
”Interatomic Coulombic Decay”

Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus

Doktorarbeit
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt am Fachbereich Physik
der Johann-Wolfgang-Goethe-
Universität in Frankfurt am Main

von
Till Jahnke
aus Frankfurt am Main

Institut für Kernphysik Frankfurt
Frankfurt am Main im Mai 2005

DF1

vom Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. Aßmus

Gutachter: Prof. Dr. R. Dörner, Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking

Datum der Disputation: 4. Juli 2005

Denen, die niemals aufgehört haben, auf mich aufzupassen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Gebundene Atome	5
2.1.1	Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls . . .	12
2.1.2	Polarisation von Atomen und Van-der-Waals Bindung . .	15
2.2	Eigenschaften des Neondimers	17
2.3	Ionisations- und Zerfallsprozesse	21
2.3.1	Interaktion von Materie und Licht	21
2.3.1.1	Photoionisation	23
2.3.1.2	Photoionisation im molekularen Koordinaten- system	28
2.3.2	Auger-Zerfall	31
2.3.2.1	Auger-Zerfall im molekularen Koordinatensystem	34
2.3.3	Interatomic Coulombic Decay	37
2.3.3.1	Bisherige experimentelle Ansätze	41
2.3.4	Penning-Ionisation	43
3	Experimentelle Realisierung	47
3.1	Targetpreparation	50
3.1.1	Eigenschaften und Erzeugung eines Überschallgasstrahls	51
3.1.2	Erzeugung von Edelgas-Clustern	55
3.1.2.1	Theoretisch erreichbare Ne ₂ Ausbeute	56
3.1.2.2	Im Experiment erreichte Ne ₂ Ausbeute	59
3.2	Synchrotronstrahlung	61
3.3	Impulsspektroskopie	65

3.3.1	Orts- und zeitaufgelöster Teilchennachweis	66
3.3.2	Das verwendete Spektrometer	70
3.3.3	Signalverarbeitung und Datenaufnahme	75
4	Analyse der Rohdaten	81
4.1	Berechnung der Flugzeiten und Auftrefforte der Teilchen	82
4.2	Berechnung der Teilchenimpulse	86
4.3	Vorteile der koinzidenten Messung aller ionischen Fragmente	88
4.3.1	Berechnung der ionischen Relativimpulse	89
4.3.2	Rekonstruktion des Reaktionsortes	92
4.3.3	Zuordnung der Fragmentmassen und weitere Untergrundunterdrückung	93
5	Ergebnisse und Interpretation	97
5.1	Identifikation des ICD Prozesses	97
5.2	Winkelverteilungen	102
5.2.1	Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons	105
5.2.2	Winkelverteilung des ICD-Elektrons	109
5.2.3	Winkelverteilung der Ne^+ -Ionen	111
5.3	Weitere Ionisationskanäle des Dimers	113
5.3.1	Interatomarer TS1 im Dimer	113
5.3.2	ICD mit Anregung	118
5.4	Isotopische Dimere	123
5.5	Visualisierung der Grundzustandswellenfunktion des Dimers	125
5.6	Unterscheidung von $2^2\Sigma_g^+$ und $2^2\Sigma_u^+$ im Zwischenzustand	128
5.7	Weitere Spektren für Photonenenergien von 49.3 eV und 52.8 eV	134
5.7.1	Impulse und Energien	134
5.7.2	Winkelverteilungen	139
5.7.3	Identifikation unterschiedlich großer Beiträge des g - und u -Zwischenzustandes für verschiedene Photonenenergien	140
6	Zusammenfassung und Ausblick	145
6.1	Zusammenfassung	145
6.2	Ausblick	146

A Parameter des Experiments in der Übersicht	149
B Atomare Einheiten	151
C Erzeugung von Clustern verschiedener Edelgase	153
D Relativimpulse	157
E Bestimmung der Experimentparameter während der Analyse	159
Literatur	163
Index	170
Danksagung	175
Lebenslauf	179

*"You take the elevator to the top.
The next thing you know:
there you are standing on the edge.
And all the flashing lights and futile cries,
they're all for you now . . ."*

M. A. Patton

1. Einleitung

Was ist die größte wissenschaftliche Errungenschaft der letzten einhundert Jahre? Die Antwort auf diese Frage ist natürlich sehr subjektiv. Obwohl einen der Weg zum Doktorgrad prinzipiell zur Weitsichtigkeit eines *wissenschaftlichen Weltbürgertums* erzieht, fällt die Wahl auf eine Entdeckung der Physik und somit auf einen Bereich der eigenen Disziplin: die Entwicklung der Quantenmechanik lieferte einen der größten Sprünge im Verständnis dessen, was *des Pudels Kern ist*.

Ob sich die Entdecker der Quantenmechanik damals der Bedeutung ihrer neuen Sichtweise der Dinge dieser Welt in letzter Konsequenz bewusst waren? Vermutlich nicht. Ihre wissenschaftliche Tragweite ist immens und unumstritten, allerdings ist ein anderer Aspekt, der oftmals weniger Beachtung findet, für den Umgang des Menschen mit der modernen Physik von nicht minder großer Bedeutung:

Die Quantenmechanik ist in vielerlei Hinsicht kein sehr intuitives Gebilde.

Dies führt somit - neben dem großen Gewinn durch den Erfolg bei der Beschreibung der uns umgebenden Welt bis in sehr kleine Details - zu einem großen Verlust. Das gewonnene Wissen hinterlässt oftmals den forschenden Menschen mit einem Gefühl der *Uneindeutigkeit*. Dass dieser Eindruck nur im eigenen Kopf entsteht und das damit verbundene Gefühl von Unzulänglichkeit rein subjektiver Natur ist, versteht sich hierbei von selbst. Im Rahmen der Quantenmechanik sind viele Fragen, die dem alltäglichen Leben und dem vom Menschen erlebten Verständnis von Realität entspringen, irrelevant oder gar „verboten“. Die Überlegung ob ein Ding *Teilchen* oder *Welle* ist, ergibt sich für die Quantenmechanik nicht. Materie ist beides gleichzeitig, die Unterscheidung in *Welle* oder *Teilchen* wurzelt allein im intuitiven Ansatz des Menschen zur Beschreibung des wahrgenommenen Makrokosmos.

Ähnlich ist dies auch mit dem Folgenden: Es gibt einige Gesetze, die unumgänglich sind, zumindest aus der Sicht der die Natur bestimmenden Physik. Zum Beispiel bleibt die Energie eines abgeschlossenen Systems erhalten. Die Quantenmechanik liefert auch hier eine Ausnahme. Durch das Konzept eines „virtuellen Photons“ als Botschafter, der zwischen zwei Teilchen die Nachricht übermittelt, ob diese sich anziehen oder abstoßen sollen, ist ein sehr erfolgreiches, quantenmechanisches Modell geschaffen worden, das die Energieerhaltung nicht berücksichtigen muss. Dies wird ihm nachgesehen, zumindest wenn der Verstoß gegen dieses Grundgesetz nur von sehr kurzer Dauer ist und innerhalb eines Zeitfensters passiert, in dem die Quantenmechanik mit der „Unschärferelation“ eine genaue Bestimmung einiger der Eigenschaften des virtuellen Photons sowieso nicht erlaubt. Dieses virtuelle Photon ist einer der Hauptakteure der hier vorgestellten Arbeit.

Ist ein Atom angeregt, so kann es in der Regel seine Anregungsenergie durch ein gewöhnliches Photon abstrahlen. Dies ist schon lange bekannt. Etwas jünger - aber immerhin auch fast einhundert Jahre alt - ist die Erkenntnis, dass das Atom diese Energie auch durch das Aussenden eines seiner Elektronen abgeben kann. Dieser Sachverhalt trägt mit „Auger-Zerfall“ den Namen seines Entdeckers und es ist bekannt, dass sich seine Eigenschaften nicht dramatisch ändern, wenn sich das betrachtete Atom in der näheren Umgebung eines Artgenossen aufhält. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt werden, dass diese Annahme in manchen Fällen falsch ist. Vor nunmehr fast 10 Jahren wurde von der Heidelberger Forschungsgruppe um L. Cederbaum vorhergesagt, dass in Clustern - also sehr locker gebundenen Atomverbänden - etwas anderes passieren kann.

Doch zunächst zurück zum einfachen Atom. Für die meisten Atome und damit auch für das in dieser Arbeit untersuchte Element Neon gilt, dass der oben erwähnte Auger-Zerfall verboten ist, sobald die elektronische Anregung als Vakanz in einer der *mittleren* Schalen des Atoms vorliegt: Die im Atom vorhandene potentielle Energie ist in diesem Fall nicht ausreichend, um ein weiteres Elektron aus dem atomaren Potential herauszulösen; das Atom ist gezwungen sich strahlend abzuregen. Befindet sich allerdings das in der zuvor beschriebenen Manier gebeutelte Atom in der Umgebung eines anderen Atoms, so zeigen die Vorhersagen und auch die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit, dass der Fluoreszenz-Zerfall umgangen wird: Im angeregten Atom füllt ein Elektron einer äußeren Schale die Vakanz. Die hierbei freiwerdende Energie wird daraufhin in Form eines virtuellen Photons an das *benachbarte* Atom übertragen und löst aus diesem atomaren Nachbar ein Elektron aus einer äußeren Schale heraus.

Dieser Prozess trägt den Namen „Interatomic Coulombic Decay“, und er wurde mit Hilfe von Multikoinzidenzimpulsspektroskopie (COLTRIMS) im Rah-

men dieser Arbeit an einem Neondimer eindeutig nachgewiesen und untersucht.

*"I chose the quiet life,
a handshake with carbon monoxide.
No alarms and no surprises,
sorry."*

T. Yorke

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Gebundene Atome

Dem heutigen Wissensstand nach kommen in der Natur 90 verschiedene „Atomsorten“ vor, die im Periodensystem der Elemente entsprechend ihrer chemischen Eigenschaften angeordnet sind. Dabei treten in der uns umgebenden Welt nur Edelgase als einzelne Atome auf, alle anderen Stoffe liegen in Form von mehratomigen Molekülen oder als kondensierte Materie vor. Atome können demnach mit anderen Atomen Bindungen eingehen. Dies geschieht immer dann, wenn der gebundene Zustand energetisch günstiger ist, als der Zustand der getrennten Teilchen. Hierdurch wird zunächst impliziert, dass sich die potentielle Energie des System mit dem internuklearen Abstand der beteiligten Atome ändert. Für unendlich großen Abstand, das System ist nicht gebunden, beträgt die Energie null, nähern sich die Atome einander, verringert sich die gemeinsame Energie: die Elektronenhülle des einen Atoms wird vom Kern des jeweils anderen Atoms angezogen. Nach dem Unterschreiten eines bestimmten Abstandes steigt die potentielle Energie wieder an, da mit zu starker Annäherung nun die Abstoßung der beiden Kerne überwiegt. Trägt man die potentielle Energie in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand auf, so nennt sich diese Darstellung „Korrelationsdiagramm“. Ein solches ist z.B. in Kap. 2.2, Abb. 2.7 für das Neondimer gezeigt. Für ein zweiatomiges System erhält man eine Potentialkurve, für einen Verband aus mehreren Atomen ergibt sich analog, da die potentielle Energie des Systems von der Lage aller Atome abhängt, eine Potentialfläche bzw. Potentialhyperfläche.

In einem begrenzten Bereich internuklearer Abstände lässt sich das so entstandene Potential oftmals gut durch das eines harmonischen Oszillators annäheren. Wie aus den Grundvorlesungen der Quantenmechanik bekannt ist, treten in einem solchen Potential Eigenzustände diskreter Energie auf [Jel88]. Da sich im hier betrachteten Fall die potentielle Energie in Abhän-

gigkeit vom Abstand der Nukleonen ändert, lassen sich diese Eigenzustände molekularen Schwingungen zuordnen. Dies ist einleuchtend, da ein Molekül im Vergleich zum Atom weitere Freiheitsgrade besitzt. Neben der gerade erwähnten Fähigkeit zu vibrieren, ergibt sich für ein Molekül außerdem offensichtlich auch die Möglichkeit zur Rotation. Die Energie, die nötig ist eine Rotationsanregung zu bewirken, ist hierbei gewöhnlicherweise drei Größenordnungen kleiner als die zur Anregung einer Vibration. Zum Wechsel in einen benachbarten Vibrationszustand bedarf es einige 10 bis 100 meV Energie und somit nur einen Bruchteil der Energie einer vom Atom bekannten elektronischen Anregung.

Wie die Abbildungen 2.1 und 2.7 sehr deutlich machen, ist selbst für den Grundzustand eines Moleküls ein harmonisches Potential nur sehr bedingt zur Beschreibung des realen Potentials einsetzbar. Besonders für höhere Vibrationszustände sind die Abweichungen drastisch. Ein nächster Schritt hin zu einer realistischeren Näherung erfolgt daher durch den Einsatz des sogenannten „Morse-Potentials“:

$$V(R) = D_0 [(1 - \exp(-\beta(R - R_0)))^2 - 1] \quad (2.1)$$

Hierdurch wird der asymmetrische Charakter des realen Potentials reproduziert und ein weiterer Vorteil ist, dass sich die Schrödinger-Gleichung für das Morse-Potential immer noch analytisch lösen lässt. Die Wellenfunktion eines Oszillators in einem Morse-Potential ergibt sich hierbei zu [Her04]:

$$\chi_{\nu=n}(R) = N_n \exp\left(-\frac{\xi}{2}\right) \xi^{j-n} L_n^{2(j-n)}(\xi), \quad (2.2)$$

wobei die folgenden Abkürzungen verwendet wurden:

$$\xi = (2j + 1) \exp(-\beta(R - R_0)) \quad (2.3)$$

$$j = \frac{\sqrt{2M_{red}D_0}}{\beta\hbar} - \frac{1}{2} \quad (2.4)$$

$$N_n = \sqrt{\frac{2\beta(j-n)n!}{\Gamma(2j-n+1)}} \quad (2.5)$$

$$L_n^\alpha(\xi) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{k!(n-k)!\Gamma(k+\alpha+1)} \xi^k \quad (2.6)$$

$L_n^\alpha(\xi)$ sind die „Laguerre-Polynome“, Γ ist die Gamma-Funktion.

Berechnet man mit diesen Wellenfunktionen die Energieeigenwerte der Vibrationslevels im Morse-Potential, so erhält man als Lösung den gewohnten Ausdruck für die Energieniveaus im harmonischen Potential mit einem zusätzlichen quadratischen Term:

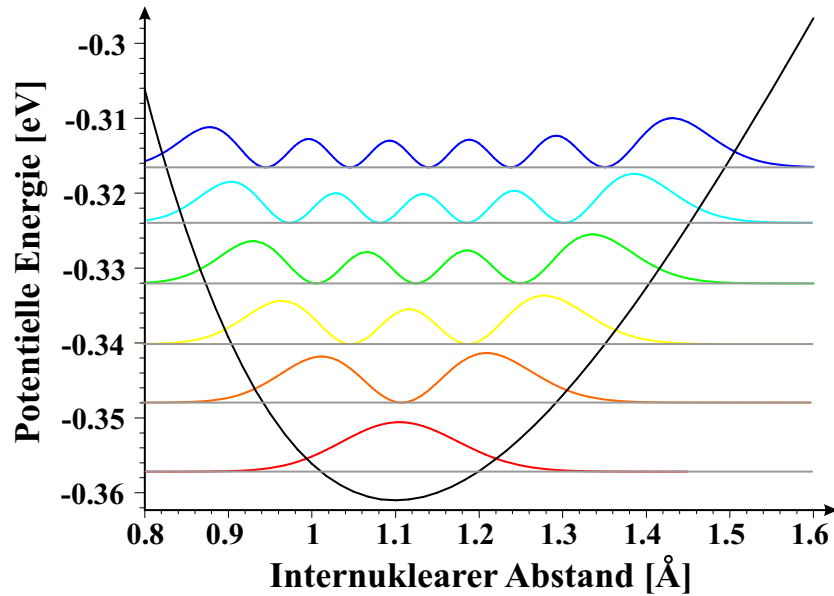


Abbildung 2.1: Morse-Potential am Beispiel von CO. Dargestellt ist das Potential des Moleküls nach der K-Ionisation des Sauerstoffatoms mit dem Betragsquadrat des Kernanteils der ersten fünf Vibrationswellenfunktionen gemäß Gl. 2.2.

$$E(n) = -D_0 + \hbar\beta\sqrt{\frac{2D_0}{M_{red}}}(n + 1/2) - \frac{\hbar^2\beta^2}{2M_{red}}(n + 1/2)^2 \quad (2.7)$$

Dass der Unterschied zwischen einem harmonischen Potential und einem Morse-Potential sogar für den Grundzustand von Wasserstoffmolekülen eine messbare Rolle spielt, zeigen kürzlich veröffentlichte Arbeiten von Weber *et al.* [Web04], in denen das Betragsquadrat des Kernanteils der Grundzustandswellenfunktion experimentell visualisiert wurde.

Bisher wurde nur der Einfluss des Abstandes der Atomkerne auf das gebundene System betrachtet. Die atomaren Orbitale erfahren allerdings bei einer Bindung zu einem Molekül ebenfalls große Veränderungen. Die einfachste (und dennoch sehr erfolgreiche) Methode molekulare Orbitale Ψ zu konstruieren, besteht in der linearen Kombination der atomaren Orbitale ϕ_n der beteiligten Atome¹

$$\Psi = \sum_n c_n \phi_n \quad (2.8)$$

Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung erhält man so mit dem molekularen Hamilton-Operator \hat{H} am Beispiel eines diatomaren Moleküls:

$$\hat{H}(c_A\phi_A + c_B\phi_B) = E(c_A\phi_A + c_B\phi_B) \quad (2.9)$$

¹Die Abkürzung hierfür ist „LCAO“ (linear combination of atomic orbitals).

und nach Umformung [Ger05] das lineare Gleichungssystem

$$c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - E \cdot S) = 0 \quad (2.10)$$

$$c_A(\beta - E \cdot S) + c_B(\alpha_A - E) = 0, \quad (2.11)$$

mit den Abkürzungen

$$\alpha_A = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\vec{r} \quad \alpha_B = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\vec{r} \quad S = \int \phi_A^* \phi_B d\vec{r} \quad \beta = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\vec{r}.$$

Wäre \hat{H} der atomare Hamilton-Operator, so ergäben die Größen α_A und α_B gerade die Energie des Elektrons in den Zuständen ϕ_A bzw. ϕ_B . Tatsächlich handelt es sich hierbei um die Energie des Elektrons, allerdings ist diese durch die Anwesenheit des zweiten Atoms leicht verschoben. Sowohl β als auch S sind nur dann von null verschieden, wenn sich die atomaren Orbitale ϕ_A und ϕ_B überlappen. Löst man nun das Gleichungssystem 2.11 auf, so erhält man eine nichttriviale Lösung für die beiden Energiewerte $E_{+,-}$ ²:

$$E_{+,-} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (2.16)$$

Es ergeben sich somit aus den ursprünglich entarteten, atomaren Energieeigenwerten zwei unterschiedliche Energieeigenwerte, die einem bindenden Ψ_+ und einem antibindenden Orbital Ψ_- zugeordnet werden. Es zeigt sich mit dieser Lösung außerdem, dass der Energieunterschied zwischen dem molekularen und dem atomaren Orbital zu einem großen Teil vom Überlapp

²Hier hat eine weitere Vereinfachung stattgefunden: das betrachtete Molekül ist homonuklear. Um die Grundzüge und die physikalische Bedeutung zu verdeutlichen bietet sich diese Einschränkung an, allerdings sei hier kurz der Vollständigkeit halber die Lösungen für heteronukleare Moleküle erwähnt:

$$E_{bind} = \alpha_A - \frac{(\beta - \alpha_A S)^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (2.12)$$

$$E_{anti} = \alpha_B + \frac{(\beta - \alpha_B S)^2}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (2.13)$$

Mit den noch unnormierten Wellenfunktionen:

$$\Psi_{bind} = c_A \left(\phi_A + \frac{\alpha_A S - \beta}{\alpha_B - \alpha_A} \phi_B \right) \quad (2.14)$$

$$\Psi_{anti} = c_A \left(\phi_A - \frac{\alpha_A S - \beta}{\alpha_B - \alpha_A} \phi_B \right) \quad (2.15)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wurde hierbei angenommen, dass Atom A das elektronegativere Atom sei, und dass die molekularen Energien nur gering von den atomaren Energieeigenwerten abweichen.

der beiden atomaren Orbitale abhängt. Kehrt man nun explizit zurück zur ursprünglichen Darstellung der Orbitale als Linearkombination, erhält man durch Einsetzen und Normierung die beiden zugehörigen Wellenfunktionen:

$$\Psi_+ = \frac{1}{2(1+S)}(\phi_A + \phi_B) \quad (2.17)$$

$$\Psi_- = \frac{1}{2(1-S)}(\phi_A - \phi_B) \quad (2.18)$$

Einige Beispiele solcher Orbitale sind in Abb. 2.2 dargestellt, wobei hierfür einfache Wasserstofforbitale aus [May97] kombiniert wurden.

Ein Molekül bricht die vom Atom gewohnte Isotropie des Raumes. Hieraus ergeben sich auch im Rahmen der LCAO im Vergleich zu atomaren Systemen gleich mehrere Unterschiede bei der Beschreibung eines Moleküls. Die von Atomen gewohnten Quantenzahlen stellen in einem molekularen Verbund keine guten Quantenzahlen mehr dar und sind somit keine Erhaltungsgrößen. Vielmehr ist die Quantisierung eines Moleküls durch die Verbindungsachse seiner beiden Kerne gegeben. Auch die Bezeichnungen für die Konfiguration eines molekularen Orbitals ändern sich. Die Projektion des Drehimpulses auf die Molekülachse wird mit λ benannt, wobei den Zahlenwerten $0, 1, 2, \dots$ kleine griechische Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ zugeordnet werden. Dem Termsymbol eines molekularen Orbitals wird noch die Hauptquantenzahl und der Gesamtdrehimpuls der beiden atomaren Orbitale vorangestellt. Zwei atomare $1s$ Orbitale koppeln somit im Molekül zu $1s\sigma$, während ein $1s$ und ein $2p$ Orbital, je nach Projektion des Drehimpulses des p -Orbitals, prinzipiell zu $2p\sigma$ oder $2p\pi$ koppeln können. Das letztgenannte Orbital sollte nur das Prinzip der Termbezeichnung verdeutlichen, da es in der Natur nicht vorkommen kann³. Betrachtet man Gl. 2.11, so sieht man, wie bereits zuvor erwähnt wurde, dass nur dann eine nichttriviale Lösung vorliegt, wenn die beteiligten Orbitale überlappen. Es zeigt sich nun, dass dies nur der Fall ist, wenn die atomaren Wellenfunktionen ϕ_A und ϕ_B bezüglich der Molekülachse die gleiche Symmetrie aufweisen, da ansonsten $S = 0$ und somit auch $\beta = 0$ ist. Betrachtet man die Definition von $S = \int \phi_A^* \phi_B$, so sieht man, dass der Fall $S = 0$ gerade bedeutet, dass die beiden Funktionen orthogonal zueinander sind und somit keinen Überlapp besitzen. Während das s -Orbital aus dem vorangegangenen Beispiel symmetrisch bezüglich der Molekülachse ist, ist ein $p_{x,y}$ -Orbital (und somit ein p -Orbital, das $\lambda \neq 0$ besitzt) antisymmetrisch, so dass eine Kombination von s und $p_{x,y}$ in der Realität nicht stattfindet.

Analog zu den Bezeichnungen beim Atom wird der Gesamtzustand eines Moleküls durch große griechische Buchstaben beschrieben. Vollbesetzte Orbita-

³Sie kommen in der Natur nur in langsamen Stößen zweier Atome vor, bei denen sich kurzzeitig Quasimoleküle ausbilden [Schm00].

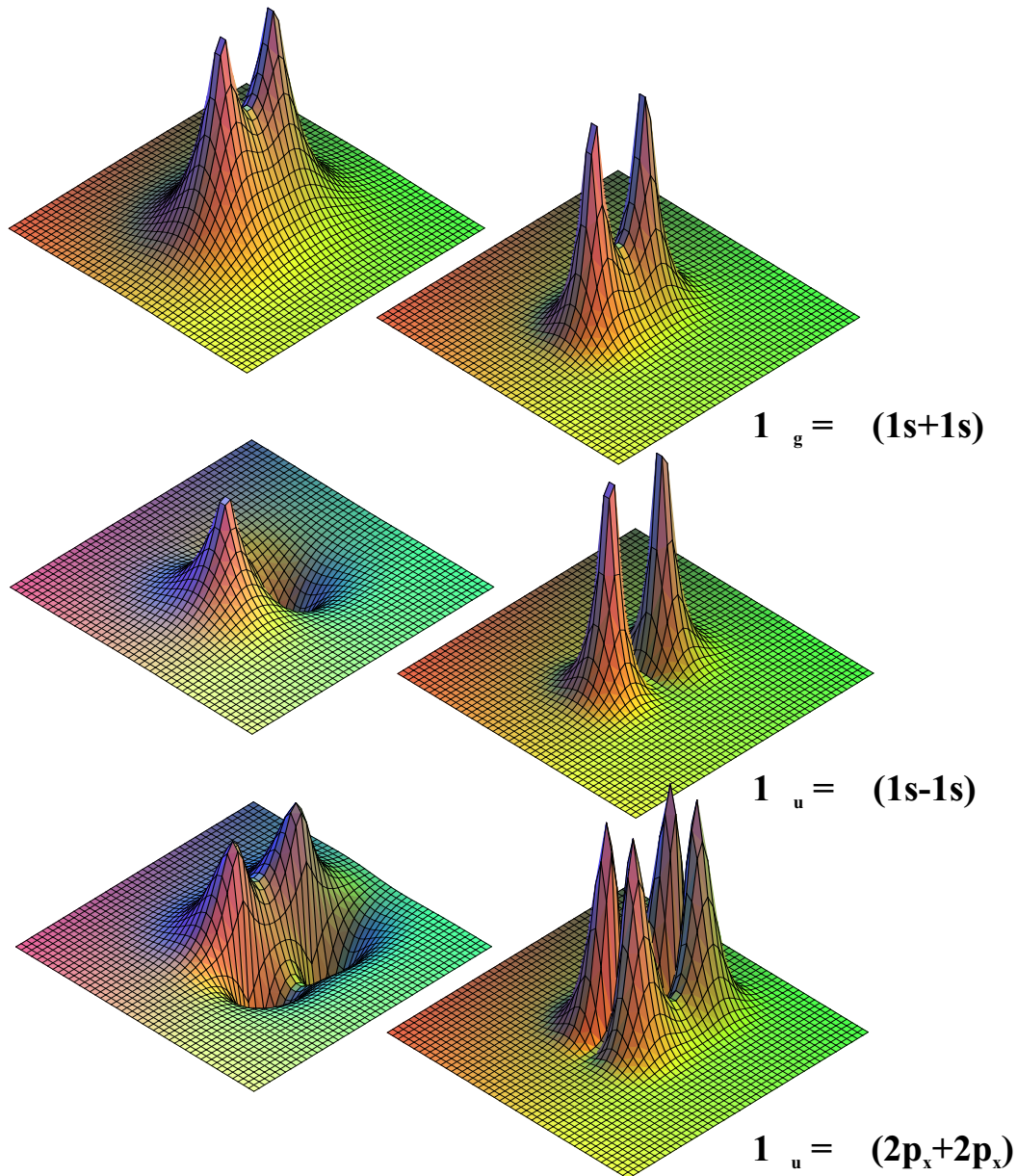


Abbildung 2.2: Drei Beispiele für molekulare Orbitale, die als Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen entstehen. Links ist die Wellenfunktion, rechts das Betragsquadrat dargestellt. Das obere und das untere Orbital sind bindend, das mittlere ist antibindend. Zur Berechnung wurden einfache Wasserstoffwellenfunktionen gemäß [May97] verwendet.

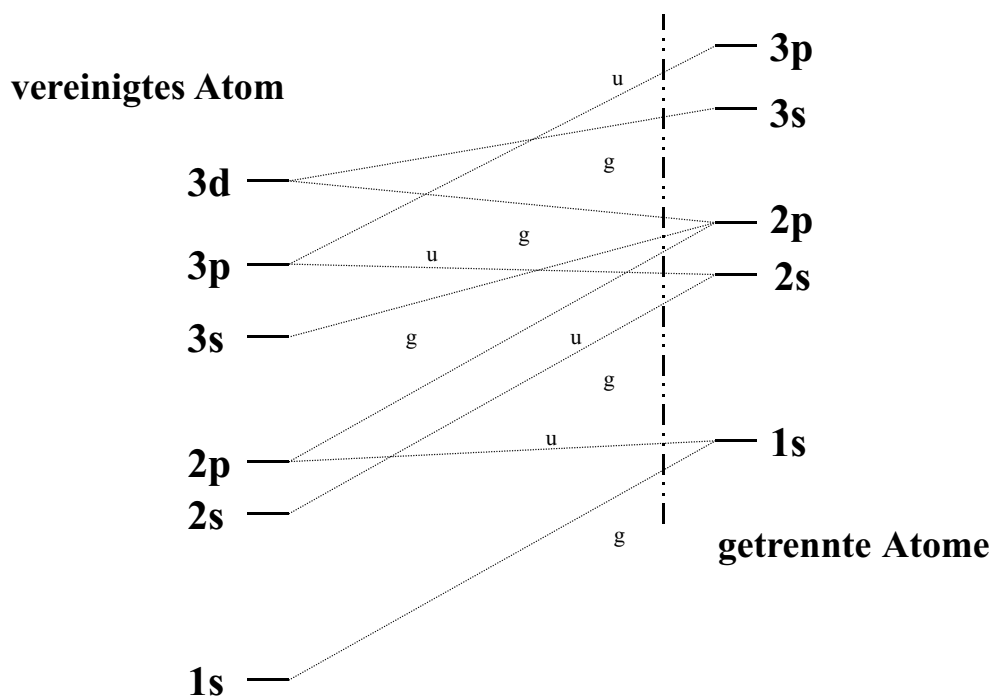


Abbildung 2.3: Schema eines Korrelationsdiagramms eines homonuklearen Moleküls (nach [Ger05]). Gezeigt ist, wie die atomaren Orbitale koppeln. Die senkrechte Linie symbolisiert den in der Regel in der Realität vorliegenden Gleichgewichtsabstand, so dass dort die energetische Reihenfolge der verschiedenen Orbitale abgelesen werden kann.

le^4 gehen auch hier nicht in die Betrachtung des Gesamtzustandes ein, und es wird im Allgemeinen folgende Nomenklatur verwendet:

$$X^{(2\Sigma+1)}\Lambda_{g,u}^{+,-}$$

Mit X wird die Hauptquantenzahl angegeben, wobei sich je nach Schreibweise entweder gewöhnliche Zahlen $1, 2, 3, 4, \dots$ oder die Bezeichnungen X, A, B, C, \dots eingebürgert haben. Darauf folgt hochgestellt die Spinnmultiplizität des Zustandes mit dem Gesamtelektronenspin Σ , die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Molekülachse Λ als $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ und die Bezeichnung $+$ oder $-$, die das Verhalten des Zustandes bei Spiegelung an der Molekülachse beschreibt. Für homonukleare Verbände wird zudem noch in g und u unterschieden, so dass dort die Parität, also das Verhalten der Wellenfunktion bei Inversion am Ladungsschwerpunkt, notiert ist. Dass sich auch die Parität und somit der Symmetriecharakter der Wellenfunktion explizit auf das Bindungsverhalten eines Zustandes auswirkt, sei im folgenden noch kurz gezeigt:

Als Ausgangspunkt dienen zunächst zwei voneinander getrennte, gleiche Atome in den Zuständen $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$. Ihre Energieeigenwerte ergeben sich

⁴Ein molekulares Orbital kann (wie ein atomares Orbital) zwei Elektronen unterschiedlichen Spins beherbergen.

mit der stationären Schrödinger-Gleichung zu $\hat{H}|\Psi_1\rangle = E_0|\Psi_1\rangle$ bzw. $\hat{H}|\Psi_2\rangle = E_0|\Psi_2\rangle$.

Werden die Atome nun in einen Abstand gebracht, in dem sie das Potential des jeweils anderen Atoms beeinflusst, findet die Kopplung der beiden Systeme statt. Da das gemeinsame Potential symmetrisch bezüglich des Koordinatenursprungs ist, muss das ganze System invariant unter Anwendung der Paritätsoperation sein. Die neuen Basiszustände des gemeinsamen Hamilton-Operators lassen sich aus den Zuständen der beiden ursprünglichen Atome so konstruieren, dass sie sowohl Eigenfunktionen des Hamiltonoperators als auch des Paritätsoperators darstellen:

$$|\Psi_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) \quad |\Psi_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1\rangle - |\Psi_2\rangle)$$

Hierdurch entsteht aus der symmetrischen Linearkombination der Zustand $|\Psi_g\rangle$ „gerader“ Parität und aus der antisymmetrischen Kombination der Zustand $|\Psi_u\rangle$ „ungerader“ Parität. Dass es sich hierbei nicht nur um ein mathematisches Konstrukt handelt, zeigt sich, wenn man die Energieeigenwerte der beiden Zustände berechnet. Der Hamilton-Operator ist im Vergleich zum Fall der getrennten Potentiale nun um einen Anteil, der durch die Kopplung verursachten Wechselwirkungsenergie entspricht, erweitert:

$$(\hat{H} + \hat{H}_W)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.19)$$

Behandelt man den Wechselwirkungsanteil im Rahmen einer Störungsrechnung, so erhält man für die beiden neuen Basiszustände die Energien [May97]:

$$\langle\Psi_g|\hat{H}_W|\Psi_g\rangle = \delta E - \Delta E \quad \text{und} \quad \langle\Psi_u|\hat{H}_W|\Psi_u\rangle = \delta E + \Delta E \quad (2.20)$$

Während die beiden Zustände $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$ energetisch entartet waren, ist diese Entartung im gekoppelten Fall nun aufgehoben. Die Energie des Systems verschiebt sich im Vergleich zum ungestörten Fall um einen Betrag δE und ist außerdem für die symmetrische Basisfunktion um ΔE erniedrigt und im Falle des antisymmetrischen Zustandes um ΔE erhöht. Das so konstruierte Molekül hat somit je nach Symmetriecharakter seines Zustandes eine unterschiedliche Energie.

2.1.1 Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls

Um ein Molekül mit Hilfe der Quantenmechanik zu beschreiben bedient man sich (wie bereits im letzten Abschnitt geschehen) der Schrödinger-Gleichung.

Unter Vernachlässigung der Spineigenschaften der Elektronen und Atomkerne erhält man so eine exakte Beschreibung des Moleküls mit:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.21)$$

Betrachtet man ein ruhendes Molekül, das aus K Atomen der Masse M_k , Ladung Z_k und N Elektronen der Masse m und Ladung $-e$ besteht, so hat der Hamilton-Operator \hat{H} die folgende Form:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.22)$$

\hat{H} setzt sich aus der Summe des Operators der potentiellen Energie \hat{V} und des der kinetischen Energie \hat{T} aller beteiligten Teilchen zusammen. In die Beschreibung der potentiellen Energie gehen 1. die Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen, 2. die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen und 3. die Anziehung zwischen den Kernen und den Elektronen ein:

$$\hat{V} = \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ke} \quad (2.23)$$

Mit den Ortsvektoren der Kerne \vec{R}_k und der Elektronen \vec{r}_i erhält man nach der Definition der Abstände als

$$R_{k,k'} = |\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|, \quad r_{i,k} = |\vec{r}_i - \vec{R}_k|, \quad r_{i,i'} = |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}| \quad (2.24)$$

die ausgeschriebene Form:

$$\hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{k>k'} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'} \sum_{i'=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right) \quad (2.25)$$

Es zeigt sich allerdings, dass die Schrödinger-Gleichung in dieser Form schon für das H_2^+ Molekül, das nur aus zwei Protonen und einem Elektron besteht, nicht analytisch lösbar ist. Um die Eigenschaften von Molekülen dennoch berechnen zu können, ist es daher nötig, Näherungen einzuführen. Aufgrund der großen Masseunterschiede zwischen den Kernen und den Elektronen des Moleküls, bewegen sich für Impulse gleicher Größenordnung die Kerne sehr viel langsamer als die Elektronen. Auf der Zeitskala der Kerndynamik passt sich die Elektronenhülle somit nahezu instantan an eine Änderung der Kernkonfiguration an. Es existiert daher für jede Kernkonfiguration R eine passende Elektronenverteilung im Energiezustand $\langle n|$ mit der Wellenfunktion $\phi_n^R(\vec{r})$.

Da die kinetische Energie der Kerne im Vergleich zu der der Elektronen klein ist, kann außerdem der o.g. Ansatz im Rahmen einer Störungsrechnung formuliert werden. Der Hamilton-Operator setzt sich dann aus einer Summe des Hamilton-Operators \hat{H}_0 , der das Molekül als starres Kerngerüst beschreibt,

und des Anteils \hat{H}' , der die kinetische Energie der Kerne beinhaltet, zusammen. Die Lösungsfunktionen $\phi_n^R(\vec{r})$ der ungestörten Schrödinger-Gleichung mit \hat{H}_0 als Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0 \phi_n^R(\vec{r}) = E_n^R \phi_n^R(\vec{r}) \quad (2.26)$$

liefern nach der Bildung des Absolutquadrats die elektronische Ladungsverteilung des Moleküls mit der starren Kernkonfiguration R im Zustand $\langle n|$ mit der Energie E_n^R .

Wählt man nun die Lösungsfunktionen $\phi_n^R(\vec{r})$ so, dass sie ein vollständiges, orthonormales Funktionensystem bilden, dann lässt sich jede Lösungsfunktion der allgemeinen Schrödinger-Gleichung durch eine unendliche Reihe nach diesen Funktionen entwickeln. Ein möglicher Lösungsansatz von 2.21 findet sich mit:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R}) \phi_m^R(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung

$$(\hat{H} - E) \sum_m \chi_m(\vec{R}) \phi_m^R(\vec{r}) = 0 \quad (2.28)$$

erhält man nach Umformung [Dem03]:

$$(E_n^R + \hat{H}') \chi_n(\vec{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\vec{R}) = E \chi_n(\vec{R}) \quad (2.29)$$

Die Abkürzung c_{nm} stellt hierbei das Kopplungsmatrixelement dar, das die Kopplung verschiedener elektronischer Zustände ϕ_n und ϕ_m des Moleküls durch die Kernbewegung beschreibt:

$$c_{nm} = \int \phi_n^* H' \phi_m d\vec{r} - \frac{\hbar^2}{2} \left(\int \phi_n^* \sum_k \frac{1}{M_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \phi_m d\vec{r} \right) \frac{\partial}{\partial R_k} \quad (2.30)$$

In Verbindung mit 2.26 bekommt man so ein zu 2.21 äquivalentes, gekoppeltes Gleichungssystem für die elektronischen Wellenfunktionen $\phi_n^R(\vec{r})$ und die Kernwellenfunktionen $\chi_n(\vec{R})$, das - bis auf die Näherung der adiabatischen Anpassung der Elektronenhülle an das schwingende Kerngerüst - das Molekül exakt beschreibt:

$$\hat{H}_0 \phi_n^R(\vec{r}) = E_n^R \phi_n^R(\vec{r}) \quad (2.31)$$

$$\hat{H}' \chi_n(\vec{R}) + \sum_m (c_{nm} \chi_m(\vec{R})) = (E - E_n^R) \chi_n \quad (2.32)$$

In vielen Fällen ist allerdings bereits die sogenannte "Born-Oppenheimer-Näherung" ausreichend gut um eine Fragestellung zu beantworten. Innerhalb

dieser Näherung werden alle Koeffizienten $c_{nm} = 0$ gesetzt. Die Kopplung zwischen der Kernbewegung und der elektronischen Konfiguration des Moleküls wird also vollständig vernachlässigt, so dass die Gleichungen 2.31 und 2.32 ebenfalls entkoppeln und die folgende vereinfachte Form annehmen:

$$\hat{H}_0 \phi_n(\vec{r}) = E_n \phi_n(\vec{r}) \quad (2.33)$$

$$(\hat{T}_K + E_n) \chi_{n,i}(\vec{R}) = E_{n,i} \chi_{n,i}(\vec{R}) \quad (2.34)$$

Auch wenn diese Näherung einen sehr drastischen Eindruck macht, so findet sie tatsächlich in den meisten Untersuchungen Anwendung. Photoionisation und auch viele molekulare Zerfallsprozesse können im Rahmen der Born/Oppenheimer-Näherung sehr gut beschrieben werden.

Fälle, in denen die Born/Oppenheimer-Näherung unzureichend ist, treten meist in Verbindung mit (vermiedenen) Kreuzungen im Korrelationsdiagramm auf [Hat76]. An solchen Punkten, an denen sich dem Namen entsprechend mehrere Potentialkurven schneiden⁵, kann sich allein aufgrund der Kerndynamik der elektronische Zustand des Moleküls ändern. Ein konkretes Beispiel hierzu findet sich mit der Erzeugung quasimolekularer Zwischenzustände in langsamen Ion/Atom-Stößen [Schm00].

2.1.2 Polarisation von Atomen und Van-der-Waals Bindung

Die bisherigen Betrachtungen in diesem Kapitel bezogen sich implizit auf zwei kovalent gebundene Atome, auf den Fall also, dass die Bindung durch überlappende Elektronenorbitale erzeugt wird. Bei großen Kernabständen spielt dieser Beitrag allerdings eine immer geringere Rolle und das molekulare Potential erhält Beiträge, die durch die Polarisation seiner Atome entstehen. In diesen Abstandsbereich kann man das Potential durch klassische Methoden wie zum Beispiel durch eine Multipolentwicklung der Ladungsverteilung der Atome gut beschreiben.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit ist die Bindungsfähigkeit zweier neutraler Atome im Falle von Cluster-Bildung von Interesse. Da in diesem Fall ebenfalls die Bildung von molekularen Orbitalen eine untergeordnete Rolle spielt, lässt sich die Wechselwirkung zwischen den Atomen hierbei ebenfalls im Rahmen einer Multipolentwicklung untersuchen. Betrachtet man die einzelnen Terme der Multipolentwicklung, so ist für ein neutrales Atom erst der Term dritter Ordnung von null verschieden. In die beiden ersten Terme gehen

⁵Im Falle einer „vermiedenen Kreuzung“ ist dies gerade nicht die richtige Beschreibung, allerdings verhält sich (vereinfacht ausgedrückt) das System an diesen Stellen trotzdem so wie oben beschrieben. Mehr Details hierzu finden sich in [Hat76, Schm00].

die Ladung des Atoms sowie sein permanentes Dipolmoment ein, so dass diese Terme für ein neutrales Atom wegfallen [Dem03] und die Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Atomen durch induzierte Momente erzeugt wird.

Ein neutrales Atom hat im zeitlichen Mittel kein elektrisches Dipolmoment. Zu jedem festen Zeitpunkt findet man jedoch ein *momentanes* Dipolmoment, dessen Richtung sich andauernd ändert. Die potentielle Energie E_{pot} eines Teilchens mit einem Dipolmoment im elektrischen Feld \vec{E} ist gegeben durch:

$$E_{pot} = -\vec{\mu}\vec{E} \quad (2.35)$$

Es gibt somit Ausrichtungen des Dipols, die energetisch günstiger sind als andere: Befindet sich das Atom in einem externen elektrischen Feld, entsteht hierdurch ein induziertes Dipolmoment $\vec{\mu}$, das proportional zur elektrischen Feldstärke ist:

$$\vec{\mu} \propto \vec{E} \quad (2.36)$$

Das momentane Dipolmoment eines neutralen Atoms $\vec{\mu}$ bewirkt ein Potential ϕ [Jel86]:

$$\phi = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}_0}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.37)$$

und somit ein elektrisches Feld \vec{E} :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi = \frac{3(\vec{\mu}\vec{r}_0)\vec{r}_0 - \vec{\mu}}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (2.38)$$

wobei in beiden Fällen \vec{r}_0 der Einheitsrichtungsvektor ist.

Näheren sich zwei neutrale Atome A und B einander an, induzieren sie aufgrund dieses Feldes am jeweils anderen Atom ein Dipolmoment. Somit entsteht zwischen zwei neutralen Atomen ein bindendes Potential, das mit der sechsten Potenz des Abstandes zwischen den beiden Atomen abfällt:

$$E_{pot}(R) = -\vec{\mu}\vec{E} \propto -E^2 \propto -\frac{1}{R^6} \quad (2.39)$$

Die durch gegenseitige Induktion verursachte Wechselwirkungsenergie zwischen zwei neutralen Atomen ohne permanentes Dipolmoment nennt sich Van-der-Waals-Wechselwirkung.

Betrachtet man das reale Potential zwischen zwei Van-der-Waals-gebundenen Atomen, so zeigt sich allerdings, dass im Bereich größerer Abstände noch Multipolterme höherer Ordnung berücksichtigt werden müssen. So wird das reale Potential in der Regel sehr gut durch das „Lennard-Jones-Potential“ beschrieben [Dem03]:

$$E_{pot}(R) = 4\epsilon \left(\frac{\rho_1}{R^{12}} - \frac{\rho_2}{R^6} \right) \quad (2.40)$$

Die beiden Konstanten ϵ und ρ sind hierbei abhängig von den beiden wechselwirkenden Atomen. Für Cluster aus gleichen Atomen gilt $\rho_1 = \rho_2$. Entsprechende Werte von ϵ und ρ für verschiedene Edelgase sind in Tab. 2.1 aufgeführt. Der Potentialverlauf für einige Edelgasdimere ist in Abb. 2.4 dargestellt.

	Neon	Argon	Krypton	Xenon
ϵ [eV]	$3.121 \cdot 10^{-3}$	$10.42 \cdot 10^{-3}$	$14.04 \cdot 10^{-3}$	$19.97 \cdot 10^{-3}$
ρ [Å]	2.74	3.40	3.65	3.98

Tabelle 2.1: Die Werte von ϵ und ρ für verschiedene Edelgase.

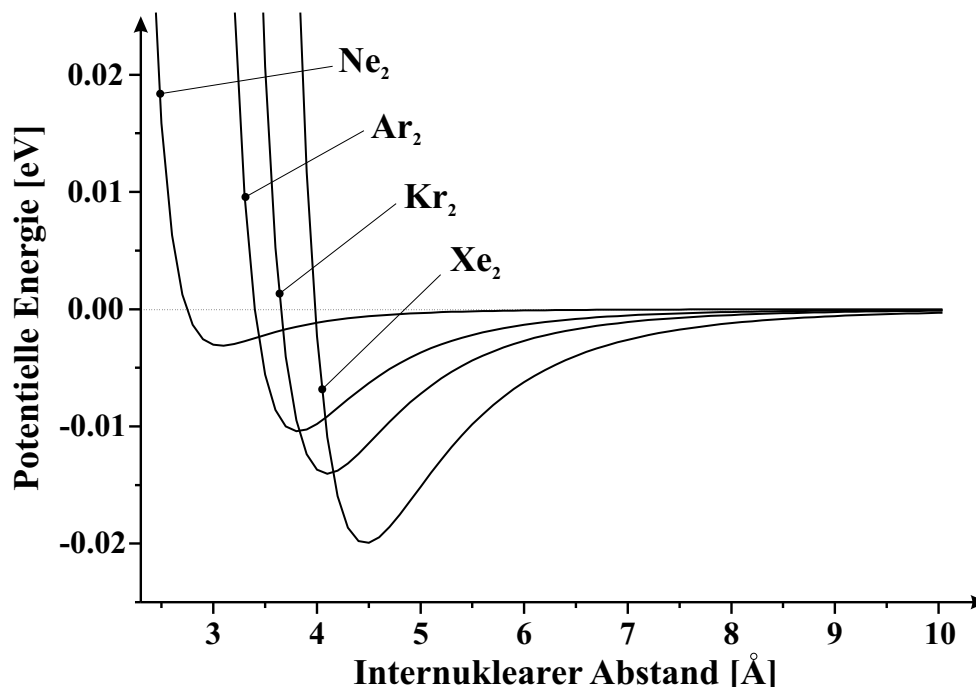


Abbildung 2.4: Beispiele für Lennard-Jones-Potentiale von verschiedenen Edelgasen.

2.2 Eigenschaften des Neondimers

Zwei Neonatome können in einem mittleren internuklearen Abstand von 3.1 Å ein Van-der-Waals-gebundenes Cluster bilden [Wüe03]⁶. Der Grundzustand des Dimers ist ein $1^1\Sigma_g^+$ -Zustand, der 2 Vibrationszustände beherbergt. Der Vibrationsgrundzustand ist mit einer Energie von 3 meV gebunden, der

⁶In dieser Arbeit werden mehrere theoretische Vorhersagen für das Grundzustandspotential verglichen, wobei die Werte für den Gleichgewichtsabstand nur in der 2. Nachkommastelle abweichen. In anderen Arbeiten wie z.B. in [San02] findet man einen Gleichgewichtsabstand von 3.2 Å.

einzig angeregte Vibrationszustand liegt 1.668 meV höher. Das Grundzustandspotential ist in Abb. 2.5 dargestellt [Sis71, Tan72, Schi83, Cyb99]⁷. Ebenfalls in Abb. 2.5 eingezeichnet sind die Betragsquadrate der Kernanteile $\chi_{\nu=0,1}$ der Vibrationswellenfunktionen der beiden Vibrationszustände [Sche04].

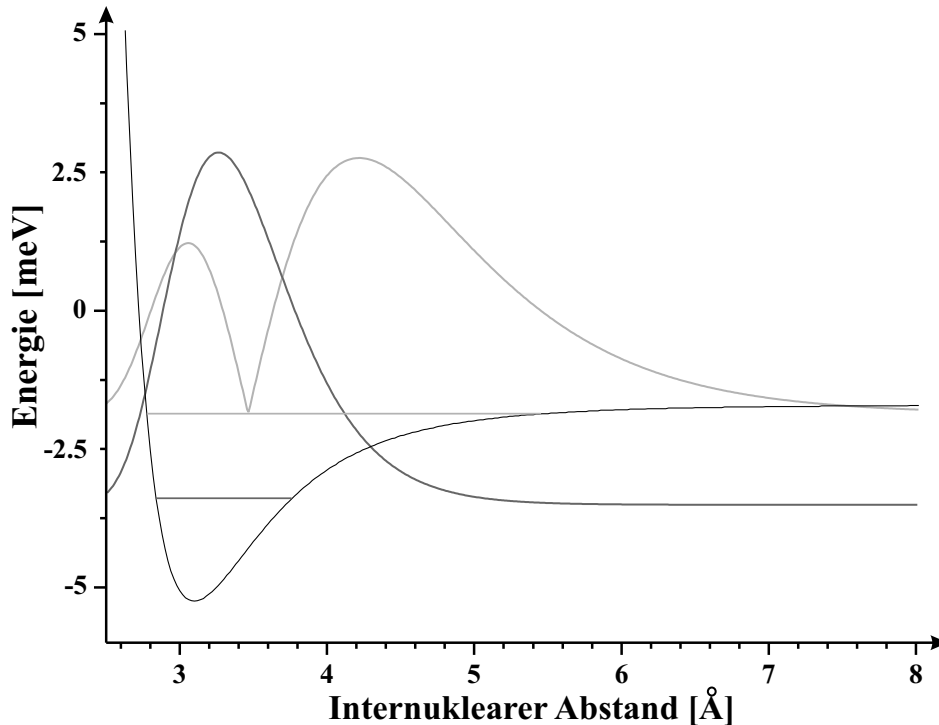


Abbildung 2.5: Grundzustandspotential und Betragsquadrat der Kernanteile $\chi_{\nu=0,1}$ der beiden gebundenen Vibrationswellenfunktion des Neondimers [Sche04].

Neon liegt im Grundzustand in einer Singulett S Konfiguration vor ($1s^2 2s^2 2p^6 \ ^1S_0$). Dementsprechend bildet sich der Grundzustand des Dimers als $1^1\Sigma_g^+$ -Zustand. Entfernt man ein p -Elektron aus dem Dimer kann der entstandene Douplet P -Zustand des ionisierten Atoms mit dem neutralen Neonatom zu sechs unterschiedlichen Termen koppeln, von denen allerdings nur vier energetisch nicht entartet sind: $1^2\Sigma_u^-, 1^2\Pi_g, 1^2\Pi_u$ und $1^2\Sigma_g^+$. Durch das Entfernen eines weiteren p -Elektrons aus dem zweiten Atom des Dimers erhält man neun Singulett und neun Tripletts Zustände, die zu einem Großteil entartet sind und eine in etwa zu $1/r$ proportionale, repulsive Kurvenschar ergeben. Insgesamt existieren zwei $^3\Delta$, zwei $^1\Delta$, vier $^3\Pi$, vier $^1\Pi$, drei $^3\Sigma$ und drei $^1\Sigma$ Zustände jeweils unterschiedlicher Parität. Erzeugt man hingegen eine $2s$ -Vakanz in einem Atom des Dimers, so erhält man für das Dimer nur zwei unterschiedliche Potentialkurven: Der $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand hat eine Potentialmulde mit einem Minimum bei einem internuklearen Abstand von 2.2 Å. Diese beherbergt 11 Vibrationszustände [Sche03] mit einem energetischen Abstand von jeweils etwa 20 meV zueinander. Der zweite Zustand, $2^2\Sigma_g^+$,

⁷Hiervon sind [Sis71] und [Tan72] experimentelle Arbeiten.

ist dem Grundzustand sehr ähnlich. Er hat eine sehr schwach ausgeprägte Potentialmulde bei 3.2 Å, die nur einen gebundenen Zustand zulässt, dessen Wellenfunktion der des neutralen Grundzustandes in Form und Lage entspricht [San02].

Das Korrelationsdiagramm der gerade aufgeführten Potentialkurven des Neondimers ist in Abb. 2.7 dargestellt.

In der Natur existieren neben ^{20}Ne zwei Neonisotope ^{21}Ne und ^{22}Ne . Sie treten mit einer relativen Häufigkeit von 90.48% : 0.27% : 9.25% auf [Nis04]. Entsprechend bilden sich auch isotopische Dimere, deren relative Häufigkeit in Tabelle 2.2 aufgelistet ist.

Isotopenkombination	$^{20}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}^{21}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}^{21}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}^{21}\text{Ne}$
relative Häufigkeit [%]	81.8663	16.7388	0.8556	0.4886	0.0500	0.0007

Tabelle 2.2: Relative Häufigkeit der möglichen Kombinationen der Neonisotope zu einem Dimer.

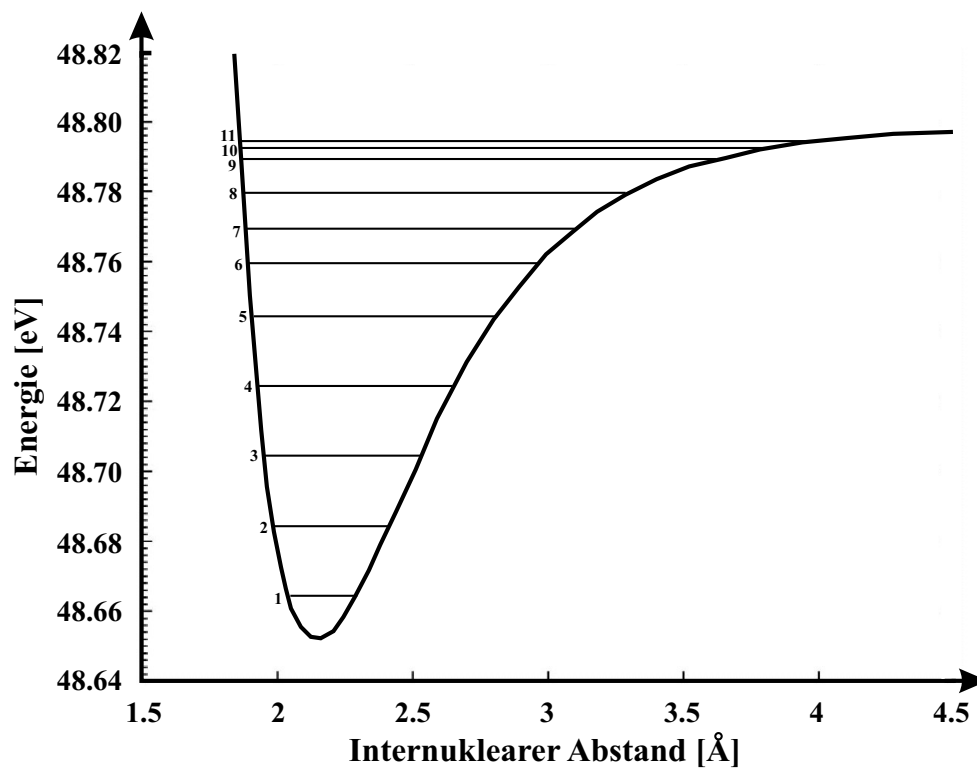


Abbildung 2.6: Potentialkurve des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustandes mit der Lage der 11 Vibrationsniveaus [Sche03].

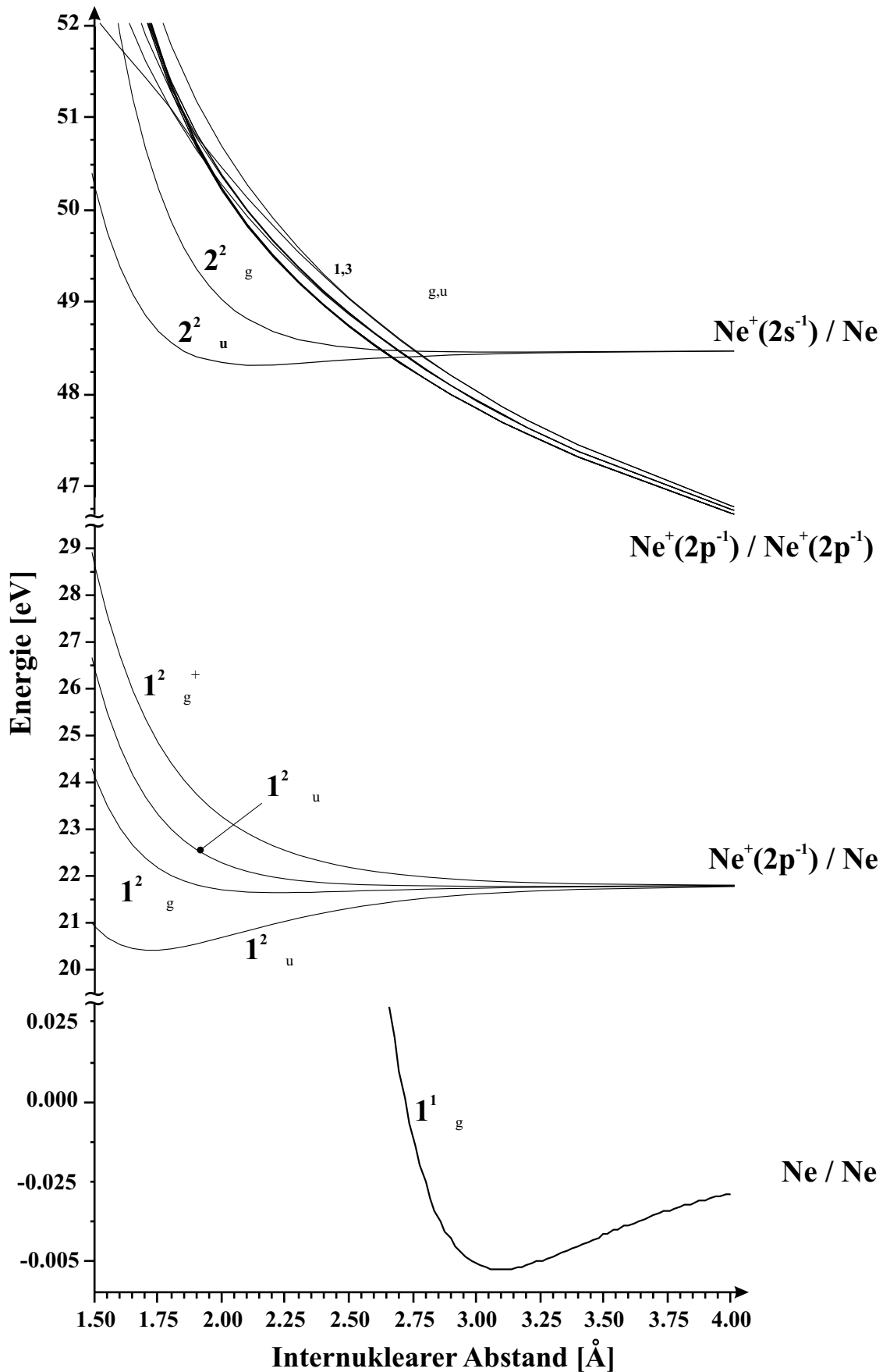


Abbildung 2.7: Einige Potentialkurven des Neondimers [Sche04, Schi83, Moi01]. Von oben nach unten: Dimer mit einer $2s$ -Vakanz, Dimer mit zwei $2p$ -Vakanzen, Dimer mit einer $2p$ -Vakanz und Grundzustand des Dimers. Rechts ist jeweils die Konfiguration im asymptotischen Limit getrennter Atome angegeben. Die Energieachse ist in drei Bereiche unterteilt und je nach Bereich unterschiedlich gestreckt, um verschiedene Details sichtbar zu machen.

2.3 Ionisations- und Zerfallsprozesse

Mit Interatomic Coulombic Decay wird in dieser Arbeit ein neuartiger Abregungskanal für schwach gebundene Atom- und Molekülverbände präsentiert und untersucht. Um diesen Mechanismus in den Kontext anderer Ionisations- und Zerfallsprozesse einzuordnen werden im Folgenden die wichtigsten dieser Prozesse kurz vorgestellt.

2.3.1 Interaktion von Materie und Licht

Materie und Licht können auf verschiedene Weise interagieren. Trifft ein Photon auf ein Atom, so kann es in manchen Fällen absorbiert werden. Die vom Photon in des System eingebrachte Energie wird vom Atom aufgenommen und regt dieses elektronisch an. Ist die Photonenenergie größer als die Bindungsenergie des angeregten Elektrons, so wird dieses aus dem Atom herausgeschlagen; das Atom wird photoionisiert. Die kinetische Energie des Photoelektrons ist dann durch die Differenz zwischen Photonenenergie und Bindungsenergie gegeben.

Der eben beschriebene Prozess lässt sich umkehren. Befindet sich ein Atom in einem angeregten Zustand, so kann es in vielen Fällen seine Anregungsenergie in Form eines Photons abgeben. Die Energie dieses Photons ist hierbei durch die Differenz der Bindungsenergien des angeregten Zustandes und Zustandes nach der Abregung gegeben.

Um diese Vorgänge quantenmechanisch zu beschreiben, geht man folgendermaßen vor: Ausgehend von der Hamilton-Funktion eines geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld [Jel88]

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - e\vec{A})^2 - V(\vec{r}) \quad (2.41)$$

erhält man durch Übergang vom kanonischen Impuls \vec{p} und Ort \vec{r} zu den Operatoren $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ und \hat{r} und Ausmultiplizieren den Hamilton-Operator des Problems:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}^2 - e\hat{p}\vec{A} - e\vec{A}\hat{p} + e^2\vec{A}^2) - V(\vec{r}) \quad (2.42)$$

Da die Potentiale des Hamilton-Operators entsprechend den Grundlagen der Elektrodynamik invariant unter Eichtransformation sind [Jel86], erhält man durch die Wahl der Coulomb-Eichung ($\vec{\nabla}\vec{A} = 0$) die folgende Form des Hamilton-Operators:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - V(\vec{r})}_{\hat{H}_0} - \underbrace{\frac{1}{2m}(e\vec{A}\hat{p} + e\hat{p}\vec{A})}_{\hat{H}_{ww}} + \frac{e^2}{2m}\vec{A}^2 \quad (2.43)$$

Es fällt zunächst auf, dass es sich hierbei um den gewöhnlichen, feldfreien Hamilton-Operator \hat{H} mit zwei weiteren Summanden handelt. Der erste zusätzliche Summand ist proportional zum Vektorfeld \vec{A} und beschreibt die Beeinflussung des Systems durch ein einzelnes Photon. Der zweite Summand impliziert mit der quadratischen Abhängigkeit von \vec{A} eine zweimalige Wechselwirkung des Systems mit dem elektromagnetischen Feld und beschreibt somit Prozesse wie z.B. Compton-Streuung, bei denen Absorption und Emission eines Photons erfolgen. Zur Beschreibung von elektrischer An- bzw. Abregung und Photoionisation wird dieser Term somit vernachlässigt.

Der übrige Teil von \hat{H}_{WW} hat, sobald man das Vektorfeld \vec{A} durch eine ebene Welle beschreibt, und den Formalismus der Quantenelektrodynamik verwendet, die Form [Gre93]

$$\hat{H}_{WW} \propto \hat{p} \cdot \vec{\epsilon} (\hat{a} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{a}^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{r}}) \quad (2.44)$$

mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Photonen \hat{a}^\dagger und \hat{a} und dem Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$.

Da der Anteil \hat{H}_{WW} des Hamiltonoperators, der die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld beschreibt, im Regelfall vergleichsweise klein ist⁸, kann er für weitere Untersuchungen im Rahmen einer Störungsrechnung behandelt werden. Um aus den bisher erhaltenen Zusammenhängen z.B. die Übergangswahrscheinlichkeit des Systems vom Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|f\rangle$ zu berechnen, kommt die folgende Formel, die unter dem Namen „Fermis Goldene Regel“ bekannt ist, zum Einsatz [Jel88]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (2.45)$$

In unserem Fall besteht das Übergangsmatrixelement M_{fi} gerade aus den betrachteten Zuständen und dem Wechselwirkungsanteil \hat{H}_{WW} des Hamiltonoperators. Unter Vernachlässigung von Beiträgen höherer Ordnung⁹ gilt somit: $M_{fi} = \langle f | \hat{H}_{WW} | i \rangle$. Mit diesem Zusammenhang und Gleichung 2.45 lässt sich ganz allgemein der Übergang eines quantenmechanischen Systems von einem in einen anderen Zustand durch die Wechselwirkung mit Photonen im Rahmen einer Störungsrechnung erster Ordnung beschreiben. Im folgenden Kapitel wird dies u. a. für den Fall von Photoionisation vorgeführt, und es werden außerdem weitere Eigenschaften dieser speziellen Art der Interaktion zwischen Materie und Licht erläutert.

⁸Im Rahmen dieser Arbeit werden Vorgänge, bei denen einzelne Photonen mit dem untersuchten System wechselwirken, betrachtet.

⁹Dies bedeutet hier, dass im betrachteten Prozess keine Zwischenzustände besetzt werden.

2.3.1.1 Photoionisation

Bei der Photoionisation wird ein Elektron durch die Interaktion mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld aus einem Atom herausgelöst. Offensichtlicherweise ist die kinetische Energie des Photoelektrons E_{kin} hierbei abhängig von seiner ursprünglichen Bindungsenergie E_B und der Energie des eingestrahlten Photons $h\nu$:

$$E_{kin} = h\nu - E_B \quad (2.46)$$

Um den Prozess der Photoionisation quantenmechanisch zu beschreiben greift man nun auf die im vorherigen Kapitel dargestellten Zusammenhänge zurück. Betrachtet man das in 2.45 eingesetzte Übergangsmatrixelement M_{fi} , so lässt sich das dort enthaltene Vektorfeld \vec{A} zunächst in einer unendlichen Reihe nach $\vec{k}\vec{r}$ entwickeln:

$$\vec{A} \propto \vec{A}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} = \vec{A}_0 \left(1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{1}{2}(\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \right) \quad (2.47)$$

Für viele Fälle ist es bereits ausreichend von dieser Reihe nur den führenden Term zu berücksichtigen und der Wechselwirkungsanteil des Hamiltonoperators reduziert sich zu:

$$\hat{H}_{WW} = A_0 \hat{p} \cdot \vec{e} \quad (2.48)$$

Diese Näherung wird „Dipolnäherung“ genannt und ist z.B. dann gerechtfertigt, wenn die Wellenlänge der interagierenden Photonen groß im Vergleich zur räumlichen Ausdehnung des Bereichs, in dem sich das betrachtete Elektron aufhält¹⁰, ist.

Im Rahmen der Dipolnäherung hat das Dipolmatrixelement somit die bisher hergeleitete Form $\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_f | \hat{p} | \Psi_i \rangle$. Formt man diese um¹¹, so erhält man die in der Literatur übliche Darstellung des Dipolmatrixelements in *Längenform*¹²:

$$m \frac{i}{\hbar} E_{Photon} \langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle \quad (2.49)$$

Um mit dem bisher gewonnenen Wissen partielle Wirkungsquerschnitte zu berechnen, geht man wie im letzten Kapitel von „Fermis Goldener Regel“ aus und setzt dort das Dipolmatrixelement ein [Schm97]:

¹⁰Diese Bedingung impliziert gerade, dass $k \cdot r \ll 1$ ist, und so die Terme höherer Ordnung leicht vernachlässigt werden können.

¹¹Die Umformung erfolgt entsprechend der allgemeinen Beziehung für einen Operator \hat{F} , $\dot{\hat{F}} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} \{ \hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H} \}$, so dass sich hierdurch mit $\hat{p} = m\dot{\hat{r}}$ das o.g. Resultat ergibt [Schm97].

¹²Während die ursprüngliche Darstellung explizit den Impulsoperator \hat{p} beinhaltet und daher *Impulsform* genannt wird, ist der Photonoperator in der *Längenform* gerade durch den Vektor \vec{r} gegeben.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = 4\pi^2 \alpha E_{\text{Photon}} \kappa \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} \sum_{M_f} \sum_{m_s} |\langle J_f M_f, \Phi_{\kappa m_s} | \vec{\epsilon} \sum_j \vec{r}_j | J_i M_i \rangle|^2 \quad (2.50)$$

Da der Dipoloperator ein Einteilchenoperator ist, wird hierbei über alle im System vorhandenen Elektronen und außerdem noch über die Bahndrehimpuls- und Spinquantenzahlen des System summiert. Die hier gewählte Darstellung impliziert als Wellenfunktion des ionisierten Elektrons im Kontinuum eine Funktion des folgenden Typs, die die Emission eines (Photo-)Elektrons mit der Wellenzahl κ korrekt beschreibt¹³:

$$\Phi_{\kappa m_s}(\vec{r}) = \frac{1}{\kappa} \sum_{l,m} i^l e^{-i\Delta_l} Y_{lm}^*(\vec{\kappa}) R_{\kappa,l}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \Upsilon_{1/2}^{m_s} \quad (2.51)$$

Hierbei beinhaltet $\Delta_l = \delta_l + \sigma_l$ den Phasenversatz, der durch das Kernpotential und das Coulomb-Potential entsteht, $R_{\kappa,l}$ stellt den Radialanteil dar, und $\Upsilon_{1/2}^{m_s}$ bezieht sich auf die Spineigenschaft des Elektrons.

Der relativ längliche Ausdruck 2.50 wird bei der Betrachtung konkreter Probleme zunächst deutlich handlicher. Zunächst tragen die Elektronen, die passiv sind und somit nicht photoionisiert werden, nur in Form eines einfachen Überlappintegrals¹⁴ zum Wirkungsquerschnitt bei, und das Dipolmatrixelement d_{fi} des aktiven Photoelektrons reduziert sich im z.B. Falle der K-Photoionisation mit linear polarisiertem Licht zu¹⁵:

$$d_{fi} = \langle \Phi_{\kappa} | z | \Psi_{1s} \rangle \quad (2.52)$$

Setzt man in diesem Term die Wellenfunktion 2.51 ein, so erhält man:

$$d_{fi} = \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \sum_{l,m} (-i)^l e^{i\Delta_l} Y_{lm}(\vec{\kappa}) \frac{1}{\sqrt{3}} R_{\epsilon p,1s} \int Y_{lm}^*(\vec{r}) Y_{10}(\vec{r}) d\Omega \quad (2.53)$$

Hierbei wurde mit $R_{\epsilon p,1s}$ das sog. „Dipol-Radialintegral“ $\langle R_{\epsilon p}(r) | r | R_{1s}(r) \rangle$ abgekürzt. Es stellt das Integral über den mit r gewichteten Überlapp der Radialanteile dar. ϵ symbolisiert hierbei eine kinetische Energie des Photoelektrons und nicht darf nicht mit dem Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$ verwechselt werden.

¹³Diese Wahl ist nicht zwingend, allerdings tritt hierdurch der Faktor κ in 2.50 auf. Die Schreibweise $Y_{lm}(\vec{r})$ mag verwirrend erscheinen. Sie soll allerdings nur darstellen, dass die Kugelflächenfunktion vom Polar- und Azimutalwinkel des Vektors \vec{r} abhängt. Analog verhält sich dies für die andere Kugelflächenfunktion und den Wellenvektor $\vec{\kappa}$. Eine sehr gute Einführung in die die Thematik der Elektronenwellenfunktionen findet sich in [Schm97], Kap. 7, aus der auch dieses Beispiel stammt.

¹⁴also als konstante Zahl

¹⁵Dies ist die in der Literatur bekannte Form. Sie ergibt sich aus dem Skalarprodukt des Polarisationsvektors $\vec{\epsilon}$, der in z -Richtung steht und dem Vektor \vec{r} und dem Übergang in kartesische Koordinaten: $r \cdot \cos(\theta) = z$.

Anhand des Ausdrucks 2.53 lässt sich eine wichtige Eigenschaft der Photoionisation ablesen. Das Integral ganz rechts verursacht die Auswahlregeln, die man bei Photoionisation findet. Da verschiedene Kugelflächenfunktionen zueinander orthogonale Funktionen sind, ist der Gesamtausdruck nur für den Fall $l = 1, m = 0$ von null verschieden. Überträgt man dies vom konkreten Beispiel der K-Photoionisation auf den allgemeinen Fall eines aktiven Elektrons mit den Quantenzahlen nl , so erhält man einen Übergang von $nl_i \rightarrow \epsilon l_f$ mit $l_f = l_i \pm 1$. Die Projektion des Drehimpuls m_l ändert sich hierbei nicht. Des Weiteren wird deutlich, dass der Dipoloperator einen Wechsel der Gesamtparität des Systems bewirkt.

Fasst man alles zusammen und kehrt zurück zur Ursprungsgleichung 2.50, so erhält man für den partiellen Wirkungsquerschnitt der Photoionisation:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = 4\pi^2\alpha E_{\text{photon}}\kappa^2 |d_{fi}|^2 = 2\pi\alpha E_{\text{photon}} R_{\epsilon p, 1s}^2 \cos^2 \theta \quad (2.54)$$

Dieses Ergebnis findet sich vielfach zitiert in der Literatur, allerdings in einer Form, die durch den sog. „Anisotropieparameter“ β charakterisiert ist [Schm92]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \theta)) \quad (2.55)$$

Hierbei ist $P_2(\cos \theta)$ das Legendre-Polynom 2. Grades und β hat einen Wertebereich von $-1 \leq \beta \leq 2$. In Abb. 2.8 sind die partiellen Wirkungsquerschnitte in Polarform gezeigt, wobei von 2.8(a)-(d) der Anisotropieparameter variiert wird.

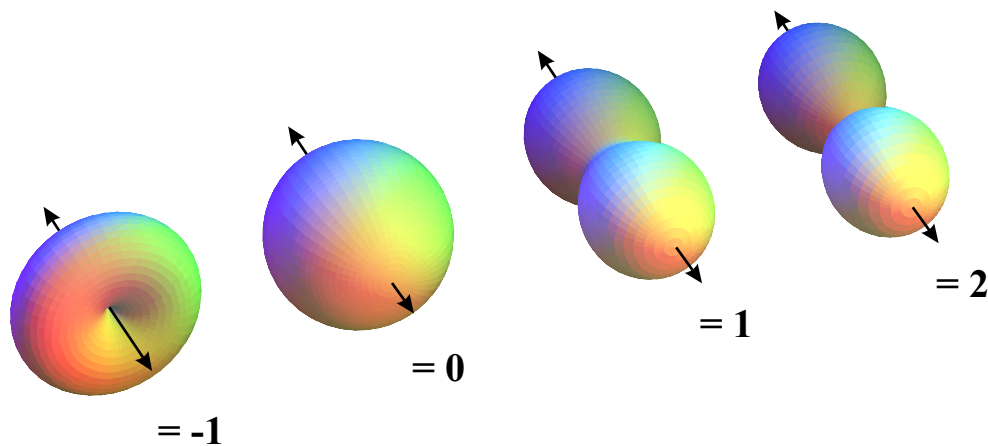


Abbildung 2.8: Emissionswinkelverteilungen in sphärischen Koordinaten für linear polarisiertes Licht und unterschiedliche Anisotropieparameter β gemäß Gl. 2.55. Der Pfeil symbolisiert den Polarisationsvektor der Photonen.

Wendet man sich von der Dipolnäherung ab, so erhält man einen ähnlichen Ausdruck mit Termen höherer Ordnung und weiteren Asymmetrieparametern.

tern [Man78, Coo93]. Im Falle der Berücksichtigung von Quadrupoltermen sind dies zwei Größen, die in der Literatur im Allgemeinen mit γ und δ bezeichnet sind. Gleichung 2.55 wird nach der Hinzunahme der Quadrupolbeiträge zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\phi, \theta) = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma \cos^2(\theta)) \cdot \sin \theta \cos \phi) \quad (2.56)$$

Das Auftreten von Nichtdipoleffekten erwartet man im Allgemeinen für sehr hohe Photonenenergien, so wie es die zuvor zu Gl. 2.47 gemachten Erläuterungen implizieren. Allerdings finden sich auch Beispiele für Nichtdipoleffekte bei sehr niedrigen Photonenenergien, wie Arbeiten von Krässig *et al.* zeigen [Krä95]. Dort wurde experimentell knapp über der K-Schwelle von Argon eine verstärkte Emission der Elektron in Richtung der Photonenausbreitung festgestellt. In Kohlenmonoxid - als vergleichbar einfaches, molekulares System - sind solche Effekte für die K-Schale allerdings nicht zu beobachten [Jah03b].

Die durch diese Gleichung beschriebenen Winkelabhängigkeiten sind in Abb. 2.9 für verschiedene Werte von β , $\gamma = 2$ und $\delta = -1$ in Kugelkoordinaten dargestellt.

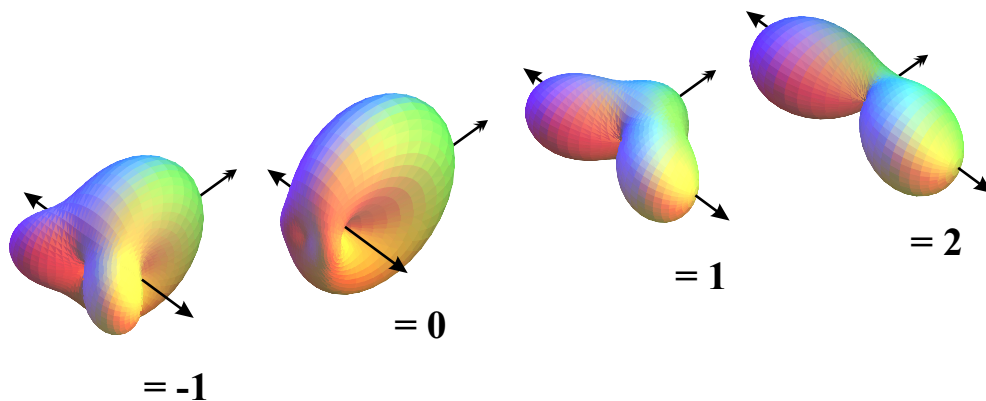


Abbildung 2.9: Emissionswinkelverteilungen in sphärischen Koordinaten für linear polarisiertes Licht unter Berücksichtigung der Quadrupolterme gemäß Gl. 2.56. Der Pfeil mit der einfachen Spitze symbolisiert den Polarisationsvektor der Photonen der nach rechts oben deutende Pfeil mit der Doppelspitze ihre Ausbreitungsrichtung. Die beiden Nichtdipolparameter haben in diesem Beispiel einen Wert von $\gamma = 2$ und $\delta = -1$.

Die bisher gemachten Überlegungen sind natürlich nicht nur für Atome sondern auch für Moleküle gültig. Bei der Betrachtung von Molekülen muss allerdings neben dem Bruch der Raumisotropie durch die Molekülachse - mehr hierzu im nächsten Abschnitt - auch die Wirkung der Kerne auf das Potential des photoionisierten Systems berücksichtigen. Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, hängt die potentielle Energie eines Moleküls und damit auch die Bindungsenergie des späteren Photoelektrons vom Abstand der Nukleonen zueinander ab. Photoionisation ist ein Prozess, der quasi instantan abläuft, so dass einerseits die Born/Oppenheimer-Näherung gilt, und des Wei-

teren eine Photoionisation durch einen senkrechten Übergang im Korrelationsdiagramm beschrieben wird. Dieser einfache Zusammenhang wird als „Franck/Condon-Prinzip“ bezeichnet, wobei der Bereich internuklearer Abstände, in dem ein Übergang stattfindet, „Franck/Condon-Bereich“ heißt. Nachdem in diesem Kapitel bisher implizit ein Atom und somit der elektronische Anteil einer molekularen Wellenfunktion betrachtet wurde, soll sich nun im Folgenden auf den Kernanteil χ^ν der Vibrationswellenfunktion konzentriert werden. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, faktorisiert die Wellenfunktion im Rahmen der Born/Oppenheimer-Näherung, so dass der partielle Wirkungsquerschnitt analog zu Gleichung 2.50 mit dem elektronischen Übergangsmatrixelement d_{fi} als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \int \chi_f^{\nu'}(R) d_{fi}(R) \chi_i^\nu(R) dR \right|^2 \quad (2.57)$$

geschrieben werden kann [Deh79]. Der Unterschied ist nun, dass d_{fi} vom internuklearen Abstand R abhängt und so die Emissionswinkelverteilung durch eine zusätzliche Integration über R zustandekommt. Die Kernanteile des Anfangs- und Endzustandes χ_i^ν und $\chi_f^{\nu'}$ gehen in den Integranden als Produkt ein und wichten somit das Übergangsmatrixelement mit einem Faktor, der dem Überlapp der Anfangs- und Endzustandsvibrationswellenfunktion entspricht. In der Literatur findet sich das Integral $\int \chi_f^{\nu'}(R) \chi_i^\nu(R) dR$ unter dem Namen „vibronisches Überlappungsintegral“. Sein Betragsquadrat heißt „Franck/Condon-Faktor“. Sind innerhalb des Franck/Condon-Bereichs mehrere Vibrationszustände von Anfangszustand aus erreichbar, geben die Franck/Condon-Faktoren die relative Besetzungswahrscheinlichkeit dieser an. In Abb. 2.10 ist dies für die vibrationsaufgelöste Einfachionisation von Kohlenmonoxid visualisiert [Jah04a].

Ein weiterer Aspekt, der erst bei einer molekularen Photoionisation auftreten kann, ist die Fragmentation des Moleküls in diesem Prozess. Somit besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass auch die Fragmentnukleonen eine Emissionswinkelverteilung besitzen, die abhängig vom Polarisationsvektor des ionisierenden Lichtes ist. Es zeigt sich tatsächlich, dass auch für die Beschreibung der Photoionen ein zu Gleichung 2.55 analoger Zusammenhang besteht [Ker00]:

$$\frac{d\sigma}{d\Xi} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_{ion} P_2(\cos \theta)) \quad (2.58)$$

Als Ursache für eine anisotrope Winkelverteilung findet man, dass entweder im Anfangs- oder im Endzustand unterschiedliche Symmetrien vorliegen bzw. bevorzugt werden. Konkret liegen oftmals Shape-Resonanzen oder auch doppeltangeregte Zustände einem Anisotropieparameter $\beta_{ion} \neq 0$ zugrunde [Shi93].

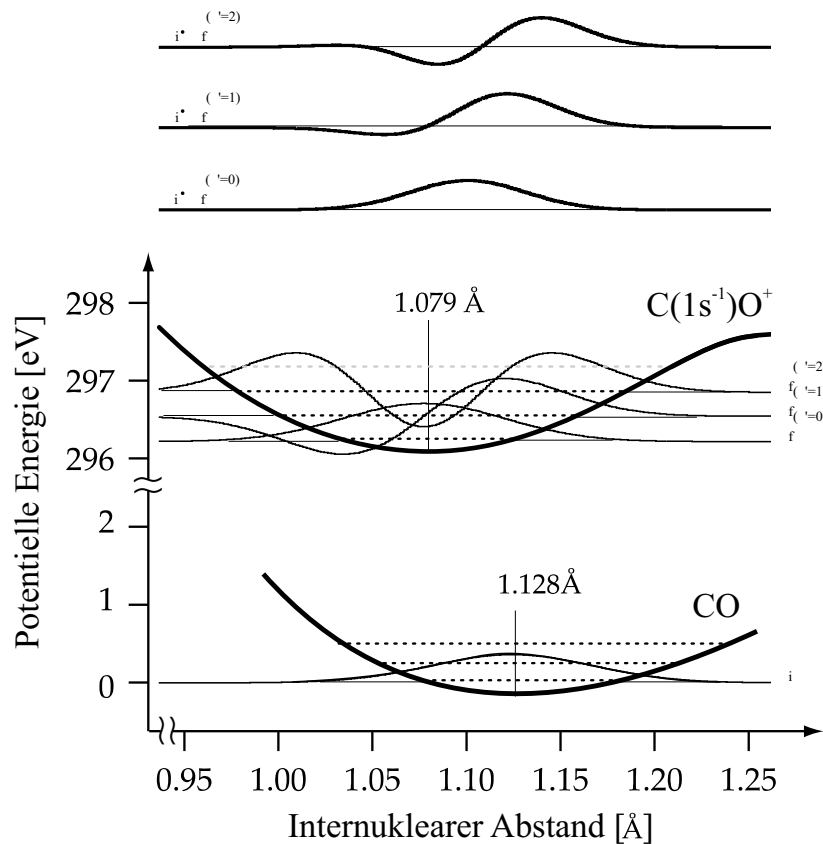


Abbildung 2.10: Korrelationsdiagramm mit Kernanteil der Vibrationswellenfunktion des CO-Grundzustandes und des einfachionisierten Moleküls [Jah04a]. Oben ist das Produkt aus der Grundzustandswellenfunktion χ_i und den drei Vibrationswellenfunktionen $\chi_f^{\nu=1..3}$ dargestellt, um das Prinzip von Franck/Condon-Faktoren zu visualisieren.

Zu guter Letzt seien nun noch die Auswahlregeln für elektrische Übergänge in Molekülen erwähnt. Wie beim Atom ändert sich die Projektion des Gesamtdrehimpulses $\Delta\Lambda = 0, \pm 1\hbar$, der Gesamtspin bleibt erhalten, die Gesamtparität ändert sich ($g \rightarrow u, u \rightarrow g$) und der Symmetriecharakter bezüglich der Molekülachse bleibt erhalten ($+ \rightarrow +, - \rightarrow -$).

2.3.1.2 Photoionisation im molekularen Koordinatensystem

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten partiellen Wirkungsquerschnitte für Elektronen sind nur dann auch für Moleküle gültig, wenn diese zufällig im Raum ausgerichtet sind. Ist die Orientierung des Moleküls im Bezug zur Polarisationsachse des Lichtes zum Zeitpunkt der Photoionisation allerdings festgelegt, so findet man in der Winkelverteilung der Photoelektronen allerdings wesentlich komplexere Strukturen, die durch Beiträge von Drehimpulsen höherer Ordnung verursacht werden (s. Abb. 2.12). Dies ist möglich, da nur die *Summe* des auf das Elektron und das ionisierte Molekül übertragenen Drehimpulses $1\hbar$ betragen muss. Die Drehimpulsanteile der Wellenfunktion des Kontinuumelektrons sind gerade das Spiegelbild der Anteile des ionisierten Restmoleküls. Das Elektron hinterlässt das mo-

lekulare Ion in Form eines Rotationswellenpakets, das eine kohärente Überlagerung vieler Drehimpulszustände darstellt [Cho94]. Dementsprechend ist auch die emittierte Elektronenwelle eine Superposition vieler Drehimpulszustände. Die Kohärenz des Drehimpuls zwischen dem Elektron und dem molekularen Ion entsteht durch die Streuung der das Molekül verlassenden Elektronenwelle am molekularen Potential. Es kommt dadurch zu messbaren Beiträgen von sogar $l = 5$ in der Emissionswinkelverteilung von z.B. CO-K-Elektronen [Lan02, Jah02, Hik00, Hei97, Web01, Ada03, Jah04a]. Eine anschaulichere Sichtweise auf die erhaltenen Emissionsspektren findet sich mit [Lan02]. Dort wird die gemessene Winkelverteilung als das Beugungsmuster einer wohldefinierten Elektronenwelle, die innerhalb des molekularen Potentials emittiert wird, interpretiert; das Molekül wird in dieser Darstellung quasi von innen durchleuchtet, so dass auch kleine Änderungen des molekularen Potentials eine Auswirkung auf die Winkelverteilung des Photoelektrons haben [Jah04a].

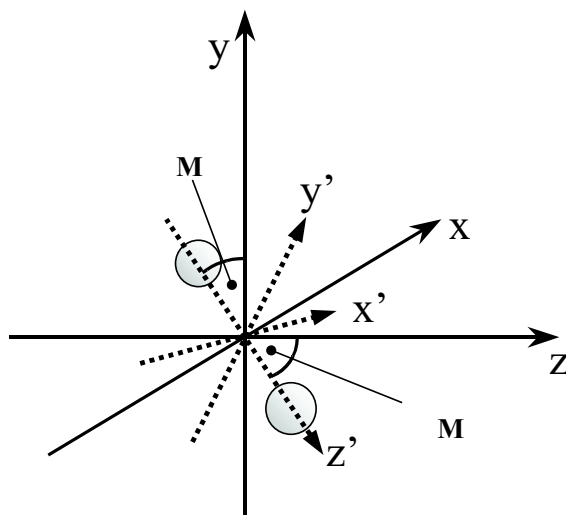


Abbildung 2.11: Die beiden in die Berechnung der partiellen Wirkungsquerschnitte eingehenden Koordinatensysteme. Das Laborsystem (ungestrichelt) ist durch den Polarisationsvektor des Lichtes festgelegt. Das molekulare Koordinatensystem (gestrichelt) ergibt sich aus der Orientierung des Moleküls. Beide Systeme haben ihren Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls. Das eine System geht in das andere nach einer Drehung um die Polar- bzw. Azimutalwinkel (Θ_M, Φ_M) über.

Um sich zu überlegen wie die Emissionswinkelverteilung räumlich ausgerichteter Moleküle theoretisch zu beschreiben ist, empfiehlt es sich zunächst zwei Koordinatensysteme zu definieren. Diese sind in Abb. 2.11 gezeigt. Das ungestrichelte System ist das Laborsystem. Die z -Achse verläuft - wie meistens in der Literatur - entlang der Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes. Das zweite, gestrichelte Koordinatensystem ist durch das Molekül gegeben. Seine z -Achse verläuft entlang der Molekülachse. Der Übergang vom einen in das andere System erfolgt durch eine Drehung um die Euler-Winkel $\vec{\Xi}$ oder die entsprechenden Polar- bzw. Azimutalwinkel (Θ_M, Φ_M) .

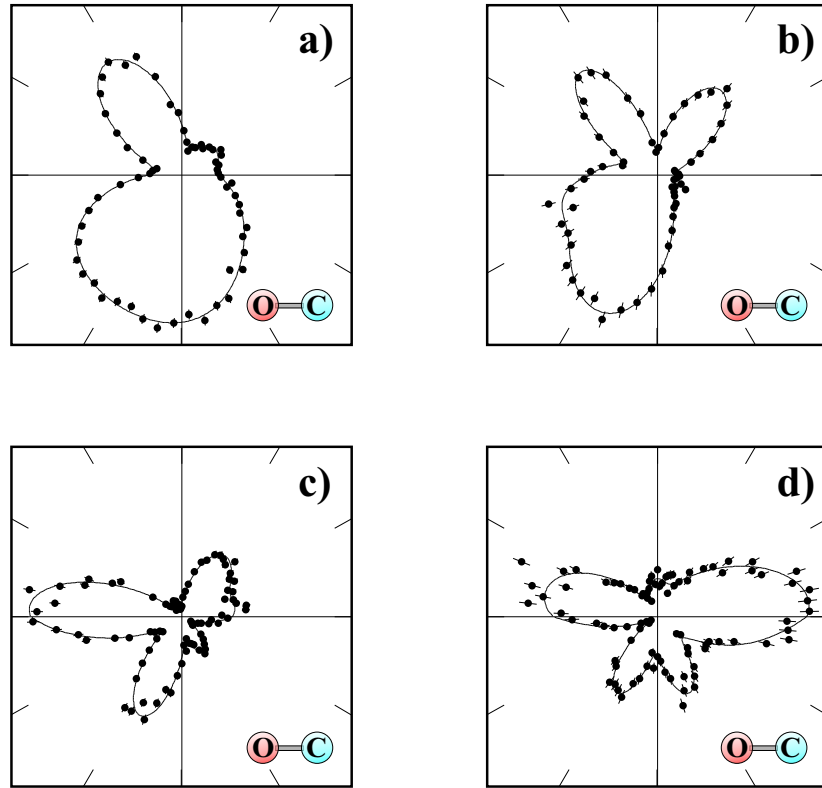


Abbildung 2.12: Winkelverteilung des C-K-Photoelektrons von Kohlenmonoxid im molekularen Bezugssystem [Jah02, Jah04a]. Dargestellt ist die Verteilung innerhalb der Polarisatensebene des zirkular polarisierten Lichtes, wobei das Molekül den Piktogrammen entsprechend ausgerichtet ist. In (a) bis (d) ist die Verteilung für unterschiedliche Photonenenergien $h\nu$ gezeigt: (a) $h\nu = 297.3$ eV (1 eV über der K-Schwelle), (b) $h\nu = 300.7$ eV (4.4. eV über der K-Schwelle), (c) $h\nu = 306.0$ eV (9.7 eV über der K-Schwelle, auf der σ -Shape-Resonanz) und (d) $h\nu = 320.0$ eV (23.7 eV über der K-Schwelle). Die durchgezogene Linie stellt einen Fit durch Kugelflächenfunktionen bis $l = 5$ dar.

Um nun den partiellen Wirkungsquerschnitt im molekularen Koordinatensystem zu erhalten, muss zunächst der Dipoloperator in diesem System ausgedrückt werden. Die hierzu nötige Raumdrehung geschieht durch eine Drehmatrix $D_{m_{h\nu}}^1(\vec{\Xi})$ [Wal78]:

$$D_{m_{h\nu}}^1(\vec{\Xi}) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1m_{h\nu}}^*(\Theta_M, \Phi_M) \quad (2.59)$$

Während sich der Dipoloperator im Laborsystem durch Kugelflächenfunktionen als $\vec{r} = rY_{10}$ darstellen lässt, erhält man mit $D_m^1(\vec{\Xi})$ den entsprechenden Ausdruck im molekularen Koordinatensystem als:

$$\vec{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_{h\nu}} Y_{1m_{h\nu}}^*(\vec{r}') D_{m_{h\nu}}^1(\vec{\Xi}) \quad (2.60)$$

Betrachtet man ein molekulares System, so ist, wie zu anfangs erwähnt, die Molekülachse die Quantisierungsachse. Dieser Sachverhalt bewirkt in Gleichung 2.60, dass nun die je nach Orientierung des Moleküls zum Polarisations-

tionsvektor des Lichtes (auch für lineare Polarisation) Beiträge mit $m_{h\nu} \neq 0$ kohärent berücksichtigt werden müssen, was sich in der Summation in Gl. 2.60 ausdrückt. Hiermit wird des Weiteren deutlich, warum man je nach Orientierung des Moleküls von einer Σ - oder Π -Anregung spricht.

Setzt man den gerade gewonnenen Dipoloperator in die Gleichung des partiellen Wirkungsquerschnitts ein, so erhält man den gesuchten Ausdruck für die Emissionswinkelverteilung im molekülfesten Koordinatensystem:

$$\frac{d\sigma}{d\vec{\Xi}d\vec{\kappa}} = 4\pi^2\alpha E_{Photon} \left| \sum_{m_{h\nu}} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \Psi_{f,\vec{\kappa}} | r' Y_{1m_{h\nu}}^*(\vec{r}') | \Psi_i \rangle D_{m_{h\nu}}^1(\vec{\Xi}) \right|^2 \quad (2.61)$$

Durch weiteres Umformen erhält man letztendlich aus diesem Zusammenhang die in der Literatur gebräuchliche Form [Ker00]:

$$\frac{d\sigma}{d\vec{\Xi}d\vec{\kappa}} = 4\pi^2\alpha E_{Photon} \left| \sum_{lm_{h\nu}} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} i^{-l} e^{i\Delta_l} Y_{lm}(\vec{\kappa}) A_{lm,1m_{h\nu}} \langle \Psi_{epm_{h\nu}} | r' Y_{1m_{h\nu}}(\vec{r}') | \Psi_{1s} \rangle D_{m_{h\nu}}^1(\vec{\Xi}) \right|^2 \quad (2.62)$$

Diese Gleichung erlaubt - wie sich am Beispiel der K-Ionisation eines Moleküls zeigt¹⁶ - folgende Interpretation: Die Photoionisation wird zunächst als atomarer Vorgang beschrieben, der sich in dem Braket auf der rechten Seite widerspiegelt. Das so entstandene Photoelektron Ψ_{ep} wird dann durch das molekulare Potential moduliert. Das Betragsquadrat der dadurch auftretenden Übergangsamplituden $A_{lm,1m_{h\nu}}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, im asymptotischen Grenzfall das Elektron mit dem Drehimpuls l und der Projektion m des Drehimpulse auf die Molekülachse vorzufinden. Der Term $i^{-l} e^{i\Delta_l} Y_{lm}(\vec{\kappa})$ ergibt die Winkelverteilung und die Phase des Elektrons im asymptotischen Limit.

2.3.2 Auger-Zerfall

Ein Molekül¹⁷ kann außer durch Photonenemission auch durch das Aussenden eines Elektrons seine Anregungsenergie abgeben. Dieser Vorgang wurde erstmals 1925 beobachtet und trägt seither als „Auger-Zerfall“ den Namen seines Entdeckers [Aug25]. Im Detail geschieht beim Auger-Zerfall folgendes: ein Elektron füllt die durch die Anregung entstandene Vakanz auf, wobei die dadurch freiwerdende Energie an ein weiteres Elektron abgegeben wird, das daraufhin emittiert wird.

Fluoreszenz und Auger-Zerfall sind zwei konkurrierende Prozesse, wobei allgemein gilt, dass die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons mit wachsender Kernladungszahl steigt. Die Energie des Auger-Elektrons E_A ist

¹⁶Daher stammt die Bezeichnung der Zustände des aktiven Elektrons mit Ψ_{1s} und $\Psi_{epm_{h\nu}}$.

¹⁷Die folgenden Betrachtungen gelten im Allgemeinen natürlich ebenfalls für ein Atom.

durch den Unterschied der potentiellen Energie ΔE_{nf} des angeregten Zustands Ψ_n und des Endzustands Ψ_f und der ursprünglichen Bindungsenergie E_B des emittierten Elektrons gegeben:

$$E_A = \Delta E_{nf} - E_B \quad (2.63)$$

Bezeichnet wird ein Auger-Kanal durch die Hauptquantenzahl der ursprünglichen Vakanz, des Elektrons, das diese Vakanz füllt und des emittierten Auger-Elektrons. Ein „KLL-Übergang“ findet somit statt, nachdem ein L-Elektron die K-Vakanz des angeregten Teilchens aufgefüllt hat und als Folge dessen ein anderes L-Elektron emittiert wurde.

Die Zeitdauer eines Auger-Überganges ist im Allgemeinen sehr kurz und beträgt nur wenige fs. Beim Auger-Zerfall ändert sich der Symmetriecharakter des zerfallenden Moleküls nicht, genauso bleiben der Gesamtspin und auch der Drehimpuls bzw. seine Projektion auf die Molekülachse Λ erhalten.

Gewöhnlicherweise beobachtet man einen Auger-Zerfall, nachdem dem untersuchten System durch eine äußere Störung eine Innerschalenvakanz zugefügt wurde. Dies impliziert ein Zweistufenbild, in dem zunächst das Molekül z.B. durch Photoionisation in den angeregten Zustand Ψ_n gelangt und von dort nach kurzer Zeit in den Endzustand Ψ_f zerfällt. Die Intensität eines Auger-Überganges ist somit als das Produkt der Übergangswahrscheinlichkeiten beider Prozesse [Kuz96, Web03a]:

$$I_A = P_A \cdot P_{PI} \quad (2.64)$$

Überlappen allerdings die Vibrationsniveaus des Innerschalenlochzustandes Ψ_n oder des Endzustandes Ψ_f , muss für die korrekte Beschreibung des Problems die kohärente Besetzung aller beteiligten Zustände berücksichtigt werden, so dass hierdurch Interferenzterme entstehen. Der Gesamtprozess aus Anregung und Auger-Zerfall wird dann im Rahmen einer Störungsrechnung erster Ordnung und entsprechend „Fermis Goldener Regel“ beschrieben durch [Cor85]¹⁸:

$$I_A \propto \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle \Psi_f | \hat{V} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{U} | \Psi_i \rangle}{E_{Ph} - \Delta E_{in} + i\Gamma/2} \right|^2 \delta(E_{Ph} - E_A - E_f, \Gamma_f) \quad (2.65)$$

¹⁸Diese Schreibweise zeigt den Mehrstufencharakter des Prozesses. In der Literatur findet man allerdings oftmals die ausgeschriebene Form, die die Wechselwirkung zwischen den Elektronenorbitalen ϕ, φ verdeutlicht und nur den Auger-Zerfall selbst betrachtet. Das Übergangsmatrixelement ist dann gegeben durch [Hat99]:

$$M_{fi} = \int \int \phi_f^*(\vec{r}_1) \varphi_f^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_n(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Der Operator $\hat{\mu}$ ist der aus Kapitel 2.3.1.1 bekannte Dipoloperator und bewirkt den Übergang vom Anfangszustand Ψ_i in den Zwischenzustand Ψ_n durch Photoionisation. \hat{V} ist der Operator der Coulomb-Wechselwirkung $1/r_{ij}$ und beschreibt die Kopplung der Zwischen- und Endzustände durch den Auger-Zerfall und ist durch die Coulomb-Wechselwirkung der beteiligten Elektronen entsprechend ihres Abstandes zueinander $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ (in a.u.) gegeben. Die Energiebreite ist für alle möglichen Zwischenzustände als gleich angenommen und mit Γ gegeben, und die Deltafunktion stellt die Energieerhaltung während des Gesamtprozesses her. Die Summation erfolgt über alle Vibrationsniveaus des Zwischenzustands n und des Endzustandes f .

Im Rahmen der Born/Oppenheimer-Näherung lässt sich der Vibrationsanteil vom elektronischen Anteil separieren und man erhält somit mit den Matrixelementen T_A und T_{PI} des Auger-Übergangs und der Photoionisation:

$$I_A \propto |T_A|^2 |T_{PI}|^2 \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle \chi_f | \chi_n \rangle \langle \chi_n | \chi_i \rangle}{E_A - \Delta E_{nf} + i\Gamma/2} \right|^2 \quad (2.66)$$

In dieser Formulierung, die die Beiträge mehrerer Vibrationsniveaus berücksichtigt, gelangt man zurück zur Beschreibung durch das Zweistufenbild, sobald die Energiebreite Γ des Zwischenzustandes gegen null geht. Die Populationwahrscheinlichkeit unterschiedlicher Vibrationszustände ist dann durch die zugehörigen Franck/Condon-Faktoren gegeben, und der Prozess wird komplett inkohärent behandelt:

$$I_A \propto |T_A|^2 |T_{PI}|^2 \sum_f \sum_n |\langle \chi_f | \chi_n \rangle|^2 |\langle \chi_n | \chi_i \rangle|^2 \delta(E_A - \Delta E_{nf}) \quad (2.67)$$

Da es sich beim Auger-Zerfall um einen auf der Zeitskala der Kernbewegung sehr schnell ablaufenden Prozess handelt, geschieht ein Auger-Übergang im Korrelationsdiagramm entlang einer senkrechten Linie. Man erhält wie im Falle von Photoionisation für jeden möglichen Auger-Kanal einen Franck/Kondon-Bereich in dem der Zerfall stattfindet. Ist der Endzustand des Auger-Übergangs dissoziativ, so ist die Summe der kinetischen Energie der molekularen Fragmente (KER) und des Auger-Elektrons eine Konstante. Während also die Auger-Linien molekularer Auger-Übergänge je nach Form der Potentialkurven der Endzustände und der Breite der Frank/Condon-Bereiche stark überlappen können (s. Abb 2.13), erhält man durch den o.g. Zusammenhang zwischen KER und Auger-Elektronenenergie eine Möglichkeit Auger-Kanäle spektroskopisch zuzuordnen [Ebe87a, Ebe87b, Web03a]. Trägt man den KER und die Energie des Auger-Elektrons gegeneinander auf, erhält man für jeden Zerfallskanal eine Diagonale wie in Abb. 2.14 am Beispiel des KLL-Auger-Zerfalls von Stickstoff gezeigt ist: Dort sind im linken oberen Bild die Positionen der Auger-Linien angegeben, die den Hauptbei-

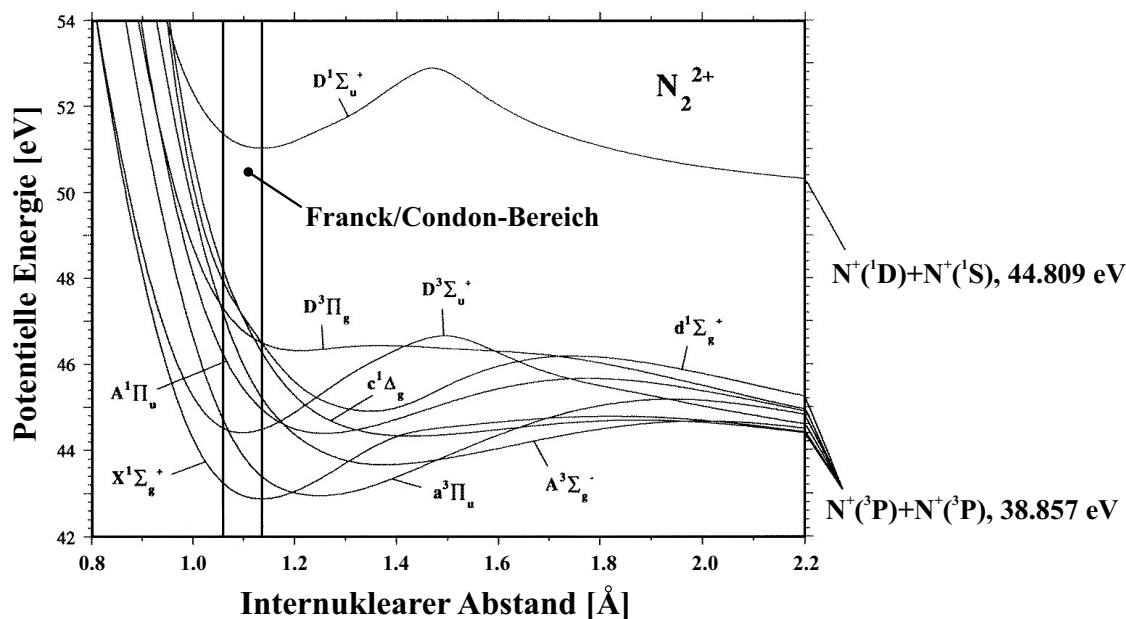


Abbildung 2.13: Das Korrelationsdiagramm für einige der niedrigsten Zustände von N_2^{2+} [Lun96]. Der Franck/Condon-Bereich für den Auger-Zerfall aus dem Grundzustand des einfachgeladenen Stickstoffmoleküls ist eingezeichnet. Deutlich zu sehen ist, dass die Potentialkurven unterschiedlicher Endzustände z. T. überlappen, so dass eine eindeutige Zuordnung des Zerfallskanals anhand der Energie des Auger-Elektrons nicht möglich ist.

trag zum Gesamtspektrum liefern. Außerdem ist der Symmetriecharakter des Endzustandes notiert (nach [Mod71]). Die Linien überlappen so stark, dass sie selbst in einer Messung mit wesentlich höherer Energieauflösung nicht zu trennen sind [Mod71]. Durch die Darstellung der Ergebnisse einer Koinzidenzmessung (Abb. 2.14 [unten, links]) lassen sich diese Linien trennen und die Endzustände zuordnen: die vier verschiedenen Diagonalen entsprechen einem Zerfall in $N^+(^3P) + N^+(^3P)$ (Grundzustand der beiden Kationen), $N^+(^3P) + N^+(^1D)$ (+1.88 eV), $N^+(^1D) + N^+(^1D)$ (+3.78 eV) und $N^+(^3P) + N^+(^1S)$ (+4.04 eV) [Wet86].

2.3.2.1 Auger-Zerfall im molekularen Koordinatensystem

Genau wie Photoelektronen besitzen auch Auger-Elektronen eine für ihren Zerfallskanal charakteristische Emissionswinkelverteilung. Diese lässt sich im Laborsystem in einer Form entsprechend Gl. 2.55 - im Rahmen der Dipolnäherung - beschreiben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\phi, \theta) = \frac{\sigma_{PI,A}}{4\pi} (1 + \beta_{ion}\alpha_A P_2(\cos\theta)) \quad (2.68)$$

Es handelt sich hierbei also um den Zusammenhang, den man bereits von der Photoionisation im Laborsystem kennt, wobei die Emissionswinkelverteilung von einem Anisotropieparameter α_A des Auger-Elektrons und außerdem noch dem Anisotropieparameter β_{ion} , der die Abhängigkeit der ursprünglichen An-

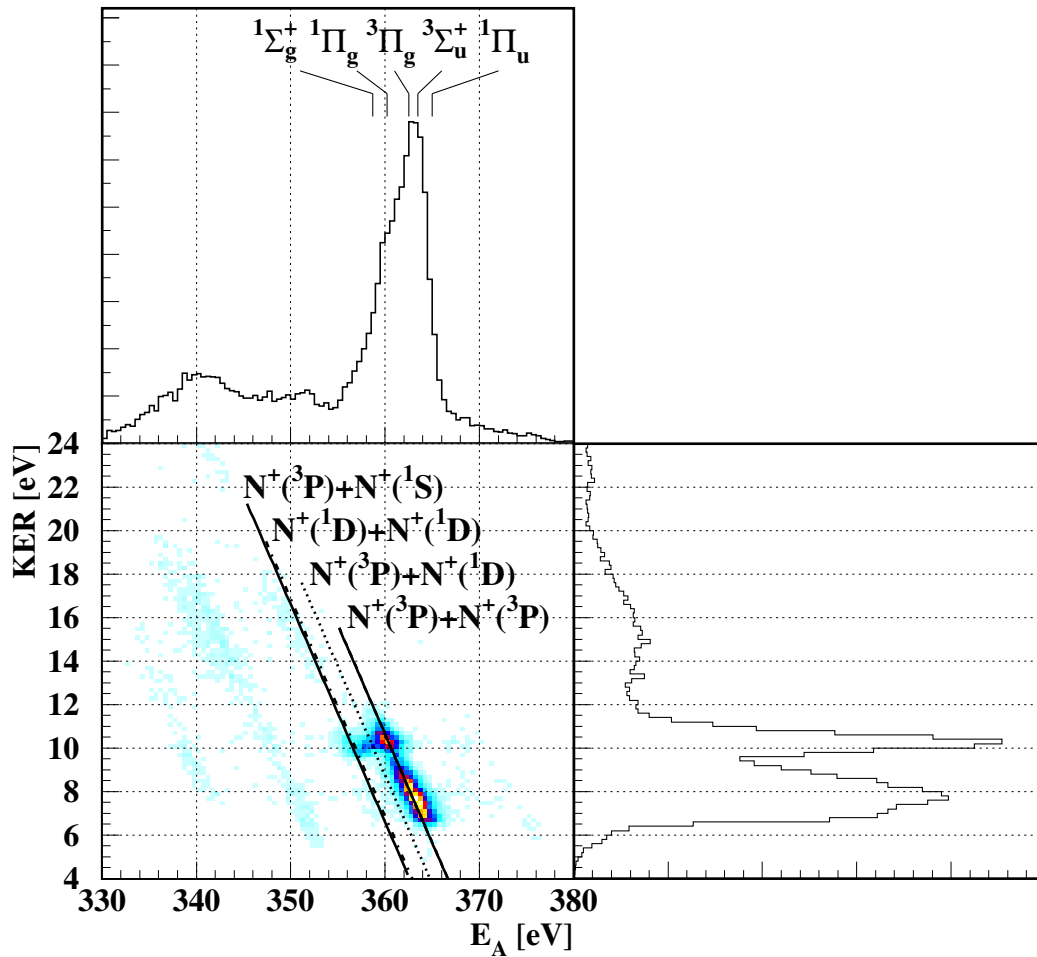


Abbildung 2.14: Durch die koinzidente Messung der Energie der Auger-Elektronen (oben) und des Kinetic Energy Releases (rechts) lassen sich deutlich mehr Informationen gewinnen als bei einer nichtkoinzidenten Messung. Trägt man beide Größen gegeneinander auf, so erhält man aufgrund der Energieerhaltung eine diagonale Linie für jeden Zerfallskanal. Das hier dargestellte Beispiel zeigt Daten einer Messung von KLL-Auger-Elektronen von N_2 für den Fall, dass das Molekül nach dem Zerfall in zwei N^+ -Ionen fragmentiert. Eingezeichnet sind die Lage einiger Auger-Linien und der Symmetriecharakter ihrer Endzustände (nach [Mod71]) und in der koinzidenten Darstellung die Konfiguration der Endzustände (nach [Wet86]).

regung von der Stellung der Molekülachse beinhaltet, abhängt. Hierin wird wieder einmal der Zweistufen-Charakter des Auger-Prozesses deutlich.

Um den partiellen Wirkungsquerschnitt ausgerichteter Moleküle zu erhalten geht man analog zu Kapitel 2.3.1.2 vor und erhält als Ausgangsgleichung [Ker00]:

$$\frac{d\sigma}{d\Xi d\vec{\kappa}_e d\vec{\kappa}_A} \propto \left| \sum_{m_{h\nu}} \langle \Psi_{ion^{++}, \vec{\kappa}_A} | \hat{V} | \Psi_{ion^+} \rangle \langle \Psi_{ion^+, \vec{\kappa}_e} | r' Y_{1m_{h\nu}}(r') | \Psi_{1s} \rangle D_{m_{h\nu}}^1(\Xi) \right|^2 \quad (2.69)$$

Diese stellt den differentiellen Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Stellung der Molekülachse (Ξ), der Emissionsrichtung des Photo-

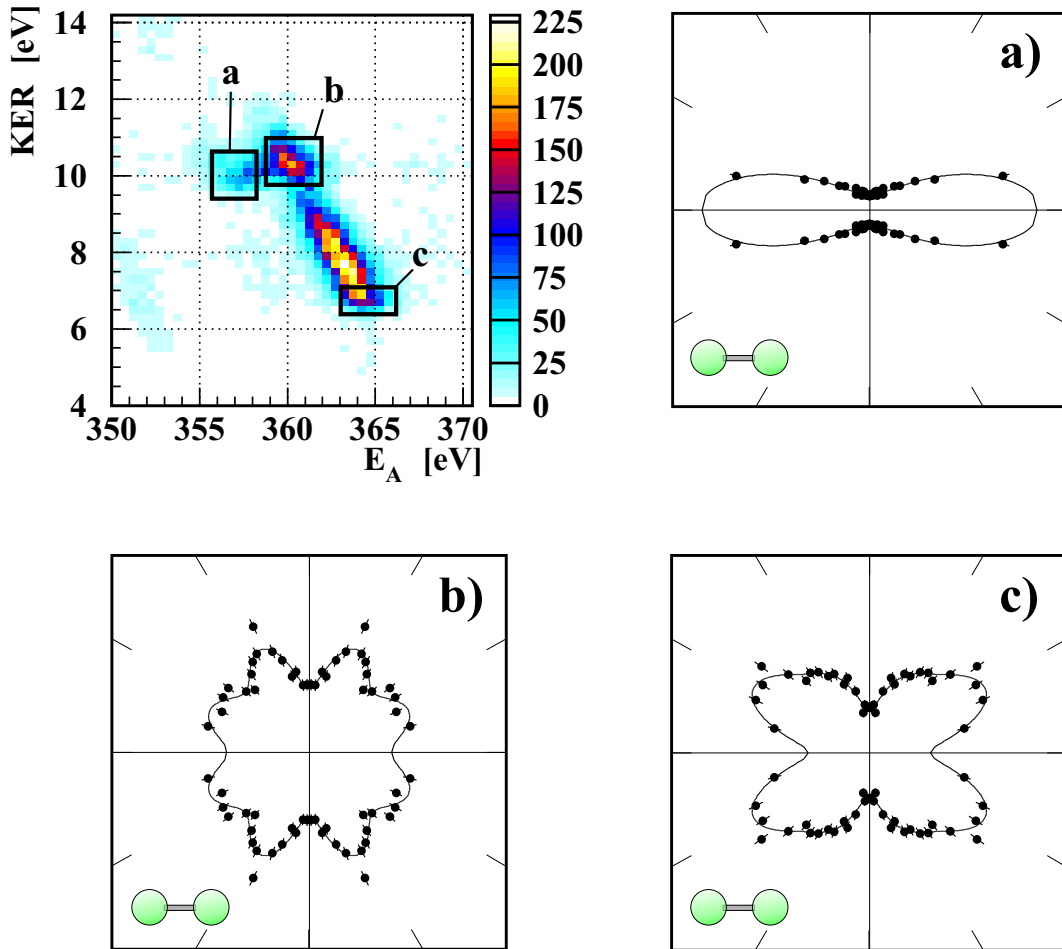


Abbildung 2.15: Beispiele für die Emissionswinkelverteilung von Auger-Elektronen im molekularen Koordinatensystem. Links oben ist die in Abb. 2.14 gezeigte Übersicht der Zerfallskanäle zu sehen. Dort sind die Bereiche (a), (b) und (c) eingezeichnet, für die die Winkelverteilungen der dazugehörigen Auger-Elektronen dargestellt sind. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$, das Molekül liegt in den Polardarstellungen horizontal. Deutlich zu sehen ist, dass der Symmetriecharakter des Endzustandes (vergl. Abb. 2.14) die Gestalt der Winkelverteilung bestimmt. In (a) hat die emittierte Auger-Elektronenwelle Σ -Charakter (Maximum entlang der Molekülachse), in (b) und (c) ist der Π -Charakter mit einer verringerten Intensität entlang der Molekülachse zu erkennen.

elektrons ($\vec{\kappa}_e$) und des Auger-Elektrons ($\vec{\kappa}_A$) dar. Um hieraus die Auger-Elektronenwinkelverteilung im molekularen Koordinatensystem zu erhalten, muss demnach über das nicht beobachtete Photoelektron integriert werden. Tut man dies und multipliziert die beiden „Brackets“ aus, ist das Ergebnis:

$$\frac{d\sigma}{d\vec{\Xi}d\vec{\kappa}_A} \propto \frac{\sigma_{PI}}{4\pi} \frac{\sigma_A}{4\pi} (1 + \beta_{ion} P_2(\cos \Theta_M)) \left(\sum_k (-1)^k (2k+1) \alpha_A P_k(\cos(\theta'_A)) \right) \quad (2.70)$$

Einige Beispiele für die Winkelverteilungen von Auger-Elektronen im molekülfesten Bezugssystem sind in Abb. 2.15 gezeigt. Deutlich zu sehen ist, dass der Symmetriecharakter des Endzustandes (wie auch im Falle von Photoelektronen) die Gestalt der Verteilung prägt. Vergleichbare Beobachtungen wur-

den an Kohlenmonoxid von Weber *et al.* [Web03a] gemacht. Interessant ist hierbei außerdem, dass die Energie der Augerelektronen zumeist so hoch ist, dass ihre de Broglie-Wellenlänge in der Größenordnung des internuklearen Abstandes des Moleküls liegt. Dadurch findet man in der Winkelverteilung Anzeichen von Interferenzmustern wie man sie vom klassischen Doppelspalt kennt [Web03a, Kre05].

2.3.3 Interatomic Coulombic Decay

Die bisher vorgestellten Ionisations- und Zerfallsprozesse sind vor etwa einhundert Jahren entdeckt worden und somit schon sehr lange bekannt. Ein neuartiger Prozess wurde allerdings erst vor einigen Jahren in theoretischen Arbeiten von Cederbaum *et al.* [Ced97] vorhergesagt.

Herrscht in einem einzelnen Atom eine Vakanz in einer mittleren Schale, so ist ein Auger-Zerfall oftmals energetisch verboten: die Energie, die durch das auffüllen dieser Vakanz durch ein Elektron einer äußeren Schale freigesetzt werden würde, ist nicht groß genug um ein weiteres, schwach gebundenes Elektron zu ionisieren. Als Folge davon kann sich das Atom nur strahlend abregen. Sobald sich das angeregte Atom allerdings in der Nähe eines anderen Atoms befindet, ändert sich die Situation den Vorhersagen von Cederbaum *et al.* nach drastisch, und ein neuer Zerfallsprozess kann auftreten:

Ein Valenzelektron des ursprünglich angeregten Atoms füllt die Vakanz in der mittleren Schale. Die hierbei freiwerdende Energie wird an das *benachbarte* Atom in Form eines virtuellen Photons übertragen, so dass dort ein Valenzelektron herausgeschlagen wird (s. Abb. 2.16). Da es sich hier um einen Vorgang handelt, in dem Energie zwischen zwei verschiedenen Atomen transferiert wird, erhielt er den Namen „Interatomic Coulombic Decay“ (ICD), wobei er je nach untersuchter Spezies in der Literatur zum Teil auch als „Intermolecular Coulombic Decay“ zu finden ist.

In der Natur kann ICD nur in schwach gebundenen Systemen auftreten. Somit findet man den Vorhersagen entsprechend ICD in Van-der-Waals-gebundenen Edelgas-Clustern oder auch in durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Molekülverbänden. Der Grund hierfür ist im Korrelationsdiagramm des Neondimers (Abb. 2.7) zu erkennen. Die Potentialkurve des $\text{Ne}(2p^{-1})/\text{Ne}(2p^{-1})$ -Zustandes ist näherungsweise proportional zu $1/r$, so dass die potentielle Energie für kleinere internukleare Abstände ansteigt. Bei den typischen Abständen kovalent gebundener Moleküle von etwa 1 Å liegt somit dieser Zustand energetisch über denen mit einem Loch in einer mittleren Schale. Ein Zerfall kann somit für solche Systeme nicht stattfinden.

Dass das chemische Umfeld eines Atoms nicht nur (wie seit langem bekannt) die Energie seiner Zustände leicht verschiebt, sondern tatsächlich ein Prozess stattfinden kann, der nur in diesem möglich ist, wurde an theoretischen Arbeiten zu $(\text{HF})_3$ - und Wasser-Clustern entdeckt [Ced97]. Darauf folgte eine

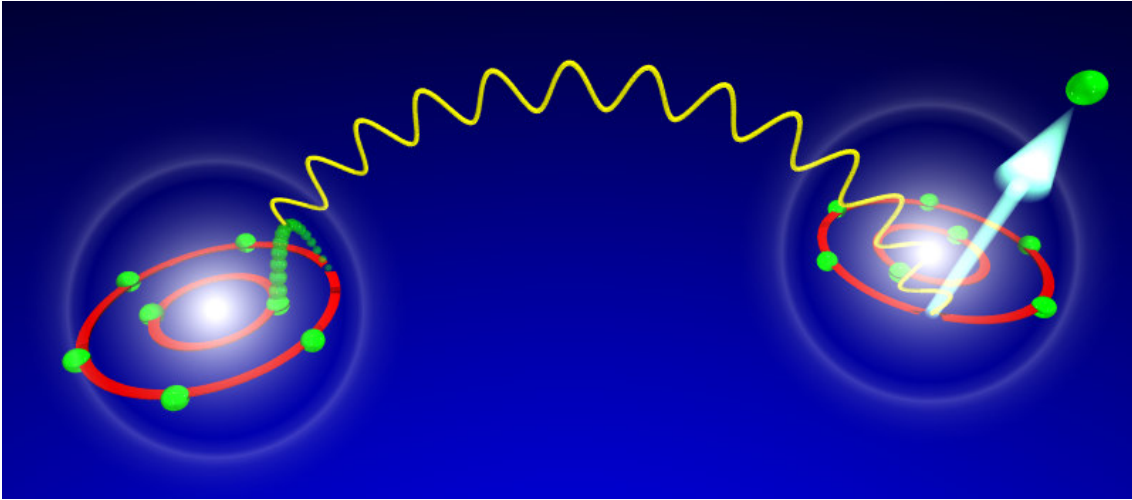


Abbildung 2.16: Interatomic Coulombic Decay. Eine Vakanz einer mittleren Schale wird am linken Atom eines Dimers von einem Valenzelektron aufgefüllt. Die hierbei freiwerdende Energie wird in Form eines virtuellen Photons an das Nachbaratom übertragen und löst dort ein Elektron aus.

Vielzahl an Arbeiten der Heidelberger Gruppe, die das neu gefundene Phänomen an anderen Systemen wie Neon-Clustern [San00, San01, Moi01] oder auch im Rahmen unterschiedlicher theoretischer Ansätze [Sche03, Ave04] beschreiben. Mit [San02] findet sich eine ausführliche Zusammenfassung, die sowohl den theoretischen Hintergrund als auch rechentechnische Details beinhaltet.

Die Wahrscheinlichkeit ein System, das sich in einem zerfallenden Zustand Ψ_I befindet, in diesem anzutreffen, nimmt exponentiell mit der Zeit ab:

$$P_{\Psi_I}(t) = P_{\Psi_I}(0)e^{-t\Gamma/\hbar} \quad (2.71)$$

Für den uns interessierenden Fall, der Zerfall einer $2s$ -Vakanz des Neondimers, ist die Zerfallsbreite¹⁹ Γ_{iv} näherungsweise gegeben durch [San02]:

$$\Gamma_{iv} = 2\pi \sum_k \sum_{ov_1} \sum_{ov_2 > ov_1} |V_{ov_1,ov_2[iv,k]}|^2 \delta(E_c) \quad (2.72)$$

Die δ -Funktion bewirkt - wie bereits zuvor gesehen - die Energieerhaltung, wobei E_c gegeben ist durch:

$$E_c = \epsilon_{iv} - \epsilon_{ov_1} - \epsilon_{ov_2} + V_{ov_1,ov_2[ov_1,ov_2]} + \epsilon_k - V_{k,ov_1[k,ov_1]} - V_{k,ov_2[k,ov_2]} \quad (2.73)$$

¹⁹Um einen Vergleich mit der Originalliteratur zu vereinfachen, wird im Folgenden auch die dort verwendete Nomenklatur übernommen. Um das Außerschalenelektron von dem zur Vakanz in der mittleren Schale gehörenden zu unterscheiden, werden die Indizes „ov“ und „iv“ für „outer-valence“ und „inner-valence“ benutzt.

Dort sind mit ϵ_{iv} das Ionisationspotential der mittleren Schale und durch den Term $-\epsilon_{ov_1} - \epsilon_{ov_2} + V_{ov_1,ov_2[ov_1,ov_2]}$ die Energie des doppelgeladenen Zustandes in Form der Ionisationspotentiale der beiden Außerschalenlöcher und der Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen. $\epsilon_k - V_{k,ov_1[k,ov_1]} - V_{k,ov_2[k,ov_2]}$ stellt die Energie des im Zerfall emittierten Elektrons und seine Wechselwirkung mit den beiden Außerschalenlücken dar.

Der Ausdruck $V_{pq[rs]}$ steht hierbei abkürzend für $V_{pq[rs]} = V_{pqrs} - V_{pqsr}$ und beinhaltet das Elektron-Elektron-Coulomb-Matrixelement:

$$V_{pqrs} = \int \int \phi_p^*(\vec{r}_1) \phi_r(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_q^*(\vec{r}_2) \phi_s(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.74)$$

Das Übergangsmatrixelement $V_{ov_1,ov_2[iv,k]}$ aus Gleichung 2.72 besteht, wenn man es ausschreibt aus zwei Termen, die in Abb. 2.17 illustriert sind:

$$V_{ov_1,ov_2[iv,k]} = V_{ov_1,ov_2,iv,k} - V_{ov_1,ov_2,k,iv} \quad (2.75)$$

Der erste stellt den „direkten“ Beitrag dar. Hier wird die Innerschalenvakanz von einem Elektron des gleichen Atoms aufgefüllt und die freiwerdende Energie durch ein virtuelles Photon übertragen, so wie es im linken Teil von Abb. 2.17 dargestellt ist. Der zweite Beitrag spiegelt einen Austausch eines Elektrons zwischen den beiden Monomeren wider und ist in Abb. 2.17 auf der rechten Seite zu sehen. Das hierbei freiwerdende Elektron stammt vom ursprünglich ionisierten Monomer.

In Van-der-Waals gebundenen Systemen sind die an diesem Prozess beteiligten Orbitale stark am jeweiligen Atom lokalisiert. Hierdurch wird plausibel, dass ICD in solchen Systemen durch den Austausch eines virtuellen Photons geschieht. Der Austausch-Term hängt gemäß Gl. 2.74 direkt vom Überlapp des Innervalenzzustandes $|\phi_{iv}\rangle$ und des Außervalenzzustandes $|\phi_{ov_2}\rangle$ ab. Da beide an unterschiedlichen Atomen lokalisiert sind, ist dieser sehr gering, so dass der Austausch-Term - wie Rechnungen - zeigen im Falle des Neondimers kaum zum Zerfall beiträgt. Ausnahmen hierzu wurden jedoch kürzlich bei anderen Systemen gefunden. Bei stark asymmetrischen Clustern wie z.B. MgNe ist der Beitrag des Austausch-Terms aufgrund des größeren Überlapps der Orbitale in diesen Systemen stark erhöht [Ave04]. In der gleichen Arbeit findet sich außerdem eine intuitiv sehr zugängliche Form der Beschreibung der Zerfallsrate in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand R der Atome des Clusters: Während das Austauschmatrixelement exponentiell mit R abfällt, kann man unter Vernachlässigung des Überlapps der Orbitale beider Atome den direkten Term in einer Reihe nach $1/R$ entwickeln. Man erhält so für die Terme niedrigster Ordnung:

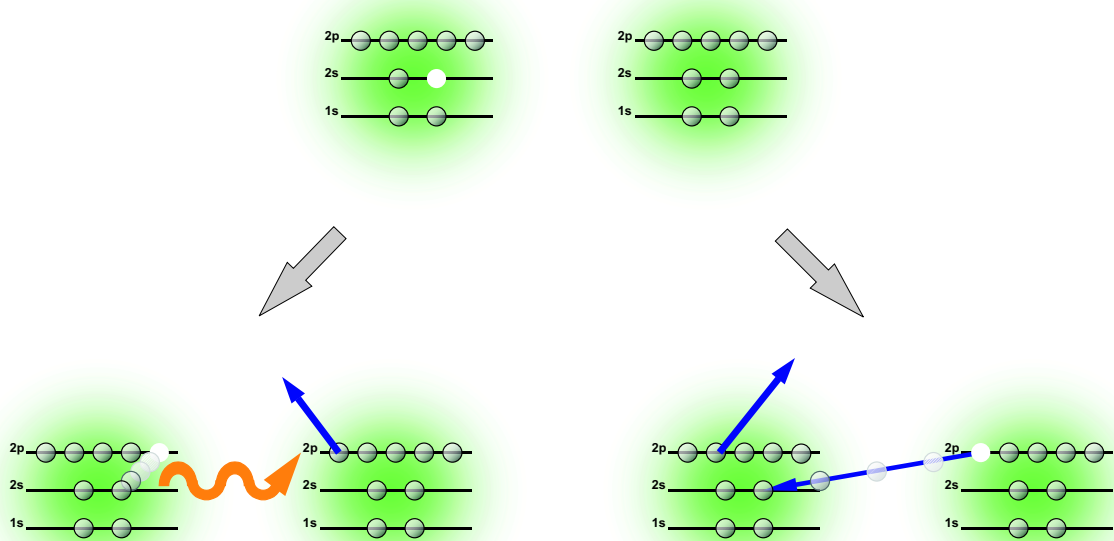


Abbildung 2.17: Die beiden durch das Matrixelement beschriebenen Abregungsprozesse. Die überschüssige Energie des $2s$ -Lochzustandes wird durch ein virtuelles Photon übertragen (links), oder durch den Austausch eines Elektrons (rechts).

$$V_{ov_1,ov_2,iv,k} = \frac{1}{R^3} \langle \phi_{ov_1} | e\vec{r}_1 | \phi_{ov_1} \rangle \langle \phi_{ov_2} | e\vec{r}_2 | \phi_k \rangle - \frac{3}{R^3} \langle \phi_{ov_1} | e\vec{r}_1 \cdot \vec{R} | \phi_{ov_1} \rangle \langle \phi_{ov_2} | e\vec{r}_2 \cdot \vec{R} | \phi_k \rangle + \dots \quad (2.76)$$

Der erste Term entspricht hierbei gerade dem, was man für die Wechselwirkung zweier elektrischer Dipole erwartet, die sich im Abstand R zueinander befinden. Aus ihm ergibt sich, dass die Zerfallsbreite Γ_{iv} für große R mit $1/R^6$ abnimmt.

Beim Übergang vom Dimer zu größeren Clustern nimmt die Größe der Oberfläche und somit die Anzahl der Atome in einer Cluster-Schale näherungsweise mit R^2 zu. Γ_{iv} fällt in einem solchen Fall also mit $1/R^4$ ab.

Aus der Reihenentwicklung 2.76 lässt sich ein einfaches, physikalisch intuitives Bild ableiten, bei denen die Eigenschaften des IC-Zerfalls durch atomare Größen bestimmt ist [Kat65, Mat75]. Die Zerfallsrate wird dort durch die Lebensdauer des angeregten Atom τ^{-1} , die Frequenz ω des ausgetauschten virtuellen Photons und den Wirkungsquerschnitt σ für die Photoionisation des zweiten Atoms ausgedrückt durch:

$$\Gamma = \frac{3\hbar}{4\pi} \left(\frac{c}{\omega} \right)^4 \tau^{-1} \sigma \quad (2.77)$$

In dieser Form der Darstellung ist der Austausch eines virtuellen Photons somit explizit enthalten.

2.3.3.1 Bisherige experimentelle Ansätze

Ein Grund dafür, dass ICD experimentell nicht mit den zuvor genannten Zerfallsmechanismen (und somit vor langer Zeit) entdeckt wurde, findet sich vermutlich darin, dass ICD Elektronen sehr niederenergetisch sind, und ICD nur in Clustern auftritt. Da aus einem Cluster emittierte Photoelektronen oftmals noch inelastisch am Cluster streuen, werden ICD Elektronen im Experiment von diesen Photoelektronen überdeckt.

Erste Anzeichen, dass ICD tatsächlich in der Natur stattfindet, wurden allerdings vor zwei Jahren mit den Arbeiten der Gruppe um Hergenroth gefunden [Mar03]. Die dort gemachten Untersuchungen wurden ebenfalls an Neon-Clustern durchgeführt, allerdings, der experimentellen Technik entsprechend, an größeren Clustern. Im zitierten Experiment wurde die Energie der emittierten Elektronen, die nach der Ionisation der $2s$ -Schale der Cluster entstehen, vermessen. Um hierbei sicherzustellen, dass ein Phänomen beobachtet wird, das nur in einem Atomverband aber nicht an einem einzelnen Atom auftritt, wurden die Parameter der Clusterquelle so gewählt, dass der entstehende Gasstrahl möglichst keine Monomere enthält. Durch den Vergleich des Elektronenenergiespektrums, das bei einer Photonenenergie über der $2s$ -Schwelle von Neon gemessen wurde, mit dem einer Messung bei einer Photonenenergie knapp unter der $2s$ -Schwelle, konnte ein Zuwachs an niederenergetischen Elektronen festgestellt werden, der dem ICD-Prozess zugeordnet wurde. Die entsprechende Grafik aus [Mar03] ist in Abb. 2.18 dargestellt. In den dort gezeigten vier Teilbildern ist die Photonenenergie von knapp über der $2s$ -Schwelle bis über die Schwelle der $2p$ -Doppelionisation variiert. Im unteren Diagramm sind die von Monomeren und Clustern emittierten $2s$ -Photoelektronen als deutlicher Peak zu sehen. Durch das Erhöhen der Photonenenergie verschiebt sich dieser zu einer größeren Energie. Der Zuwachs an Intensität bei einer Elektronenenergie von etwa 1 eV wurde als das Auftreten von ICD interpretiert. Da sich die Form der Elektronenverteilung nicht änderte, wurde gefolgert, dass es sich bei dem beobachteten Anstieg der Ausbeute an niederenergetischen Elektronen nicht um sekundär Elektronen handelt, die als Folge von Streuung am Cluster oder dem experimentellen Aufbau entstanden sind. Das obere Spektrum zeigt die Elektronenverteilung oberhalb der Doppelionisationsschwelle, so dass der dort sichtbare Zuwachs an niederenergetischen Elektronen durch direkte Photodoppelionisation zustandekommt.

Des Weiteren wurde eine vergleichbare Messung an Argon-Clustern durchgeführt. Die Ionisationspotentiale von Argon lassen ICD nach der $3s$ -Ionisation nicht zu. In einem entsprechenden Elektronenenergiespektrum wurden im Vergleich zum Neonfall keine größeren Vorkommen an niederenergetischen Elektronen beobachtet.

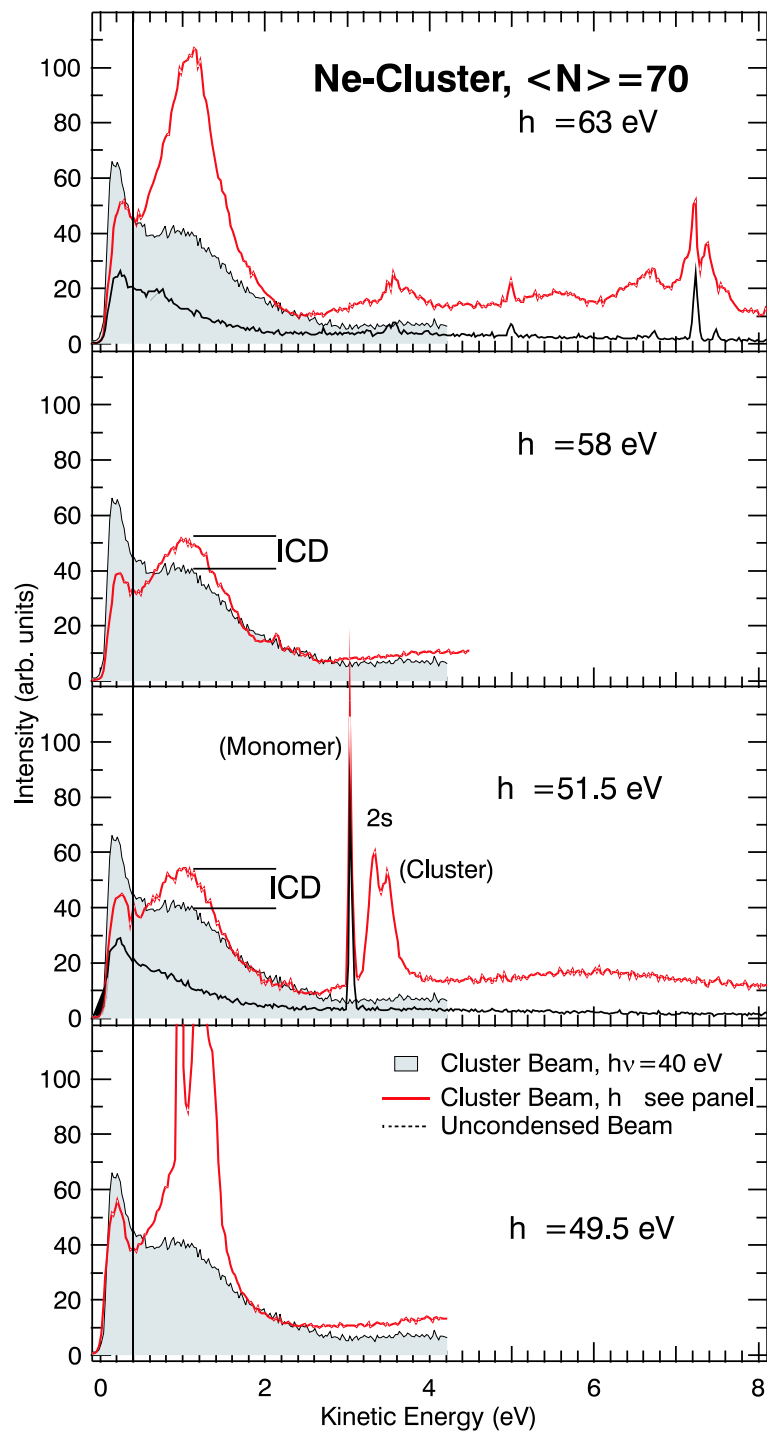


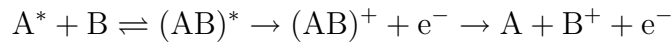
Abbildung 2.18: Die zentrale Abbildung aus [Mar03]. Dargestellt ist für verschiedene Photonenenergien die gemessene Energieverteilung der aus Neon-Cluster der Größe $\bar{N} = 70$ emittierten Elektronen. Ereignisse, die ICD zugeordnet wurden, sind in den beiden mittleren Bildern als Intensitätszuwachs bei einer Energie von etwa 1 eV zu sehen. Das untere Spektrum zeigt die $2s$ -Linie des Clusters und des Monomers bei dieser Energie, die obere Darstellung ist bei einer Photonenenergie oberhalb der Doppelionisationsschwelle von atomarem Neon aufgenommen und zeigt so Ereignisse der direkten $2p$ -Doppelionisation.

2.3.4 Penning-Ionisation

Ein weiterer Abregungsmechanismus, der zunächst stark an ICD erinnert, ist „Penning-Ionisation“. 1927 erstmals beobachtet [Pen27], spielt er in der Natur vor allen Dingen in Plasmen und Gasentladungen eine Rolle. Unter Penning-Ionisation versteht man die Ionisation eines Atoms oder Moleküls durch ein anderes Atom, das sich in einem angeregten, meist metastabilen Zustand befindet:



Nähert sich das angeregte Atom dem anderen, so kann es ihm - bei ausreichender Anregungsenergie - ein schwach gebundenes Elektron entreißen und daraufhin das ursprünglich angeregte Elektron emittieren. Im Detail formt sich durch die Annäherung beider Atome ein molekularer Zwischenzustand, in dem der Elektronentransfer stattfindet. Der Gesamtprozess kann somit durch zwei Übergangszustände beschrieben werden [Sis93]²⁰:



Um Penning-Ionisation theoretisch zu erfassen, wird der erste Teil der Reaktion zunächst durch ein gemeinsames, vom internuklearen Abstand abhängendes Potential modelliert. Das Matrixelement des eigentlichen Elektronentransfers lässt sich in zwei Hauptbeiträge entwickeln [Hot69, Mil77], so dass die aus der Beschreibung von ICD bekannte Form entsteht:

$$T_{Pen} \propto \langle \phi_\epsilon(2)\phi_{A^+}(1) | \hat{V}' | \phi_{A^*}(1)\phi_B(2) \rangle - \langle \phi_\epsilon(1)\phi_{A^*}(2) | \hat{V}' | \phi_{A^+}(1)\phi_B(2) \rangle \quad (2.78)$$

In dieser Schreibweise ist ϕ_ϵ das Kontinuumsorbital des emittierten Elektrons, ϕ_{A^+} das Innerschalenorbital, ϕ_{A^*} das angeregte Orbital A^* und ϕ_B ein Valenzorbital von Atom B. Die Zahlen in den Klammern geben die Koordinate des Elektrons an. Der Hauptbeitrag des Operators \hat{V}' ist wie bereits zuvor gesehen $1/r_{12}$.

Im Vergleich zu ICD ist allerdings der zweite Faktor, also der direkte Elektronentransfer, der Teil des Übergangsmatrixelements, der den Prozess der Penning-Ionisation dominiert. Physikalisch anschaulich wird hierbei in der Literatur mit der extrem kurzen Zeitdauer atomarer Stöße argumentiert. Da Penning-Ionisation als Folge eines Stoßes eines angeregten Atoms mit dem später ionisierten Teilchen geschieht, muss die Dauer des Stoßes von nur etwa 10^{-13} s mit der Dauer eines radiativen Zerfalls verglichen werden. Diese

²⁰Die hier angegebene Referenz stellt eine sehr ausführliche und gut zugängliche Darstellung der bis zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung gewonnenen Erkenntnisse zum Thema „Penning-Ionisation“ dar.

liegt auch für einen sehr starken Strahler im Bereich von 10^{-9} s, so dass der erste Summand von Gl. 2.78 für die Beschreibung von Penning-Ionisation vernachlässigt wird [Sis93].

Die gerade gemachten Betrachtungen implizieren allerdings, dass die am Prozess beteiligten Orbitale atomaren Charakters besitzen. Die in Gleichung 2.78 gewählte Darstellung bricht somit zusammen, sobald die beiden beteiligten Atome sich sehr stark einander annähern. In diesem Fall ist die Unterscheidung in den radiativen und den Austauschanteil nicht mehr möglich, da die Orbitale ϕ_i dann von molekularer Natur sind [Sis79]. In diesem Bild stellt sich Penning-Ionisation dann als molekularer Auger-Zerfall des quasimolekularen Zwischenzustandes dar.

Wie zu Anfang erwähnt, findet Penning-Ionisation gewöhnlicherweise in einem Stoß eines metastabilen, angeregten Atoms statt. Hierdurch ergibt sich ein weiterer Unterschied zu ICD. Aufgrund des Interkombinationsverbots, das die lange Lebensdauer eines metastabilen Teilchens bewirkt, ist der direkte Prozess blockiert: um das virtuelle Photon zu erzeugen, muss das Elektron im angeregten Atom rekombinieren, was aber aufgrund der Auswahlregeln für einen Dipolübergang nicht möglich ist.

*"I got a green glow under my car,
I got the boom boom-system you can hear real far."*

R. Werthner

3. Experimentelle Realisierung

Um Interatomic Coulombic Decay eindeutig nachzuweisen und experimentell zu untersuchen wurde in dieser Arbeit der folgende Weg gewählt: Als zu untersuchendes Objekt dient das Neondimer, da es sich bei ihm um eines der einfachsten Van-der-Waals-Systeme handelt, an denen ICD auftritt. Im Vergleich zu ICD an größeren Clustern werden die ICD-Elektronen nicht nach der Erzeugung noch am Cluster inelastisch gestreut, und der Aufbruchkanal des Dimers ist mit zwei geladenen Neonionen eindeutig. Des Weiteren können die in den letzten Jahren entwickelten Methoden zur Messung der Elektronenemission von räumlich ausgerichteten diatomaren Molekülen [Web01, Lan02, Jah02, Jah04b] direkt auch auf diese Messung übertragen werden. Neondimere lassen sich in einer Überschallexpansion vergleichsweise einfach erzeugen, und zu guter Letzt finden sich in der Literatur bereits detaillierte Vorhersagen für die zu erwartenden Energien der Zerfallsprodukte [San00, Moi01, Sche03, Sche04b].

Um ICD zu identifizieren wird nun in einem Neondimer eine $2s$ -Vakanz durch Photoionisation erzeugt. Sollte, wie vorhergesagt, hierauf ICD stattfinden, bleiben nach der Emission des ICD-Elektrons zwei einfachgeladene Neonatome zurück. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung fragmentiert das Dimer dann in einer Coulomb-Explosion. Findet man also nach der Photoionisation zwei Neonionen mit gleich großem, aber entgegengesetzt gerichtetem Impuls, hat man die Coulomb-Explosion und somit einen ersten möglichen Fingerabdruck des ICD-Prozesses entdeckt (Abb. 3.1).

Sollte es - statt zu ICD - nur zu einem strahlenden Zerfall des Dimers nach der Photoionisation kommen, entsteht nur ein einfachgeladenes Teilchen. Dieser Prozess kann durch den Nachweis der Coulomb-Explosion somit ausgeschlossen werden. Allerdings ist ein anderer Prozess denkbar, der nicht auf ICD beruht und dennoch die gleiche Signatur aufweist. In Atomen existieren un-

terschiedliche Mechanismen der Photodoppelionisation (s. z.B. [Kna02] für Untersuchungen an Helium). Einer der Mechanismen besteht darin, dass das Photon von einem Elektron absorbiert wird. Beim verlassen des Atoms streut das Photoelektron an einem weiteren Elektron des Atoms und ionisiert dieses abermals. Dieser Prozess ist in den letzten Jahren ausgiebig untersucht worden und ist unter dem Namen „Two Step 1“ (TS1) oder „knock off“ [Sam90] bekannt. Überträgt man dieses Bild auf das Neondimer, so bedeutet dies dort, dass an einem Atom des Dimers ein $2p$ -Elektron herausgelöst wird, und daraufhin ein weiteres Elektron am *anderen* Atom des Dimers (wie in einem Billardstoss) herausschießt (s. Abb. 3.2). Das Resultat dieses „interatomaren TS1“ wäre wie im Falle von ICD ein Coulomb-explodierendes Neondimer. Vorhersagen, dass TS1 auch interatomar auftreten kann, gibt es bereits für kovalent gebundene Moleküle [Pav99, DeF04].

Betrachtet man das Korrelationsdiagramm 2.7, so findet sich dennoch eine Möglichkeit ICD eindeutig nachzuweisen. Die Energie aller nach einer $2s$ -Ionisation entstehenden Fragmente des Dimers ist aufgrund der Energieerhaltung in der Summe eine Konstante. Der gleiche Zusammenhang gilt allerdings bereits für die Energie der beiden Neonionen und des ICD-Elektrons. Da ICD in einem Übergang von der Potentialkurve der $2s$ -Vakanz auf die $\text{Ne}^+(2p^{-1})/\text{Ne}^+(2p^{-1})$ Kurve erfolgt, entspricht die Summe des in der Fragmentation gewonnenen KERs der Ionen und der ICD-Elektronenenergie gerade dem Energieunterschied zwischen dem System eines neutralen und eines $2s$ -ionisierten Neonatoms einerseits und dem von zwei $2p$ -ionisierten Neonatomen andererseits¹. Diese Energiedifferenz kann in Tabellen nachgeschlagen werden [Nis04] und beträgt 5.3 eV ². Durch den koinzidenten Nachweis zweier aus einer Coulomb-Explosion resultierenden Neonionen und einem Elektron, deren Gesamtenergie sich zu 5.3 eV addiert, kann die Existenz von ICD somit eindeutig nachgewiesen werden, da im Falle des TS1-Prozesses keinerlei Korrelation zwischen der Elektronenenergie und dem KER der Ionen herrscht.

Ein letzter Prozess, der ebenfalls zu einem Aufbruch des Dimers in zwei einfach geladene Ionen und der Emission von zwei Elektronen führt, ist die direkte Doppelionisation eines der Atome des Dimers. Auch in diesem Fall kann, obwohl die beiden Elektronenvakanzen an einem Atom erzeugt werden, ein Ladungsausgleich erfolgen, und eines der Löcher zum anderen Atom springen [Rüh03]. Wie der TS1 könnte auch dieser Effekt durch die koinzidente Messung der Fragmentenergien ausgeschlossen werden, viel einfacher ist es allerdings eine Photonenenergie zu wählen, die unterhalb der Doppelionisationschwelle von atomarem Neon liegt und somit geringer als 61 eV ist. Ent-

¹Dies gilt natürlich nur näherungsweise, da die Potentialkurve der $2s$ -Vakanz vom Gleichgewichtsabstand bis zum asymptotischen Limit getrennter Kerne nahezu horizontal verläuft.

² $48.47 \text{ eV} - 2 \cdot 21.6 \text{ eV}$

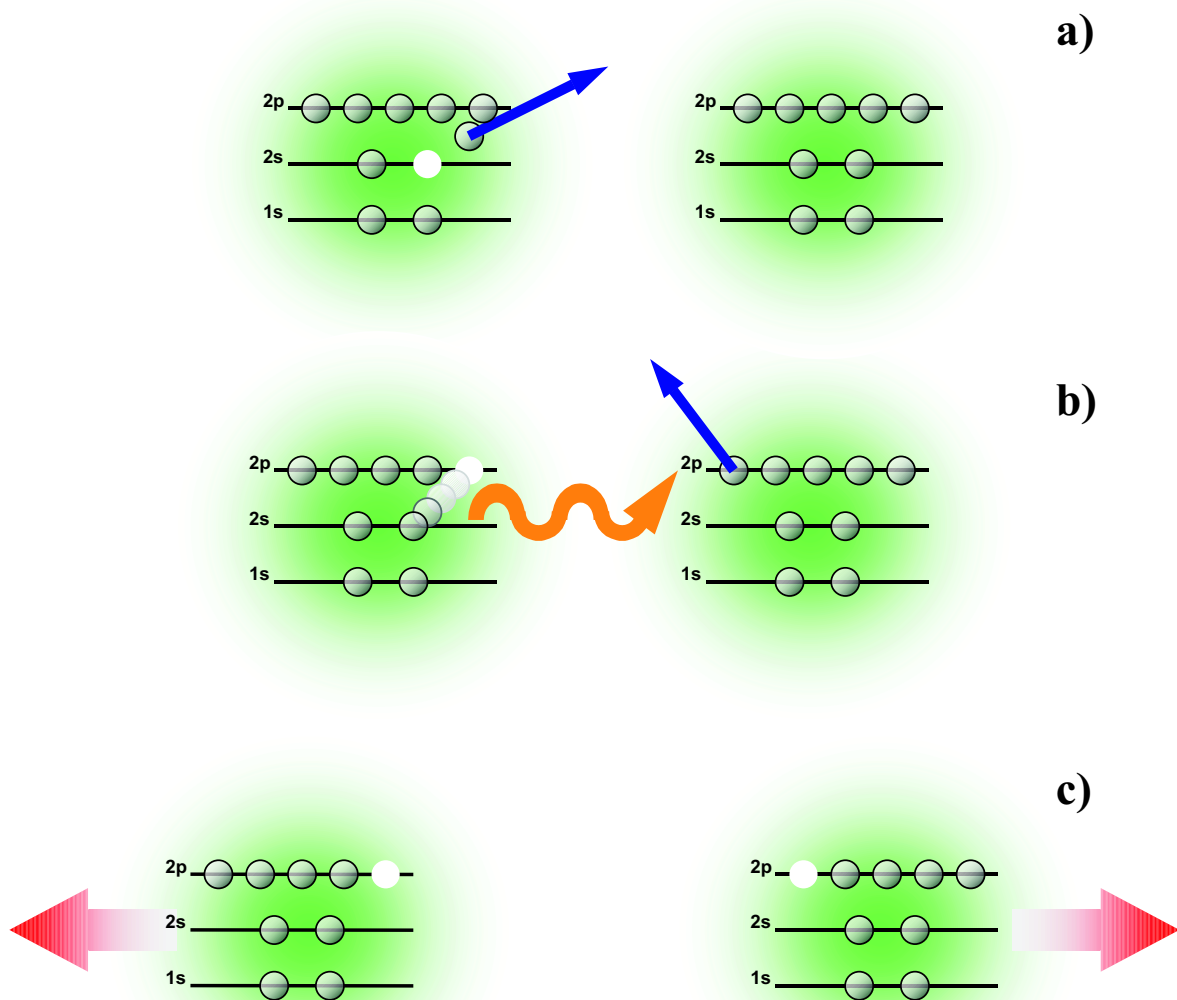


Abbildung 3.1: Die Vorgänge im Experiment im Einzelnen: (a) Durch ein hochenergetisches Photon ($h\nu = 58.8$ eV) wird ein $2s$ -Elektron aus einem Atom des Dimers herausgelöst. Als Folge hiervon findet Interatomic Coulombic Decay (ICD) statt (b): ein $2p$ -Elektron füllt die $2s$ -Vakanz auf, die hierbei freiwerdende Energie wird in Form eines virtuellen Photons an das andere Atom des Dimers weitergegeben, wodurch dort ein $2p$ -Elektron ionisiert wird. Die Atome des Dimers sind nun beide einfach positiv geladen, so dass das Dimer in einer Coulomb-Explosion auseinanderbricht (c).

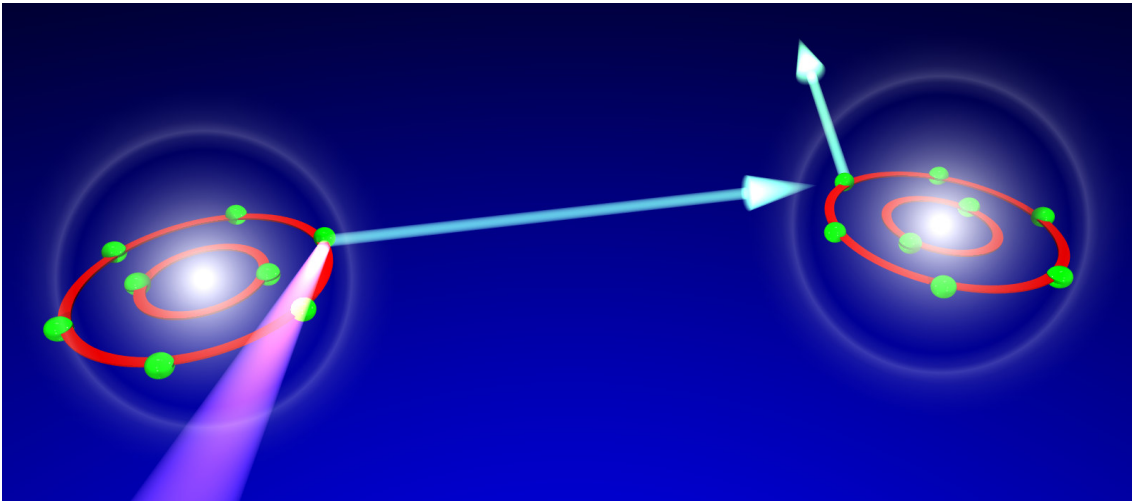


Abbildung 3.2: Ein denkbarer, zu ICD in Konkurrenz stehender Doppelionisationsprozess des Dimers: In Analogie zum „TS1“ in Atomen (s. Text) wird ein $2p$ -Elektron aus einem Atom des Dimers herausgelöst. Dieses Elektron stößt mit einem $2p$ -Elektron des anderen Atoms und ionisiert dieses dadurch.

sprechend wurde für die Hauptmessung eine Energie von $h\nu = 58.8$ eV festgelegt. Das $2s$ -Photoelektron besitzt dann eine Energie von etwa 10 eV. Zwei weitere, kürzere Messungen bei Photonenenergien von 52.8 eV und 49.3 eV wurden durchgeführt, um eventuelle systematische Fehler erkennen zu können und die gewonnenen Resultate so weiter zu sichern.

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen eines sog. „crossed beams“-Experimentes³ ermittelt. Ein Gasstrahl (das „Target“), der aus den zu untersuchenden Teilchen besteht, wird hierbei mit einem Photonenstrahl gekreuzt, so dass innerhalb des Überlappvolumens beider Strahlen eine Photoreaktion stattfindet. Diese wird dann durch Impulsspektroskopie untersucht. Das folgende Kapitel stellt die Eigenschaften und die Methoden zur Erzeugung des Targets, der hochenergetischen Photonen und außerdem das Messprinzip vor. Da die Erzeugung von Edelgas-Clustern auch für zukünftige Experimente von Interesse sein könnte, wird auf diesen technischen Aspekt im Detail eingegangen. Abschließend findet sich in diesem Kapitel eine genaue Beschreibung des verwendeten Impulsspektrometers mit Abschätzungen zur Koinzidenznachweiseeffizienz und zum Auflösungsvermögen.

3.1 Targetpreparation

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen befassen sich mit der Untersuchung einzelner Neondimere. Bei Zimmertemperatur ($T = 300\text{K}$) hat ein Atom eine mittlere Energie von $E = k_B T = 26$ meV. Aufgrund ihrer geringen Bindungsenergie von nur 3 meV kommen Neondimere unter Normalbedingungen somit nur sehr selten vor, sie müssen für das Experiment künstlich

³engl. für „gekreuzte Strahlen“

erzeugt werden. Des Weiteren ist es nötig, da Impulsspektroskopie durchgeführt werden soll, dass der Eigenimpuls der untersuchten Atome vor der Reaktion deutlich kleiner ist als die in der Reaktion entstehenden Impulse. Um die Impulsverteilung der Reaktionsprodukte untersuchen zu können, müssen die Atome somit abgekühlt werden. Da außerdem für die Messung eine gute Lokalisierung des Reaktionsvolumens benötigt wird, bietet es sich an, einen Überschallgasstrahl⁴ als Target zu verwenden, da dieser die gewünschten Ansprüche an die Temperatur der Teilchen und der räumlichen Begrenzung mit sehr hohen Teilchendichten innerhalb des Targetvolumens verbindet. Es zeigt sich außerdem, dass ein Überschallgasstrahl sehr gut zur Erzeugung von Edelgas-Clustern geeignet ist und außerdem im Experiment einstellbare Parameter zur Wahl der mittleren Cluster-Größe besitzt.

3.1.1 Eigenschaften und Erzeugung eines Überschallgasstrahls

Einen Überschallgasstrahl zu erzeugen ist im Prinzip sehr einfach. Sobald Gas aus einer Bereich höheren Druckes p_0 durch eine kleine Öffnung in einen Bereich deutlich niedrigeren Druckes p_E strömt, kommt es zu einer adiabatischen Überschallexpansion⁵. Betrachtet man die Expansion eines idealen Gases, wird hierbei seine gesamte Entalpie in eine gerichtete Bewegung aller Teilchen des Gasstrahls umgewandelt. Dies ergibt:

$$\frac{f}{2}k_B T_0 + k_B T_0 = \frac{f+2}{2}k_B T_0 = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.1)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T_0 die Temperatur des Gases vor der Expansion und f die Anzahl der Freiheitsgrade der Gasteilchen. Die Geschwindigkeit aller Teilchen eines idealen, atomaren Jets beträgt somit nach der Expansion $v_{jet} = \sqrt{5k_B T_0/m}$, so dass z.B. im Falle eines bei Zimmertemperatur expandierenden Helium-Jets⁶ eine gemeinsame Geschwindigkeit von 1740 m/s entstünde. Da die Teilchen in diesem idealisierten Fall alle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, ist die longitudinale Relativgeschwindigkeit null, der Jet ist in longitudinaler Richtung also unendlich kalt.

Bei der Erzeugung eines Überschallstrahls müssen unter realen Bedingungen mehrere Umstände berücksichtigt. Einerseits verwendet man „reales“ Gas, so dass die vorher angeführten thermodynamischen Überlegungen nur noch näherungsweise gelten. Möglichkeiten zur Charakterisierung von realen Jets bilden den letzten Teil dieses Abschnitts und eine detaillierte Beschreibung

⁴Im Englischen „supersonic jet“ genannt, so dass sich auch im deutschen die Abkürzung „Jet“ eingebürgert hat.

⁵Die kritische Bedingung hierfür findet sich mit [Spi96]: $p_0/p_E \geq 2$

⁶Helium stellt hierbei aufgrund seiner Quanteneigenschaften [Toe77] einen Sonderfall dar, so dass in einem Helium-Jet tatsächlich interne Temperaturen von wenigen mK erreicht werden können [Jag94].

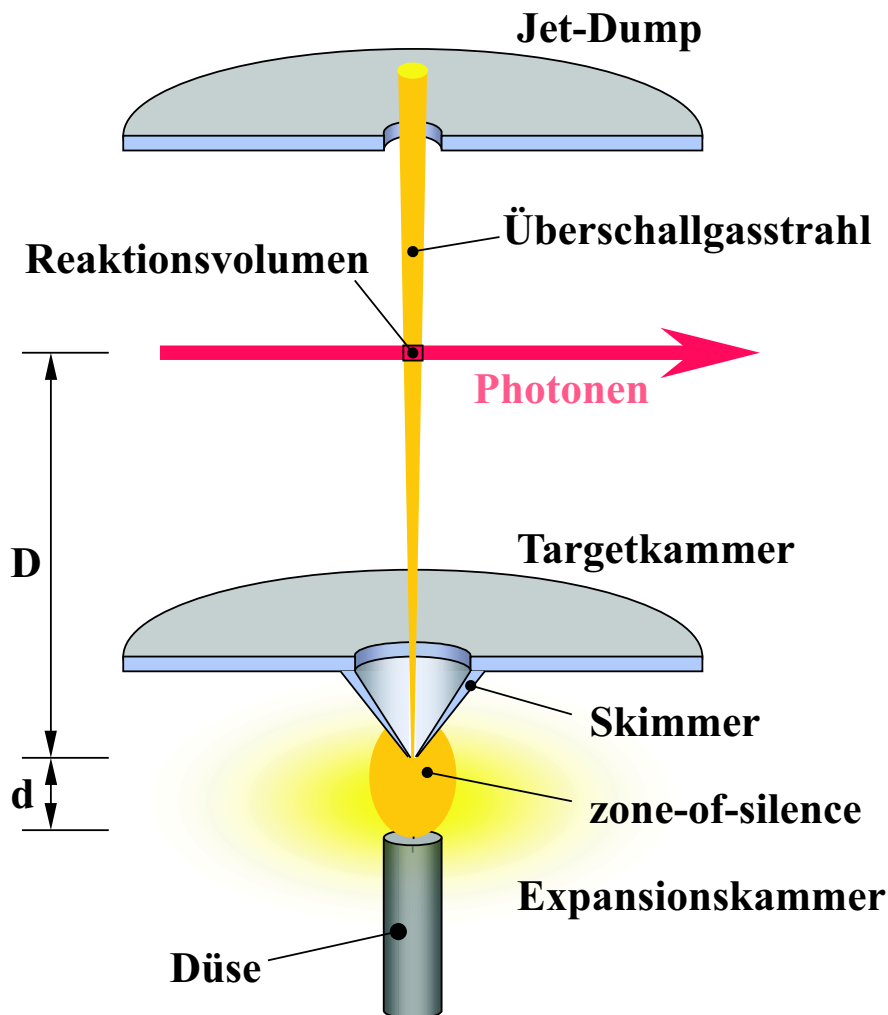


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Erzeugung eines Überschallgasstrahls: Gas expandiert unter hohem Druck aus einer Düse in ein Vakuum. Der Skimmer schneidet aus der „zone of silence“ den im Experiment benutzten Strahl heraus. Der Photonenstrahl kreuzt den nach dem Skimmer scharf lokalisierten Gasstrahl. Der Anteil des Gasstrahls, der nicht reagiert, wird in den „Jet-Dump“ geleitet und dort abgepumpt. In dieser Arbeit ist durchgehend das laborfeste Koordinatensystem folgendermaßen definiert: der Photonenstrahl legt die x -Achse fest, der Überschallgasstrahl breitet sich entlang der y -Achse aus. Die z -Achse steht senkrecht auf den beiden anderen Achsen.

der thermodynamischen Vorgänge im realen Jet finden sich in [Hoh02] und den darin enthaltenen Referenzen. Andererseits ist im Bezug auf die technische Realisierung zu beachten, dass das Vakuum, in das das Gas hinein expandiert, nicht unendlich gut ist. Hierdurch ist der Bereich, in dem sich die Teilchen nach Expansion tatsächlich nahezu wechselwirkungsfrei bewegen können, räumlich stark beschränkt. Das in der Kammer vorhandene Hintergrundgas stört diese Zone⁷ so stark, dass Schockfronten entstehen, und sie schließlich zusammenbricht. Es ist daher nötig, den Strahl der im Experiment eingesetzt werden soll, aus diesem Bereich vorsichtig herauszuschälen. Hierzu wird ein sog. „Skimmer“, eine sehr scharfkantige, trichterförmige Blende benutzt (s. Abb. 3.3). Durch diese Blende wird außerdem die räumliche Lokalisation des Reaktionsvolumens erreicht. Während eine Düse zur Erzeugung einer Überschallexpansion typischerweise einen Durchmesser von wenigen 10 Mikrometern hat, ist die Skimmeröffnung etwa 0.2 bis 0.5 mm groß. Bei einem Abstand d von circa 10 mm zwischen Düse und Skimmerloch entsteht somit durch das Herausschälen ein Gasstrahl, wie er in Abb. 3.3 zu sehen ist: er ist transversal begrenzt und besitzt je nach Abstand D zwischen der Skimmeröffnung und der Targetzone einen Durchmesser D_{Target} von typischerweise 2 – 3 mm am Reaktionsort. Mit dem Überlappvolumen des Supersonic Jets und des Photonenstrahl erhält man so eine wohldefinierte, nur wenige Kubikmillimeter große Reaktionszone. Um möglichst wenig Untergrundereignisse, die aufgrund des Restgases in der Spektrometerkammer erzeugt werden, in der Messung aufzunehmen, ist es nötig in der Spektrometerkammer ein möglichst gutes Vakuum zu haben. Hierzu wird der Teil des Überschallgasstrahls, der nicht reagiert, durch eine weitere Blende in eine separate Kammer (den sog. „Jet-Dump“) geleitet und dort abgepumpt. Ist der Jetaufbau richtig justiert, lässt sich anhand des Druckanstiegs im Jet-Dump die Gasdichte ρ in der Reaktionszone ermitteln. Neben der Saugleistung L_D der am Jet-Dump angebrachten Pumpen ist hierzu nur die Avogadro-Konstante N_A nötig:

$$\rho = \frac{N_A}{22.4} \cdot \frac{p_D L_D}{v \cdot \pi D_{Target}^2 / 4} \quad (3.2)$$

Setzt man die entsprechenden Parameter des Experimentes (s. Anhang A⁸) ein, so erhält man $\rho = 8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ bzw. eine Flächenbelegung von $\rho_A = 2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Der lokale Druck im Bereich der Reaktionszone betrug demnach während der Messung $3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Des Weiteren muss ein linearer Zusammenhang zwischen dem Druckanstieg im Dump p_D und dem gewählten Vordruck in der Düse p_0 vorherrschen, wie in Abb. 3.4 gezeigt ist. Eine Erhöhung von p_0 bewirkt bei gegebener Pumpleis-

⁷Dieser Bereich nennt sich - dem Attribut „wechselwirkungsfrei“ entsprechend - „zone of silence“.

⁸Alle hier angegebenen Drücke sind mit den Faktoren für Neongas korrigiert.

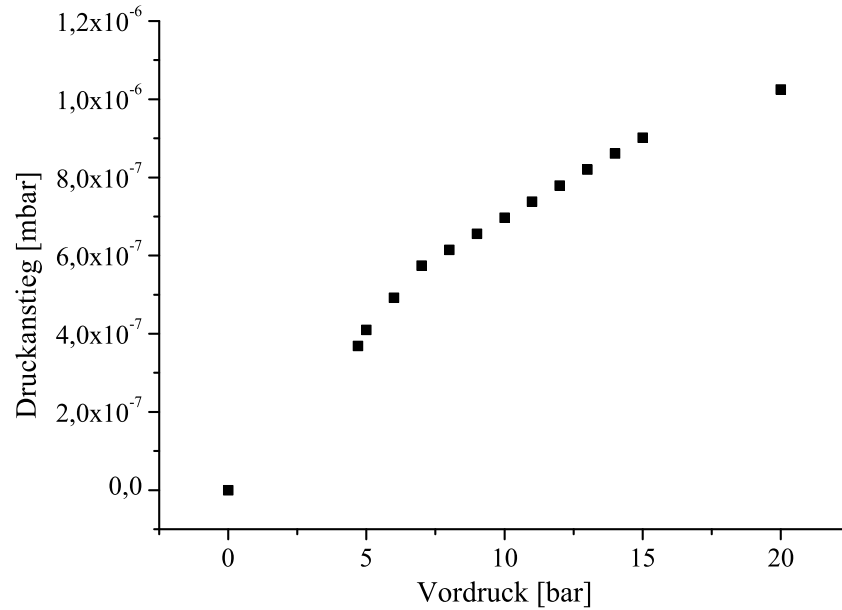


Abbildung 3.4: Der Druckanstieg p_D im Jet-Dump in Abhängigkeit vom Vordruck p_0 in der Düse.

tion an der Expansionskammer auch einen Anstieg des dortigen Druckes. Steigt p_D trotz einer Erhöhung von p_0 nicht weiter, so bricht aufgrund des zu hohen Druckes in der Expansionskammer die zone-of-silence bereits zusammen, bevor der Jet mit dem Skimmer aus ihr herausgeschält werden kann.

Um einen realen Jet zu charakterisieren wird im Allgemeinen das sog. „Speedratio“ S des Strahls ermittelt. Es ist proportional zum Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen des Jets und der Breite ihrer Geschwindigkeitsverteilung:

$$S = \frac{v}{\sqrt{2k_B T_\infty / m}} \quad (3.3)$$

Wie bereits in Gleichung 3.1 gezeigt, lässt sich die Endgeschwindigkeit der Teilchen aufgrund der Energieerhaltung vor und nach der Expansion ermitteln. Im Unterschied zu Gleichung 3.1 wird nun allerdings noch die endliche Endtemperatur T_∞ eines realen Gases nach der Expansion berücksichtigt:

$$\frac{5}{2}k_B T_0 = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{5}{2}k_B T_\infty \quad (3.4)$$

$$v = \sqrt{\frac{5k_b}{m}(T_0 - T_\infty)} \quad (3.5)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 3.3 erhält man somit einen Zusammenhang zwischen der Anfangs- und der Endtemperatur des Gases aus dem Speedratio:

$$S = \sqrt{\frac{5}{2} \left(\frac{T_0}{T_\infty} - 1 \right)} \quad (3.6)$$

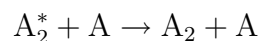
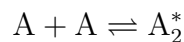
Nährungsweise lässt sich die Temperatur des Gases nach der Expansion also als $T_\infty \simeq 2.5 T_0 S^{-2}$ aus dem gemessenen Speedratio ermitteln.

3.1.2 Erzeugung von Edelgas-Clustern

Edelgas-Cluster können nur dann entstehen, wenn die relative kinetische Energie der beteiligten Teilchen kleiner ist als die Bindungsenergie des späteren Clusters. Dies wird in der Natur im Allgemeinen durch Dreikörperstöße erreicht: die kinetische Energie zweier Teilchen wird in einem Stoß durch ein drittes Teilchen abgeführt:



In der Natur scheint im Detail allerdings ein Zweistufenprozess stattzufinden [Bun60, Knu77]. Die von Reaktionsgleichung 3.1.2 implizierte Gleichzeitigkeit⁹ scheint nicht nötig zu sein. Aufgrund der Van-der-Waals-Kraft herrscht ein attraktives Potential zwischen den an dem Stoß beteiligten Edelgasatomen. Dadurch können sog. „virtual orbiting intermediate states“ entstehen, die bildlich dargestellt Zustände aus zwei umeinander kreisenden Atomen sind. Exemplarisch ist die Trajektorie eines Atoms im Bezugssystem des anderen für einen solchen Zustand in Abb. 3.5 gezeigt. Trajektorien dieser Art sind nur möglich, da das sie verursachende Potential nicht wie im Falle der Coulomb-Wechselwirkung oder des Kepler-Problems mit $1/r$ abfällt, sondern (der Van-der-Waals-Kraft entsprechend) mit $1/r^5$. In diesem Fall kann es auch zu einer Streuung des einen Atoms am anderen um einen Winkel größer als 180° für nicht gebundene Zustände kommen. Die Reaktionsgleichung 3.1.2 zerfällt somit in 2 Teile mit dem Zwischenzustand A_2^* :



In einer Überschallexpansion herrschen Bedingungen, die die oben aufgeführten Szenarien begünstigen: Da der Druck innerhalb der Expansionszone eines

⁹Was auch immer dieses Wort in diesem Kontext in letzter Konsequenz bedeuten mag.

Jets immernoch sehr hoch ist, kommt es in diesem Bereich innerhalb einer Strecke von nur 2 Düsendurchmessern d_o zu einigen hundert Zweikörperstößen und etwa zehn Dreikörperstößen, wobei die Anzahl der Stöße mit $p_0 \cdot d_o / T_0$ skaliert [Bru02, Hag72].

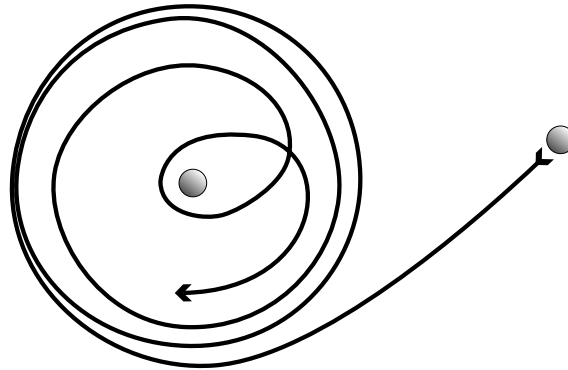


Abbildung 3.5: Exemplarische Darstellung eines „virtual orbiting intermediate state“ (nach [Bun60]).

Größere Cluster entstehen im Allgemeinen dadurch, dass entweder zwei kleinere Atomverbände sich verbinden oder aber noch größere Cluster nach einem Stoß fragmentieren. Ändert man demzufolge die Expansionsbedingungen so, dass bevorzugt größere Cluster entstehen, sinkt die Wahrscheinlichkeit dafür, kleinere Cluster zu erzeugen. Es gibt also für jede Clustergröße eine Bedingung unter der man eine maximale Ausbeute an Clustern dieser Größe erhält. In einem Clusterstrahl kommt somit immer eine wahrscheinlichste Clustergröße \bar{N} vor, während andere Clustergrößen mit geringerer Intensität auftreten. Um somit eine möglichst hohe Ausbeute an Neondimeren für das Experiment zu erhalten werden im folgenden Abschnitt die Zusammenhänge, die zwischen den im Experiment einstellbaren Parametern des Jets und der mittleren Clustergröße \bar{N} herrschen, vorgestellt.

3.1.2.1 Theoretisch erreichbare Ne_2 Ausbeute

Bei der Erzeugung eines Überschallgasstrahls erfolgt die Expansion des Gases adiabatisch und somit unter Erhaltung der Entropie entlang einer Isentrope der Gestalt $p_0 T_0^{\left(\frac{\gamma}{1-\gamma}\right)} = \text{const.}$ [Sco88]. Arbeiten von Hagen *et al.* [Hag72] zeigen nun, dass für die Erzeugung von Clustern ebenfalls gilt, dass sich die Eigenschaften des Überschallgasstrahls nicht verändern, wenn man Druck p_0 oder Temperatur T_0 entsprechend der Isentropenbedingung ändert: die mittlere Größe der im Strahl vorkommenden Cluster ist dann ebenfalls konstant.

Da der Düsendurchmesser d_o die geometrische Form der Düse bei gegebenen Druck die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und den Gradienten des Strömungsfeldes bestimmt, hängt die Kondensationswahrscheinlichkeit auch von der eingesetzten Düse ab. Es zeigt sich, dass ein kleinerer Düsendurchmesser durch eine Erhöhung des Drucks kompensiert werden kann. Es gilt hierbei

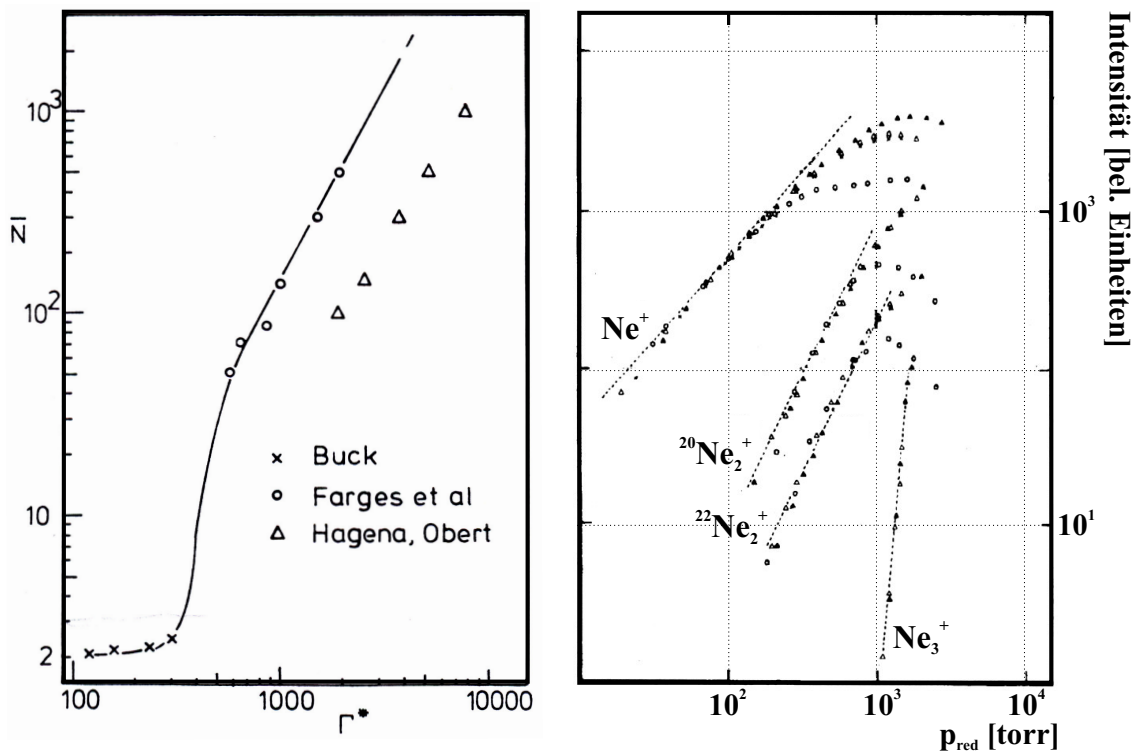


Abbildung 3.6: Links: mittlere Clustergröße \bar{N} als Funktion von Γ^* (s. Gl. 3.7) (aus [Wör89]). Rechts: gemessene Anteile der unterschiedlichen Neon-Spezies in einem Überschallgasstrahl in Abhängigkeit vom reduzierten Druck p_{red} (s. Text) aus [Deu77].

der Zusammenhang $p_0 d_o^\epsilon = \text{const.}$ mit $0 < \epsilon < 1$. Ein $\epsilon > 0$ korrespondiert mit der Beobachtung, dass der Druck erhöht werden muss, um die schnellere Expansion des Gases aus einer kleineren Düse zu kompensieren. Für die obere Grenze $\epsilon = 1$ erhält man den Zusammenhang $p_0 d_o = \text{const.}$ und somit bei einer festen Temperatur T_0 , wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, eine konstante Anzahl Stöße in der Expansion. In Experimenten zeigt sich, dass bestimmte Werte für ϵ je nach Gasart auftreten. Für Edelgase erhält man $\epsilon = 0.8$, während für molekulare Gase wie N_2 oder CO $\epsilon = 0.6$ auftritt.

Um als letzten Düsenparameter nun noch die Form der Düse zu berücksichtigen, gibt es auch hier Zusammenhänge, die Unterschiede in den Düsengeometrien auf einen effektiven Düsendurchmesser reduzieren. Verwendet man zum Beispiel eine Düse mit konischer Öffnung und einem Öffnungswinkel α statt einer gradwandigen Düse, so sind die in beiden Fällen entstehenden Gasstrahlen vergleichbar, wenn man in den o.g. Gleichungen den effektiven Düsendurchmesser $d_{eff} = \frac{0.74 \cdot d_{kon}}{\tan(\alpha)}$ einsetzt [Hag81]. Für ähnliche Zusammenhänge komplexerer Düsengeometrien, wie sie z.B. im Falle von Laval-Düsen zum Einsatz kommen, sei an dieser Stelle auf [Hag72] verwiesen.

Um einerseits die Eigenschaften des Gases, aber auch die Bedingungen der Expansion in einer einzigen Größe zu berücksichtigen, kommt der Parameter Γ^* zum Einsatz. Ursprünglich von Hagen eingeführt [Hag81], enthält er eine

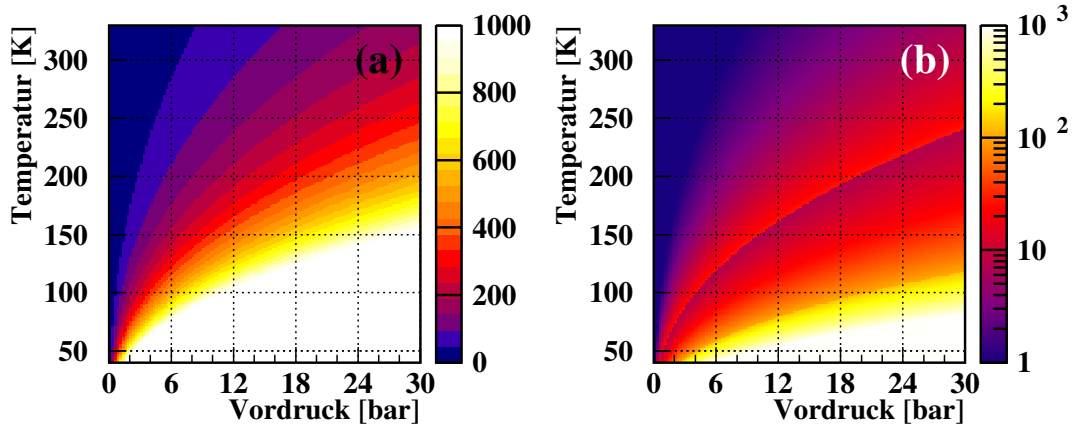


Abbildung 3.7: Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Neon Gases vor der Expansion. Sowohl Γ^* als auch \bar{N} wurde auf einen Wert von 1000 beschränkt, um kleinere Werte in der Farbkodierung besser sichtbar zu machen. Der deutliche Sprung der mittleren Clustergröße in (b) ist eine Artefakt der Unterscheidung in die drei Bereiche für Γ^* (s. Text).

Konstante K , die vom verwendeten Gas abhängt, den Vordruck p_0 in der Düse in mbar, die Gastemperatur T_0 in Kelvin und den Düsendurchmesser in μm und ist gegeben durch:

$$\Gamma^* = \frac{p_0 K d_o^e}{T_0^{2.29}} \quad (3.7)$$

Mit Hilfe von semiempirischen Methoden lässt sich durch die Berechnung von Γ^* auf die mittlere Größe \bar{N} der im Strahl kondensierten Cluster schließen. In Abb. 3.6 (a) ist dieser Zusammenhang für Neon aus [Buc96] dargestellt, so dass dort \bar{N} für ein gegebenes Γ^* abgelesen werden kann.

Um einen numerischen Zusammenhang zwischen der mittleren Clustergröße und dem Wert für Γ^* zu erhalten, wurden die in Abb. 3.6 (a) dargestellten, gemessenen Daten angefitet [Buc96]. Hierbei werden - der Kurvenform entsprechend - 3 Bereiche unterschieden. Für kleine Cluster und somit für $\Gamma^* < 350$ wird die Abhängigkeit zwischen \bar{N} und Γ^* durch ein Polynom dritten Grades beschrieben:

$$\bar{N} = a_0 + a_1 \Gamma^* + a_2 (\Gamma^*)^2 + a_3 (\Gamma^*)^3 \quad (3.8)$$

mit den Koeffizienten a_n :

$$a_0 = 2.23 \quad a_1 = 7 \cdot 10^{-3} \quad a_2 = 8.3 \cdot 10^{-5} \quad a_3 = 2.55 \cdot 10^{-7}$$

Im Falle von $350 < \Gamma^* < 1800$ ergibt sich die in der doppeltlogarithmischen Darstellung 3.6 (a) auftretende Gerade:

$$\bar{N} = 38.4 \cdot \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1.64} \quad (3.9)$$

Für noch größere Werte ($\Gamma^* > 1800$) ändert sich der Exponent leicht, so dass man den ursprünglich von Hagena gefundenen Zusammenhang [Hag92] erhält:

$$\bar{N} = 33 \cdot \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2.35} \quad (3.10)$$

Neben den bisher vorgestellten Arbeiten, die im Allgemeinen darauf abzielen, die mittlere Clustergröße aufgrund der experimentellen Bedingung möglichst genau vorherzusagen, finden sich in der Literatur auch Untersuchungen, die zeigen sollen, unter welchen Expansionsbedingungen ein möglichst reiner Dimer-Strahl erzeugt wird. Um im Vorfeld des Experimentes abschätzen zu können, welche Düsenparameter gewählt werden müssen, wurden hierzu Arbeiten von A. Van Deursen *et al.* [Deu77] zu Rate gezogen. In der hier zitierten Arbeit wurden für unterschiedliche Gase die Ausbeute kleiner Cluster gemessen und in Abhängigkeit vom reduzierten Druck p_{red} dargestellt (s. Abb. 3.6 (b)). Der reduzierte Druck berücksichtigt die o.g. Abhängigkeit von der von p_0 und T_0 und ist in Form von einer Tabelle gegeben. Für die in Abb. 3.6 (b) gezeigte Kurven gilt bei einer Temperatur von $T_0 = 65\text{K}$ gerade $p_{red} = p_0$. Für niedrigere Temperaturen $T_0 = 33\text{K}$ ist $p_0/p_{red} = 0.24$ und für $T_0 = 100\text{K}$ ergibt sich der Umrechnungsfaktor $p_0/p_{red} = 2.0$.

3.1.2.2 Im Experiment erreichte Ne_2 Ausbeute

Nachdem entsprechend den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Überlegungen die Parameter zur Erzeugung eines möglichst großen Anteils an Dimeren im Überschallgasstrahl gewählt wurden, wurde die tatsächlich erreichte Ausbeute durch einfache Flugzeitmessungen überprüft. Durch die Wahl einer Photonenenergie von $h\nu = 30\text{ eV}$ ist im Falle von Neon nur die Ionisation eines der $2p$ -Elektronen möglich. Betrachtet man die in [Moi01] gezeigten Potentialkurven für das $2p$ -ionisierte Neondimer, so ergibt sich unter der Annahme der gleichmäßigen Besetzung der verschiedenen Kurven, dass mehr als ein Drittel der $2p$ -ionisierten Dimere stabil ist und nicht nach der Photoionisation fragmentiert. Diese einfach geladenen Dimere besitzen nur den vom Photoelektron verursachten Rückstoßimpuls und können somit in einem einfachen Flugzeitspektrum als scharfer Peak identifiziert werden. Eine solche Flugzeitverteilung ist in Abb. 3.8 in einer logarithmischen Skalierung dargestellt. Deutlich zu sehen ist neben dem Monomeranteil auch der mit einer in der Natur vorkommenden Häufigkeit von 9.5% vorkommende Anteil an isotopischen $^{22}\text{Ne}^+$ Ionen.

Diese Flugzeitverteilung wurde für verschiedene Vordrücke p_0 und Düsentemperaturen T_0 aufgenommen. Das hierbei gemessene Verhältnis von Monomeren zu Dimeren ist in Abb. 3.9 aufgetragen. Die gemessene Ausbeute stimmt

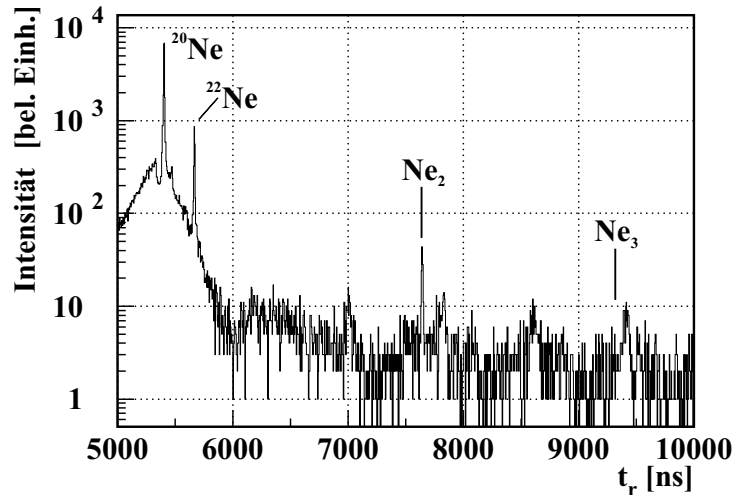


Abbildung 3.8: Flugzeitverteilung der Ionen nach Photoionisation mit einer Photonenenergie von $h\nu = 33$ eV (10 eV über der $2p$ -Schwelle von Neon). Deutlich vom Untergrund getrennt sind die Peaks für ^{20}Ne , das Isotop ^{22}Ne und das Neondimer. Eingezeichnet ist außerdem noch die Position in der Flugzeit, an der Ereignisse von der Ionisation von Neontrimeren zu finden wären.

mit den Vorhersagen von [Deu77] überein, die eine maximal mögliche Ausbeute an Neon-Dimeren von $< 2\%$ angeben.

Betrachtet man allerdings die Verteilung der auftretenden Clustergrößen, bestätigt das Experiment die Angaben in [Buc96]. Bei den für das Experiment gewählten Parametern von $T_0 = 300\text{K}$, $p_0 = 25$ bar, $d_o = 30 \mu\text{m}$ und dem Gasfaktor $K = 185$ für Neon erhält man $\Gamma^* = 149$ und es sollten somit größtenteils Dimere und kaum Trimere bzw. größere Cluster im Strahl vorkommen.

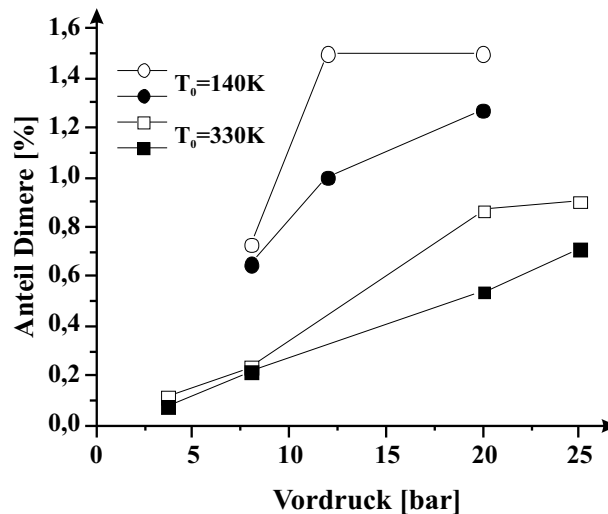


Abbildung 3.9: In zwei Messreihen aufgenommener Anteil an Dimeren im Neongasstrahl in Abhängigkeit vom Vordruck p_0 und der Düsentemperatur T_0 .

Die Ausführungen in [Deu77] lassen allerdings für diesen Druckbereich auch deutlich größere Cluster erwarten und widersprechen somit den gemachten Beobachtungen. Zu bemerken ist hierbei allerdings, dass der Umrechnungsfaktor zur Berechnung des reduzierten Drucks in [Deu77] für 300K nicht ge-

ben ist, so dass die gerade gemachte Aussage auf einer Interpolation des Faktors beruht und daher entsprechend wage ist. Die Feststellung, dass sich im Strahl keine signifikanten Anteile größerer Cluster fanden, wird auch durch die endgültige Analyse der Daten bestätigt. Hier wurde durch eine vollständige Analyse der Impulse nach Bruchstücken des durch ICD fragmentierten Neontrimers gesucht und selbst unter Berücksichtigung des kompletten Datensatzes von 1.2 Milliarden Ionisationsereignissen keine statistisch relevanten Vorkommen an Trimeren entdeckt.

3.2 Synchrotronstrahlung

Eine beschleunigte Ladung emittiert elektromagnetische Strahlung. Dieses einfache Prinzip kommt in vielen Fällen der Erzeugung von Licht zum Einsatz. Für die physikalische Grundlagenforschung ist das Photon oftmals ein ideales Hilfsmittel zur Manipulation oder Untersuchung von Materie. Durch die Entwicklung von Synchrotronanlagen können heutzutage Photonen über einen weiten Energiebereich von Infrarot bis hin zu dem harter Röntgenstrahlen mit großer Intensität, hoher Energieschärfe und wählbaren Polarisations-eigenschaften erzeugt werden.

Befindet sich ein geladenes Teilchen der Ladung q und der Ruhemasse m_0 mit der kinetischen Energie E auf einer Kreisbahn des Radius R , so emittiert es Bremsstrahlung der Leistung P [Bet90]:

$$P = \frac{2q^2 c}{3R^2} \frac{E^4}{(m_0 c^2)^4} \quad (3.11)$$

Die abgestrahlte Leistung steigt demnach mit geringerer Masse und höherer Energie des beschleunigten Teilchens. Aus diesem Grund kommen in heutigen Synchrotronanlagen Elektronen oder Positronen als die leichtesten, geladenen Teilchen zum Einsatz, wobei sie auf Energien von einigen GeV beschleunigt werden. Die hohe Elektronenenergie hat einen weiteren Vorteil. Während die Abstrahlcharakteristik der elektromagnetischen Wellen für langsame Elektronen nahezu isotrop ist, ändert sie sich mit der Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen. Die von relativistischen Elektronen in einer Dipolverteilung emittierten Strahlung erscheint dem Nutzer des Synchrotrons aufgrund der Transformation vom bewegten Koordinatensystem in das Laborsystem als stark gerichtete Keule entlang der Flugrichtung. Der Öffnungswinkel θ ist hierbei gegeben durch:

$$\theta = \frac{m_0 c^2}{E} \quad (3.12)$$

Auf diese Weise kann Licht hoher Intensität über einen sehr weiten Frequenzbereich erzeugt werden. Das Maximum der spektralen Verteilung findet sich bei einer Wellenlänge von λ_c :

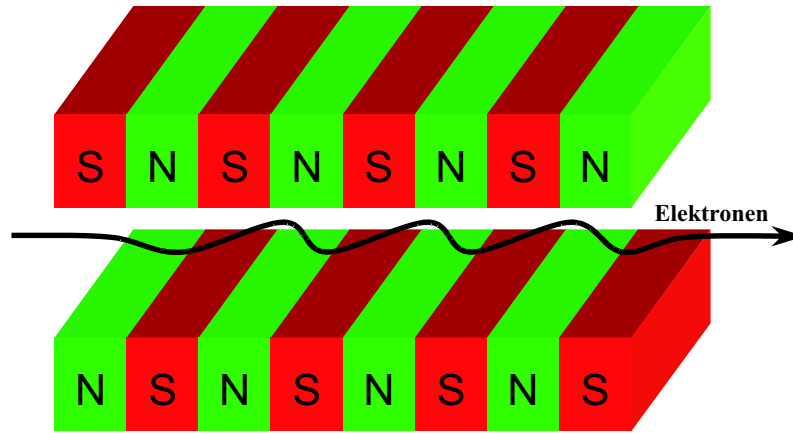


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der einem Wiggler oder Undulator zu Grunde liegenden Magnetstruktur.

$$\lambda_c = \frac{4}{3}\pi R \left(\frac{m_0 c^2}{E} \right)^3 \quad (3.13)$$

Dies entspricht nach dem Einsetzen der Konstanten und der Umrechnung gemäß $E = hc/\lambda$ einer Energie von:

$$E_c[\text{keV}] = 2.2 \frac{E[\text{GeV}]^3}{R[\text{m}]} \quad (3.14)$$

In einer realen Synchrotronanlage werden die Elektronen mittels Ablenk­magneten, auf die gerade Wegstrecken, in denen den Elektronen die durch das Abstrahlen verlorene Energie wieder zugefügt wird, folgen, auf eine Kreisbahn gezwungen. Das an den Ablenkmagneten erzeugte Synchrotronlicht besitzt allerdings eine noch vergleichsweise niedrige Intensität. In modernen Anlagen kommen andere Magnetstrukturen zum Einsatz, die die Ausbeute an nutzbarem Licht nochmals um einige Größenordnungen erhöhen. Durch die Wahl von abwechselnd gepolten Magnetbereichen werden die Elektronen auf eine Schlangenbahn gezwungen und strahlen dadurch entlang eines geraden Wegstücks Photonen ab (s. Abb. 3.10). Diese Magnetstrukturen nennt man „Wiggler“. Anschaulich besteht ein Wiggler aus nichts anderem als einer periodischen Anordnung von gewöhnlichen Ablenkmagneten, wie sie zur Erzeugung der Kreisbahn zum Einsatz kommen. Dementsprechend steigt die Strahlintensität für einen Wiggler aus N Perioden gerade um den Faktor N im Vergleich zu einem einzigen Ablenkmagneten, während das Energiespektrum sich qualitativ kaum verändert.

Mittels eines weiteren Tricks kann durch den Einsatz eines „Undulators“ nochmals die Lichtausbeute gesteigert werden. Durch die Wahl von geringeren Feldstärken B und kleineren Abständen zwischen den alternierenden Feldbereichen werden die Elektronen weniger abgelenkt, was einer stärkeren Richtung der emittierten Strahlung bewirkt. Dadurch dass das Licht sich

nun nahezu parallel ausbreitet kommt es zur kohärenten Überlagerung der erzeugten Photonen und somit zu konstruktiver Interferenz für bestimmte Wellenlängen λ_u ($n = 1$) und ihrer höheren Harmonischen ($n > 1$) [Hat04b]:

$$\lambda_u(n) = \lambda_m \frac{1 + 0.5 K^2}{2\gamma n}, \quad K = 0.934B[\text{T}]\lambda_m[\text{cm}] \quad (3.15)$$

Da λ_u von der magnetischen Feldstärke B abhängt, kann in einem Undulator der vertikale Abstand zwischen den magnetischen Polen - und somit die Feldstärke - verändert werden, was eine Änderung der Energie der emittierten Strahlung bewirkt.

Die bis hier beschriebenen Methoden zur Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung haben allesamt gemeinsam, dass linear polarisiertes Licht entsteht, wobei der Polarisationsvektor in der Ebene der Synchrotronkreisbahn liegt. Da das in einem Undulator erzeugte Licht teilweise kohärent ist, kann sich durch das hintereinanderschalten zweier um 90° zueinander gedrehter Undulatoren das Licht beider Strahlelemente kohärent überlagern, so dass die Polarisationsseigenschaften der später nutzbaren Strahlung verändert werden. Während der eine Undulator horizontal polarisiertes Licht erzeugt, entstehen im anderen vertikal polarisierte Photonen. Ändert man nun die Phasenlage dieser beiden Photonenquellen durch einen „Modulator“, so entsteht je nach Phasenversatz linear polarisiertes Licht mit beliebiger Winkelstellung des Polarisationsvektors um die Ausbreitungsrichtung, elliptisch polarisiertes oder auch links- oder rechtszirkular polarisiertes Licht.

Ein weiterer Aspekt einer Synchrotronanlage, der für die in dieser Arbeit vorgestellte Messung entscheidend ist, ist die Möglichkeit nicht einen kontinuierlichen Lichtstrahl, sondern kurze Lichtblitze von etwa 50 ps Dauer zu erzeugen. Hierzu wird der Elektronenspeicherring nicht gleichmäßig gefüllt. Vielmehr laufen einzelne, getrennte Elektronenpakete¹⁰ aus ca. 10^{10} Elektronen im Ring umher, so dass nur dann Licht erzeugt wird, wenn eines dieser Pakete durch eine strahlerzeugendes Element läuft. Dieser Betriebsmodus wird je nach Anzahl der im Ring injizierten Elektronenpakete „single-bunch“, „two-bunch“ oder „multi-bunch“ Modus genannt.

Um die Intensität verschiedener Lichtquellen zu vergleichen wird die Anzahl der Photonen angegeben, die innerhalb einer Sekunde und einem gegebenen Bandbereich von $\Delta E/E = 10^{-4}$ emittiert werden. Diese Größe wird als der „spektrale Fluss“ (engl. „flux“) bezeichnet:

$$\text{Spektraler Fluss} = \frac{\text{Anzahl Photonen}}{\text{Zeit[s]} \times 0.1\% \Delta E/E}$$

¹⁰diese Elektronenpakete werden „bunch“ genannt, engl. für „Haufen“.

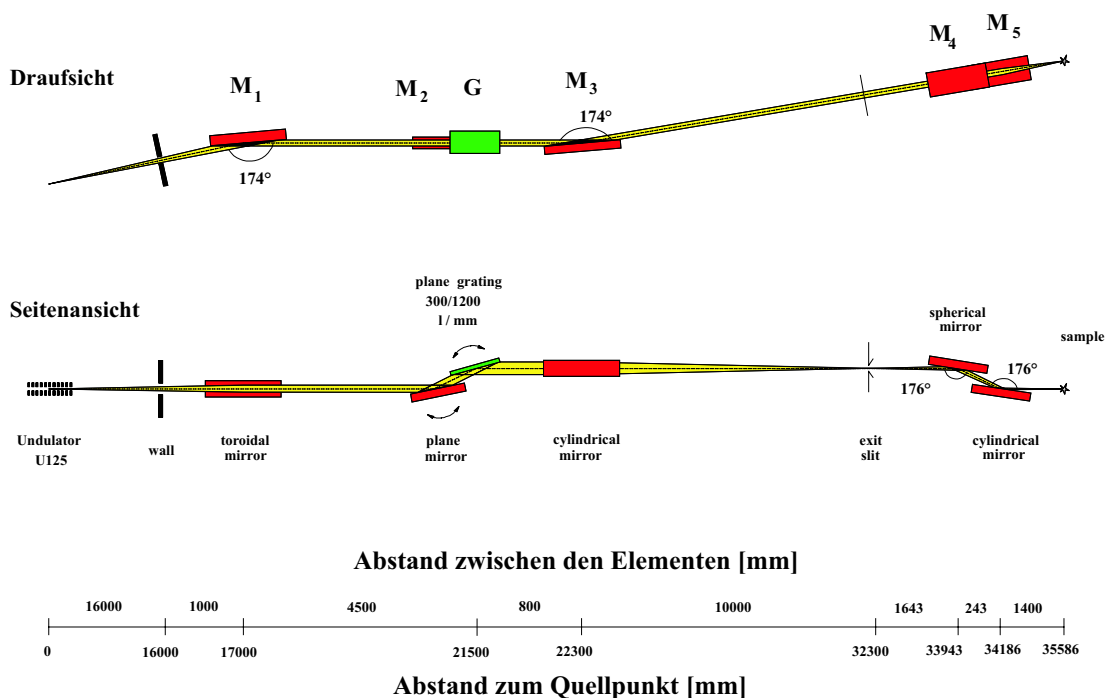


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Anordnung und Abstände der einzelnen Elemente der Undulator-Beamline U125/1 – PGM. Die Energie der Photonen wird durch einen Gitter-Monochromator selektiert, der Strahl wird mit zwei Spiegeln nach dem Ausgangsschlitz des Monochromators fokussiert.

Die für den Nutzer interessantere Größe ist allerdings die „Brillanz“ („brightness“) der Anlage, da mit ihr im Vergleich zum spektralen Fluss noch die Quelldivergenz und die Quellfläche der Synchrotronstrahlung berücksichtigt wird:

$$\text{Brillanz} = \frac{\text{Anzahl Photonen}}{\text{Zeit[s]} \times \text{Quelldivergenz[mrad}^2] \times \text{Quellflaeche[mm}^2] \times 0.1\% \Delta E/E}$$

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an einem Undulator-Strahlrohr (engl. „beamline“) U125/1 – PGM am Berliner Elektronenspeicherung für Synchrotronstrahlung „BESSY II“ durchgeführt. Der spektrale Fluss der Beamline beträgt im single-bunch Betrieb ca. 1×10^{13} Photonen/s. Das maximale Auflösungsvermögen liegt im für diese Arbeit relevanten Energiebereich von < 100 eV bei $\Delta E/E = 1/90000$. Der Monochromator dieser Beamline besteht aus einem Gitter, an dem das auftreffende Licht gebeugt wird; durch einen Kollimationsschlitz wird die gewünschte Frequenz selektiert. Die absolute Energiegenauigkeit beträgt für den hier verwendeten Energiebereich 20 meV und wurde in einem vorherigen Experiment bestimmt [Cza04]. Die Fokusgröße beträgt $80 \mu\text{m}$ in horizontaler Richtung, seine vertikale Ausdehnung entspricht der Weite des Ausgangsschlitzes des Monochromators. Im hier vorgestellten Experiment sind viele der guten Eigenschaften dieser Beamline nicht nötig. Da nicht die Photoionisation, sondern der auf sie folgende

Zerfall untersucht werden soll, ist die Energieauflösung der Photonen und auch die Genauigkeit der absoluten Photonenenergie zweitrangig und in jeder möglichen Einstellung der Beamline gut genug. Dementsprechend wurde durch die Weite des Ausgangsschlitzes lediglich die Ereignisrate kontrolliert. Dennoch war die Energieschärfe der Photonen mit der gewählten Einstellung besser als 25 meV.

3.3 Impulsspektroskopie

Nachdem in den vorherigen Abschnitten sowohl das Target als auch das Projektil der in dieser Arbeit durchgeführten Messung vorgestellt wurden, besteht der letzte Teil des Kapitels aus einer detaillierten Beschreibung der eigentlichen Messmethode. Um Interatomic Coulombic Decay an einem Neondimer zu untersuchen bzw. überhaupt zu beobachten, ist die in den letzten zehn Jahren entwickelte Impulsspektroskopie [Doe00, Ull03] ideal geeignet. In der Literatur hat sich für diese Sorte von Experimenten das Synonym „COLTRIMS“ eingebürgert, wobei COLTRIMS als Abkürzung für COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy steht und somit den Sachverhalt des vorgestellten Experimentes nur bedingt widerspiegelt. In einem COLTRIMS Experiment werden die Ionisationsprodukte einzelner Ionisationsereignisse koinzident nachgewiesen und ihre Impulse vermessen. Hierzu wird durch das Spektrometer in einem Raumbereich, in dem sich das Targetvolumen befindet, ein homogenes, elektrisches Feld angelegt. In einer Reaktion erzeugte Ionen werden vom elektrischen Feld in die eine, Elektronen in die andere Richtung beschleunigt und so auf zwei orts- und zeitauflösende Detektoren geführt (wie Abb. 3.12 schematisch zeigt). Aus den gemessenen Flugzeiten und den Auftrefforten auf dem Detektor können die Trajektorien der Teilchen im E-Feld rekonstruiert werden und man kann so den in der Reaktion gewonnenen Impuls berechnen. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass durch die Wahl entsprechender Spektrometermaße und Feldstärken eine Raumwinkelakzeptanz von 4π erreicht werden kann. Alle in der Reaktion entstehenden Teilchen werden, egal unter welchem Winkel sie im Laborsystem emittiert werden, detektiert.

Dieses sehr einfache Messprinzip kann nun noch an das jeweilige Experiment angepasst werden, um ein optimales Messresultat zu erhalten. Eine erste Erweiterung findet sich mit der Überlagerung des elektrischen Feldes mit einem homogenen magnetischen Feld einer Stärke von typischerweise $B < 15$ Gauss [Mos96]. Dies bewirkt, dass die in der Reaktion entstehenden Elektronen auf eine Zykloidentrajektorie gezwungen werden und so das Spektrometervolumen nicht verlassen können. Hierdurch kann oftmals auch für hohe Elektronenenergien von bis 30 eV eine Raumwinkelakzeptanz von 4π realisiert werden, ohne das elektrische Feld zu erhöhen.

Eine der Quellen für die Begrenzung der Impulsauflösung ist, wie später noch detailliert beschrieben werden wird, die räumliche Ausdehnung des Reaktionsbereichs. Um die hierdurch auftretende Unschärfe zu minimieren, wird oftmals das Spektrometer so ausgelegt, dass auf den Bereich des homogenen E-Feldes eine feldfreie Driftregion folgt. Eine solche Spektrometergeometrie ist erstmals im Zusammenhang mit einfachen Flugzeitexperimenten von Wiley und McLaren realisiert worden [Wil55]. Unterschiedliche Startorte entlang der Symmetrieachse des Spektrometers führen durch die Wahl eines Längenverhältnisses des felderfüllten und des feldfreien Bereichs von 1:2 nicht mehr zu unterschiedlichen Flugzeiten; ein so aufgebautes Spektrometer besitzt eine flugzeitfokussierende Geometrie. Um auch den Fehler der aufgrund der Ausdehnung des Targets in den beiden übrigen Raumrichtungen entsteht zu eliminieren kann das Spektrometer noch um eine elektrostatische Linse erweitert werden, wie dies z.B. in [Kna02] oder [Leb02] geschehen ist.

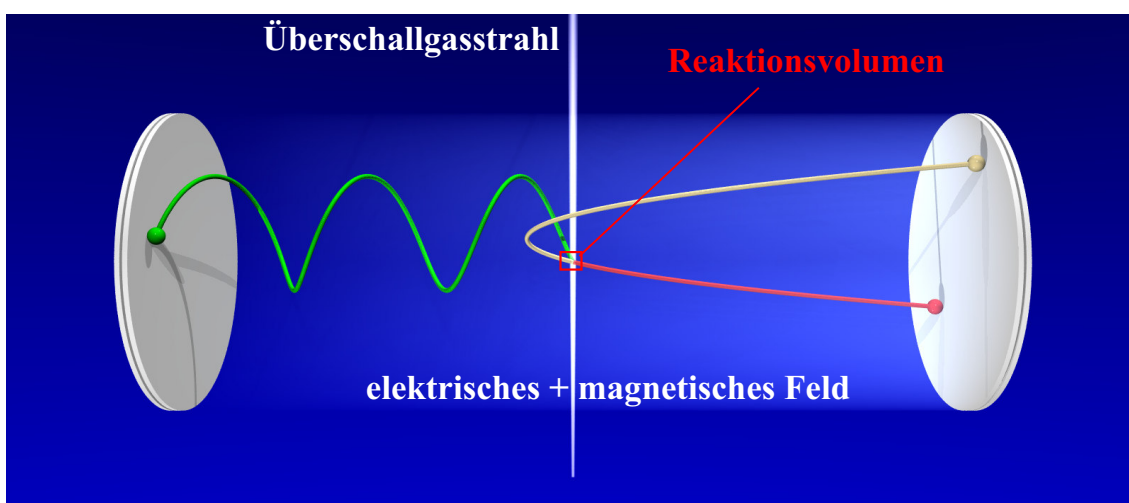


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung eines "COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy" (COLTRIMS) Aufbaus zur koinzidenten Vermessung der Impulse eines in einer Coulomb-Explosion fragmentierenden Moleküls.

Da die hier aufgeführten, verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten des Spektrometers allesamt Vor- und Nachteile besitzen, ist die Aufgabe des Experimentators zu Beginn eine auf die jeweilige Problemstellung hin optimierte Spektrometergeometrie zu finden. Die im hier vorgestellten Experiment eingesetzte Spektrometeranordnung wird in Kapitel 3.3.2 vorgestellt und beschrieben.

3.3.1 Orts- und zeitaufgelöster Teilchennachweis

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, wird mit der in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Messmethode jedes Ionisationsereignis einzeln nachgewiesen und analysiert. Es ist also nötig, den Auftreffort auf dem Detektor und die Flugzeit einzelner Elektronen und Ionen zu vermessen. Um

aus einem einzelnen Elementarteilchen überhaupt eine makroskopisch messbare Größe zu erhalten, besteht der verwendete Detektor aus Vielkanalplatten (MCP¹¹), denen eine Delayline-Anode zur Messung der Ortsinformation nachgeschaltet ist [Jag02a, Sob88, Mer98]. Ein MCP ist eine von feinen Kanälen durchsetzte, in etwa 1 mm starke Glasplatte (s. Abb. 3.13), die mit einem Material beschichtet ist, das eine sehr niedrige Auslösearbeit für Elektronen besitzt. Die Kanäle besitzen einen Durchmesser, der je nach Hersteller zwischen $5\ \mu\text{m}$ und $25\ \mu\text{m}$ variiert, die offene Fläche des MCP beträgt in etwa 50%. Auf dem Detektor auftreffende Teilchen lösen in den Kanälen Sekundärelektronen aus. Legt man nun eine Beschleunigungsspannung zwischen der Vorder- und der Rückseite des MCP an, so werden diese beschleunigt und lösen bei Stößen mit der Kanalwand weitere Elektronen heraus; am Auftreffort des Ursprungsteilchens entsteht eine Elektronenlawine, die das MCP auf der Rückseite verlässt. Mit einem einzelnen Channel-Plate lassen sich so Verstärkungsfaktoren von etwa eintausend erreichen, so dass in den meisten COLTRIMS-Experimenten entweder zwei Vielkanalplatten in einer sog. „Chevron“ Anordnung [Wiz79] oder drei als „Z-Stack“ zum Einsatz kommen. Somit wird ein Verstärkungsfaktor von $> 10^6$ erreicht.

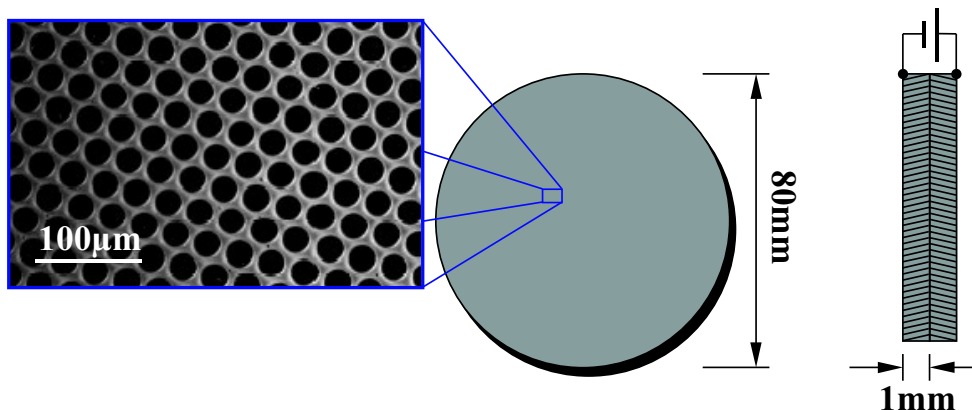


Abbildung 3.13: Eine Vielkanalplatte (MCP) mit einem typischen Durchmesser von 80 mm. Links: eine vergrößerte Darstellung der Öffnungen der Mikrokanäle [Bur04]. Rechts: Schnitt durch zwei zu einem Chevron-Stack zusammengelegte Platten (schematisch).

Die Elektronenlawine trifft nun auf die Drähte der Delayline-Anode¹². Diese besteht aus zwei um 90° zueinander gedrehten Drahtebenen, die durch das Aufwickeln eines Kupferdrahtes auf einem Keramikrahmen hergestellt sind. Die auftreffende Elektronenlawine induziert in den Wicklungsdrähten einen elektrischen Puls, der sich entlang der Drähte ausbreitet. Durch die Messung der Laufzeit der Pulse erhält man so die gewünschte Information des Auftreffortes des zu messenden Elementarteilchens. Da ein auf einem einfach-

¹¹Im Englischen „multi channel plate“ genannt, daher stammt die in den Sprachgebrauch übergegangene Abkürzung „MCP“.

¹²Der deutsche Begriff „Verzögerungsdrahtanode“ ist so unüblich, dass er hier nur am Rande erwähnt sein will.

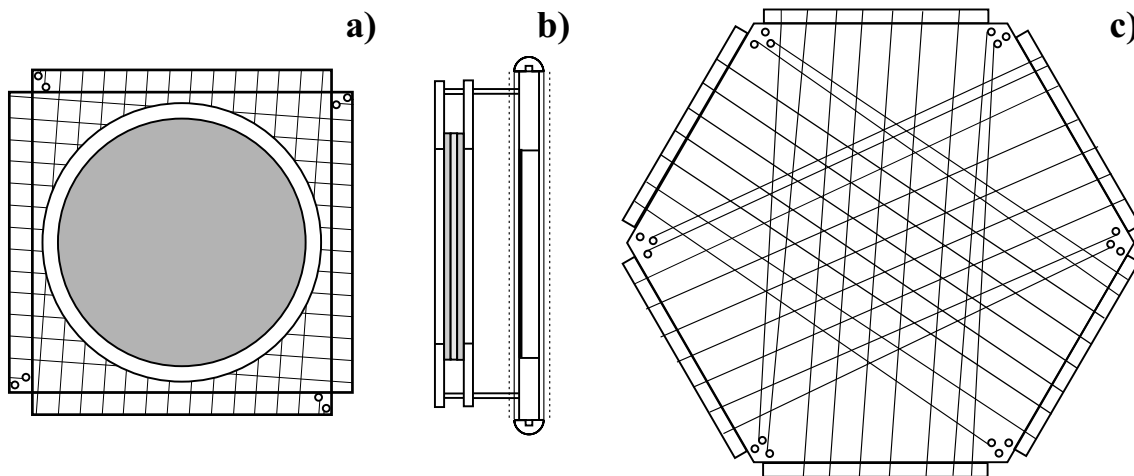


Abbildung 3.14: Schemata eines quadratischen Delayline-Detektors [(a) Vorderansicht, (b) Seitenansicht] und der Anordnung der drei Drahtlagen eines hexagonalen Detektors (c). Die in dieser Abb. gezeigten Abstände der Drähte dienen nur der Illustration. Der reale Abstand der Wicklung beträgt 1 mm.

en Draht laufender Puls sehr schnell aufgrund von Dispersion unbrauchbar wird, werden im konkreten Fall zwei Drähte als Paar auf dem Rahmen zu einer Ebene gewickelt. Dadurch entsteht einerseits eine sehr einfache Form einer Lecher-Leitung, was die Übertragungseigenschaften der Delayline für den Signalpuls wesentlich verbessert, andererseits kann man durch eine geschickte Wahl der Drahtpotentiale auch noch eine Unterdrückung von möglichen externen Störsignalen realisieren: Beide Drähte liegen im Bezug zur MCP Rückseite auf einem positiven Potential um die Elektronenlawine in Richtung der Drähte zu beschleunigen. Wählt man nun für einen der beiden Drähte allerdings ein positiveres Potential als für den anderen - bereits etwa 40 V Potentialdifferenz sind ausreichend -, wird der von der Elektronenlawine erzeugte Puls bevorzugt in diesem Draht induziert. Da allerdings Rauschen und die meisten externen Störungen von beiden Drähten gleichermaßen aufgenommen werden, kann man durch das Bilden der Differenz der Signale beider Drähte den eigentlichen Signalpuls von diesen Störungen befreien.

Mit einem solchen Delayline-Detektor lassen sich beim Einsatz heutiger Signalverarbeitungselektronik eine Zeitauflösung von etwa 500 ps und eine Ortsauflösung von $< 200 \mu\text{m}$ erzielen. Außerdem hat dieser Detektortypus den großen Vorteil, dass mit ihm auch schnell aufeinander folgende Ereignisse nachgewiesen werden können. Hierbei sind Detektortotzeiten von < 20 ns momentan leicht realisierbar.

Die von einem heutigen Detektor erzeugten Pulse besitzen eine Breite von typischerweise > 10 ns. Dies bedeutet, dass zwei Pulse, die innerhalb eines Zeitfensters dieser Größenordnung auftreten, nicht mehr von der Aufnahmeelektronik getrennt werden können und zu einem einzigen Puls verschmelzen. Dies erschwert einerseits die im späteren Kapitel 4.1 beschriebene Zuordnung

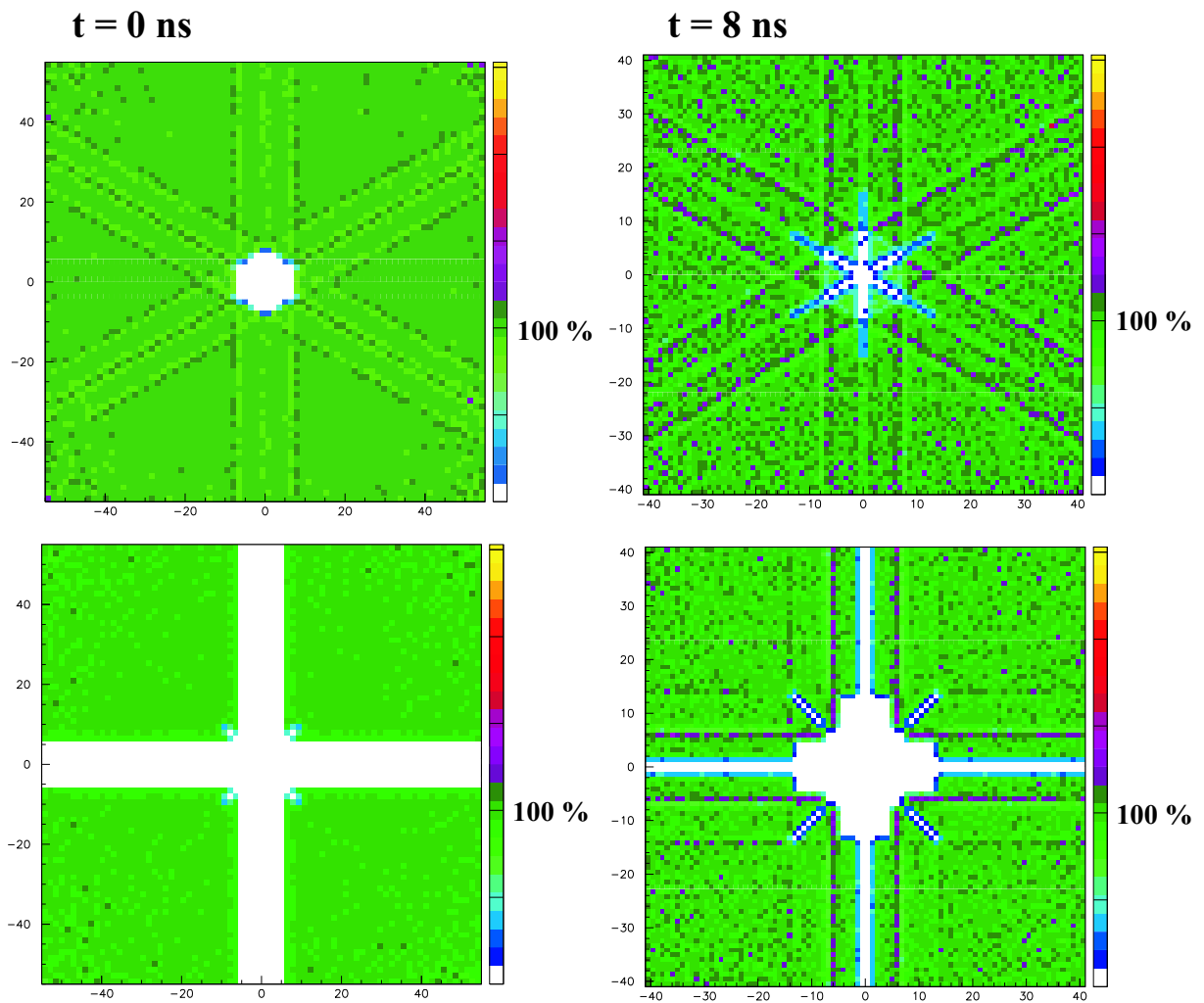


Abbildung 3.15: Nachweisfähigkeit eines quadratischen (unten) und eines hexagonalen Delaylinedetektors (oben) für den Fall zweier kurz nacheinander auftreffenden Teilchen. Das erste Teilchen trifft in der Mitte des Bildes auf, die Farbkodierung zeigt die Nachweiseffizienz für weiteres Teilchen das nach einer Zeit von $\Delta t = 0$ ns (links) und $\Delta t = 8$ ns (rechts) auftrifft [Cza02].

der Pulse zum Teilchen, das sie erzeugt hat, andererseits entsteht aufgrund des Messprinzips der Delaylineanode eine relativ komplexe Abhängigkeit zwischen der Differenz der Auftreffzeiten zweier Teilchen und der nachweisbaren Orte. Ein Beispiel soll diesen Sachverhalt verdeutlichen: Treffen zwei Teilchen gleichzeitig, aber an zwei unterschiedlichen Ecken des quadratischen Detektors auf, so wird zwar die Auftreffzeit der beiden Teilchen nicht mehr getrennt detektiert (die am MCP entstehenden Pulse überlappen), aber die Auftrefforte können aus den Signalen an den Anodenenden berechnet werden, da die Signale auf der Anode um fast die maximale Laufzeit eines Pulse auf dem Anodendraht getrennt ist. Anders ist dies, sobald die Teilchen nun auch noch z.B. an der selben x -Koordinate auftreffen. Nun sind auch die Pulse auf den Anodenenden des x -Layers verschmolzen, eine Rekonstruktion des Hits ist nicht mehr möglich. Die Bedingung, dass die Pulse auf wenigstens zwei der in die Ortsberechnung eingehenden Messgrößen um mindestens die Totzeit der Aufnahmeelektronik getrennt sein müssen, erzeugt die in Abb. 3.15, unten dargestellte Abhängigkeit zwischen Auftreffort und -zeit des ersten Teilchens und des zweiten Teilchens [Cza02]. In dieser Darstellung trifft das erste Teilchen in der Mitte des Bildes auf, der grüne Bereich stellt dar, an welchem Ort (relativ zum ersten Teilchen) ein weiteres Teilchen nachgewiesen werden kann.

Um die Nachweisfähigkeit für zwei sehr kurz aufeinander auftreffende Teilchen zu erhöhen kann die Delayline-Anode um eine weitere Drahtebene erweitert werden [Jag02b]. In diesem Fall sind die Drahtlagen nicht mehr senkrecht zueinander ausgerichtet, sondern um 60° zueinander verkippt. Dadurch hat der Detektor nicht mehr eine quadratische Form, sondern die eines Sechsecks, was dieser Detektorart ihren Namen „hexagonale Anode“ bzw. kurz „Hex-Anode“ gibt.

Betrachtet man nun in Abb. 3.15 die oberen Bilder im Vergleich zu den unteren, so wird der gewonnene Mehrteilchennachweiseffizienz sofort sichtbar. Von dem bei einer quadratischen Anode üblichen kreuzförmigen Bereich in dem keine weiteren Teilchen kurz nach dem Auftreffen des ersten Teilchens nachgewiesen werden können, bleibt nur noch ein Punkt übrig. Mit einem hexagonalen Detektor werden zwei Teilchen nur dann nicht detektiert, wenn sie sowohl zur gleichen Zeit als auch am gleichen Ort auf dem Detektor auftreffen.

3.3.2 Das verwendete Spektrometer

Um das Experiment so wie zu Beginn des Kapitels beschrieben durchzuführen, muss das hierzu zum Einsatz kommende Spektrometer den folgenden Anforderungen möglichst gut gerecht werden:

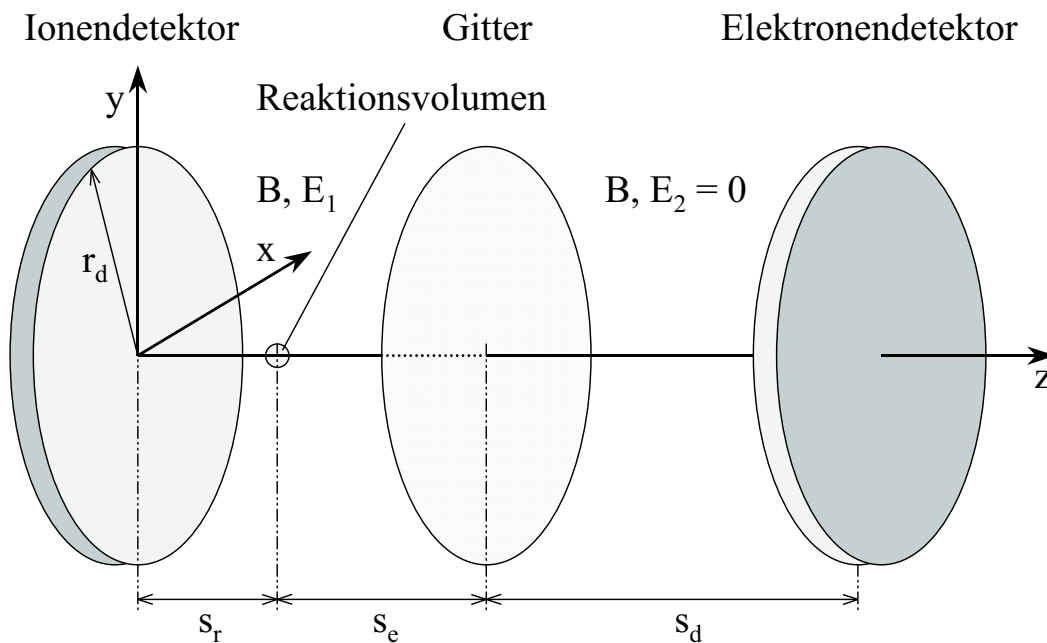


Abbildung 3.16: Das verwendete Spektrometer mit einer flugzeitfokussierenden Geometrie auf der Elektronenseite.

1. Es müssen Ionen mit einer Energie von bis zu 5 eV und Elektronen mit einer Energie von bis zu 12 eV mit beliebigem Emissionswinkel nachgewiesen werden können.
2. Nur etwa zwei Prozent des Gastargets besteht aus Neon Dimeren, der überwiegende Teil sind einfache Monomere. Ereignisse, in denen Monomere ionisiert werden, müssen somit eindeutig von viel seltener auftretenden Ionisationsereignissen von Dimeren getrennt werden können.
3. Die Photonenenergie ist so gewählt, dass sie über der Schwelle der Neon-2s-Schale liegt. Dies bedeutet allerdings, dass auch eine Ionisation der 30 eV schwächer gebundenen 2p-Elektronen erfolgen kann. Ein deutlicher Teil der in Messung auftretenden Elektronen sind somit hochenergetische 2p-Elektronen. Solche Ionisationsereignisse müssen also herausgefiltert werden können. Um eine möglichst hohe Impulsauflösung zu realisieren wird die Spektrometergeometrie so ausgelegt, dass nur Elektronen mit einer maximalen Energie, wie sie nach der 2s-Ionisation auftreten kann, mit 4π Raumwinkelakzeptanz nachgewiesen werden können. Dies bedeutet, dass die höherenergetischen 2p-Elektronen auf den Spektrometerplatten auftreffen können und dort niederenergetische Sekundärelektronen herauslösen. Auch der hierdurch entstehende Untergrund muss minimiert werden können.

Besonders kritisch ist hierbei der zweite Punkt. Um ein aufgebrochenes Dimer eindeutig zu identifizieren ist es nötig, seine beide Ionen in Koinzidenz nachzuweisen und zu überprüfen, ob sich ihre Impulse zu null aufheben wie es für eine Coulomb-Explosion der Fall ist. Damit bietet es sich an, die Io-

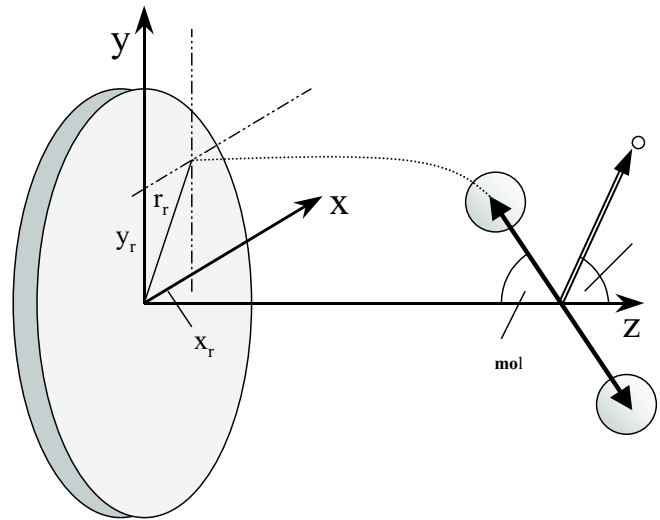


Abbildung 3.17: Das laborfeste Koordinatensystem mit den Bezeichnungen, wie sie für die gemessenen Ionen und Elektronen in dieser Arbeit verwendet werden. Die x -Achse ist durch die Ausbreitungsrichtung des Photonenstrahls gegeben, der Überschallgasstrahl ist entlang der y -Achse orientiert. Die z -Achse ist die Symmetrieachse des Spektrometers und liegt außerdem parallel zur Polarisationsrichtung der linear polarisierten Photonen.

nenseite des Spektrometers ähnlich wie in früheren Experimenten, bei denen die K-Schalenionisation molekularer Systeme untersucht wurde, zu entwerfen [Web01]. Eine flugzeitfokussierende Geometrie ist (wie in Kapitel 4.3.1 im Detail beschrieben werden wird) somit nicht nötig und auch auf elektrostatische Linsen kann verzichtet werden. Dies hat den Vorteil, dass das elektrische Feld bei gleicher Raumwinkelakzeptanz des Spektrometers deutlich geringer gewählt werden kann [Jah04b]. Die Länge der Beschleunigungsstrecke s_r auf der Ionenseite des Spektrometers wurde auf 25 mm festgelegt. Mit einem elektrischen Feld von nur $E_1 = 5.5$ V/cm können damit Ionen mit bis zu 5 eV kinetischer Energie für beliebige Emissionswinkel θ_{mol} (s. Abb.3.17) auf dem Ionendetektor nachgewiesen werden. Abb. 3.18 zeigt das mit diesen Parametern theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen. Hierbei wurden als Fehlerquellen eine Targetausdehnung von $3 \times 2 \times 2$ mm³, eine Ortsauflösung des Delayline-Detektors von 0.5 mm und eine Flugzeitauflösung von 1 ns angenommen.

In Abb. 3.19 (b) ist des Weiteren die Flugzeit t_r eines einfach geladenen Neons gegen den Auftreffradius auf dem Detektor r_r aufgetragen. Die unterschiedlichen Linien zeigen hierbei diesen Zusammenhang für unterschiedliche Ionenenergien und Emissionswinkel θ_{mol} . Bei einem Radius der aktiven Fläche des Channelplate-Detektors von 38 mm ist somit auch für eine Ionenenergie von 5 eV und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Impulses von 13.1 a.u., der aufgrund der Jetgeschwindigkeit vorhanden ist, noch genügend Abstand zum äußeren Rand des Detektors vorhanden.

Für die Elektronenseite bietet es sich an, eine flugzeitfokussierende Feldgeometrie zu wählen, auch wenn dies - wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben - nicht

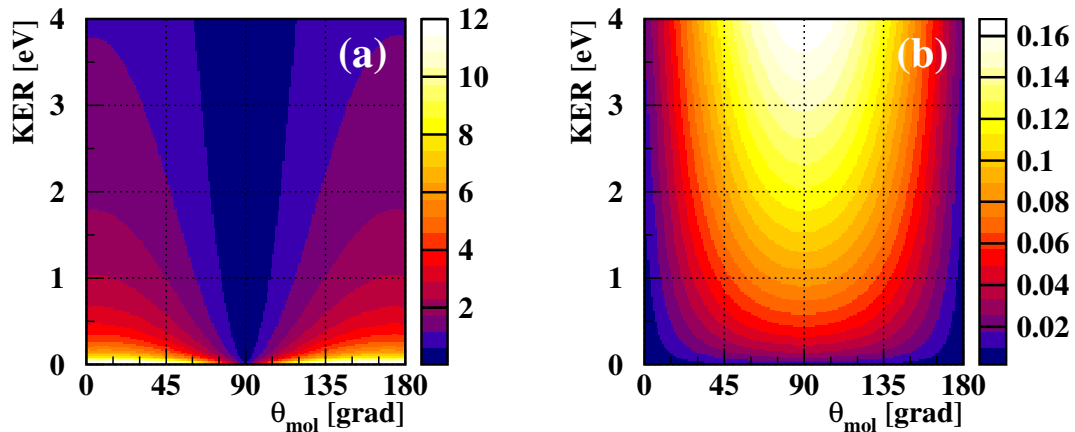


Abbildung 3.18: Berechnetes Auflösungsvermögen der Ionenseite des Spektrometers. In (a) ist als Farbkodierung die Winkelauflösung in Grad für verschiedene Emissionswinkel θ_{mol} und Energien der Ionen des fragmentierenden Dimers dargestellt. (b) zeigt in der selben Darstellungsweise das KER-Auflösungsvermögen in eV.

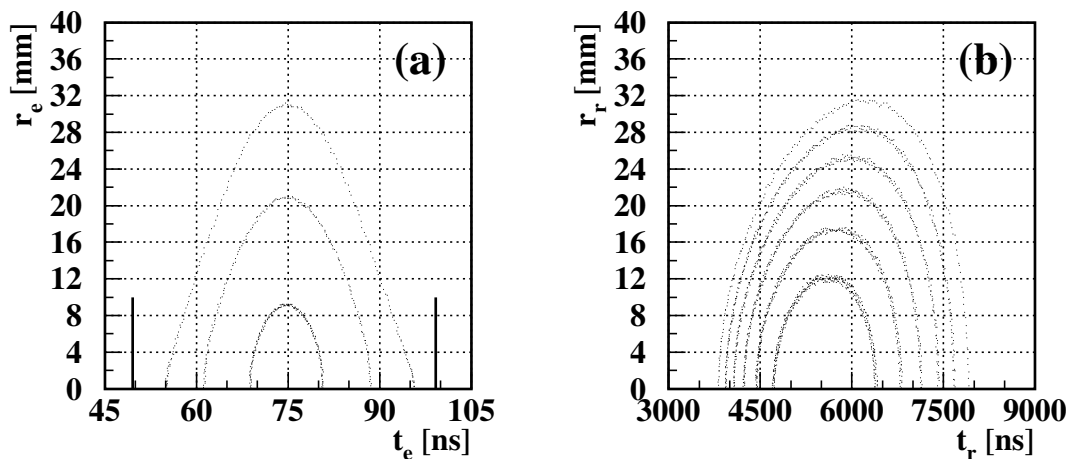


Abbildung 3.19: Rechts: Auftreffradius r_r auf dem Detektor in Abhängigkeit von der Flugzeit der Neonionen. Die verschiedenen Bögen entsprechen einer Ionenenergie von 1 – 6 eV in Schritten von einem eV. Links: die gleiche Darstellung für die Elektronenseite des Spektrometers und Elektronenenergien von 4 eV, 8 eV und 12 eV. Die beiden senkrechten Striche zeigen die zeitliche Lage der ersten und zweiten Gyrationen t_{zyk} .

zwingend nötig ist. Es entstehen hierdurch im besten Fall trotzdem Vorteile im Bezug auf die Auflösung der Impulskomponente in Flugzeitrichtung und ein solches Spektrometer ist außerdem leicht technisch realisierbar. Nachdem das elektrische Feld E_1 durch die Anforderungen an den Ionennachweis festgelegt ist, muss für die Elektronenseite des Spektrometers eine passende Länge s_e und ein sinnvolles magnetisches Feld B gewählt werden. Die Zyklotronbahn eines Elektrons der Energie E_e hat bei einer Feldstärke B den maximalen Radius $r_{e,max}$ [Jah04b]:

$$r_{e,max} = \frac{\sqrt{2m_e E_e}}{eB} \quad (3.16)$$

In Zentimetern ausgedrückt ist dies näherungsweise:

$$r_{e,max}(\text{cm}) = 3.37 \cdot \frac{\sqrt{E_e(\text{eV})}}{B(\text{Gauss})} \quad (3.17)$$

Um Elektronen mit 12 eV kinetischer Energie auf einem Detektor mit 76 mm aktiver Fläche nachzuweisen ist somit ein B-Feld der Stärke $B = 7.2$ Gauss nötig. Betrachtet man die Zyklotrontrajektorie in einer Form, die den Abstand des Elektrons von der Spektrometerachse r_e in Abhängigkeit von seiner Flugzeit t_e angibt, so ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$r_e = r_{e,max} \sqrt{2(1 - \cos(2\pi \cdot t_e / t_{zyk}))} \quad (3.18)$$

Für Vielfache der Zyklotronperiode $t_{zyk} = 2\pi \frac{m}{eB}^{13}$ wird r_e somit null. Das homogene magnetische Feld sorgt demnach zwar dafür, dass auch hochenergetische Elektronen das Spektrometer nicht verlassen können, allerdings geschieht dies zu dem Preis, dass das Auflösungsvermögen der Impulskomponenten senkrecht zur Spektrometerachse für Flugzeiten, die im Bereich eines Vielfachen von t_{zyk} liegen, unbrauchbar schlecht wird. Um dieses Problem zu umgehen, ist die Länge der Elektronenseite des Spektrometers so gewählt, dass die gesamte Flugzeitverteilung der Elektronen zeitlich zwischen der ersten und zweiten Gyrationperiode liegt und auch die Flugzeit von Elektronen, die mit der Maximalenergie von 12 eV in Richtung der Spektrometerachse starten (und je nach Richtung somit die maximal und minimal vorkommende Flugzeit besitzen), einen zeitlichen Abstand von mindestens 5 ns (ca. 10% der Gyrationperiode) besitzen. Es zeigt sich, dass man mit einer Länge $s_e = 6.6$ cm und einer Driftstrecke von $s_d = 13.2$ cm eine flugzeitfokussierende Anordnung findet, bei der eine Flugzeitverteilung der Elektronen wie in Abb. 3.19 (a) gezeigt entsteht, die die oben genannten Bedingungen erfüllt. Mit den gleichen Annahmen für Fehlerquellen wie im Falle des Ionenarms des Spektrometers erhält man hiermit die in Abb. 3.20 dargestellte Auflösung.

¹³Dies ist näherungsweise: $t_{zyk}(\text{nsec}) = 358/B(\text{Gauss})$

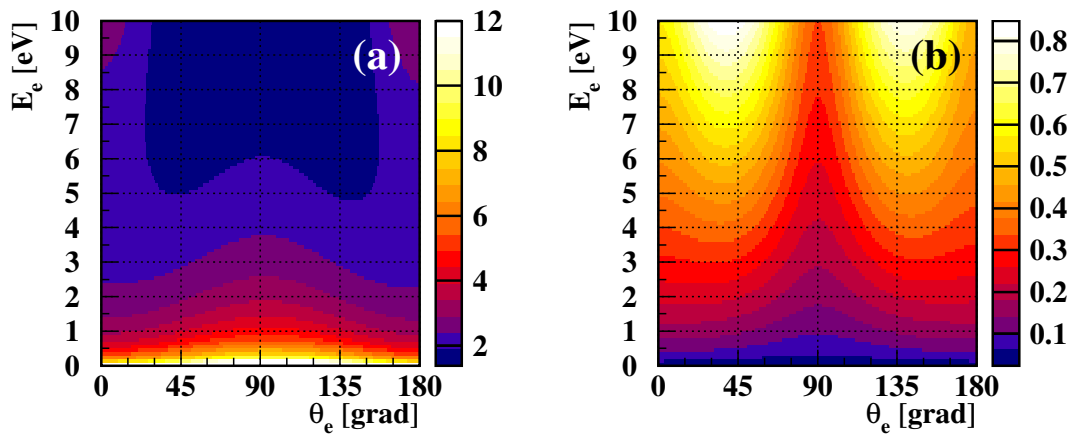


Abbildung 3.20: Das Auflösungsvermögen des Elektronenarms des Spektrometers. Als Farbe kodiert ist links die Winkelfehler in Grad für unterschiedliche Emissionswinkel θ_e und Elektronenenergien und rechts die zu erwartende Energieauflösung in eV.

Technisch realisiert wird das Spektrometer durch einfache $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Kupferplatten, die als Potentialplatten dienen und einen kreisförmigen Ausschnitt mit 85 mm Durchmesser besitzen. Durch eine Reihe dieser Platten, die mit konstanten Widerständen verbunden werden, erzeugt man so nach Anlegen einer Spannung das homogene elektrische Spektrometerfeld. Unterschiedliche Feldbereiche werden durch sehr feine Gitter voneinander getrennt, um so Felddurchgriffe zu minimieren. Es wurden Edelmetallgitter mit einer Maschenweite von 0.2 mm und einer Drahtstärke von 0.04 mm eingesetzt. Diese Gitter besitzen somit einen Transmissionsgrad von 70%. Um die Koinzidenznachweieffizienz des Aufbaus abzuschätzen, muss also neben der Nachweieffizienz des Delayline-Detektors auch die Anzahl der Gitter berücksichtigt werden, die die einzelnen Teilchen passieren. Für die Ionen ist dies nur ein Gitter am Ende des Spektrometers, während auf der Elektronenseite noch ein weiteres Gitter die Beschleunigungsstrecke von der feldfreien Driftregion abtrennt. Bei einer angenommenen Nachweieffizienz des Detektors von 0.5, ergibt sich somit eine Wahrscheinlichkeit von etwas mehr als 5% für den Nachweis von zwei Ionen und einem der beiden im Experiment entstehenden Elektronen. Diese Nachweiswahrscheinlichkeit reduziert sich nochmals um mindestens einen Faktor 3 für den Fall, das alle 4 Teilchen detektiert werden sollen. Realistischer eingeschätzt reduziert sich die Effizienz, wegen des fast gleichzeitigen Auftreffens der zwei Elektronen, allerdings eher um einen Faktor 8.

3.3.3 Signalverarbeitung und Datenaufnahme

Die am Detektor erzeugten Signale werden, nachdem sie aus der Vakuumkammer herausgeführt sind, zunächst erst einmal verstärkt. Hierbei kommen Verstärker mit einer Bandbreite von bis zu 2 GHz zum Einsatz, so dass die ausgekoppelten Detektorpulse ihre ursprüngliche Form und Breite von etwa 10 ns behalten. Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben muss für die Signale der

Delayline die Differenz aus Signal- und Referenzdraht gebildet werden, was durch einen Differenzverstärker geschieht.

Die verstärkten Signale werden dann mit einem „constant fraction discriminator“ (CFD) in digital verarbeitbare Normpulse verwandelt und mit einem „time to digital converter“ (TDC) mit einem Computer aufgenommen. Der eingesetzte TDC besitzt eine Zeitauflösung von 500 ps und kann bis zu 16 verschiedene Signale gleichzeitig digitalisieren.

Durch eine Koinzidenzlogik werden bereits zum Zeitpunkt des Experimentes die Ereignisse erkannt, bei denen wenigstens zwei Ionen in etwa in dem nach den Simulationen zu erwartenden Zeitfenster detektiert werden. Nur solche Ereignisse lösen ein Signal aus, das den Computer veranlasst die anliegenden Daten tatsächlich auf der Festplatte zu speichern. Ein Puls auf der Signalleitung des Ionen-MCPs erzeugt ein elektronisches Zeitfenster von $5 \mu\text{s}$ Länge. Erscheint während dieser Zeit ein weiterer Puls, wird ein „Trigger“-Signal erzeugt, das die Datenaufnahme aktiviert (s. Abb. 3.21, oben). Des Weiteren wird das vom Synchrotron erzeugte „bunchmarker“ Signal nur dann an den TDC weitergegeben, wenn kurz vorher ein Elektron detektiert wurde. Hierdurch kann etwas Speicherplatz gespart werden.

Eine schematische Darstellung der verschalteten Logik ist in Abb. 3.22 zu sehen.

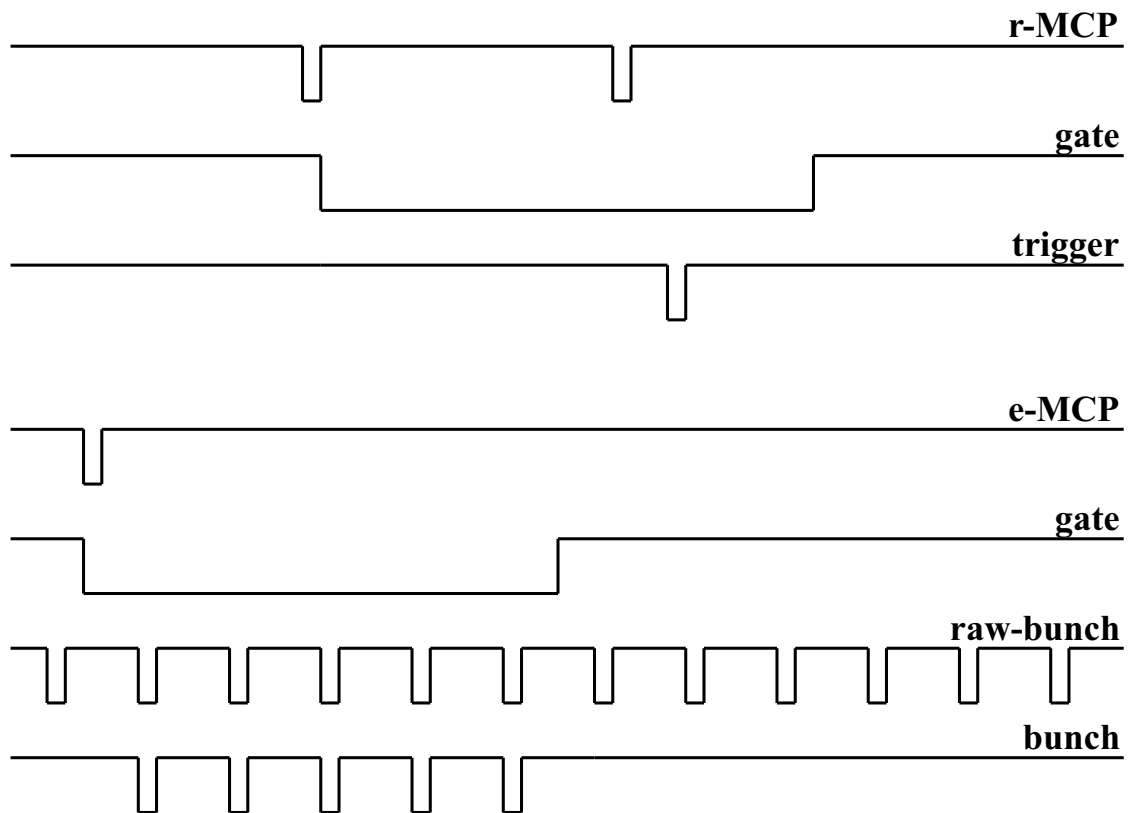


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der einzelnen Signale der Ionen/Ionen-Koinzidenzschaltung und der Bunchmarker-Unterdrückung durch das Elektronensignal.

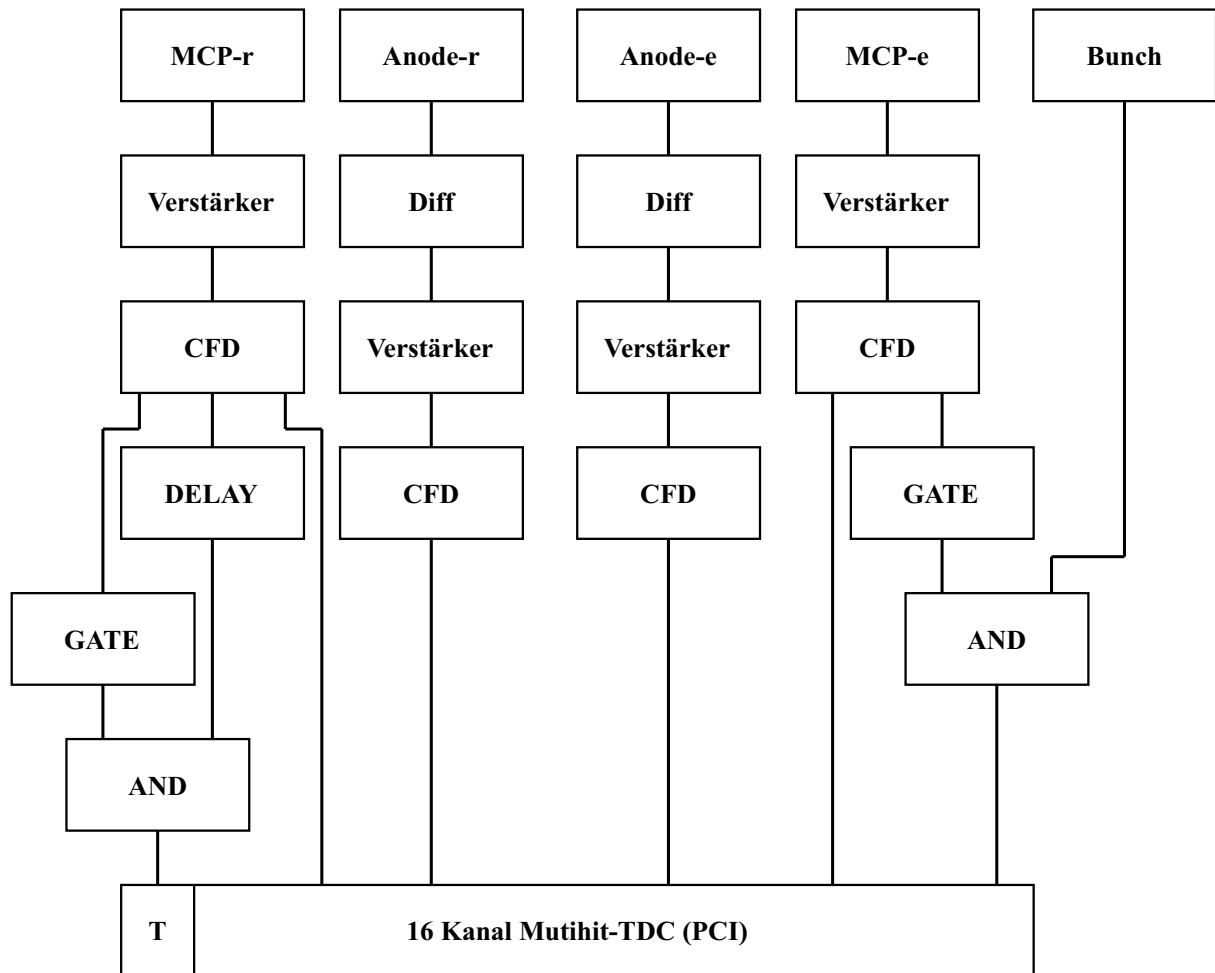


Abbildung 3.22: Flußdiagramm der Verschaltung der Aufnahmeelektronik und der Koinzidenzlogik des Experimentes.

” The only way to fix it is to flush it all away.”

M. J. Keenan

4. Analyse der Rohdaten

Die COLTRIMS-Methode zur Messung dynamischer Zusammenhänge innerhalb der Welt der Quanten zeichnet sich neben dem eigentlichen Messprinzip, also der Verwendung eines kalten Überschallgasstrahls als Target, der Messung von Auftreffort und Flugzeit und dem Einsatz elektrischer und magnetischer Führungsfelder auch dadurch aus, dass nicht fertige Histogramme, sondern die Rohdaten der Messung in Form von allen gemessenen Größen für jedes Ereignis einzeln erfasst und gesichert werden; die Daten werden im so genannten „Listmode“-Verfahren gespeichert. Dies ermöglicht, das Experiment immer wieder nachträglich am Computer ablaufen zu lassen. Die Eichung der Spektrometerparameter, das Anwenden von (im Vergleich zu „klassischen Experimenten“ z. T. sehr aufwändigen) Methoden zur Untergrundunterdrückung und die Berechnung beliebiger von den Rohdaten abgeleiteter Messgrößen kann dadurch noch im Nachhinein, lange nachdem das Experiment stattgefunden hat, geschehen.

Alle in einem COLTRIMS Experiment erfassten Messgrößen sind Zeitdifferenzen. Einerseits sind dies die gemessenen Flugzeiten der nachgewiesenen Teilchen, andererseits basiert auch die Messung des Auftrefforts der Teilchen auf einer Messung von Zeitdifferenzen der Signallaufzeiten auf den Drähten der in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Delayline-Anode. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Analyse der Listmode-Daten und stellen dar, wie aus gemessenen Zeitdifferenzen Auftrefforte und Flugzeiten und hieraus wiederum Teilchenimpulse berechnet werden. Des Weiteren werden spezielle, für den Fall der Untersuchung eines in einer Coulomb-Explosion fragmentierenden Moleküls oder Clusters hilfreiche, Methoden zur Optimierung der Impulslösung und Untergrundunterdrückung vorgestellt.

4.1 Berechnung der Flugzeiten und Auftrefforte der Teilchen

Damit Flugzeitexperimente durchgeführt werden können, ist es nötig den genauen Zeitpunkt des Ionisationsereignisses zu kennen. Hierzu wird von der Synchrotronanlage ein Zeitsignal zur Verfügung gestellt (der sog. „bunch-marker“), das auf die Umlauffrequenz des im Synchrotron beschleunigten Elektronenpakets und somit auf das Auftreten eines Lichtblitzes synchronisiert ist. Da die für das Experiment zur Verfügung gestellten Lichtblitze mit einer sehr hohen, der Umlaufzeit des Elektronenpakets im Speicherring entsprechenden Repetitionsrate erzeugt werden - sie liegt je nach Anlage im Bereich einiger Mhz - bewirkt bei einer üblichen Ereignisrate von einigen zehn kHz nur in etwa jeder hundertste Lichtblitz eine Ionisation des Targets. Um die Flugzeit zu ermitteln ist es also neben der eigentlichen Messung der Zeit nötig, festzustellen welcher der vielen Lichtblitze das Target ionisiert hat und im Bezug zu welchem bunch-marker die Flugzeit somit gemessen werden muss. Ist die maximale Flugzeit der Teilchen kleiner als der Abstand zwischen zwei bunch-markern (dies ist im allgemeinen für die im Experiment auftretenden Elektronen der Fall und soll daher hier betrachtet werden), so ist diese auf den ersten Blick relativ schwere Aufgabe leicht zu lösen. Die Flugzeit t_e ist dann nämlich gegeben durch:

$$t_e = \text{mod}[t, t_{rep}] - t_0 \quad (4.1)$$

Hierbei stellt t die in Referenz zu einem beliebigen bunch-marker gemessene Flugzeit dar. Wird von dieser Größe nun so oft die Zeit zwischen zwei Synchrotron-Lichtblitzen t_{rep} abgezogen bis $t \leq t_{rep}$ gilt (dies tut die o.g. „Modulo-Funktion“ $\text{mod}[a, b]$), erhält man die Flugzeit im Bezug zu genau dem zur Ionisation gehörenden bunch-marker. Diese Größe muss nun nur noch um ein Zeitoffset t_0 korrigiert werden, das z.B. durch Verzögerungen aufgrund der Länge des Signalkabels oder einem prinzipiellen zeitlichen Versatz zwischen dem Auftreten eines Lichtblitzes und dem dazugehörigen bunch-marker-Puls entsteht.

Für die Messung der Ionenflugzeiten t_r muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Flugzeit der Ionen deutlich länger als der zeitliche Abstand zwischen zwei Lichtblitzen am Synchrotron sein kann. Es empfiehlt sich daher, die Differenzzeit $\Delta t_{e,r}$ zwischen dem Auftreffen des Elektrons und des Ions auf den beiden Detektoren zu berechnen. Addiert man diese zu der bereits vorher nach 4.1 ermittelten Elektronenflugzeit, erhält man die absolute Ionenflugzeit t_r :

$$t_r = \Delta t_{e,r} + t_e \quad (4.2)$$

Bei Verwendung einer quadratischen Delayline-Anode und für den Fall, dass mehrere nachzuweisende Teilchen nicht innerhalb eines Zeitraums, der der maximalen Laufzeit der Signale auf dem Anodendraht entspricht, auf dem Detektor auftreffen, ist die Berechnung des Auftreffortes sehr einfach. Er ergibt sich aus der Zeitdifferenz zwischen dem Signaleimpuls t_{x1}, t_{x2} und t_{y1}, t_{y2} an den beiden Enden der Drahtlagen (x, y) der Delayline-Anode und dem Umrechnungsfaktor $f_{x,y}$ zwischen der Signallaufzeit in ns und dem Ort in mm der jeweiligen Drahtlage:

$$x = f_x(t_{x1} - t_{x2}) \quad (4.3)$$

$$y = f_y(t_{y1} - t_{y2}) \quad (4.4)$$

Treffen allerdings mehrere Teilchen innerhalb kurzer Zeit auf dem Detektor auf, so ist die Zuordnung zwischen den Pulsen an den Anodenenden und den Teilchen nicht mehr eindeutig. Es kann passieren, dass ein falscher Auftreffort berechnet wird, weil die in die Berechnung des Ortes eingehenden Messzeiten nicht zum gleichen Teilchen gehören. Um dieses Problem zu beheben, ist es also nötig vor der Berechnung des Ortes die zu den jeweiligen Teilchen gehörenden Pulse zu identifizieren. Dies geschieht, indem die Summe der Messzeiten aller Pulsekombinationen berechnet wird. Da die Summe der Laufzeiten auf einem Draht der Anode eine Konstante ist, die nur von der Drahtlänge und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Pulse abhängt, lassen sich Pulse, die von einem Teilchen erzeugt wurden, erkennen: Pulspaare, die innerhalb einer Genauigkeit von typischerweise 2 ns die für diesen Anodendraht erwartete Zeitsumme bilden, werden dem selben Teilchen zugeordnet. Im konkreten Fall wird die Zeitsumme im Bezug zum Auftreten des Pulses auf dem MCP (t_{MCP}) berechnet:

$$t_{sum} = t_{x1,y1} + t_{x2,y2} - 2 \cdot t_{MCP} \quad (4.5)$$

Im gegebenen Experiment entstehen zwei Elektronen, das Photoelektron und das ICD-Elektron. Zwar war die Photonenenergie während der Hauptmessung so gewählt, dass beide Elektronen eine unterschiedliche Energie besitzen, allerdings treffen sie je nach Emissionsrichtung trotzdem zum Teil gleichzeitig auf dem Detektor auf. Daher wurde auf der Elektronenseite des Spektrometers die in Kapitel 3.3.1 vorgestellte „Hex-Anode“ mit ihren besonderen Eigenschaften in Bezug auf den Mehrteilchennachweis eingesetzt. Die Ortsberechnung erfolgt hierbei analog zu der einer quadratischen Anode. Allerdings kommt nun noch die dritte Drahtlage hinzu, so dass der Auftreffort

aus den drei Lagen (u, v, w) unter Berücksichtigung der Verkipfung der 3 Lagen um 60° zueinander berechnet wird:

$$u = f_1(t_{u1} - t_{u2}) \quad (4.6)$$

$$v = f_2(t_{v1} - t_{v2}) \quad (4.7)$$

$$w = f_3(t_{w1} - t_{w2}) \quad (4.8)$$

$$x = u \quad (4.9)$$

$$y = \frac{1}{\sqrt{3}}(2w - u) \quad (4.10)$$

Da nur die gemessenen Informationen jeweils zweier der drei Drahtlagen linear unabhängig sind, kann der Ort auch analog aus den anderen Kombination (u, v) und (v, w) berechnet werden:

$$x = u \quad (4.11)$$

$$y = \frac{1}{\sqrt{3}}(u - 2v) \quad (4.12)$$

$$x = v + w \quad (4.13)$$

$$y = \frac{1}{\sqrt{3}}(w - v) \quad (4.14)$$

Im Experiment kann es vorkommen, dass einzelne Pulse von der Elektronik verschluckt werden und somit in der Rekonstruktion eines Hits fehlen. Sind nicht zu viele Signale verloren, kann auch für ein solches Ereignis Auftreffort und -zeit ermittelt werden. Im konkreten Fall geschieht dies durch ein Software-Modul „RESORT64“ [Cza01], dem die gemessenen Zeiten übergeben werden, das die in diesem Abschnitt angerissene Rekonstruktion der Ereignisse automatisch durchführt und dann sowohl den Auftreffort als auch die Auftreffzeit aller erkannten Teilchen ausgibt. Des Weiteren ist dieses Modul in der Lage aus der Redundanz der gemessenen Detektorzeiten fehlende Pulse zu rekonstruieren und der späteren Datenanalyse zur Verfügung zu stellen.

Um „wirkliche Redundanz“ bei der Messung mit einer hexagonalen Anode zu erhalten, ist es nötig, die einzelnen Layer aufeinander zu kalibrieren; die drei Lagen müssen für ein Messereignis tatsächlich auch den gleichen Messwert ausgeben. Hierfür muss die Umrechnung der Laufzeit auf dem Draht eines

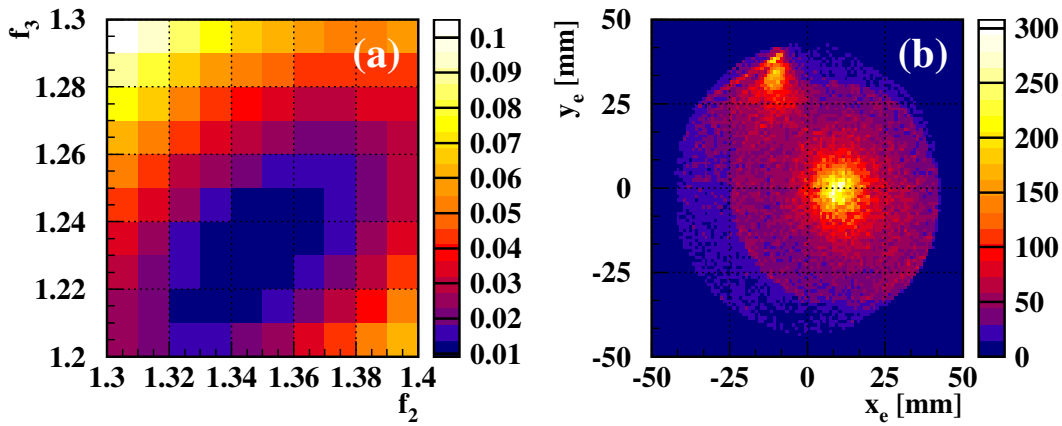


Abbildung 4.1: (a) Histogramm zur Ermittlung der Skalenfaktoren der 3 Lagen u, v, w der hexagonalen Delaylineanode. (b) Das aus allen 3 Lagen rekonstruierte Ortsbild des Elektronendetektors.

Layers [ns] in einen Ort [mm] aufgrund leicht unterschiedlicher Drahtlängen von Lage zu Lage und auch von Detektor zu Detektor für jedes Experiment neu angepasst werden. Außerdem, wie sich leicht überlegen lässt, ist es beim Einsatz von 3 Lagen zur Messung eines Ortes eventuell nötig einen der Layer gegen die anderen beiden zu verschieben, so dass ein auf 2 Lagen gemessener Ort mit dem auf der dritten Lage übereinstimmt. Hierzu wird auf die Messzeiten der dritten Lage ein Offset addiert, so dass die nötige Verschiebung erfolgt. Die Größe des Offsets erhält man, wenn man betrachtet, bei welcher Differenzzeit der dritten Lage die Ereignisse liegen, die laut der Messung auf den zwei anderen Lagen mittig aufgetroffen sind.

Um die Größe der relativen Umrechnungsfaktoren (die sog. „Skalenfaktoren“) f_1, f_2 und f_3 der einzelnen Lagen für die Umrechnung der Signallaufzeit in einen Ort zu bestimmen bedient man sich der folgenden Methode: einer der Faktoren, z.B. f_1 wird auf einen Erfahrungswert (von z.B. 1.3 mm/ns für einen Detektor mit 80 mm Durchmesser) festgelegt. Nun werden die anderen beiden Skalenfaktoren f_2 und f_3 in einem plausiblen Bereich variiert und in einem zwei-dimensionalen Histogramm die Differenzen der über die 3 Lagen ausgerechneten Orte aufgetragen [s. Abb. 4.1 (a)]. Für die Werte der Skalenfaktoren, für die in diesem Histogramm das Minimum der Ortsdifferenzen vorliegt, stimmt die Ortsberechnung durch alle 3 Layer am besten überein; diese Werte werden für die weitere Analyse der Daten verwendet.

Beide Prozeduren sind außerdem ausführlich in der Beschreibung des hexagonalen Detektors der Firma Roentdek erklärt [Roe04].

Ein fertig rekonstruiertes Ortsbild des jeweils ersten Hits eines Ereignisses auf dem Elektronendetektor ist in Abb. 4.1 (b) dargestellt. Zu sehen ist dort die Projektion der Impulskugel von N_2 -K-Elektronen einer Eichmessung während des Experimentes.

4.2 Berechnung der Teilchenimpulse

Nachdem die Flugzeiten t und dazugehörigen Auftrefforte (x, y) der in der Reaktion entstandenen Teilchen bestimmt sind, können mit dieser Information und der Kenntnis der Maße des Spektrometers und der Stärke der angelegten Felder die Startimpulse der Teilchen berechnet werden. Hierzu wird durch die Umkehrung der Bewegungsgleichung der gemessenen Teilchen innerhalb der Spektrometerfelder die Trajektorie des Teilchens rekonstruiert und so sein Impuls ermittelt.

Die Elektronenseite des verwendeten Spektrometers ist als eine Kombination eines elektrischen Beschleunigungsfeldes und einer Driftstrecke aufgebaut, wobei beide von einem homogenen Magnetfeld überlagert sind. Die für die Berechnung der Startimpulse $\vec{p}_e = (p_{e,x}, p_{e,y}, p_{e,z})$ umzukehrende Gleichung in x - und y -Richtung ist somit die einer Zykloidentrajektorie:

$$x_e(t_e) = \frac{p_{e,x}}{m_e \omega} (\cos(\omega t_e) - 1) + \frac{p_{e,y}}{m_e \omega} \sin(\omega t_e) \quad (4.15)$$

$$y_e(t_e) = \frac{p_{e,y}}{m_e \omega} (1 - \cos(\omega t_e)) + \frac{p_{e,x}}{m_e \omega} \sin(\omega t_e) \quad (4.16)$$

Hieraus ergibt sich (wie in [Hat04a, Hat04b] gezeigt) nach der Umkehrung für die x - und y -Komponente des Elektronenimpulses $p_{e,x}, p_{e,y}$ der folgende Zusammenhang:

$$p_{e,x} = \frac{m_e (b \cdot x_e - a \cdot y_e)}{a^2 + b^2} \quad (4.17)$$

$$p_{e,y} = \frac{m_e (-a \cdot x_e - b \cdot y_e)}{a^2 + b^2} \quad (4.18)$$

mit

$$a = \frac{1 - \cos(\omega t_e)}{\omega} \quad b = \frac{\sin(\omega t_e)}{\omega} \quad \omega = \frac{e}{m_e} B$$

und der Elektronenmasse m_e , der Elektronenladung e und dem magnetischen Feld der Stärke B .

Durch die flugzeitfokussierende Geometrie des Elektronenspektrometers ist es für die Berechnung der letzten Komponente des Elektronenimpulses nötig, die Umkehrung der folgenden kubischen Gleichung durchzuführen:

$$s_e + s_d = \frac{p_{e,z}}{m_e} t_e + \frac{1}{2} \frac{eE(t_e^2 - s_d^2)}{\frac{p_{e,z}^2}{m_e} + s_e eE} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 = & \left(\frac{p_{e,z}}{m_e} \right)^3 + \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{eE}{m_e} \cdot t_e - \frac{s_1 + s_2}{t_e} \right) \cdot \left(\frac{p_{e,z}}{m_e} \right)^2 + \\ & + 2 \cdot \frac{eE}{m_e} \cdot s_e \cdot \frac{p_{e,z}}{m_e} + \left(\frac{eE}{m_e} \right)^2 \cdot s_e \cdot t_e - \frac{eE}{m_e} \cdot \frac{s_d^2}{2 \cdot t_e} - \frac{(s_e + s_d) \cdot s_e \cdot eE}{t_e \cdot m_e} \end{aligned} \quad (4.20)$$

Für die Berechnung des Startimpulses des Elektrons in der Richtung der Spektrometerachse $p_{e,z}$ erhält man somit (für eine Herleitung s. z.B. [Kre05] oder in etwas anderer Form [Fou04]):

$$p_{e,z} = m_e \left(-\frac{1}{3}z + \frac{b+d}{|b+d|} \cdot |b+d|^{\frac{1}{3}} + \frac{b-d}{|b-d|} \cdot |b-d|^{\frac{1}{3}} \right) \quad (4.21)$$

mit den Abkürzungen

$$b = -\frac{u}{54} \quad d = \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{27^2} \cdot u^2 + \frac{1}{27} \cdot \left(\left(2 \frac{eE}{m_e} s_e - \frac{1}{3} \cdot z^2 \right)^3 \right)}$$

$$u = 2z^3 - 18z \cdot \frac{eE}{m_e} s_e + 27 \left(\left(\frac{eE}{m_e} \right)^2 s_e t_e - \frac{s_d^2}{2} \frac{eE}{m_e t_e} - (s_e + s_d) \cdot 2s_e \cdot \frac{eE}{m_e t_e} \right)$$

$$z = \frac{1}{2} \frac{eE}{m_e} t_e - \frac{(s_e + s_d)}{t_e}$$

Bereits diese Gleichung ist relativ komplex, so dass es sich oftmals anbietet die Umkehrung der Bewegungsgleichung iterativ durchzuführen [Schm01]. Der Vorteil hiervon ist, dass das Problem für fast beliebige Feldgeometrien berechnet werden kann. Es können dann z.B. sehr einfach auch Abbremsfelder in das Spektrometer eingefügt werden, wie es zum Messen von sehr hochenergetischen Elektronen nötig ist [Web03a, Jah04b].

Für die ionischen Fragmente ist die Rekonstruktion der Trajektorien für das hier verwendete Spektrometer sehr einfach, da es nur aus einer Beschleunigungstrecke besteht, und das B -Feld aufgrund der großen Masse der Ionen vernachlässigt werden kann. Die Komponenten $p_{r,x}, p_{r,y}, p_{r,z}$ des Startimpulsvektors \vec{p}_r eines Ions der Masse m_r und der Ladung q_r sind nach der Umkehrung von:

$$x_r = \frac{p_{r,x}}{m_r} t_r \quad (4.22)$$

$$y_r = \frac{p_{r,y}}{m_r} t_r \quad (4.23)$$

$$s_r = \frac{E q t^2}{2m_r} + \frac{p_{r,z}}{m_r} t_r \quad (4.24)$$

gegeben durch:

$$p_{r,x} = \frac{m_r x_r}{t_r} \quad (4.25)$$

$$p_{r,y} = \frac{m_r y_r}{t_r} \quad (4.26)$$

$$p_{r,z} = \frac{s_r m_r}{t_r} - \frac{E_{q_r} t_r}{2} \quad (4.27)$$

In dem in dieser Arbeit beschriebenen Fall (und oftmals bei der Untersuchung von Molekül- bzw. Clusterfragmentation im Allgemeinen) spielt allerdings nicht der Impuls der einzelnen Ionen sondern viel mehr der Relativimpuls \vec{p}_{rel} der ionischen Fragmente zueinander eine Rolle. Aus ihm lässt sich die Orientierung des Targetteilchens ablesen und die Aufbruchsenergie berechnen. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die Untersuchung eines diatomaren Moleküls oder Cluster bzw. auf Moleküle oder Cluster, die in 2 Teile fragmentieren. Durch die Wahl des Schwerpunktsystems des Moleküls als Koordinatensystem erhält man:

$$\vec{p}_{rel} = \vec{p}_1 = -\vec{p}_2 \quad (4.28)$$

und somit für die Relativenergie, also den in Kapitel 2.3.2 eingeführten KER, die für eine kinetische Energie gewohnte Form:

$$E_{KER} = \frac{|\vec{p}_{rel}|^2}{2\mu}, \quad (4.29)$$

wobei μ die reduzierte Masse der ionischen Targetfragmente mit $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ darstellt.

Aus diesen Definitionen lässt sich erkennen, dass, sobald die Masse des gemessenen Teilchen bekannt ist (z.B. beim Aufbruch eines homonuklearen Moleküls), der Relativimpuls und die Aufbruchsenergie bereits aus der Messung nur eines Fragments eindeutig hervorgehen¹. Die koinzidente Messung beider Fragmente bringt allerdings (für einige Reaktionssysteme entscheidende) Vorteile mit sich, wie in den nun folgenden Abschnitten gezeigt werden wird.

4.3 Vorteile der koinzidenten Messung aller ionischen Fragmente

Durch die aus der koinzidenten Messung aller Teilstücke einer Molekül- oder Clusterfragmentation gewonnenen (zum Teil redundante) Information erge-

¹Das ist in einer Messung natürlich nur dann richtig, wenn der Schwerpunktsimpuls null ist. Allerdings ist der Rückstoßimpuls der elektronischen Fragmente normalerweise etwa eine Größenordnung kleiner als der Impuls, der aus der Coulombexplosion entsteht, so dass die o. g. Annahme näherungsweise oftmals stimmt.

ben sich verschiedene Möglichkeiten, die Qualität der Messergebnisse zu erhöhen bzw. in manchen Fällen die Messung überhaupt erst zu ermöglichen. Es wird sich wieder (der Thematik der Arbeit entsprechend) auf den Fall eines Aufbruchs des Targetteilchens in zwei Ionen beschränkt.

4.3.1 Berechnung der ionischen Relativimpulse

Betrachtet man die in Kapitel 4.2 vorgestellten Gleichungen 4.25, 4.26 und 4.27 zur Berechnung der Impulse der Ionen, so zeigt sich, dass neben der Orts- und Zeitauflösung des Detektors auch eine Unsicherheit im Reaktionsort die Messgenauigkeit der Impulse direkt beeinflusst. Unter realen Bedingungen eines Experimentes ist der Ort der Photoionisation allerdings nur bis auf das Überlappvolumen des Überschallgasstrahls und des Photonenstrahls bekannt. Während das Licht des Synchrotrons an modernen Anlagen auf einen Durchmesser von < 0.3 mm fokussiert werden kann, hat der Gasjet im Bereich der Reaktionszone einen Durchmesser von bis zu 2 mm. Dies führt dazu, dass die Reaktion innerhalb eines Volumens von mindestens $2 \times 0.3 \times 0.3$ mm³ stattfindet und diese Ausdehnung in x - und y -Richtung direkt in die Genauigkeit der Ortsmessung eingeht. Auf die Genauigkeit der Flugzeitmessung wirkt sie sich durch unterschiedlich lange Beschleunigungsstrecken für Ionen mit unterschiedlichem Startort in z -Richtung aus. Während der letztgenannte Einfluss durch die Wahl einer flugzeitfokussierenden Spektrometergeometrie relativ einfach minimiert werden kann, muss man zur Korrektur der Fehler in Ortsrichtung auf ein Spektrometer mit elektrostatischen Linsen zurückgreifen. In beiden Fällen ist es dann allerdings nötig - im Vergleich zu dem einfachen, in dieser Arbeit verwendeten Aufbau, der nur aus einer Beschleunigungsstrecke besteht - das elektrische Feld zu erhöhen, um die gleiche Raumwinkelakzeptanz zu erhalten, was sich negativ auf die Impulsauflösung des Systems für Ionen aber insbesondere für Elektronen auswirkt.

Ein anderer Ansatz findet sich daher mit der koinzidenten Messung der beiden Fragmentationen und der Verlagerung des Problems von der Hardware auf die Softwareseite der Offline-Analyse. Durch geschickte Umformung der Gleichung für den Relativimpuls der Ionen lässt sich je nach Anforderung entweder der Effekt der Targetausdehnung oder der eines unerwünschten Schwerpunktsimpulses des Targetteilchens ausgleichen. Ein solcher Schwerpunktsimpuls kann im Experiment z.B. aufgrund der Bewegung der Teilchen im Überschallgasstrahl oder als Rückstoß eines hochenergetischen (Auger-) Elektrons auftreten.

Um nun den Einfluss des Reaktionsorts zu kompensieren wird davon ausgegangen, dass die mit Gleichung 4.28 gemachte Definition gilt, dass also der Gesamtimpuls der Fragmente in der Relativbewegung steckt und ihr gemeinsamer Schwerpunktsimpuls zu vernachlässigen ist. Um dies näherungsweise zu erreichen, wird die der mittlere Impuls, der aufgrund der gerichteten Ge-

schwindigkeit der Teilchen² im Gastrahl $v_{jet} = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{kT}{m}}$ vorhanden ist, von der y -Komponente des Impulses abgezogen. Mit dieser Änderung und der Berücksichtigung des Startortes der Reaktionsprodukte (x_0, y_0) ergibt sich aus den Gleichungen 4.25, 4.26 und 4.27 für die Impulskomponenten des Ions i :

$$p_{ri,x} = \frac{m_{ri}(x_{ri} - x_0)}{t_{ri}} \quad (4.30)$$

$$p_{ri,y} = \frac{m_{ri}(y_{ri} - y_0)}{t_{ri}} - v_{jet}m_{ri} \quad (4.31)$$

$$p_{ri,z} = \frac{s_r m_{ri}}{t_{ri}} - \frac{E q_{ri} t_{ri}}{2} \quad (4.32)$$

Mit Definition 4.28 erhält man dann durch Umformen (s. Anhang D) einen Ausdruck der unabhängig vom Reaktionsort ist:

$$p_{rel,x} = m_{r1}m_{r2} \frac{x_{r1} - x_{r2}}{t_{r2}m_{r1} + t_{r1}m_{r2}} \quad (4.33)$$

$$p_{rel,y} = m_{r1}m_{r2} \frac{(y_{r1} - y_{r2}) + v_{jet}(t_{r2} - t_{r1})}{t_{r2}m_{r1} + t_{r1}m_{r2}} \quad (4.34)$$

$$p_{rel,z} = \frac{E}{2} \left(\frac{t_{r2}^2 q_{r2} m_{r1} - t_{r1}^2 q_{r1} m_{r2}}{t_{r1}m_{r2} + t_{r2}m_{r1}} \right) \quad (4.35)$$

Um den Einfluß dieser Methode zur Impulsberechnung zu verdeutlichen ist in Abb. 4.2 die Energie- und Winkelauflösung des verwendeten Spektrometers einmal in (a) und (b) unter Verwendung der Gleichungen 4.33, 4.34 und 4.35 und in (c) und (d) durch den Einsatz der im vorangegangenen Gleichungen 4.25, 4.26 und 4.27 für die Einzelimpulse dargestellt.

Genauso ist es auch möglich die Impulsberechnung so durchzuführen, dass sie statt vom genauen Reaktionsort unabhängig von einem vor der Reaktion vorhandenen Schwerpunktsimpuls wird. Verfolgt man dieses Ziel, so erhält man ebenfalls aus den einfachen Impulsgleichungen 4.30, 4.31 und 4.32 durch Umformung (s. Anhang D):

$$p_{rel,x} = \frac{m_{r1}m_{r2}}{m_{r1} + m_{r2}} \left(\frac{x_{r1} - x_0}{t_{r1}} - \frac{x_{r2} - x_0}{t_{r2}} \right) \quad (4.36)$$

$$p_{rel,y} = \frac{m_{r1}m_{r2}}{m_{r1} + m_{r2}} \left(\frac{y_{r1} - y_0}{t_{r1}} - \frac{y_{r2} - y_0}{t_{r2}} \right) \quad (4.37)$$

²Die Dimere im Überschallgastrahl haben die mittlere Geschwindigkeit der sie umgebenden Neonmonomere.

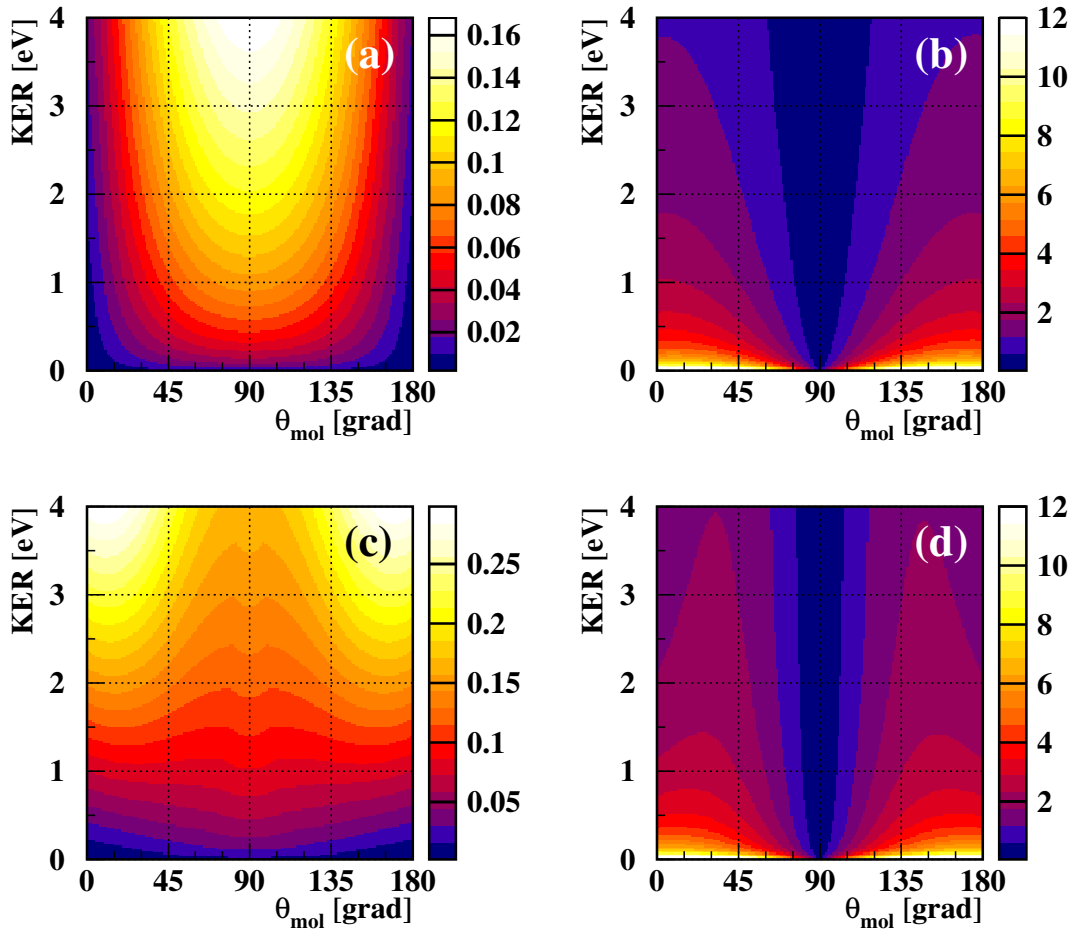


Abbildung 4.2: Auflösungsvermögen des Ionenarms des verwendeten Spektrometers: (a) Energieauflösung (farbkodiert, Angaben in eV) und (b) Winkelauflösung (farbkodiert, Angaben in grad) in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Dimerachse im Laborsystem (θ_{mol} , s. Abb. 3.17) und der kinetischen Energie der Ne⁺-Fragmente des Dimers (KER). (c) und (d) die selbe Abhängigkeit allerdings unter Verwendung von Gl. 4.25, 4.26 und 4.27 zur Berechnung der Ionenimpulse statt Gl. 4.33, 4.34 und 4.35. Die in der Simulation angenommenen Werte für die Targetausdehnung und Detektorauflösung sind die gleichen wie im Falle von Abb. 3.18.

$$p_{rel,z} = \frac{m_{r1}m_{r2}}{m_{r1} + m_{r2}} \left(\frac{s_r}{t_{r1}} - \frac{s_r}{t_{r2}} - \frac{E}{2} \left[\frac{t_{r1}q_{r1}}{m_{r1}} - \frac{t_{r2}q_{r2}}{m_{r2}} \right] \right) \quad (4.38)$$

Unter Umständen kann es je nach experimenteller Bedingung sinnvoll sein eine Kombination der beiden hier vorgestellten Berechnungsmöglichkeiten zu benutzen [Osi03b]. Ein Beispiel, für das die letztere Methode zur Berechnung der Relativimpulse von Vorteil sein sollte, ist die laserinduzierte Coulomb-Explosion von Molekülen [Sta05]. Der Reaktionsort ist in einem solchen Experiment durch den Laserfokus gegeben und somit sehr stark lokalisiert. Die Messfehler, die aufgrund des Schwerpunktsimpulses entstehen, sollten daher in diesem Fall vergleichsweise größer sein.

4.3.2 Rekonstruktion des Reaktionsortes

Nachdem im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, dass der Relativimpuls der Ionen durch geschickte Umformung der Bewegungsgleichungen nur noch minimal von der Unsicherheit des genauen Reaktionsortes beeinflusst wird, zeigt sich außerdem, dass die Genauigkeit des gemessenen Elektronenimpulses ebenfalls durch die koinzidente Messung der Ionen erhöht werden kann. Um in z -Richtung vom Reaktionsort unabhängig zu werden besitzt das Spektrometer (wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben) eine flugzeitfokussierende Feldgeometrie. Die Ausdehnung der Reaktionszone in x - und y -Richtung geht allerdings bei Verwendung der Gleichungen 4.17, 4.18 und 4.21 ungemindert in die Messungenauigkeit der Elektronenimpulse ein. Da sich der Reaktionsort allerdings aus den beiden gemessenen Ionen der Reaktion errechnen lässt, kann der gemessene Auftreffort der Elektronen während der Analyse der Daten nachträglich entsprechend korrigiert werden.

Ausgehend von der Impulserhaltung der beiden in einer Coulomb-Explosion auseinanderstrebenden Fragmente erhält man:

$$\vec{p}_{r1} = -\vec{p}_{r2} \quad (4.39)$$

Durch Einsetzen von 4.30 und erweitern mit t_{r1} und t_{r2} ergibt sich (für die x -Komponente):

$$\frac{t_{r2}m_{r1}(x_{r1} - x_0)}{t_{r1}t_{r2}} = -\frac{t_{r1}m_{r2}(x_{r2} - x_0)}{t_{r1}t_{r2}} \quad (4.40)$$

Nach Auflösen nach dem Startort x_0 kommt man zu:

$$x_0 = \frac{t_{r2}m_{r1}x_{r1} + t_{r1}m_{r2}x_{r2}}{t_{r1}m_{r2} + t_{r2}m_{r1}} \quad (4.41)$$

und natürlich analog für die y -Komponente zu:

$$y_0 = \frac{t_{r2}m_{r1}y_{r1} + t_{r1}m_{r2}y_{r2}}{t_{r1}m_{r2} + t_{r2}m_{r1}} \quad (4.42)$$

Die Berechnung des Startortes (x_0, y_0) der gemessenen Ionen ermöglicht allerdings nicht nur eine Erhöhung der Auflösung der Elektronenimpulsmessung, sondern eignet sich auch zur Unterdrückung sogenannter "falscher Koinzidenzen". Durch die begrenzte Nachweeffizienz der Teilchendetektoren kann es passieren, dass eines der beiden Ionen einer Reaktion nicht erfasst wird. Findet nun eine weitere Reaktion kurze Zeit später statt, so werden Ionen, die nicht zu dem selben Reaktionsereignis gehören, fälschlicherweise einander zugeordnet. Da allerdings in solchen Fällen der berechnete Startort (x_0, y_0)

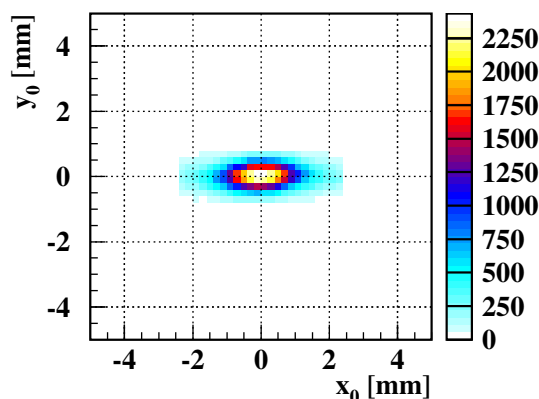


Abbildung 4.3: Entsprechend den Gleichungen 4.41 und 4.42 ermittelter Reaktionsort. Zu sehen ist, dass dieser in x -Richtung von der Breite des Jets und in y -Richtung von der Größe des Lichtfokus bestimmt wird.

nur seltenen innerhalb des eigentlichen Reaktionsbereiches des Experimentes liegt, lassen sich diese Ereignisse erkennen und herausfiltern. Genauso kann außerdem auch Untergrund, der aufgrund von Reaktionen von Photonen mit dem Restgas in der Spektrometerkammer entsteht, während der Analyse der Daten entfernt werden.

4.3.3 Zuordnung der Fragmentmassen und weitere Untergrundunterdrückung

Kommt es nach einer Photoreaktion zu einer Coulomb-Explosion eines Moleküls oder Clusters, besitzen die entstehenden ionischen Fragmente zum Teil Energien von mehreren zehn Elektronenvolt. Selbst die Bruchstücke eines nach einer Einfachionisation dissozierendes Wasserstoffmoleküls besitzen eine kinetische Energie von bis zu 4 eV. Diese vergleichsweise hohen Startimpulse sorgen dafür, dass Fragmente unterschiedlicher Massen und Ladung in einer Flugzeitmessung nicht voneinander getrennt werden können³. Die einzelnen Verteilungen überlappen stark. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 4.4 dargestellt. Zu sehen ist hier die aufgenommene Flugzeitverteilung aller Ionen nach der K-Schalen-Ionisation von Kohlenmonoxid. Nach einem Auger-Zerfall kann das CO-Molekül auf unterschiedliche Weise zerfallen. Am häufigsten tritt der Aufbruch in ein C^+ und ein O^+ -Ion auf. Des Weiteren kommen aber auch Zerfälle in C^{++}/O^+ , C^+/O^{++} und sogar C^{++}/O^{++} vor. Wie Abb. 4.4 zeigt überlappen diese verschiedenen Reaktionskanäle in der Flugzeit so stark, dass aus einer nichtkoinzidenten Messung der Ionenflugzeiten keinerlei Information über den Zerfallskanal oder die kinetische Energie der Fragmente gewonnen werden kann.

Misst man allerdings beide entstandenen Ionen in Koinzidenz, erhält man ein „PIPICO“-Spektrum⁴, wie es in Abb. 4.5 (a) zu sehen ist. Trägt man die

³Dies stimmt natürlich nur für den hier vorliegenden Fall schwacher Beschleunigungsfelder.

⁴PIPICO ist die Abkürzung für „photoion-photoion-coincidence“

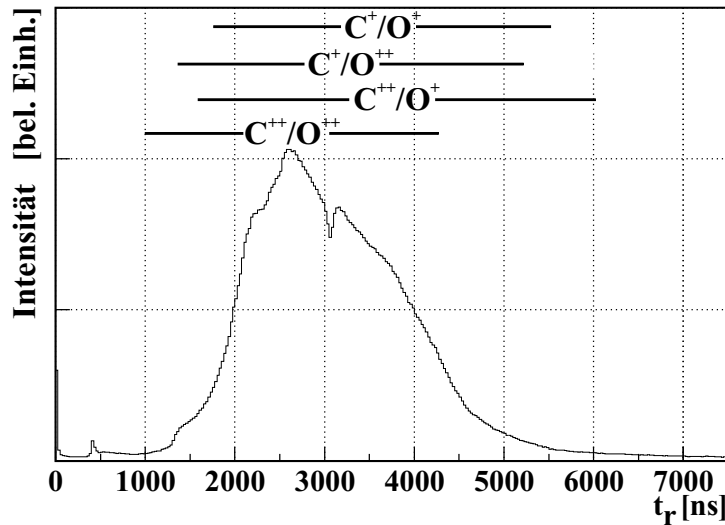


Abbildung 4.4: Flugzeitverteilung der gemessenen Fragmente eines CO Moleküls nach der Photoionisation der C-K-Schale. Die verschiedenen Zerfallskanäle sind in dieser Darstellung nicht voneinander zu trennen. Die oben eingezeichneten Flugzeitbereiche für die verschiedenen, in der Reaktion auftretenden Zerfallskanäle entsprechen der für den jeweiligen Kanal typischen, im Experiment gemessenen Fragmentationsenergie.

gemessenen Flugzeiten beider Ionen gegeneinander auf, so erscheinen die unterschiedlichen Zerfallskanäle auf unterschiedlichen, gebogenen Kurven. Die Lage und Form dieser Kurven lassen sich aus der Impulserhaltung während der Coulomb-Explosion bestimmen. Die Impulse der beiden Ionen sind gleichgroß aber entgegengesetzt, so dass man durch Einsetzen von Gl. 4.27 in die Beziehung

$$p_{r1,z} = -p_{r2,z} \quad (4.43)$$

nach Auflösen nach der Flugzeit des zweiten Ions t_2 zu folgendem Zusammenhang kommt:

$$t_2 = \frac{s_r m_1}{q_2 E_1 t_1} - \frac{q_1 t_1}{2q_2} + \sqrt{\frac{2s_r m_2}{q_2 E_1} + \left(\frac{s_r m_1}{q_2 E_1 t_1} - \frac{q_1 t_1}{2q_2} \right)^2} \quad (4.44)$$

Diese Gleichung kann nun in der Offline-Analyse dazu benutzt werden, den gewünschten Ionisationskanal aus dem Untergrund herauszupräparieren bzw. von anderen Kanälen zu trennen. Hierzu werden in der weiteren Analyse nur noch Ereignisse berücksichtigt, die nach dem Einsetzen der gewünschten Masse und Ladung die Relation erfüllen. Ein Beispiel hierfür ist in 4.5 (b) zu sehen. In diesem Bild sind die gleichen Daten wie in Bild (a) dargestellt, allerdings unter der Bedingung, dass zwei aus einer Coulomb-Explosion entstandene, einfachgeladene Kohlenstoff- und Sauerstoffionen gemessen wurden.

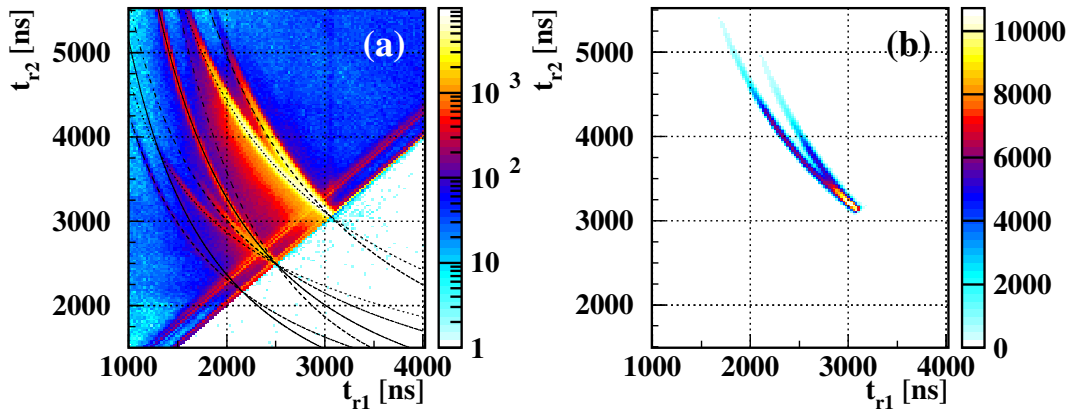


Abbildung 4.5: Darstellung der in Koinzidenz gemessenen Flugzeiten zweier ionischer Fragmente eines in einer Coulomb-Explosion aufbrechenden Kohlenmonoxid Moleküls. (a) zeigt die Verteilung für alle gemessenen Ereignisse. Jede schwarze Linie in diesem Bild kennzeichnet unter Verwendung von Gl. 4.44 einen möglichen Zerfallskanal des Molekülaufbruchs. Die verschiedenen Aufbruchskanäle sind (innerhalb der Gruppen v.l.n.r.) hierbei: linke Zweiergruppe: $C^{++}O^{++}$ (erstes Ion ist C^{++}), $C^{++}O^{++}$ (erstes Ion ist O^{++}), Vierergruppe: $C^{+}O^{++}$ (erstes Ion ist C^{+}), $C^{++}O^{+}$ (erstes Ion ist O^{+}), $C^{++}O^{+}$ (erstes Ion ist C^{++}), $C^{+}O^{++}$ (erstes Ion ist O^{++}), rechte Zweiergruppe: $C^{+}O^{+}$ (erstes Ion ist C^{+}), $C^{+}O^{+}$ (erstes Ion ist O^{+}). Abb. (b) zeigt die gleiche Verteilung nach der Reduktion der Daten auf Ereignisse, die entsprechend Gl. 4.44 als Aufbruch in ein C^{+} und ein O^{+} Fragment identifiziert wurden.

Abb. 4.5 zeigt bei genauer Betrachtung allerdings auch eine mögliche Schwierigkeit auf: Für den Fall, dass die gemessenen Flugzeiten der beiden Ionen fast gleich sind, schneiden sich die Kurven für ein Ereignis bei dem z.B. das erste gemessene Ion ein Sauerstoffion und das zweite ein Kohlenstoffion ist mit dem denen des umgekehrten Falles, also dass das erste gemessene Ion ein Kohlenstoffion und das zweite ein Sauerstoffion ist. Allein durch die Flugzeitmessung kann für diese Fälle die Masse demnach nicht immer eindeutig zugeordnet werden. Es bietet sich daher an, die Zuordnung der Massen aufgrund der Impulserhaltung in allen drei Raumdimensionen zu entscheiden. Hierzu werden die Impulse der beiden Teilchen einmal unter der Annahme, dass das erste gemessene Teilchen ein Kohlenstoffatom sei und dann unter der Annahme, dass erste Teilchen sei ein Sauerstoffatom, berechnet. Durch das Aufsummieren aller Impulskomponenten der beiden Teilchen kann dann entschieden werden, welche Annahme die richtige war, da für diese aufgrund der Impulserhaltung die Summe aller Impulskomponenten null ergeben muss.

*"But there is something else, that brought us faith:
keep it all inside so we feel we can unleash."*

D.

5. Ergebnisse und Interpretation

5.1 Identifikation des ICD Prozesses

Um Interatomic Coulombic Decay zu identifizieren wird im Folgenden so vorgegangen, wie es zu Beginn von Kapitel 3 beschrieben wurde: Zuerst werden aus den Rohdaten die Ereignisse herausgefiltert, die die Signatur eines Coulomb-explodierenden Neondimers besitzen. Dies geschieht dadurch, dass die Impulse aller gemessenen Ionen eines Ereignisses aus den gemessenen Auftrefforten und Flugzeiten berechnet und dann paarweise aufsummiert werden. Da die Fragmente einer Coulomb-Explosion gleichgroße, aber entgegengesetzt gerichtete Impulse besitzen, lassen sich auf diese Weise mögliche Ionenpaare finden, die von einem fragmentierenden Dimer stammen: Ihre Impulse ergänzen sich zu null. Im konkreten Fall werden die Impulse nicht nur unter der Annahme eines aufbrechenden Neondimers der Masse 40 berechnet, sondern auch unter Verwendung anderer Teilchenmassen. Hierdurch werden dann auch Ereignisse erkannt, bei denen ein isotopisches Dimer ($^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$) ionisiert wurde¹, oder ein Neontrimer in ein einfachgeladenes Dimer und ein Neonion zerfallen ist.

Daraufhin kann in der PIPICO-Verteilung nach den in Kapitel 4.3.3 vorgestellten Kurven, deren Gestalt nach Gl. 4.44 gegeben ist, gesucht, und so ein erster Hinweis für eine Coulomb-Explosion gefunden werden. Die Verteilung ist in Abb. 5.1 gezeigt. Zu sehen sind dort im oberen Bereich die Kurven, die aufgrund eines fragmentierenden Dimers ($^{20}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$, linke Kurve) und der Fragmentation eines Dimers mit einem Neonisotop ($^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$, rechte, V-förmige Kurve) entstehen. Die relative Häufigkeit der beiden Kanäle entspricht dem natürlich vorkommenden Anteil des Neonisotops der Masse 22

¹Da die restlichen Isotopenkombinationen viel seltener auftreten (s. Tab. 2.2) wurden sie in der Analyse vernachlässigt.

von 9.5% im Vergleich zum einer Häufigkeit von 90% für ^{20}Ne (vergl. Kap. 2.2, Tab. 2.2).

Abb. 5.1 (c) und (d) zeigen die x - und y -Komponente der Impulse der beiden gemessenen Ionen in Abhängigkeit voneinander, wobei hier nur die Ereignisse dargestellt sind, bei denen ein gewöhnliches $^{20}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$ -Dimer² ionisiert wurde. Somit sind in allen drei Raumrichtungen die Impulse der beiden Ionen gleichgroß und entgegengesetzt gerichtet³, so dass mit diesen Bildern die Coulomb-Explosion und somit der letzte Schritt des in Kapitel 3, Abb. 3.1 skizzierten Ablaufs der in der Reaktion stattfindenden Vorgänge nachgewiesen ist.

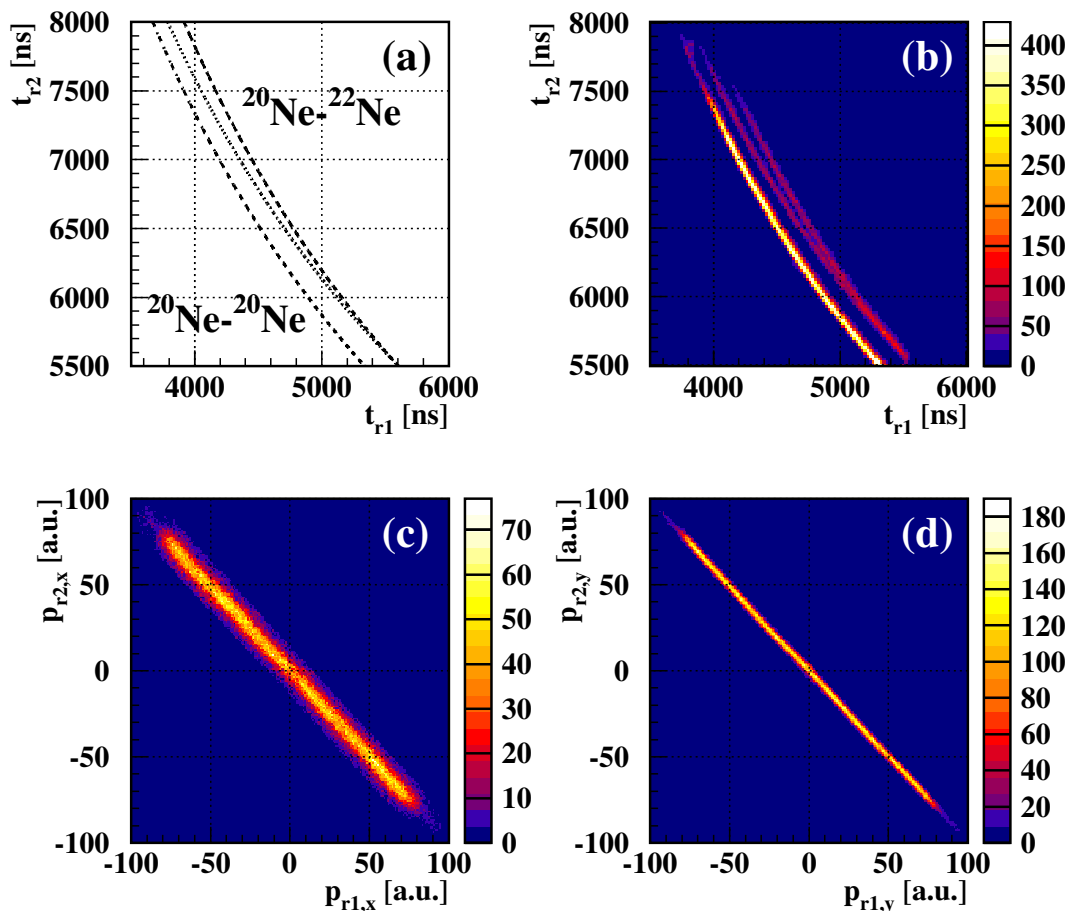


Abbildung 5.1: Oben: Flugzeit des ersten Ions in Abhängigkeit von der des zweiten. (a) Erwartete Verteilung für die gegebene Spektrometergeometrie. (b) Gemessene Verteilung. Unten: die Impulse der beiden gemessenen Ionen entlang der zwei restlichen Raumrichtungen in Abhängigkeit voneinander.

Betrachtet man die Verteilung der Relativimpulse, so erhält man eine Sphäre im Impulsraum. Abb. 5.2 (a) zeigt die Projektion dieser Sphäre mit einem maximalen Relativimpuls von ca. 100 a.u. auf die y/z -Ebene. Berechnet man

²Im Folgenden ist, wenn nicht anders angegeben, immer mit „Dimer“ das nichtisotopische Neondimer gemeint.

³In Abb. 5.1 (b) ist zwar nicht explizit der Impuls in z -Richtung dargestellt, allerdings besagt diese Abbildung in Kombination mit Gl. 4.44 gerade, dass $p_{r1,z} = -p_{r2,z}$ gilt.

entsprechend Gl. 4.29 die kinetische Energie der Fragmente so ergibt sich die in Abb. 5.2 (b) dargestellte Verteilung.

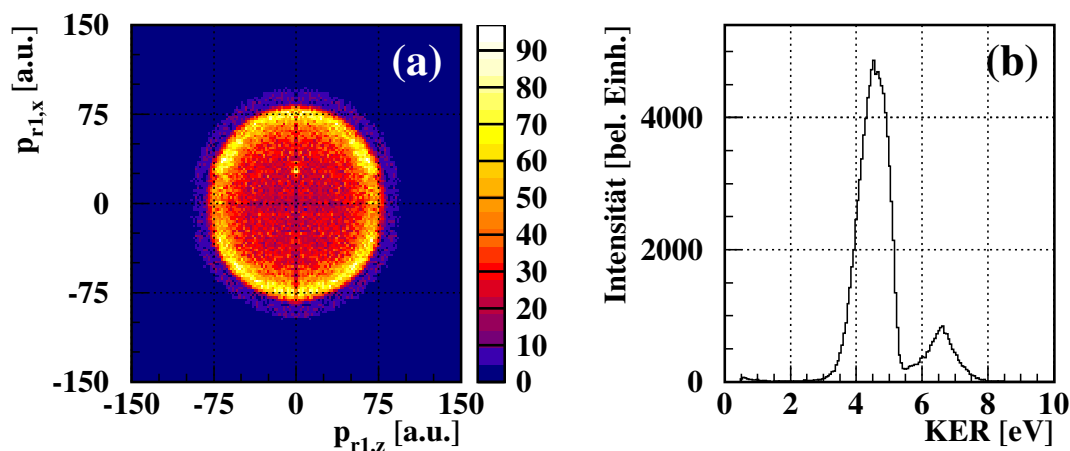


Abbildung 5.2: (a) Die gemessene Ionenimpulsverteilung des ersten Ions eines Reaktionseignisses. Gezeigt ist die y/z -Komponente der Impulse. Die Verteilung stellt die Projektion einer Kugel im Impulsraum mit einem Maximalimpuls von etwa 100 a.u. auf die y/z -Ebene dar. (b) zeigt die aus den Relativimpulsen berechnete kinetische Energie der ionischen Fragmente.

Um hieraus allerdings weitere Informationen über die der Verteilung zugrunde liegenden Prozesse zu erhalten, ist es nötig, eines der in Koinzidenz gemessenen Elektronen einzubeziehen. Die Elektronenenergieverteilung, die man für Dimerfragmentationsereignisse erhält, ist in Abb. 5.3 aufgetragen. Zu sehen ist dort eine Häufung von Ereignissen bei einer Energie von etwa 11 eV. Da die Photonenenergie gerade 11 eV über der $2s$ -Schwelle lag, sind dies Fälle, in denen das $2s$ -Photoelektron in Koinzidenz mit den zwei Fragmentationen gemessen wurde.

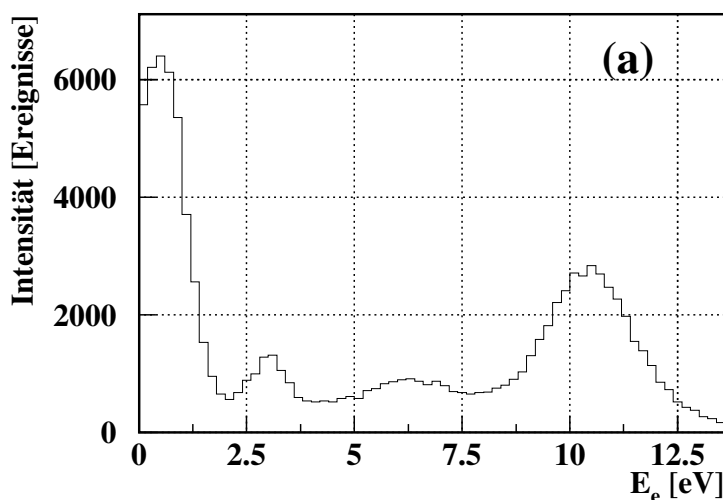


Abbildung 5.3: Gemessene Elektronenenergien nach der Photoionisation des Dimers mit Photonen einer Energie von $h\nu = 58.8$ eV.

Um den Ursprung der restlichen Ereignisse zu erklären, kann in einem ersten Schritt nun die gemessenen Elektronenenergie in Abhängigkeit vom KER

aufgetragen werden. Dies ist in Abb. 5.4 (a) geschehen. Zu sehen sind dort mehrere Dinge: Einerseits treten nur in einem Bereich von $3 \text{ eV} < \text{KER} < 5.5 \text{ eV}$ auch Elektronenenergien von 11 eV auf, so dass nur Ereignisse mit einem KER in diesem Bereich tatsächlich als Folge der $2s$ -Photoionisation des Dimers auftreten. Der rechte, in Abb. 5.2 (b) gezeigte Peak ($5.5 \text{ eV} < \text{KER} < 8 \text{ eV}$) muss somit einem anderen Prozess zugeordnet werden. Außerdem ist im unteren Bildbereich bei einer Elektronenenergie von etwa 1 eV eine diagonale Struktur erkennbar. In der hier gewählten Darstellung repräsentiert eine Diagonale mit einem Winkel von 45° eine konstante Summe der beiden aufgetragenen Größen. Wie in Kapitel 3 beschrieben erwartet man für ICD-Ereignisse gerade eine konstante Summe von 5.3 eV für die Energie des ICD-Elektrons und der kinetischen Energie der Ionen. Ereignisse, die auf dieser Diagonalen liegen, erfüllen genau dieses Kriterium, so dass es sich hierbei eindeutig um Fälle von Interatomic Coulombic Decay handelt.

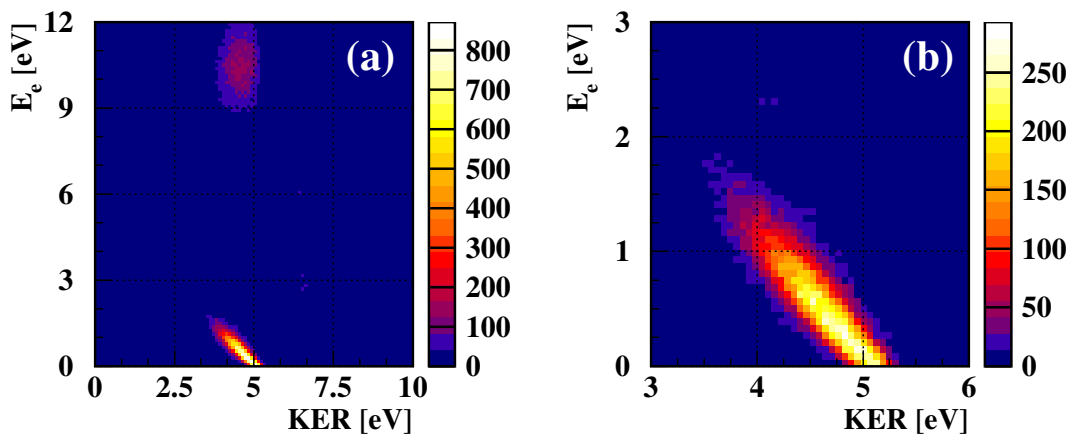


Abbildung 5.4: (a) Gemessener KER des fragmentierten Dimers in Abhängigkeit von der gemessenen Elektronenenergie. In (b) ist der Energiebereich, in dem ICD-Elektronen auftreten vergrößert dargestellt.

Nachdem der Prozess hierdurch identifiziert ist, erhält man eine sehr saubere Elektronenenergie- und KER-Verteilung, indem man nur die Ereignisse aufträgt, für die die Bedingung $\text{KER} + E_e = 5.3 \text{ eV}$ erfüllt ist. Die so gewonnenen Verteilungen können dann mit vorhandenen theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Der Vorteil liegt hierbei darin, dass sehr selektiv nur ICD-Ereignisse berücksichtigt werden, und andere Prozesse, die in die theoretische Beschreibung nicht eingehen, unterdrückt werden. Vergleicht man die so erhaltenen Energiespektren mit denen aus [Moi01], so ist die Übereinstimmung dürftig. Sowohl die ICD-Elektronenenergie als auch der KER haben dort ein Maximum ihrer Verteilung bei etwa 2.5 eV. Wie sich allerdings im Anschluss an dieses Experiment herausstellte, liegt hier kein prinzipielles Problem der theoretischen Vorhersagen vor. Durch Berücksichtigung der in Kapitel 5.3.1 gezeigten Messergebnisse konnte die Ursache für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment gefunden werden. Die in den Rechnungen verwendete Ne^+, Ne^+ -Potentialkurve (s. Abb. 2.7) war fehlerhaft. Während

sie in [Moi01] die $\text{Ne}_2(2s)^{-1}, 2^2\Sigma_g^+$ Kurve bei einem Internuklearen Abstand von 2.1 \AA schneidet, ist der reale Verlauf der Kurve um 0.5 \AA verschoben, so dass der Schnittpunkt bei 2.6 \AA liegt. Hierdurch verändern sich die berechneten Energien: die Elektronenenergie nimmt ab, während die Summe der Ionenenergien entsprechend zunimmt. Nach der Berücksichtigung dieses Sachverhaltes erhält man eine extrem gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, wie Abb. 5.5 zeigt und nun auch kürzlich publiziert wurde [Sche04b, Jah04c].

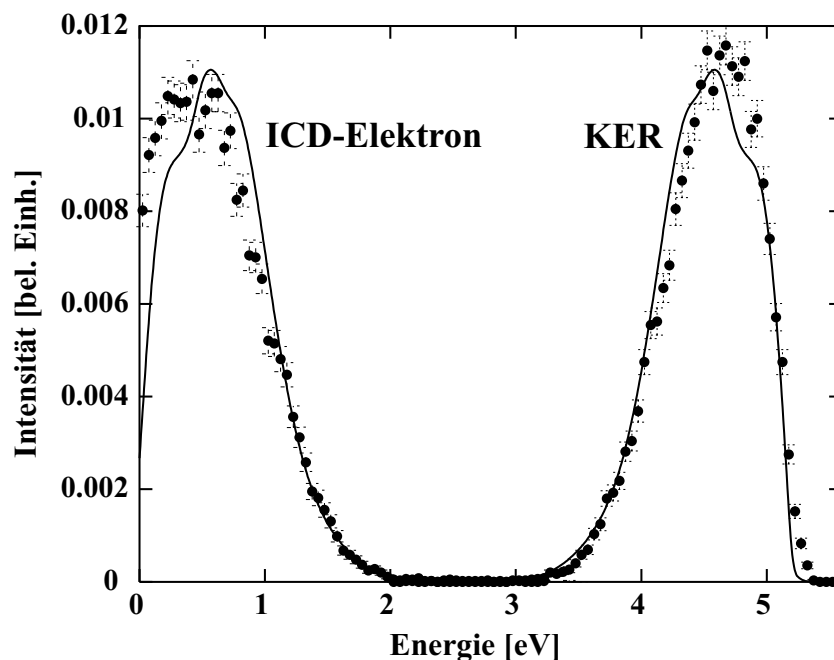


Abbildung 5.5: Vergleich zwischen der im Experiment ermittelten ICD-Elektronenenergie (links) und dem KER (rechts) mit aktuellen Rechnungen [Sche04b].

Die Ursache für die verbleibenden Abweichungen zwischen Experiment und Theorie lassen sich z. T. nur schwer zuordnen. Insgesamt ist, wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt wurde, das Auflösungsvermögen des Spektrometers für den KER grundsätzlich besser als für die Elektronenenergie. Gerade für sehr niederenergetische Elektronen ist die Eichung aller Nullpunkte sehr kritisch, so dass kleine Fehler hier zu einem großen Auflösungsverlust führen. Die Abweichungen bei diesen Elektronenenergien scheinen (gerade wenn man den entsprechenden Bereich im KER-Spektrum betrachtet) durch das experimentelle Auflösungsvermögen erklärbar. Dass allerdings die deutliche Stufe bei einem KER von etwa 5 eV in den experimentellen Resultaten nicht erscheint ist verwunderlich und kann nach den Abschätzungen in Kap. 3.3.2 nicht mit einer Messungenauigkeit erklärt werden. In den theoretischen Rechnungen entsteht diese Stufe dadurch, dass die beiden Zwischenzustände unterschiedlicher Parität ($2^2\Sigma_g^+$ und $2^2\Sigma_u^+$) eine leicht unterschiedliche Potentialkurve besitzen und somit auch verschiedene KER-Spektren verursachen (s. Abb. 5.27, [Sche04b]). Durch die inkohärente Überlagerung beider Zustände, wie sie in

der Rechnung erfolgt, kommt es dann zu der besagten Stufe in der KER-Verteilung. Da diese im Experiment nicht beobachtet wird, wäre es denkbar, dass zu einer realistischeren Beschreibung des Prozesses die Kohärenz bei der Besetzung der $2s^{-1}$ -Zwischenzustände in der Theorie berücksichtigt werden muss. Allerdings zeigen die Überlegungen im folgenden Kapitel 5.7.3, dass der Beitrag des hieraus resultierenden Interferenzterms prinzipiell sehr klein sein müsste.

Aus der Verteilung des KER lässt sich außerdem die Größenordnung einer dynamischen Größe des Prozesses leicht abschätzen. Die kinetische Energie der Ionen ist davon abhängig, bei welchem internuklearen Abstand das System auf die repulsive Ne^+/Ne^+ -Potentialkurve zerfällt. Der Zusammenhang ist hierbei in atomaren Einheiten näherungsweise durch $E = 1/r$ gegeben, genau wie man es für zwei sich abstoßende, einfachgeladene Teilchen erwartet. Setzt man in diesen Zusammenhang den Wert von 4.5 eV für den mittleren KER ein, so ergibt sich ein internuklearer Abstand von 2.9 Å, bei dem das System im Mittel zerfällt. Hieraus lässt sich die Größenordnung der Zerfallszeit folgendermaßen ermitteln: Die beiden Potentialkurven des $2s$ -Lochzustandes haben in diesem Bereich internuklearer Abstände eine Steigung von $\Delta E/\Delta R \sim 70 \text{ meV}/\text{Å}$. Zwei ruhende Neomatome, die - rein klassisch betrachtet - von einem ursprünglichen internuklearen Abstand von 3.2 Å entsprechend des o.g. Potentials zueinander hin beschleunigt werden, erreichen einen internuklearen Abstand von 2.9 Å innerhalb von 150 fs, wobei sich dieser Wert aus dem folgenden einfachen Zusammenhang ergibt:

$$t = \Delta R \sqrt{\frac{2m}{\Delta E}} \quad (5.1)$$

Die für ICD im Neondimer vorhergesagte Zerfallszeit beträgt 85 fs [Moi01], so dass die Größenordnung der Zerfallszeit bereits durch eine solch einfache Abschätzung korrekt wiedergegeben ist.

5.2 Winkelverteilungen

Da in diesem Experiment Vektorimpulse und nicht Energien gemessen wurden, ist auch die Emissionsrichtung der einzelnen Teilchen nach der Photoionisation bekannt. Besonders interessant ist hierbei, dass auf die räumliche Ausrichtung der Dimerachse⁴ zum Zeitpunkt der Photoionisation geschlossen werden kann: Die Ausbreitung der in der Coulomb-Explosion auseinanderstrebenden Neonionen erfolgt gerade entlang dieser Achse. Wenn zwischen der Photoionisation und der Coulomb-Explosion nur wenig Zeit im Vergleich zur Periode des Rotationszustandes des Dimers vergangen ist, das Dimer sich

⁴Genau wie im Falle eines Moleküls und der „Molekülachse“, ist mit „Dimerachse“ die gedachte Verbindungslinie zwischen den beiden Atomen des Dimers gemeint.

also nach der Photoionisation nicht noch aufgrund seiner Rotationsenergie weitergedreht hat, spiegelt die Richtung des Relativimpulses die Ausrichtung des Dimers zum Ionisationszeitpunkt wider. Im Falle von einfachen Molekülen wurde dieser Sachverhalt bereits untersucht, und die Gültigkeit der sog. „Axial Recoil Approximation“ (ARA) hängt vom konkreten Zerfallskanal der photoionisierten Spezies ab. So zeigt, sich, dass nach der Innerschalenphotoionisation die Fragmentation nach dem K-LL-Auger-Zerfall von Stickstoffmolekülen immer schnell im Vergleich zur Rotationsgeschwindigkeit des Moleküls abläuft, während es im Vergleich dazu im Kohlenmonoxidmolekül beim gleichen Prozess eine Vielzahl von Zerfallsrouten gibt, für die die ARA nicht gilt [Web01].

Für ein Neondimer und ICD lässt sich mit einfachen Näherungen überschlagen, ob man mit dem Messen der Ausbreitungsrichtung der beiden Ne^+ -Ionen auch tatsächlich eine Information über die Ausrichtung des Dimers zum Zeitpunkt der Photoionisation erhält. In einem Überschallgasstrahl werden Rotationsanregungen (im Vergleich zu Vibrationen [Gri04]) sehr effektiv ausgefroren. Nimmt man somit für eine Abschätzung an, das Dimer sei im Rotationsgrundzustand, so ist seine Rotationsenergie nach [Dem03] gegeben durch:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_{eq}^2} \quad (5.2)$$

In dem dieser Gleichung zugrunde liegenden Modell wird das Dimer als rotierende Hantel der reduzierten Masse μ angesehen, wobei sich seine beiden Atome in einem festen Abstand r_{eq} befinden. In diesem einfachen Modell ist allerdings nicht berücksichtigt, dass die Rotation selbst Auswirkungen auf das rotierende Objekt hat. Um die Rotationsenergie präziser abzuschätzen, ist es daher nötig, die Änderung von r_{eq} aufgrund der Zentrifugalkraft zu beachten. Des Weiteren führt eine von der Rotation erzeugte, leichte Deformation der Elektronenhülle zusätzlich zu einer kleinen Energieänderung. Da beide Effekte nur gering beitragen und außerdem die Rotationsenergie herabsetzen, kann für eine Abschätzung einer oberen Schranke für die Rotationsgeschwindigkeit des Dimers allerdings der deutlich einfachere Zusammenhang 5.2 benutzt werden.

Setzt man die Parameter eines Neondimers ein, so erhält man eine Rotationsenergie von $E_{rot} = 43.3 \mu\text{eV}$ für seinen Grundzustand. Berechnet man hieraus (wieder unter der Annahme einer Hantel für das Trägheitsmoment $T = \mu r_{eq}^2$) seine Winkelgeschwindigkeit, so lässt sich abschätzen, dass sich - bei einer in der Theorie vorhergesagten Dauer von $\tau = 85 \text{ fs}$ [San01]⁵ für ICD im Neondimer - das Dimer in der Zeit zwischen Photoionisation und IC-Zerfall um einen Winkel von nur 1.5° weiterdreht.

⁵Die in dieser Publikation vorhergesagten Zerfallsdauern konnten kürzlich mit [Öhr04] für große Neon-Cluster experimentell bestätigt werden.

Zu überlegen wäre nun noch, ob die Photoionisation selbst eine Rotation des Dimers bewirkt bzw. wie groß ein eventuell entstehender Drehimpuls wäre. Da der Dimer nur durch Polarisierungseffekte gebunden ist und keine molekularen Orbitale besitzt, entspricht sein Verhalten näherungsweise dem zweier, freier Neonatome. Besonders im Falle der Photoionisation eines kernnahen Elektrons ist das Bild einer Lokalisation des Photoemissionsprozesses an einem der beiden Atome des Dimers gerechtfertigt. Im Experiment werden Photoelektronen mit einem Impuls von 1.3 a.u. erzeugt. Selbst wenn gesamte der Rückstoßimpuls eine Drehung des Dimers verursachte, wäre die Größenordnung des erzeugten Drehimpulses immernoch die der Grundzustandsrotation, so dass auch unter Berücksichtigung dieses Vorgangs die „Axial Recoil Approximation“ sicher erfüllt ist⁶.

Dadurch dass die Ausrichtung des Targets zum Zeitpunkt der Photoionisation bestimmt werden kann, können nun nachträglich - in der Offline-Analyse - z.B. ausschließlich die Ionisationsereignisse dargestellt werden, bei denen das Dimer parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes stand. Mit der COLTRIMS-Methode und unter Berücksichtigung der ARA wird somit eine Messung durchgeführt, die äquivalent zu einer Messung ist, bei der die untersuchten Dimere mit fester, räumlicher Ausrichtung vorliegen. Prinzipiell wird damit das Target weiterer Freiheitsgrade beraubt, die Messung erfolgt somit unter kontrollierteren Bedingungen. Da die Dimer- bzw. Molekülachse die Quantisierungsachse des untersuchten Systems darstellt, lässt sich durch die Wahl der Ausrichtung des Targets auch die Projektion des im Falle von Photoionisation in das System eingebrachten Drehimpulses festlegen, und somit der Symmetriecharakter der Reaktionprodukte beeinflussen. Dieser Aspekt ist (wie sich zeigen wird) für das Neondimer allerdings nicht von allzu großer Bedeutung⁷, aber bei Untersuchungen an Molekülen ist dies oftmals entscheidend [Jah03a, Web03b].

Ein weiterer Aspekt ist, dass sich die Impulse gemessener Elektronen nun im dimerfesten Koordinatensystem darstellen lassen, indem der Zwischenwinkel der Elektronenemissionsrichtung und der Dimerachse berechnet wird. Hierdurch erhält man Zugang zu den in Kapitel 2.3.1.2 bzw. Kapitel 2.3.2.1 vorgestellten Größen. In den folgenden Abschnitten werden nun die Winkelverteilungen des Photo- und es ICD-Elektrons im dimerfesten System und außerdem die Emissionscharakteristik der ionischen Fragmente der Coulomb-Explosion gezeigt.

⁶Eine einfache Möglichkeit, die Gültigkeit der ARA bei bekannter Dauer zwischen Ionisation und Dissoziation grob abzuschätzen, liefert das H₂-Molekül. Es ist das Molekül das die größte Rotationsgeschwindigkeit im Grundzustand besitzt, wobei seine Rotationsperiode 100 fs beträgt. Die Rotationsperiode skaliert mit der Masse und dem Quadrat des internuklearen Abstandes.

⁷Das Dimer verhält sich, wie zuvor erwähnt, hierfür *zu sehr* wie zwei freie Neonatome.

5.2.1 Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons

In den vergangenen Jahren wurden die Richtungsverteilung von Photoelektronen räumlich ausgerichteter Moleküle in der Gasphase für eine Vielzahl von einfachen Systemen untersucht. In einer Pionierarbeit [Gol92] wurde 1992 das Verhältnis von σ zu π und die Elektronenwinkelverteilung für unterschiedlich ausgerichtete Sauerstoffmoleküle ermittelt. Erste Messungen zu Stickstoff wurden 1995 von Shigemasa *et al.* [Shi95] durchgeführt, gefolgt von weiteren Untersuchungen an diesem einfachen Molekül [Che00, Mot02, Web01, Lan02, Jah02]. Neben Wasserstoff [Ito00, Web03b, Fou04, Kre05] wurden vor allen Dingen Kohlenmonoxid [Hei97, Shi98, Ito00, Web01, Lan02, Jah02, Jah04a] oder Stickstoffmonoxid [Laf00] als heteroomolekulare Systeme aber auch etwas größere Moleküle wie CO_2 [Wat97] und C_2H_x [Osi03a, Osi03b] bisher untersucht.

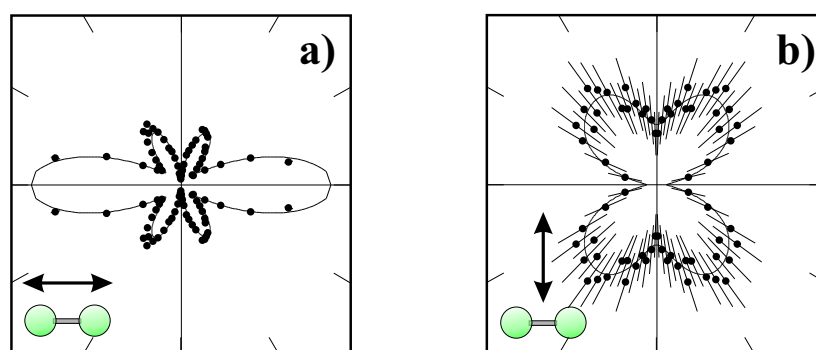


Abbildung 5.6: Die Winkelverteilung eines Stickstoff-K-Photoelektrons im molekularen Bezugssystem. Die Molekülachse ist entsprechend der beiden Piktogramme ausgerichtet, der Polarisationsvektor des linear polarisierten Lichtes ($h\nu = 420 \text{ eV}$, 11 eV über der K-Schwelle) ist in (a) parallel zur Molekülachse und in (b) senkrecht zu ihr ausgerichtet. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$.

Im Rahmen des hier vorgestellten Experimentes wurde zu Eichzwecken auch kurz eine Messung an Stickstoff durchgeführt. Die Photonenenergie lag hierbei mit $h\nu = 420\text{eV} + 11\text{eV}$ über der K-Schwelle von N_2 . Im Bereich dieser Energie befindet sich die σ -Shape-Resonanz dieses Moleküls. Einerseits steigt der Gesamtwirkungsquerschnitt dort stark an, andererseits tragen große Anteile an f -Wellen⁸ zu einer ausgeprägten Struktur in der Winkelverteilung der Photoelektronen im molekularen Koordinatensystem bei [Jah02]. Diese Struktur ist in Abb. 5.6 (a) zu sehen, in der das Molekül parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes ausgerichtet ist, so dass eine σ -Anregung vorliegt (vergl. Kap. 2.3.1.2). In Abb. 5.6 (b) ist die gleiche Verteilung für den Fall gezeigt, dass das Molekül senkrecht zur Polarisationsrichtung steht. Diese Abbildung macht deutlich, dass die Gestalt der Winkelverteilung stark davon abhängt, wie das Molekül zum Zeitpunkt der Photoionisation orientiert ist. Die Polarisationsrichtung des Lichtes selbst prägt der Winkelverteilung nur

⁸Entwickelt man die Darstellung der Winkelverteilung in Kugelflächenfunktionen, ist der Anteil mit $l = 3$ bei dieser Energie besonders stark ausgeprägt.

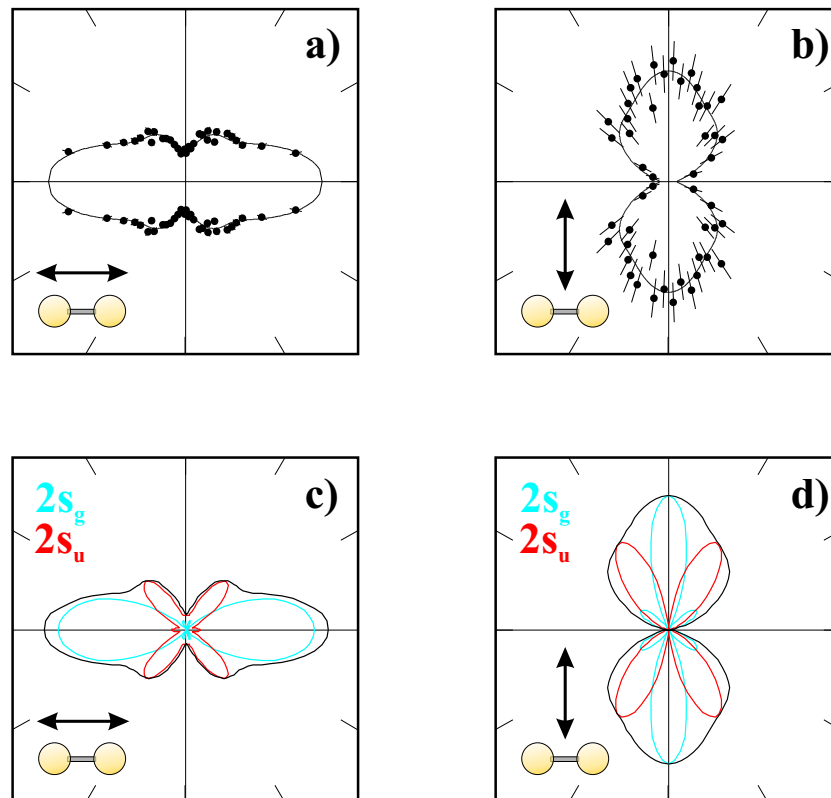


Abbildung 5.7: Gemessene Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im molekularen Koordinatensystem, wobei die Dimerachse (a) parallel zur Polarisationsrichtung ϵ des linear polarisierten Lichtes und (b) senkrecht zu ihr ausgerichtet ist. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$. (c) und (d) zeigen die entsprechenden Vorhersagen einer Hartree-Fock RPA Rechnung [Sem04]. Dort sind die Beiträge der beiden $2^2\Sigma^+$ -Zustände gerader und ungerader Parität farblich eingezeichnet.

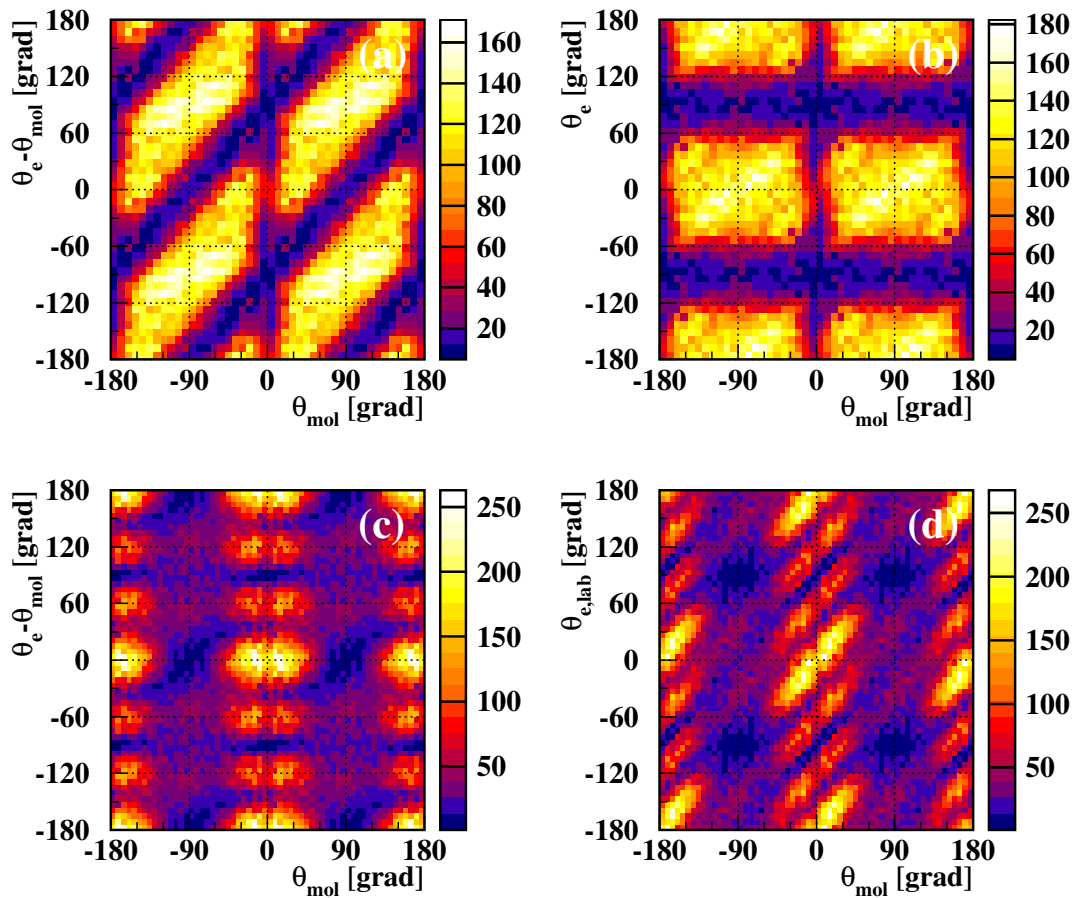


Abbildung 5.8: Winkelverteilung der $2s$ Photoelektronen des Dimers im molekularen Bezugssystem $[\theta_{mol} - \theta_e]$, (a) und im Laborsystem $[\theta_e]$, (b) in Abhängigkeit von der Stellung der Dimerachse im Bezug zur Polarisationsrichtung der Photonen (θ_{mol}). (c) und (d): die gleiche Darstellung für den Fall der K-Schalenionisation von Stickstoff. Für $\theta_{mol} = 0$ steht die Molekülachse parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes.

eine Nullstelle auf, die senkrecht zum Polarisationsvektor liegt. Die von einem Atom für die Ionisation eines $1s$ -Elektrons erwartete Dipolkeule ist durch Streuung des ausgehenden Elektronenwelle am molekularen Potential kaum noch zu erkennen. Anders ist dies im Falle des Neondimers. In Abb. 5.7 ist die Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im dimerfesten Koordinatensystem dargestellt. Deutlich zu sehen ist beim Vergleich von 5.7 (a) und (b), dass sich die gesamte Verteilung mit der Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes mitdreht. Für Neonatome erhält man eine Emissionswinkelverteilung der $2s$ -Elektronen gemäß $\beta = 2$ und somit eine perfekte Dipolverteilung. Dies scheint sich für das Dimer nicht stark zu ändern. Die beiden Atome des Dimers befinden sich in einem so großen Abstand, dass die Störung des auslaufenden Photoelektrons durch das Potential des zweiten Atoms nur gering ist. Es ergeben sich nur leichte Modulationen auf der Dipolverteilung, die am ehesten für den Fall, dass das Dimer parallel zur Polarisationsrichtung orientiert ist, sichtbar werden. Anschaulich ist dies klar: In diesem Fall befindet sich das Potential, an dem die Elektronenwelle streut genau in Richtung des größten Emissionsanteils der \cos^2 -Verteilung der atomaren Photoelektronenwelle.

Das Ergebnis einer wesentlich elaborierteren Beschreibung des Problems ist in Abb. 5.7 (c) und (d) zu sehen. Gezeigt ist dort die Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons für unterschiedliche Ausrichtungen des Dimers wie sie durch eine Hartree Fock Rechnung, die im Rahmen der „Random Phase Approximation“ durchgeführt wurde, vorhergesagt wird [Sem04]. Die theoretischen Vorhersagen stimmen innerhalb der statistischen Fehlerbalken perfekt mit den gemessenen Verteilungen überein. Im Rahmen der Theorie ist eine Unterscheidung der beiden $2^2\Sigma^+$ -Zwischenzustände unterschiedlicher Parität möglich (Abb. 5.7 (c),(d) blaue und rote Linie). Integriert man die Anteile der beiden Zwischenzustände unterschiedlicher Parität, so erhält man bei dieser Photonenenergie ein Verhältnis von $g/u = 50/50$. Die im Experiment beobachtete Winkelverteilung wird sehr gut durch die inkohärente Summe beider Anteile wiedergegeben.

Abb. 5.8 zeigt des Weiteren die Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektron des Dimers (oben) und des K-Photoelektrons von N_2 (unten) im molekularen (links) und im Laborsystem (rechts) für verschiedene Stellungen der Molekülachse in der Übersicht. Hier wird der oben beschriebene Unterschied zwischen Ne_2 und N_2 besonders deutlich. Während im einen Fall für das molekulare Koordinatensystem eine diagonale Struktur zu sehen ist, findet man sie im anderen Fall für das Laborsystem, so dass in dieser Darstellung nochmal direkt sichtbar wird, dass die Emissionswinkelverteilung für das Dimer durch die Richtung des Polarisationsvektors und für das Stickstoffmolekül durch die Orientierung der Molekülachse dominiert wird. Alle 4 Darstellungen sind Raumwinkelkorrigiert. Das in der Verteilung des Dimers reduzierte Vorkom-

men von Ereignissen bei einem Winkel $\theta_{mol} = 0$ bzw. $\theta_{mol} = \pm 180$ ist somit kein Raumwinkel-effekt, sondern eine Folge der Untergrundunterdrückung in der Datenanalyse.

5.2.2 Winkelverteilung des ICD-Elektrons

Das ICD-Elektron wird in einem Zweistufenprozess erzeugt. Zunächst erfolgt die Photoionisation, die den angeregten Zustand des Dimers erzeugt, dann findet kurze Zeit später der Zerfall statt. Während die Emission des Photoelektrons somit von der Polarisations-eigenschaft des ionisierenden Lichtes abhängt, sollte das ICD-Elektron keinerlei Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der Photonen zeigen. Um dies zu überprüfen ist in Abb. 5.9 (a) die Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons im dimerfesten Koordinatensystem in Abhängigkeit von der Orientierung des Dimers im Laborsystem (und somit für verschiedene Winkel zwischen der Dimerachse und dem Polarisationsvektor des Lichtes) dargestellt. Wie erwartet ist die Verteilung für alle Ausrichtungen des Dimers innerhalb der statistischen Fehler identisch⁹. Abb. 5.9 (b) zeigt diese Verteilung in Polarform. Die Dimerachse liegt hierbei horizontal und es wurde über alle Stellungen des Dimers im Laborsystem integriert. Des Weiteren wurde die Rotationssymmetrie des Gesamtsystems um die Dimerachse ausgenutzt. Für die Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons existieren bisher keinerlei theoretische Vorhersagen.

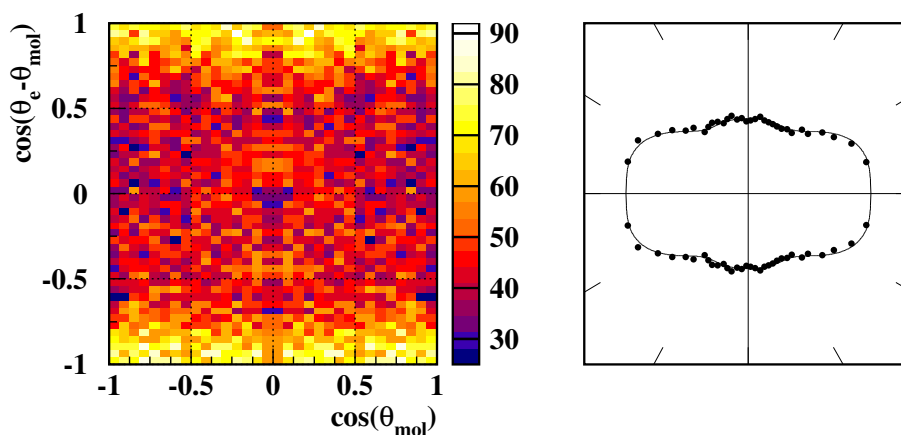


Abbildung 5.9: Die Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons im dimerfesten Bezugssystem. (a) in Abhängigkeit von der Orientierung des Dimer (θ_{mol}), (b) integriert über alle Ausrichtungen in Polarform. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ dar.

⁹So selbstverständlich, wie dies vom vorherigen Absatz impliziert wird, ist dieses Resultat allerdings nicht. Die Unabhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichtes gilt genauer betrachtet nur dann für den Zweistufenprozess, wenn die Winkelverteilung der ICD-Elektronen für beide möglichen Zwischenzustände gerader und ungerader Parität identisch ist, oder die Besetzungswahrscheinlichkeit beider Zustände unabhängig von der Ausrichtung des Dimers ist. Zumindest letzteres ist nach Abb. 5.8(c),(d) nicht der Fall. Dass dennoch die für Abb. 5.9 (b) gemachte Integration über alle Dimerstellungen erlaubt ist, ergibt sich somit streng genommen erst aus der in Abb. 5.9 (a) gezeigten Unabhängigkeit der Verteilung von der Orientierung des Dimers.

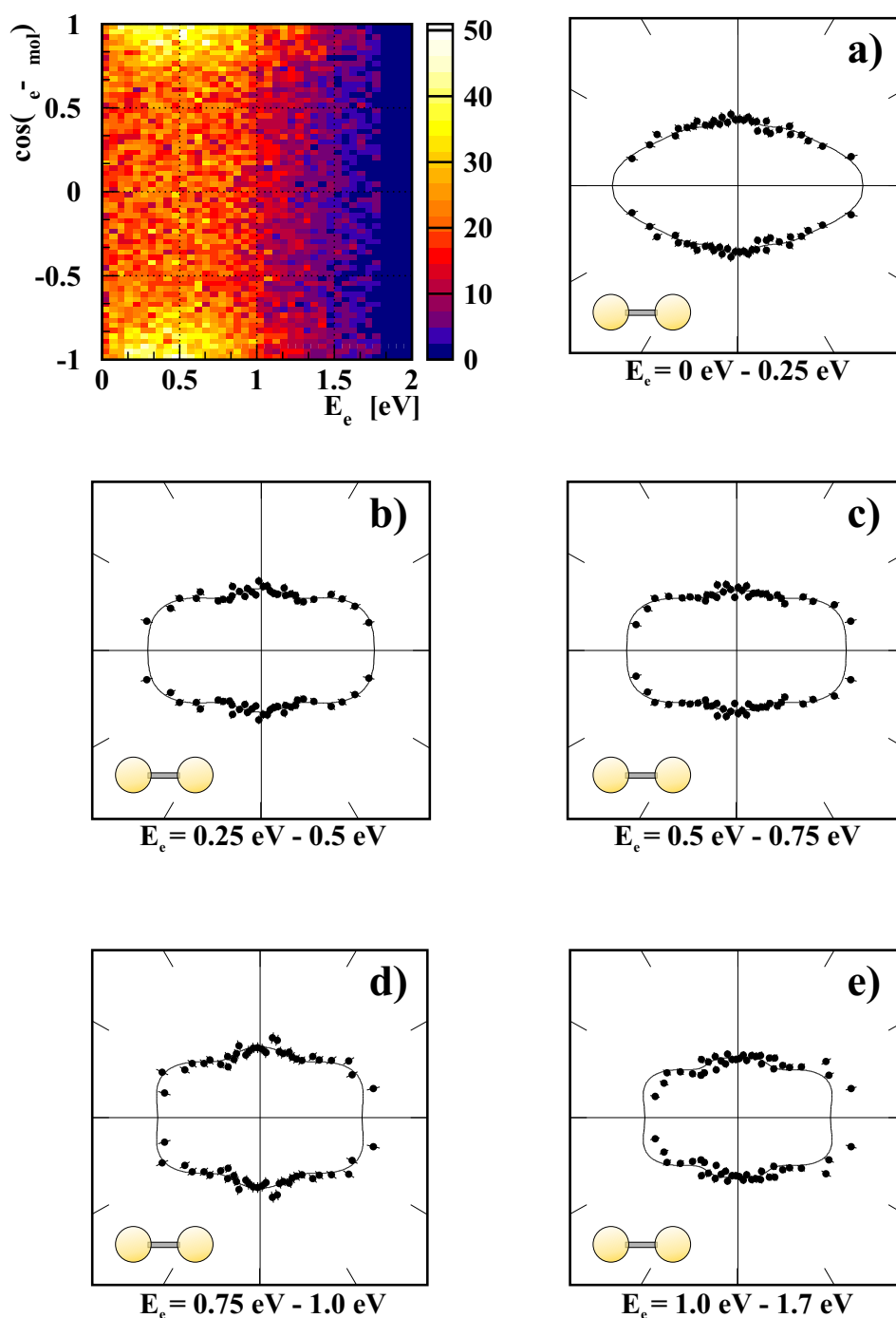


Abbildung 5.10: Die Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons im dimerfesten Bezugssystem für unterschiedliche Energien des ICD-Elektrons. Links oben findet sich eine Übersichtsdarstellung, die farblich kodiert die Winkelverteilung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie zeigt. (a) bis (e) zeigen verschiedene Energiebereiche aus dieser Darstellung in Polarform. Das Dimer ist hierbei horizontal ausgerichtet. (a) $0 \text{ eV} < E_e < 0.25 \text{ eV}$, (b) $0.25 \text{ eV} < E_e < 0.5 \text{ eV}$, (c) $0.5 \text{ eV} < E_e < 0.75 \text{ eV}$, (d) $0.75 \text{ eV} < E_e < 1.0 \text{ eV}$, (e) $1.0 \text{ eV} < E_e < 1.7 \text{ eV}$. Die durchgezogene Linie in den Polardarstellungen ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$.

Die Energie des ICD-Elektrons ist direkt abhängig vom internuklearen Abstand der beiden Neonatome zum Zeitpunkt des Zerfalls. Dies ergibt sich z.B. aus den in Kapitel 5.1 gemachten Überlegungen zur Zerfallsdauer und dem in Kapitel 3 erläuterten Zusammenhang für die Gesamtenergie des Prozesses von $E_{ICD} = 5.3 \text{ eV} - \text{KER}$. Geht man nun, wie in Kapitel 2.3.1.2 kurz angerissen, davon aus, dass der Emissionsvorgang des ICD-Elektrons als eine Elektronenwelle, die das Dimerpotential *von innen* durchleuchtet [Lan02], aufgefasst werden kann, so könnte es sein, dass sich bereits kleine Unterschiede im Dimerpotential in der Emissionswinkelverteilung widerspiegeln [Jah04a]. Im vorliegenden Fall kann nun untersucht werden, welche Auswirkung die Änderung des Potentials, die aufgrund verschiedener internuklearer Abstände entsteht, hat. Hierzu ist es nur nötig, die Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons im dimerfesten Koordinatensystem für unterschiedliche Energien des ICD-Elektrons zu betrachten. Eine entsprechende Grafik ist in Abb. 5.10 gezeigt. Links oben ist farblich kodiert die Winkelverteilung in Abhängigkeit von der ICD-Elektronenenergie dargestellt und die Teilbilder (a)-(e) zeigen die Winkelverteilung für verschiedene Energiebereiche in Polarform. Eine eventuell statistisch relevante und charakteristische Änderung scheint der Übergang von einer in horizontaler Richtung länglichen Verteilung hin zu einer in dieser Richtung weniger ausgeprägten Abhängigkeit. Allerdings ist hierbei Vorsicht geboten, da dieser Eindruck eventuell durch die durchgezogene Linie verstärkt wird, die eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ ist. In Abb. 5.10 (a) entsteht so z.B. der besonders längliche Charakter der Verteilung durch nur einen Datenpunkt auf der rechten Seite der Verteilung bei einem Winkel von etwa 15° zur Dimerachse.

5.2.3 Winkelverteilung der Ne^+ -Ionen

Der an dieser Stelle noch fehlende, einfachdifferentielle Wirkungsquerschnitt, ist die Emissionswinkelverteilung der in der Coulomb-Explosion auseinanderstrebenden ionischen Fragmente des Dimers. In Kapitel 2.3.1.1 wurde gezeigt, dass man diese im Falle eines photoionisierten Moleküls durch den Anisotropieparameter der Photoionen β_{ion} beschreibt:

$$\frac{d\sigma}{d\Xi} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_{ion} P_2(\cos \theta)) \quad (5.3)$$

Prinzipiell ändert sich das auch nicht für das Dimer. Allerdings lässt sich bereits anhand von sehr einfachen Überlegungen feststellen, dass man als Ergebnis eine isotrope Winkelverteilung erwarten kann. Bei der Photoionisation eines Moleküls gibt β_{ion} Aufschluss darüber, wie groß das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten ist, das Molekül in unterschiedlichen Orientierungen zum Polarisationsvektor zu ionisieren. Der Symmetriecharakter des Anfangs- und des Endzustandes ist hierbei ausschlaggebend und für den Endzustand

kann es vorkommen, dass die Phasenraumdichte für das emittierte Photoelektron abhängig von seiner Energie für unterschiedliche Symmetrien größer oder kleiner sein kann.

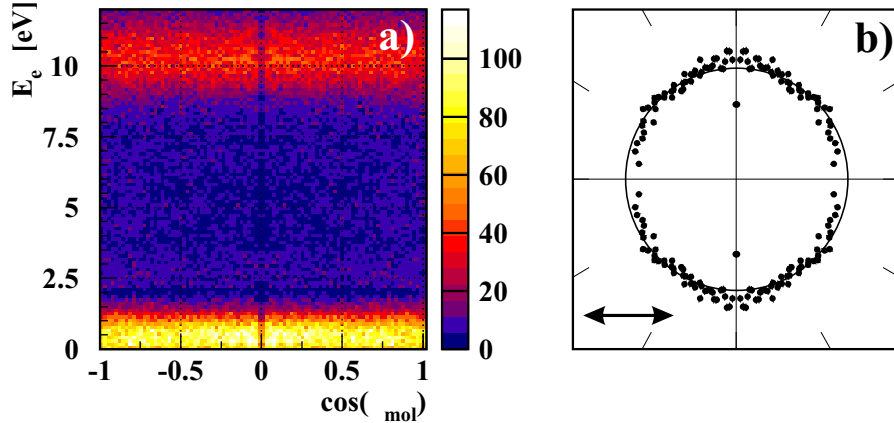


Abbildung 5.11: (a) Die Winkelverteilung $\cos(\theta_{mol})$ der Ne_2 -Photoionen in Abhängigkeit von der Energie des gemessenen Elektrons. In (b) ist diese in Polarform für den Fall, dass ICD aufgetreten ist, dargestellt. Die verringerte Intensität bei $\cos(\theta_{mol}) = 0$ ist auf die Totzeit bei der Detektion der Ionen zurückzuführen. In die Polardarstellung ist ein einfacher Kreis zur Orientierung eingezeichnet.

Der Partielle Wirkungsquerschnitt lässt sich daher auch in eine Form bringen, die einen dichroismus-artigen Term für die Anteile der Σ - und Π -Anregung D_Σ und D_Π enthält [Ker00]:

$$\frac{d\sigma}{d\bar{\Xi}} = \frac{4\pi^2\alpha E_{Photon}}{3} (D_\Sigma^2 + 2D_\Pi^2) \left(1 + 2\frac{D_\Sigma^2 - D_\Pi^2}{D_\Sigma^2 + D_\Pi^2} P_2(\cos\theta) \right) \quad (5.4)$$

In der Natur treten als konkrete Ursachen für eine nichtisotrope Winkelverteilung molekularer Photoionen oftmals Resonanzen (doppelt)angeregter Zustände, die Anregung in Rydberg-Serien oder auch Shape-Resonanzen unterschiedlicher Symmetrie auf [Shi93]. Im Falle des Neondimers sind diese Phänomene bei der hier verwendeten Photonenenergie nicht zu erwarten. Das Dimer lässt sich in einer sehr guten Näherung als ein Gebilde aus zwei getrennten Neonatomen beschreiben, so dass ein Vergleich mit den atomaren Eigenschaften [Nis04] diese Vermutung untermauert¹⁰. Bestätigt wird all dies durch das Experiment. In Abb. 5.11 (a) ist die Winkelverteilung der Photoionen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie dargestellt. Beschränkt man sich nun auf den Energiebereich in dem ICD auftritt, so erhält man Verteilung 5.11 (b), die - wie erwartet - nahezu isotrop ist.

¹⁰Allein das Auftreten einer Shape-Resonanz kann nicht von vorne herein ausgeschlossen werden. Falls eine Solche existiert, sollte sie aber aufgrund des großen Gleichgewichtsabstands der Kerne des Dimers bei einer deutlich niedrigeren Photoelektronenenergie auftreten. Bei einer Photoelektronenenergie von 10 eV existiert eine Shape-Resonanz in Molekülen wie CO oder N_2 , die beide einen etwa dreimal kleineren Bindungsabstand besitzen.

5.3 Weitere Ionisationskanäle des Dimers

Durch die in Abb. 5.4 dargestellte Relation zwischen den gemessenen Elektronenenergien und dem KER konnte klar gezeigt werden, das im Experiment nicht nur ICD-Ereignisse beobachtet wurden. Im nun folgenden Abschnitt werden weitere Doppelsonisationsprozesse des Dimers beschrieben, die durch die Berücksichtigung des zweiten, in der Reaktion entstandenen Elektrons, das in etwa 10% der Fälle auch in Koinzidenz mit den beiden Ionen und dem anderen Elektron gemessen wurde, nachgewiesen werden konnten.

5.3.1 Interatomarer TS1 im Dimer

In Atomen sind verschiedene Mechanismen bekannt, mit denen man die Doppelsonisation nach der Absorption eines Photons erklären kann. Bei hohen Photonenenergien dominiert der sog. „shake-off“ Prozess. Hierbei absorbiert ein Elektron das Photon und verlässt so mit einer hohen kinetischen Energie das Atom. Das zweite Elektron wird daraufhin vom Atom „abgeschüttelt“¹¹: Die Änderung des atomaren Gesamtzustandes erfolgt so schnell, dass sich ein ursprünglich gebundenes Elektron im neu entstandenen Potential mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit im Kontinuum aufhält.

Bei niedrigen Energien dominiert allerdings ein Prozess, der anschaulich mit einem Billardstoß verglichen werden kann. Nachdem eines der Elektronen das Photon absorbiert hat, streut es an einem anderen Elektron des Atoms und ionisiert dieses. Als Folge hiervon entstehen somit ein doppeltgeladenes Ion und zwei Elektronen deren Summenenergie konstant und durch $E_{sum} = h\nu - IP_1 - IP_2$ gegeben ist. Die Aufteilung der Energie E_{sum} auf die beiden Elektronen resultiert von der Streuung und ist abhängig von der Photonenenergie und dem untersuchten System. In der Literatur trägt dieser Prozess den Namen „two-step-one“ (TS1) [Sam90].

Wie bereits zu Anfang erklärt (s. Kap. 3), wäre es denkbar, dass letzterer Mechanismus auch in diesem Experiment zu beobachten ist. Ein entscheidender Unterschied zum schon bekannten TS1-Prozess wäre allerdings, dass das Elektron, das das Photon absorbiert, nicht mit einem Elektron des gleichen Atoms sondern mit einem Elektron des benachbarten Atoms streut. Es würde in diesem Fall also ein *interatomarer* TS1 vorliegen.

Betrachtet man das Korrelationsdiagramm (s. Abb. 2.7) des Dimers, so erkennt man, dass der interatomare TS1 durch eine direkte Population der $2p^{-2}$ -Kurvenschar aus dem Grundzustand des neutralen Dimers erfolgt. Im Falle von ICD hingegen wird die selbe Kurvenschar nach dem Zerfall der beiden $2s^{-1}$ -Kurven des Zwischenzustandes erreicht. Da diese leicht attraktiv sind, ist zu erwarten, dass sich der Abstand der beiden Atome des Dimers während der Zeitdauer des IC-Zerfalls leicht verringert. Die Folge hiervon wäre, dass

¹¹Diesem Bild entstammt der Name „shake-off“

der bei ICD auftretende KER vergleichbar, aber etwas größer sein müsste als der, der im Falle von interatomarem TS1 zustandekommt. Um diesen Unterschied im KER sichtbar zu machen, ist es nötig die jeweilige Verteilung beider Prozesse zu erhalten. Eine Möglichkeit dies zu erreichen liefert wieder die koinzidente Messung der Ionen- und Elektronenimpulse. Zunächst beschränkt man sich - den vorangegangenen Überlegungen zur Größe der kinetischen Ionenenergie entsprechend - auf einen KER-Bereich von $3 \text{ eV} < \text{KER} < 5.5 \text{ eV}$ für den in Abb. 5.4 ICD identifiziert wurde. Betrachtet man nun die gemessene Elektronenenergie für diesen KER, so erhält die in Abb. 5.12 (a) gezeigte Verteilung. Zu sehen ist dort neben den beiden Anhäufungen des ICD- und des $2s$ -Photoelektrons ein über den betrachteten Energiebereich nahezu konstanter Beitrag. Da die Energieaufteilung der beiden in einem interatomaren TS1 erzeugten Elektronen für ein Neondimer nicht bekannt ist, können prinzipiell alle möglichen Elektronenenergien $E_e < h\nu - \text{IP}_1 - \text{IP}_2 - E_{\text{dis}} = 10.4 \text{ eV}$ in einer Messung auftreten¹². Vergleicht man nun die KER-Verteilung für den Fall, dass ein ICD-Elektron gemessen wurde ($0 \text{ eV} < E_e < 2 \text{ eV}$) mit der KER-Verteilung, die man unter Beschränkung auf $2 \text{ eV} < E_e < 8 \text{ eV}$ erhält, so findet sich der zuvor vorhergesagte Unterschied: In Abb. 5.12 (b) sind beide Verteilungen (nach Normierung) überlagert. Deutlich zu sehen ist die leichte Verschiebung des von ICD dominierten KERs (schwarze Datenpunkte) zu höheren Energien.

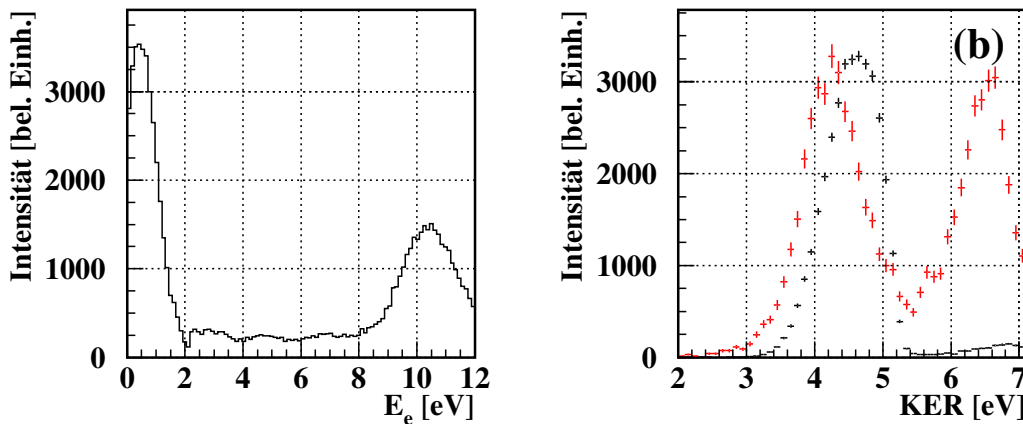


Abbildung 5.12: (a) Gemessene Elektronenenergie für den Fall $3 \text{ eV} < \text{KER} < 5.5 \text{ eV}$. (b) Auf das Maximum normierter Kinetic Energy Release des Dimers für die beiden Bereiche der Elektronenenergie von $0 \text{ eV} < E_e < 2 \text{ eV}$ (schwarze Datenpunkte) und $2 \text{ eV} < E_e < 8 \text{ eV}$ (rote Datenpunkte). Die roten Datenpunkte zeigen Ereignisse, bei denen kein ICD bzw. keine $2s$ -Photoionisation stattgefunden hat. Für diesen Fall ist der KER zu niedrigeren Energien hin verschoben, so wie es für interatomaren TS1 erwartet wird.

Um dieses Ergebnis weiter abzusichern können nun noch die Ereignisse, in denen alle vier Teilchen des Zerfalls in Koinzidenz gemessen wurden, betrachtet werden. Zunächst lässt sich die Summenenergie der beiden Elektronen

¹²Im Vergleich zum Atom muss hier noch die Dissoziationsenergie E_{dis} des Dimers in der Energiebilanz berücksichtigt werden. Als Werte für die atomaren $2p$ -Ionisationspotentiale und die Dissoziationsenergie wurden 21.55 eV [Nis04] und 5.3 eV angenommen.

und des KERs berechnen. Stellt man diese dann für die Fälle, bei denen man ICD ausschließen kann dar, so erhält man Abb. 5.13 (b). In Abb. 5.13 (a) ist die Energie des ersten, gemessenen Elektrons gegen diese Summe aufgetragen. In dieser Darstellung ist zu sehen, dass die in 5.13 (b) dargestellten Ereignisse für alle Energieaufteilungen der beiden Elektronen auftreten. Es zeigt sich in beiden Fällen, dass die Summenenergie im Rahmen der experimentellen Auflösung konstant ist und einen Maximum der Verteilung bei 15.6 eV besitzt, wie man es entsprechend der Energieerhaltung bei einer Photonenenergie von 58.8 eV für diesen Prozess erwartet. Hierdurch kann also ausgeschlossen werden, dass die in Abb. 5.12 (a) gezeigten Elektronen im Energiebereich von $2 \text{ eV} < E_e < 8 \text{ eV}$ nur statistischer Untergrund oder falsche Koinzidenzen sind: auch für diese Ereignisse wäre die Energieerhaltung des Photoionisationsprozesses nicht erfüllt.

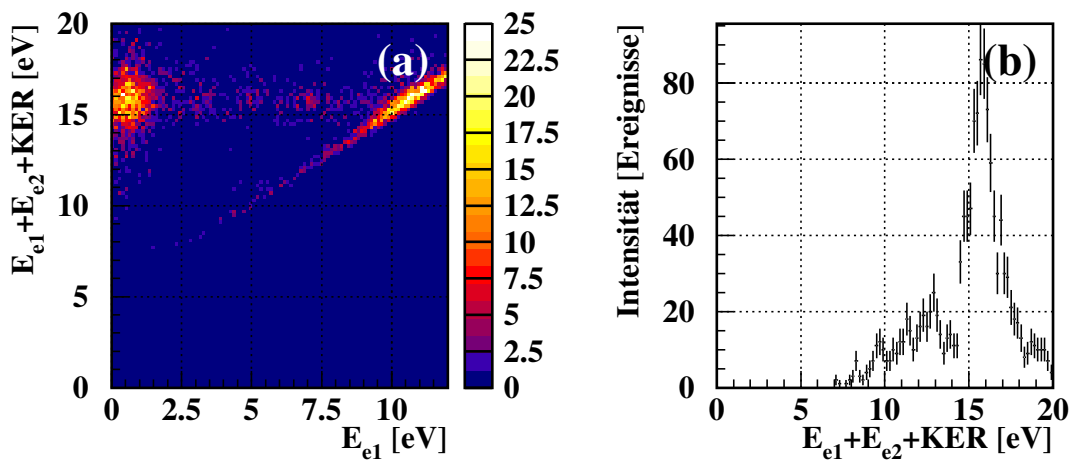


Abbildung 5.13: (a) Energie des ersten Elektrons E_{e1} in Abhängigkeit von der Summe der Energien beider Elektronen E_{sum} und dem KER. (b) Gemessene Summenenergie der Elektronen und der Ionen für die Fälle, in denen ICD als dominanter Prozess ausgeschlossen werden.

Anschaulich betrachtet kann der interatomare TS1 nur dann stattfinden, wenn das erste emittierte $2p$ -Photoelektron das andere Atom des Dimers tatsächlich trifft. Die Emissionscharakteristik und somit der Asymmetrieparameter β (s. Kapitel 2.3.1.1) eines Neon $2p$ -Photoelektrons hängt stark von der Photonenenergie ab. Für eine Photonenenergie, die 30 eV über der $2p$ -Schwelle liegt, ergeben Messungen eine Winkelverteilung entsprechend $\beta = 1$ [Cod76]. Die Emissionsrichtung im Laborsystem ist demnach nicht isotrop. Dies bedeutet aber auch, dass die Ausrichtung des Dimers im Laborsystem θ_{mol} einen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von interatomarem TS1 hat. Ist das Dimer so orientiert, dass sich das zweite Atom in einer Richtung befindet, für die die $2p$ -Elektronenemission unwahrscheinlich ist, tritt auch TS1 für diese Ausrichtung des Dimers seltener auf. Die im Experiment gemessenen Orientierungen des Dimers sollten daher einem Abbild der Winkelverteilung des primären $2p$ -Photoelektrons entsprechen. Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings noch, dass beide Atome eine räumliche

Ausdehnung besitzen. Eine naheliegende Abschätzung für eine obere Grenze des Durchmessers eines Neonatoms liefert der Bindungsabstand des Dimers. Geht man von einer punktförmigen Ursprung des $2p$ -Elektrons aus, so kann das andere Atom unter einem Emissionswinkel von $-22.5^\circ < \zeta < 22.5^\circ$ getroffen werden. Entsprechend größere Werte für ζ von $-45^\circ < \zeta < 45^\circ$ erhält man, wenn man des Weiteren vom Volumen des gesamten Neonatoms als Ursprungsbereich für das erste Elektron ausgeht. Die gemessene Verteilung der Dimer Orientierungen sollte demnach durch eine Kurve, die aus einer Überlagerung von vielen um jeweils einen Winkel ζ von $-45^\circ < \zeta < +45^\circ$ gedrehten Verteilungen des $2p$ -Photoelektrons hervorgeht, beschrieben werden. Dies ist in Abb. 5.14 (b) dargestellt. In die gemessene Verteilung der Orientierungen der Dimerachse ist als Linie die eben beschriebene Kurve eingezeichnet. Der nötige Maximalwert für ζ wurde hierfür durch eine Fit-Prozedur bestimmt. Er ist allerdings deutlich größer als erwartet und beträgt 67° . Teilweise ist ein Wert $|\zeta| > 45^\circ$ bereits dadurch zu erklären, dass der zur Ionisation nötige Impuls bereits in einem peripheren Stoß übertragen werden kann, so dass die effektive Größe des Neonatoms für diesen Vorgang nochmals ansteigt. Zwei Elektronen mit einer relativen kinetischen Energie von 30 eV können sich z.B. nur maximal auf 0.5 \AA annähern, so dass bereits die Berücksichtigung dieses einfachen Sachverhalts einen Winkel $-55^\circ < \zeta < +55^\circ$ verursacht.

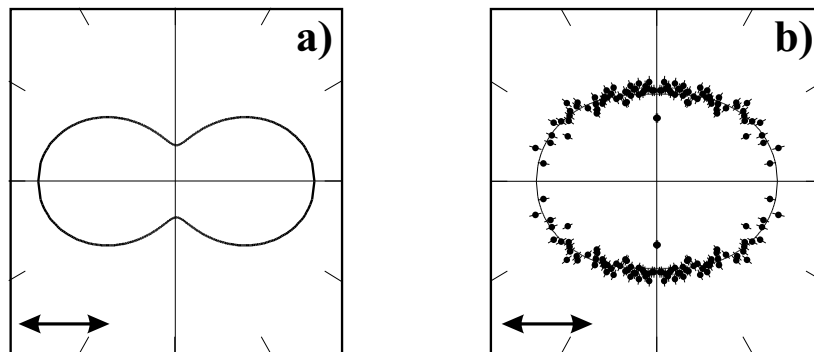


Abbildung 5.14: (a) Emissionsrichtungsverteilung entsprechend $\beta = 1$ (s. Kap. 2.3.1.1). (b) Verteilung der Ausrichtungswinkel der Dimere im Falle von interatomarem TS1. Die Polarisationsachse des linear polarisierten Lichtes liegt horizontal. Als Linie eingezeichnet ist die links dargestellte Winkelverteilung mit $\beta = 1$, wobei diese allerdings um einen Winkel von $\pm 67^\circ$ variiert wurde (s. Text).

Einen letzten Hinweis für einen TS1-artigen Prozess liefert die Betrachtung der auftretenden Zwischenwinkel der beiden emittierten Elektronen. Anschaulich ist klar, dass zwei gleichnamige Ladungen, die gleichzeitig mit vergleichbarer Energie emittiert wurden, aufgrund der gegenseitigen Abstoßung nur selten unter dem gleichen Emissionswinkel zu beobachten sind. Zu erwarten ist also eine Verteilung des Zwischenwinkels mit einem Minimum bei 0° . Untersuchungen an Helium zeigen des Weiteren, dass die zu erwartende Verteilung des Zwischenwinkels zweier Elektronen gleicher Energie die einer Gauss-Kurve ist [Doe98]. Im linken, unteren Teil von Abb. 5.15 ist

dies in Polarform dargestellt. Zu sehen ist dort außerdem, dass im Falle von Helium für eine gleiche Energieaufteilung zwischen den Elektronen ein Minimum bei einem Zwischenwinkel von 180° entsteht. Dieses ist eine Folge des Symmetriecharakters der elektronischen Gesamtwellenfunktion. Im Vergleich hierzu findet sich für interatomaren TS1 und das Dimer ebenfalls eine Gauss-förmige Verteilung (s. Abb. 5.15, links oben), allerdings ist dort das prominente Minimum bei 180° nicht zu erkennen. Da in dieser Darstellung die Energieaufteilung der beiden Elektronen beliebig ist und da im Falle von Neon Elektronen aus den verschiedenen p -Orbitalen emittiert werden können, ist dies allerdings zu erwarten und somit nicht überraschend. Dass die in 5.15 (a) gezeigte Verteilung nicht ein einfaches Artefakt der Mehrteilchen-nachweiseffizienz ist, zeigt der Vergleich mit der entsprechenden Verteilung für den Fall, dass ICD aufgetreten ist (nicht dargestellt). Die Nullstelle unter einem Zwischenwinkel von 0° ist in diesem Fall nicht zu beobachten.

Ebenfalls in Abb. 5.15 ist noch die gemessene Energieaufteilung der beiden Elektronen gezeigt. Im Falle des Neondimers (oben) konnten allerdings in Energiebereich, in dem ICD Auftritt, keine Verlässlichen Datenpunkten extrahiert werden, so dass diese in der Abbildung fehlen. Die eingezeichnete Kurve ist eine an die Daten angepasste Parabel zur Orientierung.

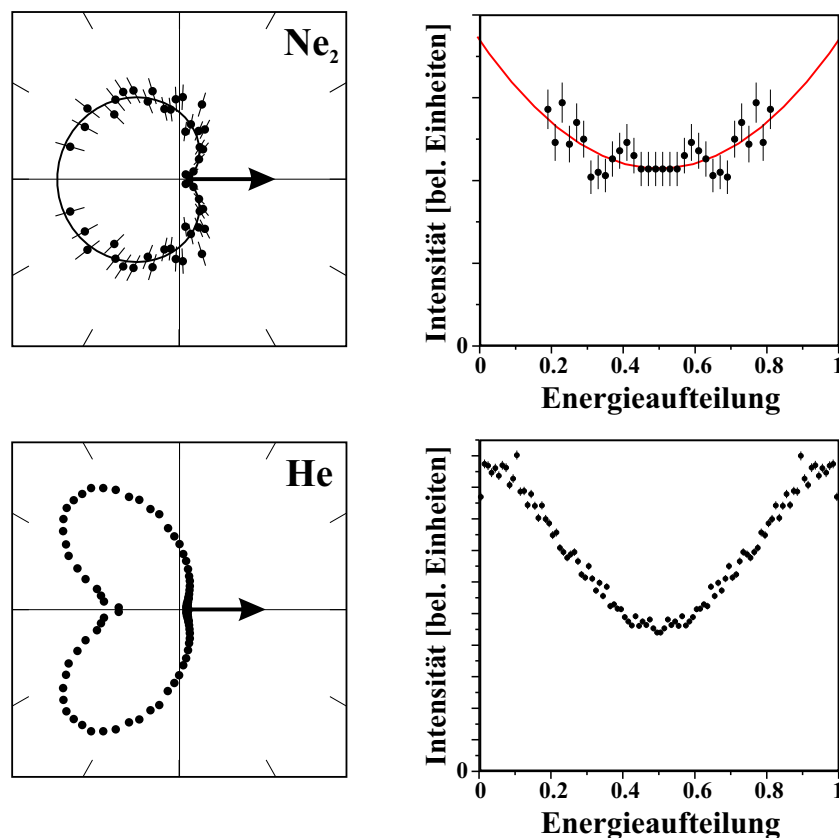


Abbildung 5.15: Der Zwischenwinkel der beiden im TS1-Prozess emittierten Elektronen und ihre Energieaufteilung. Oben: Neondimer, unten: Heliumatom, neue Analyse der Daten aus [Brä98]. In (a) ist eine Gauss-Kurve zur Orientierung eingezeichnet, die Linie in (b) ist eine einfache Parabel.

5.3.2 ICD mit Anregung

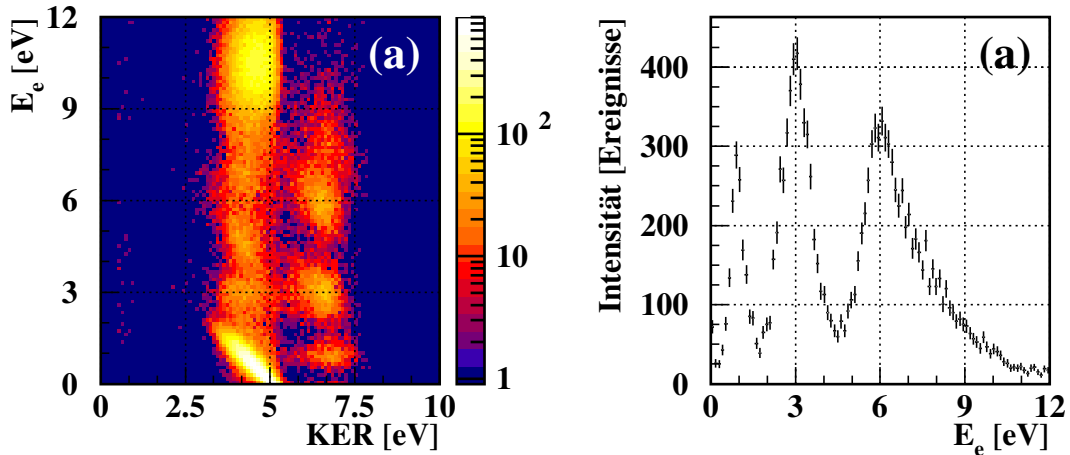


Abbildung 5.16: (a) Elektronenenergie in Abhängigkeit vom Kinetic Energy Release der Fragmentation in logarithmischer Darstellung. (b) gemessene Elektronenenergieverteilung für den Bereich $5.5 \text{ eV} < \text{KER} < 8 \text{ eV}$.

Betrachtet man Abb. 5.4 in einer logarithmischen Darstellung (s. Abb. 5.16 [a]), so erkennt man neben den Ereignissen, die ICD oder dem interatomaren TS1 zugeordnet werden können, auch noch Strukturen bei einem KER größer als 5.5 eV. Um den hierfür zugrunde liegenden Mechanismus zu identifizieren, kann zunächst der Endzustand der Reaktion bestimmt werden. Die Möglichkeit einen Endzustand, der im asymptotischen Grenzfall großer Kernabstände aus zwei Ne^+ Ionen mit einer kinetischen Summenenergie $> 5.5 \text{ eV}$ besteht, zu besetzen, ist nur für Kernabstände kleiner als 2.62 \AA gegeben, da näherungsweise zwischen den beiden Neonionen aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Zusammenhang¹³

$$E_{KER} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (5.5)$$

herrscht. Da sich die beiden Atome des Dimers im Grundzustand allerdings bei deutlich größeren Abständen befinden, kann eine direkte Besetzung dieses Endzustandes - wie etwa im Falle von interatomarem TS1 - ausgeschlossen werden. In Abb. 5.17 ist die Summenenergie der beiden Elektronen und der beiden Ionen für die Fälle, in denen alle vier Teilchen im Experiment nachgewiesen wurden, in Abhängigkeit vom KER aufgetragen. Wie für ICD und TS1 ($\text{KER} < 5.5 \text{ eV}$) ist auch für den Bereich größeren KERs die Summe aller Energien 15.6 eV . Dieser Wert ist gegeben durch die im Experiment gewählte Photonenenergie von 58.8 eV und resultiert, wie bereits in Kap. 5.3.1 beschrieben, aus der Energieerhaltung: $h\nu - 2 \cdot \text{IP}(2p) = 58.8 \text{ eV} - 2 \cdot 21.6 \text{ eV} = 15.6 \text{ eV}$. Es ergibt sich somit hieraus, dass auch für die Ereignisse mit einem KER größer als 5.5 eV die beiden Neonionen des Endzustandes nicht angeregt sind.

¹³Dies entspricht dem Coulomb-Potential zweier sich abstoßender Punktteilchen der Ladung e .

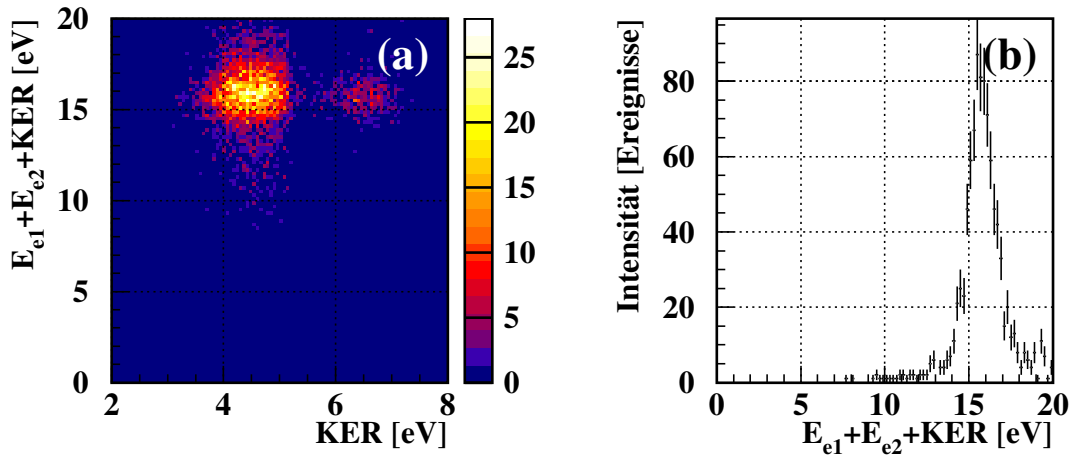


Abbildung 5.17: (a) Summe aller vier im Experiment gemessenen Teilchen in Abhängigkeit vom KER. (b) Summenenergie für den Fall $5.5 < \text{KER} < 7.5$.

Nachdem der Endzustand identifiziert ist, und eine direkte Besetzung dieses nicht möglich ist, kommt nur ein Prozess, der mindestens einen Zwischenzustand involviert in Frage. In einem nächsten Schritt müssen somit passende Zwischenzustände bestimmt werden. In Abb. 5.16 (a) sind für einen $\text{KER} > 5.5$ eV vier Bereiche hoher Intensität bei einer Elektronenenergie von jeweils 1 eV, 3 eV, 6 eV und 8 eV (wobei die beiden letztgenannten Bereiche stark überlappen) zu sehen. Die Verteilung des KER scheint für die beiden mittleren und die beiden äußeren Bereiche jeweils gleich zu sein, wobei die beiden mittleren Peaks um etwa 0.5 eV zu einem niedrigeren KER hin verschoben sind. Legt man ein Fenster auf passende KER-Werte, lassen sich die 4 Peaks voneinander trennen (s. Abb. 5.18, da der Bereich des KERs, in dem nur jeweils ein Pärchen auftritt sehr klein ist, sind die statistischen Fehler in dieser Abbildung sehr groß.).

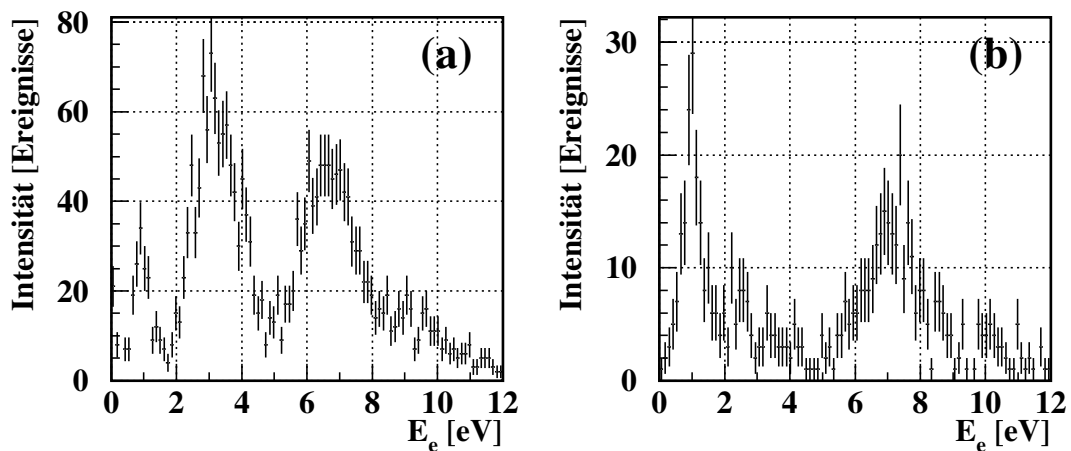


Abbildung 5.18: Die gemessene Elektronenenergie für $5.4 < \text{KER} < 6.0$ (a) und $7.3 < \text{KER} < 7.7$ (b). Durch die Wahl dieser beiden Bereiche können die in Abb. 5.16 auftretenden, überlappenden Peak-Paare teilweise voneinander getrennt werden.

Insgesamt legt Abb. 5.18 die Vermutung nahe, dass es sich hier um zwei verschiedene Kanäle eines ähnlichen Prozesses handelt, wobei der eine Ka-

nal die beiden Maxima bei Elektronenenergien von 1 eV und 8 eV und der andere die bei 3 eV und 6 eV verursacht. Vorstellbar wäre zum Beispiel das Auftreten von ICD mit einer gleichzeitigen elektronischen Anregung des Einlochzwischenzustandes, wobei zwei unterschiedlich Anregungskanäle vorkommen können. Durch Energiebetrachtungen lässt sich die Anzahl in Frage kommender Zustände einschränken. Die maximal für Erzeugung der primären Vakanz und der Anregung im Experiment zur Verfügung stehende Energie beträgt 58.8 eV. Hierdurch können sämtliche Zwischenzustände des Typs $\text{Ne}^{+*}(2s^{-1}) - \text{Ne}$ ausgeschlossen werden. Der energetisch niedrigste Zustand dieser Art in einem isolierten Neonatom liegt bei 73.96 eV [Nis04]. Entsprechend kommen auch Zustände, bei denen das eine Atom des Dimers eine $2s$ -Vakanz besitzt und das andere Atom angeregt ist, nicht in Frage. Der erste Anregungszustand von neutralem Neon findet sich mit einer $2p \rightarrow 3s$ -Anregung bei einer Energie von 16.62 eV. Somit bedarf es einer Gesamtenergie von 65.4 eV um die Vakanz $\text{Ne}^{+}(1s^2 2s 2p^6)$ und die Anregung $\text{Ne}^{*}(1s^2 2s^2 2p^5 3s)$ zu erzeugen. Die einzigen Zustände, die energetisch erreichbar sind, und für die ICD vorstellbar wäre, sind demnach Zustände des Dimers, bei denen ein Atom eine $2p$ -Vakanz besitzt und außerdem noch angeregt ist.

Das Auftreten von Photoionisation mit gleichzeitiger Anregung ist schon länger bekannt und wird „Shakeup“ genannt, wobei zwei unterschiedliche Möglichkeiten von Shakeup unterschieden werden. Trägt das Photoelektron den vom Photon eingebrachten Drehimpuls aus dem System, so spricht man von „normalem Shakeup“, während für den Fall, dass der Drehimpuls im ionisierten Atom deponiert wird „konjugierter Shakeup“ vorliegt [Hem95]. Die im Shakeup-Prozess populierte Anregungszustände werden „Satelliten-Zustände“ genannt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit unterschiedlicher Shakeup-Zustände hängt von der Photonenenergie und der Symmetrie der zugehörigen Hauptlinie ab. Bei der Absorption eines hochenergetischen Photons beobachtet man vorwiegend Satellitenlinien, die die gleiche Symmetrie besitzen, wie der zugehörige nichtangeregte, photoionisierte Zustand. Bei niedrigeren Photonenenergien kommt es durch konjugierten Shakeup Abweichungen von dieser Faustregel.

Für das hiesige Problem ist es wieder hilfreich zunächst atomares Neon zu betrachten. Es existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen die das Auftreten verschiedener Shakeup-Zustände bei Photonenenergien von der $2p$ -Schwelle bis zu mehreren keV an Neon untersuchen [Wui74, Bec86, Sve88]. Mit [Kut94] findet sich eine Arbeit in einem passenden Photonenenergiebereich von $h\nu < 85$ eV. Abb. 5.20 zeigt die in dieser Veröffentlichung gemessenen Satellitenlinien des Typs $2s^2 2p^4 nl$ für unterschiedliche Symmetrien des nichtangeregten, atomaren Rumpfes. Mit den zuvor in Abb. 5.18 ermittelten Elektronenenergien lässt sich erkennen, dass gerade gerade zwei Satelliten-

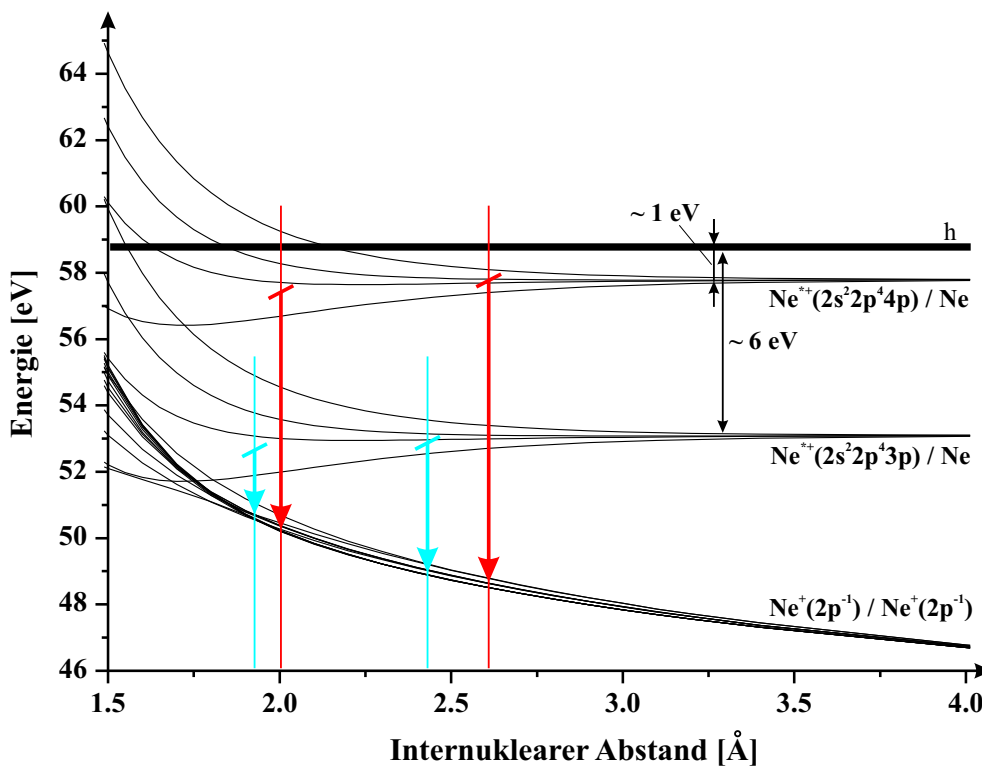


Abbildung 5.19: Exemplarisches Korrelationsdiagramm der beiden einfachgeladenen, angeregten Dimerzustände und der repulsiven Ne^+/Ne^+ Kurvenschar zur Illustration der im Experiment beobachteten Photolinien. Da die Potentialkurven der angeregten Zustände nicht verfügbar sind, wurden für diese Abbildung die vier Kurven des $2p$ -Lochzustandes aus [Moi01] (s. Abb. 2.7) um die Energie des angeregten Systems im asymptotischen Limit getrennter Atome verschoben und dargestellt. Die senkrechten Pfeile unterschiedlicher Farbe begrenzen den Bereich internuklearen Abstände, in dem der jeweilige ICD-Kanal zerfällt.

zustände aus Abb. 5.20 eine passende Energie besitzen. Diese beiden Linien sind mit zwei Pfeilen markiert und besitzen jeweils eine Bindungsenergie, die bei einer Photonenenergie von 58.8 eV gerade zu einer beobachteten Photoelektronenenergie von 1 eV und 6 eV führt. In Abb. 5.19 ist ein Korrelationsdiagramm dargestellt. Dort aufgetragen sind die Potentialkurven für die Zustände vom Typ Ne^+/Ne^+ aus Abb. 2.7 und außerdem noch Kurven für die zwei angeregten Zustände $\text{Ne}^{+*}(2s^2 2p^4 3p)$ und $\text{Ne}^{+*}(2s^2 2p^4 4p)$. Dies sind allerdings nicht die realen Kurven dieser Zustände, sondern vielmehr die vier Kurven des nichtangeregten $\text{Ne}^+(2p^{-1})/\text{Ne}$ -Zustandes aus Abb. 2.7 nachdem sie auf den asymptotischen Energiewert der beiden zuvor genannten Anregungszustände verschoben wurden. Der Sinn dieser Abbildung ist somit ein Gefühl dafür zu geben, ob für diesen beiden Zustände nach einem IC-Zerfall tatsächlich auch ein vom Energiewert passendes ICD-Elektron emittiert werden kann. Das Resultat fällt positiv aus. Für die nach Gl. 5.5 ermittelten Kernabstände bei denen der Zerfall den zugehörigen KER-Werten entsprechend stattfinden muss, erhält man für den Zerfall aus den beiden verschiedenen Anregungszuständen gerade ein Elektron mit einer hohen Energie von etwa 8 eV und eines einer niedrigeren Energie von etwa 3 eV. Dass in Abb.

5.16 für diese beiden Kanäle die für ICD übliche Diagonale nicht auftritt, ist auf die in diesem Energiebereich hierfür nicht mehr ausreichende Elektronenenergieauflösung zurückzuführen.

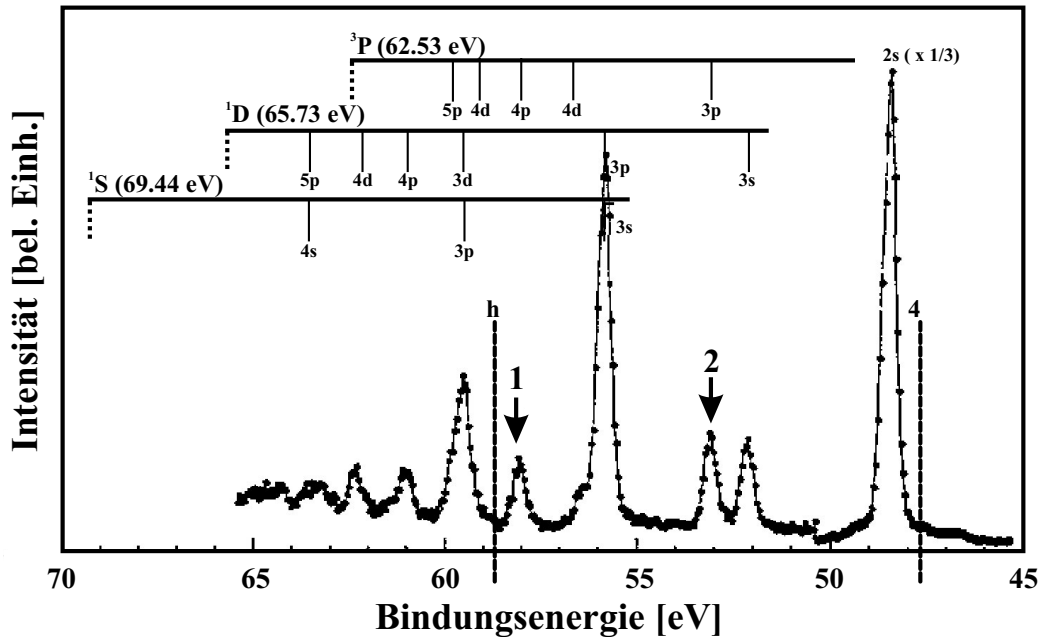


Abbildung 5.20: Satellitenspektrum vom Neon bei einer Photonenenergie $h\nu = 85$ eV. Eingezeichnet ist die Lage der Ne $2s^2 2p^4 nl$ Shakeup-Zustände für die unterschiedlichen Symmetrien des nicht angeregten, atomaren Rumpfes [Kut94]. Die gestrichelte Linie zeigt die Photonenergie des aktuellen Experiments (links, „ $h\nu$ “) und die maximale Elektronenenergie für die mit dem verwendeten Spektrometer ein Nachweis mit 4π -Raumwinkel möglich ist (rechts, „ 4π “). Die beiden Pfeile mit den Bezeichnungen „1“ und „2“ markieren die beiden im Experiment beobachteten Shakeup-Linien, die zu ICD führen.

Warum nur diese zwei Linien zu ICD führen können und somit in der hier vorgestellten Messung beobachtet werden, ergibt sich des Weiteren aus einfachen Überlegungen zur Symmetrie des Problems [Ced05]. Die beiden Atome des Dimers im Endzustand sind nicht angeregt und einfachionisiert. Damit befinden sie sich beide in einem Doublett P -Zustand. Da im Falle von ICD ein virtuelles Photon ausgetauscht wird, muss sich das angeregte Atom des Zwischenzustandes im Vergleich zum Endzustand um einen Drehimpuls vom $1\hbar$ unterscheiden. Außerdem ist - wie im Falle der Emission eines realen Photons - eine Änderung des Spins nicht möglich. Das Atom, das das virtuelle Photon abgegeben hat, muss sich somit in einem Zustand der Gesamtsymmetrie 2S oder 2D befunden haben. Dies bedeutet allerdings gerade, dass sich der nichtangeregte Restteil des Atoms in einem Zustand des Typs $2s^2 2p^4(^3P)$ befunden hat. Die beiden einzigen Shakeup-Zustände dieser Symmetrie, die sich in einem in diesem Experiment zugänglichen Energiebereich befinden (s. Abb. 5.20), sind somit die der Anregung des primär ionisierten Neonatoms in den $\text{Ne}^{+*}(2s^2 2p^4 3p)$ und $\text{Ne}^{+*}(2s^2 2p^4 4p)$ Zustand.

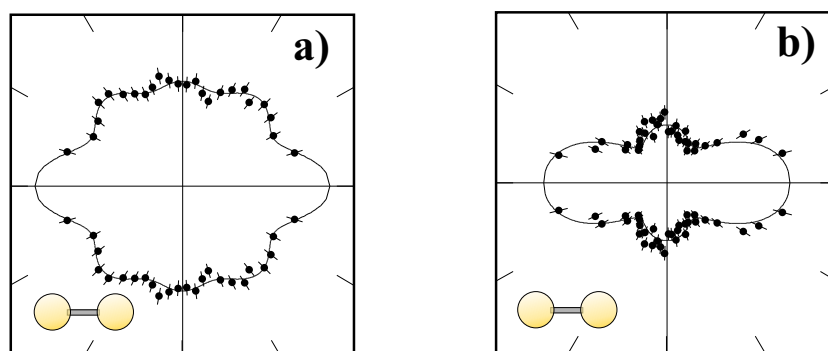


Abbildung 5.21: Die Winkelverteilung der ICD-Emission im dimerfesten Bezugssystem. (a) zeigt die Winkelverteilung nach $(2s^2 2p^4 3p)$ -Anregung, (b) die Winkelverteilung nach der Anregung in den $(2s^2 2p^4 4p)$ -Zustand. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit Legendre-Polynomen bis $l = 5$.

Nachdem die beiden Linien als ICD-Kanal identifiziert sind, kann nun noch die Emissionswinkelverteilung der ICD-Elektronen im dimerfesten Bezugssystem ermittelt und dargestellt werden. Dies ist in Abb. 5.21 geschehen. In (a) ist die Winkelverteilung nach der Anregung in den $(2s^2 2p^4 3p)$ - in (b) die nach $(2s^2 2p^4 4p)$ -Zustand gezeigt. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ dar, über die Stellung der Dimerachse im Laborsystem wurde in beiden Fällen integriert.

5.4 Isotopische Dimere

Da in diesem Experiment gewöhnliches Neongas mit seinem natürlichen Anteil an Isotopen verwendet wurde, konnten auch Ionisationsereignisse beobachtet werden, bei denen ICD in einem Dimer des Typs $^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$ auftritt. Gemäß Kapitel 2.2 treten diese isotopischen Dimere mit einer relativen Häufigkeit von fast 17% auf. Andere Isotopenkombinationen sind prinzipiell auch im Überschallgasstrahl enthalten, wurden aber aufgrund ihrer geringen relativen Anteile von jeweils weniger als 1% in der Analyse vernachlässigt.

Da sowohl ^{20}Ne - als auch ^{22}Ne -Atome keinen Kernspin besitzen - beide Atomsorten unterscheiden sich also nicht in dieser Eigenschaft -, müssen alle eventuellen Unterschiede in den gemessenen Observablen auf die leicht unterschiedliche Masse der beiden Isotope zurückzuführen sein. Betrachtet man andere Systeme, so findet sich leicht Beispiele, in denen Isotopeneffekte auftreten, die allein auf dem Masseunterschied der Isotope basieren. So haben Untersuchungen an Wasserstoff und Deuterium ergeben, dass sich die Verteilung des KER nach der Einfachionisation des Moleküls für bestimmte Photonenenergien je nach Isotop drastisch ändert [Ito96, Fou04]. Erklärt werden kann dies dadurch, dass die Masse die Geschwindigkeit der beiden Kerne bei der Dissoziation bestimmt. In manchen Fällen ist hierdurch der internukleare Abstand, bei dem das angeregte H_2 - oder D_2 -Molekül in einen Zustand zerfällt, der dann dissoziiert je nach Spezies in einen anderen. Dies spiegelt sich dann in unterschiedlichen KER-Spektren wider [San99].

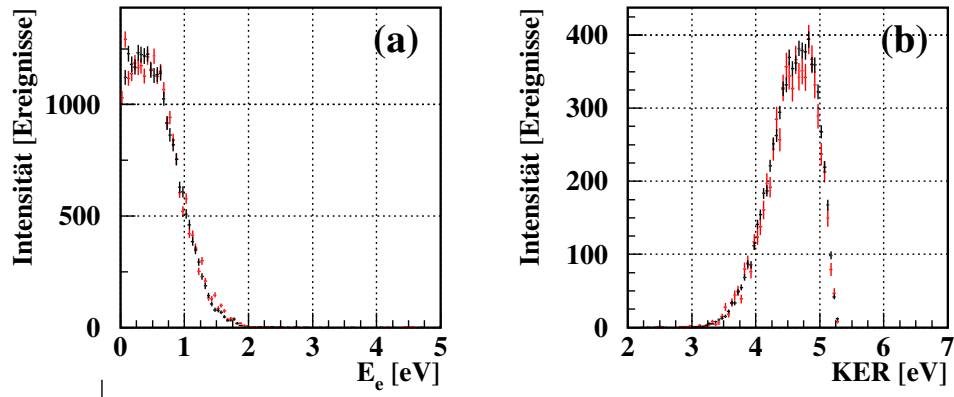


Abbildung 5.22: Die Energie des ICD-Elektrons (links) und der KER (rechts). Die roten Datenpunkte zeigen die Verteilung für das isotopische Dimer, die schwarzen Punkte die für das nicht isotopische Dimer zum Vergleich. Die isotopischen Verteilungen wurden auf die Maxima der nichtisotopischen Verteilungen normiert.

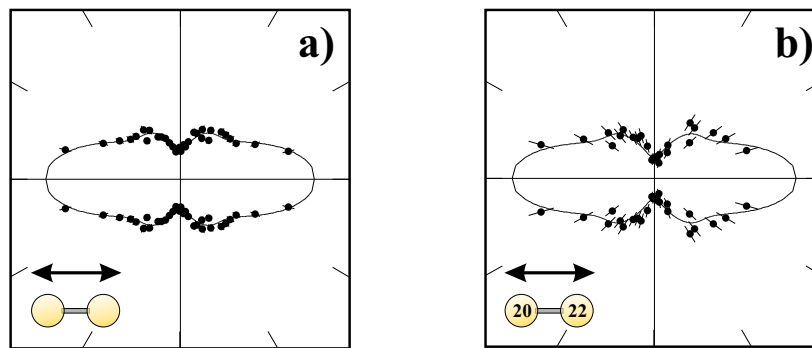


Abbildung 5.23: Die Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im dimerfesten Koordinatensystem. Das Dimer ist entsprechend den beiden Piktogrammen ausgerichtet und liegt parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes. (a) zeigt die Verteilung für das nichtisotopische Dimer, in (b) ist sie für ein Dimer vom Typ $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ dargestellt, wobei sich das Neonatom der Masse 22 auf der rechten Seite befindet.

Im Falle des Neondimers und ICD wäre etwas Vergleichbares auch denkbar. Das KER-Spektrum und die ICD-Elektronenverteilung hängen stark von den dynamischen Vorgängen während des Zerfallsprozesses ab [San00, Sche03]. Da das Dimer im Mittel bei einem anderen internuklearen Abstand als dem Gleichgewichtsabstand des neutralen Dimers durch ICD zerfällt, müssen die Kerne - anschaulich betrachtet - zunächst diesen Abstand erreichen. Durch eine unterschiedliche Masse geschieht dies je nach Isotop mit einer anderen Geschwindigkeit und somit nach einer anderen Zeitspanne.

In Abb. 5.22 ist die Energie des ICD-Elektrons und der KER der beiden Neonionen für das isotopische Dimer (rote Datenpunkte) im Vergleich zu den beim nichtisotopischen Dimer auftretenden Energien (schwarze Datenpunkte) dargestellt. Innerhalb der Messgenauigkeit sind keine Unterschiede in diesen Verteilungen zu sehen. Für einen höherdifferentiellen Vergleich zwischen dem Fall, dass ein Neonisotop im Dimer vorhanden ist und dem, dass

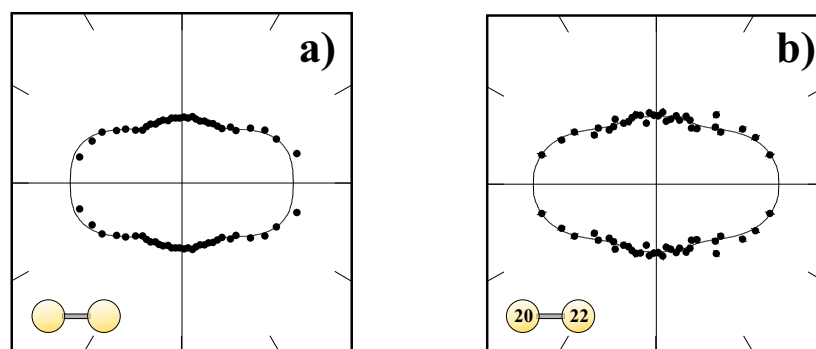


Abbildung 5.24: Zu Abb. 5.23 analoge Verteilung für das ICD-Elektron. Das Dimer ist entsprechend den beiden Piktogrammen ausgerichtet und liegt parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes. (a) zeigt die Verteilung für das nichtisotopische Dimer, in (b) ist sie für ein Dimer vom Typ $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ dargestellt, wobei sich das Neonatom der Masse 22 auf der rechten Seite befindet.

es sich um ein Dimer der Masse 40 handelt, kann die Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons und des ICD-Elektrons im dimerfesten Bezugssystem betrachtet werden. Da die emittierte Elektronenwelle ein sehr sensibles Werkzeug zum Durchleuchten des Dimerpotentials ist [Jah04a], könnten zumindest hier messbare Unterschiede auftreten¹⁴. Abb. 5.23 und 5.24 zeigen diesen Vergleich. Innerhalb der Fehlerbalken sind allerdings auch diese Verteilungen für das isotopische und das nichtisotopische Dimer identisch.

5.5 Visualisierung der Grundzustandswellenfunktion des Dimers

Beim interatomaren TS1 wird die in Abb. 2.7 gezeigte Potentialkurvenschar, die im asymptotischen Grenzfall in zwei separierte Atome mit jeweils einer $2p$ -Vakanz übergeht, direkt vom Grundzustand des Dimers aus populiert. Der hierbei resultierende KER hängt - dem Franck/Condon-Prinzip entsprechend - direkt davon ab, in welchem Abstand sich die beiden Neonatome zum Zeitpunkt der Photoionisation befanden. Der gemessene KER liefert somit eine Information über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der internuklearen Abstände des Dimers vor der Photoionisation¹⁵. Es kann direkt das Betragsquadrat des Kernanteils χ der Dimerwellenfunktion, wie es in Abb. 2.5 als Resultat von Rechnungen [Sche04] gezeigt ist, experimentell visualisiert werden.

Um die Verteilung der Abstände aus den Messdaten zu erhalten, muss das KER-Spektrum an der repulsiven Potentialkurve gespiegelt werden. Die Form der Potentialkurve ist durch die Coulomb-Abstoßung der beiden einfachgeladenen Neonionen gegeben. Zwei Ladungen q_1 und q_2 besitzen die potentielle Energie

¹⁴Die unterschiedliche Masse bewirkt in erster Linie eine leichte Änderung des Gleichgewichtsabstandes der Nukleonen des Dimers.

¹⁵Dies wird im Allgemeinen die „Reflexion Approximation“ genannt [Web03b].

$$E_{pot} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (5.6)$$

so dass sich der internukleare Abstand aus dem KER entsprechend

$$r = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 E_{KER}} \quad (5.7)$$

berechnen lässt. Für das Dimer gilt dieser einfache Zusammenhang allerdings nur für große Abstände. Wie die Potentialkurven in Abb. 2.7 zeigen, gibt es - je nachdem welche zwei $2p$ -Elektronen aus den beiden Atomen herausgelöst wurden - leicht unterschiedliche Kurven. Der Verlauf aller 12 nichtentarteten Kurven lässt sich in dem hier interessierenden Abstandsbereich von 2.5 Å bis 5 Å gut durch eine Funktion der Gestalt

$$E = p_1 + \frac{p_2}{r} + \frac{p_3}{r^2} \quad (5.8)$$

angleichen. Außerdem lassen sich die Potentialkurven in diesem Bereich in drei Gruppen zusammenfassen. Die Realität ist demnach gut widergespiegelt, wenn man bei der Berechnung der internuklearen Abstände aus dem gemessenen KER drei Kurven des Typs 5.8 mit jeweils leicht unterschiedlichen Parametern p_1 , p_2 und p_3 verwendet¹⁶. Diese Parameter wurden in einem Fit ermittelt und sind in Tabelle 5.1 angegeben.

	p_1	p_2	p_3
Gruppe 1	43.47	12.35	2.20
Gruppe 2	43.25	13.75	0.88
Gruppe 3	43.35	12.78	3.69

Tabelle 5.1: Angefittete Parameter der drei Kurvenscharen der repulsiven $2p^{-1}/2p^{-1}$ Potentialkurven. Mit Gruppe 1 ist die Kurvenschar aus Abb. 2.7 bezeichnet, die bei der niedrigsten potentiellen Energie zu finden ist, mit Gruppe 3 die die höchste potentielle Energie besitzt.

Geht man von einer gleichmäßigen Besetzung aller repulsiven Potentialkurven aus, erhält man die in Abb. 5.25 gezeigten Verteilungen von $|\chi|^2$. Zu sehen ist das Ergebnis der Spiegelung der KER-Daten an einem $1/r$ Potential, den *realen* Potentialkurven nach Gl. 5.8 und außerdem noch die Verteilung von $|\chi|^2$ für ein isotopisches Dimer (rote Datenpunkte). Eingezeichnet ist dort außerdem als durchgezogene Linie die vorhergesagte Abstandsverteilung aus Abb. 2.5 für den Vibrationsgrundzustand des nichtisotopischen Dimers.

Vergleicht man zunächst die beiden Messresultate des nichtisotopischen Dimers miteinander, sieht man, dass die leichten Unterschiede zwischen der

¹⁶Hierbei muss natürlich berücksichtigt werden, dass die Funktion 5.8 den absoluten Wert der potentiellen Energie liefert. Um den KER zu erhalten muss daher noch zweimal die Energie für Neon- $2p$ -Ionisation von 21.56 eV abgezogen werden.

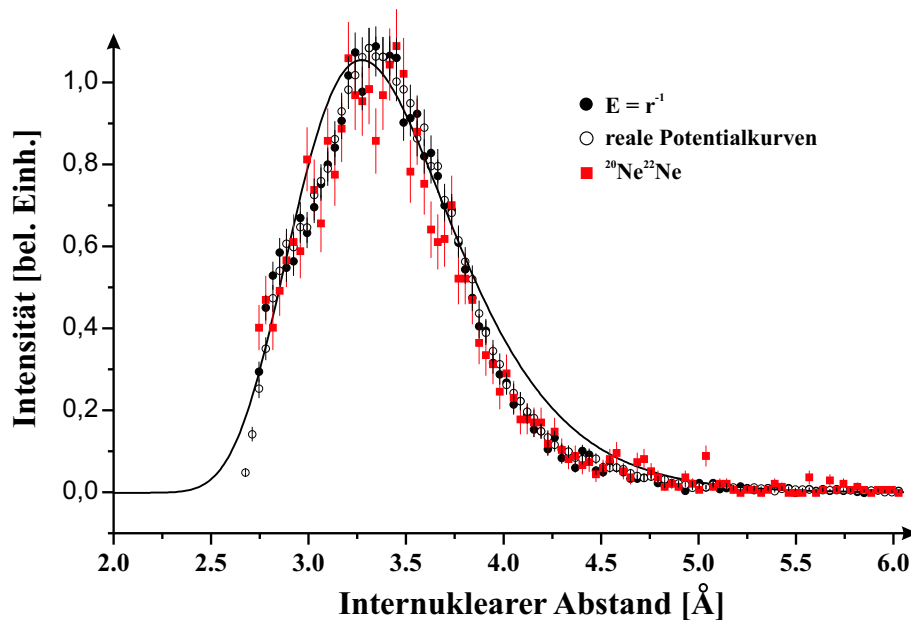


Abbildung 5.25: Gemessene Abstandsverteilung der Atome des Dimers $|\chi|^2$. Die durchgezogene Linie ist das Betragsquadrat der berechneten Wellenfunktion $\chi_{\nu=0}$ des Vibrationsgrundzustandes des Dimers.

realen Potentialkurvenschar und einem einfachen $1/r$ -Potential sich kaum wiederfinden. Die Näherung der des repulsiven Potentialverlaufs durch $1/r$ ist somit auch in dieser sehr sensiblen Anwendung ausreichend gut. Dies bedeutet des Weiteren auch, dass diese Näherung in den Fällen, in denen sie in dieser Arbeit verwendet wurde (z.B. für die Abschätzung der internuklearen Abstände in Kapitel 5.3.2), hinreichend gut ist, und ihr Einsatz demnach gerechtfertigt war.

Die Übereinstimmung der gewonnenen $|\chi|^2$ -Verteilung mit der theoretischen Vorhersage ist ebenfalls sehr hoch. Dies bedeutet, dass sich hiermit auch Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Überschallgasstrahl ziehen lassen. Da die Messdaten die Verteilung des Vibrationsgrundzustandes des Dimers gut wiedergeben, müssen sich die Dimere im Überschallgasstrahl überwiegend im Vibrationsgrundzustand befunden haben. Die bestehenden Abweichungen können zumindest, wie ein Vergleich mit den Verteilungen in Abb. 2.5 zeigt, nicht durch eine Hinzunahme von Anteilen des angeregten Vibrationszustandes verringert werden. Die Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und der theoretischen Vorhersage bei etwa 3 Å ist vermutlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen, da ein so plötzliches Abknicken der Verteilung vermutlich in der Natur nicht vorkommt. Die Unterschiede bei größeren internuklearen Abständen von 4.25 Å sind hingegen vermutlich real. Die experimentellen Daten sehen in diesem Bereich sehr plausibel aus. Denkbar wäre z. B., dass - da die repulsive Potentialkurve durch interatomaren TS1 besetzt wird - die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Doppe-

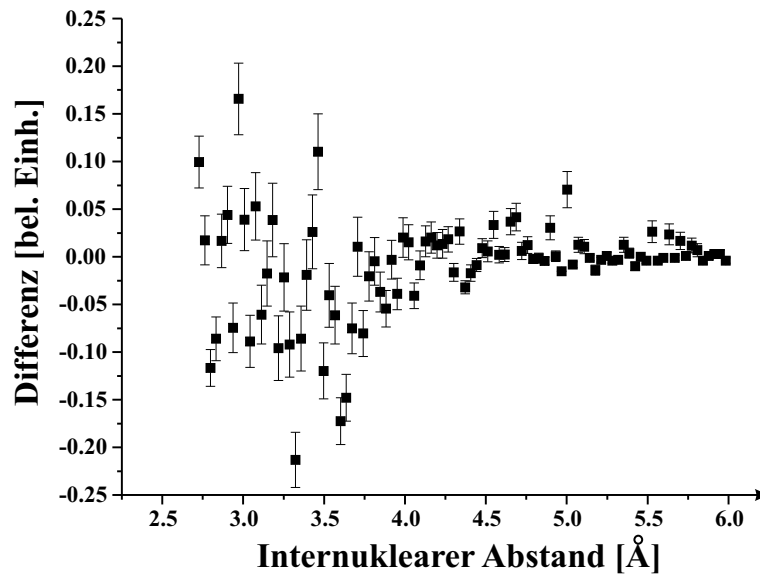


Abbildung 5.26: Die Differenz der in Abb. 5.25 gezeigten Verteilungen des gewöhnlichen Dimers und des isotopischen Dimers.

ionisation für größere internukleare Abstände abnimmt¹⁷. Hierdurch werden dann Dimere seltener als es die Theorie vorhersagt bei großen internuklearen Abständen ionisiert und es kommt zu den beobachteten Abweichungen.

Der Vergleich der Ergebnisse für das Dimerisotop mit den Datenpunkten des nichtisotopischen Dimers fällt allerdings ernüchternd aus. Der statistische Fehler ist in diesem Fall zu gross, so dass die Unterschiede der Vibrationswellenfunktion, die aufgrund der leicht unterschiedlichen Massen entstehen, nicht erkennbar sind. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 5.26 die Differenz der Verteilungen für das isotopische und das nichtisotopische Dimer dargestellt. Zu sehen ist ein bei null liegendes Spektrum mit statistischen Schwankungen. Eine Erhöhung der Masse des Dimers sollte in erster Näherung nur die breite der Abstandsverteilung leicht verringern, so wie dies beim Vergleich von Wasserstoff und Deuterium bereits gezeigt werden konnte [Web03b]. Dies kann auch nach der Bildung der Differenz der gemessenen Verteilungen nicht beobachtet werden.

5.6 Unterscheidung von $2^2\Sigma_g^+$ und $2^2\Sigma_u^+$ im Zwischenzustand

Der Grundzustand des Neondimers besitzt gerade Parität. Bei der Erzeugung der $2s$ -Vakanz durch Photoionisation kann nun entweder der ebenfalls gerade $2^2\Sigma_g^+$ oder der ungerade $2^2\Sigma_u^+$ Zustand besetzt werden, wobei der Symmetriecharakter des Photoelektrons die Paritätserhaltung des Gesamtsystems sicherstellt.

¹⁷Anschaulich bedeutet dies einfach, dass es unwahrscheinlicher ist, dass das primäre Elektrone das andere Atom trifft, wenn dieses weiter entfernt ist.

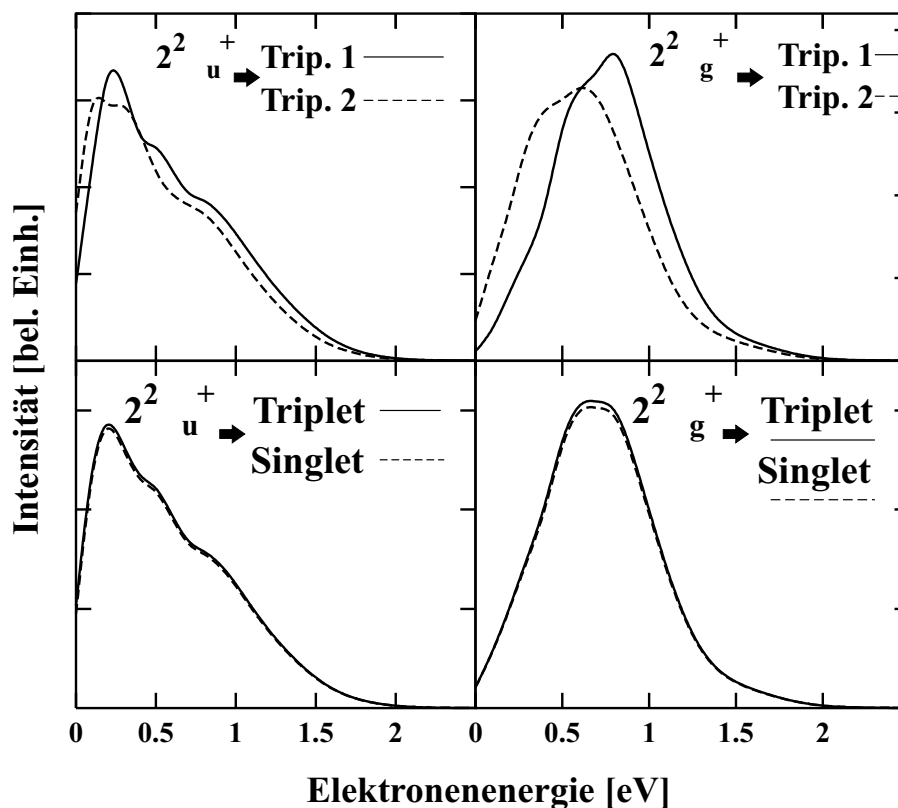


Abbildung 5.27: Theoretisch vorhergesagte Energieverteilung der ICD Elektronen für den Zerfall aus dem $2^2\Sigma_u^+$ Zustand (l.o.) und den Zerfall aus dem $2^2\Sigma_g^+$ Zustand auf zwei der 9 möglichen repulsiven Triplett-Zustände (r.o.). Die beiden unteren Bilder zeigen die Energieverteilung beim Zerfalls aus dem $2^2\Sigma_u^+$ und dem $2^2\Sigma_g^+$ Zwischenzustand (aus [Sche04b]).

Im Rahmen theoretischer Betrachtungen kann der der gesamte im Experiment beobachtete Prozess separat für den geraden und den ungeraden $2s$ -Lochzustand untersucht werden. Es zeigt sich hierbei, dass aufgrund der unterschiedlichen Potentialform die Energieverteilung des ICD-Elektrons - dem jeweiligen Zwischenzustand entsprechend - eine andere Gestalt erhält [Sche04b]. In Abb. 5.27 ist dies dargestellt. Die beiden auffälligsten Unterschiede sind einerseits eine Verschiebung des Maximums der Energieverteilung um ca. 0.5 eV und für den Zerfall aus dem ungeraden Zwischenzustand das Auftreten von leichten Oszillationsstrukturen. Letztere entstehen aufgrund der im $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand vorhandenen Vibrationsniveaus [Sche03] die von dem während des Zerfalls propagierenden Wellenpaket besetzt werden.

Will man nun ein Experiment mit dem Ziel den geraden und ungeraden $2s$ -Lochzustand separat zu untersuchen durchführen, so muss zunächst überprüft werden, ob die Quantenmechanik dieses Unterfangen prinzipiell erlaubt. Bereits die Unterscheidung der beiden Zustände nach ihrer Parität impliziert die Verwendung eines molekularen Basissatzes für die Beschreibung des Problems, bei dem die $2s$ -Vakananz als die additive bzw. subtraktive Überlagerung der beiden Fälle bei denen das Loch am einen oder am anderen Neonatom des Dimers erzeugt wird (s. Kap. 2.1). Das in der Photoionisation

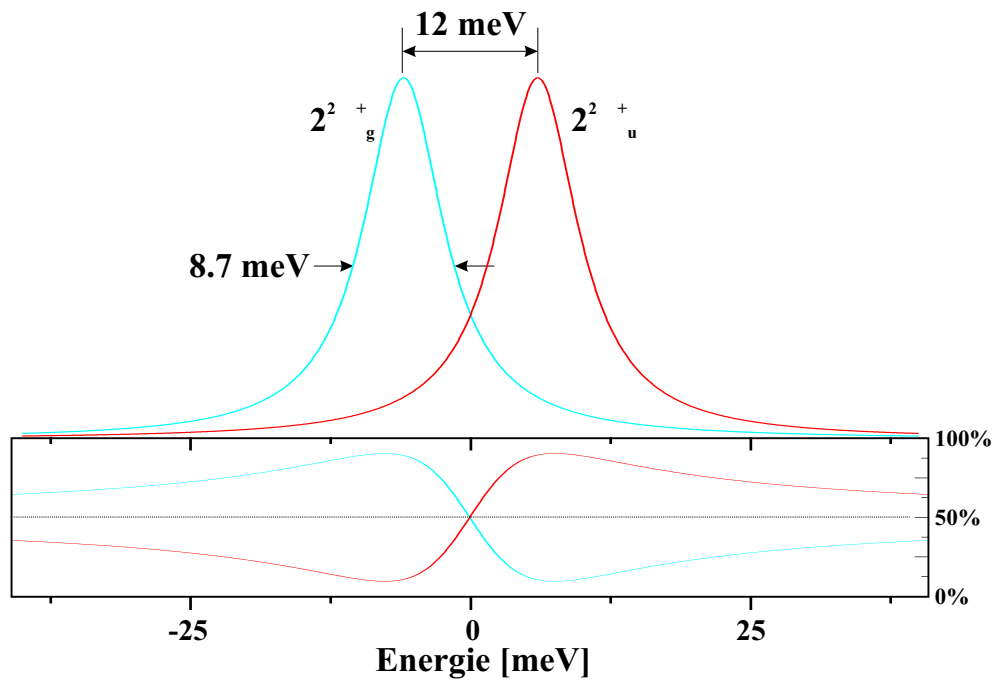


Abbildung 5.28: Simulierte Photoelektronenverteilung nach der Besetzung des $2^2\Sigma_g^+$ und des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustandes. Der Abstand der beiden Lorentzkurven ist dem Korrelationsdiagramm (Abb. 2.7) entnommen, die FWHM-Breite von 8.7 meV entspricht der berechneten Lebensdauer der Zustände von 64 fs [Sche04]. Im unteren Teil der Abbildung ist der Anteil der jeweiligen Lorentz-Kurve an der Summe der beiden Kurven dargestellt, um den Grad der Trennbarkeit der beiden Zustände abzuschätzen.

entstehende Loch ist in diesem Bild somit nicht an einem Atom lokalisiert. Ob diese Darstellung berechtigt ist, zeigt sich in der Natur dadurch, ob der gerade und der ungerade Zustand prinzipiell separat beobachtet werden können oder ob sie aufgrund ihrer energetischen Lage und ihrer natürlichen Linienbreite stark überlappen. Betrachtet man das Korrelationsdiagramm des Dimers, so liegen die beiden Potentialkurven im Bereich des Gleichgewichtsabstandes der Nukleonen des Dimers etwa 12 meV auseinander. Geht man nun von einer Zerfallsdauer von 65 fs für ICD im Neondimer aus [Sche04], so beträgt die natürliche Linienbreite beider Photolinien 8.7 meV. Abbildung 5.28 zeigt zwei Lorentz-Kurven dieser Halbwertsbreite mit einem Abstand von 12 meV. Im unteren Teil des Bildes ist außerdem der prozentuale Anteil der jeweiligen Linie an der Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Energie dargestellt. Die prinzipielle Möglichkeit den geraden und den ungeraden Zustand getrennt zu beobachten, zeigt sich in dieser Darstellung am Grad der Überlappung beider Linien. Es lassen sich demnach Bereiche erkennen, in denen die Linien nicht zu trennen sind (beide Zustände tragen zu gleichen Teilen zur Energieverteilung bei) und Bereiche in eine der beiden Linien dominiert. In den letztgenannten Bereichen ist somit eine Unterscheidung in „gerade“ und „ungerade“ mit der in der Abbildung gezeigten prozentualen Wahrscheinlichkeit möglich.

Ein weiterer Aspekt der in einem Experiment berücksichtigt werden muss, ist die Energieunschärfe des Photons, das die Vakanz erzeugt. Ist diese größer als der Abstand der beiden Linien oder wird - wie in dieser Arbeit - eine Photonenenergie gewählt, die größer ist als das Ionisationspotential beider Zustände, so wird im Experiment eine kohärente Überlagerung des g - und des u -Zustandes besetzt:

$$\Psi_{2s} = a_g \Psi_g + a_u \Psi_u \quad (5.9)$$

Diese Kohärenz bleibt prinzipiell während des gesamten Zerfallsprozesses erhalten. Der Interferenzterm der kohärenten Summe beider Zustände wird allerdings mit größerem Energieunterschied zwischen $2^2\Sigma_g^+$ und $2^2\Sigma_u^+$ mehr und mehr unterdrückt. Anschaulich betrachtet springt das System kontinuierlich vom einen zum anderen Zustand, wobei die Frequenz mit der dies geschieht proportional zu $\Delta E_{g/u}/\hbar$ ist. Sobald die mit dieser Frequenz korrespondierende Periode viel kleiner als die Zerfallsdauer ist, ist der Beitrag des Interferenzterms im Mittel null. Die kohärente Besetzung beider Zustände lässt daher trotzdem prinzipiell die getrennte Beobachtung des Zustandes gerader und ungerader Parität zu: Die experimentellen Observablen verhalten sich so, als seien sie durch die inkohärenten Summe beider $2s$ -Lochzustände entstanden.

Aus den bisherigen Überlegungen und Abb. 5.28 lässt sich zusammenfassen, dass die experimentelle Unterscheidung der Besetzung von $2^2\Sigma_g^+$ und $2^2\Sigma_u^+$ - in Grenzen - möglich sein müsste. Eine naheliegende Methode wäre demnach ein Experiment zu konstruieren, bei dem - durch ein sehr gutes Auflösungsvermögen der Photoelektronenenergie - die beiden Zustände anhand der Photolinien getrennt werden. Die hierzu nötige Genauigkeit ist allerdings mit dem hier vorgestellten Experiment nicht erreichbar¹⁸.

Allerdings ist die Energie des Photoelektrons nicht die einzige Observable, die von der Parität des Lochzustandes abhängt. Die in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Winkelverteilungen des Photoelektrons entstehen ebenfalls als Überlagerung des geraden und ungeraden Zustandes. Betrachtet man die in Abb. 5.7,c)+d) gezeigten Resultate, so ist erkennbar, dass Beiträge unterschiedlicher Parität bei jeweils anderen Emissionswinkeln dominieren. Zu sehen ist außerdem, dass diese charakteristischen Winkel nicht relativ zur Dimerachse, sondern relativ zum Polarisationsvektor des linear polarisierten Lichtes auftreten. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 5.29,a) die Winkelverteilung des Photoelektrons im Laborsystem dargestellt. Hierzu wurden die beiden Verteilungen in 5.7,c)+d) gemittelt. Abb. 5.29,b) zeigt den prozentualen Anteil des geraden und des ungerade Zustandes an der Gesamtintensität in Abhängigkeit vom Emissionswinkel. Der Polarisationsvektor der Photonen ist in dieser

¹⁸Es fehlen hierzu tatsächlich mehrere Größenordnungen im Energieauflösungsvermögen.

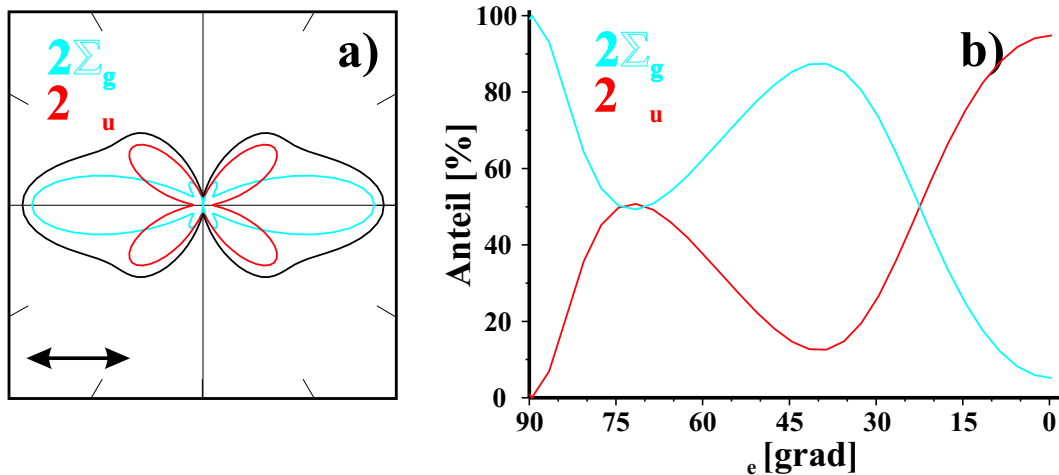


Abbildung 5.29: Links: Theoretisch vorhergesagte Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im Laborsystem [Sem04] mit den Beiträgen aus der Besetzung des $2s$ -Lochzustandes gerader und ungerader Parität. Der Polarisationsvektor des Lichtes liegt horizontal. Das Bild ist durch Mitteln über die in Abb. 5.7,c)+d) gezeigten Verteilungen im molekülfesten Koordinatensystem entstanden.

Darstellung entlang 0° bzw. 180° orientiert. Während der Beitrag des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustandes besonders entlang der Polarisationsachse überwiegt, finden sich im Winkelbereich von ca. 35° bis 55° überwiegend Anteile vom $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand. Bei einem Winkel von 90° entsteht die Winkelverteilung ausschließlich durch den Zustand ungerader Parität, da dort der gerade Zustand per Definition eine Nullstelle besitzt. Allerdings ist die Gesamtintensität für diesen Emissionswinkel entsprechend Abb. 5.29,a) sehr gering.

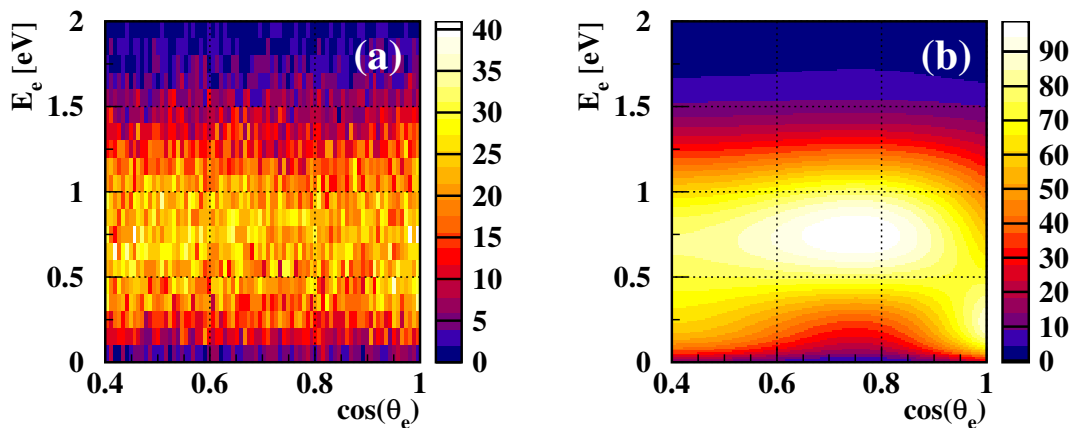


Abbildung 5.30: Energie des ICD-Elektrons E_{ICD} (berechnet gemäß: $E_{ICD} = 5.3 - KER$) in Abhängigkeit vom Kosinus des Emissionswinkels des Photoelektrons im Laborsystem (θ_e). (a) zeigt das experimentelle Resultat, (b) eine Simulation entsprechend der Anteile des $2^2\Sigma_g^+$ und des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustandes aus Abb. 5.29 und der spektralen Verteilung aus Abb. 5.27 (c),(d). Die experimentelle Verteilung ist mit $1/\cos^2(\theta_e)$ gewichtet, um so näherungsweise die Modulation der Gesamtintensität aufgrund der Dipolverteilung der Photoelektronenemission zu unterdrücken.

Betrachtet man nun die Energieverteilung des ICD-Elektrons in Abhängigkeit vom Emissionswinkel des dazugehörigen Photoelektrons, so sollte prinzipiell die Möglichkeit bestehen, dass je nach Winkel das in Abb. 5.27,c) oder in

Abb. 5.27,d) vorhergesagte Spektrum auftritt. Der gerade erwähnte Zusammenhang ist in Abb. 5.30 gezeigt. Dargestellt ist auf der Abszisse der Kosinus des Winkels¹⁹ der Photoelektronenemission im Laborsystem. Auf der Ordinate ist anstatt der Energie des ICD-Elektrons der Wert $E = 5.3 - KER$ aufgetragen, der näherungsweise der ICD-Energie entspricht (s. Kap. 5.1). Dies hat den Vorteil, dass diese Darstellung somit nicht auf die Ereignisse beschränkt ist, in denen alle vier in der Reaktion entstehenden Teilchen gemessen sind. Des Weiteren sind die Daten mit $1/\cos^2\theta_e$ gewichtet um so näherungsweise die Dipolform der Intensitätsabhängigkeit zu kompensieren. Im rechten Teil von Abbildung 5.30 ist der vorhergesagte Anteil der beiden Zwischenzustände an der Gesamtintensität gezeigt. Wie in (a) ist auch hier die Elektronenenergie in Abhängigkeit vom Kosinus des Emissionswinkels aufgetragen, um so einen einfachen Vergleich mit den experimentellen Daten zu ermöglichen. Hierzu wurden die die Energieverteilung für die beiden Zwischenzustände aus Abb. 5.27 (c),(d) extrahiert und für jeden Winkel θ_e mit dem Wert aus Abb. 5.29 (b) gewichtet und addiert.

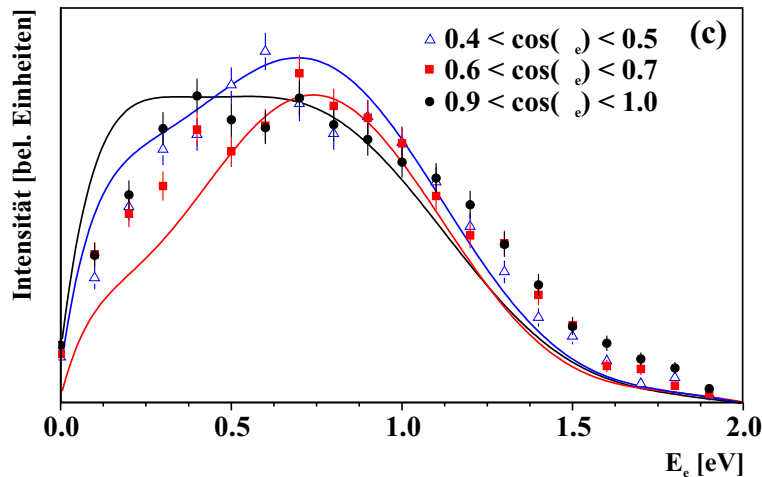


Abbildung 5.31: Das Spektrum der Energie des ICD-Elektrons entsprechend Abb. 5.30 für drei verschiedene Winkelbereiche. Die Linie stellt die theoretische Vorhersage dar (s. Text), die Datenpunkte mit Fehlerbalken das experimentelle Resultat.

Die erhoffte Änderung der Energie E für unterschiedliche Winkel θ_e ist allerdings im experimentellen Ergebnis nicht zu erkennen. Ein Grund hierfür ist sicherlich der zu große statistische Fehler. Um dieses Problem teilweise zu umgehen sind in Abb. 5.31 die simulierten und experimentell bestimmten Verteilungen für drei verschiedene, charakteristische Winkelbereiche aus Abb. 5.30 gezeigt. Selbst in dieser Darstellung ist die durch die Simulation vorhergesagte Winkelabhängigkeit nicht zu erkennen. Allerdings macht bereits Abb. 5.30 (b) deutlich, dass die Unterscheidung der beiden Zwischenzustände in dieser Darstellung schwierig ist. Die dort gezeigte Verteilung be-

¹⁹Hierdurch wird das Raumwinkelelement beim Übergang von Kugelkoordinaten korrekt berücksichtigt und die sonst auftretende Modulation der Gesamtintensität gemäß $\sin\theta_e$ verschwindet.

rücksichtigt nicht, dass die beiden Photolinien überlappen, sondern zeigt das Ergebnis, das man für den Fall einer perfekten Separation der beiden Linien erwartet. In dem Bereich in dem eine Zuordnung zur jeweiligen Linie nicht mehr möglich ist bricht allerdings prinzipiell das gesamte molekulare Bild zusammen: die Beschreibung durch g und u wird bestandlos und auch Unterscheidung der Beiträge in der Photoelektronenwinkelverteilung ist somit nicht mehr möglich²⁰. Es wäre somit denkbar, dass der interatomare Charakter von ICD gerade durch dieses Resultat nochmals unterstrichen wird, da die Wahl der molekularen Basis nicht das gemessene Resultat wiedergibt.

5.7 Weitere Spektren für Photonenenergien von 49.3 eV und 52.8 eV

Neben der Hauptmessung bei einer Photonenenergie von $h\nu = 58.8$ eV wurden zwei weitere Messungen bei $h\nu = 49.3$ eV und $h\nu = 52.8$ eV durchgeführt. Beide Messungen sollen dazu dienen, die bisher gewonnenen Ergebnisse weiter abzusichern und robuster gegen eventuelle systematische Fehler zu machen.

Während die Messung bei etwa 5 eV über der $2s$ -Schwelle lediglich zeigen sollte, dass sich die Verteilungen der ICD-Elektronen nicht ändern - sie sind schließlich nicht von der Energie des Photoelektrons abhängig²¹ - tritt im Falle der Messung bei 49.3 eV ein neues Phänomen auf. Das Photoelektron und das ICD-Elektron sind energetisch nicht mehr unterscheidbar. Im Rahmen der Quantenmechanik bedeutet dies, dass hierdurch prinzipiell weitere Interferenzeffekte auftreten können, die bei den beiden höheren Photonenenergien nicht vorhanden sind. Um solche Erscheinungen allerdings zu beobachten, wäre es nötig gewesen deutlich mehr Ereignisse aufzunehmen als dies im Rahmen der Messzeit, die zur Verfügung stand, möglich war.

5.7.1 Impulse und Energien

In Abb. 5.32 sind die gemessenen Elektronen und Ionenimpulse für die beiden Photonenenergien gezeigt. Auf der rechten Seite sieht man - neben der ICD-Sphere in der Mitte der Verteilung - die je nach Photonenenergie ihre Größe ändernde Impulskugel der Photoelektronen. Die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes verläuft in Abb. 5.32 (b) und (d) horizontal.

²⁰In diesen Bereichen ist eine Interpretation in der Form „Loch wurde am *linken* Neonatom erzeugt,“ und „Loch wurde am *rechten* Neonatom erzeugt“ angemessener. Für einen solchen Fall gäbe es z.B. keinen Grund mehr dafür, dass die Verteilung symmetrisch zum Dimerswerpunkt ausfällt. Die vorhergesagten Beiträge für g und u an der Photoelektronenwinkelverteilung wären somit hinfällig.

²¹Dieser Sachverhalt ist richtig wenn man „Post Collision Interaction“ (PCI), also die Streuung der beiden Elektronen und die Änderung des Dimerpotentials während der Elektrone-nemission, vernachlässigt und wenn das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeit des g - und u -Zwischenzustands für die betrachteten Photonenenergien gleich. Mehr hierzu in Kap. 5.7.3.

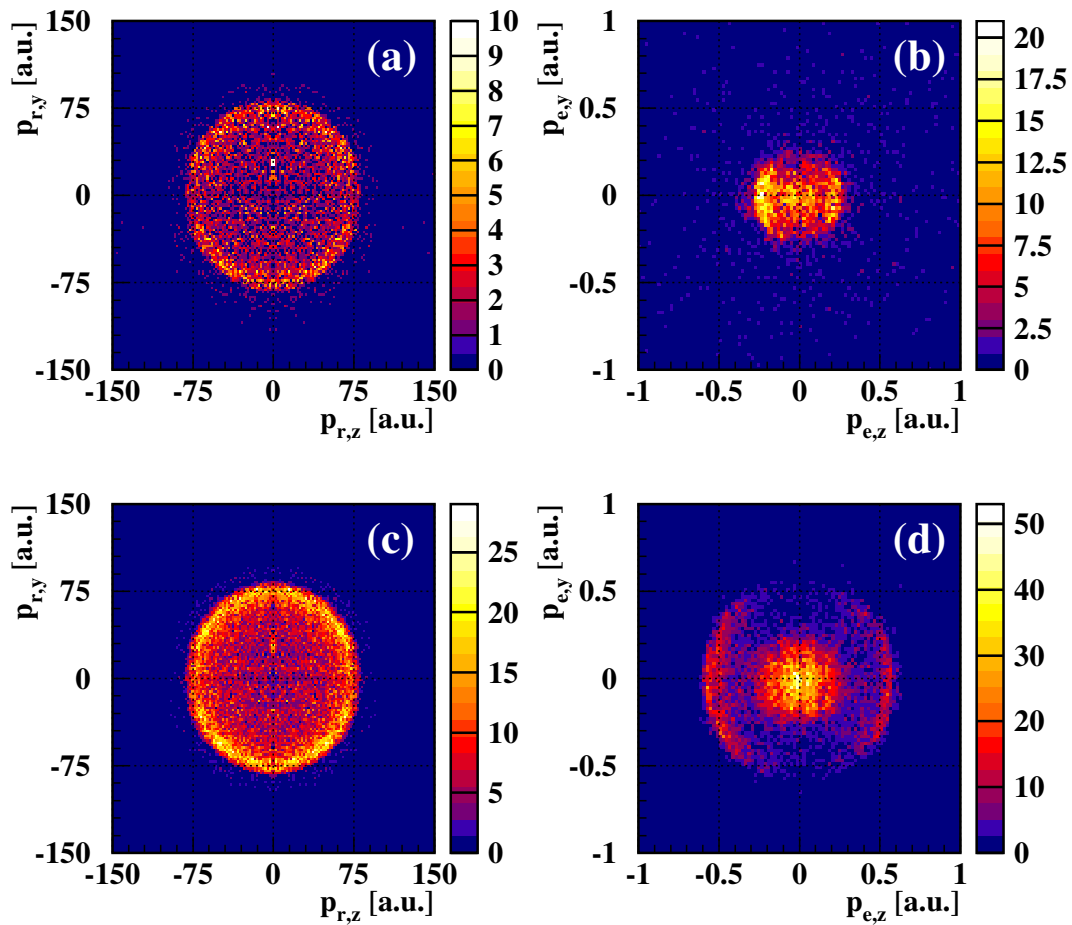


Abbildung 5.32: (a) Relativimpuls der beiden Ionen in x - und y -Richtung, (b) gemessener Elektronenimpuls in x - und z -Richtung bei einer Photonenenergie von $h\nu = 49.3$ eV. (c) und (d) zeigen die gleichen Größen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV.

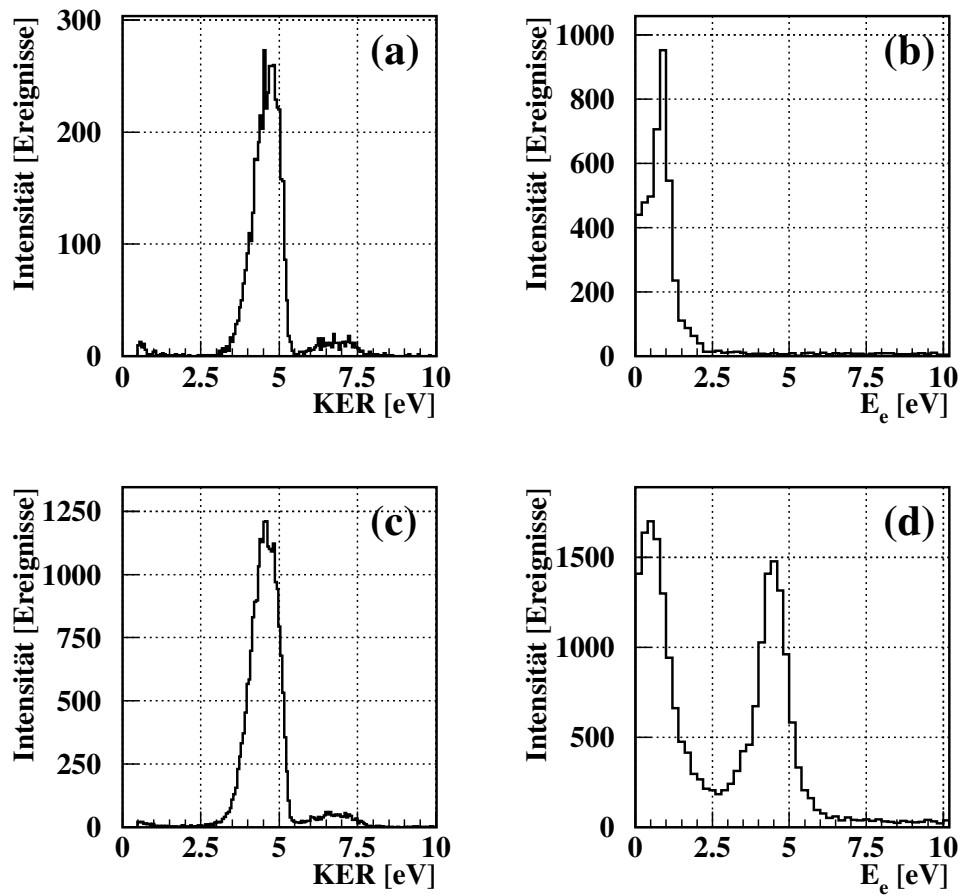


Abbildung 5.33: (a) gemessener Kinetic Energy Release und (b) gemessene Elektronenenergieverteilung nach der $2s$ -Ionisation mit einer Photonenenergie von $h\nu = 49.3$ eV. (c) und (d) zeigen die gleichen Größen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV.

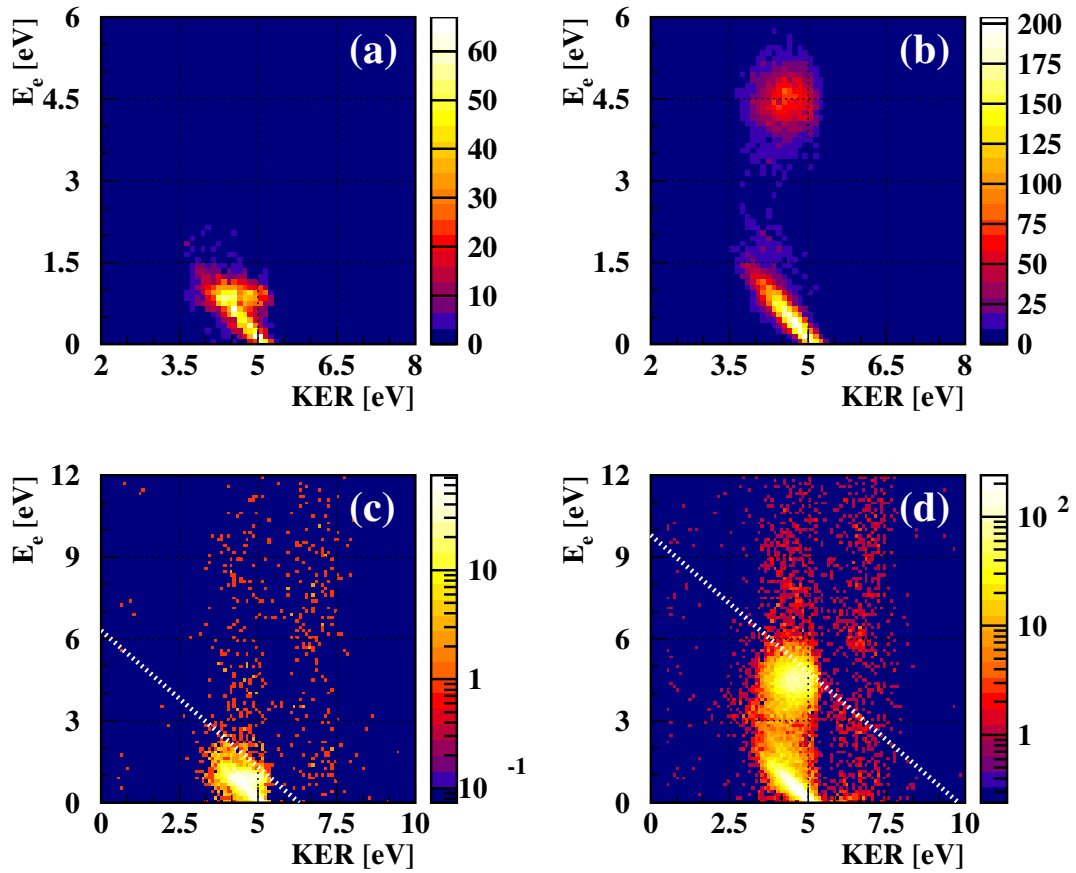


Abbildung 5.34: Gemessene Elektronenenergie in Abhängigkeit vom KER für (a) $h\nu = 49.3$ eV und (b) $h\nu = 52.8$ eV. (In (c) und (d) sind die gleichen Spektren in einer logarithmischen Darstellung aufgetragen. Die weiße Linie zeigt die maximal im Prozess zur Verfügung stehende Energie.

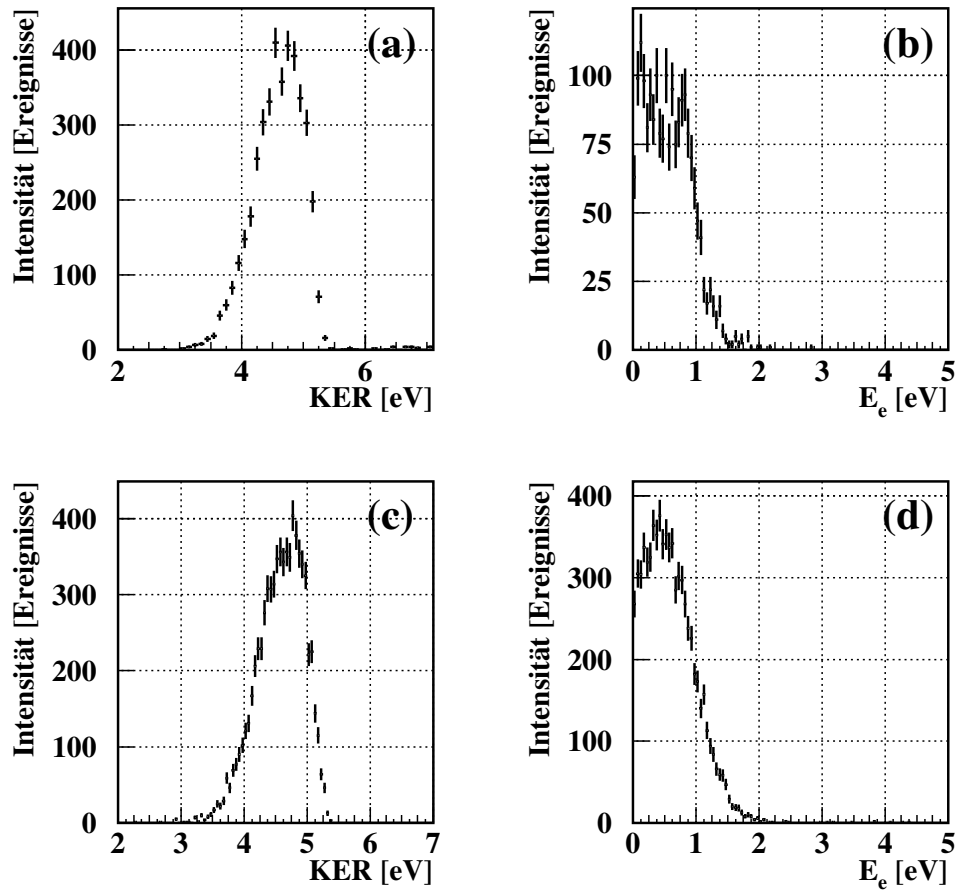


Abbildung 5.35: (a) gemessener Kinetic Energy Release und (b) gemessene Elektronenenergieverteilung nach der $2s$ -Ionisation mit einer Photonenenergie von $h\nu = 49.3$ eV mit der Beschränkung auf $E_e + \text{KER} = 5.3$. (c) und (d) zeigen die gleichen Größen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV.

Dementsprechend ist in beiden Bildern deutlich der Dipolcharakter der Photoelektronenemission zu sehen.

Abbildung 5.33 zeigt den gemessenen KER und die Verteilung der Elektronenenergie für die beiden zusätzlichen Messungen, und in Abb. 5.34 sind die beiden Größen (wie in Abb. 5.4) gegeneinander aufgetragen. In beiden Abbildungen erkennt man, dass die Lage des Photoelektronen-Peaks mit der Photonenenergie variiert, die Lage der ICD-Elektronenverteilung allerdings unverändert bleibt. Um dies im Detail zu betrachten, sind in Abb. 5.35 nochmals der KER und die Elektronenenergie aufgetragen. Hier sind allerdings nur Ereignisse, die als ICD identifiziert wurden dargestellt, so dass ein direkter Vergleich mit Abb. 5.5 möglich ist. Die leichte Peak-Struktur bei $E_e = 0.9$ eV in Abb. 5.35 (b) ist ein Artefakt. Bei dieser Energie ist auch für die Photoelektronen die Bedingung $E_e + \text{KER} = 5.3$ eV erfüllt, so dass dadurch auch diese Ereignisse in der Darstellung erscheinen und so die Überhöhung verursachen.

Zu erkennen ist des Weiteren in der logarithmischen Darstellung [Abb. 5.34 (c),(d)], dass bei einer Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV der angeregte ICD-Kanal, der nach einer Anregung in den $(2s^22p^43p)$ -Satellitenzustand auftritt, gerade noch besetzt werden kann und somit noch schwach bei einem $\text{KER} > 5.5$ eV erkennbar ist. Es zeigt sich außerdem, dass weitere Beiträge bei diesem KER vermutlich zum Teil vom zweiten in Kap. 5.3.2 identifizierten angeregten ICD-Kanal verursacht werden. Da dieser allerdings nur bei einer Photonenenergie $h\nu > 57.0$ eV populiert werden kann, müssen diese Ereignisse sowohl in Abb. 5.34 (c) als auch in Abb. 5.34 (d) eine Folge von höheren Harmonischen der Synchrotronstrahlung sein. In diesem Photonenenergiebereich treten höhere Harmonische mit einem Anteil von etwa 10% bis 20% auf [Hat04b]. Dies erklärt auch, warum in beiden Bildern nur der zu den ICD-Elektronen gehörende Peak leicht sichtbar ist, die korrespondierenden Photoelektronen allerdings nicht auftreten: sie besitzen in diesem Fall eine für diese Darstellung zu große kinetische Energie.

5.7.2 Winkelverteilungen

Für einen Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV ist in Abb. 5.36 die Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im dimerfesten Koordinatensystem dargestellt. Das Dimer liegt horizontal, während die Polarisationsrichtung des Lichtes entsprechend dem Piktogramm variiert. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit Legendre-Polynomen bis $l = 5$. Vergleicht man Abb. 5.36 (a) mit der entsprechenden Verteilung (5.7 (a)) bei der höheren Photonenenergie, so scheinen große Unterschiede vorzuliegen. Es ist allerdings zu vermuten, dass dieser Eindruck zu einem großen Teil durch den in diesem Bild größeren statistischen Fehler und die Anpassung durch die Legendre-Polynome entsteht. Ähnlich ist dies auch in Abb. 5.36 (b). Dort ist der auffälligste Unterschied das

Fehlen der Nullstelle entlang der Dimer-Achse. Auch hier verstärkt die eingezeichnete Anpassungskurve diesen Sachverhalt, so dass seine statistische Relevanz bezweifelt werden kann.

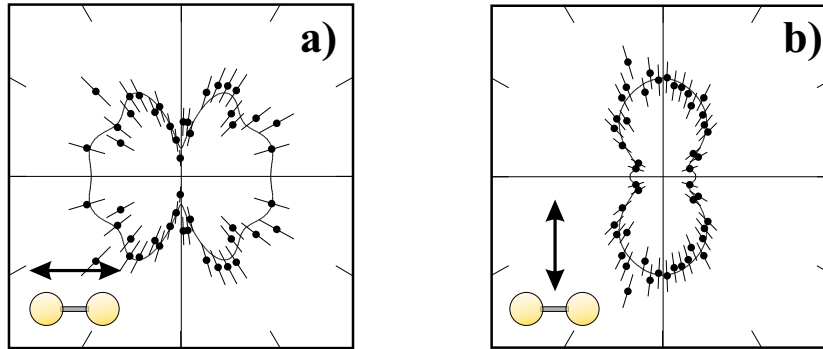


Abbildung 5.36: Die Emissionswinkelverteilung der $2s$ -Photoelektronen im dimerfesten Koordinatensystem für eine Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV. Das Dimer liegt horizontal, die Polarisationsrichtung des Lichtes verläuft (a) parallel und (b) senkrecht dazu. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$.

Die Verteilung der Emissionswinkel der ICD-Elektronen im dimerfesten Koordinatensystem zeigt sich in Abb. 5.37. Bei der Photonenenergie von $h\nu = 49.3$ eV überlappen die Photoelektronen und die ICD-Elektronen energetisch. Um dennoch nur die Winkelverteilung der ICD-Elektronen zu erhalten wurde daher ein schmaler Energiebereich ausgewählt, in dem keine Photoelektronen vorkommen.

5.7.3 Identifikation unterschiedlich großer Beiträge des g - und u -Zwischenzustandes für verschiedene Photonenenergien

Bisher wurde stillschweigend davon ausgegangen, dass im Experiment der Zwischenzustand gerader Parität und ungerader Parität zu gleichen Teilen besetzt wird. Dies ist allerdings nicht von vorne herein klar, sondern ergibt sich aus dem Vergleich mit der Theorie [Sche04b, Sem04]. Prinzipiell hängt

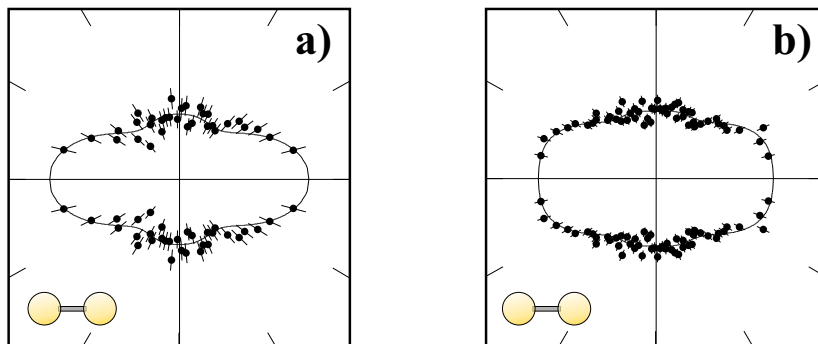


Abbildung 5.37: Gemessene Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons bei einer Photonenenergie von (a) $h\nu = 49.3$ eV und (b) $h\nu = 52.8$ eV. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ dar. Das Dimer liegt in beiden Polardarstellungen horizontal.

die Besetzungswahrscheinlichkeit von ähnlichen Faktoren ab, wie sie für den Charakter der Ionenemissionsrichtung von Bedeutung sind. So kann es z.B. vorkommen, dass eine Shape-Resonanz nur für einen der beiden Kanäle auftritt [Che00]. Ganz allgemein ist, wie Abb. 5.7 (c),(d) zeigt auch das Emissionsmuster des Photoelektrons je nach Parität der Elektronenwelle unterschiedlich, so dass aufgrund von molekularen Streueffekten ebenfalls einer der Kanäle bevorzugt werden kann. Die beiden gerade aufgeführten Beispiele haben gemein, dass sie von der Energie der ionisierenden Photonen abhängen. Eine Variation des Verhältnis von g/u mit der Photonenenergie ist somit oftmals zu beobachten.

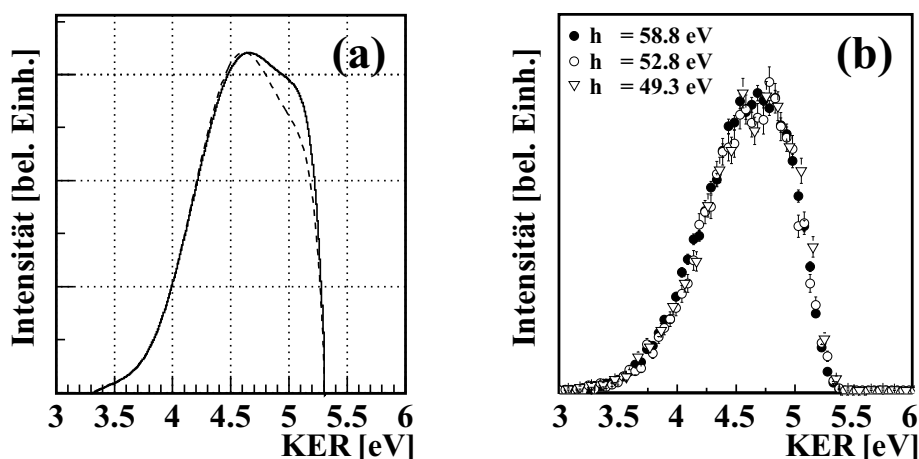


Abbildung 5.38: Links: Vorhergesagte KER-Verteilung nach [Sche04b] für einen Anteil $g/u = 50/50$ (durchgezogene Linie) und $g/u = 60/40$ (gestrichelte Linie). Rechts: Experimentelle Resultate für die drei verschiedenen Photonenenergien $h\nu = 49.3$ eV, $h\nu = 52.8$ eV und $h\nu = 58.8$ eV.

Mit den theoretischen Vorhersagen für die Emissionswinkelverteilung der $2s$ -Photoelektronen von Semenov *et al.* [Sem04] liegt auch das Verhältnis g/u für zwei verschiedene Photoelektronenenergien vor. Bei einer Photoelektronenenergie von 11 eV findet sich gerade das auch in der Theorie von Scheit *et al.* [Sche04b] gefundene Verhältnis von $g/u = 50/50$. 3 eV tiefer, bei einer Energie von $E_e = 8$ eV, beträgt das Verhältnis $g/u = 55/45$.

Im hier vorliegenden Experiment können sich - wie in Kapitel 5.6 bereits anhand der Emissionswinkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons untersucht - die unterschiedlichen Beiträge von g und u in einem unterschiedlichen Spektrum der ICD-Elektronenenergie zeigen. Es bietet sich demnach an, die ICD-Elektronenenergieverteilung für unterschiedliche Photonenenergien im Detail zu vergleichen. Da die Auflösung der Messung allerdings für den KER deutlich besser ist, kommt im Folgenden stattdessen der KER zum Einsatz. Um ein Gefühl dafür zu bekommen, welche Variationen man erwarten kann, ist in Abb. 5.38 (a) die gemäß Abb. 5.27 vorhergesagte Verteilung für die Fälle $g/u = 50/50$ und $g/u = 60/40$ dargestellt. Zu sehen ist, dass sich die Verteilung nur leicht bei einem KER von etwa 5 eV ändert. In Abb. 5.38 (b) ist das

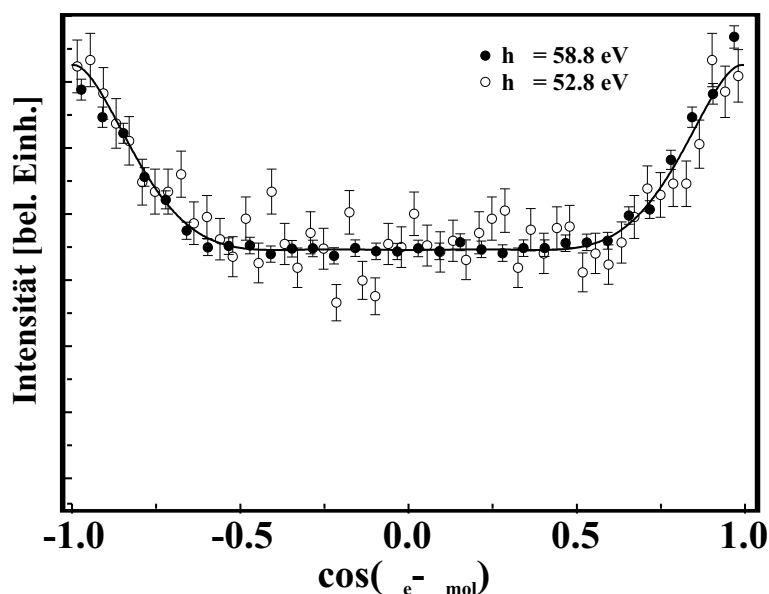


Abbildung 5.39: Die Winkelverteilung des ICD-Elektrons im Bezugssystem des Dimers für $h\nu = 52.8$ eV und $h\nu = 58.8$ eV im Vergleich. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$.

korrespondierende experimentelle Resultat gezeigt. Die KER-Verteilung für die drei unterschiedlichen Photonenenergien $h\nu = 49.3$ eV, $h\nu = 52.8$ eV und $h\nu = 58.8$ eV sind leider absolut identisch.

Die Abbildungen 5.7 (c) und (d) zeigen sehr deutlich wie stark das Interferenzmuster der Photoelektronenwelle nach der Streuung am Dimerpotential von der Parität der Welle abhängt. Eine Hauptursache hierfür ist der zusätzliche Phasenschub von π den die Welle ungerader Parität im Vergleich zur Welle gerader Parität erfährt [Che00]. Es ist demnach zu Vermuten, dass auch für das Emissionsmuster des ICD-Elektrons ähnlich große Unterschiede sichtbar sind, wenn die Anteile gerader und ungerader Parität getrennt betrachtet. Experimentell ist dies zunächst nicht möglich, allerdings lässt sich mit den im letzten Absatz gemachten Erläuterungen auch vermuten, dass sich eventuell kleine Unterschiede in der Winkelverteilung des ICD-Elektrons finden, die von der Photonenenergie abhängen. Um dies im Detail zu überprüfen ist die Winkelverteilung des ICD-Elektrons im dimerfesten Koordinatensystem in Abb. 5.39 für die beiden höheren Photonenenergien dargestellt. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit Legendre-Polynomen bis $l = 5$ und gibt die Winkelverteilung für $h\nu = 58.8$ eV sehr gut wieder. Die Messung bei $h\nu = 52.8$ eV liefert als Resultat die ICD-Elektronenwinkelverteilung mit einem deutlich größeren statistischen Fehler. Wie bereits in Abb. 5.38 (b) ist auch hier keine charakteristische Abweichung erkennbar.

*"It's so safe to play along.
Little soldiers in a row,
falling in and out of love
with something sweet to throw away.
But I want something good to die for,
to make it beautiful to live.
I want a new mistake.
I can go with the flow.
But don't say it doesn't matter anymore,
I can go with the flow."*

J. Homme

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit ist der eindeutige experimentelle Nachweis für die Existenz eines 1997 [Ced97] vorhergesagten, neuartigen Zerfallskanals für Van-der-Waals-gebundene Systeme erbracht worden. Die Untersuchungen wurden an einem Neondimer durchgeführt. Erzeugt man in einem Atom dieses Dimers durch Synchrotronstrahlung eine $2s$ -Vakanz, so wird diese durch ein $2p$ -Elektron aufgefüllt. Die hierbei freiwerdende Energie wird an das zweite Atom des Dimers in Form eines virtuellen Photons übertragen und löst dort ein Elektron aus einer äußeren Schale. Untersucht wurde dieser Zerfall namens „Interatomic Coulombic Decay“ (ICD) durch Koinzidenzimpulsspektroskopie (COLTRIMS) [Doe00, Ull03, Jah04b]. Der Nachweis der Existenz des Effekts erfolgte dadurch, dass die Summe der Energien der Photofragmente - und im Speziellen des ICD-Elektrons und der beiden im Zerfall entstehenden Ne^+ -Ionen - eine Konstante ist. Durch die koinzidente Messung der Impulse, der im Zerfall entstehenden Teilchen, konnte hierdurch ICD eindeutig identifiziert werden. Die Übereinstimmung der gemessenen Energiespektren mit aktuellen theoretischen Vorhersagen [Sche04b, Jah04c] ist exzellent.

Dadurch, dass das Dimer nach dem IC-Zerfall in einer Coulomb-Explosion fragmentiert, konnten des Weiteren Untersuchungen, wie sie in den letzten Jahren an einfachen Molekülen durchgeführt wurden [Web01, Lan02, Jah02, Web03b, Osi03b, Jah04a], auch am Neondimer erfolgen: Durch die Messung der Ausbreitungsrichtung der ionischen Fragmente des Dimers nach der Coulomb-Explosion wird die räumliche Ausrichtung des Dimers zum Zeitpunkt der Photoionisation bestimmt. Die gemessenen Impulse der emittierten Elektronen können dadurch im Bezug zur Dimerachse dargestellt wer-

den. In dieser Arbeit wurden somit Messungen der Winkelverteilung der $2s$ -Photoelektronen und des ICD-Elektrons im laborfesten und auch dimerfesten Bezugssystem vorgestellt und mit vorhandenen theoretischen Vorhersagen verglichen. Die Winkelverteilung des Photoelektrons ähnelt stark der Verteilung, die man nach der Photoionisation eines einzelnen Neonatoms erhält und hat somit fast reinen Dipolcharakter. Die Präsenz des zweiten Atoms des Dimers verursacht nur leichte Modulationen, so dass auch die Änderung der Ausrichtung der Dimerachse im Bezug zur Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichtes nur geringe Auswirkungen hat.

Durch die koinzidente Messung aller vier nach der Photoionisation entstehenden Teilchen konnte außerdem ein weiterer Doppelionisationsmechanismus des Dimers nachgewiesen werden: Ähnlich wie in einzelnen Atomen [Sam90] gibt es auch in Clustern den TS1-Prozess. Hierbei wird ein $2p$ -Elektron aus dem einen Atom des Dimers herausgelöst. Es streut dann an einem $2p$ -Elektron des *anderen* Atoms, das hierdurch ionisiert wird. Diese etwas andere Form des TS1 im Cluster ist also genau wie ICD ein interatomarer Vorgang. Die Summe der Energien der beiden, in diesem Prozess entstehenden Elektronen hat einen festen Wert von $h\nu - 2 \cdot \text{IP}(2p) - \text{KER} = 12 \text{ eV}$, so dass dieser Prozess hierdurch im Experiment gefunden werden konnte. Die gemessenen Zwischenwinkel zwischen den beiden Elektronen zeigen des Weiteren genau die für zwei sich abstoßende Teilchen typische Verteilung einer Gauss-Kurve mit einem Maximum bei 180° .

Da im Falle von interatomarem TS1 die Potentialkurve der Coulomb-Explosion direkt aus dem Grundzustand populiert wird, konnte im Rahmen der „Reflexion Approximation“ die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Abstände der beiden Dimeratome experimentell visualisiert werden. Das Betragsquadrat des Kernanteils der Dimergrundzustandswellenfunktion wurde somit direkt vermessen.

Die Messungen wurden bei drei verschiedenen Photonenenergien durchgeführt, um die Ergebnisse weiter abzusichern und robuster gegen eventuelle systematische Fehler zu machen. Da kein isotopenreines Neongas im Experiment eingesetzt wurde, konnten genauso Ionisations- und ICD-Ereignisse von isotopischen Dimeren ($^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$) beobachtet und ausgewertet werden. Die gemessenen Spektren sind innerhalb der Messtoleranzen identisch zu denen für $^{20}\text{Ne}_2$.

6.2 Ausblick

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen, aber auch mit den seit der Messung durchgeführten Untersuchungen anderer Forschungsgruppen, ist erst ein kleiner Schritt in Bezug auf das Verständnis von Interatomic Coulombic Decay getan. Nach dem momentanen Stand der Forschung ist bewiesen,

dass das Phänomen, so wie vorhergesagt, auftritt und die gute Übereinstimmung der hier vorgestellten Energiespektren mit den berechneten Verteilungen [Sche04b] lässt den Schluss zu, dass auch die in der Theorie angenommenen dynamischen Eigenschaften des Prozesses gut mit der Realität übereinstimmen. Dennoch gibt es auch erste Ansätze und Ideen für zukünftige Experimente die Dauer des Zerfalls (als einfachste dynamische Größe) tatsächlich zu messen. Für große Neon-Cluster ist dies kürzlich geschehen: Durch die Vermessung der Breite der Energieverteilung des $2s$ -Photoelektrons wurde die Zerfallszeit τ berechnet und mit etwa 3 fs für grosse Cluster ($\bar{N} > 100$) angegeben [Öhr04]. Da die vorhergesagte Dauer für ICD in einem Neon-Dimer allerdings bei 85 fs liegt [San01], sind solche Messungen auch mit konventionellen, sehr hochauflösenden Elektronenspektrometern kaum durchführbar: die Linienbreite Γ beträgt in diesem Fall entsprechend $\Gamma = \hbar/\tau$ [May97] nur noch 6.6 meV.

Nachdem allerdings in den letzten Jahren immense Fortschritte in der Lasertechnologie gemacht wurden, bietet sich nun ein neuartige Möglichkeit die Dynamik des Prozesses direkt zu untersuchen. Durch die Erzeugung höherer Harmonischer von sichtbarem Laserlicht [Pro97] können extrem kurze Pulse von einigen hundert Attosekunden Länge erzeugt werden [Dre01]. Die Wellenlänge des Lichtes verringert sich hierbei entsprechend¹, so dass diese kurzen Pulse Photonenenergien von bis zu 100 eV bei immernoch vergleichsweise hohen Intensitäten besitzen. Verzögert man nun gezielt den die höheren Harmonischen erzeugenden Laserblitz niedriger Energie im Bezug zu den Attosekundenlichtpulsen, so hat man ein neuartiges Werkzeug zur Vermessung dynamischer Vorgänge innerhalb der Atom- und Molekülphysik. Sog. „pump and probe“ Experimente können auf einer Zeitskala von Subfemtosekunden durchgeführt werden. Ein erstes, beeindruckendes Beispiel dieser neuartigen Experimentierkunst findet sich mit den Arbeiten von Drescher *et al.* [Dre02]. Mit einem hochenergetischen Attosekundenpuls wurde eine Innerschalenvakanz in Krypton erzeugt. Der hierauf folgende Auger-Zerfall erzeugt ein weiteres Elektron, das das Atom nach einer Zeit von einigen fs verlässt. Im Experiment kann nun durch Variation des Zeitabstandes zwischen dem ionisierenden Puls (dem „pump“-Puls) und dem zweiten Laserpuls (dem „Probe“-Puls) der zeitliche Verlauf des Auger-Zerfalls abgetastet werden. Ist die gewählte Verzögerung kleiner als die Zerfallsdauer des Atoms, so wird das Auger-Elektron erst, nachdem der zweite Puls auftrat, emittiert und bleibt somit von ihm unbeeinflusst. Kommt der zweite Puls allerdings zu einem Zeitpunkt zu dem das Auger-Elektron bereits emittiert ist, kann es zu stimulierter Absorption oder Emission eines Photons kommen. In diesem Fall erscheinen in der Energieverteilung des Auger-Elektrons diskrete

¹Betrachtet man die Zusammenhänge der Fouriertransformation, so ist offensichtlich, dass zum Übergang zu immer kürzeren Pulsen höherenergetische Frequenzanteile nötig sind.

Seitenbänder höherer und niedrigerer Energie. Durch schrittweise Änderung der Verzögerung zwischen den beiden Pulsen kann somit die Zeit experimentell ermittelt werden, zu der die Seitenbänder erscheinen; es kann also direkt der zeitliche Verlauf des Zerfalls beobachtet werden.

Die hier zitierte Arbeit diente ursprünglich dem Beweis, dass diese Sorte von Messungen möglich sind, da die Dauer des K-LL Auger-Zerfalls von Krypton schon länger bekannt ist. Kombiniert man allerdings diese Technik mit einer COLTRIMS-Messung, wie sie hier vorgestellt wurde, so ließe sich die Dauer des IC-Zerfalls im Neondimer - und somit erstmals ein bisher unbekannter Zeitverlauf einer Reaktion - untersuchen. Eine entsprechende Messung in einer Kollaboration mit der im Feld der Erzeugung höherer Harmonischer seit Jahren etablierten Forschungsgruppe um H. Kapteyn und M. Murnane ist bereits in der Planung und kann hoffentlich in naher Zukunft durchgeführt werden.

Nachdem das mögliche Auftreten von ICD ursprünglich aufgrund von theoretischen Arbeiten zu Wasser-Clustern entdeckt wurde [Ced97], wäre auch ein Experiment an Wasserdimeren von Interesse. Einerseits könnten wieder die theoretischen Vorhersagen überprüft werden, andererseits ist Wasser prinzipiell aufgrund seiner Bedeutung für die Existenz von Leben ein lohnendes Objekt für Untersuchungen. Technisch gesehen, lassen sich mit den hier vorgestellten Methoden auch Cluster-Strahlen aus Wasser erzeugen, so dass eine Messung sehr ähnlich zu der hier präsentierten durch die $2s$ -Ionisation des Sauerstoffatoms der Wassermoleküle durchgeführt werden kann. Ein weiterer Aspekt ist, dass wie im Falle von Neon auch bei Wasser durch ICD Elektronen niedriger Energie < 5 eV entstehen. In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass Strahlenschäden in biologischen Systemen besonders durch Elektronen niedriger Energie ausgelöst werden [Han03, Bou00]. Untersuchungen zur Häufigkeit des ICD-Kanals im Vergleich zu anderen Photoreaktionskanälen könnten somit zeigen, ob eventuell auch ICD ein Prozess ist, der zu Strahlenschäden an biologischer Materie unter realen Bedingungen beiträgt.

A. Parameter des Experiments in der Übersicht

Allgemeine Parameter:	
Elektrische Feldstärke (E_1):	5.74 V/cm
Magnetische Feldstärke (B):	7.2 Gauss
$\hat{=}$ Gyrationperiode der Elektronen:	49.2 ns
Abschlußgitter:	70% Transmission, 0.2 mm Maschenweite

Ionenarm des Spektrometers:	
Beschleunigungsstrecke (s_r):	38.5 mm
Abstand Abschlußgitter/MCP:	8 mm
Detektorgröße:	80 mm
Nachbeschleunigungsspannung:	2250 V

Elektronenarm des Spektrometers:	
Beschleunigungsstrecke (s_e):	66 mm
Driftstrecke (s_d):	120 mm
Abstand Abschlußgitter/MCP:	6 mm
Detektorgröße:	80 mm, Hexanode
Nachbeschleunigungsspannung:	300 V

Tabelle A.1: Spektrometerparameter.

Vordruck in der Düse (p_0):	24 bar
Düsentemperatur: (T_0)	300K
Düsendurchmesser:	30 μm
Skimmerdurchmesser:	0.3 mm
Abstand Düse/Skimmerloch (d):	12 mm
Abstand Skimmerloch/Reaktionsort (D):	90 mm
Größe der Reaktionszone: (FWHM gemessen, s. Kapitel 4.3.2)	$2 \times 0.7 \times 0.7 \text{ mm}^3$
Targetflächendichte:	$\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

Pumpleistung:	
Expansionskammer:	2200 l/s
Targetkammer:	960 l/s
Jetdump:	220 l/s

Vakua ($p_0 = 0 \text{ bar}, T_0 = 300\text{K}$):	
Expansionskammer:	$6.0 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$
Targetkammer:	$8.3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$
Jetdump:	$1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$

Vakua ($p_0 = 24 \text{ bar}, T_0 = 300\text{K}$):	
Expansionskammer:	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
Targetkammer:	$2.2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
Jetdump:	$1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

Vakuumanstieg:	
Targetkammer:	$1.3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
Jetdump:	$9.0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$

Tabelle A.2: Kenndaten des Jet- und Vakuumsystems (s. auch [Cza04]) und durchschnittliche Vakua im Betrieb. Die hier angegebenen Druckwerte sind bereits mit dem Korrekturfaktor für Neongas versehen.

Ionendetektor:	10000 Hz
Elektronendetektor:	32000 Hz
Koinzidenzrate (Ionen/Ionen-Koinzidenz):	2000 Hz

Tabelle A.3: Mittlere Detektionsraten.

B. Atomare Einheiten

Um Prozesse auf der Größenskala eines Atoms sinnvoll beschreiben zu können, bietet es sich an, dem Problem angepasste Einheiten zu verwenden. „Atomare Einheiten“ (a.u.) sind durch den Zahlenwert der folgenden Naturkonstanten definiert:

Elementarladung	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{As} = 1$
Elektronenmasse	$m_e = 9.1096 \cdot 10^{-31} \text{kg} = 1$
Planksches Wirkungsquantum	$h = 6.6262 \cdot 10^{-31} \text{kg m}^2/\text{s}^2 = 2\pi$
	$\hbar = h/2\pi = 1$
Vakuumlichtgeschwindigkeit	$c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{m/s} = \alpha^{-1} = 137.036$

Hieraus ergeben sich dann entsprechend die abgeleiteten Größen. Die Umrechnungsfaktoren zum Übergang von SI-Einheiten zu atomaren Einheiten sind im Folgenden für die wichtigsten physikalischen Größen aufgeführt:

Ladung :	$1 \text{ C} = 6.1656 \cdot 10^{18} \text{ a.u.}$
Masse :	$1 \text{ kg} = 1.0978 \cdot 10^{30} \text{ a.u.}$
Drehimpuls :	$1 \text{ kgm}^2/\text{s} = 9.4824 \cdot 10^{30} \text{ a.u.}$
Geschwindigkeit :	$1 \text{ m/s} = 4.5706 \cdot 10^{-7} \text{ a.u.}$
	$1 \text{ a.u.} = 2.1877 \cdot 10^6 \text{ m/s}$
Zeit :	$1 \text{ s} = 4.1311 \cdot 10^{16} \text{ a.u.}$
	$1 \text{ a.u.} = 2.4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
Länge:	$1 \text{ m} = 1.8897 \cdot 10^{10} \text{ a.u.}$
	$1 \text{ a.u.} = 0.5292 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Energie :	$1 \text{ J} = 2.294 \cdot 10^{17} \text{ a.u.}$
	$1 \text{ a.u.} = 4.360 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27.212 \text{ eV}$
Spannung :	$1 \text{ V} = 0.0367 \text{ a.u.}$
	$1 \text{ a.u.} = 27.212 \text{ V}$
Kraft :	$1 \text{ N} = 1.2138 \cdot 10^7 \text{ a.u.}$
	$1 \text{ a.u.} = 8.2388 \cdot 10^{-8} \text{ N}$
Elektrische Feldstärke:	$1 \text{ V/m} = 8.05 \cdot 10^{-5} \text{ a.u.}$

Weitere, abgeleitete Größen in atomaren Einheiten:

Influenzkonstante :	$\epsilon_0 = 1/4\pi \text{ a.u.}$
Ruhemasse des Protons :	$m_p = 1836.15 \text{ a.u.}$
Bohrscher Radius :	$r_B = 1 \text{ a.u.}$

C. Erzeugung von Clustern verschiedener Edelgase

Die mittlere Clustergröße hängt, wie in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben, nicht nur von den Düsenparametern (Druck p_0 und Temperatur T_0) ab, sondern auch von jeweiligen Edelgas. Dies spiegelt sich in Gleichung 3.7 in Form der Konstante K wieder, die je nach Gasart unterschiedlich ist. Die Werte von K für alle Edelgase sind in Tabelle C.1 angegeben. Des Weiteren finden sich im Anschluss die Werte für Γ^* in Abhängigkeit von p_0 und T_0 für eine Düse mit $30 \mu\text{m}$ Durchmesser in grafischer Darstellung. Bild (a) zeigt Γ^* , in (b) ist die daraus resultierende mittlere Clustergröße \bar{N} dargestellt.

Gas	He	Ne	Ar	Kr	Xe
K	3.85	185	1650	2890	5500
$T_S[\text{K}]$	4	27	88	121	166

Tabelle C.1: Die Werte von K aus Gleichung 3.7 für die verschiedenen Edelgase (aus [Wör89]) und ihre Siedetemperatur T_S in Kelvin.

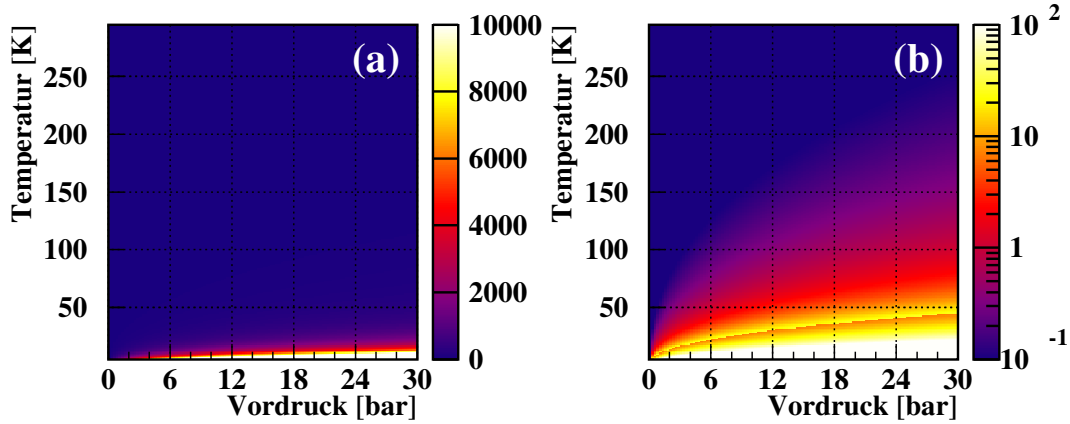


Abbildung C.1: Helium. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Heliumgases vor der Expansion.

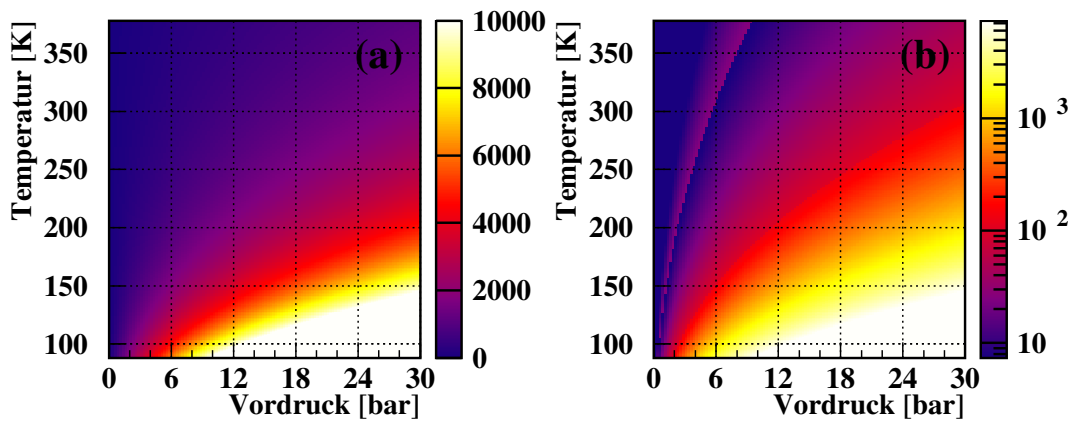


Abbildung C.2: Argon. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Argongases vor der Expansion.

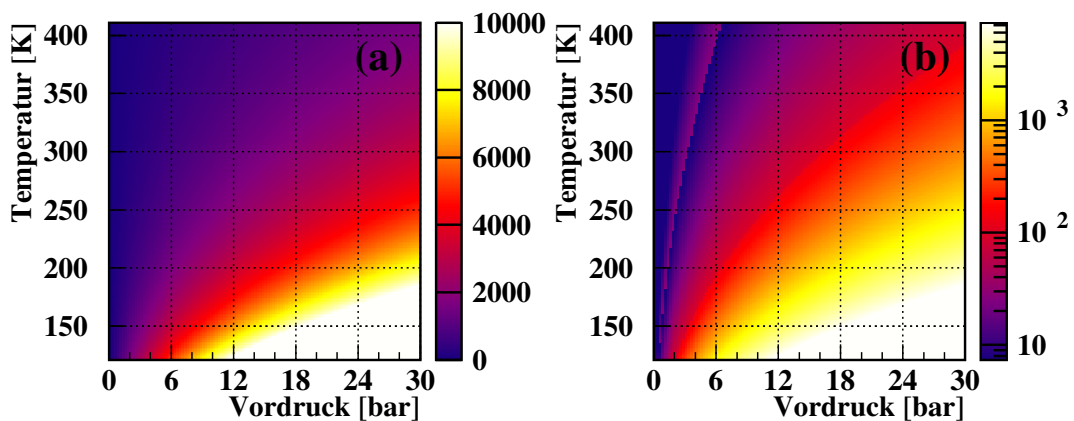


Abbildung C.3: Krypton. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Kryptongases vor der Expansion.

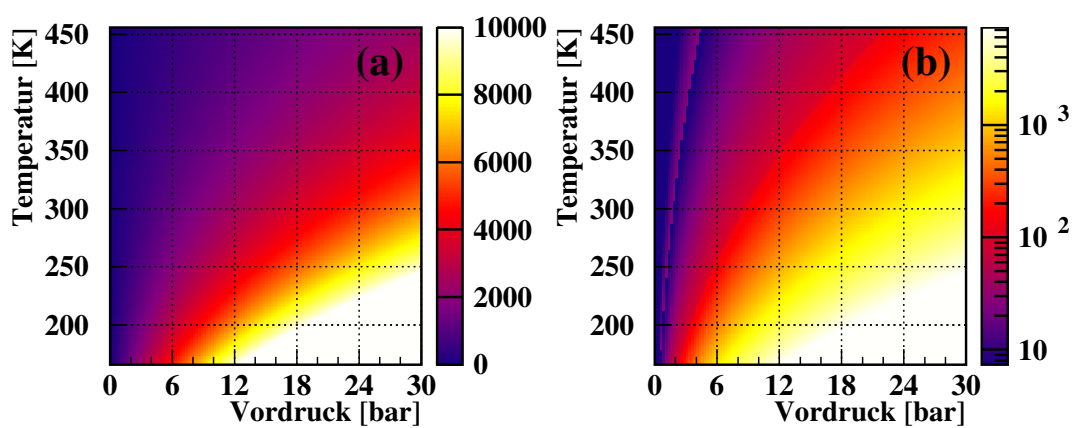


Abbildung C.4: Xenon. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Xenongases vor der Expansion.

D. Relativimpulse

Der Relativimpuls der Fragmente eines in einer Coulomb-Explosion auseinanderbrechenden diatomaren Moleküls ist gegeben durch die Differenz der Impulse der beiden Fragmente \vec{p}_1 und \vec{p}_2 :

$$\vec{p}_{rel} = \frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2} \quad (\text{D.1})$$

Im Schwerpunktssystem des Aufbruchs oder auch für den Fall, dass der Schwerpunktsimpuls der Fragmente null ist, gilt der allgemeinere Zusammenhang:

$$\vec{p}_{rel} = c_1 \vec{p}_1 - c_2 \vec{p}_2 \quad (\text{D.2})$$

Für die beiden Faktoren c_1 und c_2 muss hierbei gelten, dass $c_1 + c_2 = 1$ ist. Um diesen Zusammenhang zu erhalten wurde Gl. 4.28 benutzt.

Der Übergang in das Schwerpunktssystem geschieht, indem der jeweilige Anteil des Schwerpunktsimpulses von den Einzelimpulsen abgezogen wird, wobei hierbei das Vorzeichen gemäß Gl. D.1 berücksichtigt werden muss:

$$\vec{p}_{cm,1} = \vec{p}_1 - m_1 V_{cm} \quad (\text{D.3})$$

$$\vec{p}_{cm,2} = \vec{p}_2 + m_2 V_{cm} \quad (\text{D.4})$$

Um nun den Einfluss des Reaktionsortes zu minimieren wählt man für c_1 und c_2 die folgenden Ausdrücke:

$$c_1 = \frac{m_2 t_1}{m_1 t_2 + m_2 t_1} \quad (\text{D.5})$$

$$c_2 = \frac{m_1 t_2}{m_1 t_2 + m_2 t_1} \quad (\text{D.6})$$

Und erhält nach dem Einsetzen die in Kapitel 4.3.1 gezeigte Form.

Ist das Ziel hingegen den Relativimpuls unabhängig von einem vorhandenen Schwerpunktsimpuls zu machen, so wählt man für c_1 und c_2 :

$$c_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{D.7})$$

$$c_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (\text{D.8})$$

E. Bestimmung der Experimentparameter während der Analyse

Im Folgenden wird kurz gezeigt, welche Schritte nötig sind um die Parameter des COLTRIMS Spektrometers wie z.B. die Stärke des E-Feldes und des B-Feldes und die Lage der absoluten Nullpunkte aus den gemessenen Daten zu erhalten und welche Reihenfolge sich hierbei in den letzten Jahre bewährt hat.

Zusätzlich zur eigentlichen Hauptmessung empfiehlt es sich einige Eichmessungen zu unternehmen, da diese die spätere Auswertung der Daten drastisch vereinfachen. So ist es sehr hilfreich sog. „Wiggle-Runs“¹ aufzunehmen. Hierzu wird das elektrische Feld in mehreren Schritten so verstellt, dass die Flugzeitverteilung der in der Reaktion entstehenden Elektronen im Bereich der durch das Magnetfeld verursachten Knotenpunkte der Radius/Flugzeitverteilung (vergl. Kap. 3.3.2) liegt. Je nach Spektrometergeometrie sollte versucht werden in einzelnen Messungen die ersten drei Knoten sichtbar zu machen, obwohl prinzipiell natürlich zwei Knotenpunkte zur Bestimmung der Parameter in der Datenanalyse ausreichen.

Des Weiteren hat es sich bewährt, eine kurze Messung mit Kohlenmonoxid oder Stickstoff² durchzuführen. Hierbei wird eine Photonenenergie > 296 eV (bzw. > 409 eV respektive) gewählt, und somit ein K-Elektron

¹Der Begriff „Wiggle“ hat sich über Jahre eingebürgert. „Wiggle“ ist das englische Wort für „Wickel“ und bezieht sich auf die durch die Zykloidenbahn der Elektronen verursachte Struktur, die man in einem Histogramm, in dem man die Flugzeit gegen den Abstand des Auftreffortes von der Detektormitte entsteht, sieht.

²Prinzipiell ist Kohlenmonoxid zu bevorzugen, da die nötige Photonenenergie geringer ist und durch die unterschiedliche Masse von Kohlenstoff und Sauerstoff eine PIPICO-Verteilung entsteht, die mehr Struktur besitzt als die von Stickstoff. Allerdings ist aufgrund

aus dem Molekül herausgelöst. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Auger-Zerfallskanälen sorgen in beiden Fällen für charakteristische Linien in der „PIPICO“-Verteilung (s. Kap. 4.3.3).

Zur Datenanalyse: Nachdem die Auftrefforte und die Flugzeiten der Ereignisse rekonstruiert sind [Cza01], empfiehlt es sich in einem ersten Schritte das Magnetfeld B , das während der Messung angelegt war und den absoluten Zeitnullpunkt t_0 zu bestimmen. Hierzu liest man aus den „Wiggle-Runs“ den zeitlichen Abstand t_{zyk} zwischen den Knoten ab. Die magnetische Feldstärke ist dann gegeben durch:

$$B = 2\pi \frac{m_e}{e \cdot t_{zyk}} \quad (\text{E.1})$$

Der absolute Zeitnullpunkt, also der Zeitpunkt zu dem der Lichtblitz des Synchrotrons das Target getroffen hat, lässt sich durch Interpolation der Knoten finden. Von der gemessenen Zeit zu der der erste Knoten im Spektrum erscheint, wird die Gyrationperiode t_{zyk} abgezogen, so dass man hierdurch den zeitlichen Offset zwischen Lichtblitz und Bunchmarker-Signal erhält.

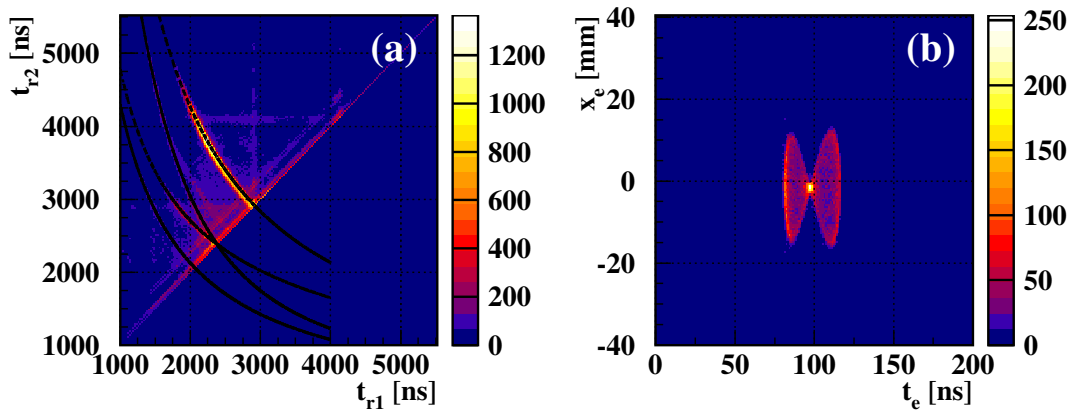


Abbildung E.1: Links: PIPICO-Verteilung mit eingezeichneten Linien gemäß Gl. 4.44 für die unterschiedlichen Auger-Zerfallskanäle. Rechts: Eichspektrum („Wiggle-Run“) zur Bestimmung von B und t_0 .

Nachdem der absolute Zeitnullpunkt bekannt ist, kennt man nun auch die absoluten Ionenflugzeiten. Durch den Vergleich des PIPICO-Spektrums mit den gemäß Gl. 4.44 vorhergesagten Linien der verschiedenen Auger-Zerfallskanäle lässt sich sehr exakt das im Experiment verwendete elektrische Feld bestimmen. Hierzu werden die vorhergesagten Linien über die Daten gelegt, so wie dies in Abb. E.1 (b) zu sehen ist, und das E -Feld so lange leicht variiert, bis eine sehr gute Übereinstimmung aller Linien mit den Datenpunkten erreicht ist.

seiner toxischen Eigenschaften der Einsatz von CO an vielen Synchrotronanlagen nur mit zusätzlichen Sicherheitsvorkehrungen erlaubt.

Mit diesen Parametern lassen sich nun die Impulse und somit auch die Energien der Ionen und Elektron berechnen. Oftmals kommt es in der Messung vor, dass der Mittelpunkt des Delaylinedetektors nicht mit der (x, y) -Koordinate des Targetvolumens übereinstimmt, oder das magnetische Feld nicht perfekt parallel zur Spektrometerachse ausgerichtet ist. In beiden Fällen muss der wirkliche Mittelpunkt der Impulsverteilung gefunden werden. Hierzu berechnet man den polaren und azimuthalen Emissionswinkel der Teilchen im Bezug zur Spektrometerachse und trägt diese gegen die gemessene Energie auf. Eine im Energiespektrum auftretende Peakstruktur erscheint in dieser Darstellung als horizontale Linie. Ist die gemessene Impulsugel aufgrund eines Offsets in der Ortsmessung verschoben, so erhöht bzw. sich erniedrigt die aus ihr berechnete Energie je nach Emissionswinkel. Durch leichte Veränderung der Nullpunkte lässt sich somit an dieser Darstellung sehr genau der Mittelpunkt der Impulsverteilung finden.

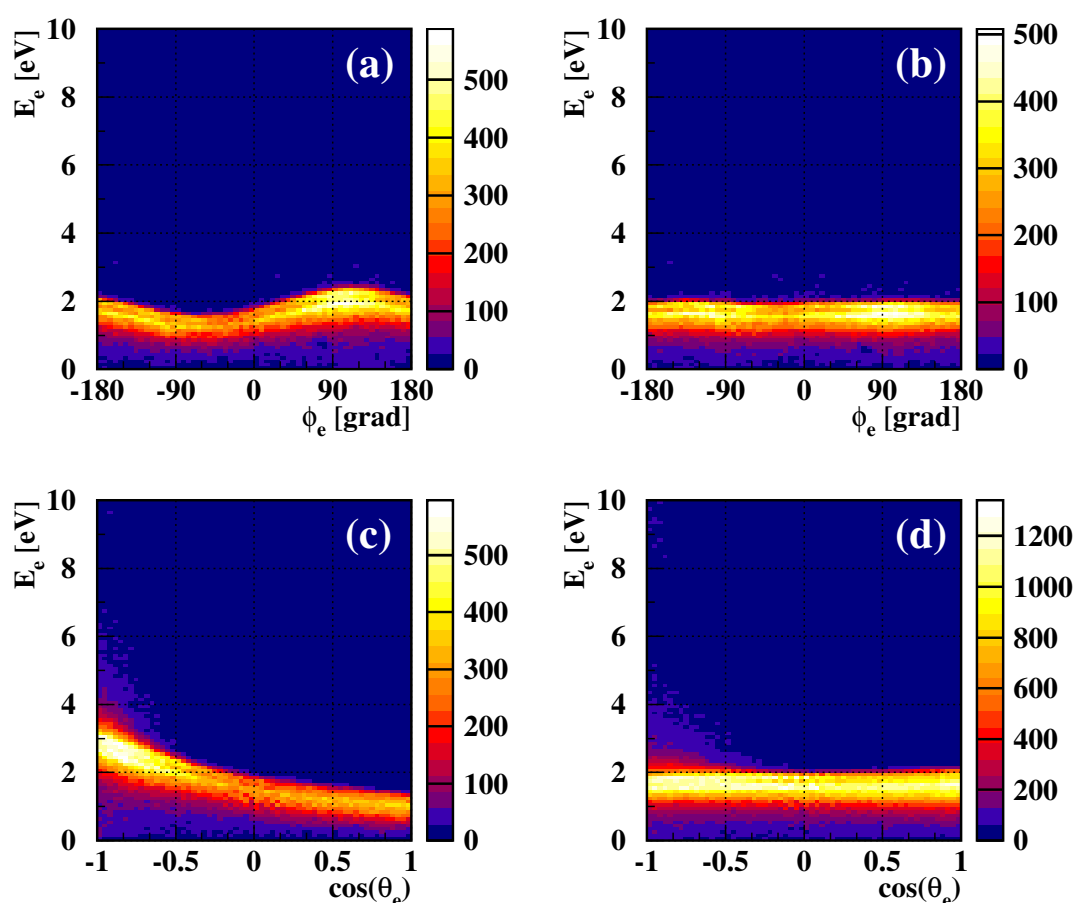


Abbildung E.2: Beispiel für die Bestimmung des Mittelpunkts der Elektronenimpulsugel. In allen Bildern ist die Elektronenenergie in Abhängigkeit vom Polar- und Azimuthalwinkel aufgetragen. Auf der linken Seite sind die Nullpunkte in Ortsrichtung (oben) und Flugzeitrichtung (unten) noch nicht richtig justiert, die Elektronenenergie ändert sich in Abhängigkeit vom Emissionswinkel. Auf der rechten Seite sind die gleichen Verteilungen nach der Anpassung der Nullpunkte dargestellt.

Literatur

- [Ada03] J. Adachi, K. Hosaka, S. Furuya, K. Soejima, M. Takahashi, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov. *Phys. Rev. Lett.*, 91:163001, 2003.
- [Aug25] P. Auger. *J. Phys. Radium*, 6:205, 1925.
- [Ave04] V. Averbukh, I. B. Müller, and L. S. Cederbaum *Phys. Rev. Lett.*, 93:263002, 2004.
- [Bec86] U. Becker, R. Holzfel, H. B. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak, and R. Wehlitz. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1120, 1986.
- [Bet90] Bethge/Gruber, *Physik der Atome und Moleküle*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [Bou00] Boudaiffa B., Cloutier P., Hunting D., Huels M. A., and Sanche L. *SCIENCE*, 287:1658, 2000.
- [Brä97] H. Bräuning, R. Dörner, C.L. Cocke, M.H. Prior, B. Krässig, A. Bräuning-Demian, K. Carnes, S. Dreuil, V. Mergel, P. Richard, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking. *J. Phys.*, B30:L649, 1997.
- [Brä98] H. Bräuning, R. Dörner, C.L. Cocke, M.H. Prior, B. Krässig, A.S. Kheifets, I. Bray, A. Bräuning-Demian, K. Carnes, S. Dreuil, V. Mergel, P. Richard, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking. *J. Phys.*, B31:5149, 1998.
- [Bru02] L. W. Bruch, W. Schöllkopf, and J. P. Tormnies. *J. Chem. Phys.*, 117:1544, 2002.
- [Buc96] U. Buck, and R. Krohne. *J. Chem. Phys.*, 105:5408, 1996.
- [Bun60] D. L. Bunker. *J. Chem. Phys.*, 32:1001, 1960.
- [Bur04] <http://www.burle.com>
- [Ced97] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli. *Phys. Rev. Lett.*, 79:4778, 1997.
- [Ced05] L. S. Cederbaum, persönliche Mitteilung, 2005.
- [Che00] N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Motoki, and A. Yagishita. *Phys. Rev. Lett.*, 84:250, 2000.
- [Cho94] H. C. Choi, R. M. Rao, A. G. Mihill, S. Kakar, E. D. Poliakov, K. Wang, and V. McKoy. *Phys. Rev. Lett.*, 72:44, 1994.

- [Cod76] K. Codling, R. G. Houlgate, J. B. West, and P. R. Woodruff. *J. Phys.*, B9:L83–L86, 1976.
- [Coo93] J. W. Cooper. *Phys. Rev.*, A47:1841, 1993.
- [Cor85] N. Correia, A. Flores-Riveros, H. Ågren, K. Helenelund, L. Asplund, and U. Gelius. *J. Chem. Phys.*, 83:2035, 1985.
- [Cyb99] S. M. Cybulski and R. R. Toczyłowski. *J. Chem. Phys.*, 111:10520, 1999.
- [Cza01] A. Czasch, RESORT64, <http://www.roentdek.com>, 2001.
- [Cza02] A. Czasch, persönliche Mitteilung, 2002.
- [Cza04] A. Czasch, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2004.
- [Deh79] J.L. Dehmer, D. Dill, and S. Wallace. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1005, 1979.
- [DeF04] A. De Fanis, N. Saito, K. Okada, M. Machida, I. Koyano, A. Cassimi, R. Dörner, A. A. Pavlychev, and K. Ueda. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 137:265–269, 2004.
- [Dem03] W. Demtröder, *Molekülphysik*, Oldenbourg Verlag, München, 2003.
- [Doe98] R. Dörner, H. Bräuning, J. Feagin, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, T. Vogt, H. Khemliche, M. H. Prior, J. Ullrich, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking. *Phys. Rev.*, A57:1074, 1998.
- [Doe00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking. *Physics Reports*, 330:96–192, 2000.
- [Dre01] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum, and F. Krausz *Nature*, 219:1923–1927, 2001.
- [Dre02] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, F. Krausz *Nature*, 419:803–807, 2002.
- [Ebe87a] W. Eberhardt, E. W. Plummer, I. W. Lyo, R. Carr, and W. K. Ford. *Phys. Rev. Lett.*, 58:207, 1987.
- [Ebe87b] W. Eberhardt. *Phys. Scr.*, T17:28, 1987.
- [Fou04] L. Foucar, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2003.
- [Ger05] K. H. Gericke *et al.*, <http://www.tu-bs.de/institute/pci/aggericke>.
- [Gol92] A. V. Golovin, N. A. Cherepkov, and V. V. Kuznetsov. *Zeitschrift für Physik*, D24:371, 1992.
- [Gre89] W. Greiner, *Quantenmechanik Teil 1*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 1992.
- [Gre93] W. Greiner, *Quantentheorie - Spezielle Kapitel*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 1993.
- [Gri04] R. E. Grisenti, persönliche Mitteilung, 2004.

- [Hag72] O. F. Hagen, and W. Obert. *J. Chem. Phys.*, 56:1793, 1972.
- [Hag81] O. F. Hagen. *Surf. Sci.*, 106:101, 1981.
- [Hag92] O. F. Hagen. *Rev. Sci. Inst.*, 63:2374, 1992.
- [Han03] Hanel G., Gstir B., Denifl S., Scheier P., Probst M., Farizon B., Farizon M., Illenberger E., and Mark T. D. *Phys. Rev. Lett.*, 90:188104, 2003.
- [Hat99] M. Hattass, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 1999.
- [Hat04a] M. Hattass, T. Jalowy, A. Czasch, Th. Weber, T. Jahnke, S. Schössler, L. Ph. Schmidt, O. Jagutzki, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking. *Rev. Sci. Inst.*, 75:2373, 2002.
- [Hat04b] M. Hattass, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2004.
- [Hat76] G. J. Hatton. *Phys. Rev.*, A14:901, 1976.
- [Hei97] F. Heiser, O. Geßner, J. Viefhaus, K. Wieliczek, R. Hentges, and U. Becker. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2435, 1997.
- [Hem95] O. Hemmers, S. B. Whitfield, N. Berrah, R. Wehlitz, and U. Becker. *J. Phys.*, B28:L693, 1995.
- [Her01] U. Hergenhahn, A. Kolmakov, M. Riedler, A. R. B. de Castro, O. Löffken, and T. Möller. *Chem. Phys. Lett.*, 352:235–241, 2001.
- [Her04] U. Hergenhahn. *J. Phys.*, B37:R89–R135, 2004.
- [Hik00] Y. Hikosaka and J. H. D. Eland. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:4663, 2000.
- [Hoh02] O. Hohn, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2002.
- [Hot69] H. Hotop and A. Niehaus. *Z. Phys.*, 228:68, 1969.
- [Ito96] K. Ito, R. I. Hall, and M. Ukai. *J. Chem. Phys.*, 104:8449, 1996.
- [Ito00] K. Ito, J. Adachi, Y. Hikosaka, S. Motoki, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev, and N. A. Cherepkov. *Phys. Rev. Lett.*, 85:46, 2000.
- [Jag94] O. Jagutzki, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 1994.
- [Jag02a] O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Spillmann, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, 477:244-249, 2002.
- [Jag02b] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dörner, M. Hattass, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, and G. D. W. Smith. *IEEE Transact. on Nucl. Science*, 49:2477, 2002.

- [Jah02] T. Jahnke, Th. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Diez Muino, D. Rolles, F. J. Garcia de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S.K. Semenov, N.A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 88:073002, 2002.
- [Jah03a] T. Jahnke, Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, M. Schöffler, E. Ahrenholz, T. Young, M. H. Prior, L. Foucar, C. L. Cocke, T. Osipov, A. De Fanis, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *IKF Jahresbericht*, 2003.
- [Jah03b] T. Jahnke, L. Foucar, J. Titze, R. Wallauer, T. Osipov, E. Benis, A. Alnaser, O. Jagutzki, W. Arnold, L. Schmidt, A. Czasch, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *IKF Jahresbericht*, 2003.
- [Jah04a] T. Jahnke, L. Foucar, J. Titze, R. Wallauer, T. Osipov, E. Benis, A. Alnaser, O. Jagutzki, W. Arnold, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, L. Schmidt, A. Czasch, A. Staudte, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 93:083002, 2004.
- [Jah04b] T. Jahnke, Th. Weber, T. Osipov, A. L. Landers, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 73:229–238, 2004.
- [Jah04c] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käs, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhan, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 93:163401, 2004.
- [Jel86] R. J. Jelitto, *Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*, AULA Verlag, Wiesbaden, 1986.
- [Jel88] R. J. Jelitto, *Theoretische Physik 5: Quantenmechanik II*, AULA Verlag, Wiesbaden, 1988.
- [Jel88] R. J. Jelitto, *Theoretische Physik 4: Quantenmechanik I*, AULA Verlag, Wiesbaden, 1994.
- [Kat65] K. Katsuura. *J. Chem. Phys.*, 42:3771, 1965.
- [Ker00] T. Kerkau, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2000.
- [Kna02] A. Knapp, A. Kheifets, I. Bray, Th. Weber, A. L. Landers, S. Schössler, T. Jahnke, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Ph. Schmidt, T. Osipov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 89:033004, 2002.
- [Knu77] E. L. Knuth. *J. Chem. Phys.*, 66:3515, 1977.
- [Krä95] B. Krässig, M. Jung, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth, and L. Young. *Phys. Rev. Lett.*, 75:4736, 1995. v
- [Kre05] K. Kreidi, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2005.

- [Kut94] G. Kutluk, T. Takaku, M. Kanno, T. Nagata, E. Shigemasa, A. Yagishita, and F. Koike *J. Phys.*, B27:5637–5646, 1994.
- [Kuz96] V. V. Kuznetsov and N. A. Cherepkov. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 79:437, 1996.
- [Laf00] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Doweck. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5987, 2000.
- [Lan02] A.L. Landers, Th. Weber, I. Ali, A. Cassimi, M. Hattass, O. Jagutzki, A. Nauert, T. Osipov, A. Staudte, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 87:013002, 2001.
- [Leb02] D. Doweck, M. Lebech, and J. C. Houver. *Rev. Sci. Instr.*, 73:1866–1874, 2002.
- [Lun96] M. Lundqvist, D. Edvardsson, P. Baltzer, and B. Wanneberg *J. Phys.*, B29:1489, 1996.
- [Mar03] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenbahn, and T. Möller. *Phys. Rev. Lett.*, 93:203401, 2003.
- [Man78] S. T. Manson and D. Dill, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, Academic, New York, 1978.
- [Mat75] J. A. D. Matthew and Y. Komninos. *Surf. Sci.*, 63:716, 1975.
- [May97] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1997.
- [Mer98] V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, K. Ullmann-Pfleger, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 502:171, 1998.
- [Mil77] W. H. Miller and H. Morgner. *J. Chem. Phys.*, 67:4923, 1977.
- [Mod71] W. E. Moddemann, T. A. Carlson, M. O. Krause, B. P. Pullen, W. E. Bull, and G. K. Schweitzer. *J. Chem. Phys.*, 55:2317, 1971.
- [Moi01] N. Moiseyev, R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, 114:7351, 2001.
- [Mos96] R. Moshhammer, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking. *Nucl. Instr. Meth.*, B 108:425, 1996.
- [Mot02] S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov. *Phys. Rev. Lett.*, 88:063003, 2002.
- [Nis04] <http://webbook.nist.gov>
- [Öhr04] G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenbahn, S. Svensson, and O. Björneholm *Phys. Rev. Lett.*, 93:203401, 2004.
- [Osi03a] T. Osipov, C. L. Cocke, M. H. Prior, T. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, and A. Landers. *Phys. Rev. Lett.*, 90:233002, 2003.
- [Osi03b] T. Osipov, Dissertation, Kansas State University, 2003.

- [Pav99] A. A. Pavlychev. *J. Phys.*, **B32**:2077, 1999.
- [Pen27] F. M. Penning. *Naturwissenschaften*, **15**:818, 1927.
- [Pro97] M. Protopapas, C. H. Keitel, and P. L. Knight *Rep. Prog. Phys.*, **60**:389-486, 1997.
- [Roe] <http://www.roentdek.com>
- [Roe04] [http://www.roentdek.com/mitte/doppel/links/fuer_manu/detect_manuals/HexAnodeAddOn%20\(6.2.82.4\).pdf](http://www.roentdek.com/mitte/doppel/links/fuer_manu/detect_manuals/HexAnodeAddOn%20(6.2.82.4).pdf)
- [Rüh03] E. Rühl. *J. Mass Spec.*, **229**:117–142, 2003.
- [Sam90] J. Samson. *Phys. Rev. Lett.*, **65**:2861, 1990.
- [San99] I. Sánchez, and F. Martín. *Phys. Rev.*, **A60**:2200, 1999.
- [San00] R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum, and N. Moiseyev. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:4490, 2000.
- [San01] R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum. *Phys. Rev.*, **B64**:245104, 2001.
- [San02] R. Santra and L. S. Cederbaum. *Phys. Rep.*, **368**:1–117, 2002.
- [San03] R. Santra and L. S. Cederbaum. *Phys. Rev. Lett.*, **90**:153401, 2003.
- [Sche03] S. Scheit, L. S. Cederbaum, and H.-D. Meyer. *J. Chem. Phys.*, **118**:2092, 2003.
- [Sche04] S. Scheit, persönliche Mitteilung, 2004.
- [Sche04b] S. Scheit, V. Averbukh, H.-D. Meyer, N. Moiseyev, R. Santra, T. Sommerfeld, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum *J. Chem. Phys.*, **121**:8393, 2004.
- [Schi83] J. Schirmer, L. S. Cederbaum, and O. Walter. *J. Chem. Phys.*, **28**:1237, 1983.
- [Schm92] V. Schmidt. *Rep. Prog. Phys.*, **55**:1483, 1992.
- [Schm97] V. Schmidt, *Electron Spectroscopy of Atoms using Synchrotron Radiation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [Schm00] L. Ph. H. Schmidt, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2000.
- [Schm01] L. Ph. H. Schmidt, persönliche Mitteilung, *-this is Lothar's subroutine-*, 2001.
- [Sco88] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods, Volume 1*, Oxford University Press, Oxford, 1988.
- [Sem04] S. Semenov, N. A. Cherepkov, persönliche Mitteilung, 2004.
- [Shi93] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki, and A. Yagishita. *Phys. Rev.*, **A47**:1824, 1993.
- [Shi95] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita. *Phys. Rev. Lett.*, **74**:359, 1995.

- [Shi98] E. Shigemasa, J. Adachi, , K. Soejima, N. Watanabe, A. Yagishita, and N. A. Cherepkov. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1622, 1998.
- [Sis71] P. E. Siska, J. M. Parson, T. P. Schafer, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, 55:5762, 1971.
- [Sis79] P. E. Siska. *J. Chem. Phys.*, 71:3942, 1979.
- [Sis93] P. E. Siska. *Rev. Mod. Phys.*, 65:337, 1993.
- [Sob88] S.E. Sobottka und M.B. Williams. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 35:348 1988
- [Spi96] L. Spielberger, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 1996.
- [Sta05] A. Staudte, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2005.
- [Sve88] S. Svensson, B. Eriksson, N. Martensson, G. Wendin, and U. Gelius. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 47:327–384, 1988.
- [Tan72] Y. Tanaka and K. Yoshino. *J. Chem. Phys.*, 57:2964, 1972.
- [Toe77] J. P. Toennies, and K. Winkelmann. *J. Chem. Phys.*, 66:3965, 1977.
- [Ull03] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. Ph. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking. *Rep. Prog. Phys.*, 66:1463–1545, 2003.
- [Deu77] A. Van Deursen and J. Reuss. *J. Mass Spec. Ion Phys.*, 23:109, 1977.
- [Wal78] S. Wallace and D. Dill. *Phys. Rev.*, B17:1692, 1978.
- [Wat97] N. Watanabe, J. Adachi, K. Soejima, E. Shigemasa, and A. Yagishita. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4910, 1997.
- [Web01] T. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M.H. Prior, A.L. Landers, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, C.L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Diez Muino, D. Rolles, F.J. Garcia de Abajo, C.S. Fadley, M.A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *J. Phys.*, B34:3669, 2001.
- [Web03a] Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, E. Arenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. De Fanis, R. Diez Muino, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, M. H. Prior, and R. Dörner *Phys. Rev. Lett.*, 90:153003-1, 2003.
- [Web03b] Th. Weber, Dissertation „Die grüne Hölle“, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2003.
- [Web04] Th. Weber, A. O. Czasch, O. Jagutzki, A. K. Müller, V. Mergel, A. Kheifets, E. Rotenberg, G. Meigs, M. H. Prior, S. Daveau, A. Landers, C. L. Cocke, T. Osipov, R. Diez Muino, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner *Nature*, 431:437–440, 2004.
- [Wet86] R. W. Wetmore and R. K. Boyd. *J. Phys. Chem.*, 90:5540–5551, 1986.
- [Wil55] W.C. Wiley and I.H. McLaren. *Rev. Sci. Instr.*, 26:1150, 1955.

- [Wiz79] J. L. Wiza. *Nucl. Instr. Meth.*, 162:587, 1979.
- [Wör89] J. Wörmer, V. Guzielski, J. Stapelfeldt, and T. Möller. *Chem. Phys. Lett.*, 159:321, 1989.
- [Wüe03] A. Wüest and F. Merkt. *J. Chem. Phys.*, 118:8807, 2003.
- [Wui74] F. Wuilleumier, and M. O. Krause. *Phys. Rev.*, A10:242–258, 1955.

Index

- Ablenkmagnet, 62
Abstandsverteilung, gemessene, 127
Abstrahlcharakteristik, 61
Anisotropieparameter, 25
Anregung, Σ, Π , 31
Asymmetrieparameter, 26
Auftreffort, 86
Auger-Zerfall, 31
Avogadro-Konstante, 53
Axial Recoil Approximation, 103
- Basiszustände, 12
Beamline, 64
Beschleunigungsstrecke, 72
Beugungsmuster, 29
Bindungsenergie, 21
Born-Oppenheimer-Näherung, 14
Bremsstrahlung, 61
Brilliance, 64
Bunch, 63
Bunch-Marker, 82
- Chevron, 67
COLTRIMS, 65
Compton-Streuung, 22
Coulomb-Eichung, 21
Coulomb-Matrixelement, 39
Coulomb-Potential, 126
- Düsendurchmesser, 56
Düsengeometrie, 57
Delayline-Anode, 67
Dichroismus, 112
Dimerachse, 102
Dipol-Radialintegral, 24
Dipolmatrixelement, 24
- Dipolmoment, 16
Dipolnäherung, 23
Dipoloperator, 24
Dissoziationsenergie, 114
Doppelspalt, 37
doppeltangeregte Zustände, 27
Drahtpotentiale, 68
Dreikörperstoss, 55
Driftregion, 66
- Edelgas-Cluster, 37
Eichtransformation, 21
Elektronenaustausch, 39
Elektronenenergieverteilung, 99
Elektronenspeicherring, 63
Elektronentransfer, 43
Emissionscharakteristik, 104
Energieaufteilung, 115
Energieentartung, 12
Energieerhaltung, 48
Enthalpie, 51
Erzeugungsoperator, 22
Euler-Winkel, 29
Expansionszone, 55
- Fermis Goldene Regel, 22
Flächenbelegung, 53
Flugzeitauflösung, 72
Fluoreszenz, 31
Fluss, spektraler, 63
Franck/Condon-Bereich, 27
Franck/Condon-Faktor, 27
Franck/Condon-Prinzip, 27
Frequenzbereich, 61
- Gamma-Funktion, 6
Gesamtdrehimpuls, 9

- Gyrationsperiode, 74
- Halbwertsbreite, 130
- Hamilton-Operator, 13
- harmonischer Oszillator, 5
- Hauptquantenzahl, 9
- Hex-Anode, 70
- ICD-Diagonale, 100
- ICD-Energie, gemessene, 101
- Impulsberechnung, 90
- Impulskugel, 98
- Innerschalenvakanz, 32
- interatomarer TS1, 48
- Interferenzterm, 131
- Interkombinationsverbot, 44
- Ionenimpulse, gemessene, 98
- Isentrope, 56
- Isotopeneffekte, 123
- Jetaufbau, 53
- KER, gemessener, 100, 101
- Kerndynamik, 13
- Kerngerüst, 13
- Kernkonfiguration, 13
- Knock Off, 48
- Koinzidenzlogik, 76
- Kopplungsmatrixelement, 14
- Korrelationsdiagramm, 5
- Kugelflächenfunktion, 24
- Ladungsausgleich, 48
- Ladungsschwerpunkt, 11
- Laguerre-Polynome, 6
- Laserfokus, 91
- Laval-Düse, 57
- LCAO, 7
- Lebensdauer, 130
- Lennard-Jones-Potential, 16
- Linienbreite, natürliche, 129
- Listmode, 81
- Masseunterschied, 123
- MCP, 67
- Mehrteilchennachweis, 83
- Modulo-Funktion, 82
- Monochromator, 64
- Morse-Potential, 6
- Multipolentwicklung, 15
- Multipolterme, 16
- Nachweiseffizienz, 75
- Neonisotope, 19
- Nichtdipolbeiträge, 26
- Nichtdipoleffekt, 26
- Nomenklatur, 11
- Offline-Analyse, 89
- Orbital, 9
- Orbitalüberlapp, 39
- Ortsauflösung, 68
- Oszillationsstruktur, 128
- Parität, 11
- Penning-Ionisation, 43
- Periodensystem, 5
- Phasenraumdichte, 112
- Photodoppelionisation, 48
- Photoionen, 111
- Photon, virtuelles, 2, 38
- Photonoperator, 23
- PIPICO, 93
- PIPICO-Verteilung, 97
- Post Collision Interaction, 134
- Potentialhyperfläche, 5
- Potentialkurve, 5
- Potentialkurvenschar, 127
- Quadrupolbeiträge, 26
- Quantenzahlen, 9
- Quantisierungsachse, 104
- Quelldivergenz, 64
- Random Phase Approximation, 108
- Raumwinkelakzeptanz, 65
- Reaktionskanäle, 93
- Reflexion Approximation, 125
- Reihenentwicklung, 40
- Relativenergie, 88

- Relativimpulse, gemessene, 98
RESORT64, 84
Rotationsanregung, 103
Rotationsenergie, 103
Rotationsgrundzustand, 103
Rydberg-Serie, 112
- Satelliten-Zustand, 120
Schrödinger-Gleichung, 12
Schwerpunktsimpuls, 90
shake-off, 113
Shakeup, 120
Shakeup, konjugierter, 120
Shape-Resonanz, 27, 112
Skalenfaktoren, 85
Skimmer, 53
Speedratio, 54
Startort, 92
Streuung, inelastische, 41
Supersonic Jet, 51
- Target, 50
Targetausdehnung, 72
Termbezeichnung, 9
Trägheitsmoment, 103
Trigger, 76
TS1, interatomarer, 113
Two Step 1 (TS1), 48
- Übergangswahrscheinlichkeit, 22
Überlappungsintegral,
 vibronisches, 27
Überschallexpansion, 51
Überschallgasstrahl, 51
Undulator, 62
- Valenzelektron, 37
Van-der-Waals-Wechselwirkung, 16
vermiedenen Kreuzung, 15
Vernichtungsoperator, 22
Vibrationsgrundzustand, 127
Vibrationslevels, 6
Vielkanalplatten, 67
virtual orbiting state, 56
Wasserstoffbrückenbindung, 37
Wechselwirkungsanteil, 12, 23
Wellenpaket, propagierendes, 129
Wellenzahl, 24
Wiggle-Run, 160
Wiggler, 62
Winkelauflösung, 90
Wirkungsquerschnitte, partielle,
 23
- Z-Stack, 67
Zeitdifferenz, 81
Zerfallsdynamik, 124
zone-of-silence, 53
Zustand, metastabiler, 43
Zwischenwinkel, 116
Zyklotronbahn, 74

Abbildungsverzeichnis

2.1	Morse-Potential am Beispiel von CO. Dargestellt ist das Potential des Moleküls nach der K-Ionisation des Sauerstoffatoms mit dem Betragsquadrat des Kernanteils der ersten fünf Vibrationswellenfunktionen gemäß Gl. 2.2.	7
2.2	Drei Beispiele für molekulare Orbitale, die als Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen entstehen. Links ist die Wellenfunktion, rechts das Betragsquadrat dargestellt. Das obere und das untere Orbital sind bindend, das mittlere ist antibindend. Zur Berechnung wurden einfache Wasserstoffwellenfunktionen gemäß [May97] verwendet.	10
2.3	Schema eines Korrelationsdiagramms eines homonuklearen Moleküls (nach [Ger05]). Gezeigt ist, wie die atomaren Orbitale koppeln. Die senkrechte Linie symbolisiert den in der Regel in der Realität vorliegenden Gleichgewichtsabstand, so dass dort die energetische Reihenfolge der verschiedenen Orbitale abgelesen werden kann.	11
2.4	Beispiele für Lennard-Jones-Potentiale von verschiedenen Edelgasen.	17
2.5	Grundzustandspotential und Betragsquadrat der Kernanteile $\chi_{\nu=0,1}$ der beiden gebundenen Vibrationswellenfunktion des Neondimers [Sche04].	18
2.6	Potentialkurve des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustandes mit der Lage der 11 Vibrationsniveaus [Sche03].	19
2.7	Einige Potentialkurven des Neondimers [Sche04, Schi83, Moi01]. Von oben nach unten: Dimer mit einer $2s$ -Vakanz, Dimer mit zwei $2p$ -Vakanzen, Dimer mit einer $2p$ -Vakanz und Grundzustand des Dimers. Rechts ist jeweils die Konfiguration im asymptotischen Limit getrennter Atome angegeben. Die Energieachse ist in drei Bereiche unterteilt und je nach Bereich unterschiedlich gestreckt, um verschiedene Details sichtbar zu machen.	20

- 2.8 Emissionswinkelverteilungen in sphärischen Koordinaten für linear polarisiertes Licht und unterschiedliche Anisotropieparameter β gemäß Gl. 2.55. Der Pfeil symbolisiert den Polarisationsvektor der Photonen. 25
- 2.9 Emissionswinkelverteilungen in sphärischen Koordinaten für linear polarisiertes Licht unter Berücksichtigung der Quadrupolterme gemäß Gl. 2.56. Der Pfeil mit der einfachen Spitze symbolisiert den Polarisationsvektor der Photonen der nach rechts oben deutende Pfeil mit der Doppelspitze ihre Ausbreitungsrichtung. Die beiden Nichtdipolparameter haben in diesem Beispiel einen Wert von $\gamma = 2$ und $\delta = -1$ 26
- 2.10 Korrelationsdiagramm mit Kernanteil der Vibrationswellenfunktion des CO-Grundzustandes und des einfachionisierten Moleküls [Jah04a]. Oben ist das Produkt aus der Grundzustandswellenfunktion χ_i und den drei Vibrationswellenfunktionen $\chi_f^{\nu=1..3}$ dargestellt, um das Prinzip von Franck/Condon-Faktoren zu visualisieren. 28
- 2.11 Die beiden in die Berechnung der partiellen Wirkungsquerschnitte eingehenden Koordinatensysteme. Das Laborsystem (ungestrichen) ist durch den Polarisationsvektor des Lichtes festgelegt. Das molekulare Koordinatensystem (gestrichen) ergibt sich aus der Orientierung des Moleküls. Beide Systeme haben ihren Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls. Das eine System geht in das andere nach einer Drehung um die Polar- bzw. Azimutalwinkel (Θ_M, Φ_M) über. 29
- 2.12 Winkelverteilung des C-K-Photoelektrons von Kohlenmonoxid im molekularen Bezugssystem [Jah02, Jah04a]. Dargestellt ist die Verteilung innerhalb der Polarisationssebene des zirkular polarisierten Lichtes, wobei das Molekül den Piktogrammen entsprechend ausgerichtet ist. In (a) bis (d) ist die Verteilung für unterschiedliche Photonenenergien $h\nu$ gezeigt: (a) $h\nu = 297.3$ eV (1 eV über der K-Schwelle), (b) $h\nu = 300.7$ eV (4.4 eV über der K-Schwelle), (c) $h\nu = 306.0$ eV (9.7 eV über der K-Schwelle, auf der σ -Shape-Resonanz) und (d) $h\nu = 320.0$ eV (23.7 eV über der K-Schwelle). Die durchgezogene Linie stellt einen Fit durch Kugelflächenfunktionen bis $l = 5$ dar. 30

- 2.13 Das Korrelationsdiagramm für einige der niedrigsten Zustände von N_2^{2+} [Lun96]. Der Franck/Condon-Bereich für den Auger-Zerfall aus dem Grundzustand des einfachgeladenen Stickstoffmoleküls ist eingezeichnet. Deutlich zu sehen ist, dass die Potentialkurven unterschiedlicher Endzustände z. T. überlappen, so dass eine eindeutige Zuordnung des Zerfallskanals anhand der Energie des Auger-Elektrons nicht möglich ist. 34
- 2.14 Durch die koinzidente Messung der Energie der Auger-Elektronen (oben) und des Kinetic Energy Releases (rechts) lassen sich deutlich mehr Informationen gewinnen als bei einer nichtkoinzidenten Messung. Trägt man beide Größen gegeneinander auf, so erhält man aufgrund der Energieerhaltung eine diagonale Linie für jeden Zerfallskanal. Das hier dargestellte Beispiel zeigt Daten einer Messung von KLL-Auger-Elektronen von N_2 für den Fall, dass das Molekül nach dem Zerfall in zwei N^+ -Ionen fragmentiert. Eingezeichnet sind die Lage einiger Auger-Linien und der Symmetriecharakter ihrer Endzustände (nach [Mod71]) und in der koinzidenten Darstellung die Konfiguration der Endzustände (nach [Wet86]). 35
- 2.15 Beispiele für die Emissionswinkelverteilung von Auger-Elektronen im molekularen Koordinatensystem. Links oben ist die in Abb. 2.14 gezeigte Übersicht der Zerfallskanäle zu sehen. Dort sind die Bereiche (a), (b) und (c) eingezeichnet, für die die Winkelverteilungen der dazugehörigen Auger-Elektronen dargestellt sind. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$, das Molekül liegt in den Polardarstellungen horizontal. Deutlich zu sehen ist, dass der Symmetriecharakter des Endzustandes (vergl. Abb. 2.14) die Gestalt der Winkelverteilung bestimmt. In (a) hat die emittierte Auger-Elektronenwelle Σ -Charakter (Maximum entlang der Molekülachse), in (b) und (c) ist der Π -Charakter mit einer verringerten Intensität entlang der Molekülachse zu erkennen. 36
- 2.16 Interatomic Coulombic Decay. Eine Vakanz einer mittleren Schale wird am linken Atom eines Dimers von einem Valenzelektron aufgefüllt. Die hierbei freiwerdende Energie wird in Form eines virtuellen Photons an das Nachbaratom übertragen und löst dort ein Elektron aus. 38
- 2.17 Die beiden durch das Matrixelement beschriebenen Abregungsprozesse. Die überschüssige Energie des $2s$ -Lochzustandes wird durch ein virtuelles Photon übertragen (links), oder durch den Austausch eines Elektrons (rechts). 40

- 2.18 Die zentrale Abbildung aus [Mar03]. Dargestellt ist für verschiedene Photonenenergien die gemessene Energieverteilung der aus Neon-Cluster der Größe $\bar{N} = 70$ emittierten Elektronen. Ereignisse, die ICD zugeordnet wurden, sind in den beiden mittleren Bildern als Intensitätszuwachs bei einer Energie von etwa 1 eV zu sehen. Das untere Spektrum zeigt die $2s$ -Line des Clusters und des Monomers bei dieser Energie, die obere Darstellung ist bei einer Photonenenergie oberhalb der Doppelionisationsschwelle von atomarem Neon aufgenommen und zeigt so Ereignisse der direkten $2p$ -Doppelionisation. 42
- 3.1 Die Vorgänge im Experiment im Einzelnen: (a) Durch ein hochenergetisches Photon ($h\nu = 58.8$ eV) wird ein $2s$ -Elektron aus einem Atom des Dimers herausgelöst. Als Folge hiervon findet Interatomic Coulombic Decay (ICD) statt (b): ein $2p$ -Elektron füllt die $2s$ -Vakanz auf, die hierbei freiwerdende Energie wird in Form eines virtuellen Photons an das andere Atom des Dimers weitergegeben, wodurch dort ein $2p$ -Elektron ionisiert wird. Die Atome des Dimers sind nun beide einfach positiv geladen, so dass das Dimer in einer Coulomb-Explosion auseinanderbricht (c). 49
- 3.2 Ein denkbarer, zu ICD in Konkurrenz stehender Doppelionisationsprozess des Dimers: In Analogie zum „TS1“ in Atomen (s. Text) wird ein $2p$ -Elektron aus einem Atom des Dimers herausgelöst. Dieses Elektron stößt mit einem $2p$ -Elektron des anderen Atoms und ionisiert dieses dadurch. 50
- 3.3 Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Erzeugung eines Überschallgasstrahls: Gas expandiert unter hohem Druck aus einer Düse in ein Vakuum. Der Skimmer schneidet aus der „zone of silence“ den im Experiment benutzten Strahl heraus. Der Photonenstrahl kreuzt den nach dem Skimmer scharf lokalisierten Gasstrahl. Der Anteil des Gasstrahls, der nicht reagiert, wird in den „Jet-Dump“ geleitet und dort abgepumpt. In dieser Arbeit ist durchgehend das laborfeste Koordinatensystem folgendermaßen definiert: der Photonenstrahl legt die x -Achse fest, der Überschallgasstrahl breitet sich entlang der y -Achse aus. Die z -Achse steht senkrecht auf den beiden anderen Achsen. 52
- 3.4 Der Druckanstieg p_D im Jet-Dump in Abhängigkeit vom Vor- druck p_0 in der Düse. 54

- 3.5 Exemplarische Darstellung eines „virtual orbiting intermediate state“ (nach [Bun60]). 56
- 3.6 Links: mittlere Clustergröße \bar{N} als Funktion von Γ^* (s. Gl. 3.7) (aus [Wör89]). Rechts: gemessene Anteile der unterschiedlichen Neon-Spezies in einem Überschallgasstrahl in Abhängigkeit vom reduzierten Druck p_{red} (s. Text) aus [Deu77]. 57
- 3.7 Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Neon Gases vor der Expansion. Sowohl Γ^* als auch \bar{N} wurde auf einen Wert von 1000 beschränkt, um kleinere Werte in der Farbkodierung besser sichtbar zu machen. Der deutliche Sprung der mittleren Clustergröße in (b) ist eine Artefakt der Unterscheidung in die drei Bereiche für Γ^* (s. Text). 58
- 3.8 Flugzeitverteilung der Ionen nach Photoionisation mit einer Photonenenergie von $h\nu = 33$ eV (10 eV über der $2p$ -Schwelle von Neon). Deutlich vom Untergrund getrennt sind die Peaks für ^{20}Ne , das Isotop ^{22}Ne und das Neondimer. Eingezeichnet ist außerdem noch die Position in der Flugzeit, an der Ereignisse von der Ionisation von Neontrimeren zu finden wären. 60
- 3.9 In zwei Messreihen aufgenommener Anteil an Dimeren im Neongasstrahl in Abhängigkeit vom Vordruck p_0 und der Düsentemperatur T_0 60
- 3.10 Schematische Darstellung der einem Wiggler oder Undulator zu Grunde liegenden Magnetstruktur. 62
- 3.11 Schematische Darstellung der Anordnung und Abstände der einzelnen Elemente der Undulator-Beamline U125/1–PGM. Die Energie der Photonen wird durch einen Gitter-Monochromator selektiert, der Strahl wird mit zwei Spiegeln nach dem Ausgangsschlitz des Monochromators fokussiert. 64
- 3.12 Schematische Darstellung eines ”COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy“ (COLTRIMS) Aufbaus zur koinzidenten Vermessung der Impulse eines in einer Coulomb-Explosion fragmentierenden Moleküls. 66
- 3.13 Eine Vielkanalplatte (MCP) mit einem typischen Durchmesser von 80 mm. Links: eine vergrößerte Darstellung der Öffnungen der Mikrokanäle [Bur04]. Rechts: Schnitt durch zwei zu einem Chevron-Stack zusammengelegte Plates (schematisch). 67

- 3.14 Schemata eines quadratischen Delayline-Detektors [(a) Vorderansicht, (b) Seitenansicht] und der Anordnung der drei Drahtlagen eines hexagonalen Detektors (c). Die in dieser Abb. gezeigten Abstände der Drähte dienen nur der Illustration. Der reale Abstand der Wicklung beträgt 1 mm. 68
- 3.15 Nachweisfähigkeit eines quadratischen (unten) und eines hexagonalen Delaylinedetektors (oben) für den Fall zweier kurz nacheinander auftreffenden Teilchen. Das erste Teilchen trifft in der Mitte des Bildes auf, die Farbkodierung zeigt die Nachweiseffizienz für weiteres Teilchen das nach einer Zeit von $\Delta t = 0$ ns (links) und $\Delta t = 8$ ns (rechts) auftritt [Cza02]. 69
- 3.16 Das verwendete Spektrometer mit einer flugzeitfokussierenden Geometrie auf der Elektronenseite. 71
- 3.17 Das laborfeste Koordinatensystem mit den Bezeichnungen, wie sie für die gemessenen Ionen und Elektronen in dieser Arbeit verwendet werden. Die x -Achse ist durch die Ausbreitungsrichtung des Photonenstrahls gegeben, der Überschallgasstrahl ist entlang der y -Achse orientiert. Die z -Achse ist die Symmetrieachse des Spektrometers und liegt außerdem parallel zur Polarisationsrichtung der linear polarisierten Photonen. 72
- 3.18 Berechnetes Auflösungsvermögen der Ionenseite des Spektrometers. In (a) ist als Farbkodierung die Winkelauflösung in Grad für verschiedene Emissionswinkel θ_{mol} und Energien der Ionen des fragmentierenden Dimers dargestellt. (b) zeigt in der selben Darstellungsweise das KER-Auflösungsvermögen in eV. 73
- 3.19 Rechts: Auftreffradius r_r auf dem Detektor in Abhängigkeit von der Flugzeit der Neonionen. Die verschiedenen Bögen entsprechen einer Ionenenergie von 1 – 6 eV in Schritten von einem eV. Links: die gleiche Darstellung für die Elektronenseite des Spektrometers und Elektronenenergien von 4 eV, 8 eV und 12 eV. Die beiden senkrechten Striche zeigen die zeitliche Lage der ersten und zweiten Gyrationperiode t_{zyk} 73
- 3.20 Das Auflösungsvermögen des Elektronenarms des Spektrometers. Als Farbe kodiert ist links die Winkelfehler in Grad für unterschiedliche Emissionswinkel θ_e und Elektronenenergien und rechts die zu erwartende Energieauflösung in eV. 75
- 3.21 Schematische Darstellung der einzelnen Signale der Ionen/Ionen-Koinzidenzschaltung und der Bunchmarker-Unterdrückung durch das Elektronensignal. 77

- 3.22 Flußdiagramm der Verschaltung der Aufnahmeelektronik und der Koinzidenzlogik des Experimentes. 78
- 4.1 (a) Histogramm zur Ermittlung der Skalenfaktoren der 3 Lagen u, v, w der hexagonalen Delaylineanode. (b) Das aus allen 3 Lagen rekonstruierte Ortsbild des Elektronendetektors. 85
- 4.2 Auflösungsvermögen des Ionenarms des verwendeten Spektrometers: (a) Energieauflösung (farbkodiert, Angaben in eV) und (b) Winkelauflösung (farbkodiert, Angaben in grad) in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Dimerachse im Laborsystem (θ_{mol} , s. Abb 3.17) und der kinetischen Energie der Ne^+ Fragmente des Dimers (KER). (c) und (d) die selbe Abhängigkeit allerdings unter Verwendung von Gl. 4.25, 4.26 und 4.27 zur Berechnung der Ionenimpulse statt Gl. 4.33, 4.34 und 4.35. Die in der Simulation angenommenen Werte für die Targetausdehnung und Detektorauflösung sind die gleichen wie im Falle von Abb. 3.18. 91
- 4.3 Entsprechend den Gleichungen 4.41 und 4.42 ermittelter Reaktionsort. Zu sehen ist, dass dieser in x -Richtung von der breite des Jets und in y -Richtung von der Größe des Lichtfokus bestimmt wird. 93
- 4.4 Flugzeitverteilung der gemessenen Fragmente eines CO Moleküls nach der Photoionisation der C-K-Schale. Die verschiedenen Zerfallskanäle sind in dieser Darstellung nicht voneinander zu trennen. Die oben eingezeichneten Flugzeitbereiche für die verschiedenen, in der Reaktion auftretenden Zerfallskanäle entsprechen der für den jeweiligen Kanal typischen, im Experiment gemessenen Fragmentationsenergie. 94

- 4.5 Darstellung der in Koinzidenz gemessenen Flugzeiten zweier ionischer Fragmente eines in einer Coulomb-Explosion aufbrechenden Kohlenmonoxid Moleküls. (a) zeigt die Verteilung für alle gemessenen Ereignisse. Jede schwarze Linie in diesem Bild kennzeichnet unter Verwendung von Gl. 4.44 einen möglichen Zerfallskanal des Molekülaufbruchs. Die verschiedenen Aufbruchskanäle sind (innerhalb der Gruppen v.l.n.r.) hierbei: linke Zweiergruppe: $C^{++}O^{++}$ (erstes Ion ist C^{++}), $C^{++}O^{++}$ (erstes Ion ist O^{++}), Vierergruppe: C^+O^{++} (erstes Ion ist C^+), $C^{++}O^+$ (erstes Ion ist O^+), $C^{++}O^+$ (erstes Ion ist C^{++}), C^+O^{++} (erstes Ion ist O^{++}), rechte Zweiergruppe: C^+O^+ (erstes Ion ist C^+), C^+O^+ (erstes Ion ist O^+). Abb. (b) zeigt die gleiche Verteilung nach der Reduktion der Daten auf Ereignisse, die entsprechend Gl. 4.44 als Aufbruch in ein C^+ und ein O^+ Fragment identifiziert wurden. 95
- 5.1 Oben: Flugzeit des ersten Ions in Abhängigkeit von der des zweiten. (a) Erwartete Verteilung für die gegebene Spektrometergeometrie. (b) Gemessene Verteilung. Unten: die Impulse der beiden gemessenen Ionen entlang der zwei restlichen Raumrichtungen in Abhängigkeit voneinander. 98
- 5.2 (a) Die gemessene Ionenimpulsverteilung des ersten Ions eines Reaktionsereignisses. Gezeigt ist die y/z -Komponente der Impulse. Die Verteilung stellt die Projektion einer Sphäre im Impulsraum mit einem Maximalimpuls von etwa 100 a.u. auf die y/z -Ebene dar. (b) zeigt die aus den Relativimpulsen berechnete kinetische Energie der ionischen Fragmente. 99
- 5.3 Gemessene Elektronenenergien nach der Photoionisation des Dimers mit Photonen einer Energie von $h\nu = 58.8$ eV. 99
- 5.4 (a) Gemessener KER des fragmentierten Dimers in Abhängigkeit von der gemessenen Elektronenenergie. In (b) ist der Energiebereich, in dem ICD-Elektronen auftreten vergrößert dargestellt. 100
- 5.5 Vergleich zwischen der im Experiment ermittelten ICD-Elektronenenergie (links) und dem KER (rechts) mit aktuellen Rechnungen [Sche04b]. 101

- 5.6 Die Winkelverteilung eines Stickstoff-K-Photoelektrons im molekularen Bezugssystem. Die Molekülachse ist entsprechend der beiden Piktogramme ausgerichtet, der Polarisationsvektor des linear polarisierten Lichtes ($h\nu = 420$ eV, 11 eV über der K-Schwelle) ist in (a) parallel zur Molekülachse und in (b) senkrecht zu ihr ausgerichtet. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ 105
- 5.7 Gemessene Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im molekularen Kooordinatensystem, wobei die Dimerachse (a) parallel zur Polarisationsrichtung ϵ des linear polarisierten Lichtes und (b) senkrecht zu ihr ausgerichtet ist. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$. (c) und (d) zeigen die entsprechenden Vorhersagen einer Hartree-Fock RPA Rechnung [Sem04]. Dort sind die Beiträge der beiden $2^2\Sigma^+$ -Zustände gerader und ungerader Parität farbig eingezeichnet. 106
- 5.8 Winkelverteilung der $2s$ Photoelektronen des Dimers im molekularen Bezugssystem [$\Theta_{mol} - \Theta_e$, (a)] und im Laborsystem [Θ_e , (b)] in Abhängigkeit von der Stellung der Dimerachse im Bezug zur Polarisationsrichtung der Photonen (Θ_{mol}). (c) und (d): die gleiche Darstellung für den Fall der K-Schalenionisation von Stickstoff. Für $\Theta_{mol} = 0$ steht die Molekülachse parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes. 107
- 5.9 Die Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons im dimerfesten Bezugssystem. (a) in Abhängigkeit von der Orientierung des Dimer (θ_{mol}), (b) integriert über alle Ausrichtungen in Polarform. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ dar. 109
- 5.10 Die Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons im dimerfesten Bezugssystem für unterschiedliche Energien des ICD-Elektrons. Links oben findet sich eine Übersichtsdarstellung, die farblich kodiert die Winkelverteilung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie zeigt. (a) bis (e) zeigen verschiedene Energiebereiche aus dieser Darstellung in Polarform. Das Dimer ist hierbei horizontal ausgerichtet. (a) 0 eV $< E_e < 0.25$ eV, (b) 0.25 eV $< E_e < 0.5$ eV, (c) 0.5 eV $< E_e < 0.75$ eV, (d) 0.75 eV $< E_e < 1.0$ eV, (e) 1.0 eV $< E_e < 1.7$ eV. Die durchgezogenen Linie in den Polardarstellungen ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ 110

- 5.11 (a) Die Winkelverteilung $\cos(\theta_{mol})$ der Ne_2 -Photoionen in Abhängigkeit von der Energie des gemessenen Elektrons. In (b) ist diese in Polarform für den Fall, dass ICD aufgetreten ist, dargestellt. Die verringerte Intensität bei $\cos(\theta_{mol}) = 0$ ist auf die Totzeit bei der Detektion der Ionen zurückzuführen. In die Polarardarstellung ist ein einfacher Kreis zur Orientierung eingezeichnet. 112
- 5.12 (a) Gemessene Elektronenenergie für den Fall $3 \text{ eV} < \text{KER} < 5.5 \text{ eV}$. (b) Auf das Maximum normierter Kinetic Energy Release des Dimers für die beiden Bereiche der Elektronenenergie von $0 \text{ eV} < E_e < 2 \text{ eV}$ (schwarze Datenpunkte) und $2 \text{ eV} < E_e < 8 \text{ eV}$ (rote Datenpunkte). Die roten Datenpunkte zeigen Ereignisse, bei denen kein ICD bzw. keine $2s$ -Photoionisation stattgefunden hat. Für diesen Fall ist der KER zu niedrigeren Energien hin verschoben, so wie es für interatomeren TS1 erwartet wird. . . 114
- 5.13 (a) Energie des ersten Elektrons E_{e1} in Abhängigkeit von der Summe der Energien beider Elektronen E_{sum} und dem KER. (b) Gemessene Summenenergie der Elektronen und der Ionen für die Fälle, in denen ICD als dominanter Prozess ausgeschlossen werden. 115
- 5.14 (a) Emissionsrichtungsverteilung entsprechend $\beta = 1$ (s. Kap. 2.3.1.1). (b) Verteilung der Ausrichtungswinkel der Dimere im Falle von interatomarem TS1. Die Polarisationsachse des linear polarisierten Lichtes liegt horizontal. Als Linie eingezeichnet ist die links dargestellte Winkelverteilung mit $\beta = 1$, wobei diese allerdings um einen Winkel von $\pm 67^\circ$ variiert wurde (s. Text). . 116
- 5.15 Der Zwischenwinkel der beiden im TS1-Prozess emittierten Elektronen und ihre Energieaufteilung. Oben: Neondimer, unten: Heliumatom, neue Analyse der Daten aus [Brä98]. In (a) ist eine Gauss-Kurve zur Orientierung eingezeichnet, die Linie in (b) ist eine einfache Parabel. 117
- 5.16 (a) Elektronenenergie in Abhängigkeit vom Kinetic Energy Release der Fragmentation in logarithmischer Darstellung. (b) gemessene Elektronenenergieverteilung für den Bereich $5.5 \text{ eV} < \text{KER} < 8 \text{ eV}$ 118
- 5.17 (a) Summe aller vier im Experiment gemessenen Teilchen in Abhängigkeit vom KER. (b) Summenenergie für den Fall $5.5 < \text{KER} < 7.5$ 119

- 5.18 Die gemessene Elektronenenergie für $5.4 < \text{KER} < 6.0$ (a) und $7.3 < \text{KER} < 7.7$ (b). Durch die Wahl dieser beiden Bereiche können die in Abb. 5.16 auftretenden, überlappenden Peak-Paare teilweise voneinander getrennt werden. 119
- 5.19 Exemplarisches Korrelationsdiagramm der beiden einfachgeladenen, angeregten Dimerzustände und der repulsiven Ne^+/Ne^+ Kurvenschar zur Illustration der im Experiment beobachteten Photolinien. Da die Potentialkurven der angeregten Zustände nicht verfügbar sind, wurden für diese Abbildung die vier Kurven des $2p$ -Lochzustandes aus [Moi01] (s. Abb. 2.7) um die Energie des angeregten Systems im asymptotischen Limit getrennter Atome verschoben und dargestellt. Die senkrechten Pfeile unterschiedlicher Farbe begrenzten den Bereich internuklearer Abstände, in dem der jeweilige ICD-Kanal zerfällt. 121
- 5.20 Satellitenspektrum vom Neon bei einer Photonenenergie $h\nu = 85$ eV. Eingezeichnet ist die Lage der $\text{Ne } 2s^2 2p^4 nl$ Shakeup-Zustände für die unterschiedlichen Symmetrien des nicht angeregten, atomaren Rumpfes [Kut94]. Die gestrichelte Linie zeigt die Photonenenergie des aktuellen Experiments (links, „ $h\nu$ “) und die maximale Elektronenenergie für die mit dem verwendeten Spektrometer ein Nachweis mit 4π -Raumwinkel möglich ist (rechts, „ 4π “). Die beiden Pfeile mit den Bezeichnungen „1“ und „2“ markieren die beiden im Experiment beobachteten Shakeup-Linien, die zu ICD führen. 122
- 5.21 Die Winkelverteilung des ICD-Emission im dimerfesten Bezugssystem. (a) zeigt die des ICD-Zerfalls nach $(2s^2 2p^4 3p)$ -Anregung, (b) die nach der Anregung in den $(2s^2 2p^4 4p)$ -Zustand. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit Legendre-Polynomen bis $l = 5$ 123
- 5.22 Die Energie des ICD-Elektrons (links) und der KER (rechts). Die roten Datenpunkte zeigen die Verteilung für das isotopische Dimer, die schwarzen Punkte die für das nicht isotopische Dimer zum Vergleich. Die isotopischen Verteilungen wurden auf die Maxima der nichtisotopischen Verteilungen normiert. 124
- 5.23 Die Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im dimerfesten Koordinatensystem. Das Dimer ist entsprechend den beiden Pikrogrammen ausgerichtet und liegt parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes. (a) zeigt die Verteilung für das nichtisotopische Dimer, in (b) ist sie für ein Dimer vom Typ $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ dargestellt, wobei sich das Neonatom der Masse 22 auf der rechten Seite befindet. 124

- 5.24 Zu Abb. 5.23 analoge Verteilung für das ICD-Elektron. Das Dimer ist entsprechend den beiden Piktogrammen ausgerichtet und liegt parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes. (a) zeigt die Verteilung für das nichtisotopische Dimer, in (b) ist sie für ein Dimer vom Typ $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ dargestellt, wobei sich das Neonatom der Masse 22 auf der rechten Seite befindet. 125
- 5.25 Gemessene Abstandsverteilung der Atome des Dimers $|\chi|^2$. Die durchgezogene Linie ist das Betragsquadrat der berechneten Wellenfunktion $\chi_{\nu=0}$ des Vibrationsgrundzustandes des Dimers. 127
- 5.26 Die Differenz der in Abb. 5.25 gezeigten Verteilungen des gewöhnlichen Dimers und des isotopischen Dimers. 128
- 5.27 Theoretisch vorhergesagte Energieverteilung der ICD Elektronen für den Zerfall aus dem $2^2\Sigma_u^+$ Zustand(l.o.) und den Zerfall aus dem $2^2\Sigma_g^+$ Zustand auf zwei der 9 möglichen repulsiven Triplett-Zustände (r.o.). Die beiden unteren Bilder zeigen die Energieverteilung beim Zerfalls aus dem $2^2\Sigma_u^+$ und dem $2^2\Sigma_g^+$ Zwischenzustand (aus [Sche04b]). 129
- 5.28 Simulierte Photoelektronenverteilung nach der Besetzung des $2^2\Sigma_g^+$ und des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustandes. Der Abstand der beiden Lorentzkurven ist dem Korrelationsdiagramm (Abb. 2.7) entnommen, die FWHM-Breite von 8.7 meV entspricht der berechneten Lebensdauer der Zustände von 64 fs [Sche04]. Im unteren Teil der Abbildung ist der Anteil der jeweiligen Lorentz-Kurve an der Summe der beiden Kurven dargestellt, um den Grad der Trennbarkeit der beiden Zustände abzuschätzen. 130
- 5.29 Links: Theoretisch vorhergesagte Winkelverteilung des $2s$ -Photoelektrons im Laborsystem [Sem04] mit den Beiträgen aus der Besetzung des $2s$ -Lochzustandes gerader und ungerader Parität. Der Polarisationsvektor des Lichtes liegt horizontal. Das Bild ist durch Mitteln über die in Abb. 5.7,(c)+d) gezeigten Verteilungen im molekülfesten Koordinatensystem entstanden. 132
- 5.30 Energie des ICD-Elektrons E_{ICD} (berechnet gemäß: $E_{ICD} = 5.3 - KER$) in Abhängigkeit vom Kosinus des Emissionswinkels des Photoelektrons im Laborsystem (θ_e). (a) zeigt das experimentelle Resultat, (b) eine Simulation entsprechend der Anteile des $2^2\Sigma_g^+$ und des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustandes aus Abb. 5.29 und der spektralen Verteilung aus Abb. 5.27 (c),(d). Die experimentelle Verteilung ist mit $1/\cos^2(\theta_e)$ gewichtet, um so näherungsweise die Modulation der Gesamtintensität aufgrund der Dipolverteilung der Photoelektronenemission zu unterdrücken. 132

- 5.31 Das Spektrum der Energie des ICD-Elektrons entsprechend Abb. 5.30 für drei verschiedene Winkelbereiche. Die Linie stellt die theoretische Vorhersage dar (s. Text), die Datenpunkte mit Fehlerbalken das experimentelle Resultat. 133
- 5.32 (a) Relativimpuls der beiden Ionen in x - und y -Richtung, (b) gemessener Elektronenimpuls in x - und z -Richtung bei einer Photonenenergie von $h\nu = 49.3$ eV. (c) und (d) zeigen die gleichen Größen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV. 135
- 5.33 (a) gemessener Kinetic Energy Release und (b) gemessene Elektronenenergieverteilung nach der $2s$ -Ionisation mit einer Photonenenergie von $h\nu = 49.3$ eV. (c) und (d) zeigen die gleichen Größen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV. 136
- 5.34 Gemessene Elektronenenergie in Abhängigkeit vom KER für (a) $h\nu = 49.3$ eV und (b) $h\nu = 52.8$ eV. (In (c) und (d) sind die gleichen Spektren in einer logarithmischen Darstellung aufgetragen. Die weiße Linie zeigt die maximal im Prozess zur Verfügung stehende Energie. 137
- 5.35 (a) gemessener Kinetic Energy Release und (b) gemessene Elektronenenergieverteilung nach der $2s$ -Ionisation mit einer Photonenenergie von $h\nu = 49.3$ eV mit der Beschränkung auf $E_e + \text{KER} = 5.3$. (c) und (d) zeigen die gleichen Größen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV. 138
- 5.36 Die Emissionswinkelverteilung der $2s$ -Photoelektronen im dimerfesten Koordinatensystem für eine Photonenenergie von $h\nu = 52.8$ eV. Das Dimer liegt horizontal, die Polarisationsrichtung des Lichtes verläuft (a) parallel und (b) senkrecht dazu. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ 140
- 5.37 Gemessene Emissionswinkelverteilung des ICD-Elektrons bei einer Photonenenergie von (a) $h\nu = 49.3$ eV und (b) $h\nu = 52.8$ eV. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$ dar. Das Dimer liegt in beiden Polardarstellungen horizontal. 140
- 5.38 Links: Vorhergesagte KER-Verteilung nach [Sche04b] für einen Anteil $g/u = 50/50$ (durchgezogene Linie) und $g/u = 60/40$ (gestrichelte Linie). Rechts: Experimentelle Resultate für die drei verschiedenen Photonenenergien $h\nu = 49.3$ eV, $h\nu = 52.8$ eV und $h\nu = 58.8$ eV. 141

5.39	Die Winkelverteilung des ICD-Elektrons im Bezugssystem des Dimers für $h\nu = 52.8$ eV und $h\nu = 58.8$ eV im Vergleich. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung durch Legendre-Polynome bis $l = 5$	142
C.1	Helium. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Heliumgases vor der Expansion.	154
C.2	Argon. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Argongases vor der Expansion.	154
C.3	Krypton. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Kryptongases vor der Expansion.	154
C.4	Xenon. Der Wert von Γ^* (a) und die sich hieraus ergebende mittlere Cluster-Größe (b) (jeweils farbkodiert) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck des Xenongases vor der Expansion.	155
E.1	Links: PIPICO-Verteilung mit eingezeichneten Linien gemäß Gl. 4.44 für die unterschiedlichen Auger-Zerfallskanäle. Rechts: Eichspektrum („Wiggle-Run“) zur Bestimmung von B und t_0	160
E.2	Beispiel für die Bestimmung des Mittelpunkts der Elektronenimpulsugel. In allen Bildern ist die Elektronenenergie in Abhängigkeit vom Polar- und Azimuthalwinkel aufgetragen. Auf der linken Seite sind die Nullpunkte in Ortsrichtung (oben) und Flugzeitrichtung (unten) noch nicht richtig justiert, die Elektronenenergie ändert sich in Abhängigkeit vom Emissionswinkel. Auf der rechten Seite sind die gleichen Verteilungen nach der Anpassung der Nullpunkte dargestellt.	161

Danksagung

Das wäre also geschafft. Da bin ich mit meinen 28 Jahren nun tatsächlich erwachsen. Keine Sorge, es sind nicht die zwei neuen Buchstaben vor meinem Namen, die mir dieses etwas größenwahnsinnige Gefühl geben. Es sind vielmehr die letzten Jahre: Privat leicht desaströs, wissenschaftlich - aus meiner Sicht - ein Überschallflug hoch in die Wolken mit einem „10000 PS“-Raketenrucksack auf dem Rücken, auf dessen Etikett „Gruppe Dörner/Schmidt-Böcking“ geschrieben steht. Mit der Unterstützung dieser Arbeitsgruppe war dies nicht einmal besonders schwierig und ging fast ohne mein eigenes Zutun. Vielen Dank an die ganze Gruppe für all den Support, das tolle Arbeitsklima und die Geborgenheit!

Nun gut, beginnen wir mit der *langen Liste*: Zunächst muss ich mich erstmal bei all denen herzlich Bedanken, die mir bei der Messung am BESSY aufopferungsvoll ihre Lebenszeit geschenkt und auch auf so manche Stunde Schlaf verzichtet haben. Vielen Dank also, Achim, Markus, Sven, Alexandra, Manuel, Jasmin, Christine, Katharina, André, Robert³ und Reinhard.

Das, was ich den Menschen, mit denen ich in den letzten Jahren zusammenarbeiten konnte, verdanke, ist so viel, dass es sich nur schwer in *viel zu kleine* Worte pressen lässt. Dennoch, fangen wir an mit Reinhard Dörner und Horst Schmidt-Böcking, zwei Menschen, die die letzten fünf Jahre über auf mich aufgepasst haben. Ich habe bis heute nicht verstanden, wie ich so viel Glück haben konnte, damals gerade in Eure Gruppe zu kommen. Vielen Dank für alles, für all die unglaublichen Möglichkeiten und Freiheiten, die ich über die letzten Jahre hatte, weil ihr beide die Wege freigeräumt oder sogar erst gebaut habt. Mit eurer großzügigen Art habt ihr es geschafft, eine Gruppe aufzubauen, in der ein unbeschreibliches Arbeitsklima herrscht und in der sich jeder auf jeden verlassen kann. Gerade im Vergleich zu den vielen anderen Gruppen, die ich in den letzten Jahren auf der ganzen Welt erlebt habe, ist das, was ihr beide da geschaffen habt, absolut unglaublich. Ich danke dir Reinhard dafür, dass du trotz der tausend Pflichten, die du als Professor hast, immer die Zeit findest, dich mit den Problemen deiner (vielen!) Schüler ausgiebig auseinanderzusetzen. An deinem Beispiel kann man lernen, dass es

³Na gut, Robert hatte Grippe und blieb deswegen zu Hause... Allerdings hat er das bereits im Vorfeld mit den vielen Tipps zur Erzeugung der Neon-Cluster wettgemacht.

sehr viel sinnvoller ist, das Erforschte nicht hinter wichtigen Fachworten und Zahlenkolonnen zu verstecken, sondern - so bald dies möglich ist - in einem eingängigen Bild darzustellen. Ich bewundere deine immense Kreativität in der Interpretation physikalischer Sachverhalte; wir beide wissen, wieviele der Ideen zu dieser Arbeit, ursprünglich aus deinem Kopf kommen. Horst, ich bin immer wieder auf's Neue beeindruckt von deinem konsequenten und selbstlosen Einsatz für jedes deiner *Kids*. Ich hoffe, dass ich irgendwann einmal auch nur einen kleinen Teil davon kopieren kann. Deine intuitive und unverkrampfte Art an physikalische Probleme heranzugehen ist sicherlich einer der Schlüssel zu deinem riesigen Erfolg und ich würde mir wünschen, dass sich viele der Wissenschaftler, die ich die letzten Jahre über kennengelernt habe, ein Teil davon abschneiden.

Achim Czasch muss ich besonders danken. Zu Beginn war weder klar, dass die hier vorgestellte Messung funktionieren wird, noch dass sie tatsächlich einmal das Thema meiner Doktorarbeit wird. Achim und ich (und natürlich die damals gerade in der Gruppe aufgetauchte Katharina) haben in wilden Umbauarbeiten seine Experimentierkammer so modifiziert, dass wir diese - doch relativ spontan geplante - Messung überhaupt durchführen konnten. Ich habe niemals auf einer Strahlzeit so oft eine Metallsäge benutzen müssen wie damals. Achim, Du hast ganz klar diese Messung überhaupt erst möglich gemacht, die Einschätzung einiger, dass ich bei diesem Experiment auf deinen Schultern gestanden habe, ist absolut richtig. Vielen Dank auch für die vielen Male, die ich mir deine Programmierkenntnisse *ausleihen* durfte (Lang lebe *New World Domination!*). Na ja, und ansonsten natürlich einfach Danke dafür, dass ich immer in deinem Büro *vorbeischlonzen* kann, wenn mir gerade langweilig ist.

Mit Sven Schößler danke ich einem weiteren Menschen, der die letzten Jahre auf mich aufgepasst hat. Ich bin froh, dass ich mich immer auf dich verlassen kann und dass du mich immer wieder auf die Füße stellst, wenn ich die Bodenhaftung verliere. Vielen Dank dafür und die langjährige Freundschaft.

Weiter geht es mit meinem langjährigen Zimmergenossen Lothar Schmidt: die beste Methode ein Problem zu lösen besteht darin, es Lothar überlassen. Vielen Dank, dass ich das so oft machen durfte! Vielen Dank für unser tolles Büroklima, allerdings eindeutig kein Dank für den *Affen an der Wand* und die *Wasseralarmtröte* ;o).

Kommen wir zu Thorsten Weber: Totti, es gibt wenige Menschen auf der Welt, mit denen ich mich so blind verstehe wie mit dir. Gerade weil das so ist, ist es besonders schwierig, hier etwas zu schreiben, das nicht *cheesy* klingt. Deswegen kopiere ich einfach grob etwas aus deiner Arbeit: Danke für den moralischen Beistand während den langen Tiefen des Lebens [Web03b], dafür, dass

ich mich jederzeit bei dir ausheulen kann und dafür, dass wir die letzten fünf Jahre beide über unser Leben lachen konnten.

Und nun zu noch einem verlorenen Bruder: Mirko Hattaß. Tja Mirko, das gemeinsam Erlebte schweißt zusammen! Vier deiner Strahlzeiten, auf die du mich mitgenommen hast, mit einem *Bizarro-Erlebnis* nach dem anderen⁴. Danke für die tolle Zeit, die Hilfe die ich von dir über all die Jahre bekommen habe und die Freundschaft.

Ein Riesendank geht an Ottmar Jagutzki. Ottmar, in der Liste der Leute, die im Moment auf mich aufpassen, stehst du ganz oben. Vielen Dank für alles, für die Freundschaft, die Unterstützung und die rosigen Jobaussichten. Eigentlich müsste dein *Danksagungs-Absatz* über eine Seite lang sein, um grob dem zu entsprechen, was ich dir alles *schulde*.

Vielen Dank auch an André Staudte. Gerade in letzter Zeit warst du immer eine prima Anlaufstelle im alltäglichen Doktorarbeitswahnsinn. Kleinfamilie, die eigene Doktorarbeit, Tills Geisteszustand ertragen... Und trotzdem hast du das Gefühl nicht genug zu tun...? Hhhmm, seltsam...

Mit Markus Schöffler möchte ich einem weiteren Menschen danken, dem ich blind vertraue. Danke nochmal für dein riesiges Engagement während der Strahlzeit.

Matthias Weckenbrock möchte ich für die spontane Bastelphase vor etwa ein bis zwei Jahren danken. Das hat (mit all den Auswüchsen des Wahnsinns...) viel Spaß gemacht⁵. Ich bin froh, dass du mit deinem (ganz) neuen Job anscheinend endlich etwas Gutes gefunden hast (und schäme mich natürlich, dass ich wegen all der Schreiberei kaum Zeit hatte, dich persönlich zu fragen, ob es dir da wirklich gefällt...).

Robert Grisenti und Manuel Käsz danke ich für die Freundschaft und die Unterstützung bei der Strahlzeit. Gerade weil ihr beiden nichts mit dem COLTRIMS-Kram am Hut habt, kann man so prima bei euch *abhängen*. Manuel, auch wenn es vermutlich nicht mehr passieren wird, ich würde dich jeder Zeit wieder auf eine Strahlzeit mitnehmen, du hast prima dafür gesorgt, die Strahlzeithölle ein bisschen angenehmer zu machen⁶.

Und nun noch zu den Menschen, die ich - überheblich wie ich nun einmal bin - meine *dreieinhalb Kidz* nenne: Katharina Kreidi, Tilo Havermeier, Ralf Nörenberg und Nadine Neumann. Danke, dass ihr so viel Geduld mit mir hattet, während ich meine Doktorarbeit geschrieben habe. Es macht mir immer wieder großen Spaß auf euch *aufzupassen*! Und ihr könnt euch ja gar

⁴„Welchen Gabelstapler haben sie genommen??? Ach so, den. Ja, aber das Kabel hier sieht ja auch nicht so gut aus...“

⁵Ich glaube die einzig richtige Beschreibung für die damalige Situation ist „the beauty of misery“...

⁶„Na, jetzt entspannt ihr mal, ich koche derweil schon mal den Kaffee.“

nicht vorstellen, wie toll man damit angeben kann, dass man Diplomanden betreut... Ich hoffe, ich habe euch nicht zu oft im Stich gelassen.

Nun, ich danke außerdem noch Klaus Ullmann für die all die Probleme, die ich für ihn lösen durfte ;o). Versprochen, Klaus (ähh, und natürlich Ottmar...): Die nächste Karte funktioniert einfach auf Anhieb...

Mit Jasmin Titze möchte ich mich noch bei einer Person bedanken, die mir schon oft den Rücken freigehalten hat. Jasmin, vielen Dank für die viele Arbeit, die du damals in die Strahlzeit in Berkeley gesteckt hast und dafür, dass du mir dort, wo du nur konntest, die Probleme vom Hals gehalten hast.

Thanks to Mike Prior! Mike, coming to Berkeley is always fun. Thanks a lot for taking care about things all the time, and for being the best host imaginable!

Natürlich danke ich auch den restlichen Einrichtungen meines Instituts. Ein großer Dank geht hierbei an die Werkstätten für die unglaubliche Arbeit, die sie leisten und natürlich auch für die freundschaftliche und unkomplizierte Art aller *Werkstätter*.

Hier dürfen des Weiteren auch ein paar Nichtfrankfurter nicht fehlen: Ich möchte mich bei Uwe Hergenahn für die nette Kollaboration und die Unterstützung bei der Verfassung unseres (leider gescheiterten...) *Nature-Versuchs* bedanken. Ein riesiges Stück vom *Dankeschön-Kuchen* geht außerdem an Lorenz Cederbaum und seine Arbeitsgruppe - neben Lenz selbst insbesondere an Simona Scheit und Vitali Averbukh. Vielen Dank für das Vorhersagen von ICD und vielen Dank für die tolle Zusammenarbeit. Simona, du hast noch unglaublich viel gut bei mir. Schau einfach nur, wie oft in dieser Arbeit „[Sche04]“ steht (und ich hätte es eigentlicher zum Teil noch öfter hinschreiben müssen...). Vielen dank dafür, ich hoffe, dass ich das wenigstens teilweise *zurückzahlen* kann, wenn du deine Arbeit schreibst.

Gibt es ein Leben außerhalb der Doktorarbeit? Natürlich nicht! Umso überraschender ist dann das hier: ich danke meinen *Brüdern* Mimmo, Jan und Jean dafür, dass sie einfach da sind und geduldig mein (in der letzten Zeit...) leicht gestresstes, *prinzesschen-artiges* Verhalten ertragen haben. Tja Kolja, und dir muss ich außer für das im vorherigen Satz Erwähnte natürlich auch noch für meine Zukunft als *superreicher Industriegigant* danken!

Aber am wichtigsten: Ich Danke meiner Familie, die ich im letzten Jahr schwer vernachlässigt habe. Es sind wohl meine beiden Eltern und meine liebe Schwester (also die *Erfinder* von „immer auf mich aufpassen“), denen ich in meinem ganzen Leben am meisten zu verdanken habe.

Lebenslauf

Till Nikolaij Jahnke,

geboren am 17.02.1977 in Frankfurt am Main.

Eltern: Jens Jahnke und Elvira Jahnke, geb. Matthaei.

Geschwister: Tatjana Jahnke

- | | |
|------|---|
| 1982 | zweijähriger Aufenthalt in Palamthur, Himachal Pradesh, Indien. |
| 1984 | Einschulung in das 2. Schuljahr, Anna-Schmidt-Schule, Grundschule |
| 1985 | Schwarzburg-Schule, Grundschule, 3. und. 4. Schuljahr |
| 1987 | Musterschule, Gymnasium |
| 1996 | Abitur, Gesamtnote: 1.1 |
| 1996 | Zivildienst, ambulante Altenpflege |
| 1997 | Studium, Physik und Informatik |
| 1999 | Vordiplom in Physik, Beurteilung: sehr gut |
| 2002 | Diplom in Physik, Beurteilung: sehr gut, mit Auszeichnung |
| 2005 | Promotion in Physik, Beurteilung: sehr gut, mit Auszeichnung |

Auslands- und Forschungsaufenthalte während des Studiums:

- | | |
|---------|---------------------------|
| 02.2001 | LBNL ALS, Berkeley, USA |
| 08.2001 | Oxford, England |
| 09.2001 | BESSY II, Berlin |
| 01.2002 | BESSY II, Berlin |
| 06.2002 | HASYLAB/DESY, Hamburg |
| 08.2002 | SPring8, Japan |
| 01.2003 | HASYLAB/DESY, Hamburg |
| 02.2003 | HASYLAB/DESY, Hamburg |
| 03.2003 | LBNL ALS, Berkeley, USA |
| 05.2003 | BESSY II, Berlin |
| 10.2003 | HASYLAB/DESY, Hamburg |
| 11.2003 | BESSY II, Berlin |
| 03.2004 | LBNL ALS, Berkeley, USA |
| 07.2004 | Louvain-La-Neuve, Belgien |
| 07.2004 | Melbourne, Australien |
| 08.2004 | Cairns, Australien |
| 03.2005 | LBNL ALS, Berkeley, USA |