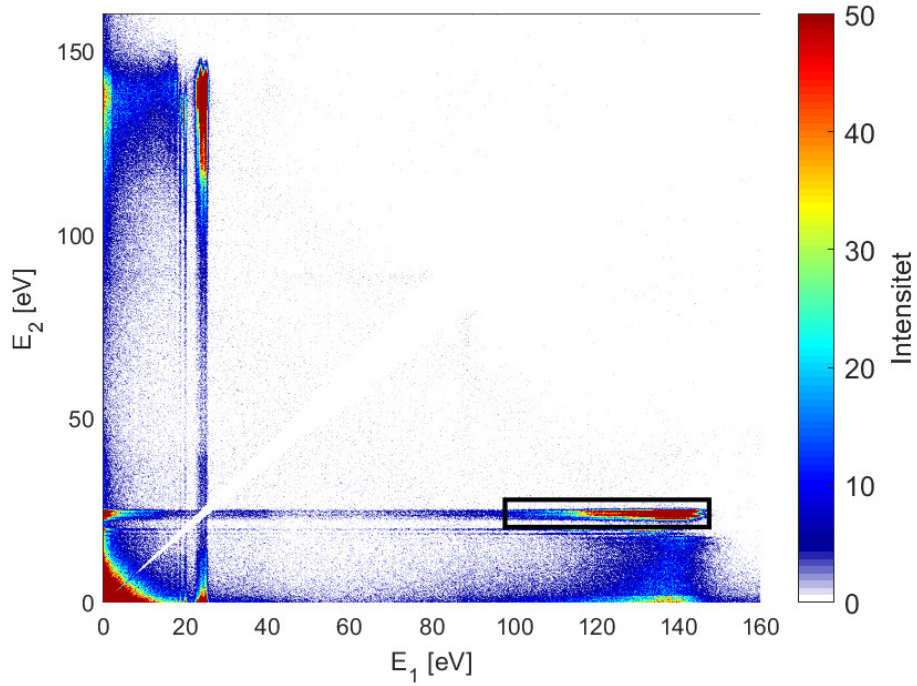
### 4.3 Bessy II

Mätningarna med 195 eV fotonenergi görs för att sikta in på svavelkanten på HNCS, specifikt på L-skalets 2p-orbitaler. Traditionellt så betecknas Auger-Meitnerprocessen med atomär beteckning trots att det rör sig om molekyler och för svavel så fylls L-skalet av en M-elektron varpå överskottsenergin sänder ut ytterligare en M-elektron. Processen kallas då en LMM process efter de involverade atomära skalerna. Koincidenskartan över elektronernas kinetiska energier visas i figur 24 med den intressanta Auger-Meitner-ön inrutad, som visas förstörad i figur 25. Området i figur 25 projiceras på den vertikala axeln genom att summera alla detektioner i horisontella rader. Ur projektionen kan fyra toppar utläsas, dessa kommer från 2p<sub>1/2</sub> respektive 2p<sub>3/2</sub> elektroner från svavelatomen i HNCS (markerade med pilar i figur 25) samt en okänd kontaminering. Till dessa anpassas fyra Gaussianer och visas i figur 26. En integrering över Gaussianerna ger de förhållanden som ses i tabell 15. Detta bekräftar att vi valt rätt topp till rätt tillstånd då intensitetsförhållanden mellan 2p<sub>1/2</sub>- och 2p<sub>3/2</sub>-toppar förväntas vara ungefär 1:2 eftersom 2p<sub>1/2</sub> har en tvåfaldig degenerering och 2p<sub>3/2</sub> har en fyrfaldig energiuppsplittring.

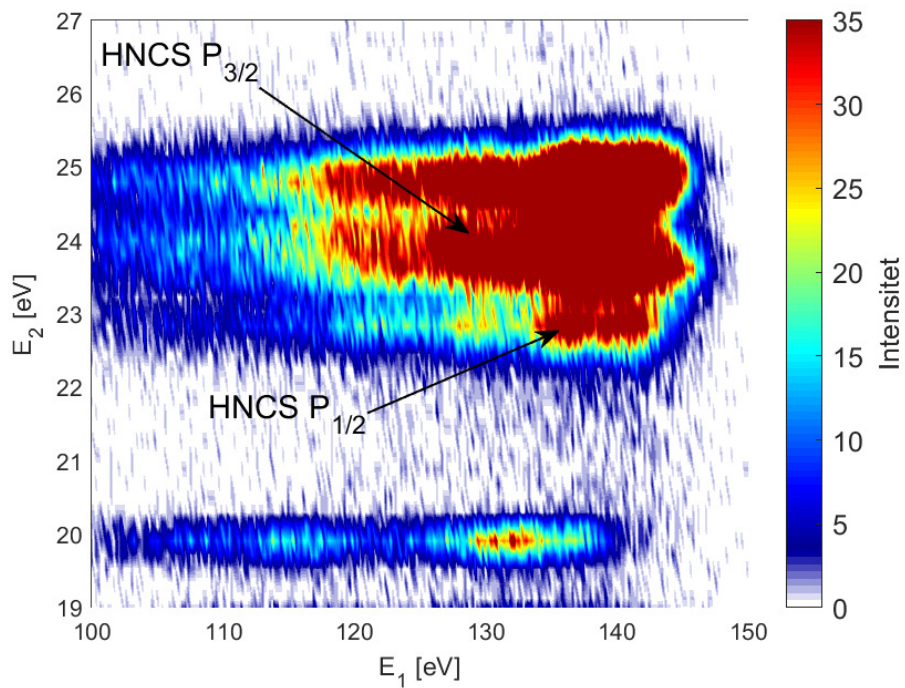
Med hjälp av de gaussiska anpassningarna kan nu intervallen för 2p<sub>1/2</sub> respektive 2p<sub>3/2</sub> topparna för HNCS identifieras (se figur 27) och användes för att projicera de enskilda topparna på den horisontella axeln (se figur 28) som också har omvandlats till DJE i figur 29.

**Tabell 15:** Intensitetsförhållanden för och energiuppsplittring för 2p<sub>1/2</sub>, 3/2-fotolinjer

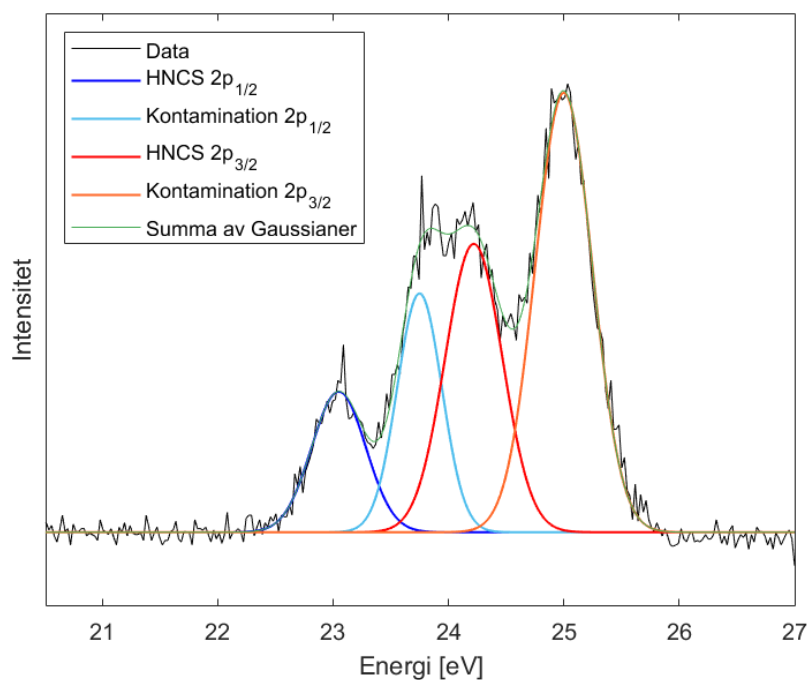
Toppar	Intensitetsförhållande	Energiuppsplittring [eV]
HNCS 2p <sub>3/2</sub> /2p <sub>1/2</sub>	2,1515	1,17
Kontamination 2p <sub>3/2</sub> /2p <sub>1/2</sub>	2,3175	1,24



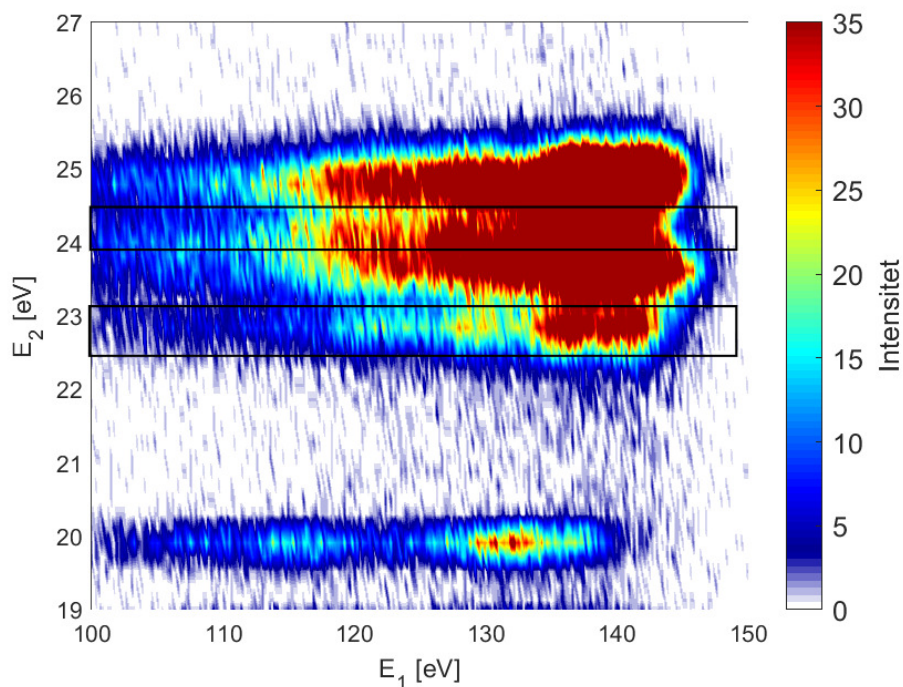
**Figur 24:** Korrelation mellan de joniserade elektronerna för HNCS, LMM jonisation, vid 195 eV fotonenergi. Närbild av rektangel visas i figur 25.



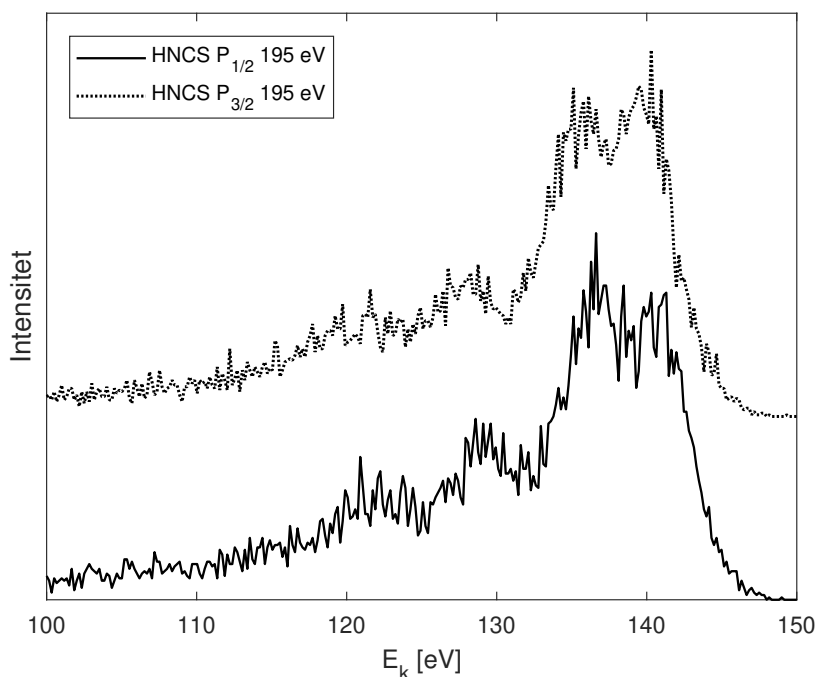
**Figur 25:** Korrelation mellan de joniserade elektronerna för HNCS, LMM jonisation, vid 195 eV fotonenergi. Här inzoomat på en Auger-Meitner-ö och dess satellit.



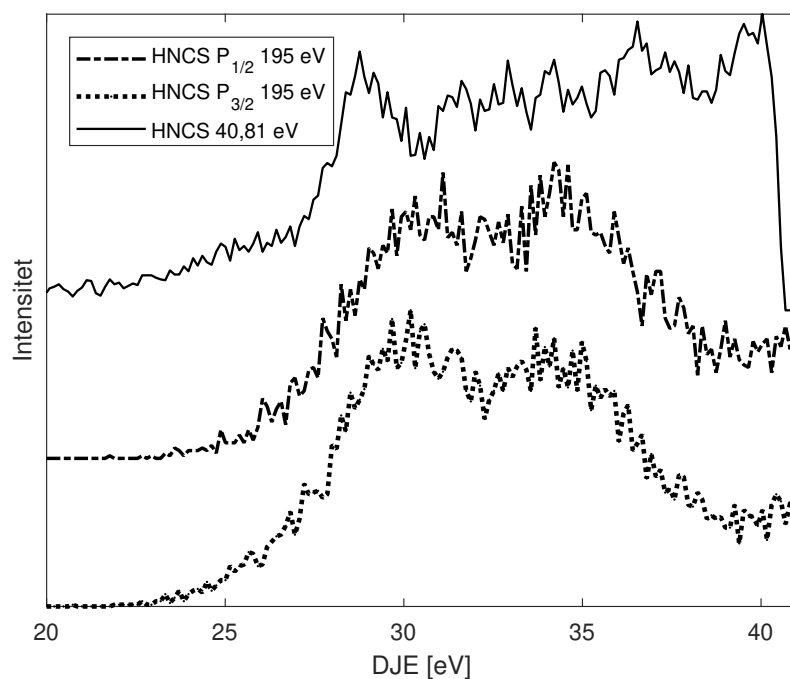
**Figur 26:** Korrelation mellan de joniserade elektronerna för HNCS, LMM jonisation, vid 195 eV fotonenergi. Projektion av området markerat i figur 24 på vertikala axeln.



**Figur 27:** Korrelation mellan de joniserade elektronerna för HNCS LMM-jonisation, vid 195 eV fotonenergi. Markerade områden visar HNCS  $^2P_{3/2, 1/2}$  inrutat, vertikala gränser tagna från de Gaussiska kurvorna i figur 26.



**Figur 28:** Korrelation mellan de joniserade elektronerna för HNCS, LMM-jonisation, vid 195 eV fotonenergi. Projektion på horisontella axeln av de områden markerade i figur 27, som troligtvis härstammar från HNCS, normerad intensitet.



**Figur 29:** LMM-DJE för HNCS, vid 195 eV fotonenergi jämfört med VV-DJE för HNCS-data vid 40,81 eV fotonenergi.

Eftersom innerskalsvakansen relaxerar så att molekylén hamnar i precis samma tillstånd

som vid direkt VV-jonisation, dvs grundtillståndet för den tvåfaldigt laddade molekylen, så kan dessa spektra jämföras. En sådan jämförelse av VV-DJE från 40,81 eV fotoner med LMM-processen vid 195 eV fotonenergi ses i figur 29. DJE för den lägsta möjliga energin ligger i samma område men det finns vissa skillnader. För det första syns det tydligt att DJE via innerskalsjonisation har en större breddning vilket grundas i att de två emitterade elektronerna tillsammans har mycket högre energi. Spektrometern har en upplösning på  $\frac{E}{\Delta E} = 50$  vilket resulterar i att elektronerna med närmare 150 eV har en upplösning på 3 eV (jämfört med ca 10/50). Energitopparnas startposition för LMM-processen, gentemot VV-jonisationsspektrumet, kan förklaras med att vid innerskalsjonisation så hamnar molekylen i ett enkeljoniserat mellantillstånd en viss tid innan vakansen relaxerar. Detta gör det möjligt att molekylen geometri ändras och på så sätt skiftar energin för det dubbeljoniserade tillståndet.

En annan förklaring för ett skifte kan vara att kalibreringen för datasetet inte är perfekt då det var problem med ett skifte i fotonenergi.

För vår spektrometer är huvudfaktorn till sämre upplösning att den fångar upp alla elektroner. De elektroner som flyger direkt mot detektorn är de snabbaste, medan de elektroner som sänds ut med en vinkel och magnetfältet leder mot detektorn kommer ta längre tid. Detta breddar ut de karaktäristiska drag vi ser och ger en överlag sämre upplösning. Det är därför spektrometrar designade att ha hög upplösning är konstruerade så att de bara fångar upp de få elektroner som har en direkt bana till detektorn, inom små vinklar, och då har alla detekterade elektroner mycket lika flygvägar. [26]

## 5 Slutsats

ToF-PEPECO VV- och LMM-dubbeljonisationsspektra har samlats in för HNCS vid fotonenergier 40,81 respektive 195 eV. Med stöd av beräkningar med CCSD(T)/aug-cc-pVQZ nivå av teori hittades två DJE vid 27,6 och 28,6 eV motsvarande ett triplett- respektive singlett-sluttillstånd för HNCS<sup>2+</sup>, med ett högre tvärsnitt för singlettillståndet. Ett jonpektrum samlades in för att bestämma mängden kontamination från vårt HNCS-prov för att möjliggöra en subtraktionsprocess. Processen visade att kontamineringen på inga uppenbara sätt påverkade vårt slutliga HNCS spektrum, utan alla drag i spektrumet var bibehållna.

För att säkerställa att provet innehåller HNCS har ett singeljonisationsspektrum vid fotonenergi 21,22 eV jämförts med tidigare studier. Trots mycket sämre upplösning än tidigare studiers spektrum stämmer jonisationsenergierna överens.

Datan insamlad i februari 2020 där vi själva var delaktiga visade sig tyvärr vara oanvändbara, då problem vid syntetiseringen av HNCS uppstod. Tidigare insamlad data från juni 2019 har istället analyserats. På grund av en diskrepans mellan den faktiska och den önskade fotonenergin vid experimentuppställningen vid BESSY II i Berlin gick mycket av tiden till kalibrering. Diskrepansen antogs ha ett linjärt beroende av fotonenergin och bero på använt gitter, då det för olika gitter fanns en förskjutning i kinetisk energi. Kalibreringen kunde ändå anses tillförlitlig och resultatet, LMM-DJE-spektrumet för HNCS gav en rimlig överensstämmelse med VV-DJE-spektrumet. Tyvärr var även mycket av datan från juni 2019 svår att hantera. Många av de tänkta undersökningarna kunde därför inte genomföras ännu. Till exempel var data för kol- och kväve-kanterna allt för kontaminerade för att användas. Vi fick aldrig någon tillräckligt tillförlitlig data för att kunna undersöka CV-koincidens.

VV-DJE-spektrumet påverkades inte i någon stor grad av de uppmätta kontamineringarna. Trots detta bör kompletterande ToF-PEPICO<sup>15</sup>-mätningar göras för att säkerställa DJE men även för att studera eventuella fragmentationer. Vidare studier av HNCS skulle då omfatta ny elektron-jondata för direkt selektion av HNCS från provet även om det skulle vara kontaminerat. Även nya ToF-PEPECO/ToF-PEPICO-mätningar av HNCS såväl som möjliga förorenande ämnen vid högre energier, speciellt för kol- och kväve-kanterna bör tas för en vidare jämförelse hur Auger-Meitner-effekten påverkar via innerskalsjonisation hos de andra atomerna. Även mätningar vid fotonenergier för direkt dubbeljonisation med en innerskalselektron tillsammans med en valenselektron skulle öppna upp möjligheten att studera elektronkorrelationer mellan valens och innerskalselektroner. Fler beräkningar mer lämpade för dubbelt joniserande tillstånd av HNCS, exempelvis CASSCF för ett mer pålitligt teoretiskt resultat samt beräkningar för innerskalsjonisation är också något för framtida projekt.

---

<sup>15</sup>Time of Flight-PhotoElectron PhotoIon COincidence

## Referenser

- [1] European Southern Observatory, The Galactic centre and Sagittarius B2. <https://www.eso.org/public/images/eso0924e/>, 2009. Besökt 2020-04-22.
- [2] S. Andersson L. Karlsson et al. *Atom- och molekylfysik*. Repro Fysikum, Uppsala, 2005.
- [3] J.H.D Eland, R.I Hall, T.Kinugawa et al. Complete two-electron spectra in double photoionization: The rare gases Ar, Kr and Xe. *Physical Review Letters*, 90, 1994.
- [4] R. Feifel & L. Karlsson. Spektroskopi på två elektroner. *Kosmos, Svenska fysikersamfundet*, pages 119–140, 2007.
- [5] B. Zuckerman, B.E Turner et al. Detection of interstellar trans-ethyl alcohol. *Astrophysical Journal*, 196:L99:L102, 1975.
- [6] A. Schmiedeke, P. Schilke et al. The physical and chemical structure of sagittarius b2. *Astronomy and Astrophysics*, 588:30, 2016.
- [7] B. Ruscic & J. Berkowitz. The h-ncs bond energy,  $\Delta H_f(\text{HNCS})$ ,  $\Delta H_f(\text{NCS})$ , and  $\text{ip}(\text{ncs})$  from photoionization mass spectrometric studies of HNCS, NCS, and NCS<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 90,101, 2003.
- [8] T. Liu, Z. Zhao et al. Low-lying electronic states of HNCS and its ions: a CAS-SCF/CASPT2 study. *Theor Chem Acc*, 128:215–222, 2011.
- [9] J.H.D Eland, R.J Squibb, R. Feifel et al. Double and triple ionisation of isocyanic acid. *Scientific Reports*, 10, 2020.
- [10] Kenneth S. Krane. *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ. United States, 1988.
- [11] Electron binding energies. [https://xdb.lbl.gov/Section1/Table\\_1-1a.htm](https://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-1a.htm). Besökt 2020-04-16.
- [12] J.C. Green & P. Decleva. Photoionization cross-sections: a guide to electronic structure. *Coordination Chemistry Reviews*, 249:209–228, 2005.
- [13] S. Zagorodskikh. *Single-photon multiple ionisation of atoms and molecules investigated by coincidence spectroscopy*. PhD thesis, Department of Physics and Astronomy, Molecular and Condensed Matter Physics, Uppsala University, 2016.
- [14] P. Linusson. *Single-photon multiple ionization processes studied by electron coincidence spectroscopy*. PhD thesis, Department of Physics, Stockholms Universitet, Stockholm, 2013.
- [15] J.H.D Eland & R. Feifel. *Double Photoionisation Spectra of Molecules*. Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford, OX2 6DP, UK, 2018.
- [16] J.H.D Eland, R. Molloy et al. Double photoionisation spectra of small molecules and a new empirical rule for double ionisation energies. *Chemical physics*, 335:49–54, 2007.

- [17] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. version 1.2.0. <https://avogadro.cc/>. Besökt 2020-05-08.
- [18] NIST notes on ionisation energies. <https://cccbdb.nist.gov/adiabatic.asp>. Besökt 2020-03-06.
- [19] J.H.D Eland. The photoelectron spectra of isocyanic acid and related compoundsn. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, A. 268:87–96, 1970.
- [20] E. Andersson. *Multi-Electron Coincidence Studies of Atoms and Molecules*. PhD thesis, Department of Physics and Astronomy, Uppsala Universitet, Uppsala, 2010.
- [21] NIST atomic spectra database. [https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl?spectra=He&limits\\_type=0&low\\_w=&upp\\_w=&unit=0&submit=Retrieve+Data&de=0&format=0&line\\_out=0&en\\_unit=1&output=0&bibrefs=1&page\\_size=15&show\\_obs\\_wl=1&show\\_calc\\_wl=1&unc\\_out=1&order\\_out=0&max\\_low\\_enrg=20&show\\_av=2&max\\_upp\\_enrg=60&tsb\\_value=0&min\\_str=&A\\_out=0&intens\\_out=on&max\\_str=&allowed\\_out=1&forbid\\_out=1&min\\_accur=&min\\_intens=&conf\\_out=on&term\\_out=on&enrg\\_out=on&J\\_out=on](https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl?spectra=He&limits_type=0&low_w=&upp_w=&unit=0&submit=Retrieve+Data&de=0&format=0&line_out=0&en_unit=1&output=0&bibrefs=1&page_size=15&show_obs_wl=1&show_calc_wl=1&unc_out=1&order_out=0&max_low_enrg=20&show_av=2&max_upp_enrg=60&tsb_value=0&min_str=&A_out=0&intens_out=on&max_str=&allowed_out=1&forbid_out=1&min_accur=&min_intens=&conf_out=on&term_out=on&enrg_out=on&J_out=on). Besökt 2020-02-19.
- [22] J. Andersson. *Multi-electron processes in atoms and molecules, Experimental investigations by coincidence spectroscopy*. PhD thesis, Department of Physics, Faculty of Sciece, Gothenburg University, Gothenburg, 2019.
- [23] W. C. Wiley & I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12):1150–1157, December 1955.
- [24] M. Wallner. Privat e-postkorrespondans, 2020.
- [25] C.I. Beard & B.P. Dailey. The Structure and Dipole Moment of Isothiocyanic Acid. *J. Chem. Phys*, 18:1437, 1950.
- [26] R.J Squibb. Privat e-postkorrespondans, 2020.
- [27] Mathworks curve fitting toolbox. <https://se.mathworks.com/products/curvefitting.html>. Besökt 2020-02-25.
- [28] Mathworks curve fitting toolbox, confidence and prediction bounds. <https://se.mathworks.com/help/curvefit/confidence-and-prediction-bounds.html>. Besökt 2020-02-25.
- [29] Mathworks curve fitting toolbox, fit. <https://se.mathworks.com/help/curvefit/fit.html#d118e32809>. Besökt 2020-02-25.
- [30] A. Sterling. Privat e-postkorrespondans, 2020.



# A Matlabkod

## A.1 Hämtar ut datapunkter

Användaren klickar på graf för att markera ut toppar med kända energier i ett referensspektrum.

```
1 function [peakPos] = peakSelector(IE,filePath,hny,BinNum,mat)
2 % Enter filePath as a string 'path/fileName'
3 % OBS CASE SENSITIVE -> 'DAn' != 'dan'
4 % Can handle the _DAn and .EVS filetypes' structure,
5 %
6 % IMPORTANT: When selecting peaks, start from the left and move to
7 % the right
8
9 %*****%
10 [ToFSep] = rawToToFev(filePath);
11 ToFEvents = [ToFSep(:,1);ToFSep(:,2)];
12
13 %*****%
14 % Some material specific information
15 if strcmp(mat,"O2")
16     if hny == 41 || hny == 40.81
17         % 41 eV O2 data too "squished together" to tell some peaks apart
18         numOfPeakGroups = 3;
19         peaksInGroup = [1;1;1];
20         disp(mat+": 3 groups, 1 in 1:st, 1 in 2:nd, 1 in 3:rd")
21     else
22         numOfPeakGroups = 3;
23         peaksInGroup = [4;3;5];
24         disp(mat+": 3 groups, 4 in 1:st, 3 in 2:nd, 5 in 3:rd")
25     end
26 elseif strcmp(mat,"Kr")
27     numOfPeakGroups = 4;
28     peaksInGroup = [3;4;3;2];
29     disp(mat+": 4 groups, 3 in 1:st, 4 in 2:nd, 3 in 3:rd, 2 in 4:th")
30 elseif strcmp(mat,"Ar")
31     numOfPeakGroups = 1;
32     peaksInGroup = 2;
33     disp(mat+": 1 groups, 2 peaks")
34 elseif strcmp(mat,"Ne")
35     numOfPeakGroups = 1;
36     peaksInGroup = 2;
37     disp(mat+": 1 group, 2 peaks")
38 elseif strcmp(mat,"Ne_Auger") %Handle the auger peak seperatly
39     numOfPeakGroups = 1;
40     peaksInGroup = 1;
41     disp(mat+": 1 peak")
42 else
43     disp("Please enter a valid substance, OBS CASE SENSITIVE")
44     peakPos = zeros(size(IE));
45     return
46 end
47
48
```

```

49
50 % Creates a histogram
51 N = histcounts(ToFEvents,BinNum);
52 ToF = linspace(min(ToFEvents), max(ToFEvents), BinNum);
53 % Plots ToF vs # of electrons)
54 figure;
55 plot(ToF,N)
56 % Allows the user to isolate the interesting data
57 title("Left-click the x-limits of the entire data set." + newline + ...
58       + hny + " eV photon energy.")
59 [lim0,~] = ginput(2);
60
61 % peakPos will be storing the x-values corresponding to the IE
62 peakPos = zeros(length(IE),1);
63 for i = 1:numOfPeakGroups
64 % Allows the user to zoom in on each of the peak-groups for better accuracy
65     xlim(lim0)
66     title("Left-click the x-limits of peak group nr " + i + newline + ...
67           + hny + " eV photon energy.")
68     [lim1,~] = ginput(2);
69     xlim(lim1)
70
71     for j = 1:peaksInGroup(i)
72 % Finds index of first zero in peakPos
73         [~,ind] = min((abs(peakPos))');
74
75         title(["Left-click on the peaks,only x-value matters.";...
76               "Group nr " + i + " of " + numOfPeakGroups; ...
77               "Peak nr " + j + " of " + peaksInGroup(i);...
78               + hny + " eV photon energy."])
79 % Saves the selected x-value
80         [peakPos(ind),~] = ginput(1);
81         xline(peakPos(ind));
82     end
83 end
84 xlim(lim0)
85 title(hny + " eV photon energy.")

```

## A.2 ”Invertera” histogram

Extraherar de händelser som gav upphov till histogrammet.

```

1 function [X] = Unbin_histogram(x,y)
2 y = round(y);
3 dx = diff(x);
4 X = [];
5 max_num = 2^32-1; %// Define maximum number
6
7 for i = 1:length(x)-1
8     out = (randi(max_num, floor(y(i)), 1) - 1) / (max_num - 1);
9     X = [X; x(i)+dx(i)*out];
10 end
11 end

```

### A.3 Hämtar kalibreringsparametrar

Anpassar parametrar, givet (flygtid) datapunkter från ett referensspektrum och respektive kända energier.

```
1 function [param, fitObject, gof] = calibParam(peaks, EkinRef)
2 %Gets the calibration parameters, fit object and the goodness of fit from
3 %the selected calibration peaks and the respektive kinetic energy reference
4 ft = fitype('D.^2./(x+t0).^2 + E0');
5 [fitObject, gof] = fit(peaks, EkinRef, ft, 'StartPoint', [6000,1,1]);
6 param = coeffvalues(fitObject);
7 end
```

### A.4 Konverterar flygtid till kinetisk energi

Konverterar mätdata, med hjälp av parametrar, till kinetiska energier.

```
1 function [Ekin] = ToFtoEnergy(ToF, param)
2 %Convets electron time of flight to kinetic energy using the calibration
3 %parameters:
4 % param = [D; t0; E0]
5 Ekinfkn = @(t) ( param(1).^2./(t+param(2)).^2 ) + param(3);
6 Ekin = Ekinfkn(ToF);
7 end
```