

UNTERSUCHUNG DER  
PHOTOELEKTRONEN-EMISSIONSWINKELVERTEILUNG  
BEI EINFACH- UND DOPPELIONISATION  
DES WASSERSTOFFMOLEKÜLS

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

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

von  
Markus Waitz  
aus Bad Langensalza

Frankfurt 2018

D 30



vom Fachbereich Physik der Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:	Prof. Dr. Owe Philipsen
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Reinhard Dörner
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Till Jahnke
Datum der Disputation:	



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Hintergründe</b>	<b>5</b>
2.1	Das Wasserstoffmolekül . . . . .	5
2.1.1	Beschreibung nach dem LCAO-Verfahren . . . . .	6
2.1.2	Beschreibung nach dem Heitler-London-Verfahren . . . . .	9
2.1.3	Molekülorbitale und ihre Beschreibung . . . . .	14
2.2	Materie und Licht - Photoionisation . . . . .	17
2.3	Einordnung der durchgeführten Messungen . . . . .	25
2.3.1	Dissoziative Photoionisation bei schwelennahen Energien . . . . .	26
2.3.2	Dissoziative Photoionisation bei hohen Energien . . . . .	47
2.3.3	Doppelphotoionsation bei hohen Energien . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>75</b>
3.1	Das Messprinzip . . . . .	76
3.2	Das Projektil . . . . .	78
3.2.1	Synchrotronstrahlung . . . . .	78
3.2.2	Die Synchrotronstrahlungsquellen BESSY II und PETRA III . . . . .	81
3.3	Das Vakuumsystem . . . . .	85
3.4	Grundlagen der Targetpräparation . . . . .	87
3.5	Aufbau des Gastargets . . . . .	90
3.6	CoTRIMS-Messtechnik . . . . .	92
3.6.1	Das Spektrometer . . . . .	92
3.6.2	Die Detektoren . . . . .	93
3.6.3	Die Auswertelektronik . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Datenanalyse</b>	<b>99</b>
4.1	Aufbereitung der Rohdaten . . . . .	99

---

4.2	Berechnung und Kalibrierung der Teilchenimpulse . . . . .	104
4.2.1	Bewegung im elektrischen Feld . . . . .	105
4.2.2	Bewegung im magnetischen Feld . . . . .	109
4.2.3	Kalibrierung des elektrischen Feldes . . . . .	113
4.2.4	Kalibrierung des magnetischen Feldes . . . . .	115
4.2.5	Kalibrierung der Impulse . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>121</b>
5.1	Dissoziative Photoionisation bei schwelennahen Energien . . . . .	121
5.2	Dissoziative Photoionisation bei hohen Energien . . . . .	136
5.3	Doppelphotoionisation bei hohen Energien . . . . .	147
5.4	Fehlerbetrachtung . . . . .	152
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>157</b>
	<b>Anhang A Atomare Einheiten</b>	<b>161</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>163</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>173</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die naturwissenschaftlichen Disziplinen haben es sich zur Aufgabe gemacht, Vorgänge in unserer belebten oder unbelebten Umgebung zu analysieren und zu verstehen. Basierend auf Beobachtungen werden theoretische Modellsysteme entwickelt, die eine Erklärung jener Phänomene erlauben und es außerdem ermöglichen, Vorhersagen über zukünftig auftretende zu machen. Die Zuverlässigkeit eines Modells kann durch wiederholten Vergleich mit experimentellen Befunden überprüft und verbessert werden, die Kenntnisse auf dem jeweiligen Gebiet werden so sukzessive vertieft.

Es bietet sich dabei an, von vergleichsweise einfachen Systemen zu komplexeren voranzuschreiten. Daher verwundert es nicht, dass Wasserstoff als das einfachste aller existenten Moleküle immer wieder Gegenstand unterschiedlichster Experimente und Untersuchungen war und ist. Es gibt wohl kaum eine physikalische Theorie auf dem Gebiet der Atom- oder Molekülphysik, die nicht zumindest zum Zwecke der Plausibilitätsprüfung auf Wasserstoff angewendet wurde.

Doch neben den genannten gibt es noch weitere Superlative, im großen wie im kleinen Maßstab, die Wasserstoff auf sich vereint: Es ist nicht nur das am häufigsten vorkommende Element im Universum, also von generellem Interesse für astronomische Forschung, sondern als Bestandteil des Lebenselixiers Wasser in allen Lebewesen enthalten und von dementsprechend großer Relevanz in biologischen Zusammenhängen.

Dieses beispiellose Interesse führt dazu, dass Wasserstoff wie kaum ein anderes System verstanden ist und heute kaum noch Überraschungen bei der Erforschung von Wasserstoff erwartet werden. Umso erstaunlicher, wenn dennoch eine theoretische Berechnung veröffentlicht wird, die andere, von den bisher bekannten abweichende Resultate hervorbringt. Dies geschah zu Beginn des Jahres 2014, als Vladislav V. Serov und Anatoli S. Kheifets eine semiklassische Berechnung zur dissoziativen Photoionisation von Wasserstoff veröffentlichten [SK14]: Ihrer Vorhersage nach ist das sich entfernende Photoelektron im Stande,

einen Symmetriebruch bei der anschließenden Dissoziation des zurückgebliebenen  $\text{H}_2^+$ -Ions hervorzurufen. Das Elektron induziert ein Dipolmoment und polarisiert so das Wasserstoffion. Dessen anschließender Aufbruch in ein Proton und ein Wasserstoffatom geschieht dann bevorzugt so, dass das Elektron und das Proton in die gleiche Hemisphäre emittiert werden. Wenngleich eine solche Lokalisierung des verbleibenden Elektrons schon durch das Zusammenwirken mehrerer möglicher Reaktionskanäle mit gleichem Endzustand sowie durch das Vorhandensein externer elektromagnetischer Felder während des Prozesses herbeigeführt werden kann und auch mehrfach nachgewiesen wurde, blieb der von Serov und Kheifets vorgestellte Fall bisher unbeobachtet.

Diese theoretische Vorhersage mit experimentellen Ergebnissen zu untermauern ist ein Kernthema dieser Arbeit: An der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie wurden Wasserstoffmoleküle mit niederenergetischen Photonen bestrahlt. Die Photonenenergien wurden so gewählt, dass für die Photo-dissoziation Elektronen mit maximalen kinetischen Energien von 1, 2, und 3 eV generiert wurden. Die Analyse der Messdaten unterstützt die von Serov und Kheifets aufgestellten Thesen qualitativ wie quantitativ [WAW<sup>+</sup>16].

In einer zweiten Messreihe wurde an der Strahlungsquelle PETRA III des Deutschen Elektronen Synchrotrons DESY in der Helmholtz-Gemeinschaft in Hamburg Wasserstoff mit hochenergetischen Photonen untersucht. Im Rahmen einer Kooperation mit den theoretischen Physikern um Fernando Martín konnte gezeigt werden, dass es bei der dissoziativen Photoionisation von Wasserstoffmolekülen möglich ist, deren elektronische Gesamtwellenfunktion abzubilden. Unter geeigneten experimentellen Voraussetzungen, wie eben einer ausreichend hohen Photonenenergie, manifestiert sich diese unvermittelt in der Emissionswinkelverteilung des ausgestoßenen Photoelektrons [Mar16].

Eine solche direkte Sichtbarmachung einer Wellenfunktion und der damit verbundene Erkenntniszuwachs über das Wie und Warum elektronischer Vorgänge in Atomen und Molekülen wird von Wissenschaftlern aus Physik und Chemie schon seit geraumer Zeit angestrebt. Während man die als Korrelationen bezeichnete Wechselbeziehungen insbesondere der Elektronen schon vor Jahrzehnten theoretisch benennen konnte, dauerte es bis zum Anfang dieses Jahrtausends, bevor entsprechende Messungen realisierbar waren und die Vorhersagen mit experimentellen Evidenzen untermauern konnten. Man konzentrierte sich dabei zunächst auf die Photodoppelionisation kleiner Atome und Moleküle wie Helium und Wasserstoff, wo deutliche Signaturen von Elektronenkorrelationen nachgewiesen wurden.

Auf diese Weise nicht möglich war bisher allerdings eine direkte Untersuchung der zu Grunde liegenden Wellenfunktion, welche alle denkbaren Korrelationseffekte beinhaltet. Dafür mussten stets ungleich aufwendigere Prozesse instrumentalisiert werden. Überwiegend



---

geschah dies im Zusammenhang mit der Ionisation der Teilchen in starken Laserfeldern und den unter geeigneten Bedingungen stattfindenden Rekombinationsprozessen. Aus der dabei emittierten Strahlung lässt sich über rechenintensive Rekonstruktionsalgorithmen eine elektronische Wellenfunktion berechnen.

Weil die dafür nutzbaren Modellsysteme prinzipbedingt schwerere Atome oder Moleküle mit dementsprechend vielen Elektronen sind herrscht fallweise Uneinigkeit über die korrekte Interpretation der auf diesem Wege gewonnenen Informationen. Die in dieser Arbeit präsentierten Abbildungen einer Wellenfunktion in einem einfachen Modellsystem und unter Zuhilfenahme eines theoretisch ungleich weniger komplexen Prozesses wie der Photoionisation ist vor diesem Hintergrund als großer Fortschritt einzustufen [WBM<sup>+</sup>17].

Die höhere zur Verfügung stehende Photonenenergie bei dieser Messung öffnet auch neue Reaktionskanäle, so dass neben der Einfachionisation und fallweiser Dissoziation nun zudem eine Doppelionisation des Moleküls möglich ist. Dieser Reaktionskanal wurde in einer gesonderten Analyse untersucht. Die Ergebnisse illustrieren eines der grundlegenden und am wenigsten intuitiven Phänomene der Quantenmechanik: Die quantenmechanische Verschränkung und die daraus resultierende Zweiteilcheninterferenz, im vorliegenden Fall zwischen beiden in der Reaktion freigesetzten Photoelektronen.

Bei einer Einfachionisation agiert das Wasserstoffmolekül mit seinen zwei Protonen als Analogon zum optischen Doppelspalt, an dem die von beiden Kernen simultan ausgesandte Elektronenwelle gestreut wird. Die Emissionswinkelverteilung weist dann eine für Interferenzeffekte typische Intensitätsmodulation auf. Dieser Effekt wurde schon vor mehr als 50 Jahren theoretisch vorhergesagt und tritt auch bei der hier untersuchten Doppelionisation auf. Unter bestimmten Bedingungen zeigen beide Photoelektronen isoliert betrachtet jedoch eine andere, strukturarme Impulsverteilung ohne jegliche Anzeichen von Interferenzeffekten. Die virtuelle Vereinigung beider in einem neuen Quasiteilchen, dem Dielektron, verhält sich hingegen exakt so, wie es für die Streuung eines einzelnen Teilchens am Doppelspalt erwartet wird. Beide Elektronen formen also einen verschränkten Zweiteilchenzustand, welcher nur bei vollständiger Betrachtung seine Kohärenz behält.

Diesen Vorgang im einfachsten aller in Frage kommenden Systeme beobachten zu können zeigt, dass es keineswegs der bis dato verbreiteten, äußerst komplizierten und technisch herausfordernden quantenoptischen Versuchsaufbauten bedarf, um die Interferenzeigenschaften von verschränkten Teilchen zu untersuchen. Vielmehr geschehen derartige Vorgänge völlig natürlich auch in unserer belebten und unbelebten Umgebung [WML<sup>+</sup>16].

Im nächsten Kapitel "Physikalische Hintergründe" werden die nötigen Informationen zur theoretischen Beschreibung des Wasserstoffmoleküls und der untersuchten Prozesse aufgearbeitet. Der zweite Teil des Kapitels vermittelt einen Überblick über andere Experimente,

die den hier vorgestellten vorausgingen und in einem unmittelbaren Bezug dazu stehen. Das Kapitel "Experimenteller Aufbau" beschreibt das *ColTRIMS*-Messprinzip<sup>1</sup> im Allgemeinen und dessen technische Realisierung in Form der verwendeten Messapparaturen. Grundlegende experimentelle Parameter, die bei den beiden Messreihen vorherrschten, werden genannt. Im Kapitel "Datenanalyse" wird gezeigt, wie die aufgenommenen Rohdaten aufbereitet und die relevanten Observablen daraus extrahiert werden, bevor im darauffolgenden Kapitel eine "Diskussion der Ergebnisse" stattfindet. Im letzten Abschnitt "Zusammenfassung und Ausblick" werden die Ergebnisse schließlich resümiert.

---

<sup>1</sup>ColTRIMS ist ein Akronym, gebildet aus der englischen Bezeichnung **C**old **T**arget **R**ecoil **I**on **M**omentum Spectroscopy, also Impulsspektroskopie an Ionen aus gekühlten Gastargets. Näheres dazu ist dem entsprechenden Kapitel zu entnehmen.

# Kapitel 2

## Physikalische Hintergründe

Um den Untersuchungsergebnissen dieser Arbeit einen entsprechenden Rahmen zu geben, soll in diesem Kapitel zunächst ein Überblick über die theoretischen Methoden der Beschreibung des Wasserstoffmoleküls sowie der betrachteten Reaktionen vermittelt werden. Wegen der thematischen Nähe zu [Wai11] werden einige Textpassagen sinngemäß von dort übernommen. Im Verbund damit werden auch Ergebnisse vorausgegangener Experimente auf diesem Gebiet präsentiert und die neu gewonnenen Erkenntnisse in einen entsprechenden Rahmen eingeordnet.

### 2.1 Das Wasserstoffmolekül

Molekularer Wasserstoff ist das einfachste aller natürlich vorkommenden Moleküle. Mit insgesamt vier Teilchen lässt sich jedoch analytisch keine mathematisch exakte Lösung für seine Beschreibung finden. Oft wird deshalb die Bewegung der beiden Protonen, die im Vergleich zu den Elektronen eine um drei Größenordnungen höhere Masse besitzen<sup>1</sup>, im Rahmen der so genannten *Born-Oppenheimer*-Näherung vernachlässigt und die entsprechende Schrödingergleichung für zwei ortsfeste Protonen betrachtet. Die leichteren Elektronen bewegen sich also in einem Potential, das durch die beiden Protonen mit festem Kernabstand  $R$  erzeugt wird, und die Gesamtwellenfunktion lässt sich darstellen als ein Produkt aus einer Kern- und einer elektronischen Wellenfunktion,

$$\Psi_{mol} = \chi_p \cdot \phi_e. \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup> $m_p = 1836 \cdot m_e$

Das Wasserstoffmolekül ist ein kovalent gebundenes Molekül. Bei diesem vor allem zwischen Atomen von Nichtmetallen vorherrschenden Bindungstyp wird durch Paarbildung von Valenzelektronen die Coulombabstoßung zwischen den gleichnamig geladenen Atomkernen überwunden. Beschrieben wird das Ausbilden solcher Molekülorbitale im einfachsten Fall mit Hilfe der *LCAO*-Methode<sup>2</sup>: Diese Vorgehensweise stellt das Zustandekommen der Molekülorbitale dar als Überlagerung von (bekannten) Ein-Elektron-Wellenfunktionen  $|\phi\rangle$  der Valenzelektronen der jeweiligen Atome.

In Anlehnung an [Dem05] soll dieses Verfahren nun zunächst für das einfachste Molekül, das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion, umrissen werden. Im nächsten Unterkapitel wird dann unter Zuhilfenahme eines weiteren gängigen Verfahrens (*Heitler-London*-Verfahren) die Beschreibung des neutralen  $\text{H}_2$ -Moleküls behandelt.

### 2.1.1 Beschreibung nach dem LCAO-Verfahren

In der quantenmechanischen Theorie wird ein System durch die Lösungen der zugehörigen Schrödingergleichung charakterisiert. Es gilt

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.2)$$

mit dem systemspezifischen Hamiltonoperator  $H$ , den entsprechenden Eigenzuständen  $|\psi\rangle$  und den Energieeigenwerten  $E$  des Hamiltonoperators. Für das Wasserstoff-Molekülion werden ein Wasserstoffatom im Grundzustand und ein Proton zusammengeführt. Da nicht unterschieden werden kann, bei welchem Proton sich das Elektron aufhält, werden zwei atomare Elektronen-Wellenfunktionen  $|\phi_A\rangle$  und  $|\phi_B\rangle$  mit entsprechenden Koeffizienten addiert und aus der Summe die elektronische Molekül-Wellenfunktion  $|\phi_e\rangle$  gebildet,

$$|\phi_e\rangle = c_1 |\phi_A\rangle + c_2 |\phi_B\rangle. \quad (2.3)$$

Die normierten Molekülorbitale sind dann

---

<sup>2</sup>Orbitalhybridisierung, nach der englischen Bezeichnung Linear Combination of Atomic Orbitals

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (|\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle) \text{ und} \quad (2.4)$$

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} (|\phi_A\rangle - |\phi_B\rangle)$$

mit dem Überlappintegral der beiden Wellenfunktionen

$$S_{AB} = \text{Re} \int \phi_A \phi_B d\vec{r}. \quad (2.5)$$

Wie in Abbildung 2.1 ersichtlich, besitzt die im Ortsraum symmetrische  $\psi_s$ -Wellenfunktion eine erhöhte Elektronendichte zwischen beiden Atomkernen. Die Coulombabstoßung der beiden Protonen wird dadurch abgeschwächt, so dass für ein gewisses Kernabstandsintervall ein bindendes Molekülorbital vorliegt. Im Gegensatz dazu ist im Falle des  $\psi_a$ -Orbitals die Elektronendichte zwischen den Kernen herabgesetzt, das durch diese antisymmetrische Wellenfunktion beschriebene Molekülorbital ist dementsprechend nicht-bindend.

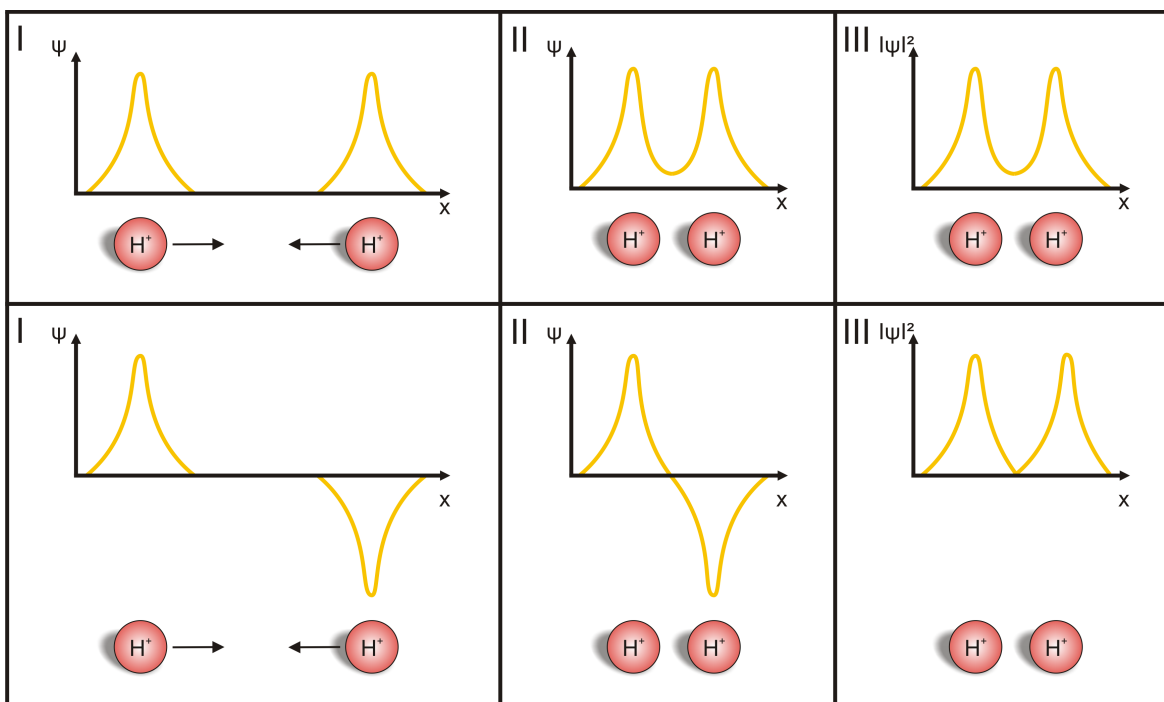


Abbildung 2.1: Zustandekommen der  $\psi_s$  und  $\psi_a$ -Molekülorbitale: Beim  $\psi_s$ -Orbital (obere Reihe) ist die Elektronendichte (diese entspricht etwa  $|\psi|^2$ ) zwischen beiden Kernen erhöht, das Orbital ist bindend. Beim  $\psi_a$ -Orbital (untere Reihe) hingegen ist die Elektronendichte zwischen den Kernen Null, das Orbital ist nicht-bindend.

Die Energieeigenwerte der beiden Zustände ergeben sich aus dem Erwartungswert des Hamiltonoperators  $H$  zu

$$\begin{aligned}\langle E_s \rangle &= \langle \psi_s | H | \psi_s \rangle = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \text{ und} \\ \langle E_a \rangle &= \langle \psi_a | H | \psi_a \rangle = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}.\end{aligned}\tag{2.6}$$

Dabei wurden die Abkürzungen

$$H_{AA} = \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle \text{ und } H_{AB} = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle\tag{2.7}$$

verwendet. Addiert man zu diesen Energieeigenwerten der elektronischen Wellenfunktion die Energiebeiträge der Kernwellenfunktion, erhält man die in Abbildung 2.2 gezeigten Bindungsenergien der beiden möglichen Zustände. Sie werden als Funktion des Abstands der beiden Protonen im Molekül aufgetragen und sind Lösungen der Schrödingergleichung für verschiedene Kernabstände.

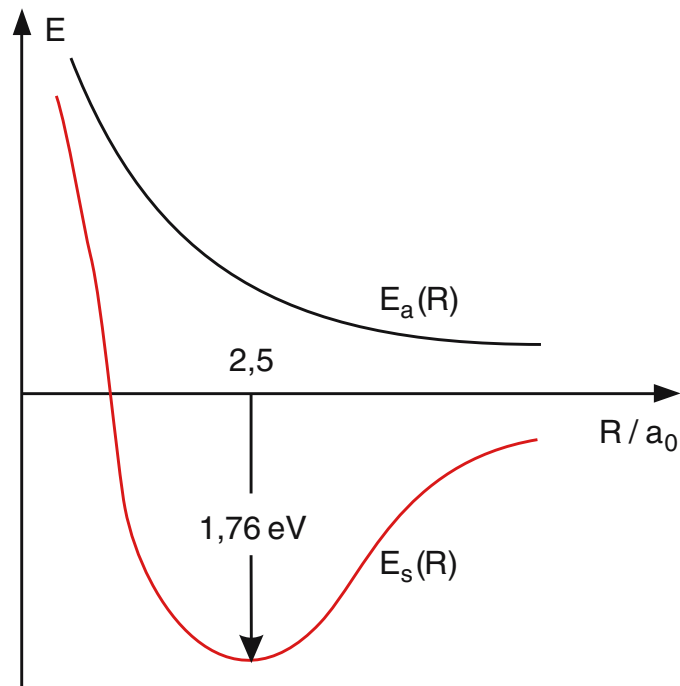


Abbildung 2.2: Potentialkurven der symmetrischen und der antisymmetrischen Elektronendichteverteilungen  $|\psi_s|^2$  bzw.  $|\psi_a|^2$  als Funktion des Kernabstands für das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion, berechnet nach dem LCAO-Verfahren (Grafik aus [Dem05]).

### 2.1.2 Beschreibung nach dem Heitler-London-Verfahren

Soll nun an Stelle des Molekülions  $\text{H}_2^+$  das  $\text{H}_2$ -Molekül beschrieben werden, muss das zweite Elektron in geeigneter Weise mit in den Formalismus einbezogen werden. Die im Folgenden geschilderte theoretische Beschreibung von molekularem Wasserstoff nach dem *Heitler-London-Verfahren* ist angelehnt an die in [Nol06]. Es wird hier kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben, vielmehr soll das prinzipielle Vorgehen bei besagter Berechnung umrissen werden.

Mit je zwei Elektronen und Protonen ist das Wasserstoffmolekül ein Vier-Teilchen-Problem und somit nicht exakt lösbar. Wie schon bei der Beschreibung des  $\text{H}_2^+$ -Ions im vorigen Abschnitt wird auch hier die Bewegung der beiden Protonen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt. Der Hamilton-Operator für das nun auf ein Zwei-Elektronen-Problem reduzierte System lautet

$$H = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{ia}} + \frac{1}{r_{ib}} \right) \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right). \quad (2.8)$$

Der erste Term in eckigen Klammern steht für die kinetische Energie der beiden Elektronen, der zweite (in runden Klammern) für die Anziehung zwischen je einem Proton und einem Elektron. Es gilt hierbei

$$r_{ia,b} = \left| \vec{r}_i - \vec{R}_{a,b} \right|. \quad (2.9)$$

Der zweite Summand beschreibt die Abstoßung der Elektronen und der Protonen untereinander, hier ist analog zu oben

$$r_{12} = \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right| \quad \text{bzw.} \quad R_{ab} = \left| \vec{R}_a - \vec{R}_b \right|. \quad (2.10)$$

Abbildung 2.3 stellt die zur Berechnung verwendeten Abstände und Bezeichnungen übersichtlich dar.

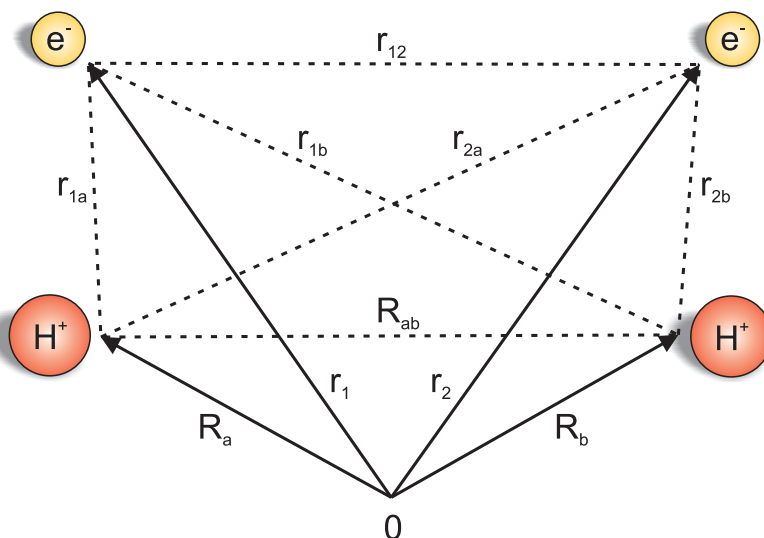


Abbildung 2.3: Skizzenhafte Darstellung aller Ortsvektoren und Abstände im Wasserstoffmolekül; rot die Protonen, gelb die Elektronen

Der in Gleichung (2.8) genannte Hamiltonoperator berücksichtigt nur die Coulombkräfte zwischen den beteiligten Teilchen, jedoch keine spinbasierten Wechselwirkungen. Deshalb



können die elektronischen Zustände geschrieben werden als Produkt aus einer Orts- und einer Spinwellenfunktion,

$$|\psi\rangle = |\phi_{Ort}\rangle |\phi_{Spin}\rangle. \quad (2.11)$$

Die Spinwellenfunktion ist dabei nur für die Symmetriebetrachtungen, nicht aber für die spätere Berechnung der Energieeigenwerte wichtig. Die zwei betrachteten Elektronen können in insgesamt vier möglichen Konstellationen entweder zu Gesamtspin 0 oder 1 koppeln. Gesamtspin 0 ist dabei ein Singulettzustand und antisymmetrisch,

$$|\phi_{Spin}\rangle = |S m_S\rangle = |0 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\uparrow^{(1)}\rangle |\downarrow^{(2)}\rangle - |\downarrow^{(1)}\rangle |\uparrow^{(2)}\rangle \right). \quad (2.12)$$

Gesamtspin 1 kann durch drei mögliche Spinkombinationen erreicht werden, nämlich

$$\begin{aligned} |\phi_{Spin}\rangle = |S m_S\rangle = |1 -1\rangle &= |\downarrow^{(1)}\rangle |\downarrow^{(2)}\rangle, \\ |\phi_{Spin}\rangle = |S m_S\rangle = |1 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\uparrow^{(1)}\rangle |\downarrow^{(2)}\rangle + |\downarrow^{(1)}\rangle |\uparrow^{(2)}\rangle \right) \text{ und} \\ |\phi_{Spin}\rangle = |S m_S\rangle = |1 1\rangle &= |\uparrow^{(1)}\rangle |\uparrow^{(2)}\rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Es handelt sich demnach um ein Tripletzustand mit gerader Symmetrie. Das Pauli-Prinzip fordert für Fermionen eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion, das Vorzeichen der Wellenfunktion muss sich also umkehren, wenn die Teilchen vertauscht werden. Somit gibt die Symmetrie der Spinwellenfunktion auch direkt die der Ortswellenfunktion vor. Die Ortswellenfunktion für den Singulettzustand muss daher symmetrisch, die des Tripletzustands antisymmetrisch sein. Man schreibt dafür auch

$$\begin{aligned} |\psi^{(S)}\rangle &= |\phi_{Ort}^{(+)}\rangle |0 0\rangle \text{ und} \\ |\psi^{(T)}\rangle &= |\phi_{Ort}^{(-)}\rangle |S m_S\rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Auch mit den bisher getätigten Annahmen kann die Ortswellenfunktion  $|\phi_{Ort}\rangle$  der Elektronen noch nicht exakt bestimmt werden, weshalb eine weitere Näherung erforderlich wird.

Während im LCAO-Verfahren bildlich gesprochen beide Elektronen nacheinander ins Kernpotential gesetzt werden, nutzt man im Heitler-London-Verfahren den Umstand, dass die Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffmolekül im Grenzfall unendlichen Kernabstands  $R_{ab}$  in die Lösung für zwei einzelne Wasserstoffatome übergehen muss. Diese haben die Form

$$\begin{aligned} \left( \frac{\vec{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} \right) |\phi_a^{(1)}\rangle &= E_a |\phi_a^{(1)}\rangle \text{ bzw.} \\ \left( \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}} \right) |\phi_b^{(2)}\rangle &= E_b |\phi_b^{(2)}\rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

Mit Hilfe des Symmetrisierungsoperators  $S_2^{(\pm)}$  (siehe hierzu erneut [Nol06]) lassen sich aus den Einteilchen-Eigenzuständen  $|\phi_a\rangle$  und  $|\phi_b\rangle$  Zweiteilchen-Zustände mit der gewünschten Symmetrie erzeugen,

$$|\phi_{Ort}^{(\pm)}\rangle = S_2^{(\pm)} |\phi_a \phi_b\rangle = \frac{1}{2} \left( |\phi_a^{(1)}\rangle |\phi_b^{(2)}\rangle \pm |\phi_a^{(2)}\rangle |\phi_b^{(1)}\rangle \right). \quad (2.16)$$

Diese sind gemäß der getätigten Annahme nur für  $R_{ab} \rightarrow \infty$  Eigenzustände, werden jedoch im Heitler-London-Verfahren auch bei endlichen Kernabstand zur Abschätzung der Energie des Systems verwendet. Das Verfahren berücksichtigt dabei nicht Zustände, bei denen sich beide Elektronen beim gleichen Atomkern aufhalten.

Die Normierung der Elektronenzustände erfolgt gemäß

$$\langle \phi_{Ort}^{(\pm)} | \phi_{Ort}^{(\pm)} \rangle = \frac{1}{2} \left( 1 \pm |L_{ab}|^2 \right) \quad (2.17)$$

mit dem Überlappintegral

$$L_{ab} = \int d^3r \phi_a^*(\vec{r}) \phi_b(\vec{r}). \quad (2.18)$$

Man erhält für die Energie des Systems als Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$E_{\pm} = \frac{\langle \phi_{Ort}^{(\pm)} | H | \phi_{Ort}^{(\pm)} \rangle}{\langle \phi_{Ort}^{(\pm)} | \phi_{Ort}^{(\pm)} \rangle} = E_a + E_b + \frac{C_{ab} \pm A_{ab}}{1 \pm |L_{ab}|^2}. \quad (2.19)$$

Dabei wurde das Coulomb-Integral abgekürzt, es ist

$$C_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R_{ab}} - \int d^3r_1 \frac{|\phi_a(\vec{r}_1)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_b|} - \int d^3r_2 \frac{|\phi_b(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_a|} + \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\phi_a(\vec{r}_1)|^2 |\phi_b(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right]. \quad (2.20)$$

Weiterhin steht die Abkürzung  $A_{ab}$  für das so genannte Austauschintegral, es gilt hierfür

$$A_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{R_{ab}} |L_{ab}|^2 - Re \left( L_{ab}^* \int d^3r_1 \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_b|} + L_{ab} \int d^3r_2 \frac{\phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_a(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_a|} \right) + Re \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right]. \quad (2.21)$$

Der Wert  $E_+$  in Gleichung (2.19) entspricht der Energie des Singulettzustands  $|\psi^{(S)}\rangle$ ,  $E_-$  steht für die Energie der Triplettzustände  $|\psi^{(T)}\rangle$ . Der Kernabstand  $R_{ab}$  ist maßgeblicher Parameter der Berechnungen und für nicht zu kleine Kernabstände gilt

$$E_+ < E_-. \quad (2.22)$$

Die Energie des Systems wird also für einen bestimmten Kernabstand minimal und das Molekül ist gebunden. Die Triplettzustände sind nicht-bindend. Setzt man die Grundzustandswellenfunktion des Wasserstoffatoms ein, so ergeben numerische Rechnungen für den Kernabstand und die Bindungsenergie

$$\begin{aligned} R_{ab} &= 0,869 \text{ \AA} \\ E &= -3,14 \text{ eV.} \end{aligned} \tag{2.23}$$

Die Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten (0,74 Å bzw. -4,73 eV) ist vergleichsweise gut. Abbildung 2.4 zeigt die errechnete Bindungsenergie als Funktion des Kernabstands.

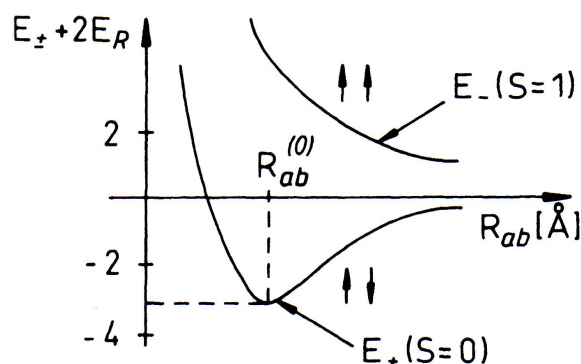


Abbildung 2.4: Berechnete Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls als Funktion des Kernabstands für Singulett- und Tripletzustand; Grafik entnommen aus [Nol06]

Darüber hinaus existieren weitere Möglichkeiten, das Wasserstoffmolekül theoretisch zu modellieren, meist mit spezialisierterem Einsatzbereich. Im Zusammenhang mit den theoretischen Überlegungen zur dissoziativen Photoionisation bei hohen Photonenenergien wird beispielsweise die Hartree-Fock-Methode von großer Bedeutung sein - eine quantenmechanische Näherungsmethode zur Berechnung von Wellenfunktionen und Energieeigenwerten. In ihrem Rahmen werden Wechselwirkungen in einem System mehrerer Teilchen dargestellt als statische externe Felder, in denen sich die Teilchen befinden. Die genaue Methodik beschreibt der Abschnitt "Theoretische Grundlage der durchgeführten Messung".

### 2.1.3 Molekülorbitale und ihre Beschreibung

Die aus der Beschreibung von Atomorbitalen bekannten Quantenzahlen sind für molekulare Systeme nur noch bedingt geeignet, denn die dem Atom inhärente Rotationssymmetrie des Kernpotentials, in welchem sich die Elektronen bewegen, ist für Moleküle nicht existent. Für den in dieser Arbeit betrachteten Fall linearer, homonuklearer Moleküle ist die Quantisierungsachse durch die Molekülachse vorgegeben. Die Quantenzahlen zur Beschreibung molekularer Elektronenorbitale sind denen für den atomaren Fall jedoch nicht unähnlich. Die

wichtigsten Größen sind hier wie dort die Energie des Zustands, codiert in der Hauptquantenzahl  $n$ , und die Projektion des Bahndrehimpulses des Elektrons  $\vec{l}$  auf die Molekülachse  $l_z$ . Letztere wird in Analogie zum atomaren Fall in griechischen Kleinbuchstaben ( $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ ) angegeben, entsprechend den Drehimpulsprojektionen ( $\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Jedes Molekülorbital kann dabei in gerader oder ungerader Symmetrie vorliegen. Ausgehend von den Ein-Elektron-Zuständen eines einzelnen Atoms können also die molekularen Ein-Elektron-Zustände abgeleitet werden, wie in Abbildung 2.5 ersichtlich ist. Dieses Schema erklärt die Nomenklatur der Orbitale eines zweiatomigen Moleküls anhand zweier gedanklicher Extremfälle: Zunächst das vereinigte Atom, bei dem der Abstand zwischen beiden Kernen als Null angenommen wird. Das Molekül wird so zu einem Atom mit doppelter Anzahl an Elektronen und Nukleonen, die Benennung seiner Zustände entspricht hier dem atomaren Fall. Der entgegengesetzte Grenzfall ist der zweier getrennter Atome. Hier befinden sich beide Konstituenten des betrachteten Moleküls in unendlicher Entfernung voneinander. Auch hier ist die Nomenklatur die vom Atom bekannte [HW06].

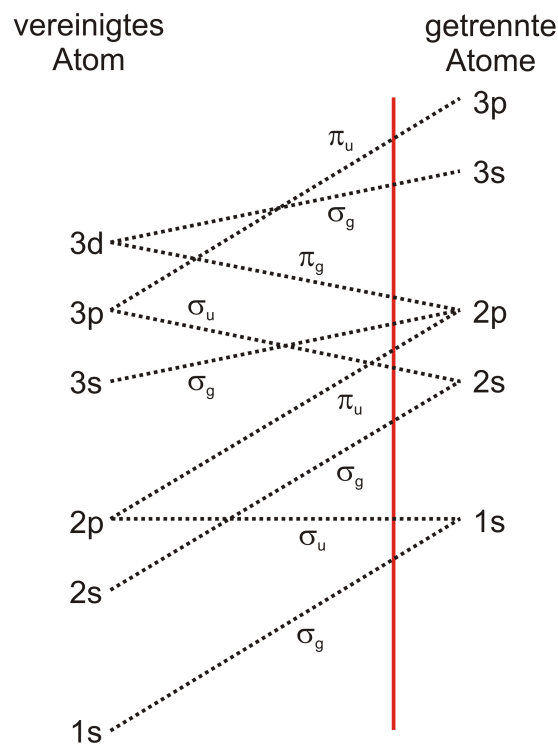


Abbildung 2.5: Zustandekommen der Bezeichnungen von elektronischen Zuständen in zweiatomigen, homonuklearen Molekülen bei Kombination der angezeigten atomaren Orbitale. Die rote Linie symbolisiert den Gleichgewichtsabstand der beiden Kerne, hier kann die korrekte energetische Abfolge der einzelnen Zustände ermittelt werden (nicht maßstabsgetreu; Bild verändert übernommen aus [Jah05]).

Da die neue Quantenzahl  $\lambda$  nur den Betrag der Drehimpulsprojektion auf die Molekülachse benennt, ist jeder Zustand mit  $\lambda > 0$  zweifach<sup>3</sup> entartet. Um die Molekülorbitale dennoch unterscheiden zu können, werden die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  des zu Grunde liegenden atomaren Zustands vorangestellt, beispielsweise also  $1s\sigma_g$  oder  $2p\sigma_u$  (Abbildung 2.4 zeigt diese beiden Zustände).

Für den Gesamtzustand des Moleküls, also den Mehr-Elektronen-Zustand, lautet die Schreibweise

<sup>3</sup>tatsächlich vierfach entartet, denn zusätzlich muss der Spin berücksichtigt werden: Jeder Zustand kann von zwei Elektronen besetzt werden, wenn ihr Spin verschieden ist.

$$N^{(2S+1)}\Lambda_{g,u}^{+,-}. \quad (2.24)$$

ähnlich der von atomaren Mehrelektronensystemen. Dabei bezeichnet  $N$  die Hauptquantenzahl mit dem Wertebereich (1, 2, 3, ...), hochgestellt folgt die Multiplizität, die sich aus dem Gesamtspin der Elektronen  $S$  ergibt. Der Betrag der Projektion des Elektronen-Gesamtbahndrehimpulses  $\Lambda$  wird angegeben mit den Buchstaben ( $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ) entsprechend den Zahlenwerten (0, 1, 2, ...). Abschließend wird das Verhalten bei einer Spiegelung an der Molekülachse (+, -) beziehungsweise am Symmetriezentrum ( $g, u$ ) angegeben. Für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls (zwei Elektronen im 1s-Zustand) schreibt man vollständigerweise also  $1s\sigma_g^2\ ^1\Sigma_g^+$ .

## 2.2 Materie und Licht - Photoionisation

Materie und Licht können auf unterschiedliche Art und Weise miteinander wechselwirken. Im einfachsten Fall wird das einfallende Photon absorbiert und das Atom oder Molekül durch die nun verfügbare Energie in einen (elektronisch) angeregten Zustand versetzt. Auch der umgekehrte Fall existiert: Ist es einem gebundenen Elektron möglich, in einen energetisch günstigeren, also tiefer liegenden Zustand zu wechseln, kann es die überschüssige Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben.

Stellt das absorbierte Photon eine ausreichend große Energie zur Verfügung, kann die Bindungsenergie des Elektrons daraus aufgebracht und es so aus dem Atom- oder Molekülverbund herausgelöst werden. Dieser Übergang eines gebundenen Elektrons in einen Kontinuumszustand durch die Einwirkung eines elektromagnetischen Feldes wird als *Photoionisation* bezeichnet.

Das Photon bringt den exakt definierten Energiebetrag  $E_\gamma$  sowie den Drehimpuls  $|\vec{l}| = 1\hbar$  in das System ein. Die Energie teilt sich auf gemäß

$$E_\gamma = E_{bind} + E_e + E_{ion} + E_{exc}. \quad (2.25)$$

Ein Teil der vom Photon zur Verfügung gestellten Energie wird also für die Bindungsenergie des Elektrons  $E_{bind}$  aufgewendet, die weiteren Summanden stehen für die kinetische Energie des Elektrons  $E_e$  und des zurückbleibenden Ions  $E_{ion}$ , welches zudem in einen höher gelegenen Zustand angeregt werden kann ( $E_{exc}$ ).

Eine allgemeine theoretische Beschreibung der Photoionisation soll hier angelehnt an [Jah05], [Sch97] und [HS08] zunächst umrissen werden, bevor auf die Besonderheiten der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen eingegangen wird.

Im Rahmen einer semiklassischen Störungsrechnung wird Photoionisation behandelt als ein (klassisches) elektrisches Feld, welches als Störung auf ein vormals ungestörtes, quantenmechanisch beschriebenes Atom oder Molekül einwirkt. Sie fußt auf dem Hamilton-Operator eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{p} - e\vec{A} \right)^2 - V(\vec{r}) \quad (2.26)$$

mit dem Impulsoperator  $\hat{p}$  und dem Vektorpotential des Photonenfeldes  $\vec{A}$ . Zweckmäßige Umformungen erlauben eine Zerlegung des Operators in einen ungestörten Teil  $\hat{H}_0$  und einen Wechselwirkungsanteil  $\hat{H}_{WW}$ ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{WW} = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} - V(\vec{r}) \right) - \frac{1}{2m} \left( e\vec{A}\hat{p} + e^2\vec{A}^2 \right). \quad (2.27)$$

Letzterer besteht aus zwei Summanden, die das Vektorpotential des Feldes in unterschiedlicher Potenz beinhalten. Während der erste, lineare Term eine Wechselwirkung des betrachteten Systems mit einem Photon beschreibt, ist der zweite, quadratische Term vor allem relevant bei Prozessen höherer Ordnung, wo eine mehrmalige Wechselwirkung zwischen System und Feld stattfindet<sup>4</sup>. Vernachlässigt man den quadratischen Term und beschreibt das elektrische Feld durch eine ebene Welle, dann wird

$$\hat{H}_{WW} \propto \hat{p} \cdot \vec{\epsilon} \left( \hat{a} e^{i\vec{k}_\gamma \vec{r}} + \hat{a}^\dagger e^{-i\vec{k}_\gamma \vec{r}} \right) \quad (2.28)$$

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

Der Photoionisations-*Wirkungsquerschnitt* berechnet sich gemäß

$$\sigma_{fi} = 4\pi^2 \alpha E_\gamma |M_{fi}|^2 \quad (2.29)$$

<sup>4</sup>Die Compton-Struung wird beispielsweise so beschrieben.



mit der Photonenenergie  $E_\gamma = \hbar\omega$  und dem Übergangsmatrixelement  $M_{fi}$ . Es wird gebildet aus dem beteiligten Anfangs- ( $|i\rangle$ ) und Endzustand ( $|f\rangle$ ) sowie dem Wechselwirkungsanteil des Hamiltonoperators,

$$M_{fi} = \langle f | \hat{H}_{WW} | i \rangle. \quad (2.30)$$

An dieser Stelle sind weitere Annahmen nötig. Für Photonenenergien, die deutlich größer als die Austrittsarbeit des ionisierten Elektrons, aber noch nicht relativistisch<sup>5</sup> sind, ist die *Born'sche Näherung* gängig: Die Kontinuumswellenfunktion des ausgelösten Elektrons wird durch eine ebene Welle beschrieben, hat also die Form  $e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}}$ . Das Licht sei linear polarisiert (siehe dazu Abbildung 2.6). Der Übergangoperator wird zu

$$\hat{H}_{WW} = \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}}}{\omega m_e} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} \quad (2.31)$$

und das Matrixelement ist dann

$$M_{fi} = \langle f | \hat{H}_{WW} | i \rangle = \frac{k_e^{3/2}}{\omega \sqrt{m_e}} \cos\gamma (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (2.32)$$

---

<sup>5</sup>gemeint ist hier  $E_{bind} \ll \hbar\omega \ll m_e c^2$

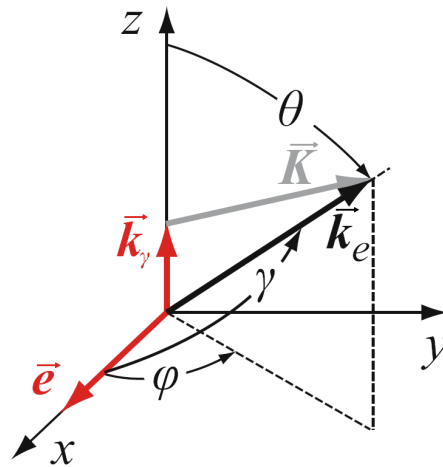


Abbildung 2.6: Koordinatensystem und Winkeldefinitionen bei der theoretischen Beschreibung der Photoionisation: Das einfallende Photon bewegt sich mit Impuls  $\vec{k}_\gamma$  entlang der z-Achse, der Polarisationsvektor  $\vec{e}$  ist parallel zur x-Achse. Das ausgelöste Photoelektron besitzt den Impuls  $\vec{k}_e$  und die Differenz aus Photon- und Photoelektronenimpuls wird als  $\vec{K}$  bezeichnet. Außerdem sind die Winkeldefinitionen aufgezeigt (Bild verändert übernommen aus [HS08].)

mit dem Winkel zwischen Elektronenimpuls- und Polarisationsvektor  $\gamma$  und dem Differenzvektor aus Photon- und Elektronenimpuls  $\vec{K}$  (siehe dazu erneut die Definition der Winkel und Vektoren in Abbildung 2.6). Eingesetzt in Gleichung (2.29) erhält man

$$d\sigma = 4\pi^2 \alpha \frac{\hbar k_e^3}{\omega m_e} \cos^2 \gamma \left| \psi_i(\vec{K}) \right|^2 d\Omega. \quad (2.33)$$

Hierbei handelt es sich um einen *differentiellen* Wirkungsquerschnitt  $d\sigma$ , da  $M_{fi}$  die Emission des Elektrons in ein Raumwinkelelement  $d\Omega$  beschreibt. Einige Näherungen, die die hohe Photonenenergie ausnutzen sowie den Umstand, dass in Gleichung (2.32) der Integralterm der Fouriertransformierten  $\psi_i(\vec{K})$  des Anfangszustandes entspricht, führen schließlich für wasserstoffähnliche Systeme zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 64\alpha \frac{Z^5 a_0^2 \cos^2 \gamma [1 + 4(v/c) \cos \theta]}{n^3 (2 E_\gamma / E_{bind})^{7/2}}. \quad (2.34)$$

Den *totalen* Wirkungsquerschnitt liefert schließlich die Integration über den kompletten Raumwinkel  $\int_0^{4\pi} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta$  und man erhält

$$\sigma = \frac{256\pi\alpha Z^5}{3} \frac{a_0^2}{n^3 (2 E_\gamma/E_{bind})^{7/2}}. \quad (2.35)$$

mit der typischen  $E_\gamma^{-3,5}$ -Abhängigkeit. Weil das Verhältnis  $v/c$  erst bei sehr hohen Photonenenergien einen nennenswerten Beitrag liefert, ist die Winkelabhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts (Gleichung (2.34)) gegeben durch den Term  $\cos^2\gamma = \sin^2\theta \cos^2\varphi$ . Die bevorzugte Emissionsrichtung der Photoelektronen liegt also entlang des Polarisationsvektors und beschreibt eine  $\cos^2$ -Verteilung.

Für den Fall kleiner Photonenenergien lässt sich eine weitere Vereinfachung erreichen: Im Rahmen der *Dipolnäherung* entwickelt man das Vektorpotential nach Potenzen von  $\vec{k}_\gamma \cdot \vec{r}_e$ . Berücksichtigt man ausschließlich den Term erster Ordnung, vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$\hat{H}_{WW} = A_0 \hat{p} \cdot \vec{\epsilon}. \quad (2.36)$$

Die Dipolnäherung berücksichtigt also nur elektromagnetische Dipolübergänge und ist immer dann sinnvoll, wenn  $\vec{k}_\gamma \cdot \vec{r}_e \ll 1$  ist, also die Wellenlänge eines Photons groß ist verglichen mit der Ausdehnung des betrachteten Elektronenorbitals. Mit dem 2. Legendre-Polynom  $P_2(\cos\gamma) = 1/2 (3 \cos^2\gamma - 1)$  und dem *Anisotropie-Parameter*  $\beta^6$ , stehen absoluter und differentieller Wirkungsquerschnitt im Zusammenhang

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\gamma)]. \quad (2.37)$$

---

<sup>6</sup>Der so genannte Anisotropie- oder  $\beta$ -Parameter ist ein Maß für die richtungsunabhängigkeit einer betrachteten Eigenschaft. Er kann Werte im Bereich  $-1 \leq \beta \leq 2$  annehmen (siehe Abbildung 2.7).

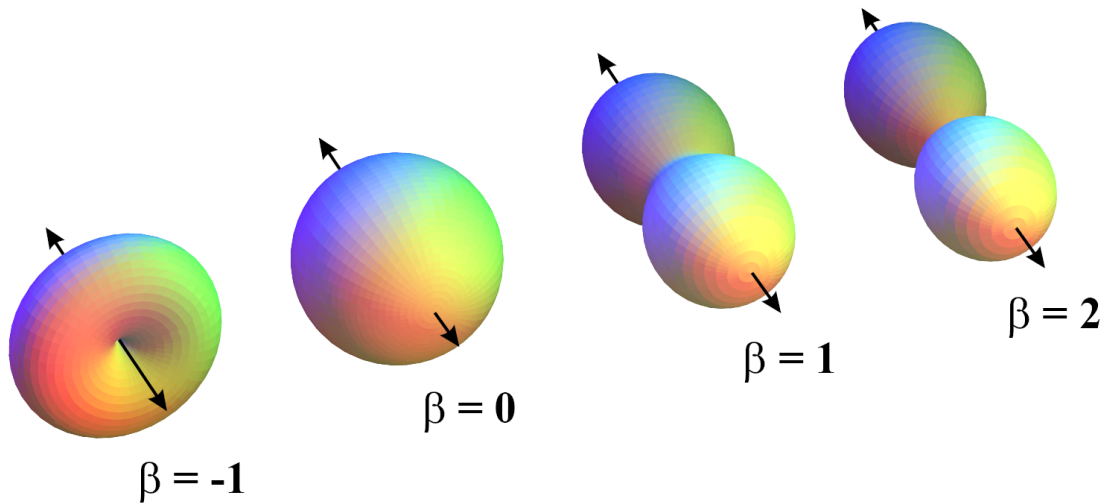


Abbildung 2.7: Beispielhafte Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen für linear polarisiertes Licht mit unterschiedlichem  $\beta$ -Parameter (aus [Jah05]). Der Pfeil kennzeichnet den Polarisationsvektor des ionisierenden Photonenfeldes.

Mit  $\beta = 2$  liefert diese Gleichung gerade wieder den Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (2.34) ohne den Hochenergieterm.

Geht man den Schritt von linear zu zirkular polarisiertem Licht, so ist über alle möglichen Ausrichtungen des Polarisationsvektors in der  $xy$ -Ebene zu mitteln (siehe erneut Abbildung 2.6). Als Resultat erhält man analog zu Gleichung (2.37) den differentiellen Wirkungsquerschnitt für zirkular polarisiertes Licht

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos\theta) \right]. \quad (2.38)$$

Die Emissionswinkelverteilung der Elektronen beschreibt für zirkular polarisiertes Licht einen in der Polarisationssebene<sup>7</sup> liegenden Torus.

### Kerndynamik

Nachdem bis hierher ausschließlich das Photoelektron betrachtet wurde, soll abschließend kurz auf das nach dessen Emission zurück bleibende Ion eingegangen werden. Der Energiebilanz einer Photoionisation in Gleichung (2.25) ist zu entnehmen, dass dem Ion verschiedene

<sup>7</sup>Die Polarisationssebene ist diejenige Ebene, die den Polarisationsvektor des Photons enthält. Sie steht orthogonal zum Photonenstrahl. In einem laborfesten Koordinatensystem ist die  $yz$ -Ebene die Polarisationssebene.

Energiebeträge zuteil werden können. In jedem Fall trägt das Ion kinetische Energie aus der Reaktion davon. Deren Betrag ergibt sich aus dem Impuls, der dem Erhaltungssatz gemäß bei der Reaktion auf das Ion übergeht - also im Wesentlichen dem Negativen des Elektronenimpulses.

Im nächstkomplizierteren Fall vollzieht das Ion zudem einen Übergang in einen angeregten Zustand. Handelt es sich um ein atomares Ion, so können ausschließlich elektronische Anregungen geschehen. Hierbei sind ein oder mehrere gebunden verbliebene Elektronen involviert und bevölkern fortan höher gelegene Zustände. Wird hingegen ein Molekül ionisiert, so kann dieses zudem in andere vibronische oder rotatorische Zustände übergehen - das Molekülion beginnt also zu schwingen oder zu rotieren. Schließlich kann es auch zur *Dissoziation*, also der Auflösung der molekularen Bindung und damit zum Aufbruch des Molekülions in zwei oder mehr Fragmente kommen. All diese Szenarien können auch parallel auftreten, es ergibt sich eine Vielzahl an möglichen Reaktionsverläufen, die durch Absorption eines Photon initiiert werden können.

Bei einer Dissoziation erhalten die ionischen Fragmente zusätzlich zu dem Energiebetrag, der aus der Kompensation des Elektronenimpulses resultiert, weitere kinetische Energie aus dem molekularen Aufbruch. Befinden sich zwei oder mehr gleichnamige elektrische Ladungen in unmittelbarer Nähe, so wandelt sich ihre potentielle elektrische Energie in Bewegungsenergie um, sobald bindende Kräfte wegfallen. Wird also die molekulare Bindung gebrochen, stoßen sich die ionischen Fragmente gegenseitig ab und es kommt zur so genannten *Coulombexplosion*. Sie nehmen Geschwindigkeit und damit Bewegungsenergie auf, welche als *Kinetic Energy Release*, kurz *KER*, bezeichnet wird. Abbildung 2.8 skizziert die Energiebilanz bei der Photoionisation.

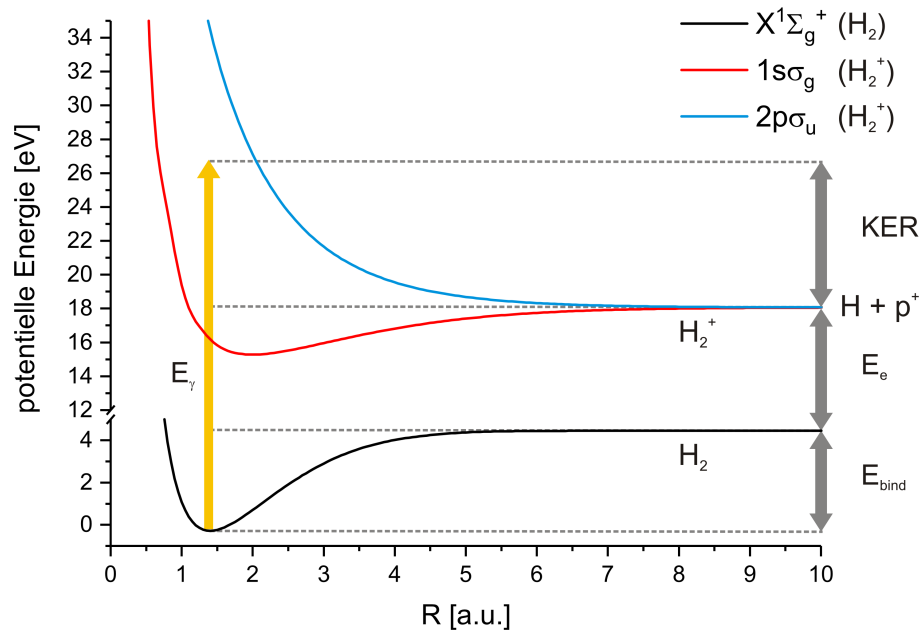


Abbildung 2.8: Energiebilanz bei der Photoionisation eines Moleküls am Beispiel der Einfachionisation von  $H_2$ . Gezeigt ist die potentielle Energie in Abhängigkeit des Kernabstands  $R$  für den molekularen Grundzustand des neutralen Wasserstoffmoleküls sowie die Zustände  $1s\sigma_g$  und  $2p\sigma_u$  des molekularen Ions  $H_2^+$ . Ein Photon wird absorbiert und bringt die Energie  $E_\gamma$  ins System ein. Im Dissoziationslimit, also bei unendlich großem Kernabstand, entspricht die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand der kinetischen Energie  $E_e$  des Photoelektrons. Der Überschuss der Photonenenergie gegenüber der Summe aus Elektronen- und Bindungsenergie fließt in kinetische Energie der ionischen Fragmente, den KER. Siehe dazu auch die Energiebilanz in Gleichung (2.25).

Es ist leicht einsichtig, dass der KER eine wichtige abgeleitete<sup>8</sup> Messgröße ist. Über den reinen Informationsgehalt einer Energie hinaus gewährt der KER allerdings auch Zugang zur geometrischen Struktur des zerfallenen Moleküls: Bei dessen Aufbruch in zwei Fragmente 1 und 2 gilt aufgrund der Impulserhaltung

$$\vec{p}_1 = -\vec{p}_2. \quad (2.39)$$

Der KER für diese beiden Ionen berechnet sich dann aus ihren gemessenen Impulsen und ihrer reduzierten Masse  $\mu$  gemäß

<sup>8</sup>Im Rahmen einer ColTRIMS-Messung werden, im Unterschied zu anderen Messverfahren, die Impulse der Reaktionsprodukte bestimmt. Daraus können bei Kenntnis der Teilchenmassen deren kinetische Energien und damit auch der KER rekonstruiert werden, ohne dass diese eine direkte Messgröße darstellen.

$$KER = \frac{(p_1 - p_2)^2}{2\mu}. \quad (2.40)$$

Die kinetische Energie beider Ionen stammt dabei vollständig aus ihrer potentiellen elektrischen Energie zu Beginn des Aufbruchs. Der KER kann somit direkt in einen Kernabstand im Molekül übersetzt werden, denn die Energieerhaltung erlaubt es zu schreiben

$$KER = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R} \quad (2.41)$$

mit den Ladungen  $q_1$  und  $q_2$  und dem Abstand  $R$  der beiden Ionen. Betrachtet man beispielsweise den Aufbruch des Wasserstoffmoleküls und setzt Zahlenwerte in atomaren Einheiten ein,  $q_1 = q_2 = e = 1 \text{ a.u.}$  und  $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi} \text{ a.u.}$  ein, so erhält man direkt

$$KER = \frac{1}{R} [\text{a.u.}]. \quad (2.42)$$

Der KER ist hier also gleich dem inversen Kernabstand des Moleküls. Diese Relation ist auch anschaulich leicht zu verstehen: Sind die Ionen zu Beginn der Dissoziation nahe beisammen, so wirken die repulsiven Kräfte stärker und die aus ihnen gewonnene kinetische Energie ist größer. Umgekehrt nehmen die Ionen nur wenig Geschwindigkeit und damit Energie auf, wenn sie sich zu Beginn des Aufbruchs in großem Abstand zueinander befinden.

## 2.3 Einordnung der durchgeführten Messungen

Diese Arbeit setzt sich zusammen aus den Ergebnissen von drei Messreihen an molekularem Wasserstoff. Die Besonderheiten jeder einzelnen sollen in diesem Abschnitt aufgezeigt und die Ergebnisse mit dem aktuellen Stand der Forschung in Zusammenhang gebracht werden. Dazu werden Publikationen vorgestellt, die auf dem jeweiligen Gebiet von großer Relevanz und imstande sind, die Bedeutung der zu präsentierenden Messergebnisse zu unterstreichen. Den Anfang macht die Messung der dissoziativen Photoionisation bei niedrigen Photonenenergien.

### 2.3.1 Dissoziative Photoionisation bei schwelennahen Energien

Um ein Wasserstoffmolekül einfach zu ionisieren ist eine Energie von 15,426 eV nötig [NIS17]. Das Wasserstoffmolekülion befindet sich nach dem Ausstoß des Elektrons dann in seinem energetisch niedrigsten, gebundenen Zustand  $1s\sigma_g$ . Liegt die zur Verfügung gestellte Energie höher, sind Vibrations- oder Rotationsanregungen möglich. Abbildung 2.9 zeigt die Potentialkurven des molekularen Grundzustands sowie die ersten sechs Zustände des Wasserstoffmolekülions. Es wird deutlich, dass bei einer Energiezufuhr von mehr als 18,078 eV [NIS17] das Molekülion dissoziiert. Welcher Zustand dabei populiert wird, ergibt sich aus dem Korrelationsdiagramm. Innerhalb des *Franck-Condon-Bereichs*<sup>9</sup> sind zum Erreichen des nächsthöheren Zustands  $Q_1$  etwa 27 eV, für  $2p\sigma_u$  bereits 32,5 eV nötig.

Im Bereich zwischen rund 18,1 und 27 eV ist also ausschließlich der Zustand  $1s\sigma_g$  erreichbar. Gemäß der Energiebilanz in Gleichung (2.25) kann sich das Molekülion nach der Ionisation in einem angeregten Vibrationszustand befinden und gebunden bleiben,



Die zweite Möglichkeit ist, dass das Molekülion nach der Ionisation dissoziiert. Bei dieser *dissoziativen Photoionisation* entstehen neben dem Photoelektron ein Wasserstoffatom und ein Proton,



Durch die eindeutige Festlegung des molekularen Zustands und damit seiner Symmetrie ist das verbleibende Elektron über das gesamte Molekülion delokalisiert. Ähnlich wie im Kapitel "Beschreibung nach dem LCAO-Verfahren" ausgeführt, ist es mit gleicher Wahrscheinlichkeit bei beiden Kernen des Molekülions anzutreffen,

$$|\Psi_a\rangle \propto (\Psi_{links} \pm \Psi_{rechts}). \quad (2.45)$$

<sup>9</sup>Das Franck-Condon-Prinzip fußt auf der Tatsache, dass die Zeitskalen von elektronischen Zustandsänderungen zwei bis drei Größenordnungen kürzer sind als die typischer Kernschwingungen. Im Potentialkurven oder Korrelationsdiagramm wird das symbolisiert durch senkrechte Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen, also ohne Änderung des Kernabstands. Der Franck-Condon-Bereich entspricht einem Intervall an Kernabständen, für die ein Übergang zwischen den betrachteten Zuständen wahrscheinlich ist [Dem05].



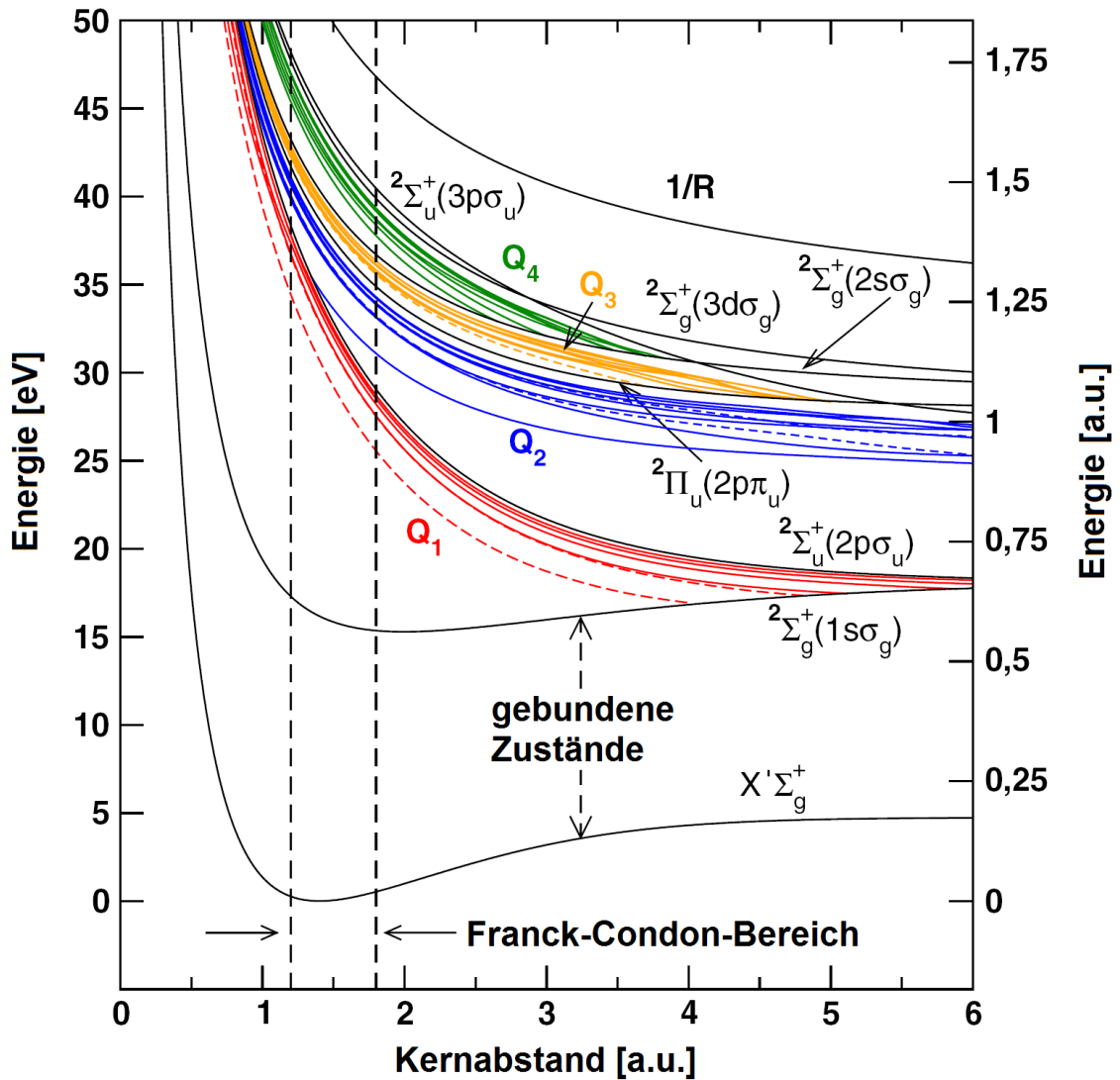


Abbildung 2.9: Potentialkurven des Wasserstoffmoleküls: Gezeigt sind neben dem Grundzustand des Moleküls  $1\Sigma_g^+$  auch die ersten sechs Zustände des Molekülions (jeweils in schwarz). Die farbigen Kurven stehen für autoionisierende, doppelt angeregte Zustände des Moleküls (Bild verändert übernommen aus [AHH<sup>+</sup>04]).

Auch das Photoelektron hat damit eine eindeutig definierte Symmetrie. Dissoziiert das Molekülion nach der Ionisation, so wird in einer Messung das gebundene Elektron schließlich zusammen mit einem der beiden Protonen als Wasserstoffatom nachgewiesen, während das zweite Proton allein den Detektor erreicht. Beide Protonen des Molekülions haben dabei die gleiche Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu binden, so dass diesbezüglich keinerlei Zusammenhang zwischen dem Nachweis des Photoelektrons und des gebundenen Elektrons besteht. Die Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons zeigt dann jene Struktur, die man unter Berücksichtigung des Photonendrehimpuls nach Gleichungen (2.37) beziehungsweise (2.38) erwarten würde.

Dies ändert sich, sobald die durch das Photon zur Verfügung gestellte Energie groß genug ist, um das Molekül auch in höher liegende Zustände anzuregen. Ab etwa 27 eV ist es dem Molekül möglich, einen doppelt angeregten Zustand aus dem  $Q_1$ -Band zu besetzen, ab etwa 30 eV kommt  $2p\sigma_u$  und ab rund 32,5 eV die doppelt angeregten Zustände  $Q_2$  mit ins Spiel (siehe dazu Abbildung 2.9). Die Dissoziation kann nun auf mehreren verschiedenen Wegen ablaufen, was in Abbildung 2.10 am Beispiel der Absorption eines 32,5 eV-Photons skizziert wird. Die eben beschriebene eindeutige Symmetrie der molekularen Wellenfunktion durch eine a priori-Festlegung des Endzustands ist nicht länger gegeben. Vielmehr muss der Endzustand aufgefasst werden als eine Überlagerung aller in Frage kommenden Zustände, die das Molekül einnehmen kann. Mit der des Molekülions ist gleichzeitig auch die Symmetrie der Photoelektronen-Wellenfunktion nicht mehr eindeutig bestimmt, und es ist mit dem Auftreten von Interferenzeffekten in den Emissionswinkelverteilung zu rechnen. Eine Überlagerung mehrerer Zustände fester Symmetrie kann also zu einer Lokalisierung des Elektrons führen, denn es gilt

$$|\Psi_{links/rechts}\rangle \propto (\Psi_a \pm \Psi_b). \quad (2.46)$$

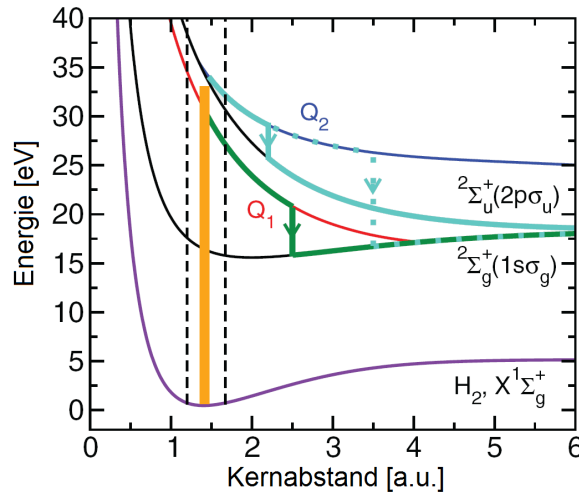


Abbildung 2.10: Mögliche Zerfallskanäle des Wasserstoffmoleküls nach Absorption eines 32,5 eV-Photons (gelb): Anregung nach  $Q_1$  und Zerfall über  $1s\sigma_g$  (grün) oder aber Anregung nach  $Q_2$  und anschließender Zerfall über  $2p\sigma_u$  (türkis) oder  $1s\sigma_g$  (türkis gepunktet). Bild verändert übernommen aus [PTSVV<sup>+</sup>14].

### Einfluss autoionisierender Zwischenzustände

Die Tatsache, dass es in einem Zustand gemischter Symmetrie zur Lokalisierung von Elektronen kommt, ist hinlänglich bekannt und war in den vergangenen Dekaden Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Die aktuellsten Ergebnisse auf diesem Gebiet werden in einer kombinierten theoretisch-experimentellen Untersuchung von Pérez-Torres et al. aus dem Jahr 2014 vorgestellt: Wasserstoffmoleküle ( $H_2$  und  $D_2$ ) wurden an einer Synchrotron-Strahlungsquelle mit Photonen von 20, 27 und 32,5 eV Energie beaufschlagt und die dissoziative Photoionisation der Moleküle untersucht [PTSVV<sup>+</sup>14]. Die Berechnungen fußen auf Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (*TDSE*) im Rahmen von Born-Oppenheimer- und Dipolnäherung. Das Hauptaugenmerk liegt dabei neben den Ionisationswahrscheinlichkeiten und den Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen auch auf der Untersuchung der Reaktion der Moleküle auf die Bestrahlung mit Photonen unterschiedlicher Helizität, also rechts- oder linkszirkular polarisiertem Licht<sup>10</sup>. Die Messergebnisse, insbesondere für die beiden niedrigeren Photonenenergien von 20 und 27 eV, stehen mit den ebenfalls vorgestellten theoretischen Betrachtungen in sehr guter Übereinstimmung.

Bei 20 eV Photonenenergie geht das  $H_2^+$ -Molekülion nach der Ionisation direkt in den dissoziativen  $1s\sigma_g$ -Zustand über und zerfällt anschließend in ein Proton und ein Wasserstoffatom. Die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen zeigt die erwartete Inversionssymmetrie

<sup>10</sup>Dies wird unter dem Begriff Zirkulardichroismus zusammengefasst. Dessen Untersuchung spielt heutzutage vor allem in der Strukturaufklärung von chiralen Molekülen eine große Rolle.

(siehe Abbildung 2.11<sup>11</sup>). Die Autoren merken an, dass bei Verwendung von linear polarisierter Strahlung eine Emission in Form einer  $\cos^2$ -Verteilung zu erwarten ist (Gleichung (2.34) bzw. (2.37)).

Für die 27 eV-Messung gilt prinzipiell Ähnliches. Bei dieser Energie öffnet sich jedoch ein neuer Reaktionskanal, nämlich eine Doppelanregung des H<sub>2</sub>-Moleküls in den Zustand  $Q_1$  mit anschließender Autoionisation über  $1s\sigma_g$ . Insgesamt stehen hier also zwei mögliche Reaktionswege zur Verfügung. Die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen wird gegenüber der 20 eV-Messung modifiziert und hat die Form einer  $\cos^2$ -Verteilung, da der Zerfall des autoionisierenden  $Q_1$ -Zustands im Wesentlichen durch eine Partialwelle mit Drehimpuls  $l = 1$  beschrieben wird.

Für 32,5 eV Photonenenergie ist eine Interpretation der Ergebnisse deutlich anspruchsvoller, da nun zwei weitere Reaktionskanäle hinzukommen: Zusätzlich zu den oben genannten ist neben einer Doppelanregung des Moleküls in den autoionisierenden  $Q_2$ -Zustand und anschließendem Zerfall über die Zustände  $1s\sigma_g$  oder  $2p\sigma_u$  auch der direkte Übergang in den dissoziierenden Zustand  $2p\sigma_u$  möglich (siehe auch Abbildung 2.10). Während die verschiedenen Prozesse bei Betrachtung der energieaufgelösten Ionisationswahrscheinlichkeiten gut durch die unterschiedlichen zu erwartenden Ionenenergien getrennt werden können, überlagern sich ihre Beiträge in den Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen. Diese zeigen dem entsprechend eine gegenüber denen der 20 eV-Messung deutlich komplexere Struktur, hervorgerufen durch Interferenzeffekte zwischen den verschiedenen Zerfallskanälen.

<sup>11</sup>In der zitierten Veröffentlichung von Pérez-Torres et al. fokussiert man sich auf die Rolle der doppelt angeregten Zustände  $Q_1$  und  $Q_2$ . Für Photonenenergien unterhalb deren Schwelle erwartet man, dass sich H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> gleich verhalten, weil nur die elektronische Ionisationsdynamik abgefragt wird und somit kein Isotopeneffekt auftritt. Aus experimentellen Gründen wurden deshalb in diesem Energiebereich nur D<sub>2</sub>-Daten gezeigt [Dow17].

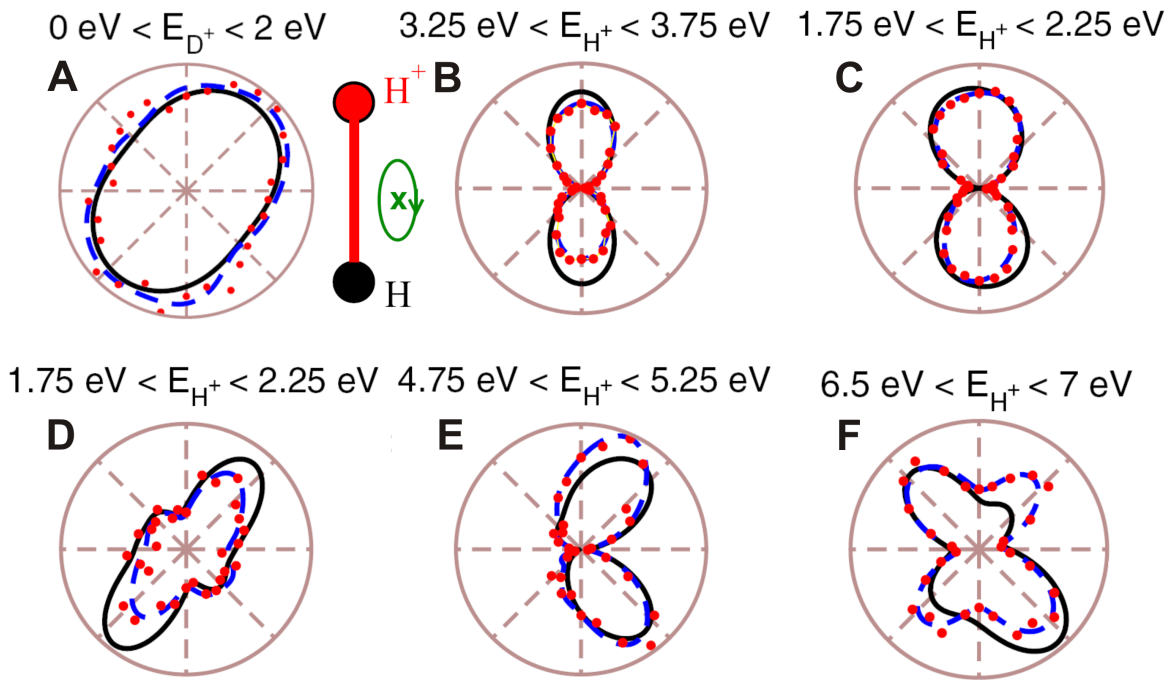


Abbildung 2.11: Pérez-Torres et al. zeigen die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen bei der dissoziativen Photoionisation von schwerem Wasserstoff ( $D_2$ ) mit 19 eV (A) sowie Wasserstoff ( $H_2$ ) bei 27 eV (B, C) und 32,5 eV (D, E, F) Photonenenergie. Die Molekülorientierung ist in A gezeigt, ebenso der Drehsinn des Polarisationsvektors. Die Energie des nachgewiesenen Ions  $E_{D^+}$  bzw.  $E_{H^+}$  ist für die einzelnen Teilbilder in den angegebenen Intervallen festgehalten. Rote Punkte: experimentelle Daten; schwarze Linie: theoretische Berechnungen, blaue Linie: an die experimentellen Daten abgepasste Fitfunktion (Bilder übernommen aus [PTSVV<sup>+</sup>14]).

In ihrem Fazit heben die Autoren den großen Einfluss von autoionisierenden Zuständen und Interferenzen zwischen mehreren möglichen Reaktionskanälen auf die Form der Winkelverteilungen hervor. In einer früheren Arbeit stellten die Autoren bereits ähnliche Messergebnisse auf diesem Gebiet vor [DPTP<sup>+</sup>10], die mit dieser Veröffentlichung umfangreich ergänzt und erweitert werden.

Sieben Jahre zuvor erschien eine Arbeit von Martín et al., die mit linear polarisiertem Synchrotronlicht die dissoziative Photoionisation von Wasserstoff untersuchten [MFH<sup>+</sup>07]. Die Autoren waren in der Lage, im Zusammenspiel von voll-quantenmechanischen Berechnungen und experimentellen Ergebnissen alle fünf in diesem Energiebereich möglichen Zerfallswege zu unterscheiden: Neben den direkten Übergängen nach  $1s\sigma_g$  und  $2p\sigma_u$  können bei 33,25 eV Photonenenergie auch die autoionisierenden Zustände  $Q_1$  und  $Q_2$  bevölkert werden, welche im Anschluss wieder nach  $1s\sigma_g$  ( $Q_{1,2}$ ) oder  $2p\sigma_u$  ( $Q_2$ ) zerfallen. Die Zeitdifferenz zwischen Anregung und Zerfall von  $Q_{1,2}$  sorgt trotz identischem Endzustand für

eine Phasendifferenz zwischen direktem und indirektem Reaktionsweg. Bei der kohärenten Addition beider Beiträge kann dies zu einer Interferenz und somit zu einer asymmetrischen Emission des Elektrons führen, welche beim direkten Ionisationsprozess nicht auftritt. Im KER-Intervall zwischen 8 und 10 eV besteht der größte Überlapp der Beiträge der zwei möglichen Endzustände, weshalb die Autoren hier die stärkste Asymmetrie erwarten und dies auch in den Messdaten wiederfinden (siehe Abbildung 2.12). Zusätzlich können sie durch Iteration ihrer Berechnungen zeigen, dass insbesondere der Zerfall des niedrigsten  $Q_2$ -Zustands für die Lokalisierung des Elektrons ausschlaggebend ist.

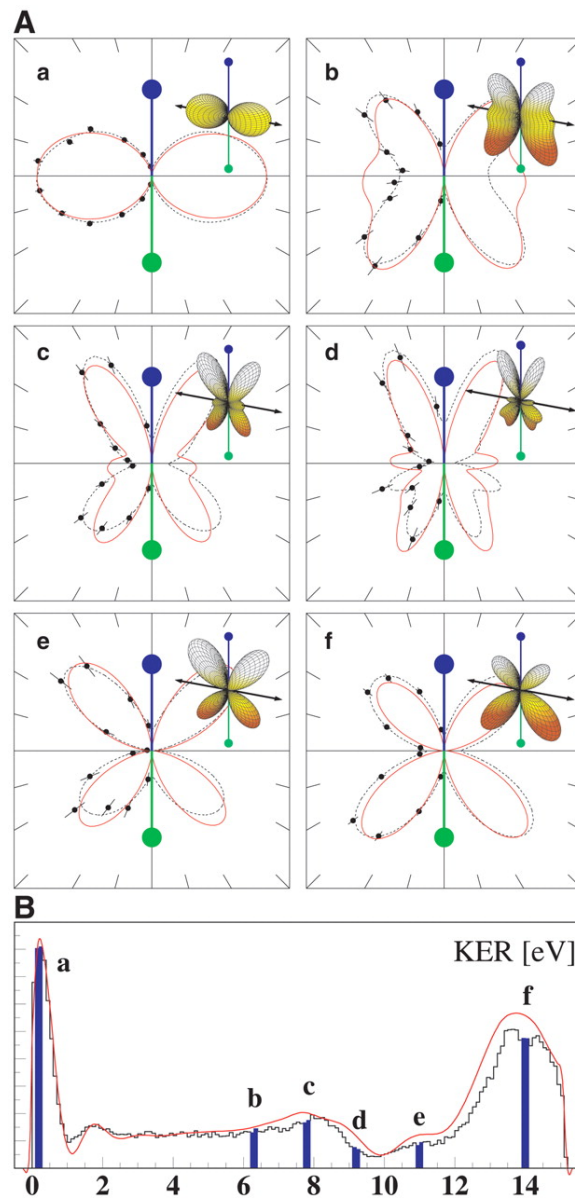


Abbildung 2.12: A) Emissionswinkelverteilung bei der dissoziativen Photoionisation von schwerem Wasserstoff mit linear polarisierten 33,25 eV-Photonen, gemessen von Martín et al. [MFH<sup>+</sup>07]. Der Polarisationsvektor liegt horizontal, die Molekülorientierung ist im Bild angedeutet (blau:  $D^+$ , grün D). Der Emissionsvektor des Elektrons steht innerhalb eines Winkelbereichs von  $\pm 45^\circ$  zur Ebene aus Molekülachse und Polarisationsvektor. Rot durchgezogen die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen, schwarz durchbrochen eine Anpassung von Kugelflächenfunktionen an die Messdaten, schwarz die Datenpunkte. Außerdem jeweils oben rechts eingebildet die berechneten Winkelverteilungen. Gezeigt werden die Verteilungen für die KER-Werte 0,2 eV (a), 6,3 eV (b), 7,8 eV (c), 9,2 eV (d), 11 eV (e) sowie 14 eV (f), jeweils  $\pm 0,1$  eV. B) KER-Verteilung, schwarz die Messdaten, rot die Ergebnisse der Berechnungen. Die Kleinbuchstaben zusammen mit den senkrechten blauen Linien verdeutlichen die KER-Werte, für die in A) Winkelverteilungen gezeigt werden (aus [MFH<sup>+</sup>07]).

Die Autoren betonen, dass nur vollständig quantenmechanische Modelle, welche auch die Kerndynamik berücksichtigen, in der Lage sind, solche Phänomene zu beschreiben. Ihre Berechnungen wie auch die experimentellen Ergebnisse erlauben es außerdem, eine Wechselwirkung zwischen Photoelektron und Proton als Ursache für die Asymmetrie in der Emissionswinkelverteilung auszuschließen - fällt diese doch in unterschiedlichen KER-Intervallen verschieden stark aus. Nichtsdestotrotz konstatieren sie, dass eine direkte Photoionisation mit Endzuständen unterschiedlicher Energie üblicherweise keine Lokalisierung bewirkt, weil diese Zustände nicht kohärent sind.

Bereits 2003 präsentierten Lafosse et al. die Ergebnisse ihrer Untersuchung der dissoziativen Photoionisation von Wasserstoff [LLB<sup>+</sup>03]. Hierbei wurde linear polarisiertes Synchrotronlicht mit Photonenenergien von 20, 28,5 sowie 32,5 eV verwendet. Die möglichen Reaktionskanäle werden anhand der kinetischen Energien der nachgewiesenen Protonen und Elektronen unterschieden und Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen im molekülfesten Koordinatensystem für verschiedene Winkel zwischen Molekülachse und Polarisationsvektor vorgestellt.

Für 20 eV Photonenenergie besitzt die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen die Form einer  $\cos^2$ -Verteilung entlang der Polarisationsachse der Synchrotronstrahlung. Die Autoren betonen, dass es hier erwartungsgemäß keine Abweichung von den Ergebnissen früherer Messungen gibt (siehe Referenzen in [LLB<sup>+</sup>03]). Die beiden Messungen mit höherer Photonenenergie, also 28,5 und 32,5 eV, verlangen aufgrund der größeren Zahl an möglichen Zerfallskanälen einen höheren Analyseaufwand. Anhand der Korrelationsdiagramme werden verschiedene Prozesse identifiziert und dafür Emissionswinkelverteilungen und Partialwellenanalysen präsentiert. Diese ergeben, dass der autoionisierende Zustand  $Q_1$  hauptsächlich mit einer  $p$ -Partialwelle ( $l = 1$ ) in den Zustand  $1s\sigma_g$  zerfällt, der anschließend dissoziiert. Beim Zerfall des höherliegenden  $Q_2$ -Zustands nach  $2p\sigma_u$  sind hingegen höhere Drehimpulse involviert, der dominierende Beitrag ist hier  $l = 2$ , also eine  $d$ -Partialwelle.

Sowohl in den 28,5 eV-, als auch in den 32,5 eV-Daten zeigt sich unter bestimmten Umständen eine Asymmetrie in der Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen. Bei paralleler Stellung von Molekülachse und Polarisationsvektor werden unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für die Elektronenemission in die eine oder andere Hemisphäre beobachtet. Das bedeutet, dass das Proton bevorzugt in diejenige Hemisphäre emittiert wird, in die zuvor auch schon das Photoelektron freigesetzt wurde. Die Autoren erklären dies damit, dass bei großen internuklearen Abständen<sup>12</sup> die autoionisierenden Zustände nicht notwendigerweise in einen Zustand mit reiner  $g$ - oder  $u$ -Symmetrie zerfallen. Vielmehr sind die beiden möglichen Endzustände energetisch kaum noch getrennt (*quasi-entartet*), so dass

---

<sup>12</sup>Große Kernabstände entsprechen kleinen kinetischen Energien des nachgewiesenen Protons.



beide Potentialkurven gleichermaßen erreichbar sind und der Zerfall in einem Mischzustand aus  $1s\sigma_g$  und  $2p\sigma_u$  endet. Polarisierungseffekte durch das sich entfernende Photoelektron könnten dies begünstigen.

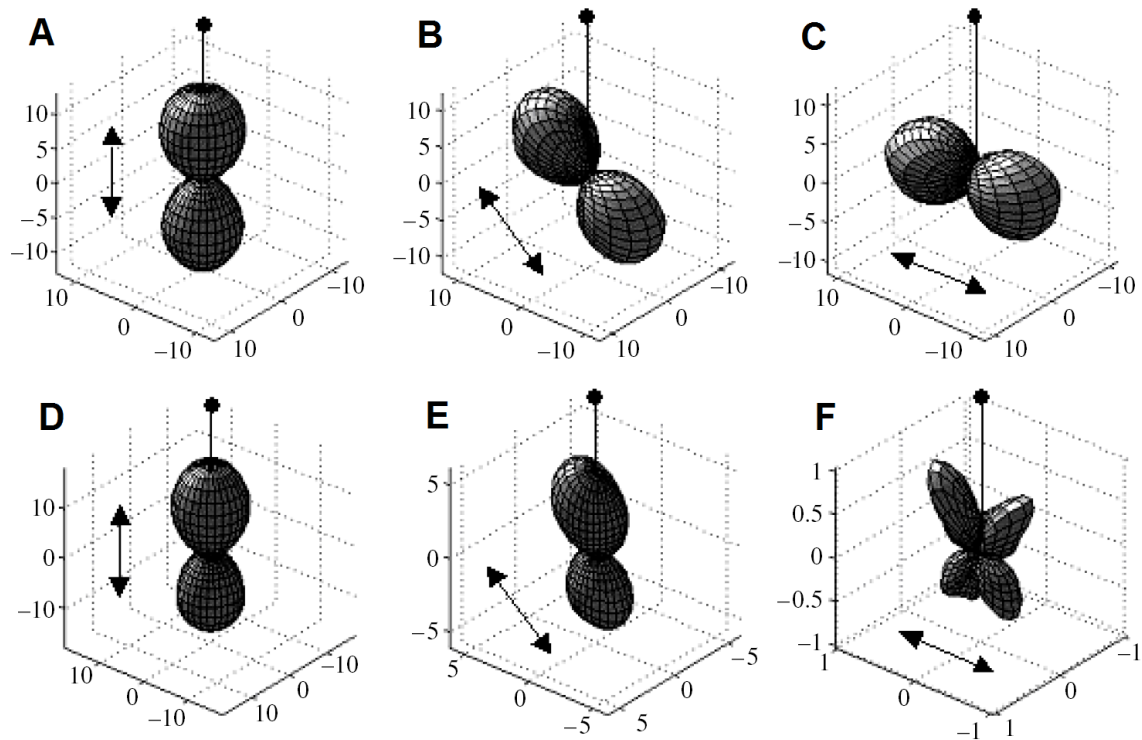


Abbildung 2.13: Ergebnisse von Lafosse et al., übernommen aus [LLB<sup>+</sup>03]. Gezeigt sind Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen bei der dissoziativen Photoionisation von Wasserstoff für unterschiedliche Ausrichtungen des Polarisationsvektors (schwarzer Pfeil). Die Molekülachse steht jeweils senkrecht im Bild. Obere Reihe: 20 eV Photonenenergie, direkter Übergang  $H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2^+(1s\sigma_g)$  mit anschließender Dissoziation. Molekülachse in Polarisationsrichtung (A), unter  $54,7^\circ$  (B) sowie senkrecht dazu (C). Untere Reihe: 28,5 eV Photonenenergie, Zweifachanregung mit anschließender Dissoziation gemäß  $H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2^{**}(Q_1) \rightarrow H_2^+(1s\sigma_g)$ , parallele (D) und senkrechte (F) Ausrichtung von Molekülachse und Polarisationsvektor sowie  $54,7^\circ$  Zwischenwinkel (E).

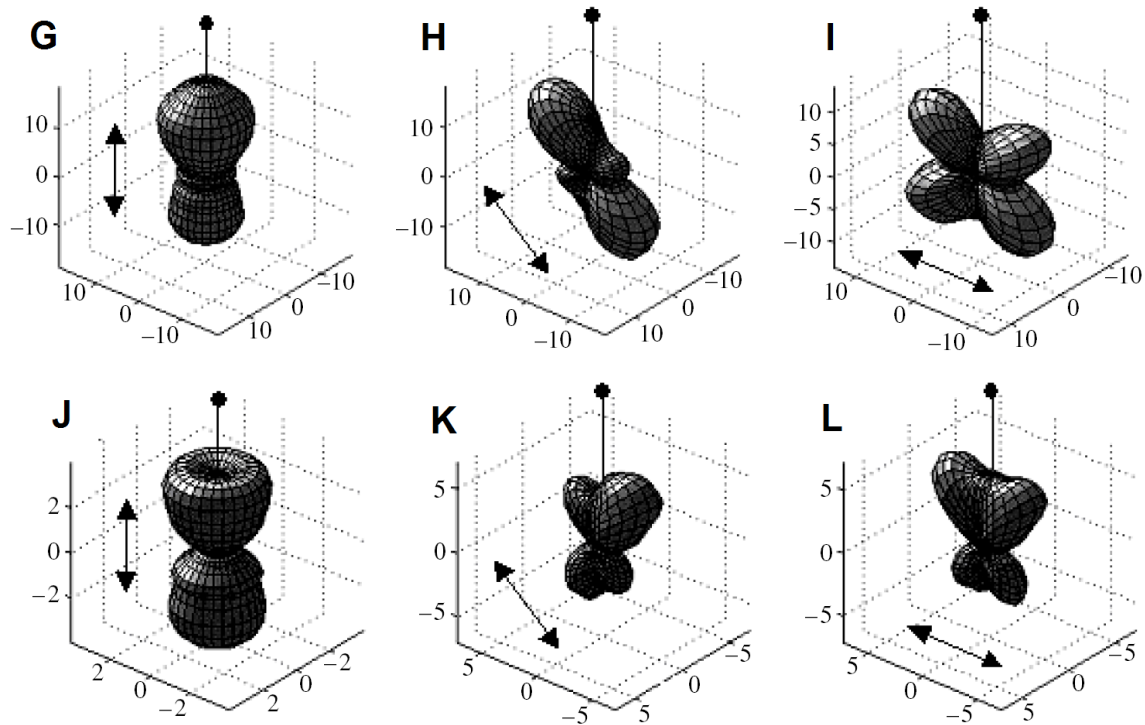


Abbildung 2.14: Weitere Ergebnisse von Lafosse et al. [LLB<sup>+</sup>03] wie in Abbildung 2.13, hier für 32,5 eV Photonenenergie. Obere Reihe für eine Überlagerung der Zerfallsprozesse  $H_2(1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2^{**}(Q_1) \rightarrow H_2^+(1s\sigma_g)$  und  $H_2(1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2^{**}(Q_2) \rightarrow H_2^+(2p\sigma_u)$ , untere Reihe Zweifachanregung mit anschließender Dissoziation gemäß  $H_2(1\Sigma_g^+) \rightarrow H_2^{**}(Q_2) \rightarrow H_2^+(1s\sigma_g)$ . Winkel zwischen Polarisationsvektor und Molekülachse  $0^\circ$  (G, J),  $54,7^\circ$  (H, K) beziehungsweise  $90^\circ$  (I, L).

### Lokalisierung durch externe Felder

Auch externe Felder, die während des Ionisationsprozesses auftreten, können das Entstehen von Asymmetrien begünstigen. So berichten Sansone et al. in ihrem Artikel aus dem Jahr 2010 über die Resultate eines *Pump-Probe*-Experiments<sup>13</sup> an  $H_2$  und  $D_2$  mit Photonenenergien zwischen 20 und 40 eV [SKPT<sup>+</sup>10]. Untersucht wurde die dissoziative Ionisation hier explizit mit Hauptaugenmerk auf einer möglichen Lokalisation des gebundenen Elektrons im Molekülion. Den experimentellen Ergebnissen wird eine theoretische Untersuchung des Prozesses zur Seite gestellt. Sie basiert auf Lösungen der dreidimensionalen zeitabhängigen Schrödingergleichung im Ortsraum unter Berücksichtigung sämtlicher elektronischer und vibronischer Freiheitsgrade des Systems. Das Modell ist in der Lage, Korrelations- und

<sup>13</sup>Pump-Probe-Experimente werden in der Ultrakurzzeitspektroskopie eingesetzt. Das System wird durch einen Laserpuls in einen angeregten Zustand versetzt (Pump-Puls) und dieser nach einer definierten Zeit durch einen zweiten Laserpuls abgefragt (Probe-Puls). Durch Variation der Zeitdauer zwischen beiden Pulsen kann die Dynamik des angeregten Prozesses untersucht werden.

Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Ionisations- und Dissoziationswegen darzustellen und ermöglicht eine differenzierte Interpretation der Messdaten im Hinblick auf mögliche Symmetriebrechungen.

Die Untersuchungsergebnisse illustrieren, wie das System im Anschluss an die Ionisation durch den extrem-ultravioletten Attosekunden-Pumpimpuls vom nachfolgenden Infrarot-Probeimpuls beeinflusst wird. So zeigt sich die Energieverteilung der ionischen Fragmente sehr sensitiv auf den zeitlichen Abstand der beiden Laserpulse. Bei großen Abständen im Bereich von 10 fs entstehen vermehrt niederenergetische Ionen aus dem Zerfall von  $\text{H}_2^+(1s\sigma_g)$ . Hier liegen große internukleare Abstände im Molekülion vor und das Vibrationswellenpaket hat sich nach dieser Zeit in die Nähe des klassischen äußeren Umkehrpunktes bewegt. Eine Absorption von Photonen aus dem Infrarot-Laserfeld begünstigt dann eine Dissoziation dieser Molekülionen. Ist der Abstand zwischen Pump- und Probeimpuls hingegen gering oder überlappen diese gar, so wird eine verstärkte Beimischung des Zustands  $2p\sigma_u$  registriert. Durch Absorption von Infrarot-Laserphotonen ist es einer größeren Anzahl von Molekülen möglich, diesen vom Zustand  $1s\sigma_g$  aus zu besetzen. Als Konsequenz werden weniger mittel- und mehr hochenergetische Fragmente registriert.

Zusammenfassend werden zwei verschiedene Mechanismen präsentiert, wie der Probeimpuls auf die Reaktion einwirken kann. Eine Möglichkeit ist die direkte Einflussnahme auf den Photoionisationsprozess: Wird zusätzlich zur Absorption eines EUV- noch ein Infrarot-Photon vom Molekülion aufgenommen, so kann es bereits bei geringeren Photonenenergien den Zustand  $2p\sigma_u$  populieren. Dies passiert vornehmlich bei kleinen Kernabständen und hat daher große kinetische Energien der ionischen Fragmente zur Folge. Das zusätzlich aufgenommene Infrarotphoton sorgt für eine Umverteilung der Drehimpulszustände des Photoelektrons, dessen  $s$ -Charakter anschließend einem signifikanten  $p$ -Beitrag weicht. In Konkurrenz dazu steht die Autoionisation von Molekülen im Zustand  $Q_1$  über  $1s\sigma_g$ , da hier das Photoelektron ebenfalls Drehimpuls 1 besitzt (siehe Abbildung 2.15 A). Mechanismus zwei tritt bei größeren Abständen der beiden Laserpulse und höheren Energien auf, wenn die Absorption eines EUV-Photon genug Energie für den Übergang nach  $2p\sigma_u$  bereitstellt. Das Infrarot-Laserfeld kann durch stimulierte Emission einen Übergang des dissoziierenden Wellenpakets nach  $1s\sigma_g$  induzieren, so dass auch hier wieder zwei mögliche Endzustände vorliegen (Abbildung 2.15 C). Diese Durchmischung der Symmetrie des Endzustands resultiert in einer vom Zeitverzug zwischen beiden Laserpulsen abhängigen asymmetrischen Emissionswinkelverteilung der nachgewiesenen Ionen in Bezug zur Polarisationsachse des Laserlichts (siehe Abbildung 2.16).

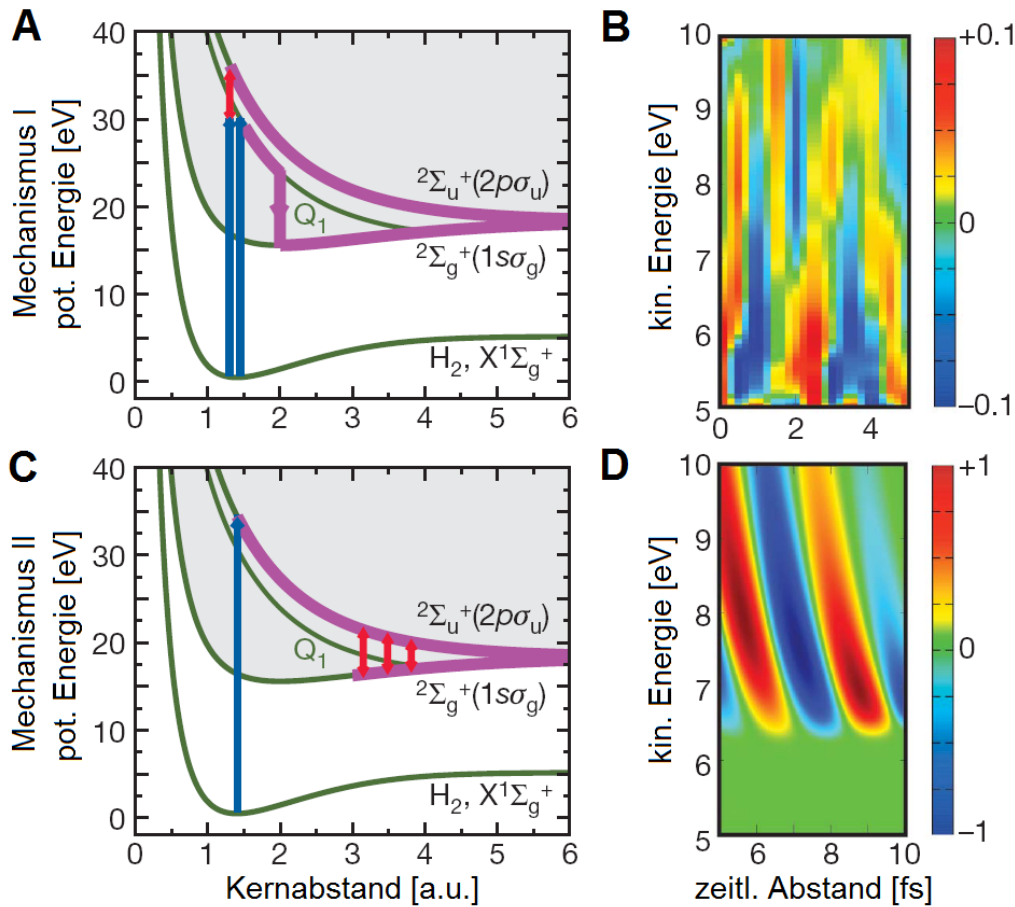


Abbildung 2.15: Im Potentialkurvendiagramm illustrieren Sansone und Koautoren zwei verschiedene Mechanismen der Einflussnahme des IR-Probepulses (rote Pfeile) auf den Ionisations- (A) oder den Dissoziationsprozess (C) bei der dissoziativen Photoionisation. Blaue Pfeile symbolisieren eine Wechselwirkung mit dem Feld des EUV-Pumpimpulses, violett die ungestörte molekulare Dynamik. Teilbilder (B) und (D) zeigen jeweils die aus den theoretischen Berechnungen extrahierten Asymmetrieparameter  $A = \frac{N_{li} - N_{re}}{N_{li} + N_{re}}$  für die Mechanismen I bzw. II. Die Größen  $N_{li, re}$  geben die Zahl der Ionen an, die unter einem Winkel von  $\pm 45^\circ$  zur Polarisationsachse der Laserstrahlung auf der linken bzw. rechten Detektorseite nachgewiesen werden (Abbildung verändert übernommen aus [SKPT<sup>+</sup>10]).

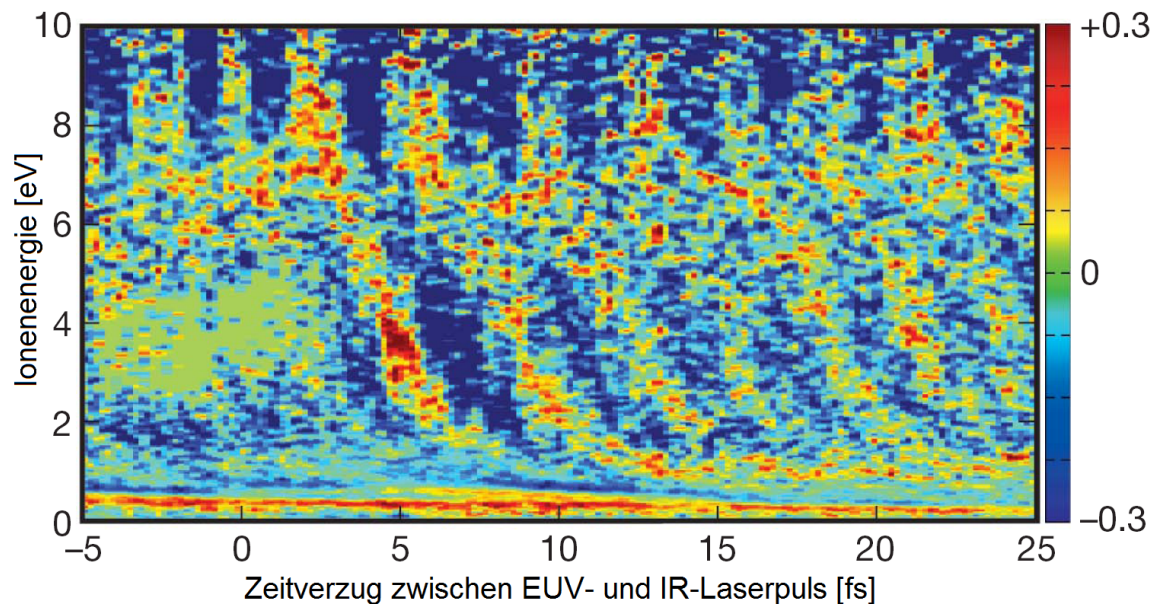


Abbildung 2.16: Ergebnisse von Sansone et al. [SKPT<sup>+</sup>10]: Farbcodiert dargestellt ist der Asymmetrieparameter  $A = \frac{N_{li} - N_{re}}{N_{li} + N_{re}}$ , wobei die Größe  $N_{li, re}$  erneut die Zahl der  $D^+$ -Ionen angibt, die auf dem linken bzw. dem rechten Quadranten des Detektors nachgewiesen werden. Deutlich zu erkennen ist die Abhängigkeit der Asymmetrie sowohl vom zeitlichen Abstand zwischen Pump- und Probepuls als auch von der kinetischen Energie.

Auch ohne das explizite Einschließen der autoionisierenden Zustände ist es möglich, mit Laserexperimenten Asymmetrien in molekularen Systemen zu erzeugen. Gegenstand der Untersuchungen, die im Jahr 2006 durch Kling et al. veröffentlicht wurden [KSV<sup>+</sup>06], ist ebenfalls die dissoziative Photoionisation von  $D_2$ . Die Autoren studierten das Verhalten des schweren Wasserstoffmoleküls nach der Wechselwirkung mit Femtosekunden-Laserpulsen und analysierten den Einfluss der Wellenform des elektrischen Laserfeldes auf den Ionisationsprozess. Dazu wurde ein spezielles Lasersystem eingesetzt, welches eine Kontrolle der *Carrier-Envelope-Phase*<sup>14</sup> ermöglicht. Eine Änderung dieses Phasenversatzes beeinflusst die Wellenform der elektrischen Feldkomponente im Laserpuls.

Bei nicht-phasenstabilisiertem Laser nimmt der Phasenversatz zufällige Werte an. Die in der Reaktion entstandenen Ionen zeichnen auf dem Detektor die gemäß Gleichung (2.37) zu erwartende, völlig symmetrische Dipolverteilung nach (siehe Abbildung 2.17 A). Mit Phasenstabilisierung zeigt die Emissionswinkelverteilung der entstandenen  $D^+$ -Ionen eine deutliche Asymmetrie, die sich in Abhängigkeit von der Carrier-Envelope-Phase und der kinetischen Energie der Ionen verändert (siehe Asymmetrieparameter in Abbildung 2.17 B).

<sup>14</sup>Die Carrier-Envelope-Phase beschreibt die Phasendifferenz zwischen der Einhüllenden und der Trägerwelle eines kurzen, nur wenige Wellenzüge langen Lichtpulses.

Ursächlich dafür ist die Elektronenverteilung im Molekül, welche äußerst sensitiv auf die unterschiedliche Wellenform des elektrischen Feldes reagiert. Das Laserfeld induziert eine Verlagerung der Elektronenwolke im Molekül, die im Laufe des Dissoziationsprozesses das gebundene Elektron an einem der beiden Kerne des Molekülions lokalisiert. Verschiebt man den Laserpuls in seiner Einhüllenden, so ändert sich damit auch der Asymmetrieparameter.

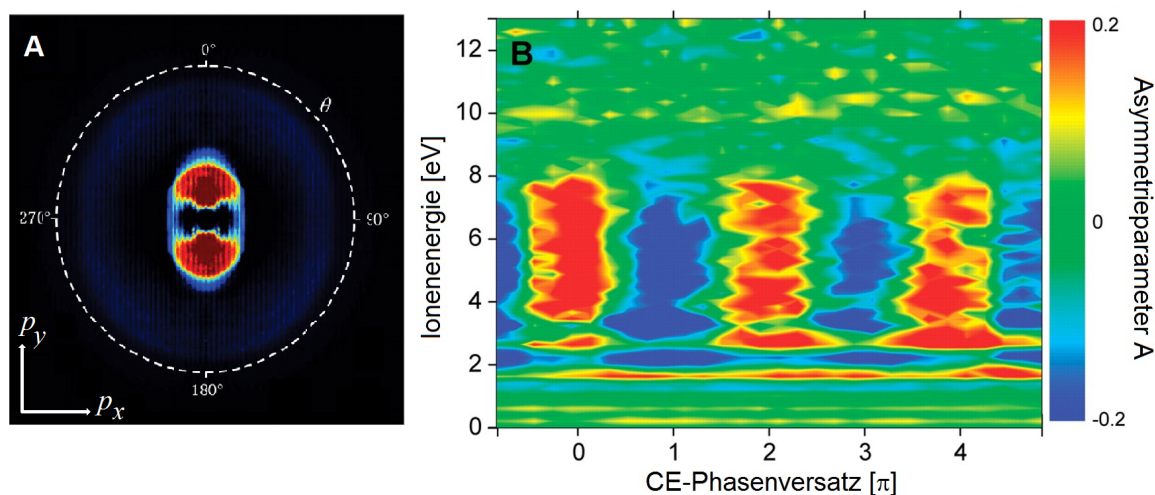


Abbildung 2.17: Ergebnisse von Kling et al.: A) Symmetrische Impulsverteilung der D<sup>+</sup>-Ionen in der xy-Ebene bei nicht-phasenstabilisiertem Laser. B) Asymmetrieparameter  $A = \frac{N_o - N_u}{N_o + N_u}$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie der nachgewiesenen D<sup>+</sup>-Ionen und der Carrier-Envelope-Phase.  $N_{o,u}$  beschreibt die Anzahl der Ionen, die entlang der Polarisationsachse des Lasers (y-Achse) oben beziehungsweise unten auf dem Detektor registriert werden (Abbildungen verändert übernommen aus [KSV<sup>+</sup>06]).

Um eine bessere Interpretation der gewonnenen Daten zu ermöglichen, wurde das Verhalten der beiden Kerne und des gebundenen Elektrons im Rahmen einer theoretischen Rechnung modelliert. Numerische Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung zeigen die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden in die Rechnung einbezogenen Zustände  $1s\sigma_g$  und  $2p\sigma_u$  sowie den Lokalisierungsparameter, der eine Lokalisierung des verbleibenden Elektrons an einem der beiden Kerne des Molekülions beschreibt (siehe Abbildung 2.18).

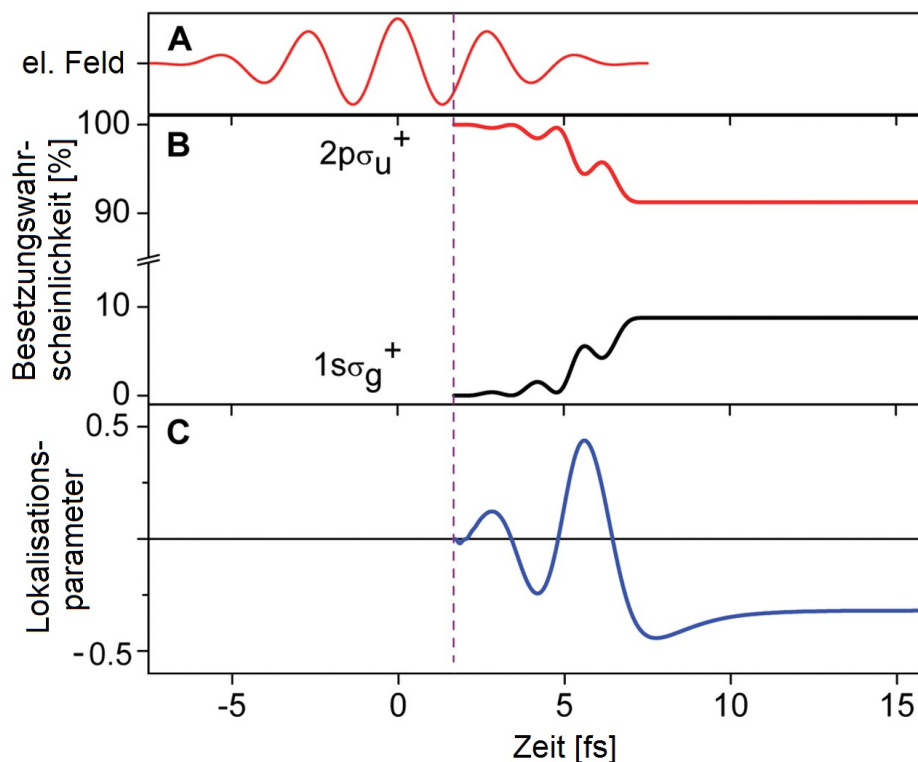


Abbildung 2.18: Ergebnisse der theoretischen Modellierung der dissoziativen Photoionisation von  $D_2$  durch Kling et al.: Für einen Laserpuls mit einem elektrischen Feldverlauf wie in A sind die errechneten Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Zustände  $1s\sigma_g^+$  und  $2p\sigma_u^+$  (B) sowie der elektronische Lokalisationsparameter  $\left(\frac{N_{li}-N_{re}}{N_{li}+N_{re}}\right)$  dargestellt, der eine Lokalisierung des gebundenen Elektrons am linken ( $N_{li}$ ) oder rechten ( $N_{re}$ ) Kern des Molekülions beschreibt (C). (Abbildungen verändert übernommen aus [KSV<sup>+</sup>06]).

Die Resultate der Modellrechnung zeigen, dass der Laserpuls die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden molekularen Zustände umschichtet und so einen Zustand gemischter Symmetrie erzeugt. Dieser Umstand sorgt letztlich dafür, dass auch in der Emissionswinkelverteilung der Reaktionsfragmente ein Symmetriebruch vorliegt.

Drei Jahre nach dieser Veröffentlichung zeigten Ray et al., dass ganz ähnliche Effekte bei der Verwendung von Zweifarben-Laserfeldern auftreten [RHD<sup>+</sup>09]. Mit Photonen von 400 und 800 nm Wellenlänge wurde  $D_2$  ionisiert und die Emissionswinkelverteilung der  $D^+$ -Ionen auf Unterschiede in Abhängigkeit von Ionenenergie und relativer Phasendifferenz zwischen beiden Femtosekunden-Laserpulsen untersucht. Den errechneten Asymmetrieparameter zeigt Abbildung 2.19.

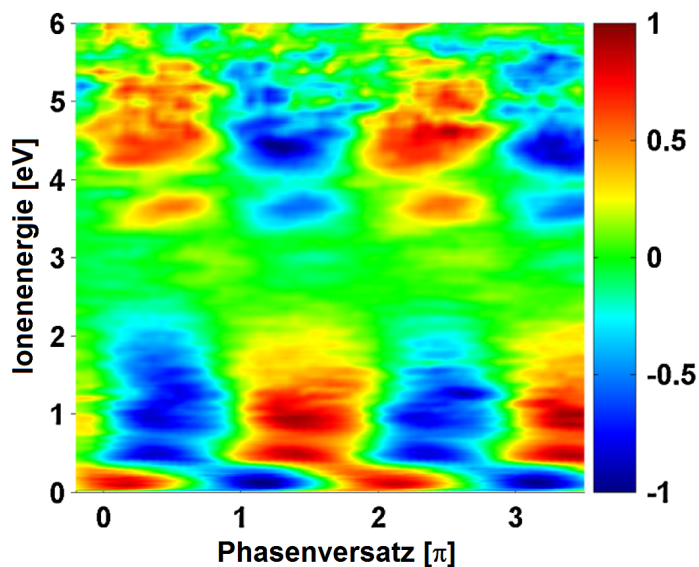


Abbildung 2.19: Ergebnisse zur dissoziativen Photoionisation von  $D_2$  von Ray et al.: Gezeigt ist der Asymmetrieparameter  $A = \frac{N_{re} - N_{li}}{N_{re} + N_{li}}$  der Nachweishäufigkeit für  $D^+$ -Ionen in der rechten ( $N_{re}$ ) beziehungsweise linken ( $N_{li}$ ) Detektorhälfte in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Ionen und dem Phasenversatz zwischen beiden Laserfeldern (Abbildungen verändert übernommen aus [RHD<sup>+</sup>09]). Der Bereich um 3 eV Ionenenergie enthält Ereignisse, bei denen das  $D_2$ -Molekül zweifach ionisiert wurde und zeigt daher keine Asymmetrie.

Wie in den weiter oben genannten Veröffentlichungen vergleichen auch Ray und Koautoren ihre Messergebnisse mit denen einer theoretischen Rechnung. Diese stellt die zeitabhängige Kopplung der Zustände  $1s\sigma_g$  und  $2p\sigma_u$  durch das Laserfeld dar, indem die Lösungen der entsprechenden Schrödingergleichung ausgewertet werden. Die Interpretation der theoretischen und experimentellen Daten zeigt auch hier, dass eine gleichzeitige Erreichbarkeit mehrerer Zerfallswege bzw. Molekülzustände in einem Energieintervall Asymmetrien hervorruft. Im vorliegenden Fall ist dafür ursächlich, dass die Moleküle eine unterschiedliche Anzahl an Photonen aus beiden Laserfeldern absorbieren und auch wieder emittieren können. Die Autoren betonen darüber hinaus, dass für  $H_2$  nahezu identische Ergebnisse vorliegen.

Dass eine Symmetriebrechung auch mit symmetrischen Laserpulsen möglich ist, zeigen die Ergebnisse von Wu et al. [WMS<sup>+</sup>13]. In dem Experiment wurde molekularer Wasserstoff mit zirkular polarisiertem Laserlicht von 790 nm Wellenlänge bestrahlt und sowohl die in der Reaktion erzeugten Elektronen als auch die  $H^+$ -Ionen nachgewiesen. Das Messprinzip gestattet es den Autoren, aus deren dreidimensionalen Impulsvektoren die Stellung der Molekülachse zum Zeitpunkt der Dissoziation und die Emissionsrichtung des Elektrons relativ zu dieser zu rekonstruieren. Wie in Abbildung 2.20 zu sehen, ist die Asymmetrie neben der Ionenenergie auch vom Zwischenwinkel von Elektronen- und Ionenimpuls  $\phi$



abhängig. Dieser ist äquivalent zur Stellung des Polarisationsvektors im molekülfesten Koordinatensystem.

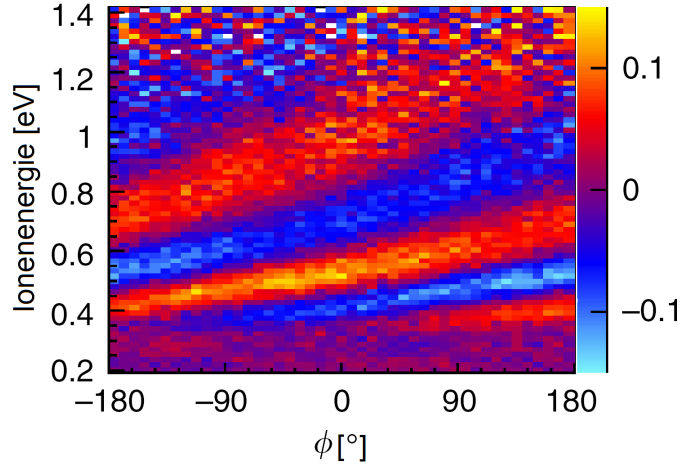


Abbildung 2.20: Asymmetrieparameter  $\beta$  bei der dissoziativen Photoionisation von  $\text{H}_2$  mit zirkular polarisiertem Laserlicht aus der Veröffentlichung von Wu et al.: Man bestimmt  $\beta = \frac{N_\phi - N_{\phi+180^\circ}}{N_\phi + N_{\phi+180^\circ}}$  aus der Nachweishäufigkeit für  $\text{H}^+$ -Ionen bei gegebenem Elektronen-Emissionswinkel  $\phi$  bzw.  $\phi + 180^\circ$  im molekülfesten Koordinatensystem. Diese Winkel entsprechen einer exakt entgegengesetzten Stellung des Polarisationsvektors im Laserfeld (Abbildung aus [WMS<sup>+</sup>13]).

Die Interpretation der Messergebnisse bieten die Autoren in ihrem Manuskript aus zwei unterschiedlichen Sichtweisen heraus an, die beide auch als theoretische Berechnung modelliert werden: Zum einen als eine vom Laserfeld getriebene Bewegung des gebundenen Elektrons im  $\text{H}_2^+$ -Molekülion, nachdem das Photoelektron bereits zu einem frühen Zeitpunkt des 35 fs langen Pulses emittiert und das Molekülion dadurch in den Zustand  $1s\sigma_g$  angehoben wurde. Die Autoren simulieren zur Beschreibung dieses Vorgangs die klassische Kernbewegung im Potential des Zustands  $1s\sigma_g$ . Alle dissoziativen Trajektorien, die zur selben Ionenenergie führen, werden dann unter Berücksichtigung der relativen Phasen kohärent aufaddiert. Der zweite Interpretationsansatz ist wieder die schon mehrfach beschriebene Kopplung beider möglicher Zustände  $1s\sigma_g$  und  $2s\sigma_u$ , wenn sich diese durch das Auseinanderlaufen der Kerne im dissoziierenden Molekülion energetisch weit genug angenähert haben, so dass die Energiedifferenz durch Absorption von weiteren Laserphotonen überbrückt werden kann. Um diesen Vorgang theoretisch abzubilden, bedienen sich die Autoren Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Beide Modellsysteme bilden die gemessenen Daten hinreichend gut nach, so dass die deutlich intuitivere Vorstellung einer vom Laserfeld getriebenen Elektronenbewegung als Ursache der Asymmetrien untermauert wird. Die

Autoren betonen, dass dieses Experiment die Universalität solcher Vorgänge belegt und die Entstehung von Asymmetrien nicht speziell ausgewählte Reaktionsgeometrien voraussetzt.

### **Rückwirkung des Photoelektrons**

Den Anstoß für die Messreihe, welche nun im Rahmen dieser Arbeit präsentiert werden soll, lieferte eine theoretische Vorhersage von V. Serov und A. Kheifets aus dem Jahr 2014 [SK14]: Sie beschäftigt sich mit der dissoziativen Photoionisation von Wasserstoffmolekülen, speziell für den Fall niedriger Photonenenergien. Das Photoelektron besitzt hierbei nur eine geringe kinetische Energie und entfernt sich vergleichsweise langsam von seinem Mutterion. Das elektrische Feld, das es durch seine Ladung erzeugt, kann dabei unter Umständen ausreichend sein, um eine Lokalisierung des gebundenen Elektrons zu bewirken. Auf diese Weise wird eine Asymmetrie induziert, ohne dass externe Felder oder autoionisierende Zustände involviert sind.

Die Berechnungen von Serov und Kheifets fußen auf Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Das sich entfernende Photoelektron wird beschrieben als ein sich klassisch bewegendes Coulomb-Potential, und das Übergangsmatrixelement wird im Rahmen der Dipolnäherung formuliert. Es zeigt sich, dass das elektrische Feld des Photoelektrons es dem  $H_2^+$ -Ion ermöglicht, den Übergang vom Zustand  $1s\sigma_g$  nach  $2p\sigma_u$  zu vollziehen. Die Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeit ergeben, dass diese etwa 17 ns nach der Ionisation maximal wird. In dieser Zeit hat sich das niederenergetische Photoelektron zwar bereits über 130 Angström (250 a.u.) von seinem Mutterion entfernt, gleichzeitig ist der Dissoziationsprozess des Ions aber so weit vorangeschritten, dass sich die Kerne in den Bereich des klassischen Umkehrpunktes bei rund 5,5 a.u. (etwa 2,9 Angström) bewegt haben. Dort haben sich die Potentialkurven der beiden Zustände energetisch weit genug angenähert, dass das elektrische Feld des Photoelektrons einen Übergang induzieren kann (siehe Abbildung 2.21). Dieser Zerfallspfad interferiert mit der direkten Dissoziation über den Zustand  $1s\sigma_g$  und erzeugt damit einen Zustand gemischter Symmetrie.

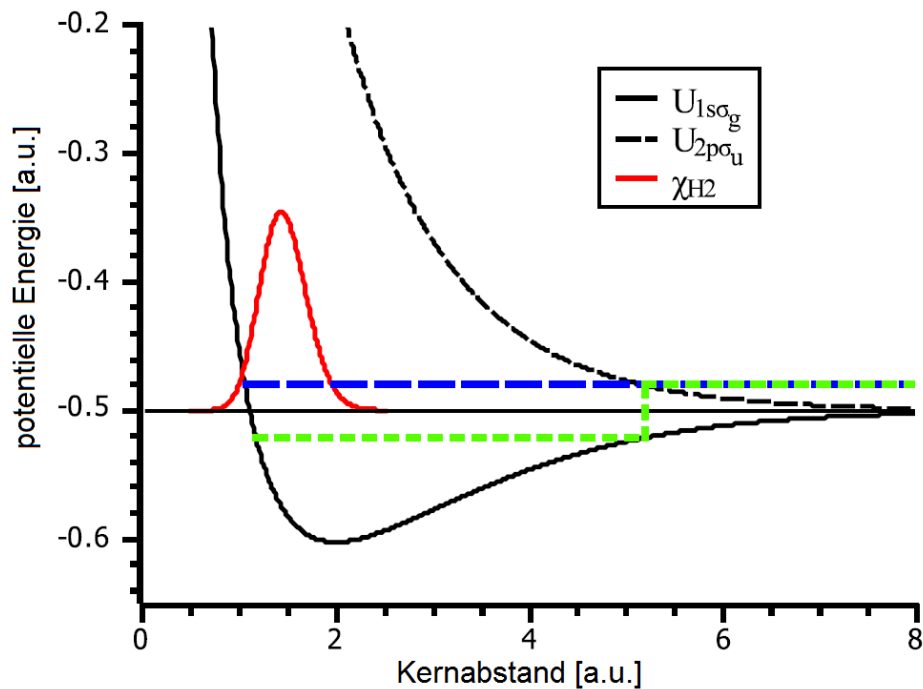


Abbildung 2.21: Von Serov und Kheifets vorgeschlagener Zerfallsmechanismus: Gezeigt sind die Potentialkurven der Zustände  $1s\sigma_g$  (schwarz) und  $2p\sigma_u$  (schwarz unterbrochen), die Ausgangs-Vibrationswellenfunktion des Wasserstoffmoleküls (rot) sowie der direkte Zerfallskanal (blau unterbrochen) und der Zerfall über einen vibrationsangeregten Zwischenzustand mit anschließendem Übergang nach  $2p\sigma_u$  (grün gestrichelt) (Abbildung verändert übernommen aus [SK14]).

Der Übergang nach  $2p\sigma_u$  findet also erst bei großen Kernabständen statt, weshalb die Autoren die stärkste Ausprägung der Asymmetrie bei großen Ionenenergien erwarten. Generell schränken die vorgenommenen Näherungen den Gültigkeitsbereich der Berechnungen auf einen Bereich ein, in dem die Elektronenenergie deutlich größer ist als die des nachgewiesenen Protons,  $E_e \gg E_p$ . Um die Asymmetrie quantitativ zu erfassen, definieren die Autoren den Asymmetrieparameter  $\beta$  (siehe Abbildung 2.22<sup>15</sup>). Positive Werte von  $\beta$  treten auf, wenn das Proton aus der Dissoziation des  $H_2^+$  in die gleiche Hemisphäre emittiert wird wie zuvor das Photoelektron.

<sup>15</sup>Die Autoren zeigen nur den von der Elektronenenergie  $E_e$  unabhängigen skalierten Asymmetrieparameter  $\tilde{\beta} = E_e\beta$ .

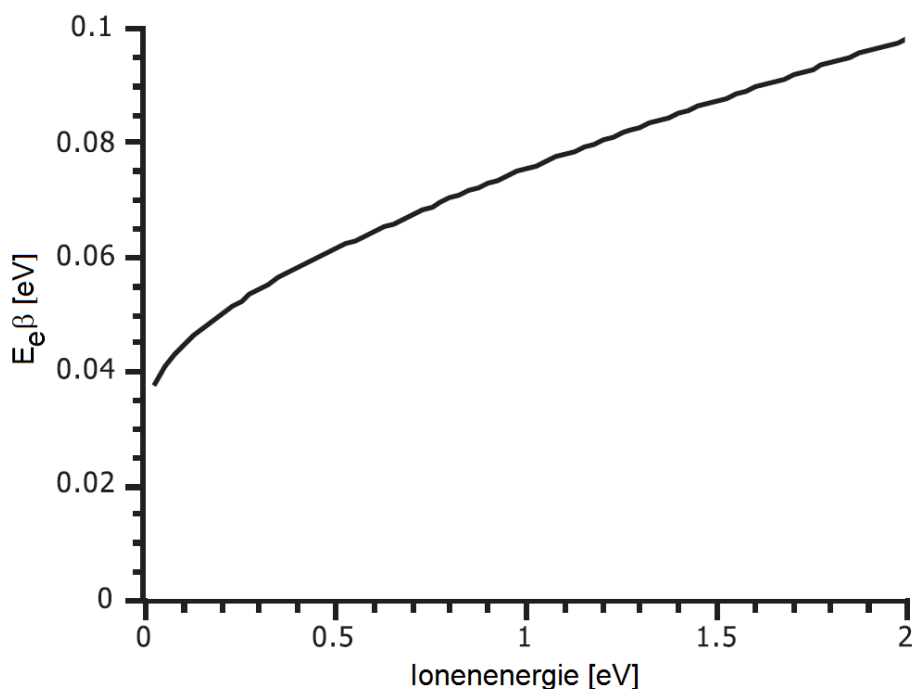


Abbildung 2.22: Skalierter Asymmetrieparameter  $\tilde{\beta} = E_e \beta$ . Positive Werte von  $\beta$  bedeuten eine Emission von Photoelektron und Proton in die selbe Hemisphäre (aus [SK14]).

In ihrem Manuskript schlagen die Autoren ein Experiment vor, mit dem der vorhergesagte Effekt nachzuweisen wäre. Die Verwendung des ColTRIMS-Messprinzips an einer Synchrotronstrahlungsquelle und der koinzidente Nachweis von Photoelektron und Proton schaffen dafür die Rahmenbedingungen. Bei Photoelektronenenergien von wenigen eV können die Asymmetrien experimentell sichtbar gemacht werden.

### Experimentelle Realisierung Niederenergiemessung

Im Falle der vorliegenden Arbeit lieferte die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II (siehe dazu den entsprechenden Abschnitt in Kapitel 3.2.2) linear polarisierte Photonen mit Energien von 19,1, 20,1 und 21,1 eV. Die Wasserstoffmoleküle werden in Form eines Überschall-Gaststrahls präpariert und mit den Photonen zum Überlapp gebracht (siehe Kapitel "Experimenteller Aufbau"). In allen drei Fällen ist der dominante Reaktionskanal die Einfachionisation, wobei ein vibrationsangeregtes Wasserstoffmolekülion und ein Photoelektron entstehen (siehe Reaktionsgleichung (2.43)). Weniger als 5 % aller Ereignisse enden mit einer Dissoziation des Molekülions [Dun66], hier entstehen neben dem Photoelektron ein Proton und ein Wasserstoffatom, welches nicht nachgewiesen wird (Reaktionsgleichung (2.44)). Das ColTRIMS-Prinzip gestattet die Rekonstruktion der dreidimensionalen Im-

pulsvektoren aller nachgewiesenen Teilchen. Auch ermöglicht es diese Technik, zunächst alle Ereignisse herauszufiltern, bei denen das Molekül zerfallen ist. Eine detaillierte Beschreibung dieser Technik findet sich im zugehörigen Abschnitt "Das Messprinzip". Die Emissionswinkelverteilungen können im Anschluss auf die prognostizierten Asymmetrien hin untersucht werden.

### 2.3.2 Dissoziative Photoionisation bei hohen Energien

Die dissoziative Photoionisation des Wasserstoffmoleküls kann nicht nur bei sehr niedrigen, sondern auch bei vergleichsweise hohen Photonenenergien stattfinden. Während es bei der Niederenergiemessung vordergründig darum ging, einen speziellen, bislang unbeobachteten oder zumindest nicht beachteten Effekt nachzuweisen, liegt das Hauptaugenmerk der im Folgenden beschriebenen Hochenergiemessreihe anderswo, wie nachfolgend skizziert werden soll.

Das Forschungsinteresse an molekularen Eigenschaften ist seit langer Zeit sehr vielfältig, und auch die Zahl der veröffentlichten Untersuchungsergebnisse ist dementsprechend sehr hoch. Von klassisch geometrischen Größen wie den Abständen oder Bindungswinkeln zwischen einzelnen Atomen des Moleküls bis zu Parametern mit quantenmechanischem Charakter wie der Elektronendichte- oder Impulsverteilung reichen die Kernthemen von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet. Vor dem Hintergrund, dass diese Untersuchungen Moleküle unter zum Teil gänzlich verschiedenen Bedingungen betrachten und jede Teildisziplin der Wissenschaft einen Spezialisierungsprozess durchläuft, wird schnell klar, dass diese ungeheure Diversität in den Ergebnissen nicht notwendigerweise zu einem ganzheitlicheren Verständnis von Molekülen führt. Genau das liegt aber im Fokus dieser Messung: Die Untersuchung einer möglichst umfassenden Größe, welche eine Vielzahl von Aspekten eines Moleküls beschreibt, und deren Kenntnis womöglich eine Menge bisher unbekannter Wechselbeziehungen zwischen einzelnen Parametern im Molekül aufdeckt.

Allen oben genannten Messgrößen ist gemein, dass sie hoch sensitiv auf die genaue Konfiguration aller Konstituenten des Moleküls sind. Die Teilchen und insbesondere die Elektronen im Molekül sind korreliert, die Eigenschaften jedes einzelnen werden also massiv durch die aller anderen beeinflusst. Obschon diese Korrelationen ungeheuren Einfluss auf nahezu sämtliche Vorgänge im Molekül haben, sind sie im Experiment äußerst schwierig direkt sichtbar zu machen. Die Größe, die alle elektronischen Eigenschaften des Moleküls beschreibt, ist die Elektronen-Wellenfunktion. In den folgenden Zeilen soll umrissen werden, wie und unter welchen Voraussetzungen man die Elektronen-Wellenfunktion des Wasserstoffmoleküls experimentell abbilden kann.

### Abbildung von elektronischen Wellenfunktionen einzelner Atome und Moleküle

Im Jahr 2004 berichten Itatani und Mitarbeiter, dass ihnen eine direkte Abbildung von dreidimensionalen elektronischen Wellenfunktionen gelungen sei. Die Gruppe nutzt den umgekehrten Mechanismus der Photoionisation, nämlich die Erzeugung höherer Harmonischer<sup>16</sup> mit Stickstoffmolekülen, um aus deren spektraler Intensitätsverteilung in einem tomographischen Verfahren das Molekülorbital zu rekonstruieren.

Die von den Autoren beschriebenen theoretischen Betrachtungen modellieren das Photoelektron im Kontinuum durch eine Überlagerung ebener Wellen. Im Moment der Rückkehr des Elektrons zu seinem Mutterion interferiert diese Welle mit der Ladungsverteilung des Ions und erzeugt ein zeitabhängiges Dipolmoment, wobei die Oszillationsfrequenz von der Elektronenenergie respektive dessen de Broglie-Wellenlänge abhängt. Bestimmt man Amplitude und Phase dieser Dipolstrahlung für einen endlichen Frequenzbereich, so kann über eine Fouriertransformation das Übergangs-Dipolmoment errechnet und daraus die elektronische Wellenfunktion abgeleitet werden. Die einstrahlende Elektronenwelle erzeugt also eine eindimensionale Projektion des betreffenden Orbitals. Der Messvorgang wird für verschiedene Winkel zwischen Molekülachse und Laserpolarisation wiederholt und in einem tomographischen Verfahren in eine dreidimensionale Abbildung überführt. Diese zeigt eine gute Übereinstimmung mit den zu Vergleichszwecken durchgeführten Berechnungen (siehe dazu Abbildung 2.23).

---

<sup>16</sup>Die Erzeugung höherer Harmonischer geschieht in hochintensiven Laserfeldern. Ionisiert ein linear polarisierter Laserpulszug ein Atom oder Molekül, so erfährt das Elektron, sobald es das Kontinuum erreicht hat, eine Beschleunigung durch das Laserfeld. Ändert das Laserpotential im weiteren Verlauf sein Vorzeichen, so kann das Elektron zu seinem Mutterion zurückgetrieben und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit von diesem auch wieder in einen gebundenen Zustand eingefangen werden. Die kinetische Energie, die es im Laserfeld aufgenommen hat, wird dabei in Form von Photonen abgegeben. Ihre Frequenz ist stets ein ungeradzahliges Vielfaches derer des ursprünglichen Laserfeldes und reicht bis in den UV- und weichen Röntgenbereich.

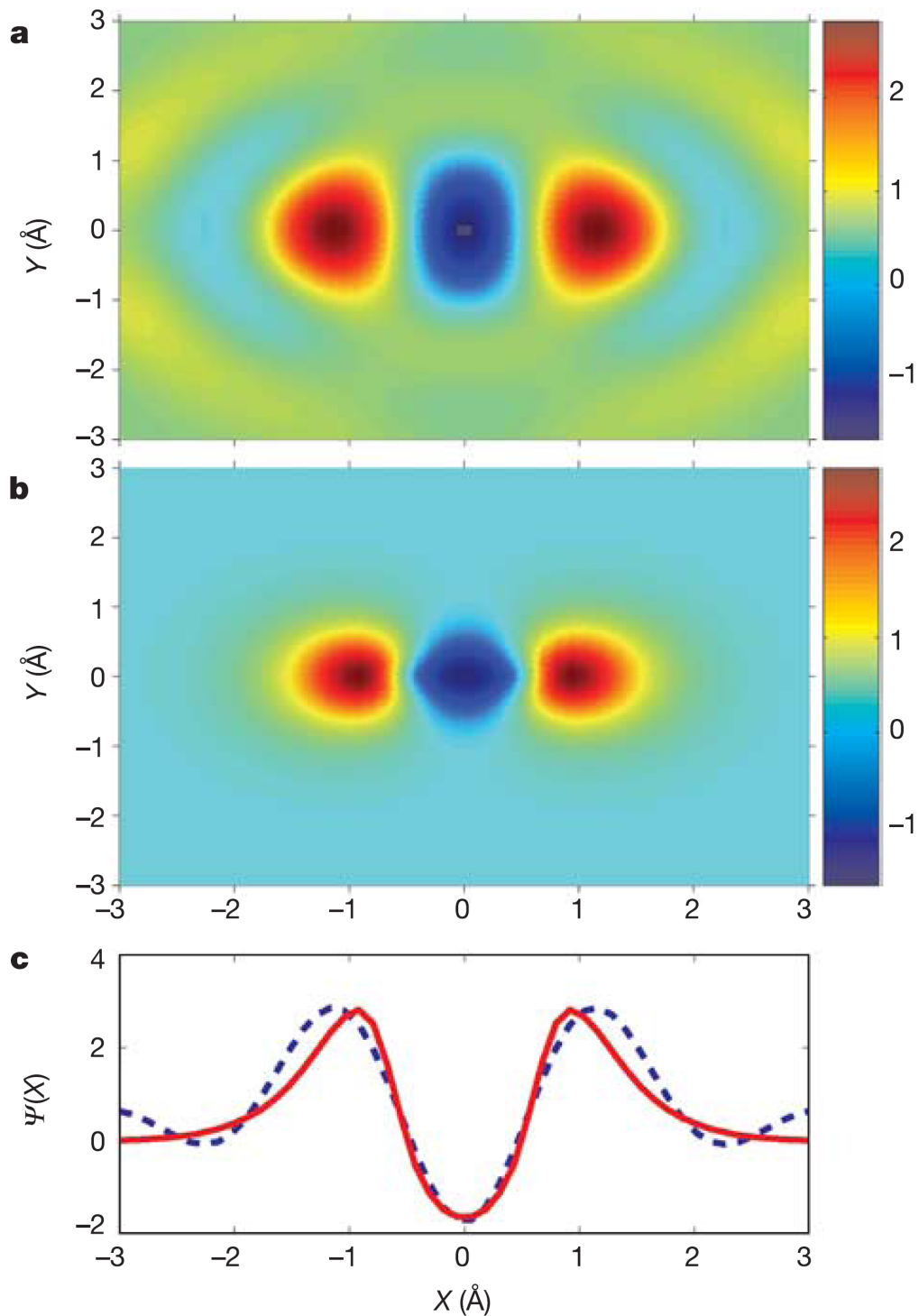


Abbildung 2.23: Elektronische Ortsraum-Wellenfunktion für den Zustand  $2p\sigma_g$  im Stickstoffmolekül. a) Aus experimentellen Daten rekonstruierte Wellenfunktion, b) berechnete Wellenfunktion, c) Schnitt durch rekonstruierte (blau gestrichelt) und berechnete Verteilung (rot) entlang der Molekülachse (Grafik entnommen aus [ILZ<sup>+</sup>04]).

Die zurückkehrende Elektronenwelle steht nur mit ihrem Ausgangszustand in einer festen Phasenbeziehung, im vorliegenden Fall ist dies stets der am schwächsten gebundene Zustand. Das Verfahren ist also selektiv und bildet nur die Zustände ab, aus denen vorher das Photoelektron herausgetunnelt ist. Die Autoren merken an, dass so durch gezielte Anregung unterschiedliche Zustände untersucht werden können. Als langfristig erreichbare Ziele werden das zeitaufgelöste Abbilden von Änderungen im molekularen Potential ebenso genannt wie das Darstellen von der Aus- oder Rückbildung chemischer Bindungen.

Knapp eineinhalb Jahre später greift Robin Santra in seiner theoretischen Arbeit die Veröffentlichung von Itatani et al. auf [San06]. Er bezeichnet das in der Arbeit vorgestellte Verfahren als sehr intuitiv, zweifelt aber seine quantitative Verlässlichkeit an und postuliert, dass der von Itatani und Koautoren präsentierte Ansatz lediglich effektive Wellenfunktionen abbilden kann, die nicht notwendigerweise mit den in der Theorie gebräuchlichen vergleichbar sind. Man habe beispielsweise wichtige Korrekturen der Rekombinationsamplituden zwischen Photoelektron und Mutterion nicht berücksichtigt. Weiterhin muss die Photoelektronen-Wellenfunktion orthogonal zu allen anderen besetzten Zuständen im Mutterion sein. Somit ist die Kenntnis aller besetzten Zustände die Voraussetzung zur korrekten Abbildung eines einzelnen. Auch der Einfluss des Streupotentials des Mutterions auf das als ebene Welle einlaufende Photoelektron sei nicht angemessen berücksichtigt.

Santra schlägt statt dessen, in Übereinstimmung mit dieser Arbeit, die Ein-Photonen-Ionisation als Mechanismus zur Abbildung von Elektronenorbitalen vor. Kann das Photoelektron als ebene Welle ausreichend gut genähert werden, so ist der differentielle Photoionisations-Wirkungsquerschnitt proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements. Aus der molekülfesten Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen kann also auf den Ausgangszustand des Elektrons im Impulsraum geschlossen werden. Problematisch ist hier wie auch beim Ansatz mit höheren Harmonischen der Umstand, dass die abgebildete Wellenfunktion eine Funktion aller besetzten Orbitale ist und als Folge des Pauli-Prinzips zu allen anderen Zuständen orthogonal sein muss. Bei der Rekombinationsmethode von Itatani und Koautoren gelte es somit, durch Messung einer Größe mehrere Unbekannte zu bestimmen, weil konzeptbedingt stets nur das am schwächsten gebundene Orbital adressiert werden kann. Bei der Photoionisationsmethode mit Röntgenphotonen stünden den Unbekannten immerhin dieselbe Anzahl an Messgrößen gegenüber, weil alle elektronischen Zustände zugänglich sind.

In einem Hartree-Fock-basierten theoretischen Formalismus lässt sich das Betragsquadrat des elektronischen Formfaktors in einem iterativen Verfahren aus den gemessenen Emissionswinkelverteilungen berechnen. Dazu werden genäherte Zustände generiert, die orthogonal zur Wellenfunktion des Photoelektrons sind und daraus dann eine Winkelverteilung errech-



net. Konvergieren gemessene und errechnete Verteilung, so sind alle involvierten Zustände bestimmt. Der Autor räumt ein, dass eine derartige Methode aufgrund der großen zu erbringenden Rechenleistung äußerst zeit- und kostenintensiv ist. Als Gegenleistung erfolgt aber eine Rekonstruktion aller besetzter Zustände eines Moleküls, wie sie bis dato noch nicht vorgeschlagen wurde.

Zwischen dem Zeitpunkt der Veröffentlichung der Arbeit von Robin Santra und dem Entstehen dieser Arbeit finden sich in der gängigen Literatur keinerlei Veröffentlichungen, die von einer erfolgreichen Durchführung dieses oder ähnlicher Experimente berichten.

### **Einfluss des Molekülpotentials bei der Einfachphotoionisation**

In bisherigen Experimenten zur Einfachionisation von Molekülen lag der Fokus oft ganz woanders: So untersuchten beispielsweise Landers und Mitarbeiter den Abdruck des molekularen Potentials in der Emissionswinkelverteilung eines Innerschalen-Photoelektrons des Kohlenmonoxidmoleküls [LWA<sup>+</sup>01]. Linear polarisierte Photonen mit Energien von bis zu 30 eV über der Ionisationsschwelle des Kohlenstoff-1s-Zustands wurden zur Anregung einer Dissoziationsreaktion verwendet, in der das Molekül nach der Ionisation zunächst in einem angeregten Zustand verbleibt und schließlich über autoionisierende Kanäle zerfällt. Die beiden ionischen Fragmente sowie das Photoelektron wurden in einer kinematisch vollständigen Reaktion nachgewiesen und die Emissionswinkel des Elektrons im molekülfesten Koordinatensystem dargestellt.

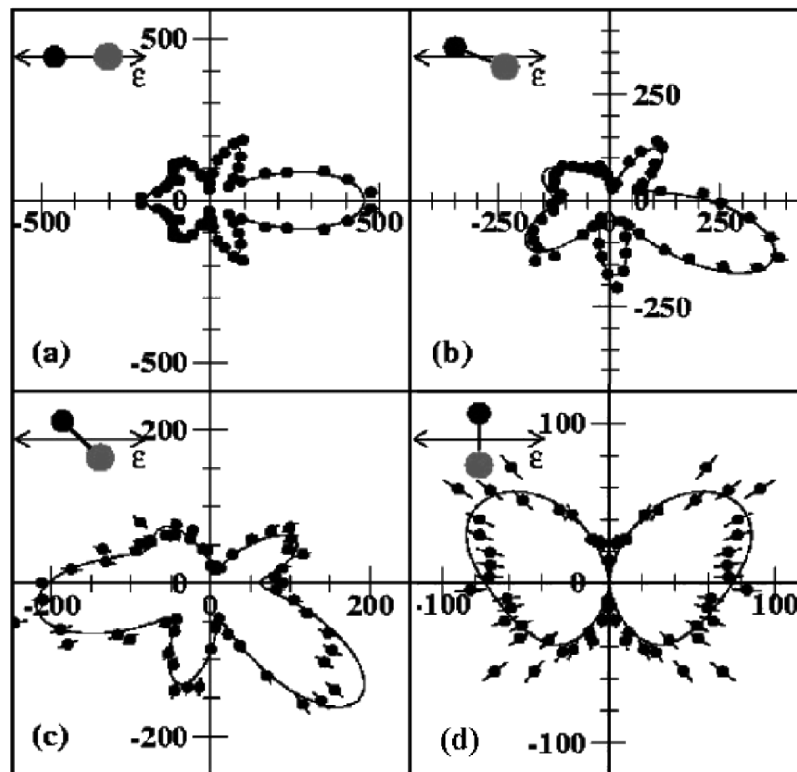


Abbildung 2.24: Emissionswinkelverteilung eines Photoelektrons aus dem Kohlenstoff-1s-Orbital im Kohlenmonoxidmolekül für 10,2 eV Elektronenenergie und linear polarisiertes Licht. Die vier Teilbilder zeigen die Emissionswinkel für verschiedene Ausrichtungen von Polarisationsvektor und Molekülachse von parallel bis rechtwinklig, symbolisiert durch die Einblendungen links oben (grau das Sauerstoff-, schwarz das Kohlenstoffatom), sowie einen Fit mit Kugelflächenfunktionen an die Daten (durchgezogene Linien; Grafik aus [LWA<sup>+</sup>01]).

Die strukturreichen Winkelverteilungen zeigen, dass nahezu beliebige Drehimpulskomponenten entstehen können, wenn die Elektronenwelle das Kernpotential durchquert. In der Detektorentfernung interferiert für jeden Emissionswinkel stets der direkte Weg aus dem Potential mit Pfaden, die ein- oder mehrfache Streuung am Kernpotential beinhalten. Bei homonuklearen Molekülen steht diesem Vorgang ein weiterer zur Seite: Da die Kerne hier ununterscheidbar sind, wird die Elektronenwelle kohärent von allen Kernen aus ins Kontinuum emittiert. Abbildung 2.24 zeigt die von Landers und Koautoren gemessenen Emissionswinkelverteilungen. Es ist deutlich zu erkennen, wie stark die relative Stellung von Polarisations- zur Molekülachse und damit die bevorzugte Trajektorie der Elektronenwelle durch das Kernpotential die Nachweiswahrscheinlichkeit für bestimmte Winkel moduliert.

Drei Jahre später wurden von Jahnke et al. Untersuchungsergebnisse veröffentlicht, welche ebenfalls die K-Schalen-Photoionisation des Kohlenmonoxidmoleküls zum Gegenstand haben [JFT<sup>+</sup>04]. Im Vergleich zu der Messung von Landers und Mitarbeitern konzentrierten

sich Jahnke und Koautoren hier auf ein kleineres Energieintervall im Bereich weniger eV Elektronenenergie. Auf diese Weise ist es den Autoren möglich, die verschiedenen Vibrationszustände im CO-Molekül aufzulösen. Die Autoren differenzieren diese anhand der kinetischen Energie des Photoelektrons. Beim Betrachten der Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen zeigt sich, dass deren Form maßgeblich vom vibronischen Zustand des Moleküls beeinflusst wird. Weil Überlagerungen verschiedener Zerfallskanäle genauso wie Resonanzen im Wirkungsquerschnitt als Ursache für diese Effekte ausgeschlossen werden können, erklären die Autoren die Befunde mit den Veränderungen im molekularen Potential, die bei einer Vibrationsanregung des Moleküls stattfinden.

Eine Gruppe um J. Adachi veröffentlichte im gleichen Jahr ihre Ergebnisse zur 1s-Photoionisation des CO-Moleküls [AHF<sup>+</sup>04]. Es werden Elektronen-Emissionswinkelverteilungen im molekülfesten Koordinatensystem präsentiert, die eine starke Abhängigkeit vom Vibrationszustand des Moleküls aufweisen. Zum Vergleich mit den Messdaten wird eine molekularfeldtheoretische Rechnung gezeigt. Die Autoren konstatieren, dass die vibrationsaufgelöste Photoelektronenspektroskopie ein vielversprechendes Werkzeug zur Untersuchung von Molekülen darstellt, weil verschiedene Kernabstände zum Zeitpunkt der Ionisation zeitgleich abgebildet werden können.

Jahre später wird diese Veröffentlichung um eine weitere ergänzt, in deren Rahmen sich die Autoren nun darauf konzentrieren, die Winkelverteilungen für verschiedene elektronische Anregungszustände des verbliebenen CO<sup>+</sup>-Moleküls aufzuschlüsseln [JTF<sup>+</sup>11]. Man ist hier sogar in der Lage, zwischen verschiedenen Anregungsmechanismen zu unterscheiden. Kernpunkt bleibt aber erneut die starke Signatur des molekularen Potentials in der Photoelektronenemission.

### **Nachweis elektronischer Korrelationseffekte**

Die Idee, durch die Untersuchung von differentiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitten Kenntnisse über Korrelationen in Mehrelektronensystemen zu erlangen, ist keineswegs neu. Bereits in den 70er Jahren wusste man um diese Möglichkeit, fokussierte sich allerdings nicht auf die Einfachionisation. So beschäftigten sich etwa Smirnov et al. in ihrer Veröffentlichung aus dem Jahr 1978 mit der Doppelsonisation von Heliumatomen durch hochenergetischen Photonen- oder Elektronenbeschuss [SPLN78]. Die theoretische Arbeit verknüpft nicht nur die Ergebnisse anderer zur dieser Zeit aktueller Artikel, sie enthält darüber hinaus konkrete Vorschläge für die experimentelle Umsetzung von Messungen, die die getätigten theoretischen Vorhersagen untermauern könnten. Durch einen koinzidenten, energie- und emissionswinkelaufgelösten Nachweis der beiden bei der Doppelsonisation entstandenen

Elektronen kann die so genannte Fourieramplitude rekonstruiert werden. Sie wird beschrieben durch

$$\begin{aligned}\Psi_{if}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \int \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi_f^*(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N, \\ \Psi_{if}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi_{if}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i(\vec{k}_1 \vec{r}_1 + \vec{k}_2 \vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.\end{aligned}\tag{2.47}$$

ist also die Projektion der Mehrelektronen-Wellenfunktion  $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  des Anfangs- auf den Endzustand  $\Psi_f^*(\vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$  des doppelionisierten Systems, respektive deren Fourier-transformierte. Zur Beschreibung des Anfangszustands wählen die Autoren eine möglichst exakte Wellenfunktion, die beiden Elektronen im Endzustandskontinuum werden durch ebene Wellen beschrieben. Die experimentelle Bestimmung der Elektronenenergien erlaubt zudem eine Festlegung des energetischen Zustands des Mutterions.

Weil die zu Grunde liegende Wechselwirkung durch einen Einteilchen-Operator beschrieben wird, wird eine Einphotonen-Doppelionisation in der Hauptsache durch die Korrelation der beiden beteiligten Elektronen hervorgerufen. Ein Vergleich von theoretischen und Messergebnissen bildet also den Einfluss dieser Korrelationen auf den Ionisationsprozess ab. Die Autoren legen daher nahe, die Untersuchungsmethoden auch auf andere, heliumähnliche<sup>17</sup> atomare oder molekulare Systeme anzuwenden.

Dies tun sie in einer späteren Arbeit, welche sich mit der Rolle von Elektronenkorrelationen bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen beschäftigt [LNPS84]. Der H<sub>2</sub>-Grundzustand wird mit verschiedenen Wellenfunktionen genähert und die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für Photonenenergien von bis zu 1 keV berechnet. Die emittierten Photoelektronen werden ihrer vergleichsweise hohen Energie wegen durch ebene Wellen beschrieben und für die beiden Atome im Molekül ein fester Kernabstand angenommen. Ziel ist es, die Güte von verschiedenen, zum Teil voll korrelierten Grundzustands-Wellenfunktionen zu überprüfen.

Die Autoren resümieren, dass die errechneten differentiellen Wirkungsquerschnitte sich äußerst sensitiv zeigen auf die Wahl der Ausgangszustands-Wellenfunktion. Der nicht-korrelationsbasierte Teil der Wechselwirkung wird von allen in Frage kommenden Wellenfunktionen ähnlich gut abgebildet, Unterschiede in den Ergebnissen sind in der Hauptsache auf diese elektronischen Effekte zurück zu führen. Die Autoren geben zu Bedenken, dass molekularfeldtheoretische Ansätze nach Hartree-Fock auch ohne die explizite Berücksichtigung von Elektronenkorrelationen während des Ionisationsprozesses einen gewissen Anteil

<sup>17</sup>Heliumähnlich meint hier, dass im betrachteten System zwei Elektronen vorhanden sind.

an Doppelionisationsereignissen vorhersagen können. Zu Grunde liegt hier der so genannte *Shake-Off*-Prozess<sup>18</sup>. In den gemessenen Daten sind solche Ereignisse allerdings nur schwer von den tatsächlich durch dynamische Korrelationen hervorgerufenen zu unterscheiden. Neben experimentellen Kniffen zur Unterscheidung dieser beiden Beiträge werden auch Vorgehensweisen präsentiert, die bei der Unterdrückung von anderen Einflüssen, wie etwa Coulombwechselwirkung der beiden Kontinuumslektronen nach der Ionisation, hilfreich sein können. Dies umfasst beispielsweise die Einschränkung auf verschiedene Energie- und Impulsintervalle, deren Untersuchung besonders vielversprechend ist.

Die Autoren legen wie schon in der vorherigen Veröffentlichung nahe, die präsentierten Berechnungen mit in Zweifach-Koinzidenzmessungen experimentell gewonnenen Daten zu vergleichen. Prospektiv wird bemerkt, dass bei gutem Erfolg der vorgeschlagenen Messungen an Wasserstoff eine Erweiterung der Untersuchungen auf größere Moleküle, bei denen weniger Wissen um die Korrelation ihrer Konstituenten verfügbar ist, wünschenswert wäre.

Jüngere Veröffentlichungen liefern dann experimentelle Ergebnisse zu Messungen, die in den vorherigen Jahrzehnten zwar schon erdacht, aber noch nicht zu realisieren waren. Knapp et al. stellen in ihrer Arbeit eine Untersuchung der Photodoppelionisation von Helium vor [KKB<sup>+</sup>02]. Mit Hilfe von Synchrotronlicht von 529 eV Photonenenergie wird das Atom zweifach ionisiert und im Anschluss beide Photoelektronen sowie das Mutterion in einem kinematisch vollständigen Experiment nachgewiesen.

Man konzentriert sich bei der Untersuchung auf Korrelationen zwischen den beiden Elektronen, sowohl im Anfangs- wie auch im Endzustand. Die Autoren konstatieren, dass die Photoelektronen eine sehr asymmetrische Energieaufteilung besitzen. Anhand ihrer stark unterschiedlichen kinetischen Energie (siehe dazu Abbildung 2.25) können beide aus einem Doppelionisationsereignis stammenden Elektronen also unterschieden werden. Es zeigt sich, dass niederenergetische Elektronen mit einem  $\beta$ -Parameter nahe Null fast isotrop emittiert werden (siehe linke Einblendung in Abbildung 2.25), hochenergetische dagegen mit  $\beta \approx 2$  die für lineare Polarisation der Synchrotronstrahlung zu erwartende dipolähnliche Emissionswinkelverteilung aufweisen (rechte Einblendung).

---

<sup>18</sup>Beim Shake-Off befindet sich das betrachtete Atom oder Molekül nach dem schnellen Ausstoß eines Photoelektrons in einem Zwischenzustand, welcher nicht Eigenzustand des entstandenen Ions ist. Durch Projektion der elektronischen Zustände auf die neuen Eigenzustände des Kernpotentials ergibt sich eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Emission eines zweiten Elektrons ins Kontinuum [DSBW<sup>+</sup>04].

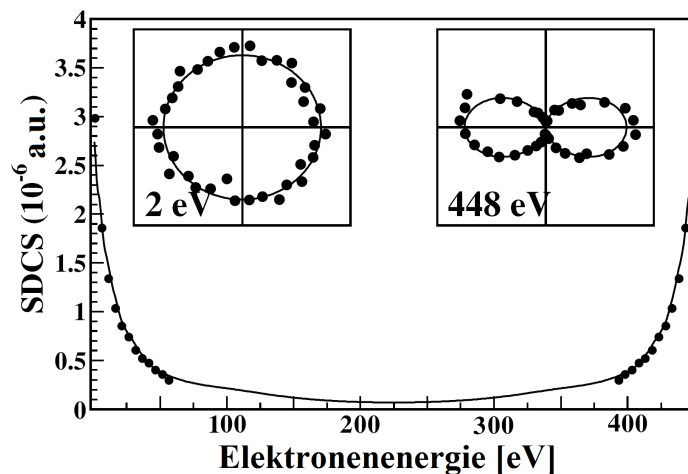


Abbildung 2.25: Energieaufteilung zwischen den Photoelektronen bei der Doppelphotoionisation von Helium mit 529 eV Photonenenergie (Abbildung verändert übernommen aus [KKB<sup>+</sup>02]). Es dominieren Ereignisse mit extrem unterschiedlicher kinetischer Energie der beiden Elektronen. Eingebildet die Emissionswinkelverteilungen für die angegebenen Energien des Photoelektrons. Die Polarisationsachse liegt dabei waagrecht.

Die Autoren fokussieren sich im weiteren Verlauf der Arbeit verstärkt auf die Wechselbeziehung der beiden Elektronen untereinander. Sie stellen fest, dass die sehr niederenergetischen Photoelektronen (hier 1 bis 2 eV) durch Shake-Off-Prozesse entstehen. Dies äußert sich in einer praktisch isotropen Emissionswinkelverteilung (siehe Abbildung 2.26 b)). Schon bei einer etwas weniger ungleichen Energieverteilung ergibt sich ein völlig anderes Bild. Bei 30 eV Energie des langsamen Elektrons besitzt seine Emissionswinkelverteilung ein deutliches Maximum um 90° zur Emissionsrichtung des schnellen Elektrons (Abbildung 2.26 d)). Dieser rechte Winkel zwischen den beiden Elektronenimpulsen ist Indiz dafür, dass ein *Two-Step-One*<sup>19</sup>, kurz *TS1*-Prozess, ursächlich für die Ionisation des zweiten Elektrons war.

<sup>19</sup>Der TS1-Prozess gleicht einem harten Stoß zwischen den beiden beteiligten Elektronen. Nachdem ein Elektron das Photon absorbiert hat und damit das Atom verlassen kann, kommt es zu einer Stoßwechselwirkung mit einem zweiten, noch gebundenen Elektron. Durch den Energieübertrag ist es nun auch dem zweiten Elektron möglich, das Atom oder Molekül zu verlassen. Wie beim elastischen Stoß zweier gleich schwerer Körper schließen ihre Impulsvektoren einen rechten Winkel ein. Die Eins in der Nomenklatur gibt an, dass nur eine Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld stattfindet, also nur ein Photon absorbiert wird.

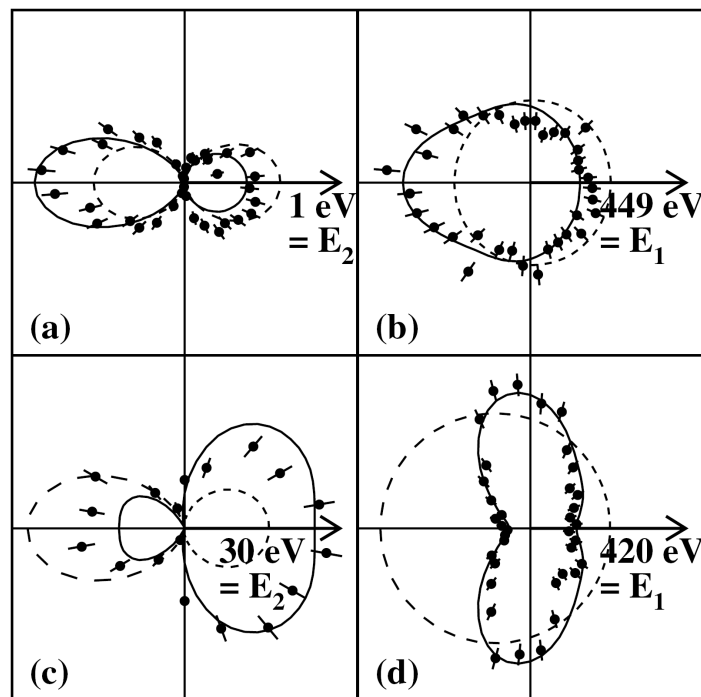


Abbildung 2.26: Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen bei der Doppelphotoionisation von Helium mit 529 eV Photonenenergie. Für eines der Elektronen wird jeweils die in der Abbildung genannte kinetische Energie und die Emissionsrichtung entlang der x-Achse festgehalten, die Emissionsrichtung des anderen Elektrons wird aufgetragen. Die Impulsvektoren beider Elektronen sind dabei koplanar  $\pm 25^\circ$ . Die Polarisationsachse liegt waagrecht. Die durchgezogene Linie zeigt das Resultat einer CCC-Rechnung des vollständigen Prozesses, die unterbrochene Linie nur für den Shake-Off-Prozess (aus [KKB<sup>+</sup>02]). Die Teilbilder (a) und (b) sowie (c) und (d) gehören jeweils zu ein und derselben Energieaufteilung. Die obere Reihe zeigt also den Fall einer extrem asymmetrischen Energieaufteilung. Dabei zeigt sich für das schnelle Elektron eine dipolähnliche, für das langsame eine für Shake-Off-Prozesse typische, nahezu isotrope Emissionswinkelverteilung. In der unteren Reihe ist die Energie weniger extrem zwischen den beiden Elektronen verteilt, und die Signatur in der Winkelverteilung des niederenergetischen Elektrons erlaubt die Identifikation des TS1-Prozesses als Ionisationsmechanismus.

Den Messergebnissen wird eine theoretische Berechnung in Form einer CCC-Rechnung<sup>20</sup> gegenüber gestellt, welche die experimentellen Befunde sehr gut reproduziert. Knapp und Koautoren schlussfolgern anhand der Energie- und der Drehimpulsaufteilung zwischen

<sup>20</sup>Die Abkürzung CCC steht für convergent close coupling, im Deutschen als gekoppelte Kanäle-Rechnung bezeichnet. Dahinter verbirgt sich eine Methode, welche ähnlich der störungstheoretischen Betrachtung den Hamiltonoperator in mehrere Teile zerlegt, davon einen Wechselwirkungsanteil. Dieser wird jedoch nicht-störungstheoretisch gelöst, also für den Fall eines großen Störungspotentials. Im konkreten Fall wird das hochenergetische Photoelektron im Endzustand durch eine Coulombwelle, das niederenergetische als Pseudozustand des Heliumions mit positiver Bindungsenergie beschrieben.

beiden Photoelektronen, dass das hochenergetische der primäre Wechselwirkungspartner des Photons ist. Das zweite Elektron gelangt im Anschluss entweder durch Shake-Off oder durch eine Wechselwirkung mit dem ersten ins Kontinuum. Dass insgesamt die Doppelionisation durch Shake-Off bei weitem überwiegt, untermauert die These, wonach Korrelationseffekte zwischen den beteiligten Elektronen essenziell für eine Einphotonen-Mehrfachionisation sind. Dies gilt auch für den Fall eines TS1-Prozesses, wo beide Elektronen im Ausgangszustand miteinander korreliert sind.

Ein ebenfalls kinematisch vollständiges Experiment zur Photodoppelionisation von molekularem Deuterium präsentieren zwei Jahre später Weber und Koautoren [WCJ<sup>+</sup>04]. Das Molekül wird mit linear polarisierten Synchrotronphotonen von 75,5 eV Energie ionisiert und die Anfangsimpulse beider nachgewiesener Deuteronen und Photoelektronen rekonstruiert. Die Autoren fokussieren sich in ihrer Arbeit auf den Einfluss der Stellung der Molekülachse relativ zum Polarisationsvektor der Synchrotronstrahlung sowie dem des internuklearen Abstands. Dies sind jene Freiheitsgrade, die bei der Betrachtung von Molekülen im Vergleich mit Atomen zusätzlich ins Spiel kommen.

Die Befunde für die Elektronen-Emissionswinkelverteilung erweisen sich als äußerst komplex. Bei großen Kernabständen zeigt sich eine dem atomaren Fall ähnliche, dipolförmige Verteilung entlang der Polarisationsachse des Lichts. Geht man zu kleineren Abständen über, so erscheinen zwei weitere Knoten in der Verteilung (siehe Abbildung 2.27). Der Kernabstand lässt sich dabei aus der kinetischen Energie der beiden ionischen Fragmente rekonstruieren<sup>21</sup>. In der gewählten Darstellungsform wurde der Winkel zwischen den Emissionsrichtungen beider Photoelektronen bei 90° festgehalten, um Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Endzustand weitestmöglich auszuschließen. So vermuten die Autoren, dass die Form der Emissionswinkelverteilungen auf höhere Drehimpulsbeiträge zurückzuführen ist. Eine Beeinflussung der emittierten Elektronen durch die beiden Kernpotentiale oder Zwei-Zentren-Interferenzeffekte reichen als Erklärung dafür nicht aus, da die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen dafür um ein Vielfaches zu lang ist. Vielmehr zeigt die vorgenommene Messung ein direktes Abbild der Impulsraum- Wahrscheinlichkeitsverteilung der beiden Elektronen. Das Messresultat ist somit ein weiterer Beleg dafür, dass molekulare Eigenschaften in der hochkorrelierten Anfangszustands-Wellenfunktion codiert sind.

---

<sup>21</sup>Die Energie der ionischen Fragmente bei einem Molekülaufbruch errechnet sich aus den Relativimpulsen der Teilchen und wird als *kinetic energy release*, kurz KER, bezeichnet. Die zu Grunde liegende Annahme ist die *reflection approximation*. Sie besagt, dass im Korrelationsdiagramm eine Spiegelung der Grundzustands-Kernwellenfunktion an der relevanten dissoziativen Potentialkurve die spätere Energieverteilung der Fragmente abbildet. In atomaren Einheiten gilt der Zusammenhang  $KER = \frac{1}{R}$  zwischen Energie und Kernabstand  $R$  zum Zeitpunkt des Aufbruchs (siehe dazu auch der entsprechende Abschnitt über die "Kerndynamik").



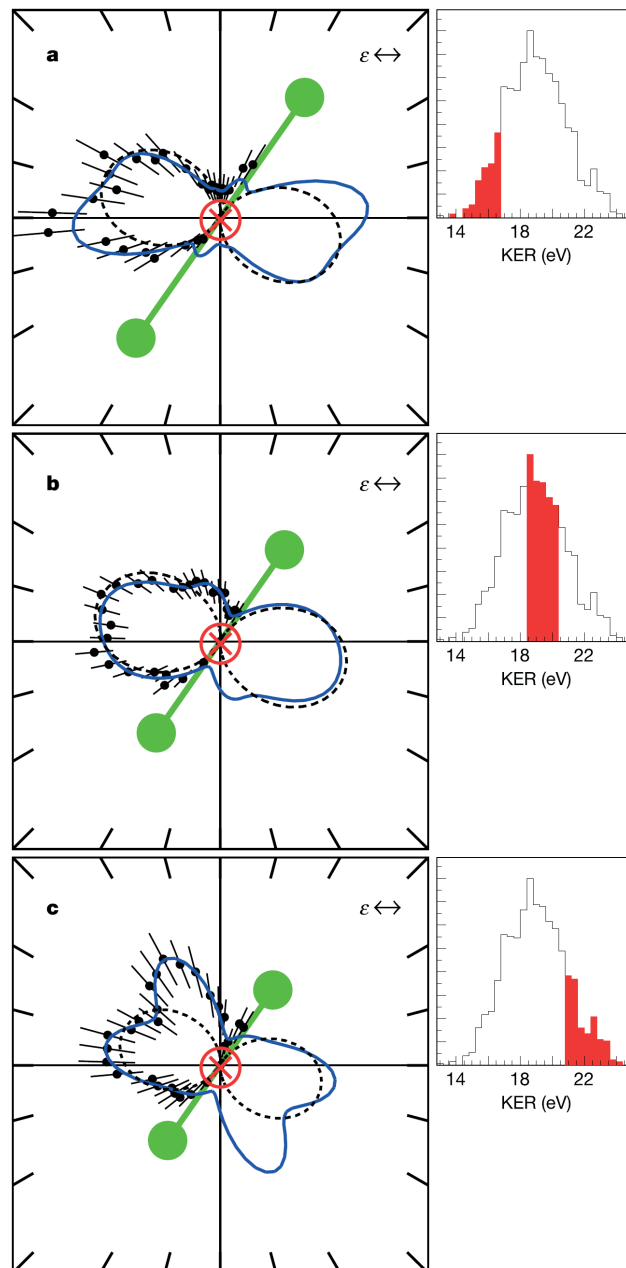


Abbildung 2.27: Emissionswinkelverteilung eines Photoelektrons bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisierten 75,5 eV-Photonen (aus [WCJ<sup>+</sup>04]). Gezeigt werden die Daten für drei verschiedene Kernabstandsintervalle, welche durch Einschränkung des KER ausgewählt werden (siehe kleine Abbildungen rechts). Der Zwischenwinkel von Molekülachse und Polarisationsvektor beträgt  $55^\circ$ , was zusammen mit dem Kernabstand durch die grünen Moleküle angedeutet wird. Das zweite Photoelektron wird senkrecht zur gezeigten Ebene festgehalten (rotes eingekreistes X). Außerdem in der Abbildung das Ergebnis einer Anpassung von Kugelflächenfunktionen an die Daten (blaue Linie) sowie einer theoretischen Modellierung der Messdaten (schwarz gestrichelte Linie, Näheres dazu in der Publikation von Weber et al.).

### Theoretische Grundlage der durchgeführten Messung

In diesem Abschnitt soll die durchgeführte Messung von theoretischer Seite beschrieben werden. Dazu wird zunächst erneut der Photoionisationsprozesses im Allgemeinen betrachtet. Die Übergangsamplitude  $D$  für die Ionisation eines wasserstoffähnlichen<sup>22</sup> Atoms oder Moleküls im Ausgangszustand  $\phi_n(\vec{r})$ , ausgedrückt in erster Ordnung Störungstheorie im Rahmen der Dipolnäherung, ist

$$D = \langle \phi_n(\vec{r}) | \hat{\mu}(\vec{r}) | \chi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (2.48)$$

mit dem Dipoloperator  $\hat{\mu}(\vec{r})$  und dem Endzustand  $\chi_{\vec{k}}(\vec{r})$  mit Elektronenimpuls  $\vec{k}$ . Ist die Energie des ionisierenden Photons hinreichend hoch, ist eine Beschreibung des auslaufenden Photoelektrons durch eine ebene Welle  $\chi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$  gerechtfertigt. Außerdem liege das betrachtete Molekül entlang der x-Achse und die zirkular polarisierten Photonen breiten sich in z-Richtung aus (siehe auch Abbildung 2.28). Innerhalb der Geschwindigkeitseichung ist die Übergangsamplitude dann

$$\begin{aligned} D &\cong \langle \phi_n(\vec{r}) | \hat{\mu}(\vec{r}) | e^{i\vec{k}\vec{r}} \rangle \\ &= \langle \phi_n(\vec{r}) \left| \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right| e^{i\vec{k}\vec{r}} \rangle \\ &= (-k_y + ik_x) \langle \phi_n(\vec{r}) | e^{i\vec{k}\vec{r}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Der dazu gehörige Photoionisations-Wirkungsquerschnitt ist proportional zum Quadrat der Amplitude. Beschränkt man die Betrachtung auf die Polarisationssebene, kann man schreiben

$$\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)d\varphi dk} \cong (k_x^2 + k_y^2) \left| \langle \phi_n(\vec{r}) | e^{i\vec{k}\vec{r}} \rangle \right|^2 \quad (2.50)$$

oder bei Integration über den Azimutwinkel

$$\frac{d\sigma}{d(\cos\theta)dk} = k^2 \left| \langle \phi_n(\vec{r}) | e^{i\vec{k}\vec{r}} \rangle \right|^2. \quad (2.51)$$

<sup>22</sup>Wasserstoffähnlich bezieht sich in diesem Falle darauf, dass nur ein Elektron betrachtet wird.

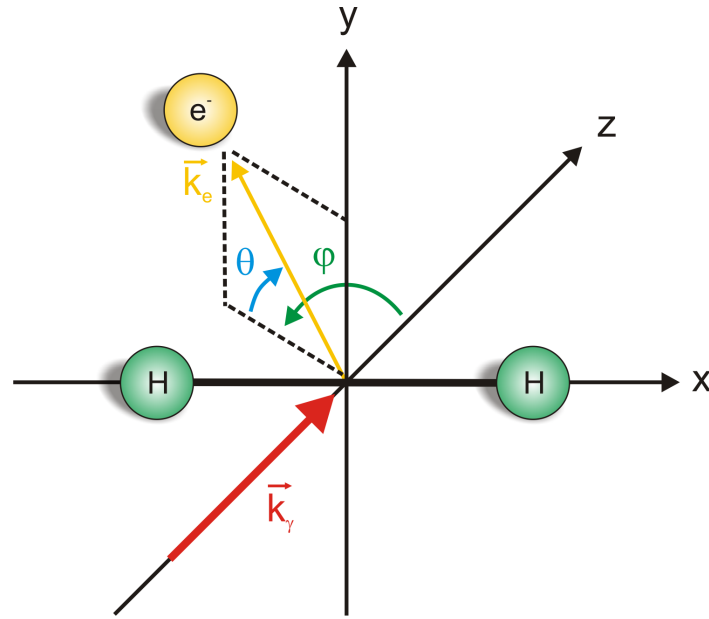


Abbildung 2.28: Molekülfestes Koordinatensystem: Das Molekül liegt entlang der x-Achse, der Impuls  $\vec{k}_\gamma$  des einfallenden Photons gibt die z-Achse vor. Weiterhin von Bedeutung Polarisationswinkel ( $\theta$ ) und Azimutwinkel ( $\varphi$ ) des mit Impuls  $\vec{k}_e$  emittierten Photoelektrons.

Der Ausdruck im Betragsquadrat ist dabei proportional zur Fouriertransformierten  $\phi(\vec{k})$  des Anfangszustands und man kann daher schreiben

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d(\cos\theta)dk} &= k^2(2\pi)^{3/2} \left| \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\vec{r} \phi_n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \right|^2 \\ &= k^2(2\pi)^{3/2} |\phi_n(\vec{k})|^2. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Für ausreichend hohe Photonenenergien sind die im molekülfesten System gemessenen Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen in der Polarisationssebene also ein direktes Abbild der Impulsverteilung des elektronischen Anfangszustands. Um dies auf ein Mehrelektronensystem wie das Wasserstoffmolekül zu verallgemeinern, kann man schreiben

$$D = \langle \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{O}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \Phi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle. \quad (2.53)$$

Hierbei sind  $\Psi_0$  der Anfangs- und  $\Phi_f$  der Endzustand des Systems, und für den Dipoloperator gilt  $\hat{O}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{\mu}(\vec{r}_1) + \hat{\mu}(\vec{r}_2)$ . Setzt man erneut hohe Photonenenergien voraus, kann der

Endzustand ausgedrückt werden als ein Produkt aus einer  $H_2^+$ -Kontinuums-Wellenfunktion  $\chi_{\vec{k}}(\vec{r}_2)$  (wiederum als ebene Welle genähert) eines Photoelektrons mit Impuls  $\vec{k}$  und einer Wellenfunktion  $\phi_n(\vec{r}_1)$  eines gebundenen Elektrons,

$$D = \langle \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{O}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \phi_n(\vec{r}_1) \chi_{\vec{k}}(\vec{r}_2) \rangle. \quad (2.54)$$

Die vollständig korrelierte Grundzustandswellenfunktion wird als Linearkombination von Zwei-Elektronen-Zuständen dargestellt, wobei die Zustände aus antisymmetrisierten Hartree-Fock-Orbitalen bestehen,

$$\Psi_0 = 1s\sigma_g^{HF}(\vec{r}_1)1s\sigma_g^{HF}(\vec{r}_2) + c_1 2s\sigma_g^{HF}(\vec{r}_1)2s\sigma_g^{HF}(\vec{r}_2) + c_2 2p\sigma_u^{HF}(\vec{r}_1)2p\sigma_u^{HF}(\vec{r}_2) + \dots \quad (2.55)$$

mit  $c_i \ll 1$ . Die antisymmetrische Spin-Wellenfunktion ist hier ausgeklammert und wird nicht aufgeführt. Der erste Term repräsentiert den Grundzustand in der Hartree-Fock-Näherung

$$\Psi_0^{HF}(H_2) = 1s\sigma_g^{HF}(\vec{r}_1)1s\sigma_g^{HF}(\vec{r}_2). \quad (2.56)$$

Für diesen Zustand sind keinerlei Korrelationseffekte zwischen den Konstituenten modelliert, es gilt  $c_i = 0$ . Im Modell enthalten sind dagegen Abschirmungseffekte und Einflüsse der Austauschenergie. In erster Ordnung lassen sich die differentiellen Wirkungsquerschnitte der drei niedrigsten Ionisationskanäle dann ausdrücken als

$$|\langle \Psi_0 | \hat{O} | 1s\sigma_g \chi_{\vec{k}} \rangle|^2 \cong \left| \langle 1s\sigma_g^{HF} | 1s\sigma_g \rangle \right|^2 \left| \phi_{1s\sigma_g^{HF}}(\vec{k}) \right|^2, \quad (2.57)$$

$$|\langle \Psi_0 | \hat{O} | 2s\sigma_g \chi_{\vec{k}} \rangle|^2 \cong \left| \langle 1s\sigma_g^{HF} | 2s\sigma_g \rangle \right|^2 \left| \phi_{2s\sigma_g^{HF}}(\vec{k}) \right|^2, \quad (2.58)$$

$$|\langle \Psi_0 | \hat{O} | 2p\sigma_u \chi_{\vec{k}} \rangle|^2 \cong c_2 \left| \langle 2p\sigma_u^{HF} | 2p\sigma_u \rangle \right|^2 \left| \phi_{2p\sigma_u^{HF}}(\vec{k}) \right|^2. \quad (2.59)$$

Die Wirkungsquerschnitte sind also proportional zum Betragsquadrat der Hartree-Fock-Wellenfunktionen im Impulsraum und dem Überlapp der entsprechenden Funktionen im Ortsraum mit denjenigen  $H_2^+$ -Wellenfunktionen, die den jeweiligen Zerfallskanal charakterisieren. Hier ist leicht ersichtlich, dass bei Vernachlässigung jeglicher Korrelationen, also im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung, nur die direkte Ionisation - das gebundene Elektron verbleibt im Grundzustand  $1s\sigma_g$ , Gleichung (2.57) - oder die Photoionisation zusammen mit einer Anregung des zweiten Elektrons in den Zustand  $2s\sigma_g$  - auch *Shake-Up*-Prozess genannt, Gleichung (2.58) - möglich ist. Erst bei Berücksichtigung von Termen mit  $c_i > 0$  kann eine Ionisation mit Anregung des verbleibenden Elektrons nach  $2p\sigma_u$  erklärt werden.

Eine weitere Vereinfachung erzielt man, wenn die Hartree-Fock-Zustände als Linearkombinationen von  $H_2^+$ -Zuständen ausgedrückt werden, gemäß

$$1s\sigma_g^{HF} = 1s\sigma_g + \lambda_1 2s\sigma_g + \dots \quad (2.60)$$

$$2p\sigma_u^{HF} = 2p\sigma_u + \lambda_2 3p\sigma_u + \dots \quad (2.61)$$

mit  $\lambda_i \ll 1$ . In erster Ordnung werden damit die Wirkungsquerschnitte zu

$$|\langle \Psi_0 | \hat{O} | 1s\sigma_g \chi_{\vec{k}} \rangle|^2 \cong \left| \phi_{1s\sigma_g}(\vec{k}) \right|^2, \quad (2.62)$$

$$|\langle \Psi_0 | \hat{O} | 2s\sigma_g \chi_{\vec{k}} \rangle|^2 \cong \lambda_1 \left| \phi_{1s\sigma_g}(\vec{k}) \right|^2, \quad (2.63)$$

$$|\langle \Psi_0 | \hat{O} | 2p\sigma_u \chi_{\vec{k}} \rangle|^2 \cong c_2 \left| \phi_{2p\sigma_u}(\vec{k}) \right|^2. \quad (2.64)$$

Wegen  $\lambda_i, c_i \ll 1$  wird hier direkt deutlich, dass der dominierende Mechanismus die direkte Ionisation über den Zustand  $1s\sigma_g$  ist. Andere als die drei hier genannten Prozesse tragen sogar nur in zweiter oder höherer Ordnung bei. Gleichungen (2.62) und (2.63) zeigen aber vor allem, dass sich die Impulsraum-Grundzustands-Wellenfunktion im Photoionisationsquerschnitt und damit in den molekülfesten Photoelektron-Emissionswinkelverteilungen widerspiegelt. Wird das gebundene Elektron hingegen in den Zustand  $2p\sigma_u$  angeregt, wird diese Wellenfunktion abgebildet (Gleichung (2.64)). Bei einer geeigneten Wahl der experimentellen Bedingungen kann also die Wellenfunktion des gebundenen Elektrons tatsächlich in der Emissionswinkelverteilung des Kontinuumselektrons abgebildet werden. Geeignet

bedeutet in diesem Fall, dass alle experimentellen Parameter derart gewählt werden müssen, dass die getätigten Näherungen hinreichend gut funktionieren und die zu erwartenden Ergebnisse nicht verfälschen.

### Experimentelle Realisierung Hochenergiemessung

Die diskutierte Messung wurde an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durchgeführt (siehe dazu den entsprechenden Abschnitt in Kapitel 3.2.2). Zirkular polarisierte Photonen mit einer Energie von 400 eV wurden mit einem Wasserstoff-Überschallgasjet zum Überlapp gebracht. Die ColTRIMS-Messtechnik gestattet eine Analyse aller geladenen Reaktionsprodukte (siehe Kapitel "Experimenteller Aufbau") sowie die Rekonstruktion sämtlicher Ausgangsimpulse. Neben den schon bei der Niederenergiemessung beschriebenen Reaktionen der Einfachionisation mit oder ohne anschließender Dissoziation des Molekülions (Gleichungen (2.43) und (2.44)) ist bei diesen Photonenenergien auch eine Doppelionisation des Moleküls möglich (Gleichung (2.44)). Es werden jedoch auch hier nur diejenigen Ereignisse weiter analysiert, bei denen es nach der Einfachionisation zu einem Zerfall des  $H_2^+$  kam.

### 2.3.3 Doppelphotoionisation bei hohen Energien

Wie im letzten Abschnitt erwähnt, ist es bei ausreichend hoher Photonenenergie möglich, das Wasserstoffmolekül zweifach zu ionisieren. Hierbei bricht das Wasserstoffmolekül auf in zwei Protonen und zwei Elektronen,



Die dafür nötige Energie liegt, inklusive der kinetischen Energie beider Ionen, bei etwa 51 eV [Sha70]. Doppelionisationsereignisse werden im Laufe der Messung parallel zu denen der Einfachionisation registriert, im Zuge der Messdatenanalyse aber eigenständig untersucht.

Wie in den schon vorgestellten Messungen zur Einfachionisation bei hohen Photonenenergien stehen auch hier die Elektronenkorrelationen im Mittelpunkt des Untersuchungsinteresses. Allerdings sollen sie hier in der wohl eindrucksvollsten Ausprägung beobachtet werden, der Zweiteilcheninterferenz zweier verschränkter Elektronen<sup>23</sup>, einer eindrucksvollen Manifestation der nicht-klassischen Natur der Quantenmechanik.

<sup>23</sup>Von Verschränkung spricht man, wenn zwei Teilchen nicht mehr von einander unabhängig, sondern ausschließlich als gemeinsamer Zweiteilchenzustand beschrieben werden können. Die Eigenschaften eines Verschränkungspartners wirken sich dabei auch bei großer räumlicher Distanz unmittelbar auf den anderen aus.

### Interferenzeffekte massiver Teilchen

Beim optischen Doppelspaltversuch, erstmals durchgeführt von Thomas Young zu Beginn des 19. Jahrhunderts, durchquert kohärentes Licht eine Anordnung von zwei parallelen Spalten. Die Intensitätsverteilung, welche in angemessen großer Entfernung zum Spalt beobachtet werden kann, zeigt abwechselnd Bereiche geringer und besonders hoher Intensität (siehe Abbildung 2.29). Deren Zustandekommen lässt sich nicht als bloße Summe der Beiträge von beiden Spalten erklären - hier wäre ein weitaus einfacheres Muster mit nur zwei Regionen höherer Intensität entsprechend den beiden Durchtrittsöffnungen für das Licht zu erwarten.

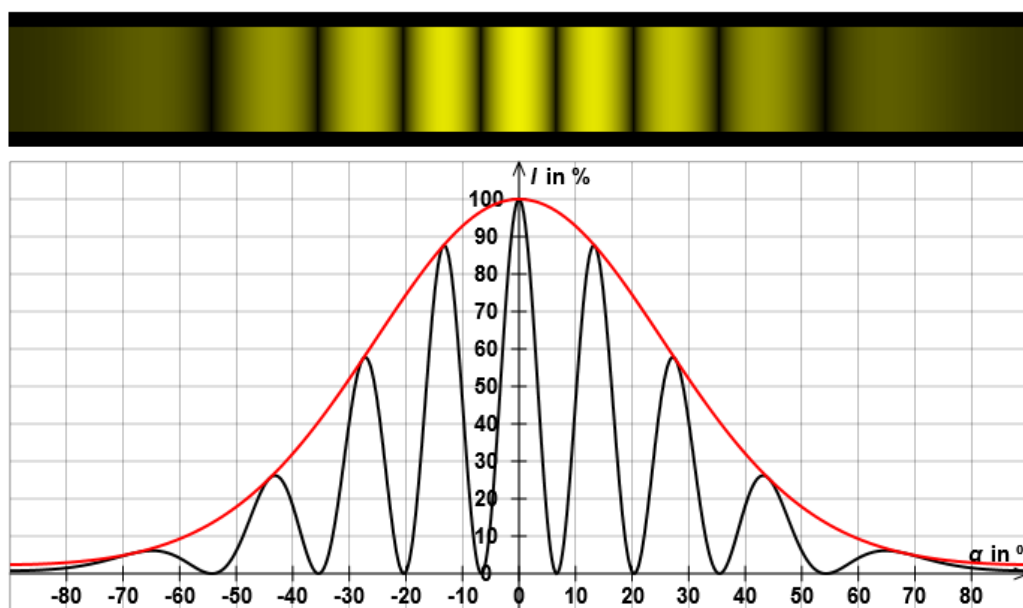


Abbildung 2.29: Beispielhafte Intensitätsverteilung hinter einem Doppelspalt sowohl als optisches Bild (oben) als auch als Intensitätsdiagramm (unten). Zwei 500 nm breite, im Abstand von 2500 nm angeordnete Spalten wurden hier mit Licht der Wellenlänge 580 nm bestrahlt (aus [Lei18]).

Ursächlich für das Intensitätsmuster ist vielmehr, dass die Photonen den Ort ihres Nachweises über verschiedene, für den Messenden nicht zu unterscheidende Wege erreichen können. Unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen ist es dann möglich, dass Interferenzen auftreten. Dabei wird die Amplitude ihrer Nachweiswahrscheinlichkeit im Vergleich zu einem Messszenario mit nur einem möglichen Pfad derart moduliert, dass Orte erhöhter und solche mit verminderter Nachweiswahrscheinlichkeit entstehen.

Obwohl der Versuch ursprünglich zur Untermauerung des Wellencharakters von sichtbarem Licht erdacht wurde, gilt er heute als Evidenz des Welle-Teilchen-Dualismus, also der gleichzeitigen Wellen- und Teilchennatur von Quantenobjekten. Im Laufe der Jahrzehnte

geling es, doppelspaltäquivalente Einzelteilchen-Interferenzeffekte nicht nur mit Photonen, sondern auch mit zunehmend komplexeren, massebehafteten Teilchen zu erzeugen. Zuerst glückten Experimente mit Elektronen [Jö61], später mit Neutronen, ganzen Atomen, sogar mit großen Molekülen wie  $C_{60}$ -Clustern [ANVA<sup>+</sup>99]. Man diskutierte jeweils umfangreich die Gründe für eine unterschiedlich starke Ausprägung des Interferenzkontrasts als Folge der Wechselwirkung der Teilchen mit ihrer Umgebung und der damit prinzipiell verfügbaren Weginformation. Schon bald nach den ersten Versuchen mit Elektronen an künstlich hergestellten Streuzentren erkannten Cohen und Fano, dass Interferenzeffekte auch in natürlichen Reaktionsumgebungen vorkommen: Die elektronische Emissionswinkelverteilung bei der Ionisation von Molekülen wird durch die Superposition verschiedener Trajektorien des Photoelektrons durch das Molekülpotential interferometrisch moduliert, da die Absorption des Photons an beiden Kernen eine Elektronenwelle startet [CF66].

Gewissermaßen als Weiterentwicklung dessen kamen Ende der 1980er Jahre Experimente zur Interferenz zwischen zwei verschränkten Teilchen auf [HSZ89]. Dabei zeigt bei geeigneter Präparation des verschränkten Zustandes keines der beiden Teilchen isoliert betrachtet Anzeichen einer Interferenz. Erst der koinzidente Nachweis beider Teilchen stellt den Interferenzkontrast her (eine detailliertere Erklärung dessen liefert Abbildung 2.30). Unterschiedlichste Varianten dieser Messung wurden bis heute realisiert, allen voran die quantenoptischen Messungen, erdacht einerseits als fundamentale Tests der Quantenmechanik, zum anderen als Zwischenschritte auf dem Weg zu Quantenkryptographie und Quantencomputer. Die dazu nötigen räumlich getrennten, verschränkten Zweiteilchenzustände wurden überwiegend durch in optisch parametrischer Konversion erzeugte Photonenpaare<sup>24</sup> dargestellt. Eine umfangreiche Übersicht über dieses Gebiet bietet [PCL<sup>+</sup>12]. Dass oftmals Photonen als Untersuchungsobjekte zum Einsatz kamen, ist dabei eine naheliegende, aber keineswegs zwingende Wahl. Prinzipiell eignen sich sämtliche Erhaltungsgrößen zur Konstruktion von verschränkten Zuständen, die sich unterschiedlich auf beide Partnerteilchen verteilen lassen. An Stelle von Polarisationszuständen wie im photonischen Fall können beispielsweise Verschränkungen im Impuls präpariert und so Zweiteilcheninterferenzeffekte beobachtet werden.

---

<sup>24</sup>In einem optisch-nichtlinearen Kristall werden aus einem eingestrahltm Ultraviolett-Photon zwei Photonen mit jeweils der doppelten Wellenlänge erzeugt.



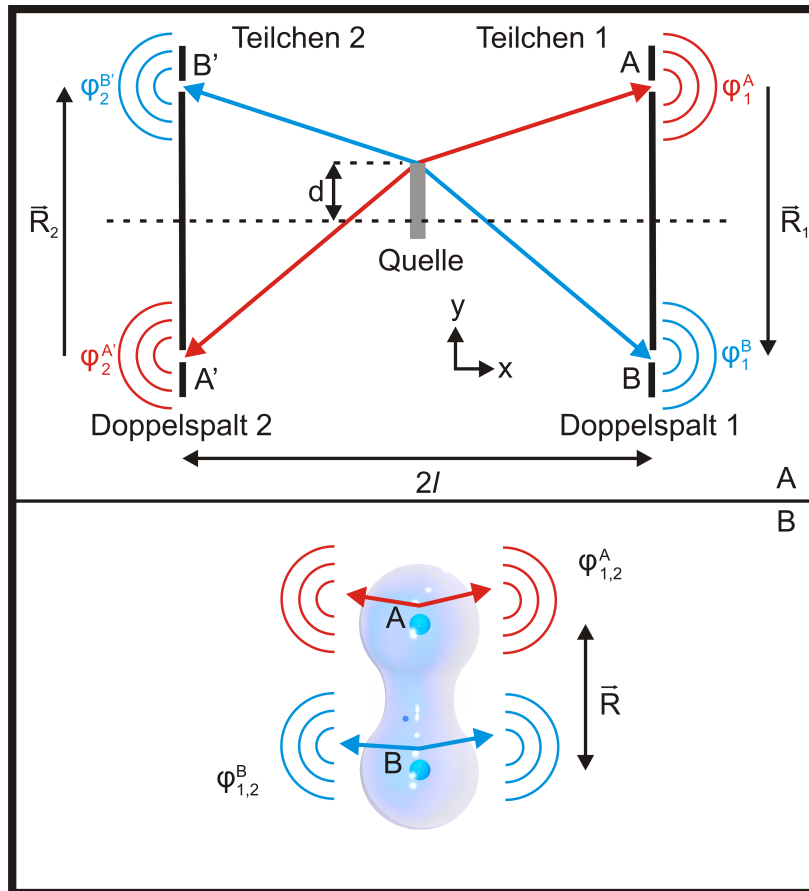


Abbildung 2.30: Schematische Darstellung einer Messung zur Zweiteilcheninterferenz. A) Zwei verschränkte Teilchen 1 und 2 werden bei  $y = d$  von einer Quelle ausgesandt, so dass Teilchen 1 Doppelspalt 1 und Teilchen 2 Doppelspalt 2 durchquert. An deren insgesamt vier Spaltöffnungen werden die Wellenpakete  $\varphi_{1,2}^{A,A',B,B'}$  ausgesandt. Werden die beiden Doppelspalte kohärent ausgeleuchtet, zeigen Messungen dahinter die für Einteilcheninterferenz typische Modulation der Nachweiswahrscheinlichkeit. Die Orts-Impulsunschärferelation verhindert es in diesem Fall, aus demjenigen Spalt, den ein Teilchen durchschritten hat, auf den (dann gegenüber liegenden) vom zweiten Teilchen durchschrittenen Spalt zu schließen. Ist die Quellenausdehnung entlang der  $y$ -Achse jedoch groß und damit die Impulsunschärfe klein, so ist diese Kohärenz nicht mehr gegeben. Die Teilchen müssen durch die diagonal liegenden Spaltöffnungen ( $A, A'$  bzw.  $B, B'$ ) hindurchtreten, und keine Messung der Wellenpakete hinter den Doppelspalten 1 und 2 zeigt Anzeichen von Interferenz. Erst ein koinzidenter Nachweis beider Teilchen stellt die Interferenz wieder her (Abbildung inspiriert von [GHZ93]). B) Abwandlung des Messaufbaus, angepasst auf die Doppelphotoionisation eines homonuklearen, zweiatomigen Moleküls. Der Vorgang wird beschrieben durch die Absorption eines Photons und die darauffolgende Erzeugung der Elektronenwellen  $\varphi_{1,2}^A$  und  $\varphi_{1,2}^B$  an den Kernen A und B mit Kernabstand  $R$ . Beide in A) gezeigten Doppelspalte werden durch das Molekül realisiert. Am Punkt ihres Nachweises in großer Entfernung zum Molekül unterscheiden sich die von den beiden Kernen ausgesandten Wellen nur um einen definierten Phasenversatz, der sich ausdrücken lässt als  $e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)\vec{R}}$ . Grafik verändert übernommen aus [WML<sup>+</sup>16].

### Zweiteilcheninterferenz bei der Photodoppelionisation

Eine mögliche Realisierung dessen präsentierten Akoury und Koautoren in einer im Jahre 2007 veröffentlichten Messung [AKJ<sup>+</sup>07]. In ihrer Untersuchung zur Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen mit Photonenenergien von 160 und 240 eV konnte zunächst gezeigt werden, dass auch hier die elektronische Emissionswinkelverteilung aufgefasst werden kann als ein doppelspaltähnliches Interferenzmuster, welches durch die Überlagerung der Wahrscheinlichkeitsamplituden für den Teilchennachweis unter dem jeweiligen Winkel entsteht. Ursächlich dafür ist im vorliegenden Fall nicht allein der Umstand, dass es dem Experimentator prinzipiell unmöglich ist, die nachgewiesenen Elektronen je einem der beiden Protonen zuzuordnen. Das auf diese Weise entstandene Interferenzmuster wird zusätzlich modifiziert durch phasenrichtige Addition derjenigen Elektronenwellen, die den Detektor auf direktem Weg erreichen, und den ein- oder mehrfach gestreuten Wellen. Der Einfluss des Kernpotentials moduliert so die gemessene Intensitätsverteilung im Vergleich zu der einer reinen Doppelspaltinterferenz ohne Coulombwechselwirkung zwischen Streuteilchen und -zentrum (siehe dazu den Abschnitt "Einfluss des Molekülpotentials bei der Einfachphotoionisation" und die dort genannten Referenzen).

Darüber hinaus diskutieren die Autoren den Interferenzkontrast der gemessenen Verteilungen und präsentieren die Emissionswinkelverteilungen für verschiedene Energieaufteilungen zwischen den beiden Elektronen. Trägt das primäre Photoelektron nahezu die gesamte im System deponierte Energie, so ähnelt die Winkelverteilung der einer Einfachionisation mit deutlich sichtbaren Interferenzstrukturen. Ist die Energieaufteilung zwischen beiden Elektronen hingegen weniger asymmetrisch, so verschwindet der Interferenzkontrast praktisch komplett und man erhält eine nahezu isotrope Verteilung. Wie schon im Abschnitt "Nachweis elektronischer Korrelationseffekte" und der dort vorgestellten Messung von Knapp und Mitarbeitern beschrieben, erfolgt die Doppelionisation bei mittleren Energieaufteilungen zwischen beiden Photoelektronen im Wesentlichen durch den Two-Step-One-Prozess [KKB<sup>+</sup>02]. Durch diese direkte Wechselwirkung beider Elektronen sind sie fortan als ein verschränkter Zweiteilchenzustand zu beschreiben. Das niederenergetische Photoelektron fungiert als eine Minimalumgebung, welche eine virtuelle Weginformation über sein hochenergetisches Pendant beinhaltet. Die Verschränkung der beiden lässt letztendlich den individuellen Interferenzkontrast verschwinden. Die Autoren zeigen jedoch, dass die Kohärenz dadurch nicht zerstört, sondern in der Zweiteilchenwellenfunktion nach wie vor hinterlegt ist. Durch eine gleichzeitige differentielle Betrachtung beider Elektronen kann diese wieder sichtbar gemacht werden (siehe detaillierte Beschreibung von Abbildung 2.31). Der stärkste Interferenzkontrast wird bei einem Zwischenwinkel von etwa 100° zwischen beiden Photoelektronen registriert, was gut mit dem für TS1-Prozesse typischen Wert von etwa 90° im Einklang steht.

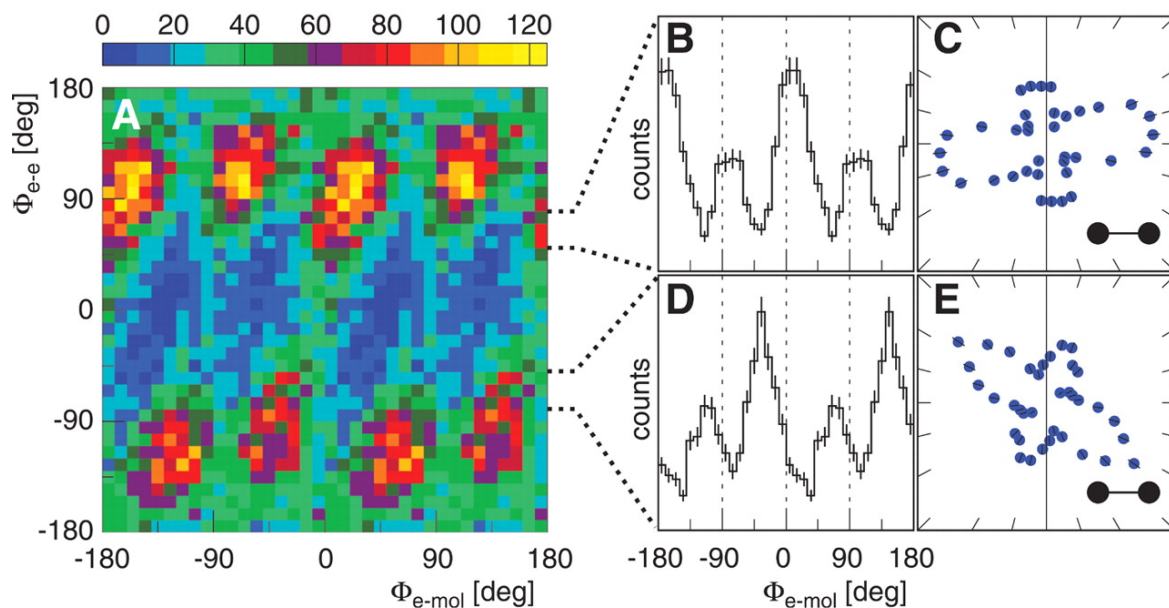
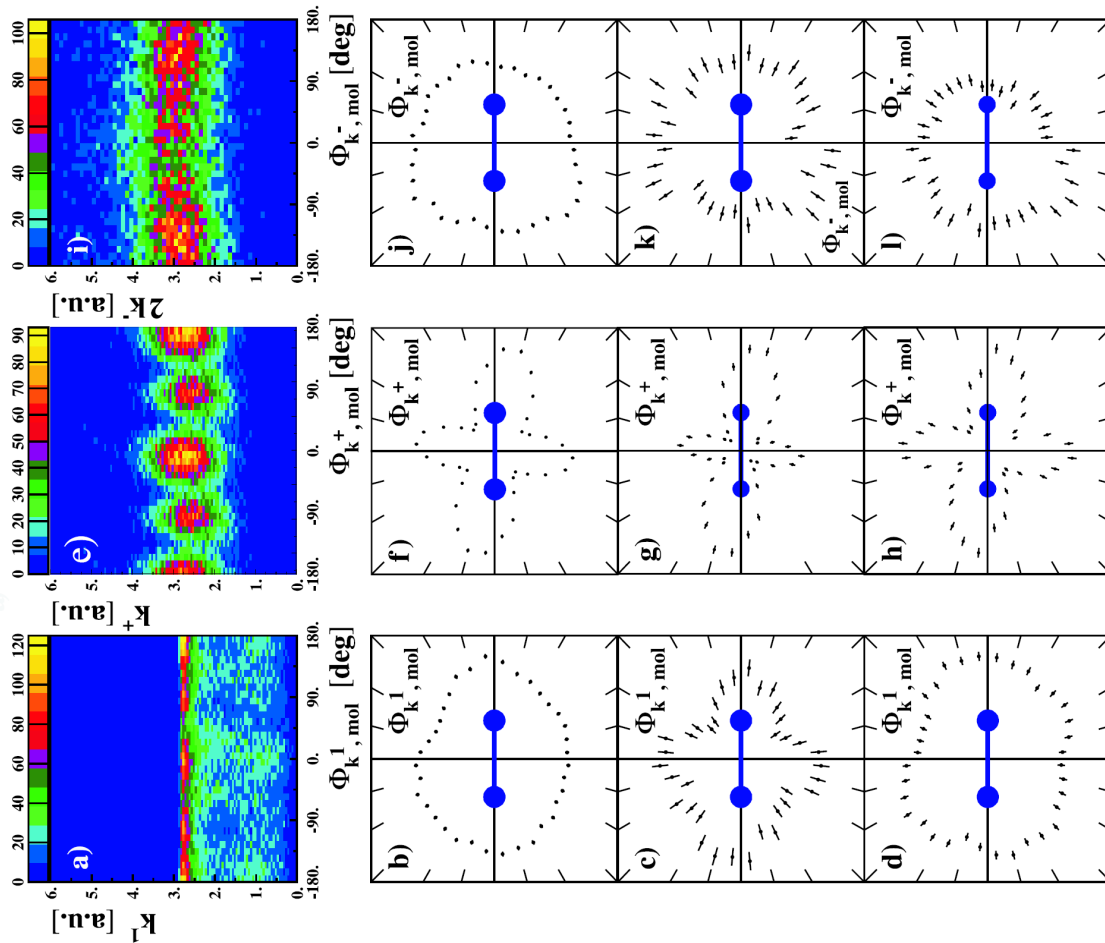


Abbildung 2.31: Korrelationshistogramm der beiden Elektronen bei der Photodoppelsonisation von Wasserstoffmolekülen (links). Die Photonenenergie beträgt 160 eV und die Energieaufteilung zwischen beiden Photoelektronen ist auf Intervalle von 5 - 25 bzw. 85 - 105 eV eingeschränkt. Aufgetragen ist der Winkel zwischen Molekülachse und hochenergetischem Elektron auf der x- sowie der Zwischenwinkel der beiden Photoelektronen auf der y-Achse. Wird eine der beiden Größen ohne Einschränkung der jeweils anderen betrachtet, so verschwindet der Interferenzkontrast und man erhält eine strukturarme Verteilung; im Bild entspricht das der Projektion auf die jeweilige Achse (nicht gezeigt). Erst bei doppelt differentieller Betrachtung erscheinen die für Interferenzeffekte typischen Zonen hoher und niedriger Intensität. Dies gilt sowohl für das zweidimensionale Histogramm als auch für eindimensionale Schnittbilder daraus (Teilbilder B und D in linearer bzw. C und E in polarer Darstellung). Die Maxima in D füllen die Minima in B auf und umgekehrt, so dass sich die Projektionen für entgegengesetzte Winkelvorzeichen gerade aufheben (Abbildung entnommen aus [AKJ<sup>+</sup>07]).

Teile der Autorenschaft waren im darauffolgenden Jahr an einer Veröffentlichung beteiligt, welche sich stärker auf den letztgenannten Aspekt des Interferenzkontrasts fokussiert. Kreidi und Mitarbeiter vergleichen die Verteilungen des elektronischen Einzelteilchen-, Summen- und Differenzimpuls im Hinblick auf die Ausprägung des Interferenzmusters [KAJ<sup>+</sup>08]. Es zeigt sich erneut, dass für das einzelne Elektron nur unter bestimmten Bedingungen ein Interferenzmuster in der Emissionswinkelverteilung entsteht. Im Summenimpuls beider Photoelektronen können jedoch in allen betrachteten Fällen deutliche Interferenzerscheinungen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 2.32). Die Autoren erklären abermals, dass dies praktisch ausschließlich jene Fälle einschließt, in denen beide Photoelektronen in großer räumlicher Nähe zueinander von einem der beiden Kerne emittiert wurden. Dieses Bild lässt

sich leicht mit dem eines TS1-Prozesses in Einklang bringen. Es wird die Modellvorstellung eines als *Dielektron* bezeichneten Quasiteilchens nahegelegt, durch dessen Einteilcheninterferenz am molekularen Doppelspalt sich die Ergebnisse unabhängig von Energieaufteilung zwischen beiden Elektronen oder sonstigen Einschränkungen adäquat beschreiben lassen.

Abbildung 2.32: Untersuchung von Elektronen-Einzelteilchen- (Spalte 1), Summen- (Spalte 2) und Differenzimpuls (Spalte 3) auf Interferenzerscheinungen (aus [KAJ<sup>+</sup>08]). Die erste Zeile zeigt auf der x-Achse den Winkel zwischen Einzelteilchen- (a)), Summen- (e)) und Differenzimpuls (i)) und der Molekülachse, auf der y-Achse den entsprechenden Impulsbetrag. Die Impulse und die Molekülachse liegen dabei innerhalb eines Winkels von  $\pm 20^\circ$  zur Polarisationsebene. Die Teilbilder in der zweiten Zeile zeigen eine Polardarstellung der in Spalte 1 genannten Zwischenwinkel. Zeilen 3 und 4 zeigen diesen Winkel wie Zeile 2, jedoch für eingeschränkte Impulsintervalle ( $2,75 \text{ a.u.} < |k_1| < 2,81 \text{ a.u.}$  für c),  $3,1 \text{ a.u.} < |k^+| < 3,9 \text{ a.u.}$  für g)) und  $3,5 \text{ a.u.} < |2k^-| < 3,8 \text{ a.u.}$  für k) sowie  $2 \text{ a.u.} < |k_1| < 2,7 \text{ a.u.}$  für d),  $2,3 \text{ a.u.} < |k^+| < 2,6 \text{ a.u.}$  für h)) und  $2,2 \text{ a.u.} < |2k^-| < 2,5 \text{ a.u.}$  für l)). In allen Fällen deutlich erkennbar der scharfe Interferenzkontrast des Summenimpulses, während im Einzelteilchenimpuls nur für große Werte von  $k_1$  eine Interferenz zu erkennen ist (c)). Im Differenzimpuls ist hingegen keinerlei signifikante Interferenzerscheinung zu beobachten.



Auf die Veröffentlichung von Akoury et al. beziehen sich im gleichen Jahr die Autoren um Horner et al. in ihrem Manuskript [HMR<sup>+</sup>08]. Sie ersetzen den Erklärungsvorschlag von Akoury und Mitarbeitern, welcher das Zustandekommen der doppelspaltähnlichen Interferenzeffekte analog zum klassischen, optischen Doppelspalt in den Vordergrund stellt, durch einen eigenen, welcher die Konsequenz einer Überlagerung von Beiträgen mit  $\Sigma$  oder  $\Pi$ -Symmetrie<sup>25</sup>, hervorgerufen durch die verwendete zirkulare Polarisation und den zugehörigen Dipoloperator, als Hauptursache nennt. Eine theoretische Rechnung, welche die Autoren präsentieren, zeigt unter diesen Bedingungen in der Tat eine noch bessere quantitative Übereinstimmung mit den Messdaten von Akoury et al. Horner und Koautoren räumen jedoch ein, dass bei höheren als den von Akoury verwendeten Photonenenergien die Erklärung der Beobachtungen als klassische Zwei-Zentren-Streuung auch quantitativ berechtigt ist und untermauern dies am Beispiel einer für 375 eV Photonenenergie durchgeführten Rechnung.

Schöffler et al. gehen schließlich in Anknüpfung an die von Akoury bzw. Kreidi und Kollegen veröffentlichten Ergebnisse auf den Einfluss des Kernabstands auf das Interferenzmuster ein [SKA<sup>+</sup>08]. Ausgehend von dem Umstand, dass die Interferenzeffekte im Summenimpuls beider Elektronen, oder gleichbedeutend im Impuls des Dielektrons, unabhängig von Energieaufteilung oder ähnlichen Parametern zu beobachten ist, zeigt die Arbeit das Interferenzmuster in ebendiesem für unterschiedliche Kernabstände zum Zeitpunkt der Ionisation. Über die Energie der beiden freigesetzten Protonen können Schöffler et al. die verschiedenen Kernabstände auswählen und Vergleiche mit der Vorhersage für die Interferenz am Doppelspalt mit Spaltabstand  $R$  anstellen. Wie in Abbildung 2.33 zu sehen, stehen die Messergebnisse in überzeugender quantitativer Übereinstimmung mit den gemessenen Daten, was die Modellvorstellung abermals untermauert.

---

<sup>25</sup>Dies ist im vorliegenden Fall gleichbedeutend mit einer Polarisation des einfallenden Photons waagrecht bzw. senkrecht zur Molekülachse

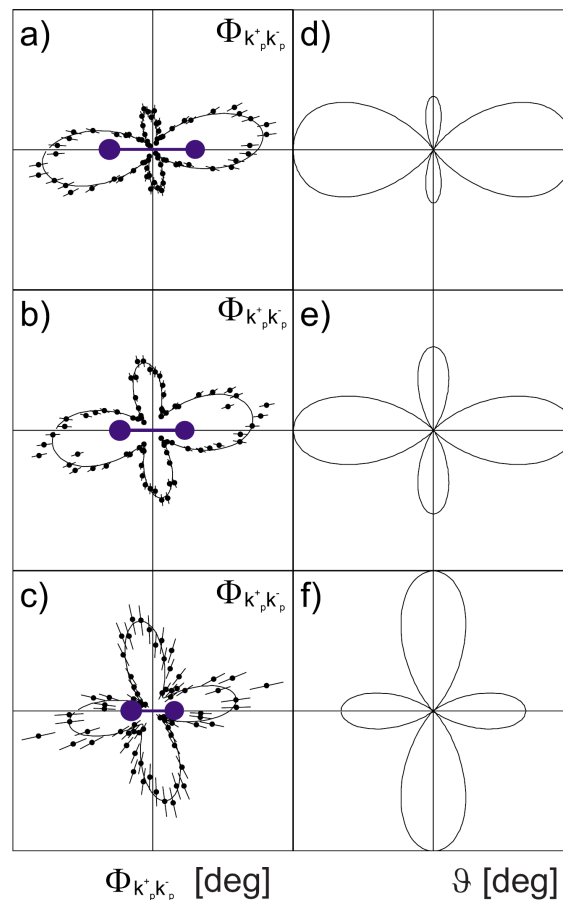


Abbildung 2.33: Interferenzerscheinung im Summenimpuls der Photoelektronen bei der Doppelionisation von molekularem Wasserstoff in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der beiden Protonen. Aufgetragen ist der Zwischenwinkel von Elektronen-Summenimpuls und Molekülachse für verschiedene KER-Intervalle in polarer Darstellung, wobei beide Vektoren auf ein Winkelintervall von  $\pm 20^\circ$  zur Polarisationssebene eingeschränkt sind. Die linke Spalte zeigt für  $16 \text{ eV} < KER < 18 \text{ eV}$  (a),  $20 \text{ eV} < KER < 22 \text{ eV}$  (b) und  $24 \text{ eV} < KER < 27 \text{ eV}$  (c) die Messdaten sowie einen Fit an diese zur besseren Vergleichbarkeit mit den theoretischen Vorhersagen in Spalte zwei. Hier zu sehen die Funktion  $\cos(\frac{1}{2} \vec{k} \vec{R})$ , welche Interferenz eines Teilchens mit Impuls  $\vec{k}$  am Doppelspalt mit Spaltabstand  $\vec{R}$  beschreibt. Eingesetzt ist jeweils der dem KER-Intervall entsprechende Kernabstand  $0,85 \text{ \AA}$  (d),  $0,65 \text{ \AA}$  (e) und  $0,55 \text{ \AA}$  (f) (Abbildung entnommen aus [SKA<sup>+</sup>08]).

### Experimentelle Realisierung

Die zu präsentierenden Messdaten wurden parallel zu der weiter oben vorgestellten Messung "Dissoziative Photoionisation bei hohen Energien" aufgenommen, alles im Abschnitt "Experimentelle Realisierung Hochenergiemessung" ist demnach auch für den hier genannten Fall gültig. Da sich die kinetische Energie beider Photoelektronen im Experiment messen und so

auch ihre Energieverteilung bestimmen lässt, können solche Ereignisse herausgefiltert werden, bei denen die Doppelionisation durch eine direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Rahmen eines TS1-Prozesses herbeigeführt wurde [KKB<sup>+</sup>02]. Diese umschließt beide in einem verschränkten Zweiteilchenzustand, welcher sämtliche Anforderungen für das Auftreten von Zweiteilcheninterferenz erfüllt (siehe Abbildung 2.30 B)).



# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Untersuchung kleiner Strukturen erfordert umso größeren Aufwand, je höher die erwünschte Vergrößerung und (optische) Auflösung ist. Ein begrenzender Faktor ist dabei stets die Wellenlänge der Messsonde, welche zum Einsatz kommt - im Falle von optischen Instrumenten also etwa die des sichtbaren Lichts. So genügt üblicherweise zum Beobachten kleinerer Insekten eine einfache Lupe. Sie besteht aus einer optischen Sammellinse, die die Lichtstrahlen bündelt und für das Auge ein vergrößertes Bild erzeugt. Die nächste Stufe bilden optische Mikroskope, wie sie heute beispielsweise zur Untersuchung von Zellkulturen zum Einsatz kommen. Die kleinsten hiermit noch zu unterscheidenden Strukturen liegen im Bereich der unteren Grenzwellenlänge des optischen Spektrums, also weniger hundert Nanometer. Der Übergang zu Elektronenstrahlen als Messsonde Mitte des 20. Jahrhunderts konnte die Leistungsfähigkeit dieser Elektronenmikroskope gegenüber ihren optischen Pendanten deutlich steigern, da die Wellenlänge der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie um ein Vielfaches kürzer als die von Licht ist.

Es wird deutlich, dass der Zusammenhang zwischen erzielbarem Nutzen, also der Möglichkeit zur Untersuchung kleiner und kleinster Objekte, und dem dafür nötigen Aufwand extrem nicht-linear ist. Die Aufzählung gipfelt in gigantischen Maschinen wie den internationalen Teilchenbeschleunigern etwa am CERN in der Schweiz, der bisher größten von Menschenhand gebauten Maschine – zur Untersuchung der kleinsten bis dato bekannten Strukturen, Quarks und Gluonen, den elementaren Bausteinen der Materie.

Für die hier vorliegende Arbeit sowie allgemein auf dem Gebiet der Atom- und Molekülphysik liegt der nötige technische Aufwand irgendwo dazwischen, wenn auch meist deutlich oberhalb der „Mitte“. Es kommt ein Messaufbau nach dem COLTRIMS-Prinzip zum Einsatz. Der Name leitet sich vom englischen Begriff *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy* ab und umreißt bereits das ursprüngliche Leistungsprofil der Apparatur: Impulsspektroskopie an Ionen aus gekühlten Gastargets.

Die Besonderheit dieses auch Reaktionsmikroskop genannten Aufbaus gegenüber den oben beschriebenen Mikroskopen liegt also in der Art und Weise, wie die Informationen über das zu untersuchende Objekt – in diesem Falle die zu untersuchende atomare oder molekulare Reaktion – gewonnen werden: Die optische Mikroskopie und auch viele atom-, molekül- und kernphysikalische Experimente ziehen ihre Schlüsse aus der festgestellten Veränderung, welche die Messsonde durch ihre Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Objekt erfahren hat. Ein einfaches Analogon hierzu: Fällt beim optischen Mikroskop das Licht durch den zu untersuchenden Querschnitt eines Pflanzenteils, so trägt es im Anschluss eine grüne Färbung. Diese wird hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit dem in der Pflanze enthaltenen Chlorophyll, dem grünen Blattfarbstoff. Ist die zu erwartende Wechselwirkung zwischen Sonde und Untersuchungsobjekt allerdings sehr klein, so kann diese Art der Nachweisführung schwierig bis unmöglich werden, denn die Eigenschaften der Messsonde werden nur minimal verändert. Vielversprechender ist es da, die Eigenschaften der Untersuchungsobjekte direkt zu betrachten. Im Falle der ColTRIMS-Technik bedeutet das, dass die Reaktionsprodukte betrachtet werden, während die durch die Wechselwirkung veränderten Eigenschaften des Projektilstrahls nur zum Zwecke eines zusätzlichen Informationsgewinns ausgewertet werden<sup>1</sup>.

In diesem Kapitel sollen allgemein die wesentlichen Bestandteile einer solchen Messapparatur betrachtet werden, ergänzt durch die spezifischen experimentellen Parameter, die bei den beiden im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Messreihen vorlagen. In Anbetracht der vielen wissenschaftlichen Arbeiten, die mittlerweile auf diesem Gebiet veröffentlicht und mit weitestgehend baugleichen oder sogar identischen Apparaturen angefertigt wurden, soll in erster Linie ein ausreichend vertiefter Überblick über die ColTRIMS-Technik vermittelt werden. Für noch detailliertere Informationen wird gegebenenfalls auf andere Arbeiten verwiesen. Vor allen anderen seien hier [Kas14] und [Met16] genannt, denn diese Arbeiten befassen sich mit der Konzipierung und dem Aufbau der bei den vorgestellten Messungen eingesetzten Apparaturen.

### 3.1 Das Messprinzip

Im Reaktionsvolumen im Inneren der Apparatur werden die zu untersuchenden Atome oder Moleküle in Form eines feinen Gasstrahls<sup>2</sup> mit dem Projektilstrahl (der Messsonde) zum

<sup>1</sup>Gemeint ist hier vor allem der Informationsgehalt von ionischen Projektilen nach der Reaktion. Bei solchen ColTRIMS-Experimenten werden die Projektilionen in aller Regel ebenfalls nachgewiesen und in die Datenanalyse einbezogen.

<sup>2</sup>Im wissenschaftlichen Alltag haben sich dafür auch die aus dem Englischen entlehnten Bezeichnungen *Gastarget* oder *-jet* etabliert.

Überlapp gebracht. Als solcher dient ein ähnlich scharf begrenzter Teilchen- oder Lichtstrahl (üblicherweise Ionen- oder Elektronenstrahlen im ersten, Laser- bzw. Synchrotronstrahlung im zweiten Fall). Kommt es zur Reaktion, entstehen dabei geladene Fragmente, also Ionen und Elektronen, welche mit Hilfe von elektrischen und magnetischen Feldern auf geeignete Detektoren geführt werden. Diese registrieren Ort und Zeitpunkt des Auftreffens. Sind Feldstärken und –geometrien im Spektrometer bekannt, so kann aus diesen Informationen der Anfangsimpuls aller Reaktionsprodukte mit einer Raumwinkelabdeckung von  $4\pi$  rekonstruiert werden. Als Koinzidenzmessung sind so kinematisch vollständige Untersuchungen möglich [DMJ<sup>+</sup>00, UMD<sup>+</sup>03]. Die beiden einfallenden Strahlen bilden zusammen mit der Spektrometerachse ein rechtshändiges Koordinatensystem. Dessen z-Achse weist entlang der Spektrometerachse zum Ionendetektor, die Ausbreitungsrichtung des Gasstrahls bildet die y-Achse. Die x-Achse wird definiert durch den einfallenden Projektilstrahl, das Reaktionsvolumen befindet sich im Koordinatenursprung, in aller Regel mittig im Spektrometer. In Abbildung 3.1 wird der Aufbau skizziert.

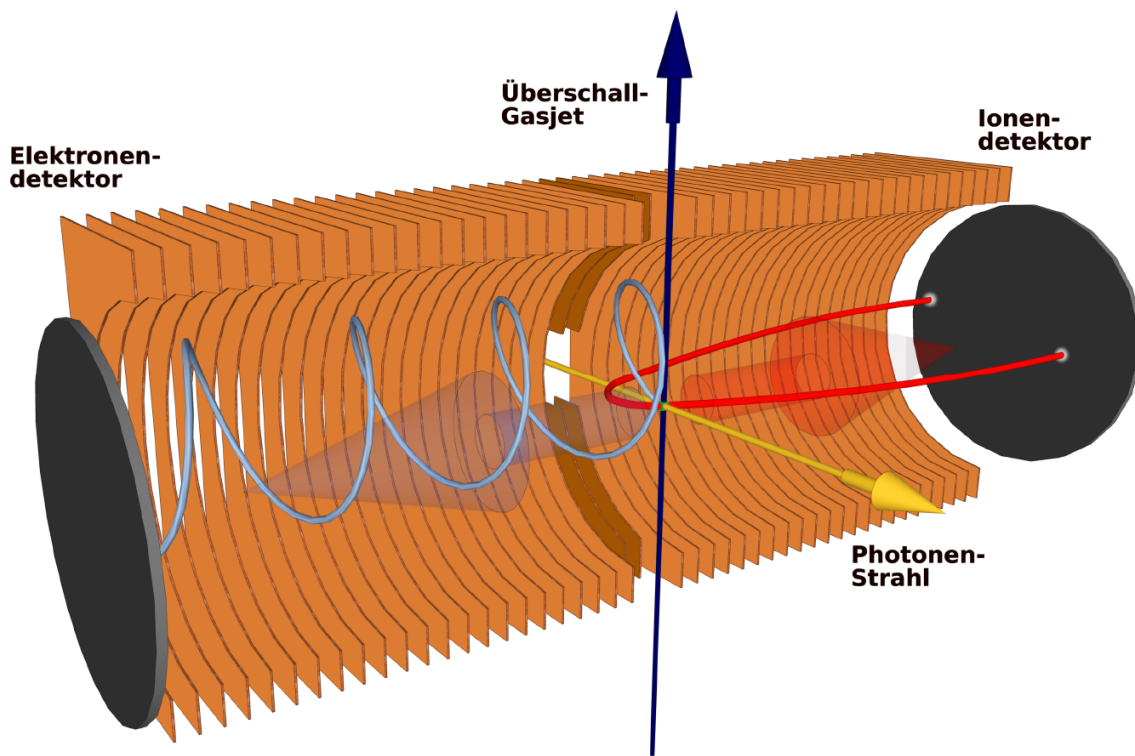


Abbildung 3.1: Das ColTRIMS-Messprinzip: Im Überlappbereich (grün) aus Projektil- und Targetgasstrahl finden Reaktionen statt. Elektrische und magnetische Felder leiten Elektronen (blau) und Ionen (rot) auf die beiden Detektoren (schwarz, Grafik übernommen aus [Met16]). Der Photonenstrahl (x-Achse), der Überschall-Gasjet (y-Achse) und die ionenseitige Spektrometerachse (roter Pfeil, z-Achse) bilden das laborfeste Koordinatensystem.

## 3.2 Das Projektil

In ColTRIMS-Experimenten können als Projektil sowohl Teilchenstrahlen aus Elektronen oder Ionen als auch Lichtstrahlen zum Einsatz kommen. Die Auswahl wird dabei stets im Hinblick auf die zu untersuchenden Prozesse getroffen. Während manche Reaktionen ausschließlich bei Stoßprozessen zwischen zwei massebehafteten Teilchen ablaufen können (beispielsweise der Einfang eines Elektrons aus dem Target ins Projektilion) bieten photoneninduzierte Prozesse die Möglichkeit, einen exakt definierten Energiebetrag ins Reaktionssystem einzubringen. Die Vorteile von Synchrotronstrahlung gegenüber Laserlicht als Projektilstrahl sind dabei eine höhere Repetitionsrate sowie ein praktisch unbegrenzt großes Energieintervall, in dem die Strahlung zur Verfügung steht.

### 3.2.1 Synchrotronstrahlung

Unter Synchrotronstrahlung versteht man im Allgemeinen eine elektromagnetische Strahlung, die durch Ablenkung von zum Beispiel Elektronen oder Positronen auf eine Kreisbahn entsteht. Sie ist damit eine Spezialform der Bremsstrahlung, welche immer dann entsteht, wenn eine elektrische Ladung eine Beschleunigung erfährt. Die Emission der Strahlung geschieht umso stärker in Vorwärtsrichtung gebündelt, je schneller sich die beschleunigte Ladung bewegt. Im relativistischen Grenzfall erhält man so die Synchrotronstrahlung, welche tangential zur Bewegungsrichtung der elektrischen Ladung abgestrahlt wird. In Abbildung 3.2 wird die Abstrahlcharakteristik veranschaulicht.

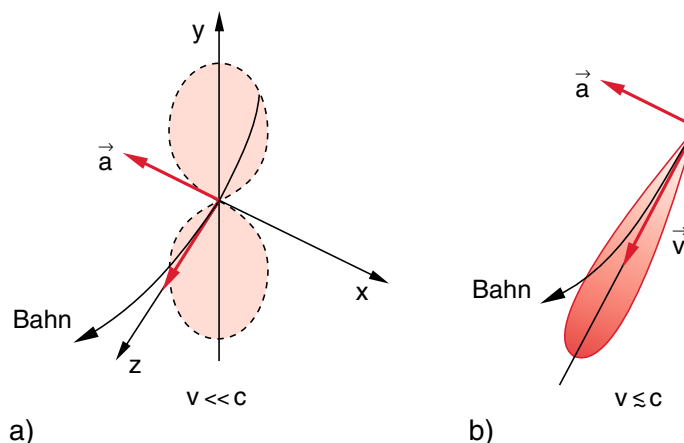


Abbildung 3.2: Abstrahlcharakteristik von Synchrotronstrahlung im klassischen Fall (a) und im Fall relativistischer Geschwindigkeiten (b) (entnommen aus [Dem09]).

Der Öffnungswinkel  $\varphi$  des Strahlungskegels ist dabei umgekehrt proportional zum Lorentzfaktor  $\gamma$ ,

$$\varphi \propto \frac{1}{\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (3.1)$$

und die abgestrahlte Leistung  $P$  proportional zur 4. Potenz des Quotienten aus Teilchenenergie  $E$  und Ruhemasse  $m_0$ ,

$$P \propto \left( \frac{E}{m_0} \right)^4. \quad (3.2)$$

Konsequenterweise kommen daher zur gezielten Erzeugung von Synchrotronstrahlung ausschließlich Elektronen oder Positronen zum Einsatz, denn ihre geringe Ruhemasse garantiert eine entsprechend hohe Strahlungsleistung.

In der Anfangszeit ihrer Nutzung wurde Synchrotronstrahlung zunächst parasitär an den Umlenkmagneten von Speicherringen abgegriffen, deren Betrieb eigentlich anderen Forschungszielen dienen sollte. Dort geben die Elektronen ein breites Strahlungsspektrum ab. Man klassifiziert diese als Synchrotronstrahlungsquellen der 1. Generation. Mit wachsender Bedeutung des Anwendungsgebietes wurde begonnen, Speicherringe ausschließlich für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung zu optimieren. In den Ringsektionen zwischen den Umlenkeinheiten wurden Magnetstrukturen installiert, die durch die Polabfolge in ihrem Inneren den Elektronenstrahl auf eine Wellenbahn lenken. Diese so genannten Wiggler<sup>3</sup> und Undulatoren bestehen aus einer Aneinanderreihung von Dipolmagneten, deren Polung sich stets abwechselt (siehe dazu Abbildung 3.3). Die Undulatoren sind als Weiterentwicklung der Wiggler zu verstehen und zeichnen die Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation aus. Die Feldstärke in den einzelnen Feldbereichen ist hier geringer, die Anzahl der Magnetpole insgesamt hingegen höher als beim Wiggler. Dadurch werden die Elektronen in ihrer Zitterbewegung weniger weit aus der Normallage ausgelenkt und die erzeugten Strahlungskegel schmaler.

---

<sup>3</sup>vom englischen *to wiggle*: sich schlängeln

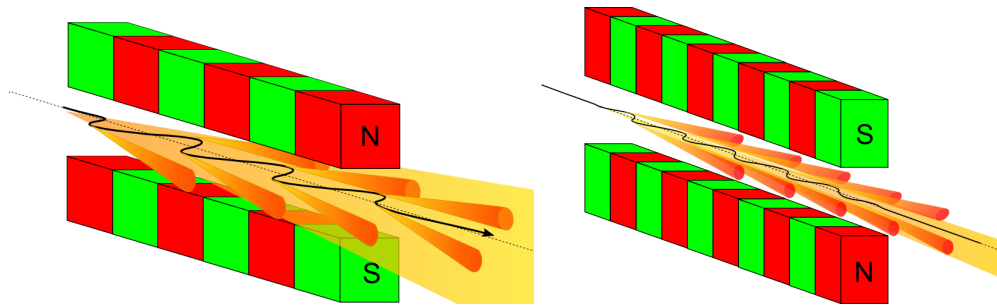


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung von Elektronentrajektorien und Abstrahlcharakteristika in einem Wiggler (links) und einem Undulator (rechts). Beide Bilder verändert übernommen aus [Des16].

Durch die kleineren Auslenkwinkel der Elektronen im Undulator überlappen die von ihnen ausgesandten Strahlungskegel. Interferenzeffekte zwischen den Strahlungsfeldern der einzelnen Elektronen modulieren das Gesamtspektrum derart, dass es keinen kontinuierlichen Verlauf wie beim Wiggler aufweist, sondern durch Linienstrukturen geprägt ist. In den Wellenlängenbereichen, die konstruktiv verstärkt wurden, übertrifft es die Brillanz<sup>4</sup> eines Wigglerspektrums deutlich, wie in Abbildung 3.4 zu erkennen ist. Die Strahlungsintensität steigt quadratisch mit der Anzahl der Undulatorperioden, während beim Wigglerspektrum nur eine einfache Proportionalität besteht. Die Strahlungsleistung ist in beiden Fällen proportional zur Anzahl der Elektronen.

<sup>4</sup>Die *Brillanz* ist ein Maß für die optische Güte eines Strahls aus elektromagnetischer Strahlung. Sie ist definiert als Quotient aus der Anzahl der Photonen  $\Delta N$  aus einem Wellenlängenbereich  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ , die in der Zeit  $t$  durch einen Raumwinkelbereich  $\Delta\Omega$  auf eine Fläche  $A$  treffen,  $B = \frac{\Delta N}{\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot t \cdot \Delta\Omega \cdot A}$ .

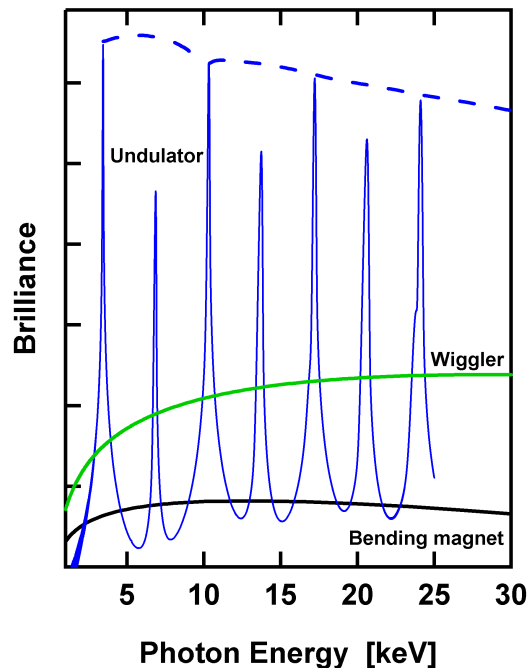


Abbildung 3.4: Vergleich der Brillanz von typischen Umlenkmagneten-, Wiggler- und Undulatorspektren. Die Linienstruktur des Undulatorspektrums, hervorgerufen durch Interferenzeffekte der einzelnen Strahlungskegel untereinander, ist deutlich zu erkennen und übertrifft die maximale Brillanz der Strahlung aus den anderen beiden Magnetstrukturen deutlich [Des16].

Die Polarisation des emittierten Lichts lässt sich verändern, indem die Magnetstrukturen gegeneinander verschoben und so die Flugbahnen der Elektronen verändert werden (siehe Abbildung 3.5). Sinusförmige Elektronentrajektorien erzeugen Strahlung, deren Polarisation in der Ebene der Wellenbewegung liegt. Elektronen auf einer spiralförmigen Bahn emittieren hingegen Licht mit elliptischer Polarisation.

### 3.2.2 Die Synchrotronstrahlungsquellen BESSY II und PETRA III

Der niederenergetischen Messungen dieser Arbeit wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie [Bes16] durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen Speicherring mit 240 m Umfang, der Elektronen in bis zu 400 so genannten *buckets*<sup>5</sup> speichern und zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung verfügbar halten kann. Für ColTRIMS-Messungen ist es durch die endliche Flugzeit aller nachzuweisenden Teilchen unabdingbar, dass der Abstand zwischen den Lichtblitzen und

<sup>5</sup>Aufgrund von Raumladungseffekten können Speicherringe nicht kontinuierlich gefüllt werden. Vielmehr speichert der Ring Teilchen nur dann, wenn sie sich auf ausgewiesenen Sollpositionen entlang des Umfangs befinden. Diese werden als *buckets*, vom englischen Eimer, Becher, Kübel, bezeichnet.

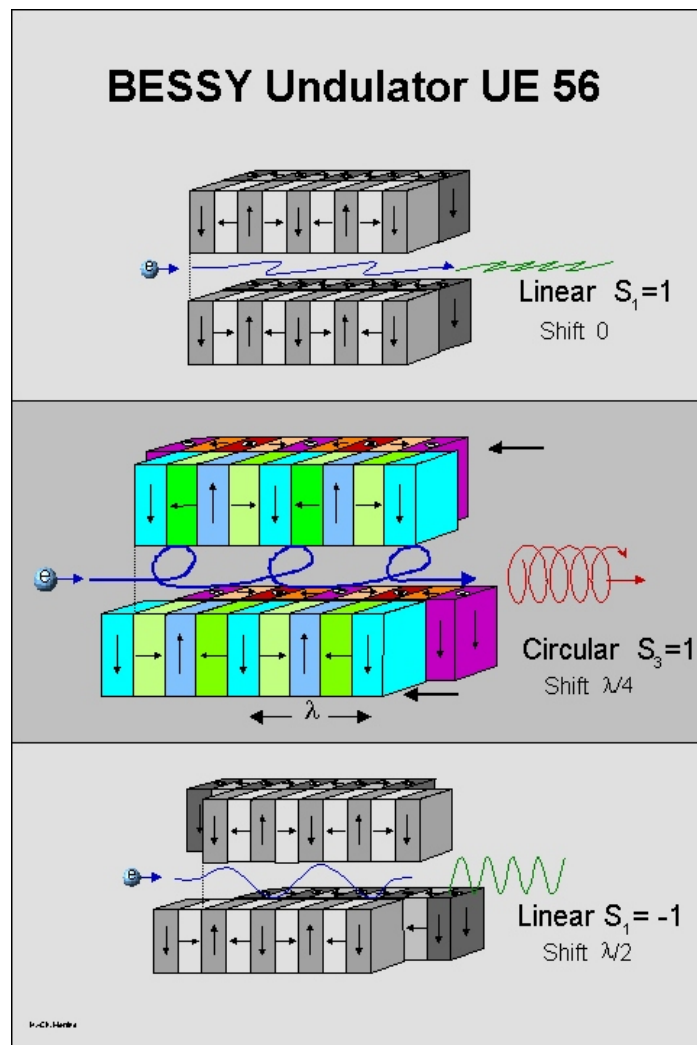


Abbildung 3.5: Erzeugung von Synchrotronlicht mit unterschiedlicher Polarisation durch Verschieben der Magnetspakete im Undulator: Sinusförmige Elektronenflugbahnen erzeugen linear polarisierte Strahlung (oben und unten), eine Spiralbahn hingegen elliptische Polarisation (Mitte) [Bes16].



damit zweier möglicher Ereignisse eine bestimmte Zeit nicht unterschreitet. Deshalb werden diese Messungen am BESSY im so genannten *single bunch*-Modus durchgeführt. Dabei ist nur ein bucket gefüllt, es läuft also nur ein Elektronenpaket im Ring um. Der zeitliche Abstand zweier Lichtblitze beträgt in diesem Betriebsmodus 800 ns, ihre Länge rund 20 ps.

Die Elektronen werden nach der Quelle zunächst von einem Linearbeschleuniger auf eine Energie von 70 keV beschleunigt. Anschließend wird diese beim Durchlaufen zweier Kreisbeschleuniger auf 50 MeV bzw. 1,7 GeV erhöht, bevor sie in den eigentlich Speicherring gelangen.

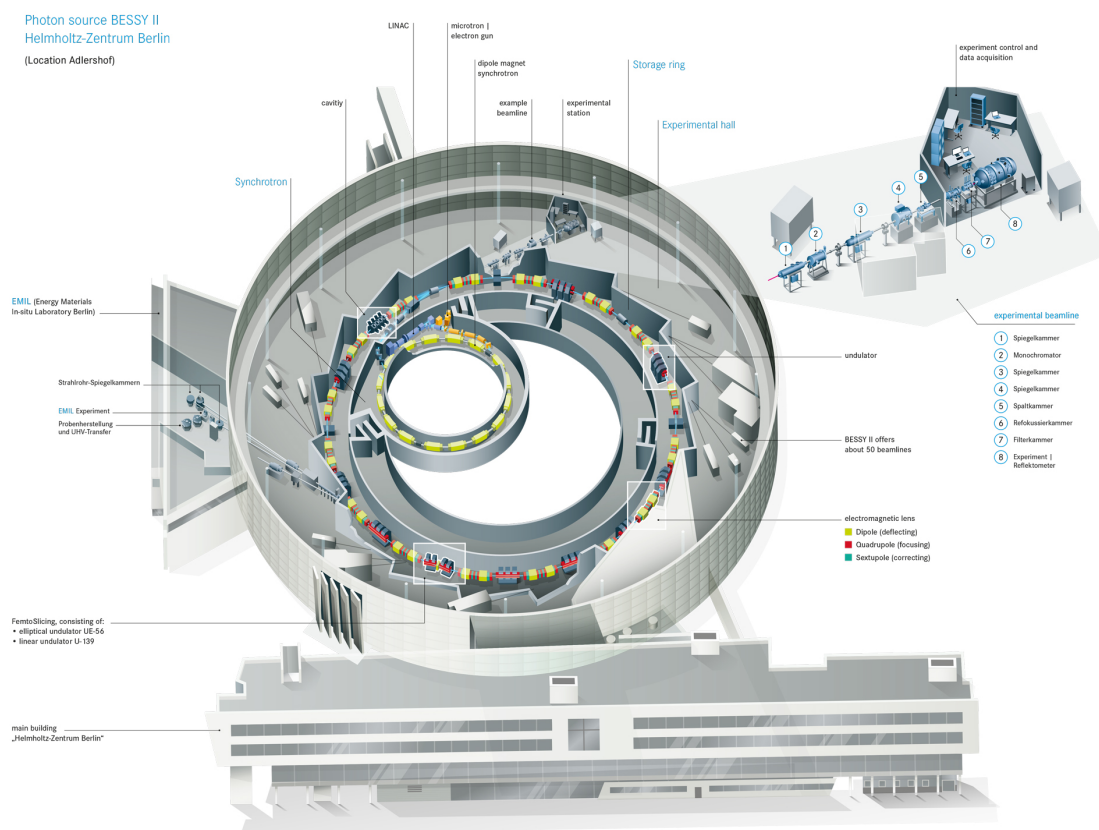


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie [Bes16]. Nach der Quelle durchlaufen die Elektronen einen Linear- und zwei Kreisbeschleuniger, die ihre Energie stufenweise auf 70 keV, 50 MeV und schließlich 1,7 GeV erhöhen. Anschließend laufen sie im Speicherring um.

Das im Undulator erzeugte Synchrotronlicht wird durch Strahlrohre zu den Experimentierplätzen geführt. Es durchläuft dabei einen Monochromator, in aller Regel ein Reflexionsgitter mit Kollimatoreinheit, um einerseits die für das Experiment gewünschte Photonenenergie zu

selektieren und andererseits seine spektrale Breite  $\Delta E$  ausreichend klein zu halten. Spiegel im Strahlengang fokussieren das Licht anschließend auf die zu untersuchende Probe.

Selbst bei den höchsten zu erwartenden Wirkungsquerschnitten nimmt der bei weitem größte Teil der Photonen nicht an einer Reaktion teil, sondern durchfliegt den Wechselwirkungsbereich im Inneren der Apparatur ungestört. Um zu vermeiden, dass diese ungenutzte Strahlung die Messung negativ beeinflusst (beispielsweise durch Sekundärelektronen, die beim Auftreffen auf die Kammerwand ausgelöst werden und dann ins Spektrometer gelangen), wird sie im so genannten *Beamdump*<sup>6</sup> vernichtet. Dieser besteht aus einem längeren Rohrstück mit einer drehbaren Metallplatte am Ende, auf die der Lichtstrahl trifft. Durch Drehen der Platte kann eine Position gefunden werden, in dem keine oder nur sehr wenige Elektronen zurück in das Spektrometer gelangen.

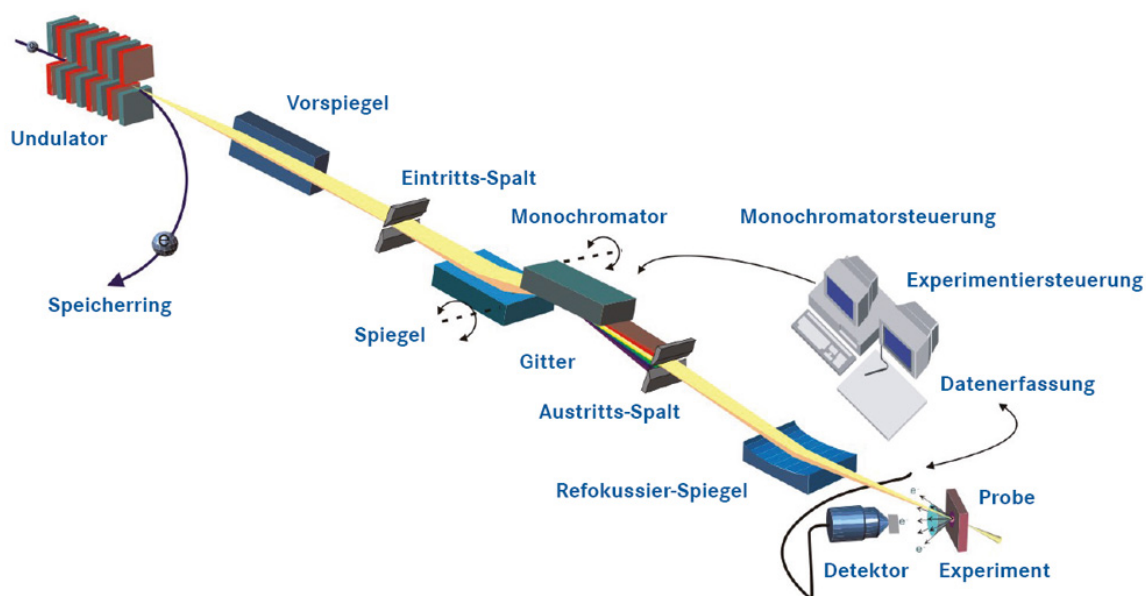


Abbildung 3.7: Typisches Strahlrohr eines Speicherrings: Das Synchrotronlicht durchläuft einen Monochromator, der die Auswahl verschiedener Photonenenergien ermöglicht. Durch Fokussierspiegel wird die Strahlung auf die in der Experimentierapparatur befindliche Probe gebündelt.

Für die Messungen bei geringen Photonenenergien wurde der Messaufbau an Strahlrohr UE112\_PGM-1 angeflanscht, ein Niederenergie-Undulatorstrahlrohr, das höchste Flüsse zur Verfügung stellen kann. Genaue Leistungsdaten des Strahlrohrs und des zugehörigen Undulators können der Website [UE117] entnommen werden.

Die hochenergetischen Messungen fanden am Speicherring PETRA III des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg statt. Seine wesentlichen Funktionsprinzipien

<sup>6</sup>vom englischen *to dump*: ausschütten, wegwerfen

sind identisch mit denen von BESSY II, nur einige Parameter unterschieden sich. So beträgt der Umfang des Speicherring hier 2300 m, die Elektronenenergie ist mit 6 GeV deutlich größer und es stehen 3840 buckets zur Verfügung. Die Anzahl der möglichen Füllmodi ist im Vergleich zu BESSY II wesentlich höher, es können zwischen 40 und 960 Elektronenpakete gespeichert werden [Pet17]. Die Messungen fanden an Strahlrohr P04 statt, welches weiche Röntgen- und extreme UV-Strahlung (XUV) mit höchsten Photonenflüssen und exzellenter Energieauflösung zur Verfügung stellt [P0417]. Im Ring liefen während der Messung 480 Elektronenpakete um, die Lichtblitze im Abstand von 16 ns erzeugten. Die genutzte Messapparatur ist Teil des PIPE-Aufbaus [Met16] und fest im Strahlengang installiert.

### 3.3 Das Vakuumsystem

Viele Messungen im Bereich der Atom- und Molekülphysik haben die Eigenschaft, dass sie nur im Vakuum durchgeführt werden können. Ursächlich dafür ist, dass geladene Teilchen, seien es nun Reaktionsprodukte oder Projektile, sofort mit Teilchen aus der Umgebungsluft reagieren. Hinzu kommt bei Messungen mit sehr kurzwelligem UV- oder weichem Röntgenlicht, dass die freie Weglänge von Photonen in diesem Energiebereich an Atmosphäre derart kurz ist, dass typische Distanzen in den Messaufbauten nicht mehr stoßfrei überbrückt werden können. Üblicherweise werden deshalb die Messapparaturen im Hoch- oder Ultrahochvakuumbereich<sup>7</sup> betrieben.

In beiden Experimentierkammern, die für diese Messungen zum Einsatz kamen, wurden zur Erzeugung und Aufrechterhaltung dieser Vakua Turbomolekularpumpen eingesetzt. In Saugvermögen und Kompressionsverhältnis verschieden, kommen an einer Kammer zwischen sechs und acht solcher Pumpen zum Einsatz (siehe Tabelle 3.1).

---

<sup>7</sup>Hochvakuum erstreckt sich über einen Druckbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$  mbar, Ultrahochvakuum (UHV) bis  $10^{-12}$  mbar

	Saugleistung [l/s]	typ. Restgasdruck [mbar]
Expansionskammer Stufe 1	2300	$2,3 \cdot 10^{-8}$
Expansionskammer Stufe 2	80	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Targetkammer	2 x 700	$8,1 \cdot 10^{-9}$
Jetdump Stufe 1	300	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Jetdump Stufe 2	300	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 3.1: Saugleistungen der an den Experimentieraufbauten eingesetzten Turbomolekularpumpen und damit erzielte typische Restgasdrücke, wie sie zu Beginn der Niederenergiemessungen vorlagen (ohne Gastarget-Betrieb).

Allen Turbomolekularpumpen gemein ist, dass sie nicht gegen Atmosphärendruck pumpen können und so im Betrieb von einer Vorpumpe unterstützt werden müssen. Bei hohem Gasanfall, also zum Beispiel an den beiden Expansionskammern, verwendet man vorzugsweise saugstarke Wälzkolbenpumpen, oft in Reihenschaltung mit einer Scrollpumpe. Bei hohen Anforderungen an das Endvakuum kommen Pumpstände mit einer Kombination aus einer Membran- und einer weiteren Turbomolekularpumpe zum Einsatz. Weitergehende Informationen über Wirkungsweise und Merkmale der verwendeten Pumpen bietet der Hersteller unter [Gmb13].

Eine weitere Absenkung des Restgasdrucks in der Kammer kann durch eine so genannte Kühlfalle erreicht werden. Eine Adsorptionsfläche, die in das Innere des Rezipienten hineinragt, wird thermisch leitend mit einem externen Reservoir voll flüssigem Stickstoff verbunden. Restgasteilchen in der Kammer, deren Schmelzpunkt höher liegt als der Siedepunkt von Stickstoff<sup>8</sup>, haften an dieser Oberfläche an und werden so dem Kammervolumen entzogen.

Detailliertere Informationen über das Vakuumsystem der bei der Niederenergiemessung verwendeten Messapparatur können [Kas14] entnommen werden. Bei der Hochenergiemessreihe unterschied sich der Aufbau davon nur marginal (Details hierzu in [Met16]), so dass hier auf eine gesonderte Behandlung verzichtet werden kann.

<sup>8</sup>-196° C bei Normalbedingungen

### 3.4 Grundlagen der Targetpräparation

Um die Impulse der Reaktionsprodukte genau bestimmen zu können, ist es unumgänglich, auch ihre Impulse vor Beginn der Reaktion exakt zu kennen. Ein zentraler Bestandteil einer ColTRIMS-Apparatur ist deshalb das Überschall-Gastarget, welches die zu untersuchenden Teilchen in einem Zustand äußerst scharfer Impulsverteilung präpariert. In einer Überschall-expansion strömt das Gas durch eine kleine Öffnung, meist als Düse bezeichnet, aus einem Bereich hohen Drucks in einen Bereich mit niedrigem Druck. Dieser Prozess läuft adiabatisch ab und wandelt die freie Enthalpie des Gases durch Stoßprozesse in eine gerichtete Bewegung um ([BS06]). Es gilt bei einer gegebenen Temperatur  $T$  näherungsweise der Zusammenhang

$$v = \sqrt{\frac{(f+2)k_B T}{m}} \quad (3.3)$$

für die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  eines idealen Gases der Masse  $m$  mit  $f$  Freiheitsgraden. Für Wasserstoff ergibt sich bei Raumtemperatur also eine Geschwindigkeit von etwa 2920 m/s. Läuft diese Umwandlung vollständig ab, so bewegen sich die Gasteilchen nach der Expansion uniform in dieselbe Richtung, ihre Impulskomponenten sind Null respektive gleich dem Produkt ihrer Masse und der Jetgeschwindigkeit. Weil hierbei keinerlei Relativbewegung der Teilchen mehr zu verzeichnen ist, spricht man in Anlehnung an die kinetische Definition der Temperatur auch von einem *kalten Jet*.

Der Bereich, in dem sich die Gasteilchen mit Überschallgeschwindigkeit bewegen, wird durch eine Stoßfront abgegrenzt. Außerhalb dieses Bereiches, der *Zone of Silence*, finden wieder Stöße zwischen Target- und Restgasteilchen statt, die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Gasstrahls fällt hier unter die Schallgeschwindigkeit.

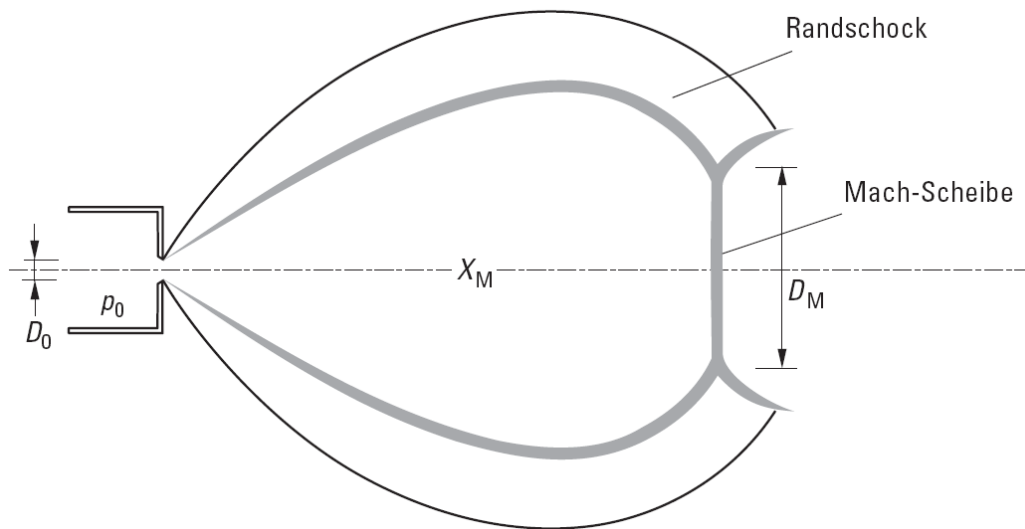


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Überschallexpansion eines Gases durch eine Düse. Innerhalb der Schockfront befindet sich die Zone of Silence, in der sich das Gas stoßfrei und gleichförmig ausbreitet (Bild verändert übernommen aus [BS06]).

Die Länge  $X_M$  der Zone of Silence hängt dabei ab vom Durchmesser  $D_0$  der verwendeten Düse sowie den Druckverhältnissen bei der Jeterzeugung. Es gilt

$$\frac{X_M}{D_0} = 0,67 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (3.4)$$

für den Düsenvordruck  $p_0$  und den Umgebungsdruck  $p_1$  (siehe dazu auch Abbildung 3.8). Sie bewegt sich typischerweise im Bereich weniger Zentimeter.

Ein konisch geformter, möglichst dünnwandiger Hohlkegel, *Skimmer* genannt, taucht als Strahlkollimator mit der Spitze in die Zone of Silence ein und schält den inneren Teil des Gasstrahls heraus. Dieser verliert dabei gerade die Teilchen mit den größten Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Die verbleibenden Teilchen bilden einen scharf begrenzten Strahl mit minimaler Divergenz, die nun im Wesentlichen von den geometrischen Abmessungen des Aufbaus bestimmt wird. Abbildung 3.9 verdeutlicht diesen Vorgang:

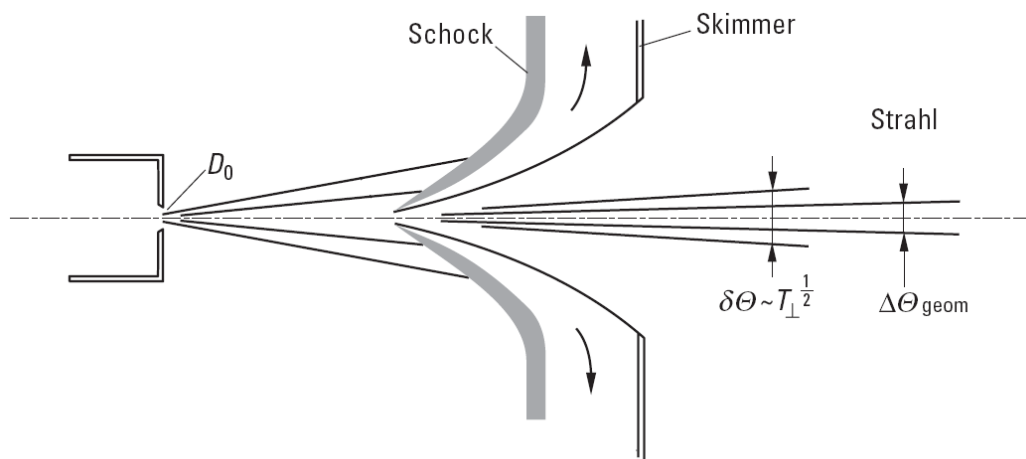


Abbildung 3.9: Der Skimmer extrahiert einen feinen Gasstrahl aus der Zone of Silence. Dessen Divergenz wird beeinflusst durch die rein geometrischen Gegebenheiten (Kollimationswinkel  $\Delta\Theta_{geom}$ ) sowie durch die innere Strahldivergenz der Düsenströmung  $\delta\Theta$ , die von der transversalen Temperaturkomponente  $T_{\perp}$  des Gasstrahls abhängt (Bild verändert übernommen aus [BS06]).

Eine wichtige Kenngröße des Jets ist das so genannte Endgeschwindigkeitsverhältnis oder *Speed ratio*  $S_{\parallel} = \frac{v_{\parallel}}{\Delta v_{\parallel}}$ , also der Quotient aus der Jetgeschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung und der Breite dieser Verteilung.

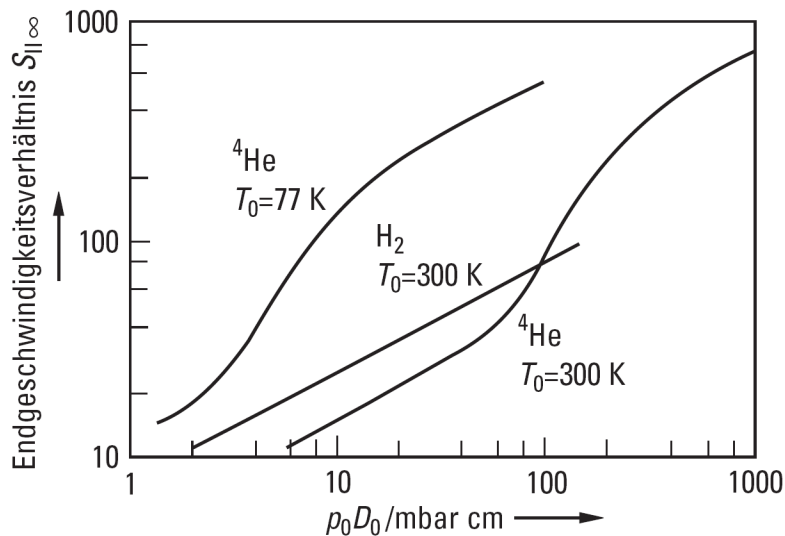


Abbildung 3.10: Experimentelle Endgeschwindigkeitsverhältnisse (*Speed ratio*) für Wasserstoff- und Helium-Überschallgasjets (Bild übernommen aus [BS06]). Die experimentellen Parameter der Messungen ergeben Speed ratios von  $S_{||\infty} \approx 40$  bei der Niederenergie- und  $S_{||\infty} \approx 50$  bei der Hochenergiemessung. Dies ist gleichbedeutend mit einer Impulsschärfe von  $\Delta p_y \approx 0,087 \text{ a.u.}$  bzw.  $\Delta p_y \approx 0,07 \text{ a.u.}$ .

### 3.5 Aufbau des Gastargets

Das Targetgas störm durch eine Düse mit  $30 \mu\text{m}$  Durchmesser<sup>9</sup> in die Expansionskammer. Diese ist in einen massiven Kupferhalter eingebracht, welcher den thermischen Kontakt zu einem Durchflusskryostaten herstellt. Die Düsensentemperatur kann über das Zusammenspiel von Kühlmitteldurchfluss<sup>10</sup> und Gegenheizung in einem weiten Bereich von gut 4 K bis weit über Zimmertemperatur stufenlos geregelt werden. Das Kühlen ermöglicht es, einen sehr dichten Jet zu erzeugen, während die Heizung vornehmlich bei Targets im flüssigen Aggregatzustand eingesetzt wird, um deren Dampfdruck zu erhöhen. Bei beiden hier vorgestellten Messungen war die Düse auf Zimmertemperatur (rund 295 K).

Beim Übergang in die 2. Expansionsstufe sowie von dort in die Hauptkammer passiert der Strahl jeweils einen Skimmer mit einem Durchmesser von 0,3 mm. Man spricht deshalb von einem zweistufigen Jet. Die Teilchen mit den größten transversalen Impulskomponenten werden so vom Gasstrahl abgeschält und der Jet auf diese Weise kollimiert (siehe hierzu Abbildung 3.9). Das Vorvakuum der 1. Expansionsstufe kann im Jetbetrieb vom restlichen

<sup>9</sup>Die Düse besteht aus einer kreisrunden Platin-Iridium-Blende, die in ihrer Mitte eine entsprechende Bohrung aufweist

<sup>10</sup>Als Kühlmittel dient üblicherweise flüssiges Helium.



Vorvakuumssystem abgekoppelt werden und wird dann mit einem saugleistungsstarken Pumpstand vorgepumpt. Das durch den hohen Gasanfall schlechtere Vakuum beeinflusst so nicht den Restgasdruck in den anderen Teilkammern. In der Hauptkammer überlappen Gas- und Photonenstrahl, so dass Reaktionen zwischen Projektil- und Targetteilchen stattfinden können. Die überaus meisten Gasatome oder -moleküle passieren die Targetkammer jedoch ungehindert und gelangen dann in eine weitere Teilkammer, den Beamdump. Der Übergang geschieht hier durch Passieren eines dünnen Röhrchens, welches in die Hauptkammer hineinragt und so den Jet bereits nah am Spektrometer umschließt. Bedingt durch seine Form ist sein Strömungsleitwert vergleichsweise hoch, so dass eine Rückströmung aus dem Beamdump in die Hauptkammer wirkungsvoll verhindert wird. Beide Messaufbauten verfügen über einen zweistufigen Beamdump, bei dem sich an die erste Stufe, wiederum verbunden über ein Röhrchen, eine zweite anschließt. An deren Ende trifft der Gasstrahl auf die Kammerwand und wird so vernichtet.

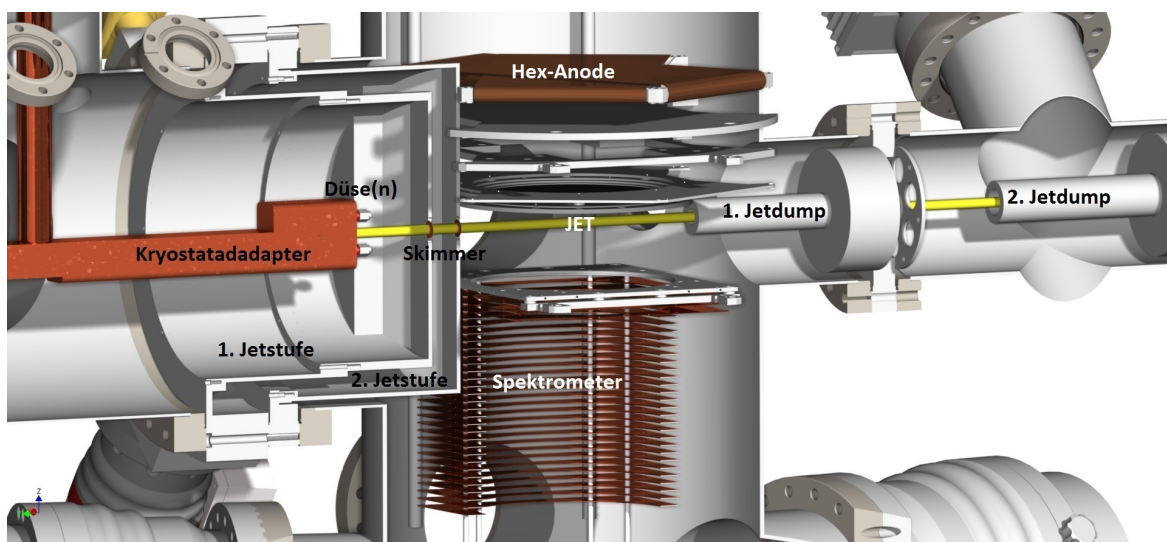


Abbildung 3.11: Verlauf des Gasjets durch die Kammer. Das Targetgas durchströmt den Kryostatadapter und expandiert durch eine Düse ins Vakuumm der 1. Jetstufe. Ein Skimmer präpariert einen minimal divergenten Gastrahl heraus und überführt ihn in die 2. Jetstufe sowie schließlich von dort in die Hauptkammer. Hier befindet sich das Reaktionsvolumen, in dem Jet und Photonenstrahl überlappen, umgeben vom Spektrometer. Durch ein schmales Röhrchen mit niedrigem Leitwert gelangt das Gas anschließend in den 1. und 2. Jetdump, wo es letztlich auf die Kammerwand trifft und abgepumpt wird (Bild entnommen aus [Kas14]).

## 3.6 ColTRIMS-Messtechnik

### 3.6.1 Das Spektrometer

Das Reaktionsvolumen in der Hauptkammer befindet sich im Inneren des Spektrometers. Dessen Aufgabe ist es, ein elektrisches Feld definierter Stärke und Richtung zu erzeugen, um die elektrisch geladenen Reaktionsprodukte auf die an beiden Enden des Spektrometers befindlichen Detektoren zu leiten. Das Spektrometer setzt sich zusammen aus dünnen Kupferplatten mit kreisrundem Loch in der Mitte. Diese sind an ihren vier Ecken auf Keramikstangen aufgefädelt und durch Widerstände elektrisch leitend miteinander verbunden. Die für die jeweilige Messung nötige Feldkonfiguration wird durch Variation der Anzahl der Kupferplatten, der Größe der Widerstände und der von außen angelegten Spektrometer-Spannung realisiert. Es können so beispielsweise auch Bereiche unterschiedlicher Feldstärke geschaffen werden, um die Abbildungseigenschaften des Spektrometers durch elektrische Linsen zu verändern.

Wie im Abschnitt "Das Messprinzip" beschrieben, bilden der Photonenstrahl, der Gasjet und der Ionenweig des Spektrometers ein rechtshändiges Koordinatensystem. Die xy-Ebene fällt dabei mit den beiden Detektorebenen zusammen, die Spektrometerachse im Ionenweig mit der z-Achse.

Das Spektrometer ist zusammen mit den beiden Detektoren auf vier Edelstahlstangen am Deckelflansch der Hauptkammer hängend montiert (siehe dazu Abbildung 3.15). Bei der Niederenergiemessung waren elektronenseitig 3,5 cm Beschleunigungsstrecke, auf der Ionenseite 7 cm Beschleunigungs- und 14 cm feldfreie Driftstrecke verbaut. Die Feldstärke betrug 6 V/cm. Die Konfiguration der Elektronenseite war bei der Hochenergiemessung gleich, ionenseitig waren dort 5,5 cm Beschleunigungs- und 11 cm Driftstrecke verbaut, das elektrische Feld betrug 92 V/cm. Bei beiden Messungen war demnach die Ionenseite mit einer flugzeitfokussierenden Geometrie ausgestattet, die den Fehler einer endlichen Ausdehnung der Reaktionszone in dieser Richtung korrigiert (siehe dazu den Abschnitt "Bewegung im elektrischen Feld" sowie [WM55]).

Um auch sehr hochenergetische und damit schnelle Elektronen ohne die Notwendigkeit extrem hoher elektrischer Felder im Spektrometer halten zu können, wurde bei der Hochenergiemessung zusätzlich ein magnetisches Feld der Stärke 35,5 Gauss überlagert. Durch die beiden außerhalb der Vakuumkammer angebrachten Helmholtzspulen erzeugt, zwingt es die Elektronen auf spiralförmige Trajektorien und ermöglicht es so, auch hochenergetische Elektronen mit voller Raumwinkelabdeckung nachzuweisen. In diesem Fall gelang das bis zu einer kinetischen Energie von etwa 420 eV.

### 3.6.2 Die Detektoren

Um die einzelnen in der Reaktion entstandenen Teilchen nachweisen zu können, ist es zunächst unumgänglich, ihre Signale mit einem Sekundärelektronenvervielfacher zu verstärken. Bei den hier verwendeten Detektoren geschieht das durch Mikrokanalplatten<sup>11</sup>, kurz MCPs. Diese liefern darüber hinaus eine mit dem Auftreffen eines Teilchens korrelierte Zeitinformation, mit der eine Bestimmung der Teilchenflugzeit erst möglich wird. Mit so genannten *Delayline*-Anoden kann dann der Auftreffort der Teilchen im Sub-Millimeterbereich rekonstruiert werden.

#### Die MCPs

MCPs sind etwa 1 mm dicke, kreisrunde Platten aus Spezialglas, durchzogen von unzähligen winzigen Kanälen<sup>12</sup>. Es werden üblicherweise zwei oder drei MCPs gemeinsam als so genanntes *Stack*<sup>13</sup> verwendet, um eine ausreichende Verstärkung zu gewährleisten. Trifft ein Teilchen das MCP, so werden beim Aufprall aus dessen Oberfläche Sekundärelektronen ausgelöst. Eine von außen angelegte Potentialdifferenz zwischen MCP-Vorder- und Rückseite beschleunigt diese Elektronen durch die Kanäle hindurch, wobei sie bei jedem weiteren Auftreffen auf die Kanalwand neue Elektronen freisetzen. Die Kanäle verlaufen nicht parallel zur Flächennormalen und damit der elektrischen Feldrichtung, sondern etwa 10° geneigt. Innerhalb des Stacks wechselt die Kippung der Kanäle beim Übergang zwischen benachbarten Platten, so dass bei zwei MCPs ein V-förmiger (Chevron-Stack), bei drei MCPs ein Z-förmiger (Z-Stack) Kanalverlauf erreicht wird (siehe Abbildung 3.12). Damit wird sichergestellt, dass kein Teilchen die MCPs ohne Wandkontakt durchqueren kann. Mit einer typischen Betriebsspannung im Bereich von 1 kV pro Platte erreicht das MCP-Stack eine Verstärkung von etwa  $10^6 - 10^7$ . Verlässt die Wolke aus Sekundärelektronen das MCP, bricht die angelegte Spannung durch den Ladungsentzug kurz ein. Dieser Spannungspuls dient als Stoppsignal für die Flugzeitmessung.

<sup>11</sup>engl. *Micro Channel Plate*, abgekürzt MCP

<sup>12</sup>Der Kanaldurchmesser beträgt 25  $\mu\text{m}$ , der Abstand 32  $\mu\text{m}$  [Voi09]

<sup>13</sup>engl. Wort für Stapel

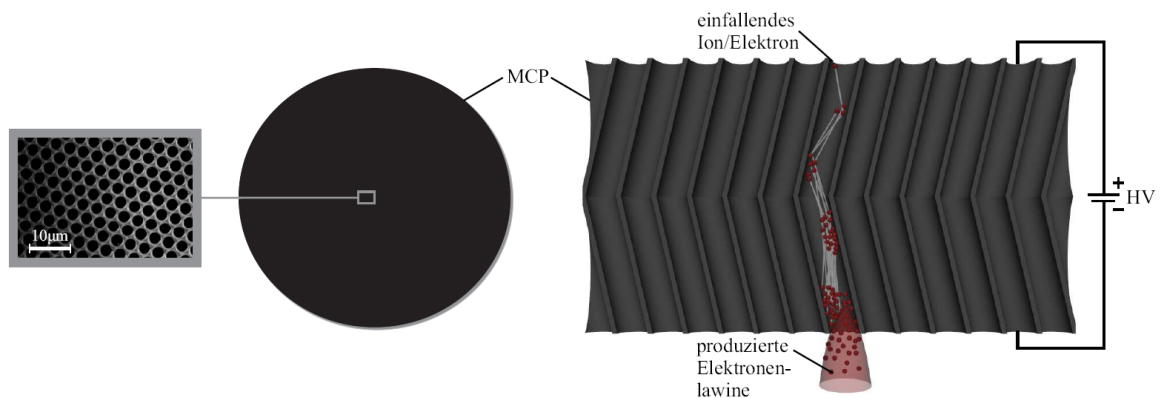


Abbildung 3.12: Micro Channel Plate (MCP), links ein vergrößerter Ausschnitt. Gut zu erkennen die einzelnen Kanäle. Rechts eine schematische Darstellung des Funktionsprinzips: Ein einfallendes Teilchen trifft auf die Kanalwand und löst dort Sekundärelektronen aus. Durch die angelegte Hochspannung werden diese durch die Kanäle hindurch beschleunigt und lösen bei jedem weiteren Wandkontakt erneut Elektronen aus. Die entstandene Elektronenwolke oder -lawine verlässt schließlich die MCPs und trifft dann auf die Anode (nicht im Bild). Die Abbildung zeigt ein Chevron-Stack, die zwei MCPs sind derart übereinander gestapelt, dass die Kanäle beider Platten V-förmig zueinander liegen kommen. Damit ist es ausgeschlossen, dass Teilchen die MCPs ohne Wandkontakt durchfliegen können (Bild übernommen aus [Ull11]).

### Die Delayline-Anode

Zur Bestimmung des Auftreffortes der Teilchen wird der Umstand ausgenutzt, dass die auf den Anodendraht treffende Ladungswolke aus den MCPs zu beiden Drahtenden hin abfließt und dort messbare Spannungspulse erzeugt. Trifft die Ladung dabei außermittig auf den Draht, lassen sich Laufzeitunterschiede zwischen beiden Signalen feststellen und diese in eine Ortsinformation übersetzen (siehe zum Funktionsprinzip Abbildung 3.13).

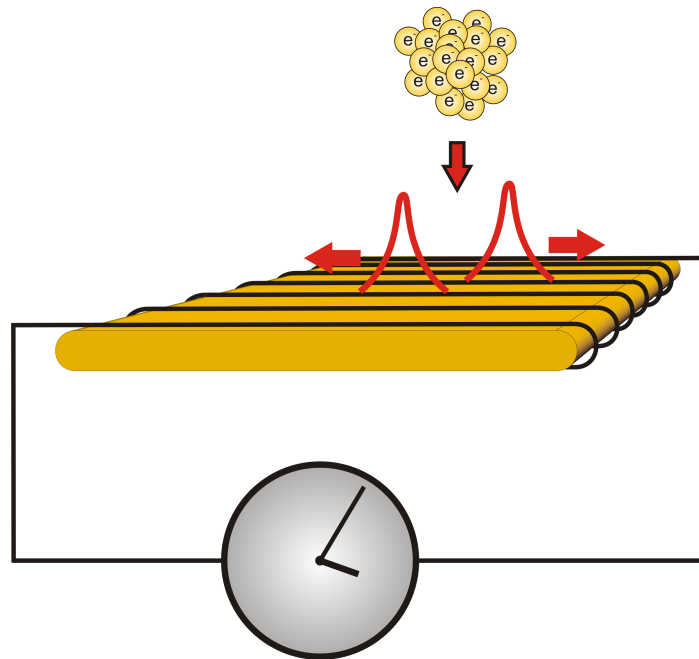


Abbildung 3.13: Funktionsprinzip einer Delayline-Anode: Die auftreffende Elektronenwolke bringt Ladung auf die Drähte beider Anodenlagen auf (die Abbildung zeigt nur eine Drahtlage). Fließt diese zu den Drahtenden hin ab, so wird dort ein Spannungspuls gemessen. Trifft dabei die Elektronenwolke mittig auf die Anode, werden die Spannungspulse zeitgleich registriert, andernfalls ergibt sich ein zeitlicher Versatz zwischen beiden Signalen. Auf jeder Drahtlage wird so der Laufzeitunterschied in eine Ortsinformation übersetzt.

Die Anode besteht aus zwei oder drei Drahtlagen, die elektrisch isoliert um eine Halteplatte, den *Holder*, gewickelt und auf ein im Vergleich zum MCP höheres Potential gelegt werden (Abbildung 3.14). Alle Drahtlagen sind als Lecherleitung ausgeführt, wobei jeweils einer der beiden Drähte auf einer 30 bis 50 V höheren Spannung liegt. Elektronen aus den MCPs schlagen sich daher bevorzugt auf diesem *Signal*draht nieder, während elektrische Störungen auf *Signal*- und *Referenz*draht gleich stark ausgeprägt sind. Das Differenzsignal beider Drähte weist daher eine deutlich bessere Signalqualität auf. Die Lecherleitung vermindert außerdem die Dispersion des Signals [Voi09]. Die dreilagig ausgeführten *Hex*-Anoden<sup>14</sup> verfügen im Vergleich zu ihren zweilagigen Pendanten über eine redundante Information [JCC<sup>+</sup>02]. Für die Berechnung des Auftreffortes eines Teilchens stehen hier drei Koordinaten zur Verfügung. Dieser Umstand hilft insbesondere beim Nachweis mehrerer kurz hintereinander auftreffender Teilchen, sowie bei der Unterdrückung von Untergrund.

<sup>14</sup>Die zweilagigen Anoden werden aufgrund ihrer quadratischen Form Quad-Anoden genannt, die dreilagigen ihrer sechseckigen Form wegen Hex-Anoden.

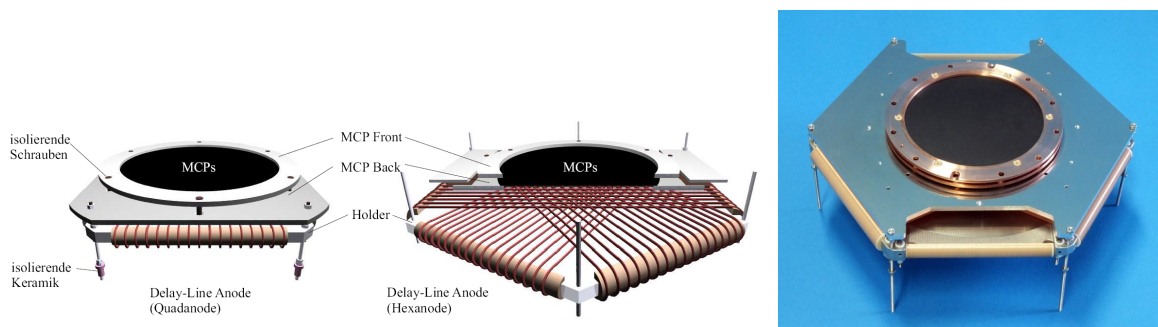


Abbildung 3.14: Detektor mit zweilagiger Quad- und dreilagiger Hex-Anode schematisch (links, entnommen aus [Ull11]). Gut zu erkennen die um die Halteplatte gewickelten Drahtebenen. Rechts ein Foto eines Hex-Detektors mit 80 mm MCP-Stack (Grafik entnommen aus [Roe17]).

### 3.6.3 Die Auswertelektronik

Ein schneller Verstärker, *FAMP*<sup>15</sup> genannt, bringt die Anoden- und MCP-Signale beider Detektoren auf eine Pulshöhe von etwa 1 Volt. Ihre Digitalisierung geschieht mit so genannten *Constant Fraction-Diskriminatoren*, kurz CFD: Das Eingangssignal wird invertiert und dem Ursprünglichen nachgestellt. Der Nulldurchgang des auf diese Weise entstandenen Pulszuges ist unabhängig von Höhe und Breite des Ursprungssignals und stellt daher eine ideale Referenz zur Erzeugung eines Zeitsignals dar. Genau zu diesem Zeitpunkt generiert der CFD einen Rechteckpuls im NIM-Standard, der an den TDC<sup>16</sup> übergeben wird (siehe dazu Abbildung 3.16). Der TDC registriert alle Signale relativ zu einem ausgewiesenen Triggersignal, bei Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen ist das in aller Regel das von der Anlage bereitgestellte Bunchmarkersignal<sup>17</sup>: Liegt ein Triggersignal vor, werden in einem definierten Zeitfenster davor und danach Signale auf den anderen Kanälen registriert. Ein angeschlossener PC speichert alle zu einem Ereignis gehörenden Zeitdifferenzen als Liste ab und ermöglicht eine spätere Datenanalyse. Informationen zu allen verwendeten Elektronikmodulen finden sich auf der Webseite des Herstellers [Roe17].

<sup>15</sup>Abkürzung des englischen Begriffs *Fast Amplifier*

<sup>16</sup>abgekürzt für *Time to digital-Converter*

<sup>17</sup>Das Bunchmarkersignal ist ein periodisch wiederkehrendes digitales Signal, der Abstand zwischen den Pulsen entspricht dem zeitlichen Abstand der Elektronenbunches im Speicherring

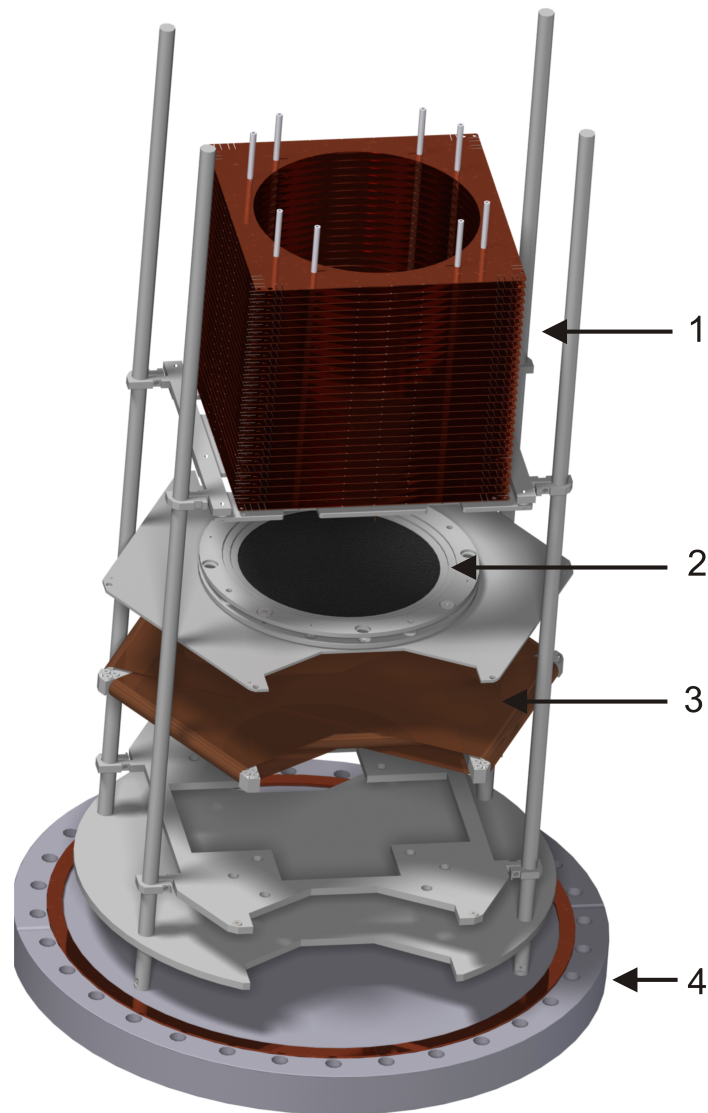


Abbildung 3.15: Das Spektrometer als Ganzes: Es setzt sich zusammen aus zahlreichen quadratischen Kupferplatten (1). Über Widerstände werden diese elektrisch leitend miteinander verbunden, so dass eine von außen angelegte Spannung im Inneren des Spektrometers ein homogenes elektrisches Feld erzeugt. Das Spektrometer ist zusammen mit den Detektoren, bestehend aus je einem MCP-Stack (2) mit entsprechender Halteplatte sowie der Delayline-Anode (3) über vier Edelstahlstangen am Deckelflansch (4) der Kammer befestigt. (Bild verändert übernommen aus [Kas14]). Die Abstände sind teilweise nicht maßstabsgerecht.

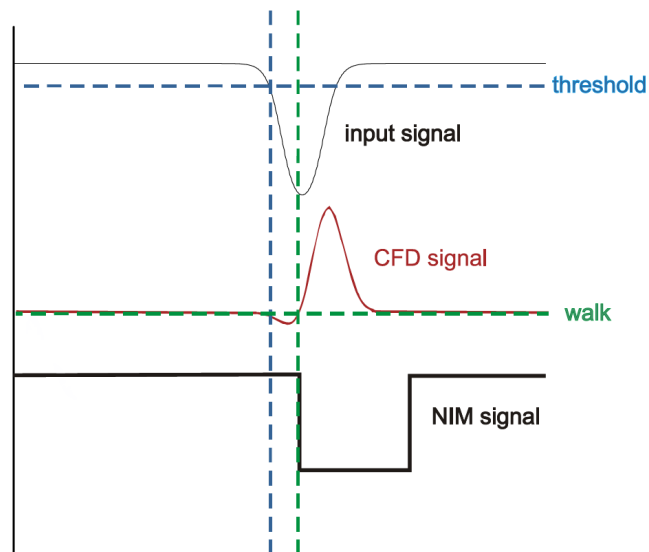


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Digitalisierung der gemessenen Signale im CFD: Überschreitet der gemessene und verstärkte Puls einen Schwellenwert (engl. *threshold*, blau), wird beim nächsten Nulldurchgang (*walk*, grün) ein NIM-Puls (schwarz) erzeugt. (Bild verändert übernommen aus [San15]).



# Kapitel 4

## Datenanalyse

In diesem Kapitel soll umrissen werden, wie aus den bei der Durchführung des Experiments abgespeicherten Rohdaten die Teilchenimpulse rekonstruiert werden. Die Rohdaten liegen üblicherweise als *Listmode*-Dateien vor. Darin als Information enthalten sind für jeden TDC-Kanal die Eingangszeitpunkte der einzelnen Detektorsignale für jedes nachgewiesene Ereignis. Bei Verwendung einer Hex-Anode sind das also sechs Anodensignale und ein MCP-Signal. Zur Analyse werden alle Rohdaten Ereignis für Ereignis wieder in den Speicher des PC geladen. Alle in Frage kommenden Messgrößen lassen sich anschließend aus den gespeicherten Zeitinformationen berechnen. Wegen der weitreichenden inhaltlichen Überschneidung mit [Wai11] werden einige Textpassagen leicht angepasst von dort übernommen, insbesondere in den für viele ColTRIMS-Experimente anwendbaren Abschnitten 1 und 2.

### 4.1 Aufbereitung der Rohdaten

Die Analyse der aufgenommenen Rohdaten beginnt damit, dass die gespeicherten Zeiten in ihre physikalische Entsprechung überführt werden. Der Prozess stützt sich im Wesentlichen auf die *Imf2root*-Routine<sup>1</sup>. Dieses Programm automatisiert erste essentielle Schritte, wie beispielsweise die Darstellung von Verteilungen der Ereignishäufigkeit (man spricht von *Hitverteilungen*) für einzelne TDC-Kanäle oder die Berechnung der Summe der Signallaufzeiten für die verschiedenen Anodenlagen (meist als *Zeitsummen* bezeichnet). Auch die Berechnung der Auftrefforte der Teilchen auf den Detektoren sowie darauf aufbauend die Erzeugung von Detektor-Ortsbildern und die Berechnung der Teilchenflugzeiten fußt auf *Imf2root*. Die Rohdaten-Aufbereitung schließt typischerweise mit der Formulierung verschiedener Koinzidenzbedingungen ab, die eine erste Zuordnung der Ereignisse zu den

---

<sup>1</sup>*Imf2root* ist eine auf C++ und der am CERN entwickelten Analysesoftware ROOT basierende Analyseroutine für ColTRIMS-Experimente [Imf17].

verschiedenen Reaktionskanälen und damit auch einen ersten Ausschluss von unerwünschten Untergrundereignissen gestatten. Auf die fundamentalsten dieser Schritte soll hier näher eingegangen werden:

### **Berechnung der Auftrefforte**

Der Auftreffort eines Teilchens in einer Dimension berechnet sich als Zeitdifferenz der Signale an beiden Enden der jeweiligen Anoden-Drahtebene. Weil die Drahtlagen um die Halteplatte gewickelt sind, liefert jede Drahtebene eine Ortsinformation für die senkrecht zur Wicklungsrichtung stehende Koordinate. Über die in  $x$ -Richtung verlaufende Drahtlage erhält man also den Auftreffort in  $y$ -Richtung und umgekehrt. Um Missverständnisse zu vermeiden, werden die Drahtlagen deshalb oft mit  $u$ ,  $v$  und  $w$  bezeichnet. Die  $x$ -Koordinate des Auftrefforts ist dann beispielsweise

$$x \hat{=} c_u \cdot \Delta t_u = c_u \cdot (t_{u_1} - t_{u_2}) \quad (4.1)$$

mit den Signalankunftszeiten an beiden Enden der  $u$ -Drahtebene  $t_{u_1}$  und  $t_{u_2}$ . Dabei geschieht der Übergang von der Zeitdifferenz  $\Delta t_u$  zum eigentlichen Auftreffort  $x$  durch einen entsprechenden Umrechnungsfaktor  $c_u$  der Dimension  $\frac{\text{mm}}{\text{ns}}$ . Man passt diesen an die experimentellen Gegebenheiten an, so dass im Ortsbild der aktive Durchmesser des Detektors korrekt wiedergegeben wird. Der Fehler von  $c_u$  hängt demzufolge hauptsächlich von der Unsicherheit in der Bestimmung des aktiven Detektordurchmessers ab. Ein beispielhaftes Ortsbild zeigt Abbildung 4.1.

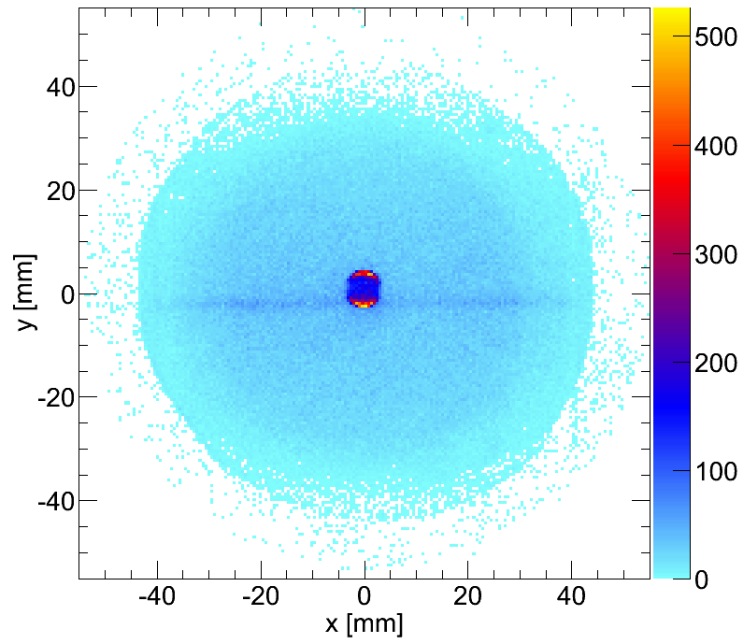


Abbildung 4.1: Beispielhaftes Detektor-Ortsbild, hier das des Ionendetektors für den Proton-Proton-Aufbruchs in der Hochenergiemessung.

### Zeitsummenberechnung

Die Signallaufzeit über den gesamten Weg einer Anoden-Drahtebene ist immer konstant. Somit dürfen Signale an zwei verschiedenen Drahtenden nur dann dem selben Ereignis zugeordnet werden, wenn die Summe ihrer Laufzeiten, die so genannte Zeitsumme  $t_{sum}$ , in einem entsprechenden Rahmen mit der für die Drahtlage typischen übereinstimmt. Es ist also beispielsweise

$$t_{sum\ u} = t_{u_1} + t_{u_2}. \quad (4.2)$$

Anhand der Zeitsumme ist es daher möglich, Untergrundereignisse von echten Ereignissen zu unterscheiden. Außerdem können mit `lmf2root` fehlende Anodensignale unter Zuhilfenahme der Zeitsumme rekonstruiert werden. Anschließend werden die rekonstruierten Signale auf Plausibilität geprüft und beispielsweise solche Ereignisse verworfen, die mit einem Teilchenauftrittort außerhalb der aktiven Fläche des Detektors verknüpft sind. Der

Rekonstruktionsvorgang an sich ist jedoch zu komplex, als dass er im Rahmen dieser Arbeit verständlich beschrieben werden könnte und soll nur der Vollständigkeit halber Erwähnung finden.

### Bestimmung der Ortsnullpunkte

Beim ColTRIMS-Messprinzip werden die Teilchenimpulse parallel zur Detektorebene aus den Ortsraumkoordinaten  $x, y$  des Auftrefforts und der Flugzeit  $TOF$  berechnet. Es ist daher unumgänglich, einen ausgezeichneten Punkt des Detektor-Ortsbildes als Reaktionsnullpunkt zu definieren, in aller Regel die Mitte der entsprechenden Verteilung. Der  $x$ -Impuls eines Teilchens, dessen Auftreffort in dieser Richtung um eine gewisse Strecke  $\Delta x$  von der Mitte der Verteilung entfernt liegt, wäre demnach beispielsweise

$$p_x = m \cdot \frac{\Delta x}{TOF}. \quad (4.3)$$

Teilchen, deren Auftreffort genau in der Mitte der zugehörigen Ortsraumverteilung liegt, wird in dieser Dimension somit Impuls Null zugeordnet. Liegt hingegen der Auftreffort in dieser Koordinatenrichtung außerhalb der Mitte der Verteilung, so muss das Teilchen eine Anfangsgeschwindigkeit in diese Richtung besessen haben. Tieferen Einblick in die Impulsrekonstruktion gibt der noch folgende Abschnitt "Berechnung und Kalibrierung der Teilchenimpulse".

### Berechnung der Flugzeiten

Die Listmode-Datei enthält alle Eingangszeitpunkte der zu einem Ereignis gehörenden Signale. Um daraus die Flugzeit der auf Ionen- und Elektronendetektor nachgewiesenen Teilchen berechnen zu können, ist ein Startsignal nötig. Dazu dient das bereits vorgestellte Bunchmarkersignal, welches vom Speicherring bereitgestellt wird. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bunchmarker-Pulsen entspricht dem zweier Photonenpulse und damit dem zweier möglicher Reaktionen. Allerdings muss der genaue Startzeitpunkt noch rekonstruiert werden, denn Bunchmarker- und Photonenpuls besitzen einen a priori unbekanntem zeitlichen Versatz.

Das ColTRIMS-Messprinzip funktioniert nur dann, wenn bei der Konzipierung der Spektrometer diese so ausgelegt werden, dass die zu erwartenden Flugzeiten der Elektronen stets kleiner sind als der zeitliche Bunchabstand. Durch eine Division mit Rest der gemessenen

Zeit  $t_e$  relativ zu einem beliebigen Bunchmarkerpuls durch den Bunchabstand  $t_{bunch}$  wird die Flugzeit  $TOF_e$  errechnet, die zwischen Null und dem Bunchabstand liegt,

$$TOF_e = \text{mod}(t_e, t_{bunch}) - t_0. \quad (4.4)$$

Damit ist zunächst sichergestellt, dass die Flugzeit relativ zum korrekten Bunchmarkerpuls errechnet wird. Die Konstante  $t_0$ , im Laborjargon oft als *Flugzeitnullpunkt* bezeichnet, berücksichtigt Unbekannte wie etwa durch verschiedene Kabellängen bedingte Laufzeitunterschiede der Signale oder einen Zeitversatz zwischen dem Bunchmarkersignal und dem die Reaktion auslösenden Photonenpuls<sup>2</sup>. Sie wird später im Zuge der "Kalibrierung des elektrischen Feldes" zusammen mit der elektrischen Feldstärke bestimmt.

Die Flugzeit der Ionen  $TOF_{ion}$  ist üblicherweise deutlich länger und in aller Regel auch größer als der Bunchmarkerabstand. Sie berechnen sich mit dem Flugzeitunterschied von Ion und Elektron  $\Delta t_{e,ion}$  gemäß

$$TOF_{ion} = \Delta t_{e,ion} + TOF_e. \quad (4.5)$$

Diese Rechenoperationen werden von `lmf2root` selbsttätig ausgeführt, so dass nur der Bunchmarkerabstand und gegebenenfalls ein  $t_0$  korrekt angegeben werden müssen.

### Eventidentifikation

Untersucht werden soll bei den vorgestellten Messreihen der Aufbruch des Wasserstoffmoleküls entweder in ein Proton und ein Wasserstoffatom (Reaktionsgleichung 2.44) oder in zwei Protonen (Gleichung 2.65). Solche Ereignisse werden in den Daten durch Koninzenzbedingungen im Rahmen so genannter Vorsortier-Routinen identifiziert. Für die dissoziative Photoionisation geschieht das über die Definition von Zeitintervallen, in denen die Flugzeiten von Ion und Photoelektron liegen müssen. Für Doppelionisationsereignisse nutzt man außerdem den Umstand, dass zwei Ionen nachzuweisen sind. Ein drittes Instrument zum Herausfiltern von Untergrundereignissen ist das so genannte *PIPICO*-Spektrum<sup>3</sup>. Es wird die Flugzeit des ersten gegen die des zweiten nachgewiesenen Ions aufgetragen. Stammen

<sup>2</sup>Alle Strahlrohre entlang eines Speicherrings verwenden dasselbe Bunchmarkersignal. Durch Kabellängen auf der einen und die endliche Geschwindigkeit von Elektronenpaketen und Photonenpulsen auf der anderen Seite existiert stets eine Zeitdifferenz zwischen dem Bunchmarkersignal und dem Zeitpunkt der Reaktion.

<sup>3</sup>Abkürzung vom englischen **P**hoto-**I**on **P**hoto-**I**on **C**oincidence-Spektrum

beide Teilchen aus dem Aufbruch ein und desselben Moleküls, liegen diese Einträge auf einer Diagonalen (siehe Abbildung 4.2) und können so leicht zur weiteren Analyse herausgefiltert werden. Dieser Umstand erklärt sich anschaulich wie folgt: Wenn das erste der beiden (in diesem Fall) Protonen einen Anfangsimpuls in Richtung des Ionendetektors besitzt, hat es dementsprechend eine besonders kurze Flugzeit. Aus Gründen der Impulserhaltung bei der Coulombexplosion muss das zweite Proton zwangsläufig in die entgegengesetzte Richtung gestartet sein und besitzt demnach eine Flugzeit am oberen Ende des für sein Messe-zu-Ladungs-Verhältnis typischen Intervalls.

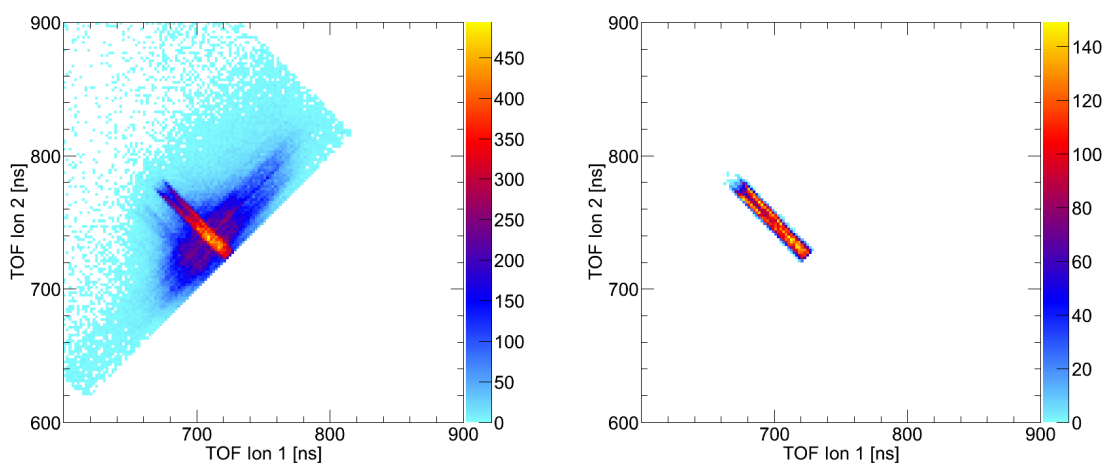


Abbildung 4.2: Beispielhaftes PIPICO für den Proton-Proton-Aufbruch in der Hochenergiemessung. Aufgetragen ist jeweils die Flugzeit (TOF) des ersten Ions (x-Achse) gegen die des zweiten (y-Achse) - links für alle gemessenen Ereignisse, rechts nur die Aufbrüche in zwei Protonen.

All diese Schritte finden unter Zuhilfenahme von Orts- und Flugzeitkoordinaten statt und helfen dabei, die zu verarbeitende Datenmenge signifikant zu reduzieren. Im nächsten Schritt wird der Übergang vom Orts- in den Impulsraum durch die Berechnung und Kalibrierung der Teilchenimpulse vollzogen.

## 4.2 Berechnung und Kalibrierung der Teilchenimpulse

Nachdem durch die beschriebenen Maßnahmen die zu verarbeitende Datenmenge deutlich reduziert werden konnte, geschieht nun der Übergang von Ortsraum- und Flugzeitkoordinaten in den Impulsraum. Um die beschriebenen Schritte zur Berechnung der Impulse der einzelnen

Teilchen nachvollziehbar zu machen, soll an dieser Stelle kurz auf die relevanten physikalischen Zusammenhänge eingegangen werden. Diese beschränken sich im Wesentlichen auf die Beschreibung der Teilchentrajektorien im elektrischen und magnetischen Feld des Spektrometers. Das elektrische Feld spielt dabei insbesondere eine Rolle bei der Berechnung der Ionen- und Elektronenimpulse entlang der Spektrometerachse (z-Richtung), während das magnetische Feld im Rahmen üblicher ColTRIMS-Messungen nur bei der Berechnung der Elektronenimpulse parallel zur Detektorebene (xy-Ebene) berücksichtigt werden muss.

### 4.2.1 Bewegung im elektrischen Feld

Im homogenen elektrischen Feld des Spektrometers sind alle geladenen Teilchen der Coulombkraft ausgesetzt. Die Beschleunigung  $a$ , die die Teilchen dadurch erfahren, ist proportional zu ihrer spezifischen Ladung  $q/m$  und zum Betrag der elektrischen Feldstärke  $E$ ,

$$a = E \cdot \frac{q}{m}. \quad (4.6)$$

Der von den Teilchen zurückgelegte Weg ergibt sich daraus durch zweimalige Integration, es ist

$$z_B = \frac{1}{2}at_B^2 + v_z \cdot t_B. \quad (4.7)$$

$t_B$  steht dabei für die Zeit, die die Teilchen mit Anfangsgeschwindigkeit  $v_z$  in z-Richtung brauchen, bis sie die Beschleunigungsstrecke  $z_B$  im Feld zurückgelegt haben. Umgeformt nach  $t_B$  ergibt sich

$$t_B = -\frac{v_z}{a} + \sqrt{\frac{v_z^2 + 2az_B}{a^2}}, \quad (4.8)$$

und zusammen mit dem Geschwindigkeit-Zeit-Gesetz der beschleunigten Bewegung  $v_B = at_B + v_z$  erhält man für die Geschwindigkeit der Teilchen nach der Beschleunigungsstrecke

$$v_B = a \cdot \left( -\frac{v_z}{a} + \sqrt{\frac{v_z^2 + 2az_B}{a^2}} \right) + v_z = \sqrt{v_z^2 + 2az_B}. \quad (4.9)$$

Im vorliegenden Fall besitzt das Spektrometer auch noch eine feldfreie Driftstrecke der Länge  $z_D$  im Ionenarm. Diese schließt sich an die Beschleunigungsstrecke an, wird also von den Ionen mit  $v = v_B$  durchflogen. Es handelt sich um eine gleichförmige Bewegung, daher ist die dafür benötigte Zeit  $t_D = \frac{z_D}{v_B}$ . Die Flugzeit der Ionen ergibt sich dann als Summe der Flugzeiten durch Beschleunigungs- und Driftstrecke

$$TOF = t_B + t_D = -\frac{v_z}{a} + \sqrt{\frac{v_z^2 + 2az_B}{a^2}} + \frac{z_D}{\sqrt{v_z^2 + 2az_B}}. \quad (4.10)$$

oder umgeformt

$$TOF = -\frac{v_z}{a} + \sqrt{\frac{z_D}{a}} \cdot \left( \sqrt{\frac{v_z^2 + 2az_B}{az_D}} + \sqrt{\frac{az_D}{v_z^2 + 2az_B}} \right). \quad (4.11)$$

Die Driftröhre dient dazu, den Einfluss der Targetausdehnung entlang der Spektrometerrachse auszugleichen. Ionen, die in größerer Entfernung vom Detektor erzeugt werden, legen einen längeren Weg im elektrischen Feld zurück und nehmen daher mehr kinetische Energie auf. Die damit verbundene höhere Geschwindigkeit erlaubt es ihnen, innerhalb der feldfreien Driftstrecke langsamere, näher am Detektor gestartete Teilchen einzuholen. Ziel der Spektrometerkonzipierung ist es, den Detektor genau in der Ebene zu platzieren, in der alle zeitgleich und mit identischem Anfangsimpuls gestarteten Ionen gleichauf sind, sie also nach derselben Flugzeit nachgewiesen werden. Die Gesamtflugzeit  $TOF$  ist dann unabhängig von der exakten Länge der durchflogenen Beschleunigungsstrecke  $z_B$ . In [Sch02] wird eine mögliche Lösung dieses Problems durch das Ableiten des Ausdruckes (4.11) präsentiert. Unter der Annahme, dass die im Feld aufgenommene kinetische Energie groß ist gegen die Anfangsenergie der Teilchen, erhält man als Ergebnis dieser Rechnung den Zusammenhang

$$z_D = 2z_B. \quad (4.12)$$



Die Driftstrecke muss also doppelt so lang sein wie die Beschleunigungsstrecke, um den Einfluss der Targetausdehnung parallel zur Spektrometerachse zu kompensieren [WM55]. Mit dieser Bedingung sowie weiteren, aus oben zitierter Berechnung folgenden Vereinfachungen für den Fall kleiner Geschwindigkeiten berechnen sich die Flugzeiten der Ionen durch

$$TOF = -\frac{v_z}{a} + \sqrt{\frac{z_D}{a}}. \quad (4.13)$$

Im elektronenseitigen Spektrometerzweig ist keine Driftstrecke verbaut. Hier gilt für die Flugzeit  $TOF = t_B$  und es ist wie in 4.8

$$TOF = -\frac{v_z}{a} + \sqrt{\frac{v_z^2 + 2az_B}{a^2}}. \quad (4.14)$$

Den Anfangsimpuls  $p_z$  in z-Richtung sowohl der Ionen als auch der Elektronen erhält man als Produkt ihrer Anfangsgeschwindigkeit  $v_z$  in dieser Richtung und ihrer Masse  $m$ ,

$$\begin{aligned} p_{z, ion} &= m \cdot v_z = m \cdot (2\sqrt{a z_D} - a \cdot TOF), \\ p_{z, e} &= m \cdot v_z = m \cdot \left( \frac{z_B}{TOF} - \frac{a \cdot TOF}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Mit Gleichung (4.6) erhält man letztendlich

$$\begin{aligned} p_{z, ion} &= 2\sqrt{qEmz_D} - qE \cdot TOF, \\ p_{z, e} &= \frac{m \cdot z_B}{TOF} - \frac{qE \cdot TOF}{2}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Die Ionen-Impulskomponenten parallel zur Detektorebene, also in x- und y-Richtung, sind wesentlich einfacher zu berechnen. Wie weiter oben im Abschnitt "Bestimmung der Ortsnullpunkte" angedeutet, wird denjenigen Teilchen, die in der Mitte der Ortsraumverteilung auf dem Detektor landen, Anfangsimpuls Null zugeordnet. Landet ein Teilchen außerhalb der Mitte, muss es einen Anfangsimpuls in diese Richtung besessen haben. Da es sich hierbei um eine gleichförmige Bewegung senkrecht zum elektrischen Feld handelt,

sind die damit verknüpften Anfangsgeschwindigkeiten  $v_x$  und  $v_y$  gleich dem Quotienten aus den Ortsdifferenzen  $\Delta x$  bzw.  $\Delta y$  und der Flugzeit  $TOF$ . Man kann also für die beiden verbleibenden Impulskomponenten schreiben

$$\begin{aligned} p_{x, ion} &= c_x \cdot m \cdot v_x = c_x \cdot m \cdot \frac{x}{TOF}, \\ p_{y, ion} &= c_y \cdot m \cdot v_y = c_y \cdot m \cdot \frac{y}{TOF}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Hierbei stehen  $m$  für die Masse der Ionen (in diesem Fall also die Protonenmasse  $m_{H^+}$ ),  $x$  und  $y$  für die jeweilige Koordinate des Auftreffortes auf dem Detektor und  $TOF$  für die Flugzeit der Teilchen. Alle Größen werden dabei in atomaren Einheiten angegeben. Mit den beiden Faktoren  $c_x$  und  $c_y$  können die beiden Impulsrichtungen unabhängig voneinander gestreckt oder gestaucht werden, was für ihre Kalibrierung unumgänglich ist und an späterer Stelle noch eingehend beleuchtet wird.

Viel schwieriger als für die Ionen ist die Berechnung der  $x$ - und  $y$ -Impulskomponenten der Elektronen. Um trotz eines vergleichsweise geringen elektrischen Feldes einen großen Raumwinkelbereich abdecken zu können, wird bei ColTRIMS-Messungen oft zusätzlich ein homogenes magnetisches Feld parallel zum elektrischen angelegt [MUS<sup>+</sup>96]. Dieses hat praktisch keinen Einfluss auf die im Vergleich schweren und langsamen Ionen, zwingt aber die Elektronen in eine Gyrationbewegung (siehe Abbildung 4.3). Dadurch kann allerdings nicht mehr ohne Weiteres vom Auftreffort eines Elektrons auf dem Detektor auf seinen Startimpuls geschlossen werden. Dieser muss vergleichsweise aufwändig aus den Teilchentrajektorien rekonstruiert werden, was im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden soll.

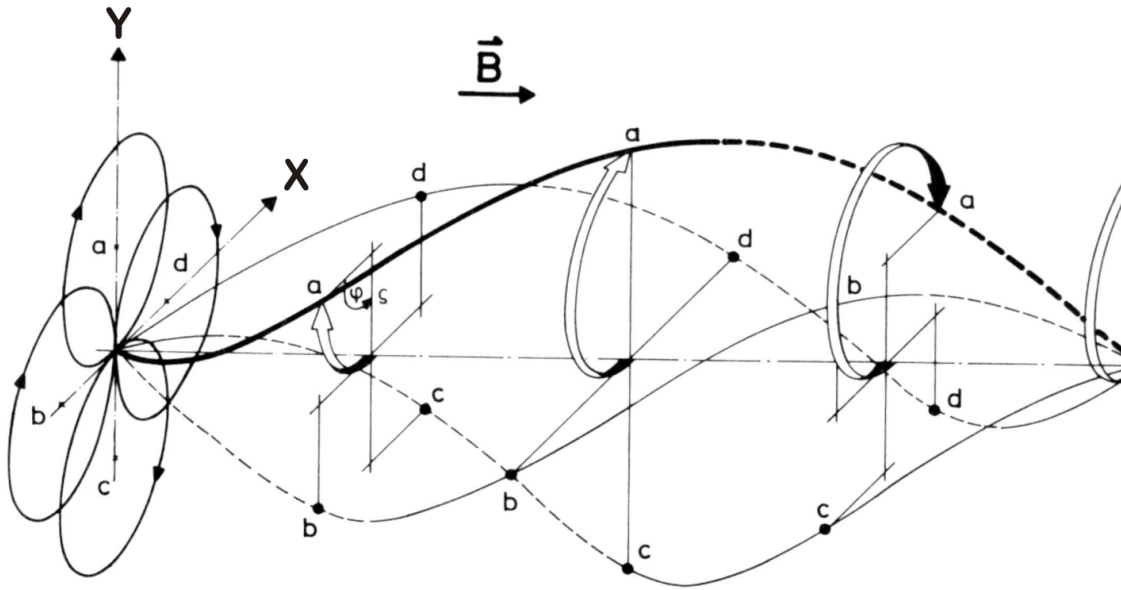


Abbildung 4.3: Veranschaulichung der Gyrationbewegung der Elektronen im Spektrometer: In Abhängigkeit von Richtung und Betrag ihres Anfangsimpulses starten die Elektronen auf unterschiedliche Spiralbahnen. Das homogene Magnetfeld zwingt sie dabei auf eine Kreisbewegung parallel zur Detektorebene, das elektrische Absaugfeld beschleunigt sie parallel zur Magnetfeldrichtung. Nach einer Gyrationperiode  $T$  befinden sich alle Elektronen in der  $xy$ -Ebene wieder am selben Punkt (entnommen aus [BG90]).

### 4.2.2 Bewegung im magnetischen Feld

Das angelegte homogene Magnetfeld der Stärke  $\vec{B}$  übt auf alle sich mit Geschwindigkeit  $\vec{v}$  bewegendende Reaktionsprodukte mit Ladung  $q$  eine Kraft aus, die Lorentzkraft

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}. \quad (4.18)$$

Das Magnetfeld ist so ausgerichtet, dass seine Feldlinien parallel zur Spektrometerachse liegen. So werden nur die Geschwindigkeitskomponenten der Teilchen in  $x$ - und  $y$ -Richtung (im Folgenden als  $v_{\perp}$  zusammengefasst) beeinflusst. Die Lorentzkraft wirkt als Zentripetalkraft und zwingt insbesondere die Elektronen im Spektrometer auf eine Kreisbahn mit Radius  $r$  (siehe dazu erneut Abbildung 4.3). Beträgsmäßig gilt

$$\frac{mv_{\perp}^2}{r} = qv_{\perp}B. \quad (4.19)$$

Man erhält aus dieser Gleichung die Gyrationperiode  $T$  und den zugehörigen Gyrationradius  $r$ . Die Gyrationperiode hängt dabei nur von der magnetischen Feldstärke  $B$  ab,

$$T = \frac{2\pi r}{v_{\perp}} = \frac{2\pi m}{qB}, \quad (4.20)$$

während der Impuls der Elektronen ausschließlich den Radius der Kreisbahn beeinflusst,

$$r = \frac{mv_{\perp}}{qB} = \frac{p_{\perp}}{qB}. \quad (4.21)$$

Es zeigt sich, dass eine hohe Magnetfeldstärke  $B$  einen kleinen Gyrationradius und damit eine hohe Raumwinkelakzeptanz für den Elektronendetektor zu Folge hat. Beträgt die Flugzeit des Elektrons ein Vielfaches der Gyrationperiode  $T$ , gilt also

$$TOF = n \cdot T, \quad (4.22)$$

befindet sich das Elektron in der  $xy$ -Ebene wieder am selben Ort. Es entsteht ein so genannter *Knoten* in der Orts-Flugzeit-Verteilung, Elektronen jedweder Emissionsrichtung werden dann auf einem Punkt abgebildet.

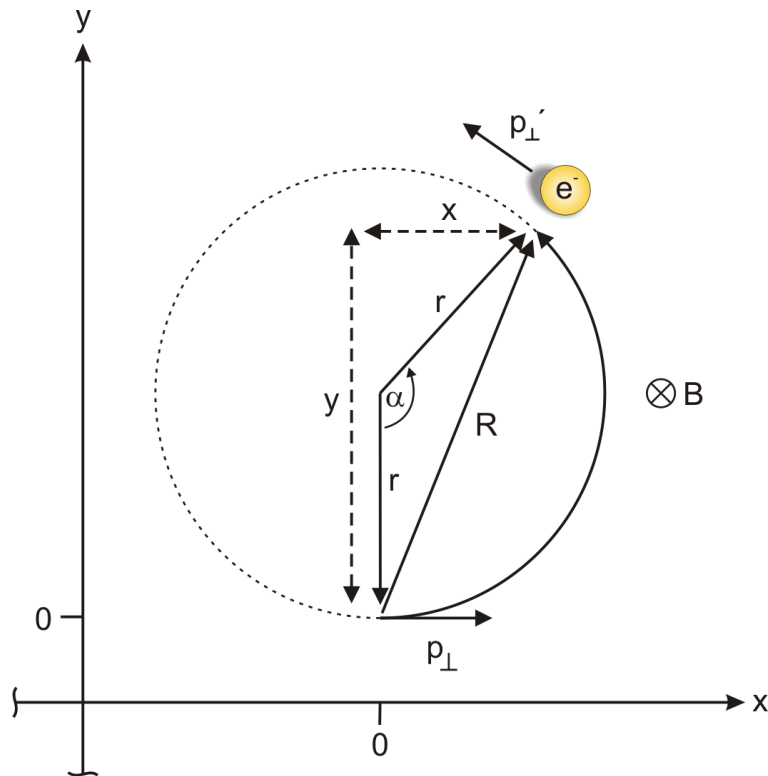


Abbildung 4.4: Geometrie der Gyrationbewegung der Elektronen in der  $xy$ -Ebene; der Koordinatenursprung wird zur Beschreibung der Gyrationbewegung in den Startort des Elektrons gelegt. Das Elektron wird mit dem Impuls  $p_{\perp}'$  in der Detektorebene nachgewiesen, rekonstruiert werden soll der Startimpuls  $p_{\perp}$  in der gleichen Ebene.

Abbildung 4.4 veranschaulicht die Geometrie der Gyrationbewegung der Elektronen in der  $xy$ -Ebene, die parallel zur Detektoroberfläche liegt. Man kann entnehmen, dass folgende Relationen gelten:

$$R^2 = x^2 + y^2, \quad (4.23)$$

$$\left| \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right| = \frac{R/2}{r}. \quad (4.24)$$

Die Betragsfunktion berücksichtigt dabei die negativen Funktionswerte des Sinus für Winkel größer als  $180^\circ$ . Für den Drehwinkel  $\alpha$  gilt mit Gleichung (4.22)

$$\alpha = \text{mod}\left(360 \cdot \frac{TOF}{T}, 360\right). \quad (4.25)$$

Aus den Gleichungen (4.23) und (4.24) erhält man nun durch Umformen und Ersetzen der Sinusfunktion

$$r = \frac{R/2}{|\sin(\frac{\alpha}{2})|} = \frac{R/2}{\sqrt{\frac{1-\cos(\alpha)}{2}}} = \frac{R}{\sqrt{2-2\cos(\alpha)}} = \sqrt{\frac{x^2+y^2}{2-2\cos(\alpha)}}. \quad (4.26)$$

Dieser Ausdruck ergibt zusammen mit Gleichung (4.21) für den Impulsbetrag  $p_{\perp}$  in der  $xy$ -Ebene

$$p_{\perp} = rqB = qB \cdot \sqrt{\frac{x^2+y^2}{2-2\cos(\alpha)}}. \quad (4.27)$$

Nun ist für die genaue Rekonstruktion der Elektronenimpulse nicht nur deren Betrag, sondern vor allem deren Richtung von Interesse. Diese soll durch einen Einheitsvektor  $\vec{e}$  beschrieben werden. Dieser ist

$$\vec{e} = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) & -\sin(\alpha/2) \\ \sin(\alpha/2) & \cos(\alpha/2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

Dann folgt mit  $\vec{p}_{\perp} = p_{\perp} \cdot \vec{e}$

$$\vec{p}_{\perp} = \frac{qB}{\sqrt{2-2\cos(\alpha)}} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) & -\sin(\alpha/2) \\ \sin(\alpha/2) & \cos(\alpha/2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (4.29)$$

Die Herleitung ist an dieser Stelle bewusst kurz gehalten, für detailliertere Informationen siehe beispielsweise [Sch06]. Viel wichtiger für das Verständnis des Rekonstruktionsvorgangs ist die Idee hinter diesem: Der gemessene Auftreffort eines Elektrons auf dem Detektor und sein Startort im Reaktionsvolumen definieren zwei fixe Punkte. Durch diese zwei Punkte wird die Kreisbahn der Gyrationbewegung festgelegt. Daraus wird dann wiederum mit den oben gefundenen Relationen der Anfangsimpuls des Elektrons rekonstruiert. Dabei ist der Abstand der Punkte auf dem Kreisbogen umso kleiner, je mehr sich das Elektron einer vollen Umdrehung (also dem Fall  $TOF = n \cdot T$ ) annähert, die genaue Festlegung einer Kreisbahn und

damit des Startimpulses verkompliziert sich. In einem Knoten fallen schließlich beide Punkte zusammen, es können beliebig viele Kreise hindurch gelegt werden und der Anfangsimpuls bleibt unbestimmt.

In den letzten zwei Unterkapiteln wurden Gleichungen abgeleitet, mit deren Hilfe die drei Impulskomponenten von Elektronen und Ionen aus den gemessenen Daten bestimmt werden können. Zusammenfassend beinhaltet Tabelle 4.1 noch einmal diese sechs Gleichungen.

	Ion	Elektron
$p_x$	$c_x \cdot m_{H^+} \cdot \frac{x}{TOF}$	$c_x \cdot \frac{qB}{\sqrt{2-2\cos(\alpha/2)}} \cdot (x \cdot \cos(\alpha/2) - y \cdot \sin(\alpha/2))$
$p_y$	$c_y \cdot m_{H^+} \cdot \frac{y}{TOF}$	$c_y \cdot \frac{qB}{\sqrt{2-2\cos(\alpha/2)}} \cdot (x \cdot \sin(\alpha/2) + y \cdot \cos(\alpha/2))$
$p_z$	$2\sqrt{eEm_{H^+}} \cdot z_D - qE \cdot TOF$	$\frac{m_e \cdot z_B}{TOF} - \frac{qE \cdot TOF}{2}$

Tabelle 4.1: Gleichungen zur Bestimmung der dreidimensionalen Impulskomponenten von Ion und Elektron aus den gemessenen Daten.

### 4.2.3 Kalibrierung des elektrischen Feldes

Die Stärke des im Spektrometer anliegenden elektrischen Feldes muss mit hoher Genauigkeit bekannt sein, da sie, wie in Abschnitt "Bewegung im elektrischen Feld" und Tabelle 4.1 gezeigt, unmittelbar in die Berechnung der Teilchenimpulse eingeht. Zu diesem Zweck werden in aller Regel zusätzlich zur eigentlichen Messung Kalibrationsmessungen durchgeführt: Man vermisst hinreichend bekannte und unter den vorherrschenden experimentellen Bedingungen gut handhabbare Reaktionen und vergleicht die daraus gewonnenen Ergebnisse mit gesicherten Werten aus theoretischen Rechnungen oder anderen, ähnlichen Experimenten. Durch Feinjustage verschiedener Kalibrationsparametern<sup>4</sup> wird eine Konstellation herbeigeführt, die die Sollwerte hinreichend gut reproduziert. Dieser Parametersatz wird dann für die eigentliche Messung verwendet.

Für die Hochenergiemessung wurde eine Kalibrationsmessung mit molekularem Stickstoff als Targetgas durchgeführt. Im Fall einer Doppelionisation werden hier ähnlich zur Reaktion im Wasserstoffmolekül (2.65) beide Stickstoffatome einfach ionisiert und fliegen

<sup>4</sup>Unter Kalibrationsparametern sind hier additive oder multiplikative Konstanten bei der Rekonstruktion der Teilchenimpulse zu verstehen. Ihre realen Entsprechungen sind solche Kenngrößen des Experiments, die im Vorhinein nicht mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden können - etwa elektrischen und magnetischen Feldstärken oder die exakte Länge der unterschiedlichen Spektrometerabschnitte. Ziel von Kalibrationsmessungen ist es, diese mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen und so für die eigentliche Messung nutzbar zu machen.

folglich in einer Coulombexplosion mit entgegengesetzt gleichen Impulsen  $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$  auseinander. Der Kinetic Energy Release für diese beiden Ionen berechnet sich dann aus ihren Impulsen und ihrer reduzierten Masse  $\mu$  gemäß

$$KER = \frac{(p_1 - p_2)^2}{2\mu} \quad (4.30)$$

und ist somit gleich der Summe ihrer kinetischen Energien. Der KER für diesen Reaktionskanal ist sehr genau bekannt, so dass das anliegende elektrische Feld indirekt bestimmt und somit für die eigentliche Messung kalibriert werden kann. Aus den nach Tabelle 4.1 berechneten Impulsen wird dazu eine KER-Verteilung erzeugt und mit der von Lundqvist et al. gemessenen verglichen [LEBW96]. Der Stickstoff-KER zeigt zwei signifikante Maxima bei 7,584 und 10,316 eV. Durch Iteration des in die Impulsberechnung einfließenden elektrischen Feldes wurden die Maxima in der von Lundqvist et al. bestimmten Verteilung und in dem im Zuge der Kalibrationsmessung erzeugten Spektrum bestmöglich zum Überlapp gebracht (zu sehen in Abbildung 4.5). Auf diese Weise wurde die elektrische Feldstärke  $E = 92 \text{ V/cm}$  bestimmt und für die Analyse der eigentlichen Messung verwendet.

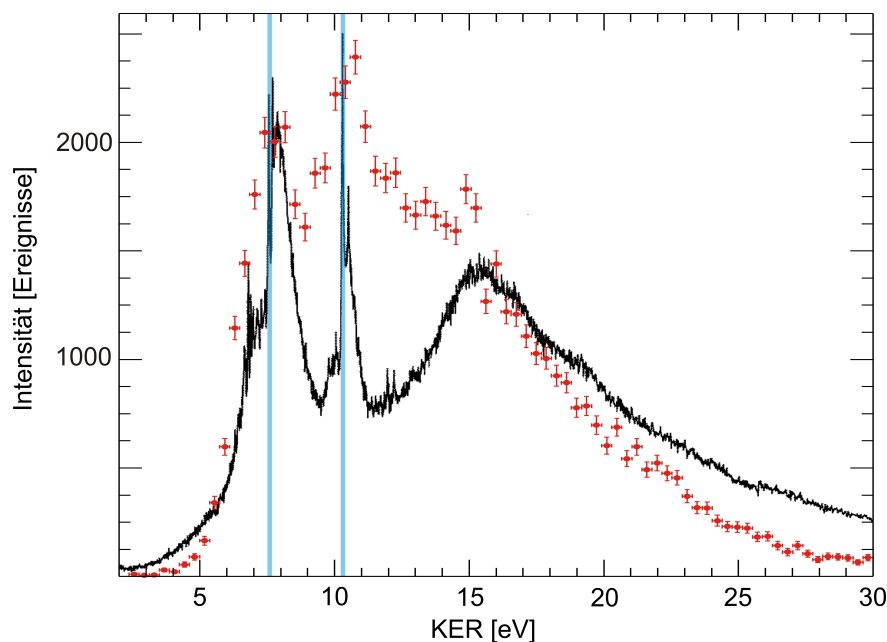


Abbildung 4.5: Bei der Hochenergiemessung zur Kalibration des elektrischen Feldes im Spektrometer verwendete KER-Verteilungen der Doppelionisation von  $\text{N}_2$ . Schwarz durchgezogen: Messergebnis von Lundqvist et al. (Grafik verändert übernommen aus [LEBW96]), Datenpunkte: Kalibrationsmessung für diese Arbeit, blau-transparente Linien: signifikante Maxima bei 7,584 und 10,316 eV. Der geschätzte systematische Fehler beträgt 1 %.



Bei der Niederenergiemessung steht neben der elektrischen Feldstärke im Spektrometer auch der exakte Wert der eingestrahlten Photonenenergie im Fokus. Dieser definiert über den Erhaltungssatz die dem System zur Verfügung stehende Energie und somit auch die zu untersuchende Abhängigkeit der Emissionsasymmetrie von der Photoelektronenenergie (siehe dazu der entsprechende Abschnitt zur "Experimentelle Realisierung Niederenergiemessung" sowie Abbildung 2.22). Es musste also zunächst sichergestellt werden, dass die Undulator-Monochromator-Kombination am Strahlrohr tatsächlich die gewünschte Photonenenergie liefert. Dazu wurde die Einfachionisation von Helium vermessen, gemäß



Die Schwellenenergie für diese Reaktion liegt bei 24,587387 eV [NIS18], darüber entstehen demnach Photoelektronen mit einer kinetischen Energie größer 0 eV, welche nachgewiesen werden können. Durch Variation des Photonenenergie-Sollwerts am Strahlrohr kann diese Schwelle hinreichend genau eingestellt und die Abweichung von der tatsächlichen Photonenenergie auf etwa +20 meV bestimmt werden.

Damit ist auch die maximal mögliche kinetische Energie eines Elektrons bei der Einfachionisation des Wasserstoffmoleküls nach Gleichung (2.43) bekannt, zudem werden im Experiment alle entstandenen Reaktionsprodukte nachgewiesen und ihre Impulse und Energien bestimmt. Durch geeignetes Anpassen der zur Verfügung stehenden Kalibrationsfaktoren kann hier nicht nur die elektrische Feldstärke bestimmt, sondern zeitgleich auch eine Kalibration der Teilchenimpulse erreicht werden<sup>5</sup>.

#### 4.2.4 Kalibrierung des magnetischen Feldes

Neben der elektrischen muss auch die magnetische Feldstärke sehr genau bekannt sein, hängt doch die Rekonstruktion der Elektronenimpulse maßgeblich davon ab. Es werden auch hier Kalibrationsmessungen durchgeführt, um das anliegende Feld genau zu bestimmen. Das magnetische Feld wird dabei konstant gehalten, das elektrische Feld im Spektrometer jedoch mehrfach variiert. Ziel ist hier, durch Änderung der Flugzeit der Elektronen die Lage und

<sup>5</sup>In aller Regel kann davon ausgegangen werden, dass die zwei Impulskomponenten eines nachgewiesenen Teilchens parallel zur Detektorebene relativ zueinander nahezu korrekt bestimmt werden. Die Impulskomponente entlang der Spektrometerachse (z-Komponente) ist hingegen im Verhältnis dazu unbestimmt, da die Art und Weise ihrer Rekonstruktion auf anderen Größen basiert (siehe Tabelle 4.1). Hier muss durch manuelle Anpassung der Kalibrationsfaktoren (v. a. elektrische Feldstärke und Flugzeitnullpunkt) sicher gestellt werden, dass alle drei Impulskomponenten untereinander korrekt abgestimmt sind. Die adäquate Vorgehensweise beschreibt der folgende Abschnitt "Kalibrierung der Impulse"

den zeitlichen Abstand der Knoten in deren Orts-Flugzeit-Verteilung zu bestimmen. Mit Gleichung (4.20) kann dann aus dem zeitlichen Abstand zweier Knoten in der Verteilung die Stärke des magnetischen Feldes bestimmt werden, im Fall der Hochenergiemessung betrug sie  $B = 35,5 \text{ Gs}$ , bei der Niederenergiemessung wurde kein Magnetfeld verwendet.

Ferner muss im Rahmen der Kalibrationsmessung sichergestellt werden, dass magnetische und elektrische Felder zueinander passend gewählt sind und somit die erwartete Elektronen-Flugzeitverteilung versetzt zwischen den Knoten liegt. Die übliche Herangehensweise ist hier die Aufnahme eines so genannten *Wiggle*-Spektrums. Aufgetragen wird bei diesem Kalibrationsspektrum der Radius des Auftreffortes der Elektronen  $\sqrt{x^2 + y^2}$  gegen deren Flugzeit *TOF*. Abbildung 4.6 zeigt ein solches Spektrum.

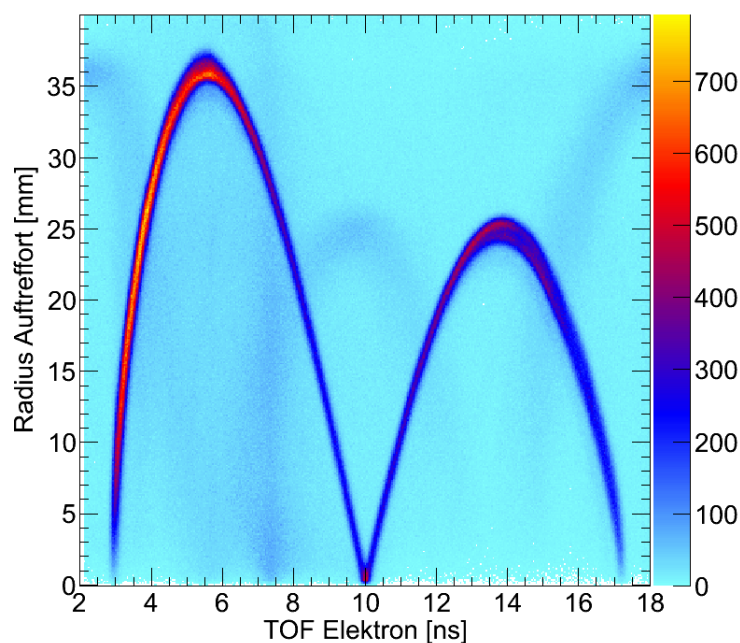


Abbildung 4.6: Kalibrationsspektrum zur Bestimmung der magnetischen Feldstärke bei der Hochenergiemessung. Aufgetragen ist die Elektronen-Flugzeit TOF gegen den Radius des Auftreffortes auf dem Detektor (*Wiggle*-Spektrum).

Wie schon in Abschnitt "Bewegung im magnetischen Feld" erwähnt, geht in einem Knoten jegliche Information über den Anfangsimpuls der Elektronen verloren. Liegt die Flugzeitverteilung wie in Abbildung 4.6 asymmetrisch zwischen den Knoten, können die Nullstellen durch horizontales Spiegeln ausgeglichen und für alle Flugzeiten die Startimpulse

rekonstruiert werden. Oft wird aber auch versucht, die Felder direkt so zu wählen, dass die Flugzeitverteilung vollständig zwischen zwei Knoten passt.

### 4.2.5 Kalibrierung der Impulse

Um die Fehler bei der Impulsberechnung weiter zu minimieren, werden die dreidimensionalen Impulsverteilungen in zweidimensionalen Projektionen betrachtet. Bei nahezu jeder Messung gibt es zumindest einen Reaktionskanal, der eine isotrope, kugelsymmetrische Ionen- und Elektronen-Impulsverteilung erzeugt. Im vorliegenden Fall ist dies die Doppelionisation mit anschließender Dissoziation des Wasserstoffmoleküls. Die Projektionen zeigen dann kreisrunde Strukturen, wie in Abbildung 4.7 zu erkennen ist.

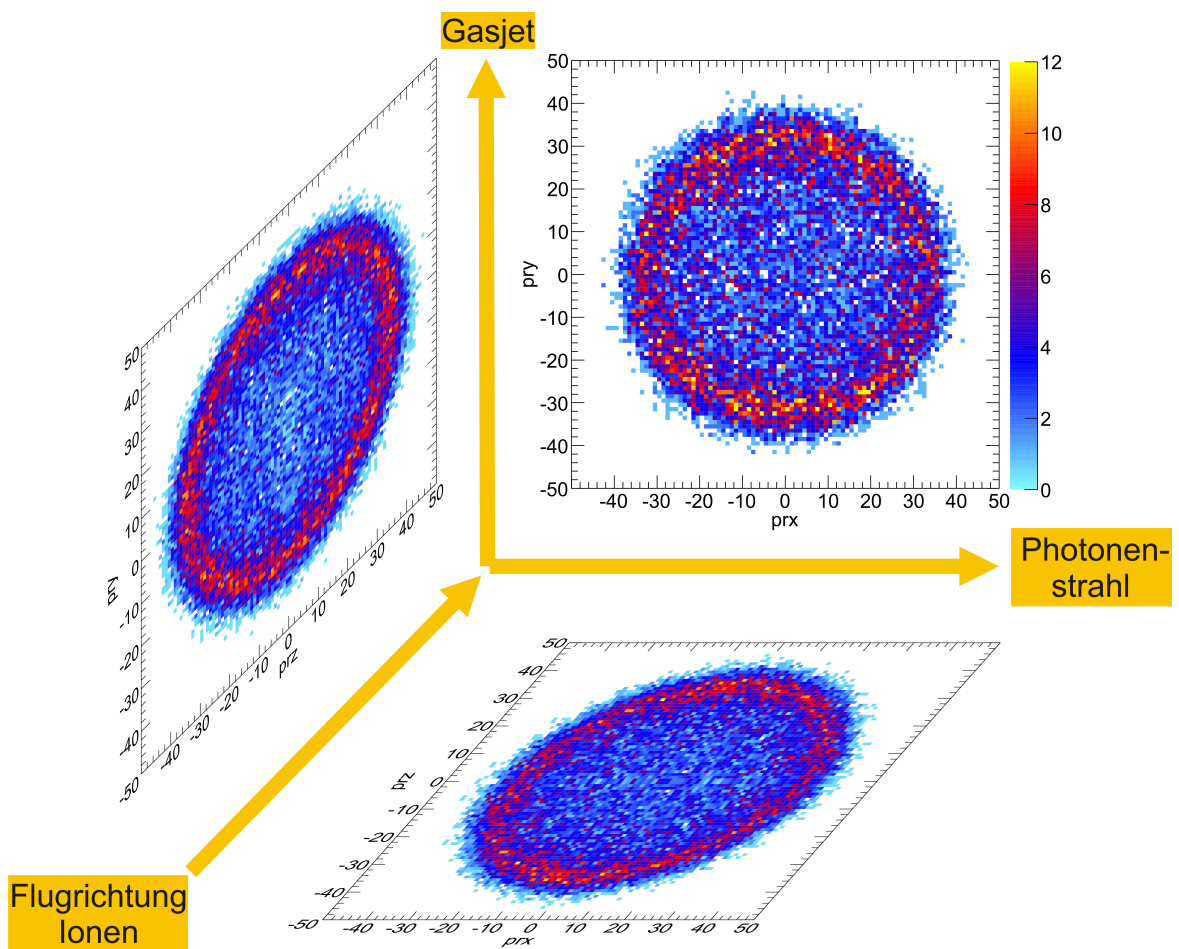


Abbildung 4.7: Projektionen der dreidimensionalen Ionen-Impulsverteilung; die Spektren zeigen xy- (hinten), xz- (unten) und zy-Ebene (links). Deutlich zu erkennen die kreisrunden Strukturen in allen drei Ebenen. Ursache hierfür ist der isotrope Aufbruch des  $\text{H}_2$ -Moleküls in zwei Protonen.

Diese Impulsverteilung, beziehungsweise ihre drei zweidimensionalen Projektionen, sind äußerst sensitiv auf Fehler in der Impulsberechnung (siehe Tabelle 4.1). Deformationen der Kugelform deuten darauf hin, dass die einzelnen Koordinaten untereinander nicht im richtigen Verhältnis stehen. Anhand von Projektionen auf die Koordinatenachsen können für alle drei Dimensionen die Reaktionsnullpunkte feinjustiert werden.

Ist die z-Richtung der Teilchenimpulse hiervon betroffen, so liegt bei korrekt bestimmten elektrischen Feld üblicherweise ein Fehler bei der Bestimmung der Elektronen-Flugzeit, genauer des Flugzeitnullpunktes  $t_0$  (Gleichungen (4.4)), vor. Dieser pflanzt sich auch in die Berechnung der z-Impulskomponenten von Elektronen und Ionen fort. Die Impulse in der xy-Ebene bedürfen gewöhnlich ebenfalls einer Kalibrierung. Ursächlich ist hierfür meist, dass die Länge der Anodendrähte nicht beliebig genau bekannt ist. Mit dem Wissen, dass die entsprechende Projektion der Impulsverteilung einwandfrei rund sein muss, wird eine der beiden Impulskomponenten durch einen multiplikativen Parameter (Kalibrationsfaktoren  $c_x, c_y$  in Gleichung (4.17)) gegenüber der anderen gestreckt oder gestaucht. Derartige Deformationen der Impulsverteilung fallen in der Regel nur sehr gering aus, weshalb es mit bloßem Auge Schwierigkeiten bereitet, die Abweichungen zu erkennen. Aus diesem Grund werden oft neue Histogramme definiert, um die Kalibrationsfaktoren leichter anpassen zu können. So wird zum Abgleich der Impulse parallel zur Detektorebene der Betrag des Gesamtimpulses in Abhängigkeit des Winkels  $\phi$  aufgetragen. Dabei ist  $\phi$  der in der Detektorebene umlaufende Azimutwinkel und definiert als

$$\phi = \arctan\left(\frac{p_x}{p_y}\right). \quad (4.32)$$

Ist nun die Projektion der Impulskugel auf die Detektorebene perfekt rund, so zeigt das entsprechende Histogramm ( $|\vec{p}|$  in Abhängigkeit von  $\phi$ ) eine gerade Linie. Eine bauchig verlaufende Linie deutet auf Fehler bei der Bestimmung von Ortsnullpunkten und/ oder Kalibrationsfaktoren hin. Das zweite wichtige Histogramm bei der Impulskalibrierung zeigt den Betrag des Gesamtimpulses in Abhängigkeit vom Kosinus des Polarwinkels  $\theta$ , wobei hierfür gilt

$$\cos(\theta) = \frac{p_x}{p}. \quad (4.33)$$

Auch hier ist es das Ziel, eine gerade Linie zu erzeugen. Der zu kalibrierende Parameter ist hier der Flugzeitnullpunkt  $t_0$ , außerdem kann das elektrische Feld  $E$  feinjustiert werden.

Mit diesen beiden Spektren lässt sich sowohl für den Ionen-, als auch für den elektronenseitigen Spektrometerarm sicherstellen, dass alle Impulskomponenten untereinander im richtigen Verhältnis stehen. Mit Beendigung dieser Schritte sind alle wichtigen Kalibrierungen abgeschlossen, es kann nun damit begonnen werden, die Daten im eigentlichen Sinne auszuwerten.



# Kapitel 5

## Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Dissoziative Photoionisation bei schwelennahen Energien

Die Grundidee der Niederenergiemessung und die zu untersuchende "Rückwirkung des Photoelektrons" [SK14] wurde bereits im gleichnamigen Abschnitt in Kapitel 2 umrissen. Auch die dazu ausgearbeitete "Experimentelle Realisierung Niederenergiemessung" wurde bereits vorgestellt, soll aber an dieser Stelle mit Rücksicht auf einen guten Lesefluss nochmals umrissen werden:

An der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II wurden in einem Überschallgasstrahl präparierte Wasserstoffmoleküle mit linear polarisierten Photonen der Energien 19,1 eV, 20,1 eV bzw. 21,1 eV gekreuzt. Mit der zur Verfügung stehenden Energie ist die einzig mögliche Reaktion eine Einfachionisation des Moleküls. Im nicht-dissoziierenden Kanal (Gleichung (2.43)) stehen dem Photoelektron und dem  $\text{H}_2^+$ -Ion nach der Reaktion in der Summe maximal 3,65 eV bis 5,65 eV an kinetischer Energie zur Verfügung. Bricht die molekulare Bindung auf und das Molekül dissoziiert (Gleichung 2.44), so verbleiben 1 eV, 2 eV oder 3 eV als Summenenergie der drei Reaktionsfragmente. Abbildung 5.1 visualisiert die im Experiment angestoßenen Reaktionen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit der dem System zugeführten Energie innerhalb des Franck-Condon-Bereichs ausschließlich der Zustand  $1s\sigma_g$  bevölkert werden kann.

#### Kontrollspektren

Im vorausgegangenen Kapitel "Datenanalyse" wurde beschrieben, wie aus den aufgenommenen Rohdaten die Impulse aller (geladenen) Reaktionsfragmente rekonstruiert und kalibriert werden können. Doch bevor auf Basis der durch die Messung gewonnenen Informationen

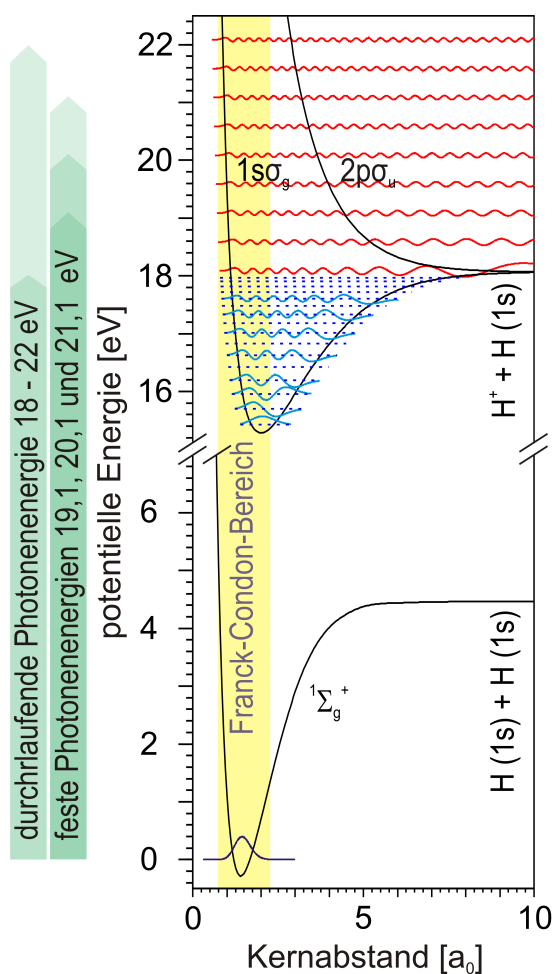


Abbildung 5.1: Visualisierung der Konzeption der Niederenergiemessung: Wasserstoffmoleküle werden mit Photonen von 19,1, 20,1 und 21,1 eV ionisiert (grüne Pfeile). Bei derart niedrigen Photonenenergien ist innerhalb des Franck-Condon-Bereichs (gelb) nur der Zustand  $1s\sigma_g$  zu erreichen, welcher im Dissoziationslimit in ein Wasserstoffatom und ein Proton übergeht. In einer Variante der Messung wurde die Photonenenergie kontinuierlich zwischen 18 und 22 eV variiert. Die Grafik wurde verändert übernommen aus [WAW<sup>+</sup>16].



belastbare Aussagen getroffen werden können, sind weitere Punkte zu überprüfen. So ist es unumgänglich, die Orientierung der beiden Detektoren im Raum zu kennen und im Hinblick auf einheitliche Abbildungseigenschaften zu optimieren. Gemeint ist hier, dass alle Raumrichtungen des laborfesten Koordinatensystems in den Messdaten korrekt wiedergegeben werden müssen.<sup>1</sup> Abweichungen können beispielsweise durch eine fehlerhafte Verkabelung der Ausleseelektronik entstehen. Auch die korrekte relative Orientierung der beiden Detektoren zueinander, sowohl eine Drehung um die Spektrometerachse als auch eine Spiegelung in z-Richtung (Draufsicht oder Durchsicht) betreffend, muss überprüft werden. Gerade die Untersuchung von Emissionswinkelverteilungen der Reaktionsfragmente ist erwartungsgemäß äußerst sensitiv auf systematische Fehler dieser Art, insbesondere dann, wenn wie im vorliegenden Fall das Auftreten von Asymmetrien in ebendiesen nachgewiesen werden soll.

Betrachtet man zu diesem Zweck den Ionendetektor, so können dort unter geeigneten experimentellen Bedingungen aus dem Restgas stammende Ionen nachgewiesen werden, welche außerhalb der Reaktionszone in Wechselwirkungen mit dem durch die Kammer propagierenden Photonenstrahl entstanden sind. Diese Ionen erscheinen als eine lineare Struktur auf dem Detektor, welche bei korrekter Orientierung des Ionendetektors entlang der x-Achse liegt (siehe Abbildung 5.2). Diese Struktur wird als *Restgaslinie* bezeichnet. Auch die korrekte Orientierung der y-Koordinatenrichtung kann an diesem Histogramm überprüft werden. Die aus der Überschallexpansion des Gases stammenden Impulse sorgen dafür, dass in der Reaktionszone entstandenen Ionen im Vergleich zur Restgaslinie bei größeren y-Impulsen<sup>2</sup> nachgewiesen werden.

---

<sup>1</sup>Die Ausbreitungsrichtung des Photonenstrahls muss also der x-, die des Überschallgasstrahls der y- und die Flugrichtung der Ionen im Spektrometer der z-Koordinatenachse entsprechen.

<sup>2</sup>dies entspricht auch im Ortsraum größeren y-Werten (siehe Gleichung (4.17))

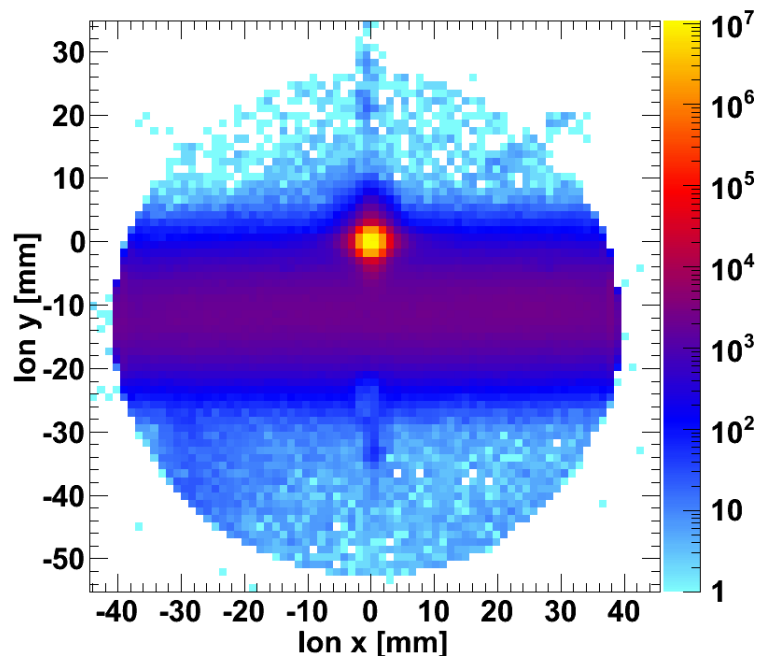


Abbildung 5.2: Auftrefforte der  $\text{H}_2^+$ -Ionen auf dem Detektor für die 19,1 eV-Messung. Neben der Region sehr hoher Intensität im Nullpunkt des Spektrums - hier landen die in der Reaktionszone entstandenen  $\text{H}_2^+$ -Ionen - ist weiterhin eine lineare Struktur parallel zur x-Achse zu erkennen. Diese *Restgaslinie* beinhaltet Ereignisse, bei denen warmes  $\text{H}_2$ -Restgas durch den die Kammer durchquerenden Photonenstrahl ionisiert wird. Das Detektorbild gibt die Photonenstrahlrichtung (x-Achse) und die Jetausbreitungsrichtung (positive y-Richtung relativ zur Restgaslinie) korrekt wieder.

Der Polarisationsvektor von elektromagnetischer Strahlung steht senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung und liegt an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in der Speicherringebene. Im laborfesten Koordinatensystem entspricht das der y-Achse. Im Kapitel "Materie und Licht - Photoionisation" wurde festgestellt, dass für einen Anfangszustand mit Drehimpuls  $l = 0$  und linearer Polarisation des einfallenden Photons der Emmisionswinkel des Photoelektrons eine entlang des Polarisationsvektors liegende  $\cos^2$ -Verteilung beschreibt (siehe Gleichung (2.37)). Abbildung 5.3 zeigt die zu erwartende Struktur, beispielhaft für die Elektronenemission in der 19,1 eV-Messung. Im vorliegenden Fall bildet also auch der Elektronendetektor korrekt ab.

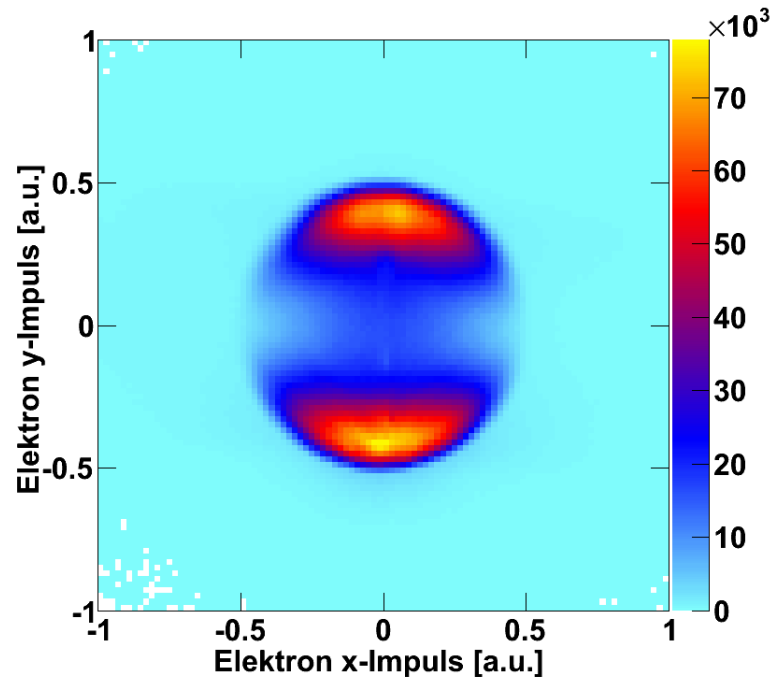


Abbildung 5.3: Elektronenimpulse in der  $xy$ -Ebene für den nicht-dissoziierenden Kanal bei 19,1 eV Photonenenergie: Die Elektronen werden in Form einer  $\cos^2$ -Verteilung emittiert (siehe Gleichung (2.37)), welche korrekterweise entlang der  $y$ -Koordinatenachse liegt.

Unter Ausnutzung der zwischen Elektron und  $H_2^+$ -Ion geltenden Impulserhaltung für den nicht-dissoziierenden Kanal kann abschließend überprüft werden, ob beide Detektoren relativ zueinander korrekt abbilden. Durch die Montage der (hexagonalen) Detektoren auf durchgängigen Haltestangen muss dabei im Wesentlichen sichergestellt werden, dass die beiden Ortsraumverteilungen nicht um Vielfache von  $60^\circ$  gegeneinander verdreht wiedergegeben werden. Dazu werden komponentenweise die Impulse von  $H_2^+$ -Ion und Elektron gegeneinander aufgetragen. Bei korrekter Abbildung zeigen die Spektren lineare Strukturen der Steigung -1.

### Besonderheiten in der Datenanalyse

Der von Serov und Kheifets prognostizierte Effekt liegt in der Größenordnung einiger Prozent (siehe auch Abbildung 2.22). Um diesen mit Hilfe der Daten der Niederenergiemessung bestätigen oder gegebenenfalls auch widerlegen zu können, müssen höchste Anforderungen an die Präzision der Messdaten gestellt werden. So wird in den Daten der zwar geringe, aber

in diesem speziellen Fall nicht vernachlässigbare Rückstoß des Photoelektrons auf das noch nicht dissoziierte Molekülion korrigiert. Wie beispielsweise in [HE03] wird deshalb, wenn nicht anders angegeben, der Impuls des Protons im Schwerpunktsystem  $\vec{p}_{Ion}^{SP}$  betrachtet, welcher dem um den halben Elektronenimpuls verminderten Protonenimpuls im Laborsystem entspricht, gemäß

$$\vec{p}_{Ion}^{SP} = \vec{p}_{Ion}^{Lab} - \frac{1}{2} \vec{p}_e^{Lab}. \quad (5.1)$$

Generell erreichen Spektrometer wie das für die Messungen in dieser Arbeit verwendete eine konstante Impulsauflösung für beide Spektrometerarme. Daraus resultiert unmittelbar ein linear abfallendes Auflösungsvermögen der Teilchenenergie - der Fehler bei der Bestimmung der Energie ist also für kleine Teilchenenergien am geringsten. Dieser Umstand wird in der Analyse ausgenutzt, indem die Energie der ionischen Fragmente KER berechnet wird gemäß der Formel

$$KER = \left( \frac{KER_m - E_m}{KER_m + E_m} + 1 \right) \left( \frac{E_\gamma - E_{diss}}{2} \right). \quad (5.2)$$

Dabei ist  $KER_m$  der aus den Relativimpulsen der beiden Wasserstoffatome rekonstruierte KER (siehe Gleichung (2.40)), ebenso ist  $E_m$  die im Experiment bestimmte Elektronenenergie, also jeweils die unkorrigierten Messwerte.  $E_\gamma$  bezeichnet die Photonen- und  $E_{diss}$  die Dissoziationsschwellenenergie. Es ist leicht einsichtig, dass in dieser Formel immer der jeweils kleinere Beitrag -  $KER_m$  oder  $E_e$  - ausschlaggebend ist, so dass der systematische Fehler möglichst klein gehalten wird.

### Verifizierung des Experimentverlaufs

Im Zuge der Analyse der Daten nach der Messung gilt es dann, einen wunschgemäßen, d. h. den Vorüberlegungen entsprechenden Ablauf des Experiments zu verifizieren. Dazu eignen sich die aus den gemessenen Daten erzeugten elektronischen Energieverteilungen beider Reaktionskanäle (Abbildung 5.4). Während die Elektronenenergie für den dissoziierenden Kanal ein scharfes Maximum bei 1 eV besitzt und darüber abrupt abfällt, erstreckt sich die Verteilung für den nicht-dissoziierenden Kanal über einen weiten Bereich zwischen rund 1 und knapp 5 eV. Man erkennt die Signatur verschiedener vibronisch angeregter Zustände des  $H_2^+$ -Molekülions in Form zahlreicher scharfer Maxima.

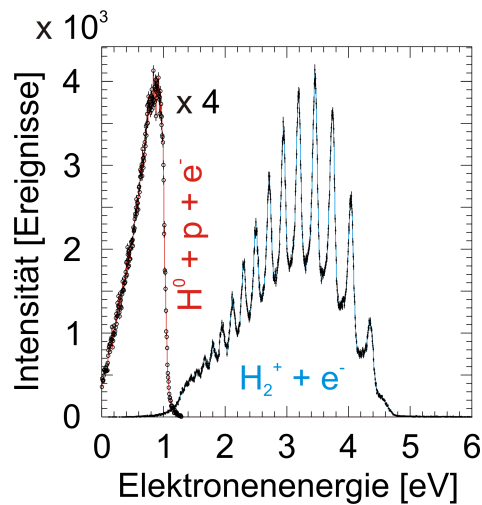


Abbildung 5.4: Gemessene Elektronenenergieverteilungen für beide Reaktionskanäle der Niederenergiemessung, hier exemplarisch für 19,1 eV Photonenenergie: Während der dissoziierende Kanal ein Maximum bei etwa 1 eV besitzt und danach abrupt abfällt (rote Linie, für bessere Ablesbarkeit hier vierfach vergrößert dargestellt), findet sich in der Energieverteilung des nicht-dissoziierenden Kanals die Signatur verschiedener vibronisch angeregter Zustände des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions in Form zahlreicher Maxima (blaue Linie). Die Grafik wurde leicht abgeändert aus [WAW<sup>+</sup>16] übernommen.

Das Hauptaugenmerk der Messung liegt auf der Analyse des dissoziierenden Kanals, da hier die von Serov und Kheifets prognostizierte Asymmetrie nachgewiesen werden soll [SK14]. Hierfür zeigt die Summe aus elektronischer und ionischer Energie (also dem KER) die Aufteilung der dem System zur Verfügung gestellten Energie auf die Reaktionsfragmente noch anschaulicher und bestätigt so, dass die Messungen entsprechend der Konzeption des Experiments abgelaufenen sind (Abbildung 5.5).

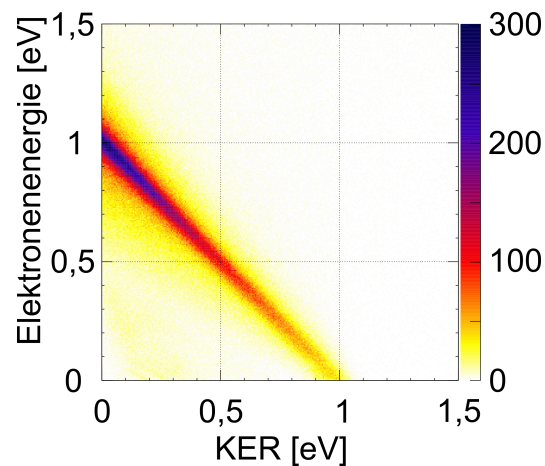


Abbildung 5.5: Gemessene Verteilung der kinetischen Energie aller Reaktionsfragmente bei der dissoziativen Photoionisation von Wasserstoffmolekülen, hier im Beispiel mit 19,1 eV Photonenenergie. Diese Konstellation entspricht einem Energieüberschuss von 1 eV, was sich in der diagonalen Struktur im Spektrum manifestiert. Die Abbildung entstammt in abgewandelter Form [WAW<sup>+</sup>16].

### Präsentation und Diskussion der Daten

Die Wasserstoffmoleküle sind im Überschallgasjet vollkommen willkürlich orientiert. Eine Asymmetrie in der Emissionswinkelverteilung kann daher nur im molekülfesten Koordinatensystem sichtbar gemacht werden. Hier ist der Emissionswinkel  $\theta$  des Elektrons definiert über das Skalarprodukt aus Elektronenimpuls und der Molekülsachse, gegeben durch den Protonenimpuls im Schwerpunktsystem  $\vec{p}_{Ion}^{SP}$  (siehe auch Abbildung 5.6). Es gilt also

$$\theta = \arccos \frac{\vec{p}_e \cdot \vec{p}_{Ion}^{SP}}{p_e \cdot p_{Ion}^{SP}}. \quad (5.3)$$

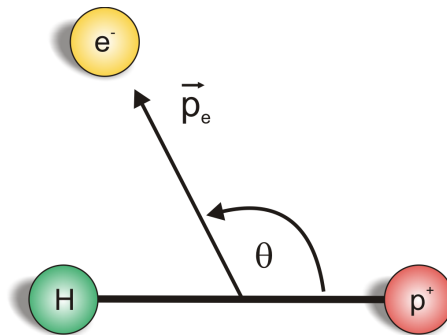


Abbildung 5.6: Elektronen-Emissionswinkel  $\theta$  im molekülfesten Koordinatensystem, eingeschlossen vom Elektronenimpuls  $\vec{p}_e$  und der Molekülachse.

Durch diese Wahl des Koordinatensystems wird außerdem über alle möglichen Stellungen des Polarisationsvektors gemittelt, so dass seine Ausrichtung keinerlei Einfluss auf die Winkelverteilung ausübt. Abbildung 5.7 zeigt die Emissionswinkelverteilung für die drei Photonenenergien 19,1, 20,1 und 21,1 eV. In der gewählten Darstellungsform liegt die Molekülachse parallel zur x-Achse mit der Emissionsrichtung des Protons in Richtung positiver x-Werte. Der KER wurde in verschiedenen Intervallen festgehalten, hier exemplarisch gezeigt für 0 bis 0,1 eV respektive 0,4 bis 0,6 eV. Aufgrund der festen Energie der eingestrahlten Photonen ist damit auch die Elektronenenergie fixiert. Zur Verbesserung der optischen Wahrnehmung der Asymmetrie der Verteilung wurde im Winkelintervall von  $90^\circ$  bis  $270^\circ$  eine Funktion der Form  $a + b \cos^2(\theta)$  an die Datenpunkte angepasst. Es ist deutlich zu erkennen, wie diese im übrigen Winkelbereich von den Datenpunkten abweicht. Bildlich gesprochen wird das gebunden verbleibende Elektron bei der Dissoziation des  $H_2$  an demjenigen Proton lokalisiert, welches der ursprünglichen Emissionsrichtung des Photoelektrons gegenüberliegt. Der Effekt ist umso größer, je weniger Energie dem Photoelektron zufällt (vgl. hier insbesondere die untere Reihe in Abbildung 5.7).

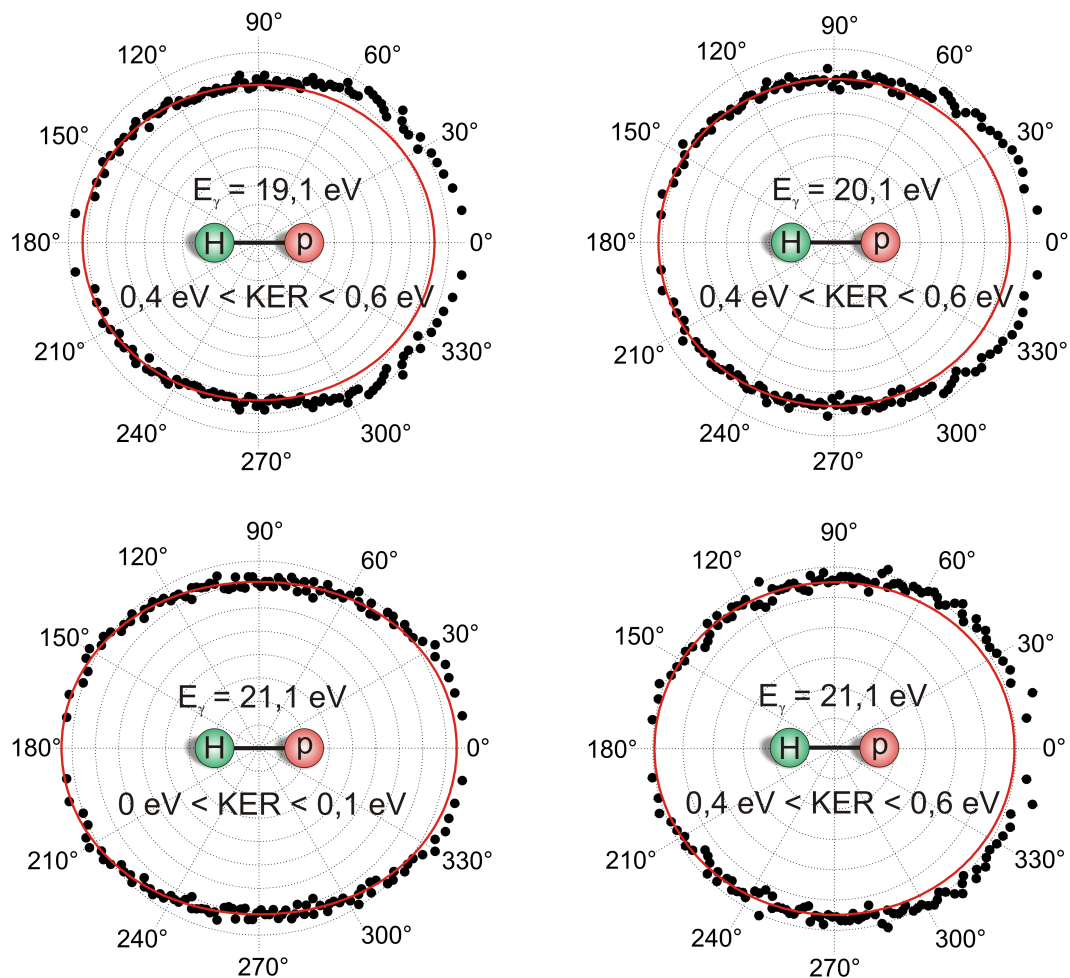


Abbildung 5.7: Winkelverteilung des Elektronen-Emissionswinkels  $\theta$  im molekülfesten Koordinatensystem für Photonenenergien von 19,1 eV (links oben), 20,1 eV (rechts oben) und 21,1 eV (unten) sowie für KER-Intervalle von 0 - 0,1 bzw. 0,4 - 0,6 eV. Die Molekülorientierung wird wie abgebildet festgehalten. In rot: Im Intervall  $[90^\circ, 270^\circ]$  (linker Halbkreis) an die Daten angepasste Fitfunktion der Form  $a + b \cos^2(\theta)$ . Datenpunkte und Fitfunktion wurden zur besseren optischen Wahrnehmung an der horizontalen Achse gespiegelt. Die deutlich erkennbare Abweichung der Datenpunkte von der Fitfunktion im Intervall  $[270^\circ, 90^\circ]$  (rechter Halbkreis) belegt eine asymmetrische Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen. Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbolgröße. Die Grafik entstammt in ähnlicher Form [WAW<sup>+</sup>16].

Hält man den Emissionswinkel  $\theta$  in einem bestimmten Intervall fest, können aus den Daten beispielsweise genau diejenigen Ereignisse extrahiert werden, in denen Photoelektron und Proton in dieselbe oder aber in entgegengesetzte Hemisphären emittiert wurden. Im



vorliegenden Fall geschah dies, und zwar mit den Bedingungen  $\theta < 45^\circ$  - Elektron und Proton fliegen in dieselbe Richtung - und  $\theta > 135^\circ$  - beide starten in entgegengesetzte Richtungen. Um die beobachtete nicht-isotrope Emission noch anschaulicher darzustellen und eine Vergleichbarkeit mit den Vorhersagen von Serov und Kheifets zu erreichen, definiert man in Anlehnung daran den Asymmetrieparameter  $\delta$ . Für diesen gilt

$$\delta = \frac{n_p - n_H}{n_p + n_H}. \quad (5.4)$$

$n_p$  steht dabei für die Anzahl an Ereignissen, in denen beim Aufbruch der molekularen Bindung das Proton in diejenige Richtung davonfliegt, in die vorher schon das Photoelektron ausgesandt wurde. Umgekehrt gibt  $n_H$  an, wie oft Proton und Photoelektron in entgegengesetzte Hemisphären emittiert werden.  $\delta$  entspricht also im Wesentlichen dem in [SK14] und im Abschnitt "Rückwirkung des Photoelektrons" beschriebenen Parameter  $\beta = \tilde{\beta}/E_e$ .

An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass sowohl für die Photoelektronen als auch für die Ionen die Raumwinkelakzeptanz  $4\pi$  beträgt. Damit eröffnen sich verschiedene Möglichkeiten, die gefundene Asymmetrie auf ihre Authentizität hin zu überprüfen. Im Zuge der Analyse wurde beispielsweise geprüft, ob sich die elektronische Emissionswinkelverteilung wie erwartet ändert, wenn gleichzeitig die Ausrichtung der Molekülachse in unterschiedliche Richtungen festgehalten wird. Eine besser geeignete Visualisierung dieses Verhaltens zeigt Abbildung 5.8: Hier aufgetragen ist der Asymmetrieparameter  $\delta$  für den Fall, dass das Photoelektron im laborfesten Koordinatensystem in die rechte oder die linke Hemisphäre, also mit  $p_y > 0$  bzw.  $p_y < 0$ , ausgesandt wird. Weil diese Einschränkung keinen Einfluss auf die Molekülausrichtung hat, dürfen sich diese beiden Varianten im Hinblick auf den Asymmetrieparameter nicht unterscheiden.

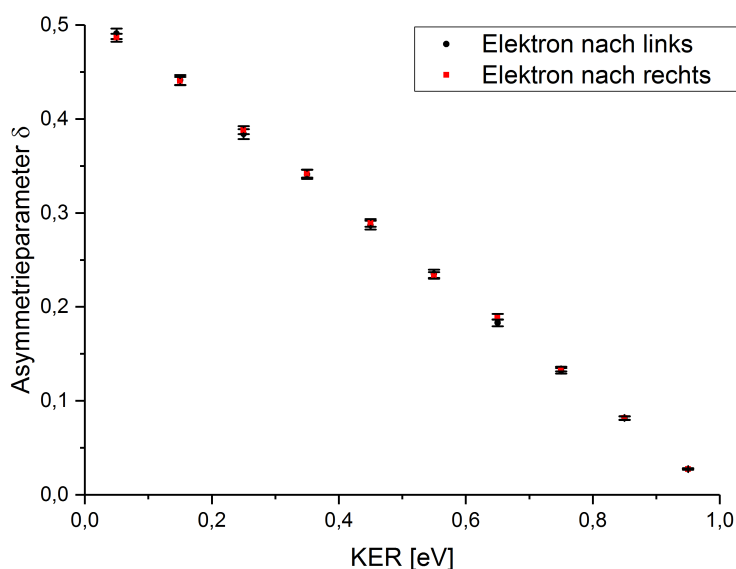


Abbildung 5.8: Vergleich des Asymmetrieparameters  $\delta$  für den Fall, dass das Photoelektron im Laborsystem in die rechte oder die linke Hemisphäre emittiert wird ( $p_y > 0$  bzw.  $p_y < 0$ ). Auf die Ausrichtung des Moleküls hat diese Bedingung keinerlei Einfluss, so dass man für beide Varianten die gleichen Werte für  $\delta$  erwartet. Die Daten erfüllen dies für den kompletten KER-Bereich (hier beispielhaft für die 19,1 eV-Messung).

In den Abbildungen 5.9 und 5.10 werden die errechneten  $\delta$ -Parameter für die drei untersuchten Photonenenergien in Abhängigkeit des KER gezeigt. Bereits in Abbildung 5.9 mit separaten Diagrammen zu den drei einzelnen Messungen fällt eine insgesamt recht gute Übereinstimmung der Datenpunkte mit der Vorhersage von Serov und Kheifets auf, vor allem bei 20,1 eV Photonenenergie. Fundierte Schlüsse lassen sich jedoch erst im direkten Vergleich aller drei Messungen und innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Theorie aus den Daten ziehen: So werden in Abbildung 5.10 global betrachtet sowohl der Verlauf als auch die Absolutwerte der Datenpunkte sehr gut von den Modellrechnungen abgebildet. Wie erwartet und bereits in [SK14] sowie dem Abschnitt über die "Rückwirkung des Photoelektrons" formuliert, tritt der Effekt umso deutlicher in Erscheinung, je kleiner die Elektronenenergie wird. Dies entspricht im Modell einer sich zunehmend langsamer vom dissoziierenden Mutterion entfernenden felderzeugenden Ladung des Elektrons.

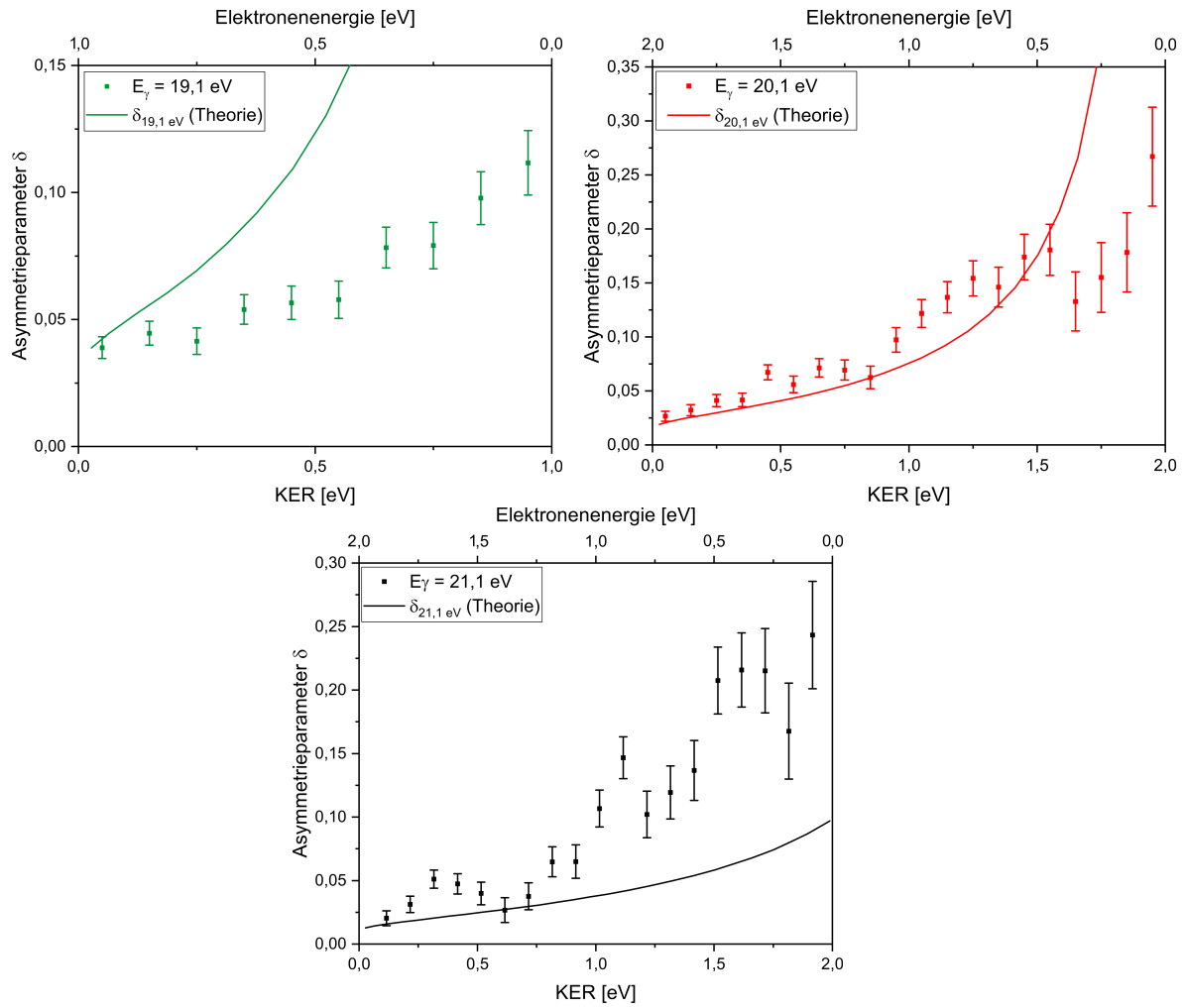


Abbildung 5.9: Gemäß Gleichung (5.4) errechnete Asymmetrieparameter  $\delta$  für 19,1 eV (grün, oben links), 20,1 eV (rot, oben rechts) und 21,1 eV Photonenenergie (schwarz, unten), jeweils in Abhängigkeit vom KER (Datenpunkte). Die durchgezogenen Linien zeigen zum Vergleich die theoretischen Vorhersagen von Serov und Kheifets für die jeweilige Photonenenergie. Durch die fixe Photonenenergie sind KER und Energie des Photoelektrons über die Energieerhaltung gekoppelt, die zweite horizontale Achse oben im Bild gibt die verfügbare Photoelektronenenergie an.

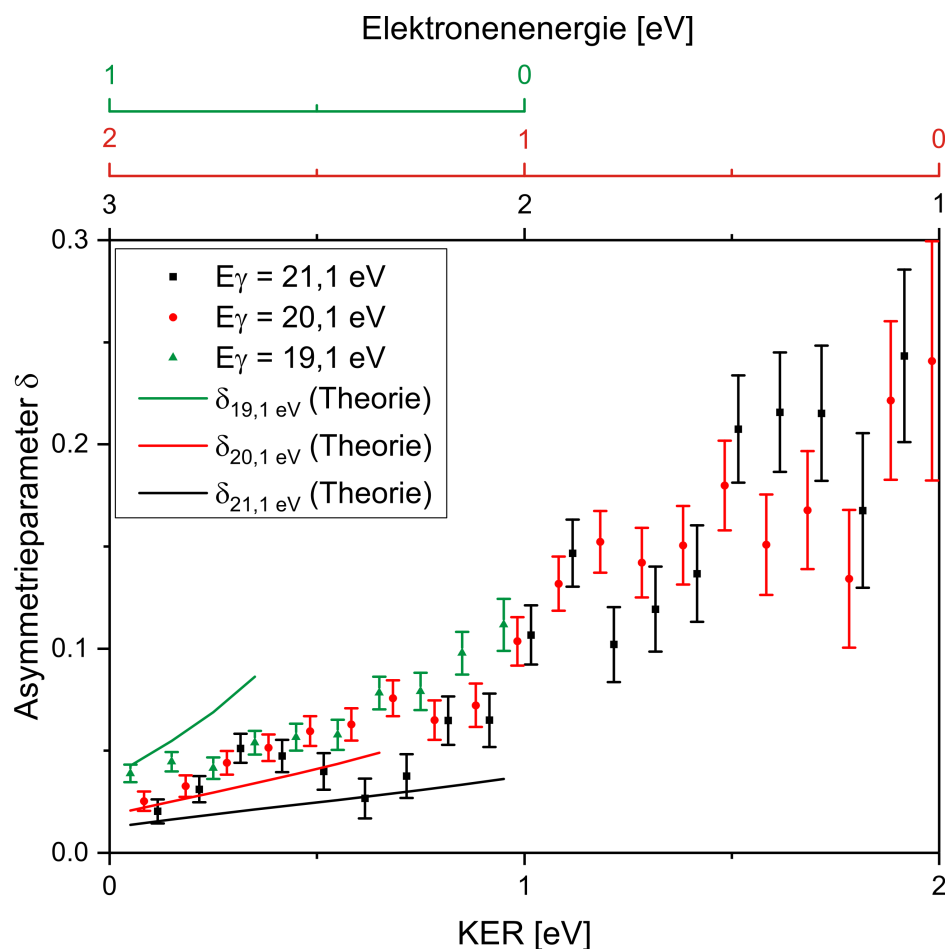


Abbildung 5.10: Errechnete Asymmetrieparameter  $\delta$  für drei verschiedene Photonenergien in Abhängigkeit des KER (Datenpunkte) im Vergleich mit den entsprechenden theoretischen Vorhersagen von Serov und Kheifets (durchgezogene Linien). Die zweite horizontale Achse oben im Bild gibt die jeweils für das Elektron verfügbare Energie an (farblich entsprechend den anderen Kurven bzw. Datenpunkten codiert). Für eine bessere Sichtbarkeit wurden die Datenpunkte für die drei Photonenergien jeweils zu versetzten KER-Werten aufgetragen. Weil die Autoren von [SK14] die Gültigkeit ihrer Rechnungen auf den Bereich  $E_e \gg KER$  einschränken, werden die Theoriekurven hier nur bis  $E_e = 2 KER$  gezeigt. Die Abbildung wurde in abgewandelter Form aus [WAW<sup>+</sup>16] entnommen.

Bei dieser Darstellungsweise bleibt allerdings offen, ob die Änderungen in der Emissionwinkelverteilung tatsächlich und ausschließlich von der Energie und somit der Geschwindigkeit des Photoelektrons abhängen. Diese ist, durch die fixe Photonenergie bedingt, über den Energieerhaltungssatz mit dem KER gekoppelt - eine Abhängigkeit vom KER kann auf diese Weise also nicht ausgeschlossen werden. In einer weiteren Messung wurde daher die Photonenergie kontinuierlich zwischen 18 und 22 eV variiert. In diesem Datensatz kann dann der Asymmetrieparameter bei festem KER und gleichzeitig variabler Elektro-

nenenergie untersucht werden. In Abbildung 5.11 sind die Asymmetrieparameter für drei verschiedene KER-Intervalle - 0 bis 0,2 eV, 0,4 bis 0,6 eV sowie 0,8 bis 1 eV - aufgetragen. Die Elektronenenergie überspannt gleichzeitig das Intervall von 0 bis 4 eV.

Serov und Kheifets sagen in ihrer Veröffentlichung einer inverse Proportionalität der Stärke der Asymmetrie von der Elektronenenergie voraus. In Übereinstimmung damit wird der Verlauf der Datenpunkte sehr gut von einer daran angepassten Hyperbelfunktion wieder- gespiegelt. Die Datenlage unterstützt also auch diesen Aspekt des von Serov und Kheifets erdachten Modells und belegt, dass das elektrische Feld des Photoelektrons am Ort des  $\text{H}_2^+$  noch stark genug ist, um die Potentialkurven der Zustände  $1s\sigma_g$  und  $2p\sigma_u$  zu koppeln.

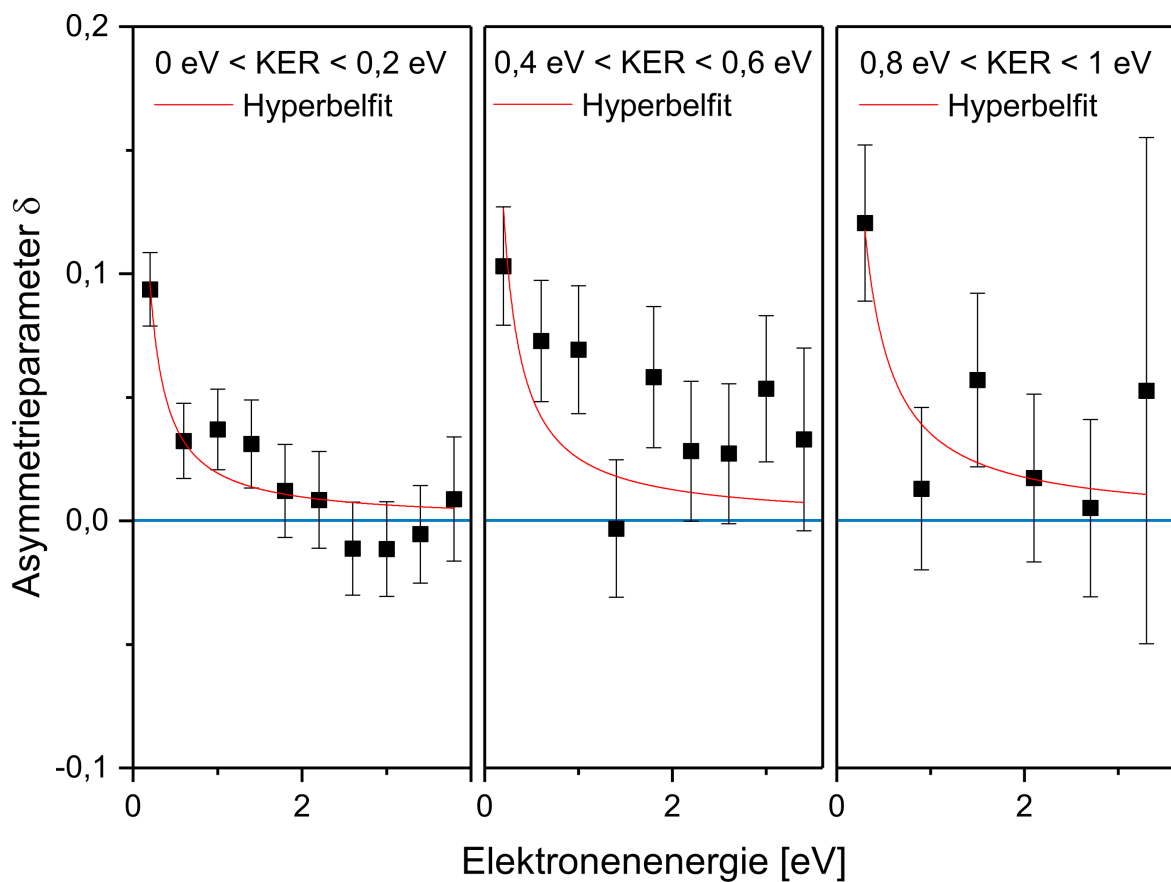


Abbildung 5.11: Asymmetrieparameter  $\delta$  in Abhängigkeit der Photoelektronenenergie für feste KER-Intervalle: Die Teilabbildungen zeigen (von links nach rechts) die Bereiche  $0 < KER < 0,2 \text{ eV}$ ,  $0,4 \text{ eV} < KER < 0,6 \text{ eV}$  sowie  $0,8 \text{ eV} < KER < 1 \text{ eV}$ . Die durchgezogene rote Linie zeigt eine an die Datenpunkte angepasste Hyperbelfunktion. Abbildung verändert übernommen aus [WAW<sup>+</sup>16].

## 5.2 Dissoziative Photoionisation bei hohen Energien

Auch bei dieser Messung wurde die Dissoziation von molekularem Wasserstoff nach einfacher Photoionisation betrachtet. Im Gegensatz zur Niederenergiemessung kam allerdings eine deutlich höhere Photonenenergie zum Einsatz: Wasserstoffmoleküle in Form eines Überschallgasstrahls wurden mit zirkular polarisierten 400 eV-Photonen der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III gekreuzt. Wie schon im Abschnitt "Experimentelle Realisierung Hochenergiemessung" ausgeführt, können dabei prinzipiell drei verschiedene Reaktionen ablaufen: Eine Einfachionisation des Moleküls, wobei letzteres entweder im Endzustand gebunden bleibt (Gleichung (2.43)) oder, wie im Fall der schon beschriebenen Niederenergiemessung, in ein Proton und ein Wasserstoffatom dissoziiert (Gleichung (2.44)). Durch die größere zur Verfügung stehende Energie kann außerdem auch eine Zweifachionisation mit anschließendem Aufbruch des Moleküls stattfinden (Gleichung (2.65)), welche im nächsten Kapitel behandelt wird.

### Verbesserung der Datenqualität

Die Ergebnisse dieser Messung können leicht verfälscht werden durch Untergrundereignisse, welche einer Einfachionisation von Wassermolekülen entstammen. Auf allen inneren Oberflächen von Vakuumapparaturen findet sich eine mehrere Lagen dicke Schicht Wassermoleküle aus der Umgebungsluft, welche im Vorfeld der Messung durch die Erzeugung eines bestmöglichen Endvakuums<sup>3</sup> in der Reaktionskammer weitestgehend, aber prinzipbedingt nicht vollständig eliminiert wurde. Die Photoionisation von H<sub>2</sub>O setzt, wie die dissoziative Photoionisation von Wasserstoffmolekülen auch, ein Proton und ein Elektron frei. Solche Untergrundereignisse können also nicht allein durch Koinzidenzbedingungen in der Analysesoftware unterdrückt werden.

Vielmehr ist es unumgänglich, den so entstandenen Anteil an unerwünschten Ereignissen korrekt abzuschätzen und diese Beiträge des Untergrundes von den weiter zu analysierenden Daten abzuziehen. Dies ist möglich, wenn die zweidimensionale Darstellung von KER und Summenenergie betrachtet wird (Abbildung 5.12): Alle „echten“ Ereignisse, also solche, bei denen ein Wasserstoffmolekül in der Reaktionszone ionisiert wurde, liegen in einem Summenenergieintervall zwischen 360 und 410 eV. Repräsentativ für alle Untergrundereignisse wird das Energieintervall zwischen 290 und 340 eV definiert: Hier liegen Ereignisse, welche aus Reaktionen des Photonenstrahls mit dem Restgas in der Kammer<sup>4</sup> hervorgingen. Solche

<sup>3</sup>erreicht wurde ein Restgasdruck im hohen  $10^{-11}$  mbar-Bereich

<sup>4</sup>dies kann sowohl diffuses Wasserstoffgas als auch beispielsweise die schon erwähnten Wassermoleküle sein

Untergrundereignisse finden entlang des kompletten Weges statt, welchen der Photonenstrahl im Vakuum zurücklegt. Weil in der Analyseroutine aber stets die Reaktionszone als Ausgangspunkt der Teilchenflugbahn zu Grunde gelegt wird, werden die zu diesen Ereignissen gehörenden Impulsvektoren nicht korrekt rekonstruiert. In der Folge sind auch die daraus errechneten Energiewerte anders, was die Untergrundereignisse von den echten Ereignissen unterscheidbar macht. Sie werden ab diesem Punkt der Auswertung in allen relevanten Darstellungen von den weiter zu analysierenden Ereignissen abgezogen.

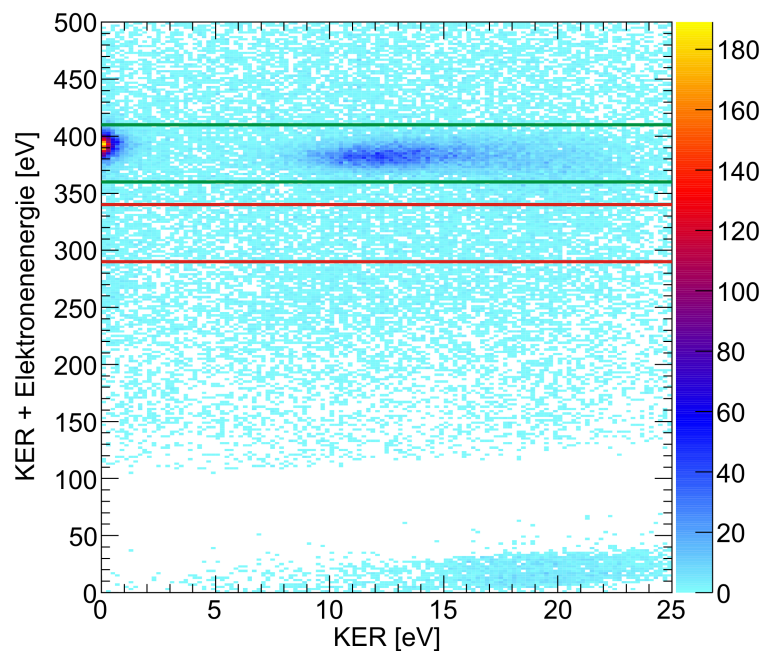


Abbildung 5.12: Der durchgeführte Untergrundabzug im zweidimensionalen KER- und Summenenergiehistogramm: Während alle relevanten Ereignisse in einem Gesamtenergieintervall zwischen 360 und 410 eV (grün umrissen) liegen, sind zwischen 290 und 340 eV (rot umrissen) keinerlei Photodissoziationsereignisse von Wasserstoffmolekülen aus der Reaktionszone zu erwarten. Dieses Energieintervall kann demzufolge als repräsentativ für den Ereignisuntergrund aus falschen Koinzidenzen gelten.

Obwohl sie die Qualität der Daten nicht im strengen Sinne verbessert, betrifft eine weitere wichtige Maßnahme die Einschränkung derjenigen Winkelintervalle, die die Impulsvektoren von Ionen und Elektronen mit der Polarisationssebene des Photons einschließen. Um eine völlige formale Konformität mit den theoretischen Berechnungen zu erreichen, wären alle Betrachtungen auf diese Ebene zu beschränken - was die Anzahl an verwertbaren Ereignissen

praktisch auf Null absinken ließe. Es gilt also, einen möglichst guten Kompromiss aus kleinen statistischen Fehlern auf der einen und einem guten Kontrast der darzustellenden Verteilungen auf der anderen Seite zu finden. Es wurden in diesem Fall nur Ereignisse weiter analysiert, bei denen die rekonstruierten Impulsvektoren von Elektronen und Ionen nicht mehr als  $20^\circ$  aus der Polarisationssebene des Lichts herausgedreht waren.

### **Abbildung einer Wellenfunktion**

Im Kapitel "Theoretische Grundlage der durchgeführten Messung" wurde die hier zu präsentierende Messung bereits eingeführt: In Zusammenarbeit mit den Physikern um Fernando Martín konnte zunächst in der Theorie gezeigt werden, dass bei der dissoziativen Photoionisation das Quadrat der Wellenfunktion des gebunden verbleibenden Elektrons unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen in der Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons abgebildet werden kann. Ziel dieser Messung ist es nun, dies auch im Experiment zu schaffen. Dazu muss das Photoelektron direkt nachgewiesen und der Zustand des zweiten, gebundenen Elektrons über die Eigenschaften des ionischen Reaktionsfragments bestimmt werden.

Abbildung 5.13 illustriert das Konzept der Messung auf eine viel anschaulichere Art und Weise, als das im oben genannten Theoriekapitel erfolgen konnte: In Teilabbildung a) wird die elektronische Ortsraum-Wellenfunktion für das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion gezeigt. Durch eine Fouriertransformation überführt man diese in die entsprechende Impuls-Wellenfunktion (Teilabbildungen b) und c), gezeigt ist das Betragsquadrat), in welcher sich die Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons direkt wiederfindet: Die Intensität entlang einer Kreislinie, deren Radius dem Impulsbetrag des Photoelektrons entspricht, steht in frappierend guter Übereinstimmung mit seiner Emissionswinkelverteilung (Teilabbildung d)). Im Umkehrschluss entspricht eine Messung der molekülfesten Photoelektronen-Emissionswinkelverteilung also tatsächlich einer direkten Abbildung des Quadrats seiner Wellenfunktion.



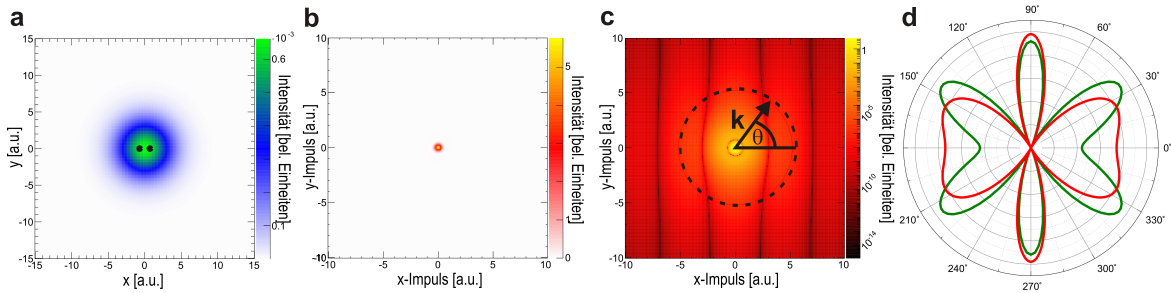


Abbildung 5.13: Idee der Abbildung der  $H_2^+$ -Wellenfunktion: Teilabbildung a) zeigt die elektronische Ortsraum-Wellenfunktion des  $H_2^+$ -Ions für  $R = 1,4 \text{ a.u.}$  Kernabstand in der Polarisations Ebene des Lichts. Die beiden schwarzen Punkte symbolisieren die Position der beiden Protonen. Abbildung b) entsteht aus a) durch eine Fourier-Transformation und zeigt somit die Elektronenimpulse in der  $xy$ -Ebene, das Betragsquadrat der Impulswellenfunktion. Dasselbe gilt für Abbildung c), wobei im Unterschied zu b) eine logarithmische Farbskala gewählt wurde. Erst in dieser Darstellungsform wird ersichtlich, dass sich die Intensität über viele Größenordnungen ändert. Es werden vertikale Knotenlinien sichtbar, die sich mit der Periodizität von  $2\pi/R$  wiederholen. Die durchbrochene Kreislinie markiert den Bereich des Impulsraums, der einem Elektron mit 380 eV kinetischer Energie (gleichbedeutend mit etwa 5,3 a.u. Impuls) entspricht.  $\theta$  ist der Emissionswinkel des Elektrons, eingeschlossen von der Molekülachse ( $x$ -Achse) und seinem Impulsvektor  $k$ . Trägt man die Intensität entlang dieser Kreislinie in einem Polarplot auf, erzeugt also die Emissionswinkelverteilung, so erhält man die in d) gezeigte rote Linie. Zum Vergleich ist eine theoretisch berechnete Emissionswinkelverteilung<sup>5</sup> von Martín et al. gezeigt (grüne Linie). Diese wurde in Anlehnung an Abbildung 5.14 und die zugehörige Erklärung im Text horizontal gespiegelt. In veränderter Form aus [WBM<sup>+</sup>17] übernommen.

In dieser und allen folgenden Abbildungen sind sowohl die theoretisch berechneten Kurven als auch die Datenpunkte stets an der horizontalen Achse gespiegelt. Der Grund hierfür ist der in diesem Energiebereich noch schwach ausgeprägte Zirkulardichroismus. Er tritt als Folge einer Streuung der auslaufenden Elektronenwelle am Molekülpotential auf und würde in der Born'schen Näherung verschwinden. Sein Auftreten in den Messdaten zeigt, dass das Born-Limit mit der in dieser Messung gewählten Photonenenergie nicht vollständig erreicht wurde. Die Spiegelung der Daten hat zum Ziel, einen Resteinfluss der Elektronenstreuung auf die Winkelverteilungen zu minimieren. Damit wird eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den theoretischen und experimentellen Daten auf der einen und den aus den Impulswellenfunktionen extrahierten Daten auf der anderen Seite hergestellt. In Abbildung 5.14 ist exemplarisch ein Vergleich einer nicht-gespiegelten mit einer gespiegelten Winkelverteilung gezeigt.

<sup>5</sup>Diese Ab initio-Berechnungen sind in der auf den Resultaten dieser Arbeit basierenden Veröffentlichung [WBM<sup>+</sup>17] beschrieben. Da sie hier nur zu Vergleichszwecken herangezogen wird, kann an dieser Stelle auf eine umfangreiche Charakterisierung verzichtet werden.

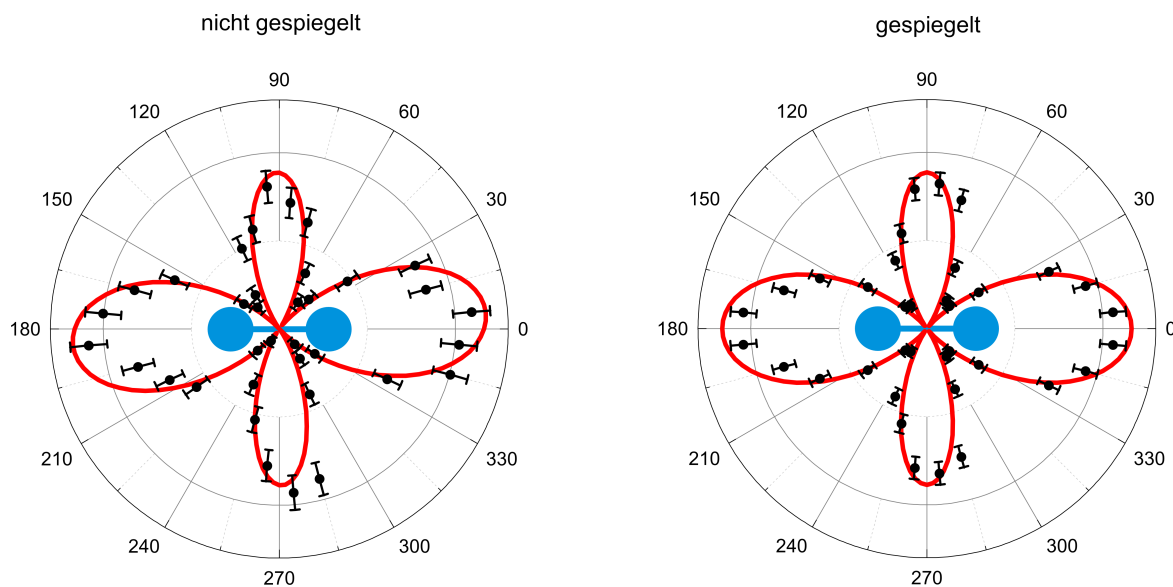


Abbildung 5.14: Exemplarischer Vergleich der nicht-gespiegelten (links) und der gespiegelten (rechts) Emissionswinkelverteilung. Gezeigt sind neben den Datenpunkten auch die theoretisch berechneten Kurven (rot), jeweils für das KER-Intervall von 0,4 bis 0,8 eV (vgl. auch Teilabbildung 5.15 l)). Der geringe in diesem Energiebereich noch vorhandene Zirkulardichroismus ist im direkten Vergleich beider Verteilungen erkennbar.

### Quantifizierung des elektronischen Zustands

Eine differenziertere Betrachtungsweise der Messidee, wie in Abbildung 5.15, Teilabbildungen a) - f) illustriert, macht dabei zunächst deutlich, wie stark sich die Wahl der zur Beschreibung des Vorgangs verwendeten Wellenfunktion auf ihr Resultat auswirkt: Auf Basis von (per Definition unkorrelierten) Hartree-Fock-Wellenfunktionen ist es gänzlich unmöglich, alle existenten Endzustände zu erfassen - das gebundene Elektron im Zustand  $2p\sigma_u$  kann von diesem Modell beispielsweise nicht modelliert werden, die Projektion der Wellenfunktion auf diesen Zustand ist exakt Null (siehe 5.15 a)). Auch sind die Verteilungen für die beiden anderen betrachteten Endzustände  $1s\sigma_g$  und  $2s\sigma_g$  identisch. Erst die Verwendung von voll-korrelierten Wellenfunktionen garantiert, dass allen Reaktionskanälen vollumfänglich Rechnung getragen wird (zweite Spalte in 5.15).

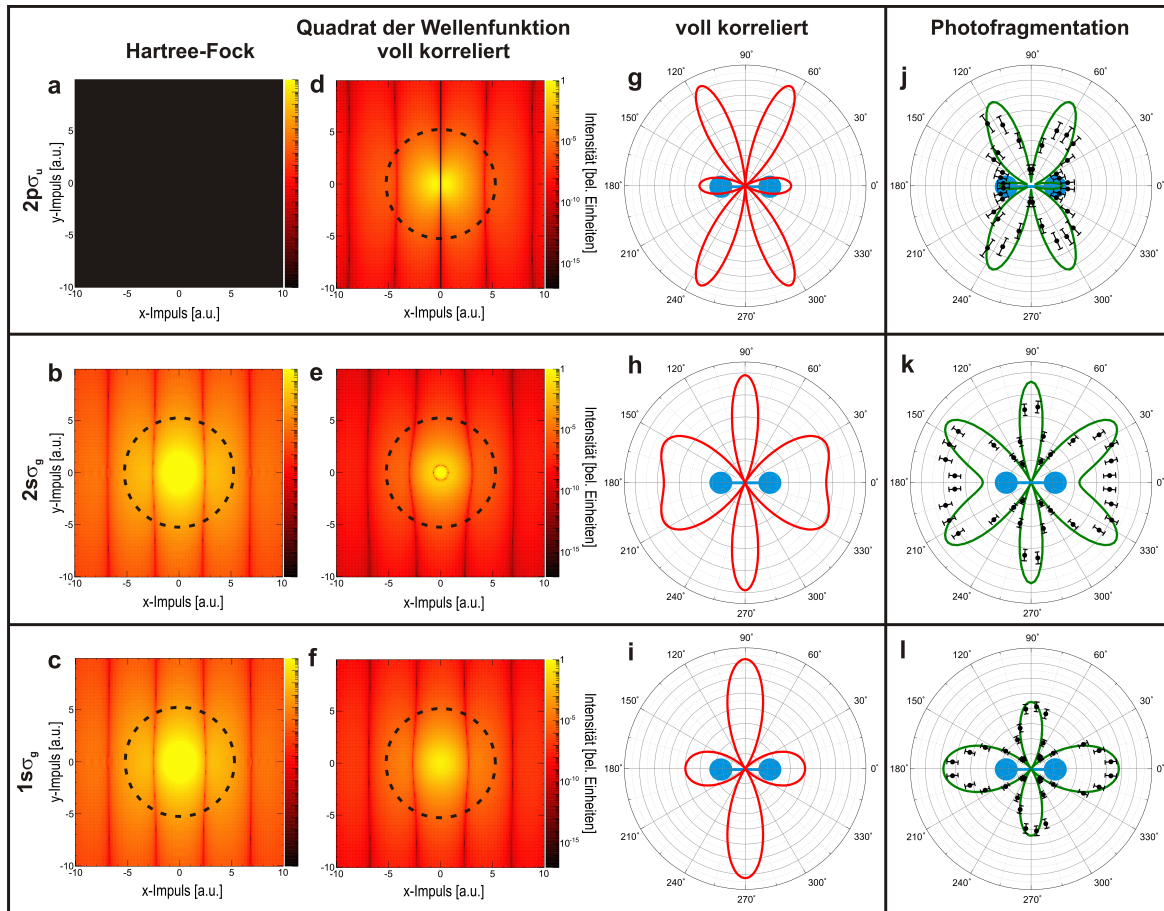


Abbildung 5.15: Teilabbildungen a) - f) zeigen das Betragsquadrat der Impulswellenfunktion des Photoelektrons bei der dissoziativen Photoionisation von  $H_2$  in der Polarisationssebene, parallel und senkrecht zur Molekülachse. Zeilenweise wird unterschieden nach den Endzuständen des gebunden verbleibenden Elektrons: In Teilabbildungen a) und d) ist dieser Zustand  $2p\sigma_u$ , bei b) und e)  $2s\sigma_g$  und bei c) und f)  $1s\sigma_g$ . Spaltenweise wird nach der zu Grunde liegenden Wellenfunktion unterteilt, Teilabbildungen a) - c) zeigen Hartree-Fock-Wellenfunktionen, d) - f) zeigen eine voll korrelierte Wellenfunktion. In allen sechs zweidimensionalen Histogrammen ist als durchbrochene Kreislinie ein Photoelektron mit 5,3 a.u. Impuls (gebundenes Elektron besetzt den Zustand  $1s\sigma_g$  oder  $2p\sigma_u$ , Teilabbildungen c), d) und f)) bzw. 5,2 a.u. (gebundenes Elektron im Zustand  $2s\sigma_g$ , Teilabbildungen b) und e)) dargestellt - entsprechend einer Ionisation des Moleküls mittels eines 400 eV Photons. Teilabbildungen g) - i) zeigen als Polarplot die Intensitätsverteilung entlang der Kreislinien in Spalte 2. Im Vergleich dazu in Teilabbildungen j) bis k) schließlich die im Experiment gemessenen (Datenpunkte) sowie theoretisch errechnete (grüne Linie) Emissionswinkelverteilungen des Photoelektrons im molekülfesten Koordinatensystem bei Photoionisation mit zirkular polarisierten 400 eV Photonen. Die experimentellen Daten und die theoretisch berechneten Kurven wurde in Anlehnung an Abbildung 5.14 und die zugehörige Erklärung im Text horizontal gespiegelt. Hierbei befindet sich das gebunden verbliebene Elektron in den spaltenweise vorgegebenen Zuständen  $2p\sigma_u$  (g)),  $2s\sigma_g$  (h)) bzw.  $1s\sigma_g$  (i)). In blau die molekulare Orientierung. Grafik leicht verändert aus [WBM<sup>+</sup>17] übernommen.

Gelingt es nun weiterhin, im selben Messprozess auch den Zustand des zweiten Elektrons koinzident abzufragen, können die Wechselwirkungen zwischen beiden und deren Auswirkungen unmittelbar sichtbar gemacht werden. Um dies leisten zu können, muss bildlich gesprochen also eine Methode gefunden werden, die jeweils gültige Spalte in Abbildung 5.15 zweifelsfrei zu bestimmen. Im Experiment geschieht das über eine Messung der kinetischen Energie der ionischen Fragmente, also dem KER. Um dies nachvollziehen zu können betrachtet man das Korrelationsdiagramm für den Prozess in Abbildung 5.16: Es wird deutlich, dass sich über eine geeignete Wahl des untersuchten KER-Intervalls die unterschiedlichen elektronischen Zustände des  $H_2^+$ -Ions und damit des zweiten, gebunden verbliebenen Elektrons eindeutig festlegen lassen (siehe hierzu insbesondere die den Teilabbildungen 5.15 d) bis f) entsprechenden schattierten Bereiche der KER-Verteilung).

Der elektronische Zustand des zweiten, gebundenen Elektrons ist somit bekannt, und es können in der Folge alle Betrachtungen dafür isoliert angestellt werden. Vergleicht man die aus den Impulsverteilungen extrahierten Emissionswinkelverteilungen in Spalte drei der Abbildung 5.15) mit den in Spalte vier gezeigten, theoretisch berechneten respektive experimentell bestimmten Verteilungen, so kann mit Rücksicht auf die Komplexität der Messidee von einer außerordentlich guten Übereinstimmung gesprochen werden. Sämtliche wesentlichen Merkmale der Verteilungen werden in allen gezeigten Fällen im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit korrekt reproduziert. Es ist somit insgesamt mehr als gerechtfertigt, von einem Gelingen des Experiments zu sprechen - eine direkte Abbildung der elektronischen Wellenfunktion ist mit dieser Messung erstmals erfolgt.

Dabei enthalten die Daten Potential für noch weiterreichende Schlüsse: Die drastischsten Veränderungen zwischen den einzelnen Winkelverteilungen manifestieren sich bei einem Vergleich von Zuständen unterschiedlicher Symmetrie: Die Impuls- und Emissionswinkelverteilungen in der ersten und zweiten Spalte in Abbildung 5.15 zeigen eine Inversion von Maxima in Minima und umgekehrt. Die Ursache hierfür wird bei der Betrachtung im Ortsraum leicht ersichtlich: Die periodische Abfolge von Minima und Maxima im Impulsraum entsteht durch die Fouriertransformation der Maxima bzw. Minima der Wellenfunktion an den beiden Kernen im Ortsraum. Die Zwei-Elektronen-Wellenfunktion für das Wasserstoffmolekül besitzt eine gerade Symmetrie (siehe dazu Abschnitt "Beschreibung nach dem LCAO-Verfahren") und somit die gleiche Phase an beiden Kernen. Das gilt, isoliert betrachtet, auch für die beiden Elektronen, bevölkern sie doch den überwiegenden Teil der Zeit beide den Zustand  $1s\sigma_g$  und besitzen somit ebenfalls die gleiche Phase an Kernen<sup>6</sup>. In Analogie zum klassischen Doppelspaltversuch entsteht dabei ein Interferenzmaximum genau zwischen

<sup>6</sup>Gleiches gilt natürlich im Prinzip für  $2s\sigma_g$

beiden Kernen bei  $p_x = 0$ , was die Teilabbildungen 5.15 e), f), h), i), k) und l) der Zustände mit gerader Symmetrie deutlich zeigen.

Betrachtet man hingegen den Zustand  $2p\sigma_u$  mit ungerader Symmetrie, so repräsentiert dieser gerade denjenigen Teil der Wellenfunktion, bei dem sich die Phase eines Elektrons beim Wechsel zwischen beiden Kernen invertiert. Es entsteht ein lokales Minimum senkrecht zur Molekülachse, was die Teilabbildungen d), g) und j) zeigen. Hierbei lohnt es sich, erneut zu erwähnen, dass dieser quantenmechanische Überlapp zwischen den Zuständen nur bei Verwendung voll korrelierter Wellenfunktionen existiert - im Hartree-Fock-Bild ist dieser exakt Null (Teilabbildung 5.15 a)).

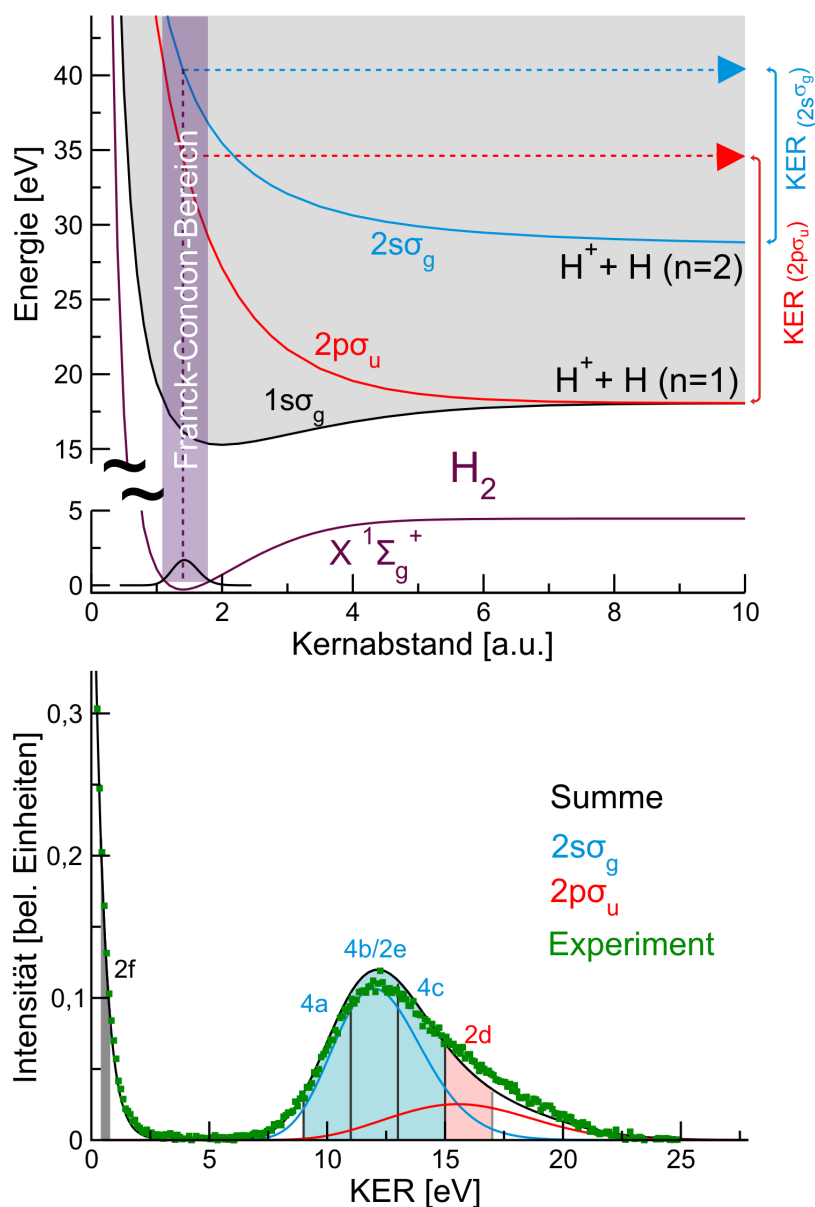


Abbildung 5.16: Oben: Korrelationsdiagramm für die dissoziative Photoionisation von  $H_2^+$ . Gezeigt ist der  $H_2$ -Grundzustand (violett) sowie die drei Zustände  $1s\sigma_g$  (schwarz),  $2p\sigma_u$  (rot) und  $2s\sigma_g$  (blau). Außerdem dargestellt ist der Franck-Condon-Bereich (violett schattiert). Die durchbrochen gezeichneten Linien veranschaulichen die Abbildung des Kernabstands des  $H_2^+$ -Moleküliions auf den in der Reaktion gemessenen KER im Rahmen der Reflection Approximation (siehe hierzu Fußnote 21). Unten: KER-Verteilung für die Ionisation von Wasserstoff mit einer Photonenenergie von 400 eV - experimentell gewonnene Daten (grüne Symbole) und theoretische Berechnungen (durchgezogene Linien). Die Theoriekurve in schwarz beinhaltet die zwölf Zustände mit den größten Photoionisations-Wirkungsquerschnitten bis zur Hauptquantenzahl  $n = 4$ . Die Hauptbeiträge neben  $1s\sigma_g$  bei sehr kleinen KER liefern  $2p\sigma_u$  (rot) und  $2s\sigma_g$  (blau), andere Beiträge sind auf der gewählten Skala nicht sichtbar. Die schattierten Bereiche visualisieren diejenigen KER-Intervalle, die in den entsprechenden Teilabbildungen 2 d) - f) bzw. 4 a) - c) ausgewählt wurden. Die Abbildung wurde minimal verändert aus [WBM<sup>+</sup>17] übernommen.

### **Einfluss des internuklearen Abstands**

Neben der eindeutigen Bestimmung des elektronischen Zustands des  $\text{H}_2^+$ -Ions ermöglicht der KER auch eine differenziertere Untersuchung eines Einflusses des Kernabstands im Molekül. Durch die Fouriertransformation ergibt sich aus dem Kernabstand  $R$  im Ortsraum eine mit  $\frac{2\pi}{R}$  periodische Struktur im Impulsraum. Es ist daher leicht nachvollziehbar, dass eine Änderung des Kernabstands im Molekül einen signifikanten Einfluss auf die Emissionswinkelverteilung respektive die elektronische Wellenfunktion haben wird. Abbildung 5.17 zeigt diese Änderungen innerhalb eines vom Franck-Condon-Bereich abgedeckten Intervalls an Kernabständen. Es werden die Betragsquadrate der voll-korrelierten Wellenfunktionen den Ergebnissen theoretischer Berechnungen sowie den gemessenen Emissionswinkelverteilungen gegenübergestellt. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sehr gut, und auch der Abbildungsmechanismus der elektronischen Wellenfunktion liefert überzeugende Ergebnisse.

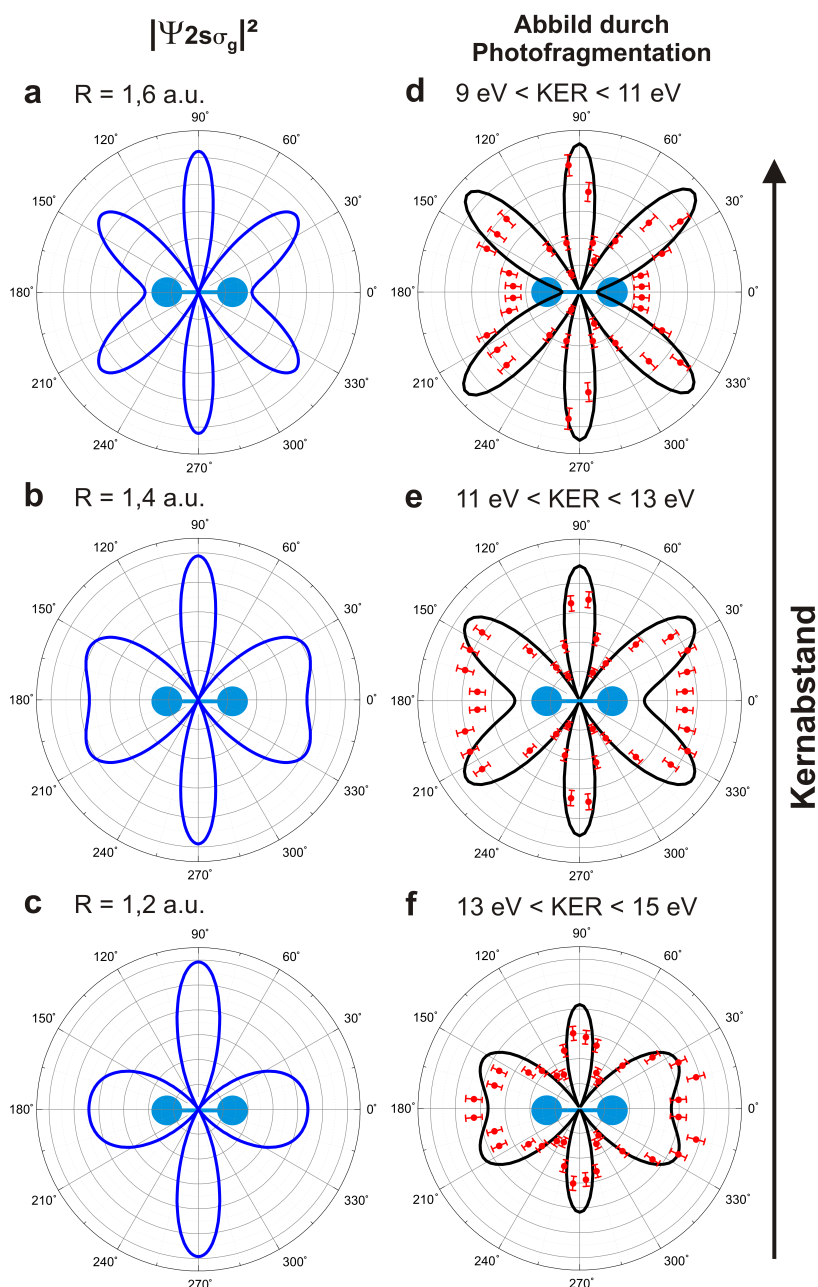


Abbildung 5.17: Einfluss des Kernabstands im Molekül auf die elektronische Wellenfunktion. Die Überschriften geben den Kernabstand zum Zeitpunkt der Ionisation (Teilabbildungen a) - c)) respektive den in der Dissoziation freigesetzten KER (d) - f)) an; die Molekülachse ist in allen Fällen wie angegeben entlang der x-Achse festgehalten. Die linke Spalte der Abbildung zeigt das Betragsquadrat der voll-korrelierten Wellenfunktion des Photoelektrons für die jeweils angegebenen Kernabstände im Molekül: Das gebundene Elektron befindet sich jeweils im Zustand  $2s\sigma_g$  (vgl. dazu auch Abb. 5.15 h)). In der rechten Spalte werden die theoretisch errechneten (durchgezogene Linie) und die experimentell bestimmten (Symbole) Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen für die ausgewiesenen KER-Intervalle gezeigt. Die Intervalle sind dabei so gewählt, dass sie zeilenweise den in Spalte eins gezeigten Kernabständen entsprechen. Die experimentellen Daten und die theoretisch berechneten Kurven wurde in Anlehnung an Abbildung 5.14 und die zugehörige Erklärung im Text horizontal gespiegelt. Die Abbildung entstammt leicht abgeändert [WBM<sup>+</sup>17].



### 5.3 Doppelphotoionisation bei hohen Energien

Im dritten Teil dieser Arbeit geht es schließlich um die Doppelionisation von Wasserstoffmolekülen. Die Daten für diese Untersuchung wurden parallel zur soeben beschriebenen Messreihe der dissoziativen Photoionisation bei hohen Photonenenergien aufgenommen. Auch hier kamen demnach zirkular polarisierte Photonen mit einer Energie von 400 eV zum Einsatz, die Messung wurde an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III in Hamburg durchgeführt (siehe dazu erneut der Abschnitt "Experimentelle Realisierung Hochenergiemessung").

Anders als bei den beiden zuvor vorgestellten Messreihen stand hier weniger der experimentelle Beleg eines von der Theorie vorhergesagten Effekts noch der einer prinzipiellen Durchführbarkeit eines neuartigen Abbildungsverfahrens im Mittelpunkt. Vielmehr ist es erstmals gelungen, das quantenmechanische Phänomen einer Zweiteilcheninterferenz am einfachsten aller Modellsysteme, einem diatomaren Molekül mit nur zwei Elektronen, nachzuweisen. Von einer Zweiteilcheninterferenz spricht man hier, wenn keines der beiden involvierten Teilchen individuell betrachtet Signaturen einer Interferenz aufweist, diese aber alsbald auftritt, wenn beide Teilchen nach ihrem Durchtritt durch eine doppelspaltartige Struktur koinzident nachgewiesen werden. Mit den Resultaten der Messung konnte unter Beweis gestellt werden, dass die dem zu Grunde liegenden Phänomene, nämlich das Superpositionsprinzip der Quantenmechanik auf der einen und die Verschränkung zweier Teilchen auf der anderen Seite, keineswegs nur in aufwendigen und synthetischen Laborversuchen der Quantenoptik zu beobachten sind. Vielmehr spielen diese Effekte eine große Rolle in alltäglichen Vorgängen in unserer Umgebung, deren weitreichende Bedeutung mit dem heutigen Wissen nur erahnt werden kann.

Bereits im Abschnitt "Interferenzeffekte massiver Teilchen" wurde bei der Präsentation der Messidee anhand von Abbildung 2.30 festgestellt, dass sich in großem Abstand vom Molekül beide Elektronenwellen 1 und 2 nur um einen wohldefinierten Phasenversatz unterscheiden. Die Emissionswahrscheinlichkeit zweier Elektronen  $|\Psi_{2e}|^2$  mit den Impulsen  $\vec{k}_{1,2}$  ist dann aufzufassen als das Betragsquadrat der entsprechenden Wahrscheinlichkeiten  $A(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$  und  $A(\vec{k}_1, \vec{k}_2) e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{R}}$ , dass ein Elektronenpaar von je einem der beiden Kerne im Abstand  $R$  ausgesandt wird. Man kann schreiben

$$|\Psi_{2e}|^2 \propto |A(\vec{k}_1, \vec{k}_2)|^2 \cos^2 \left[ \left( \frac{\vec{k}_1 + \vec{k}_2}{2} \right) \cdot \vec{R} \right]. \quad (5.5)$$

Der  $\cos^2$ -Term beschreibt hier die in der Impulsverteilung erwarteten Interferenzstrukturen. Das Argument der Winkelfunktion hängt vom Summenimpuls  $\vec{k}_{sum} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$  der beiden Elektronen ab. Dies fundiert abermals die Modellvorstellung der Emission eines Quasiteilchens, dem Dielektron, welches aus den beiden Elektronen geformt wird. Dieser Erklärungsansatz wurde teilweise bereits in den in Abschnitt "Zweiteilcheninterferenz bei der Photodoppelionisation" vorgestellten Veröffentlichungen unterbreitet (siehe beispielsweise [KAJ<sup>+</sup>08], [SKA<sup>+</sup>08]).

Im Experiment werden sowohl die Impulse beider Elektronen als auch der Kernabstand durch den KER bestimmt. Während der Kernabstand in einem durch die Grundzustandswellenfunktion vorgegebenen Bereich variiert, ist die skalierte Projektion eines Elektronimpulses auf die Molekülachse  $\frac{\vec{k}\vec{R}}{2}$  nicht derart verbreitert. Abbildung 5.18 zeigt diese Größe: Während die Summe aller Ereignisse keinerlei Interferenzmuster aufweist (Teilabbildung A)), wird bei koinzidentem Nachweis beider Photoelektronen und einer Einschränkung des Impulsintervalls des nicht betrachteten Elektrons eine Abfolge von Minima und Maxima sichtbar, wie sie für Interferenzeffekte typisch ist. Je nach Wahl dieses Impulsintervalls ändert sich die Lage der Maxima und Minima.

Den vollständigen Informationsgehalt dieser Messung beinhaltet schließlich Abbildung 5.19: Hier werden die skalierten Impulsprojektionen beider Photoelektronen gleichzeitig als zweidimensionales Histogramm dargestellt. Einzelteilchen-Interferenzeffekte würden sich hier als horizontale bzw. vertikale Abfolge von Extremwerten manifestieren. Dies kann jedoch nicht beobachtet werden - die Impulsverteilung eines Elektrons weist vielmehr nur dann eine interferometrische Intensitätsmodulation auf, wenn gleichzeitig der Impuls des zweiten Elektrons wie in Abbildung 5.18 hinreichend stark eingeschränkt wird. Betrachtet man die Daten allerdings entlang der 45°-Diagonale, so tritt der maximale Kontrast zwischen den Maxima auf. Dies entspricht der Analyse des skalierten Summenimpulses, genauer  $((\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{R}/2)$  - eine eindeutige Signatur einer Zweiteilchen-Interferenzerscheinung zwischen den beiden auf den Achsen aufgetragenen Größen.

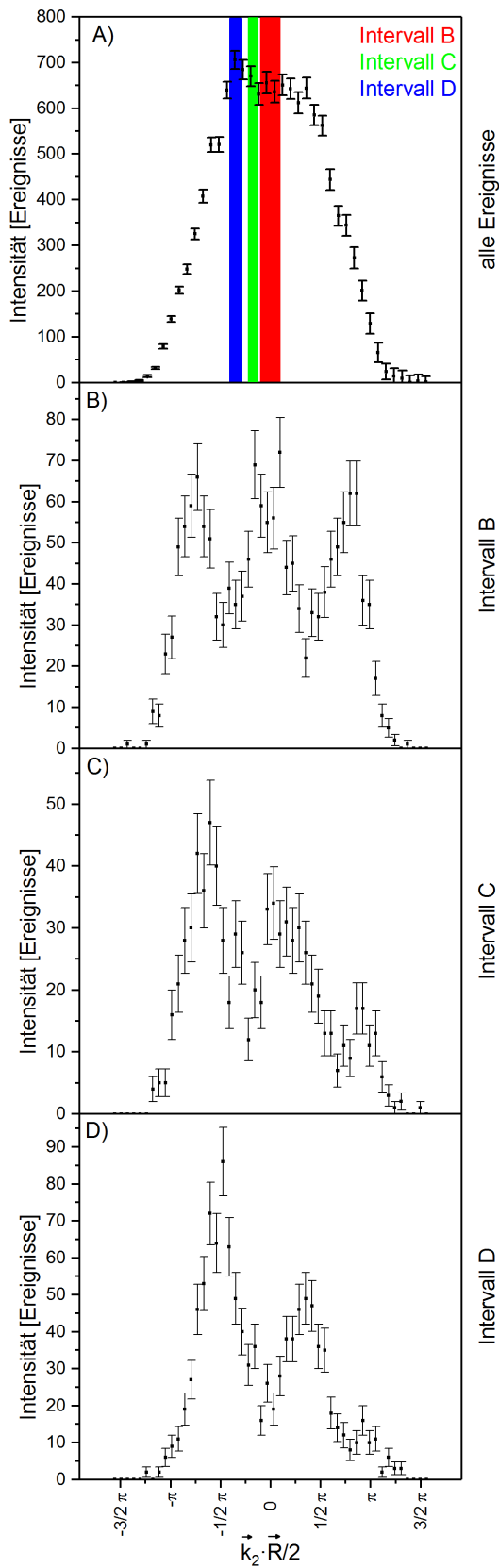


Abbildung 5.18: Projektion des Impulses eines Photoelektrons auf die Molekülachse, skaliert mit dem jeweiligen Kernabstand im Molekül ( $\vec{k}_2 \cdot \vec{R}/2$ ). Das Verhältnis der kinetischen Energien beider Photoelektronen liegt zwischen 15 und 85 %. Teilabbildung A) zeigt alle gemessenen Ereignisse, die Teilabbildungen B) bis D) nur solche, bei denen Elektron 1 in den in A) markierten Intervallen liegt. Während die differenzierten Darstellungen B) bis D) deutliche Interferenzmuster zeigen, weist die integrierte Verteilung in A) keine derartige Modulation des Kontrastes auf. Es ist leicht zu erkennen, wie sich die Lage der Extremstellen der Impulsverteilungen von Intervall zu Intervall ändert - von Teilabbildung B) zu D) haben sich Maxima und Minima beispielsweise gerade invertiert. Abbildung übernommen aus [WML<sup>+</sup>16]

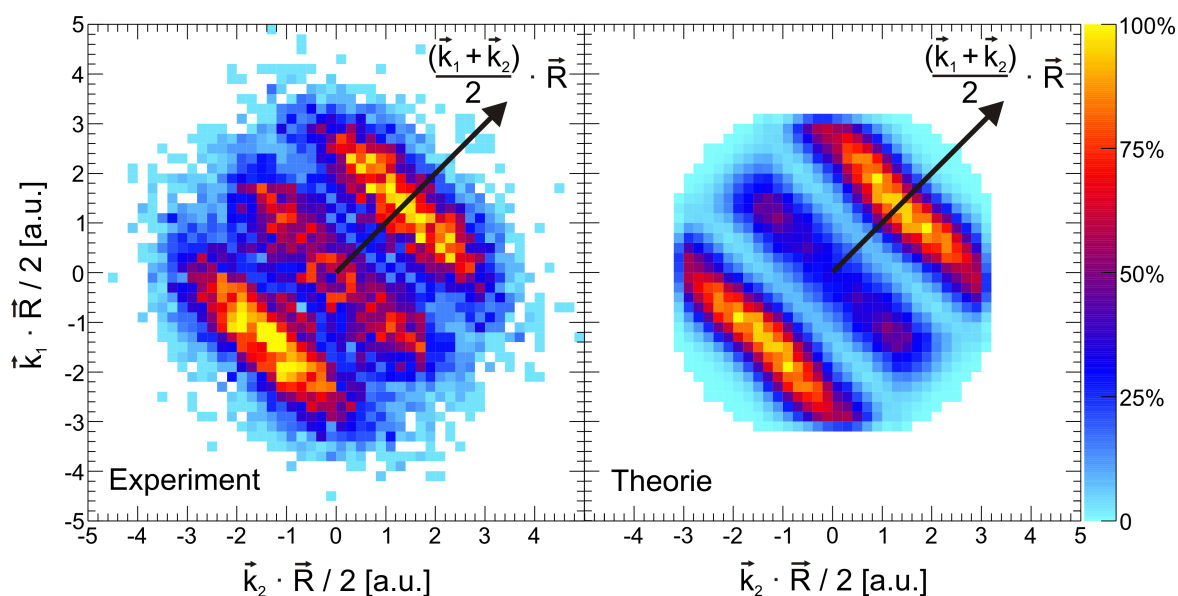


Abbildung 5.19: Zweidimensionale Impulsverteilung der Photoelektronen bei der Doppelionisation von Wasserstoff: Auf den Achsen aufgetragen sind die skalierten Projektionen der Impulse beider Elektronen auf die Molekülachse ( $\vec{k}_{1,2} \cdot \vec{R} / 2$ ). Die im Bild markierte Diagonale zeigt die gleiche Größe für den Summenimpuls beider Teilchen ( $(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{R} / 2$ ). Die linke Teilabbildung zeigt die gemessenen Daten, rechts das Resultat einer von der Gruppe um Fernando Martín durchgeführten Ab initio-Berechnung für 375 eV Photonenenergie und 1,4 a.u. Kernabstand<sup>7</sup>. Beide Histogramme stehen in hervorragender Übereinstimmung zueinander. Die experimentellen Daten wurden für eine bessere optische Wahrnehmung diagonal gespiegelt, die höchste Intensität entspricht 35 Ereignisse pro Pixel. Die vergleichsweise scharfe Begrenzung der Strukturen in beiden Teilabbildungen hat ihre Ursache in den Bedingungen zur Energieerhaltung, die den Daten auferliegen. Die Abbildung wurde leicht verändert aus [WML<sup>+</sup>16] übernommen.

Diese Resultate zeigen erneut auf eindrucksvolle Art und Weise, dass nicht-lokale Effekte wie die Zweiteilcheninterferenz zwischen massebehafteten Partikeln überall in der Natur auftreten. Die Methode der Photodoppelionisation entpuppt sich dabei zum wiederholten Mal als vielfältig einsetzbares Werkzeug, um die Verschränkungen sichtbar zu machen. Die Modellierung des untersuchten Effekts als die Emission eines Quasiteilchens, bestehend aus den beiden aus dem Molekülverband herausgelösten Photoelektronen, wird über das in früheren Veröffentlichungen beschriebene Maß hinaus etabliert.

<sup>7</sup>Wie schon für die Berechnungen zur Photodissoziation gilt: Die hier gezeigten Ab initio-Berechnungen sind in der entsprechenden Veröffentlichung [WML<sup>+</sup>16] umfangreich beschrieben.

### Datenselektion

Um mit der zur Verfügung stehenden Datenmenge die bestmögliche statistische Aussagekraft zu erzielen, wurde für alle Ereignisse generell nur der Nachweis eines einzelnen Elektrons verlangt. In diesem kinematisch vollständigen Experiment ist es ohne Weiteres möglich, den Impulsvektor des zweiten Elektrons auf Grundlage der Impulserhaltung zu rekonstruieren. Der Lohn dafür ist eine um den Faktor zwei<sup>8</sup> bessere Datengrundlage sowie entsprechend geringere statistische Fehler.

Um dem schon beschriebenen Umstand Rechnung zu tragen, dass sich beide Photoelektronen in einem durch den Prozess ihrer Entstehung verschränkten Zweiteilchenzustand befinden müssen, wurde für alle Ereignisse eine Energieaufteilung zwischen den Elektronen im Bereich von 15 bis 85 % verlangt. Dies steht in Übereinstimmung mit den Vorgehensweisen der in Abschnitt "Zweiteilcheninterferenz bei der Photodoppelionisation" genannten Messungen und ist ein typischer Wert für TS1-Prozesse, wo eine eher symmetrische Energieaufteilung zwischen beiden Elektronen vorherrscht. Die gesamte Energieverteilung der Photoelektronen sowie der für die Analyse gewählte Bereich wird in Abbildung 5.20 illustriert.

---

<sup>8</sup>Der Elektronenarm des Spektrometers besitzt vor dem MCP ein Gitter, welches etwa 78 % Transmission aufweist. Die reine Nachweiswahrscheinlichkeit des MCPs für Elektronen liegt in diesem Energiebereich bei rund 60 %. Damit ergibt sich insgesamt ein Faktor von 0,48, zwei Elektronen statt nur einem nachzuweisen.

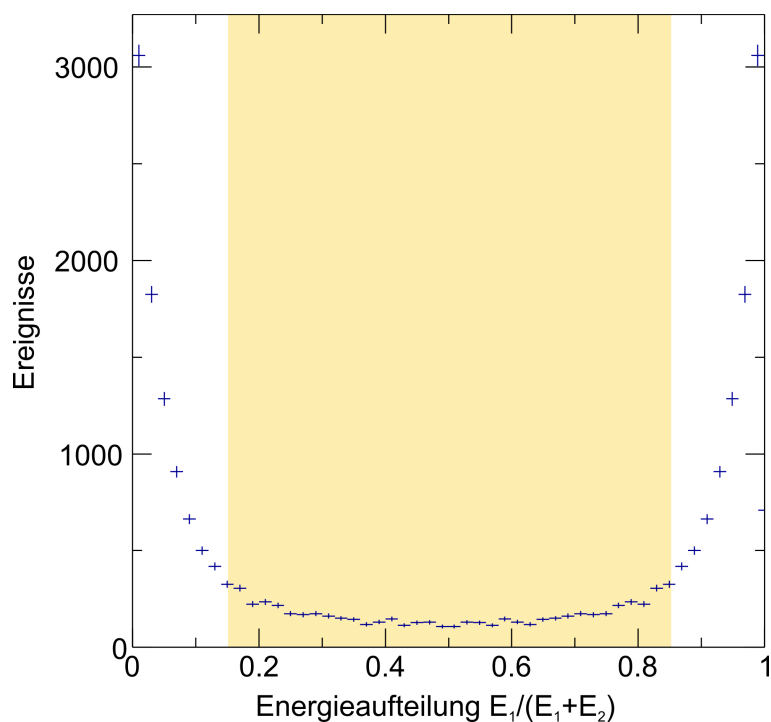


Abbildung 5.20: Energieaufteilung zwischen beiden Elektronen bei der Photodoppelionisation von  $H_2$  mit 400 eV Photonen. Gelb markiert jener Bereich, in welchem die zur weiteren Analyse herangezogenen Ereignisse liegen. Das vollständige Spektrum wurde durch eine Spiegelung der Messdaten im Bereich von 0 bis 0,5 erzeugt.

## 5.4 Fehlerbetrachtung

Die in einem Experiment gewonnenen Daten und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen sind grundsätzlich nur dann belastbar, wenn die systematischen und statistischen Fehler, welche jedem Messwert anhaften, hinreichend genau bekannt sind und bei der Interpretation der Ergebnisse entsprechend berücksichtigt werden. Im Falle dieser Arbeit hat keine der drei Messreihen eine möglichst exakte Bestimmung einer einzelnen Größe oder eines einzelnen Zahlenwertes - wie etwa einer Energie, einer Bindungslänge, einer Reaktionswahrscheinlichkeit usw., zum Ziel. Vielmehr ist in allen drei Fällen eine abstraktere Größe untersucht worden - zunächst eine Asymmetrie, welche innerhalb bestimmter Daten auftritt, dann die zweidimensionale Verteilung einer anderen Größe - dahinter verbirgt sich die Wellenfunktion, und zu guter Letzt ein Interferenzkontrast. All diese Ergebnisse werden in zweidimensionalen Spektren präsentiert, die aus offensichtlichen Gründen nicht einmal mit Fehlerbalken versehen werden können. Die wissenschaftliche Praxis gebietet es dennoch, eine Abschätzung derselben vorzunehmen. Diese darf allerdings unter den gegebenen Umständen, anders als

in den oben genannten Fällen der Bestimmung eines absoluten Zahlenwertes, geringfügig kürzer ausfallen.

Systematische Fehler wurden durch die in den drei vorhergegangenen Abschnitten beschriebenen Kontrollspektren, soweit möglich, ausgeschlossen oder mindestens minimiert. Gar nicht thematisiert wurde hingegen bisher die Leistungsfähigkeit der verwendeten Apparaturen. Darum soll nun das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen der verwendeten Spektrometer abgeschätzt werden.

Für die Ionenbranche und für die Raumrichtungen parallel zur Detektoroberfläche geschieht dies mit Hilfe von Gleichung (4.1): Bei der Signallaufzeit auf den Anoden-Drahtlagen ist eine Unsicherheit von  $\Delta t_{err} = 300 \text{ ns}$  realistisch. Die in der Rohdatenanalyse verwendeten Umrechnungsfaktoren sind für die Hochenergiemessung  $c_{u,HE}^{ion} = 0,31 \text{ mm/ns}$  und  $c_{v,HE}^{ion} = 0,30 \text{ mm/ns}$ , für die Niederenergiemessung  $c_{u,NE}^{ion} = 0,58 \text{ mm/ns}$  und  $c_{v,NE}^{ion} = 0,49 \text{ mm/ns}$ . Die resultierenden Fehler  $\Delta Det_x^{ion}$  und  $\Delta Det_y^{ion}$  ergeben sich durch Multiplikation mit  $\Delta t_{err}$ . Außerdem gehen die Abmessungen der Targetzone  $\Delta V$ , also dem Überlappvolumen aus Photonenstrahl und Gasjet, sowie die Maschenweite  $\Delta G$  der im Spektrometer verwendeten Gitter ein. Letztere beträgt  $140 \text{ }\mu\text{m}$ , die Targetzone misst in Photonenstrahl-Ausbreitungsrichtung jeweils etwa  $1,7 \text{ mm}$ , in Gasjet-Ausbreitungsrichtung bei der Niederenergiemessung  $0,08 \text{ mm}$  und bei der Hochenergiemessung  $0,05 \text{ mm}$ . Daraus ergeben sich als Gesamtfehler  $\Delta Ort^{ion} = \sqrt{\Delta Det^2 + \Delta V^2 + \Delta G^2}$  die in Tabelle 5.1 genannten Werte. Ermittelt man für beide Spektrometer die Umrechnungsfaktoren Teilchen-Auftreffort [mm]  $\rightarrow$  Impuls [a.u.], kann daraus die maximal mögliche Impulsauflösung bestimmt werden.

Eine Abschätzung der Impulsunsicherheit in Richtung der Spektrometerachse geschieht auf Grundlage der in Gleichung (4.16) genannten Relation: Betrachtet wird die Flugzeitdifferenz  $\Delta TOF$  zwischen der Flugzeit  $TOF_0$  eines Ions mit Startimpuls  $p_{z,0} = 0$  und der Flugzeit  $TOF$  eines Ions mit Startimpuls  $\Delta p_z$ . Man kann dann schreiben

$$\Delta TOF = TOF_0 - TOF = 2\sqrt{\frac{mz_D}{qE}} - 2\sqrt{\frac{mz_D}{qE}} + \frac{\Delta p_z}{qE} = \frac{\Delta p_z}{qE}. \quad (5.6)$$

Somit gilt  $\Delta p_z = qE \cdot \Delta TOF$  und als mögliche Impulsauflösung des Ionenzweigs in Richtung der Spektrometerachse erhält man mit  $\Delta TOF = 300 \text{ ps}$  und den elektrischen Feldstärken im Spektrometer  $E = 6 \text{ V/cm}$  (Niederenergiemessung) bzw.  $E = 92 \text{ V/cm}$  (Hochenergiemessung) die in Tabelle 5.1 aufgeführten Werte.

	Niederenergiemessung	Hochenergiemessung
$\Delta Det_x^{ion}$	0,17 mm	0,09 mm
$\Delta Det_y^{ion}$	0,15 mm	0,09 mm
$\Delta V_x$	0,08 mm	0,05 mm
$\Delta V_y$	1,7 mm	1,7 mm
$\Delta Ort_x^{ion}$	0,23 mm	0,17 mm
$\Delta Ort_y^{ion}$	1,71 mm	1,71 mm
Umrechnungsfaktor	0,21 a.u./mm	1,01 a.u./mm
Auflösung x-Richtung	0,048 a.u.	0,17 a.u.
Auflösung y-Richtung	0,36 a.u.	1,72 a.u.
Auflösung z-Richtung	0,014 a.u.	0,22 a.u.

Tabelle 5.1: Maximale Auflösungsvermögen der Ionenzweige der in beiden Messungen verwendeten Spektrometer sowie die zu deren Abschätzung angenommenen Fehlerbeiträge (Erklärungen im Text).

Für die elektronenseitigen Spektrometerzweige werden die erreichten Energieauflösungen mittels eines eigens zu diesem Zweck in der Arbeitsgruppe entwickelten Programms simuliert. Unter Angabe der vorherrschenden experimentellen Parameter erhält man die in Abbildung 5.21 gezeigten Verteilungen.



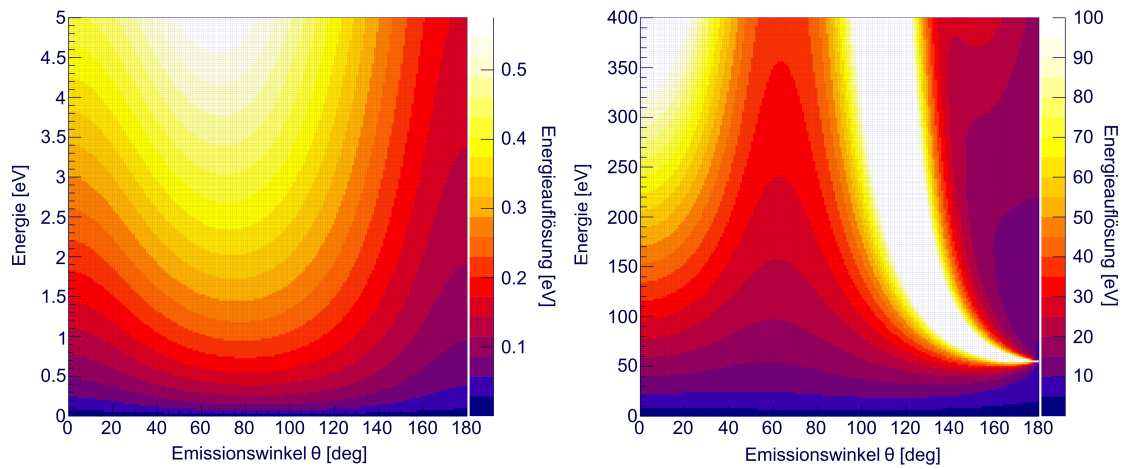


Abbildung 5.21: Energieauflösungsvermögen der verwendeten Spektrometer für die Elektronenarme, jeweils in Abhängigkeit vom Emissionswinkel und der Elektronenenergie; links für die Niederenergiemessung, rechts für die Hochenergiemessung.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit präsentiert die wissenschaftlichen Erkenntnisse, welche im Rahmen dreier verschiedener Messreihen gewonnen wurden. Kernthema ist in allen Fällen die Ionisation von molekularem Wasserstoff mit Photonen. Während sich die beiden Messreihen mit vergleichsweise hoher Photonenenergie sowohl der Einfach- als auch der Photodoppelionisation widmen, hat die dritte Messreihe die Einfachionisation mit besonders niedrigen Photoelektronen-Energien zum Thema.

Im Rahmen der letztgenannten Messung sollte eine 2014 veröffentlichte Vorhersage der theoretischen Physiker Vladislav V. Serov und Anatoli S. Kheifets im Experiment überprüft werden. Ihren Berechnungen zufolge kann ein sich langsam vom Wasserstoff-Molekülion entfernendes Photoelektron durch sein elektrisches Feld das Mutterion polarisieren und dafür sorgen, dass beim anschließenden Aufbruch in ein Proton und ein Wasserstoffatom eine asymmetrische Emissionswinkelverteilung zu beobachten ist [SK14].

Diese Vorhersage konnte mit den Ergebnissen der hier vorgestellten Messung zweifelsfrei untermauert werden. Für drei verschiedene Photonenenergien, welche im relevanten Reaktionskanal Photoelektronenenergien von 1, 2 und 3 eV entsprechen, wurden die prognostizierten Asymmetrien in den Messdaten herauspräpariert. Es zeigte sich, dass diese sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Hinsicht gut bis sehr gut mit den Vorhersagen übereinstimmen. Die Ergebnisse konnten zwischenzeitlich erfolgreich publiziert werden [WAW<sup>+</sup>16].

Die Rückwirkung des Photoelektrons auf den Dissoziationsprozess eines Moleküls wurde mittlerweile in weiteren Experimenten untersucht. Saijoscha Heck präsentiert in seiner Arbeit aus dem Jahr 2017 entsprechende Ergebnisse für noch geringere Photonenenergien im Bereich zwischen 18,16 eV und 19,76 eV [Hec17]. Die aus den Datensätzen gewonnenen Erkenntnisse werden genutzt, um das Modell von Serov und Kheifets weiter zu verfeinern. Neben Wasserstoff wurde der Effekt hier auch erstmals an molekularem Deuterium nachge-

wiesen, wobei in diesem schwereren System seine Ausprägung erwartungsgemäß geringer ausfällt.

Es ist anzunehmen, dass in Zukunft weitere Messungen dieser Art folgen. Diese werden imstande sein, den Effekt auch in anderen, noch größeren Systemen nachzuweisen. Auch seine Modellierung durch Serov und Kheifets wird durch den Fortschritt auf experimenteller Ebene mit hoher Wahrscheinlichkeit noch verfeinert werden können. Darüber hinaus wird der Effekt in Fachrichtungen an Bedeutung gewinnen, die bis dato kein direktes Interesse an derartigen Vorgängen hatten: Auf vielen Fachgebieten bedient man sich wohl bekannter und verstandener Reaktionen wie der Ionisation von Wasserstoff, um für Kalibrationsmessungen Prozesse an der Hand zu haben, die mit der nötigen Exaktheit literaturbekannt sind. In diesem weiten Feld wird man künftig nicht umhin kommen, die Rückwirkung des Photoelektrons bei Ionisationsprozessen knapp oberhalb deren Schwellenenergie mit in die Betrachtungen einzubeziehen.

Ein interessanter Aspekt bei der Untersuchung der Dissoziation größerer Moleküle ist außerdem, dass die Rückwirkung des Photoelektrons nicht nur eine Lokalisierung verbleibender Elektronen an den Molekülfragmenten hervorrufen, sondern zudem einen Einfluss darauf haben könnte, welche der Bindungen im Molekül aufbricht. Am Beispiel des Kohlendioxidmoleküls, genauer der Dissoziationsreaktion  $\text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$ , wäre zu untersuchen, ob die vorangegangene Emission eines Photoelektrons beeinflusst, welche der beiden äquivalenten Bindungen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff bricht. Derartige Messungen befinden sich in der Arbeitsgruppe bereits in Planung.

Im ersten Teil der zweiten im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Messreihe wurde die gleiche Dissoziationsreaktion, allerdings bei deutlich höheren Photonenenergien, untersucht. Ziel war es diesmal, den in Zusammenarbeit mit den Physikern um Fernando Martín gelungenen theoretischen Nachweis der Möglichkeit einer direkten Abbildung von elektronischen Wellenfunktionen auch im Experiment zu vollziehen.

Der überwiegende Teil aller relevanten Veröffentlichungen im Vorfeld dieser Messung fokussierte sich bei den Untersuchungen der Wellenfunktion entweder auf die rein elektronischen Korrelationen - so zum Beispiel in Experimenten zur Ein-Photon-Doppelionisation, wo Korrelationen zwischen beiden beteiligten Elektronen den Prozess überhaupt erst möglich machen - oder aber auf den Einfluss, welchen das Molekülpotential auf das emittierte Elektron ausübt - dieser sorgt für eine im Vergleich zum atomaren System modifizierte Emissionswinkelverteilung, welche Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Molekularen Potentials erlaubt.

Die wenigen Arbeiten, die sich bis heute an einer unmittelbaren Abbildung elektronischer Wellenfunktionen versuchten, gingen meist den im Vergleich zu dieser Arbeit umgekehrten

Weg: Man untersuchte hier das Licht höherer Harmonischer, wie sie bei der lasergetriebenen Ionisation und anschließender Rekombination eines Photoelektrons mit seinem Mutterion entstehen. Über aufwendige Rechenalgorithmen lassen sich daraus Informationen über das Orbital rekonstruieren, aus dem zu Beginn das Elektron herausgelöst wurde.

In dieser Arbeit wurde ein aus technischer Sicht deutlich praktikablerer und mit weniger Rechenaufwand verknüpfter Ansatz präsentiert, der zwei überaus gängige und verbreitete Messtechniken geschickt kombiniert - Während das Photoelektron direkt nachgewiesen und seine wesentlichen Eigenschaften abgefragt werden, kann der quantenmechanische Zustand des zweiten, gebunden verbleibenden Elektrons über einen koinzident dazu geführten Nachweis des ionischen Reaktionsfragments bestimmt werden. Dieser Vorgang stützt sich wesentlich auf Berechnungen der Gruppe um Fernando Martín, welche eine Quantifizierung der Beiträge einzelner Zustände zum gesamten Wechselwirkungsquerschnitt dieser Reaktion erlauben. Diese unterscheiden sich je nach Energie der Fragmente signifikant, so dass über eine Selektion des untersuchten KER-Intervalls Kenntnis vom elektronischen Zustand des  $\text{H}_2^+$ -Ions nach der Photoemission erlangt werden kann.

Der von Martín et al. entwickelten Theorie zufolge spiegelt sich die Wellenfunktion des gebunden verbleibenden Elektrons in der Emissionswinkelverteilung des aus dem Molekül herausgelösten Photoelektrons wider. Die experimentellen Daten unterstützen diese These nicht nur mit, in Anbetracht ihrer Reichweite, verblüffend guter Übereinstimmung, die gemessenen Emissionswinkelverteilungen stehen darüber hinaus auch in sehr gutem Einklang mit ihren theoretisch berechneten Gegenstücken. Die Ergebnisse wurden zwischenzeitlich in der renommierten Fachzeitschrift *Nature Communications* veröffentlicht [WBM<sup>+</sup>17].

Zum Entstehungszeitpunkt dieser Arbeit bestand keinerlei Kenntnis von anderen Veröffentlichungen, die einen ähnlichen Ansatz der Untersuchung von elektronischen Wellenfunktion verfolgten. Gleichwohl ist davon auszugehen, dass sich dies in Zukunft ändern und die hier vorgestellte Verfahrensweise auf andere Molekülsysteme erweitert werden wird. Die Auswahl an potentiellen neuen Untersuchungsobjekten wird dabei in enger Zusammenarbeit mit den Kollegen aus der theoretischen Physik erfolgen müssen. Die Möglichkeit einer hinreichend guten Differenzierung zwischen verschiedenen Zuständen, die hier letztlich anhand ihrer Wirkungsquerschnitte geschah, wird nicht notwendigerweise bei allen in Frage kommenden Molekülen gegeben sein. Mit diesen erhöhten Anforderungen an die theoretische Seite verkompliziert sich beim Übergang zu größeren Molekülen naturgemäß eine adäquate experimentelle Umsetzung - man denke unter anderem an die fallweise Notwendigkeit eines koinzidenten Nachweises von mehreren Teilchen, die Spezifizierung und Konzeption des experimentellen Aufbaus im Hinblick auf die zu erzielenden Auflösungen, Statistiken usw.

Nichtsdestotrotz darf spekuliert werden, dass dieses Verfahren die heute schon etablierten umfangreich ergänzen und so den zur Verfügung stehenden Pool an Untersuchungsmethoden erweitern wird. Das Zusammenspiel dieser verschiedener Ansätze, zusammen mit den aufkommenden neuen Techniken wie Freie Elektronen-Laser oder laserbasierten Röntgenquellen wird es ermöglichen, künftig auch zeitaufgelöst Wechselwirkungen einzelner Elektronen untereinander sichtbar zu machen.

Die dritte Messreihe innerhalb dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Photodoppelionisation von Wasserstoff. Im Rahmen des selben Experiments wie die weiter vorn beschriebene Dissoziationsmessung bei 400 eV Photonenenergie aufgenommen, belegen die Ergebnisse auf wunderbar anschauliche Art und Weise, dass die Natur in unserer Umgebung voller Prozesse ist, die ursprünglich als rein quantenmechanische Laborkonstrukte angesehen wurden.

Es konnte zweifelsfrei gezeigt werden, dass die beiden Elektronen, die bei der Photodoppelionisation freigesetzt werden, als ein Quasiteilchen aufgefasst werden können. Sie befinden sich in einem verschränkten Zweiteilchenzustand, und nur eine koinzidente Messung beider Elektronen vermag es, Interferenzeffekte in ihren Impulsverteilungen sichtbar zu machen - betrachtet man beide hingegen individuell, so treten keinerlei derartige Phänomene auf. Es gelang dabei zudem, eine beispielhafte Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und einer theoretischen Berechnung der Kollegen um Fernando Martín zu erreichen.

Das auf nichtlokalen Effekten basierende Phänomen benötigt also keinesfalls aufwendige quantenoptische Versuchsaufbauten, um in vergleichsweise wenig natürlichen Messumgebungen und zwischen masselosen Teilchen nachgewiesen zu werden. Überall in der Natur, wo Licht mit Molekülen interagiert, können prinzipiell Effekte einer Zweiteilcheninterferenz auftreten.

Der Haupterfolg der Messung ist es, die Modellvorstellung der Streuung eines Quasiteilchens, bestehend aus zwei Elektronen, am molekularen Doppelspalt zu etablieren. Während schon etwa zehn Jahre zuvor vergleichbare Messungen durchgeführt werden konnten, war seinerzeit dieser Erklärungsansatz zwar präsent, jedoch nicht in dem nun vorherrschenden Maße akzeptiert. Die Resultate der Messreihe wurden zwischenzeitlich in einem Fachzeitschriftenbeitrag dem internationalen Fachpublikum zugänglich gemacht [WML<sup>+</sup>16].

# Anhang A

## Atomare Einheiten

In der Atom- und Molekülphysik werden oftmals atomare Einheiten (atomic units, a.u.) zur Darstellung von Größen genutzt. Diese sind auf die Dimensionen eines Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms normiert. Daher besitzen Naturkonstanten, welche für die Berechnung atomarer Prozesse von Bedeutung sind, in atomaren Einheiten meist vergleichsweise einfache Zahlenwerte.

Die folgende Tabelle A.1 stellt die Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren und SI-Einheiten für gebräuchliche Größen übersichtlich dar:

Größe	atomare Einheit	SI-Einheit
Länge	$1 a.u. = 0,529177 \cdot 10^{-10} m = a_0$	$1 m = 1,8897 \cdot 10^{10} a.u.$
Zeit	$1 a.u. = 2,4189 \cdot 10^{-17} s$	$1 s = 4,1341 \cdot 10^{16} a.u.$
Geschwindigkeit	$1 a.u. = 2,1877 \cdot 10^6 \frac{m}{s} = c \cdot \alpha$	$1 \frac{m}{s} = 4,5706 \cdot 10^{-7} a.u.$
Masse	$1 a.u. = 9,1091 \cdot 10^{-31} kg = m_e$	$1 kg = 1,0978 \cdot 10^{30} a.u.$
Kraft	$1 a.u. = 8,2388 \cdot 10^{-8} N$	$1 N = 1,2138 \cdot 10^7 a.u.$
Energie	$1 a.u. = 4,36 \cdot 10^{-18} J = 27,212 eV$	$1 J = 2,294 \cdot 10^{17} a.u.$
Ladung	$1 a.u. = 1,60219 \cdot 10^{-19} C = e$	$1 C = 6,1656 \cdot 10^{18} a.u.$
Spannung	$1 a.u. = 27,212 V$	$1 V = 0,0367 a.u.$
Impuls	$1 a.u. = 1,992798 \cdot 10^{-24} Ns$	$1 Ns = 5,0181 \cdot 10^{23} a.u.$

Tabelle A.1: Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren und SI-Einheiten gebräuchlicher Größen.





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Zustandekommen von Molekülorbitalen nach LCAO . . . . .	7
2.2	Potentialkurven des $H_2^+$ -Molekülions . . . . .	9
2.3	Darstellung des Wasserstoffmoleküls . . . . .	10
2.4	Berechnete Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls . . . . .	14
2.5	Bezeichnung von elektronischen Molekülzuständen . . . . .	16
2.6	Koordinatensystem Photoionisation . . . . .	20
2.7	Anisotropieparameter $\beta$ . . . . .	22
2.8	Energiebilanz bei der Photoionisation . . . . .	24
2.9	$H_2$ -Potentialkurven . . . . .	27
2.10	Zerfall der doppelt angeregten Zustände $Q_1$ und $Q_2$ . . . . .	29
2.11	Ergebnisse Pérez-Torres et al. . . . .	31
2.12	Ergebnisse Martín et al. . . . .	33
2.13	Ergebnisse Lafosse et al. . . . .	35
2.14	Ergebnisse Lafosse et al. 2 . . . . .	36
2.15	Ergebnisse Sansone et al. . . . .	38
2.16	Ergebnisse Sansone et al. 2 . . . . .	39
2.17	Ergebnisse Kling et al. . . . .	40
2.18	Ergebnisse Kling et al. 2 . . . . .	41
2.19	Ergebnisse Ray et al. . . . .	42
2.20	Ergebnisse Wu et al. . . . .	43
2.21	Vorhersage Serov und Kheifets . . . . .	45
2.22	Vorhersage Serov und Kheifets 2 . . . . .	46
2.23	Ergebnisse Itatani et al . . . . .	49
2.24	Ergebnisse Landers et al . . . . .	52
2.25	Ergebnisse Knapp et al 2 . . . . .	56
2.26	Ergebnisse Knapp et al . . . . .	57
2.27	Ergebnisse Weber et al . . . . .	59

2.28	Molekülfestes Koordinatensystem . . . . .	61
2.29	Interferenzmuster hinter einem Doppelspalt . . . . .	65
2.30	Zweiteilcheninterferenz . . . . .	67
2.31	Ergebnisse Akoury et al . . . . .	69
2.32	Ergebnisse Kreidi et al . . . . .	71
2.33	Ergebnisse Schöffler et al . . . . .	73
3.1	Veranschaulichung des ColTRIMS-Messprinzips . . . . .	77
3.2	Abstrahlcharakteristik von Synchrotronstrahlung . . . . .	78
3.3	Strahlungskegel von Wiggler und Undulator . . . . .	80
3.4	Vergleich von Wiggler- und Undulatorspektren . . . . .	81
3.5	Erzeugung von Synchrotronstrahlung unterschiedlicher Polarisation . . . . .	82
3.6	Die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II . . . . .	83
3.7	Typisches Strahlrohr eines Speicherrings . . . . .	84
3.8	Schematische Darstellung einer Überschallexpansion . . . . .	88
3.9	Präparation des Gastargets . . . . .	89
3.10	Endgeschwindigkeitsverhältnisse von Überschallgasjets . . . . .	90
3.11	Verlauf des Gasjets durch die Kammer . . . . .	91
3.12	Micro Channel Plate (MCP) . . . . .	94
3.13	Funktionsprinzip Delayline-Anode . . . . .	95
3.14	Detektoren mit Delayline-Anode . . . . .	96
3.15	ColTRIMS-Spektrometer . . . . .	97
3.16	Signaldigitalisierung mit Constant Fraction Diskriminatoren . . . . .	98
4.1	Beispielhaftes Ortsbild . . . . .	101
4.2	Beispielhaftes PIPICO . . . . .	104
4.3	Gyrationsbewegung der Elektronen im Spektrometer . . . . .	109
4.4	Geometrie der Elektronen-Gyrationsbewegung . . . . .	111
4.5	KER-Kalibration . . . . .	114
4.6	Kalibrationsspektrum zur Magnetfeldbestimmung . . . . .	116
4.7	Projektionen der dreidimensionalen Ionen-Impulsverteilung . . . . .	117
5.1	Visualisierung Niederenergiemessung . . . . .	122
5.2	Orientierung Ionendetektor . . . . .	124
5.3	Orientierung Polarisationsvektor . . . . .	125
5.4	Elektronenenergieverteilungen Niederenergiemessung . . . . .	127
5.5	Energieerhaltung bei der Niederenergiemessung . . . . .	128
5.6	Elektronen-Emissionswinkel . . . . .	129

---

5.7	Elektronen-Emissionswinkelverteilung Niederenergiemessung . . . . .	130
5.8	Überprüfung Emissionsverhalten Elektronen . . . . .	132
5.9	Errechnete Asymmetrieparameter $\delta$ für 19,1, 20,1 und 21,1 eV Photonen- energien . . . . .	133
5.10	Vergleich der Asymmetrieparameter $\delta$ für verschiedene Photonenenergien .	134
5.11	Asymmetrieparameter $\delta$ für festen KER . . . . .	135
5.12	Untergrundabzug Hochenergiemessung . . . . .	137
5.13	Konzept Abbildung einer Wellenfunktion . . . . .	139
5.14	Vergleich gespiegelte und nicht-gespiegelte Winkelverteilung . . . . .	140
5.15	Korrelationen in der $H_2^+$ -Wellenfunktion . . . . .	141
5.16	Korrelationsdiagramm und Bestimmung des Zustands des gebundenen Elek- trons im $H_2^+$ . . . . .	144
5.17	Einfluss des Kernabstands auf die elektronische Wellenfunktion . . . . .	146
5.18	Projektion des Elektronenimpulses auf die Molekülachse . . . . .	149
5.19	zweidimensionale Elektronen-Impulsverteilung Photodoppelionisation . . .	150
5.20	Energieaufteilung zwischen den Photoelektronen . . . . .	152
5.21	elektronenseitige Energieauflösungsvermögen der verwendeten Spektrometer	155



# Literaturverzeichnis

- [AHF<sup>+</sup>04] J. Adachi, K. Hosaka, S. Furuya, K. Soejima, M. Takahashi, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 137:243, 2004.
- [AHH<sup>+</sup>04] T. Aoto, Y. Hikosaka, R. I. Hall, K. Ito, J. Fernández, and F. Martín. *Chem. Rev. Lett*, 389:145, 2004.
- [AKJ<sup>+</sup>07] D. Akoury, K. Kreidi, T. Jahnke, T. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, R. Diéz Mui no, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Science*, 318:949, 2007.
- [ANVA<sup>+</sup>99] M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, and A. Zeilinger. *Nature*, 401:680, 1999.
- [Bes16] Webseite des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie, November 2016. <https://www.helmholtz-berlin.de>.
- [BG90] K. Bethge and G. Gruber. *Physik der Atome und Moleküle*. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1990.
- [BS06] L. Bergmann and C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5*. Verlag Walter de Gruyter, 2006.
- [CF66] H. D. Cohen and U. Fano. *Phys. Rev.*, 150:30, 1966.
- [Dem05] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag, 2005.
- [Dem09] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag, 2009.
- [Des16] Webseite des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY, November 2016. <http://photon-science.desy.de>.
- [DMJ<sup>+</sup>00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking. *Phys. Rep.*, 330:95, 2000.
- [Dow17] D. Dowek, persönliche Mitteilung, August 2017.
- [DPTP<sup>+</sup>10] D. Dowek, J. F. Pérez-Torres, Y. J. Picard, P. Billaud, C. Elkharrat, J. C. Houver, J. L. Sanz-Vicario, and F. Martín. *Phys. Rev. Lett.*, 104:233003, 2010.

- [DSBW<sup>+</sup>04] R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, T. Weber, T. Jahnke, M. Schöffler, A. Knapp, M. Hattass, A. Czasch, L. Ph. H. Schmidt, and O. Jagutzki. *Radiat. Phys. Chem.*, 70:191, 2004.
- [Dun66] G. H. Dunn. *Journ. Chem. Phys.*, 44:2592, 1966.
- [GHZ93] D. M. Greenberger, M. A. Horne, and A. Zeilinger. *Phys. Today*, 46:22, 1993.
- [Gmb13] Pfeiffer Vacuum GmbH. *The Vacuum Technology Book Volume II*. 2013.
- [HE03] Y. Hikosaka and J. H. D Eland. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 133:77, 2003.
- [Hec17] S. Heck. *Masterarbeit*. Universität Heidelberg, 2017.
- [HMR<sup>+</sup>08] D. A. Horner, S. Miyabe, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, F. Morales, and F. Martín. *Phys. Rev. Lett.*, 101:183002, 2008.
- [HS08] I. V. Hertel and C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik I*. Springer-Verlag, 2008.
- [HSZ89] M. A. Horne, A. Shimony, and A. Zeilinger. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2209, 1989.
- [HW06] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, 2006.
- [ILZ<sup>+</sup>04] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. *Nature*, 432:837, 2004.
- [Jö61] C. Jönsson. *Z. Phys.*, 161:454, 1961.
- [Jah05] T. Jahnke. *Dissertation*. Goethe-Universität Frankfurt, 2005.
- [JCC<sup>+</sup>02] 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 Trans. Nucl. Sci.*, 49:2477, 2002.
- [JFT<sup>+</sup>04] T. Jahnke, L. Foucar, J. Titze, R. Wallauer, T. Osipov, E. P. Benis, A. Alnaser, O. Jagutzki, W. Arnold, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, A. Staudte, M. Schöffler, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 93:083002, 2004.
- [JTF<sup>+</sup>11] T. Jahnke, J. Titze, L. Foucar, R. Wallauer, T. Osipov, E. P. Benis, O. Jagutzki, W. Arnold, A. Czasch, A. Staudte, M. Schöffler, A. Alnaser, T. Weber, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 183:48, 2011.
- [KAJ<sup>+</sup>08] K. Kreidi, D. Akoury, T. Jahnke, T. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, M. Smolarski, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 100:133005, 2008.

- [Kas14] G. Kastirke. *Masterarbeit*. Goethe-Universität Frankfurt, 2014.
- [KKB<sup>+</sup>02] A. Knapp, A. Kheifets, I. Bray, Th. Weber, A. L. Landers, S. Schössler, T. Jahnke, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, T. Osipov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 89:033004, 2002.
- [KSV<sup>+</sup>06] M. F. Kling, C. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, T. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, and M. J. J. Vrakking. *Science*, 321:246, 2006.
- [LEBW96] M. Lundqvist, D. Edvardsson, P. Baltzer, and B. Wannberg. *J. Phys. B: At. Opt. Phys.*, 29:1489, 1996.
- [Lei18] LEIFiPhysik Webportal für Physik-Unterrichtsmaterialien, März 2018. <https://www.leifiphysik.de/optik/beugung-und-interferenz>.
- [LLB<sup>+</sup>03] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J. C. Houver, and D. Dowek. *J. Phys. B: At. Opt. Phys.*, 36:4683, 2003.
- [Imf17] Webseite der Arbeitsgruppe Dörner, September 2017. <http://rds5.atom.uni-frankfurt.de/wiki/doku.php?id=software:lmf2root:start>.
- [LNPS84] V. G. Levin, V. G. Neudatchin, A. V. Pavlitchenkov, and Y. F. Smirnov. *J. Phys. B: At. Opt. Phys.*, 17:1525, 1984.
- [LWA<sup>+</sup>01] A. Landers, T. 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.
- [Mar16] F. Martín, persönliche Korrespondenz, 2016.
- [Met16] D. Metz. *Dissertation*. Goethe-Universität Frankfurt, 2016.
- [MFH<sup>+</sup>07] F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, T. Weber, K. Kreidi, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner. *Science*, 315:629, 2007.
- [MUS<sup>+</sup>96] R. Moshhammer, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 108:425, 1996.
- [NIS17] Webseite des National Institute of Standards and Technology NIST, August 2017. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&Mask=20>.
- [NIS18] Webseite des National Institute of Standards and Technology NIST, Januar 2018. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/heliumtable1.htm>.
- [Nol06] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*. Springer-Verlag, 2006.

- [P0417] Webseite des Deutschen Elektronen-Synchrotrons zur Beamline P04, Februar 2017. [http://photon-science.desy.de/facilities/petra\\_iii/beamlines/p04\\_xuv\\_beamline/index\\_eng.html](http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p04_xuv_beamline/index_eng.html).
- [PCL<sup>+</sup>12] J.-W. Pan, Z.-B. Chen, C.-Y. Lu, H. Weinfurter, A. Zeilinger, and M. Zukowski. *Rev. Mod. Phys.*, 84:777, 2012.
- [Pet17] Webseite der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III, Januar 2017. [http://petra3-project.desy.de/general/parameter/index\\_eng.html](http://petra3-project.desy.de/general/parameter/index_eng.html).
- [PTSVV<sup>+</sup>14] J. F. Pérez-Torres, J. L. Sanz-Vicario, K. Veyrinas, P. Billaud, Y. J. Picard, C. Elkharrat, S. Maggi Poullain, N. Saquet, M. Lebech, J. C. Houver, F. Martín, and D. Dowek. *Phys. Rev. A*, 90:043417, 2014.
- [RHD<sup>+</sup>09] D. Ray, F. He, S. De, W. Cao, H. Mashiko, P. Ranitovic, K. P. Singh, I. Znakovskaya, U. Thumm, G. G. Paulus, M. F. Kling, I. V. Litvinyuk, and C. L. Cocke. *Phys. Rev. Lett.*, 103:223201, 2009.
- [Roe17] Webseite der RoentDek Handels GmbH, März 2017. <http://www.roentdek.com/>.
- [San06] R. Santra. *Chem. Phys.*, 329:357, 2006.
- [San15] H. Sann. *Dissertation*. Goethe-Universität Frankfurt, 2015.
- [Sch97] V. Schmidt. *Electron Spectroscopy of Atoms using Synchrotron Radiation*. Cambridge University Press, 1997.
- [Sch02] M. S. Schöffler. *Diplomarbeit*. Goethe-Universität Frankfurt, 2002.
- [Sch06] M. S. Schöffler. *Dissertation*. Goethe-Universität Frankfurt, 2006.
- [Sha70] T. E. Sharp. *Atomic Data*, 2:119, 1970.
- [SK14] V. V. Serov and A. S. Kheifets. *Phys. Rev. A*, 89:031402, 2014.
- [SKA<sup>+</sup>08] M. S. Schöffler, K. Kreidi, D. Akoury, T. Jahnke, A. Staudte, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa-Fraga, R. E. Grisenti, M. Smolarski, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, S. Lee, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, T. Weber, A. Landers, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Phys. Rev. A*, 78:013414, 2008.
- [SKPT<sup>+</sup>10] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L’Huillier, M. Y. Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and M. J. J. Vrakking. *Nature*, 465:763, 2010.
- [SPLN78] Y. F. Smirnov, A. V. Pavlitchenkov, V. G. Levin, and V. G. Neudatchin. *J. Phys. B: At. Opt. Phys.*, 11:3587, 1978.
- [UE117] Webseite der Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie zur Beamline UE112, Februar 2017. [https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama\\_output?modus=einzel&gid=1649&sprache=en](https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&gid=1649&sprache=en).



- [Ull11] B. Ullrich. *Dissertation*. Goethe-Universität Frankfurt, 2011.
- [UMD<sup>+</sup>03] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. Ph. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking. *Rep. Prog. Phys.*, 66:1463, 2003.
- [Voi09] J. Voigtsberger. *Diplomarbeit*. Goethe-Universität Frankfurt, 2009.
- [Wai11] M. Waitz. *Masterarbeit*. Goethe-Universität Frankfurt, 2011.
- [WAW<sup>+</sup>16] M. Waitz, D. Aslitürk, N. Wechselberger, H. K. Gill, J. Rist, F. Wiegandt, C. Goihl, G. Kastirke, M. Weller, T. Bauer, D. Metz, F. P. Sturm, J. Voigtsberger, S. Zeller, F. Trinter, G. Schiwietz, T. Weber, J. B. Williams, M. S. Schöffler, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 116:043001, 2016.
- [WBM<sup>+</sup>17] M. Waitz, R. Y. Bello, D. Metz, J. Lower, F. Trinter, C. Schober, M. Keiling, U. Lenz, M. Pitzer, K. Mertens, M. Martins, J. Viefhaus, S. Klumpp, T. Weber, L. Ph. H. Schmidt, J. B. Williams, M. S. Schöffler, V. V. Serov, A. S. Kheifets, L. Argenti, A. Palacios, F. Martin, T. Jahnke, and R. Dörner. *Nat. Comm.*, 8:2266, 2017.
- [WCJ<sup>+</sup>04] T. 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 Muiño, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Nature*, 431:437, 2004.
- [WM55] M. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instrum.*, 26:1150, 1955.
- [WML<sup>+</sup>16] M. Waitz, D. Metz, J. Lower, C. Schober, M. Keiling, M. Pitzer, K. Mertens, M. Martins, J. Viefhaus, S. Klumpp, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, L. Ph. H. Schmidt, F. Morales, S. Miyabe, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, F. Martin, J. B. Williams, M. S. Schöffler, T. Jahnke, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 117:083002, 2016.
- [WMS<sup>+</sup>13] J. Wu, M. Magrakvelidze, L. Ph. H. Schmidt, M. Kunitski, T. Pfeifer, M. Schöffler, M. Pitzer, M. Richter, S. Voss, H. Sann, H. Kim, J. Lower, T. Jahnke, A. Czasch, U. Thumm, and R. Dörner. *Nat. Comm.*, 4:2177, 2013.



# Tabellenverzeichnis

3.1 Saugleistungen der an den Experimentieraufbauten eingesetzten Turbomolekularpumpen . . . . .	86
4.1 Dreidimensionale Impulskomponenten von Ion und Elektron . . . . .	113
5.1 Ionenseitige Orts- und Impulsauflösungsvermögen der verwendeten Spektrometer . . . . .	154
A.1 Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren und SI-Einheiten gebräuchlicher Größen. . . . .	161



## Danksagung

In diesem Abschnitt möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Arbeit am Institut unterstützt, mir aktiv geholfen haben oder auch einfach nur „da und nett“ waren und mir so durch die schwierigeren und zäheren Zeiten geholfen haben - sowohl in der Uni als auch außerhalb. Ich versuche, das Ganze einigermaßen strukturiert wiederzugeben und einzelne Personen zu Gruppen zusammenzufassen. Dadurch werden alle in einer bestimmten Reihenfolge erwähnt, die nicht unbedingt etwas über Wichtigkeit oder Wertschätzung ihrer Unterstützung aussagt.

Zuerst möchte ich mich bei Reinhard Dörner bedanken. Für die Aufnahme in die Gruppe, die intensive Betreuung und - in meinen Augen noch wichtiger, weil es eben nicht selbstverständlich ist - seine nette, offene Art, seine Geduld und seine Hilfsbereitschaft. Reinhard hat einfach immer ein offenes Ohr, völlig egal, worum es geht. Besonders fasziniert mich, wie es ihm möglich ist, immer alles im Blick zu haben - ganz gleich, ob es sich um universitätsinterne Bürokratie, Themen rund um Drittmittelgeber, gruppenrelevante Dinge oder den Forschungsinhalt an sich dreht - Vielen Dank Reinhard!

Auch Horst Schmidt-Böcking möchte ich herzlich danken. Besonders für die zahlreichen Gespräche, in denen er mir einen neuen, unkonventionelleren Blick auf die diskutierten Sachverhalte vermittelt hat oder einfach nur ein paar Anekdoten von früher oder ganz früher erzählt hat - Danke Horst!

Till Jahnke gebührt großer Dank für seine tolle Betreuung, sowohl während der Strahlzeit in Berlin als auch im Laufe der Datenanalyse, wo er mir auch softwaretechnisch wiederholt unter die Arme gegriffen hat. Außerdem hat er großen Anteil daran, dass diese Arbeit so aussieht, und mir etliche Worte „Gruppenslang“ aus dem Manuskript gestrichen - Vielen Dank Till!

Für Markus Schöffler gilt im Prinzip das Gleiche: Ohne ihn wäre der Hochenergieteil dieser Arbeit nicht zu schaffen gewesen. Allein bei der tage- und nächtelangen Vorbereitung des Aufbaus in Hamburg mit anschließender Fehlersuche in der Analyse hat er viel Zeit und Mühe investiert, um schließlich alles zu einem guten Ende zu bringen - Vielen Dank Markus!

Lothar Schmidt war immer dann der richtige Ansprechpartner, wenn es um technische Details der Messungen ging, genauso wie bei Fragen zur Uni-Bürokratie oder Materialbe-

schaffung. Die Ausführlichkeit und damit auch der (zum Thema passende) Informationsgehalt seiner Antworten fiel zwar durchweg sehr unterschiedlich aus, aber es gab eigentlich kein Thema, zu dem er nichts Sinnvolles oder zumindest Lustiges hätte beitragen können - Danke Lothar!

Nach den „Großen“ der Gruppe komme ich nun zu meinesgleichen. Beginnen möchte ich mit meinem Büro: Zusammen mit Flo habe ich mich durch das Bachelor- und das Masterstudium gekämpft, und auch an unserer Promotion haben wir die meiste Zeit parallel gearbeitet. Bei zahlreichen Fragen rund um Vorlesungen, Tagungen und Strahlzeiten konnte ich auf ihn zählen - Vielen Dank dafür!

Auch Hong-Keun, Jörg und Daniel haben dafür gesorgt, dass die Stimmung im ehemaligen „sozialen Brennpunkt“ immer gut war. Und wenn Not am Mann war, liehen sie mir stets eine helfende Hand - ich danke euch für die angenehme Zeit!

Mit meiner Aufzählung streife ich nun weiter über den Gang: Christoph und Christian  $\mu$  sind echte Anpacker, die sich beide für die Vor- und Nachbereitung von Strahlzeiten sowie allgemein für „schrauberische“ Aktivitäten unentbehrlich gemacht haben. Zusammen haben wir außerdem etliche Feiern der Gruppe auf die Beine gestellt - es war mir immer eine Freude! Vielen Dank euch beiden!

Von Hendrik konnte ich viel über das Programmieren von und Auswerten in root und CUDA lernen und unsere zahlreichen physikalischen Diskussionen waren sehr aufschlussreich. Außerdem hätte ich Top Gear ohne ihn vielleicht nie kennen gelernt - Danke Hendrik!

Außerdem Danke natürlich an Miriam, Juliane, Christian, Gregor, Jonas, Alex S, Anton und alle anderen aktuellen wie ehemaligen (erweiterten) Gruppenmitglieder für die stets angenehme, freundschaftliche Atmosphäre und die große Hilfsbereitschaft!

Kommen wir zu denjenigen, die sich nicht nur als Mensch, sondern auch durch die Ausübung ihrer Funktion Dank verdient haben: Ohne Roentdek könnte die Gruppe sicher nicht so arbeiten, wie sie dies tut. Ottmar und Achim wussten Probleme mit Detektoren und MCPs oder der Analysesoftware meist im Handumdrehen zu lösen - nicht ohne eine lustige Anmerkung oder einen witzigen Spruch. Klaus und Sven haben mir als Administrator bzw. Ansprechpartner für (elektronische) Bauteile und Werkzeug unzählige Male weiter geholfen - Vielen Dank an euch alle!

Frau Frey hält die Gruppe und das ganze Institut zusammen. Von Dienstreisen über Prüfungen bis zu Abschlussarbeiten reichen die Themen, mit denen man von studentischer Seite an sie herantritt, und immer geht danach auf wundersame Weise alles seinen korrekten Gang - Vielen Dank Frau Frey!

Noch einen kleinen Schritt mehr der Arbeitsgruppe entrückt sind die Institutsverwaltung mit Claudia Freudenberger, Frau Kömpel und Frau Homberg, die Beschleunigermansschaft um die Herren Ziel und Dworak sowie die Schlosserei und die feinmechanischen Werkstätten. Wann immer ich mit einer Frage oder Bitte bei ihnen aufgetaucht bin, haben sie mir schnell und umfassend weiter geholfen - Vielen Dank!

Zum Schluss danke ich selbstverständlich meiner Familie und meinen Freunden, die mich in den zurückliegenden Jahren immer unterstützt haben und Geduld mit mir hatten, bis diese Arbeit endlich fertig war.





# Curriculum Vitae

## Persönliche Daten

Name Markus Waitz  
Geburtsdaten 13.08.1984, Bad Langensalza, Thüringen  
Staatsangehörigkeit deutsch

## Hochschulausbildung

seit 08/2011 Promotion in Physik, Doktorand bzw. wiss. Mitarbeiter am Institut für Kernphysik der Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Titel der Arbeit „Untersuchung der Photoelektronen-Emissionswinkelverteilung bei Einfach- und Doppelionisation des Wasserstoffmoleküls“

09/2008 – 05/2011 Master-Studium in Physik, Gesamtnote: 1,1;  
Abschlussarbeit am Institut für Kernphysik, Arbeitsgruppe Atom- und Molekülphysik, Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Titel der Arbeit „Transferionisation in schnellen  $D^+$ - $H_2$ -Stößen“,  
Note: Sehr gut

10/2005 – 08/2008 Bachelor-Studium in Physik, Gesamtnote: 1,3;  
Abschlussarbeit am Institut für Kernphysik, Arbeitsgruppe Atom- und Molekülphysik, Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Titel der Arbeit „Suche nach Unterschieden in der Ionisationsdynamik von  $H_2$  und  $D_2$ “, Note: Sehr gut

## Grundwehrdienst

07/2004 – 03/2005 Rotenburg/ Fulda, Kompanieführungsgruppe 5. Panzergrenadier-  
batallion 52

## Schulausbildung

1995 – 2004 Grimmelshausen-Gymnasium Gelnhausen, Abiturnote 1,4;  
Leistungsfächer Physik und Biologie

## Forschungsaufenthalte

Advanced Light Source (Synchrotron), Berkeley (USA) (4 Wochen):  
08/2008  
BESSY II (Synchrotron), Berlin (24 Wochen):  
10/2009, 04/2010, 10/2010, 11/2011, 02/2012, 02/2013, 05/2013, 01/2014, 07/2014,  
01/2015, 08/2015, 02/2016, 06/2016, 02/2017, 06/2017, 02/2018, 06/2018  
ESRF (Synchrotron), Grenoble (F) (2 Wochen):  
05/2018, 08/2018  
FLASH (Freie-Elektron-Laser), Hamburg (1 Woche):

10/2014

GANIL (Ionenbeschleuniger), Caen (F) (3 Wochen):

07/2011

Max-Planck-Institut für Kernphysik (Ionenspeicherring), Heidelberg (1 Woche):

02/2011

PETRA III (Synchrotron), Hamburg (4 Wochen):

10/2012, 03/2013, 04/2013

SOLEIL (Synchrotron), Saint-Aubin (F) (11 Wochen):

06/2012, 06/2013, 10/2013, 10/2014, 04/2015, 04/2016, 04/2017, 04/2018, 09/2018

### **Lehrtätigkeit**

2008 – 2011

Tutor Vorlesung „Physik für Pharmazeuten“

2007 – 2016

Tutor Vorlesung „Experimentalphysik III - Atome und Quanten“

Betreuung von Bachelor- und Masterstudenten

### **Hochschullehrer**

Angewandte Physik

Dr. Alexander Bechthold

Prof. Dr. Holger Podlech

Prof. Dr. Ulrich Ratzinger

Prof. Dr. Alwin Schempp

Dr. Christian Teske

Experimentelle Astrophysik

Prof. Dr. Thomas Boller

Prof. Dr. Jürgen Schaffner-Bielich

Experimentelle Atomphysik

Prof. Dr. Reinhard Dörner

PD Dr. Robert Grisenti

Prof. Dr. Siegbert Hagmann

Prof. Dr. Till Jahnke

Experimentelle Festkörperphysik

Prof. Dr. Michael Huth

Prof. Dr. Hartmut Roskos

Experimentelle Kernphysik

Prof. Dr. Harald Appelshäuser

Prof. Dr. Christoph Blume

Prof. Dr. Henner Büsching

Dr. Ingo Fröhlich

Prof. Dr. Klaus Peters

Theoretische Physik

Prof. Dr. Nikolai Cherepkov

Prof. Dr. Peter Kopietz

Prof. Dr. Joachim Maruhn

Prof. Dr. Roser Valenti

Mathematik

Prof. Dr. Joachim Weidmann

# Publikationsliste

1. A. Mhamdi, F. Trinter, C. Rauch, M. Weller, J. Rist, M. Waitz, J. Siebert, D. Metz, C. Janke, G. Kastirke, F. Wiegandt, T. Bauer, M. Tia, B. Cunha de Miranda, M. Pitzer, H. Sann, G. Schiwietz, M. Schöffler, M. Simon, K. Gokhberg, R. Dörner, T. Jahnke, and Ph. V. Demekhin. *Phys. Rev. A*, 97:053407, 2018
2. H. Sann, T. Havermeier, H.-K. Kim, F. Sturm, F. Trinter, M. Waitz, S. Zeller, B. Ulrich, M. Meckel, S. Voss, T. Bauer, D. Schneider, H. Schmidt-Böcking, R. Wallauer, M. Schöffler, J.B. Williams, R. Dörner, T. Jahnke. *Chem. Phys.*, 482:221, 2017
3. M. Tia, M. Pitzer, G. Kastirke, J. Gatzke, H.-K. Kim, F. Trinter, J. Rist, A. Hartung, D. Trabert, J. Siebert, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kuhlins, C. Schober, T. Bauer, N. Wechselberger, P. Burzynski, J. Neff, M. Weller, D. Metz, M. Kircher, M. Waitz, J. B. Williams, L. Ph. H. Schmidt, A. D. Müller, A. Knie, A. Hans, L. B. Ltaief, A. Ehresmann, R. Berger, H. Fukuzawa, K. Ueda, H. SchmidtBöcking, R. Dörner, T. Jahnke, P. V. Demekhin, M. Schöffler. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8:2780, 2017
4. M. Waitz, R.Y. Bello, D. Metz, J. Lower, F. Trinter, C. Schober, M. Keiling, U. Lenz, M. Pitzer, K. Mertens, M. Martins, J. Viehhaus, S. Klumpp, T. Weber, L.Ph.H. Schmidt, J.B. Williams, M.S. Schöffler, V.V. Serov, A.S. Kheifets, L. Argenti, A. Palacios, F. Martín, T. Jahnke and R. Dörner. *Nat. Commun.*, 8:2266, 2017
5. J. B. Williams, U. Saalman, F. Trinter, M. S. Schöffler, M. Weller, P. Burzynski, C. Goihl, K. Henrichs, C. Janke, B. Griffn, G. Kastirke, J. Neff, M. Pitzer, M. Waitz, Y. Yang, G. Schiwietz, S. Zeller, T. Jahnke, R. Dörner. *J. Phys. B-At. Mol. Opt.*, 50:034002, 2017
6. H. Gassert, O. Chuluunbaatar, M. Waitz, F. Trinter, H.-K. Kim, T. Bauer, A. Laucke, Ch. Müller, J. Voigtsberger, M. Weller, J. Rist, M. Pitzer, S. Zeller, T. Jahnke, L. Ph. H. Schmidt, J. B. Williams, S. A. Zaytsev, A. A. Bulychev, K. A. Kouzakov, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, Yu. V. Popov, and M. S. Schöffler. *Phys. Rev. Lett.*, 116: 073201, 2016
7. M. Pitzer, G. Kastirke, M. Kunitski, T. Jahnke, T. Bauer, C. Goihl, F. Trinter, C. Schober, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, M. Waitz, A. Kuhlins, H. Sann, F. Sturm, F. Wiegandt, R. Wallauer, L. Ph. H. Schmidt, A.S. Johnson, M. Mazenauer, B. Spenger, S. Marquardt, S. Marquardt, H. Schmidt-Böcking, J. Stohner, R. Dörner, M. Schöffler, R. Berger. *ChemPhysChem*, 17:2465, 2016
8. Martin Pitzer, Gregor Kastirke, Phillip Burzynski, Miriam Weller, Daniel Metz, Jonathan Neff, Markus Waitz, Florian Trinter, Lothar Ph. H Schmidt, Joshua B Williams, Till Jahnke, Horst Schmidt-Böcking, Robert Berger, Reinhard Dörner, Markus Schöffler. *J. Phys. B-At. Mol. Opt.*, 49:234001, 2016
9. H. Sann, C. Schober, A. Mhamdi, F. Trinter, C. Müller, S. K. Semenov, M. Stener, M. Waitz, T. Bauer, R. Wallauer, C. Goihl, J. Titze, F. Afaneh, L. Ph. H. Schmidt, M. Kunitski, H. Schmidt-Böcking, Ph. V. Demekhin, N. A. Cherepkov, M. S. Schöffler, T. Jahnke, R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 117:263001, 2016
10. H. Sann, T. Havermeier, C. Müller, H.-K. Kim, F. Trinter, M. Waitz, J. Voigtsberger, F. Sturm, T. Bauer, R. Wallauer, D. Schneider, M. Weller, C. Goihl, J. Tross, K. Cole, J. Wu,

- M. S. Schöffner, H. Schmidt-Böcking, T. Jahnke, M. Simon, R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 117:243002, 2016
11. M. Waitz, D. Metz, J. Lower, C. Schober, M. Keiling, M. Pitzer, K. Mertens, M. Martins, J. Viehhaus, S. Klumpp, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, L. Ph. H. Schmidt, F. Morales, S. Miyabe, T. N. Rescigno, C.W. McCurdy, F. Martín, J. B. Williams, M. S. Schöffner, T. Jahnke and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 117:083002, 2016
  12. M. Waitz, D. Aslitürk, N. Wechselberger, H. K. Gill, J. Rist, F. Wiegandt, C. Goihl, G. Kastirke, M. Weller, T. Bauer, D. Metz, F. P. Sturm, J. Voigtsberger, Zeller, F. Trinter, G. Schiwietz, T. Weber, J. B. Williams, M. S. Schöffner, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 116:043001, 2016
  13. S. Zeller, M. Kunitski, J. Voigtsberger, A. Kalinin, A. Schottelius, C. Schober, M. Waitz, H. Sann, A. Hartung, T. Bauer, M. Pitzer, F. Trinter, Ch. Goihl, Ch. Janke, Martin Richter, G. Kastirke, M. Weller, A. Czasch, M. Kitzler, M. Braune, R. E. Grisenti, Wieland Schöllkopf, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffner, J. B. Williams, T. Jahnke, R. Dörner. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 113:14651, 2016
  14. P. Burzynski, F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffner, G. Schiwietz, N. Sisourat, T. Jahnke, and R. Dörner. *Phys. Rev. A*, 90:022515, 2014
  15. H.-K. Kim, H. Gassert, J. N. Titze, M. Waitz, J. Voigtsberger, F. Trinter, J. Becht, A. Kalinin, N. Neumann, C. Zhou, L. Ph. H. Schmidt, O. Jagutzki, A. Czasch, M. Schöffner, H. Merabet, H. Schmidt-Böcking, T. Jahnke, H. J. Lüdde, A. Cassimi, and R. Dörner. *Phys. Rev. A*, 89:022704, 2014
  16. F. Trinter, M. Waitz, M. S. Schöffner, H.-K. Kim, J. Titze, O. Jagutzki, A. Czasch, L. Ph. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. *Phys. Rev. A* 89:032702, 2014
  17. J. Voigtsberger, S. Zeller, J. Becht, N. Neumann, F. Sturm, H.-K. Kim, M. Waitz, F. Trinter, M. Kunitski, A. Kalinin, J. Wu, W. Schöllkopf, D. Bressanini, A. Czasch, J. B. Williams, K. Ullmann-Pfefer, L. Ph. H. Schmidt, M. S. Schöffner, R. E. Grisenti, T. Jahnke, R. Dörner. *Nat. Commun.*, 5:5765, 2014
  18. K. Henrichs, M. Waitz, F. Trinter, H. Kim, A. Menssen, H. Gassert, H. Sann, T. Jahnke, J. Wu, M. Pitzer, M. Richter, M.S. Schöffner, M. Kunitski, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 111:113003, 2013
  19. H.-K. Kim, H. Gassert, M. S. Schöffner, J. N. Titze, M. Waitz, J. Voigtsberger, F. Trinter, J. Becht, A. Kalinin, N. Neumann, C. Zhou, L. Ph. H. Schmidt, O. Jagutzki, A. Czasch, H. Merabet, H. Schmidt-Böcking, T. Jahnke, A. Cassimi, and R. Dörner. *Phys. Rev. A*, 88:042707, 2013
  20. M. S. Schöffner, C. Stuck, M. Waitz, F. Trinter, T. Jahnke, U. Lenz, M. Jones, A. Belkacem, A.L. Landers, M.S. Pindzola, C.L. Cocke, J. Colgan, A. Kheifets, I. Bray, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, and Th. Weber. *Phys. Rev. Lett.*, 111:013003, 2013
  21. F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. S. Schöffner, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, T. Jahnke, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 111:233004, 2013

22. F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, T. Bauer, R. Wallauer, H. Sann, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffner, N. Sisourat, and T. Jahnke. *Phys. Rev. Lett.*, 111:093401, 2013
23. Hong-Keun Kim, Jasmin Titze, Markus Schöffner, Florian Trinter, Markus Waitz, Jörg Voigtsberger, Hendrik Sann, Moritz Meckel, Christian Stuck, Ute Lenz, Matthias Odenweller, Nadine Neumann, Sven Schössler, Klaus Ullmann-Pfeger, Birte Ulrich, Rui Costa Fraga, Nikos Petridis, Daniel Metz, Annika Jung, Robert Grisenti, Achim Czasch, Ottmar Jagutzki, Lothar Schmidt, Till Jahnke, Horst Schmidt-Böcking, and Reinhard Dörner. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 108:11821, 2011
24. J. Titze, M. S. Schöffner, H.-K. Kim, F. Trinter, M. Waitz, J. Voigtsberger, N. Neumann, B. Ulrich, K. Kreidi, R. Wallauer, M. Odenweller, T. Havermeier, S. Schössler, M. Meckel, L. Foucar, T. Jahnke, A. Czasch, L. Ph. H. Schmidt, O. Jagutzki, R. E. Grisenti, H. Schmidt-Böcking, H. J. Lüdde, and R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.*, 106:033201, 2011

