
Photoionisation von Heliumdimeren

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
Tilo Havermeier
aus Braunschweig

Frankfurt 2010

(D30)

vom Fachbereich Physik der
Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. D. H. Rischke

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

Datum der Disputation: 9. Juni 2010

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Schwerpunkte dieser Arbeit	2
1.2	Vorangegangene Arbeiten	3
2	Physikalische Grundlagen	7
2.1	Atomare Bindungen	7
2.2	Eigenschaften des Heliumdimers	11
2.3	Interaktion von Atomen mit elektromagnetischer Strahlung	14
2.3.1	Photoionisation	15
2.3.2	Anregung von Atomen	17
2.4	Interatomic Coulombic Decay	20
2.5	Two-Step-Prozess	30
2.5.1	Rekonstruktion der Grundzustandswellenfunktion	31
3	Messprinzip	35
3.1	Das Target	35
3.1.1	Prinzip des Überschall Gasjets	39
3.1.2	Erzeugung von Heliumdimeren	40
3.2	Das COLTRIMS System	45
3.2.1	Vakuumsystem	46
3.2.2	Spektrometer	47
3.2.3	Detektoren	50
3.2.4	Ausleseelektronik	51
3.3	Synchrotronstrahlung	54
3.4	Durchführung des Experiments	56

4	Datenauswertung	59
4.1	Koordinaten	60
4.2	Impulsrekonstruktion	60
4.2.1	Elektronenimpulse	61
4.2.2	Ionenimpulse	62
4.2.3	Relativimpulse	62
4.3	Kalibrierung	64
4.3.1	Kalibrierung der Photonenenergie	64
4.3.2	Bestimmung des Magnetfeldes	65
4.3.3	Kalibrierung des Elektronendetektors	67
4.3.4	Kalibrierung des Ionendetektors	69
4.3.5	Beta-Parameter	71
4.4	Durchführung der Datenauswertung	72
5	Ergebnisse und Interpretation	75
5.1	Der ICD Prozess im Heliumdimer	77
5.1.1	KER Verteilung beim ICD Prozess	84
5.1.2	Winkelverteilungen des Photo-Elektrons	88
5.1.3	Winkelverteilungen des ICD-Elektrons	100
5.1.4	Winkelverteilungen der Ionen	110
5.2	Two-Step-Prozess	112
5.2.1	Winkelverteilungen beim Two-Step-Prozess	117
6	Zusammenfassung und Ausblick	123
6.1	Zusammenfassung	123
6.2	Ausblick	124
A	Potentialkurven	127
B	Weitere Spektren	131
C	Spezielle experimentelle Probleme	137
C.1	Effizienzloch auf dem Ionendetektor	137
C.2	Multihit-Problematik	139
C.3	Untergrund bei kleinem KER	145

D	Lösungen der Schrödingergleichung in einem Morse-Potential	147
E	Experimentelle Parameter	151
E.1	Statistik	151
E.2	Messapparatur	152
F	Einheiten und Konstanten	153
F.1	Physikalische Konstanten	153
F.2	Massen atomarer Teilchen	153
F.3	Atomare Einheiten	154
F.4	Energieniveaus von He	155
F.5	Energieniveaus von He ⁺	156
	Literatur	169
	Abbildungsverzeichniss	188
	Danksagung	191
	Lebenslauf	191

1. Einleitung

Derzeitige Teilchenbeschleuniger stoßen in immense Energiebereiche vor, um die extremen Eigenschaften von Kernmaterie zu untersuchen. Diese Arbeit beleuchtet dagegen das andere Ende der Energieskala und beschäftigt sich mit einem der schwächsten gebundenen Systeme überhaupt, dem Heliumdimer. Dies ist ein Verbund aus zwei Heliumatomen, der durch Kräfte zusammengehalten wird die etwa 8 Größenordnungen schwächer sind als Kräfte zwischen Elektron und Kern. Dadurch kann der Abstand der beiden Atome im Dimer mehr als das hundertfache eines Atomdurchmessers erreichen. Der Durchmesser eines Heliumdimers ist daher vergleichbar mit komplexen Systemen und reicht bis zur Größe von kleineren Viren (siehe Abb. 1.1). Und dennoch kann dieses System als ein einziges quantenmechanisches Teilchen betrachtet werden, welches Phänomenen wie Beugung und Interferenz unterliegt [Gri2000]. Das Heliumdimer besitzt in vielfältiger Hinsicht extreme Eigenschaften, nach dem Wasserstoffmolekül ist es jedoch gleichzeitig eines der einfachsten diatomaren Systeme. Die überschaubare Elektronenkonfiguration macht es zu einem einzigartigen Modellsystem, an dem diverse physikalische Grundlagen erforscht werden können. Ein Verständnis der quantenmechanischer Phänomene auf elementarster Ebene ist beispielsweise notwendig, um die Entstehung von chemischen Bindungen oder Supraleitung erklären zu können. Doch selbst Auswirkungen der Relativitätstheorie wurden im Heliumdimer vorhergesagt, da die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den zwei Atomen nur mit endlicher Lichtgeschwindigkeit agiert. Durch die enormen internuklearen Distanzen werden Retardierungseffekte sichtbar, die schließlich zu geringen Abweichungen von der nichtrelativistischen Theorie führen [Luo1993b].

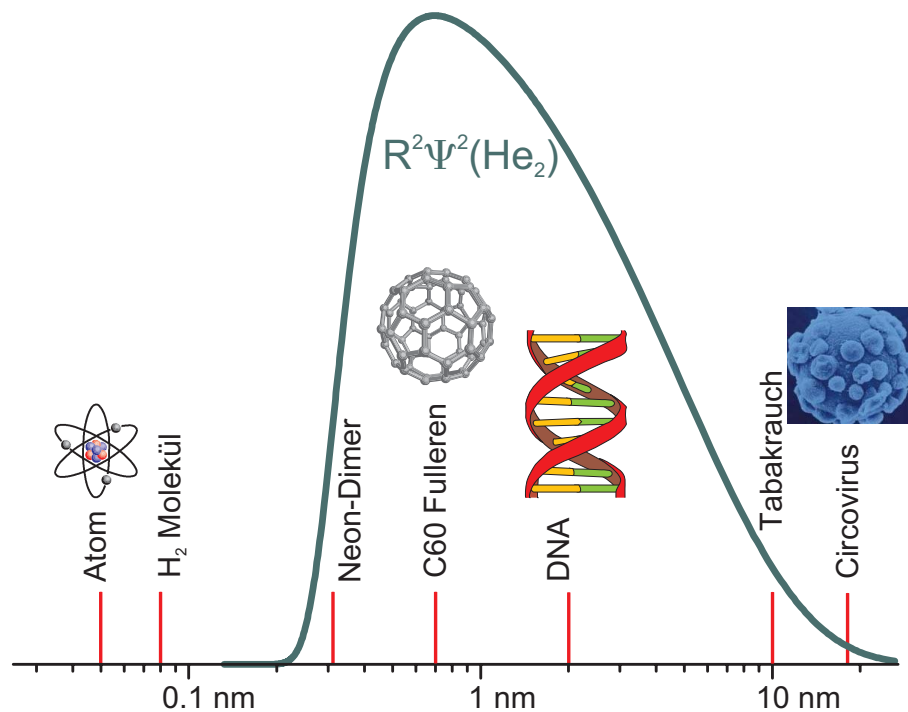
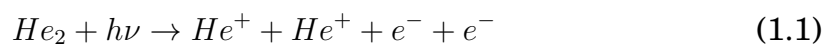


Abbildung 1.1: Aufgrund der extrem schwachen Bindung des Heliumdimers erstreckt sich dessen Wellenfunktion über enorme Bereiche. Hier ist die Verteilung der internuklearen Abstände des Heliumdimers $R^2\Psi^2$ (grüne Kurve) auf einer logarithmischen Skala dargestellt [Luo1993b]. Zur Veranschaulichung sind hier die Durchmesser einiger mikroskopischer Objekte eingezeichnet.

1.1 Schwerpunkte dieser Arbeit

Kern diese Arbeit ist ein Experiment, das im November 2007 am Strahlrohr UE112PGM2 des BESSY II in Berlin durchgeführt wurde. In einem Überschall-Gasjet wurden Heliumdimere erzeugt, die dann mit Synchrotronstrahlung beschossen wurden. Geladene Fragmente, die dieser Interaktion entstammen, konnten mit einem COLTRIMS¹ System (siehe Kapitel 3.2) detektiert werden. Insbesondere wurden Prozesse untersucht, bei denen beide Atome im Dimer durch ein eingeschossenes Photon ionisiert wurden. Die Reaktionsgleichung für diese Ereignisse sieht demnach wie folgt aus:



Es wurden die Impulse aller Fragmente bestimmt und, zusammen mit weiteren Größen, die Daten in ein- und zwei-dimensionalen Histogrammen grafisch dargestellt. Durch das koinzidente Messverfahren konnten energetische Abhängigkeiten der Teilchen zueinander in jedem Ereignis aufgedeckt wer-

¹Coltrims steht für **COLD Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy**, was etwa soviel bedeutet wie kaltes-Target-Ionenrückstoßimpuls Spektroskopie.

den. Dadurch konnten schließlich zwei verschiedene Ionisationsprozesse auf elementarster Ebene rekonstruiert werden.

1.2 Vorangegangene Arbeiten

Die Frage nach der Existenz von Heliumdimeren besteht schon mindestens seit 1928. J. C. Slater versuchte damals das Potential zwischen zwei Heliumatomen abzuschätzen [Sla1928]. Er konnte zeigen, dass durch das Zusammenwirken von attraktiven Van-der-Waals Kräften und repulsiven Kräften zwischen beiden Atomen ein Potentialminimum² bei einem internuklearem Abstand von 5,6 a.u. entsteht. Nach klassischer Physik wäre dadurch bereits der Beweis für die Existenz des Dimers erbracht. Nach der Quantenmechanik gilt diese Schlussfolgerung dagegen nicht zwangsläufig. Quantenmechanische Objekte besitzen selbst im Grundzustand eine Nullpunktsenergie. D.h. sie ruhen niemals vollständig. Diese Nullpunktsenergie ist zwar in fast allen bekannten Systemen erheblich kleiner als die Potentialtiefe, im Heliumdimer sind beide Energien allerdings nahezu gleich groß. Ein gebundenes System aus zwei Heliumatomen kann aber nur bestehen, wenn die Nullpunktsenergie kleiner als die Potentialtiefe ist. In einem Zeitraum von über 60 Jahren wurde daher versucht, mit verschiedenen Verfahren die beiden Werte exakt zu berechnen. [Sla1931, Pag1938, Ros1950, Gri1955, Phi1962, Kim1962, Abr1963, Kes1966, Kle1967, Sta1980]. Diese Arbeiten konnten jedoch keine eindeutige Aussage darüber treffen, welche der beiden Energien größer ist bzw. ob der Grundzustand im Heliumdimer existieren kann.

Seit den 1970er Jahren wurde schließlich auch versucht, das Heliumdimer experimentell nachzuweisen [Far1972, Ben1972, Deu1975, Ste1983]. Dazu wurden ein kalter Gasjet eingesetzt, in dem Cluster mit unterschiedlicher Größe erzeugt werden sollten. Dieser Gasjet wurden mit Elektronen beschossen um die Masse der dadurch ionisierten Cluster bestimmen zu können. Durch diese Methode war es allerdings nicht möglich, zu unterscheiden, ob ein gemessenes Signal bei einem Masse/Ladung Verhältnis von 8^3 vom neutralen Dimer oder aus Reaktionen des eingeschossenen Elektrons mit größeren Clustern stammt. Da das ionisierte He_2^+ deutlich stärker gebunden ist als das neutrale He_2 [Bar1971], ist beispielsweise die Fragmentation eines Trimers in He_2^+ sehr wahrscheinlich ($\text{He}_3 + e^- \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He} + e^-$). Ein Nachweis von He_2^+ stellt also keineswegs einen Beweis für die Existenz eines neutralen Dimers dar. Deursen et al. folgerten aus ihren Messungen sogar, dass es keinen sta-

²mit einer Bindungsenergie von $1,21 \cdot 10^{-15}$ erg bzw. $7,55 \cdot 10^{-4}$ eV

³Die Masse von zwei He Atomen in u

bilen Zustand des Heliumdimers geben kann⁴. 1993 behaupteten Luo et al. schließlich die experimentelle Beobachtung des Heliumdimers [Luo1993a]. Durch eine zusätzliche Messung der Geschwindigkeit eines gepulsten Gasjets sollten die Dimere bereits durch ihre höhere Masse von den Monomeren getrennt werden. Der Nachweis erfolgte dann wieder durch Elektronenstoß und Massenspektroskopie der gebildeten Ionen. Die Ergebnisse dieser Arbeit waren allerdings nicht unumstritten. Es wurde beispielsweise von Meyer et al. angezweifelt, dass auch hier lediglich Fragmente aus größeren Clustern gemessen wurden [Mey1994]. Auch eine Stellungnahme von Lou et al. zu den Einwänden konnte schließlich nicht alle aufgezeigten Argumente widerlegen [Luo1994]. Klarheit über die Bindungseigenschaften des Heliumdimers konnte jedoch 1994 durch ein neuartiges Messprinzip gewonnen werden. In der Gruppe von Toennies et al. wurde ein kalter Helium-Gasjet auf ein Nanogitter (Zeilenabstand 100 nm) gerichtet [Schö1994]. Es konnte gezeigt werden, dass die Teilchen im Gasjet am Gitter gebeugt werden. Analog zur Beugung eines Lichtstrahls konnten Intensitätsmaxima bis zur 8. Ordnung bei verschiedenen Beugungswinkeln ϑ gemessen werden [Gri2000b]. Der Beugungswinkel ϑ der n -ten Ordnung bestimmt sich dabei durch den Spaltabstand d und die de Broglie Wellenlänge λ der Teilchen:

$$\sin\vartheta = n \frac{\lambda}{d} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{h}{Nmv} \quad (1.2)$$

Die de Broglie Wellenlänge λ ist abhängig von der Teilchengeschwindigkeit v , jedoch auch von der Masse der Teilchen, welche sich hier durch die Anzahl der Atome im Cluster N und die Masse m eines (Helium-) Atoms bestimmt. Da die Geschwindigkeit der Teilchen in einem Überschall-Gasstrahl nahezu gleich ist, werden verschiedene Cluster also entsprechend ihrer Masse unterschiedlich stark gebeugt. Abb. 1.2 zeigt ein gemessenes Beugungsspektrum bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [Bru2002]. Insbesondere konnten bei geeigneten Umgebungsbedingungen zwischen den Beugungsmaxima der 0. und 1. Ordnung weitere Peaks beobachtet werden, die Dimeren aber auch Tri- und Tetrameren zugeordnet werden können. Durch dieses Verfahren konnte die Existenz von Heliumdimeren eindeutig bestätigt werden. Es konnten aber auch die Häufigkeitsverhältnisse der verschiedenen Cluster zueinander bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen bestimmt werden. Außerdem konnte in diesem Experiment die mittlere Bindungslänge des Heliumdimers zu 52 Å bestimmt werden. Es konnte also die extrem schwache

⁴[Deu1975]: „In conclusion, our results agree with the prediction that there is no bound state for He₂“

Bindung experimentell bestätigt werden. Nach aktuellen Rechnungen beträgt der Unterschied zwischen Potentialminimum und Nullpunktsenergie des Heliumdimers nur etwa 95 neV [Tan1995, Gri2000]. Dies ist der Grund, weshalb eine gesicherte Prognose zur Existenz des Heliumdimers von theoretischer Seite lange Zeit nicht möglich war. Selbst kleinste Näherungen in den Berechnungsverfahren können über Bindung oder Repulsion entscheiden. Das Heliumdimer eignet sich daher auch hervorragend als Indikator zur Bewertung verschiedener Theorien⁵.

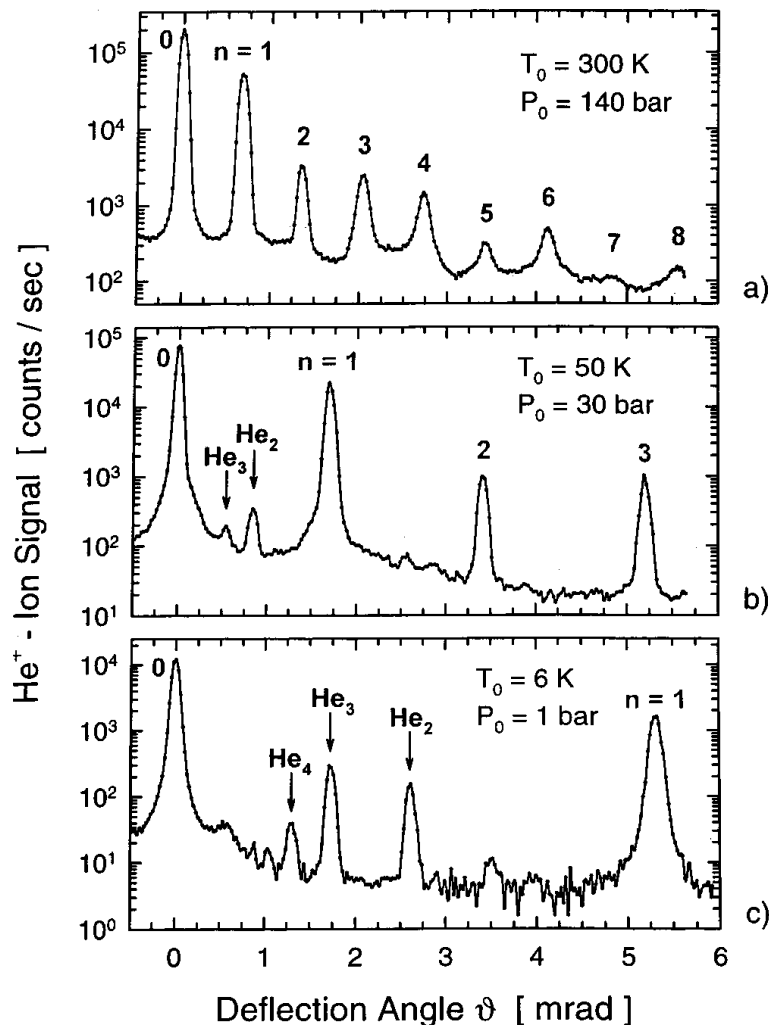


Abbildung 1.2: Beugungsbild eines Helium-Molekularstrahls an einem 100 nm Gitter aus [Bru2002]. Bei verschiedenen Drücken und Temperaturen verschieben sich die Beugungsmaxima. Unter bestimmten Umgebungsbedingungen werden zwischen der 0. und 1. Ordnung der Monomere weitere Peaks gemessen. Gemäß der größeren Masse können diese Di-, Tri- und Tetrameren zugeordnet werden.

⁵[Kom2001]: „As the hydrogen molecule in the past, the helium dimer today became a test case for development of new computational methods and tools.“

2. Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel soll einen Überblick darüber geben, durch welche Wechselwirkungen die Bindung von zwei Helium Atomen zu einem Dimer ermöglicht wird. Des Weiteren werden physikalische Prozesse vorgestellt, die bei der Interaktion von Synchrotronstrahlung mit Materie auftreten. Die Auswahl beschränkt sich hier allerdings auf Mechanismen, die für diese Arbeit von Bedeutung sind. Anschließend werden verschiedene Ionisationsprozesse anhand des Heliumdimers im einzelnen erläutert.

2.1 Atomare Bindungen

Wenn sich zwei oder mehr Atome zu einem gemeinsamen System zusammenschließen spricht man von einem Molekül bzw. Dimer¹. D.h. unterschiedliche Mechanismen ermöglichen, dass die gebundenen Teilchen weniger potentielle Energie beanspruchen als im freien Zustand. Daher neigen unter Normalbedingungen neigen alle Elemente mit Ausnahme der Edelgase² dazu, chemische Bindungen aus mehreren Atomen einzugehen. Abhängig von den vorherrschenden Mechanismen durch welche die Bindung erreicht wird, unterscheidet man dabei verschiedene Bindungsarten. Die metallische Bindung wird beispielsweise durch freie Elektronen ermöglicht und kann daher nur im Festkörper auftreten. Ionische Bindung wird dagegen durch elektrostatische Kräfte zwischen positiv und negativ geladenen Ionen realisiert. Ein prominenter Vertreter dieser Bindung ist z.B. das Natriumchlorid. Gleiche Atome können jedoch ebenfalls eine chemische Bindung eingehen, indem ihre

¹Ein Molekül aus zwei identischen Teilchen ist ein Dimer

²Edelgase gehen lediglich unter Normalbedingungen (T=273,15 K, P=1,01325 bar) keine Bindungen ein. In dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, dass in außergewöhnlichen Temperatur- und Druck-Bereichen durchaus Verbindungen entstehen können.

Elektronen gemeinsame Molekülorbitale besetzen. Dabei ist jeweils ein einzelnes Elektron oder ein Paar aus zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin an der Bindung beteiligt. Das Wasserstoffmolekül wird beispielsweise durch den Überlapp der atomaren Wellenfunktionen zusammen gehalten (siehe Abb. 2.1). Dabei bilden die beiden 1s Elektronen ein gemeinsames σ -Molekülorbital, welches eine erhöhte Ladungsdichte zwischen den Kernen aufweist. Es existiert jedoch auch eine weitere, antisymmetrische Lösung der Schrödingergleichung bei der sich die Wellenfunktionen destruktiv überlagern. In diesem Fall ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Zentren verringert, was zu einer Abstoßung der positiv geladenen Kerne führt.

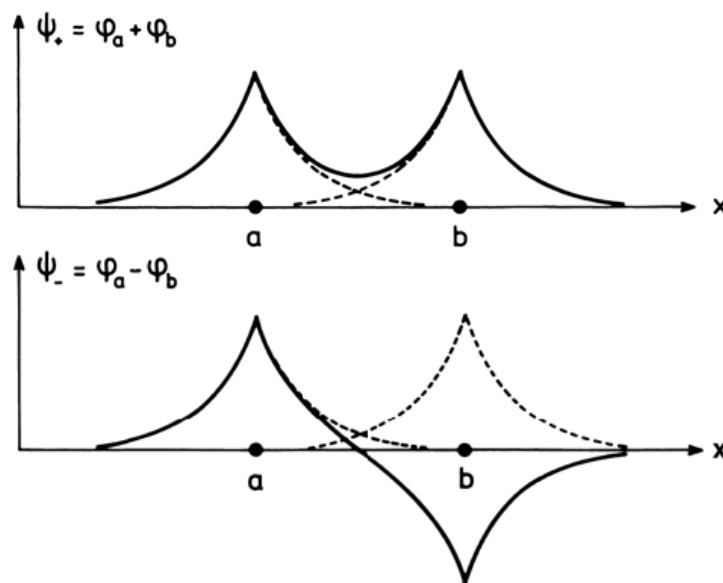


Abbildung 2.1: Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffmolekül bietet zwei Lösungen (aus [Haken]). Die atomaren Wellenfunktionen können sich symmetrisch (oben) oder antisymmetrisch (unten) überlagern. Die Dichteverteilung der Elektronen zwischen den Kernen ist hier erhöht bzw. erniedrigt. Man bezeichnet die beiden Zustände daher auch als bindend und antibindend.

Durch die Besetzung des symmetrischen Zustands kann also Energie freigesetzt werden. Daher tritt Wasserstoff in der Regel als gebundenes H_2 Molekül auf. Analog zum Wasserstoffmolekül wäre nun auch eine kovalente Bindung aus zwei Heliumatomen denkbar. Aufgrund des Pauli-Prinzips können allerdings nur maximal zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin den gleichen Zustand besetzen. Im Vier-Elektronen-System eines hypothetischen He_2 Moleküls ist daher sowohl der symmetrische, als auch der antisymmetrische Zustand mit zwei Elektronen besetzt (siehe Abb. 2.2). Da die antibindenden Eigenschaften des antisymmetrischen Zustands jedoch überwiegen, ist das System nicht stabil [Haken]. Dies gilt im Übrigen für alle Edelgase, da hier alle Schalen abgeschlossen sind.

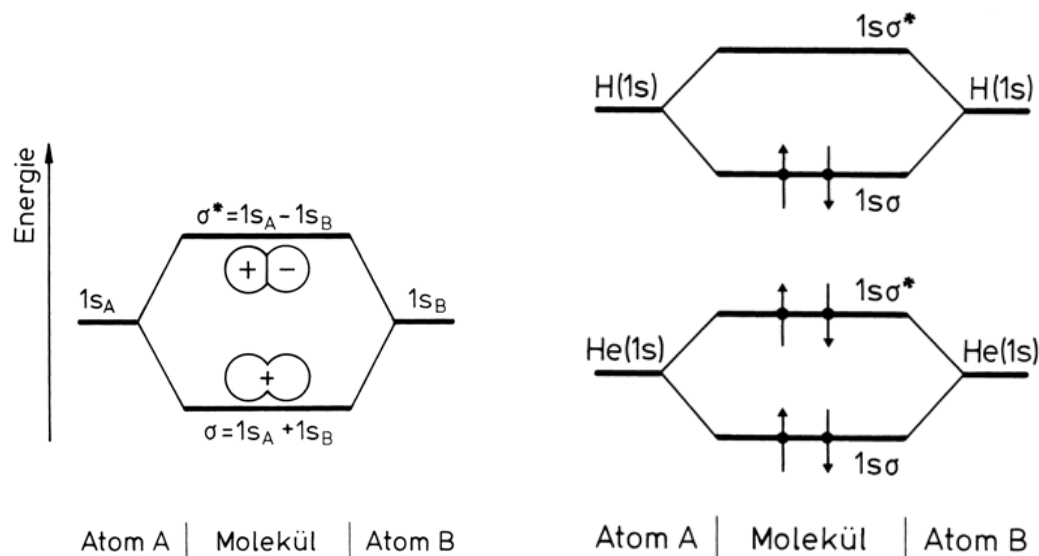


Abbildung 2.2: Links: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Linearkombinationen zweier $1s$ -Atomorbitalen zu einem symmetrischen σ bzw. antisymmetrischen σ^* Molekülorbital (aus [Haken]). Da die Energie im symmetrischen Zustand gegenüber zwei einzelnen Atomen herabgesetzt ist, wird bei Wasserstoff in der Regel ein σ -Molekülorbital mit zwei Elektronen besetzt (rechts). Nach dem Pauli-Prinzip können jedoch nur maximal zwei Elektronen (mit unterschiedlichem Spin) den gleichen Zustand besetzen. Daher müssten im He_2 Molekül zwei der vier Elektronen in den antibindenden Zustand übergehen. Dieses System ist jedoch instabil.

Kovalente Bindungen zwischen Edelgasen existieren daher nicht. Durch die Kräfte zwischen zwei elektrischen Dipolen kann jedoch eine Van-der-Waals Bindung realisiert werden. Zwischen Molekülen mit einer lokalisierten Ladungsverteilung (z.B. H_2O) ist dies offensichtlich, da diese ein statisches Dipolmoment besitzen. Neutrale Atome haben dagegen eine vollkommen symmetrische Ladungsverteilung, was den Schluss nahe legen könnte, dass hier keine Dipol-Wechselwirkungen auftreten können. Wenn man die Ladungsverteilung des Atoms jedoch nicht im zeitlichen Mittel, sondern in einer Momentaufnahme betrachtet, so treten hier durch die Elektronenbewegung Fluktuationen auf. Nähern sich nun zwei Atome einander an, so kann eine solche Fluktuation in einem der Atome ein momentanes Dipolmoment im anderen Atom induzieren. Durch gegenseitige Induktion wird schließlich eine Ausrichtung der Dipole erwirkt, die zu einer Anziehung der beiden Atome führt. Diese Bindung wird durch ein Potential $V(R)$ charakterisiert welches mit der sechsten Potenz des Abstands R zwischen beiden Atomen abfällt [Bransden]:

$$V(R) \lim_{R \rightarrow \infty} = -\frac{C_w}{R^6} \quad (2.1)$$

wobei der s.g. Van-der-Waals Koeffizient C_w positiv ist und durch Störungsrechnung zweiter Ordnung gewonnen werden kann. Derartige Wechselwirkungen zwischen nicht-statischen Dipolen werden als Van-der-Waals Wech-

selwirkungen bezeichnet. Diese Kräfte treten prinzipiell immer zwischen Atomen und Molekülen auf. Sie treten allerdings in den Hintergrund, sobald andere Bindungsarten vorhanden sind, da die Bindungsenergie typischerweise unterhalb von 0,1 eV liegt. Gleichung 2.1 stellt allerdings nur eine Näherung für große Abstände R dar, im Nahbereich überwiegen schließlich repulsive Coulomb Kräfte zwischen den Kernen und Austauschwechselwirkungen der Elektronenhüllen. Dadurch ergibt sich ein typischer Potentialverlauf für ein gebundenes System. Für eine Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkung wird in der Praxis oft das semi-empirische Lennard-Jones Potential verwendet.

$$V(R) = \frac{m\epsilon}{n-m} \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^n - \frac{n}{m} \left(\frac{R_0}{R} \right)^m \right] \quad (2.2)$$

Im Fall von zwei neutralen Atomen liefert $m=6$ und $n=12$ eine gute Beschreibung des realen Potentialverlaufs. Die Parameter ϵ und R_0 geben die Potentialtiefe und die Position des Minimums an. In der folgenden Tabelle sind diese Werte für einige Edelgas-Dimere zusammengefasst [Bienlein, Xie2005].

	ϵ [eV]	R_0 [a.u.]
He ₂	$9,467 \cdot 10^{-4}$	5,6165
He ₂ ⁺	2,476	2,042
Ne ₂	$3,121 \cdot 10^{-3}$	5,8128
Ar ₂	$1,042 \cdot 10^{-2}$	7,2129
Kr ₂	$1,404 \cdot 10^{-2}$	7,7433
Xe ₂	$1,997 \cdot 10^{-2}$	8,4434

Das Potential eines Dimers ändert sich jedoch drastisch, sowie eines der beiden Atome einfach geladen ist. In diesem Fall tritt an Stelle des Van-der-Waals Koeffizienten C_w in Gleichung 2.3 eine neue Konstante C_d , die proportional zur Polarisierbarkeit eines statischen Dipols ist. Dimer-Ionen sind viel stärker gebunden und können durch ein Potential beschrieben werden, das lediglich mit der 4. Potenz des internuklearen Abstands abfällt.

$$V(R) \lim_{R \rightarrow \infty} = -\frac{C_d}{R^4} \quad (2.3)$$

Um den Potentialverlauf eines Dimer-Ions zu beschreiben, kann ein Lennard-Jones Potential mit $m=4$ verwendet werden (siehe Gleichung 2.2). Das geladene He_2^+ System ist beispielsweise etwa vier Größenordnungen tiefer gebunden als das neutrale Heliumdimer. Abb. 2.3 zeigt den Verlauf der Lennard-Jones Potentiale auf Basis der Werte in der obigen Tabelle. Die Beschreibung des Potentials über Gleichung 2.2 ist jedoch nur eine grobe Näherung. Um die Eigenschaften für das äußerst schwach gebundene Heliumdimer zu berechnen bedarf es aufwendiger Verfahren wie Störungsrechnung oder die s.g. „diffusion quantum Monte Carlo“ Methode (DMC) [Tan1995, Lew1997].

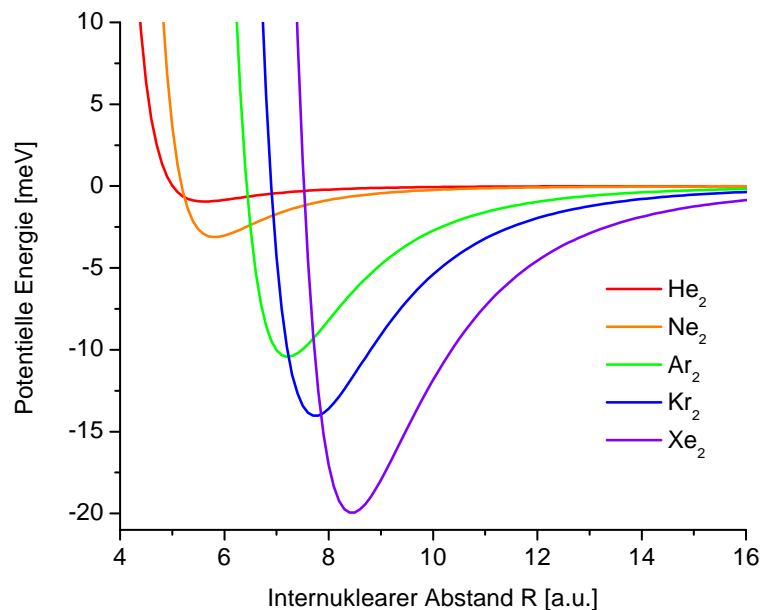


Abbildung 2.3: Lennard-Jones Potentiale für verschiedene Edelgas-Dimere.

2.2 Eigenschaften des Heliumdimers

Aufgrund des extrem flachen Potentialverlaufs des Heliumdimers (siehe Abb. 2.4) war lange umstritten, ob es überhaupt einen gebundenen Zustand geben kann³. In aktuellen Rechnungen [Tan1995] wird die Tiefe des Potentials mit 0,94668 meV angegeben, während die Nullpunktsenergie des Grundzustands bereits 0,94658 meV beträgt. Der Energieeigenwert befindet sich also so dicht unter der Kontinuumsgrenze (95 neV), dass im gebundenen Zustand extreme internukleare Abstände ermöglicht werden. Das Heliumdimer hat im Grundzustand einen mittleren internuklearen Abstand (bond length) von etwa 52 Å [Gri2000, Luo1996] es können jedoch auch Werte von über 200 Å erreicht werden (siehe Abb. 2.5).

³Eine einfache Näherung des He_2 Potentials durch ein Morsepotential führt beispielsweise zu dem Ergebnis, dass kein gebundener Grundzustand existieren kann.

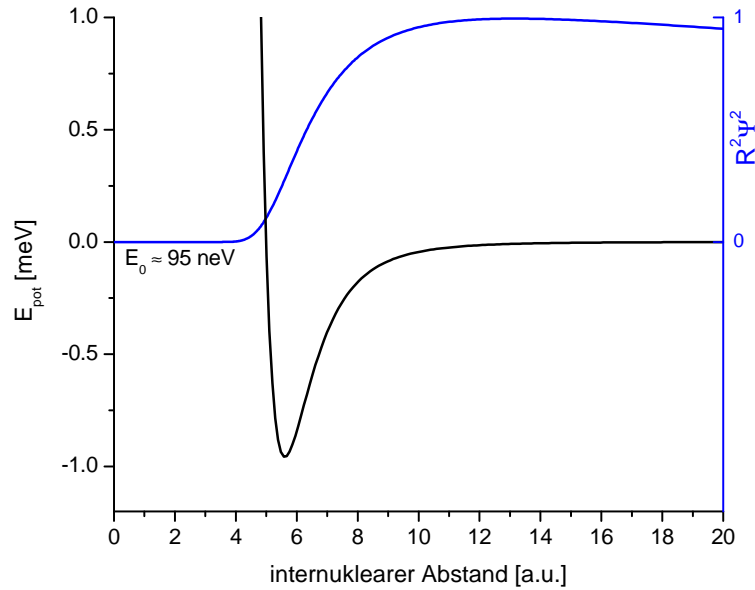


Abbildung 2.4: Gerechnetes Potential des Heliumdimers (schwarze Kurve) [Tan1995]. Die Nullpunktenergie des Grundzustands (blau) liegt nur etwa 95 neV unterhalb der Kontinuumsgrenze. Hier ist jedoch nur ein kleiner teil der Wellenfunktion $R^2\Psi^2$ dargestellt.

In einer quantenmechanischen Sichtweise kann die enorme Größe des Heliumdimers auch durch die Heisenbergsche Unschärferelation begründet werden. Diese besagt, dass der Ort Δx und Impuls Δp eines quantenmechanischen Objekt niemals gleichzeitig genau bestimmt werden können.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.4)$$

In einem eindimensionalen Potential gilt zudem ein etwas abgewandelter Ausdruck zwischen der Energie und Position eines Teilchens:

$$\Delta E \Delta x \geq \frac{\hbar}{2m} |\langle p_x \rangle| \quad (2.5)$$

Überträgt man die Bindungsenergie $\Delta E=95$ neV und den Impuls eines Heliumdimers auf Gleichung 2.5, so führt dies auf eine Ortsunschärfe Δx von etwa 100 a.u. Dieser Wert entspricht dem mittleren internuklearen Abstand der Wellenfunktion $R^2\Psi^2$ des Heliumdimers (siehe Abb. 2.5). Da die Nullpunktenergie des Heliumdimers extrem scharf bestimmt sein muss, ergibt sich seine enorme Ausdehnung also zwangsweise durch die Quantenmechanik.

Luo et al. konnten sogar zeigen, dass die Berücksichtigung relativistischer Retardierungseffekte signifikante Unterschiede im Vergleich zur klassischen Theorie liefert [Luo1993b]. Eine weitere Folge der geringen Bindungsenergie ist, dass weder vibrations- noch rotationsangeregte Zustände im Heliumdimer existieren können. Von experimenteller Seite bietet dies einige Vorteile z.B.

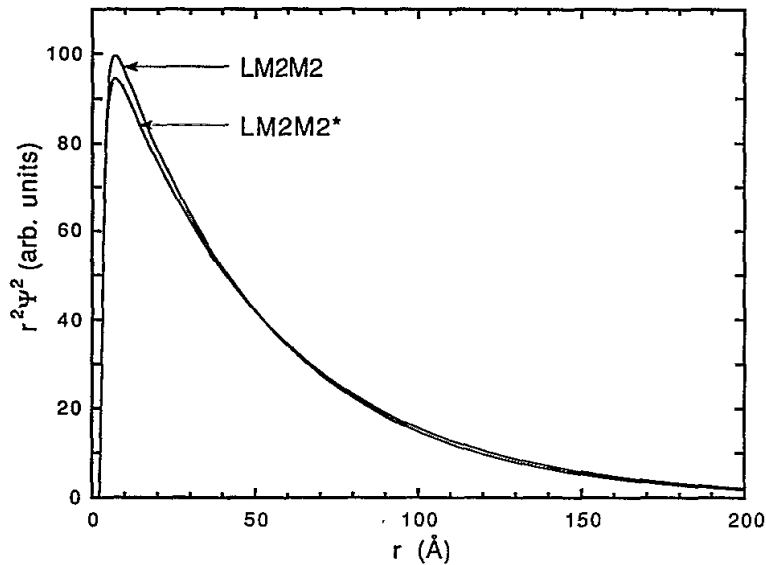


Abbildung 2.5: Gerechnete Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers. Die Verteilung des internuklearen Abstands erstreckt sich über einen sehr weiten Bereich mit einem Mittelwert von 52 Å. Selbst für Abstände von $r > 200$ Å existieren noch signifikante Beiträge zur radialen Wahrscheinlichkeitsdichte $r^2\psi^2$. Zudem wird hier eine nicht-relativistische Rechnung (LM2M2) mit einer Theorie verglichen, welche Retardierungseffekte berücksichtigt (LM2M2*) [Luo1993b]

im Vergleich zum Wasserstoffmolekül, da der Ausgangszustand des Targets immer eindeutig bestimmt ist. Heliumdimere können außerdem nur aus dem Heliumisotop ^4He gebildet werden. Dimere, die aus dem Isotop ^3He zusammengesetzt sind können dagegen nicht existieren. Die Nullpunktsenergie im ^3He - ^3He und ^4He - ^3He System übersteigt bereits die Potentialtiefe [Bre2000].

Aufgrund ihrer minimalen Bindungsenergie können sich Heliumdimere unter Normalbedingungen (Raumtemperatur, atmosphärischer Druck) auf der Erde nicht bilden. Dies kann man sich einfach veranschaulichen, wenn man die mittlere Energie der Atome, die bei Raumtemperatur etwa $E = k_b T = 26 \text{ meV}$ beträgt, mit der Bindungsenergie des Grundzustand im Heliumdimer vergleicht. D.h. die thermischen Kräfte sind um etwa 5 Größenordnungen höher als die bindende Van-der-Waals Wechselwirkung. Um Heliumdimere im Labor erzeugen, müssen daher sehr spezielle Bedingungen in der Targetkammer herbeigeführt werden (siehe Abschnitt 3.1).

2.3 Interaktion von Atomen mit elektromagnetischer Strahlung

In dieser Arbeit wurde das Heliumdimer mit ionisierender Synchrotronstrahlung untersucht. Die folgenden Abschnitte sollen daher einen kurzen Überblick über die Wechselwirkungen zwischen Strahlung (Photonen) und Atomen oder Molekülen geben. Des Weiteren werden sekundäre Prozesse beschrieben, die zum Zerfall eines Moleküls (Dimers) führen. Aufgrund der großen internuklearen Abständen kann bei der Betrachtung von Ionisationsprozessen im Heliumdimer der Überlapp beider Atomarer Wellenfunktionen in der Regel vernachlässigt werden. D.h. in guter Näherung kann ein Heliumdimer wie zwei benachbarte Heliumatome angesehen werden. Die Beschreibung der verschiedenen Prozesse in den folgenden Abschnitten beschränkt sich daher auf eine atomare Sichtweise. Ausgangspunkt einer quantenmechanischen Beschreibung einer Wechselwirkung von Licht und Materie ist daher eine zeitabhängige Schrödingergleichung der Form:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = H(t) \Psi(r, t) \quad (2.6)$$

Im Fall eines ein-Elektronen Systems ist der Hamiltonoperator $H(t)$ durch

$$H(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - i\hbar \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (2.7)$$

gegeben. Dabei wird das Strahlungsfeld durch das Vektorpotential \mathbf{A} in der Coulomb Eichung⁴ repräsentiert. Ausdruck 2.7 kann schließlich in einen zeitunabhängigen Teil

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (2.8)$$

und einen zeitabhängigen Wechselwirkungsterm $H_{int}(t)$ zerlegt werden.

$$H_{int}(t) = -i\hbar \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (2.9)$$

Hier reicht es für gewöhnlich aus, den quadratischen Anteil \mathbf{A}^2 zu vernachlässigen, da dieser im Vergleich zum linearen Term sehr klein ist. Aber auch generell gilt, dass der Interaktionsterm $H_{int}(t)$ im Vergleich zu H_0 lediglich als kleine Störung betrachtet werden kann, was die Behandlung des Problems

⁴In der Coulomb Eichung gilt: $\nabla \cdot (\mathbf{A}\Psi) = \mathbf{A} \cdot (\nabla\Psi) + (\nabla \cdot \mathbf{A})\Psi = \mathbf{A} \cdot (\nabla\Psi)$

im Rahmen von zeitabhängiger Störungsrechnung rechtfertigt. Diese liefert schließlich die Übergangsrates $W_{a \rightarrow b}$ eines Systems vom Anfangszustand $|a\rangle$ in den Endzustand $|b\rangle$ bzw. den Wirkungsquerschnitt $\sigma_{a \rightarrow b}$ zur Absorption von Energie aus dem Strahlungsfeld unabhängig von der Intensität $I(\omega)$

$$\sigma_{a \rightarrow b} = \hbar\omega \frac{W_{a \rightarrow b}}{I(\omega)} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar^2}{m^2 \omega} |M_{ab}|^2 \quad (2.10)$$

wobei sich $\omega = (E_b - E_a)/\hbar$ aus der Energiedifferenz der beiden Zustände ergibt [Bransden]. Gleichung 2.10 bietet die allgemeine Beschreibung eines Übergangs in einem quantenmechanischen System. Die Behandlung konkreter Fragestellungen bedarf in der Regel spezifische Näherungsverfahren zur Bestimmung des Übergangsmatrixelements M_{ab} . So wird beispielsweise im nächsten Abschnitt gezeigt, wie mit Hilfe der Dipol-Näherung eine gute Beschreibung des Photoionisationsprozesses gewonnen werden kann.

2.3.1 Photoionisation

Wenn ein Atom ein Photon unter der Aussendung eines Elektrons absorbiert, spricht man von Photoionisation. Dabei geht die Energie des Photons vollständig in kinetische Energie und Bindungsenergie des Elektrons über. Ein sehr kleiner Teil der Energie geht zudem an das Ion als Rückstoßimpuls über.

$$E_\gamma = E_{kin} + E_{bind} \quad (2.11)$$

Das Übergangsmatrixelement M_{ba} ist bei der Absorption eines Photons durch den folgenden Ausdruck gegeben [Bransden].

$$M_{ba} = \langle \Psi_b | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\epsilon} \cdot \nabla | \Psi_a \rangle = \int \Psi_b(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\epsilon} \cdot \nabla \Psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten wird nun häufig ein Verfahren eingesetzt, dass in der Literatur als Dipol-Näherung beschrieben wird. Dazu wird die Exponentialfunktion in 2.12 als Reihe entwickelt, d.h.

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1 + (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2!} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (2.13)$$

Die Wellenzahl $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$ liegt nun z.B. bei optischen Übergängen (z.B. $\lambda \approx 100 \text{ nm}$) in einer Größenordnung von etwa 10^5 cm^{-1} , während sich \mathbf{r} üblicherweise im Bereich eines bohrschen Radius bewegt (10^{-8} cm). In diesem Fall ist das Produkt $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ also vernachlässigbar klein, so dass Ausdruck 2.13

zu eins gesetzt werden kann. Durch dieses Übergehen höherer Terme (Dipol-Näherung) kann das Übergangsmatrixelement M_{ba} schließlich zu

$$M_{ba} = \hat{\epsilon} \cdot \langle \Psi_b | \nabla | \Psi_a \rangle \quad (2.14)$$

vereinfacht werden. Mit der Dipol-Näherung und unter Ausnutzung von Fermis goldener Regel kann schließlich aus 2.10 der differentielle Wirkungsquerschnitt für linear polarisierte Photonen gewonnen werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta) = 4\pi^2 \alpha \omega k |\hat{\epsilon} \cdot D_{ba}|^2 = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \Theta)] \quad (2.15)$$

mit dem 2. Legendre Polynom

$$P_2(\cos \Theta) = \frac{3}{2} \cos^2(\Theta) - \frac{1}{2} \quad (2.16)$$

β stellt hier den s.g. Asymmetrieparameter dar, da dieser die Form der Winkelverteilung bestimmt (siehe Abb.2.6). Aus der Forderung, dass der Wirkungsquerschnitt nie negativ werden darf, ergibt sich ein Wertebereich für β von -1 bis 2. Mit dem β -Parameter können gemessene Winkelverteilungen recht gut charakterisiert werden. Er ist daher eine ausgezeichnete Observable, um Experiment und Theorie zu vergleichen. Allgemein gilt zudem, dass sich bei der Photoionisation eines Systems, welches sich in einem s-Zustand (Drehimpuls $l=0$) befindet, immer eine Winkelverteilung mit $\beta=2$ ergibt.

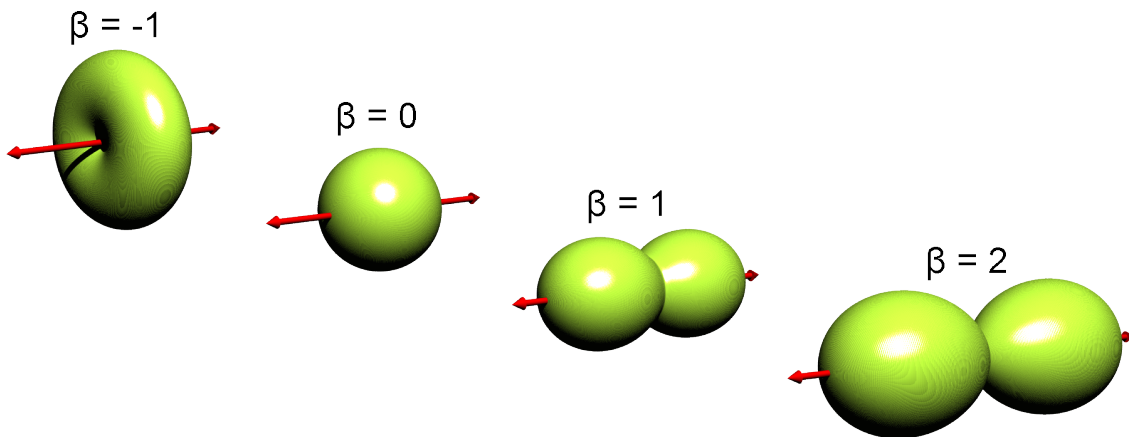


Abbildung 2.6: Form der Winkelverteilung (Gleichung 2.15) für verschiedene Beta-Parameter. Es ergeben sich rotationssymmetrische Verteilungen um den Polarisationsvektor der Photonen (roter Pfeil). Befindet sich das System vor der Photoionisation in einem s-Zustand, ist immer eine Dipolverteilung mit $\beta=2$ zu erwarten.

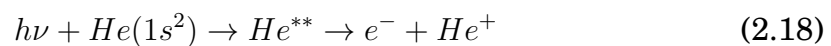
2.3.2 Anregung von Atomen

Neben der Photoionisation, bei der ein Elektron das System verlässt, können durch Strahlung auch höhere Energieniveaus innerhalb des Atoms besetzt werden. Für ein Zwei-Elektronen-System wie das Heliumatom können die verschiedenen Energieniveaus durch Störungsrechnung gewonnen werden. In erster Näherung ergeben sich die Energieeigenwerte $E_{nl,\pm}$ nach [Bransden] zu:

$$E_{nl,\pm} \simeq -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{nl} \pm K_{nl} \quad (2.17)$$

Dabei stellen J_{nl} das Coulomb-Integral und K_{nl} das s.g. Austausch-Integral dar. Die Berechnung dieser Integrale ist allerdings relativ komplex und würde den Rahmen dieser Abhandlung sprengen. In Tabelle F.4 können die Energiewerte der einzelnen Zustände abgelesen werden.

Im Zwei-Elektronen-System des Heliums ist es jedoch auch möglich, mit einem Photon beide Elektronen gleichzeitig anzuregen. Diese doppelt angeregten Zustände treten bei bestimmten, resonanten Photonenenergien auf und zerfallen in der Regel über den Augerzerfall⁵ entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung.



Wenn die Photonenenergie mit der Energie zur Doppelanregung übereinstimmt, ändert sich der Wirkungsquerschnitt der Reaktion sprunghaft⁶.

Abb. 2.7 zeigt eine Messung des Wirkungsquerschnitts der Photoionisation von Heliumatomen von Schulz et al. Die autoionisierenden Resonanzen von doppelt angeregten Zuständen sind hier in der üblichen Klassifizierung N, K_n markiert. Dabei gibt N die Hauptquantenzahl des inneren und n die des äußeren Elektrons an. K ist eine Quantenzahl, welche die Winkelkorrelation zwischen den Elektronen beschreibt [Cza2004]. Resonanzen mit $K=N-2$ sind dabei am stärksten ausgeprägt.

⁵Der Augerzerfall ist ein strahlungsloser Abregungsmechanismus, der 1925 von Pierre Auger entdeckt wurde [Aug1925]. Der Auger Zerfall kann auftreten, wenn eine Vakanz in einer inneren Schale des Atoms besteht. In diesem Fall kann ein Elektron aus einer äußeren Schale die Vakanz auffüllen und dabei die überschüssige Bindungsenergie an ein weiteres Elektron in der äußeren Schale übertragen. Dieses Elektron besitzt nun genügend kinetische Energie, um ins Kontinuum zu entweichen.

⁶In Kapitel 4.3.1 wird dieser Effekt verwendet, um die Photonenenergie zu kalibrieren.

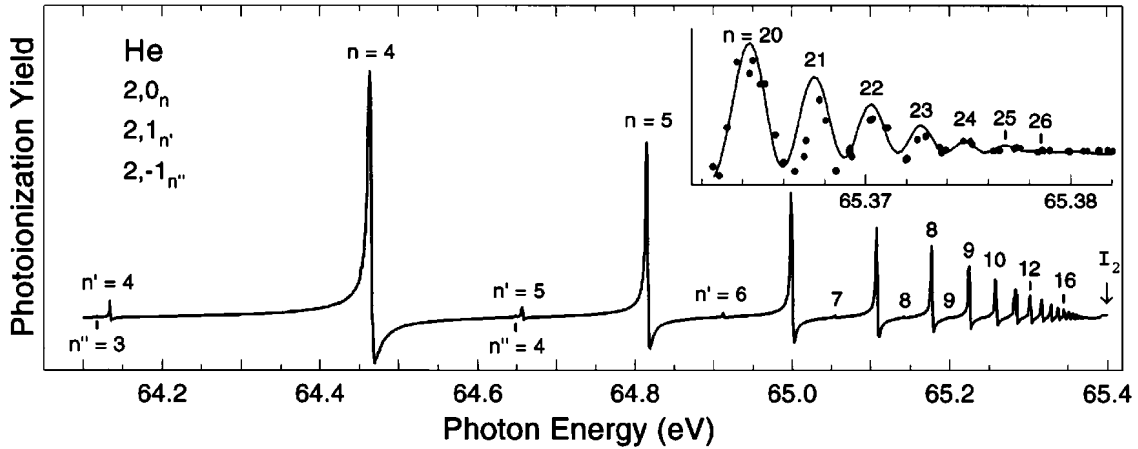
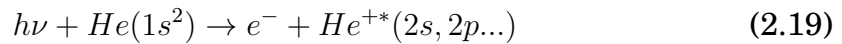


Abbildung 2.7: Wirkungsquerschnitt der Photoionisation von Helium als Funktion der Photonenenergie [Schu1996]. Bei bestimmten Energien, können beide Elektronen angeregt werden. Diese doppelt angeregten Zustände werden hier als Resonanzen sichtbar.

Für diese Arbeit sind jedoch besonders Prozesse von Bedeutung, bei denen Photoionisation in Verbindung mit Anregung auftritt. Oberhalb einer Photonenenergie von 65,4 eV werden derartige Photoionisationsprozesse im Helium möglich. Durch starke Korrelationseffekte zwischen den Elektronen kann ein Elektron ins Kontinuum gehoben werden, während das zweite Elektron in einem angeregten Zustand des He^+ Ions verbleibt. Dieser Prozess kann entweder direkt erfolgen, oder aber auch resonant über doppelt angeregte Zustände ablaufen.



Je nach Entstehungsprozess werden die angeregten He^{+*} Ionen in der Literatur auch als diskrete oder Kontinuums-Satelliten bezeichnet [Schm1992]. Die Berechnung der Energiezustände im Ion vereinfacht sich erheblich im Vergleich zum neutralen Atom, da nun lediglich ein wasserstoffähnliches Ein-Elektronen-System vorliegt ($E_0=13,6\text{eV}$, $Z=2$). Dessen Energieniveaus können daher sofort angegeben werden [Mayer-Kuckuk]:

$$E(n) = E_0 Z^2 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \approx 54,42 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \text{eV} \quad (2.21)$$

Ein angeregtes Ion strebt danach, den energetisch tiefsten Zustand zu besetzen. Die denkbar einfachste Möglichkeit dies zu realisieren ist der strahlende oder radiative Zerfall. Dabei geht das System unter Aussendung eines Photons $\hbar\omega$ von einem höheren Energieniveau E_1 in ein energetisch tieferes, bzw. in den Grundzustand E_0 über. Die Energiedifferenz ΔE zwischen beiden Zu-

ständen wird dabei über das Photon abgeführt. Gleichzeitig muss der Drehimpuls des Photons vom System aufgebracht werden. Bei erlaubten Übergängen ändert sich daher immer die Parität ($\Delta l = \pm 1$, z.B. $2p \rightarrow 2s$).

Die Zeit zwischen Anregung und Emission des Photons, bewegt sich üblicherweise im Bereich einiger ns. Durch Multipolübergänge ist es jedoch auch möglich, zwischen zwei Zuständen gleicher Parität zu wechseln. Der Wirkungsquerschnitt dieser verbotenen Übergänge ist allerdings sehr klein, so dass sie in der Regel vernachlässigbar sind, wenn erlaubte Übergänge energetisch möglich sind. In einigen Systemen (darunter Helium) können jedoch auch Zustände besetzt werden, die nur über verbotene Übergänge zerfallen können. Die Lebensdauer dieser metastabilen Zustände kann dadurch mehrere Stunden erreichen. In der folgenden Tabelle ist die Lebensdauer für verschiedene Zustände von He^+ dargestellt [Bransden, Pri1972].

Zustand	2p	2s	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Lebensdauer [ns]	0,10	1922	1,00	0,34	0,98	14,38	0,78	2,28	4,56

Neben dem strahlenden Zerfall existiert im Dimer jedoch ein weiterer, konkurrierender Abregungsmechanismus, der im folgenden Abschnitt behandelt wird.

2.4 Interatomic Coulombic Decay

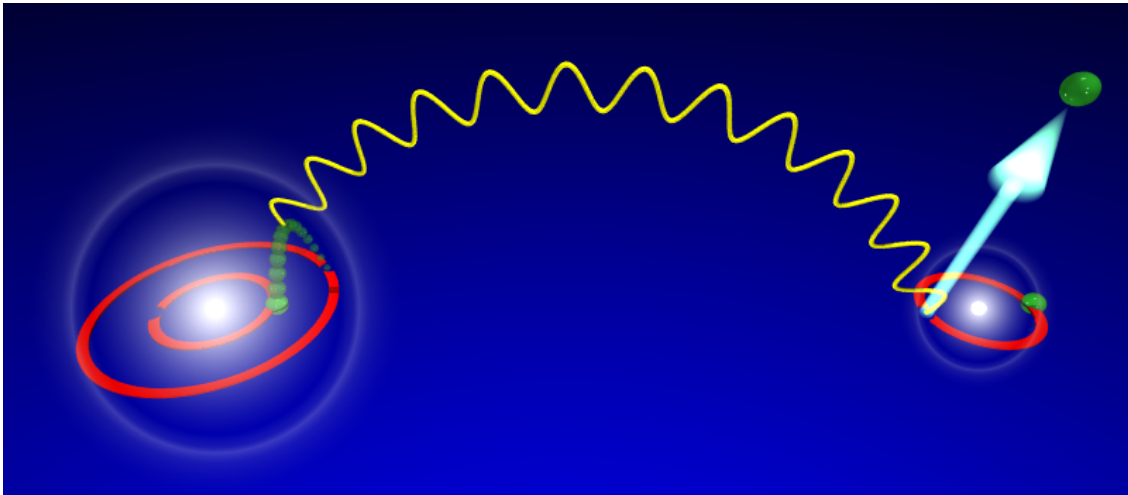


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des ICD Prozess im Heliumdimer. Das angeregte Ion (links) kann in den 1S Zustand zurückkehren, indem es die Energiedifferenz über ein virtuelles Photon zum Nachbaratom (rechts) im Dimer überträgt. Die Energie des virtuellen Photons reicht nun aus, um das zweite Atom zu ionisieren.

Interatomic Coulombic Decay (ICD) ist, im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Prozessen, erst kürzlich entdeckt worden. Eine theoretische Abhandlung von Cederbaum et al. [Ced1997] sagte einen neuartigen Abregungsmechanismus vorher, der in schwach gebundenen Systemen auftritt. Dieser ICD Prozess konnte dann schließlich auch experimentell an Neon Clustern [Jah2004, Mar2003], mittlerweile aber auch in Argon oder Xenon [Mor2006, Lab2007] und sogar Wasserclustern beobachtet werden [Jah2010]. ICD stellt eine Möglichkeit zur Abregung dar, wenn ein Atom in einem Verbund (z.B. Dimer) eine Vakanz in einer inneren Schale aufweist. Diese kann z.B. durch Photoionisation in einem ersten Schritt gebildet werden. In diesem Fall kann ein Elektron aus der äußeren Schale die Vakanz auffüllen und die überschüssige Bindungsenergie dabei über ein virtuelles Photon an das Nachbaratom im Dimerverbund abführen. Dort bewirkt das virtuelle Photon dann eine Ionisation des zweiten Atoms. Im Gegensatz zu anderen Systemen, in denen bisher ICD beobachtet werden konnte, ist im Grundzustand des Heliums ($1s^2$) jedoch nur eine einzige Schale mit Elektronen besetzt. Es könnte daher der Eindruck entstehen, dass ICD im Helium Dimer nicht auftreten kann. Allerdings ist es möglich, durch Photoionisation gleichzeitig ein Elektron ins Kontinuum zu heben, während das zweite Elektron in einem angeregten Zustand verbleibt. Das angeregte He^{+*} Ion kann dann über den ICD Prozess in den Grundzustand zurückkehren. Die vollständige Reaktionsgleichung für den Prozess sieht dann wie folgt aus.

$$h\nu + He_2 \rightarrow He_2^{+*} + e_{photo}^- \quad (2.22)$$

$$He_2^{+*} \rightarrow He^+(1s) + He^+(1s) + e_{ICD}^- \quad (2.23)$$

Alternativ zum Austausch eines virtuellen Photons kann die Vakanz in der 2s Schale jedoch auch durch ein Elektron des Nachbaratoms aufgefüllt werden. Nach [San2002] ist die Übergangsrates für ICD im Neondimer proportional zu dem Beitrag zweier Coulomb-Matrix-Elemente $|V_{L2p,R2p,L2s,k} - V_{L2p,R2p,k,L2s}|^2$.

$$V_{L2p,R2p,L2s,k} = \int \int \phi_{L2p}^*(\vec{r}_1) \phi_{L2s}(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{R2p}(\vec{r}_2) \phi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.24)$$

und

$$V_{L2p,R2p,k,L2s} = \int \int \phi_{L2p}^*(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{R2p}(\vec{r}_2) \phi_{L2s}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.25)$$

Die Indizes R und L beziehen sich hierbei auf das „rechte“ bzw. „linke“ Atom im Dimer, während $2s$ und $2p$ die involvierten Schalen angeben. k bezeichnet schließlich das Photoelektron im Kontinuum. Diese beiden Matrix-Elemente 2.24 und 2.25 werden als „direktes-“ und „Austausch-“Integral bezeichnet, da sie verschiedenen Prozessen (virtueller-Photonen-Austausch und Elektronenaustausch) zugeordnet werden können.

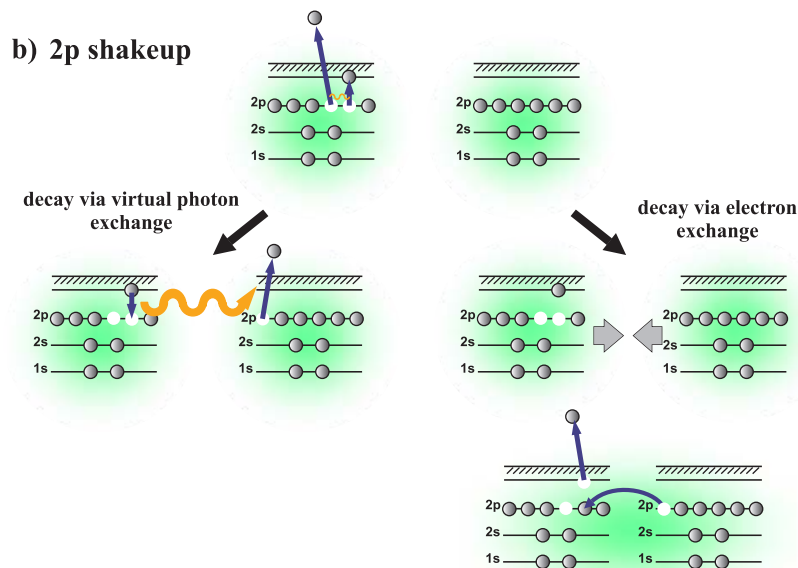


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der zwei verschiedenen Beiträge des ICD-Prozesses im Neondimer aus [Jah2007]. Der direkte Prozess (links) wird durch den Übertrag eines virtuellen Photons realisiert. Das rechte Bild zeigt dagegen einen Zerfallsmechanismus, bei dem zwei 2p Elektronen ausgetauscht werden.

Beide Beiträge unterliegen dabei einer unterschiedlichen Abhängigkeit vom internuklearem Abstand R . Während der Beitrag des Austauschintegrals 2.25 exponentiell mit R abfällt, weist der direkte Prozess 2.24 eine $1/R^6$ Abhängigkeit auf. Im Neondimer treten daher beide Prozesse bei unterschiedlichen internuklearen Abständen auf und können über den KER separiert werden [Jah2007]. Der Elektronen-Austausch-Prozess erfordert jedoch einen signifikanten Überlapp der beiden elektronischen Wellenfunktionen. Im Neondimer wird ein Loch in der 2p Schale durch ein 2p Elektron des Nachbaratoms aufgefüllt. Im Heliumdimer kann dagegen nur ein 1s Loch von einem 1s Elektron des neutralen Atoms besetzt werden. Das 1s Elektron ist jedoch stärker lokalisiert als ein 2p Elektron. Außerdem ist der internukleare Abstand im Heliumdimer erheblich größer als im Neondimer. Ein Überlapp der Wellenfunktionen ist daher deutlich kleiner als im Neondimer. ICD im Heliumdimer wird daher weitgehend vom Austausch eines virtuellen Photons dominiert.

Um den ICD Prozess im Heliumdimer detailliert zu verstehen ist es zunächst notwendig, die Zwischenzustände des angeregten Dimerions He_2^{+*} zu betrachten. Diese Zustände sind wesentlich stärker gebunden als der Grundzustand des Heliumdimers⁷. Für eine quantenmechanische Betrachtung wird es allerdings notwendig, das neutrale Atom und das Ion im Dimerverbund als ein Gesamtsystem zu betrachten. Dieses Drei-Elektronen-System kann sich nur zu einem Duplet Zustand vereinen (Spin $S=\pm\frac{1}{2}$), da der Spin im neutralen He-Atom durch das Pauli-Prinzip bereits festgelegt ist ($S=0$). In Abb. 2.10 sind die Potentialkurven einer Anregung in $\text{He}_2^+(n=2)$ Zustände dargestellt. Es existieren hier 4 Potentialkurven, die aus einer Anregung in 2p Zustände resultieren. Die Symmetrie der verschiedenen Molekülzustände ergibt sich nach der folgenden Tabelle aus der Überlagerung von zwei atomaren Wellenfunktionen.

atomare Überlagerung	molekulare Symmetrie
$1s + 2p_z$	$^2\Sigma_g^+$
$1s - 2p_z$	$^2\Sigma_u^+$
$1s + 2p_{x,y}$	$^2\Pi_g$
$1s - 2p_{x,y}$	$^2\Pi_u$

⁷Die stärkeren Bindungseigenschaften des He_2^{+*} sind auf die veränderte Polarisierbarkeit des Ions im Vergleich zum neutralen Atom zurückzuführen.

Im Weiteren Verlauf werden die verschiedenen Zustände entsprechend dieser Symmetrie bezeichnet. Ihr Potentialminimum liegt bei einem internuklearem Abstand von etwa 3,5 a.u. und ist mit etwa 200 meV gebunden. Außerdem können jedoch auch zwei schwächer gebundene Kurven über Anregungen in 2s Zustände besetzt werden. Das Potential dieser ${}^2\Sigma_g^+ : 2s$ und ${}^2\Sigma_u^+ : 2s$ Zustände hat ein Minimum bei etwa 8 a.u. und ist mit lediglich 14 meV gebunden. Die 2s Zustände haben jedoch die selbe molekulare Symmetrie (Σ) wie zwei der vier $\text{He}_2^{+*}(2p)$ Potentialkurven und liegen zudem energetisch sehr eng zusammen. In diesem Fall bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen und es tritt eine (nicht-adiabatische) Kopplung auf, welche Übergänge zwischen beiden Molekülzuständen ermöglicht [Sisourat].

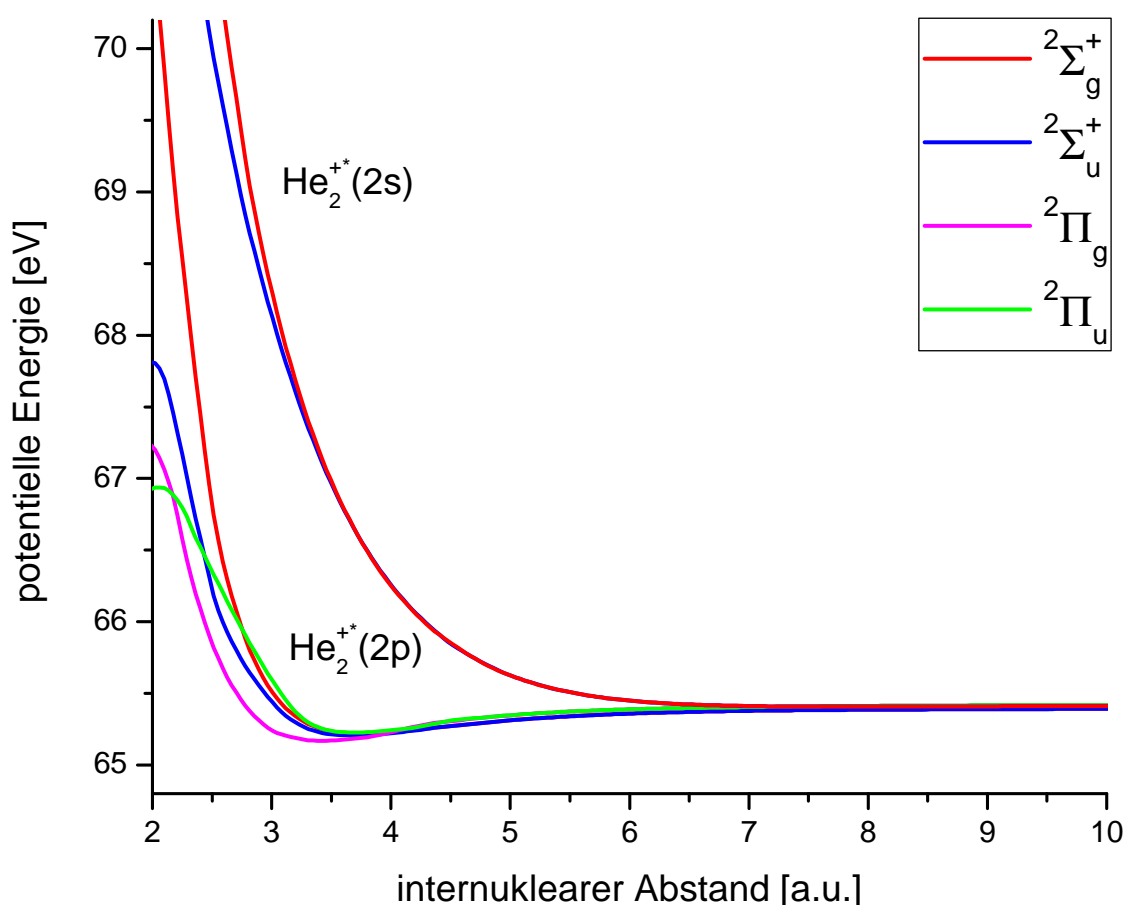


Abbildung 2.10: Potentialkurven des He_2^{+*} Dimerions mit einer Anregung in $n=2$ Zustände [Sisourat]. Aufgrund ihrer gleichen molekularen Symmetrie tritt eine Kopplung zwischen den 2s Zuständen und den $\Sigma_{g,u}^+(2p)$ Kurven auf.

Im elektronisch angeregten He_2^{+*} System sind nun auch Vibrationsanregungen möglich, da die entsprechenden Potentiale tiefer gebunden sind. Eine Berechnung dieser Vibrationswellenfunktionen für das ${}^2\Pi_g : 2p_{x,y}$ Potential von Sisourat et al. ist in Abb. 2.11 dargestellt. Entscheidend für die Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Vibrationszustände ist der jeweilige Franck-Condon-Faktor, also der Überlapp ihrer Wellenfunktion mit der Wel-

lenfunktion des Grundzustands⁸ (He-He). Aufgrund der extremen räumlichen Ausdehnung des Grundzustands im Heliumdimer würde man bereits erwarten, dass der Franck-Condon-Faktor für die hohen Vibrationsanregungen ansteigt, da diese Beiträge bei hohen internuklearen Abständen aufweisen (siehe Abb. 2.11). Eine vollständig quantenmechanische Berechnung der Faktoren bestätigt schließlich diese Annahme. Abb. 2.12) zeigt, dass nur die oberen Vibrationszustände im $\text{He}^{+*}(n=2)\text{-He}$ Potential signifikant besetzt werden können.

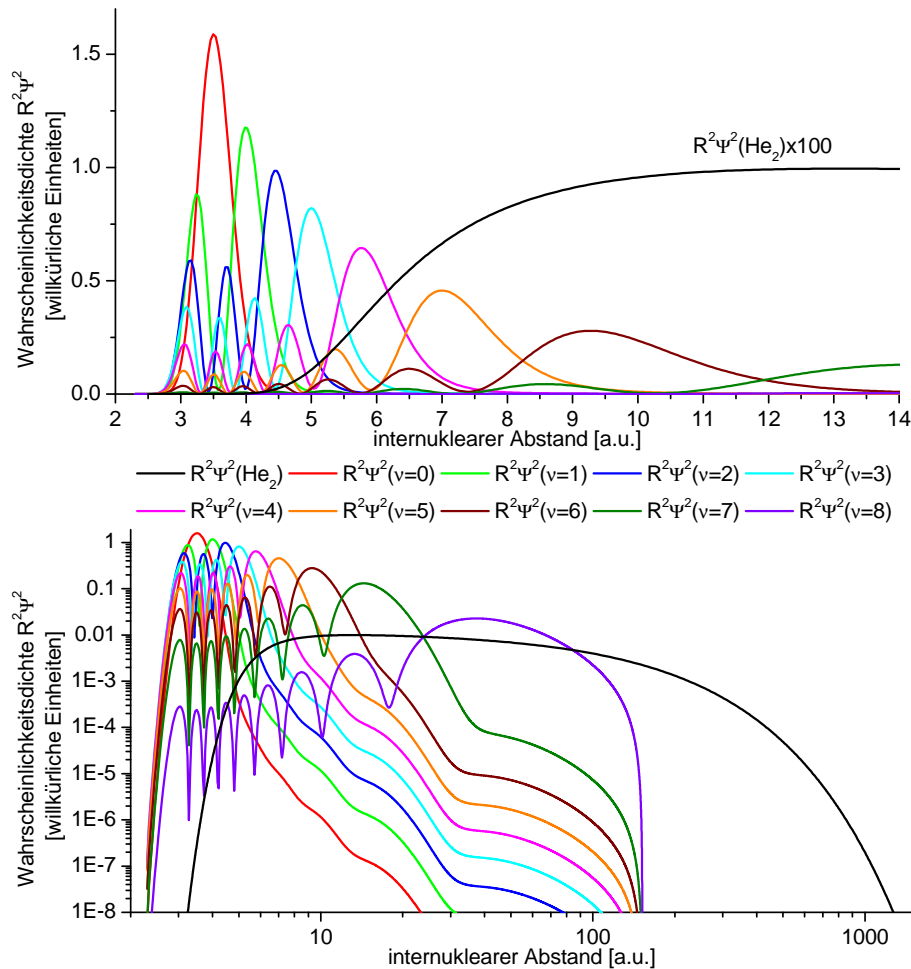


Abbildung 2.11: Gerechnete Wahrscheinlichkeitsdichte der verschiedenen Vibrationszustände im ${}^2\Pi_g : 2p_{x,y}$ Potential [Sisourat]. Außerdem ist der Grundzustand des neutralen Heliumdimers zum Vergleich eingezeichnet (schwarze Kurve). Das Integral der Funktionen wurde jeweils auf 1 normiert. Um die räumlich ausgezogenen Zustände besser sichtbar zu machen, wurden die Funktionen zusätzlich in einer doppelt logarithmischen Darstellung aufgetragen. Es ist hier bereits ersichtlich, dass der Überlapp mit der Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers nur für die höheren Vibrationszustände signifikante Beiträge liefert.

Ein angeregtes He_2^{+*} System kann also über den ICD-Prozess in zwei He^+ Ionen zerfallen. Alternativ ist jedoch auch eine Abregung über den strahlenden Zerfall möglich. In diesem Fall würde das angeregte Ion unter Aussendung

⁸in der Literatur als Franck-Condon-Prinzip bekannt

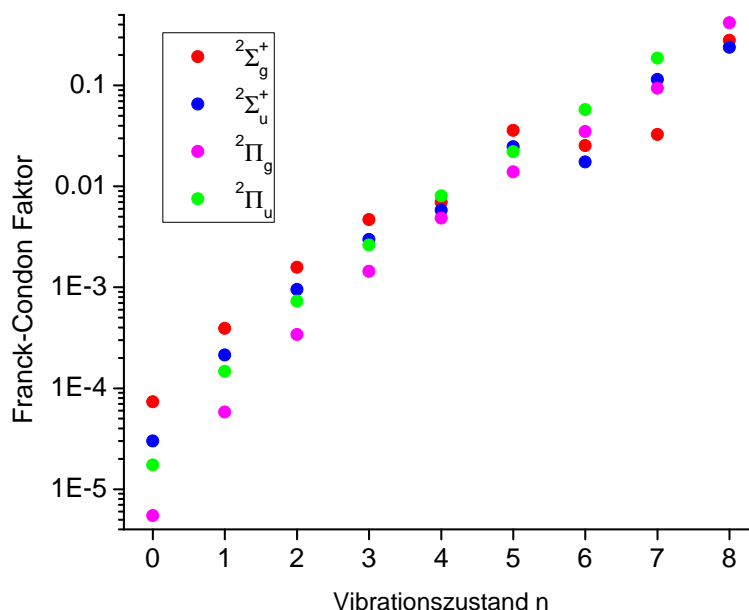


Abbildung 2.12: Franck-Condon Faktoren für den Übergang aus dem Grundzustand des Heliumdimers in den jeweiligen Vibrationszustand im $\text{He}_2^{+*}(n=2)$ Potential [Sisourat]. Im Anhang sind diese Werte zusätzlich als Tabelle aufgelistet.

eines Photons in den Grundzustand zurückkehren, während das Dimer auf einer repulsiven Kurve langsam dissoziiert [Sisourat]. Der ICD-Zerfall ist jedoch in der Regel der bevorzugte Zerfallskanal, sobald dieser in einem System energetisch möglich wird. Dies liegt in der sehr schnellen Dynamik des Prozesses begründet. Beispielsweise findet der ICD Prozess im Neondimer auf einer Zeitskala von 10^{-12} s statt [Jah2005], während die Lebensdauer für den strahlende Zerfall im Bereich von 10^{-9} s liegt. Die Lebensdauer für ICD steigt in erster Näherung mit der 6. Potenz des internuklearen Abstands R an [San2002]. Klassisch würde man daher erwarten, dass der ICD-Prozess bei großen internuklearen Abständen extrem unwahrscheinlich wird. In einer zeitunabhängigen Sichtweise ist jedoch der mittlere internukleare Abstand der populierten Wellenfunktion entscheidend für die Lebensdauer. D.h. jeder Vibrationszustand hat eine individuelle Lebensdauer für den ICD Prozess, die in Abb. 2.13 dargestellt ist. Vergleicht man diese Werte mit der Lebensdauer für den strahlenden Zerfall ($\tau(2p)=0,9972\pm 0,26\times 10^{-10}$ s [Dra1983]), so wird ersichtlich, dass der ICD-Prozess deutlich schneller abläuft.

Unmittelbar nach der Photoionisation tritt schließlich eine Kernbewegung auf. Aufgrund der stärkeren Bindung des He_2^+ Systems verringert sich der internukleare Abstand, bis die Abregung über den ICD-Prozess stattfindet. Diese Kernbewegung ist in Abb. 2.14 auf den entsprechenden Potentialkurven schematisch dargestellt.

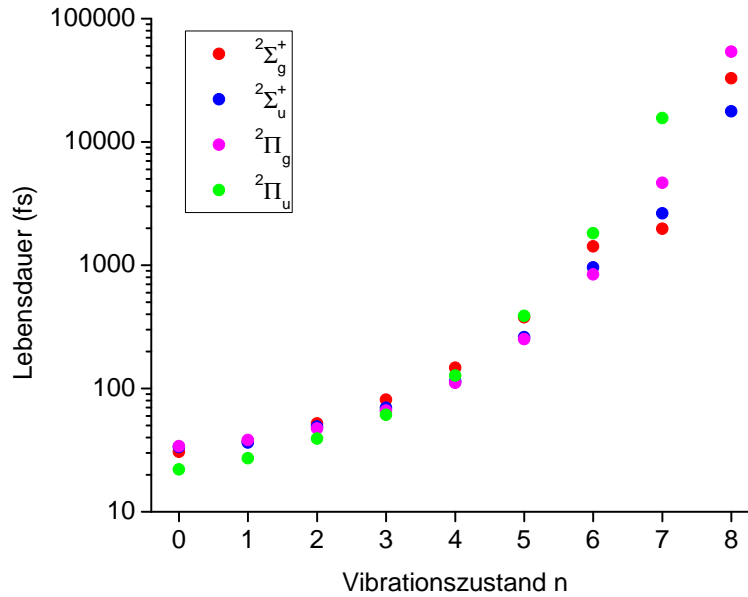


Abbildung 2.13: Lebensdauer der einzelnen Vibrationszustände im $\text{He}_2^{+*}(n=2)$ [Sisourat]. Eine Tabelle dieser Werte befindet sich im Anhang.

Für eine grobe Abschätzung der Geschwindigkeit dieser Bewegung können die Kerne als klassische Teilchen betrachtet werden, welche ein Potential herablaufen. Die Differenz der potentiellen Energie ΔE in einem Abstand ΔR wird dabei in kinetische Energie umgewandelt. Die Geschwindigkeit des Teilchens und die Zeit Δt zum durchlaufen von ΔR ist durch

$$v = \sqrt{\frac{2\Delta E}{m}} \quad \text{und} \quad \Delta t = \Delta R \sqrt{\frac{m}{2\Delta E}} \quad (2.26)$$

gegeben. Um die Zeitskalen abzuschätzen, auf denen diese Kernbewegung stattfindet, wurden in Abb. 2.15 die klassischen Bewegungsgleichungen für verschiedene Startabstände R aufgetragen. Diese wurden aus dem ${}^2\Pi_g$ Potential des He_2^{+*} gewonnen. Außerdem ist hier die Zeit zum Erreichen des Potentialminimums als Funktion des Startabstands der beiden Kerne dargestellt. Abhängig vom internuklearem Startabstand und der Lebensdauer der jeweiligen Vibrationswellenfunktion kann das Dimer-Ion also zusammenlaufen und gegebenenfalls mehrere Schwingungen vollziehen, ehe es über ICD zerfällt. Bei größeren internuklearen Abständen wird schließlich der Überlapp der Vibrationswellenfunktionen mit der Grundzustandswellenfunktion immer kleiner. Dadurch gewinnt der strahlende Zerfall an Bedeutung, bis dieser ab etwa 40 a.u. zum dominanten Prozess wird. Die Annahme, dass die Kerne aus der Ruhe heraus starten ist allerdings nicht ganz richtig, da das emittierte Photoelektron einen Rückstoßimpuls verursacht. Dieser Rückstoßimpuls kann vergleichbare Beträge erreichen wie das Potential des Dimer-

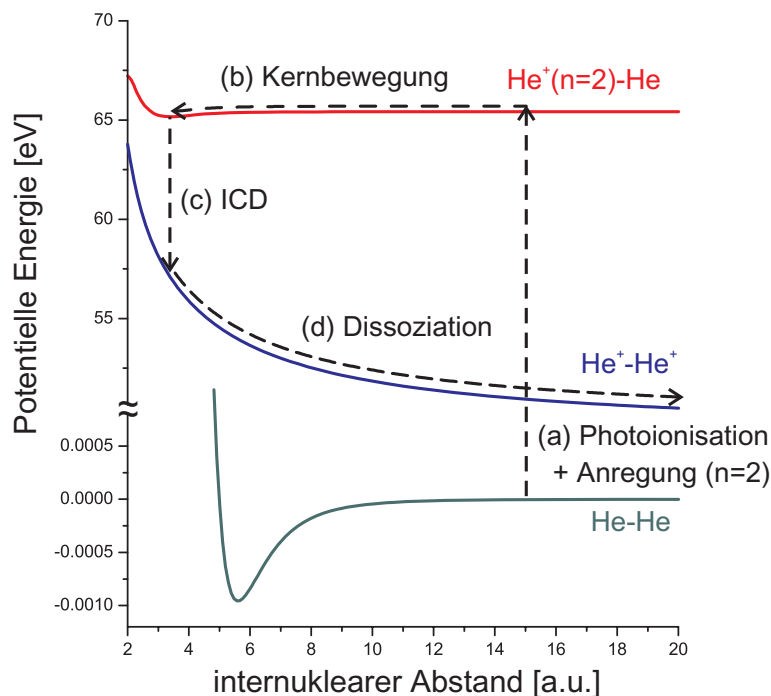


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Zerfallspfadef beim ICD Prozess im Heliumdimer. Durch Absorbtion eines Photons wird das System vom Grundzustand (He-He) auf die Potentialkurve des Dimer-Ions ($\text{He}^+(n=2)\text{-He}$) gebracht (a). Da dieses Potential stärker gebunden ist, setzt eine Bewegung der Kerne zu kleineren internuklearen Abständen ein (b). Mit sinkendem internuklearen Abstand steigt nun die Wahrscheinlichkeit für ICD mit $1/R^6$ an. bei kleinen Abständen findet schließlich der ICD Prozess statt (c) und die Kerne dissoziieren auf der repulsiven Kurve des $\text{He}^+\text{-He}^+$ Potentials (d).

Ions bei großen internuklearen Abständen. Die Zeit zum Zusammenlaufen der Kerne kann sich dadurch deutlich ändern. Dieser Effekt wird in Kapitel 5.1.2 näher diskutiert.

Aufgrund der hochgradig „nicht-klassischen“ Eigenschaften des Heliumdimers gestalteten sich konkrete Vorhersagen über den ICD-Prozess als äußerst anspruchsvoll. Um die bereits gezeigten Potentialkurven 2.10 zu gewinnen musste sowohl die Wechselwirkung der Elektronen, als auch die gesamte quantenmechanische Kerndynamik berücksichtigt werden [Sis2010]. Sisourat et al. verwendeten hierfür die s.g. „full configuration interaction method“, welche exakte Lösungen für ein vollständiges Basis set liefert. Die Lebensdauer der einzelnen Vibrationszustände wurde anschließend über die „Fano-Greens functions-Stieltjes technique“ berechnet [Ave2005, Ave2006]. Die Kerndynamik wurde in einer zeitunabhängigen Näherung⁹ betrachtet, die von Moiseyev et al. entwickelt wurde [Moi2004]. Die Berechnung erfolgte dabei auf einem diskreten Gitter, welches die gesamte Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers abdecken musste. Aufgrund der extremen räumlichen Ausdehnung des Grundzustand erforderte dies eine enorme Rechenleis-

⁹bekannt als „time-independent approach“

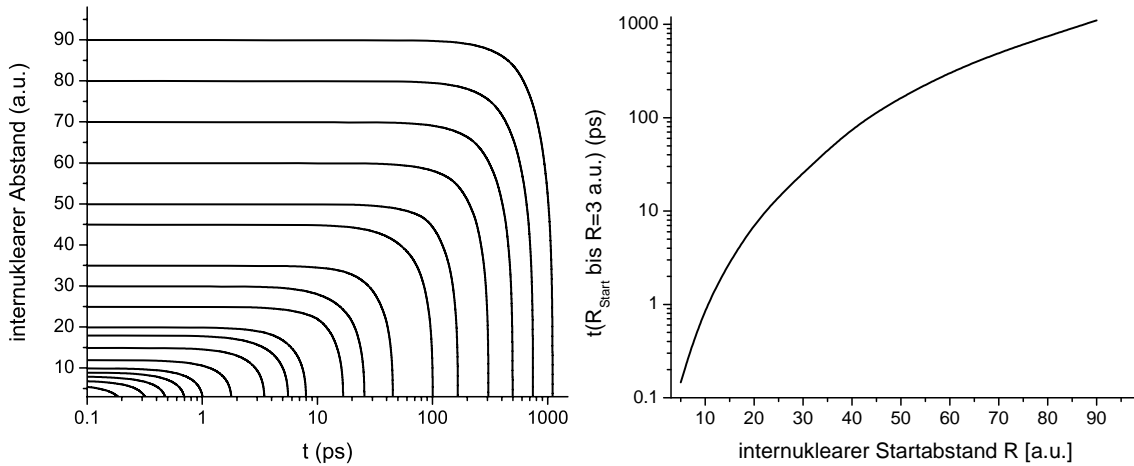


Abbildung 2.15: links: Klassische Trajektorien der Kernbewegung eines Heliumdimer-Ions im $2 \Pi_g$ Zustand. Hier wurden anfänglich ruhende Kerne betrachtet, die eine Kraft durch das attraktive Potential erfahren. Rechts ist die Zeit zum Erreichen des Potentialminimums bei etwa 3 a.u. als Funktion des Startabstands dargestellt.

Abbildung 2.16 zeigt schließlich das Ergebnis der Berechnungen von Sisourat et al. Neben der gesamten KER-Verteilung sind hier die Beiträge der einzelnen Potentialkurven dargestellt. Dabei wurde außerdem eine Unterscheidung der beiden möglichen Endzustände $1\Sigma_g^+$ und $3\Sigma_u^+$ im He^+-He^+ System getroffen (siehe Abb. A.2). Es zeigt sich in dieser Rechnung, dass trotz der Überlagerung von 8 verschiedenen Übergängen eine deutliche Struktur in der KER-Verteilung erhalten bleibt. Diese Knoten der einzelnen Vibrationswellenfunktionen konnten schließlich in dieser Arbeit experimentell beobachtet werden (siehe Kapitel 5.1.1).

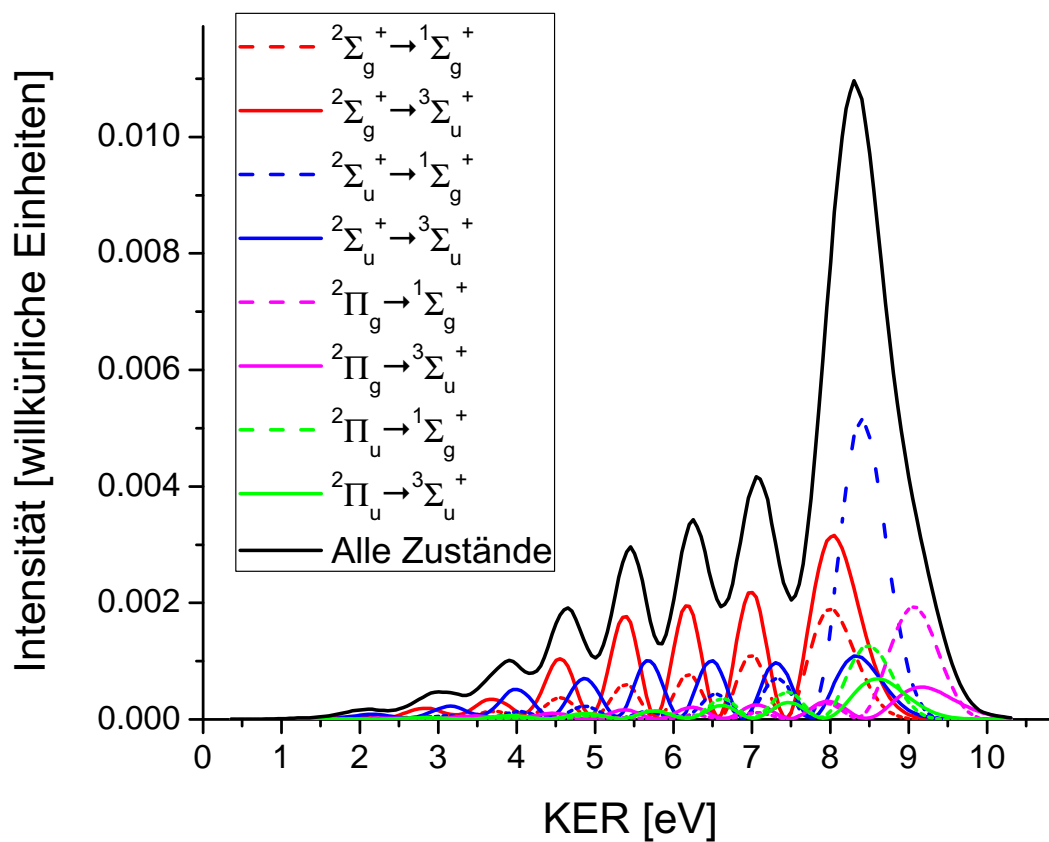


Abbildung 2.16: Gerechnete Verteilung des KER beim ICD-Prozess ($n=2$) im Heliumdimer von Sisourat et al. Neben dem erwarteten KER im Experiment (schwarze line) sind hier die einzelnen Beiträge der verschiedenen Potentialkurven eingezeichnet. Zudem wurde eine Unterscheidung in die zwei möglichen Endzustände $1\Sigma_g^+$ und $3\Sigma_u^+$ im He^+-He^+ System getroffen.

2.5 Two-Step-Prozess

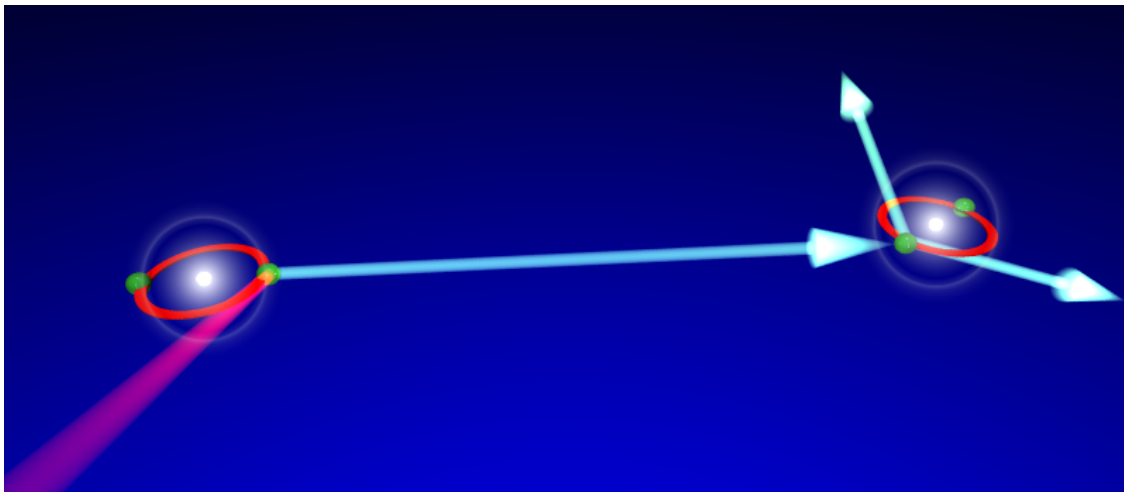


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Two-Step Prozesses im Heliumdimer. Im linken Atom findet zunächst Photoionisation statt. Das emittierte Photoelektron streut nun am zweiten Atom (rechts) und löst dort ein weiteres Elektron heraus. Im Endzustand befinden sich durch diesen Prozess also zwei einfach geladene Heliumionen und zwei freie Elektronen.

Der Two-Step-1 Prozess (TS1) ist einer der Ionisationsprozesse, durch den mit einem Photon zwei Elektronen aus einem System heraus gelöst werden können. Beim TS1 in einem Atom findet zunächst gewöhnliche Photoionisation statt. Das Photoelektron kann jedoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit beim Verlassen des Atoms an einem weiteren, gebundenen Elektron streuen und dabei genügend Energie übertragen, um dieses Elektron ins Kontinuum zu heben. Durch diesen Prozess konnte bereits die Doppelionisation von Atomen mit nur einem Photon beobachtet werden [Sam1990, Hin1993]. Ein ähnlicher Prozess ist schließlich auch für Verbände aus mehreren Atomen denkbar. In diesem Fall streut das Photoelektron von Atom 1 an Atom 2 und ionisiert dieses somit. In Molekülen wie CO_2 wurde dieser Prozess bereits vorhergesagt [Def2004].

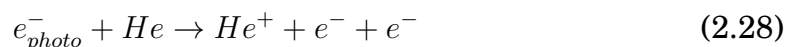
Neben dem TS1 kann die Doppelionisation von Atomen und kovalent gebundenen Molekülen auch durch den Shake-off-Prozess erklärt werden [Kel2000, Khei2001, Kna2002]. Bei diesem Prozess wird zunächst ein Elektron durch Photoionisation emittiert. Dem zweiten Elektron stehen nun jedoch neue Eigenzustände im Kontinuum des ionisierten Systems offen. Durch derartige Übergänge können also ebenfalls zwei Elektronen mit einem Photon aus einem System herausgelöst werden. Der Shake-off-Prozess tritt jedoch im Gegensatz zum TS1 in der Regel nur bei vergleichsweise hohen Photonenenergien auf [Kna2002]. Im hier betrachteten Energiebereich kann er dagegen vernachlässigt werden. Außerdem kann der Shake-off-Prozess über die Win-

kelverteilung der Elektronen vom TS1 unterschieden werden (siehe Abschnitt 5.2.1).

Der interatomare TS1 im Heliumdimer lässt sich sehr anschaulich in zwei Stufen unterteilen. Im ersten Schritt findet Photoionisation an einem der beiden Atome im Dimer statt.



In einem zweiten Schritt streut dann das emittierte Photoelektron am neutralen Heliumatom und überträgt dabei genügend Energie, um dieses ebenfalls zu ionisieren.



Diese beiden Unterprozesse (Photoionisation und Elektronenstoß (e,2e)) wurden in der Vergangenheit ausführlich behandelt, so dass ein Vergleich mit anderen Experimenten möglich ist (siehe Kapitel 5.2).

2.5.1 Rekonstruktion der Grundzustandswellenfunktion

Der TS1 Prozess kann dazu verwendet werden, die Grundzustandswellenfunktion eines Moleküls oder Dimers zu rekonstruieren. Im Gegensatz zu anderen Ionisationsmechanismen (z.B ICD) vergeht beim TS1 sehr wenig Zeit zwischen der Ionisation des ersten und zweiten Atoms im Verbund. Ein Photoelektron mit einer kinetischen Energie im Bereich zwischen 1 eV und 100 eV hat eine klassische Geschwindigkeit von einigen 10 a.u./fs. Man kann daher davon ausgehen, dass sich die Atomkerne aufgrund ihrer großen Masse während dieser Zeit nur unwesentlich bewegen. Erst mit der einsetzenden Coulomb-Explosion driften die Kerne auseinander. Ihre Energie im Unendlichen kann schließlich als KER im Experiment gemessen werden. In einer klassischen Sichtweise entspricht diese Energie genau dem Betrag, den zwei positiv geladenen Kerne mit einem Abstand R im Coulomb Feld gewinnen. Dadurch ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen internuklearem Abstand R und gemessener Energie der Ionen im Endzustand:

$$R = \frac{1}{KER} \approx \frac{27,212}{KER[eV]} [a.u.] \quad (2.29)$$

Dadurch erhält man also bei jeder Reaktion eine Momentaufnahme des internuklearen Abstands.

Dem TS1 ist jedoch zusätzlich noch ein abstandsabhängiger Wirkungsquerschnitt überlagert. Das zweite Atom im Dimer kann nur ionisiert werden, wenn das Photoelektron in dessen Richtung emittiert wird. Aus dieser Überlegung heraus muss die Verteilung also noch mit einem geometrischen Faktor $1/R^2$ gewichtet werden. Aus der gemessenen KER Verteilung kann somit die Verteilung der internuklearen Abstände im Ausgangszustand rekonstruiert werden. Dieses Verfahren ist in der Literatur bekannt als die s.g. Reflection Approximation. Es konnte bereits in verschiedenen Gebieten der Physik erfolgreich angewandt werden um die Grundzustandswellenfunktion kleiner Moleküle/Dimere zu vermessen [Erg2005, Vag1989].

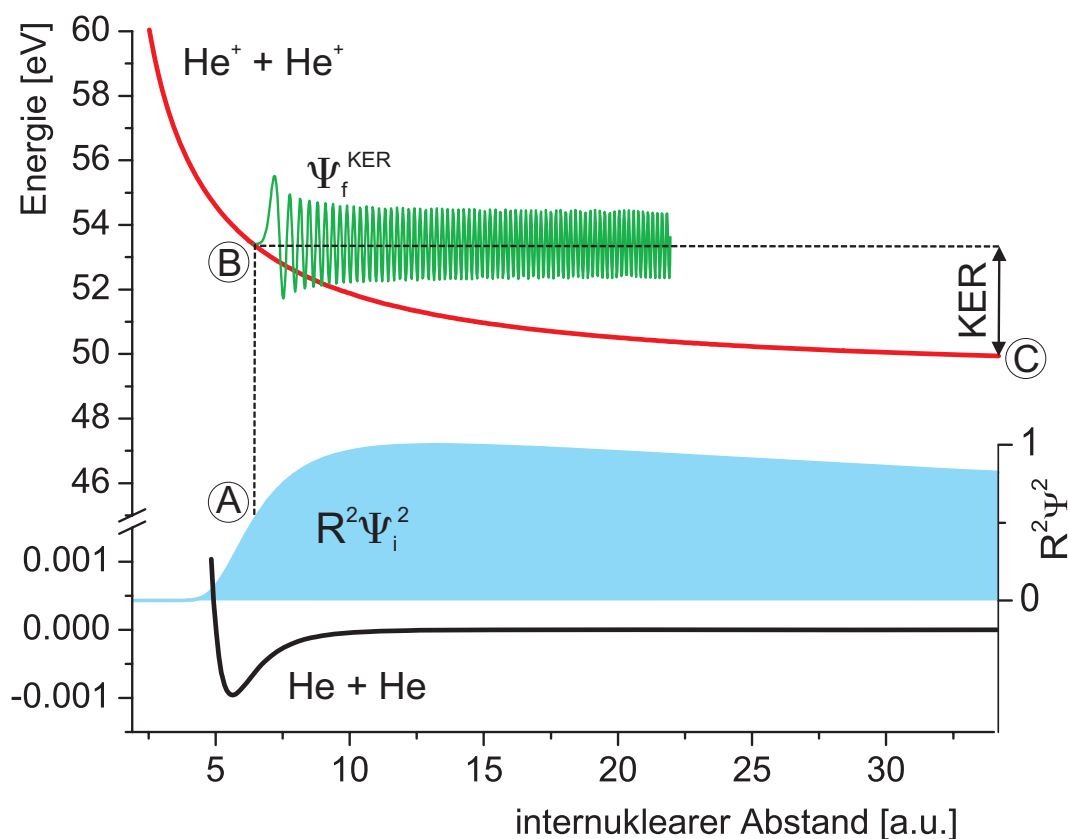


Abbildung 2.18: Darstellung eines Übergangs vom Grundzustand des Heliumdimers ($\text{He} + \text{He}$) auf die dissoziierende Kurve des repulsiven Coulomb Potentials ($\text{He}^+ + \text{He}^+$). Dieser Übergang (A nach B) kann z.B. durch einen Photoionisationsprozess realisiert werden. In der Reflection Approximation wird dann jedem auftretenden Abstand ein KER zugeordnet. Dessen Betrag ergibt sich dabei aus der Differenz des Potentials zu Beginn (B) und im Endzustand (C) der Dissoziation. Für eine quantenmechanische Sichtweise muss dagegen der Überlapp der Grundzustandswellenfunktion (blau) mit den jeweiligen Wellenfunktionen Ψ_{fKER} (grün) auf der $\text{He}^+ + \text{He}^+$ Potentialkurve betrachtet werden.

Allerdings deutete Condon bereits 1928 an, dass die Unschärferelation durch die Reflection Approximation verletzt wird, was zu fehlerhaften Berechnungen führen könnte [Con1928]. Und tatsächlich wurden bislang schon einige Systeme beschrieben, bei denen eine Abweichung zwischen der Reflection Approximation und einer exakten quantenmechanischen Rechnung auftreten.

So konnten z.B. in N_2 [Gis1973], Xe_2 [Krü1979] und Br_2 [Lee1985] (relativ geringe) Unterschiede beider Theorien aufgezeigt werden. In einer quantenmechanischen Sichtweise des Problems muss die Überlagerung der Ausgangswellenfunktion Ψ_i mit der Endzustandswellenfunktion Ψ_f auf der repulsiven Kurve betrachtet werden, um den Übergang zwischen beiden Potentialen zu beschreiben. Dabei wird also im Gegensatz zur Reflection Approximation¹⁰, nicht jedem Abstand R ein fester KER zugeordnet, sondern die sich ergebende Wellenfunktion Ψ_f . Die resultierende KER Verteilung $P(KER)$ ergibt sich somit, wenn über alle Beiträge des Überlapps $\Psi_i(R)\Psi_f(R)$ integriert wird.

$$P(KER) = \left| \int \Psi_i(R)\Psi_f(R)dR \right|^2 \quad (2.30)$$

In Abb. 2.19 ist exemplarisch der Überlapp $\Psi_i(R)\Psi_f(R)$ bei 3 eV KER im Heliumdimer dargestellt. Bei der Integration entsprechend Gleichung 2.30 heben sich die positiven Anteile von $\Psi_i(R)\Psi_f(R)$ weitgehend gegen die negativen Anteile auf. Um zu untersuchen, welche internuklearen Abstände zu $P(KER)$ bei 3 eV beitragen wurde in Abb. 2.20 über jeweils eine Periode integriert und das Ergebnis gegen den internuklearen Abstand aufgetragen. Hier zeigt sich deutlich der Unterschied zur Reflection Approximation. Es ergibt sich eine Verteilung von Abständen, die zu einem KER von 3 eV beitragen. Die Reflection Approximation erzeugt dagegen nach Gleichung 2.29 eine Deltafunktion bei 9,1 a.u.

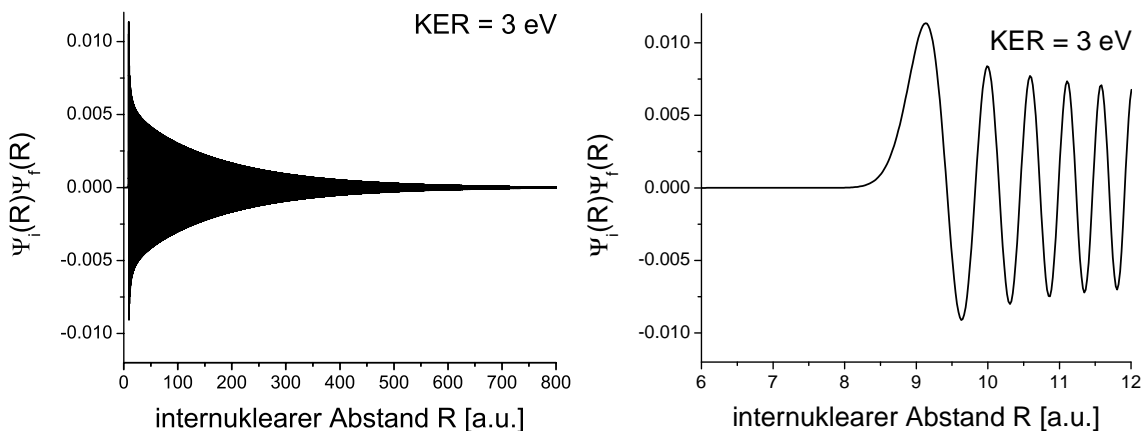


Abbildung 2.19: Überlapp der Grundzustandswellenfunktion ($\Psi_i(R)$) des Heliumdimers mit der Wellenfunktion $\Psi_f(R)$ im He^+-He^+ Zustand bei einem KER von 3 eV. Rechts ist ein Ausschnitt aus dem gesamten Überlappungsbereich (linkes Bild) dargestellt.

In einer quantenmechanischen Betrachtung entstammt der Hauptbeitrag zur KER Verteilung immer noch dem klassisch zugeordneten internuklearem Ab-

¹⁰In der Reflection Approximation wird Ψ_f durch eine Deltafunktion angenähert. Somit tritt bei jedem Abstand R nur ein fester KER auf.

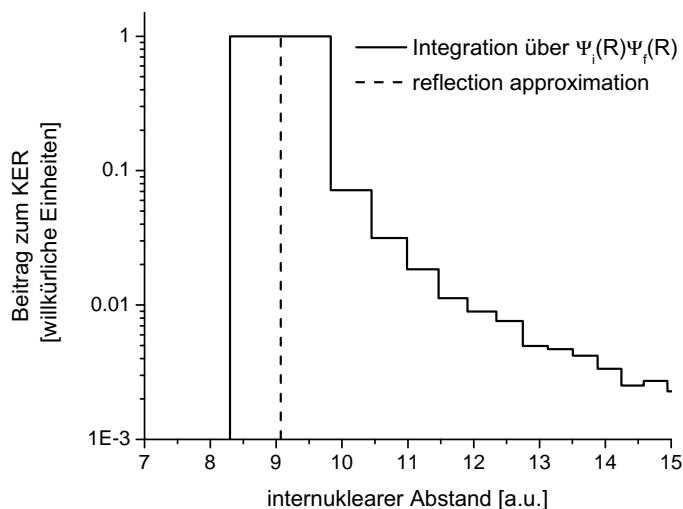


Abbildung 2.20: Bei der Integration über das Produkt $\Psi_i(R)\Psi_f(R)$ setzt sich der KER aus unterschiedlichen Beiträgen von internuklearen Abständen zusammen. In der klassischen Reflection Approximation wird dagegen ein fester KER von nur einem festen Abstand erzeugt. Für diese Darstellung wurde über die einzelnen Perioden des Überlapps $\Psi_i(R)\Psi_f(R)$ bei 3 eV KER integriert (siehe Abb.2.19). Die nicht verschwindenden Beiträge des Integrals wurden dann gegen den Abstand aufgetragen.

stand im Coulomb Potential. Allerdings entstehen mit Ausdruck 2.30 bei jedem Abstand auch auch weitere Beiträge zu anderen Werten des KER. Die eindeutige Zuordnung zwischen internuklearem Abstand und KER geht also verloren. In den meisten Systemen ist der Unterschied zwischen beiden Verfahren (2.29 und 2.30) allerdings vernachlässigbar, weshalb die Reflection Approximation in der Vergangenheit vielfach angewandt werden konnte. Im Heliumdimer müssen die aufgezeigten Effekte jedoch berücksichtigt werden. Insbesondere zeigte sich in den Messdaten dieser Arbeit, dass hier erhebliche Abweichungen zwischen der Reflection Approximation und einer vollständig quantenmechanischen Rechnung [Sisourat] auftreten (siehe Kapitel 5.2).

3. Messprinzip

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau vorgestellt, der für die vorliegende Arbeit verwendet wurde. Das Experiment wird hierzu in seine einzelnen Komponenten Target (Gasjet), Messapparatur (Coltrims) und Projektil (Synchrotronstrahlung) untergliedert. Zunächst wird daher aufgezeigt, durch welche Technik Heliumdimere erzeugt wurden. Anschließend werden die Bestandteile der verwendeten COLTRIMS Apparatur vorgestellt. In Abschnitt 3.3 werden schließlich die Eigenschaften von Synchrotronstrahlung beschrieben.

3.1 Das Target

Wie bereits in Kapitel 2.2 aufgezeigt wurde, können sich Heliumdimere nur in einer besonderen Umgebung bilden. Zur gezielten Produktion von Edelgasclustern eignet sich besonders das Prinzip eines kalten Überschall-Gasjets¹, der sich bei der Expansion des Gases durch eine Düse ins Vakuum bildet. In einem derartigen Gasjet können interne Temperaturen unterhalb von 1 mK realisiert werden. Ein Gasjet hat zudem gegenüber einem statischen Target den Vorteil, dass er sich fortwährend erneuert, sich also z.B. nicht durch Strahlung aufheizt oder anderweitig verändert. In einem Überschall-Gasjet breitet sich das Gas mit einer charakteristischen Dichteverteilung aus, die in bestimmte Bereiche unterteilt werden kann. Für das Experiment ist dabei insbesondere das Zentrum, die s.g. zone of silence, von Bedeutung, da in diesem Bereich die gewünschten, tiefen Temperaturen zu finden sind.

¹abgeleitet von eng: supersonic jet

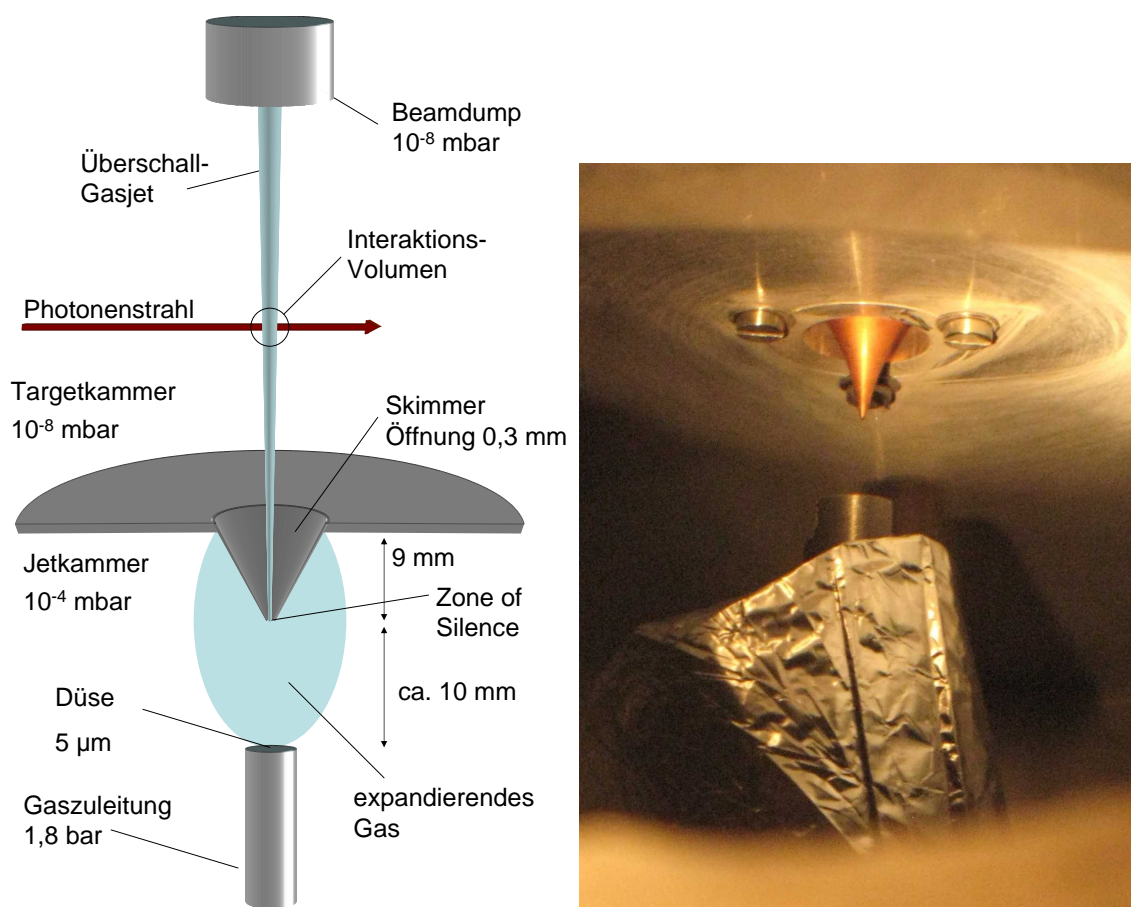


Abbildung 3.1: links: schematische Darstellung der Komponenten des Gasjets (nicht maßstabsgetreu). Auf dem rechten Bild ist die verwendete Düsenhalterung (Bildmitte) und der Skimmer zu sehen. Aus der Mitte des entstehenden Gasjets (von unten nach oben) wird mit dem Skimmer ein Strahl zur Targetkammer extrahiert.

Partikel aus dieser Zone können mit Hilfe eines Skimmers² aus dem Gasjets herausgeschnitten und zur Targetkammer weitergeleitet werden³. Dadurch ergibt sich ein räumlich eng begrenzter Strahl, der im Überlapp mit dem Photonenstrahl ein kleines Reaktionsvolumen bildet (siehe Abb. 4.2). Oberhalb des Photonenstrahls wird der Jet schließlich in den Jetdump⁴ geleitet. Dies ist ein Rohr mit etwa 10 mm Durchmesser, dessen Ende mit einer Turbomolekularpumpe abgesaugt wird. Dadurch „verschwindet“ der Jet nahezu vollständig im Jetdump und beeinträchtigt somit nicht das Vakuum in der Targetkammer. Vorangegangene Messungen mit Heliumclustern [Bru2002] haben gezeigt, dass Dimere am effektivsten mit vergleichsweise kleinen Düsendurchmessern ($d \leq 5 \mu\text{m}$) erzeugt werden können. Experimentell ist der

²von eng: to skim = abschöpfen. Der Skimmer ist ein sehr dünnwandiger (50 μm) und etwa 25 mm hoher Metalltrichter, der mit einer kleinen (0,3 mm) Öffnung auf der Unterseite versehen ist.

³Da die Öffnung des Skimmers die einzige Verbindung zwischen beiden Kammersegmenten ist, kann somit in der Targetkammer ein etwa 3 Größenordnungen besseres Vakuum aufrecht erhalten werden.

⁴von eng: dump = Abladeplatz, Depot

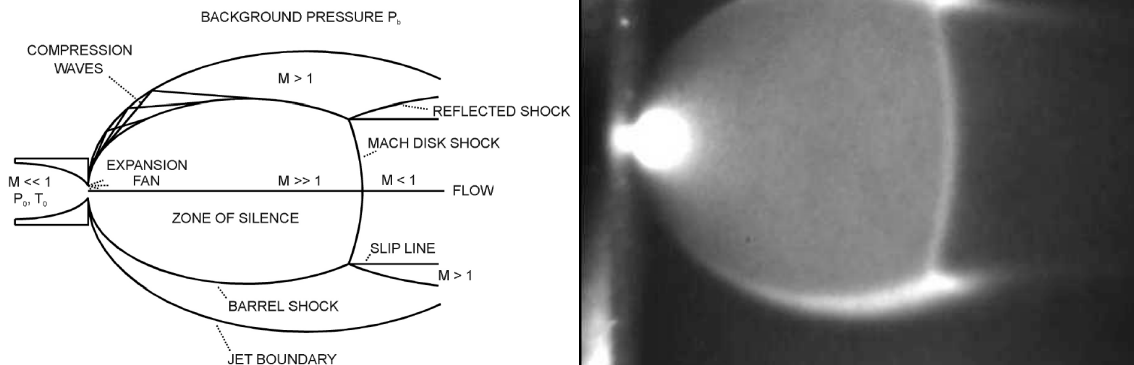


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Gasjets (links), der sich bei der Expansion eines Gases durch eine Düse ins Vakuum bildet. Von den verschiedenen Bereichen ist für das Experiment vor allem die Zone of Silence von Bedeutung, da hier die interne Temperatur des Jets minimal ist. Das rechte Bild zeigt die Aufnahme eines N_2/No Jets, der durch einen ArF-Eximer Laser zum Leuchten angeregt wurde. [Schö2002]

Umgang mit kleinen Düsen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, allerdings etwas heikel, da bereits kleinste Verunreinigungen zur Verstopfung bzw. zum Zufrieren der Düse führen können. Es wurden daher zwei Edelstahlfilter verwendet, durch die das Gas⁵ strömt, bevor es zur Düse gelangt. Der erste Filter wurde zusätzlich in ein Bad aus flüssigem Stickstoff getaucht, um eventuell vorhandene Fremdgase (Wasser, CO_2 ...) auszufrieren. Ein zweiter Miniaturfilter befindet sich unmittelbar vor der Düse. Um die Funktion der Gasjets zu überprüfen, kann zunächst der Druckanstieg im Jetdump mit einer Vakuummesszelle betrachtet werden. Der Druck im Dump steigt in erster Näherung linear mit dem Vordruck der Düse P_0 an, wenn Düse, Skimmer und Dump korrekt ausgerichtet sind (siehe Abb. 3.3).

Des Weiteren kann der effektive Düsendurchmesser über den Gasdurchsatz in der Jetkammer errechnet werden, um die Eigenschaften der Düse zu überprüfen. Für ein ideales Gas der Temperatur T_0 und dem Vordruck P_0 an einer Düse der Öffnungsfläche A ergibt sich der Gasfluss \dot{m} nach [Zocrow] zu:

$$\dot{m} = \frac{AP_0}{\sqrt{RT_0}} f(\gamma) \quad (3.1)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten R und einer Funktion $f(\gamma)$, die sich über den Adiabatenexponent γ bestimmt:

$$f(\gamma) = \frac{\gamma^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}} \quad (3.2)$$

⁵Für dieses Experiment wurde Helium 6.0 mit einem Reinheitsgrad $\geq 99,9999\%$ verwendet um einer Verstopfung der Düse durch Fremdgase vorzubeugen.

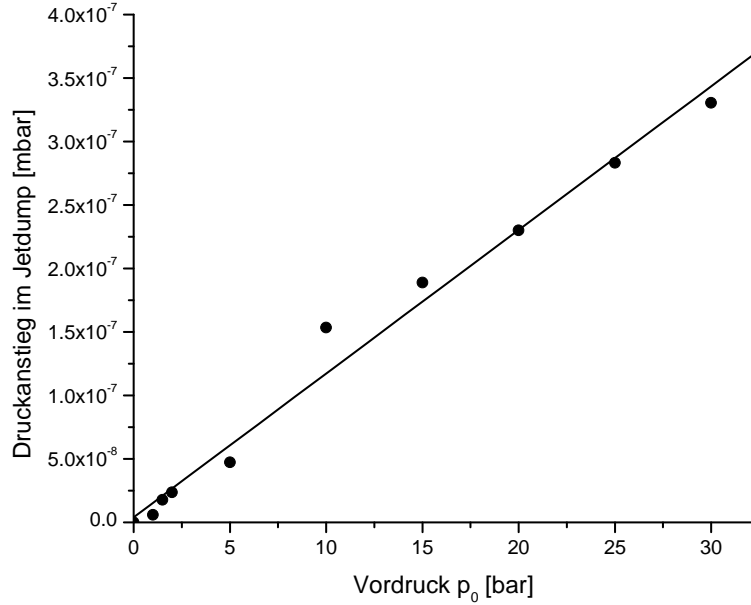


Abbildung 3.3: Gemessener Anstieg des Restdrucks im Jetdump in Abhängigkeit vom Vordruck der Düse. Für eine korrekt ausgerichtete Düse sollte dies ein nahezu linearer Verlauf sein. Die durchgezogene Linie ist eine lineare Regression.

Berücksichtigt man nun die Saugleistung der Vakuumpumpen in der Jetkammer S_{JK} , so kann aus dem Druckanstieg⁶ bei eingeschaltetem Jet ΔP_K der effektive Düsendurchmesser d_0 abgeschätzt werden [Pet2007]:

$$d_0 = \sqrt{\frac{4}{\pi} S_{JK} \frac{1}{f(\gamma) \sqrt{RT_{JK}}} \frac{\Delta P_{JK}}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T_{JK}}}} \quad (3.3)$$

T_{JK} ist hier die Temperatur in der Jetkammer. Bei Zimmertemperatur und einem Heliumjet kann Gleichung 3.3 auf die folgende Form vereinfacht werden:

$$d_0 [\mu m] \approx 8,16 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{S_{JK} [l/s] \Delta P_K}{3000 P_0}} \quad (3.4)$$

Durch einen Vergleich von Gleichung 3.4 mit dem Solldurchmesser der Düse kann somit schnell eine Verstopfung oder ein Leck an der Gaszuleitung innerhalb der Quellkammer diagnostiziert werden. Unmittelbar vor der Durchführung des hier beschriebenen Experiments konnte mit der eben beschriebenen Methode ein Düsendurchmesser von $5,34 \mu m$ gemessen werden. Durch die sehr geringe Abweichung zum Solldurchmesser ($5,0 \mu m$) konnte also die Funktionsfähigkeit des Düsensystems bestätigt werden.

⁶Der Restdruck in der Jetkammer ist ohne Jet in der Regel etwa zwei Größenordnungen geringer, als der Druck bei eingeschaltetem Jet. Für einen Vergleich der Vakua mit und ohne Jet Daher gilt in erster Näherung $\Delta P_{JK} \approx P_{JK}$

3.1.1 Prinzip des Überschall Gasjets

Ein Überschallgasjet bildet sich, wenn ein Gas mit einem Druck P_0 über eine Öffnung (Düse) ins Vakuum bzw. in einen Bereich mit deutlich geringerem Druck strömt. Bei einem idealen Gas kommt es dabei zu einer adiabatischen Überschallexpansion. D.h. die gesamte thermische Energie $K_b T_0$ und Druckarbeit PV wird in eine gerichtete Teilchengeschwindigkeit im Jet umgewandelt. Die durchschnittliche Endgeschwindigkeit eines idealen Gases beträgt bei der Expansion nach [Bru2002]:

$$v_{jet} = \sqrt{\frac{5k_b T_0}{m}} \quad (3.5)$$

Für einen Heliumstrahl bei $T_0=18$ K entspricht dies einer Geschwindigkeit von etwa 430 m/s. Hier wurde allerdings eine Expansion in perfektes Vakuum ($P_0=0$) angenommen, was eine unendlich große freie Weglänge der Teilchen zur Folge hat. Dies ist jedoch gleichbedeutend mit der Annahme, dass unter den Teilchen keinerlei Stöße mehr stattfinden. In diesem idealisierten Fall würde also die interne Temperatur des Jets T nach der Expansion vollständig verschwinden. Unter realen Bedingungen bleibt jedoch stets eine (sehr geringe) Temperatur erhalten. Um ein reales Gas zu beschreiben, sowie Einflüsse eines Restdrucks $P_0 \neq 0$ zu berücksichtigen, wurde das s.g. Speedratio eingeführt. [Toe1977]

$$S = \frac{v_{jet}}{\sqrt{2k_b T/m}} = \sqrt{\frac{5}{2} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)} \simeq \sqrt{2,5 \frac{T_0}{T}} \quad (3.6)$$

Dieses Speedratio kann über Flugzeitmessungen von gepulsten Gasstrahlen experimentell bestimmt werden. Durch Gleichung 3.6 lässt sich dann die tatsächliche innere Temperatur T des Gasjets ermitteln⁷. Bruch et al. haben das Speedratio für Heliumjets mit einer 5 μm Düse unter verschiedenen Bedingungen gemessen [Bru2002]. Sie konnten bei ähnlichen Parametern ($T_0 = 12$ K, $P_0=1,8$ bar), wie sie für das hier vorgestellte Experiment eingestellt wurden, ein Speedratio von $S = 170$ ermitteln (siehe Abb.3.4). Nach Gleichung 3.6 entspricht dies einer internen Temperatur von etwa 1 mK und liegt damit nun in einer Größenordnung, die der Bindungsenergie des Heliumdimers entspricht (vergleiche $E_b \approx 1.1$ mK [Gri2000]). Dieses Speedratio ist zudem in der Coltrims Technik eine entscheidende Größe für die erreichbare Impulsauflösung. $S = 170$ bei $T_0 = 12$ K entspricht einer Impulsunschärfe von 0,012 a.u.

⁷letzter Zusammenhang in Gleichung 3.6 für das Verhältnis der Temperaturen T_0 vor und T nach der Expansion gilt nur für ein monoatomares Gas und einem Bereich des Speedratios $S > 10$.

Diese Unschärfe ist jedoch deutlich geringer als das Auflösungsvermögen der hier verwendeten Messapparatur.

Die bisher aufgezeigten, notwendigen Umgebungsbedingungen zur Bildung von Heliumdimeren sind jedoch nicht hinreichend. Um eine effektive Dimerquelle eines COLTRIMS Experiment zu erzeugen, müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

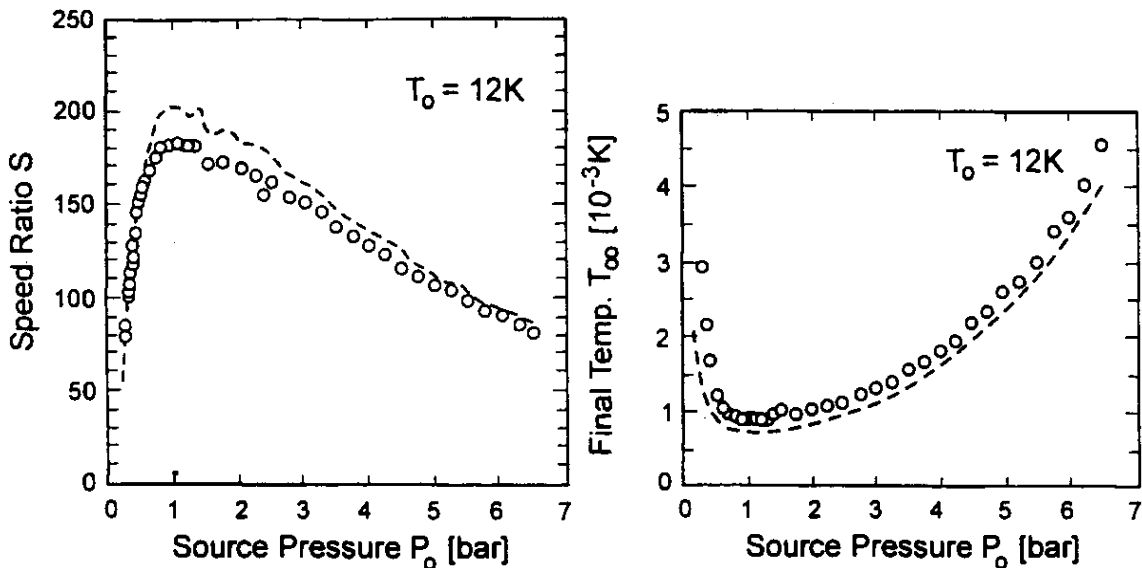


Abbildung 3.4: Speedratio (links) und innere Temperatur (rechts) eines Helium-Gasjet als Funktion des Vordrucks P_0 aus [Bru2002]. Das Gas wurde auf 12 K abgekühlt und durch eine $5\ \mu\text{m}$ Düse geleitet. Ein Vordruck von 1,8 bar führt demnach zu einem Speedratio von etwa 170 bzw. einer internen Temperatur des Jets von etwa 1 mK. In einem Überschalljet können also die benötigten tiefen Temperaturen erzeugt werden, die zur Bildung von Heliumdimeren notwendig sind.

3.1.2 Erzeugung von Heliumdimeren

Die effektive Produktion von Heliumdimeren in einem Gasjet gelingt nur mit kleinen Düsendurchmessern. Während der Versuch, mit einer $30\ \mu\text{m}$ Düse Dimere zu erzeugen scheiterte [Grisenti], konnten mit $5\ \mu\text{m}$ Düsen gute Ergebnisse erzielt werden. Qualitativ kann man dieses Verhalten über den lokalen Druck verstehen, der unmittelbar an der Düse im Gasjet herrscht. Düsendurchmesser d_0 , Vordruck P_0 und Temperatur T_0 an der Düse müssen so gewählt werden, dass sich die He-Atome kurzzeitig nah genug kommen können um die Van-der-Waals Bindung einzugehen, anschließend jedoch keine weiteren Stöße vollführen, welche die Bindung wieder zerstören würden. Die Rekombination der Atome kann dabei über einen Drei-Teilchen-Stoßprozess erklärt werden, bei dem das dritte Teilchen die Bindungsenergie davon trägt [Sun2002]. Die Anzahl der Stoßprozesse skaliert dabei mit $P_0 d_0 / T_0$ [Toe1977, Scoles]. Aus ähnlichen Überlegungen stellt auch das Vakuum in der Jetkammer einen maßgeblichen Faktor für den Dimeranteil im Gas-

jet dar, da die Energie von Stößen jeglicher Art mit dem Restgas ausreicht, um die äußerst fragile Bindung des Heliumdimers zu zerstören. Ferner sollte speziell bei diesem Experiment der Anteil von Trimeren und größeren Clustern minimal sein⁸. Zur Abwägung aller aufgezeigten Faktoren wurde auf Messdaten von Bruch et al. und Kariotis et al. zurückgegriffen [Bru2002, Kar2004]. Sie konnten die Anteile der verschiedenen Cluster in einem Gasjet durch das Beugungsbild an einem Nanogitter ermitteln. Abb. 3.5 zeigt die Verhältnisse der Cluster bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Vordrücken.

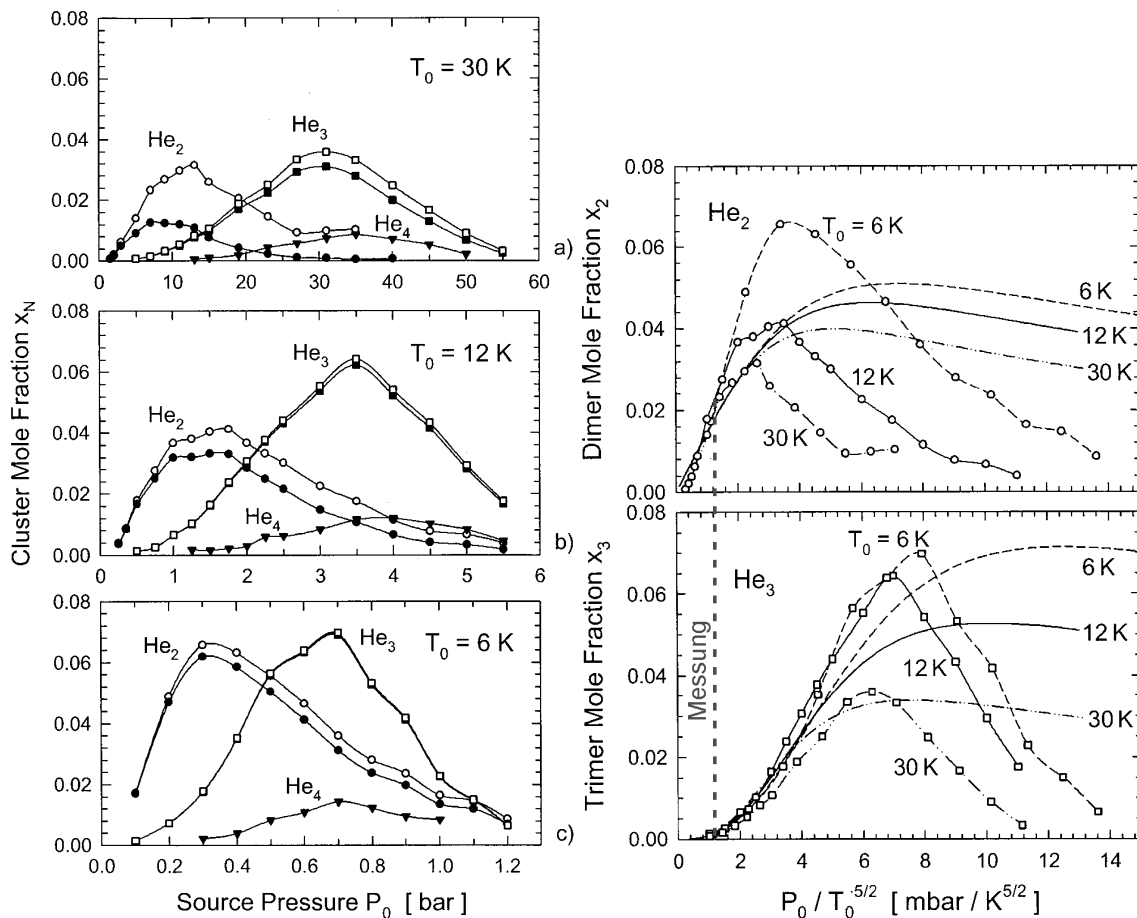


Abbildung 3.5: links: gemessene Anteile der verschiedenen Cluster im Gasjet einer $5 \mu\text{m}$ Düse bei 6, 12 und 30 K als Funktion des Vordrucks (aus [Bru2002]). Bruch et al. konnten des Weiteren zeigen, dass die Messdaten der verschiedenen Temperaturen zusammengefasst werden können, wenn der Dimer- bzw. Trimeranteil gegen die Größe $P_0/T_0^{5/2}$ aufgetragen wird (rechts). Bei kleinen Vordrücken P_0 verhalten sich die Anteile x_2 und x_3 entsprechend einer theoretischen Gleichgewichtsfunktion. Bei größeren Drücken versagt das Model dagegen. Die Parameter des hier vorgestellten Experiments sollten jedoch noch gut innerhalb der Näherung liegen ($T_0 = 18 \text{ K}$, $P_0 = 1,8 \text{ bar} \rightarrow P_0/T_0^{5/2} = 1,31 \text{ mbar}/\text{K}^{5/2}$). Für die Messung ergibt sich daraus ein Dimeranteil von etwa 2 % und ein Trimeranteil von unter 0,2 % (siehe gestrichelte Linie)

⁸Der Aufbruch von Clustern $n > 2$ kann in der Regel gut über die Impulse der Ionen von Dimeraufbrüchen getrennt werden (siehe Kapitel 5). Allerdings kann eine Unterscheidung im Falle einer Fragmentation in zwei geladene und ein (oder mehrere) neutrales Atom nicht gewährleistet werden, wenn das neutrale Atom keinen (oder sehr wenig) Impuls trägt.

Bei einer Temperatur von $T_0 = 12\text{ K}$ und einem Vordruck $P_0 = 1,8\text{ bar}$ konnten Bruch et al. einen Dimeranteil (Cluster mole fraction x_n) von etwa 4 % und einen Trimeranteil von etwa 2 % messen. Bei $T_0 = 30\text{ K}$ und $P_0 = 1,5\text{ bar}$ konnten hingegen nur noch 0,3 % Dimere und keine Trimere im Jet gefunden werden. Um nun eine Abschätzung für den Bereich zwischen den Messpunkten zu treffen, haben Bruch et al. ein theoretisches Model (equilibrium theory) entwickelt, welches zumindest für kleine Vordrücke P_0 mit der Messung recht gut übereinstimmt. Sie konnten zeigen, dass die Daten der drei gemessenen Temperaturen näherungsweise auf einer Kurve liegen, wenn man sie gegen die Größe $P_0/T_0^{5/2}$ aufträgt (Abb. 3.5, rechts). Das Model versagt jedoch für größere Werte von $P_0/T_0^{5/2}$. Für die vorliegende Arbeit wurde eine Temperatur T_0 von 18 K und ein Vordruck P_0 von 1,8 bar gewählt, so dass sich ein Wert $P_0/T_0^{5/2}$ zu 1,31 mbar/K^{5/2} ergibt. Dieser Parameter sollte sich noch gut innerhalb der Näherung befinden und führt zu einem Dimeranteil von etwa 2 %, bei einem Trimeranteil von unter 0,2 %. Tetramere und größere Cluster können dagegen vernachlässigt werden.

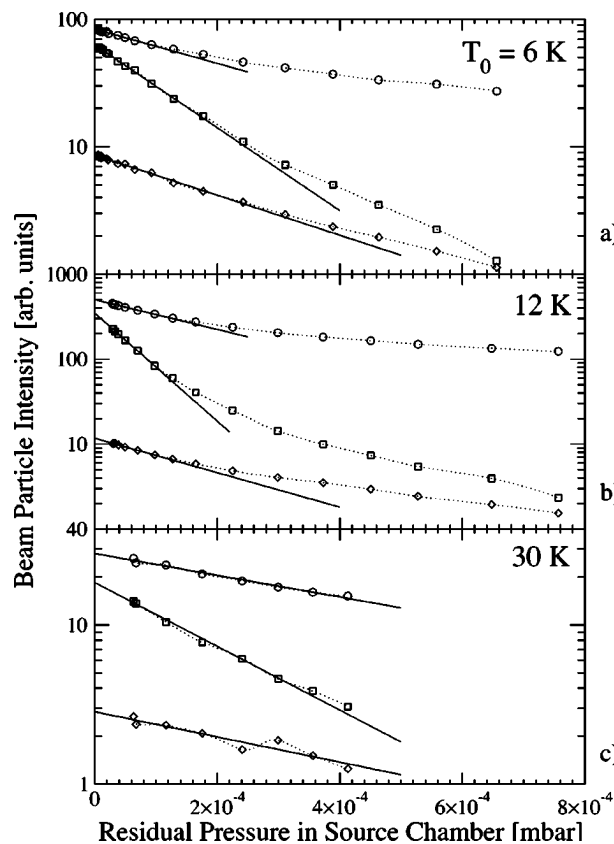


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Mono- (○), Di- (□) und Trimere (◇) vom Restdruck in der Quellkammer bei a) 6 K / 0,6 bar b) 12 K / 4,5 bar und c) 30 K / 15 bar (aus [Kar2004]). Hier zeigt sich, dass Heliumdimere wesentlich empfindlicher auf Restgaseinflüsse reagieren, als es bei Trimeren der Fall ist. Anmerkung: In dieser Grafik sind die gemessenen Intensitäten aufgetragen (Beam Particle Intensity). Um diese mit Abb.3.5 vergleichen zu können müssten die Daten zunächst mit der Nachweiseffizienz der einzelnen Cluster gewichtet werden.

Kariotis et al. haben mit ihrer Molekularstrahlanlage außerdem Einflüsse durch Restgas untersucht, indem sie das Vakuum in der Quellkammer gezielt verschlechtert haben⁹. Abb. 3.6 zeigt, wie bei zunehmenden Druck die Rate der nachgewiesenen Cluster deutlich abnimmt. Es wird ersichtlich, dass der Anteil von Dimeren wesentlich schneller abfällt, als der der stärker gebundenen Trimere.

Um also die Dimere im Jet zu maximieren, muss der Restgasanteil in der Jetkammer minimiert werden. Aufgrund der tiefen Temperatur T_0 an der Düse ist dies jedoch nicht unproblematisch, da der Gasdurchsatz (siehe Gleichung 3.1) eines idealen Gases durch eine Düse proportional zu $1/\sqrt{T_0}$ ist. Es fällt also bei tiefen Temperaturen erheblich mehr Restgas an, welches abgepumpt werden muss. Es wurde daher bei diesem Experiment auf eine vergleichsweise hohe Pumpleistung zurückgegriffen um dennoch ein gutes Vakuum in der Jetkammer zu garantieren (siehe Tabelle 3.2.1).

Im Rahmen einer Kollaboration konnten außerdem einige Messungen an der bereits erwähnten Anlage [Bru2002, Gri2000] zur Beugung von Molekularstrahlen am MPI in Berlin gemacht werden. Insbesondere wurde der Einsatz einer $3\ \mu\text{m}$ Düse als Alternative zur verwendeten $5\ \mu\text{m}$ Düse getestet. In Abb. 3.7 sind diese Ergebnisse als zweidimensionale Funktion dargestellt.

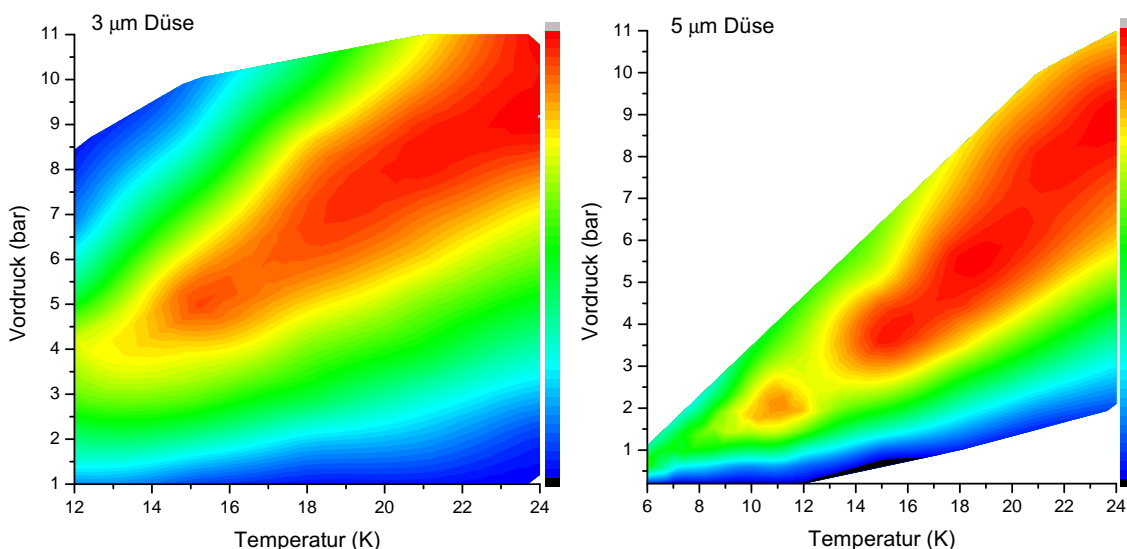


Abbildung 3.7: Messung an einer Anlage zur Beugung von Molekularstrahlen am MPI in Berlin. Hier ist die Intensität der gemessenen Dimere als Funktion von Temperatur und Vordruck für zwei verschiedene Düsen farblich dargestellt. Für bestimmte Einstellungen der Parameter ist die Produktion der Dimere maximal (rote Bereiche).

⁹Zu diesem Zweck wurde definiert Helium über ein Nadelventil in die Kammer gelassen. Allerdings kann diese Methode zu Ungenauigkeiten führen, da der lokale Druck zwischen Düse und Skimmer in der Regel vom Restdruck in der übrigen Kammer abweicht [Schö2007].

Innerhalb eines Winkels, mit dem Dimere am Gitter gebeugt werden, wurde jeweils 10 s gemessen. Die detektierten Ereignisse wurden dann in Abhängigkeit von Temperatur T_0 und Vordruck P_0 aufgetragen. Dadurch werden recht gut die Bereiche sichtbar, in denen sich Dimere formieren können. Im Vergleich muss also bei kleineren Düsendurchmessern ein höherer Vordruck bzw. eine tiefere Temperatur angelegt werden. Mit beiden getesteten Düsen konnten Dimere nachgewiesen werden.

Da das Risiko einer Verstopfung bei der 3 μm Düse jedoch drastisch erhöht ist, wurde für die vorliegende Arbeit eine 5 μm Düse eingesetzt. Aus technischen Gründen konnte bei diesem Experiment lediglich eine stabile Temperatur von 18 K an der Düse erreicht werden. Der gewählte Vordruck von 1,8 bar sollte bei dieser Temperatur ein akzeptables Dimer/Trimer Verhältnis hervorbringen und gleichzeitig das Vakuum in der Targetkammer nicht allzu sehr verschlechtern. Der Abstand zwischen Düse und Skimmer wurde ausgehend von den Erfahrungen bisheriger Experimente auf etwa 10 mm eingestellt. Testmessungen durch das beschriebene Beugungsexperiment haben zudem gezeigt, dass der Dimeranteil in einem weiten Bereich (5-20 mm) des Abstands Düse-Skimmer relativ konstant bleibt.

3.2 Das COLTRIMS System

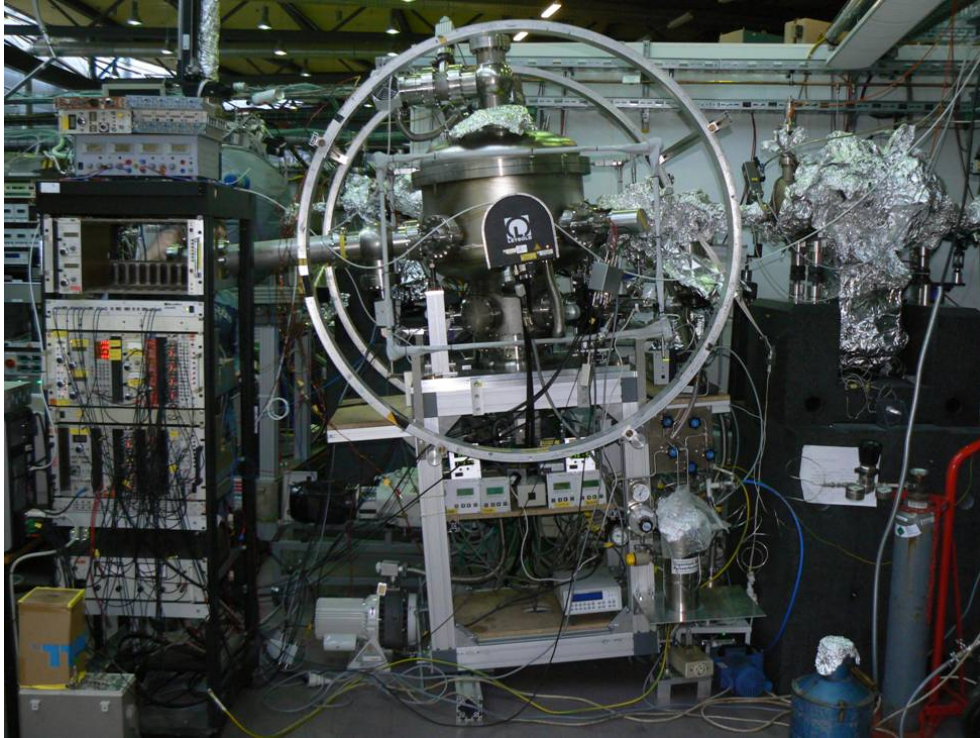


Abbildung 3.8: Die verwendete Vakuumkammer mit angeschlossenen Helmholtzspulen. Aufgrund der schräg einfallenden Strahlführung der Beamline ist das gesamte System geneigt.

Bei diesem Experiment werden Ionisationsprozesse herbeigeführt, indem ein Gastarget mit einem Photonenstrahl gekreuzt wird. Dadurch entsteht ein kleines Reaktionsvolumen (etwa $3 \times 3 \times 1$ mm), in dem die physikalischen Prozesse stattfinden können. Die auftretenden Reaktionen wurden dann mit einem COLTRIMS System detektiert. Dessen einzelne Komponenten werden in den folgenden Abschnitten genauer erklärt. Prinzipiell werden die geladenen Teilchen¹⁰ aus der Reaktionszone durch elektrische und magnetische Felder, ihrer Ladung entsprechend, auf zwei ortsauflösende Detektoren geführt. Dabei wird die Flugzeit (TOF¹¹) der Teilchen vom Eintreffen der Photonen¹², bis zum Einschlag auf dem Detektor gemessen. Zusammen mit dem Auftreffort der Teilchen auf dem Detektor lassen sich damit schließlich in der späteren Datenanalyse ihre Impulse vollständig rekonstruieren. Bis zu einem bestimmten Maximalimpuls (siehe Abschnitt 3.2.2) können somit alle Teilchen unabhängig von ihrem Startimpuls über den gesamten Raumwinkel erfasst werden. Das verwendete System ermöglicht also eine kinematisch vollständige Sichtweise auf die stattfindenden Reaktionen.

¹⁰Bei diesem Experiment also He⁺-Ionen und Elektronen

¹¹Abkürzung für Time of Flight = Flugzeit

¹²Die Flugzeit kann nur bestimmt werden, wenn der Photonenstrahl gepulst ist. Daher wurde diese Messung im Single-Bunch-Modus der Synchrotronanlage durchgeführt.

3.2.1 Vakuumsystem

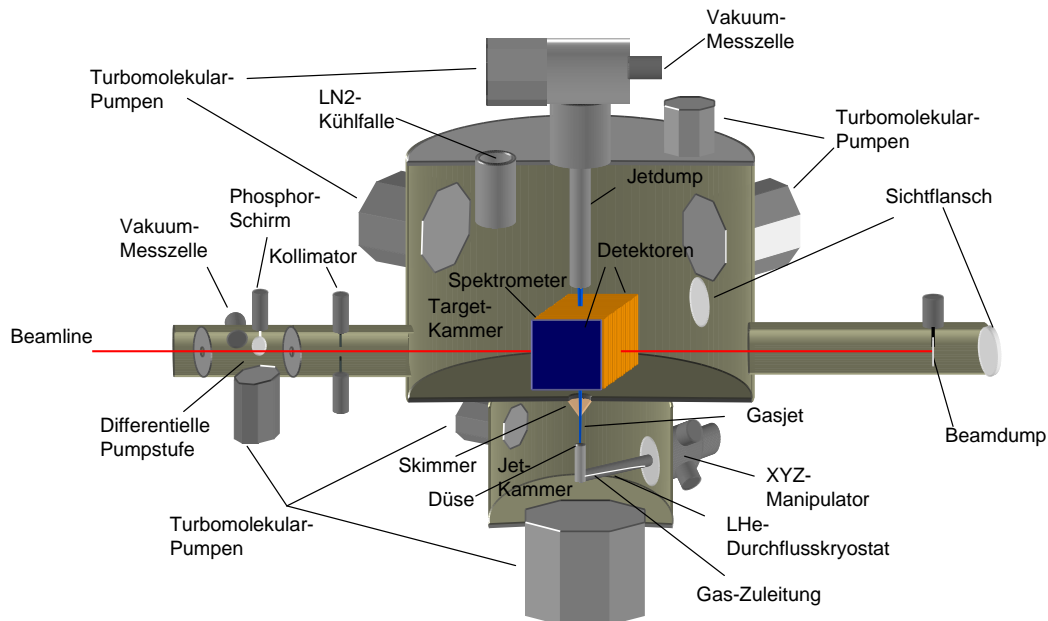


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der verschiedenen Segmente und Komponenten des aufgebauten Experiments.

Für die Durchführung dieses Experiments ist ein Hoch- bzw. Ultrahochvakuum aus vielfältigen Gründen unverzichtbar. Zum einen soll sichergestellt werden, dass die aufgezeichneten Ereignisse den Interaktionen von Photonenstrahl und Gasjet entstammen, nicht jedoch aus Reaktionen mit dem Restgas. Außerdem sollten die geladenen Teilchen auf ihrem Weg zum Detektor keinesfalls Stöße mit anderen Teilchen aus dem Restgas machen, die so die Messung verfälschen würden. Ferner können die verwendeten MCP-Detektoren und das Prinzip des Überschall Gasjets nur im Vakuum betrieben werden. Zur Erzeugung des Vakuums wurden verschiedene Turbomolekularpumpen verwendet. Da dieser Pumpentyp jedoch nicht gegen Atmosphärendruck pumpen kann, musste außerdem ein Vorvakuumssystem aufgebaut werden, welches einen Druck von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mbar am Ausgang der Turbomolekularpumpen aufrecht erhält. An der Targetkammer kam zusätzlich noch eine LN_2 -Kühlfalle zum Einsatz. Dies ist ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter, in die Targetkammer hineinragender Behälter, an dem das Restgas (hauptsächlich Wasser) festfrieren soll, um das Vakuum weiter zu verbessern. Um zu gewährleisten, dass das sehr gute Vakuum in der Beamline (10^{-10} mbar) nicht durch das schlechtere Vakuum der Targetkammer beeinflusst wird, wurde eine s.g. differentielle Pumpstufe zwischen Experiment und Beamline installiert. Diese Verbindung besteht aus zwei Lochblenden, zwischen denen eine Turbomolekularpumpe geschaltet ist. Dieses Bauteil soll den Gasaustausch zwischen Kammer und Beamline minimieren. Überprüft wurden die

Vakua in den einzelnen Segmenten der Messapparatur mit Ionisationsmesszellen¹³. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Saugleistung und Enddrücke in den verschiedenen Bereichen der Kammer.

Kammersegment	Saugleistung (N_2)	Vakuum
Jetkammer	1250 l/s 210 l/s	$1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar
Targetkammer	2 x 680 l/s 210 l/s Kühlfalle	$2,8 \cdot 10^{-8}$ mbar
Jetdump	210 l/s	$8,9 \cdot 10^{-8}$ mbar
Differentielle Pumpstufe	210 l/s	$5,2 \cdot 10^{-9}$ mbar

3.2.2 Spektrometer

Das Spektrometer baut ein elektrostatisches Feld auf, das die geladenen Teilchen von der Reaktionszone auf zwei ortsauflösende Detektoren lenkt. Realisiert wird dies durch eine Reihe dünner Kupferplatten ($105 \times 105 \times 0,5$ mm), die im Zentrum eine 84 mm große, runde Öffnung aufweisen. Die Platten werden durch Keramikstangen elektrisch isoliert voneinander in einem Abstand von 5 mm montiert und über hochohmige Widerstände ($1 \text{ M}\Omega$) miteinander verbunden. Durch das Anlegen einer Spannung an den beiden Enden des Spektrometers wirken die Platten dann als Elektroden, die ein (nahezu) homogenes elektrisches Feld aufbauen. In der Reaktion entstehende Ionen und Elektronen werden somit ihrer Ladung entsprechend zu den beiden gegenüberliegenden Enden des Spektrometers geführt. Die Elektronen-Seite des Spektrometers wurde außerdem mit einer Driftstrecke versehen. Dieser feldfreie Raum zwischen Beschleunigungsstrecke und Detektor bewirkt eine Flugzeitfokussierung. Dadurch können Effekte abgeschwächt werden, die aus einem ausgedehnten Reaktionsvolumen (siehe Abb.4.2) resultieren. Ein ideales Verhältnis zwischen Drift und Beschleunigungsstrecke ist hier eine 2:1 Geometrie [Wil1955].

¹³Da das Restgas in der Jetkammer zum überwiegenden Teil aus Helium besteht, wurde ein spezifischer Korrekturfaktor auf die Daten der Messzelle angewandt. Dies ist notwendig, da die Nachweiseffizienz für He um einen Faktor 5,9 geringer ausfällt, als bei Luft.

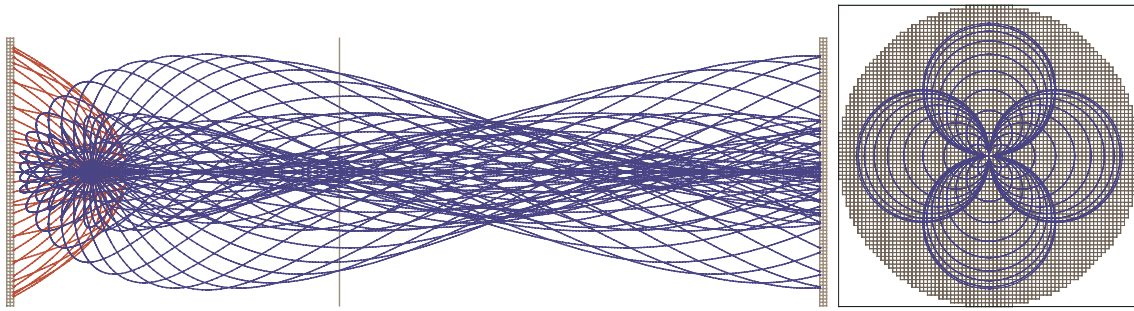


Abbildung 3.10: Computersimulation der verschiedenen Flugbahnen geladener Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld. Jede Kurve stellt einen anderen Startwinkel für ein Ion (rot) bzw. ein Elektron (blau) dar. Das rechte Bild zeigt eine Simulation der Ausleuchtung des Elektronendetektors. Die Simulation soll sicherstellen, dass alle Teilchen mit vorgegebenen Maximalimpuls durch das verwendete Spektrometer nachgewiesen werden können.

Dabei werden die zwei Zonen durch ein Metallgitter mit ca. $200 \mu\text{m}$ Maschenweite voneinander getrennt. Dieses Gitter verhindert Eingriffe des elektrischen Feldes in die feldfreie Driftregion, absorbiert allerdings auch ca. 20 % der passierenden Teilchen. Unmittelbar vor den Detektoren befinden sich ebenfalls Gitter, um die hohen elektrischen Felder der MCPs vom Spektrometer fernzuhalten. Die Elektronen werden zudem noch durch ein äußeres magnetisches Feld auf eine Gyrationbahn gezwungen. Dies verringert zusätzlich den Radius, den die Teilchen auf dem Detektor einnehmen. Dadurch können auch höherenergetische Elektronen bis zu 23 eV noch mit voller Raumwinkel Akzeptanz gemessen werden. Auf die Ionen hat das Magnetfeld (10 Gauss) wegen ihrer deutlich größeren Masse dagegen keinen messbaren Einfluss. Bei der Konstruktion der Ionenseite musste auf eine Flugzeitfokussierung verzichtet werden, um zu gewährleisten, dass auch He^+ -Ionen mit einer Energie bis zu 11 eV mit der vollen Raumwinkelakzeptanz von 4π nachgewiesen werden können. Die gewählte Geometrie des Spektrometers wurde schließlich mit der Software Simion getestet. Hier können die Trajektorien von geladenen Teilchen innerhalb des Spektrometers unter Einfluss der angelegten Felder simuliert werden. Dazu werden Teilchen mit verschiedenen Startimpulsen in die Reaktionszone gesetzt, um die resultierende Flugbahn und ihre Auftrefforte auf dem Detektor zu bestimmen. Für eine gute Auflösung sollte dieser möglichst gut ausgeleuchtet sein, aber dennoch alle Teilchen der simulierten Maximalenergie erfassen. Aufgrund der vergleichsweise kurzen Beschleunigungszone der Ionenseite des Spektrometers, musste bei diesem Experiment zusätzlich darauf geachtet werden, dass höherenergetische Elektronen nicht bis zum Ionendetektor vordringen können.

Die Elektronenseite des Spektrometers wurde schließlich so konzipiert, dass die erwartete Flugzeitverteilung der Elektronen zwischen der ersten und zweiten, ganzen Drehung im Magnetfeld liegt. D.h. die Elektronen treffen

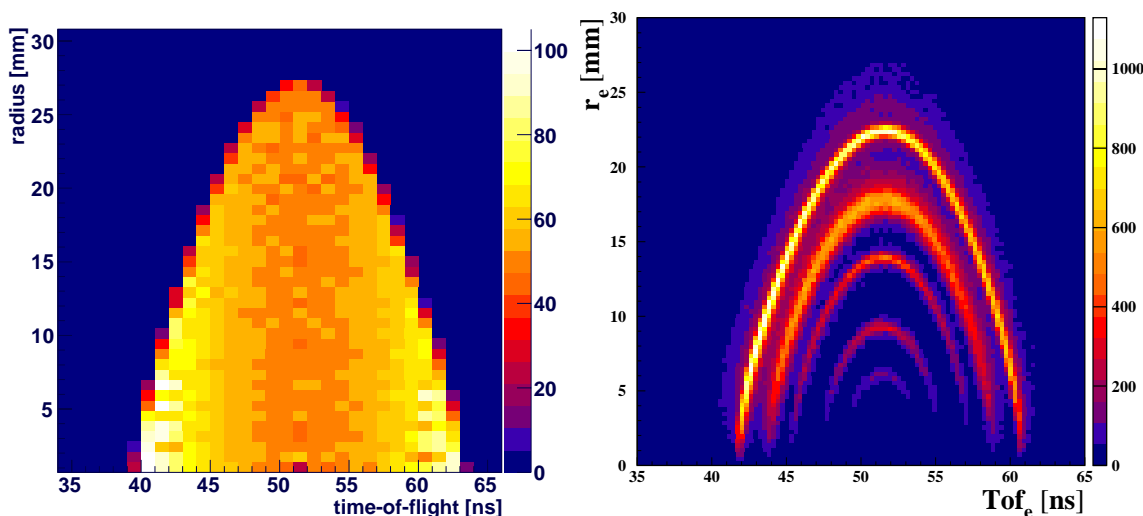


Abbildung 3.11: Auftreffradius der Elektronen auf dem Detektor in Abhängigkeit von ihrer Flugzeit. In der Simulation (links) wurde eine kontinuierliche Energieverteilung zwischen 0 und 18 eV angenommen. Eine Messung bei 77,86 eV Photonenergie (rechts) zeigt dagegen deutliche Strukturen innerhalb einer Einhüllenden. Diese resultieren aus verschiedenen Anregungszuständen bei der Photoionisation. (siehe Kapitel 5).

nach der ersten Gyrationperiode auf dem Detektor auf. Abb. 3.11 zeigt eine Flugzeitverteilung, die mit Hilfe der Software Mr. Simulizer [Jahnke] für die vorgegebene Geometrie des Elektronenarms errechnet wurde. Ein Vergleich mit der gemessenen Verteilung zeigt eine gute Übereinstimmung der Einhüllenden um die Verteilung. Bedingt durch Anregungsprozesse bei der Photoionisation treten in den Messdaten diskrete Elektronenenergien auf, die hier zu einer ausgeprägten Struktur führen. Zur Berechnung des theoretischen Auflösungsvermögens des Spektrometers wurde ebenfalls die Software Mr. Simulizer verwendet. Durch die Berechnung des Startortes (siehe Abb. 4.2) wurde eine Ausdehnung des Targetvolumens von $3 \times 3 \times 1$ mm für die Simulation angenommen.

Ferner wurde eine typische Flugzeitauflösung von 1 ns und eine Ortsauflösung der Anode von 0,5 mm angenommen. Ausgehend von den gemessenen Daten wurden Ionen in einem Energiebereich von 0 bis 6 eV und Elektronen mit Energien bis 20 eV betrachtet. In einem Coltrims-System unterliegt das Auflösungsvermögen einer starken Abhängigkeit vom Emissionswinkel der Teilchen. D.h. wenn ihr Startimpuls in Flugzeitrichtung zeigt (siehe Abb. 4.1), kann der Impuls genauer bestimmt werden als bei einer Emission senkrecht zur z-Achse. Abb. 3.12 zeigt daher das errechnete Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der Energie und dem Winkel Θ zwischen Emissionsrichtung und Z-Achse. In Abschnitt 4.3.3 können die Werte der Simulation mit der Messung verglichen werden.

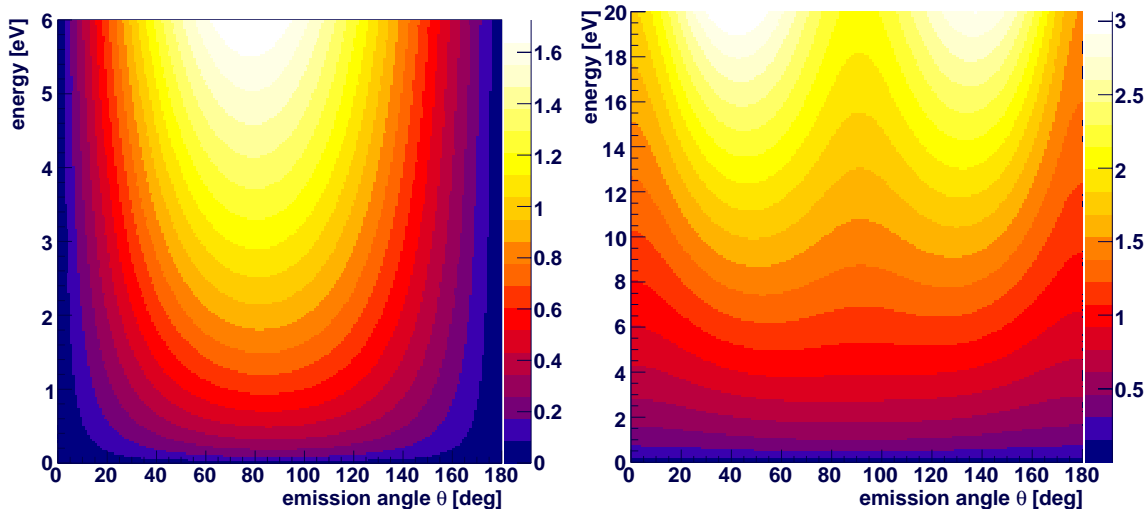


Abbildung 3.12: Errechnetes Auflösungsvermögen des Spektrometers in Abhängigkeit des Emissionswinkels Θ und der Energie der Ionen (links) bzw. Elektronen (rechts).

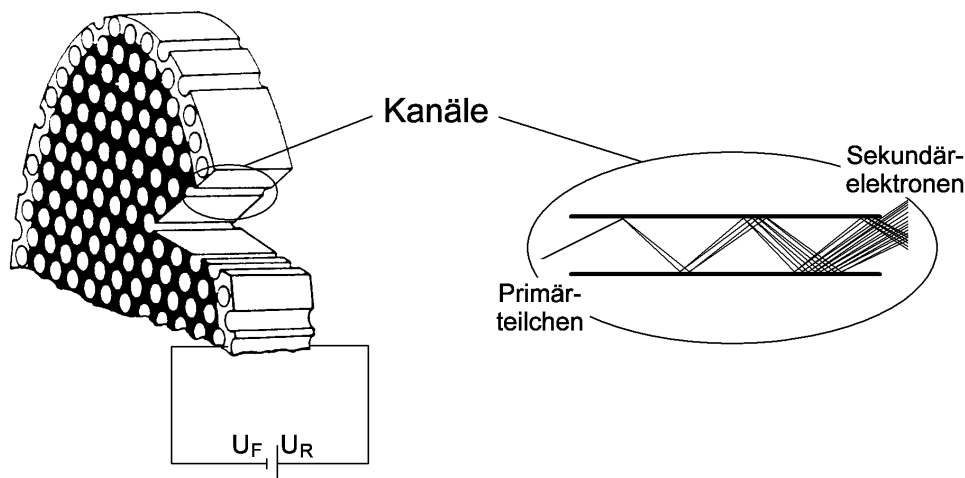


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des MCP [Ach1999]. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Vorder und Rückseite der Platte, wird in den Mikrokanälen (Channels) ein elektrisches Feld aufgebaut. Trifft nun ein Teilchen auf die Oberfläche eines Kanals, so kann es dort Sekundärelektronen auslösen. Durch weitere Stöße mit der Innenwand des Kanals entsteht so eine Elektronenlawine auf der Rückseite des MCP.

3.2.3 Detektoren

Für dieses Experiment wurden zwei gleichartig aufgebaute Detektoren verwendet, um sowohl Ionen als auch Elektronen gleichzeitig messen zu können [Jag2002]. Diese setzen sich jeweils aus zwei Komponenten zusammen, den Multichannelplates (MCP) und einer quadratischen Delayline¹⁴ Anode. MCPs werden durch einen Zusammenschluss von sehr dünnen Glaskapillaren (25 μm) hergestellt, die zudem innen mit Bleioxid beschichtet werden. Hieraus werden dann Scheiben geschnitten. In diesem Fall mit einem Durchmesser von 80 mm und eine Stärke von ca. 1,3 mm. Durch die Beschichtung sind die

¹⁴Die Delayline Anode wurde nach ihrer Funktionsweise benannt, die Verzögerung (Delay) zwischen zwei Drahtwicklungen zu ermitteln.

Plates elektrisch leitend und haben einen Widerstand von typischerweise 10 bis 100 M Ω zwischen Vorder- und Rückseite. Legt man nun eine geeignete Spannung ¹⁵ zwischen Vorder- und Rückseite der Plates an, so wirken diese als Elektronenvervielfacher. D.h. wenn ein Teilchen auf die Oberseite eines Kanals trifft, kann dieses Sekundärelektronen auslösen, die dann entlang des Kanals beschleunigt werden. Auf diesem Weg kann jedes Sekundärelektron weitere Elektronen auslösen, was dann auf der Rückseite eine regelrechte Elektronenlawine erzeugt. Um eine noch größere Verstärkung zu erhalten wurden bei diesem Experiment zwei MCPs hintereinander geschaltet. Direkt am MCP kann bereits ein elektrischer Puls abgegriffen werden, da ein einschlagendes Teilchen die Aussendung einer Elektronenwolke bewirkt, welche dann eine Ladungsverschiebung erzeugt. Mit diesen Signalen können jedoch lediglich die Flugzeiten der Teilchen bestimmt werden, da sie keine Informationen über die Position auf dem Detektor enthalten. Der Ort auf dem MCP, an dem die Elektronenlawine austritt kann nun mit Hilfe einer Delayline-Anode bestimmt werden. Diese Anode besteht aus zwei Drahtwicklungen (ca. 0,2 mm Durchmesser), die senkrecht aufeinander stehen, jedoch elektrisch voneinander isoliert sind. Wenn nun die vielfach verstärkte Elektronenwolke auf der Rückseite der MCPs austritt, erzeugt diese einen elektrischen Puls auf den Anodendrähten, der sich mit endlicher Geschwindigkeit zu den Enden ausbreitet. Da sich die Wegstrecke zu beiden Enden eines Drahtes je nach Auftreffort unterscheidet, kann ein zeitlicher Versatz der Pulse gemessen werden. Durch die Messung dieser Zeitdifferenzen für beide Drahtwicklungen (Layer), kann schließlich in der Analyse der Auftreffort rekonstruiert werden. Damit die Signale möglichst unverändert übertragen werden kommt für die Delayline-Anoden das Prinzip einer Lecherleitung zum Einsatz. D.h. es gibt immer ein Paar von parallel verlaufenden Drähten um die Pulse weiterzuleiten.

Die Differenz aus Signal und Referenzdraht wird mit Hilfe eines Differenzverstärkers gebildet. Durch diese Methode werden Störsignale, die auf den Anodendrähten empfangen werden können, unterdrückt. Da sich die Störung gleichermaßen auf beiden Leitungen befindet, verschwindet sie somit bei der Differenzbildung.

3.2.4 Ausleseelektronik

Die beiden verwendeten Detektoren liefern lediglich analoge Pulse. Um diese jedoch in speicherbare Rohdaten umzuwandeln müssen daher zunächst verschiedene elektronische Geräte zur Digitalisierung eingesetzt werden. Da

¹⁵etwa 2000 V

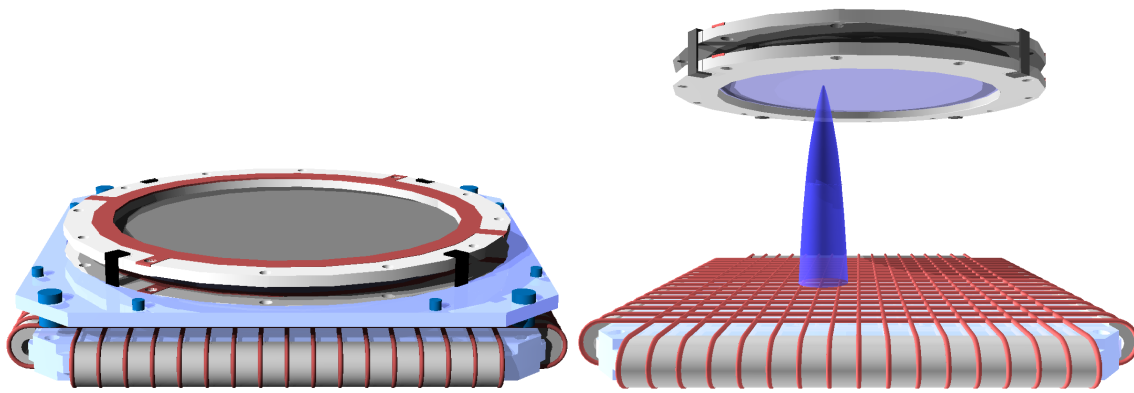


Abbildung 3.14: Darstellung des MCP mit montierter Delayline-Anode (links). Das rechte Bild zeigt schematisch, wie eine Elektronenwolke vom MCP auf den Drähten der Anode auftrifft [Cza2004]. Aus der Laufzeit der dadurch ausgelösten Pulse kann der Auftreffort rekonstruiert werden.

die gemessenen Zeiten im Bereich von wenigen Nanosekunden liegen, kann hier nicht auf Standardelektronik zurückgegriffen werden. Es bedarf spezieller Bauteile, welche die kurzen Pulse mit hoher Bandbreite weiterverarbeiten können. Die Detektorsignale werden durch schnelle Verstärker¹⁶ soweit verstärkt, dass sie mit einem constant fraction discriminator (CFD) in Normpulse (NIM) umgewandelt werden können. Gleiches geschieht mit den Pulsen der MCPs, allerdings ohne den Einsatz eines Differenzverstärkers. Mit den NIM-Pulsen am Ausgang der CFD kann schließlich eine logische Schaltung aufgebaut werden. Durch eine Koinzidenzlogik soll bereits auf Elektronikenebene eine Vorauswahl der Ereignisse getroffen werden, um den anfallenden Datenstrom sinnvoll zu begrenzen. Dazu wird ein Ereignis nur weitergeleitet, wenn innerhalb einer Zeitspanne (Delay) von $5 \mu\text{s}$ zwei Signale auf dem Ionen-MCP detektiert werden. Auf diese Weise werden Ereignisse extrahiert, bei denen ein Dimeraufbruch in zwei Ionen mit anschließender Coulomb Explosion stattgefunden hat. Die Signale werden schließlich über zwei TDC-Karten¹⁷ in den PC eingespeist, wo vorerst alle detektierten Signale in einen internen Speicher abgelegt werden. Diese Daten werden allerdings nur an den PC weitergeleitet, wenn ein Triggersignal von der Koinzidenzlogik gesendet wird. In diesem Fall werden alle Signale, die $10 \mu\text{s}$ vor und nach dem Triggersignal eingegangen sind übertragen. Zur Rekonstruktion der Teilchenflugzeiten muss zudem ein s.g. Bunchmarkersignal aufgezeichnet werden. Dabei handelt es sich um einen Puls, welcher die Umlauffrequenz der Elektronenpakete im Speicherring markiert. Der Bunchmarker wird vom Synchrotron gesendet und immer für eine kurze Zeit (etwa 3 Pulse) nach einem detektierten Elektron mitgeschrieben. Daraus kann dann in der späten Analyse der

¹⁶oft auch als fast Amplifier oder FAMP bezeichnet

¹⁷time to digital converter

3.3 Synchrotronstrahlung

Photonen stellen eines der wichtigsten Instrumente zur Erforschung von Materie dar. Allerdings wird für die systematische Untersuchung von Atomen und Molekülen besonderes Licht mit hoher Intensität und Energieschärfe sowie einer eindeutigen Polarisierung benötigt. Diese Eigenschaften können mit Hilfe von heutigen Synchrotronanlagen hervorragend erfüllt werden. Die Anlagen nutzen den physikalischen Effekt der Bremsstrahlung aus, die von abgelenkten, geladenen Teilchen ausgesandt wird. Bei BESSY II werden dazu Elektronen auf etwa 2 GeV beschleunigt und anschließend in einem Speicherring auf einer Kreisbahn gehalten. In den Ring sind nun zahlreiche Umlenkmagnete und Undulatoren integriert, durch die der Elektronenstrahl geführt wird. Ein Undulator besteht aus einer Reihe von magnetischen Dipolen, die in abwechselnder Nord-Süd Ausrichtung orientiert sind. Die Elektronen werden durch diese Anordnung beim passieren auf eine sinusförmige Bahn gelenkt. Jedes mal, wenn ein Elektron der Energie E dabei um einen Radius R abgelenkt wird, gibt es dabei Strahlung mit der Leistung P ab [Bethge]:

$$P = \frac{2q^2 c E^4}{3R^2 (m_0 c^2)^4} \quad (3.7)$$

Beim Undulator überlagert sich nun die emittierte Strahlung aller Schwingungsperioden, wodurch die Intensität im Vergleich zu einem einfachen Umlenkmagneten drastisch erhöht wird. Da die Elektronen im Speicherring eine hochgradig relativistische Energie (GeV) besitzen, tritt hier weiterer Effekt auf: Die Strahlung wird nicht isotrop um das abgelenkte Teilchen abgegeben, sondern in einem scharfen Konus entlang der Flugrichtung. Ein Großteil der Strahlung kann daher auf das Experiment gerichtet werden.

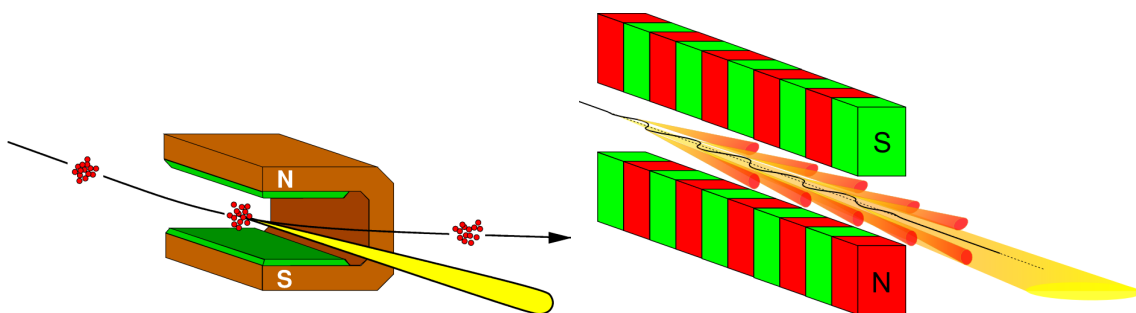


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung eines Umlenkmagneten (links) und eines Undulators (rechts) [Desy]. Durch den Umlenkmagnet wird das Elektronenpaket einmal abgelenkt und gibt dadurch Strahlung ab. Beim Undulator wird das Paket dagegen durch wechselnde Magnetfelder auf eine sinusförmige Bahn gelenkt und gibt bei jeder Richtungsänderung Strahlung ab. Daher kann eine Undulator-Beamline im Vergleich wesentlich mehr Strahlungsintensität liefern.

Die abgestrahlten Photonen haben eine Verteilung von Wellenlängen, dessen Maximum bei der s.g. kritischen Wellenlänge λ_c zu finden ist. Abhängig von der Energie E der Elektronen im Speicherring und dem Radius R , mit dem sie durch den Magnet/Undulator abgelenkt werden, befindet sich dieses Maximum bei [Bethge]:

$$\lambda_c = \frac{4}{3}\pi R \left(\frac{m_0 c^2}{E} \right)^3 \approx 0,559 \frac{R[m]}{E^3[GeV]} [nm] \quad (3.8)$$

bzw. bei der entsprechenden Photonenenergie $E_{\gamma(c)}$:

$$E_{\gamma(c)} = \frac{hc}{\lambda_c} \approx 2218 \frac{E^3[GeV]}{R[m]} [eV] \quad (3.9)$$

Um nun aus dem Strahlungsspektrum Photonen mit der gewünschten Energie heraus zu filtern, wird der Lichtstrahl über verschiedene Spiegel (siehe Abb. 3.19) zu einem Monochromator geleitet wo er dann auf ein Beugungsgitter (600 Rillen/mm) trifft. Aus dem reflektierten Spektrum wird dann durch Kollimatorschlitze eine bestimmte Wellenlänge ausgewählt. Dabei ist kann die Energie der Photonen an Strahlrohr UE112PGM2 im Messbereich mit einer Auflösung von unter 1 meV gewählt werden [bessy].

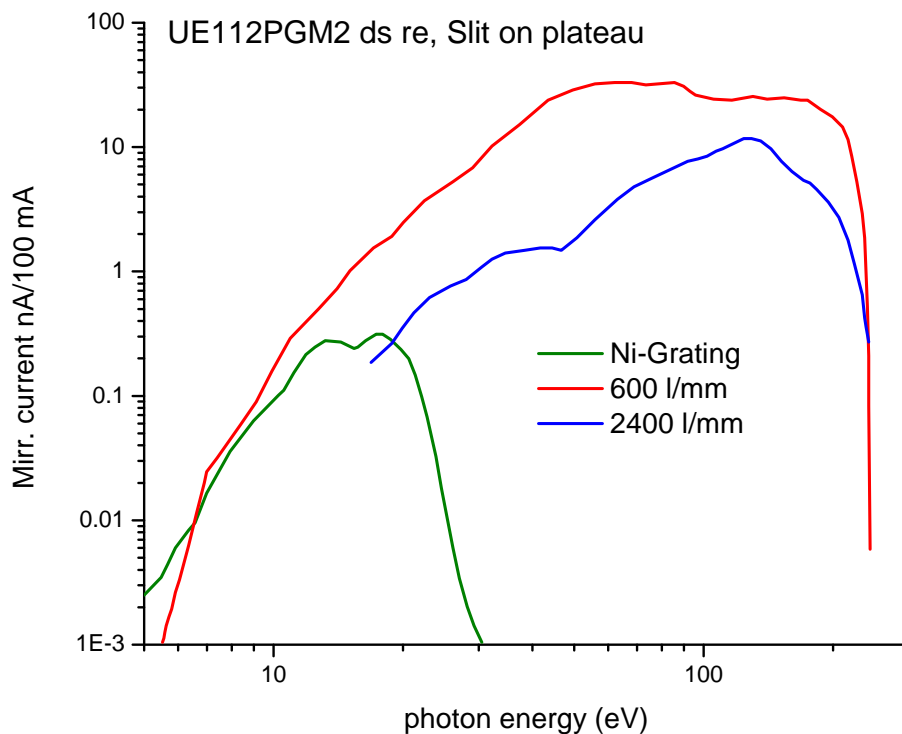


Abbildung 3.17: Spektraler Photonenfluss an Beamline UE112PGM2 [bessy]. für den gewählten Messbereich (60 bis 80 eV) konnte mit einem Beugungsgitter von 600 l/mm eine optimale Intensität erzielt werden.

Ein weiter Kollimator befindet sich am Ausgang des Monochromators. Durch diese Ausgangsschlitze kann die Intensität der Strahlung bei Bedarf herunter geregelt werden. Anschließend wird der Strahl über einen Spiegel zur Vakuumkammer geleitet. Zwischen Strahlrohr und Experiment wurde ein Kollimatorkreuz installiert, durch das der Photonenstrahl von vier Seiten ausgehend beschnitten werden kann. Dadurch kann vor allem Streulicht unterdrückt werden, das ansonsten zur Auslösung von unerwünschten Elektronen aus Metalloberflächen führen würde. Die Messapparatur wird schließlich so justiert, dass der Fokus des Photonenstrahls mit dem Gastarget im Spektrometer zusammentrifft. Die Weite des Fokus an Beamline UE112PGM2 in horizontaler Richtung wird mit $465 \mu\text{m}$ angegeben. In vertikaler Richtung ist sie jedoch wesentlich geringer.

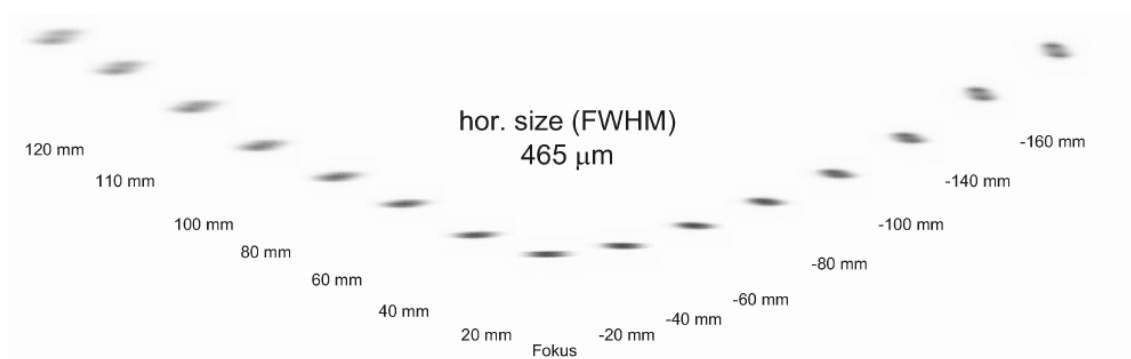


Abbildung 3.18: Querschnitt des Photonenstrahls an Beamline UE112PGM2 bei verschiedenen Abständen vom Fokus.

Abb. 3.18 zeigt zudem die Veränderung des Strahlprofils bei verschiedenen Abständen vom Fokus. Aufgrund der Geometrie der differentiellen Pumpstufe konnte nicht exakt im Fokus gemessen werden, dennoch war die Ausdehnung der Reaktionszone in Richtung des Gasjets kleiner als 1 mm (siehe Abb. 4.2) und damit hinreichend genau, um eine gute Rekonstruktion der Teilchenimpulse zu gewährleisten.

3.4 Durchführung des Experiments

Das hier beschriebene Experiment wurde im Rahmen einer zweiwöchigen Strahlzeit an Beamline UE112PGM2 im November 2007 am BESSY II in Berlin verwirklicht. Um die benötigten, tiefen Temperaturen zu erreichen wurde die Düse mit flüssigem Helium in einem Durchflusskryostaten auf 18 K abgekühlt. Noch tiefere Temperatur stabil zu halten, war aus technischen Problemen mit dem eingesetzten Kryostaten nicht möglich. Daher wurde anhand der Daten von Bruch et al. ein zu dieser Temperatur passender Druck von

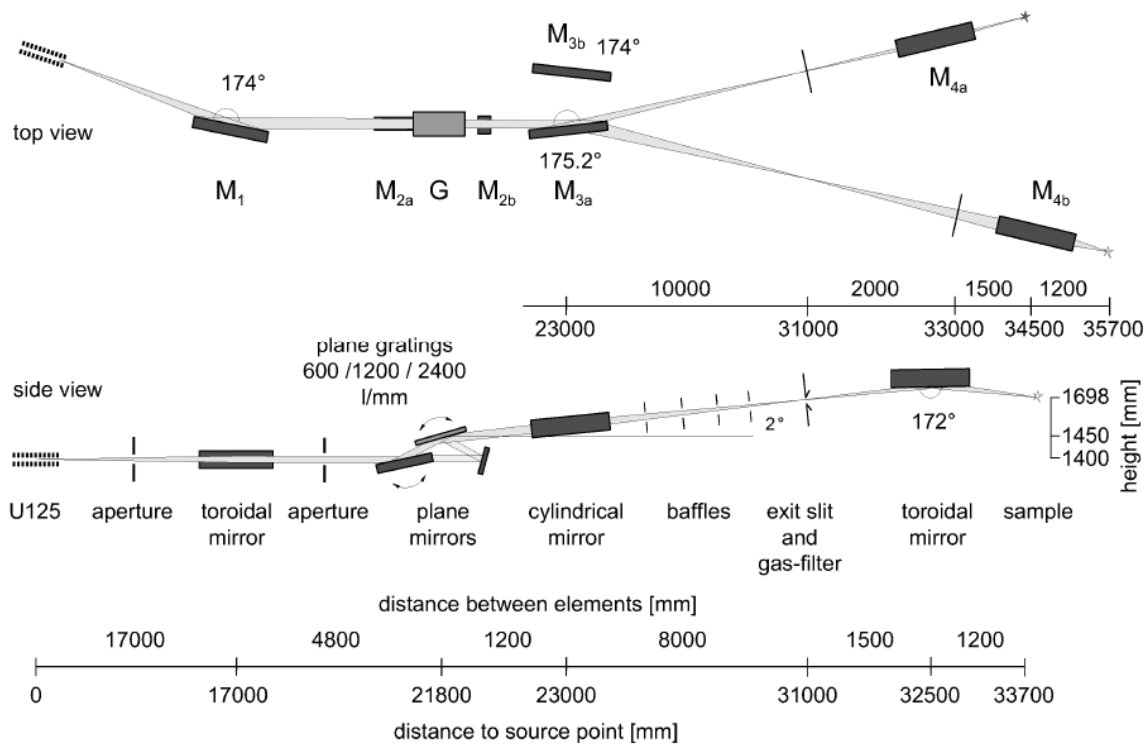


Abbildung 3.19: Darstellung des Strahlverlaufs an der Beamline UE112PGM2 [bessy]. Da die Photonen mit einem Winkel von 4° gegen die Horizontale austreten, musste die gesamte Vakuumkammer um diesen Winkel geneigt werden.

1,8 bar bestimmt (siehe Kapitel 3.1.2). Die Orientierung der Düse zum Skimmer wurde mit Hilfe eines XYZ-Manipulators soweit optimiert, bis ein Maximum des Druckanstiegs im Jetdump gemessen werden konnte. Anschließend wurden zunächst diverse Testmessungen durchgeführt, um die gesamte COLTRIMS Apparatur zu kalibrieren (siehe Kapitel 4.3). Und letztlich wurden bei verschiedenen, festen Photonenenergien die Messdaten für die vorliegende Arbeit aufgezeichnet (siehe Tabelle E.1). Da der anfängliche Strahlstrom von etwa 20 mA nach einer Injektion exponentiell abfällt, wird im Single-Bunch-Betrieb¹⁸ etwa alle 4 Stunden ein neues Elektronenpaket in den Speicherring eingespeist. Dadurch ergibt sich natürlich auch eine Variation der Lichtintensität. Es wurden daher die Öffnungsschlitze am Ausgang des Monochromators während der Messung entsprechend nachgeregelt, um die Intensität der Synchrotronstrahlung möglichst konstant zu halten. Der Photonenstrom musste aufgrund der Detektoren reduziert werden, da die verwendeten MCPs bei zu hohem Beschuss mit geladenen Teilchen bleibende Beschädigungen erfahren. Eine maximale Zählrate von etwa 35 kHz auf dem Elektronendetektor und etwa 10 kHz auf dem Ionendetektor wurde daher nicht überschritten.

¹⁸Im Single-Bunch-Betrieb des Synchrotrons befindet sich nur ein einziges Elektronenpaket im Speicherring, welches bei jedem Umlauf im Undulator (alle 800 ns) einen Photonenpuls abgibt.

Das MCP des Ionendetektors wurde während dieses Experiments dennoch zum Teil beschädigt (siehe Kapitel C.1).

4. Datenauswertung

Während dem Experiment werden die beobachteten Reaktionen in Form von Flugzeitdifferenzen der Teilchen und Laufzeitdifferenzen der Anodensignale im so genannten Listmode-Format gespeichert. Aus diesen Rohdaten können dann in der folgenden Analyse Flugzeiten und Orte der Teilchen auf dem Detektor errechnet und damit die Impulse aller auftretenden Reaktionsfragmente bestimmt werden. Diese Offline-Datenanalyse bietet große Vorteile gegenüber der selektiven Speicherung von einzelnen physikalischen Größen, da hier die gesamte Reaktion jederzeit wieder rekonstruiert werden kann. Dadurch kann auch die zeitaufwendige Kallibration (siehe 4.3) des gesamten COLTRIMS-Systems erst nach der Strahlzeit durchgeführt werden, was im Endeffekt zu höher aufgelösten Messdaten führt. Die Rohdaten (ca. 200 GB) werden mit einem speziell angepassten Programm eingelesen welches unter Berücksichtigung der Geometrie des Spektrometers, der Nullpunkte, des elektrischen- und des magnetischen Feldes die Impulse sowie beliebige abgeleitete Größen errechnen kann. Es ist außerdem möglich, verschiedene Bedingungen auf das einzelne Ereignis zu setzen, um sicherzustellen das tatsächlich nur der Aufbruch eines Dimers ausgewertet wird. Alle anderen Störeffekte (Ionisation von Monomeren, Restgasionisation, Elektronen aus Oberflächen, Rauschen der Elektronik...) können somit weitestgehend herausgefiltert werden. Ebenso ist es möglich, Verteilungen von ausgewählten Energie-, Impuls- oder sonstigen Bereichen der Teilchen getrennt zu betrachten. Die Messdaten werden mit Hilfe von PAW¹, einer Software die am CERN entwickelt wurde, in ein- und zwei-dimensionalen Histogrammen dargestellt.

¹Physics Analysis Workstation [PAW]

4.1 Koordinaten

In den folgenden Abschnitten wird ein kartesisches Koordinatensystem verwendet, welches hier definiert werden soll. Dieses hat seinen Ursprung im Zentrum der Reaktionszone. Die Ausbreitungsrichtung des Photonenstrahls definiert die x-Achse, während die y-Achse entlang des Gasjets verläuft. Die z-Achse zeigt schließlich vom Ionendetektor zum Elektronendetektor. Der Polarisationsvektor der linear polarisierten Synchrotronstrahlung war bei diesem Experiment in z-Richtung angeordnet.

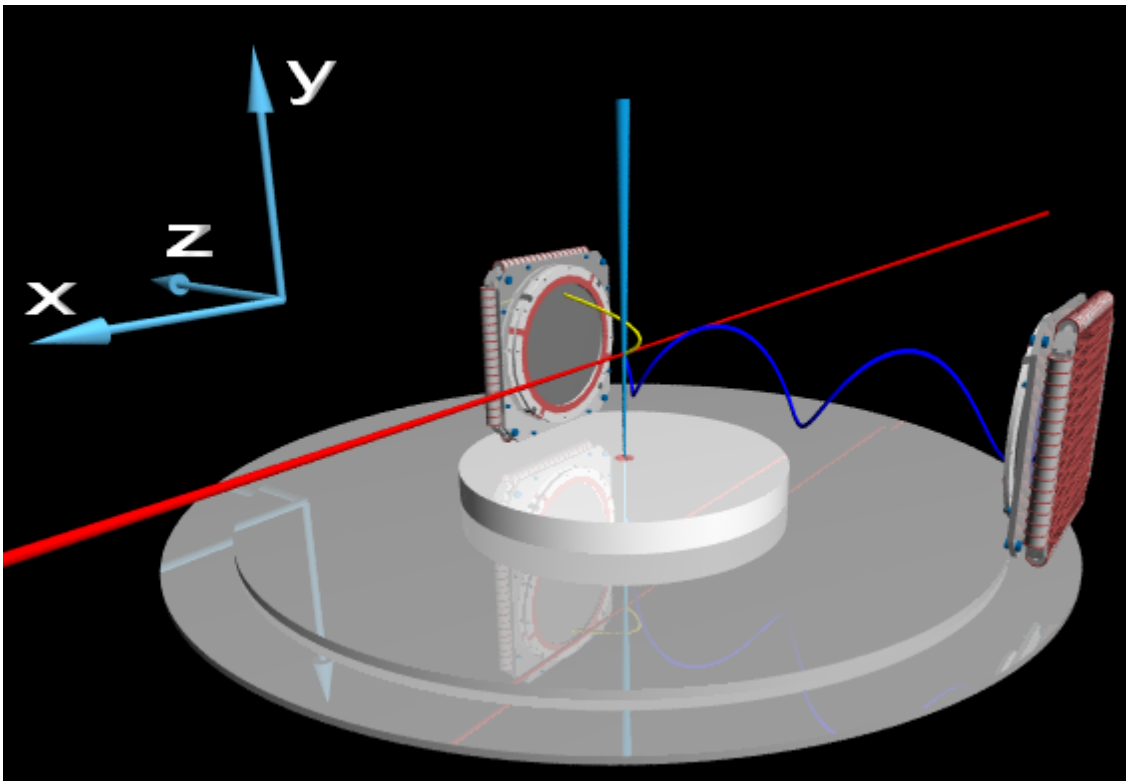


Abbildung 4.1: Der Kreuzungspunkt von Gasjet (hellblau) und Photonenstrahl (rot) ist der Ursprung des Koordinatensystems. Von hier aus werden die Elektronen (blaue Trajektorie) auf einer Gyrationsbahn entgegen der Z-Achse zum Detektor beschleunigt. Die Ionen (gelbe Trajektorie) werden entsprechend in Z-Richtung auf den Detektor gelenkt.

4.2 Impulsrekonstruktion

Aus den aufgezeichneten Rohdaten werden in der Offline Analyse die Teilchenimpulse errechnet. Dabei gelten Grundsätzlich dieselben physikalischen Gleichungen für Ionen und Elektronen, allerdings kann die auftretende Symmetrie bei der Coulomb-Explosion ausgenutzt werden, um höhere Auflösung bei der Berechnung der Ionenimpulse zu erhalten (siehe Kapitel 4.2.3). Daher werden in den folgenden getrennte Wege zur Impulsrekonstruktion der beiden Detektoren eingeschlagen.

4.2.1 Elektronenimpulse

Das Spektrometer setzt sich auf der Elektronenseite aus einer Beschleunigungs- und einer feldfreien Driftstrecke zusammen. Dazu ist dem System ein homogenes magnetisches Feld überlagert. Die Bewegungsgleichungen in x- und y-Richtung lassen sich für eine solche Geometrie als Funktion der Elektronenflugzeit t direkt angeben.

$$x(t) = \frac{p_x}{m_e \omega} (\cos(\omega t) - 1) + \frac{p_y}{m_e \omega} \sin(\omega t) \quad (4.1)$$

$$y(t) = \frac{p_y}{m_e \omega} (1 - \cos(\omega t)) + \frac{p_x}{m_e \omega} \sin(\omega t) \quad (4.2)$$

mit der Elektronenmasse m_e und

$$\omega = \frac{eB}{m_e} \quad (4.3)$$

wobei e die Elementarladung und B das magnetische Feld sind. Diese Gleichungen lassen sich nun direkt nach den Impulsen p_x und p_y umstellen [Hat2004].

$$p_x = \frac{m_e(b \cdot x - a \cdot y)}{a^2 + b^2} \quad (4.4)$$

$$p_y = \frac{m_e(-a \cdot x - b \cdot y)}{a^2 + b^2} \quad (4.5)$$

mit den Substitutionen

$$a = \frac{1 - \cos(\omega t)}{\omega} \quad \text{und} \quad b = \frac{\sin(\omega t)}{\omega} \quad (4.6)$$

Die Bewegungsgleichung für die z-Komponente der Elektronenimpulse p_z wird schließlich vom elektrischen Feld E bestimmt. Dazu muss die Unterteilung des Spektrometers in eine Beschleunigungsstrecke s_b eine feldfreie Driftstrecke s_d berücksichtigt werden.

$$s_b + s_d = \frac{p_z}{m_e} t_b + \frac{1}{2} \frac{eE(t_b^2 + t_d^2)}{p_z^2 + s_b e E} \quad (4.7)$$

Diese Gleichung kann analytisch gelöst werden [Fou2003], was allerdings zu vergleichsweise komplexen Ausdrücken führt. Für die Offline Datenanalyse bietet sich eine alternative Methode an, bei dem p_z iterativ über das trial and error Verfahren bestimmt wird. Dadurch können auch aufwendigere Feldgeometrien berücksichtigt werden.

4.2.2 Ionenimpulse

Im Vergleich zur Berechnung der Elektronenimpulse sind die Bewegungsgleichungen der positiv geladenen Fragmente denkbar einfach, da im Spektrometer nur eine Beschleunigungsstrecke s_b und keine Driftstrecke verwendet wurde. Außerdem können Einflüsse vom (vergleichsweise schwachen) magnetischen Feld aufgrund der hohen Ionenmasse m_i vernachlässigt werden.

$$x(t) = \frac{p_x}{m_i}t, \quad y(t) = \frac{p_y}{m_i}t \quad (4.8)$$

$$s_b(t) = \frac{qEt^2}{2m_i} + \frac{p_z}{m_i}t \quad (4.9)$$

daraus ergeben sich direkt die Impulse zu:

$$p_x = \frac{m_i x}{t} \quad (4.10)$$

$$p_y = \frac{m_i y}{t} \quad (4.11)$$

$$p_z = \frac{m_i s_b}{t} - \frac{qEt}{2} \quad (4.12)$$

Es wird jedoch im folgenden Kapitel noch eine andere Methode gezeigt, um die Impulse in einem zweiatomigen Molekülaufbruch zu berechnen.

4.2.3 Relativimpulse

Bei diesem Experiment wurde der Aufbruch eines Dimers untersucht bei dem die Ionen mit entgegengesetztem Impuls auseinander driften. In guter Näherung kann dabei aufgrund der viel höheren Ionenmasse der Rückstoßimpuls der Elektronen vernachlässigt werden. In diesem Fall kann ein Schwerpunktsystem verwendet werden, in dem gilt:

$$\vec{p}_{i1} = -\vec{p}_{i2} = \frac{\vec{p}_{rel}}{2} \quad (4.13)$$

Dieser Relativimpuls \vec{p}_{rel} enthält die Information über Orientierung des Dimers und die Aufbruchsenergie. Durch die koinzidente Messung beider Ionenimpulse ist das System demnach überbestimmt, was jedoch zu einer Verbesserung der Auflösung genutzt werden kann. So wird in [Jah2005] gezeigt, wie die Relativimpulse unabhängig vom Reaktionsort bestimmt werden können.

$$p_{rel,x} = \frac{m_{i1}m_{i2}(x_1 - x_2)}{m_{i1}t_2 + m_{i2}t_1} \quad (4.14)$$

$$p_{rel,y} = m_{i1}m_{i2} \frac{(y_1 - y_2) + v_{jet}(t_2 - t_1)}{m_{i1}t_2 + m_{i2}t_1} \quad (4.15)$$

$$p_{rel,z} = \frac{E}{2} \frac{t_2^2 q_2 m_{i1} - t_1^2 q_1 m_{i2}}{t_1 m_2 + t_2 m_1} \quad (4.16)$$

mit

$$v_{jet} = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{kT}{m}} \quad (4.17)$$

Da bei diesem Experiment die Interaktionszone von Gasjet und Lichtstrahl ein ausgedehntes Volumen von etwa 3 mm Breite in x-Richtung und 1 mm in y-Richtung war (siehe Abb. 4.2), konnte durch die Verwendung der startortunabhängigen Relativimpulse eine verbesserte Messgenauigkeit erzielt werden.

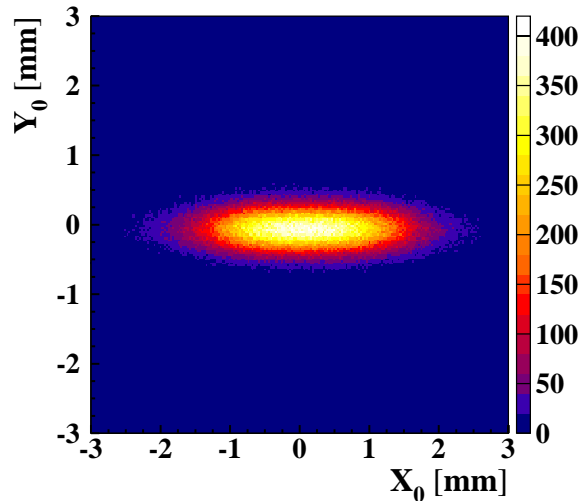


Abbildung 4.2: Zurückgerechneter Startort der Reaktion. In x-Richtung ist die Reaktionszone erheblich ausgedehnter, da hier der Gasjet abgebildet wird. In y-Richtung wird dagegen der besser fokussierte Photonenstrahl projiziert.

Umgekehrt ist es möglich, aus den gemessenen Ionenimpulsen den Startort der Reaktion zu berechnen. Da auch die Elektronen von diesem Punkt aus starten, kann diese Information in einer Korrektur der Elektronenimpulse verwendet werden. Nach [Jah2005] kann die Abweichung vom Angenommenen Startort wie folgt aus den Ionenflugzeiten errechnet werden.

$$x_0 = \frac{t_2 m_1 x_1 + t_1 m_2 x_2}{t_1 m_2 + t_2 m_1} \quad \text{und} \quad y_0 = \frac{t_2 m_1 y_1 + t_1 m_2 y_2}{t_1 m_2 + t_2 m_1} \quad (4.18)$$

Wenn nun die Elektronenimpulse mit dieser Korrektur auf den Startort berechnet werden, kann eine beträchtliche Verbesserung der Auflösung erzielt werden. Abb.4.3 zeigt die erzielte Verbesserung durch eine Startortkorrektur in x-Richtung bei Photoelektronen mit einer festen Energie. Die Energieverteilung von monoenergetischen Photoelektronen konnte durch die Korrektur von etwa 0,681 eV auf 0,370 eV (FWHM) reduziert werden. Die Energieauflösung der Elektronen konnte also etwa um einen Faktor 1,8 verbessert werden.

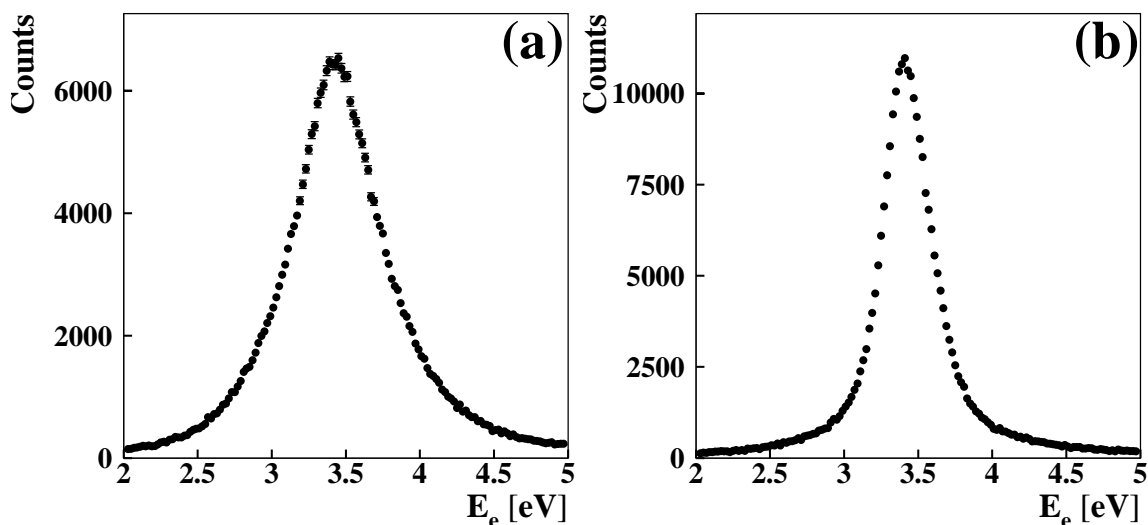


Abbildung 4.3: Energiepeak von monoenergetischen Photoelektronen bei 68,86 eV Photonenenergie. unkorrigiert (a) und mit einer Korrektur auf den Startort (b). Die Breite der Verteilung konnte dadurch von etwa 0,681 eV auf 0,370 eV (FWHM) reduziert werden. Die Korrektur bewirkt also in etwa eine Verbesserung der Auflösung um einen Faktor 1,8.

4.3 Kalibrierung

Für eine exakte Rekonstruktion der Teilchenimpulse ist es notwendig alle Komponenten, die in die Berechnung eingehen so genau wie möglich zu bestimmen. D.h. die Abmessungen des Spektrometers, Stärke der angelegten Felder sowie Orts- und Zeit-Nullpunkte müssen ermittelt werden. Ferner muss auch die eingestellte Photonenenergie kalibriert werden. Um die benötigten Daten zu gewinnen wurden verschiedene Testmessungen durchgeführt. Schließlich wird das gesamte Messsystem überprüft, indem gut bekannte physikalische Prozesse vermessen und mit Literaturdaten verglichen werden.

4.3.1 Kalibrierung der Photonenenergie

Die Photonenenergie wird an der Beamline durch eine jeweilige Einstellung des Monochromators geregelt. Hierbei entsteht jedoch zwangsläufig ein systematischer Fehler, so dass eine Energiekalibration notwendig ist. Dazu betrachtet man in der Regel Resonanzen in Gasen, die bei scharfen Energien

aufzutreten. Hier wurde ein doppelt angeregter Zustand im Helium-Atom untersucht. Bei 64,136 eV tritt im Absorptionsspektrum die so genannte $2,1_4$ Resonanz auf [Schu1996], bei der beide Elektronen im He-Atom zunächst angeregt werden und dann über einen autoionisierenden Prozess in ein einfach geladenes Ion und ein Elektron zerfallen. Misst man nun den Photonenstrom, der ein Testgasvolumen passiert hat, so bricht dieser deutlich ein, sobald die Photonenenergie der Resonanz erreicht ist. An der Beamline UE112-lowE-PGM-a konnte ein entsprechender Peak bei 64,279 eV gefunden werden. Daher muss die eingestellte Photonenenergie um 0,143 eV nach unten korrigiert werden.

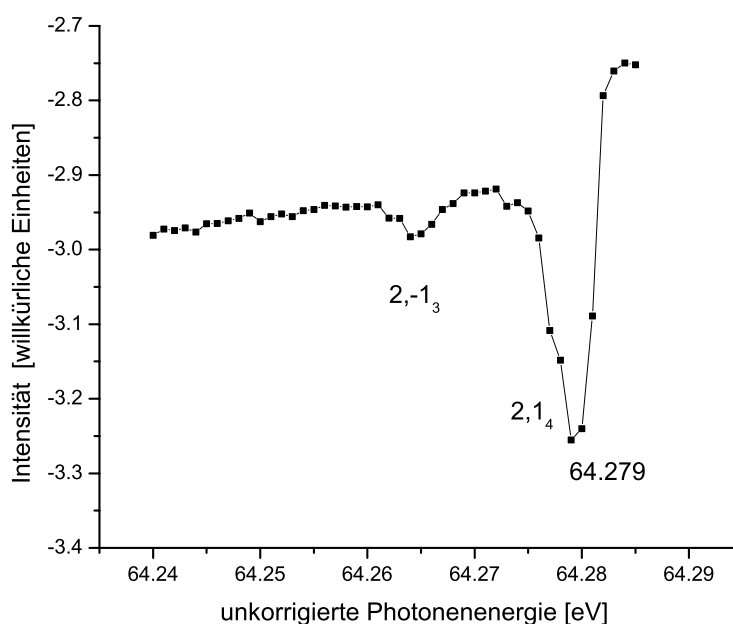


Abbildung 4.4: Helium-Absorptionsspektrum. Durch einen Vergleich der gemessenen Resonanz mit ihrer Position aus Literaturdaten (64,136 eV [Schu1996]) lässt sich die Photonenenergie kalibrieren.

4.3.2 Bestimmung des Magnetfeldes

Bei diesem Experiment wurde ein Magnetfeld in Z-Richtung angelegt, das von zwei Helmholtzspulen erzeugt wird. Darüber hinaus wurden zwei weitere² Spulenpaare verwendet, um das Erdmagnetfeld zu kompensieren. Das resultierende Magnetfeld in der Reaktionszone ließe sich nun theoretisch über die Anzahl der Spulenwicklungen und die eingestellten Ströme ermitteln, allerdings ist diese Methode sehr ungenau. Die Stärke des Magnetfeldes wird daher über die Flugbahnen der Elektronen im Spektrometer ermittelt. Auf die geladenen Fragmente, die sich im Spektrometer befinden wirkt die vom

²Diese Spulen bestanden aus sehr dünnen Draht, so dass sie im Gegensatz zu dem primär eingesetzten Spulenpaar nur ein relativ schwaches Feld erzeugen können. Das Erdmagnetfeld konnte jedoch erfolgreich kompensiert werden.

angelegten Magnetfeld resultierende Lorenzkraft. Diese zwingt die Elektronen auf eine Gyrationbahn, dessen Periode t_g leicht berechnet werden kann [Tipler].

$$t_g = \frac{2\pi m}{qB} \quad \text{bzw.} \quad t_g[\text{ns}] \approx \frac{357,22}{B[\text{G}]} \quad (4.19)$$

Elektronen, die zur Zeit $t = 0$ in der Interaktionsregion starten kehren demnach also in Perioden von t_g zum Nullpunkt in der XY-Ebene zurück, da das Magnetfeld in Z-Richtung orientiert ist. Um die Stärke des Magnetfeldes zu bestimmen wird zunächst die am Spektrometer angelegte elektrische Spannung variiert (zwischen 15 und 55 V). Dadurch erhält man eine breite Flugzeitverteilung und die Gyrationen können so direkt (Abb. 4.5) sichtbar gemacht werden.

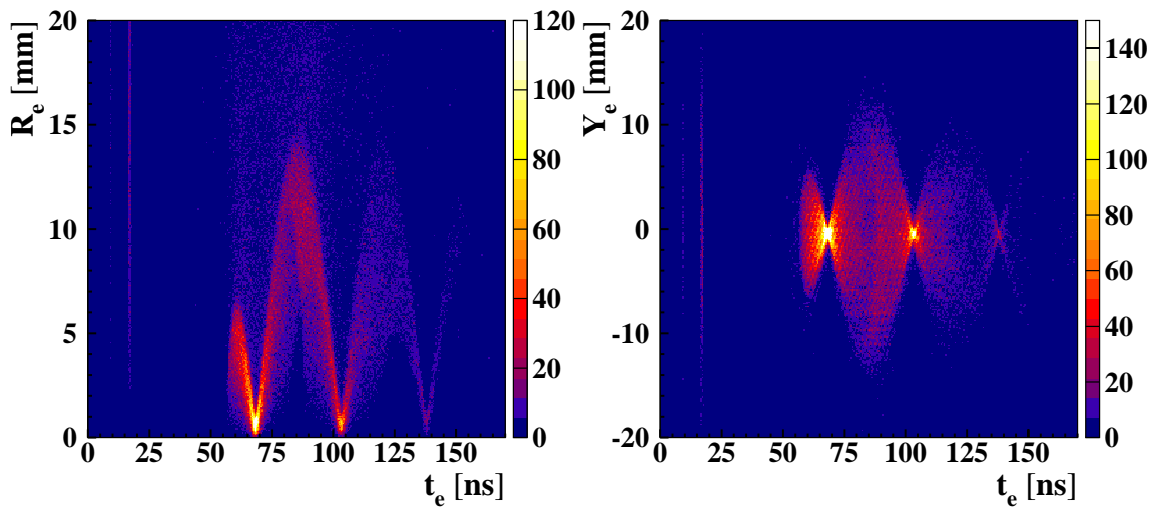


Abbildung 4.5: Im s.g. Wiggel-Spektrum ist der Auftreffradius der Elektronen auf dem Detektor (rechtes Bild) bzw. eine Ortskoordinate (hier Y, linkes Bild) gegen die Flugzeit der Elektronen aufgetragen. Aus dem Abstand der Knoten in dieser Verteilung lässt sich der Nullpunkt der Flugzeit, sowie die Stärke des Magnetfeldes bestimmen

In einem s.g. Wiggel-Spektrum wird eine der beiden Ortskoordinaten oder der Radius auf dem Detektor gegen die Flugzeit aufgetragen. Anhand des Abstands der hier auftretenden Knoten lässt sich direkt durch 4.19 die Magnetfeldstärke errechnen. Ebenso kann der Flugzeitnullpunkt t_0 aus der Flugzeit des n -ten Knotens t_n bestimmt werden, da die Knoten ganzzahlige Vielfache der Gyrationenperiode t_g sind.

$$t_0 = t_n - nt_g \quad (4.20)$$

4.3.3 Kalibrierung des Elektronendetektors

Betrachtet man eine Reaktion, bei der Elektronen mit einer festen Energie entstehen, so muss im Impulsraum eine Kugelschale um den Nullpunkt herum abgebildet werden. Falsche Nullpunkte oder Umrechnungsfaktoren können in diesem Bild direkt als Verformung der Impulskugel sichtbar gemacht werden. Zur Kalibrierung der Parameter wurden die Daten der Messung bei 68,86 eV verwendet. Bei dieser Photonenenergie entstehen Photoelektronen mit 3,46 eV kinetischer Energie bzw einem Impuls von 0,504 a.u.

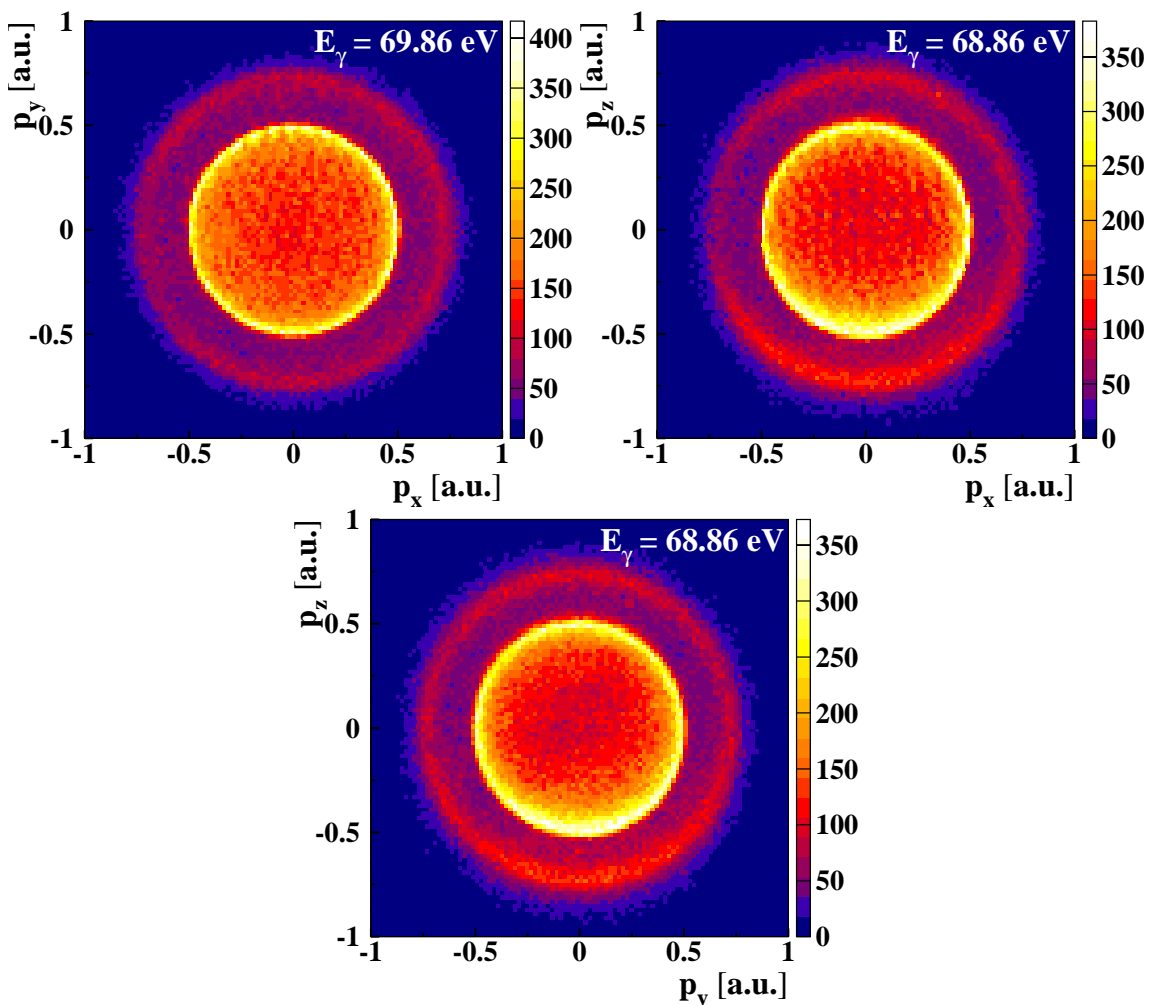


Abbildung 4.6: Impulskomponenten der Elektronen. In allen drei Raumprojektionen ist deutlich ein Kreis bei etwa 0,5 a.u. sichtbar. Diese Verteilung auf einer Kugelschale entspricht dem erwarteten Bild im Impulsraum monoenergetischer Elektronen.

Abb. 4.6 zeigt Projektionen der Impulskugel auf die drei verschiedenen räumlichen Ebenen. Die Photoelektronen sind hier deutlich als Kreis mit einem Radius von 0,5 a.u. sichtbar. Der Äußere Kreis stammt von ICD-Elektronen mit höherer Energie (siehe Kapitel 5.1). Die gleichmäßigen Kreise zeigen, dass das Spektrometer den Impulsraum der Elektronen gut abbildet.

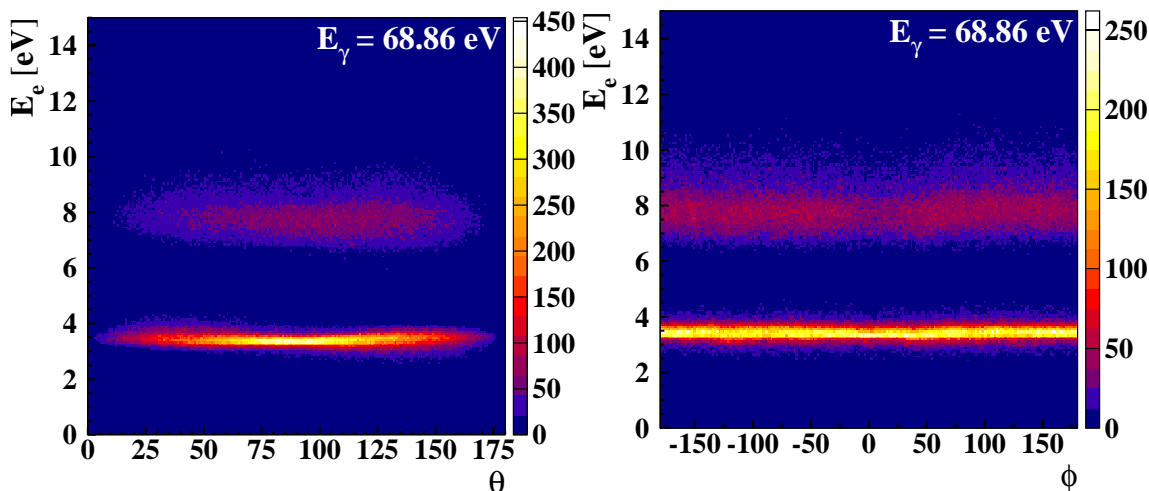


Abbildung 4.7: Darstellung der gemessenen Elektronenenergie gegen die Emissionswinkel θ und ϕ im Laborsystem. Bei der eingestellten Photonenergie von 68,68 eV, werden Photoelektronen mit einer festen Energie von 3,46 eV gebildet. Eine horizontale Linie in diesem Spektrum zeigt auf, dass die Elektronenenergie, unabhängig von der Emissionsrichtung, richtig berechnet wird.

Eine andere Darstellungsform besteht darin, die Elektronenenergie in Abhängigkeit vom Emissionswinkel der Elektronen zu betrachten. Im Laborsystem (siehe Abb. 4.1) wird der Winkel θ über die Flugzeit (Z-Achse) bestimmt, während sich ϕ aus den Ortskoordinaten X und Y auf dem Detektor ergibt.

$$\theta = \arccos\left(\frac{p_z}{p}\right) \cdot \frac{180}{\pi} \quad \phi = \arctan\left(\frac{X}{Y}\right) \cdot \frac{180}{\pi} \quad (4.21)$$

Gegenüber einer Betrachtung der Impulskugeln können Veränderungen der Kalibrationsparameter im Winkel (Abb. 4.7) viel sensibler wahrgenommen werden, so dass eine „Feinjustierung“ der Daten mit Hilfe der Winkelverteilung gemacht wird. Aus Abbildung 4.7 lässt sich erkennen, dass die berechnete Energie des Photoelektrons nahezu unabhängig von θ und ϕ ist. Bei einer falschen Kalibrierung würden die horizontalen Linien in diesem Spektrum deformiert sein.

Um den Absolutwert der Elektronenenergie zu kalibrieren wurde hier direkt auf die Daten der Messung an Heliumdimeren bei 77,86 eV zurückgegriffen. Bei dieser Photonenergie kann ein Photoelektron aus dem Heliumatom heraus gelöst werden, während das verbleibende Elektron in einen höheren Zustand von maximal $n=6$ angeregt wird. Das Photoelektron trägt bei diesem Prozess die überschüssige Energie. Durch die feste Photonenergie resultieren also fünf scharfe Elektronenenergien, die den verschiedenen Anregungszuständen zugeordnet werden können. Die Detektorparameter wurden nun so kalibriert, dass die Positionen der Peaks in den Messdaten mit den Literaturwerten [nist] übereinstimmen (siehe Abb. 4.8). Durch die Messung von

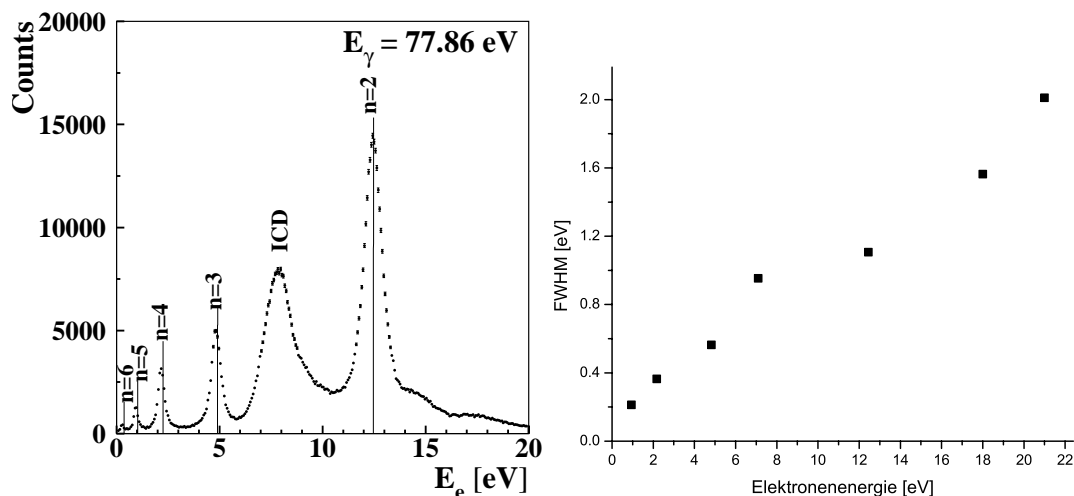


Abbildung 4.8: Links: Bei einer Photonenenergie von 77,86 eV können Photoelektronen aus verschiedenen Anregungszuständen mit definierten Energien emittiert werden. Die Daten können zur Kalibrierung mit den Literaturwerten (vertikale Linien) aus [nist] verglichen werden. Rechts: Gemessenes Auflösungsvermögen des Elektronendetektors. Hier ist die Breite der Peaks (FWHM) verschiedener (monoenergetischer) Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie dargestellt (integriert über alle Emissionswinkel im Laborsystem).

Photoelektronen, deren kinetische Energie sich durch die Wahl der Photonenenergie bestimmt, ist es nun möglich, das Auflösungsvermögen des Detektors experimentell zu bestimmen. In Abb. 4.8 ist die gemessene Breite (FWHM) der Photoelektronen als Funktion der Elektronenenergie dargestellt. Die Auflösung ist etwa 30 % besser als aus der Simulation (Abb. 3.12) zu erwarten war. Dies deutet auf eine bessere Zeitauflösung und kleinere Ortsausdehnung des Targets hin als in der Simulation angenommen wurde.

4.3.4 Kalibrierung des Ionendetektors

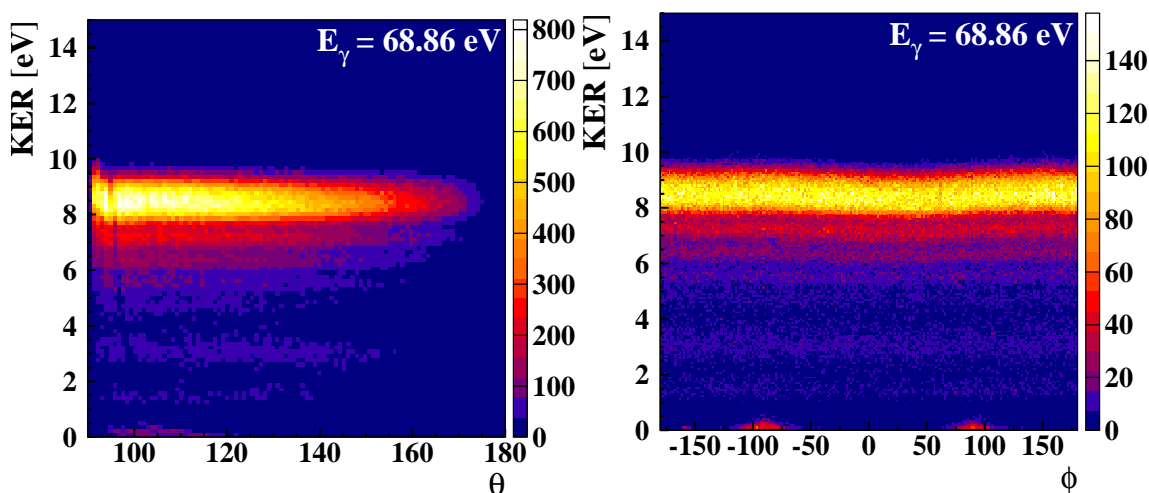


Abbildung 4.9: Überprüfung der Winkelabhängigkeit der Ionenenergie (KER). Da die gemessene KER Verteilung der Dimere über mehrere Peaks verfügt (siehe 5), können die Messdaten (hier bei einer Photonenenergie von 68,86 eV) zur Kalibrierung verwendet werden. Die horizontalen Linien zeigen, dass der KER unabhängig von der Fragmentationsrichtung des Dimers im Spektrometer bestimmt wird.

Die Ionenimpulse werden analog zu den Elektronenimpulsen kalibriert. Da KER Verteilung der Heliumdimere beim ICD-Prozess einen recht scharfen Peak aufweist (siehe 5), konnten diese Messdaten zur Überprüfung der korrekten Impulsrekonstruktion verwendet werden. Trägt man die gemessenen Komponenten des Relativimpulses gegeneinander auf (Abb. B.2), so erscheint auch hier die bereits beim Elektronenimpuls beobachtete Kugelschalenstruktur. Eine Abhängigkeit des KER von der Orientierung der Molekülachse im Spektrometer wurde wieder durch die Winkel θ und ϕ (siehe 4.21) überprüft. Abb. 4.9 zeigt diese (nahezu) Winkelunabhängige KER-Verteilung. Die Ionenimpulse werden also unabhängig von der Stellung der Molekülachse im Laborsystem korrekt wiedergegeben.

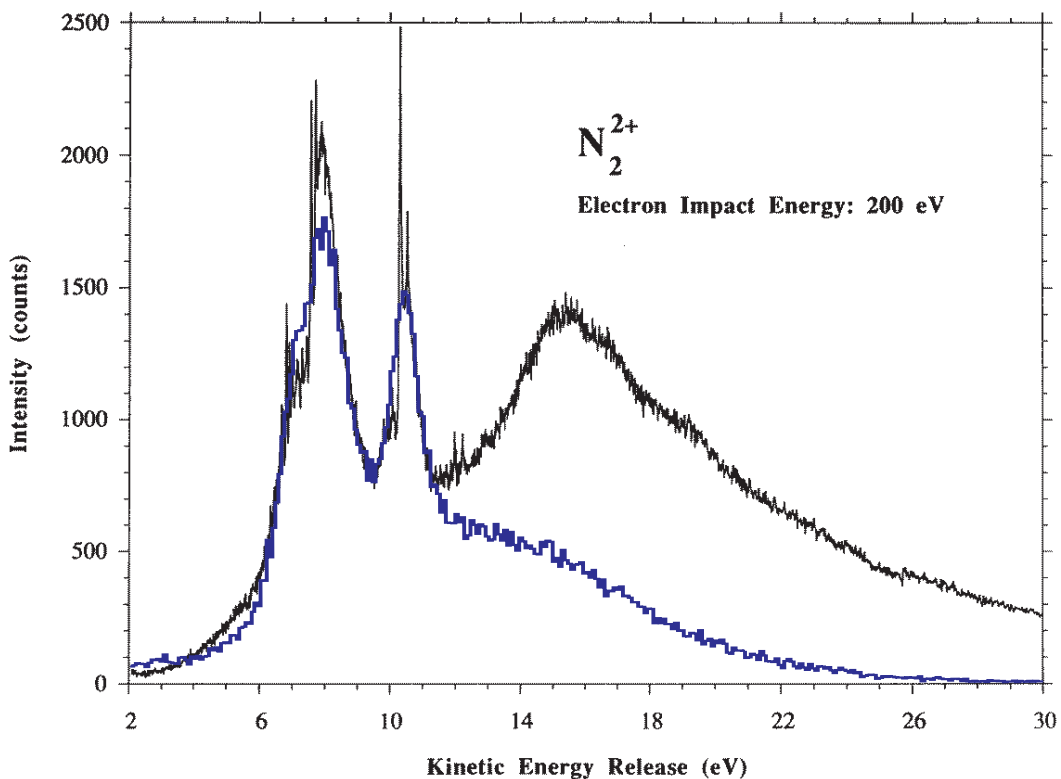


Abbildung 4.10: Der Absolutwert des KER wurde durch eine Analyse des Restgases kalibriert. Die gemessene KER Verteilung von N_2 Aufbrüchen (blaue Kurve) wurde mit den Daten eines Elektronenstoßexperiments (schwarze Kurve) verglichen [Lun1996]. Anschließend wurden die Daten mit einem Kalibrationsfaktor belegt, so dass die beiden signifikanten Peaks in der Verteilung übereinstimmen.

Nachdem alle Ionenimpulse relativ zueinander kalibriert wurden, ist es notwendig, den Absolutwert der Ionenenergie zu überprüfen. Dazu wurde sich hier zu Nutze gemacht, dass im Restgas der Targetkammer³ während der Messung immer auch ein gewisser Teil Stickstoff von der Synchrotronstrahlung ionisiert wird. Über die Flugzeiten der Ionen können diese Ereignisse

³Der Restdruck von ca. $3 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Targetkammer setzt sich aus den Bestandteilen der Luft zusammen. Hauptsächlich also aus N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 ...

dann gezielt herausgefiltert und zur Kalibration verwendet werden. Der errechnete KER, der aus dem Aufbruch von N_2 in zwei Stickstoffionen hervorgeht kann mit Literaturdaten [Lun1996] verglichen werden. Stickstoff besitzt eine Reihe von elektronischen Anregungszuständen, wodurch bei der Dissoziation des Moleküls eine charakteristische KER Verteilung entsteht. Insbesondere treten hier zwei ausgeprägte Peaks auf, dessen Position als Referenz verwendet werden kann. Die unkalibrierte KER Verteilung musste schließlich mit einem geringen Faktor (1,01) multipliziert werden, um einen Überlapp der Peaks in den Messdaten mit der Referenz zu erhalten.

4.3.5 Beta-Parameter

Um die Polarisations-eigenschaften der Synchrotronstrahlung zu überprüfen bietet es sich an, den Beta-Parameter (siehe Kapitel 2.3.1) an einem Modellsystem zu messen. Dazu wurde die Winkelverteilung der Photoelektronen bei der Einfachionisation von Heliumatomen mit 33,46 eV Photonen untersucht. Dieser Übergang vom 1s-Zustand ins Kontinuum sollte eine Dipolverteilung mit $\beta = 2$ erzeugen. In dem verwendeten Coltrims System stellt die Größe p_z/p den polarisationsrichtungsabhängigen Wirkungsquerschnitt dar. D.h. es wird der Anteil der Impulskomponente in Z-Richtung (Polarisationsrichtung) p_z am Gesamtimpuls p betrachtet. Die gemessene Verteilung wurde schließlich durch Gleichung 2.15 angefitet, was einen Wert für β von $1,994 \pm 0,17$ ergab (siehe Abb. 4.11).

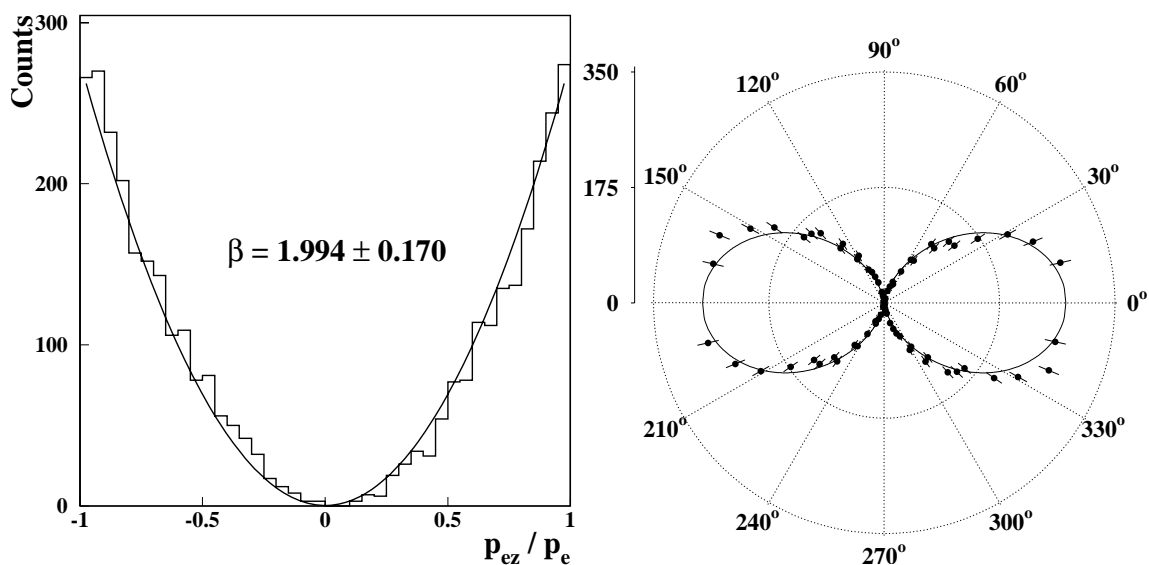


Abbildung 4.11: Ermittlung des Beta-Parameters bei der Photoionisation von Heliumatomen mit einer Photonenenergie von 33,46 eV. Ein Fit (durchgezogene Linie) der Daten mit Gleichung 2.15 konnte gut den theoretischen Wert $\beta=2$ reproduzieren. Die Rechte Abbildung zeigt die gleichen Daten in polarer Darstellung.

Diese gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $\beta = 2$ zeigt, dass die verwendete Strahlung die gewünschte lineare Polarisation aufweist. Außer-

dem stellt eine Messung von β an einem Modellsystem eine gute Überprüfung der gesamten Coltrims Apparatur dar, da nur eine fehlerfreie Auswertungsroutine und richtige Kalibrationsparameter zu der beobachteten Winkelverteilung führen.

4.4 Durchführung der Datenauswertung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die einzelnen Elemente der Datenauswertung vorgestellt. An dieser Stelle sollen nun die konkreten Schritte zur Kalibrierung der Messdaten in zeitlicher Reihenfolge beschrieben werden. Am Anfang jeder Auswertung werden zunächst die erwarteten bzw. simulierten Parameter für Ort- und Zeit-Nullpunkte, E- und B-Feld sowie die Abmessungen der einzelnen Bereiche des Spektrometers in den Programmcode eingegeben. Anschließend wird eine Datei aus einer Kalibrationsmessung (z.B. Einfachionisation von Helium) mit diesen Parametern ausgewertet. Die daraus resultierenden Spektren werden betrachtet, um so die recht ungenauen Eingangsparameter iterativ anzupassen.

Zuerst bietet es sich an, die Ortsnullpunkte der Ionen zu justieren. Zur Kalibration kann die Einfachionisation von Heliumatomen betrachtet werden. Knapp über der Ionisationsschwelle erhalten die Ionen nur sehr wenig Impuls. Ihr Auftreffort auf dem Detektor (siehe Abb. C.1) entspricht daher in erster Näherung dem Nullpunkt der x- und y-Koordinaten. Im Auswertecode werden also x_0 und y_0 so lange erhöht bzw. verringert, bis das Maximum der Ionenverteilung in beiden Dimensionen bei Null liegt. Die Flugzeit der Ionen hängt dagegen sowohl vom E-Feld, als auch von der Länge der Beschleunigungsstrecke ab. Die Flugzeit kann am Besten über das Pipico-Spektrum kalibriert werden (Abb. 5.1). Dazu werden verschiedene Linien aus dem Restgas⁴ mit einer einfachen Simulation verglichen. Flugzeitnullpunkt, E-Feld und Beschleunigungsstrecke werden nun so lange variiert, bis die Linien der Simulation mit den Messdaten übereinstimmen.

Zur Kalibration der Elektronen wird zunächst das Wiggle-Spektrum betrachtet (Abb. 4.5). Die Nullpunkte in x- und y-Richtung werden hier so lange variiert, bis die Knotenpunkte der Wiggle in beiden Ortskoordinaten bei Null liegen. Anschließend wird der Flugzeitnullpunkt und die Stärke des B-Felds aus Spektrum 4.5, entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 4.3.2, ermittelt. Um die Abmessungen der Elektronenseite des Spektrometers zu bestimmen, eignet sich eine Betrachtung der Impulskugeln (Abb. 4.6) bzw. der Winkel θ und ϕ (Abb. 4.7) bei einer Reaktion, die monoenergetische Elektronen

⁴Bei diesem Experiment He_2 , N_2 , O_2 und OH^+ .

hervorbringt. Die Parameter werden so lange verändert, bis die Impulskugel in allen Dimensionen rund abgebildet wird. Außerdem sollten in Abb. 4.7 gerade, horizontale Linien erkennbar sein.

Auf der Ionenseite kann nun gleichermaßen die Richtigkeit der Parameter durch die Impulskugeln überprüft und gegebenenfalls angepasst werden (Abb. B.2). Schließlich müssen noch die absoluten Werte der Ionen- und Elektronen-Impulse kalibriert werden. Hier werden wieder Reaktionen ausgewertet, denen eine eindeutige Energie zugeordnet werden kann. Dazu sollte zunächst die Photonenenergie entsprechend Abschnitt 4.3.1 kalibriert werden. Bei diesem Experiment wurden nun Elektronen betrachtet, die bei der einfachen Photoionisation von Heliumatomen emittiert werden. Bei bekannter Photonenenergie ist die Energie dieser Elektronen ebenfalls scharf definiert ($E_e = E_\gamma - 24,59 \text{ eV}$). Die Impulse werden nun mit einem konstanten Faktor multipliziert, bis die gemessene Energie mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Die absoluten Werte der Ionenenergie werden schließlich in gleicher Weise mit einer entsprechenden Reaktion kalibriert (siehe Abschnitt 4.3.4).

5. Ergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen bei unterschiedlichen Photonenenergien E_γ vorgestellt. Zur Interpretation werden die Messdaten mit theoretischen Modellen und vorangegangenen Experimenten verglichen. Dadurch konnten schließlich zwei verschiedene Mechanismen identifiziert werden, die zur Ionisation beider Atome im Heliumdimer führen.

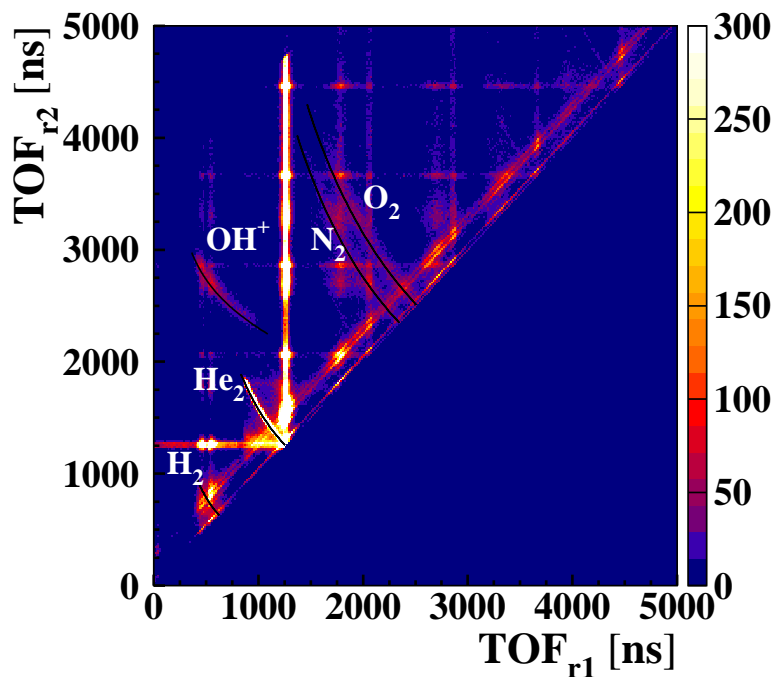


Abbildung 5.1: PIPICO-Spektrum der Rohdaten bei $E_\gamma=68,86$ eV. Eine Simulation des Spektrometers gibt die erwarteten Flugzeiten (TOF) für verschiedene Molekülaufbrüche an (schwarze Linien). Neben charakteristischen Restgaslinien ist hier bereits ein deutlicher Aufbruch in zwei He^+ Ionen erkennbar.

Bereits in den Rohdaten konnte eindeutig ein Coulomb Aufbruch in zwei einfach geladene Heliumionen identifiziert werden. Im s.g. PiPiCo¹ Spektrum (Abb.5.1) tritt eine charakteristische Linie auf, die den erwarteten Flugzeiten für den Aufbruch eines Dimers in zwei Heliumionen im verwendeten Spektrometers entspricht. Bei der Coulomb Explosion eines Moleküls/Dimers driften beide Ionen in einem 180° Winkel auseinander (back-to-back), sie besitzen also entgegengesetzten Impuls ($p_1 = -p_2$). Der Impuls bleibt zudem für jede der drei Komponenten des Laborsystems erhalten, so dass eine Betrachtung dieser Daten eine eindeutige Signatur für den Coulomb Aufbruch eines Dimers darstellt.

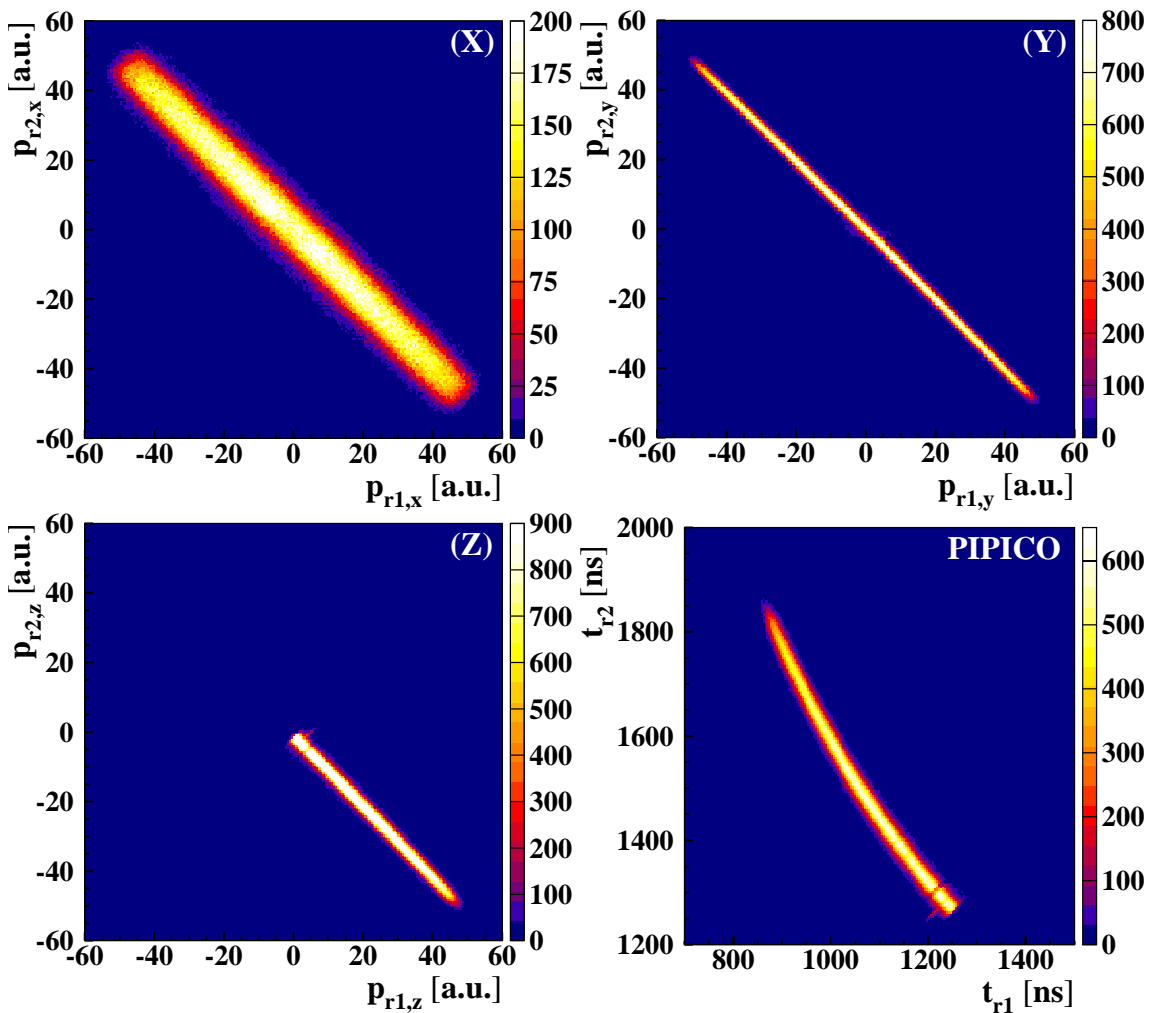


Abbildung 5.2: Impulskomponenten im Laborsystem von zwei koinzident detektierten Ionen bei $E_\gamma=68,86$ eV. Die beobachteten Diagonalen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der beiden Teilchenimpulse voneinander. In allen drei Komponenten kann somit eine Coulomb-Explosion identifiziert werden. Unten rechts ist das PIPICO-Spektrum mit einer Bedingung auf Impulserhaltung erneut dargestellt. Der Untergrund konnte dadurch drastisch reduziert werden.

¹Photoion-Photoion-Coincidence. Hier wird die Flugzeiten des 2. gemessenen Ions gegen die des 1. aufgetragen. Im Falle eines Zwei-Teilchen-Aufbruchs ergeben sich hier charakteristische Linien.

In Abb. 5.2 ist jeweils eine Impulskomponente des zweiten gemessenen Ions gegen die des zuerst detektierten aufgetragen. Die Korrelation zwischen den beiden Teilchen zeigt sich in diesem Spektrum direkt anhand einer Diagonale durch den Ursprung. Es fällt auf, dass die x-Komponente der Ionenimpulse hier deutlich breiter als die anderen beiden Komponenten ausfällt. Dies resultiert aus der größeren Ausdehnung des Interaktionsvolumens in dieser Raumrichtung (siehe Abb.4.2). Durch die Spektren 5.2 wird außerdem deutlich, dass Helium-Trimere in den Daten offenbar zu vernachlässigen sind. Bei derartigen Drei-Teilchen-Aufbrüchen würde in dieser Ansicht der Impuls des dritten (neutralen) Teilchens fehlen, was dann in einer Abweichung von den gezeigten Diagonalen sichtbar werden sollte. Die beobachteten Reaktionen stammen also von der Ionisation beider Atome eines Heliumdimers mit einem Photon. Dies kann durch zwei verschiedene Prozesse erklärt werden. Es konnte ein Mechanismus identifiziert werden bei dem die Energie zwischen beiden Atomen im Dimer über Elektronenstöße übermittelt wird. Zudem konnte oberhalb einer Energieschwelle ein vielfach stärkerer ICD Prozess beobachtet werden. Die einzelnen Mechanismen werden in den folgenden Abschnitten behandelt (5.1, 5.2).

5.1 Der ICD Prozess im Heliumdimer

Beim Interatomic Columbic Decay (ICD) wird die Vakanz in einer inneren Schale von einem Valenzelektron aufgefüllt, wodurch Energie frei wird, um das Nachbaratom zu ionisieren. Im Heliumatom kann der ICD-Prozess durch gleichzeitige Ionisation und Anregung des He^+ Ions realisiert werden (siehe Kapitel 2.4). Die Energielevel $E(n)$ in diesem wasserstoffähnlichen Atom ($E_0=13,6\text{eV}$, $Z=2$) lassen sich einfach errechnen (siehe Gleichung 2.21) Um eine Ionisation mit gleichzeitiger Anregung des He^+ Ions zu realisieren, muss die Photonenenergie E_γ größer sein, als die Summe der Bindungsenergie des Atoms ($E_b(\text{He})=24,59\text{ eV}$) und Anregungsenergie $E(n)$. Die jeweiligen Energieschwellen sind in Tabelle 5.1 für die ersten 6 Anregungszustände im Heliumatom zusammengefasst. Die überschüssige Energie ($E_\gamma - E_{\gamma\text{Schwelle}}$) wird bei dem beschriebenen Ionisationsprozess als kinetische Energie des Photoelektrons abgeführt.

n	$E_{\gamma\text{Schwelle}}$	$KER + E_{ICD\text{-Elektron}}$
2	65,400 eV	16,226 eV
3	72,958 eV	23,784 eV
4	75,604 eV	26,430 eV
5	76,828 eV	27,654 eV
6	77,493 eV	28,319 eV
7	77,894 eV	28,720 eV

Wird im Heliumdimer eines der beiden Atome derartig ionisiert, so kann sich das He^{+*} Ion abregen, indem es seine Anregungsenergie $E(n)$ über ein virtuelles Photon zum Nachbaratom übermittelt. Da die Anregungsenergie $E(n)$ größer als die Bindungsenergie E_b ist, kann das Nachbaratom ebenfalls ionisiert werden. Die überschüssige Energie $E(n) - E_b$ in diesem Atom wird auf das emittierte Elektron (ICD-Elektron) und kinetische Energie der Kerne (KER) aufgeteilt. Die Summe dieser beiden Energien ist für jeden Anregungszustand konstant und ebenfalls aufgelistet.

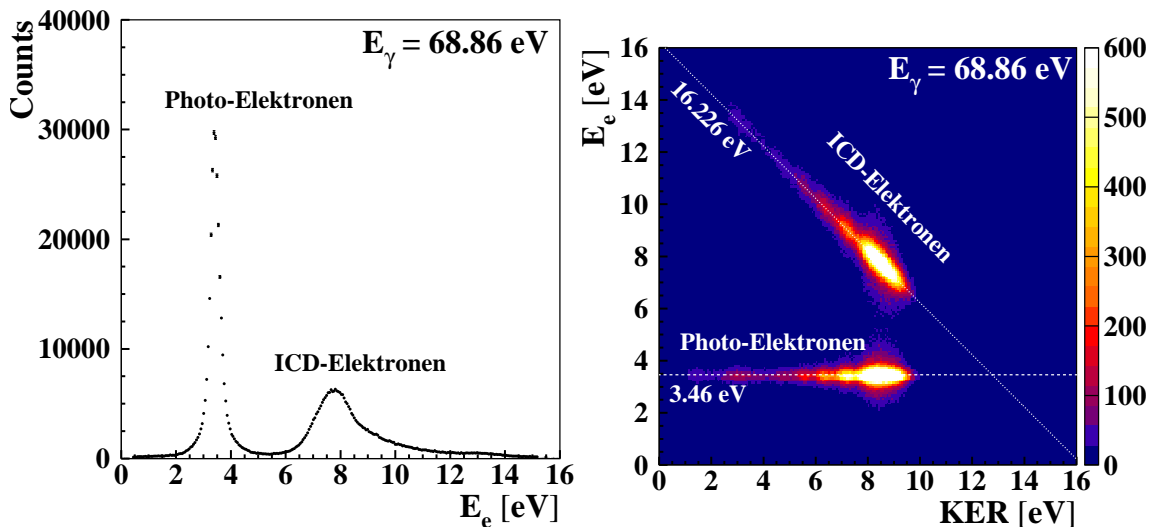


Abbildung 5.3: Links: Energiespektrum der gemessenen Elektronen bei einer Photonenenergie von 68,86 eV. Rechts ist die gemessene Elektronenenergie als Funktion des KER dargestellt. In beiden Darstellungen können Photoelektronen mit einer festen Energie von 3,46 eV identifiziert werden. Da die Summe von KER und Energie der ICD-Elektronen konstant ist (16,226 eV), liegen die ICD-Elektronen auf einer Diagonalen.

Es konnte in den Messdaten bei einer Photonenenergie oberhalb der Schwelle von 65,4 eV eindeutig Interatomic Columbic Decay (ICD) im Heliumdimer

identifiziert werden. Im Energiespektrum der Elektronen bei einer Photonenenergie von 68,86 eV konnte ein scharfer Peak bei etwa 3,5 eV beobachtet werden. Dies entspricht genau der erwarteten Energie des Photoelektrons bei einer Anregung in den $n=2$ Zustand ($E_\gamma - E_{\gamma, \text{Schwelle}}(n=2) = 3,46$ eV). Des Weiteren wurde eine Verteilung von Elektronen mit Energien größer 6 eV gemessen. Um zu überprüfen, ob es sich dabei um ICD Elektronen handelt, kann eine zweidimensionale Gegenüberstellung von Elektronenenergie und KER (5.3) Aufschluss geben. Abhängig vom internuklearen Abstand des Dimers zum Zeitpunkt der Emission des ICD-Elektrons, ergibt sich ein unterschiedlicher KER und damit auch eine unterschiedliche Energie des ICD-Elektrons. Die Summe der beiden Energien ist jedoch konstant, was sich im Korrelationsplot 5.3 durch eine diagonale Verteilung zeigt. Die Position der beobachteten Diagonalen entspricht der erwarteten Summenenergie $E(n=2) - E_b = 16,226$ eV von ICD-Elektron und KER.

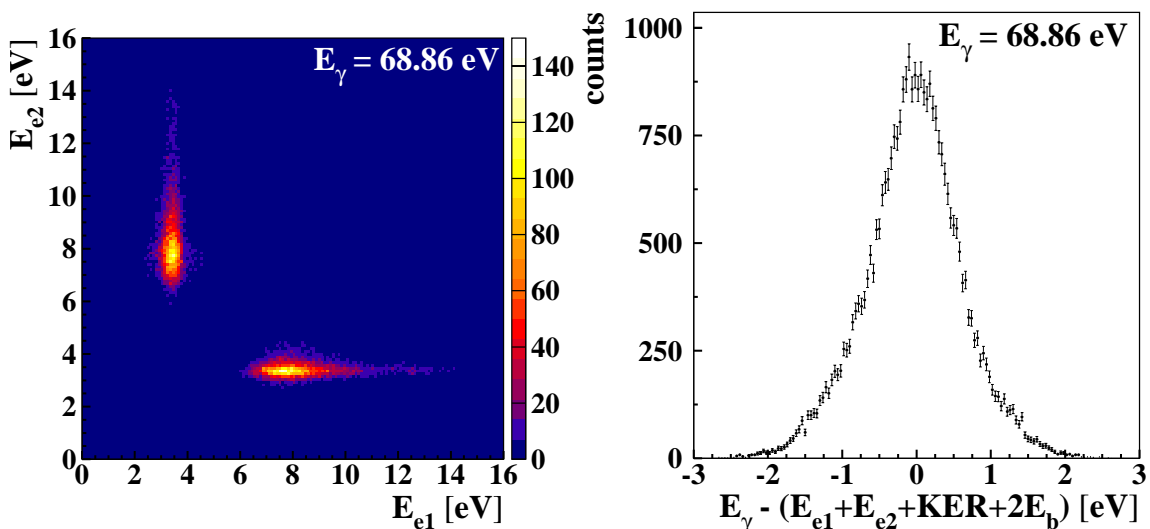


Abbildung 5.4: In der linken Darstellung sind die Energien der zwei koinzident gemessenen Elektronen gegeneinander aufgetragen. Das rechte Spektrum dient zur Überprüfung der Energieerhaltung beim ICD-Prozess. Hier wurden die Energien aller gemessenen Fragmente von der Photonenenergie abgezogen. Es ergibt sich eine Verteilung mit etwa 1,2 eV FWHM um den Nullpunkt.

Da bei diesem Experiment die Impulse aller Fragmente vollständig erfasst werden können ist es möglich die Beziehung zwischen zwei gemessenen Elektronen für jede Reaktion zu untersuchen. In Abb. 5.4 sind die Energien der beiden Elektronen gegeneinander aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, dass in dieser Darstellung immer ein Elektron eine sehr schmale Energieverteilung (3,5 eV) besitzt während das andere, in einer Reaktion gemessene, Elektron über einen Energiebereich von etwa 6 bis 14 eV verteilt ist. Es konnte also verifiziert werden, dass in jeder einzelnen Reaktion genau ein Photoelektron und ein ICD-Elektron emittiert wird. Ebenso kann nun die Energieerhaltung

des gesamten Prozesses überprüft werden. Dazu wird von der Photonenenergie die Bindungsenergie der zwei Heliumatome sowie die kinetische Energie der gemessenen zwei Ionen und zwei Elektronen abgezogen. Aufgrund der Energieerhaltung sollte dies im Rahmen der Auflösung eine Verteilung um den Nullpunkt ergeben. In den Daten konnte bei $E_\gamma = 68,86$ eV eine solche Verteilung mit FWHM ca. 1,2 eV gefunden werden (Abb. 5.4). Durch dieses Spektrum 5.4 kann zudem gut die Funktionalität des gesamten Messsystems überprüft werden, da hier alle Kalibrationsparameter einfließen. Bei höheren Photonenenergien können schließlich nach Gleichung 2.21 weitere Anregungszustände besetzt werden.

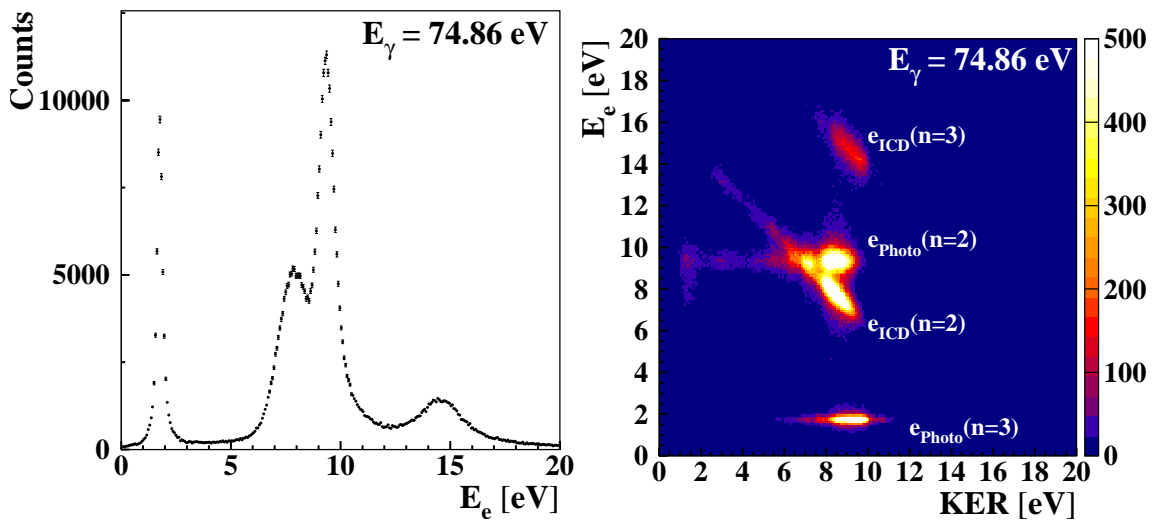


Abbildung 5.5: Links: Energiespektrum der gemessenen Elektronen bei einer Photonenenergie von 74,86 eV. Rechts ist die gemessene Elektronenenergie als Funktion des KER dargestellt. Durch die höhere Photonenenergie kann hier ICD mit einer Anregung in den $n=2$ und $n=3$ Zustand beobachtet werden.

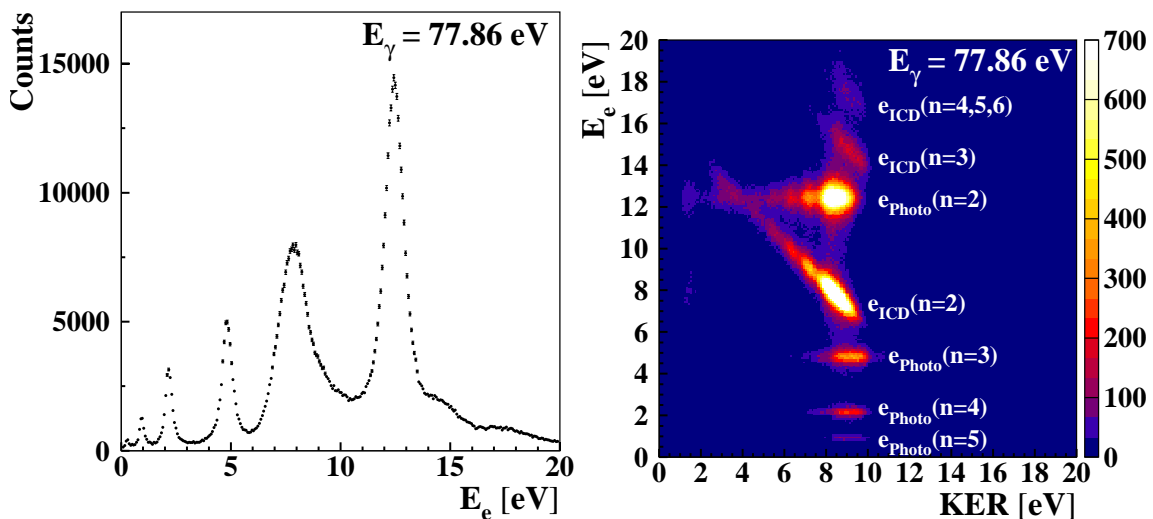


Abbildung 5.6: Im Energiespektrum der Elektronen (links) können bei 77,86 eV Photonenenergie Anregungen bis $n=6$ beobachtet werden. Die dazugehörigen ICD Elektronen können im Korrelationsplot (rechts) jedoch nur bis $n=4$ aufgelöst werden.

Tatsächlich konnten bei einer Photonenenergie von 74,86 eV zwei weitere Peaks beobachtet werden, die einem ICD-Zerfall mit einer Anregung in $n=3$ Zustände zugeordnet werden können (siehe Abb. 5.5). Das Photoelektron aus der Anregung in den $n=3$ Zustand überlappt hier energetisch mit dem zugehörigen ICD-Elektron. Eine weitere Messung bei 77,86 eV ermöglichte schließlich ICD-Prozesse mit Anregungen bis hin zu $n=6$ Zuständen (Abb. 5.6). Die entsprechenden Photoelektronen sind im eindimensionalen Energiespektrum der Elektronen deutlich sichtbar. Da jedoch das Auflösungsvermögen des Messsystems mit zunehmender Elektronenenergie sinkt, können die dicht beieinander liegenden ICD-Elektronen mit $n \geq 4$ im zweidimensionalen Korrelationsplot nicht mehr unterschieden werden. Dennoch ist es möglich die Abhängigkeiten zwischen den Photo- und ICD-Elektronen direkt sichtbar zu machen. Für Ereignisse, bei denen beide Elektronen detektiert wurden kann die Summe der Energie eines Elektrons und dem KER gegen die Energie des zweiten Elektrons aufgetragen werden. In Spektrum 5.7 können somit die theoretischen Werte aus Tabelle 5.1 direkt mit den Messdaten verglichen werden.

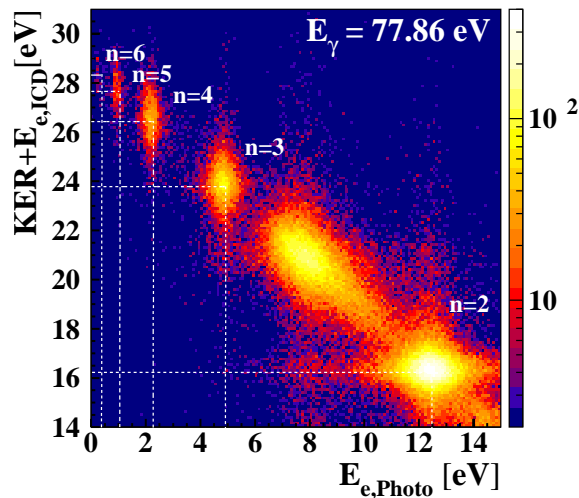


Abbildung 5.7: Summenenergie eines der beiden Elektronen als Funktion der Energie des zweiten gemessenen Elektrons (logarithmische Darstellung). Die theoretischen Werte (aus Tabelle 5.1) der Photoelektronenenergie (x-Achse) und Summenenergie von KER und ICD-Elektron (y-Achse) sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Intensität zwischen $n=2$ und $n=3$ sind Ereignisse, bei denen ICD- und Photoelektron vertauscht sind.

Wenn man die Counts in den Peaks der verschiedenen Photoelektronen in Spektrum 5.6 aufsummiert, erhält man eine Häufigkeitsverteilung der Anregungszustände. In Abb. 5.8 ist der relative Wirkungsquerschnitt σ_n/σ_2 als Funktion der Hauptquantenzahl n aufgetragen. Die Messdaten können nun mit einer Messung für Heliumatome verglichen werden. Wehlitz et al. haben das Verhältnis zwischen den verschiedenen Anregungszuständen bei einer Photonenenergie von 89,5 eV gemessen [Weh1997]. Diese Daten konnten aber

auch gut durch eine Theorie von Kheifets et al. erklärt werden [Khei1998]. Die gemessenen Verhältnisse der Anregungszustände im Heliumdimer zeigen im Vergleich zum Monomer jedoch nur geringe Abweichungen.

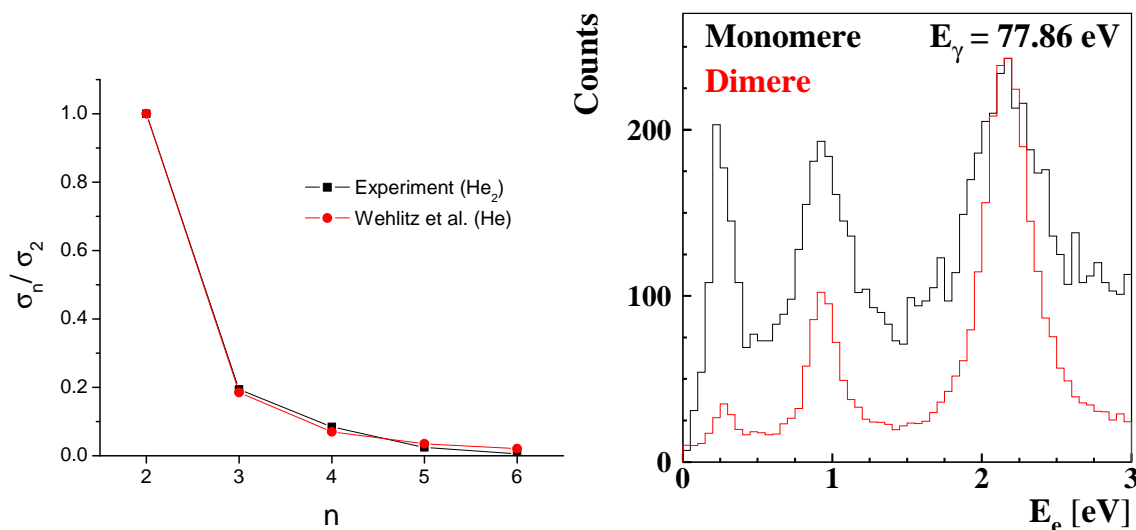


Abbildung 5.8: links: Relativer Wirkungsquerschnitt der einzelnen Anregungszustände beim ICD Prozess mit 77,86 eV Photonenenergie (normiert auf $n=2$). Dazu ein Vergleich mit Daten von Wehlitz et al. für Heliumatome [Weh1997]. Rechts ist ein Ausschnitt der Elektronenenergieverteilung bei 77,86 eV für den $n=4,5$ und 6 Zustand dargestellt. Die Position der Peaks beim Dimer (rot) stimmt im Rahmen der Auflösung mit den Positionen beim Monomer (schwarz) überein.

Interessant ist in diesem Zusammenhang außerdem die absolute Rate der gemessenen Dimeraufbrüche über den ICD-Prozess. Nach [Weh1997] beträgt der Anteil von angeregtem $\text{He}^+(n>2)$ im Vergleich zum $\text{He}^+(1s)$ bei der Photoionisation etwa 11 %. Unter der Annahme, dass der Gasjet etwa 2 % Dimere enthält, führt dies auf ein Verhältnis angeregter He_2^{+*} Dimere zu He^+ (Monomer-)Ionen von 0,22 %. Ferner muss man bedenken, dass der ICD Prozess mit dem strahlenden Zerfall konkurriert und nur bis zu internuklearen Abständen von etwa 40 a.u. dominant ist (siehe Kapitel 2.4). Nach der Theorie kann nur etwa 30-50 % der Grundzustandswellenfunktion über ICD zerfallen [Sisourat]. Die Effizienz, zwei Ionen und ein Elektron in Koinzidenz zu messen beträgt zudem nur etwa 13 % von der Nachweiseffizienz eines einzelnen Ions². Alle aufgezeigten Effekte zusammengefasst müssten bei einer Ionenrate von 10 kHz also etwa maximal 1,5 Dimeraufbrüche pro Sekunde beobachtet werden können. Bei einer Photonenenergie von 68,86 eV und einer Ionenrate von 10 kHz auf dem Detektor konnten jedoch bereits etwa 7 Dimeraufbrüche pro Sekunde gemessen werden. Dies ist sicher nur eine gro-

²Für diese Abschätzung wurde eine Nachweiseffizienz von 0,5 auf den Detektoren und ein Transmissionskoeffizient von 0,8 an den Gittern des Spektrometers angenommen. Für Ionen beträgt die Nachweiseffizienz also etwa 40 %, während Elektronen nur zu etwa 30 % detektiert wurden. Für einen Koinzidenznachweis von drei Teilchen multiplizieren sich diese Faktoren.

be Abschätzung³ der Rate. Die Diskrepanz ist sicherlich hauptsächlich auf das bereits angesprochene Effizienzloch auf dem Detektor zurückzuführen. Es ist jedoch trotzdem ersichtlich, dass der ICD-Prozess ein sehr effektiver Prozess ist. Angeregte Dimer-Ionen zerfallen demnach bei Abständen < 40 a.u. mit nahezu 100%iger Wahrscheinlichkeit über den ICD-Prozess.

Theoretisch wäre im gebundenen Dimer eine Verschiebung der Energieniveaus im Vergleich zum Monomer denkbar. Beispielsweise wird zur Ionisation eines Wasserstoffmoleküls etwa 1,8 eV mehr Energie benötigt, als im einzelnen Wasserstoffatom. Aufgrund der extrem geringen Bindungsenergie im Heliumdimer ist es allerdings relativ unwahrscheinlich hier einen Effekt beobachten zu können. Der Datensatz bietet dennoch eine Möglichkeit zur direkten Gegenüberstellung von Dimer und Monomer. Durch die elektronische Koinzidenzverschaltung wurden die Ereignisse aus Ionisationsprozessen von Monomeren zwar weitgehend unterdrückt, einige Reaktionen wurden aber dennoch aufgezeichnet und erst in der offline-Analyse herausgefiltert. Sollte sich das Ionisationspotential verändern, so hätte dies eine Verschiebung der Energie der Photoelektronen zur Folge. In Spektrum 5.8 werden die Positionen der Peaks der $n=4,5$ und 6 mit den gleichzeitig gemessenen Peaks der Monomere verglichen. Im Rahmen der Auflösung konnte jedoch, wie erwartet, keine signifikante Abweichung gefunden werden. Ein Vergleich der Intensitäten zwischen den Monomer und Dimer ist über dieses Verfahren jedoch weder absolut noch relativ möglich. Die zugeordneten Ionen aus Monomerreaktionen erhalten nur einen Rückstoßimpuls durch das Photoelektron, der es aus dem Zentrum der XY-Ebene des Detektors lenken kann. Im Vergleich zur Coulomb-Explosion ist der Impuls jedoch klein, so dass die Ionen im bereits angesprochenen Effizienzloch auftreffen. Je nach Energie des Photoelektrons variiert jedoch der Rückstoßimpuls und damit die Nachweiseffizienz.

³Eine genaue Messung der Raten für Monomere und Dimere war bei diesem Experiment leider nicht möglich, da die detektierten Monomere über die Koinzidenzverschaltung der Elektronik aussortiert wurden. Die Abschätzung beruht daher auf der Anzeige eines elektronischen Eventcounters.

5.1.1 KER Verteilung beim ICD Prozess

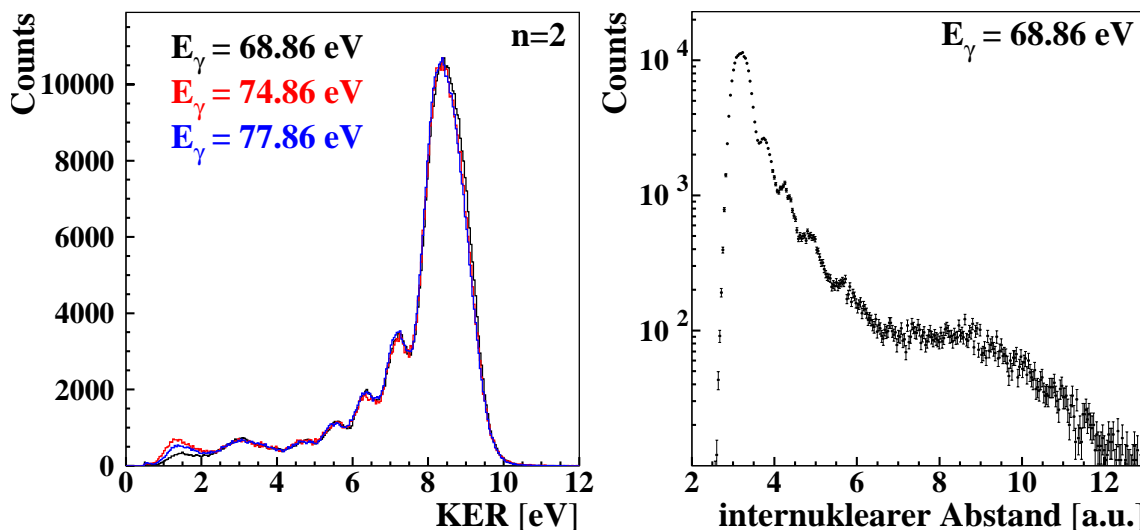


Abbildung 5.9: Links: Gemessene KER Verteilung für den n=2 Zustand bei verschiedenen Photonenenergien (normiert auf das Maximum). Durch geeignete Bedingungen auf die zwei-dimensionalen Korrelationsdiagramme wurde jeweils das Photo- und ICD-Elektron des n=2 Zustands ausgewählt und projiziert. Rechts: Verteilung der internuklearen Abstände, die über die Reflection Approximation aus der KER-Verteilung bei 68,86 eV erstellt wurde. (log. Skala). Zur Unterdrückung des Untergrunds wurde für dieses Spektrum die Projektion des ICD-Elektrons aus Spektrum 5.3 dargestellt.

Der gemessene KER beim ICD-Prozess erscheint zunächst unerwartet hoch, wenn man von der Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers ausgeht. Die Verteilung der internuklearen Abstände im Grundzustand würde, unter Annahme der Reflection Approximation, zu einem KER unterhalb von 6 eV führen (siehe Abb. 5.35). In den Messdaten konnte dagegen ein Maximum in der KER Verteilung bei etwa 8,5 eV beobachtet werden. Ursache hierfür ist, dass das Dimer (He-He) bei der Photoionisation in einen anderen Zustand ($\text{He}^{+*}\text{-He}$) übergeht. Da die Potentialkurven (siehe Abb. 2.10) des Dimer-Ions wesentlich stärker gebunden sind, verringert sich der Kernabstand direkt nach der Emission des Photoelektrons (siehe Kapitel 2.4). Durch die Messung des KER beim ICD Prozess erhält man also ein Abbild der Wellenfunktion des $\text{He}^{+*}\text{-He}$ Zustands. Bei einer weiteren Betrachtung der KER-Verteilung des n=2 Zustands bei 68,86 eV fällt sofort eine ausgeprägte Struktur von mehreren Maxima auf. Diese Verteilung kann durch Vibrationsanregungen in den $\text{He}^+(2p)\text{-He}$ Zuständen erklärt werden [Hav2010a]. Die Potentialkurven dieser Zustände erlauben verschiedene Vibrationslevel⁴. Abhängig vom internuklearem Abstand zum Zeitpunkt der Photoionisation und von der Lebensdauer des besetzten Vibrationszustands kann das Dimer „zusammenschrumpfen“ und gegebenenfalls mehrere Schwingungen vollziehen, ehe es über den

⁴Die Vibrationswellenfunktionen dieser Zustände werden im Anhang als Lösungen des Morsepotential diskutiert.

ICD-Prozess zerfällt. Bei einer Superposition aller Vibrationswellenfunktionen mit einer Wichtung entsprechend der Franck-Condon-Faktoren bleibt offenbar eine ausgeprägte Struktur von Minima und Maxima erhalten. Derartige Vibrationsstrukturen wurden bereits im Neondimer vorhergesagt, allerdings unter der Annahme von unrealistischen Potentialkurven [Schei2004]. Bei realistischen Bedingungen verschwindet der Effekt jedoch im Neondimer. Das Heliumdimer ist bislang das einzige System, in dem Vibrationsstrukturen direkt experimentell beobachtet werden konnten.

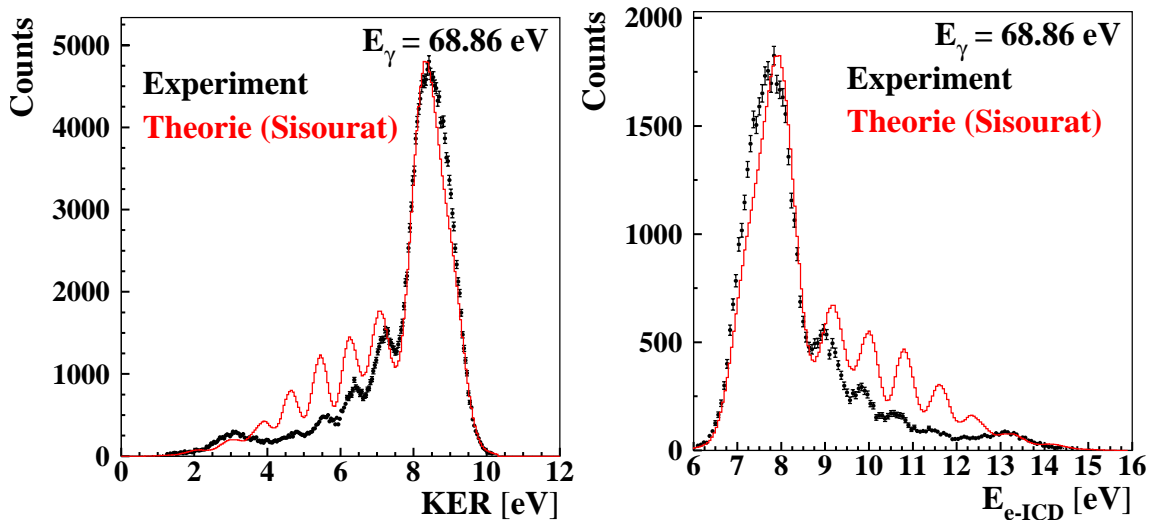


Abbildung 5.10: Links: KER-Verteilung bei einer Photonenenergie von 68,86 eV im Vergleich mit einer vollständig quantenmechanischen Rechnung von Sisourat et al. Zur Unterdrückung des Untergrunds wurde für dieses Spektrum die Projektion des ICD-Elektrons aus Spektrum 5.3 dargestellt. Rechts: Energieverteilung der ICD-Elektronen. Hier wurden jedoch nur Ereignisse ausgewählt, bei denen die Summe aus Elektronenenergie und KER nur sehr wenig vom theoretischen Wert abweicht ($16,1 \text{ eV} < E_e + \text{KER} < 16,3 \text{ eV}$). Mit dieser Bedingung können die Bereiche mit maximaler Energieauflösung ausgewählt werden. Hier kann nun ebenfalls eine Struktur mehrerer Maxima beobachtet werden.

Abb. 2.16 zeigt eine vollständig quantenmechanisch gerechnete Theorie der KER-Verteilung von Sisourat et al. Die gemessene KER-Verteilung kann die Theorie hervorragend bestätigen. Eine Abhängigkeit der KER-Verteilung von der Photonenenergie konnte nicht festgestellt werden. Die beobachtete Struktur in Abb. 5.9 ist bei allen drei Messreihen identisch. Lediglich im Bereich $\text{KER} < 2 \text{ eV}$ treten Abweichungen auf. Diese sind jedoch auf einen Untergrund in den Messdaten zurückzuführen, der im Anhang (C.10) näher diskutiert wird. Durch Beziehung der begrenzten Summenenergie zwischen KER und ICD-Elektron müsste die angesprochene Struktur im KER eigentlich auch im Energiespektrum der ICD-Elektronen sichtbar werden. Die strukturlose Verteilung der Elektronenenergie (siehe Abb. 5.3) im Bereich zwischen 8 eV und 14 eV ist jedoch lediglich auf ein geringeres Auflösungsvermögen der Elektronenenergie im Vergleich zum KER zurückzuführen. Wie in Kapitel 3.2.2 gezeigt wurde, variiert die Energieauflösung der Elektronen. Es ist

allerdings möglich, nur Ereignisse zu betrachten, bei denen die Summe aus Elektronenenergie und KER nur sehr wenig vom theoretischen Wert abweicht ($16,1 \text{ eV} < E_e + \text{KER} < 16,3 \text{ eV}$) um somit ein maximales Auflösungsvermögen zu erreichen. Abb. 5.10 zeigt das angesprochene Energiespektrum der ICD-Elektronen bei einer Photonenenergie von $68,86 \text{ eV}$. Es tritt nun deutlich eine Struktur hervor, wie man sie aufgrund der Struktur in der KER-Verteilung erwarten würde. Die Offline-Datenanalyse ermöglicht es, Energiebedingungen zu setzen, um damit bestimmte Prozesse gesondert zu betrachten. In Abb. 5.6 können somit die Photoelektronen der verschiedenen Anregungszustände ($n=2$ bis $n=6$) ausgewählt werden und ihre zugehörige KER-Verteilung getrennt nach Zustand betrachtet werden.

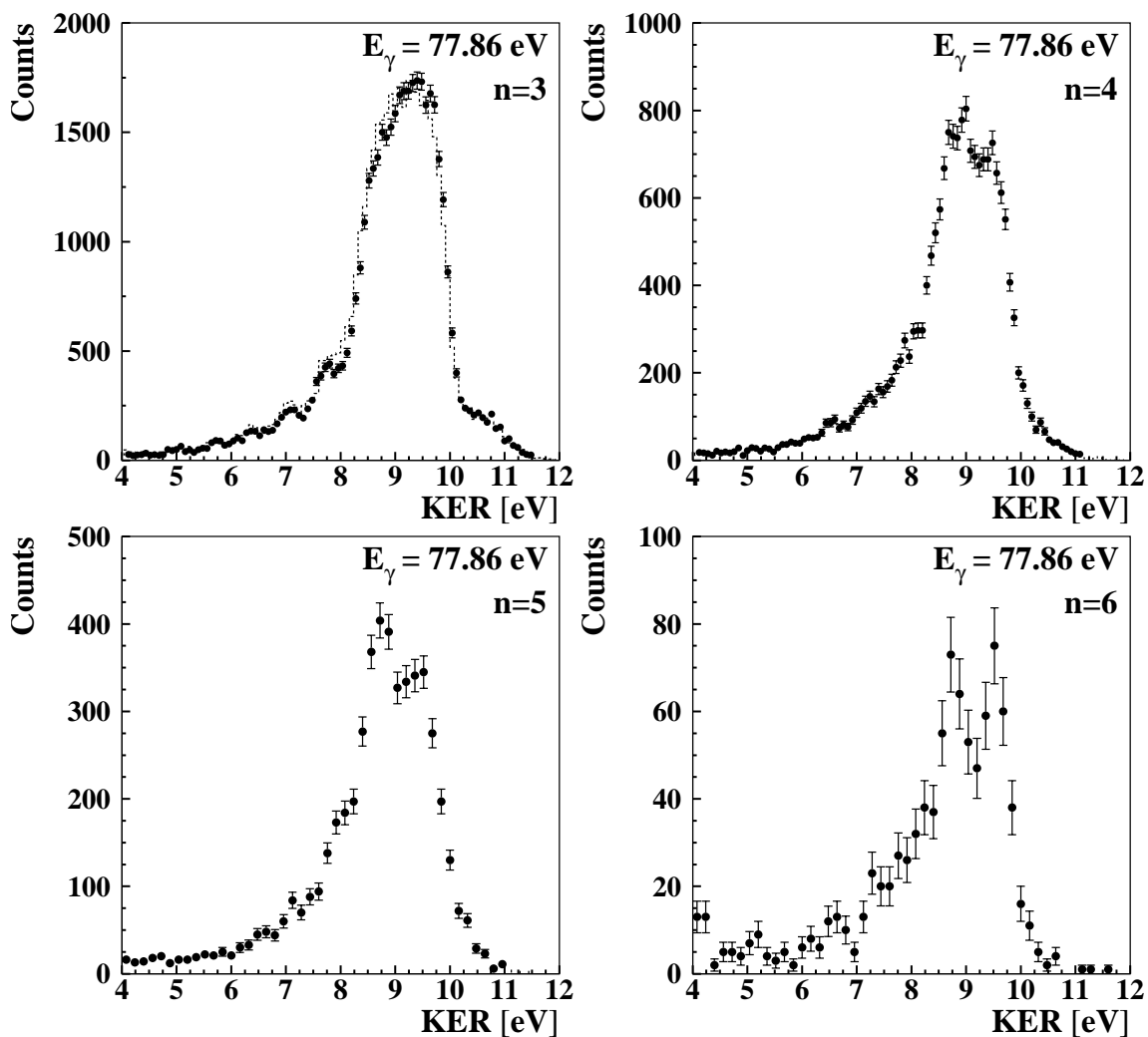


Abbildung 5.11: KER-Verteilung der verschiedenen Anregungszustände $n=3$ bis $n=6$ bei einer Photonenenergie von $77,86 \text{ eV}$. Für den $n=3$ Zustand sind zusätzlich die Daten der Messung bei $74,86 \text{ eV}$ eingezeichnet (gestrichelte Linie). Zur Unterscheidung der Anregungszustände wurde eine Bedingung auf die jeweilige Position des Photoelektrons in Spektrum 5.6 gelegt.

Diese KER-Verteilungen (Abb. 5.11) unterscheiden sich von der Verteilung des $n=2$ Zustands. Beim $n=3$ Zustand konnten zudem die Daten aus den Mes-

sungen bei 74,86 eV und 77,86 eV Photonenenergie verglichen werden. Die hervorragende Übereinstimmung beider Datensätze zeugt von einer hohen Reproduzierbarkeit. Die gemessene Struktur kleinerer Maxima im Bereich zwischen 5 und 8 eV kann daher als signifikant betrachtet werden. Es ist anzunehmen, dass hier wieder eine Überlagerung verschiedener Vibrationswellenfunktionen stattfindet. Leider wurden jedoch noch keine quantenmechanischen Rechnungen durchgeführt, um die gemessenen KER Verteilungen $n > 2$ zu vergleichen. Durch eine Betrachtung der Potentialkurven des $n=2$ und $n=3$ Zustands (Abb. 2.10 und Abb. A.3), kann jedoch eine Vorhersage für den maximalen KER getroffen werden. Das Potentialminimum der $n=3$ Kurven liegt bei kleineren internuklearen Abständen, was zu einem höheren KER führt. In der Tat konnte im $n=3$ Zustand ein KER bis etwa 11,5 eV gemessen werden, während der maximale KER des $n=2$ Zustands bei etwa 10 eV lag.

5.1.2 Winkelverteilungen des Photo-Elektrons

Die verwendete COLTRIMS Technik ermöglicht neben einer Energiebetrachtung auch eine Analyse der Emissionsrichtung der Fragmente. Durch die Rekonstruktion der vektoriellen Impulse können somit die Emissionswinkel zwischen den Teilchen und ihre Orientierung relativ zur Polarisierung des Lichtes bestimmt werden. Im Laborsystem zeigt der Polarisationsvektor in Z-Richtung. Daher kann der Winkel $\theta_{\epsilon,e}$ zwischen Emissionsrichtung der Elektronen und Polarisierung über das Verhältnis der Impulskomponente in Richtung des Polarisationsvektors ϵ (Z-Richtung) zum Gesamtimpuls bestimmt werden.

$$\cos(\theta_{\epsilon,e}) = \frac{p_{e,z}}{p_e} \quad (5.1)$$

Damit kann zunächst der Einfluss der (linearen) Polarisierung der Synchrotronstrahlung auf die Emissionsrichtung der Photoelektronen betrachtet werden. Abb. zeigt die Verteilung des Winkels $\theta_{\epsilon,e-photo}$ für das n=2 Photoelektron bei 68.86 eV Photonenenergie, sowie die Abhängigkeit der Größe $p_{e,z}/p_e$ vom KER.

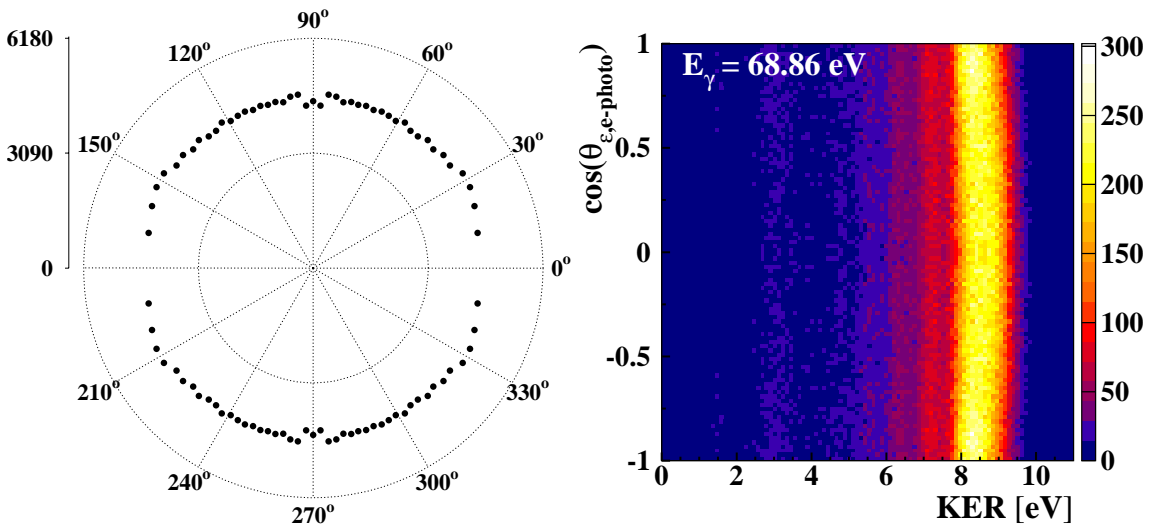


Abbildung 5.12: Verteilung des Winkels $\theta_{\epsilon,e-photo}$ zwischen Emissionsrichtung des n=2 Photo-Elektrons und dem Polarisationsvektor ϵ (integriert über den gesamten KER bei 68,86 eV Photonenenergie). Rechts ist die Abhängigkeit der Größe $p_{e,z}/p_e$ vom KER dargestellt.

Die Verteilung des Winkels $\theta_{\epsilon,e-photo}$ kann nun entsprechend der Dipol-Näherung durch Gleichung 2.15 angefitet werden, um den Anisotropieparameter β zu erhalten. Der β -Parameter wurde bereits mehrfach für die Photoionisation mit Anregung für das Heliumatom vorhergesagt und gemessen [Lin1985, Lin1987, Sal1989, Zub1991, Weh1993, Men1996, Jia2000]. Daher

können die Messdaten direkt mit Ergebnissen für einzelne Heliumatome verglichen werden. Zusätzlich tritt bei diesem Experiment jedoch der KER auf, dessen Einfluss auf die Winkelverteilung untersucht werden kann.

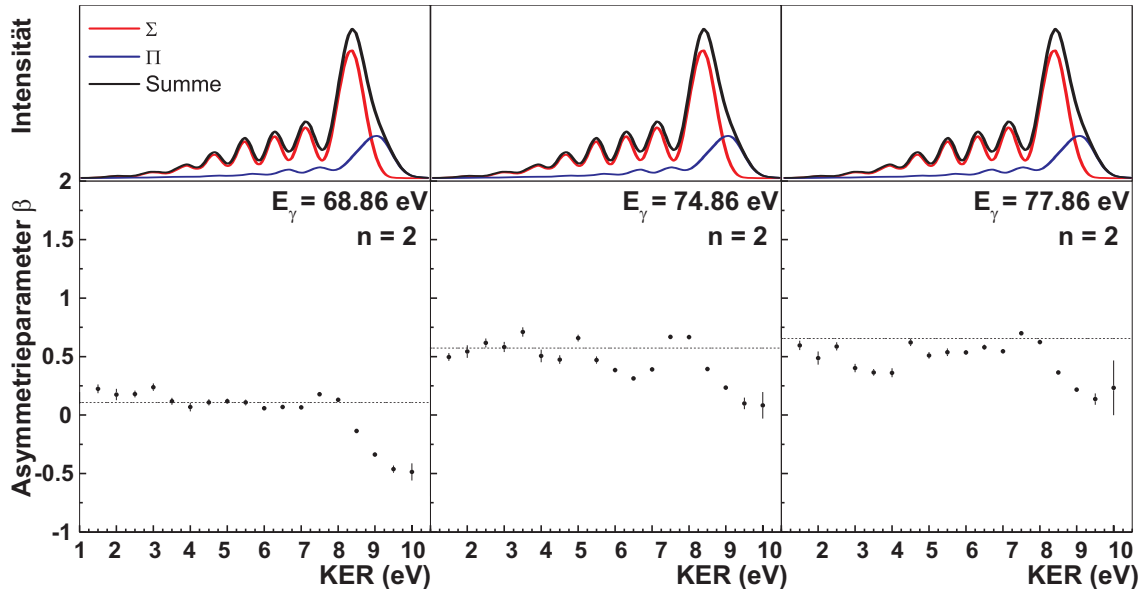


Abbildung 5.13: Unten: Asymmetrieparameter β des $n=2$ Photoelektrons in Abhängigkeit vom KER. Die gestrichelten Linien markieren eine Messung an Heliumatomen von Zubek et al. (für $E_\gamma=68.86$ eV und $E_\gamma=74.86$ eV) und Lindle et al. (für $E_\gamma=77.86$ eV) [Zub1991, Lin1985]. Zur Orientierung ist in der oberen Darstellung zusätzlich die theoretische KER-Verteilung (Abb. 2.16) mit einer Unterteilung in Zustände verschiedener Symmetrie eingezeichnet.

Abb. 5.13 zeigt das Ergebnis des Fits für den $n=2$ Zustand als Funktion des KER. Die Daten einer Messung von Zubek et al. [Zub1991] und Lindle et al. [Lin1985] sind hier als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist recht gut bis zu einem KER von etwa 8 eV. Abweichungen im KER Bereich zwischen 5 bis 8 eV bei 74,86 eV Photonenenergie und 3 bis 5 eV bei 77,86 eV Photonenenergie sind lediglich darauf zurückzuführen, dass hier das ICD-Elektron mit dem Photoelektron überlappt und daher nicht vollständig getrennt werden konnte.

Die Übereinstimmung des $\beta_{n=2}$ -Parameters bei Dimeren und Monomeren ist jedoch im Grunde überraschend, da im Heliumatom sowohl $2p$, als auch $2s$ ($\beta = 2$) Zustände besetzt werden. Das Verhältnis $R=\sigma_{2p}/\sigma_{2s}$ zwischen diesen beiden Zuständen bei der Photoionisation wurde z.B. von Lindle et al. bestimmt⁵ und ist in Abb. 5.14 als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Der gemessene β -Parameter ergibt sich dann aus den Beiträgen beider Zustände wie folgt [Lin1985]:

⁵Ein alternatives Verfahren stellt eine Messung von Woodruff und Samson dar [Woo1982]. Hier wurde das Verhältnis von $2s/2p$ über die unterschiedlichen Lebensdauern der Zustände ermittelt.

$$\beta_{n=2} = \frac{\sigma_{2s}\beta_{2s} + \sigma_{2p}\beta_{2p}}{\sigma_{2s} + \sigma_{2p}} \quad (5.2)$$

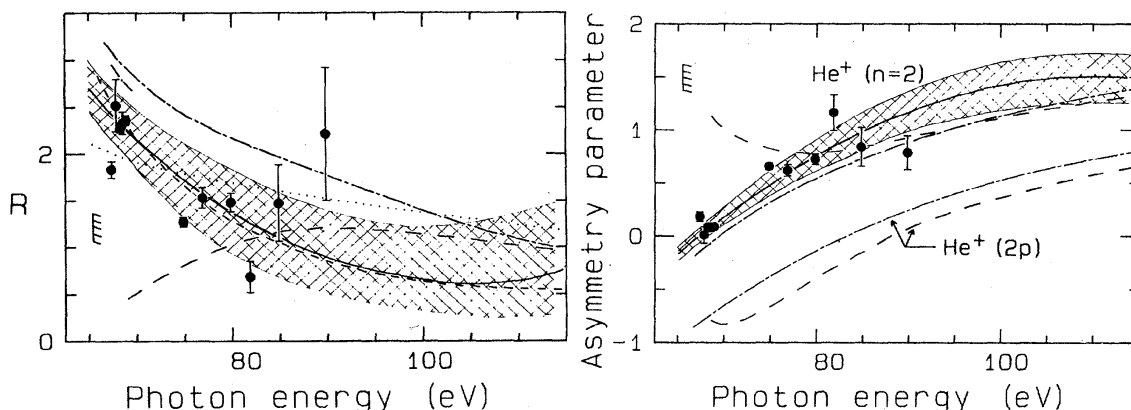


Abbildung 5.14: links: Besetzungsverhältnis $R = \sigma_{2p}/\sigma_{2s}$ zwischen den beiden Zuständen 2s und 2p bei der Photoionisation mit Anregung von Heliumatomen [Lin1985]. mit steigender Photonenenergie sinkt der Anteil der 2p Zustände. Rechts ist eine Messung des β -Parameters von Lindele et al. für den $n=2$ Zustand als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Hier ist zusätzlich eine Theorie von Jacobs et al. (durchgezogene Linie) und Bizau et al. (gestrichelte Linie) für den β -Parameter des 2p Zustands eingezeichnet. [Jac1972, Biz1982]

Für das Dimer würde man nun zunächst keine Beiträge der 2s Zustände erwarten, da die entsprechenden $\text{He}_2^{+*}(2s)$ Potentialkurven nur unwesentlich am ICD-Prozess beteiligt sind. In Kapitel 2.4 wurde jedoch bereits angesprochen, dass eine nicht-adiabatische Kopplung zwischen den Kurven mit gleicher molekularer Symmetrie auftritt. Dadurch werden Übergänge zwischen den $\Sigma_{g,u}^+(2s)$ und $\Sigma_{g,u}^+(2p)$ Zuständen ermöglicht. Ein ursprünglich in den 2s Zustand angeregtes Heliumatom im Dimer kann somit also dennoch auf den Potentialkurven der $\Sigma_{g,u}^+(2p)$ Zustände über den ICD-Prozess abgeregt werden.

Bei allen drei Photonenenergien konnte ein deutlicher Abfall von $\beta_{n=2}$ im Bereich eines KER oberhalb 8 eV gemessen werden. Als Ursache hierfür kommt in Frage, dass bei hohem KER bzw. kleinem internuklearem Abstand nur eine Potentialkurve (${}^2\Pi_g$) signifikant besetzt werden kann (siehe Abb. 2.16). Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie kann dieser Zustand nicht an die 2s Zustände koppeln.

Im Bereich eines KER oberhalb von etwa 9 eV bestimmt sich $\beta_{n=2}$ nach Gleichung 5.2 daher fast ausschließlich über die Beitrag von β_{2p} . In allen anderen Regionen des KER dominieren jedoch Zustände der Potentialkurven ${}^2\Sigma_g^+$ und ${}^2\Sigma_u^+$, so dass hier ein Gemisch aus 2s und 2p Winkelverteilungen zu erwarten ist.

In Abb. 5.15 sind die Anteile der Zustände mit Σ und Π Symmetrie als Funktion des KER dargestellt. Abb. 5.16 zeigt die gemessenen Winkelverteilungen

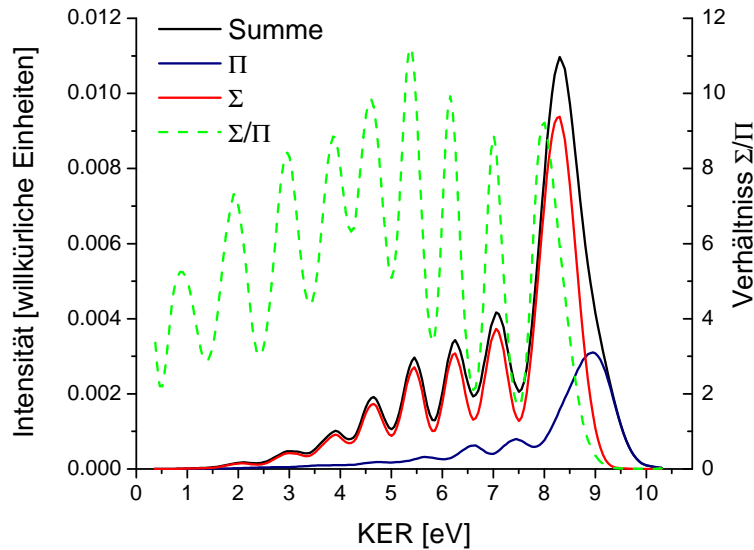


Abbildung 5.15: Anteile von Zuständen mit Σ und Π -Symmetrie an der KER Verteilung [Sisourat]. Die Verteilung wird größtenteils von Σ -Zuständen dominiert, lediglich im Bereich eines KER oberhalb von etwa 9 eV können fast ausschließlich Π -Zustände besetzt werden.

in zwei Σ und Π dominierten Bereichen des KER. Die Daten wurden mit Gleichung 2.15 angefitet (durchgezogene Linie), um den jeweiligen β -Parameter zu erhalten. Im Π dominierten Bereich wurde ein beta von -0,52 gefunden, während in einem größtenteils aus Σ -Zuständen zusammengesetzten Abschnitt des KER ein β von +0,11 gemessen wurde. Dies steht in gutem Einklang mit den Messungen von Zubek et al. ($\beta_{n=2}=0,106$) und der Theorie von Jacobs et al. ($\beta_{2p}=-0,724$ bei $E_\gamma=68,86$ eV) [Zub1991, Jac1972].

Interessant ist außerdem eine Analyse der Winkelverteilungen des $n=3$ Zustands bei 74,86 eV Photonenenergie. Aufgrund der $4(2,1)_5^+$ Resonanz ändert sich der β -Parameter drastisch (zwischen -0,7 und +0,3) in einem schmalen Bereich der Photonenenergie zwischen 74,8 eV und 75,0 eV [Men1996]. Abb. 5.17 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Menzel et al. Dadurch kann letztlich auch die richtige Kalibrierung der Photonenenergie verifiziert werden. Ein geringer Versatz würde hier eine deutliche Änderung von β bewirken. Im Bereich der Photonenenergie um 77,86 eV liegen hingegen keine Resonanzen. Hier können jedoch die einzelnen β -Parameter der $n=3,4,5$ und 6 Zustände mit vorangegangenen Experimenten an Heliumatomen verglichen werden (Abb. 5.18). Es konnten keine signifikanten Abweichungen zwischen Monomer und Dimer gefunden werden, was jedoch auch zum Teil durch die geringe Statistik der höher angeregten Zustände bedingt ist.

Durch die auftretende Coulomb Explosion kann auch die Emissionsrichtung der Elektronen relativ zur Dimerachse bestimmt werden, da der Ionenimpuls koinzident gemessen wird. Der Winkel ϑ_{mol-e} zwischen Dimerachse und

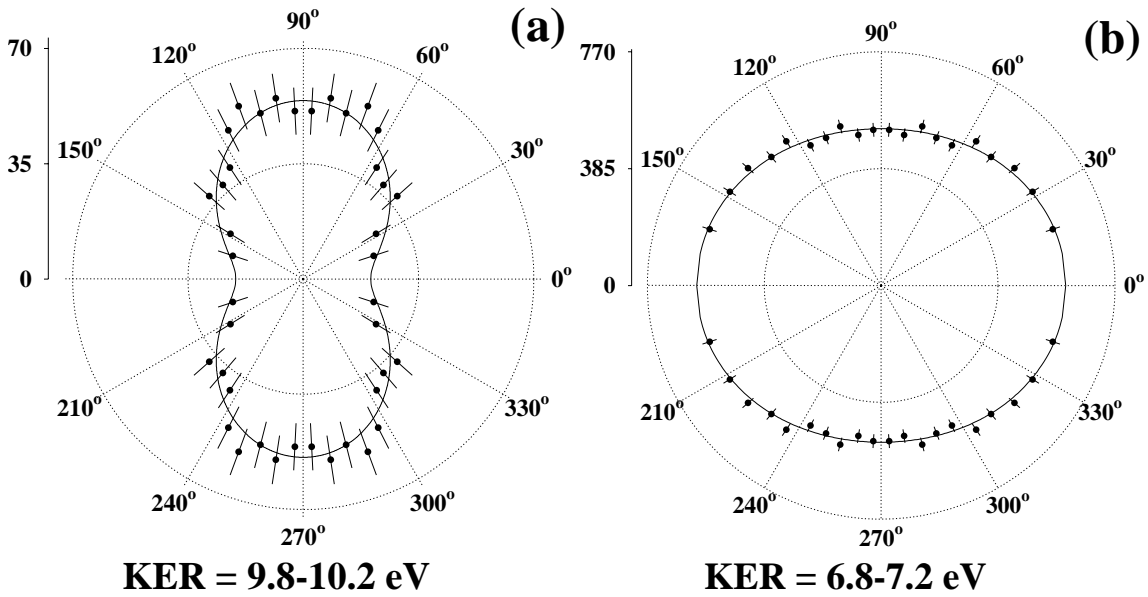


Abbildung 5.16: Verteilung des Winkels $\theta_{\epsilon, e-photo}$ zwischen Emissionsrichtung des $n=2$ Photo-Elektrons und dem Polarisationsvektor ϵ bei 68,86 eV Photonenenergie. Der Bereich des KER in (a) wird von Zuständen mit Π Symmetrie dominiert, während sich Verteilung (b) größtenteils aus Σ -Zuständen zusammensetzt. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit Gleichung 2.15 um den Beta Parameter zu ermitteln. Es wurde ein beta von -0,52 (a) bzw. +0,11 (b) gefunden.

Elektron ergibt sich aus den einzelnen Impulskomponenten der Ionen p_r und Elektronen p_e wie folgt:

$$\cos \vartheta_{mol-e} = \frac{p_{rx}p_{ex} + p_{ry}p_{ey} + p_{rz}p_{ez}}{p_r p_e} \quad (5.3)$$

Die Orientierung der Dimerachse im Laborsystem wird jedoch zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion bestimmt, d.h. beim ICD Prozess zum Zeitpunkt der Emission des ICD-Elektrons. Da die Energie der Elektronen im Bereich einiger eV liegt, ist ihre Geschwindigkeit sehr groß im Vergleich zu Kernbewegungen. In guter Näherung kann man daher annehmen, dass sich die Stellung der Dimerachse nicht verändert während ICD-Elektron emittiert wird⁶. Für das Photoelektron gilt dieser Sachverhalt allerdings nicht zwangsläufig, da zwischen Photoionisation und Emission des ICD-Elektrons eine gewisse Zeit vergeht, in der eine Rotation des Dimers möglich wäre. Ist diese Zeitspanne klein im Vergleich zur Rotationsgeschwindigkeit des Dimers, kann die Axial Recoil Approximation auch für das Photoelektron gemacht werden. Daher wird zunächst versucht, diese Rotationsgeschwindigkeit abzuschätzen. Im neutralen Heliumdimer sind zwar weder Rotations- noch Vibrationsanregungen möglich [Buo1996]. Die Potentialkurven des He_2^{+*} lassen jedoch Rota-

⁶diese Näherung wird in der Literatur als Axial Recoil Approximation bezeichnet.

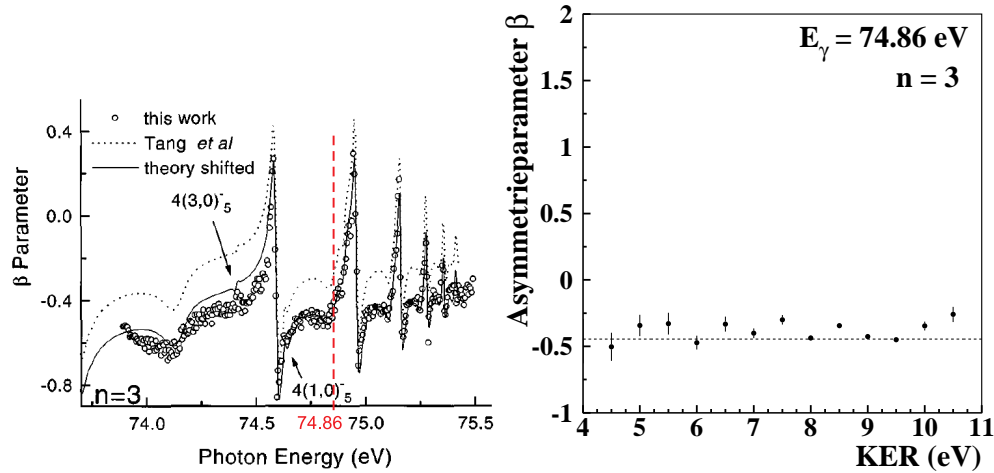


Abbildung 5.17: Links: Messung des β -Parameter für den $n=3$ Zustand im Bereich mehrerer Resonanzen von Menzel et al. Eine Messung des hier vorgestellten Experiments fand unmittelbar an der Flanke der $4(2,1)_5^+$ Resonanz statt (gestrichelte, rote Linie). Rechts ist die Messung des Asymmetrieparameter für das $n=3$ Photoelektron in Abhängigkeit vom KER dargestellt. Die gestrichelten Linie entspricht dem Messwert von Menzel et al.

tionsanregungen zu. Dies kann in einer semi-klassischen Rechnung der Rotationsenergie E_{rot} wie folgt abgeschätzt werden [Haken]:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2m_{red}R^2} J(J+1) \quad (5.4)$$

Wobei hier das Modell einer Hantel mit Abstand R der zwei Zentren angenommen wird. Überträgt man den gemessenen KER beim ICD-Prozess mit Hilfe der Reflection Approximation in internukleare Abstände R , so ergeben sich Werte für R von etwa 2 bis 10 a.u. Nach Gleichung 5.4 ergibt sich damit für das Heliumdimer eine Rotationsenergie $E_{rot}(J=1)$ zwischen $74,1 \mu\text{eV}$ und $1,9 \text{ meV}$. Sie liegt damit unterhalb des Bindungsenergie im He_2^{+*} System, wodurch hier Rotationsanregungen auftreten können. Die klassische Rotationsperiode T des zweiatomiges Molekül kann nun nach [Haken] ebenfalls abgeschätzt werden:

$$T = \frac{2\pi m_{red} R^2}{\hbar} \quad (5.5)$$

Übertragen auf die gemessenen internukleare Abstände R im Helium Dimer führt dies zu Rotationsperioden zwischen etwa 2,2 ps und 56 ps. In Kapitel 2.4 konnte jedoch gezeigt werden, dass die Lebensdauern der oberen Vibrationszustände des He_2^{+*} in der gleichen Größenordnung liegen. In dieser klassischen Sichtweise kann demnach das angeregte Dimer-Ion mehrmals um seine Achse rotieren, ehe es über ICD zerfällt. Die Information über den Winkel zwischen Dimerachse und Photoelektron sollte daher weitgehend verloren gehen.

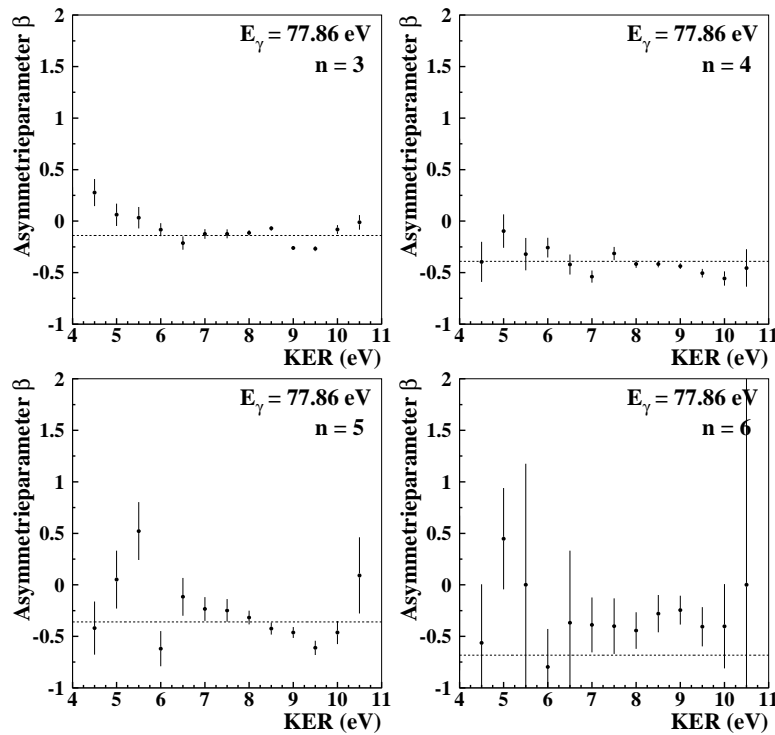


Abbildung 5.18: Asymmetrieparameter β der Photoelektronen für die Zustände $n=3$ bis $n=6$ bei 77,86 eV Photonenenergie in Abhängigkeit vom KER. Die Linien markieren eine Messung an Heliumatomen von Lindle et al. ($n=3,4$ und 5) [Lin1987] und Welhlitz et al. ($n=6$) [Weh1993].

In den Messdaten kann dennoch eine Abhängigkeit zwischen der Stellung der Dimerachse und der Emissionsrichtung des Photoelektrons gefunden werden. Abb. 5.19 zeigt, dass das Photoelektron bevorzugt entlang der Dimerachse emittiert wird. Außerdem ist die Verteilung abhängig von der Photonenenergie. Im Vergleich ist die Ausrichtung bei 77,86 eV deutlicher ausgeprägt als bei 68,86 eV Photonenenergie.

Diese Ausrichtung kann auf einen Effekt zurückgeführt werden der durch den Rückstoß-Impuls des Photon-Elektrons verursacht wird. Entsprechend der Potentialkurven 2.10 wird die potentielle Energie im System des He_2^{+*} sehr klein bei großen internuklearen Abständen. Bei großen Abständen des Dimers zum Zeitpunkt der Photoionisation wird daher der Betrag des Rückstoß-Impulses auf das Ion größer als die potentielle Energie des Systems. Ein Photoelektron mit 3,46 eV Energie überträgt durch den Rückstoß beispielsweise eine Energie von 0,471 meV auf den Kern. Dieser Energiebetrag entspricht in etwa dem Potential von He_2^{+*} bei einem internuklearen Abstand von 17,6 a.u. Je nach Emissionsrichtung des Photoelektrons kann der Rückstoß-Impuls dabei bewirken, dass die Kerne schneller zusammenlaufen, oder dissoziieren. Wenn der Rückstoß-Impuls die potentielle Energie übersteigt und entgegen der Dimerachse gerichtet ist, werden sich die beiden Kerne voneinander entfernen. Im Endzustand befindet sich dann ein neutrales Atom und ein ange-

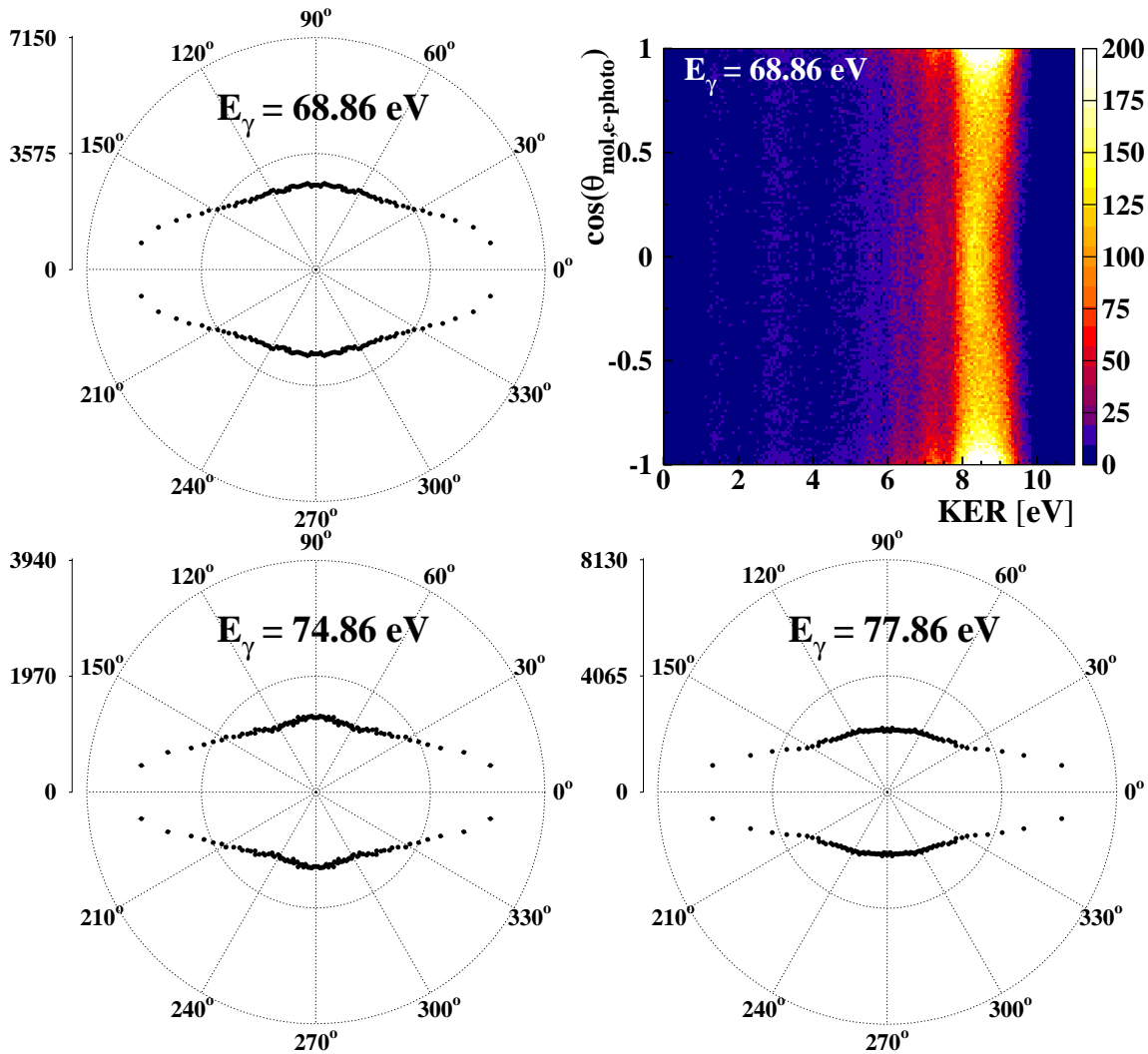


Abbildung 5.19: Links: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photoelektrons und Dimerachse für den $n=2$ Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist die Abhängigkeit dieser Verteilung vom KER dargestellt.

regtes Ion, dass strahlend zerfallen wird. Zeigt der Rückstoß-Impuls jedoch auf das Nachbaratom, so wird die Kernbewegung im attraktiven Potential zusätzlich beschleunigt. Dadurch müssten auch Dimere mit internuklearen Abständen $R \gtrsim 40$ a.u. über ICD zerfallen können, da Driftzeit erheblich verringert wird (siehe Kapitel 2.4). Im Experiment ist die Unterscheidung einer Emission des Photoelektrons entlang oder entgegen der Dimerachse nicht möglich. Letztendlich sollte jedoch ein Rückstoßimpuls, der parallel zur Dimerachse gerichtet ist eine Erhöhung der ICD-Rate bewirken. Dies kann anhand des 3,46 eV Photoelektrons bei einer Photonenenergie von 68,86 eV verdeutlicht werden. Für Startabstände unterhalb von 17,6 a.u. überwiegt das attraktive He_2^{+*} Potential, so dass diese Ereignisse unabhängig von der Emissionsrichtung des Photoelektrons über ICD zerfallen werden. Für Startabstände größer 17,6 a.u. wird das Dimer-Ion nur noch zusammenlaufen, wenn der Rückstoßimpuls in Richtung des Nachbaratoms zeigt. Die andere Hälfte der

Verteilung kann dagegen nicht mehr über den ICD-Prozess zerfallen. Dimere mit einem Abstand $R \gtrsim 40$ a.u. zum Zeitpunkt der Photoionisation würden jedoch ohne zusätzlichen Impuls ohnehin strahlend zerfallen. Der Impuls in Richtung des Schwerpunkts entspricht jedoch einer konstanten Geschwindigkeit von etwa 2,8 a.u./ps. D.h. auch Dimere mit Abständen bis etwa 300 a.u. können unterhalb der radiativen Lebensdauer von 100 ps einen Bereich kleiner internuklearer Abstände erreichen, in dem ICD sehr Wahrscheinlich ist.

In der Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und Photoelektron konnte außerdem eine Abhängigkeit vom KER identifiziert werden. Um diese genauer zu analysieren wurden einzelne Bereiche des KER aus Spektrum 5.19 projiziert und als Polardiagramm in Abb. 5.20 dargestellt. Hier wurde allerdings über alle Stellungen des Polarisationsvektors zur Dimerachse integriert. In Abb. 5.21 und 5.22 wurde daher eine zusätzliche Bedingung gesetzt, so dass die Verteilung nur Ereignisse beinhaltet, für die der Polarisationsvektor senkrecht bzw. parallel zur Dimerachse steht. Es zeigt sich, dass die Verteilungen signifikante Änderungen für verschiedene Bereiche des KER aufweist. Insbesondere werden ab etwa 9 eV KER vermindert Photoelektronen senkrecht zur Dimerachse emittiert. Bei 8,2 und 8,4 eV KER wird zudem ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden gewählten Stellungen der Dimerachse zur Polarisation sichtbar.

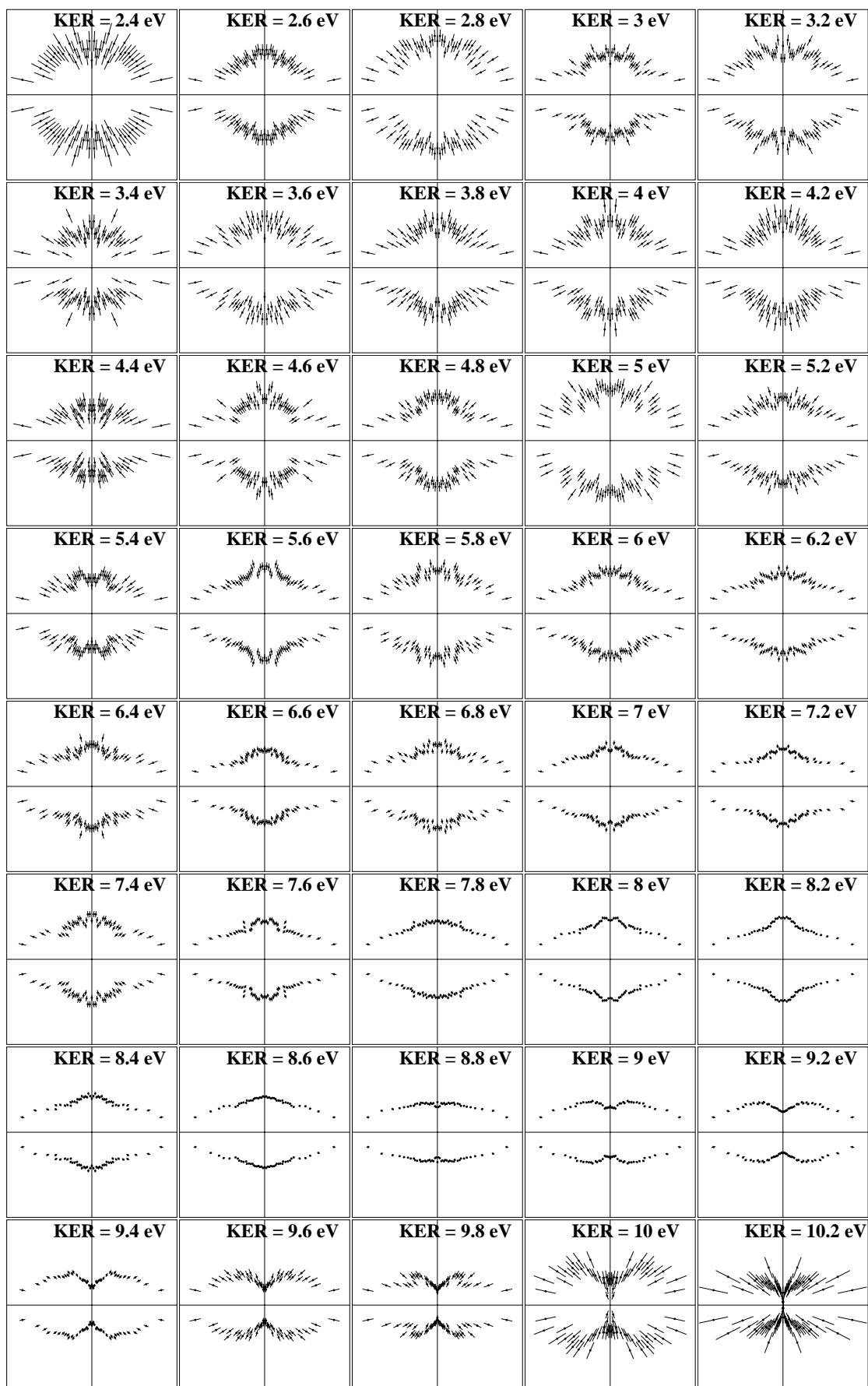


Abbildung 5.20: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photo-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert und integriert über alle Orientierungen des Polarisationsvektors).

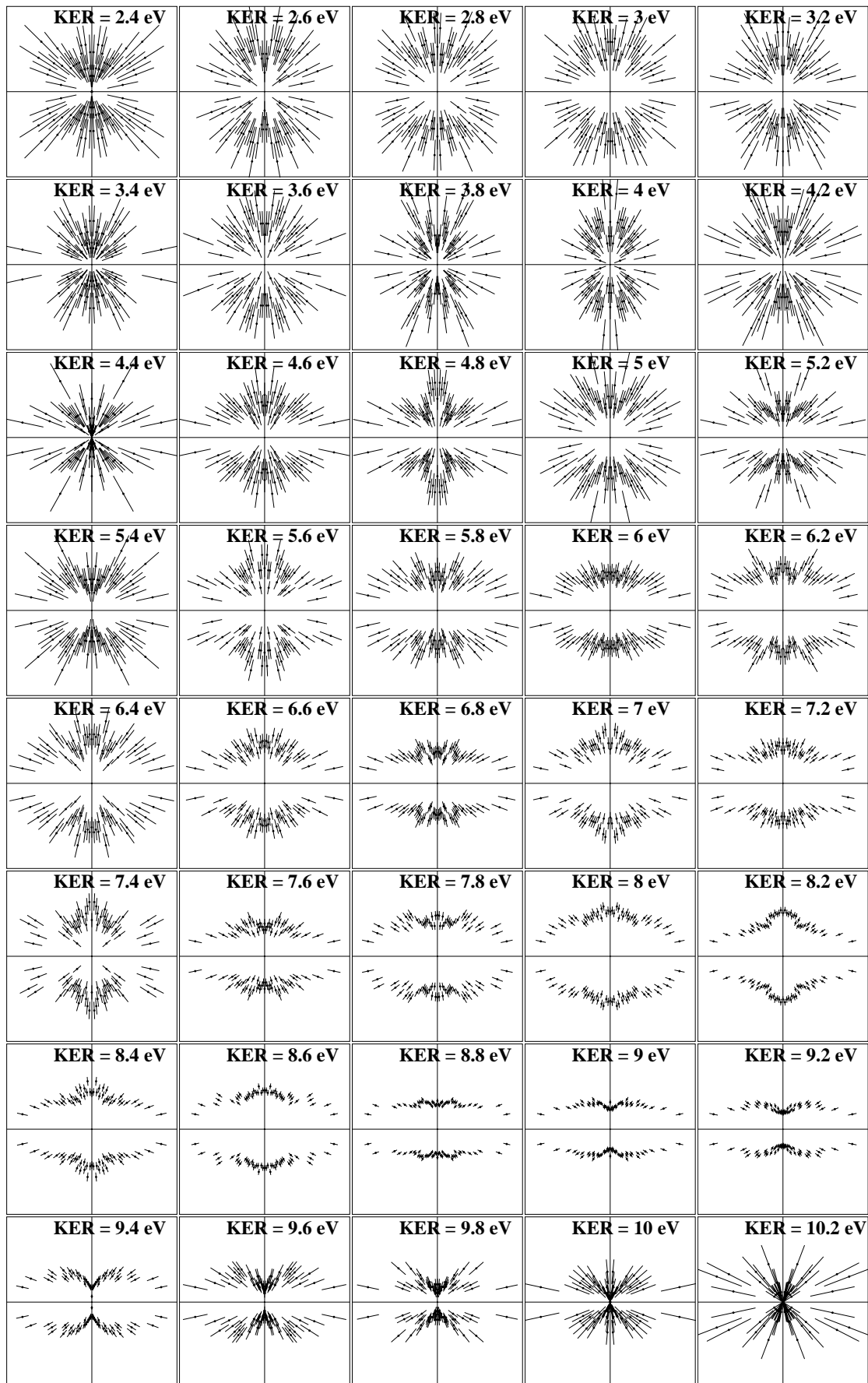


Abbildung 5.21: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photo-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier senkrecht zur Dimerachse ($90^\circ \pm 10^\circ$)

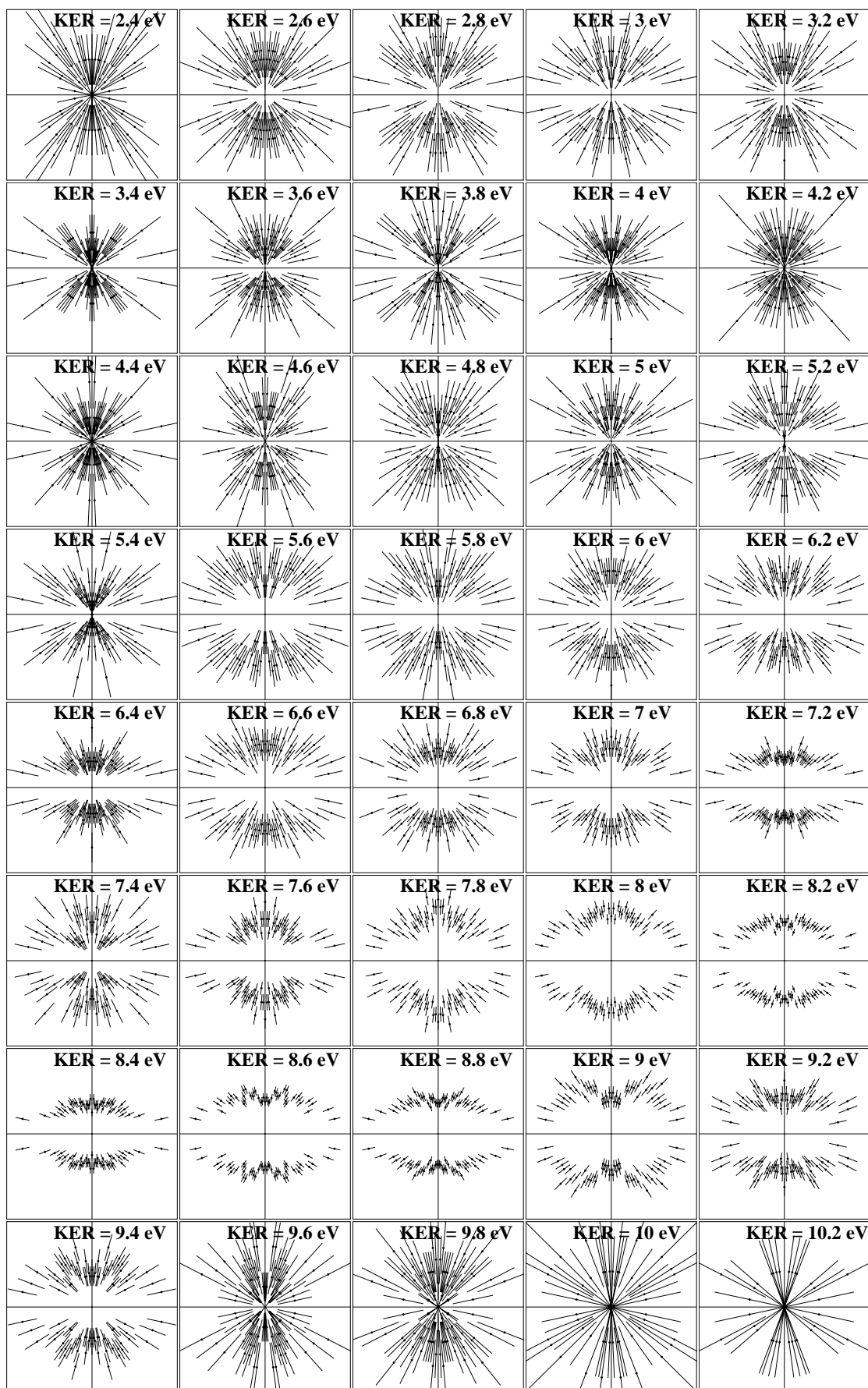


Abbildung 5.22: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photo-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier in Richtung der Dimerachse ($0^\circ \pm 20^\circ$)

5.1.3 Winkelverteilungen des ICD-Elektrons

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt für das Photoelektron gezeigt wurde, kann auch der Einfluss der Polarisierung auf das ICD-Elektron analysiert werden. In den Messdaten konnte eine leichte Vorzugsrichtung entlang der Dimerachse identifiziert werden. Diese Ausrichtung im Laborsystem tritt unabhängig von der Photonenenergie auf, was in Abb. 5.23 durch einen Vergleich bei verschiedenen Energien überprüft werden kann. Abb. 5.24 zeigt zudem, dass der Effekt weitgehend unabhängig vom KER ist. Die Vorzugsrichtung ließe sich durch eine Ausrichtung der Dimerachse zur Polarisierung erklären. Wenn das ICD-Elektron nicht isotrop zur Dimerachse emittiert wird (siehe Abb. 5.25), überträgt sich indirekt ein Einfluss der Polarisierung auf das ICD-Elektron. In den Messdaten konnte jedoch keine Ausrichtung der Dimerachse im Laborsystem gefunden werden (siehe Abb. 5.32).

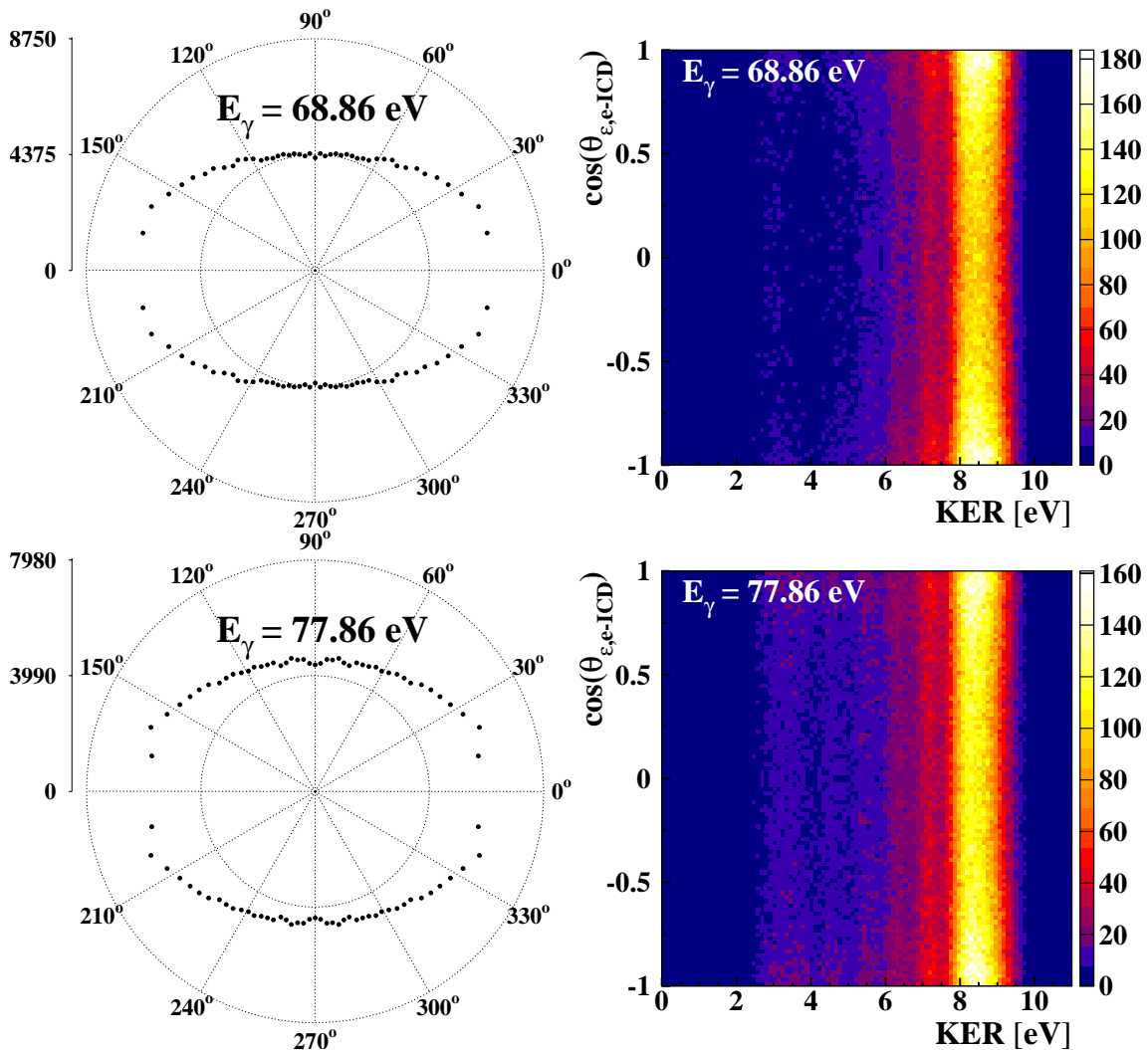


Abbildung 5.23: Verteilung des Winkels zwischen Polarisationsvektor und Emissionsrichtung des ICD-Elektrons für zwei verschiedene Photonenenergien. Rechts ist die Abhängigkeit der Verteilung vom KER dargestellt.

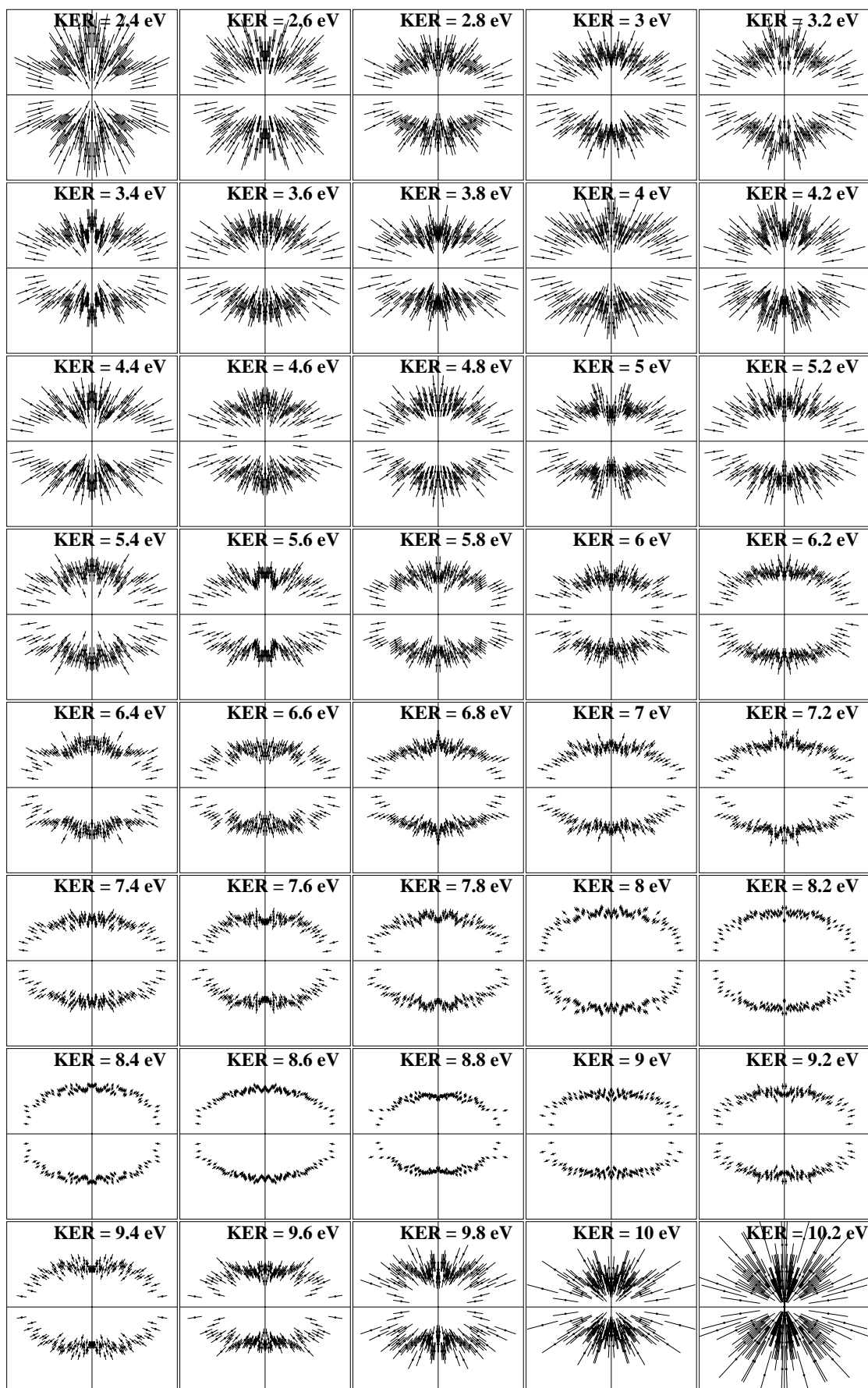


Abbildung 5.24: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und dem Polarisationsvektor bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert).

Der Effekt könnte daher ein Artefakt sein, das von der Totzeit des Detektors verursacht wird. In Abschnitt C.2 wird gezeigt, dass der nahezu gleichzeitige Einschlag von ICD- und Photoelektronen auf dem Detektor eine Verfälschung der Winkelverteilungen im Laborsystem erzeugen kann.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angesprochen wurde, wird das ICD-Elektron quasi instantan zum Einsetzen der Coulomb-Explosion emittiert. Dadurch kann der Winkel ϑ_{mol-e} zwischen Dimerachse und ICD-Elektron bestimmt werden. In Abb. 5.25 ist die Verteilung dieses Winkels in Abhängigkeit vom KER für das $n=2$ ICD-Elektron bei 68,86 eV Photonenenergie dargestellt. Es können hier ausgeprägte Strukturen beobachtet werden.

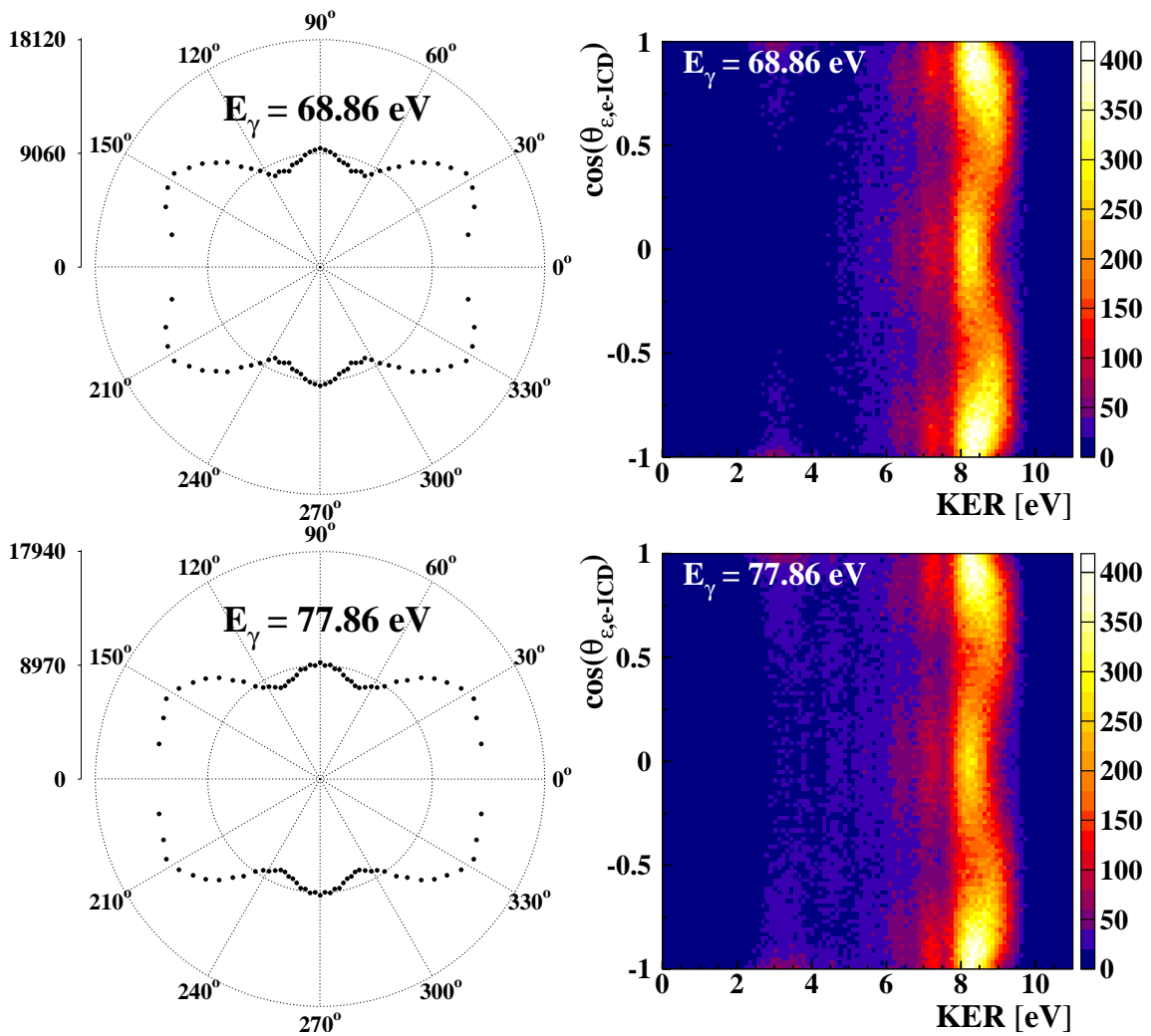


Abbildung 5.25: Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und ICD-Elektron für den $n=2$ Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist zudem die Abhängigkeit der Verteilung vom KER dargestellt.

Für eine weitere Analyse wurden schließlich Projektionen aus Abb. 5.25 für bestimmte KER-Bereiche erstellt und in polarer Darstellung aufgetragen. Die Abbildungen am Ende dieses Abschnitts zeigen Winkelverteilungen, die über alle Orientierungen der Dimerachse im Laborsystem integriert wurden (Abb.

5.29) sowie Selektionen bei denen der Polarisationsvektor senkrecht (Abb. 5.30) bzw. parallel (Abb. 5.31) zur Dimerachse stand. Offenbar tritt hier eine Überlagerung von verschiedenen Verteilungen auf, die abhängig vom KER unterschiedlich stark zur gesamten Verteilung beitragen. Es liegt daher nahe, die beobachteten Winkelverteilungen durch die Besetzung verschiedener Potentialkurven zu erklären.

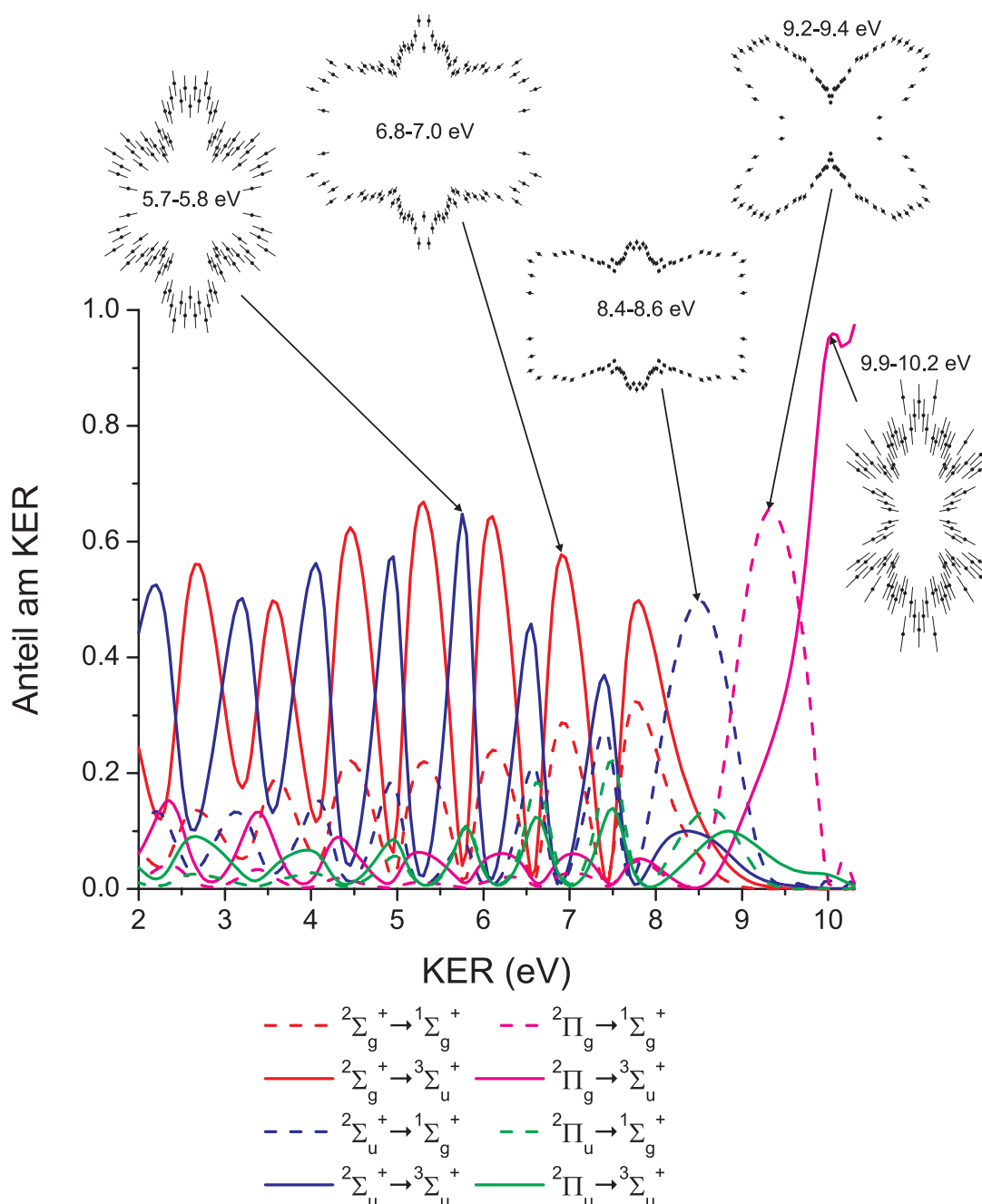


Abbildung 5.26: Relative Beiträge der verschiedenen Zustände zum gesamten KER [Sisourat]. Für Bereiche, die von einem Zustand dominiert werden, ist hier zusätzlich die jeweilige, gemessene Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und Emissionsrichtung des ICD-Elektrons eingezeichnet.

Wie in Kapitel 2.4 gezeigt wurde, wird der ICD-Prozess im Heliumdimer durch 8 verschiedene Übergänge realisiert. Je nach Symmetrie und Parität des Ausgangs- und Endzustands sind dabei unterschiedliche Winkelverteilungen denkbar. Nach theoretischen Daten von Sisourat et al. ist in Abb. 5.26 der Beitrag der einzelnen Zustände relativ zur gesamten KER-Verteilung aufgetragen. In dieser Darstellung stechen einige Bereiche hervor, die größtenteils von einem einzelnen Zustand dominiert werden. Zu diesen Bereichen wurde die gemessene Verteilung des Winkels zwischen der Dimerachse und dem ICD-Elektron eingezeichnet.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang wieder der Bereich des KER oberhalb von 9,2 eV. Hier sind nach der Theorie von Sisourat et al. effektiv nur zwei Übergänge möglich. Oberhalb von 9,9 eV ist sogar nur noch der Übergang vom $^2\Pi_g$ Zustand auf das repulsive Potential des $^3\Sigma_u^+$ Zustands möglich. In Übereinstimmung mit den theoretischen Anteilen dieser beiden Zustände ändert sich auch die gemessene Winkelverteilung in diesem Bereich des KER. Die Winkelverteilung des ICD-Elektrons hat bei einem KER von 9,4 eV ein Minimum bei 90° zur Dimerachse, während bei 10,0 eV die meisten ICD-Elektronen unter 90° emittiert werden.

Eine umfassende theoretische Rechnung zur Winkelverteilung des ICD-Elektrons existiert jedoch leider noch nicht. In Abb. 5.29 wurde jedoch versucht, die Messdaten mit einem einfach Modell zu beschreiben. In dieser Simulation wurden die beiden Zentren im System des Dimerions He_2^{+*} als Emittierer einer Welle aufgefasst. Dazu wurden zwei Kugelwellen im internuklearen Abstand R überlagert, die abhängig von der Symmetrie des betrachteten Zustands, mit $\sin(\theta)$ bzw. $\cos(\theta)$ multipliziert wurden, um der Symmetrie des Anfangszustands (Π und Σ) gerecht zu werden. Durch die Parität des ICD-Elektrons ergeben sich dadurch vier verschiedene Gleichungen.

$$\psi_1(\vec{r}, \vec{k}, \theta, \vec{R}) = \sin(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R}/2)} + \sin(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}/2)} \quad (5.6)$$

$$\psi_2(\vec{r}, \vec{k}, \theta, \vec{R}) = \sin(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R}/2)} - \sin(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}/2)} \quad (5.7)$$

$$\psi_3(\vec{r}, \vec{k}, \theta, \vec{R}) = \cos(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R}/2)} + \cos(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}/2)} \quad (5.8)$$

$$\psi_4(\vec{r}, \vec{k}, \theta, \vec{R}) = \cos(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R}/2)} - \cos(\theta)e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}/2)} \quad (5.9)$$

Dabei beschreibt \vec{k} den Impuls des ICD-Elektrons und \vec{r} den Abstand vom Mittelpunkt der Dimerachse. Durch die Überlagerung dieser Wellen treten nun, analog zum klassischen Doppelspalt, Interferenzmuster auf, die als winkelabhängige Wahrscheinlichkeit zur Emission des ICD-Elektrons interpretiert

werden können. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 5.27 die Überlagerung von zwei Wellen aus Gleichung 5.6 in einem Abstand von 3 a.u. graphisch dargestellt. Bei ψ_1 tritt destruktive Interferenz entlang der Achse auf, während sich beide Wellen senkrecht zur Achse konstruktiv überlagern.

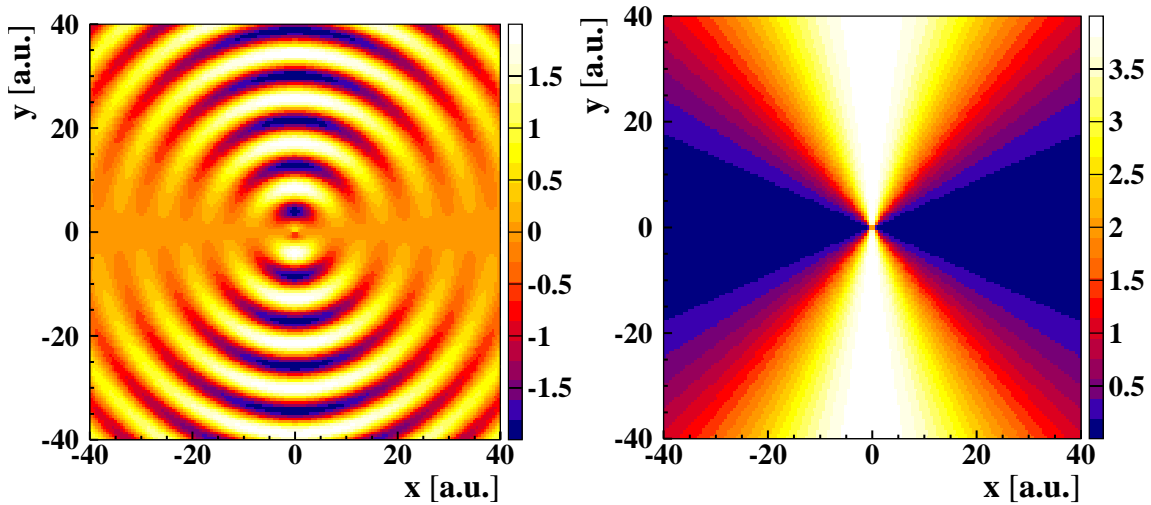


Abbildung 5.27: In der linken Abbildung ist der Realteil aus Gleichung 5.6 in kartesischen Koordinaten dargestellt. Aus der Überlagerung der zwei modifizierten Kugelwellen im Abstand $R=3$ a.u. ergibt sich ein typisches Interferenzmuster. Rechts ist zudem das Absolutquadrat dieser Verteilung dargestellt.

In großen Abständen \vec{r} vom Zentrum nähern sich die Verteilungen der Absolutquadrate schließlich charakteristischen Winkelverteilungen an, die jedoch mit einer Abhängigkeit von \vec{k} und R variieren. Für einen internuklearen Abstand von $R=3$ a.u. und einem Impuls von 0,73 a.u. sind diese Verteilungen exemplarisch in Abb. 5.28 dargestellt.

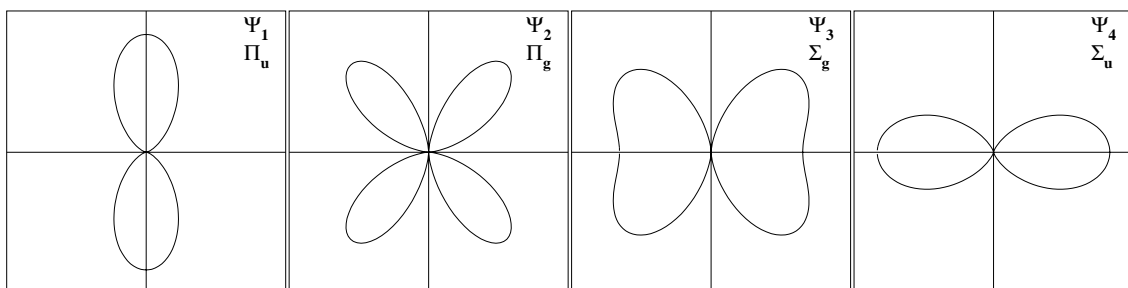


Abbildung 5.28: Darstellung von Winkelverteilungen, die sich aus dem Absolutquadrat in der Fernfeldnäherung ergeben. Die hier dargestellten Verteilungen wurden für einen internuklearen Abstand von 3 a.u. und einem Impuls des ICD-Elektrons von 0,73 a.u. errechnet. In den Abbildungen sind die zugrunde liegende Gleichung ($\psi_1 - \psi_4$), sowie die zugeordnete Symmetrie des Anfangszustands und die Parität des ICD-Elektrons eingezeichnet.

Im nächsten Schritt wurde nun versucht, die gemessenen Verteilungen des Winkels zwischen der Dimerachse und dem emittierten ICD-Elektron mit diesem Model zu simulieren. Dazu wurden die Betragsquadrate der Gleichungen 5.9 bis 5.9 mit den partiellen Intensitäten von Sisourat et al. gewich-

tet und anschließend (inkohärent) addiert. Der jeweilige Impuls \vec{k} des ICD-Elektrons ergibt sich unmittelbar aus dem angenommenen KER ($E_e = 16,226 \text{ eV} - \text{KER}$). Ebenso wurde der internukleare Abstand R über die Reflection-Approximation-Näherung aus dem KER gewonnen.

Die Ergebnisse aus dieser Simulation sind in Abb. 5.29) als durchgezogene, rote Kurven eingezeichnet. Die Theorie liefert gute Ergebnisse für den Bereich oberhalb von 9 eV KER, der von Π -Zuständen dominiert ist. Bei kleinerem KER stimmt die Rechnung dagegen nicht mit den experimentellen Daten überein. Insbesondere konnte in nahezu allen Bereichen des KER eine deutliche Intensität von ICD-Elektronen gemessen werden, die senkrecht zur Dimerachse emittiert werden. Diese können nach dem Model nur Π -Zuständen entstammen. Nach den Rechnungen von Sisourat et al. sind diese Zustände jedoch gegenüber den Σ -Zuständen in weiten Bereichen des KER vernachlässigbar klein.

Als Ursachen der Abweichungen kommt in Frage, dass auch die Theorie für die KER-Verteilung (siehe Abb. 5.10) nicht vollständig mit der Messung des KER übereinstimmt. Außerdem wurde die Reflection Approximation verwendet, um den Abstand der beiden Kerne zu gewinnen. In Kapitel 2.5.1 wurde jedoch gezeigt, dass diese Näherung im Heliumdimer nur eingeschränkt gültig ist. Vermutlich ist jedoch auch das einfache Model eines Doppelspalts zu simpel, um den Prozess zu beschreiben. Es bedarf anscheinend einer aufwendigeren Theorie, die auch Effekte wie z.B. Mehrfachstreuung berücksichtigt.

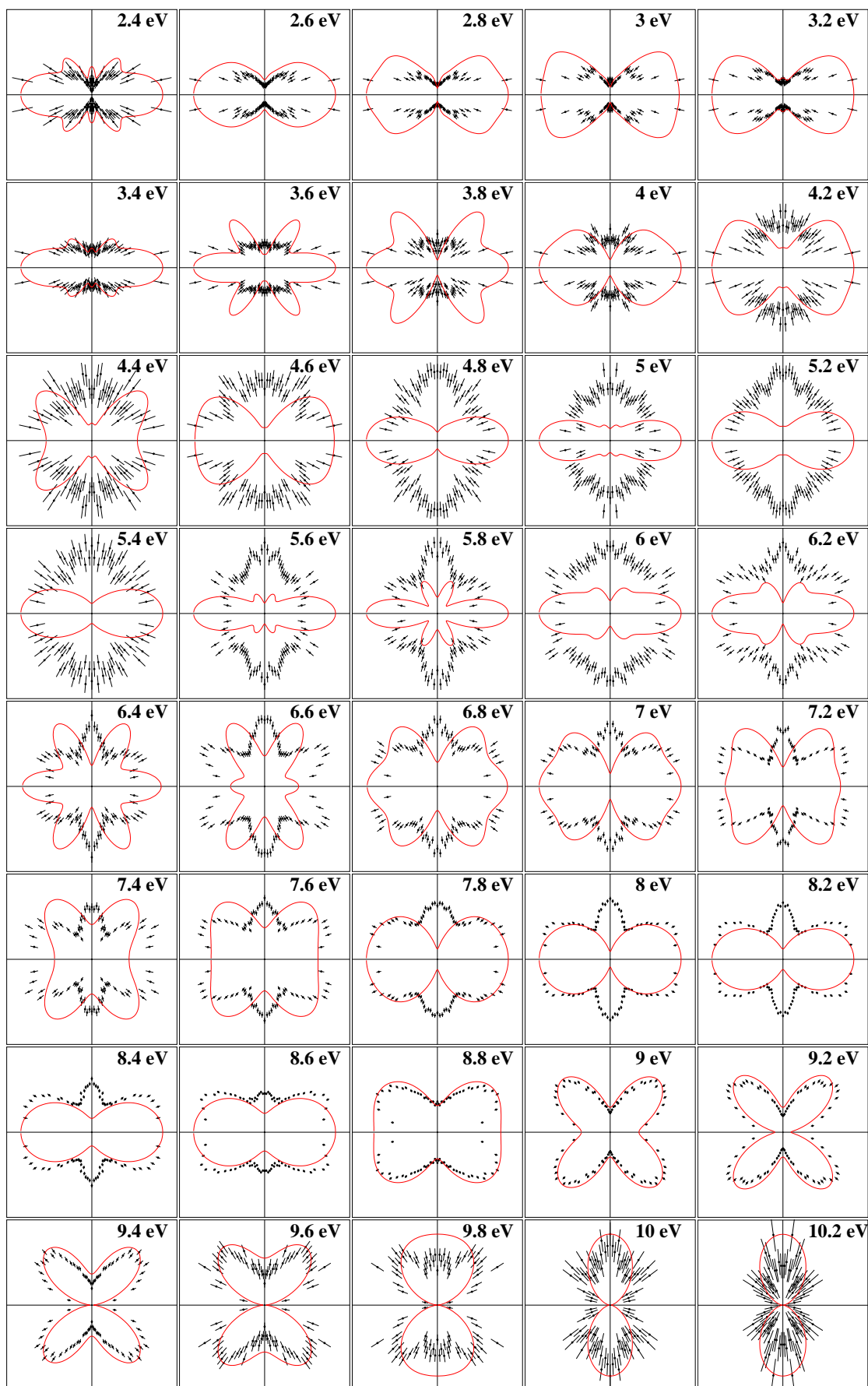


Abbildung 5.29: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert und integriert über alle Orientierungen des Polarisationsvektors). Die roten Kurven sind eine theoretische Simulation der Winkelverteilungen.

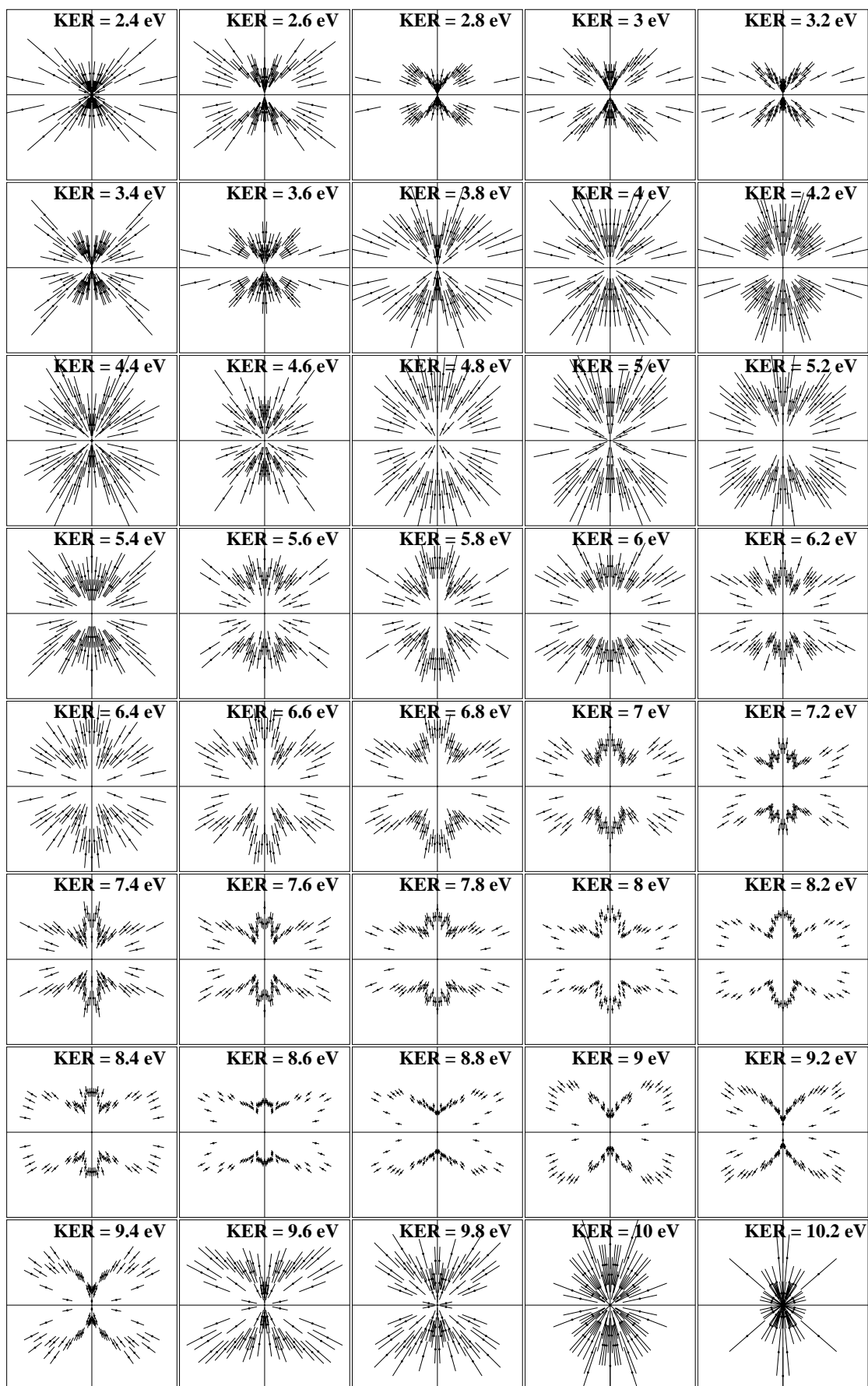


Abbildung 5.30: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier senkrecht zur Dimerachse ($90^\circ \pm 10^\circ$)

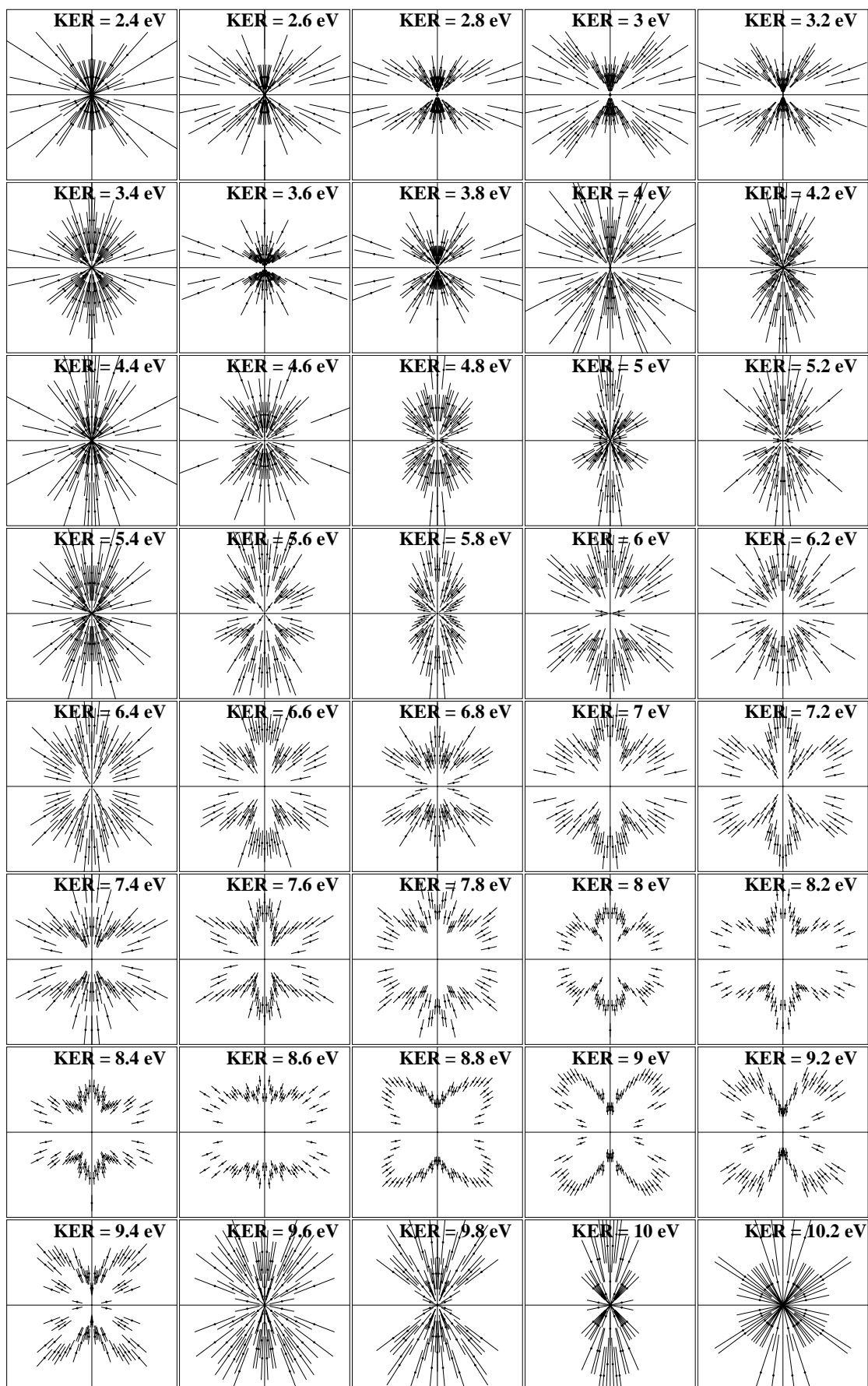


Abbildung 5.31: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier in Richtung der Dimerachse ($0^\circ \pm 20^\circ$)

5.1.4 Winkelverteilungen der Ionen

Schließlich können noch die gemessenen Orientierungen der Dimerachse im Laborsystem analysiert werden. Wenn die Annahme zutrifft, dass ein Heliumdimer in erster Näherung die Eigenschaften von zwei getrennten Atomen aufweist, sollte der ICD-Prozess unabhängig von der Orientierung der Dimerachse zur Polarisation des Lichts stattfinden. Der Photoionisationsprozess unterliegt zwar einer Abhängigkeit von der Polarisation, der ICD-Zerfall findet jedoch typischerweise 20 fs bis 50 ps nach der Emission des Photoelektrons statt. In dieser vergleichsweise großen Zeitspanne sollte jegliche Information über die Phasenbeziehung zwischen den Elektronen verloren gegangen sein. Außerdem sollten im Gasjet alle Orientierungen der Dimerachse mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Durch Abb. 5.32 können die obigen Annahmen überprüft werden. Die Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und Polarisationsvektor ϵ ist nahezu isotrop. Lediglich im Bereich

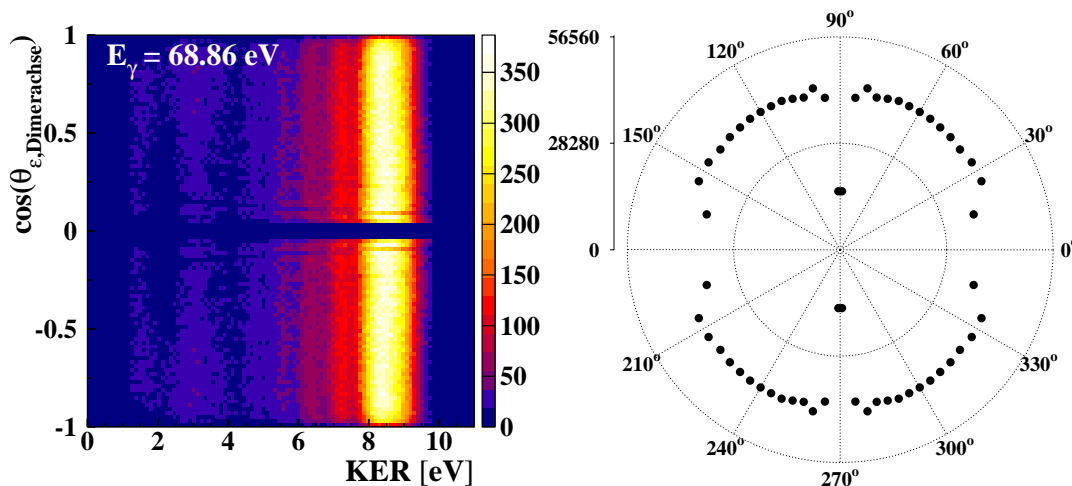


Abbildung 5.32: Winkel zwischen Dimerachse und Polarisationsvektor ϵ . Die verminderte Intensität bei 90° ist hier durch die Totzeit des Detektors bedingt, während der Intensitätsverlust zwischen 0° und 30° eine Folge des Effizienzlochs auf dem Ionendetektor ist.

zwischen 0° und 30° sowie bei 90° tritt eine verminderte Intensität auf. Dieser Intensitätsverlust ist jedoch das Effizienzloch auf dem Detektor und auf die Totzeit Problematik zurückzuführen (siehe Abschnitt C). Nach Abb. C.3 können Ereignisse nur mit voller Effizienz detektiert werden, wenn der Winkel zwischen Dimerachse und Z-Richtung im Laborsystem größer als etwa $20\text{-}40^\circ$ ist (abhängig vom KER). Außerdem tritt bei etwa 80° eine leichte Intensitätsüberhöhung auf. Eine Analyse dieses Bereichs zeigte jedoch, dass es sich hierbei um ein Artefakt handelt, das durch Interaktionen des Restgases mit dem Photonenstrahl erzeugt wird. Abb. 5.33 zeigt die Verteilungen in Abhängigkeit des KER. Die Verteilungen sind jedoch innerhalb der statistischen Fehler weitgehend isotrop.

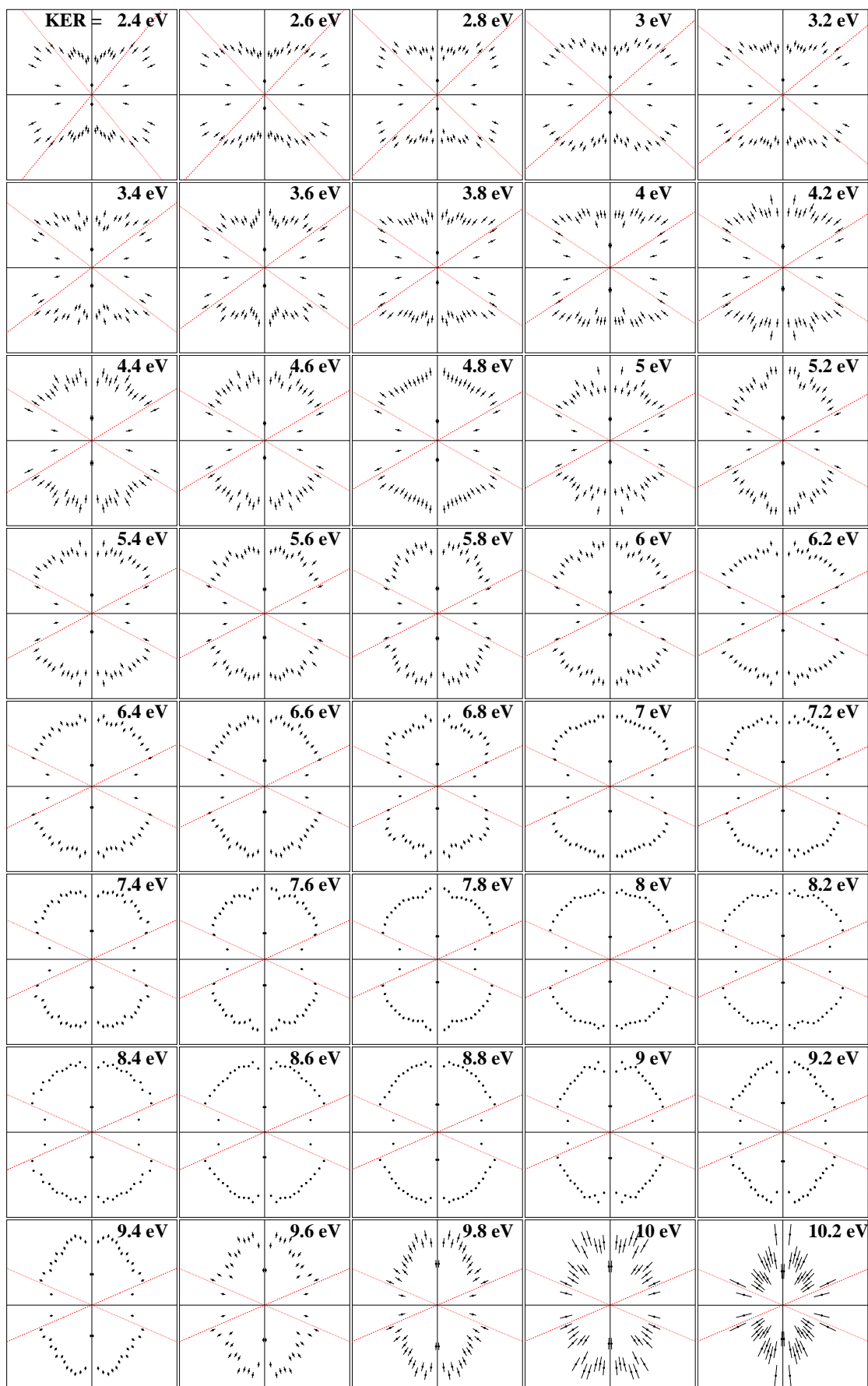


Abbildung 5.33: Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und dem Polarisationsvektor bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der kritischen Winkel, unterhalb dessen eine Detektion nicht mit voller Effizienz möglich wird hier durch die roten Linien markiert (siehe C.3).

5.2 Two-Step-Prozess

Unterhalb der Schwelle von 64,4 eV ist kein ICD-Prozess möglich, da keine angeregten Zustände im Dimer-Ion besetzt werden können. Dennoch wurde auch bei einer Photonenenergie von 63,86 eV die Coulombexplosion von Heliumdimeren beobachtet. Die Rate der gemessenen Aufbrüche fällt allerdings etwa 50-fach geringer aus als bei den Messungen oberhalb der Schwelle (siehe Tabelle E.1). Diese auftretende Doppelionisation kann im Folgenden Abschnitt eindeutig als interatomarer Two-Step-One Prozess (TS1) identifiziert werden [Hav2010b]. Analog zum klassischen Billardstoß findet dabei der Energietransfer zwischen den beiden Atomen über Elektronenstöße statt. D.h. in einem ersten Schritt wird durch Photoionisation aus einem der beiden Heliumatome ein Elektron emittiert, welches dann am benachbarten Atom im Dimer streut und somit zur Ionisation des zweiten Atoms führen kann. Im konkreten Fall wird also bei einer Photonenenergie von 63,86 eV ein Photoelektron mit 39,27 eV ($E_\gamma - E_b$) emittiert, welches dann zur Ionisation des benachbarten Atoms führen kann. Der verbleibende Energiebetrag von 14,68 eV ($E_\gamma - 2E_b$) wird schließlich in kinetische Energie der beiden Elektronen und Ionen (KER) aufgeteilt. In Spektrum 5.34 wird diese Schwelle als Diagonale sichtbar.

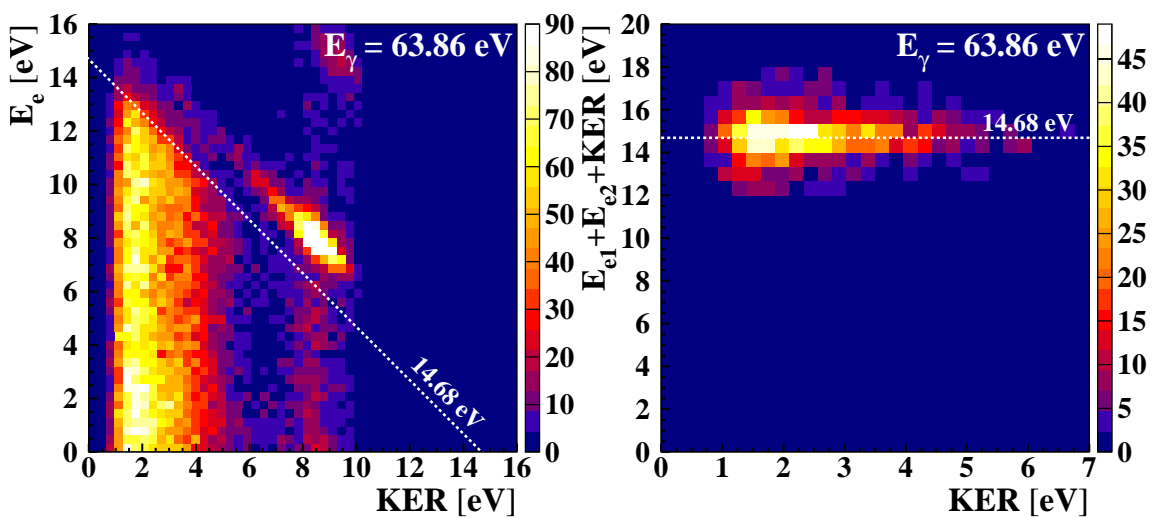


Abbildung 5.34: links: Korrelationsplot bei $E_\gamma = 63,86$ eV. Die Maximal zur Verfügung stehende Energie aller Fragmente von 14,68 eV zeichnet sich hier als Diagonale ab. Die Intensität bei etwa 8,5 eV KER und 8 eV Elektronenenergie stammt aus Reaktionen mit höherenergetischen Anteilen der Synchrotronstrahlung (ICD-Elektronen). Im rechten Bild ist die Summe der Kinetischen Energie aller 4 Reaktionsfragmente als Funktion des KER aufgetragen.

Noch eindeutiger kann die Energieerhaltung demonstriert werden, indem die Summe der kinetischen Energie aller Reaktionsfragmente addiert wird. In Abb. 5.34 ist dabei klar die zur Verfügung stehende Gesamtenergie erkenn-

bar. Die Verteilung um den theoretischen Sollwert ist bedingt durch die experimentelle Auflösung.

Bei der Betrachtung des Korrelationsplots 5.34 fällt zunächst eine Verteilung entlang einer Diagonalen auf, welche für den ICD-Prozess typisch ist. Hierbei handelt es sich in der Tat um ICD-Elektronen, allerdings entstammen diese nicht aus Reaktionen mit der eingestellten Photonenenergie, sondern resultieren aus höher harmonischen Anteilen der Synchrotronstrahlung. Durch den wesentlich höheren Wirkungsquerschnitt des ICD-Prozesses kann hier ein kleiner Anteil der doppelten Photonenenergie (127,72 eV) vergleichbar viele Reaktionen erzeugen, wie der TS1 mit dem Hauptstrahl. Diese Ereignisse können jedoch über die Energieerhaltung leicht abgetrennt werden, da sie oberhalb der Maximalenergie von 14,68 eV ($E_\gamma - 2E_b$) angesiedelt sind. Bei der weiteren Auswertung der Messdaten wurden diese Reaktionen daher herausgefiltert.

Die gemessene KER Verteilung kann üblicherweise mit Hilfe der Reflection Approximation in eine Verteilung von internuklearen Abständen umgerechnet werden. Wie sich zeigen wird, bietet es sich hier jedoch an, die theoretische Verteilung der internuklearen Abstände in eine KER Verteilung umzurechnen um diese dann mit dem Experiment vergleichen zu können. Dazu wird die Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers [Tan1995] über das $1/R$ Coulomb Potential (Gleichung 2.29) in kinetische Energie der Kerne übersetzt.

Dabei muss zudem berücksichtigt werden, dass der Wirkungsquerschnitt des Ionisationsprozesses quadratisch vom Abstand der beiden Kerne abhängt, da die Ionisation nur stattfinden kann, wenn das Photoelektron in Richtung der Dimerachse emittiert wird. Die theoretische KER Verteilung muss demnach noch mit Raumwinkelfaktor $1/R^2$ gewichtet werden. Ein Vergleich der so erstellten Theorie auf Basis der Reflection Approximation mit den Messdaten zeigt allerdings eine deutliche Diskrepanz auf (siehe Abb. 5.35). Erst eine vollständig quantenmechanische Rechnung [Sisourat] kann die gemessene KER Verteilung erfolgreich reproduzieren. D.h. es wurden die Überlagerung der Grundzustandswellenfunktion Ψ_i mit den jeweiligen Wellenfunktionen Ψ_f im repulsiven $\text{He}^+ - \text{He}^+$ Potential betrachtet. Unter Berücksichtigung der abstandsabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit ergibt sich die KER Verteilung damit durch:

$$P(KER) = \left| \int \Psi_i(R) \frac{1}{R} \Psi_f(R) dR \right|^2 \quad (5.10)$$

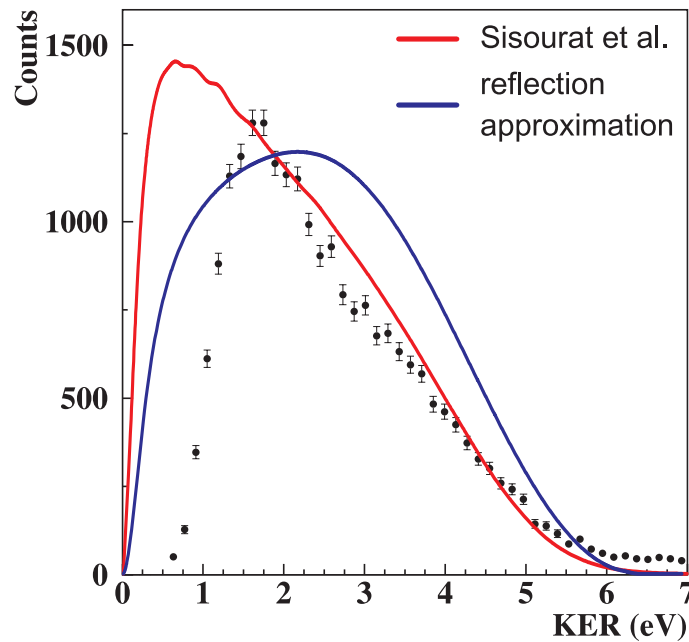


Abbildung 5.35: Gemessene KER Verteilung unterhalb der ICD-Schwelle bei 63,86 eV Photonenenergie. Eine Theorie auf Basis der Reflection Approximation (blaue Kurve) stellt jedoch keine gute Beschreibung der Messdaten dar. Eine vollständig quantenmechanische Rechnung (rote Kurve) kann dagegen gut die experimentellen Ergebnisse reproduzieren [Sisourat]. Die Messwerte unterhalb von etwa 1,5 eV sind von dem Effekt des Effizienzlochs auf dem Detektor betroffen und daher nicht aussagekräftig (siehe Abschnitt C.1).

Eine auf diese Weise berechnete KER Verteilung liefert eine hervorragende Übereinstimmung mit den Messdaten. Bedingt durch das bereits aufgezeigte Effizienzloch des Detektors konnte die KER Verteilung leider nur für Werte $>1,5$ eV zuverlässig gemessen werden. Zusammen mit den theoretischen Ergebnissen kann dennoch klar belegt werden, dass die Näherung der Reflection Approximation im Helium Dimer zu fehlerhaften Resultaten führt (siehe Kapitel 2.5.1).

Um nun den zweiten Schritt des TS1 zu untersuchen, also die Streuung eines 39,27 eV Photo-Elektrons an einem Heliumatom, kann auf zahlreiche Literaturquellen zurückgegriffen werden. Es wurden bereits diverse Experimente durchgeführt (z.B. [Röd1995, Ehr1971, Fur1995]), bei denen ein Strahl aus Elektronen mit einer festen Energie E_0 auf Heliumatome gerichtet wurde. Dabei wurden Ereignisse betrachtet, bei denen das Atom ionisiert wird, also zwei Elektronen im Ausgangskanal detektiert werden (e,2e). Abb. 5.36 zeigt eine auf Basis der convergent-close-coupling (CCC) Methode gerechnete, Energieverteilung der beiden ununterscheidbaren Sekundärelektronen einer derartigen Reaktion. Bei einer Energie $E_0=40$ eV des eingeschossenen Elektrons stehen für beide Elektronen 15,41 eV kinetische Energie zur Verfügung ($E_0 - E_{bind}$). Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ergibt sich eine symmetrische Verteilung um die halbe Summenenergie (7,7 eV). Im Ge-

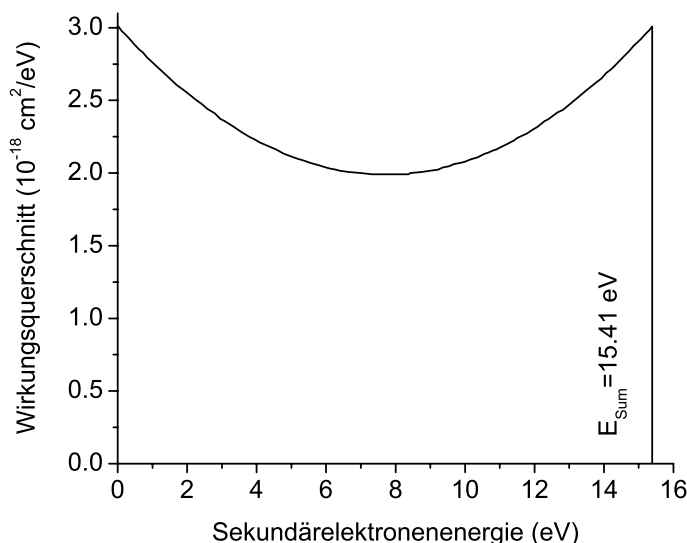


Abbildung 5.36: Energiespektrum von Sekundärelektronen nach der Ionisation eines Heliumatoms mit einem 40 eV Elektron (e,2e). Die Theorie [Bra2003] wurde auf Basis der convergent-close-coupling (CCC) Methode erstellt. Bei 40 eV Primärenergie stehen den beiden emittierten Elektronen 15,41 eV kinetische Energie zur Verfügung (40 eV - 24,59).

gensatz zu (e,2e) Experimenten an Atomen muss jedoch zur Fragmentation eines Dimers zusätzlich ein Energiebetrag aufgebracht werden, den die beiden Ionen bei der Coulomb Explosion aufnehmen (KER). Beim TS1 würde man also eine ähnliche Verteilung wie in Abb.5.36 für den Atomaren Stoß erwarten, allerdings mit einem Abfall bei hohen Energien. In anderen Diatomaren Systemen konnte bereits ein solcher Verlauf der Energieverteilung beobachtet werden. So tritt z.B. bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen eine Aufteilung der zur Verfügung stehenden Energie auf beide Elektronen und KER auf [Web2003]. Hier konnte eine charakteristische Verteilung gemessen werden, die in Abbildung 5.37 dargestellt ist. Das Coltrims Messverfahren bietet zusätzlich die Möglichkeit, Energieabhängigkeiten zwischen beiden emittierten Elektronen zu betrachten⁷. In Abb. 5.37 ist die Energie von zwei Elektronen aus einer Reaktion gegeneinander aufgetragen. Aufgrund der begrenzten Gesamtenergie ist hier eine Diagonale zu beobachten. Im Heliumdimer konnte eine Energieverteilung der Elektronen gemessen werden, die zwischen 0 und 10 eV leicht, anschließend jedoch steil abfällt (siehe Abb.5.38). Der Bereich bis etwa 10 eV kann gut durch eine Theorie (siehe Abb.5.36) beschrieben werden, die man für ein Elektronenstoßexperiment erwarten würde. Die steile Flanke zwischen 10 und 14 eV entsteht schließlich, da der KER die Summenenergie für beide Elektronen beschneidet. Die Messungen an Heliumdimeren zeigen deutliche Parallelen zum TS1 im Deuteriummolekül auf.

⁷Bei klassischen (e,2e) Experimenten wird zumeist nur ein Elektron der Reaktion detektiert.

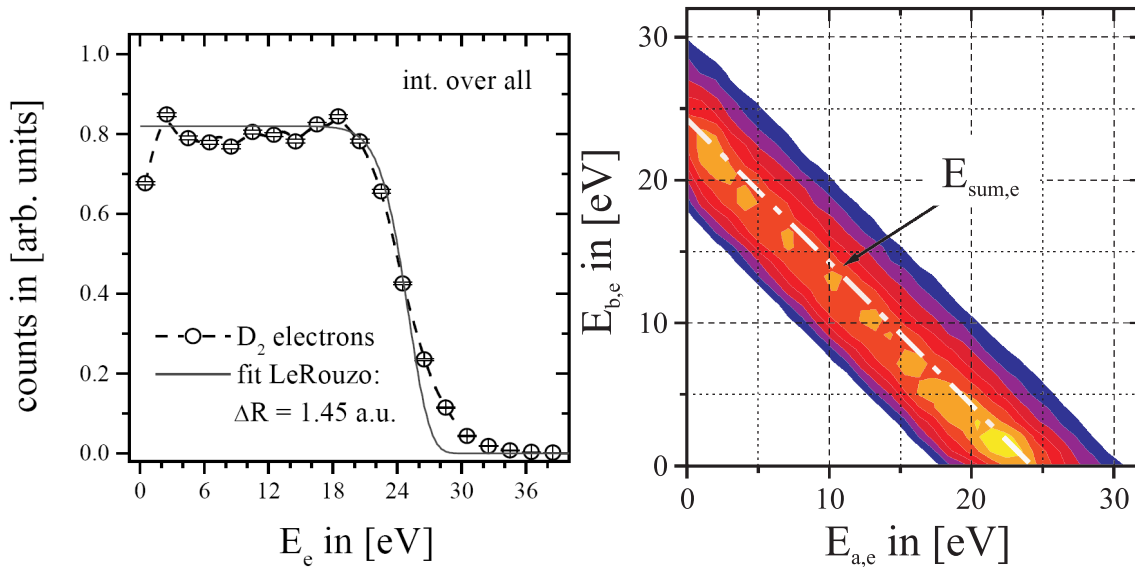


Abbildung 5.37: Gemessene Energieverteilung von Elektronen, die bei der Photodoppelio- nisation von Deuteriummolekülen emittiert werden [Web2003]. Bei einer Photonenenergie von 79,8 eV ist die Summenenergie beider Elektronen und KER auf 29,2 eV begrenzt, was zu der hier beobachteten Kante zwischen 24 und 30 eV führt. Im rechten Bild sind die Energien der beiden Elektronen gegeneinander aufgetragen. In dieser Darstellung ist die begrenzte Summenenergie durch die entstehende Diagonale sichtbar.

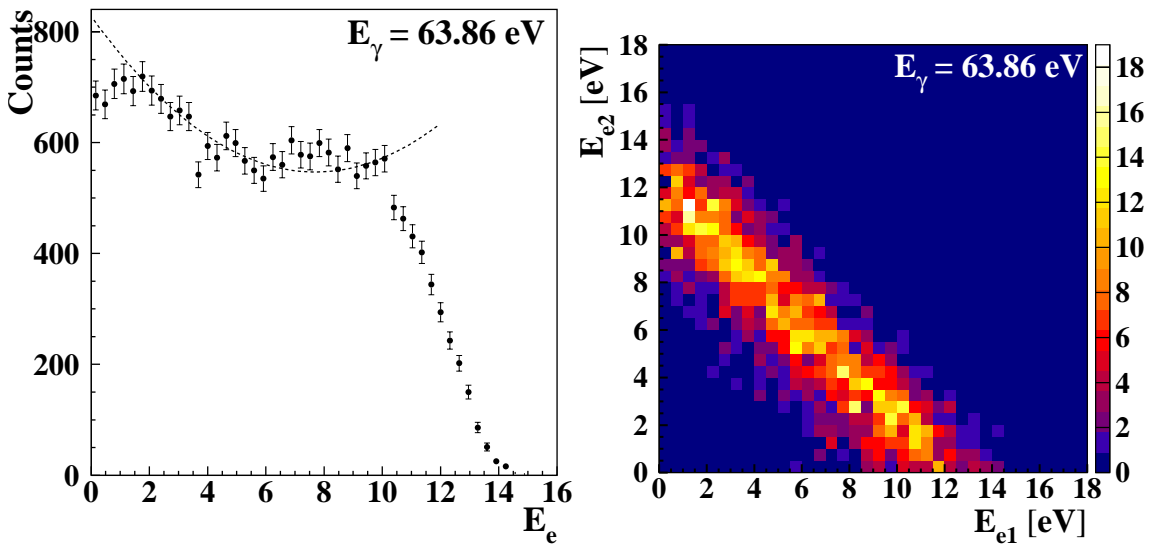


Abbildung 5.38: links: Energieverteilung der emittierten Elektronen beim interatomaren TS1. Bis etwa 10 eV stimmen die Daten recht gut mit einer Theorie [Bra2003] überein, welche die Energieaufteilung der Elektronen in einem e,2e Experiment beschreibt. Die charakteristische Kante bei etwa 10 eV entsteht durch die begrenzte Summenenergie für beide Elektronen und KER. Im rechten Bild sind die kinetischen Energien von beiden Elektronen gegeneinander aufgetragen. Bedingt durch die begrenzte Summenenergie entsteht hier eine Diagonale. Die Breite der Diagonale wird in dieser Darstellung durch die KER Verteilung bestimmt.

5.2.1 Winkelverteilungen beim Two-Step-Prozess

Neben energetischen Erwägungen kann ein weiterer Beweis, dass es sich bei dem beobachteten Ionisationsprozess um interatomaren TS1 handelt, durch eine Analyse verschiedener Winkelverteilungen erbracht werden. Der TS1 Prozess verläuft sehr schnell im Vergleich zu einer etwaigen Rotation des Dimers. Ein Photoelektron mit 39,27 eV kinetischer Energie hat eine klassische Geschwindigkeit von etwa 70,3 a.u./fs. D.h. der gesamte Ionisationsprozess vollzieht sich in der Regel in weniger als einer Femtosekunde, während die Rotation des Dimers auf Zeitskalen der Größenordnung 10 ps stattfindet. Der gemessene Impuls der Ionen entspricht also in guter Näherung der Ausrichtung der Dimerachse zum Zeitpunkt der Ionisation. Der Wirkungsquerschnitt zur Photoionisation von Heliumatomen ($\text{He}(1s^2)$) unterliegt einer Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung. Bei linear polarisierter Strahlung werden die Photoelektronen aus entlang einer $\cos^2(\vartheta)$ Verteilung ($\beta=2$) um die Polarisationsachse emittiert (siehe Kapitel 2.3.1).

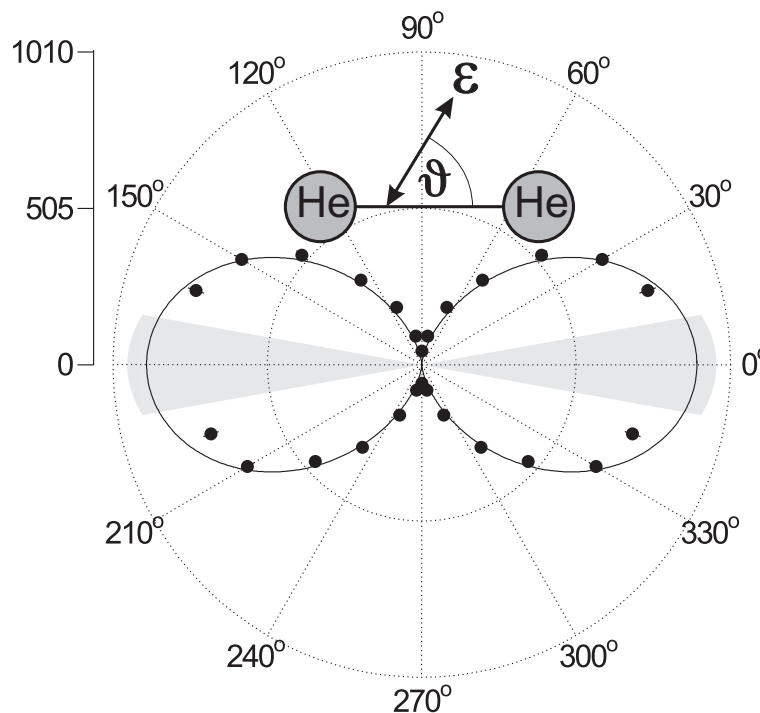


Abbildung 5.39: Hier sind die gemessenen Winkel zwischen Molekülachse und Polarisationsrichtung dargestellt. Aufgrund der besseren Auflösung in y-Richtung (siehe 4.2) sind hier nur Ereignisse dargestellt, bei denen die Impulskomponente in x-Richtung weniger als 20 % zum Gesamtimpuls beiträgt. Im grau markierten Bereich konnten keine Messdaten gewonnen werden, da hier das in Kapitel 3.4 angesprochene Effizienzloch des Detektors einwirkt.

Diese Abhängigkeit sollte auch bei der Ionisation eines Dimers gelten. In einer klassischen Betrachtung kann der TS1 nur stattfinden, wenn das Photoelektron in Richtung des benachbarten Atoms, also entlang der Dimerachse, emittiert wird. Die $\cos^2(\vartheta)$ Abhängigkeit von der Polarisation sollte demnach

erhalten bleiben, wenn man die Stellung der Dimerachse zur Polarisationsrichtung betrachtet. Abb. 5.39 zeigt die gemessene Verteilung des Winkels ϑ zwischen Dimerachse und Polarisationsrichtung ϵ . Die Messwerte können hervorragend durch eine $\cos^2(\vartheta)$ Verteilung angefitet werden. Diese Beobachtung bestätigt das anschauliche Bild der Emission eines Photoelektrons entlang der Dimerachse. Gleichzeitig wird dadurch gezeigt, dass der Shake-off-Prozess hier keine Relevanz hat. Im Gegensatz zum TS1 würde sich beim Shake-off-Prozess eine isotrope Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und Polarisationsvektor ergeben.

Um weitere Aufschlüsse über den TS1 zu erlangen kann der Winkel zwischen der Dimerachse und emittierten Elektronen betrachtet werden. Der Ionisationsprozess kann nur stattfinden, wenn das Photoelektron entlang der Achse emittiert wird. Analog zur Elektronenstrahlachse in (e,2e) Experimenten kann beim TS1 demnach die Dimerachse betrachtet werden. Die Verteilung des Winkels θ zwischen Projektilektronen und Sekundärelektronen wurde bereits in diversen Elektronenstoßexperimenten bei verschiedenen Energien bestimmt (z.B. [Scho2005, Bra2003]). Übertragen auf das Molekülfeste System des Heliumdimers wird dieser Zwischenwinkel θ_{mol-e} Gleichung 5.3 entsprechend bestimmt.

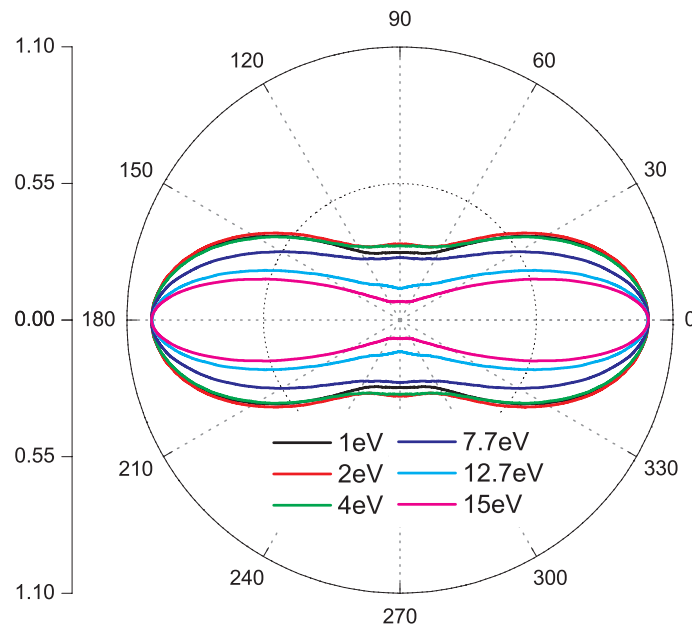


Abbildung 5.40: CCC-Rechnung des Stoßes eines 40 eV Elektrons mit einem Heliumatom [Bra2003]. Hier ist die Verteilung des Winkels zwischen Elektronenstrahl und der Emissionsrichtung der Sekundärelektronen für verschiedene Sekundärelektronenenergien dargestellt (siehe Legende). Die Intensitäten $I(\theta)$ und $I(180^\circ - \theta)$ wurden hier allerdings addiert. Anschließend wurde das Maximum der Verteilungen auf 1 normiert. Diese Operation simuliert die Ununterscheidbarkeit der zwei Zentren im Helium Dimer aus denen das Projektil (Photoelektron) emittiert wird. Die ungespiegelten Verteilungen sind im Anhang zu finden.

Im Gegensatz zum (e,2e) Experiment ist es hier jedoch nicht möglich, zu unterscheiden, aus welchem der beiden Atome im Dimer das Photoelektron emittiert wurde. Für einen Vergleich müssen daher bei den (e,2e)-Daten eine Überlagerung der Intensitäten $I(\theta)$ und $I(\theta + 180^\circ)$ gebildet werden⁸. Abb. 5.40 zeigt eine derart angepasste CCC-Theorie für (e,2e) Prozesse bei einer Primärenergie E_0 von 40 eV [Bra2003]. Die experimentellen Daten des TS1 sind in Abb. 5.41 dargestellt. Hier ist die Verteilung von θ integriert über alle gemessenen Elektronenenergien und den gesamten KER aufgetragen. Da jedoch keine Rechnung für das gesamte Elektronenenergiespektrum vorlag, wurden die theoretischen Verteilungen bei 5 festen Sekundärenergien addiert⁹. Es konnte eine gute Übereinstimmung mit der Winkelverteilung der Dimere gefunden werden. Dadurch kann das anschauliche Bild von einem Elektronenstoß durch das Photoelektron weiter bestätigt werden.

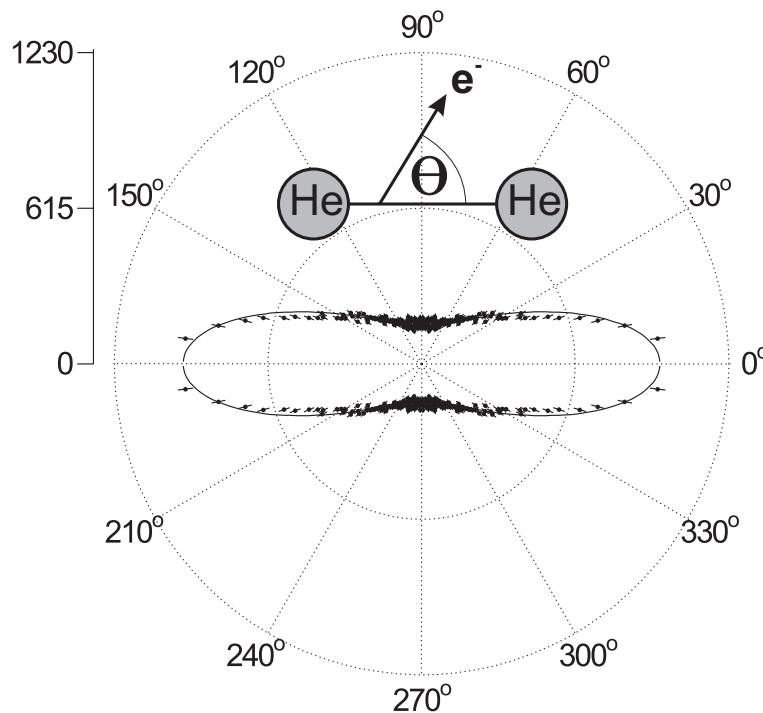


Abbildung 5.41: Verteilung der Winkel zwischen der Dimerachse und Emissionsrichtung eines der beiden Elektronen (integriert über alle Elektronenenergien und den gesamten KER). Die durchgezogene Linie ist die CCC-Rechnung eines Elektronenstoßes mit einer Primärenergie von 40 eV. Es wurde hier über Sekundärenergien bei 1, 4, 7,7, 12,7 und 15 eV integriert.

Eine genauere Betrachtung des Winkels zwischen Dimerachse und Emissionsrichtung der Elektronen offenbart sowohl eine Abhängigkeit von der Elek-

⁸Beim TS1 wird das Photoelektron entweder vom „linken“ Atom emittiert, worauf hin das „rechte“ Atom durch Elektronenstoß ionisiert wird oder umgekehrt. Da sich im Experiment beide Prozesse überlagern, ist eine Unterscheidung der „Elektronenstrahlrichtung“ nicht möglich.

⁹Um der kontinuierlichen Energieverteilung in den Messdaten gerecht zu werden, wurde über Sekundärelektronenenergien aus [Bra2003] bei 1, 4, 7,7, 12,7 und 15 eV integriert.

tronenenergie als auch vom KER. In Abb. 5.43 ist die Verteilung des Winkels zwischen emittierten Elektron und der Dimerachse für verschiedene Elektronenenergien als Polardiagramm dargestellt. Um zusätzlich den Einfluss des KER sichtbar zu machen wurde die gleiche Winkelverteilung in Abb. 5.44 für bestimmte Werte der Größe $E_e/(E_{sum}-KER)$ dargestellt. Diese Größe gibt den Anteil der Energie des Elektrons an der Gesamtenergie an, die ihm zur Verfügung steht. Bei beiden Darstellungen zeichnet sich für hohe Elektronenenergien eine Verringerung der Intensität senkrecht zur Dimerachse ab. Diese „Taillierung“ entspricht den Ergebnissen aus vorangegangenen (e,2e) Experimenten (siehe Abb. 5.40).

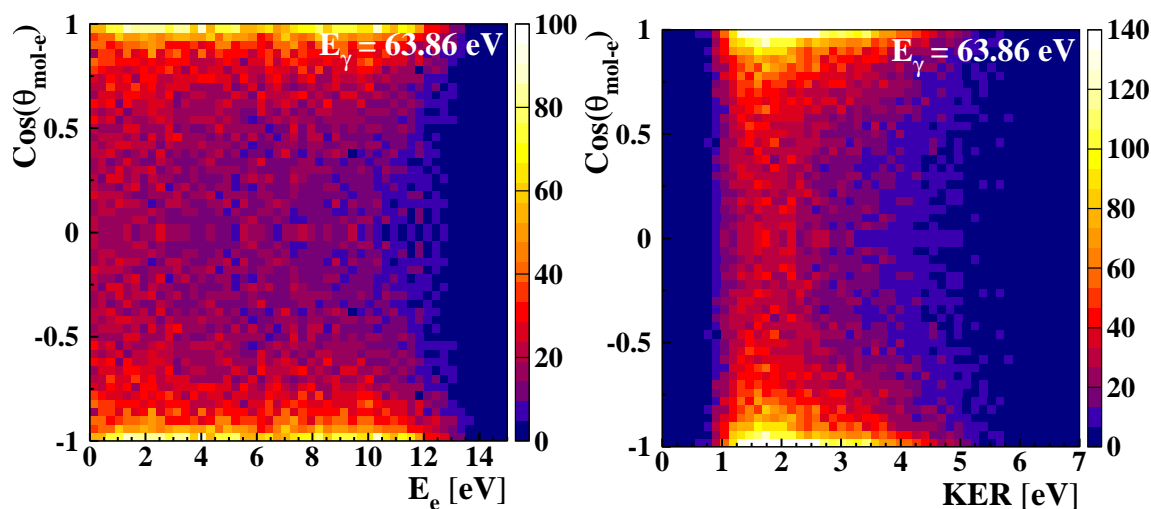


Abbildung 5.42: Cosinus des Winkels zwischen Dimerachse und Emissionsrichtung der Elektronen als Funktion der Elektronenenergie (links) und des KER (rechts).

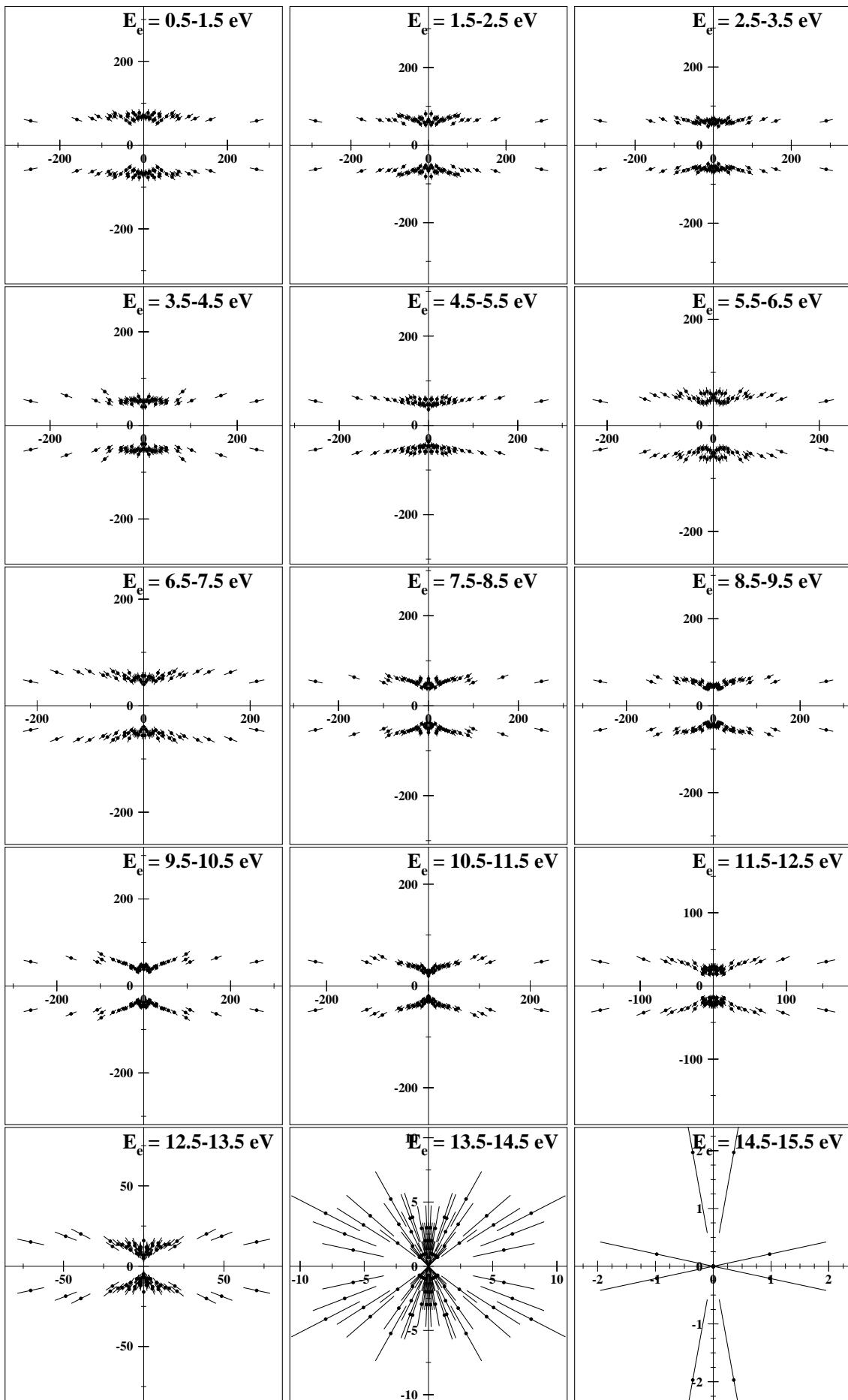


Abbildung 5.43: Verteilung des Winkels zwischen der Dimerachse und der Emissionsrichtung der Elektronen für verschiedene Bereiche der Elektronenenergie.

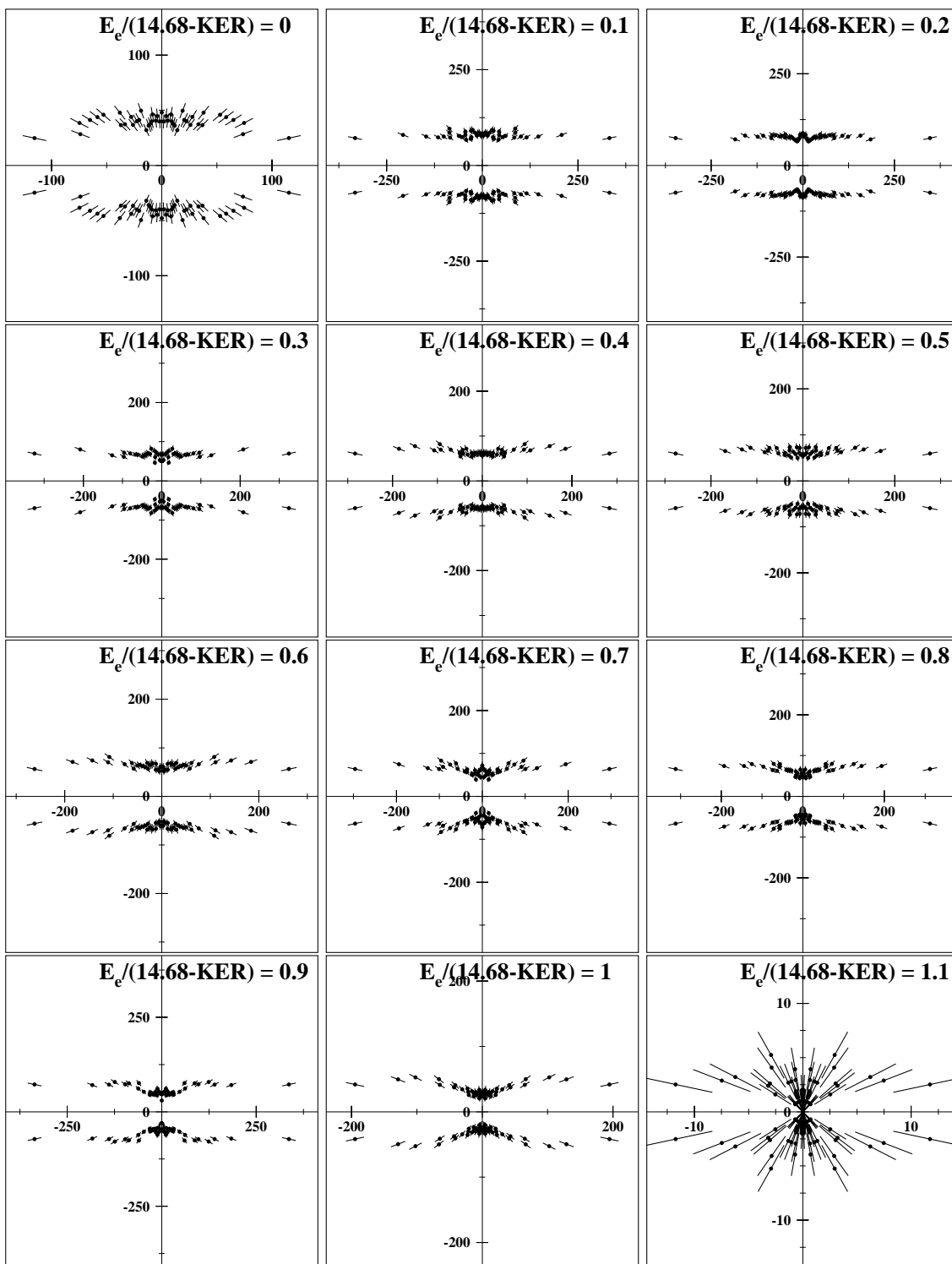


Abbildung 5.44: Verteilung des Winkels zwischen der Dimerachse und der Emissionsrichtung der Elektronen für verschiedene Werte der Größe $E_e/(E_{sum}-KER)$ ($\pm 0,05$ um den angegebenen Wert). Diese Größe stellt den Anteil der Elektronenenergie an der maximal verfügbaren Energie für beide Elektronen dar. In dieses Betrachtung fließt somit die Winkelabhängigkeit von KER und Elektronenenergie ein.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit bietet zunächst einen weiteren Beweis für die Existenz des neutralen Heliumdimers. Darüber hinaus konnten zwei verschiedene Prozesse identifiziert werden, über die die Absorption eines Photons zur Ionisation beider Atome des Dimers über sehr große Abstände führen kann. Oberhalb einer Photonenenergie von 65,4 eV konnte ein ICD Prozess beobachtet werden, der über Photoionisation mit gleichzeitiger Anregung von einem der beiden Atome realisiert wird. Bei 77,86 eV konnte ICD über elektronisch angeregte Zustände bis $n=6$ nachgewiesen werden. In der KER-Verteilung konnten zudem Strukturen gefunden werden, die auf Vibrationsanregungen im Zwischenzustand des Dimer-Ions schließen lassen. Eine vollständig quantenmechanische Rechnung von Sisourat et al. konnte dies schließlich hervorragend bestätigen. Es konnte also ein direkter Blick auf die Vibrationswellenfunktionen des Systems erlangt werden. In anderen Systemen ist dies in der Regel nicht möglich, da sich alle Zustände üblicherweise zu einer strukturlosen Verteilung überlagern. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Winkelverteilungen von ICD- und Photoelektronen in verschiedenen Bereichen des KER mitunter stark voneinander unterscheiden. Dies konnte auf die unterschiedliche Besetzung von verschiedenen Potentialkurven zurückgeführt werden.

Unterhalb der Photonenenergieschwelle zur Anregung und Ionisation eines Heliumatoms konnte ein weiterer, zweistufiger Ionisationsmechanismus gefunden werden. Hier wird zunächst durch Photoionisation ein Elektron aus

einem der beiden Atome im Dimer freigesetzt. Dieses Photoelektron kann nun am neutralen Atom gestreut werden und dabei ausreichend viel Energie übertragen, um dieses ebenfalls zu ionisieren. Es konnte gezeigt werden, dass der Prozess einer Abhängigkeit von der Polarisation der Synchrotronstrahlung unterliegt, die man für Photoionisation erwarten würde. Die Energie- und Winkelverteilungen der Elektronen konnten daher mit vorangegangenen Elektronenstoß-Experimenten verglichen werden. Die gute Übereinstimmung mit diesen Daten rechtfertigt eine anschauliche Sichtweise des Prozesses als Analogon zum klassischen Billiard-Stoß. Der Two-Step-Prozess wurde bisher zwar schon in vielen Systemen als theoretisches Modell zur Doppelionisation beschrieben, allerdings konnten die einzelnen Unterprozesse bisher nicht gesondert gemessen werden. Die großen Abstände im Heliumdimer ermöglichen erstmals eine deutliche Trennung in Photoionisation an einem Atom und Elektronenstoß ($e,2e$) am Nachbaratom. Der Two-Step-Prozess konnte außerdem dazu verwendet werden, die ungewöhnliche Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers zu experimentell zu bestätigen. Eine Analyse des gemessenen KER konnte dabei deutliche Abweichungen zu einer klassischen Theorie aufzeigen. Erst eine vollständig quantenmechanische Rechnung des Übergangs von Sisourat et al. konnte die Messdaten beschreiben.

6.2 Ausblick

Das hier vorgestellte Coltrims-Setup wurde erstmals zur Detektion von Heliumdimeren verwendet. In der Planungsphase vor der Strahlzeit war nicht bekannt, welche Energien der Photo-Fragmente zu erwarten waren. Daher wurde das Spektrometer so konzipiert, dass möglichst alle Ionen mit voller Raumwinkelakzeptanz detektiert werden konnten. Zur Beobachtung des ICD-Prozess war diese Entscheidung gut, da hier tatsächlich ein unerwartet hoher KER (bis 12 eV) auftrat. Andererseits wurden beim TS1 Prozess nur etwa 20 % der aktiven Fläche des Ionendetektors ausgeleuchtet. Dadurch wurde nicht das maximale Auflösungsvermögen erzielt, vor allem verstärkte sich hierdurch jedoch der Effekt des Effizienzlochs in der Mitte des Detektors. Eine erneute Messung des TS1 Prozesses im Heliumdimer mit einem speziell angepassten Spektrometer könnte also auch den Bereich von kleinem KER abdecken und somit Informationen über Struktur der Wellenfunktion bei großen internuklearen Abständen liefern. Des Weiteren empfiehlt sich auf der Elektronenseite des Spektrometers Verwendung einer Hex-Anode, da bei beiden hier beobachteten Ionisationsprozessen der Totzeit-Effekt eine erhebliche Rolle spielt. Idealerweise könnte das Spektrometer derart konzipiert wer-

den, dass der Rückstoßimpuls der Elektronen aufgelöst werden kann. In diesem Fall kann das zweite Elektron in allen Reaktionen rekonstruiert werden. Dadurch könnten auch Winkel-Korrelationen zwischen den zwei emittierten Elektronen aufgedeckt werden.

Bei der Betrachtung des ICD-Prozesses wäre ein Scan der Photonenenergie an der Anregungsschwelle von 65,4 eV interessant. Hier sollten die verschiedenen Vibrationsniveaus mit steigender Energie nacheinander besetzt werden. Bei einem entsprechenden Auflösungsvermögen der Photonenenergie sollte dies zu unterschiedlichen KER-Verteilungen führen. Außerdem sollten Effekte des Rückstoßimpulses vom Photoelektron an der Schwelle verschwinden, da dieses hier nur eine sehr geringe Energie hat.

Im hier vorgestellten Experiment wurde Synchrotronstrahlung zur Untersuchung des Heliumdimers verwendet. Ebenso wäre jedoch auch der Einsatz eines Lasers zur Ionisation der Dimere denkbar. Da mit aktuellen Lasersystemen extreme Intensitäten erreicht werden können, ist eine gleichzeitige Ionisation beider Atome des Dimers mit einem Laserpuls vorstellbar. Mit einer Messung des KER aus diesen Reaktionen wäre eine Rekonstruktion der Grundzustandswellenfunktion sehr gut möglich.

Interessant wäre zudem ein Coltrims-Experiment mit Heliumtrimeren. Diese können mit der hier vorgestellten Clusterquelle gezielt maximiert werden. Im Helium-Trimer wurden neben einem fest gebundenen Grundzustand s.g. Efimov-Zustände vorhergesagt [Efi1970]. Dabei tritt eine Bindung zwischen drei Teilchen auf, die nur durch die Quantenmechanik erklärt werden kann und kein klassisches Analogon besitzt. Durch diese Zustände können Bindungen in den unterschiedlichsten Gebieten der Physik erklärt werden. In Li-Trimeren konnte der Efimov-Zustand bereits indirekt beobachtet werden [Pol2009]. Die COLTRIMS Spektroskopie könnte jedoch einen direkten Nachweis von weiteren Zuständen im Heliumtrimer liefern.

A. Potentialkurven

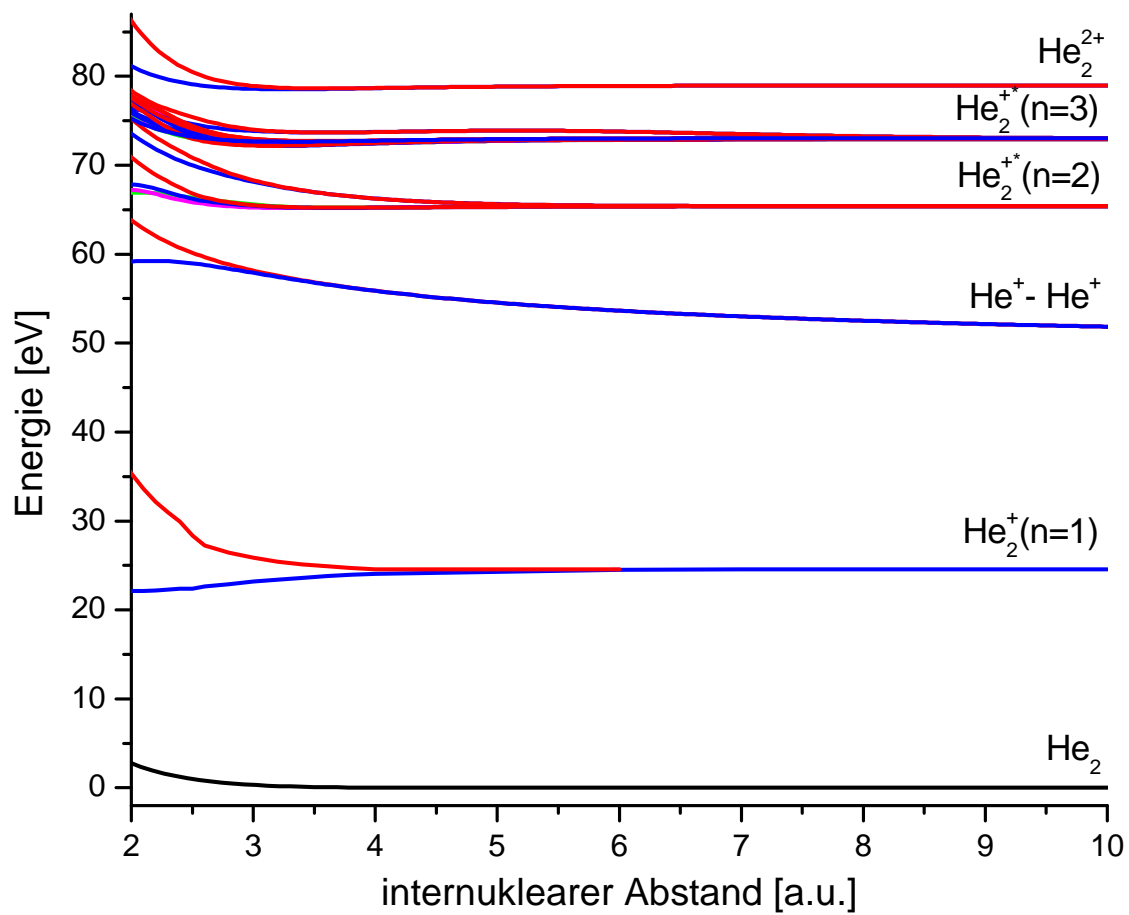


Abbildung A.1: Übersicht der Potentialkurven des Heliumdimers vom Grundzustand (He_2) bis zur Doppelionisation (aus [Tan1995, Met1991, Met1992, Sisourat]).

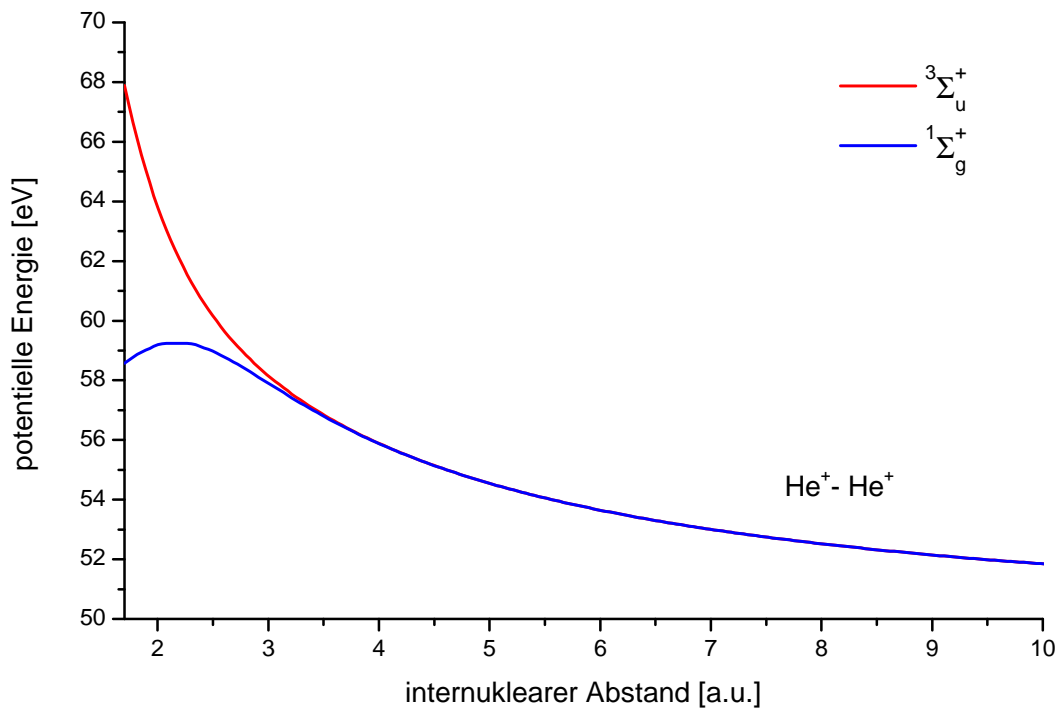


Abbildung A.2: Im $\text{He}^+ - \text{He}^+$ System existieren zwei verschiedene, repulsive Potentialkurven [Sisourat]. Abhängig von der Ausrichtung des Spins der beiden Elektronen unterscheiden sich die beiden Kurven jedoch lediglich im Bereich kleiner internuklearer Abstände. Für Abstände größer etwa 3 a.u. können beide Kurven gut durch das $1/R$ Potential zweier Ladungen im Coulomb Feld angenähert werden. Die potentielle Energie im Dissoziationslimit entspricht der zweifachen Ionisationsenergie des Heliumatoms (49,174 eV).

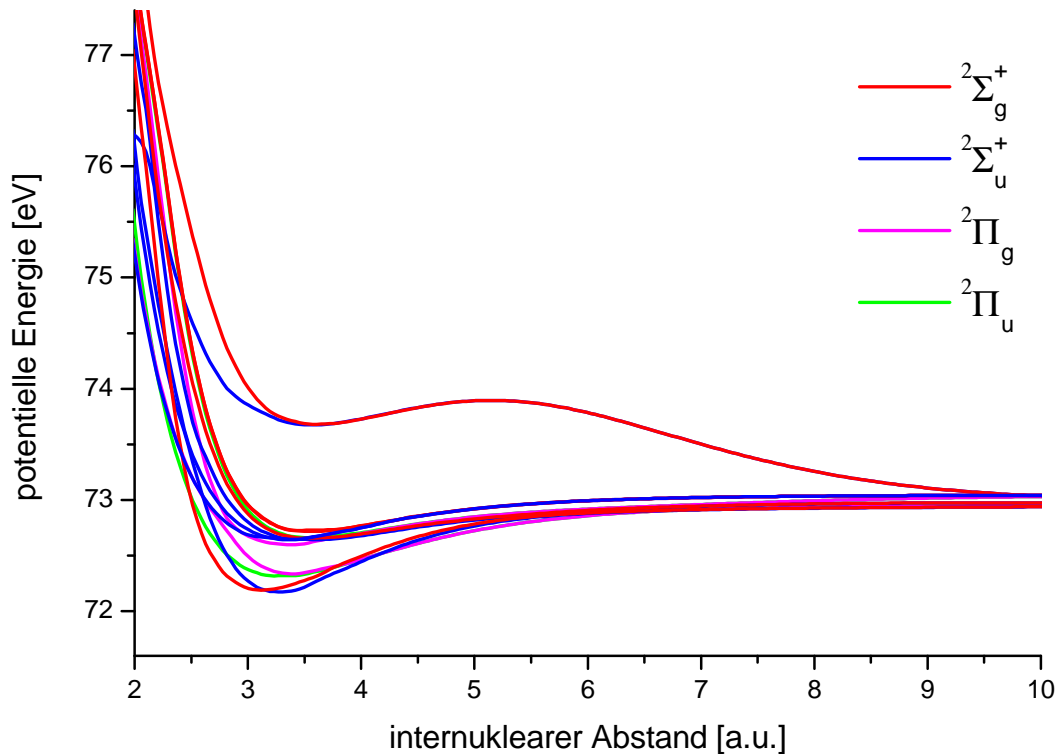


Abbildung A.3: Potentialkurven des He_2^+ mit einer Anregung in $n=3$ Zustände [Sisourat].

ν	${}^2\Sigma_g^+ : 2p_z, 2s$	${}^2\Sigma_u^+ : 2p_z, 2s$	${}^2\Pi_g : 2p_{x,y}$	${}^2\Pi_u : 2p_{x,y}$
Franck-Condon Faktor				
0	$7,35 \cdot 10^{-05}$	$3,00 \cdot 10^{-05}$	$5,46 \cdot 10^{-06}$	$1,73 \cdot 10^{-05}$
1	$3,91 \cdot 10^{-04}$	$2,14 \cdot 10^{-04}$	$5,79 \cdot 10^{-05}$	$1,47 \cdot 10^{-04}$
2	$1,58 \cdot 10^{-03}$	$9,53 \cdot 10^{-04}$	$3,41 \cdot 10^{-04}$	$7,30 \cdot 10^{-04}$
3	$4,68 \cdot 10^{-03}$	$2,98 \cdot 10^{-03}$	$1,43 \cdot 10^{-03}$	$2,62 \cdot 10^{-03}$
4	$6,93 \cdot 10^{-03}$	$5,80 \cdot 10^{-03}$	$4,85 \cdot 10^{-03}$	$8,05 \cdot 10^{-03}$
5	$3,59 \cdot 10^{-02}$	$2,47 \cdot 10^{-02}$	$1,39 \cdot 10^{-02}$	$2,20 \cdot 10^{-02}$
6	$2,54 \cdot 10^{-02}$	$1,75 \cdot 10^{-02}$	$3,49 \cdot 10^{-02}$	$5,74 \cdot 10^{-02}$
7	$3,26 \cdot 10^{-02}$	$1,15 \cdot 10^{-01}$	$9,39 \cdot 10^{-02}$	$1,87 \cdot 10^{-01}$
8	$2,79 \cdot 10^{-01}$	$2,39 \cdot 10^{-01}$	$4,18 \cdot 10^{-01}$	-
Lebensdauer [fs]				
0	30,60593031	33,49227844	34,08787710	22,00688848
1	37,39732066	36,44271923	38,24635127	27,15296280
2	51,88973062	49,00525844	47,42964324	39,26781252
3	81,07404174	69,58993033	66,05888683	61,21687334
4	147,0994874	113,7673056	111,1578784	127,4368023
5	377,1974549	261,0502069	251,7202759	387,0455379
6	1420,626374	957,0223153	839,3174054	1811,445482
7	1975,949058	2635,944053	4653,771241	15575,49194
8	32773,33027	17692,62606	53956,42233	-
Energieeigenwert [a.u.]				
0	2,399853736	2,399087296	2,398243272	2,399173757
1	2,401483126	2,400986790	2,400270325	2,401088426
2	2,402734635	2,402323786	2,401872055	2,402518158
3	2,403552439	2,403290716	2,403035163	2,403479345
4	2,404035889	2,403894569	2,403786500	2,404035609
5	2,404275193	2,404208674	2,404191892	2,404304482
6	2,404393673	2,404371869	2,404364757	2,404402292
7	2,404424495	2,404413311	2,404418439	2,404425473
8	2,404425114	2,404426536	2,404426970	-
Dissoziationslimit 2,40442708				

Tabelle A.1: Franck-Condon-Faktoren, Lebensdauern und Energieeigenwerte der einzelnen Vibrationszustände des He_2^{+*} ($n=2$) für den ICD-Prozess [Sisourat]

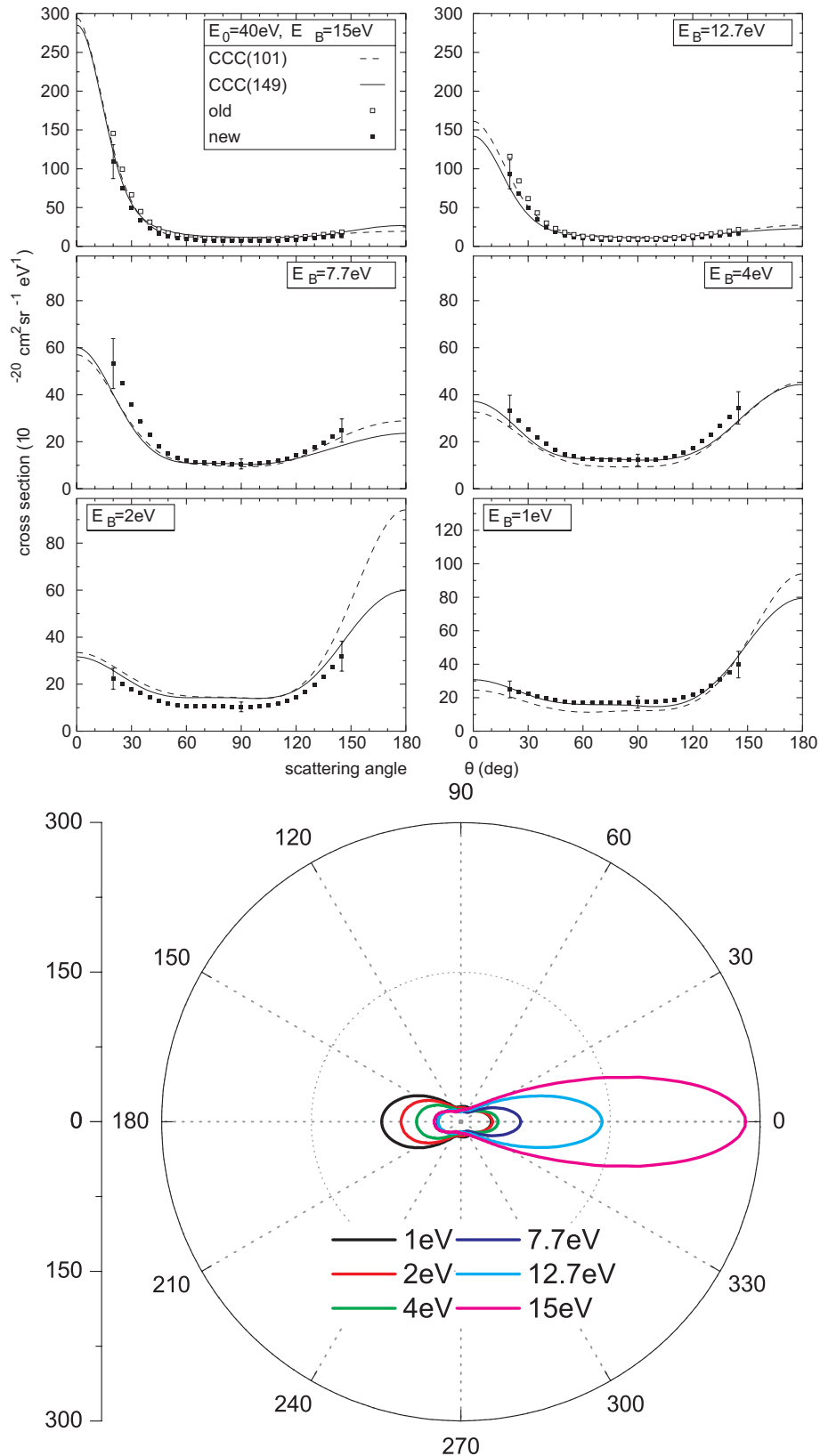


Abbildung A.4: CCC-Rechnung des Stoßes eines 40 eV Elektrons mit einem Heliumatom [Bra2003]. Hier ist die Verteilung des Winkels zwischen Elektronenstrahl und der Emissionsrichtung der Sekundärelektronen für verschiedene Sekundärelektronenenergien dargestellt (siehe Legende). Niederenergetische Sekundärelektronen werden vermehrt entgegen der Einschussrichtung emittiert (180°), während die höherenergetischen Elektronen hauptsächlich in Strahlrichtung (0°) gerichtet sind. Die untere Abbildung zeigt die gleichen Daten in polarer Darstellung.

B. Weitere Spektren

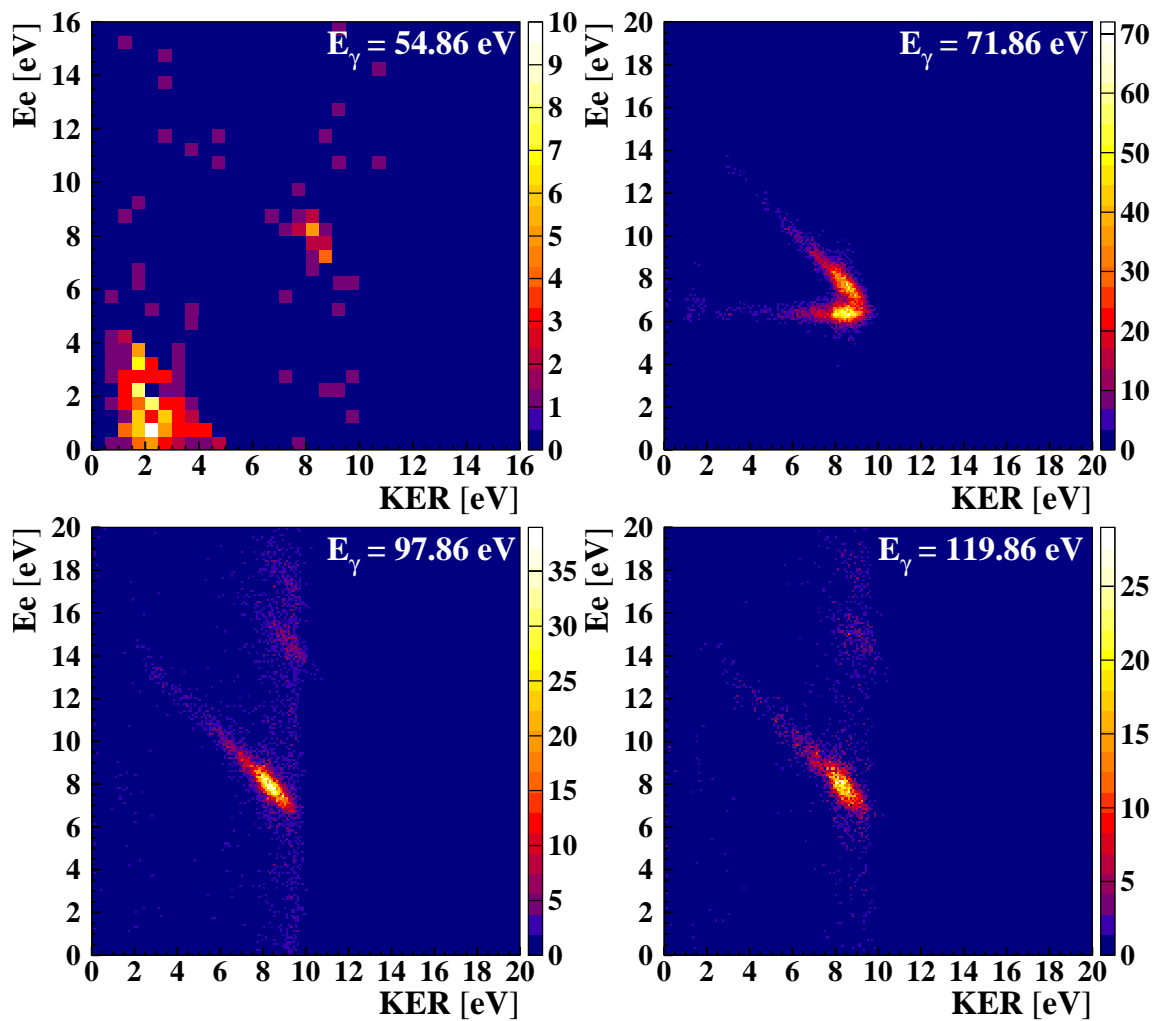


Abbildung B.1: Korrelationsdiagramme für weitere Photonenenergien bei 54,86, 71,86, 97,86 und 119,86 eV

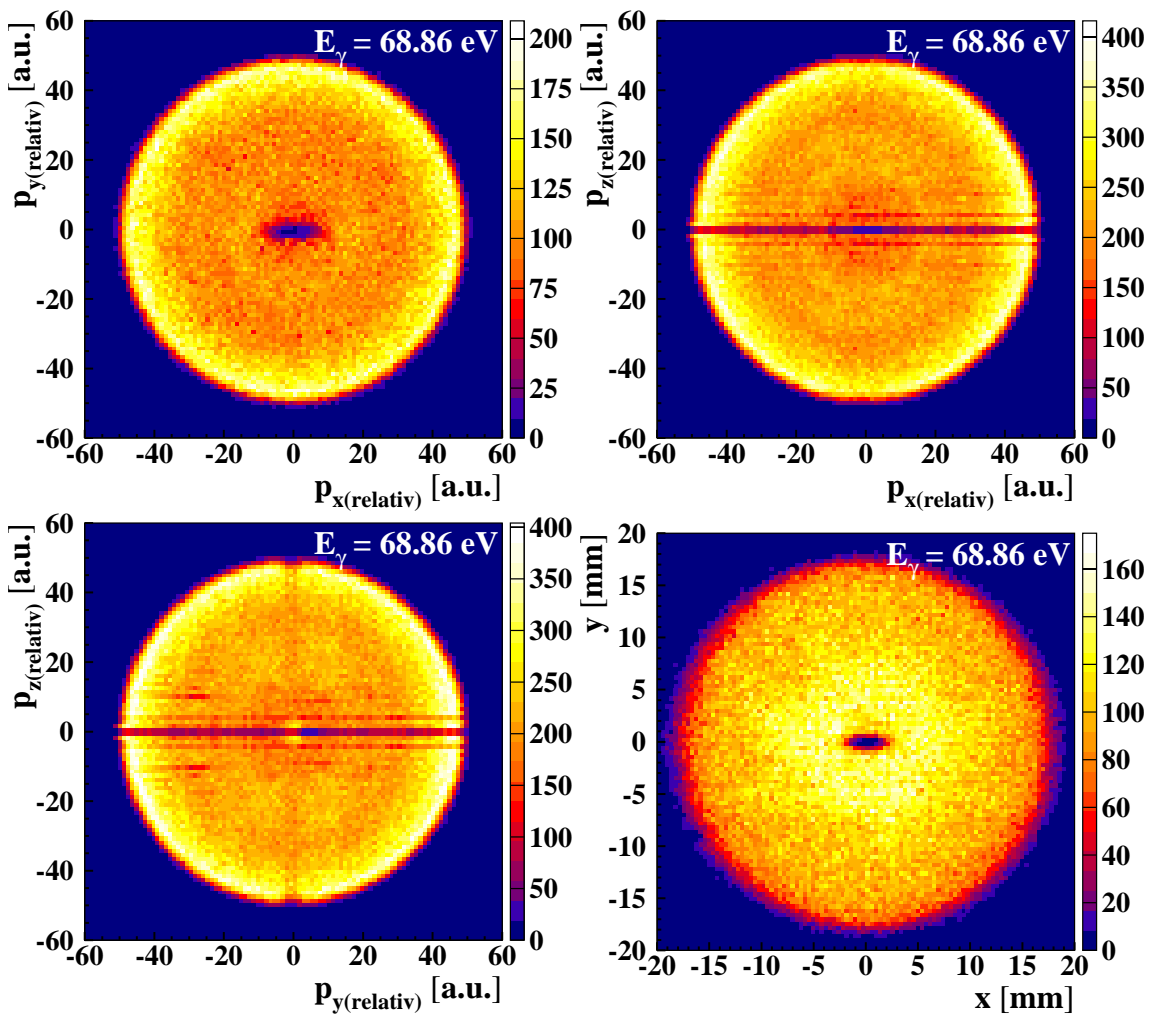


Abbildung B.2: Projektionen der Ionen-Impulskugel auf die drei Ebenen der Relativimpuls-Komponenten. Unten rechts ist zudem das Ortsbild auf dem Detektor dargestellt.

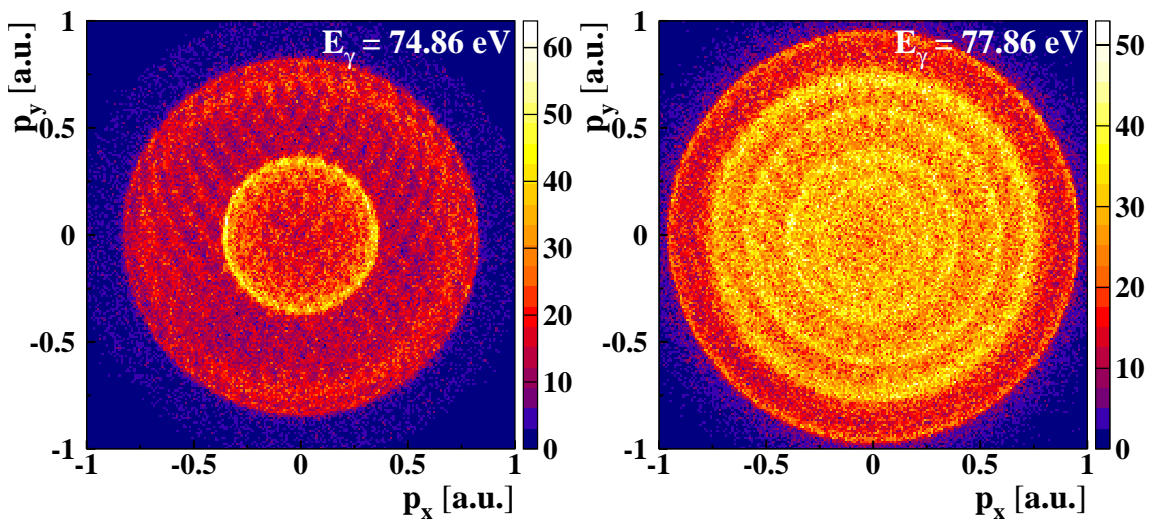


Abbildung B.3: Projektion der Elektronen-Impulskugel auf die x - y Ebene bei 74,86 und 77,86 eV Photonenenergie

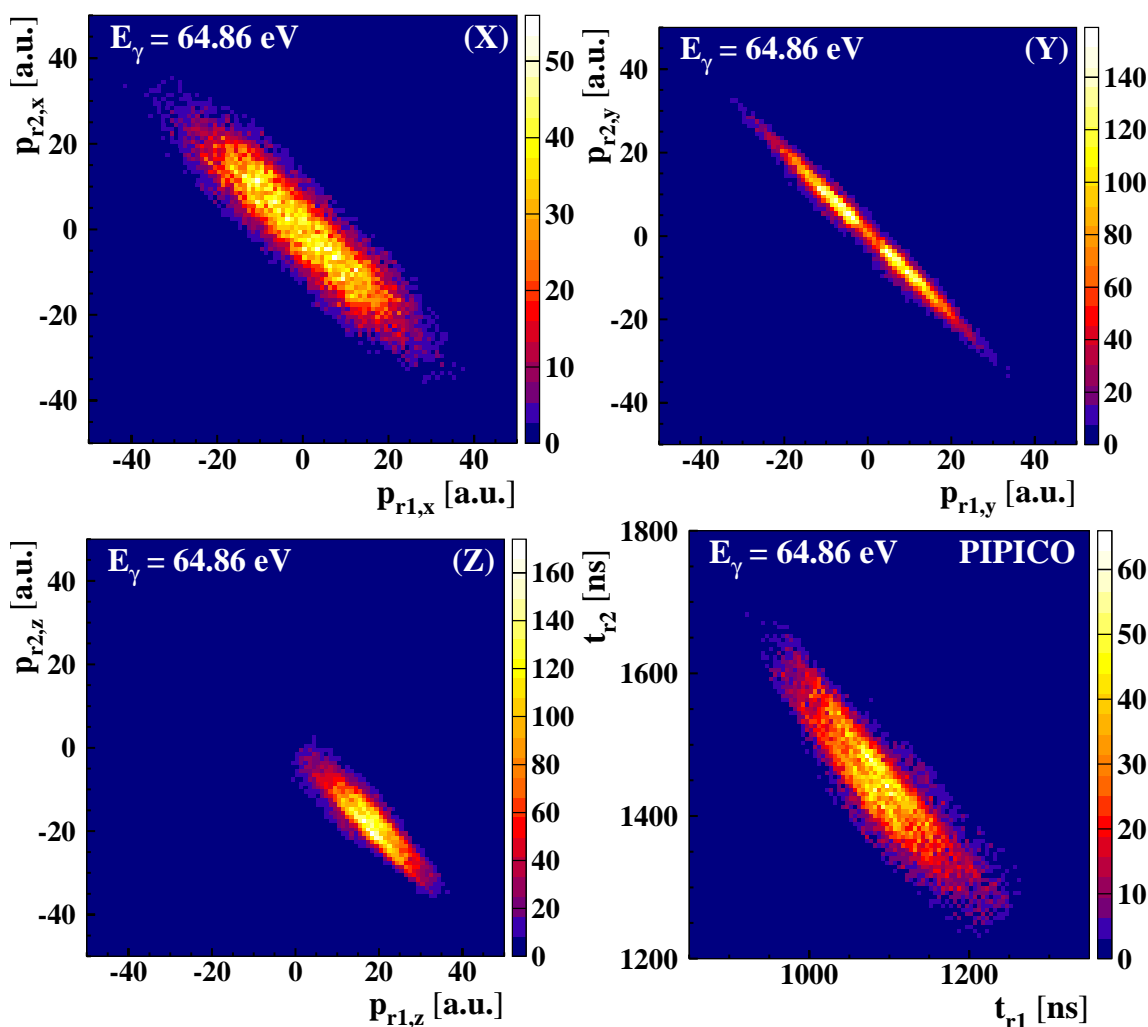


Abbildung B.4: Impulskomponenten im Laborsystem von zwei koinzident detektierten Ionen bei $E_\gamma = 64,86$ eV. Unten rechts ist zudem das PIPICO-Spektrum dargestellt

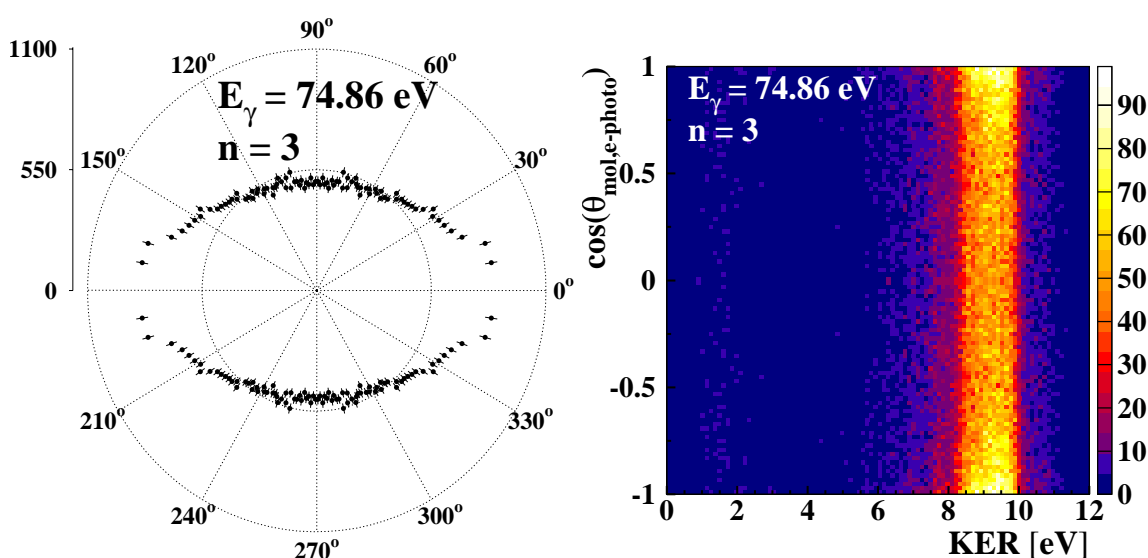


Abbildung B.5: Links: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photoelektrons und Dimerachse für den $n=3$ Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist die Abhängigkeit dieser Verteilung vom KER dargestellt.

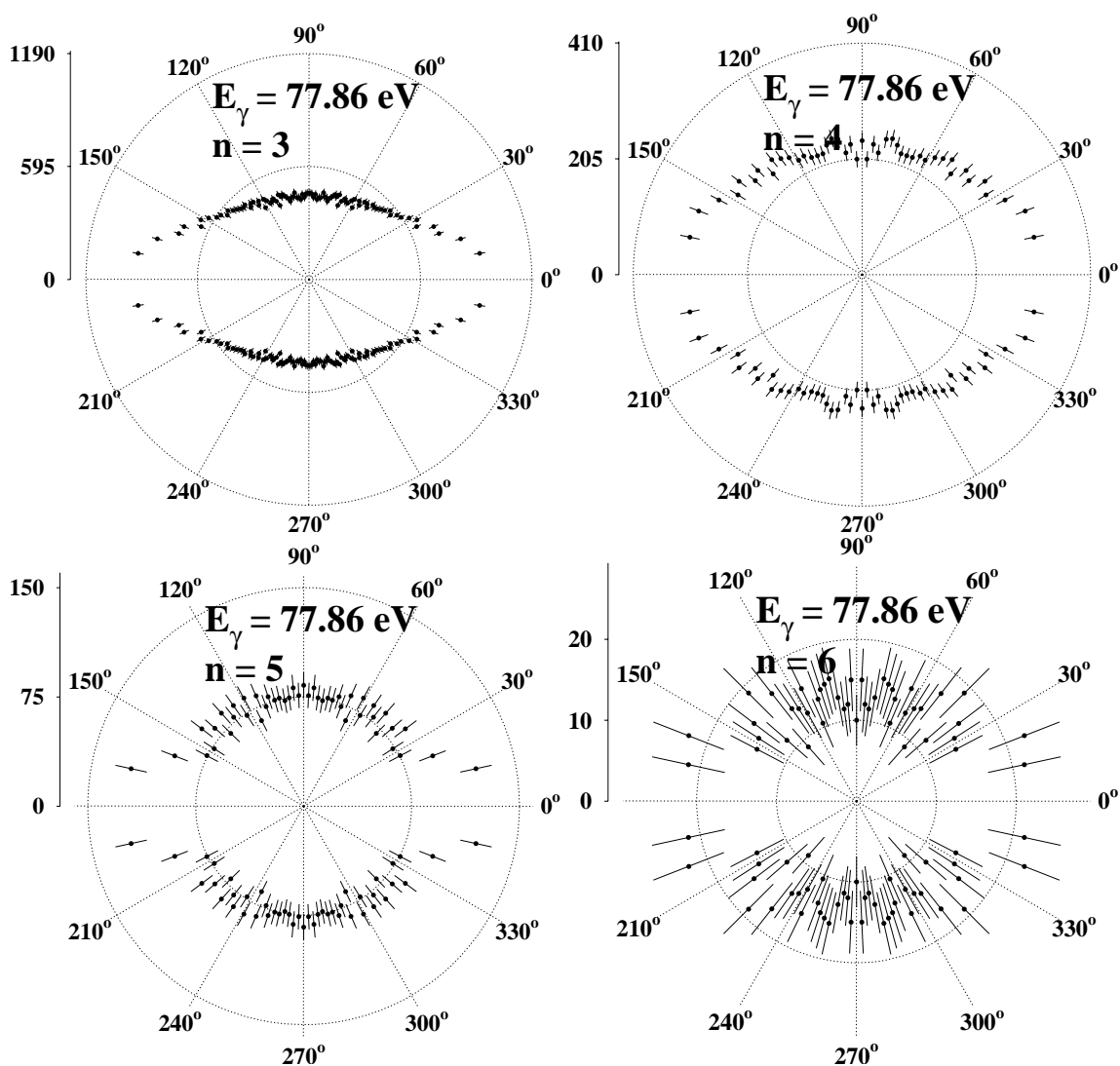


Abbildung B.6: Links: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photoelektrons und Dimerachse für den $n=3,4,5$ und 6 Zustand bei $77,86 \text{ eV}$ Photonenenergie (integriert über den gesamten KER).

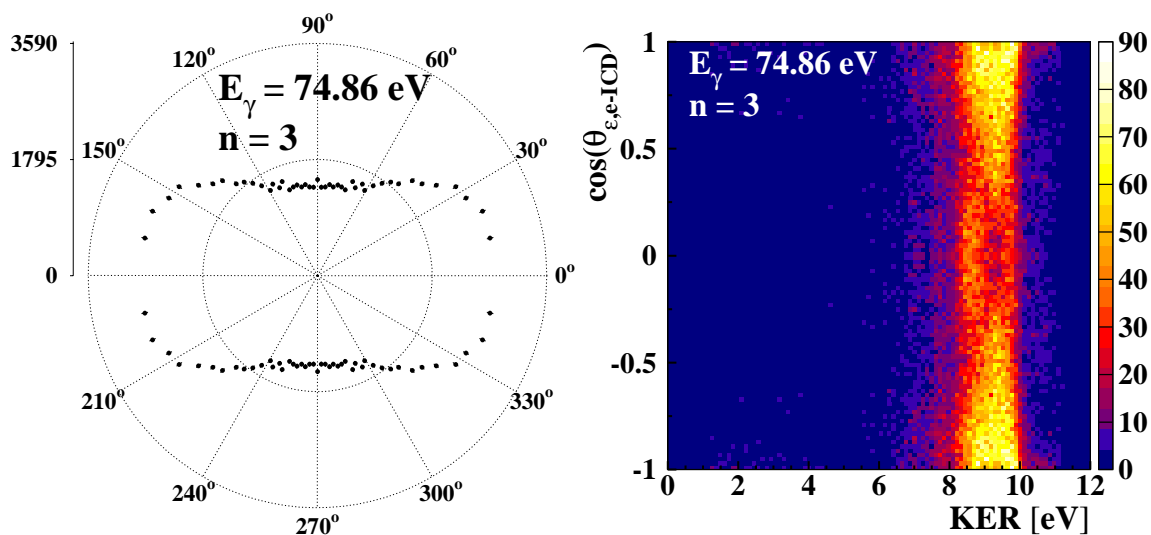


Abbildung B.7: Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und ICD-Elektron für den $n=3$ Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist zudem die Abhängigkeit der Verteilung vom KER dargestellt.

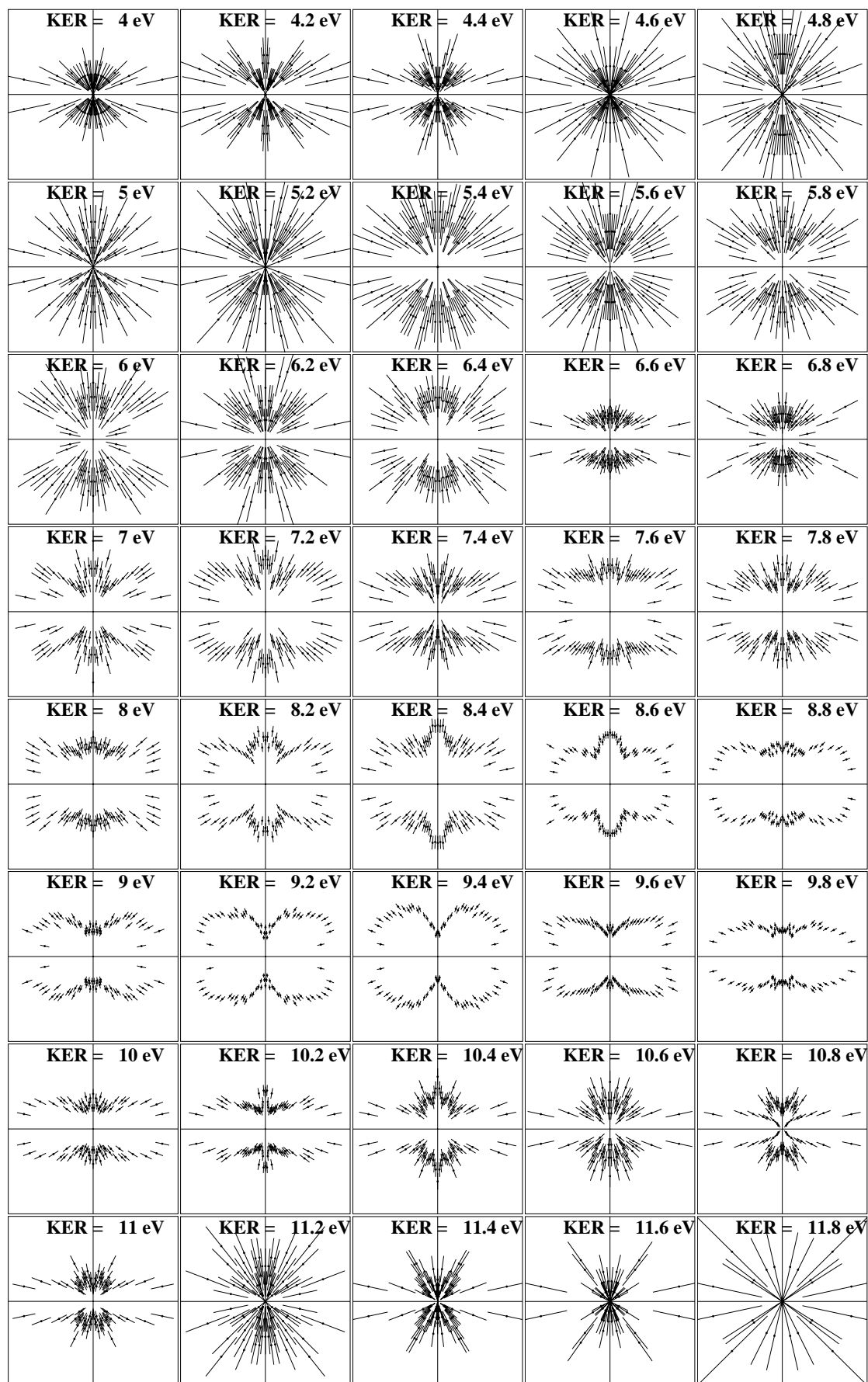


Abbildung B.8: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) für den $n=3$ Zustand bei 74,86 eV Photonenenergie und für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert und integriert über alle Orientierungen des Polarisationsvektors).

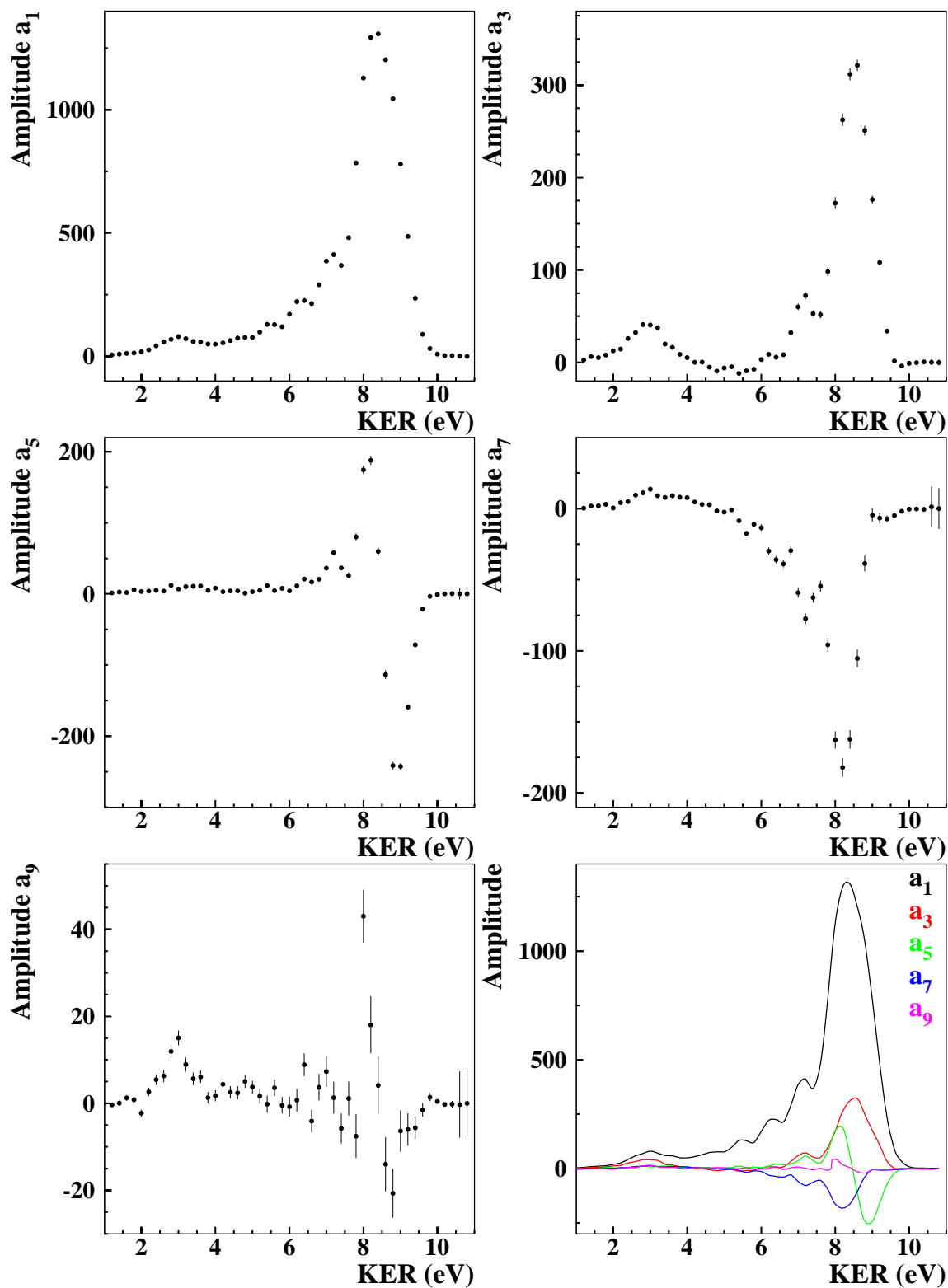


Abbildung B.9: Die Verteilung des Winkels zwischen ICD-Elektron und Dimerachse wurde durch zugeordnete Legendre Polynome angefitet. Die Amplituden des Fits sind hier als Funktion des KER dargestellt.

C. Spezielle experimentelle Probleme

C.1 Effizienzloch auf dem Ionendetektor

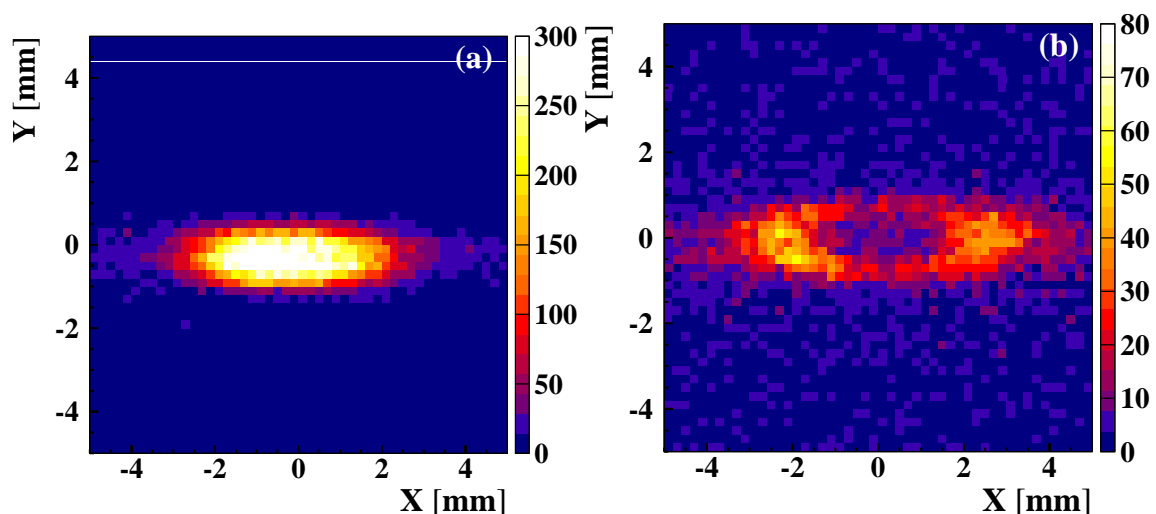


Abbildung C.1: Gemessene Ionen im Zentrum des Detektors zu Beginn (a) und am Ende der Strahlzeit (b). Durch den intensiven Ionenbeschuss ist das MCP in diesem Bereich unempfindlich geworden. Die Messzeit betrug für beide Spektren etwa 3 Stunden, durch die abgeschwächte Nachweiseffizienz wurden jedoch sehr viel weniger Ereignisse in (b) detektiert.

Durch die Kreuzung von Synchrotronstrahlung und Gasjet wurde nur in wenigen Fällen der Aufbruch eines Dimers entsprechend Gleichung 1.1 herbeigeführt. Der dominante Prozess geht jedoch auf Photoionisation von Helium-Monomeren zurück.



Bei diesen Reaktionen nimmt das entstehende Ion lediglich den Rückstoßimpuls des Elektrons an kinetischer Energie auf. Diese niederenergetischen Ionen erfahren also fast nur durch die Beschleunigungsspannung des Spektrometers einen Impuls in Flugzeitrichtung. Das hat zur Folge, dass alle diese Ereignisse im Zentrum des Detektors in einem kleinen Bereich konzentriert werden. Durch diese hohe lokale Ionenrate wurden die MCPs des Ionendetektors während der Messung in diesem Bereich beschädigt. Abb. C.1 zeigt einen Ausschnitt des Ortsbildes des Ionendetektors zu Beginn (C.1a) und am Ende (C.1b) der Strahlzeit. Es ist deutlich zu sehen, dass der Bereich um den Ortsnullpunkt auf dem MCP unempfindlich geworden ist. Dadurch konnten keine Dimeraufbrüche erfasst werden dessen Aufbruchsenergie zu gering war, um über den kritischen Radius auf dem Detektor hinaus zu gelangen. Außerdem können keine Reaktionen erfasst werden, bei denen die beiden Ionen parallel zur Flugzeitrichtung emittiert werden. Um die Auswirkungen des Effizienzlochs abzuschätzen können die Messdaten nicht direkt verwendet werden, da die physikalische Verteilung der Ionen unbekannt ist. Es kann jedoch eine isotrope Verteilung aus Zufallsereignissen simuliert werden, die auf einen Detektor abgebildet wird. In diesem Fall sind also sowohl die ursprüngliche Verteilung der Ionen, als auch die „gemessene“ Verteilung bekannt. Der Detektor wurde nun mit einem künstlichen Effizienzloch in der Form aus Abb. C.1 versehen. Vergleicht man nun die eingehende Verteilung mit der ausgehenden Verteilung so ergibt sich ein Überblick, in welchen Bereichen der Effizienzverlust sichtbar wird. Abb. C.2 zeigt das Verhältnis beider Verteilungen als Funktion des KER und der Größe p_z/p .

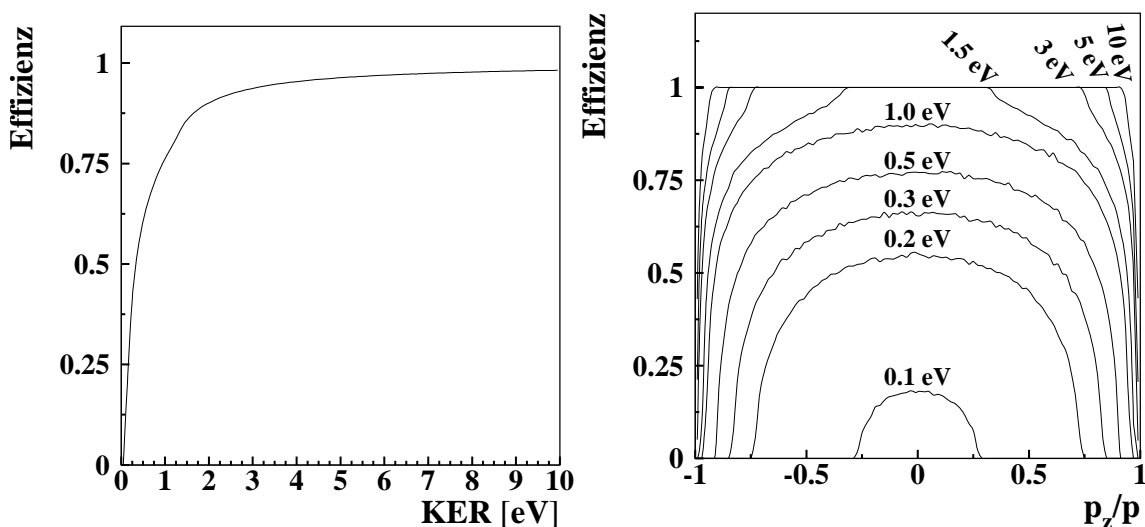


Abbildung C.2: Auswirkungen einer inaktiven Fläche auf dem MCP. Hier wurde ein isotrope Impulsverteilung von zwei Ionen simuliert, die in einer Coulomb-Explosion auseinander driften. Das Verhältnis aus der beeinträchtigten Verteilung und der eingehenden Verteilung ist hier als Funktion des KER dargestellt (links). Im rechten Spektrum ist außerdem diese Effizienz außerdem als Funktion von $\cos\theta = p_z/p$ im Laborsystem aufgetragen.

Es wird ersichtlich, dass insbesondere bei kleinem KER und einer Emission der Ionen parallel zur Polarisationsrichtung (Z-Achse) die Nachweiseffizienz deutlich eingeschränkt ist. Erst oberhalb eines kritischen Winkels $\theta_{kritisch}$ zwischen Dimerachse und Polarisation können alle Ionen ohne Verluste detektiert werden. In Abb. C.3 ist dieser Winkel und $\cos(\theta_{kritisch})=p_z/p$ als Funktion des KER aufgetragen.

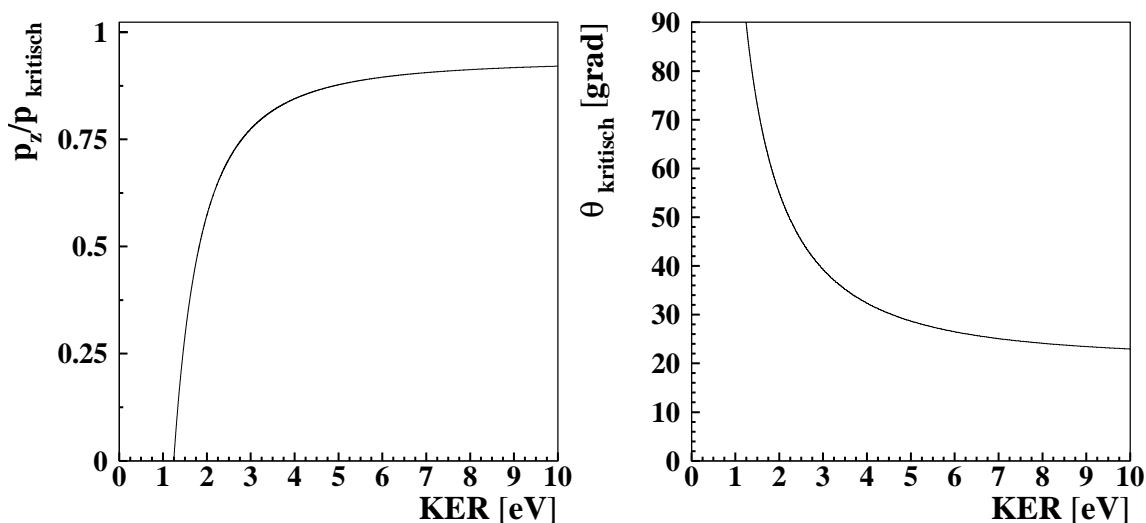


Abbildung C.3: Simulation des Winkels $\theta_{kritisch}$ und $\cos(\theta_{kritisch})=p_z/p$. Der Bereich oberhalb dieses Winkels ist nicht von der eingeschränkten Nachweiseffizienz des MCP betroffen.

Winkelverteilungen im Molekülfesten System werden jedoch nicht beeinflusst, da der Effizienzverlust hier unabhängig von einer bestimmten Richtung auftritt.

C.2 Multihit-Problematik

Mit der verwendeten Coltrims Technik können theoretisch alle geladenen Reaktionsfragmente koinzident gemessen werden. Aus den Reaktionen, die in dieser Arbeit betrachtet wurden, entstanden zwei Elektronen und zwei Helium-Ionen. Allerdings konnten nur bei wenigen Ereignissen alle vier Reaktionsfragmente detektiert werden, was verschiedenen Ursachen hat, die im folgenden Abschnitt erklärt werden sollen. Zum einen wurden im Spektrometer drei Gitter verbaut, die jeweils etwa 20 % der passierenden Teilchen absorbieren. Außerdem stellt die aktive Fläche eines MCP nur etwa 50 % der Gesamtfläche dar [Roe2009]. Für ein einzelnes Ion, ergibt sich daher eine Nachweiseffizienz von etwa 40 %. Da die Elektronen auf dem Weg zum Detektor ein weiteres Gitter passieren müssen, liegt ihre Nachweiseffizienz nur bei etwa 32 %. Um mehrere Teilchen in Koinzidenz zu messen multiplizieren sich die einzelnen Nachweiseffizienzen der Teilchen. Der Aufbruch eines Heliumdimers kann bereits anhand der Coulomb-Explosion der beiden

Ionen eindeutig identifiziert werden. Für die meisten Betrachtungen ist daher die Detektion von zwei Ionen und einem Elektron (ICD- oder Photoelektron) ausreichend. Von diesen Ereignissen können etwa 10 % der Reaktion die Detektoren erreichen. Die Wahrscheinlichkeit, dass alle vier Fragmente der Reaktion auf die Detektoren auftreffen¹ liegt dagegen bei nur etwa 1,6 % . Die tatsächliche Nachweiseffizienzen sind allerdings noch geringer, da die Detektoren einer Totzeitbeschränkung unterliegen. D.h. es kann typischerweise 10-20 ns nach dem Auftreffen eines Teilchens auf dem MCP kein weiteres Teilchen detektiert werden [Roe2009]. Für die Messung der Ionen ist dieser Effekt vernachlässigbar, da die Flugzeitverteilung breit ist (hier etwa 1 μ s). In der Regel treffen die Ionen also mit einem zeitlichen Abstand auf dem Detektor ein, der weit über der Totzeit liegt. Die Flugzeitverteilung der Elektronen ist dagegen bei diesem Experiment kleiner als 20 ns, was einen erheblichen Totzeiteffekt zur Folge hat. Ursache dieses Effekts ist, dass die Breite eines typischen Pulses etwa 10 ns beträgt. Durch die Analyse der Pulse mit einem Constant-Fraction-Discriminator (CFD) kann jedoch die Flugzeit auf etwa 1 ns genau bestimmt werden. Trifft allerdings innerhalb der Pulsbreite ein zweites Teilchen auf den Detektor, so verschmelzen beide Pulse so dass eine Unterscheidung in zwei Teilchen nicht mehr möglich ist. Derartige Ereignisse können dennoch rekonstruiert werden, wenn die Teilchen an verschiedenen Orten auf dem Detektor auftreffen.

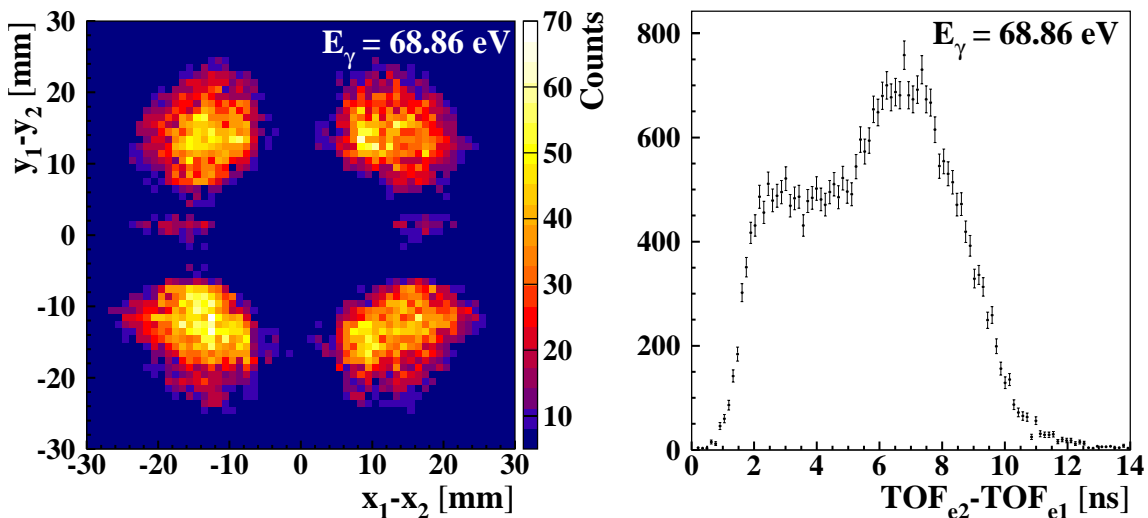


Abbildung C.4: Gemessene Verteilungen der Abstände auf dem Detektor (links) und zeitlichen Abstände zwischen ICD- und Photoelektronen bei Doppelhit-Ereignissen. Hier wird deutlich, dass beide Teilchen nur detektiert werden, wenn sie räumlich und zeitlich genügend Abstand voneinander haben.

Wenn sich die Auftrefforte der beiden Teilchen in X- und Y-Richtung genügend voneinander unterscheiden, ist der Abstand der Pulse auf den Anodendräh-

¹diese Werte geben nur die Wahrscheinlichkeit der Teilchen an, die aktive Fläche des MCP zu erreichen. Die Nachweisbarkeit ist jedoch noch von anderen Faktoren abhängig.

ten groß genug, um beide Hits zu unterscheiden. In diesem Fall können beide Teilchen gemessen werden. Wenn allerdings auch der Abstand der beiden Auftrefforte in einer Richtung (X- oder Y-Layer) einen bestimmten Wert unterschreitet, kann das zweite Teilchen nicht mehr detektiert werden. Für eine Quadratische Anode ergibt sich ein typisches Totzeitkreuz um den Auftreffort des ersten Teilchens. D.h. ein Bereich in dem kein zweites Teilchen gemessen werden kann. Abb. C.4 zeigt im Experiment gemessene Abstände von zwei Elektronen in X- und Y-Richtung. Hier ist deutlich das angesprochene Totzeitkreuz in beiden Richtungen zu sehen. Zwei Elektronen wurden nur detektiert, wenn ihr Abstand in X- und Y-Richtung größer als etwa 12 mm war. Im Experiment wurden Elektronen mit zwei verschiedenen Energien gemessen. Zum einen Photoelektronen mit 3,46 eV sowie ICD-Elektronen mit einer mittleren Energie von etwa 8 eV. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Flugzeiten der Teilchen im Spektrometer sowie verschiedene Auftrefforte auf dem Detektor. Es ist daher schwierig abzuschätzen, wie viele Elektronen durch den Totzeiteffekt verloren gehen, da diese nicht gemessen wurden und somit nicht analysiert werden können. Es ist jedoch möglich, einen künstlichen Totzeiteffekt auf die Daten zu simulieren, bei denen nur ein Elektron gemessen wurde. Dazu wird jedem gemessenen Photoelektron zufällig ein ICD-Elektron aus dem selben Datensatz zugeordnet. Aus diesen gewürfelten Koinzidenzen kann nun eine Verteilung der räumlichen Abstände auf dem Detektor sowie die Verteilung der zeitlichen Abstände ΔTOF gewonnen werden².

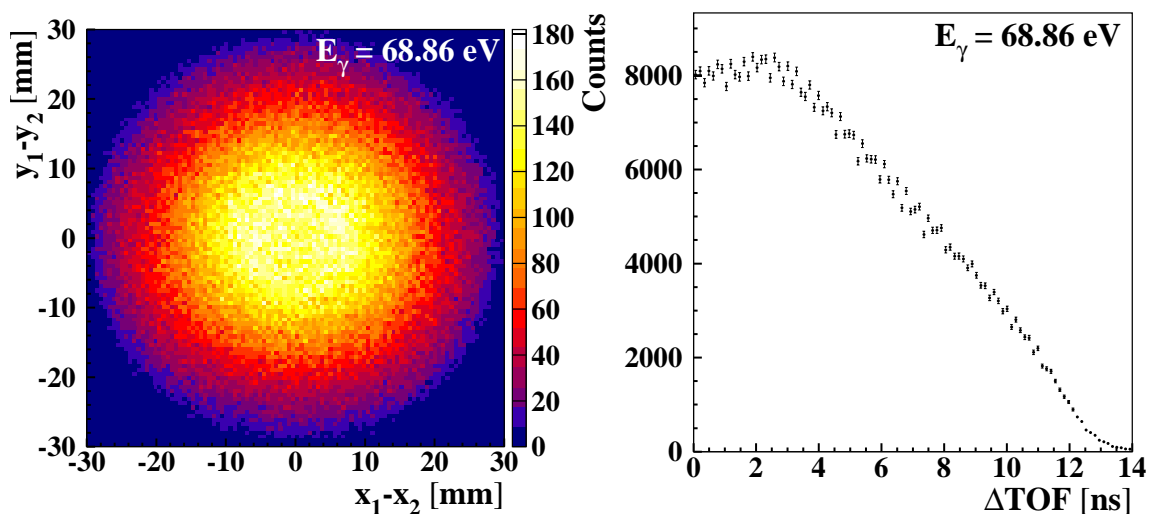


Abbildung C.5: Simulation der Verteilungen des räumlichen Abstands (links) und zeitlichen Abstands (rechts) von ICD- und Photoelektron bei 68,86 eV Photonenenergie. Hier wurden aus einzeln nachgewiesenen Elektronen zufällige Paire von ICD- und Photoelektronen gebildet.

²Diese Verteilungen sind allerdings nur richtig, wenn die Annahme gemacht wird, dass ICD- und Photoelektron vollkommen unabhängig voneinander emittiert werden.

Abb. C.5 zeigt, dass die beiden Elektronen fast immer innerhalb der kritischen Zeit von $\Delta TOF < 10$ ns auf den Detektor treffen. Legt man auf diese Verteilungen nun ein Totzeitkreuz in einer Form, die in Abb. C.4 gemessen wurde, so kann das Verhältnis zwischen nachweisbaren und nicht-nachweisbaren Elektronen abgeschätzt werden. Für den ICD-Prozess bei 68,86 eV müssten nach diese Simulation etwa 65 % der zweiten Elektronen nicht messbar sein. Hieraus folgt ein Verhältnis von Vier-Teilchen-Nachweisen (Doppel-Hit) zu Drei-Teilchen-Nachweisen (Einfach-Hit) von 5,6 %. Im Experiment konnte ein Verhältnis von etwa 5,2 % gemessen werden, wodurch die Simulation bestätigt wird.

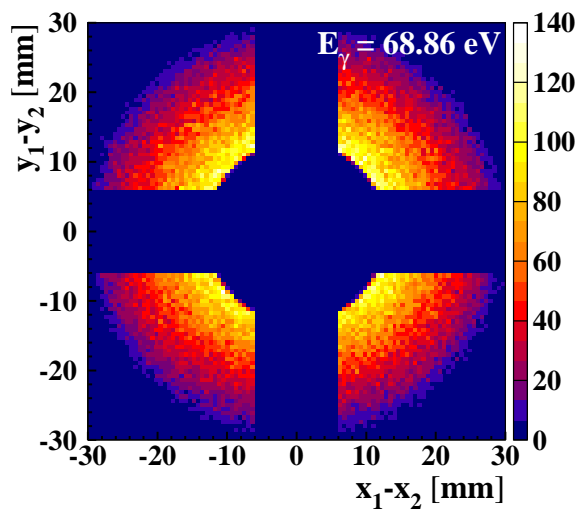


Abbildung C.6: Auf die ungestörte Abstandsverteilung (Abb. C.5) wurde eine Totzeit simuliert, um den den Effekt abzuschätzen. Das Verhältnis zwischen Ereignissen, die nicht von der Totzeit betroffen sind (hier dargestellt) und Ereignissen die in der Totzeit untergehen beträgt 0,37.

Der Totzeiteffekt betrifft jedoch nicht nur die Doppel-Hit-Ereignisse, er kann auch Auswirkungen auf die Winkelverteilungen der Elektronen im Laborsystem bewirken. Bei den Einfach-Hits müssen zwei Fälle unterschieden werden. Bei etwa 68 % der Ereignisse erreicht kein zweites Elektron den Detektor, da dieses auf die Gitter oder die inaktive Fläche des MCP trifft. Das einzelne, detektierte Elektron wird dann mit einer Effizienz nachgewiesen, die unabhängig von seiner Emissionsrichtung ist. Bei den verbleibenden 32 % der Reaktionen erreichen allerdings beide Elektronen den Detektor. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, können jedoch nur etwa 35 % dieser Doppel-Hits vollständig detektiert werden. In den übrigen Fällen ist es entscheidend, welches Elektron den Detektor zuerst erreicht. Die Flugzeit der Elektronen hängt nicht nur von ihrer Energie, sondern auch von ihrer Emissionsrichtung ab. Bei verschiedenen energetischen Elektronen wie hier ICD- und Photoelektron kann der Totzeiteffekt eine Bevorzugung für ein bestimmtes Elektron

erzeugen. Abb. C.7 zeigt die Emissionsrichtung der Elektronen im Laborsystem $p_{e,z}/p_e$ als Funktion der Flugzeit (TOF) für ICD- und Photoelektronen.

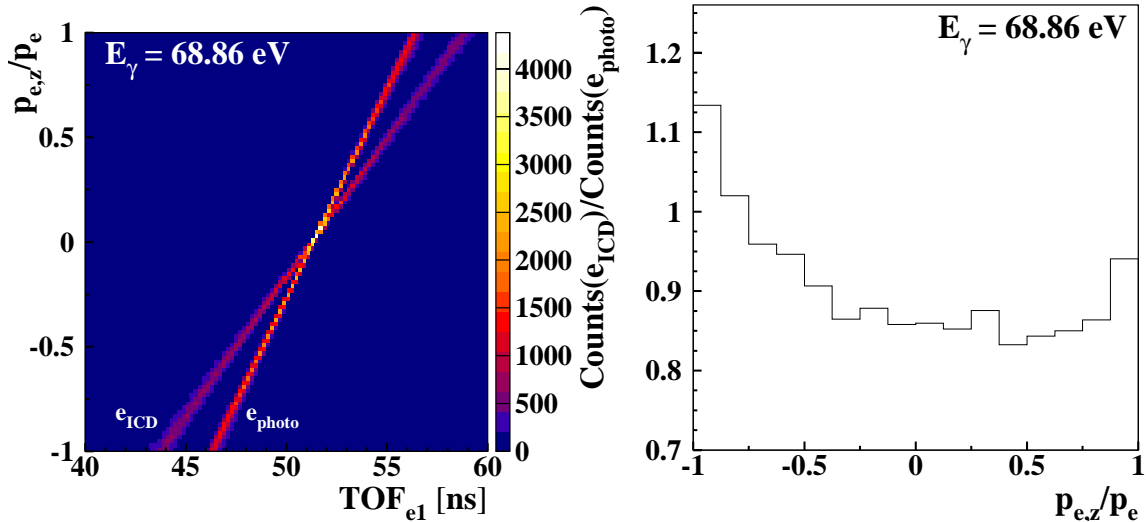


Abbildung C.7: Emissionsrichtung im Laborsystem als Funktion der Flugzeit für ICD- und Photoelektronen.

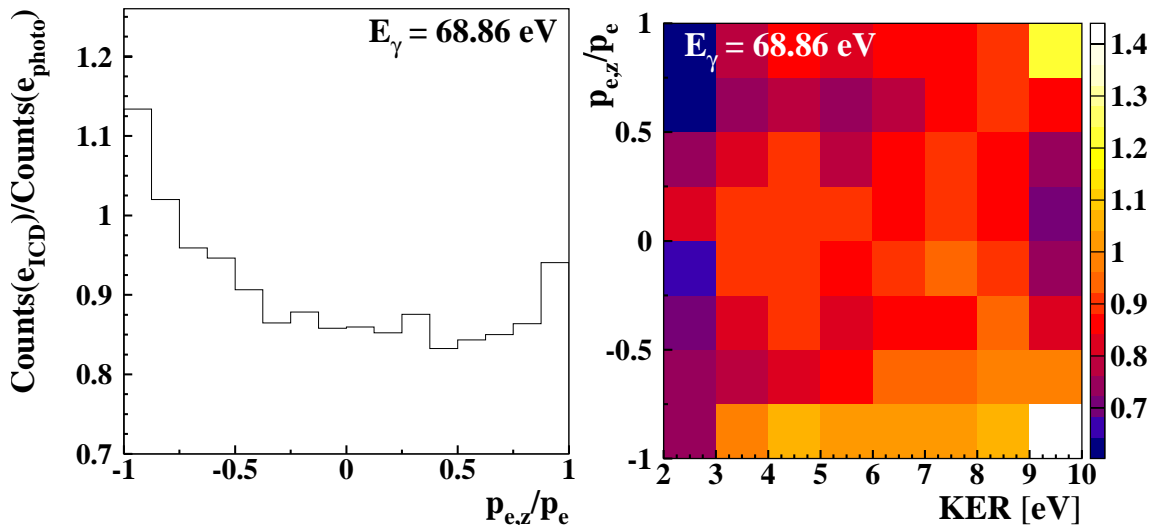


Abbildung C.8: Verhältnis der Anzahl gemessener ICD Elektronen zur Anzahl gemessener Photoelektronen bei Single-Hit-Ereignissen (links). Rechts ist dieses Verhältnis außerdem als Funktion von KER und Emissionsrichtung im Laborsystem dargestellt.

Wenn z.B. sowohl das Photoelektron, als auch das ICD-Elektron in Richtung des Detektors starten ($p_{e,z}/p_e = -1$), wird das ICD-Elektron zuerst detektiert. Da der Detektor jedoch anschließend für einige Nanosekunden keine weiteren Elektronen detektieren kann, wird das Photoelektron nicht gemessen. Es ergibt sich also eine Abhängigkeit von der Emissionsrichtung auf die Nachweiseffizienz. Wenn ICD- und Photoelektronen im Laborsystem gleichverteilt in alle Richtungen emittiert werden, kann die Nachweiseffizienz direkt im Verhältnis der gemessenen Elektronen zueinander beobachtet werden. Diese Annahme ist allerdings nicht ganz korrekt, da der Photoionisationsprozess von der Richtung der Polarisation abhängt (siehe Kapitel 2.3.1). Bei dem

hier betrachteten Ionisationsprozess werden die Photoelektronen jedoch in einer Verteilung emittiert, die mit $\beta = 0,1$ in erster Näherung eine Kugel ist [Zub1991]. In Abb. C.7 ist das Verhältnis zwischen gemessenen ICD- und Photoelektronen dargestellt. Hier ist in der Tat ein Ungleichgewicht zu beobachten, welches sich mit den vorangegangenen Überlegungen deckt. ICD-Elektronen, die in Richtung des Detektors starten, können im Vergleich zu senkrecht emittierten Elektronen mit etwa 25 % erhöhter Effizienz gemessen werden. ICD-Elektronen, die entgegen den Detektor starten ($p_{e,z}/p_e=1$) treten auch wieder leicht verstärkt auf. Als Ursache hierfür kommt in Frage, dass hier der zeitliche Abstand zum Photoelektron bereits groß genug ist, um die Totzeit zu überwinden.

Aufgrund der beschriebenen Effekte können keine aussagekräftigen Winkelverteilungen zwischen zwei Elektronen gewonnen werden. Beide Elektronen können nur nachgewiesen werden können, wenn ihr Startimpuls in unterschiedliche Flugzeit-Richtungen zeigt. Abb C.9 zeigt die Projektion der Elektronen-Impulskugeln in XZ-Richtung für jeweils ein Elektron. Das erste Elektron trifft hier immer in der unteren Hälfte (p_z negativ) auf den Detektor, während das andere Elektron immer in der oberen Impulskugelhälfte angesiedelt ist (p_z positiv). Daraus wird ersichtlich, dass keine Ereignisse gemessen werden konnten, bei denen die p_z Komponente der beiden Elektronen identisch ist.

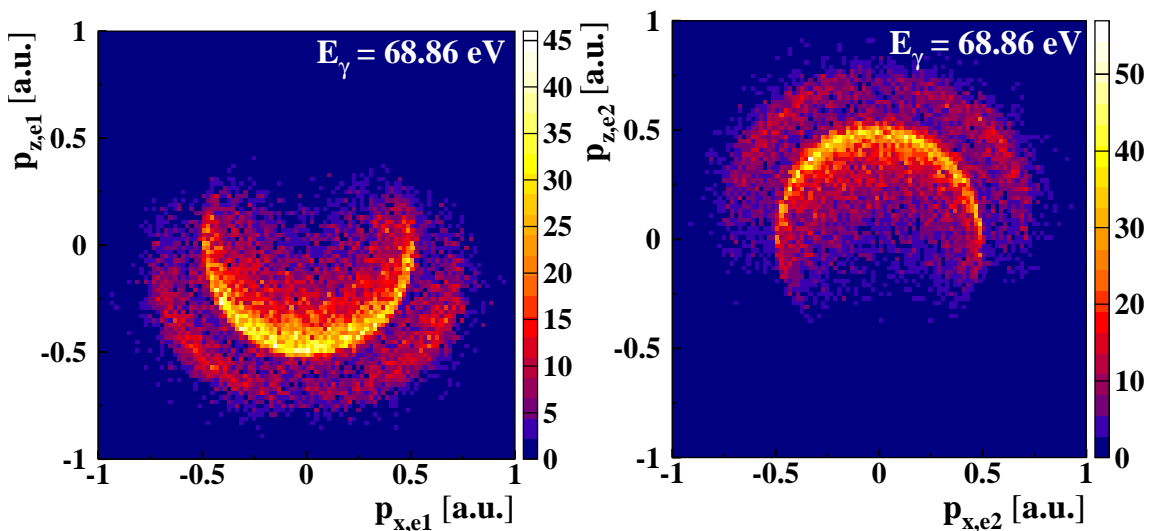


Abbildung C.9: Projektion der Impulskugel (XZ) für das zuerst detektierte Elektron (links) und das zweite Elektron (rechts). Zwei Elektronen aus einer Reaktion konnten nur detektiert werden, wenn sich ihr Impuls in Flugzeitrichtung (p_z) unterscheidet. Aussagekräftige Winkelverteilungen zwischen beiden Elektronen konnten daher nicht erstellt werden.

C.3 Untergrund bei kleinem KER

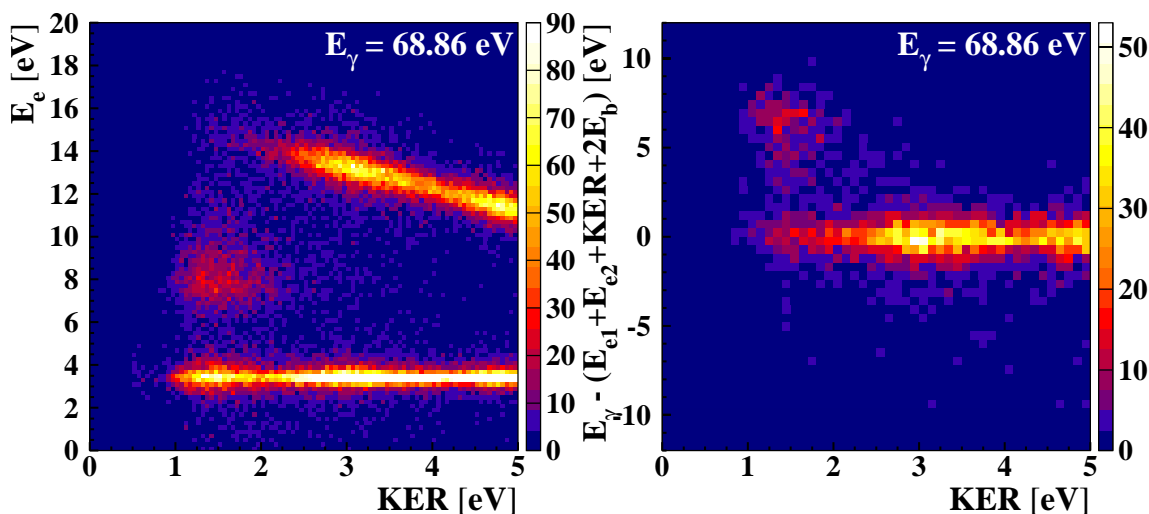


Abbildung C.10: Im Bereich eines KER zwischen 1 eV und 2 eV und einer Elektronenenergie zwischen 6 und 12 eV wurden vermehrt Ereignisse gemessen. Eine genauere Analyse dieser Reaktionen zeigt jedoch, dass hier die Energieerhaltung verletzt ist. Vermutlich handelt es sich hier um ein Artefakte von falschen Koinzidenzen.

Beim ICD-Prozess trat im Bereich des KER zwischen 1 und 2 eV ein Untergrund auf. Bei allen untersuchten Photonenenergien wurden hier einerseits vermehrt Elektronen mit Energie des Photoelektrons gemessen, zudem traten Elektronen mit einer Energie zwischen etwa 6 und 12 eV auf. Eine Analyse der Ereignisse, bei denen alle Reaktionsfragmente detektiert wurden konnte belegen, dass diese Elektronen aus jeweils einer Reaktion entstammen. Diese Ereignisse entsprechen jedoch nicht der Energieerhaltung (siehe Abb. C.10). Daher muss davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei vermutlich um falsche Koinzidenzzuordnungen von ionisierten Monomeren handelt. In einer weiteren Messung an Heliumdimeren mit einem anderen Coltrims-Aufbau³ konnte der angesprochene Untergrund nicht mehr festgestellt werden [Sann].

³Insbesondere wurde hier zur Detektion der Elektronen eine Hex-Anode verwendet. Dadurch konnte eine Verringerung der Totzeit erzielt werden.

D. Lösungen der Schrödingergleichung in einem Morse-Potential

Um die Vibrationswellenfunktionen und Energieeigenwerte eines Potentials exakt zu berechnen, ist in der Regel eine umfassende Theorie notwendig. Eine Abschätzung der Lösungen der entsprechenden Schrödingergleichung kann jedoch bereits durch die Annäherung eines gegebenen Potentials an ein s.g. Morsepotential erfolgen. Auf diese Weise konnte ein Einblick auf die Struktur der Wellenfunktionen im angeregten Dimer-Ion $\text{He}_2^{+*}(n=2)$ gewonnen werden.

Das asymmetrische Morsepotential kann durch eine geeignete Wahl der drei Parameter D_0 , β und R_0 recht gut den Verlauf eines typischen Potentials reproduzieren. Dabei gibt R_0 die Position des Potentialminimums an, während D_0 die Dissoziationsenergie aus diesem Minimum ist. Mit den Parametern können nun analytische Lösungen der Schrödingergleichung gefunden werden. Philip M. Morse definierte das Potential 1929 folgendermaßen [Mor1929]:

$$V(R) = -2D_0 \exp[-\beta(R - R_0)] + D_0 \exp[-2\beta(R - R_0)] \quad (\text{D.1})$$

Die Potentialkurven der $\text{He}_2^{+*}(n=2)$ Zustände konnten durch diesen Ausdruck angefitet werden. Die gefundenen Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Zustand	D_0 [a.u.]	β	R_0 [a.u.]
$^2\Sigma_g^+$	0.00668	1.07830	3.76658
$^2\Sigma_u^+$	0.00673	0.98302	3.72740
$^2\Pi_g$	0.00921	1.09265	3.39754
$^2\Pi_u$	0.00710	0.91386	3.78384

Für ein Potential in der Form D.1 kann die Schrödingergleichung durch den folgenden Ausdruck gelöst werden [Her04]:

$$\Psi_n(R) = N_n \exp(-\xi/2) \xi^{j-n} L_n^{2(j-n)}(\xi) \quad (\text{D.2})$$

mit

$$\xi = (2j + 1) \exp(-\beta(R - R_0)) \quad (\text{D.3})$$

$$j = \frac{(2M_{red}D_0)^{\frac{1}{2}}}{\beta\hbar} - \frac{1}{2} \quad (\text{D.4})$$

$$N_n = \sqrt{\frac{\beta n! 2^{j-n}}{\Gamma(2j - n + 1)}} \quad (\text{D.5})$$

$M_{red} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ist dabei die reduzierte Masse, Γ ist die Gammafunktion. Die zugeordneten Laguerre Polynome $L_n^\alpha(\xi)$ sind durch

$$L_n^\alpha(\xi) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{k!(n - k)!\Gamma(k + \alpha + 1)} \xi^k \quad (\text{D.6})$$

gegeben.

Neben den Wellenfunktionen lassen sich außerdem die Energieeigenwerte eines Oszillators im Morsepotential angeben:

$$E(n) = -D_0 + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega x\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (\text{D.7})$$

mit

$$\hbar\omega = \hbar\beta \sqrt{\frac{2D_0}{M_{red}}} \quad (\text{D.8})$$

$$\hbar\omega x = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2M_{red}} \quad (\text{D.9})$$

Die Schrödingergleichung eines Oszillators im Morsepotential hat also n diskrete Eigenfunktionen als Lösung.

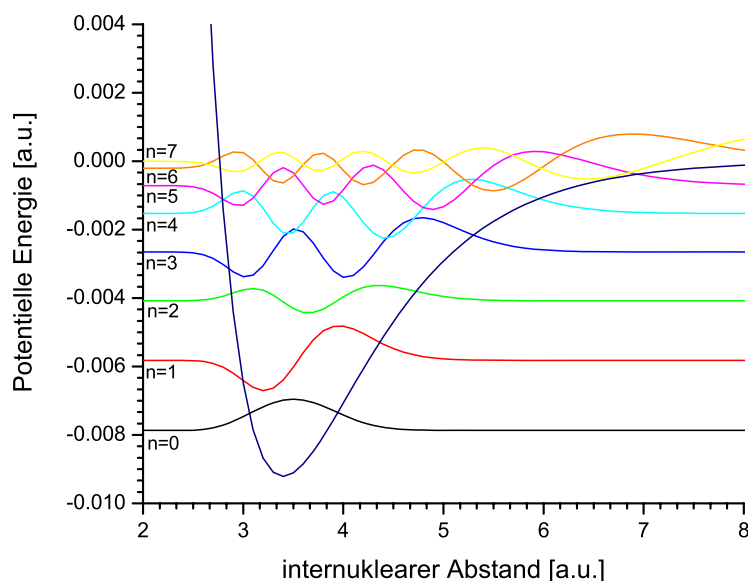


Abbildung D.1: Gebundene Lösungen des Morsepotentials. Exemplarisch wurde hier das $^2 \text{II}_g$ Potential des He-Dimers durch ein Morsepotential angenähert. Die verschiedenen Vibrationswellenfunktionen wurden in der Grafik an der Stelle ihres Energieeigenwerts eingezeichnet.

In Abb. D.1 sind verschiedene Wellenfunktionen in einem Potential dargestellt. Im hier exemplarisch gezeigten $^2 \text{II}_g$ Potential eines He-Dimers können neben dem Grundzustand 7 angeregte Vibrationszustände existieren. Die zugehörigen Energieeigenwerte können in der Grafik als Schnittpunkte der Wellenfunktionen mit der Ordinate abgelesen werden.

Außer diesen gebundenen Zuständen gibt es jedoch noch weitere Lösungen. Wenn der Oszillator mit einer Energie E größer Null in das Potential gebracht wird, können zusätzliche Kontinuumslösungen gefunden werden. Anstelle der Quantenzahl n rückt hier nun ein Parameter ϵ , der durch die zugeführte Energie bestimmt wird.

$$\epsilon = \frac{\sqrt{2M_{red}E}}{\beta\hbar} \quad (\text{D.10})$$

Die (komplexen) Wellenfunktionen im Kontinuum sind dann nach [Mat1988] beschrieben durch:

$$\Psi_\epsilon(z) = C_\epsilon e^{-\frac{z}{2}} [A(\epsilon) z^{i\epsilon} F(-j+i\epsilon; 2\epsilon i+1; z) + A^*(\epsilon) z^{-i\epsilon} F(-j-i\epsilon; -2\epsilon i+1; z)] \quad (\text{D.11})$$

F ist hier die Hypergeometrische Funktion¹, A^* ist das konjugiert komplexe von A , was wie folgt definiert ist:

$$A(\epsilon) = \frac{\Gamma(-2i\epsilon)}{\Gamma(-j - i\epsilon)} \quad (\text{D.12})$$

Außerdem werden die folgenden Substitutionen verwendet:

$$z = 2a \exp(-\beta(R - R_0)) \quad (\text{D.13})$$

$$a = \frac{\sqrt{2M_{red}D_0}}{\beta\hbar} \quad (\text{D.14})$$

und die Normierungskonstante

$$C_\epsilon = \frac{1}{\sqrt{2\pi}|A(\epsilon)|} \sqrt{\frac{dk}{d\epsilon}} \quad (\text{D.15})$$

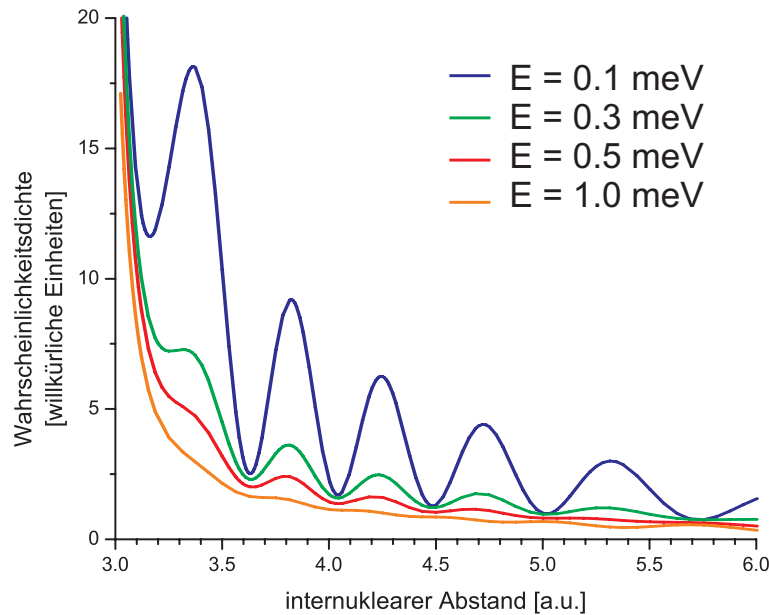


Abbildung D.2: Betragsquadrat von gerechneten Kontinuumswellenfunktionen für das $^2 \Pi_g$ Potential des Heliumdimer-Ions bei verschiedenen Kontinuumsenergien. Die Struktur der Funktion verschmiert deutlich bei höheren Energien.

Das Quadrat dieser Wellenfunktionen $\Psi_\epsilon(z)$ ähnelt der Lösung des obersten Gebundenen Zustands. Je nach Energie E verschwindet jedoch die Struktur der Funktionen (siehe Abb. D.2).

¹Die Hypergeometrische Funktion ist eine Verallgemeinerung der geometrischen Reihe. Sie wird allgemein definiert durch:

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; z) = \sum_{k=0}^{\infty} \prod_{i=1}^p \frac{\Gamma(k+a_i)}{\Gamma(a_i)} \prod_{j=1}^q \frac{\Gamma(b_j)}{\Gamma(k+b_j)} \frac{z^k}{k!}; \quad p, q \in \mathbb{N}_0$$

E. Experimentelle Parameter

E.1 Statistik

Photonenenergie	Messzeit	gemessene Dimeraufbrüche	Dimeraufbrüche/s
55 eV	ca. 1,5 h	ca. 200	ca. 0,04
64 eV	ca. 56 h	ca. 26.000	ca. 0,13
69 eV	ca. 22 h	ca. 580.000	ca. 7,32
72 eV	ca. 0,6 h	ca. 17.000	ca. 7,87
75 eV	ca. 18 h	ca. 460.000	ca. 7,09
78 eV	ca. 26 h	ca. 760.000	ca. 8.12
98 eV	ca. 1,5 h	ca. 14.000	ca. 2,59
120 eV	ca. 2 h	ca. 9.000	ca. 1,25

E.2 Messapparatur

Elektrisches Feld	12,2 V/cm
Magnetisches Feld	10,3 Gauss
Ionenseite des Spektrometers (Beschleunigungsstrecke)	23,0 mm
Flugzeit der He-Ionen	800-1900 ns
Elektronenseite des Spektrometers (Beschleunigungsstrecke)	72,25 mm
Driftstrecke	140,35 mm
Flugzeit der Elektronen (zwischen 1. und 2. Wiggle)	37-65 ns
Düsendurchmesser	5 μm
Temperatur an der Düse (T_0)	18 K
Vordruck an der Düse (p_0)	1,8 Bar
Abstand der Düse zum Skimmer	ca. 10 mm
typische Vakua (bei laufender Messung)	
Quellkammer (Messzelle auf He korrigiert)	$1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar
Targetkammer	$2,8 \cdot 10^{-8}$ mbar
Jetdump	$8,9 \cdot 10^{-8}$ mbar
Differentielle Pumpstufe	$5,2 \cdot 10^{-9}$ mbar
typische Detektionsraten (bei 78 eV Photonenenergie)	
Elektronen	30000/s
Ionen	8000/s
Koinzidente Ereignisse	500/s
gemessene Dimeraufbrüche	ca. 7/s

F. Einheiten und Konstanten

F.1 Physikalische Konstanten

Atomare Masseneinheit	$u = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$	$(1,660542 \pm 10) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Boltzmann-Konstante	k	$(1,6021773 \pm 5) \cdot 10^{-19} \text{ J K}^{-1}$
Dielektrizitätskonstante	ϵ_0	$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1}\text{m}^{-1}$
Elementarladung	e	$(1,6021773 \pm 5) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Plancksches Wirkungsquantum	h	$(6,626076 \pm 4) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar = h/(2\pi)$	$(1,05473 \pm 1) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

F.2 Massen atomarer Teilchen

Teilchen	Masse in Kg	Masse in a.u.	Energieäquivalent in MeV
Elektron	$9,10938188 \cdot 10^{-31}$	1	0,510998902
Proton	$1,67262158 \cdot 10^{-31}$	1836,152668	938,271998
Neutron	$1,67492716 \cdot 10^{-31}$	1838,683 655	939,565329
α -Teilchen	$6,64465598 \cdot 10^{-31}$	7294,299508	3727,37904

F.3 Atomare Einheiten

Elementarladung	$e = 1$
Elektronenmasse	$m_e = 1$
Planksches Wirkungsquantum	$h = 2\pi$
	$\hbar = 1$
Elektrische Feldkonstante	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$
Bohrscher Elektronenradius im H-Atom	$r_B = 1$
Elektronengeschwindigkeit im H-Atom	$v_B = 1$
Vakuumlichtgeschwindigkeit	$c = 137$

Größe	atomare Einheit	SI Einheit
Länge	$1 \text{ a.u.} = 0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$1 \text{ m} = 1,8897 \cdot 10^{10} \text{ a.u.}$
Zeit	$1 \text{ a.u.} = 2,4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}$	$1 \text{ s} = 4,1341 \cdot 10^{16} \text{ a.u.}$
Geschwindigkeit	$1 \text{ a.u.} = 2,1877 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$	$1 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 4,5706 \cdot 10^{-7} \text{ a.u.}$
Masse	$1 \text{ a.u.} = 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$1 \text{ kg} = 1,0978 \cdot 10^{30} \text{ a.u.}$
Kraft	$1 \text{ a.u.} = 8,2388 \cdot 10^{-8} \text{ N}$	$1 \text{ N} = 1,2138 \cdot 10^7 \text{ a.u.}$
Energie	$1 \text{ a.u.} = 4,360 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	$1 \text{ J} = 2,294 \cdot 10^{17} \text{ a.u.}$
Ladung	$1 \text{ a.u.} = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	$1 \text{ As} = 6,1656 \cdot 10^{18} \text{ a.u.}$
Spannung	$1 \text{ a.u.} = 27,212 \text{ V}$	$1 \text{ V} = 0,0367 \text{ a.u.}$
Impuls	$1 \text{ a.u.} = 1,992798 \cdot 10^{-24} \frac{\text{kg m}}{\text{s}}$	$1 \frac{\text{kg m}}{\text{s}} = 5,0181 \cdot 10^{23} \text{ a.u.}$
Drehimpuls	$1 \text{ a.u.} = 1,054585 \cdot 10^{-34} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}}$	$1 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}} = 9,4824 \cdot 10^{33} \text{ a.u.}$

F.4 Energieniveaus von He

Singulett		Triplett	
Zustand	Level [eV]	Zustand	Level [eV]
$2^1 S$	20,616	$2^3 S$	19,820
$2^1 P$	21,218	$2^3 P$	20,964
$3^1 S$	22,920	$3^3 S$	22,718
$3^1 P$	23,087	$3^3 P$	23,007
$3^1 D$	23,074	$3^3 D$	23,074
$4^1 S$	23,674	$4^3 S$	23,594
$4^1 P$	23,742	$4^3 P$	23,708
$4^1 D$	23,736	$4^3 D$	23,736
$4^1 F$	23,737	$4^3 F$	23,737
$5^1 S$	24,011	$5^3 S$	23,972
$5^1 P$	24,046	$5^3 P$	24,028
$5^1 D$	24,043	$5^3 D$	24,043
$5^1 F$	24,043	$5^3 F$	24,043
$5^1 G$	24,043	$5^3 G$	24,043
$6^1 S$	24,191	$6^3 S$	24,169
$6^1 P$	24,211	$6^3 P$	24,201
$6^1 D$	24,209	$6^3 D$	24,209
$6^1 F$	24,209	$6^3 F$	24,209
$6^1 G$	24,210	$6^3 G$	24,210
$6^1 H$	24,210	$6^3 H$	24,210
$7^1 S$	24,298	$7^3 S$	24,285
$7^1 P$	24,311	$7^3 P$	24,304
$8^1 S$	24,367	$8^3 S$	24,358
$8^1 P$	24,375	$8^3 P$	24,371
$9^1 S$	24,414	$9^3 S$	24,408
$9^1 P$	24,420	$9^3 P$	24,417
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
	Einfachionisationsschwelle	24.587	

F.5 Energieniveaus von He⁺

Zustand	J	Level [eV]	Zustand	J	Level [eV]
1s	1/2	0	6h	9/2	52,9062226
2p	1/2	40,813029		11/2	52,9062244
	3/2	40,8137552	7p	1/2	53,3072163
2s	1/2	40,8130871		3/2	53,3072332
3p	1/2	48,3712952	7s	1/2	53,3072176
	3/2	48,3715104	7d	3/2	53,3072332
3s	1/2	48,3713125		5/2	53,3072388
3d	3/2	48,37151	7f	5/2	53,3072388
	5/2	48,3715817		7/2	53,3072416
4p	1/2	51,0166589	7g	7/2	53,3072416
	3/2	51,0167496		9/2	53,3072433
4s	1/2	51,0166662	7h	9/2	53,3072433
4d	3/2	51,0167495		11/2	53,3072445
	5/2	51,0167797	7i	11/2	53,3072445
4f	5/2	51,0167797		13/2	53,3072453
	7/2	51,0167948	8p	1/2	53,5675033
5p	1/2	52,2410717		3/2	53,5675146
	3/2	52,2411182	8s	1/2	53,5675042
5s	1/2	52,2410755	8d	3/2	53,5675146
5d	3/2	52,2411181		5/2	53,5675184
	5/2	52,2411336	8f	5/2	53,5675184
5f	5/2	52,2411336		7/2	53,5675202
	7/2	52,2411413	8g	7/2	53,5675202
5g	7/2	52,2411413		9/2	53,5675214
	9/2	52,241146	8h	9/2	53,5675214
6p	1/2	52,9061796		11/2	53,5675221
	3/2	52,9062065	8i	11/2	53,5675221
6s	1/2	52,9061818		13/2	53,5675227
6d	3/2	52,9062065	8k	13/2	53,5675227
	5/2	52,9062154		15/2	53,5675231
6f	5/2	52,9062154	⋮	⋮	⋮
	7/2	52,9062199	Limit	—	54,417763
6g	7/2	52,9062199			
	9/2	52,9062226			

Literatur

[Abr1963] A. A. Abrahamson

**Repulsive Interaktion Potential between Rare-Gas Atoms.
Homonuclear Two-Center Systems**

Phys. Rev. 130, 693 (1963)

[Ach1999] Matthias Achler

**Untersuchung von Symmetrieeffekten in der Photodoppelionisation
von Helium mit zirkular polarisiertem Licht**

Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main (1999)

[Aug1925] P. Auger

Sur l'effet photoélectrique composé

J. Phys. Radium 6, 205 (1925)

[Ave2005] V. Averbukh and L. S. Cederbaum

**Ab initio calculation of interatomic decay rates by a combination of
the Fano ansatz, Green's-function methods, and the Stieltjes imaging
technique**

J. Chem. Phys. 123, 204107 (2005)

[Ave2006] V. Averbukh and L. S. Cederbaum

**Calculation of interatomic decay widths of
vacancy states delocalized due to inversion symmetry**

J. Chem. Phys. 125, 094107 (2006)

[Bar1971] J. N. Bardsley

Potential Curves for He_2^+ and Li_2^+

Phys. Rev. A 3, 1317 (1971)

[Ben1972] H. G. Bennewitz, H. Busse, H. D. Dohmann, D.E. Oates, and W. Schrader

**$\text{He}^4\text{-He}^4$ Interaction Potential from Low Energy Total Cross Section
Measurements**

Zeitschrift für Physik 253, 435-457 (1972)

- [bessy] **BESSY - Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.**
<http://www.bessy.de>
- [Bethge] K. Bethge, G. Gruber
Physik der Atome und Moleküle
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990
- [Bienlein] Johann Bienlein, Roland Wiesendanger
Einführung in die Struktur der Materie
Teubner Verlag, Wiesbaden 2003
- [Biz1982] J. M. Bizau, F. Wuilleumier, P. Dhez, D. L. Ederer, T. N. Chang, S. Krummacher, V. Schmidt
Final-State Symmetry for the n=2 States in Photoionized Helium Determined by Theory and Experiment
Phys. Rev. Lett. 48, 588 (1982)
- [Bra2003] I. Bray, D. V. Fursa and A. T. Stelbovics
Electron-impact ionization doubly differential cross sections of helium
J. Phys. B 36, 2211 (2003)
- [Brandsen] B. H. Brandsen and C. J. Joachain
Physics of Atoms and Molecules, 2. Edition
Prentice Hall, 2003
- [Bre2000] D. Bressaninia, M. Zavaglia, M. Mellab, G. Morosic
Quantum Monte Carlo investigation of small ^4He clusters with a ^3He impurity
J. Chem. Phys. 112, 717 (2000)
- [Bru2002] L. W. Bruch, W. Schöllkopf, P. Toennies
The formation of dimers and trimers in free jet ^4He cryogenic expansions
J. Chem. Phys. 117, 1544 (2002)
- [Buo1996] E. Buonomo, F. A. Gianturco and F. Ragnetti
The Weakest Bond: Collisions of Helium Dimers with Xenon Atoms
J. Chem. Phys. 100, 9206 (1996)
- [Ced1997] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli
Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters
Phys. Rev. Lett. 79, 4778 (1997)

- [Con1928] E. U. Condon
Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules
Phys. Rev. 32, 858 (1928)
- [Cza2004] Achim Czasch
Doppelt hoch angeregte Zustände von Helium: Partielle Wirkungsquerschnitte und Winkelverteilungen der Elektronenemission
Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main (2004)
- [Def2004] A. De Fanis, N. Saito, K. Okadad, M. Machida, I. Koyano, R. Dörner, A. A. Pavlychev, K. Uedaa
Satellite excitations due to internal inelastic scattering in the K-shell photoemission from CO₂
J. Elec. Spec. and R. Phen. 137, 265 (2004)
- [Desy] **Desy - Deutsches Elektronen Synchrotron in der Helmholtz-Gemeinschaft**
<http://hasylab.desy.de>
- [Deu1975] A. P. J. van Deursen and J. Reuss
Experimental investigation of small He clusters
J. Chem. Phys. 63, 4559 (1975)
- [Dra1983] G. W. F. Drake, J. Patel and A. van Wijngaarden
Lifetime of the 2p state in He II
Phys. Rev. A 28, 3340 (1983)
- [Efi1970] V. Efimov
Energy Levels Arising From Resonant 2-Body Forces In A 3-Body System
Phys. Lett. B 33, 563 (1970).
- [Ehr1971] H. Ehrhardt, K. H. Hesselbacher, K. Jung, M. Schulz, T. Tekaats and K. Willmann
Measurements of Double Differential Cross Sections in Electron Impact Ionization of Helium and Argon
Z. Physik 244, 254 (1971)
- [Erg2005] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshhammer and J. Ullrich
Time-Resolved Imaging and Manipulation of H₂ Fragmentation in Intense Laser Fields
Phys. Rev. Lett. 95, 093001 (2005).

- [Far1972] J. M. Farrar and Y. T. Lee
Intermolecular Potentials from Crossed Beam Differential Elastic Scattering Measurements. V. The Attractive Well of He₂
J. Chem. Phys. 56, 5801 (1972)
- [Fou2003] Lutz Foucar
Ionisation und Anregung von Wasserstoff- und Deuteriummolekülen mit Synchrotronstrahlung
Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main (2003)
- [Fur1995] D. V. Fursa and I. Bray
Calculation of electron-helium scattering
Phys. Rev. A 52, 1279 (1995)
- [Gis1973] E. A. Gislason
**Series expansions for Franck-Condon factors.
I. Linear potential and the reflection approximation**
J. Chem. Phys. 58, 3702 (1973)
- [Gri1955] V. Griffing and J. F. Wehner
**Studies of the Interaction between Stable Molecules and Atoms.
II. Interaction between Two He Atoms**
J. Chem. Phys. 23, 1024 (1955)
- [Gri2000] R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler and M. Stoll
Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating
Phys. Rev. Lett. 85, 2284 (2000)
- [Gri2000b] R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, J. R. Manson, T. A. Savas, and H. I. Smith
He-atom diffraction from nanostructure transmission gratings: The role of imperfections
Phys. Rev. A 61, 033608 (2000)
- [Grisenti] Robert Grisenti, Persönlicher Kontakt
- [Haken] H. Haken, H.C. Wolf
Atom- und Quantenphysik - Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen
5. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1993)

- [Hat2004] Mirko Hattass
**Koinzidenz-Spektroskopie an Oberflächen:
Zwei-Elektronen-Photoemission von Cu(111)**
Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main (2004)
- [Hav2010a] T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, J. H. Morilla, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti and R. Dörner
Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure
Phys. Rev. Lett. 104, 133401 (2010)
- [Hav2010b] T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, A. Malakzadeh, N. Sisourat, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti and R. Dörner
Single photon double ionization of the helium dimer
Phys. Rev. Lett. 104, 153401 (2010)
- [Her04] U. Hergenhahn
Vibrational structure in inner shell photoionization of molecules
J. Phys. B 37, R89 (2004)
- [Hin1993] K. Hino, T. Ishihara, F. Shimizu and N. Toshima
Double photoionization of helium using many-body perturbation theory
Phys. Rev. A 48, 1271 (1993)
- [Jac1972] V. L. Jacobs and P. G. Burke
Photoionization of helium above the n=2 threshold
J. Phys. B 5, L67 (1972)
- [Jag2002] O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Spillmann, R. Dörner, H. Schmidt-Böcking
A broad-application microchannel-plate detector system for advanced particle or photon detection tasks: large area imaging, precise multi-hit timing information and high detection rate
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 477, 244 (2002).
- [Jah2004] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käs, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner
Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers
Phys. Rev. Lett., 93, 163401 (2004)

- [Jah2005] Till Jahnke
Interatomic Coulombic Decay - Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus
Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main (2005)
- [Jah2007] T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Kász, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, K. Ueda, and R. Dörner
Experimental Separation of Virtual Photon Exchange and Electron Transfer in Interatomic Coulombic Decay of Neon Dimers
Phys. Rev. Lett., 99, 153401 (2007)
- [Jah2010] T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Malakzadeh, F. Afaneh, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner
Ultrafast Energy Transfer between Water Molecules
Nature Phys. 6, 139 (2010)
- [Jahnke] Till Jahnke, Persönlicher Kontakt
- [Jia2000] Y. H. Jiang, J. F. Sun, Z. L. Zhu, Q. Y. Yang and L. D. Wan
Asymmetry parameters and differential cross sections for photoionization-excitation of helium*
Chinese Phys. 9, 892 (2000)
- [Kar2004] R. Kariotis, L. W. Bruch and O. Kornilov
Kinetic temperature effects on ^4He dimers in jets
J. Chem. Phys. 121, 3044 (2004)
- [Kel2000] S. Keller
Perturbation theory for $(\gamma, 2e)$ on helium
J. Phys. B 33, L513 (2000)
- [Kes1966] N. R. Kestner and O. Sinanoğlu
Intermolecular-Potential-Energy Curves-Theory and Calculations on the Helium-Helium Potential
J. Chem. Phys. 45, 194 (1966)
- [Khei1998] A. S. Kheifets and I. Bray
Photoionization with excitation and double photoionization of the helium isoelectronic sequence
Phys. Rev. A 58, 4501 (1998)
- [Khei2001] A. Kheifets
On different mechanisms of the two-electron atomic photoionization
J. Phys. B 34, L247 (2001)

- [Kim1962] D. Y. Kim
Über die Wechselwirkung zweier Heliumatome
Zeitschrift für Physik 166, 359 (1962)
- [Kle1967] D. J. Klein, C. E. Rodriguez, J. C. Browne, and F. A. Matsen
Ground-State Potential of He₂
J. Chem. Phys. 47, 4862 (1967)
- [Kna2002] 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
Mechanisms of Photo Double Ionization of Helium by 530 eV Photons
Phys. Ref. Lett. 89, 033004 (2002)
- [Kom2001] J. Komasa
Exponentially correlated Gaussian functions in variational calculations. Momentum space properties of the ground state Helium dimer
J. Chem. Phys. 115, 158 (2001)
- [Krü1979] H. Krüger
Uniform Approximate Franck-Condon Matrix Elements for Bound-Continuum Vibrational Transitions
Theoret. China. Acta (Berl.) 51, 311 (1979)
- [Lab2007] P. Lablanquie, T. Aoto, Y. Hikosaka, Y. Morioka, F. Penent, K. Ito
Appearance of interatomic Coulombic decay in Ar, Kr, and Xe homonuclear dimers
J. Chem. Phys. 127, 154323 (2007).
- [Lee1985] S. Y. Lee
Energy shift correction for the reflection approximation
J. Chem. Phys. 82, 4588 (1985)
- [Lew1997] M. Lewerenz
Structure and energetics of small helium clusters: Quantum simulations using a recent perturbational pair potential
J. Chem. Phys. 106, 4596 (1997)
- [Lin1985] D. W. Lindle, T. A. Ferrett, U. Becker, P. H. Kobrin, C. M. Truesdale, H. G. Kerckhoff, and D. A. Shirley
Photoionization of helium above the He⁺ (n=2) threshold: Autoionization and final-state symmetry
Phys. Rev. A 31, 714 (1985)
- [Lin1987] D. W. Lindle, P. A. Heimann, T. A. Ferrett, and D. A. Shirley
Helium photoelectron satellites: Low-energy behavior of the n=3-5 lines
Phys. Rev. A 35, 1128 (1987)

- [Lun1996] M. Lundqvist, D. Edvardsson, P. Baltzer and B. Wannberg
Doppler-free kinetic energy release spectrum of N_2^{2+}
J. Phys. B 29, 1489 (1996)
- [Luo1993a] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry
The weakest bond: Experimental observation of helium dimer
J. Chem. Phys. 98, 3564 (1993)
- [Luo1993b] F. Luo, G. Kim, G. C. McBane, C. F. Giese and W. R. Gentry
Influence of retardation on the vibrational wave-function and binding-energy of the Helium dimer
J. Chem. Phys. 98, 9687 (1993)
- [Luo1994] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese and W. R. Gentry
Response to „Comment on The weakest bond: Experimental observation of helium dimer “[J. Chem. Phys. 100, 4021 (1994)]
J. Chem. Phys. 100, 4023 (1994)
- [Luo1996] F. Luo, C. F. Giese, and W. R. Gentry
Direct measurement of the size of the helium dimer
J. Chem. Phys. 104, 1151 (1996)
- [Mar2003] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn and T. Möller
Experimental evidence for interatomic Coulombic decay in Ne clusters
Phys. Rev. Lett. 90, 203401 (2003)
- [Mat1988] A. Matsumoto
Generalised matrix elements in discrete and continuum states for the Morse potential
J. Phys. B 21, 2863 (1988)
- [Mayer-Kuckuk] T. Mayer-Kuckuk
Atomphysik
Teubner Studienbücher, Stuttgart (1997)
- [Men1996] A. Menzel, S. P. Frigo, S. B. Whitfield, C. D. Caldwell, M. O. Krause
Partial photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for double excitations up to the N=5 threshold in helium
Phys. Rev. A 54, 2080 (1996)
- [Met1991] A. Metropoulos and C. A. Nicolaides
Excited $^2\Sigma_u^+$ states of He_2^+ and the formation of explosive He_2^{2+}
Chem. Phys. Lett 187, 487 (1991)

- [Met1992] A. Metropoulos, Y. Li, G. Hirsch and R. J. Buenker
Electric dipole transition moments between the $^2\Sigma_u^+$ and $^2\Sigma_g^+$ states of the He_2^+ ion
Chem. Phys. Lett 198, 266 (1992)
- [Mey1994] E. S. Meyer, J. C. Mester, I. F. Silvera
Comment on The weakest bond: Experimental observation of helium dimer [J. Chem. Phys. 98, 3564 (1993)]
J. Chem. Phys. 100, 4021 (1994)
- [Moi2004] N. Moiseyev, S. Scheit and L. S. Cederbaum
Non-Hermitian quantum mechanics: Wave packet propagation on autoionizing potential energy surfaces
J. Chem. Phys. 121, 722 (2004)
- [Mor1929] Philip M. Morse
Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels
Phys. Rev. 34, 57 (1929)
- [Mor2006] **Experimental evidence of interatomic Coulombic decay from the Auger final states in argon dimers**
Y. Morishita, X.-J. Liu, N. Saito, T. Lischke, M. Kato, G. Prümper, M. Oura, H. Yamaoka, Y. Tamenori, I. H. Suzuki and K. Ueda
Phys. Rev. Lett. 96, 243402 (2006).
- [nist] **National Institute of Standards and Technology**
<http://www.nist.gov/>
- [Pag1938] C. H. Page
Van der Waals Forces in Helium
Phys. Rev. 53, 426 (1938)
- [PAW] **PAW - Physics Analysis Workstation**
<http://paw.web.cern.ch/paw/>
- [Pet2007] N. Petridis
Anwendung eines kryogenischen Helium-Mikrojets als Target zur laserinduzierten Plasmaerzeugung
Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main (2007)
- [Phi1962] P. E. Phillipson
Repulsive Interaktion between Two Ground-State Helium Atoms
Phys. Rev. 125, 1981 (1962)

- [Pol2009] S. E. Pollack, D. Dries, R. G. Hulet
Universality in Three- and Four-Body Bound States of Ultracold Atoms
Science 326, 1683 (2009)
- [Pri1972] M. H. Prior
Lifetime of the 2S State oh He⁺
Phys. Rev. Lett. 29, 611 (1972)
- [Roentdek] **RoentDek Handels GmbH**
<http://www.roentdek.com/>
- [Roe2009] RoentDek Handels GmbH
MCP Detector with Delay-Line Anode
Detector Manuals Version 9.21.910.1 - 23.10.2009 <http://www.roentdek.com/>
- [Ros1950] P. Rosen
The repulsive Potential of Normal Helium Atoms
J. Chem. Phys. 18, 1182 (1950)
- [Röd1996] J. Röder, H. Ehrhardt, I. Bray and D. V. Fursa
Absolute double differential cross sections for electron-impact ionization of helium
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 30, 1309 (1996)
- [Röd1995] J. Röder, H. Ehrhardt, I. Bray, D. V. Fursa and I. E. McCarthy
Absolute triple differential cross section for electron-impact ionization of helium at 40 eV
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 29, 2103 (1996)
- [Sal1989] S. Salomonson, S. L. Carter, and H. P. Kelly
Calculation of helium photoionization with excitation including angular distribution and resonance structure
Phys. Rev. A 39, 5111 (1989)
- [Sam1990] J. A. R. Samson
Proportionality of electron-impact ionization to double photoionization
Phys. Rev. Lett. 65, 2861 (1990)
- [San2002] R. Santra and L. S. Cederbaum
Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters
Phys. Rep. 368, 1-117 (2002)
- [Sann] Hendrik Sann, Persönlicher Kontakt

- [Schei2004] S. Scheit, V. Averbukh, H.-D. Meyer, N. Moiseyev, R. Santra, T. Sommerfeld, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum
On the interatomic Coulombic decay in the Ne dimer
J. Chem. Phys. 121, 8393 (2004)
- [Schm1992] V. Schmidt
Photoionization of atoms using synchrotron radiation
Rep. Prog. Phys. 55, 1483 (1992)
- [Scho2005] E. Schow, K. Hazlett, J. G. Childers, C. Medina, G. Vitug, I. Bray, D. V. Fursa and M. A. Khakoo
Low-energy electron-impact ionization of helium
Phys. Rev A 72, 062717 (2005)
- [Schö1994] W. Schöllkopf, J. P. Toennies
Nondestructive Mass Selection of Small van der Waals Clusters
Science 266, 1345 (1994)
- [Schö2002] Markus Schöffler
Grundzustandskorrelationen und dynamische Prozesse untersucht in Ion-Helium-Stößen
Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main,(2002)
- [Schö2007] Wieland Schöllkopf, Persönlicher Kontakt
- [Schu1996] K. Schulz, G. Kaindl, M. Domke, J. D. Bozek, P. A. Heimann, A. S. Schlachter and J. M. Rost
Observation of New Rydberg Series and Resonances in Doubly Excited Helium at Ultrahigh Resolution
Phys. Rev. Lett. 77, 3086 (1996)
- [Scoles] G. Scoles, D. Bassi, U. Buck and D. C. Laine
Atomic and Molecular Beam Methods Vol. 1
University Press, Oxford 1988
- [Sis2010] N. Sisourat, N. V. Kryzhevoi, P. Kolorenč, S. Scheit, T. Jahnke and L. S. Cederbaum
Ultra-long range energy transfer by Interatomic Coulombic Decay in an extreme quantum system
Nature Phys. akzeptiert
- [Sisourat] Nicolas Sisourat, Persönlicher Kontakt
- [Sla1928] J.C.Slater
The normal state of helium
Phys. Rev. 32, 349 (1928)

- [Sla1931] J. c. Slater and J. G. KirkWood
The Van Der Waals Forces In Gases
Phys. Rev. 37, 682 (1931)
- [Sta1980] V. V. Starykh and V. K. Kapyshev
Interaction between two ground-state helium atoms
J. Chem. Phys. 72, 2713 (1980)
- [Ste1983] P. W. Stephens and J. G. King
**Experimental Investigation of Small Helium Clusters:
Magic Numbers and the Onset of Condensation**
Phys. Rev. Lett. 51, 1538 (1983)
- [Sun2002] H. Suno, B. D. Esry, C. H. Greene, J. P. Burke Jr.
Three-body recombination of cold helium atoms
Phys. Rev. A 65, 042725 (2002)
- [Tan1995] K.T. Tang, J. P. Toennies, and C. L. Yiu
**Accurate Analytical He-He van der Waals Potential
Based on Perturbation Theory**
Phys. Rev. Lett. 74, 1546 (1995)
- [Tipler] Paul A. Tipler
Physik für Wissenschaftler und Ingenieure, 2. deutsche Auflage
Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg 2003
- [Toe1977] J. P. Toennies and K. Winkelmann
**Theoretical studies of highly expanded free jets:
Influence of quantum effekts and a realistic intermolecular potential**
J. Chem. Phys. 66, 3965 (1977)
- [Vag1989] Z. Vager, R. Naaman and E. P. Kanter
Coulomb Explosion Imaging of Small Molecules
Science 244, 426 (1989)
- [Web2003] Thorsten Weber
**Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare
emittiert aus Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen
in Photoabsorptionsprozessen**
Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main (2003)
- [Weh1993] R. Wehlitz, B. Langer, N. Berrah, S. B. Whitfield, J. Viefhaus
and U. Becker
Angular distributions of helium satellites $\text{He}^+ \text{nl}$ ($n = 2-7$)
J. Phys. B 26, L783 (1993)

- [Weh1997] R. Wehlitz, I. A. Sellin, O. Hemmers, S. B. Whitfield, P. Glans, H. Wang, D. W. Lindle, B. Langer, N. Berrah, J. Viefhaus and U. Becker
Photon energy dependence of ionization-excitation in helium at medium energies
J. Phys. B 30, L51 (1997)
- [Wil1955] W. C. Wiley and I. H. McLaren
Time-of-flight spectrometer with improved resolution
Rev. Sci. Instr. 26, 1150 (1955)
- [Woo1982] P. R. Woodruff and J. A. R. Samson
Measurement of partial cross sections and autoionization in the photoionization of helium to $\text{He}^+(\text{N}=2)$
Phys. Rev. A 25, 848 (1982)
- [Xie2005] J. Xie, B. Poirier, and G. I. Gellene
Accurate, two-state ab initio study of the ground and first-excited states of He_2^+ , including exact treatment of all Born-Oppenheimer correction terms
J. Chem. Phys. 122, 184310 (2005)
- [Zocrow] M. J. Zocrow and J. D. Hoffman
Gas Dynamics Vol. 1
John Wiley and Sons, 1976
- [Zub1991] M. Zubek, G. Dawbert, R. I. Halls, L. Avaldill, K. Ellist and G. C. King
Angular distribution of photoelectrons from ionization of helium into the $\text{He}^+(\text{N} = 2)$ states, between 69 and 77 eV
J. Phys. B 24, L337 (1991)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufgrund der extrem schwachen Bindung des Heliumdimers erstreckt sich dessen Wellenfunktion über enorme Bereiche. Hier ist die Verteilung der internuklearen Abstände des Heliumdimers $R^2\Psi^2$ (grüne Kurve) auf einer logarithmischen Skala dargestellt [Luo1993b]. Zur Veranschaulichung sind hier die Durchmesser einiger mikroskopischer Objekte eingezeichnet.	2
1.2	Beugungsbild eines Helium-Molekularstrahls an einem 100 nm Gitter aus [Bru2002]. Bei verschiedenen Drücken und Temperaturen verschieben sich die Beugungsmaxima. Unter bestimmten Umgebungsbedingungen werden zwischen der 0. und 1. Ordnung der Monomere weiter Peaks gemessen. Gemäß der größeren Masse können diese Di-, Tri- und Tetrameren zugeordnet werden.	5
2.1	Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffmolekül bietet zwei Lösungen (aus [Haken]). Die atomaren Wellenfunktionen können sich symmetrisch (oben) oder antisymmetrisch (unten) überlagern. Die Dichteverteilung der Elektronen zwischen den Kernen ist hier erhöht bzw. erniedrigt. Man bezeichnet die beiden Zustände daher auch als bindend und antibindend.	8
2.2	Links: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Linearkombinationen zweier 1s-Atomorbitalen zu einem symmetrischen σ bzw. antisymmetrischen σ^* Molekülorbital (aus [Haken]). Da die Energie im symmetrischen Zustand gegenüber zwei einzelnen Atomen herabgesetzt ist, wird bei Wasserstoff in der Regel ein σ -Molekülorbital mit zwei Elektronen besetzt (rechts). Nach dem Pauli-Prinzip können jedoch nur maximal zwei Elektronen (mit unterschiedlichem Spin) den gleichen Zustand besetzen. Daher müssten im He_2 Molekül zwei der vier Elektronen in den antibindenden Zustand übergehen. Dieses System ist jedoch instabil.	9
2.3	Lennard-Jones Potentiale für verschiedene Edelgas-Dimere.	11

- 2.4 Gerechnetes Potential des Heliumdimers (schwarze Kurve) [Tan1995]. Die Nullpunktenergie des Grundzustands (blau) liegt nur etwa 95 neV unterhalb der Kontinuumsgrenze. Hier ist jedoch nur ein kleiner teil der Wellenfunktion $R^2\Psi^2$ dargestellt. 12
- 2.5 Gerechnete Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers. Die Verteilung des internuklearen Abstands erstreckt sich über einen sehr weiten Bereich mit einem Mittelwert von 52 Å. Selbst für Abstände von $r > 200$ Å existieren noch signifikante Beiträge zur radialen Wahrscheinlichkeitsdichte $r^2\psi^2$. Zudem wird hier eine nicht-relativistische Rechnung (LM2M2) mit einer Theorie verglichen, welche Retardierungseffekte berücksichtigt (LM2M2*) [Luo1993b] 13
- 2.6 Form der Winkelverteilung (Gleichung 2.15) für verschiedene Beta-Parameter. Es ergeben sich rotationssymmetrische Verteilungen um den Polarisationsvektor der Photonen (roter Pfeil). Befindet sich das System vor der Photoionisation in einem s-Zustand, ist immer eine Dipolverteilung mit $\beta=2$ zu erwarten. 16
- 2.7 Wirkungsquerschnitt der Photoionisation von Helium als Funktion der Photonenenergie [Schu1996]. Bei bestimmten Energien, können beide Elektronen angeregt werden. Diese doppelt angeregten Zustände werden hier als Resonanzen sichtbar. 18
- 2.8 Schematische Darstellung des ICD Prozess im Heliumdimer. Das angeregte Ion (links) kann in den 1S Zustand zurückkehren, indem es die Energiedifferenz über ein virtuelles Photon zum Nachbaratom (rechts) im Dimer überträgt. Die Energie des virtuellen Photons reicht nun aus, um das zweite Atom zu ionisieren. 20
- 2.9 Schematische Darstellung der zwei verschiedenen Beiträge des ICD-Prozesses im Neondimer aus [Jah2007]. Der direkte Prozess (links) wird durch den Übertrag eines virtuellen Photons realisiert. Das rechte Bild zeigt dagegen einen Zerfallsmechanismus, bei dem zwei 2p Elektronen ausgetauscht werden. 21
- 2.10 Potentialkurven des He_2^{+*} Dimerions mit einer Anregung in n=2 Zustände [Sisourat]. Aufgrund ihrer gleichen molekularen Symmetrie tritt eine Kopplung zwischen den 2s Zuständen und den $\Sigma_{g,u}^+(2p)$ Kurven auf. 23

- 2.11 Gerechnete Wahrscheinlichkeitsdichte der verschiedenen Vibrationszustände im ${}^2\Pi_g : 2p_{x,y}$ Potential [Sisourat]. Außerdem ist der Grundzustand des neutralen Heliumdimers zum Vergleich eingezeichnet (schwarze Kurve). Das Integral der Funktionen wurde jeweils auf 1 normiert. Um die räumlich ausgezogenen Zustände besser sichtbar zu machen, wurden die Funktionen zusätzlich in einer doppelt logarithmischen Darstellung aufgetragen. Es ist hier bereits ersichtlich, dass der Überlapp mit der Grundzustandswellenfunktion des Heliumdimers nur für die höheren Vibrationszustände signifikante Beiträge liefert. 24
- 2.12 Franck-Condon Faktoren für den Übergang aus dem Grundzustand des Heliumdimers in den jeweiligen Vibrationszustand im $\text{He}_2^{+*}(n=2)$ Potential [Sisourat]. Im Anhang sind diese Werte zusätzlich als Tabelle aufgelistet. 25
- 2.13 Lebensdauer der einzelnen Vibrationszustände im $\text{He}_2^{+*}(n=2)$ [Sisourat]. Eine Tabelle dieser Werte befindet sich im Anhang. 26
- 2.14 Schematische Darstellung des Zerfallspfadens beim ICD Prozess im Heliumdimer. Durch Absorbtion eines Photons wird das System vom Grundzustand (He-He) auf die Potentialkurve des Dimer-Ions ($\text{He}^+(n=2)\text{-He}$) gebracht(a). Da dieses Potential stärker gebunden ist, setzt eine Bewegung der Kerne zu kleineren internuklearen Abständen ein (b). Mit sinkendem internuklearen Abstand steigt nun die Wahrscheinlichkeit für ICD mit $1/R^6$ an. bei kleinen Abständen findet schließlich der ICD Prozess statt (c) und die Kerne dissoziieren auf der repulsiven Kurve des $\text{He}^+\text{-He}^+$ Potentials (d). 27
- 2.15 links: Klassische Trajektorien der Kernbewegung eines Heliumdimer-Ions im ${}^2\Pi_g$ Zustand. Hier wurden anfänglich ruhende Kerne betrachtet, die eine Kraft durch das attraktive Potential erfahren. Rechts ist die Zeit zum Erreichen des Potentialminimums bei etwa 3 a.u. als Funktion des Startabstands dargestellt. 28
- 2.16 Gerechnete Verteilung des KER beim ICD-Prozess ($n=2$) im Heliumdimer von Sisourat et al. Neben dem erwarteten KER im Experiment (schwarze line) sind hier die einzelnen Beiträge der verschiedenen Potentialkurven eingezeichnet. Zudem wurde eine Unterscheidung in die zwei möglichen Endzustände ${}^1\Sigma_g^+$ und ${}^3\Sigma_u^+$ im $\text{He}^+\text{-He}^+$ System getroffen. 29
- 2.17 Schematische Darstellung des Two-Step Prozesses im Heliumdimer. Im linken Atom findet zunächst Photoionisation statt. Das emittierte Photoelektron streut nun am zweiten Atom (rechts) und löst dort ein weiteres Elektron heraus. Im Endzustand befinden sich durch diesen Prozess also zwei einfach geladene Heliumionen und zwei freie Elektronen. 30

- 2.18 Darstellung eines Übergangs vom Grundzustand des Heliumdimers ($\text{He} + \text{He}$) auf die dissoziierende Kurve des repulsiven Coulomb Potentials ($\text{He}^+ + \text{He}^+$). Dieser Übergang (A nach B) kann z.B. durch einen Photoionisationsprozess realisiert werden. In der Reflection Approximation wird dann jedem auftretenden Abstand ein KER zugeordnet. Dessen Betrag ergibt sich dabei aus der Differenz des Potentials zu Beginn (B) und im Endzustand (C) der Dissoziation. Für eine quantenmechanische Sichtweise muss dagegen der Überlapp der Grundzustandswellenfunktion (blau) mit den jeweiligen Wellenfunktionen Ψ_{fKER} (grün) auf der $\text{He}^+ + \text{He}^+$ Potentialkurve betrachtet werden. 32
- 2.19 Überlapp der Grundzustandswellenfunktion ($\Psi_i(R)$) des Heliumdimers mit der Wellenfunktion $\Psi_f(R)$ im $\text{He}^+ - \text{He}^+$ Zustand bei einem KER von 3 eV. Rechts ist ein Ausschnitt aus dem gesamten Überlappungsbereich (linkes Bild) dargestellt. 33
- 2.20 Bei der Integration über das Produkt $\Psi_i(R)\Psi_f(R)$ setzt sich der KER aus unterschiedlichen Beiträgen von internuklearen Abständen zusammen. In der klassischen Reflection Approximation wird dagegen ein fester KER von nur einem festen Abstand erzeugt. Für diese Darstellung wurde über die einzelnen Perioden des Überlapps $\Psi_i(R)\Psi_f(R)$ bei 3 eV KER integriert (siehe Abb.2.19). Die nicht verschwindenden Beiträge des Integrals wurden dann gegen den Abstand aufgetragen. 34
- 3.1 links: schematische Darstellung der Komponenten des Gasjets (nicht maßstabsgetreu). Auf dem rechten Bild ist die verwendete Düsenhalterung (Bildmitte) und der Skimmer zu sehen. Aus der Mitte des entstehenden Gasjets (von unten nach oben) wird mit dem Skimmer ein Strahl zur Targetkammer extrahiert. 36
- 3.2 Schematische Darstellung eines Gasjets (links), der sich bei der Expansion eines Gases durch eine Düse ins Vakuum bildet. Von den verschiedenen Bereichen ist für das Experiment vor allem die Zone of Silence von Bedeutung, da hier die interne Temperatur des Jets minimal ist. Das rechte Bild zeigt die Aufnahme eines N_2/No Jets, der durch einen ArF-Eximer Laser zum Leuchten angeregt wurde. [Schö2002] 37
- 3.3 Gemessener Anstieg des Restdrucks im Jetdump in Abhängigkeit vom Vordruck der Düse. Für eine korrekt ausgerichtete Düse sollte dies ein nahezu linearer Verlauf sein. Die durchgezogene Linie ist eine lineare Regression. 38

- 3.4 Speedratio (links) und innere Temperatur (rechts) eines Helium-Gasjet als Funktion des Vordrucks P_0 aus [Bru2002]. Das Gas wurde auf 12 K abgekühlt und durch eine $5 \mu\text{m}$ Düse geleitet. Ein Vordruck von 1,8 bar führt demnach zu einem Speedratio von etwa 170 bzw. einer internen Temperatur des Jets von etwa 1 mK. In einem Überschalljet können also die benötigten tiefen Temperaturen erzeugt werden, die zur Bildung von Heliumdimeren notwendig sind. 40
- 3.5 links: gemessene Anteile der verschiedenen Cluster im Gasjet einer $5 \mu\text{m}$ Düse bei 6, 12 und 30 K als Funktion des Vordrucks (aus [Bru2002]). Bruch et al. konnten des Weiteren zeigen, dass die Messdaten der verschiedenen Temperaturen zusammengefasst werden können, wenn der Dimer- bzw. Trimeranteil gegen die Größe $P_0/T_0^{5/2}$ aufgetragen wird (rechts). Bei kleinen Vordrücken P_0 verhalten sich die Anteile x_2 und x_3 entsprechend einer theoretischen Gleichgewichtsfunktion. Bei größeren Drücken versagt das Model dagegen. Die Parameter des hier vorgestellten Experiments sollten jedoch noch gut innerhalb der Näherung liegen ($T_0 = 18 \text{ K}$, $P_0 = 1,8 \text{ bar} \rightarrow P_0/T_0^{5/2} = 1,31 \text{ mbar}/\text{K}^{5/2}$). Für die Messung ergibt sich daraus ein Dimeranteil von etwa 2 % und ein Trimeranteil von unter 0,2 % (siehe gestrichelte Line) 41
- 3.6 Abhängigkeit der Mono- (\circ), Di- (\square) und Trimere (\diamond) vom Restdruck in der Quellkammer bei a) 6 K / 0,6 bar b) 12 K / 4,5 bar und c) 30 K / 15 bar (aus [Kar2004]). Hier zeigt sich, dass Heliumdimere wesentlich empfindlicher auf Restgaseinflüsse reagieren, als es bei Trimeren der Fall ist. Anmerkung: In dieser Grafik sind die gemessenen Intensitäten aufgetragen (Beam Particle Intensity). Um diese mit Abb.3.5 vergleichen zu können müssten die Daten zunächst mit der Nachweiseffizienz der einzelnen Cluster gewichtet werden. 42
- 3.7 Messung an einer Anlage zur Beugung von Molekularstrahlen am MPI in Berlin. Hier ist die Intensität der gemessenen Dimere als Funktion von Temperatur und Vordruck für zwei verschiedene Düsen farbige dargestellt. Für bestimmte Einstellungen der Parameter ist die Produktion der Dimere maximal (rote Bereiche). 43
- 3.8 Die verwendete Vakuumkammer mit angeschlossenen Helmholtzspulen. Aufgrund der schräg einfallenden Strahlführung der Beamline ist das gesamte System geneigt. 45
- 3.9 Schematische Darstellung der verschiedenen Segmente und Komponenten des Aufgebauten Experiments. 46

3.10 Computersimulation der verschiedenen Flugbahnen geladener Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld. Jede Kurve stellt einen anderen Startwinkel für ein Ion (rot) bzw. ein Elektron (blau) dar. Das rechte Bild zeigt eine Simulation der Ausleuchtung des Elektronendetektors. Die Simulation soll sicherstellen, dass alle Teilchen mit vorgegebenen Maximalimpuls durch das verwendete Spektrometer nachgewiesen werden können.	48
3.11 Auftreffradius der Elektronen auf dem Detektor in Abhängigkeit von ihrer Flugzeit. In der Simulation (links) wurde eine kontinuierliche Energieverteilung zwischen 0 und 18 eV angenommen. Eine Messung bei 77,86 eV Photonenenergie (rechts) zeigt dagegen deutliche Strukturen innerhalb einer Einhüllenden. Diese resultieren aus verschiedenen Anregungszuständen bei der Photoionisation. (siehe Kapitel 5).	49
3.12 Errechnetes Auflösungsvermögen des Spektrometers in Abhängigkeit des Emissionswinkels Θ und der Energie der Ionen (links) bzw. Elektronen (rechts).	50
3.13 Schematische Darstellung des MCP [Ach1999]. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Vorder und Rückseite der Platte, wird in den Mikrokanälen (Channels) ein elektrisches Feld aufgebaut. Trifft nun ein Teilchen auf die Oberfläche eines Kanals, so kann es dort Sekundärelektronen auslösen. Durch weitere Stöße mit der Innenwand des Kanals entsteht so eine Elektronenlawine auf der Rückseite des MCP.	50
3.14 Darstellung des MCP mit montierter Delayline-Anode (links). Das rechte Bild zeigt schematisch, wie eine Elektronenwolke vom MCP auf den Drähten der Anode auftrifft [Cza2004]. Aus der Laufzeit der dadurch ausgelösten Pulse kann der Auftreffort rekonstruiert werden.	52
3.15 Elektronikschaltbild	53
3.16 Schematische Darstellung eines Umlenkmagneten (links) und eines Undulators (rechts) [Desy]. Durch den Umlenkmagnet wird das Elektronenpaket einmal abgelenkt und gibt dadurch Strahlung ab. Beim Undulator wird das Paket dagegen durch wechselnde Magnetfelder auf eine sinusförmige Bahn gelenkt und gibt bei jeder Richtungsänderung Strahlung ab. Daher kann eine Undulator-Beamline im Vergleich wesentlich mehr Strahlungsintensität liefern.	54
3.17 Spektraler Photonenfluss an Beamline UE112PGM2 [bessy]. für den gewählten Messbereich (60 bis 80 eV) konnte mit einem Beugungsgitter von 600 l/mm eine optimale Intensität erzielt werden.	55
3.18 Querschnitt des Photonenstrahls an Beamline UE112PGM2 bei verschiedenen Abständen vom Fokus.	56

- 3.19 Darstellung des Strahlverlaufs an der Beamline UE112PGM2 [bessy]. Da die Photonen mit einem Winkel von 4° gegen die Horizontale austreten, musste die gesamte Vakuumkammer um diesen Winkel geneigt werden. 57
- 4.1 Der Kreuzungspunkt von Gasjet (hellblau) und Photonenstrahl (rot) ist der Ursprung des Koordinatensystems. Von hier aus werden die Elektronen (blaue Trajektorie) auf einer Gyrationbahn entgegen der Z-Achse zum Detektor beschleunigt. Die Ionen (gelbe Trajektorie) werden entsprechend in Z-Richtung auf den Detektor gelenkt. 60
- 4.2 Zurückgerechneter Startort der Reaktion. In x-Richtung ist die Reaktionszone erheblich ausgedehnter, da hier der Gasjet abgebildet wird. In y-Richtung wird dagegen der besser fokussierte Photonenstrahl projiziert. 63
- 4.3 Energiepeak von monoenergetischen Photoelektronen bei 68,86 eV Photonenenergie. unkorrigiert (a) und mit einer Korrektur auf den Startort (b). Die Breite der Verteilung konnte dadurch von etwa 0,681 eV auf 0,370 eV (FWHM) reduziert werden. Die Korrektur bewirkt also in etwa eine Verbesserung der Auflösung um einen Faktor 1,8. 64
- 4.4 Helium-Absorptionsspektrum. Durch einen Vergleich der gemessenen Resonanz mit ihrer Position aus Literaturdaten (64,136 eV [Schu1996]) lässt sich die Photonenenergie kalibrieren. 65
- 4.5 Im s.g. Wiggle-Spektrum ist der Auftreffradius der Elektronen auf dem Detektor (rechtes Bild) bzw. eine Ortskoordinate (hier Y, linkes Bild) gegen die Flugzeit der Elektronen aufgetragen. Aus dem Abstand der Knoten in dieser Verteilung lässt sich der Nullpunkt der Flugzeit, sowie die Stärke des Magnetfeldes bestimmen 66
- 4.6 Impulskomponenten der Elektronen. In allen drei Raumprojektionen ist deutlich ein Kreis bei etwa 0,5 a.u. sichtbar. Diese Verteilung auf einer Kugelschale entspricht dem erwarteten Bild im Impulsraum monoenergetischer Elektronen. 67
- 4.7 Darstellung der gemessenen Elektronenenergie gegen die Emissionswinkel θ und ϕ im Laborsystem. Bei der eingestellten Photonenenergie von 68,68 eV, werden Photoelektronen mit einer festen Energie von 3,46 eV gebildet. Eine horizontale Linie in diesem Spektrum zeigt auf, dass die Elektronenenergie, unabhängig von der Emissionsrichtung, richtig berechnet wird. 68

- 4.8 Links: Bei einer Photonenenergie von 77,86 eV können Photoelektronen aus verschiedenen Anregungszuständen mit definierten Energien emittiert werden. Die Daten können zur Kalibrierung mit den Literaturwerten (vertikale Linien) aus [nist] verglichen werden. Rechts: Gemessenes Auflösungsvermögen des Elektronendetektors. Hier ist die Breite der Peaks (FWHM) verschiedener (monoenergetischer) Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie dargestellt (integriert über alle Emissionswinkel im Laborsystem). 69
- 4.9 Überprüfung der Winkelabhängigkeit der Ionenenergie (KER). Da die gemessene KER Verteilung der Dimere über mehrere Peaks verfügt (siehe 5), können die Messdaten (hier bei einer Photonenenergie von 68,86 eV) zur Kalibrierung verwendet werden. Die horizontalen Linien zeigen, dass der KER unabhängig von der Fragmentationsrichtung des Dimers im Spektrometer bestimmt wird. 69
- 4.10 Der Absolutwert des KER wurde durch eine Analyse des Restgases kalibriert. Die gemessene KER Verteilung von N₂ Aufbrüchen (blaue Kurve) wurde mit den Daten eines Elektronenstoßexperiments (schwarze Kurve) verglichen [Lun1996]. Anschließend wurden die Daten mit einem Kallibrationsfaktor belegt, so dass die beiden signifikanten Peaks in der Verteilung übereinstimmen. 70
- 4.11 Ermittlung des Beta-Parameters bei der Photoionisation von Heliumatomen mit einer Photonenenergie von 33,46 eV. Ein Fit (durchgezogene Linie) der Daten mit Gleichung 2.15 konnte gut den theoretischen Wert $\beta=2$ reproduzieren. Die Rechte Abbildung zeigt die gleichen Daten in polarer Darstellung. 71
- 5.1 PIPICO-Spektrum der Rohdaten bei $E_\gamma=68,86$ eV. Eine Simulation des Spektrometers gibt die erwarteten Flugzeiten (TOF) für verschiedene Molekülaufbrüche an (schwarze Linien). Neben charakteristischen Restgaslinien ist hier bereits ein deutlicher Aufbruch in zwei He⁺ Ionen erkennbar. 75
- 5.2 Impulskomponenten im Laborsystem von zwei koinzident detektierten Ionen bei $E_\gamma=68,86$ eV. Die beobachteten Diagonalen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der beiden Teilchenimpulse voneinander. In allen drei Komponenten kann somit eine Coulomb-Explosion identifiziert werden. Unten rechts ist das PIPICO-Spektrum mit einer Bedingung auf Impulserhaltung erneut dargestellt. Der Untergrund konnte dadurch drastisch reduziert werden. 76

- 5.3 Links: Energiespektrum der gemessenen Elektronen bei einer Photonenenergie von 68,86 eV. Rechts ist die gemessene Elektronenenergie als Funktion des KER dargestellt. In beiden Darstellungen können Photoelektronen mit einer festen Energie von 3,46 eV identifiziert werden. Da die Summe von KER und Energie der ICD-Elektronen konstant ist (16,226 eV), liegen die ICD-Elektronen auf einer Diagonalen. 78
- 5.4 In der linken Darstellung sind die Energien der zwei koinzident gemessenen Elektronen gegeneinander aufgetragen. Das rechte Spektrum dient zur Überprüfung der Energieerhaltung beim ICD-Prozess. Hier wurden die Energien aller gemessenen Fragmente von der Photonenenergie abgezogen. Es ergibt sich eine Verteilung mit etwa 1,2 eV FWHM um den Nullpunkt. 79
- 5.5 Links: Energiespektrum der gemessenen Elektronen bei einer Photonenenergie von 74,86 eV. Rechts ist die gemessene Elektronenenergie als Funktion des KER dargestellt. Durch die höhere Photonenenergie kann hier ICD mit einer Anregung in den $n=2$ und $n=3$ Zustand beobachtet werden. 80
- 5.6 Im Energiespektrum der Elektronen (links) können bei 77,86 eV Photonenenergie Anregungen bis $n=6$ beobachtet werden. Die dazugehörigen ICD Elektronen können im Korrelationsplot (rechts) jedoch nur bis $n=4$ aufgelöst werden. 80
- 5.7 Summenenergie eines der beiden Elektronen als Funktion der Energie des zweiten gemessenen Elektrons (logarithmische Darstellung). Die theoretischen Werte (aus Tabelle 5.1) der Photoelektronenenergie (x-Achse) und Summenenergie von KER und ICD-Elektron (y-Achse) sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Intensität zwischen $n=2$ und $n=3$ sind Ereignisse, bei denen ICD- und Photoelektron vertauscht sind. 81
- 5.8 links: Relativer Wirkungsquerschnitt der einzelnen Anregungszustände beim ICD Prozess mit 77,86 eV Photonenenergie (normiert auf $n=2$). Dazu ein Vergleich mit Daten von Wehlitz et al. für Heliumatome [Weh1997]. Rechts ist ein Ausschnitt der Elektronenenergieverteilung bei 77,86 eV für den $n=4,5$ und 6 Zustand dargestellt. Die Position der Peaks beim Dimer (rot) stimmt im Rahmen der Auflösung mit den Positionen beim Monomer (schwarz) überein. 82

- 5.9 Links: Gemessene KER Verteilung für den $n=2$ Zustand bei verschiedenen Photonenenergien (normiert auf das Maximum). Durch geeignete Bedingungen auf die zweidimensionalen Korrelationsdiagramme wurde jeweils das Photo- und ICD-Elektron des $n=2$ Zustands ausgewählt und projiziert. Rechts: Verteilung der internuklearen Abstände, die über die Refection Approximation aus der KER-Verteilung bei 68,86 eV erstellt wurde. (log. Skala). Zur Unterdrückung des Untergrunds wurde für dieses Spektrum die Projektion des ICD-Elektrons aus Spektrum 5.3 dargestellt. 84
- 5.10 Links: KER-Verteilung bei einer Photonenenergie von 68,86 eV im Vergleich mit einer vollständig Quantenmechanischen Rechnung von Sissourat et al. Zur Unterdrückung des Untergrunds wurde für dieses Spektrum die Projektion des ICD-Elektrons aus Spektrum 5.3 dargestellt. Rechts: Energieverteilung der ICD-Elektronen. Hier wurden jedoch nur Ereignisse ausgewählt, bei denen die Summe aus Elektronenenergie und KER nur sehr wenig vom theoretischen Wert abweicht ($16,1 \text{ eV} < E_e + \text{KER} < 16,3 \text{ eV}$). Mit dieser Bedingung können die Bereiche mit maximaler Energieauflösung ausgewählt werden. Hier kann nun ebenfalls eine Struktur mehrerer Maxima beobachtet werden. . . . 85
- 5.11 KER-Verteilung der verschiedenen Anregungszustände $n=3$ bis $n=6$ bei einer Photonenenergie von 77,86 eV. Für den $n=3$ Zustand sind zusätzlich die Daten der Messung bei 74,86 eV eingezeichnet (gestrichelte Linie). Zur Unterscheidung der Anregungszustände wurde eine Bedingung auf die jeweilige Position des Photoelektrons in Spektrum 5.6 gelegt. 86
- 5.12 Verteilung des Winkels $\theta_{e,e-photo}$ zwischen Emissionsrichtung des $n=2$ Photo-Elektrons und dem Polarisationsvektor ϵ (integriert über den gesamten KER bei 68,86 eV Photonenenergie). Rechts ist die Abhängigkeit der Größe $p_{e,z}/p_e$ vom KER dargestellt. 88
- 5.13 Unten: Asymmetrieparameter β des $n=2$ Photoelektrons in Abhängigkeit vom KER. Die gestrichelten Linien markieren eine Messung an Heliumatomen von Zubek et al. (für $E_\gamma=68.86 \text{ eV}$ und $E_\gamma=74.86 \text{ eV}$) und Lindle et al. (für $E_\gamma=77.86 \text{ eV}$) [Zub1991, Lin1985]. Zur Orientierung ist in der oberen Darstellung zusätzlich die theoretische KER-Verteilung (Abb. 2.16) mit einer Unterteilung in Zustände verschiedener Symmetrie eingezeichnet. 89

- 5.14 links: Besetzungsverhältnis $R=\sigma_{2p}/\sigma_{2s}$ zwischen den beiden Zuständen 2s und 2p bei der Photoionisation mit Anregung von Heliumatomen [Lin1985]. mit steigender Photonenenergie sinkt der Anteil der 2p Zustände. Rechts ist eine Messung des β -Parameters von Lindele et al. für den n=2 Zustand als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Hier ist zusätzlich eine Theorie von Jacobs et al. (durchgezogene Linie) und Bizau et al. (gestrichelte Linie) für den β -Parameter des 2p Zustands eingezeichnet. [Jac1972, Biz1982] 90
- 5.15 Anteile von Zuständen mit Σ und Π -Symmetrie an der KER Verteilung [Sisourat]. Die Verteilung wird größtenteils von Σ -Zuständen dominiert, lediglich im Bereich eines KER oberhalb von etwa 9 eV können fast ausschließlich Π -Zustände besetzt werden. 91
- 5.16 Verteilung des Winkels $\theta_{\epsilon, e-photo}$ zwischen Emissionsrichtung des n=2 Photo-Elektrons und dem Polarisationsvektor ϵ bei 68,86 eV Photonenenergie. Der Bereich des KER in (a) wird von Zuständen mit Π Symmetrie dominiert, während sich Verteilung (b) größtenteils aus Σ -Zuständen zusammensetzt. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit Gleichung 2.15 um den Beta Parameter zu ermitteln. Es wurde ein beta von -0,52 (a) bzw. +0,11 (b) gefunden. 92
- 5.17 Links: Messung des β -Parameter für den n=3 Zustand im Bereich mehrerer Resonanzen von Menzel et al. Eine Messung des hier vorgestellten Experiments fand unmittelbar an der Flanke der $4(2,1)_5^+$ Resonanz statt (gestrichelte, rote Line). Rechts ist die Messung des Asymmetrieparameter für das n=3 Photoelektron in Abhängigkeit vom KER dargestellt. Die gestrichelten Linie entspricht dem Messwert von Menzel et al. 93
- 5.18 Asymmetrieparameter β der Photoelektronen für die Zustände n=3 bis n=6 bei 77.86 eV Photonenenergie in Abhängigkeit vom KER. Die Linien markieren eine Messung an Heliumatomen von Lindle et al. (n=3,4 und 5) [Lin1987] und Welhlitz et al. (n=6) [Weh1993]. 94
- 5.19 Links: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photoelektrons und Dimerachse für den n=2 Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist die Abhängigkeit dieser Verteilung vom KER dargestellt. 95
- 5.20 Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photoelektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert und integriert über alle Orientierungen des Polarisationsvektors). 97

- 5.21 Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photo-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier senkrecht zur Dimerachse ($90^\circ \pm 10^\circ$) 98
- 5.22 Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photo-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier in Richtung der Dimerachse ($0^\circ \pm 20^\circ$) 99
- 5.23 Verteilung des Winkels zwischen Polarisationsvektor und Emissionsrichtung des ICD-Elektrons für zwei verschiedene Photonenenergien. Rechts ist die Abhängigkeit der Verteilung vom KER dargestellt. 100
- 5.24 Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und dem Polarisationsvektor bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). 101
- 5.25 Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und ICD-Elektron für den $n=2$ Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist zudem die Abhängigkeit der Verteilung vom KER dargestellt. 102
- 5.26 Relative Beiträge der verschiedenen Zustände zum gesamten KER [Sisourat]. Für Bereiche, die von einem Zustand dominiert werden, ist hier zusätzlich die jeweilige, gemessene Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und Emissionsrichtung des ICD-Elektrons eingezeichnet. 103
- 5.27 In der linken Abbildung ist der Realteil aus Gleichung 5.6 in kartesischen Koordinaten dargestellt. Aus der Überlagerung der zwei modifizierten Kugelwellen im Abstand $R=3$ a.u. ergibt sich ein typisches Interferenzmuster. Rechts ist zudem das Absolutquadrat dieser Verteilung dargestellt. 105
- 5.28 Darstellung von Winkelverteilungen, die sich aus dem Absolutquadrat in der Fernfeldnäherung ergeben. Die hier dargestellten Verteilungen wurden für einen internuklearen Abstand von 3 a.u. und einem Impuls des ICD-Elektrons von 0,73 a.u. errechnet. In den Abbildungen sind die zugrunde liegende Gleichung ($\psi_1 - \psi_4$), sowie die zugeordnete Symmetrie des Anfangszustands und die Parität des ICD-Elektrons eingezeichnet. 105

- 5.29 Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert und integriert über alle Orientierungen des Polarisationsvektors). Die roten Kurven sind eine theoretische Simulation der Winkelverteilungen. . . . 107
- 5.30 Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier senkrecht zur Dimerachse ($90^\circ \pm 10^\circ$) . . 108
- 5.31 Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der Polarisationsvektor steht hier in Richtung der Dimerachse ($0^\circ \pm 20^\circ$) . . 109
- 5.32 Winkel zwischen Dimerachse und Polarisationsvektor ϵ . Die verminderte Intensität bei 90° ist hier durch die Totzeit des Detektors bedingt, während der Intensitätsverlust zwischen 0° und 30° eine Folge des Effizienzlochs auf dem Ionendetektor ist. 110
- 5.33 Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und dem Polarisationsvektor bei 68,86 eV Photonenenergie für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert). Der kritischen Winkel, unterhalb dessen eine Detektion nicht mit voller Effizienz möglich wird hier durch die roten Linien markiert (siehe C.3). 111
- 5.34 links: Korrelationsplot bei $E_\gamma = 63,86$ eV. Die Maximal zur Verfügung stehende Energie aller Fragmente von 14,68 eV zeichnet sich hier als Diagonale ab. Die Intensität bei etwa 8,5 eV KER und 8 eV Elektronenenergie stammt aus Reaktionen mit höherenergetischen Anteilen der Synchrotronstrahlung (ICD-Elektronen). Im rechten Bild ist die Summe der Kinetischen Energie aller 4 Reaktionsfragmente als Funktion des KER aufgetragen. 112
- 5.35 Gemessene Verteilung KER Verteilung unterhalb der ICD-Schwelle bei 63,86 eV Photonenenergie. Eine Theorie auf Basis der Reflection Approximation (blaue Kurve) stellt jedoch keine gute Beschreibung der Messdaten dar. Eine vollständig quantenmechanische Rechnung (rote Kurve) kann dagegen gut die experimentellen Ergebnisse reproduzieren [Sisourat]. Die Messwerte unterhalb von etwa 1,5 eV sind von dem Effekt des Effizienzlochs auf dem Detektor betroffen und daher nicht aussagekräftig (siehe Abschnitt C.1). 114

- 5.36 Energiespektrum von Sekundärelektronen nach der Ionisation eines Heliumatoms mit einem 40 eV Elektron ($e,2e$). Die Theorie [Bra2003] wurde auf Basis der convergent-close-coupling (CCC) Methode erstellt. Bei 40 eV Primärenergie stehen den beiden emittierten Elektronen 15,41 eV kinetische Energie zur Verfügung (40 eV - 24,59). 115
- 5.37 Gemessene Energieverteilung von Elektronen, die bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen emittiert werden [Web2003]. Bei einer Photonenenergie von 79,8 eV ist die Summenenergie beider Elektronen und KER auf 29,2 eV begrenzt, was zu der hier beobachteten Kante zwischen 24 und 30 eV führt. Im rechten Bild sind die Energien der beiden Elektronen gegeneinander aufgetragen. In dieser Darstellung ist die begrenzte Summenenergie durch die entstehende Diagonale sichtbar. 116
- 5.38 links: Energieverteilung der emittierten Elektronen beim interatomaren TS1. Bis etwa 10 eV stimmen die Daten recht gut mit einer Theorie [Bra2003] überein, welche die Energieaufteilung der Elektronen in einem $e,2e$ Experiment beschreibt. Die charakteristische Kante bei etwa 10 eV entsteht durch die begrenzte Summenenergie für beide Elektronen und KER. Im rechten Bild sind die kinetischen Energien von beiden Elektronen gegeneinander aufgetragen. Bedingt durch die begrenzte Summenenergie entsteht hier eine Diagonale. Die Breite der Diagonale wird in dieser Darstellung durch die KER Verteilung bestimmt. . . 116
- 5.39 Hier sind die gemessenen Winkel zwischen Molekülachse und Polarisationsrichtung dargestellt. Aufgrund der besseren Auflösung in y-Richtung (siehe 4.2) sind hier nur Ereignisse dargestellt, bei denen die Impulskomponente in x-Richtung weniger als 20 % zum Gesamtimpuls beiträgt. Im grau markierten Bereich konnten keine Messdaten gewonnen werden, da hier das in Kapitel 3.4 angesprochene Effizienzloch des Detektors einwirkt. 117
- 5.40 CCC-Rechnung des Stoßes eines 40 eV Elektrons mit einem Heliumatom [Bra2003]. Hier ist die Verteilung des Winkels zwischen Elektronenstrahl und der Emissionsrichtung der Sekundärelektronen für verschiedene Sekundärelektronenenergien dargestellt (siehe Legende). Die Intensitäten $I(\theta)$ und $I(180^\circ - \theta)$ wurden hier allerdings addiert. Anschließend wurde das Maximum der Verteilungen auf 1 normiert. Diese Operation simuliert die Ununterscheidbarkeit der zwei Zentren im Helium Dimer aus denen das Projektil (Photoelektron) emittiert wird. Die ungespiegelten Verteilungen sind im Anhang zu finden. 118

- 5.41 Verteilung der Winkel zwischen der Dimerachse und Emissionsrichtung eines der beiden Elektronen (integriert über alle Elektronenenergien und den gesamten KER). Die durchgezogene Linie ist die CCC-Rechnung eines Elektronenstoßes mit einer Primärenergie von 40 eV. Es wurde hier über Sekundärenergien bei 1, 4, 7,7, 12,7 und 15 eV integriert. 119
- 5.42 Cosinus des Winkels zwischen Dimerachse und Emissionsrichtung der Elektronen als Funktion der Elektronenenergie (links) und des KER (rechts). 120
- 5.43 Verteilung des Winkels zwischen der Dimerachse und der Emissionsrichtung der Elektronen für verschiedene Bereiche der Elektronenenergie. 121
- 5.44 Verteilung des Winkels zwischen der Dimerachse und der Emissionsrichtung der Elektronen für verschiedene Werte der Größe $E_e/(E_{sum}-KER)$ ($\pm 0,05$ um den angegebenen Wert). Diese Größe stellt den Anteil der Elektronenenergie an der maximal Verfügbaren Energie für beide Elektronen dar. In dieses Betrachtung fließt somit die Winkelabhängigkeit von KER und Elektronenenergie ein. 122
- A.1 Übersicht der Potentialkurven des Heliumdimers vom Grundzustand (He_2) bis zur Doppelionisation (aus [Tan1995, Met1991, Met1992, Sisourat]). 127
- A.2 Im He^+-He^+ System existieren zwei verschiedene, repulsive Potentialkurven [Sisourat]. Abhängig von der Ausrichtung des Spins der beiden Elektronen unterscheiden sich die beiden Kurven jedoch lediglich im Bereich kleiner internuklearer Abstände. Für Abstände größer etwa 3 a.u. können beide Kurven gut durch das $1/R$ Potential zweier Ladungen im Coulomb Feld angenähert werden. Die potentielle Energie im Dissoziationslimit entspricht der zweifachen Ionisationsenergie des Heliumatoms (49,174 eV). 128
- A.3 Potentialkurven des He_2^+ mit einer Anregung in $n=3$ Zustände [Sisourat]. 128
- A.4 CCC-Rechnung des Stoßes eines 40 eV Elektrons mit einem Heliumatom [Bra2003]. Hier ist die Verteilung des Winkels zwischen Elektronenstrahl und der Emissionsrichtung der Sekundärelektronen für verschiedene Sekundärelektronenenergien dargestellt (siehe Legende). Niederenergetische Sekundärelektronen werden vermehrt entgegen der Einschussrichtung emittiert (180°), während die höherenergetischen Elektronen hauptsächlich in Strahlrichtung (0°) gerichtet sind. Die untere Abbildung zeigt die gleichen Daten in polarer Darstellung. 130

B.1	Korrelationsdiagramme für weitere Photonenenergien bei 54,86, 71.86, 97,86 und 119,86 eV	131
B.2	Projektionen der Ionen-Impulskugel auf die drei Ebenen der Relativimpuls-Komponenten. Unten rechst ist zudem das Ortsbild auf dem Detektor dargestellt.	132
B.3	Projektion der Elektronen-Impulskugel auf die x-y Ebene bei 74,86 und 77,86 eV Photonenenergie	132
B.4	Impulskomponenten im Laborsystem von zwei koinzident detektierten Ionen bei $E_\gamma=64,86$ eV. Unten rechts ist zudem das PIPICO-Spektrum dargestellt	133
B.5	Links: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photoelektrons und Dimerachse für den $n=3$ Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist die Abhängigkeit dieser Verteilung vom KER dargestellt.	133
B.6	Links: Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des Photoelektrons und Dimerachse für den $n=3,4,5$ und 6 Zustand bei 77,86 eV Photonenenergie (integriert über den gesamten KER).	134
B.7	Verteilung des Winkels zwischen Dimerachse und ICD-Elektron für den $n=3$ Zustand (integriert über den gesamten KER). Rechts ist zudem die Abhängigkeit der Verteilung vom KER dargestellt.	134
B.8	Verteilung des Winkels zwischen Emissionsrichtung des ICD-Elektrons und der Dimerachse (x-Achse) für den $n=3$ Zustand bei 74,86 eV Photonenenergie und für verschiedene Bereiche des KER ($\pm 0,1$ eV um den angegebenen Wert und integriert über alle Orientierungen des Polarisationsvektors).	135
B.9	Die Verteilung des Winkels zwischen ICD-Elektron und Dimerachse wurde durch zugeordnete Legendre Polynome angefitet. Die Amplituden des Fits sind hier als Funktion des KER dargestellt.	136
C.1	Gemessene Ionen im Zentrum des Detektors zu Beginn (a) und am Ende der Strahlzeit (b). Durch den intensiven Ionenbeschuss ist das MCP in diesem Bereich unempfindlich geworden. Die Messzeit betrug für beide Spektren etwa 3 Stunden, durch die abgeschwächte Nachweisefizienz wurden jedoch sehr viel weniger Ereignisse in (b) detektiert. . .	137

- C.2 Auswirkungen einer inaktiven Fläche auf dem MCP. Hier wurde ein isotrope Impulsverteilung von zwei Ionen simuliert, die in einer Coulomb-Explosion auseinander driften. Das Verhältnis aus der beinträchtigten Verteilung und der eingehenden Verteilung ist hier als Funktion des KER dargestellt (links). Im rechten Spektrum ist außerdem diese Effizienz außerdem als Funktion von $\cos(\theta)=p_z/p$ im Laborsystem aufgetragen. 138
- C.3 Simulation des Winkels $\theta_{kritisch}$ und $\cos(\theta_{kritisch})=p_z/p$. Der Bereich oberhalb dieses Winkels ist nicht von der eingeschränkten Nachweisefizienz des MCP betroffen. 139
- C.4 Gemessene Verteilungen der Abstände auf dem Detektor (links) und zeitlichen Abstände zwischen ICD- und Photoelektronen bei Doppelhit-Ereignissen. Hier wird deutlich, dass beide Teilchen nur detektiert werden, wenn sie räumlich und zeitlich genügend Abstand voneinander haben. 140
- C.5 Simulation der Verteilungen des räumlichen Abstands (links) und zeitlichen Abstands (rechts) von ICD- und Photoelektron bei 68,86 eV Photonenenergie. Hier wurden aus einzeln nachgewiesenen Elektronen zufällige Pare von ICD- und Photoelektronen gebildet. 141
- C.6 Auf die ungestörte Abstandsverteilung (Abb. C.5) wurde eine Totzeit simuliert, um den den Effekt abzuschätzen. Das Verhältnis zwischen Ereignissen, die nicht von der Totzeit betroffen sind (hier dargestellt) und Ereignissen die in der Totzeit untergehen beträgt 0,37. 142
- C.7 Emissionsrichtung im Laborsystem als Funktion der Flugzeit für ICD- und Photoelektron. 143
- C.8 Verhältnis der Anzahl gemessener ICD Elektronen zur Anzahl gemessener Photoelektronen bei Single-Hit-Ereignissen (links). Rechts ist dieses Verhältnis außerdem als Funktion von KER und Emissionsrichtung im Laborsystem dargestellt. 143
- C.9 Projektion der Impulskugel (XZ) für das zuerst detektierte Elektron (links) und das zweite Elektron (rechts). Zwei Elektronen aus einer Reaktion konnten nur detektiert werden, wenn sich ihr Impuls in Flugzeitrichtung (p_z) unterscheidet. Aussagekräftige Winkelverteilungen zwischen beiden Elektronen konnten daher nicht erstellt werden. 144
- C.10 Im Bereich eines KER zwischen 1 eV und 2 eV und einer Elektronenenergie zwischen 6 und 12 eV wurden vermehrt Ereignisse gemessen. Eine genauere Analyse dieser Reaktionen zeigt jedoch, dass hier die Energieerhaltung verletzt ist. Vermutlich handelt es sich hier um ein Artefakte von falschen Koinzidenzen. 145

-
- D.1 Gebundene Lösungen des Morsepotentials. Exemplarisch wurde hier das $^2 \Pi_g$ Potential des He-Dimers durch ein Morsepotential angenähert. Die verschiedenen Vibrationswellenfunktionen wurden in der Grafik an der Stelle ihres Energieeigenwerts eingezeichnet. 149
- D.2 Betragsquadrat von gerechneten Kontinuumswellenfunktionen für das $^2 \Pi_g$ Potential des Heliumdimer-Ions bei verschiedenen Kontinuumsenergien. Die Struktur der Funktion verschmiert deutlich bei höheren Energien. 150

Danksagung

Ohne ein eingespieltes Team wäre eine Strahlzeit mit einem Coltrims-Experiment nicht möglich. An erster Stelle möchte ich mich daher bei der gesamten Arbeitsgruppe bedanken. D. h. bei all jenen, die sowohl fachlich als auch „nur“ motivierend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich habe in der Gruppe nicht nur exzellente Kollegen vorgefunden, sondern auch wunderbare Freunde. Insbesondere möchte ich mich bei einigen Menschen persönlich bedanken.

- Bei meinem Doktorvater *Reinhard Dörner* möchte ich mich für die umfassende Betreuung meiner Arbeit bedanken. Trotz der unzähligen Verpflichtungen hast du jederzeit zwei offene Ohren für physikalische Diskussionen. Außerdem verstehst du es in einzigartiger Weise zu erkennen, welcher Plot für eine bestimmte Fragestellung hilfreich sein könnte. Besonders fasziniert hat mich immer, wie du es gedanklich schaffst, innerhalb von Millisekunden von Festkörper-, Ionen- oder Laser-Physik auf das Thema Heliumdimere zu wechseln.
- *Horst Schmidt-Böcking* möchte ich besonders für den Aufbau eines einzigartigen Betriebsklimas danken. Deine Begeisterung für die Physik ist einfach ansteckend.
- Ein riesiges Dankeschön geht natürlich an *Till*. Eine Strahlzeit mit Till ist einfach ein Rundum-Sorglos-Paket mit Erfolgs-Garantie. Auch bei der Auswertung konnte ich jederzeit mit jedem fancy-Problem zu dir kommen.
- Des Weiteren möchte ich mich den Experten für kalte Gastargets *Robert*, *Rui* und *Nikos* für die Unterstützung beim Bau der Dimerquelle bedanken. Vielen Dank auch für das Ausleihen des Kryostaten!

Besonders hervorzuheben ist natürlich die gesamte Strahlzeit-Crew, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

- Mit Hilfe der Festkörper-Gang *Robert* und *Stefan* alias Steibel ist der LKW-Transport der Kammer zum Bessy reibungslos und „ohne Besondere Vorkommnisse“ geglückt.
- *Katharina*, *Nadine* und *Jasmin* aus dem Mädchenzimmer möchte ich, neben vielem anderen, für die zahlreichen Nachtschichten am Bessy danken.
- Den „aufstrebenden Jungdiplomanden“ *Hendrik*, *Matthias*, *Jörg* und *Felix* möchte ich für den unermüdlichen Einsatz von groben Werkzeug an der Kammer danken.
- Mit den alten Hasen *Markus*, *Lutz* und *Sven* war das Strahlzeitteam maximal mit Know-how ausgestattet. Mit eurer Hilfe hätten wir jedes experimentelle Problem lösen können.
- Außerdem möchte ich mich bei *Birte* bedanken. Mit dir war die Arbeit in Raum 01.321 immer angenehm.

Neben den Mitgliedern der Gruppe möchte ich mich jedoch auch bei einigen auswärtigen Helfern bedanken.

Bei *Wieland Schöllkopf*, möchte ich mich für die umfangreiche Beratung zur Produktion von Heliumdimeren bedanken. Außerdem darf natürlich *Nicolas Sisourat* hier nicht fehlen. Thanks Nicolas for your patience to answer all my stupid questions!

Des Weiteren möchte ich den Werkstätten der Grob- und Feinmechanik, sowie der Beschleunigermannschaft für umfangreichen Support danken.

Die Finanzierung dieser Arbeit wurde durch das Koselleck Projekt der Deutschen Forschungsgemeinschaft gewährleistet.

Zu guter Letzt möchte ich schließlich meinen *Eltern*, *Anke*, *Kai* und natürlich *Maja* danken. Ihr habt mich jederzeit uneingeschränkt unterstützt. Danke!

Lebenslauf

Tilo Havermeier

geboren am 17.7.1980 in Braunschweig

Eltern: Jürgen Havermeier und Ortrun Havermeier, geb. Wünkhaus

Geschwister: Anke Bunke, geb. Havermeier

Schule

1987 Grundschule, Burgschule, Eppstein

1991 Gymnasialzweig der Gesamtschule, Freiherr-vom-Stein-Schule, Eppstein

1997 Berufliches Gymnasium mit Fachrichtung Technik, Brühlwiesenschule, Hofheim/Ts.

2000 Abitur, Gesamtnote 2,1

Zivildienst

2000 Zivildienst, Schutzgemeinschaft Deutscher Wald, Hofheim/Ts.

Studium

2001 Physikstudium, Goethe-Universität, Frankfurt

2003 Vordiplom in Physik, Beurteilung: gut

2006 Diplom in Physik, Beurteilung: sehr gut, mit Auszeichnung

2006 Beginn der Promotion

Forschungsaufenthalte

01/2005 - 09/2005 LBNL, ALS, Berkeley, USA

02/2006 EAS Tagung, Riezlern, Österreich

11/2006 Hasylab, Hamburg

01/2007 Flash, Hamburg

02/2007 EAS Tagung, Riezlern, Österreich

03/2007	BESSY II, Berlin
07/2007	ICPEAK 2007, Freiburg
08/2007	Fritz-Haber-Institut, MPI, Berlin
10/2007	BESSY II, Berlin
02/2008	EAS Tagung, Riezlern, Österreich
03/2008	Flash, Hamburg
04/2008	BESSY II, Berlin
08/2008	LBNL, ALS, Berkeley, USA
10/2009	BESSY II, Berlin
02/2010	EAS Tagung, Riezlern, Österreich
02/2010	SNI 2010, Berlin
04/2010	BESSY II, Berlin

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. T. Havermeier, **Photoionisation und doppelt angeregte Zustände in Wasserstoff- und Deuterium-Molekülen**, *Diplomarbeit* (2006).
2. F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, Th. 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 **Single Photon Induced Symmetry Breaking of H₂ Dissociation**, *Science* 315, 629 (2007).
3. T. Osipov, T. N. Rescigno, T. Weber, S. Miyabe, T. Jahnke, A. S. Alnaser, M. P. Hertlein, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, L. Foucar, S. Schössler, T. Havermeier, M. Odenweller, S. Voss, B. Feinberg, A. L. Landers, M. H. Prior, R. Dörner, C. L. Cocke and A. Belkacem, **Fragmentation pathways for selected electronic states of the acetylene dication.**, *J. Phys. B* 41, 091001 (2008)
4. K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, R. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, J. Titze, N. Neumann, L. Foucar, F. Sturm, C. Stuck, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Semenov and R. Dörner, **Localization Of Inner Shell Photo Electron Emission and ICD In Neon Dimers**, *J. Phys. B* 41, 101002 (2008)
5. A. Rudenko, L. Foucar, M. Kurka, Th. Ergler, K. U. Kühnel, Y. H. Jiang, A. Voitkiv, B. Najjari, A. Kheifets, S. Lüdemann, T. Havermeier, M. Smolarski, S. Schössler, K. Cole, M. Schöffler, R. Dörner, S. Düsterer, W. Li, B. Keitel, R. Treusch, M. Gensch, C. D. Schröter, R. Moshhammer and J. Ullrich, **Recoil-Ion Momentum Distributions for Two-Photon Double Ionization of He and Ne by 44 eV Free-Electron Laser Radiation**, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 073003 (2008)

6. K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Stoychev, Ph. V. Demekhin and R. Dörner, **Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in Ne₂**, *Phys. Rev. A* 78, 043422 (2008)
7. Y. H. Jiang, A. Rudenko, M. Kurka, K. U. Kühnel, Th. Ergler, L. Foucar, M. Schöffler, S. Schössler, T. Havermeier, M. Smolarski, K. Cole, R. Dörner, S. Düsterer, R. Treusch, M. Gensch, C. D. Schröter R. Moshhammer and J. Ullrich, **Few-Photon Multiple Ionization of N₂ by Extreme Ultraviolet Free-Electron Laser Radiation**, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 123002 (2009)
8. M. Kurka, A. Rudenko, L. Foucar, K. U. Kühnel, Y. H. Jiang, Th. Ergler, T. Havermeier, M. Smolarski, S. Schössler, K. Cole, M. Schöffler, R. Dörner, M. Gensch, S. Düsterer, R. Treusch, S. Fritzsche⁵, A. N. Grum-Grzhimailo, E. V. Gryzlova, N. M. Kabachnik, C. D. Schröter, R. Moshhammer and J. Ullrich, **Two-photon double ionization of Ne by free-electron laser radiation: a kinematically complete experiment**, *J. Phys. B* 42, 141002 (2009)
9. K. Kreidi, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X.-J. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Scheit, L. S. Cederbaum and R. Dörner, **Photo- and Auger-Electron Recoil Induced Dynamics of Interatomic Coulombic Decay**, *Phys. Rev. Lett.* 103, 033001 (2009)
10. T. Osipov, Th. Weber, T. N. Rescigno, S. Y. Lee, A. E. Orel, M. Schöffler, F. P. Sturm, S. Schössler, U. Lenz, T. Havermeier, M. Kühnel, T. Jahnke, J. B. Williams, D. Ray, A. Landers, R. Dörner, and A. Belkacem, **Formation of inner-shell autoionizing CO⁺ states below the CO²⁺ threshold**, *Phys. Rev. A* 81, 011402 (2010)
11. T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Malakzadeh, F. Afaneh, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, **Ultrafast Energy Transfer between Water Molecules**, *Nature Phys.* 6, 139 (2010)
12. T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, J. H. Morilla, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti and R. Dörner, **Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure**, *Phys. Rev. Lett.* 104, 133401 (2010)
13. T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, A. Malakzadeh, N. Sisourat, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti and R. Dörner, **Single photon double ionization of the helium dimer**, *Phys. Rev. Lett.* 104, 153401 (2010)