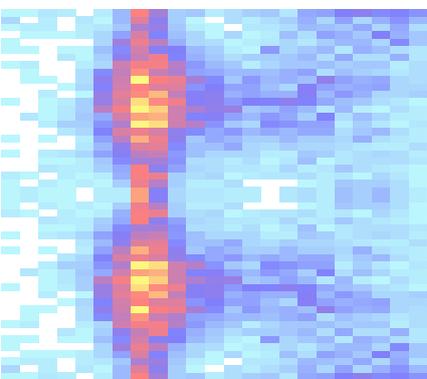
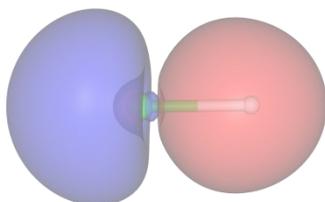


```
void FillMemory(struct Eventstruct *Events, int NumEvents)
{
    size_t size = NumEvents* sizeof(float);
    for (int i=0;i<NumEvents;i++)
    {
        r1x_h[i] = (float) Events[i].rx[0];
        ...
    }
    cudaMemcpy(r1x_d,r1x_h,size,cudaMemcpyHostToDevice);
    ...
}
```



Elektronenemission aus dissoziierenden Molekülen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
Hendrik Sann
aus Wetzlar

Frankfurt 2015
(D 30)

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

Dekan: Prof. Dr. René Reifarth

Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner
PD Dr. Till Jahnke

Datum der Disputation:

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Physikalischer Hintergrund	7
2.1.	Molekülorbitaltheorie	7
2.2.	Die kovalente Bindung	13
2.3.	Die Van-der-Waals-Bindung	15
2.4.	Dichtefunktionaltheorie	16
2.5.	Morse- und Buckingham-Potentiale	18
2.6.	Elektronenkonfiguration und spektroskopische Notation linearer und nichtlinearer Moleküle	19
2.7.	Photonische Anregung und Photoionisation	23
2.8.	Auger-Zerfall	25
2.9.	Das Chlorwasserstoffmolekül	27
2.10.	Das Wassermolekül	27
2.11.	Das Neon-Dimer	28
2.12.	Ultraschnelle Dissoziation	29
3.	Experimenteller Aufbau	33
3.1.	Synchrotronstrahlung	33
3.1.1.	Grundlagen	33
3.1.2.	Speicherring BESSY II	36
3.2.	Vakuumtechnik	39
3.3.	Targetpräparation	40
3.3.1.	Grundlagen	40
3.3.2.	Aufbau des Targets	44
3.4.	Korrosionsschutz bei der Messung mit Chlorwasserstoff	45
3.5.	Messtechnik	46
3.5.1.	Detektoren	48
3.5.2.	Modifikationen für die Messung an Chlorwasserstoff	53
4.	Datenanalyse	61
4.1.	Kalibrierung des Monochromators	61
4.2.	Bestimmung der absoluten Flugzeiten der Reaktionsprodukte	62
4.3.	Untergrundunterdrückung	64
4.4.	Ausrichtung der Detektoren	68
4.5.	Korrektur der Verkippung des Spektrometers	70
4.6.	Gitterelektronen	71
4.7.	Berechnung der Teilchenimpulse	72
4.7.1.	Ionen	72
4.7.2.	Elektronen	74
4.8.	Kalibrierung der Detektoren	77
4.9.	Korrektur des Elektronenrückstoßes auf das Neon-Dimer	80
4.10.	Zusätzliche Untergrundunterdrückung für die Neon-Dimer-Messung	81

4.11.	Parallelisierung der Impulsberechnung mittels NVIDIA CUDA® Grafikkartenbeschleunigung	84
4.11.1.	Allgemeines	84
4.11.2.	CUDA Grundlagen	88
4.11.3.	CUDA API	91
4.11.4.	Analysis CUDA	94
5.	Ergebnisse	101
5.1.	H ₂ O	101
5.2.	HCl	105
5.2.1.	Energiespektren	110
5.2.2.	Winkelverteilungen	113
5.3.	Neon-Dimer	117
6.	Zusammenfassung und Ausblick	131
A.	Atomare Einheiten und Naturkonstanten	135
B.	Strahlrohre U125-2 SGM, UE112 PGM-1 und UE46 PGM-1 am BESSY II Speicherring	137
C.	Experimentelle Parameter	139
D.	Isentropenexponenten von H₂O, Helium und Neon	141
E.	Zusätzliche Spektren	143
F.	Einlesen von ROOT-Dateien in Analysis CUDA	155
G.	Quelltext der Datei executeCUDA.cu	157
H.	Quelltext der Datei Eventstruct.h	181
I.	Messung der Rechenzeiten in Analysis CUDA	183
	Literatur	185
	Index	195
	Abbildungsverzeichnis	199
	Danksagung	211
	Lebenslauf	213

„Wenn Sie mal Philosophie studieren wollen, müssen Sie auch Physik treiben. Das erste ist heutzutage ohne das zweite unvollständig. Physik muss man aber als ganz junger Mann anfangen. Philosophieren dagegen kann man bis ins hohe Alter.“

Werner Heisenberg (zu Carl Friedrich von Weizsäcker)

1. Einleitung

Die uns umgebene Welt ist keine statische. Stets laufen um uns herum und sogar in uns selber dynamische Prozesse ab, die unsere Umwelt und uns ständigen Veränderungen unterliegen lassen. Viele dieser Veränderungsprozesse, zum Beispiel das Rosten eines Stück Metalls oder die Verfärbung eines Stück Obstes in unappetitliches braun, welche wir in der makroskopischen, also der für uns beobachtbaren, Welt wahrnehmen können, werden auf mikroskopischer Ebene durch das Aufbrechen oder die Neubildung molekularer Verbindungen erzeugt. Bei den beiden genannten Prozessen handelt es sich zum Beispiel um Oxidationsprozesse, bei welchen Stoffe, im Falle des Rostens Eisen und im Falle der Bräunung im Obst enthaltene Enzyme, mit Sauerstoff reagieren und sich Oxide (Moleküle, die Sauerstoffatome enthalten) bilden. Andere Beispiele sind das Verbrennen von Holz, bei welchem Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und falls nicht genügend Sauerstoff vorhanden ist zu Kohlenmonoxid reagiert, oder unsere Verdauung, bei der hochmolekulare Nährstoffe durch Verdauungsenzyme in kleinere Moleküle aufgespalten werden. Diese „Umstrukturierungsprozesse“ können große Auswirkungen auf die chemischen Eigenschaften der Materie haben. So können Sauerstoffmoleküle (O_2) durch energiereiche Anteile der Strahlung der Sonne oder durch chemische Prozesse aufgespalten werden und die einzelnen Sauerstoffatome können danach zu O_3 -Molekülen restrukturieren, welche auch unter dem Namen Ozon bekannt sind. Während das Einatmen von diatomarem Sauerstoff für den Menschen essentiell zum Überleben ist, führt das Einatmen von Ozon zu einer Reizung der Atemwege, Kopfschmerzen und anderen unangenehmen Erscheinungen. Ein weiterer für den Menschen sehr unangenehmer Prozess ist das Aufbrechen molekularer Verbindungen in DNA-Strängen, was eine Mutation der betroffenen Zelle und damit eine Krebserkrankung zu Folge haben kann.

Die makroskopischen Folgen solcher dynamischer Molekülprozesse sind also überall in unserer Umwelt sichtbar, doch wie laufen diese Prozesse tatsächlich ab? Was passiert auf molekularer Ebene, wenn sich ein neues Molekül bildet oder ein vorhandenes in seine atomaren Einzelteile zerbricht? Während es Experimentalphysikern schon lange möglich ist präzise Aussagen über den Zustand eines Systems vor und nach einer solchen Reaktion zu machen, war es lange nicht möglich die Reaktion selbst zu beobachten, da sie auf einer Zeitskala von einigen zehn oder hundert Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) stattfindet. Es wird also eine „Kamera“ mit einer „Belichtungszeit“ in dieser Größenordnung benötigt, um Schnappschüsse eines zerbrechenden oder sich gerade bildenden Moleküls machen zu können. Richard Zare und Richard B. Bernstein, die zu den ersten gehörten, die versuchten den Ablauf chemischer Reaktionen zu untersuchen, beschrieben diese Aufgabe in einer Ausgabe von *Physics Today* aus dem Jahr 1980 folgendermaßen [ZaBe80]:

"The study of chemical reaction kinetics can be likened to the task of making a motion picture of a reaction. The trouble thus far with achieving this goal seems to be the problem of too many would-be actors who strut upon the stage without proper cue and mumble their lines too rapidly to be understood-for chemical reactions occur with the ease of striking a match and at a speed so fast (on a subpicosecond time scale for the making of new bonds and breaking of old ones) as to be a severe challenge to the moviemaker who would like to record individual frames."

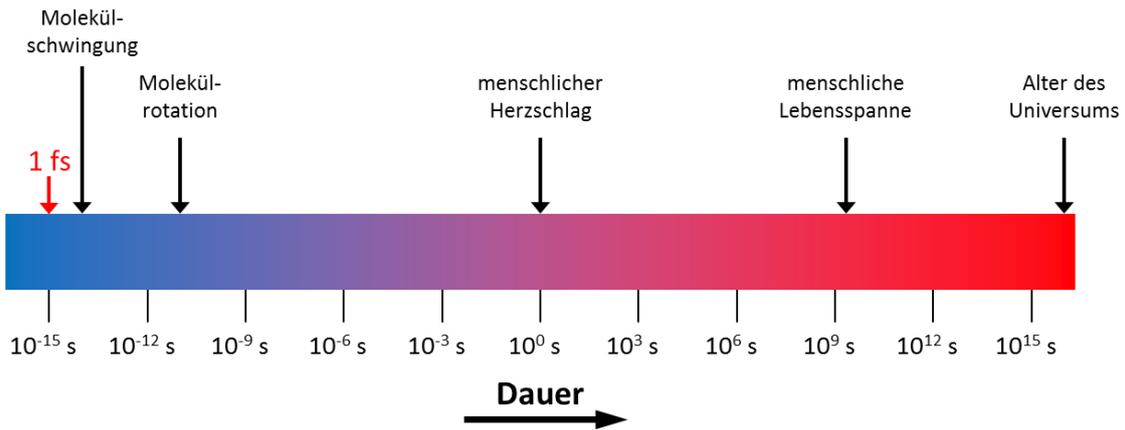
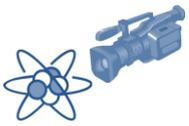


Abbildung 1.1 “It seems that on the femtosecond to attosecond time scale we are reaching the ‘inverse’ of the big bang time, with the human heartbeat ‘enjoying’ the geometric average of the two limits.” (Ahmed Zewail)

Das Forschungsgebiet, welches sich mit den Abläufen solcher Prozesse beschäftigt, wird aufgrund der Zeiträume, in denen diese ablaufen, als *Femtochemie* bezeichnet. Natürlich ist es nicht möglich mit optischen Apparaturen eine tatsächliche Fotografie eines Moleküls aufzunehmen, aber Physiker haben andere Wege gefunden Informationen über die elektronische Struktur von Atomen oder Molekülen zu erlangen. Eine dieser Möglichkeiten ist die Ionisation, also das Herauslösen eines Elektrons aus seinem gebundenen Zustand im Atom oder Molekül, und die anschließende Messung der kinetische Energie oder des Impulsvektors des Elektrons. Dadurch können Rückschlüsse auf die Bindungsenergie und die räumliche Verteilung der Elektronen im gebundenen Zustand gezogen werden. Ein Atom oder Molekül kann auf verschiedene Arten ionisiert werden. Zum einen durch ionisierende Strahlung (Photonen, Elektronen, Protonen, Neutronen, Ionen) oder durch so genannte Autoionisationsprozesse, bei welchen das System gespeicherte potentielle Energie durch Emission eines Elektrons abgibt.¹

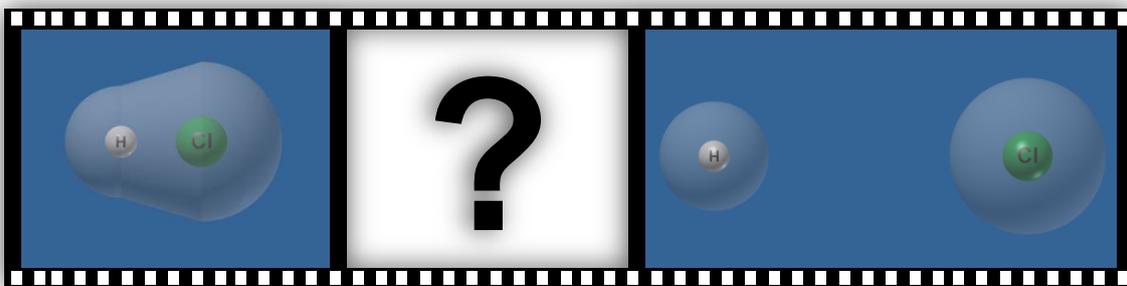


Abbildung 1.2 Das Ziel der Femtochemie ist es einen „Film“ von chemischen Prozessen, wie zum Beispiel der Fragmentation eines Moleküls in einzelne Atome, zu drehen.

Um mit Hilfe der Ionisation Informationen über chemische Reaktionen zu erlangen, muss das Molekül ionisiert werden, während dieser Prozess gerade am Ablufen ist. Die Dauer des Ionisationsprozesses selber bzw. die Genauigkeit mit welcher der Zeitpunkt der Ionisation bestimmt werden kann, entspricht der Belichtungszeit unserer „Molekülkamera“. Wird das Molekül mit einem Laserpuls ionisiert, ist die Pulsdauer die Belichtungszeit, die Dauer des Ionisationsprozesses selber kann vernachlässigt werden.

¹ Des Weiteren gibt es noch die Feldionisation, bei welcher das Elektron durch ein starkes elektrisches Feld aus seinem gebundenen Zustand gelöst wird. Diese wird im Rahmen dieser Arbeit aber nicht behandelt.

Durch die Entwicklung von Lasern mit Pulslängen im Femtosekunden-Bereich wurde es in den Achtzigerjahren des letzten Jahrhunderts erstmals möglich „Aufnahmen“ von Molekülen während eines chemischen Prozesses zu machen. Den ersten, denen dies gelang, waren der ägyptisch-amerikanische Forscher Ahmed Zewail, der auch als der „Vater der Femtochemie“ bezeichnet wird, und seine Arbeitsgruppe. Sie konnten im Jahr 1986 den Aufbruch von Iodcyan (ICN) in ein Iodatom und ein Cyan-Radikal (CN) beobachten [DaRZ87, RoDZ88]. Dazu verwendeten sie eine Messmethode, die als *Pump-Probe* bezeichnet wird und bei der zunächst mit einem ersten Laserpuls (*Pump*) die chemische Reaktion gestartet wird (im Fall des ICN die Dissoziation in die einzelnen Fragmente) und mit einem zweiten Puls (*Probe*) die Messung vorgenommen wird. Der Probe-Puls hatte dabei eine Wellenlänge, welche einem elektronischen Übergang im CN-Molekül entspricht. Dadurch wird dieses angeregt und anschließend kann das Fluoreszenzlicht des sich abregenden Moleküls gemessen werden. Dieses Verfahren wird als LIF (*laser-induced fluorescence*) bezeichnet. Durch Messungen bei verschiedenen Zeitabständen zwischen den beiden Laserpulsen kann mittels des LIF-Verfahrens festgestellt werden, ab welchem Zeitpunkt nach Beginn der Reaktion einzelne CN-Moleküle vorliegen. Diese Zeit wurde von Zewail und seiner Gruppe auf etwa 200 fs bestimmt. Durch Variieren der Wellenlänge bei Messungen zu Zeitpunkten, an denen das Molekül noch nicht vollständig dissoziiert ist, konnte ermittelt werden bei welchen Wellenlängen das System in diesen Zwischenzuständen Licht absorbiert. Ein Molekül absorbiert ein Photon, wenn die Photonenenergie dem energetischen Unterschied zweier möglicher quantenmechanischer Zustände des Moleküls entspricht.² Das Molekül geht dann durch Absorption des Photons von dem energetisch niedrigeren in den höheren Zustand über. Daher kann durch Messung der LIF-Spektren für verschiedene Zeitpunkte während der Dissoziation die zeitliche Entwicklung der potentiellen Energie des Systems nachvollzogen werden. 1999 erhielt Ahmed Zewail für seine Arbeiten den Nobelpreis in Chemie.

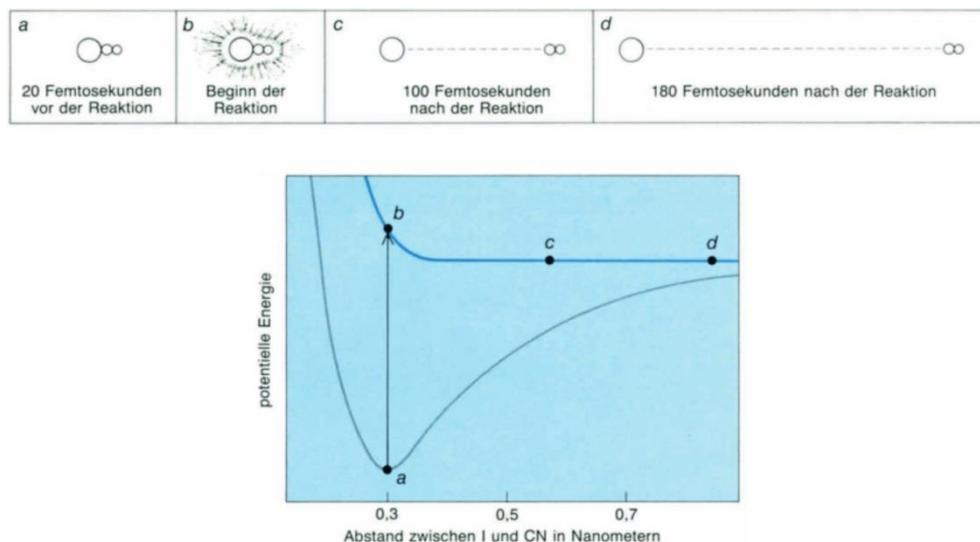
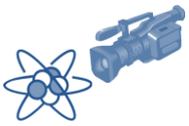


Abbildung 1.3 Die in dem ICN-Molekül gespeicherte potentielle Energie aufgetragen gegen den Abstand zwischen dem Iodatom und dem CN-Radikal [Zewa91]. Das System geht nach der Absorption von einem Zustand niedrigerer Energie *a* in einen Zustand höherer Energie *b* über, anschließend fragmentiert es in das Iodatom und das CN-Radikal. *c* und *d* stellen Zustände des Systems zu verschiedenen Zeitpunkten nach Beginn der Reaktion dar.

² Außer die Photonenenergie ist höher als die zur Ionisation des Moleküls benötigte Energie. Dann muss die Photonenenergie keine bestimmten diskreten Werte annehmen, damit es zu einer Absorption des Photons kommt (s. Abschnitt 2.7).



In Rahmen dieser Arbeit wird eine Möglichkeit aufgezeigt, diese Moleküldynamiken mittels Autoionisationsprozessen zu untersuchen. Unter Autoionisation versteht man Prozesse, bei denen ein System, das sich in einem angeregten Zustand befindet, seine Anregungsenergie abgibt indem es ein Elektron emittiert. Durch geschickte Anregung des Moleküls kann dafür gesorgt werden, dass die Autoionisation stattfindet, während das Molekül gerade dabei ist zu fragmentieren. Die Autoionisation ersetzt sozusagen den Probe-Puls.

Dies wurde hier an Chlorwasserstoff (HCl), einem einfachen diatomaren Molekül, versucht. Dazu wurde das Molekül in einen Zustand angeregt, in welchem es in ein nicht angeregtes Wasserstoffatom und ein angeregtes Chloratom dissoziiert. Bei Pump-Probe-Experimenten ist die Zeitdifferenz zwischen Pump- und Probe-Puls ein Maß für den Abstand zwischen den beiden Kernen zum Zeitpunkt der Ionisation. Hier war der zeitliche Abstand zwischen Anregung und Autoionisation des HCl-Moleküls keine bekannte fixe Größe. Prinzipiell ist es für das System möglich sich zu jedem Zeitpunkt durch Emission eines Elektrons abzuregen: Vor Beginn des Dissoziationsprozesses, zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Dissoziation oder wenn das Molekül vollständig in zwei Atome fragmentiert ist und die Autoionisation in dem angeregten Chloratom stattfindet.

Es ist möglich Rückschlüsse auf den Abstand zu ziehen, indem die kinetische Energie der atomaren Fragmente betrachtet wird. Die Fragmente werden durch die repulsive Kraft zwischen ihnen beschleunigt. Der Betrag dieser Kraft ändert sich, wenn die Autoionisation stattfindet und das System in einen anderen Zustand mit einer abweichenden Elektronendichteverteilung übergeht. Je nachdem ob der Betrag größer oder kleiner wird, werden die Fragmente im Mittel mehr oder weniger beschleunigt, wenn der Zerfall später stattfindet.

Für die hier beschriebene Messung wurde ein Multikoinzidenzimpulsspektrometer verwendet, mit welchem nicht nur die kinetische Energie aller geladenen Reaktionsprodukte, sondern auch deren vollständige Impulsvektoren, koinzident gemessen werden können. Von Interesse war hier vor allem die Emissionsrichtung des Autoionisations-Elektrons relativ zur Ausrichtung des Moleküls im Raum. Die Verteilung dieser Emissionswinkel lässt Rückschlüsse auf die Elektronendichteverteilung um die beiden Kerne zu.

Die Idee hinter diesem Experiment war es also, durch Messung des Elektronenwinkels in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Fragmente die Evolution der Form der Elektronenorbitale mit größer werdendem Abstand zwischen den beiden Kernen verfolgen zu können. In einem weiteren Teil der Arbeit wird die Autoionisation eines einfach geladenen H_2O -Moleküls untersucht. Die Besonderheit hierbei ist, dass der Zerfall energetisch erst erlaubt ist, wenn das Wassermolekül bereits vollständig in ein OH-Molekül und ein Proton dissoziiert ist. Trotzdem hat das Elektron, welches aus dem Hydroxyl emittiert wird, eine Winkelverteilung, die eine starke Asymmetrie in Richtung des Protons aufweist. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass sich die Ausprägung dieser Asymmetrie vollkommen klassisch mit einer Streuung an einem geladenen Zentrum erklären lässt.

Im letzten Teil wird eine Messung an Neon-Dimeren vorgestellt, bei welcher der Dissoziationsprozess selber nicht untersucht, sondern stattdessen ausgenutzt wird, um andere physikalische Eigenschaften eines Moleküls zu untersuchen. Bei dem untersuchten Molekül, dem Neon-Dimer, handelt es sich um ein sehr schwach gebundenes System, dessen Bindung üblicherweise nicht mit der Bildung von Elektronenpaaren aus den Elektronen der äußeren Schalen der beteiligten Atome beschrieben wird, sondern stattdessen durch die gegenseitige Induktion von schwachen elektrischen Dipolen, welche sich anziehen. Hierbei ergibt sich die Frage, ob bei solchen schwach gebundenen Systemen die äußeren Elektronen wie bei durch Elektronenpaare

gebundenen Molekülen als delokalisiert über das gesamte Molekül betrachtet werden können oder ob sie einem bestimmten Kern zugehörig sind.

Für den delokalisierten Fall in einem homonuklearen Molekül muss die Verteilung der Emissionswinkel von Elektronen, welche durch Photoionisation aus dem Molekülverbund gelöst werden, symmetrisch zu einer Spiegelung am Mittelpunkt des Moleküls sein, da es nichts gibt, was diese Symmetrie brechen würde. Eine solche Symmetriebrechung kann nur erreicht werden, wenn das „Loch“ lokal an einem der Kerne erzeugt wird. Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass Asymmetrien in den Winkelverteilungen des Neon-Dimers, welche in vorhergegangenen Arbeiten gemessen wurden und zu dem Schluss führten, dass die erzeugten Vakanzen eines solchen Moleküls als lokalisiert zu betrachten sind, auch durch die Überlagerung der Winkelverteilungen von Übergängen in verschiedene Zustände erklärt werden können und diese Asymmetrien wieder verschwinden, wenn es möglich ist diese Zustände zu trennen. Die Dissoziation des Neon-Dimers wird hier dazu genutzt, um verschiedene Zustände des einfach geladenen Dimer-Ions, welches durch Photoionisation erzeugt wird, zu separieren, da nur einer der elektronischen Zustände, bei denen ein äußeres Elektron aus dem Dimer entfernt wird, dissoziativ ist und in ein Neon-Atom und ein Ne^+ -Ion fragmentiert.

„Yeah, Mr. White! Yeah, science! “

Jessie Pinkman, *Breaking Bad*

2. Physikalischer Hintergrund

Moleküle sind definiert als ein Gebilde aus mindestens zwei Atomen, welche durch elektromagnetische Wechselwirkung miteinander verbunden sind. Es gibt verschiedene Arten der molekularen Bindungen. Die für die hier untersuchten Moleküle relevanten Bindungsarten sind die kovalente Bindung und die Van-der-Waals-Bindung. Auf diese soll daher innerhalb des Kapitels genauer eingegangen werden. Andere Bindungstypen wie metallische oder ionische Bindungen oder die Wasserstoffbrückenbindung werden nicht weiter behandelt.

2.1. Molekülorbitaltheorie

Dieser Abschnitt orientiert sich an dem Lehrbuch „Modern Quantum Chemistry“ von A. Szabo und N. S. Ostlund [Att96]. Für weiterführende Informationen zu den in diesem Abschnitt behandelten Themen sei daher auf dieses Werk verwiesen.

Bei der quantenmechanischen Beschreibung eines Moleküls wird von der Schrödingergleichung des Moleküls ausgegangen:

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (2.1)$$

Hier ist Ψ die Vielteilchenwellenfunktion für alle Elektronen und Atomkerne.

Der Hamilton-Operator eines aus N Elektronen und K Kernen bestehenden Moleküls sieht wie folgt aus:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla^2}_{\text{Kinetische Energie der Elektronen}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^K \frac{1}{M_K} \nabla^2}_{\text{Kinetische Energie der Kerne}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^K \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}}_{\text{Potentielle Energie zwischen Elektronen und Kernen}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{Potentielle Energie zwischen den Elektronen}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^K \sum_{i<j}^K \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}}_{\text{Potentielle Energie zwischen den Kernen}} \quad (2.2)$$

Es ist üblich die sogenannte *Born-Oppenheimer-Näherung* zu verwenden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Bewegung der Atomkerne, aufgrund der höheren Masse der Kerne, vernachlässigbar ist. Unter dieser Annahme entfällt der zweite Term in Gleichung 2.2 und der letzte Term kann als konstant angenommen werden. Man erhält somit den elektronischen Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^K \frac{Z_j}{r_{ij}} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$



Mit diesem kann die elektronische Schrödingergleichung aufgestellt werden:

$$\hat{H}_{el} \cdot \Psi_{el} = E_{el} \cdot \Psi_{el} \quad (2.4)$$

Ψ_{el} ist die Viel-Teilchen-Wellenfunktion aller Elektronen im Molekülverbund.

Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems setzt sich aus dem elektronischen Hamiltonoperator und einer Konstante, welche der potentiellen Energie zwischen den Kernen entspricht, zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^K \sum_{i<j}^K \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}}_{\text{konst.}} \quad (2.5)$$

In der Molekülorbitaltheorie werden die einzelnen Elektronen als stochastisch unabhängig voneinander angenommen. Die Gesamtwellenfunktion der Elektronen ist unter dieser Annahme das Produkt der Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen, welche analog zu den Atomorbitalen als Molekülorbitale bezeichnet werden:

$$\Psi_{el} = \prod_i \Psi_i \quad (2.6)$$

Dieses Produkt wird auch *Hartree-Produkt* genannt.

Das Hartree-Produkt erfüllt allerdings nicht das fundamentale Antisymmetrieprinzip der Quantenmechanik, welches besagt, dass eine Mehr-Elektronen-Wellenfunktion (oder allgemeiner eine Mehr-Fermionen-Wellenfunktion) antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen sein muss:

$$\Psi_{el}(x_1, \dots, x_a, \dots, x_b, \dots, x_N) = -\Psi_{el}(x_1, \dots, x_b, \dots, x_a, \dots, x_N) \quad (2.7)$$

Dieses Problem kann gelöst werden indem eine Linearkombination der beiden Hartree-Produkte verwendet wird. Im Falle eines Zwei-Elektronen-Systems sieht diese Linearkombination wie folgt aus:

$$\Psi_{el}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_i(x_1) \cdot \Psi_j(x_2) - \Psi_j(x_1) \cdot \Psi_i(x_2) \right) \quad (2.8)$$

Der zusätzliche Faktor $2^{-1/2}$ ist ein Normierungsfaktor. Diese Zwei-Teilchen-Wellenfunktion kann auch als Determinante einer Matrix geschrieben werden:

$$\Psi_{el}(x_1, x_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \Psi_i(x_1) & \Psi_j(x_1) \\ \Psi_i(x_2) & \Psi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Dies ist die sogenannte *Slater-Determinante*. Die verallgemeinerte Slater-Determinante für N Elektronen hat folgende Form:

$$\Psi_{el}(x_1, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \Psi_i(x_1) & \dots & \Psi_k(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_i(x_N) & \dots & \Psi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Es ist üblich Slater-Determinanten in einer verkürzten Form zu schreiben, welche die Dirac-Notation verwendet:

$$\Psi_{el}(x_1, \dots, x_N) = |\Psi_i \dots \Psi_k\rangle \quad (2.11)$$

Das sogenannte *Variationsprinzip* besagt nun, dass ein Erwartungswert, der mit irgendeiner Wellenfunktion, welche die gegebenen Randbedingungen erfüllt, berechnet wird, immer größer oder gleich groß der tatsächlichen Energie des elektronischen Grundzustandes des Moleküls ist:

$$\langle E_{el} \rangle = \langle \Psi_{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_{el} \rangle \geq E_0 \quad (2.12)$$

Der Beweis hierfür kann zum Beispiel in dem bereits erwähnten Lehrbuch „Modern Quantum Chemistry“ nachgelesen werden [Atti96]. Dies bedeutet, dass die Näherung für eine Wellenfunktion umso besser ist je kleiner der mit ihr berechnete Energiewert ist.

Das wahrscheinlich wichtigste Näherungsverfahren in der Molekülphysik ist die sogenannte *Hartree-Fock-Näherung*. Innerhalb dieser Näherung wird nicht mehr versucht die Wechselwirkung aller Elektronen miteinander einzeln zu berechnen, sondern jedes Elektron wird in einem mittleren Feld, welches von den anderen Elektronen und den Kernen erzeugt wird, betrachtet. Der Hamilton-Operator wird hierbei durch den *Fock-Operator* \hat{F}_i , der die Bewegung in diesem Feld beschreibt, ersetzt. Die zugehörigen Eigenwertgleichungen werden als *Hartree-Fock-Gleichungen* bezeichnet:

$$\hat{F}_i |\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle \quad (2.13)$$

Der Fock-Operator setzt sich aus einem Kern-Hamiltonian \hat{h}_i und dem *Hartree-Fock-Potential* v_i^{HF} zusammen:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + v_i^{HF} \quad (2.14)$$

Der Kern-Hamiltonian beinhaltet die kinetische Energie des Elektrons und die Anziehung zwischen dem Elektron und den Kernen:

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.15)$$

Das Hartree-Fock-Potential besteht aus einem Coulomb-Term und einem Austauschterm:

$$v_i^{HF} = \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int dx |\Psi_j|^2 \frac{1}{r_i}}_{\text{Coulomb-Term}} - \underbrace{\sum_{j \neq i} \mathcal{K}_j}_{\text{Austauschterm}} \quad (2.16)$$



Der Coulomb-Term beschreibt die mittlere (also die über alle Orte, an welchen sich das zweite Elektron befinden kann, gemittelte) Wechselwirkung des Elektrons mit den anderen Elektronen in den Ψ_j -Orbitalen. Der Austauschterm ist ein zusätzlicher Beitrag zu dem Fock-Operator, welcher aus der weiter oben erwähnten Antisymmetriebedingung resultiert und kein klassisches Analogon besitzt. Die genaue Form des Austauschterms findet sich ebenfalls in Referenz [Atti96].

In der Molekülorbitaltheorie wird üblicherweise die *LCAO* (*linear combination of atomic orbitals*)-Methode verwendet. Die Molekülorbitale werden hierbei als Linearkombination atomarer Orbitale χ_r beschrieben:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_r C_{ri} |\chi_r\rangle \quad (2.17)$$

Die Betragsquadrate $|C_{ri}|^2$ der Koeffizienten können als Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron, welches das Ψ_i -Orbital besetzt, am r -ten Atom befindet, interpretiert werden.

Einsetzen des LCAO-Ansatzes in die Hartree-Fock-Gleichungen und Multiplikation mit $\langle \chi_\mu |$ ergibt folgenden Ausdruck:

$$\sum_r \langle \chi_\mu | \hat{F}_i | \chi_r \rangle C_{ri} = \epsilon_i \sum_r \langle \chi_\mu | \chi_r \rangle C_{ri} \quad (2.18)$$

Durch Definieren einer Fock-Matrix \mathbf{F} und einer Überlapp-Matrix \mathbf{S} , deren Elemente wie folgt definiert sind:

$$F_{\mu r} = \langle \chi_\mu | \hat{F}_i | \chi_r \rangle \quad (2.19)$$

$$S_{\mu r} = \langle \chi_\mu | \chi_r \rangle \quad (2.20)$$

erhält man die sogenannten *Roothan-Hall-Gleichungen*:

$$\sum_r F_{\mu r} C_{ri} = \epsilon_i \sum_r S_{\mu r} C_{ri} \quad (2.21)$$

Diese lassen sich zu einer Matrixgleichung zusammenfassen:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.22)$$

\mathbf{C} beinhaltet dabei die Koeffizienten C_{ri} :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & \cdots & C_{NN} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

ϵ ist eine Diagonalmatrix, welche die Orbitalenergien ϵ_i enthält:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_N \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Das Ziel ist es nun die Koeffizienten C_{ri} so zu optimieren, dass die Orbitalenergien minimal werden. Hierzu wird die *Self-Consistent-Field* (SCF)-Methode verwendet. Es handelt sich dabei um ein iteratives Verfahren, dessen Ablauf in Abbildung 2.1 skizziert ist. Zunächst wird ein passender Basis-Satz an Atomorbitalen gewählt. Damit werden die benötigten Integrale $F_{\mu r}$ und $S_{\mu r}$ berechnet. Für die Koeffizienten C_{ri} werden dann Startwerte gewählt und mit diesen die Fock-Matrix berechnet. Nun können die Roothan-Hall-Gleichungen gelöst werden und die Energieeigenwerte ϵ_i und neue Koeffizienten C_{ri} ermittelt werden. Mit diesen neuen Koeffizienten kann die Fock-Matrix erneut berechnet werden und man erhält wieder neue Werte für ϵ_1 und C_{ri} . Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die Änderung der Orbitalenergien einen vorher festgelegten Wert unterschreitet.

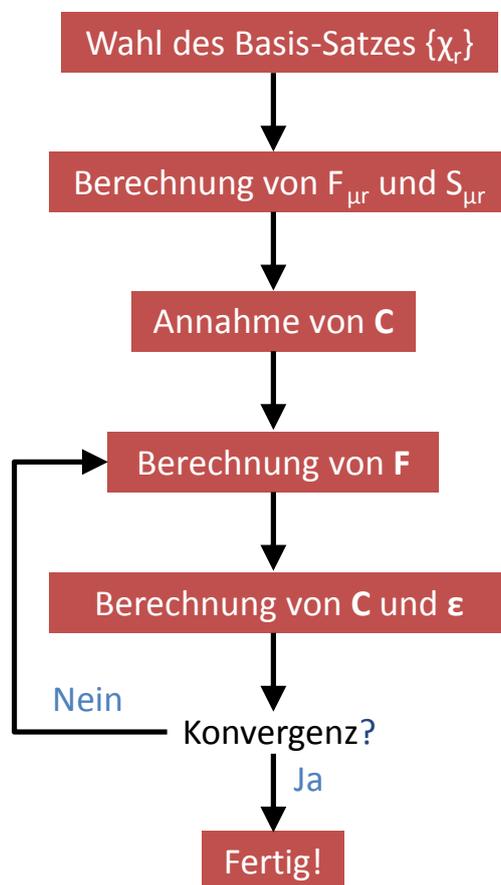


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung des Ablaufs einer SCF-Rechnung.

Aus den so ermittelten Koeffizienten und dem Basis-Satz an atomaren Wellenfunktionen kann eine Slater-Determinante konstruiert werden. Diese beschreibt einen Zustand, in welchem sich die N Elektronen des Moleküls in den N energetisch niedrigsten Orbitalen aufhalten, und wird daher als *Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion* $|\Psi_0\rangle$ bezeichnet. Natürlich ist es auch möglich Slater-Determinanten zu konstruieren, in denen sich die Elektronen in anderen als den niedrigsten Orbitalen aufhalten. Diese Determinanten stellen die angeregten Zustände des Mo-



leküls dar. Ein Zustand, bei dem ein Elektron von einem im Grundzustand besetzten Orbital χ_a in ein höheres Orbital χ_r angeregt wurde, hat folgende Notation:

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1 \dots \chi_r \chi_b \dots \chi_N\rangle \quad (2.25)$$

Ein doppelt angeregter Zustand, bei welchem das Elektron aus Orbital χ_b ebenfalls in ein höheres Orbital χ_s angeregt wurde, wird dann dementsprechend so geschrieben:

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1 \dots \chi_r \chi_s \dots \chi_N\rangle \quad (2.26)$$

Eine SCF-Rechnung ist umso genauer je größer der Basis-Satz ist, allerdings ist der Rechenaufwand proportional zur vierten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen [Chega]. Daher muss in der Praxis ein Kompromiss aus Genauigkeit und Rechenzeit gefunden werden.

Es ist üblich als Atomorbitale entweder *Slater-Typ-Orbitale* (STO) oder *Gauß-Typ-Orbitale* (GTO) zu verwenden. STO sind Produkte aus einer Exponentialfunktion, einer Potenzfunktion und dem Winkelanteil der Lösung des Wasserstoffatoms Y_l^m [Chega]:

$$\chi^{STO} = A r^{n-1} e^{-\lambda r} Y_l^m \quad (2.27)$$

A ist ein Normierungsfaktor, n die Hauptquantenzahl und λ eine Abschirmungskonstante für die effektive Kernladung. Gauß-Typ-Orbitale unterscheiden sich im Radialteil von den Slater-Typ Orbitalen:

$$\chi^{GTO} = B r^{n-1} e^{-\lambda r^2} Y_l^m \quad (2.28)$$

B ist ebenfalls ein Normierungsfaktor.

Die Slater-Typ-Orbitale stellen eigentlich die genauere Beschreibung der tatsächlichen Orbitale dar, allerdings haben die Gauß-Typ-Orbitale den Vorteil, dass die Berechnung der in der Hartree-Fock-Gleichung auftretenden Zweiteilchen-Integrale mit ihnen deutlich weniger rechenaufwändig ist. Daher werden heutzutage in der Praxis fast immer Gauß-Typ-Orbitale verwendet.

Elektronen stoßen sich aufgrund ihrer gleichen Ladung ab. Das führt dazu, dass in der Nähe eines Elektrons die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein weiteres Elektron niedriger ist. Dieser Korrelationseffekt wird in der Hartree-Fock-Näherung, innerhalb welcher sich die Elektronen in einem gemittelten Feld der anderen Elektronen bewegen, vernachlässigt. Eine Möglichkeit diesen Effekt zu berücksichtigen, ist es, den Gesamtzustand durch eine Linearkombination aus mehreren Slater-Determinanten zu beschreiben. Am Beispiel des Heliumatoms lässt sich deutlich machen wie dieser Ansatz für eine realistischere Elektronenverteilung sorgen kann. Die Gesamtwellenfunktion des Heliumatoms im Grundzustand kann als eine Linearkombination des Hartree-Fock-Grundzustandes und eines Zustandes, bei dem eines der Elektronen in das 2s-Orbital angeregt wurde, ausgedrückt werden:

$$|\Psi\rangle = a_0 |\chi_{1s}\chi_{1s}\rangle + a_{1s}^{2s} |\chi_{1s}\chi_{2s}\rangle \quad (2.29)$$

Die nicht angeregte Determinante beschreibt einen Zustand, bei welchem sich beide Elektronen im selben räumlichen Bereich aufhalten. Dies ist aufgrund der Abstoßung zwischen den beiden Elektronen keine realistische Annahme. Die zweite, angeregte Determinante beschreibt hingegen einen Zustand in welchem sich ein Elektron nah am Kern und das zweite weiter Außen auf-

hält. Die auf diese Weise erzeugte Gesamtwellenfunktion hat durch die Korrektur mittels der angeregten Determinante eine realistischere Elektronenverteilung als die Hartree-Fock-Wellenfunktion.

Diese Methode bezeichnet man als *Configuration Interaction* (CI). Allgemein kann der CI-Ansatz folgendermaßen geschrieben werden:

$$|\Psi\rangle = a_0|\Psi_0\rangle + \sum_a \sum_r a_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} a_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (2.30)$$

Eine CI-Wellenfunktion setzt sich also immer aus dem Hartree-Fock-Grundzustand und einem oder mehreren angeregten Zuständen zusammen. Für den Fall, dass nur einfach angeregte Zustände verwendet werden spricht man von *CIS*, wenn einfach und zweifach angeregte Zustände einbezogen werden von *CISD* und bei Wellenfunktionen, die aus dem Grundzustand und einfach, zweifach und dreifach angeregten Zuständen bestehen, von *CISDT*.

Äquivalent zu dem SCF-Verfahren kann nun eine Eigenwertgleichung aufgestellt werden:

$$\mathbf{H}\mathbf{a} = \mathbf{S}\mathbf{a}\mathbf{e} \quad (2.31)$$

Die Elemente der Hamilton-Matrix und der Überlappmatrix sind wie folgt definiert:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H}_{el} | \Psi_j \rangle \quad (2.32)$$

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (2.33)$$

Die Eigenwerte e_i , welche in der Diagonalmatrix \mathbf{e} zusammengefasst sind, entsprechen den Energien des Grundzustandes und einiger angeregter Zustände. Bei Anwendung der CI-Methode gilt es diese Eigenwerte zu ermitteln.

Neben der CI-Methode gibt es noch weitere sogenannte *Post-Hartree-Fock-Methoden*. Eine ist die so genannte *Dichtefunktionaltheorie*, welche im Verlauf dieses Kapitels noch behandelt wird.

2.2. Die kovalente Bindung

Am Beispiel des H_2^+ -Ion, dem einfachsten Molekül, soll hier noch einmal kurz erklärt werden wie es zu einer Bindung, also einer anziehenden Kraft zwischen den beteiligten Atomen, kommt. Mit dem LCAO-Ansatz schreiben wir das Molekülorbital des einzigen Elektrons des Ions als Linearkombination aus dem Atomorbital eines Elektrons im 1s-Grundzustand an Kern A und dem Orbital eines 1s-Elektrons an Kern B [Demt10]:

$$\Psi = N[\chi_{1s}(A) + \chi_{1s}(B)] \quad (2.34)$$

N stellt einen Normierungsfaktor dar.

Wie aus Abbildung 2.2 leicht zu erkennen ist, gibt es zwischen den beiden Kernen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. Der Grund hierfür ist eine konstruktive Interferenz der beiden atomaren Wellenfunktionen an dieser Stelle. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das

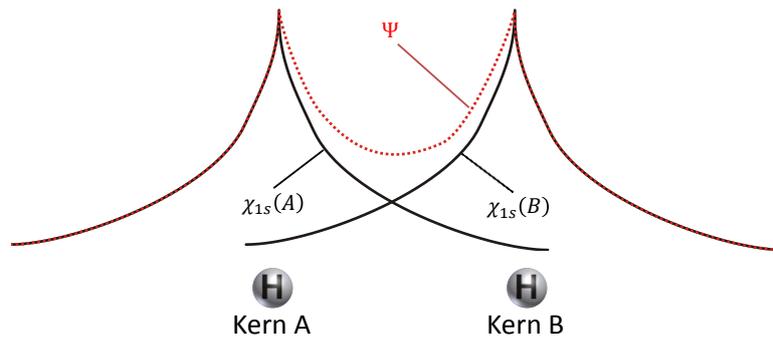


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Wellenfunktion Ψ des bindenden Orbitals von H_2^+ und der beiden Atomorbitale, aus welchen Ψ gebildet wird.

Elektron an einem bestimmten Ort aufhört, wird im reellen Fall durch das Quadrat der Wellenfunktion beschrieben:

$$\begin{aligned}\Psi^2 &= N^2[\chi_{1s}(A) + \chi_{1s}(B)]^2 \\ &= N^2[\chi_{1s}(A)^2 + \chi_{1s}(B)^2 + 2\chi_{1s}(A)\chi_{1s}(B)]\end{aligned}\quad (2.35)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit setzt sich also zusammen aus den Wahrscheinlichkeiten für zwei einzelne H-Atome $\chi_{1s}(A)^2$ und $\chi_{1s}(B)^2$ und einem zusätzlichen Term $2\chi_{1s}(A)\chi_{1s}(B)$, welcher die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen ausdrückt. Durch diese höhere negative Ladungsdichte werden die positiv geladenen Kerne in Richtung des Molekülmittelpunkts gezogen und es kommt zu einer Bindung. Diese Art der Bindung wird als *kovalente Bindung* bezeichnet. Dem anziehenden Effekt wirkt die Abstoßung zwischen den beiden Kernen entgegen, die umso größer wird je näher die Kerne beieinander sind. Der Abstand, bei welchem sich die anziehenden und abstoßenden Kräfte ausgleichen, ist der Gleichgewichtsabstand des Moleküls. Wenn die Potentialkurve, also die potentielle Energie in Abhängigkeit von dem internuklearen Abstand, betrachtet wird, hat diese an dem Gleichgewichtsabstand ein Minimum (s. Abbildung 2.4).

Alternativ kann das Molekülorbital auch aus der Differenz der beiden Atomorbitale konstruiert werden:

$$\Psi' = N[\chi_{1s}(A) - \chi_{1s}(B)] \quad (2.36)$$

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem Orbital gilt:

$$\begin{aligned}\Psi'^2 &= N^2[\chi_{1s}(A) - \chi_{1s}(B)]^2 \\ &= N^2[\chi_{1s}(A)^2 + \chi_{1s}(B)^2 - 2\chi_{1s}(A)\chi_{1s}(B)]\end{aligned}\quad (2.37)$$

In diesem Fall kommt es im Bereich zwischen den beiden Kernen zu destruktiver Interferenz und daher ist die Wahrscheinlichkeit das Elektron genau zwischen den beiden Kernen zu finden gleich null (s. Abbildung 2.3). Die negative Ladungsdichte ist also höher auf der Außenseite des Moleküls und dadurch wird dieses auseinander gezogen. Ein solcher Zustand wird als *antibindend* bezeichnet.

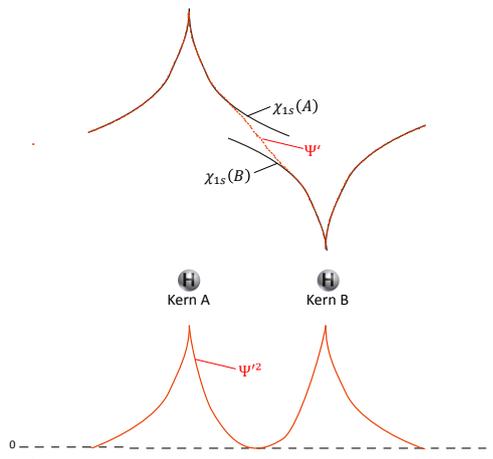


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Wellenfunktion Ψ' des antibindenden Orbitals von H_2^+ und der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilung Ψ'^2 , welche mittig zwischen den beiden Kernen null ist.

Der kovalente Bindungsmechanismus funktioniert auch bei komplexeren Molekülen mit mehreren Elektronen. Beim H_2 -Molekül zum Beispiel halten sich die beiden Elektronen im energetisch niedrigsten Zustand bevorzugt zwischen den Kernen auf. Der Grundzustand des H_2 -Moleküls ist also bindend, weshalb Wasserstoff in der Natur auch immer in molekularer Form vorliegt.

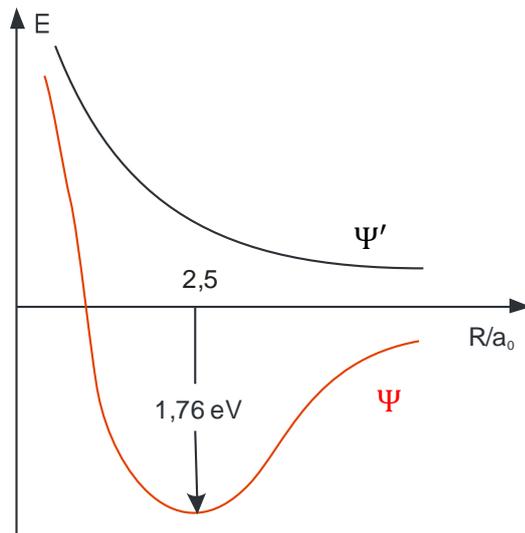


Abbildung 2.4 Die Potentialkurven für den bindenden und den antibindenden Zustand des H_2^+ -Moleküls [Demt10]. Der bindende Zustand hat ein Minimum bei einem internuklearen Zustand von $2,5 a_0$.³ Dies entspricht dem Gleichgewichtszustand des Moleküls. Die Tiefe des Potentialtopfs von $1,76 \text{ eV}$ ist die Bindungsenergie des Moleküls.

2.3. Die Van-der-Waals-Bindung

Im Gegensatz zu dem H_2 -Molekül sind die Grundzustände eines He_2 -Moleküls oder eines Ne_2 -Moleküls antibindend. Grundsätzlich gilt, dass Edelgase im Grundzustand keine kovalente Bindung eingehen können. Es gibt allerdings eine andere Form der Bindung zwischen Atomen, welche auch von Edelgasen eingegangen werden kann, die sogenannte *Van-der-Waals-Bindung*. Edelgasatome haben eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Das heißt, dass ihr elektrisches Dipolmoment im zeitlichen Mittel null ist. Was aber nicht bedeutet, dass solche Atome kein Dipolmoment besitzen. Dessen Ausrichtung fluktuiert nur. Im klassischen Bild kann sich das folgendermaßen vorgestellt werden: Je nachdem an welchem Punkt auf ihrer Kreisbahn um den Kern sich die Elektronen befinden, induzieren sie ein momentanes Dipolmoment $\vec{\mu}_A$. Dieses Dipolmoment erzeugt ein elektrisches Feld [Demt10]:

³ a_0 ist das Formelzeichen für den bohrschen Radius, welcher dem Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand entspricht.



$$\vec{E}_A(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left((3\vec{\mu}_A \vec{R}_0) \vec{R}_0 - \vec{\mu}_A \right) \quad (2.38)$$

Befindet sich ein weiteres Atom in der Nähe wird in diesem durch den Einfluss des Feldes ein Dipolmoment induziert:

$$\vec{\mu}_B = \alpha_B \cdot \vec{E}_A \quad (2.39)$$

Der Koeffizient α_B ist ein Maß für die Polarisierbarkeit des Atoms. Dieses Dipolmoment erzeugt ebenfalls ein elektrisches Feld \vec{E}_B , welches wiederum in Atom A ein Dipolmoment $\vec{\mu}_A$ induziert. Die Dipole der Atome richten sich zueinander aus und es entstehen permanente Dipolmomente. Aus dieser Wechselwirkung resultiert ein anziehendes Potential, welches proportional zu R^{-6} ist:

$$E_{pot} = -C_w \frac{\alpha_A \cdot \alpha_B}{R^6} \quad (2.40)$$

C_w ist der sogenannte Van-der-Waals-Koeffizient.

2.4. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine Alternative zu den auf dem Hartree-Fock-Prinzip basierenden Methoden zur Bestimmung der Struktur eines Moleküls. In Abschnitt 5.3 werden mittels der DFT berechnete Elektronen Winkelverteilungen gezeigt und mit der gemessenen Winkelverteilung verglichen, deshalb soll die DFT hier kurz erläutert werden. Für weiterführende Informationen sei auf Referenz [LaAn91] verwiesen.

Die DFT basiert auf dem *Hohenberg-Kohn-Theorem* [Hohe64]. Das erste H-K-Theorem besagt, dass der Grundzustand eines Systems von N Elektronen eindeutig durch die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ bestimmt ist. Demnach lassen sich auch alle Observablen, wie zum Beispiel die Grundzustandsenergie E_0 , aus der Elektronendichte berechnen:

$$E_0 = E_0(\rho) \quad (2.41)$$

Das zweite H-K-Theorem drückt aus, dass für das Funktional $E(\rho)$ das Variationsprinzip gilt. Eine aus der Elektronendichte berechnete Energie ist also immer größer oder gleich groß wie die tatsächliche Grundzustandsenergie:

$$E(\rho) \geq E_0 \quad (2.42)$$

Das Funktional $E(\rho)$ sieht wie folgt aus [Brod06]:

$$E_0(\rho) = E_{kin}(\rho) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + E_{ee}(\rho) \quad (2.43)$$

Dabei beschreibt der zweite Term $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r})$ die Wechselwirkung der Elektronen mit einem externen Potential, in diesem Fall dem Potential der Kerne des Moleküls, und $E_{ee}(\rho)$ die Wechselwirkung der Elektronen miteinander. Das Problem hierbei ist nun das die Funktionale $E_{kin}(\rho)$ und $E_{ee}(\rho)$ nicht bekannt sind. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist es ein

hypothetisches System von nicht wechselwirkenden Elektronen zu verwenden und die Differenz zwischen der Energie dieses Systems und des realen Systems aus wechselwirkenden Elektronen durch einen zusätzlichen Term $E_{xc}(\rho)$ zu korrigieren [KoSh65]. Für die kinetische Energie in einem solchen System gilt einfach:

$$E_{kin}(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.44)$$

Der Energieterm hat nachfolgende Form:

$$E_0(\rho) = E_{kin}(\rho) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \left(V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) + E_{xc}(\rho) \quad (2.45)$$

Dabei ist der Term $\iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ als klassische Coulomb-Energie zwischen den Elektronen zu verstehen. Es können nun die so genannten *Kohn-Sham-Einelektronengleichungen* aufgestellt werden [KoSh65]:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.46)$$

$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})}$ ist das *Austausch-Korrelationspotential*. Es muss beachtet werden, dass die *Kohn-Sham-Orbitale* $\psi_i(\vec{r})$ nicht als Wellenfunktionen der Elektronen verstanden werden können. Die Eigenwerte ϵ_i entsprechen im allgemeinen Fall auch nicht den Orbitalenergien. Die Kohn-Sham-Orbitale haben lediglich die Eigenschaft, dass die Summe ihrer Betragsquadrate an einem bestimmten Ort der Elektronendichte an diesem Ort entspricht [Chega]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.47)$$

Die größte Schwierigkeit für theoretische Physiker, welche die DFT anwenden, ist es geeignete Näherungen für $V_{xc}(\vec{r})$ zu finden.

Bei den bis hierhin erläuterten Formalismen handelt es sich um die zeitunabhängige DFT, mit welcher nur Eigenschaften des Grundzustands eines Systems berechnet werden können. Um eine zeitabhängige Störung, wie sie zum Beispiel beim dem Prozess der Photoionisation vorliegt, zu beschreiben, muss die TD(Time Dependent)-DFT angewendet werden. Diese basiert auf dem Runge-Gross-Theorem, welches äquivalent zu dem Hohenberg-Kohn-Theorem der zeitunabhängigen DFT besagt, dass für zeitabhängige Prozesse der Zustand des Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt eindeutig durch die zeitabhängige Elektronendichte $\rho(\vec{r}', t)$ bestimmt ist [RuGr84]. Es können daher zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichungen aufgestellt werden [Gonz07]:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}, t) \right) \psi_i(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t) \quad (2.48)$$



Hier wird ebenfalls von einem nicht wechselwirkenden System ausgegangen und die Differenz in der Energie wird durch das zeitabhängige Austausch-Korrelationspotential $V_{xc}(\vec{r}, t)$ korrigiert.

2.5. Morse- und Buckingham-Potentiale

Unter Umständen ist es nicht nötig, dass die genaue elektronische Struktur eines Moleküls bekannt ist, sondern es ist ausreichend die Form der Potentialkurven zu kennen. In solchen Fällen kann oft auf aufwendige quantenmechanische Berechnungen, wie sie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden, verzichtet und der Zusammenhang zwischen potentieller Energie und internuklearem Abstand stattdessen mit einfachen Potentialen genähert werden. Die einfachste Näherung ist ein harmonischer Oszillator, welcher aber für größere internukleare Abstände stark vom tatsächlichen Potentialverlauf abweicht. So konvergiert das Potential des harmonischen Oszillators für $R \rightarrow \infty$ gegen Unendlich anstatt gegen eine feste Energie E_D . Eine bessere Näherung stellt das *Morse-Potential* dar [Demt10]:

$$V(R) = E_D [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (2.49)$$

R_e ist hierbei der Abstand, an welchem das Morse-Potential sein Minimum hat, und a ist die sogenannte *Steifigkeit des Potentials* [Ingo11].

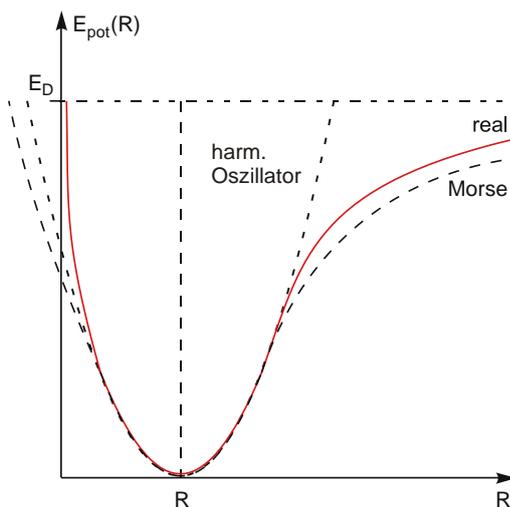


Abbildung 2.5 Die Verläufe des Potentials des harmonischen Oszillators und des Morse-Potentials im Vergleich zum tatsächlichen Potentialverlauf [Demt10].

Neben dem Morse-Potential wird in dieser Arbeit noch das sogenannte *Buckingham-Potential* verwendet. Dies ist ein Spezialfall des *Lennard-Jones-Potentials*:

$$V(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6} \quad (2.50)$$

Der erste Term ist der abstoßende Teil und der zweite der anziehende. Da der abstoßende Term mit R^{-12} und der anziehende Term mit R^{-6} skaliert, ergibt sich ein Potential, welches für kleine Abstände abstoßend und für größere Abstände anziehend ist (s. Abbildung 2.5). a und b sind empirische Parameter.

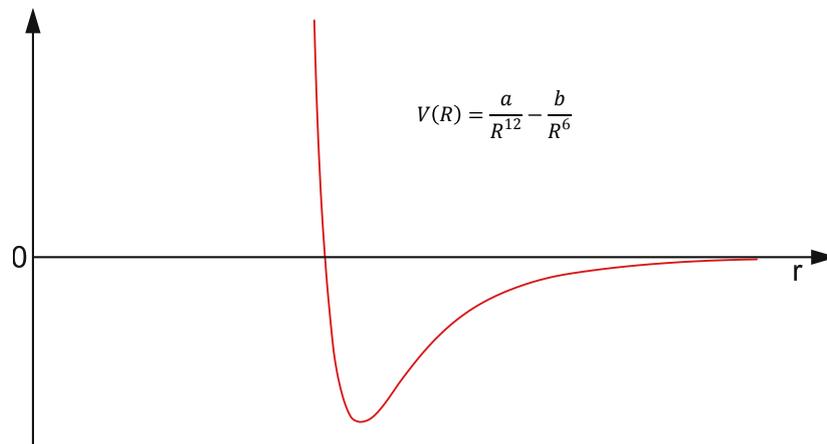


Abbildung 2.6 Verlauf einer Lennard-Jones-Potentialkurve(aus [Demt10]).

Beim Buckingham-Potential wird der abstoßende Term durch eine Exponentialfunktion der Form $e^{\alpha R}$ ersetzt, wodurch ein realistischer Anstieg für größere R erzeugt wird [Buck38]:

$$V(R) = Ae^{-\alpha R} - \frac{b}{R^6} \quad (2.51)$$

2.6. Elektronenkonfiguration und spektroskopische Notation linearer und nichtlinearer Moleküle

Die atomaren Quantenzahlen m und l sind in Molekülen keine Erhaltungsgrößen („gute Quantenzahlen“) mehr. In linearen Molekülen, also Molekülen in welchen alle Atome auf einer Achse liegen, ist diese Achse die Quantisierungsachse des Bahndrehimpulses und die Komponente des Bahndrehimpulses in Richtung der Achse, welche der magnetischen Quantenzahl m_l entspricht, ist zeitlich konstant und damit eine gute Quantenzahl. Es ist daher üblich lineare Moleküle anhand dieser Quantenzahl zu charakterisieren. Da Zustände mit gleichem Betrag von m_l energetisch entartet sind, wird üblicherweise $\lambda = |m_l|$ für die Notation verwendet. Die verschiedenen Zustände werden dabei mit griechischen Buchstaben bezeichnet (s. Tabelle 2.1).

λ	m_l	Bezeichnung
0	0	σ
1	± 1	π
2	± 2	δ
3	± 3	ϕ

Tabelle 2.1 Notation der verschiedenen λ -Zustände.

Bei nichtlinearen Molekülen ist auch m_l keine gute Quantenzahl mehr. Die Elektronenorbitale solcher Moleküle werden stattdessen anhand ihrer Symmetrieeigenschaften benannt. Der folgende Abschnitt wurde aus Referenz [Sann09], der Diplomarbeit des Autors, übernommen.

Um die Notation der Zustände in nichtlinearen Molekülen zu verstehen, muss man sich zuerst mit den Symmetrieeigenschaften von Molekülen beschäftigen, da die Bezeichnungen auf diesen basieren. Die systematische Beschreibung von Symmetrien wird als *Gruppentheorie* bezeichnet, da die Moleküle anhand ihrer Symmetrieeigenschaften in Gruppen unterteilt werden. Es soll



hier nicht auf die mathematischen Details der Gruppentheorie eingegangen werden, sondern nur anschaulich gemacht werden, welche Symmetrien bei Molekülen auftreten können und wie sie danach klassifiziert werden.

Symbol	Symmetrieoperation	Symmetrieelement
E	nichts	gesamtes Objekt
C_n	Rotation um $360^\circ/n$	Drehachse
σ	Spiegelung um Ebene	Spiegelebene
I	Inversion	Inversionszentrum
S_n	Drehspiegelung (Rotation um $360^\circ/n$ und dann Spiegelung an σ_H -Ebene)	Drehachse und zugehörige σ_H -Ebene
$\bar{\sigma}$	Gleitspiegelung (Translationsbewegung und dann Spiegelung an Ebene)	Gleitspiegelebene
\bar{C}_n	Schraubung (Translationsbewegung und dann Rotation um $360^\circ/n$)	Schraubenachse

Tabelle 2.2 Alle möglichen Symmetrieoperationen und ihre zugehörigen Symmetrieelemente. Gleitspiegelung und Schraubungen kommen nur bei Molekülketten und Kristallgittern vor, da sie sich aus einer Translationsbewegung eines Moleküls innerhalb der Kette oder des Gitters und anschließender Spiegelung bzw. Rotation zusammensetzen.

Unter *Symmetrieoperationen* versteht man Operationen, durch welche ein Körper wieder in sich selbst übergeht. Symmetrieoperationen können Rotationen um eine Achse, Spiegelungen an einer Ebene oder Punktspiegelungen (*Inversionen*) sein. Zu diesen elementaren Symmetrieoperationen kommen noch solche hinzu, die aus mehreren elementaren Operationen zusammengesetzt sind (siehe Tabelle 2.2). Die Achse, die Ebene oder der Punkt, bezüglich der oder dem die Symmetrieoperation ausgeführt wird, heißt *Symmetrieelement*. Die einfachste Symmetrieoperation ist die *Identität E*, bei ihr bleiben alle Raumpunkte des Objektes unverändert. Eine C_n -Operation bezeichnet eine Rotation des Moleküls um $360^\circ/n$ (n = natürliche Zahl). Eine C_1 -Operation ist also eine Rotation um 360° und entspricht der Identität. Eine Rotationsachse, für welche es n verschiedene Winkel gibt, um die man das Molekül drehen kann und es dabei in sich selber übergeht, nennt man C_n -Achse. Ein Wassermolekül besitzt zum Beispiel eine C_2 -Achse, da Rotationen um 180° und 360° Symmetrieoperationen darstellen. Ein NH_3 -Molekül besitzt sogar eine C_3 -Achse, denn es geht bei Rotationen um 120° , 240° und 360° in sich über. Bei Molekülen, welche mehrere Drehachsen besitzen (C_1 -Achsen werden hier natürlich nicht mitgezählt, da jedes Molekül unendlich viele davon hat), wird die Achse mit dem größten n als *Hauptdrehachse* bezeichnet.

Eine Spiegelebene kann entweder die Hauptdrehachse in sich enthalten oder senkrecht zu ihr liegen. Erstere wird als σ_v -Ebene bezeichnet und letztere als σ_h -Ebene.

Weiter oben wurden die Bezeichnungen σ , π usw. der elektronischen Zustände als Notation für verschiedene Werte der Quantenzahl λ eingeführt. Man kann sie aber auch als Bezeichnungen für die Symmetrieeigenschaften der Elektronenorbitale eines linearen Moleküls verstehen. Ein σ -Orbital geht bei einer 180° -Drehung um die Molekülachse in sich selber über, während bei einem π -Orbital die Wellenfunktion, bei der gleichen Operation, ihr Vorzeichen wechselt.

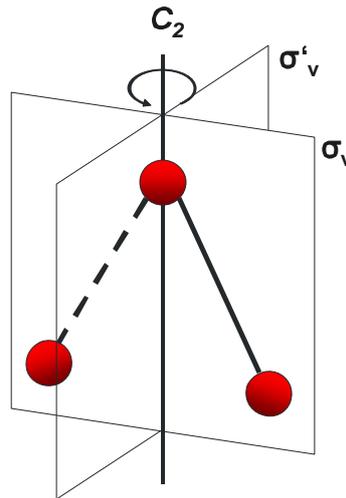


Abbildung 2.7 Symmetrieelemente der C_{2v} -Gruppe.

Um nun die Orbitale von nichtlinearen Molekülen auf ähnliche Weise anhand von Symmetrieeigenschaften beschreiben zu können, bestimmt man zunächst die Symmetrieelemente der Moleküle und unterteilt sie dann in Gruppen, innerhalb der alle Symmetrieelemente übereinstimmen. Die Gruppe von Molekülen, welche eine n -zählige Drehachse haben und kein weiteres Symmetrieelement (außer der Identität), nennt man C_n -Gruppe. Die Gruppe, deren Mitglieder zusätzlich noch eine oder mehrere σ_v -Spiegelebenen haben, wird als C_{nv} -Gruppe bezeichnet. Analog gibt es eine C_{nh} -Gruppe, deren Mitglieder, neben der C_n -Rotationsachse, noch eine oder mehrere σ_h -Spiegelebenen haben. Die Gruppe, deren einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene ist, wird C_s -Gruppe genannt. Wenn ein Molekül neben der n -zähligen Hauptdrehachse noch n zweizählige Drehachsen besitzt, wird es der D_n -Gruppe zugeordnet (oder der D_{nv} -Gruppe bzw. der D_{nh} -Gruppe, wenn Spiegelebenen vorhanden sind). Es gibt noch viele weitere Gruppen, die hier aber nicht alle aufgeführt werden sollen.

Ein Wassermolekül hat neben der C_2 -Rotationsachse noch zwei σ_v -Ebenen und gehört daher zur C_{2v} -Gruppe. Abhängig von dem Schwingungsmodus in dem es sich befindet, kann sich der Grad seiner Symmetrie aber auch verringern und es gehört nur noch zur C_s -Symmetriegruppe.

Die Symmetrieeoperationen können durch 3×3 -Matrizen dargestellt werden. Die zur Identität zugehörige Matrix ist beispielsweise einfach die Einheitsmatrix und C_n -Operationen können durch Rotationsmatrizen beschrieben werden. Wenn man zwei Matrizen, welche Symmetrieeoperationen darstellen, multipliziert (man die beiden Operationen also hintereinander ausführt), erhält man eine Matrix, die ebenfalls wieder eine Symmetrieeoperation repräsentiert. Für die Symmetrieeoperationen einer Gruppe gilt, dass durch Hintereinanderausführung zweier Operationen A und B sich eine Operation C ergibt, die selber zur Gruppe gehört. Die möglichen Hintereinanderausführungen werden in den *Multiplikationstabellen* der Gruppen zusammengefasst. Die Menge der Matrizen, die alle Symmetrieeoperationen einer Gruppe repräsentiert, nennt man die Matrixdarstellung Γ der Gruppe. Die bisher betrachtete Darstellungsform mit 3×3 -Matrizen wird als dreidimensionale Matrixdarstellung $\Gamma^{(3)}$ bezeichnet. Unter Umständen ist es möglich, eine Gruppe auch mit einer ein- oder zweidimensionalen Darstellung zu beschreiben. Diese werden dann analog mit $\Gamma^{(1)}$ und $\Gamma^{(2)}$ bezeichnet und es handelt sich um Darstellungen mit 2×2 -Matrizen bzw. Skalaren. Für jede Gruppe gibt es Darstellungen, welche nicht mehr weiter reduziert werden können, sie werden als die *irreduziblen Darstellungen* der Gruppe bezeichnet. Auf die mathematischen Details dieser so genannten *Reduktion* der dreidimensionalen Matrixdarstellung soll hier nicht eingegangen werden (hierzu sei auf Referenz [AtAP13] verwiesen).



	E	C ₂	σ _v	σ' _v
E	e	C ₂	σ _v	σ' _v
C ₂	C ₂	E	σ' _v	σ _v
σ _v	σ _v	σ' _v	E	C ₂
σ' _v	σ' _v	σ _v	C ₂	E

Tabelle 2.3 Multiplikationstafel der C_{2v}-Gruppe. σ und σ' bezeichnen die beiden Spiegelebenen.

Als *Charakter* einer Operation wird die Spur (Summe der Diagonalelemente) der zugehörigen Matrix bezeichnet, bei einer eindimensionalen Darstellung entsprechen die Charaktere einfach den Skalaren. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe gibt man in den sogenannten *Charaktertafeln* an. Dabei werden eindimensionale Darstellungen mit *A* und *B*, zweidimensionale Darstellungen mit *E* und dreidimensionale Darstellungen mit *T* bezeichnet. Die Darstellungen *A* und *B* unterscheiden sich dadurch, dass der Charakter, welcher die Rotation um die Hauptdrehachse repräsentiert für erstere 1 und für letztere -1 ist.

Den irreduziblen Darstellungen kann man jetzt Molekülorbitale zuordnen und daraus ergibt sich die Notation von nichtlinearen Molekülen. Die Darstellung *A* entspricht Orbitalen, welche symmetrisch gegenüber einer Rotation um die Hauptdrehachse sind, und die Darstellung *B*

	E	C ₂	σ _v	σ' _v
E	1	1	1	1
C ₂	1	1	-1	-1
σ _v	1	-1	1	-1
σ' _v	1	-1	-1	1

Tabelle 2.4 Charaktertafel der C_{2v}-Gruppe.

	E	σ _h
A'	1	1
A''	1	-1

Tabelle 2.5 Charaktertafel der C_s-Gruppe.

entspricht denen, welche antisymmetrisch sind. Für die Bezeichnung der Orbitale werden Kleinbuchstaben verwendet und sie werden, analog zu den σ- und π-Orbitalen von linearen Molekülen, anhand ihrer Energie durchnummeriert. Das niederenergetischste, der Darstellung A₁ der C_{2v}-Symmetrie entsprechende, Orbital wird also mit 1a₁ bezeichnet. Um von den Einelektronenzuständen zu dem Mehrelektronenzustand eines Moleküls zu gelangen, muss man für jede Symmetrieeoperation die Charaktere der einzelnen Orbitale multiplizieren. Die Mehrelektronenzustände werden mit Großbuchstaben bezeichnet. Die Multiplizität wird wieder als linker

Molekül	Konfiguration	Gesamtzustand
H ₂	2σ ²	¹ Σ ⁺
HCl	1σ ² 2σ ² 3σ ² 1π ⁴ 4σ ² 5σ ² 2π ⁴	¹ Σ ⁺
H ₂ O	1a ₁ ² 2a ₁ ² 1b ₂ ² 3a ₁ ² 1b ₁ ²	¹ A ₁ / ¹ A'

Tabelle 2.6 Elektronenkonfigurationen und elektronischer Gesamtzustand des einfachsten Moleküls H₂ und der beiden im Rahmen dieser Arbeit behandelten Moleküle HCl und H₂O.

Exponent geschrieben. Falls es mehrere Zustände gleicher Symmetrie gibt, nummeriert man sie, genau wie die Ein-Elektronen-Zustände, anhand ihrer Energie durch. In der C_s-Gruppe gibt es nur zwei irreduzible Darstellungen, die mit A' und A'' bezeichnet werden. Die weitere Notation für Ein- und Mehrelektronenzustände ist dann analog zur C_{2v}-Gruppe.

2.7. Photonische Anregung und Photoionisation

Wenn Atome oder Moleküle mit Licht wechselwirken, kann es zur Absorption eines Photons und einer damit verbundenen Anregung des Systems in einen energetisch höheren Zustand kommen. Für die Energien ϵ_i des Anfangszustandes und ϵ_f des angeregten Zustandes muss gelten:

$$h\nu = \epsilon_f - \epsilon_i \quad (2.52)$$

Es ist allerdings auch möglich, falls die Photonenenergie hoch genug ist, ein Elektron aus seinem gebundenen Zustand in einen Kontinuumszustand zu befördern. Die kinetische Energie dieses *Photoelektrons* ist dann einfach die Photonenenergie abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons:

$$E_\gamma = h\nu - E_B \quad (2.53)$$

Es existieren auch die umgekehrten Prozesse, *strahlender Zerfall* und *Elektroneneinfang*. Bei ersterem geht das System von einem angeregten Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie, zum Beispiel den Grundzustand, über. Bei letzterem wird ein Kontinuumselektron in einen gebundenen Zustand des Systems „eingefangen“. In beiden Fällen wird die frei werdende Energie in Form eines Photons abgestrahlt. Die Energie der Photonen kann ebenfalls mit den Formeln 2.52 und 2.53 berechnet werden. Solche Prozesse werden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

In der Quantenmechanik wird die Wechselwirkung des Atoms oder Moleküls mit dem elektromagnetischen Feld als eine zeitabhängige Störung des Systems beschrieben. Es muss daher von der zeitabhängigen Schrödingergleichung ausgegangen werden:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.54)$$

Der Hamiltonoperator für ein Elektron in einem elektromagnetischen Feld sieht wie folgt aus [Jeli88]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p} - e\vec{A}) + V(\vec{r}) \quad (2.55)$$

Hierbei ist $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ der Impulsoperator und \vec{A} das Vektorpotential des Feldes. Durch Ausmultiplizieren und unter Verwendung der Coulomb-Eichung ($\nabla \cdot \vec{A} = 0$) erhält man folgenden Ausdruck:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})}_{\hat{H}_0} - \underbrace{\frac{1}{2m} (e\vec{A}\hat{p} + e^2\vec{A}^2)}_{\hat{H}_{WW}} \quad (2.56)$$



Der Hamilton-Operator lässt sich also in einen normalen feldfreien Hamiltonian \hat{H}_0 und einen Anteil \hat{H}_{WW} , welcher die Wechselwirkung mit dem Feld beschreibt, aufteilen. Hierbei beschreibt $e\vec{A}\hat{p}$ die einfache Wechselwirkung mit dem Feld, zum Beispiel die Absorption eines einzelnen Photons, und $e^2\vec{A}^2$ die zweifache Wechselwirkung mit dem Feld (z. B. Streuprozesse, bei welchen es zu einer Absorption und Reemission des Photons kommt). Wenn das Feld schwach genug ist, kann der quadratische Term vernachlässigt werden, das System wechselwirkt dann in der Regel nur einmalig mit dem Feld.

Die Behandlung solcher Probleme erfolgt üblicherweise (für $\hat{H}_{WW} \ll \hat{H}_0$) im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie. Es soll in diesem Rahmen auf eine tiefer gehende Beschäftigung mit selbiger verzichtet werden. Es sei nur eines der wichtigsten Ergebnisse, *Fermis Goldene Regel*, aufgeführt. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit $w_{i \rightarrow f}$ an mit welcher das System von einem Zustand $|\Psi_i\rangle$ in einen Zustand $|\Psi_f\rangle$ übergeht:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H}_{WW} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad (2.57)$$

Das elektromagnetische Feld kann als ebene Welle angenommen werden:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.58)$$

und in einer Potenzreihe entwickelt werden [Hatt04]:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \left(1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right) \quad (2.59)$$

Für die hier betrachteten Photoionisationsprozesse ist es ausreichend nur den ersten Term zu betrachten und die weiteren zu vernachlässigen, wodurch sich die Form von \hat{H}_{WW} stark vereinfacht. Diese Näherung wird als *Dipolnäherung* bezeichnet.

Die beschriebenen Anregungs- und Ionisationsprozesse laufen so schnell ab, dass der internukleare Abstand eines Moleküls während dieser Prozesse als gleichbleibend angenommen werden kann. Im Korrelationsdiagramm kann eine Anregung daher als senkrechter Übergang zwischen zwei Potentialkurven betrachtet werden. Diese Betrachtungsweise ist Teil des sogenannten *Franck-Condon-Prinzips*, welches dazu verwendet wird Aussagen zu Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen elektronischen Zuständen zu machen. Um dieses Prinzip zu verstehen, muss nun doch die Kernbewegung in die Überlegungen mit einbezogen werden. Die Bewegung der Kerne kann in zwei Arten unterteilt werden: Rotation und Schwingung.

Die Energie, welche in der Rotationsbewegung steckt, ist deutlich kleiner und soll der Einfachheit halber hier vernachlässigt werden. Mit Schwingungen werden periodische Bewegungen der Kerne zueinander bezeichnet. Diese Schwingungsbewegungen sind im Korrelationsdiagramm den Potentialkurven überlagert (s. Abbildung 2.8). Übergänge sind nun besonders wahrscheinlich, wenn bei Anfangs- und Endzustand die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei gleichen Kernabständen vorliegt.

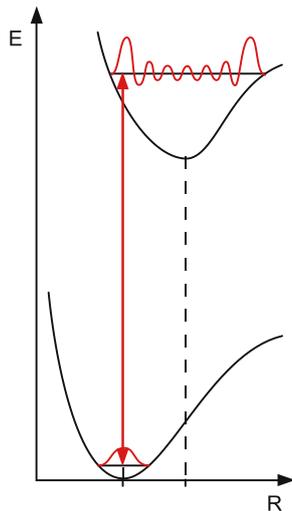


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung eines Übergangs zwischen zwei elektronischen Zuständen eines Moleküls nach dem Franck-Condon-Prinzip [Demt10]. Der rote Pfeil markiert den Ort höchster Übergangswahrscheinlichkeit. An diesem haben die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes ein Maximum.

2.8. Auger-Zerfall

Wie bereits in Abschnitt 2.7 erwähnt, kann es auch zu einer Abregung eines angeregten Zustandes kommen, bei welcher Energie frei wird. Diese kann nicht nur in Form eines Photons abgegeben werden, sondern auch auf ein anderes Elektron des Molekülverbundes übertragen werden. Ist die frei werdende Energie größer als die Bindungsenergie des Elektrons kann dieses seinen gebundenen Zustand verlassen. Der Prozess wird als *Auger-Zerfall* bezeichnet. Für die kinetische Energie des *Auger-Elektrons* gilt:

$$E_{Auger} = \epsilon_f - \epsilon_i - E_B \quad (2.60)$$

$\epsilon_f - \epsilon_i$ ist der energetische Unterschied zwischen den beiden Zuständen und E_B ist die Bindungsenergie des Elektrons, welches emittiert wird.

Es wird zwischen resonantem und nicht-resonantem Auger-Zerfall unterschieden. Im Falle des resonanten Auger-Zerfalls wird das Elektron im ersten Schritt in einen höheren gebundenen Zustand angeregt. Die Energie, welche auf das System übertragen wird (zum Beispiel in Form eines absorbierten Photons), muss also der Energiedifferenz zwischen dem ursprünglichen und dem angeregten Zustand entsprechen. Die zur Auslösung des Zerfalls benötigte Photonenenergie wird daher auch als Resonanzenergie bezeichnet. Bei dem nicht-resonanten Zerfall wird das Elektron im ersten Schritt in einen Kontinuumszustand angeregt, das Molekül wird also ionisiert und der Auger-Zerfall findet dann in dem Ion statt. In diesem Fall ist keine Anregung mit einer bestimmten Resonanzenergie nötig, da das Elektron nicht in einen diskreten Zustand übergeht.

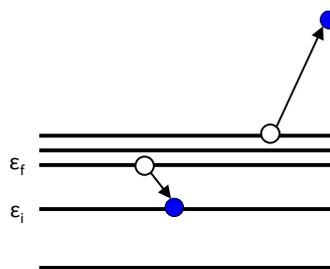


Abbildung 2.9 Schematische Darstellung des Auger-Zerfalls.

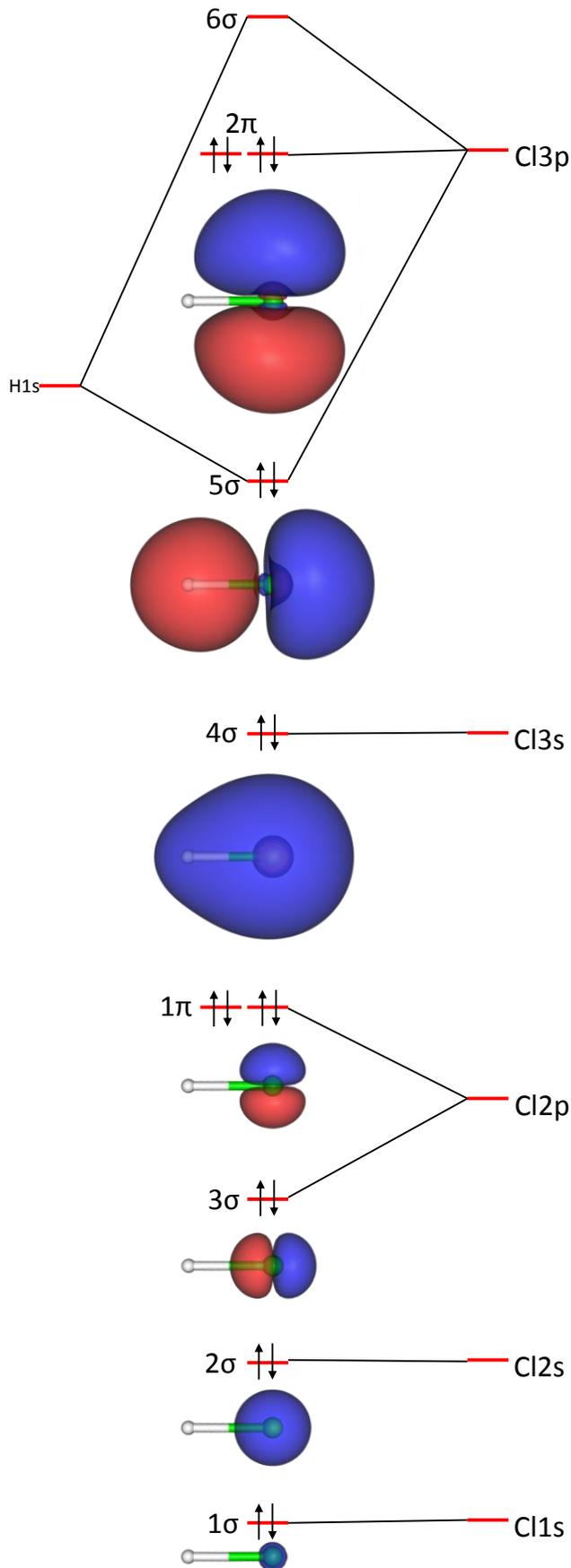


Abbildung 2.10 Schematische Darstellung der besetzten Elektronenorbitale des HCl-Moleküls und des *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital) 6σ [Kuni15]. Zusätzlich sind noch die atomaren Orbitale, aus welchen sich die Molekülorbitale zusammensetzen, vermerkt.

2.9. Das Chlorwasserstoffmolekül

Das Chlorwasserstoffmolekül besteht aus einem Wasserstoff- und einem Chloratom. Die Elektronenkonfiguration von Chlor ist $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Eines der drei 3p-Orbitale ist also nur einfach besetzt. Dieses kombiniert mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffs zu einem bindenden (5σ) und einem antibindenden (6σ) Molekülorbital. Nur das energetisch niedrigere bindende Orbital ist im Grundzustand besetzt, daher ist das Molekül gebunden. Bei dem bindenden 3p-Orbital handelt es sich um jenes, welches rotationssymmetrisch zur Molekülachse liegt und in der üblichen Notation, in der die Molekülachse die z-Achse des kartesischen Koordinatensystems definiert, als $3p_z$ -Orbital bezeichnet wird.

Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes $^1\Sigma^+$ des Moleküls lässt sich im Rahmen der Molekülorbitaltheorie wie folgt schreiben [AAAS90]:

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4$$

Die Bindungsenergie des HCl-Molekül beträgt 4,43 eV [MiKW02] und der Gleichgewichtsabstand 1,274 Å [CTGJ07].

Wie aus Abbildung 2.10 zu erkennen ist, wechselwirkt auch das 3s-Orbital des Chloratoms mit dem Wasserstoffatom und ist daher nicht mehr radialsymmetrisch.

2.10. Das Wassermolekül

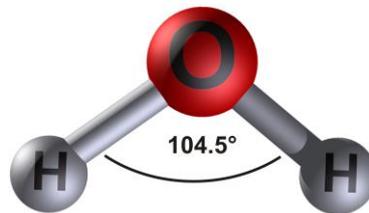


Abbildung 2.11 Schematische Darstellung der Anordnung der Atomkerne im Wassermolekül.

Das Wassermolekül besteht aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen. Die Elektronenkonfiguration von Sauerstoff ist $1s^2 2s^2 2p^4$. Zwei der drei 2p-Orbitale sind also nur einfach besetzt. Diese gehen jeweils eine Elektronenpaarbindung mit den 1s-Elektronen des Wasserstoffs ein. Da die 2p-Orbitale senkrecht zueinander stehen, würde man einen Öffnungswinkel des Wassermoleküls von 90° erwarten, der tatsächliche Winkel ist aber $104,5^\circ$. Dies ist damit zu erklären, dass aufgrund des Einflusses der beiden Wasserstoffatome die Orbitale in der L-Schale des Sauerstoffs keine reinen s- und p-Orbitale sind, sondern sogenannte *sp-Hybridorbitale*. Die Wellenfunktionen der bindenden Orbitale lassen sich dann gemäß dem LACO-Ansatz der Molekülorbitaltheorie als Linearkombination des 1s-Orbitals des Wasserstoffs und der 2s- und 2p-Orbitale des Sauerstoffs schreiben:

$$\Psi = C_{H1s}\chi_{H1s} + C_{O2s}\chi_{O2s} + C_{O2p}\chi_{O2p} \quad (2.61)$$

Durch Koeffizientenoptimierung erhält man den Öffnungswinkel. Für Gleichgewichtsabstand und Bindungsenergie ergeben sich Werte von 0,96 Å und 5,1 eV.



Die in Abbildung 2.12 gezeigte Notation der Orbitale ergibt sich aus der Gruppentheorie. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes 1A_1 (C_{2v} -Symmetrie) bzw. $^1A'$ (C_s -Symmetrie) ist $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$.

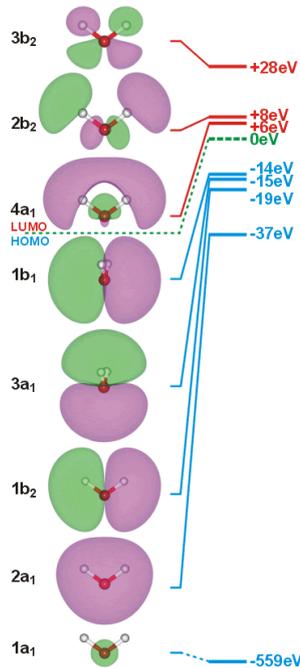


Abbildung 2.12 Notation der Elektronenorbitale des Wassermoleküls in der C_{2v} -Symmetrie [WStS]. Die Orbitale unterhalb der grünen Linie sind im Grundzustand besetzt.

2.11. Das Neon-Dimer

Das Neon-Dimer ist ein Van-der-Waals-gebundenes Molekül aus zwei Neonatomen mit einer Bindungsenergie von nur 3 meV [TaPa92]. Der Gleichgewichtsabstand wird in der Literatur mit 3,1 Å [TaPa92, WuMe03] oder 3,2 Å [MoWD99] angegeben. Der Grundzustand des Neonatoms ist $1s^2 2s^2 2p^6$. Trotz des nur geringen Überlapps der elektronischen Wellenfunktionen der beiden Atome ist es üblich für die theoretische Beschreibung der Elektronenorbitale die Molekülorbitaltheorie zu verwenden. Die Molekülorbitale des Dimers setzen sich dann wie in Abbildung 2.13 dargestellt aus den Orbitalen der beiden Atome zusammen.⁴ Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes des Neon Dimers ist folgende:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$$

Der Gesamtzustand des nicht angeregten Dimers ist $^1\Sigma_g^+$.

Wie aus Abbildung 2.13 ersichtlich können selbst die Orbitale der Valenzelektronen in guter Näherung als Linearkombination der Atomorbitale beschrieben werden:

$$\Psi_g(\vec{r}) = 1/\sqrt{2}(\Psi_l(\vec{r}) + \Psi_r(\vec{r})) \quad (2.62)$$

$$\Psi_u(\vec{r}) = 1/\sqrt{2}(\Psi_l(\vec{r}) - \Psi_r(\vec{r})) \quad (2.63)$$

⁴ Die Regeln für die Zusammensetzung der Molekülorbitale aus atomaren Elektronenorbitalen in diatomaren Molekülen kann zum Beispiel in *Organic Chemistry* von J. Clayden nachgelesen werden [ClGW12].

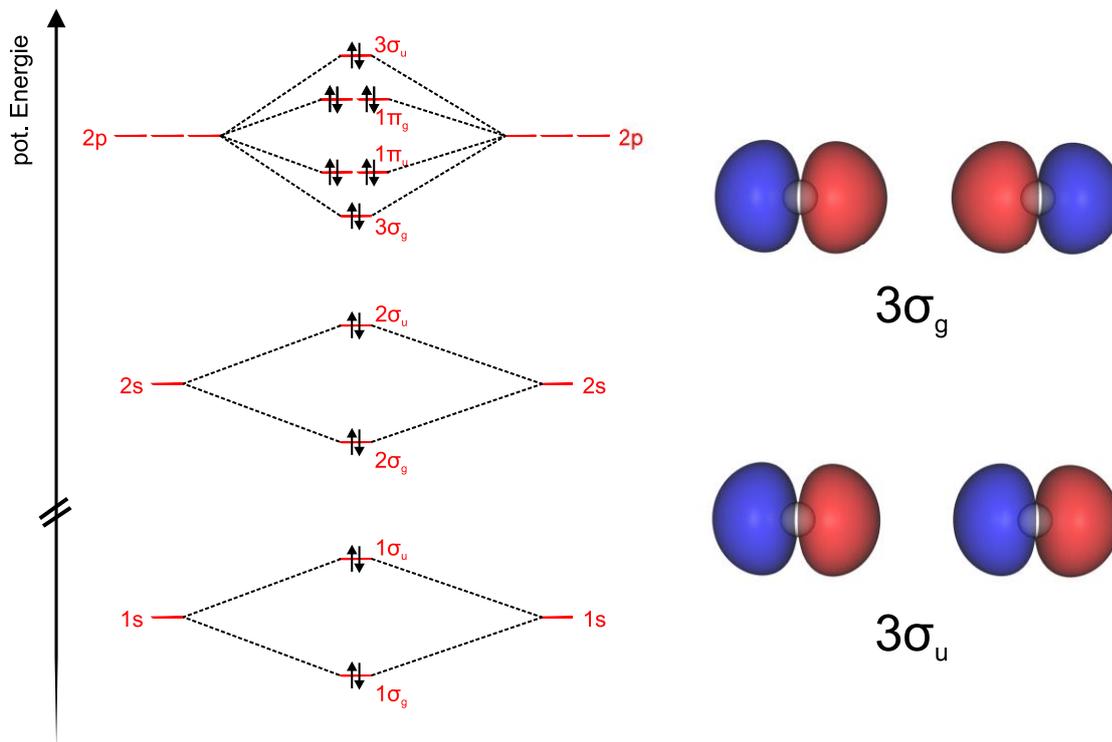


Abbildung 2.13 Schematische Darstellung der Molekülorbitale des Neon-Dimers und der zugehörigen atomaren Orbitale. Die eingezeichneten Abstände zwischen den Zuständen entsprechen nicht den tatsächlichen energetischen Abständen. Auf der rechten Seite sind die Konturen der Orbitale $3\sigma_g^2$ und $3\sigma_u^2$ gezeigt, welche mittels einer SCF-Rechnung ermittelt wurden [Kuni15].

2.12. Ultraschnelle Dissoziation

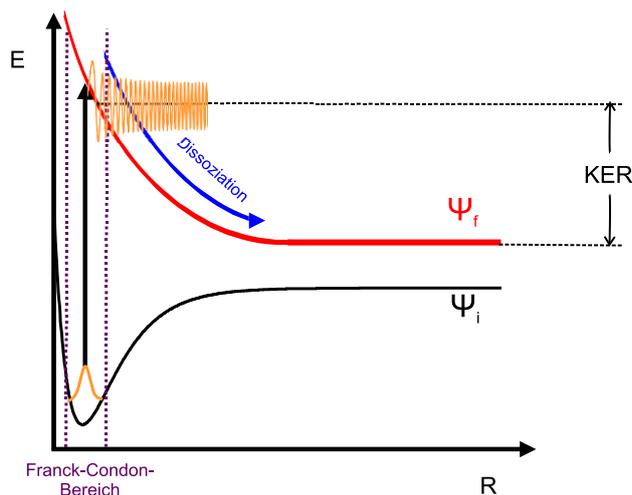


Abbildung 2.14 Schematische Darstellung einer Anregung von einem gebundenen Zustand ψ_i in einen dissoziativen Zustand ψ_f . Die Differenz zwischen dem Ort, an welchem ψ_f besetzt wird, und dem asymptotischen Limit von ψ_f entspricht dem KER. Zusätzlich sind noch die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes skizziert. Quantenmechanisch muss der Überlapp zwischen diesen beiden Wellenfunktionen betrachtet werden.

Normalerweise gibt es bei Molekülen angeregte Zustände, welche im Gegensatz zu dem Grundzustand antibindend sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Prozesse untersucht, bei denen Moleküle durch Absorption eines Photons in solche antibindende Zustände übergehen und in zwei Teile dissoziieren. Diese angeregten Zustände können auch ein- oder mehrfach geladen



sein. Mehrfach geladene Moleküle dissoziieren in den meisten Fällen aufgrund der Coulomb-Abstoßung sehr schnell in zwei geladene Fragmente. Dieser Vorgang wird als *Coulomb-Explosion* bezeichnet.

Die resultierenden Fragmente einer Dissoziation können, wie bei HCl und Ne^2 der Fall, einzelne Atome oder Atomionen, aber auch kleinere Moleküle sein. Bei der hier untersuchten Reaktion des Wassermoleküls mit einem Photon bricht das Molekül in ein Proton und ein OH-Molekül auf. Die kinetische Energie, welche alle Fragmente zusammen durch die abstoßenden Kräfte erhalten, wird als *Kinetic Energy Release* (KER) bezeichnet. In Abbildung 2.14 entspricht der KER einfach der Differenz zwischen dem Punkt, an welchem die dissoziative Potentialkurve besetzt wird, und dem asymptotischen Limit dieser Kurve. Die bei der Dissoziation frei werdende potentielle Energie wird also in kinetische Energie der Fragmente umgewandelt. Wie aus der Abbildung leicht zu erkennen ist, kann aus einer gemessenen KER-Verteilung auf die Verteilung der Abstände, bei welchen das Molekül angeregt wird, zurück geschlossen werden, wenn der Verlauf der dissoziativen Potentialkurve bekannt ist. Dieses Verfahren wird als klassische *Reflection Approximation* bezeichnet. Zur quantenmechanisch korrekten Behandlung eines Übergangs muss der Überlapp der Anfangs- und Endzustandswellenfunktion betrachtet werden. Die Verteilung für einen bestimmten KER ergibt sich dann durch Integration über alle Abstände [Have10]:

$$P(KER) = \left| \int \Psi_i(R) \Psi_f(R, KER) dR \right|^2 \quad (2.64)$$

Die Wellenfunktion Ψ_f des finalen Kontinuumszustands ist hierbei abhängig von dem KER. Eine größere kinetische Energie korrespondiert mit einer kleineren De-Broglie-Wellenlänge.

Allerdings können nicht nur mehrfach geladene, sondern auch einfach geladene oder neutrale Moleküle sehr schnell dissoziieren. Man spricht dann von *Ultraschneller Dissoziation*. In einer Arbeit von Wernet et al. wurde die Zeit, die ein angeregtes Br_2 -Molekül bis zur vollständigen Fragmentation benötigt, auf 85 ± 15 fs bestimmt [WOGG09]. Nach diesem Zeitraum ist also der Einfluss des zweiten Kerns auf die Form der Elektronenorbitale so gering, dass von zwei einzelnen Atomen gesprochen werden kann. Die Geschwindigkeit, mit der die Fragmente dabei auseinander fliegen, liegt in der Größenordnung von $0,01 \text{ \AA/fs}$ oder, in einer im normalen Alltagsleben gebräuchlicheren Einheit ausgedrückt, 1 km/s [Zewa88].

In einer Messung von Morin et al. an HBr konnte gezeigt werden, dass es bei Molekülen, bei welchen ein kernnahes Elektron in einen energetisch höheren Zustand angeregt wird, einen Relaxationsprozess gibt, bei dem das Molekül ultraschnell in ein angeregtes und ein nicht angeregtes Atom dissoziiert und das angeregte Atom anschließend durch Emission eines Auger-Elektrons relaxiert [MoNe86].

Aksela et al. fanden heraus, dass dieser Prozess der hauptsächliche Zerfallsprozess von kernangeregtem Chlorwasserstoff ist und dass es neben den atomaren Auger-Zerfällen auch Zerfälle gibt, bei welchem das Molekül noch nicht vollständig dissoziiert ist [AAAS90]. Diese Zerfälle führen zu breiten Verteilungen, welche zusätzlich zu den scharfen Maxima der atomaren Zerfälle in der Energieverteilung der Elektronen sichtbar werden. Die Existenz dieser molekularen Zerfälle konnte in vielen weiteren Messungen bestätigt werden und es wurde gezeigt, dass das Verhältnis zwischen atomaren und molekularen Zerfällen von der Anregungsenergie abhängt [BSSM97, KWBL98, LBTS93, MLVW96, SoSv01]. Je mehr die Photonenenergie von der Resonanzenergie des anzuregenden Zustandes abweicht (man spricht hierbei von *Detuning* der Photonenenergie), desto mehr molekulare Zerfälle gibt es [CGLA97, PCMT98, SGGG96].

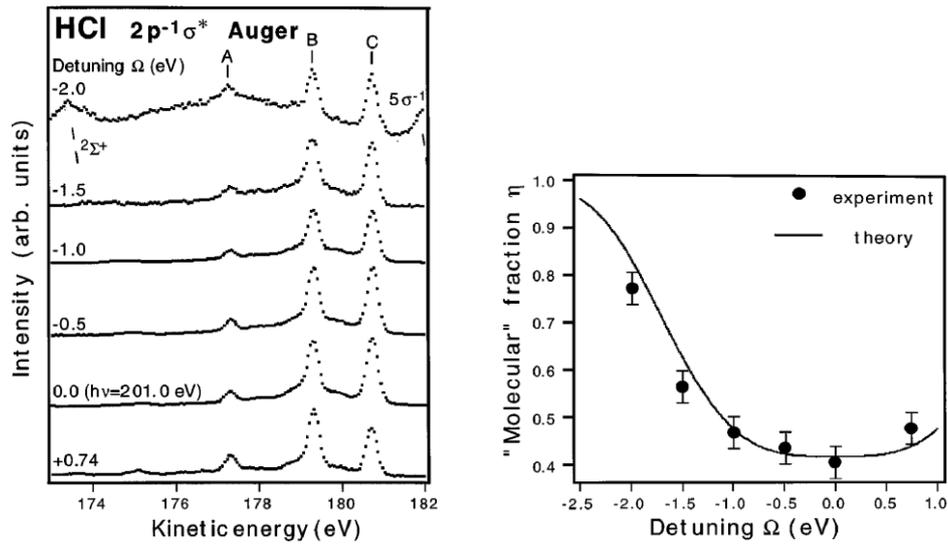


Abbildung 2.15 Links: Die Energieverteilung der Auger-Elektronen, welche aus Chlorwasserstoff emittiert werden, nach Anregung mit verschiedenen Photonenenergien im Bereich der $2p^{-1}\sigma$ -Resonanz [BSSM97]. Die mit A, B und C markierten Maxima stellen atomare Zerfälle dar, während die breiten Verteilungen, welche unter diesen Maxima liegen, durch Zerfälle, bei denen das Molekül noch nicht vollständig dissoziiert ist, hervorgerufen werden. Die Messung bei $h\nu = 201$ eV stellt diejenige dar, welche energetisch am nächsten an der Resonanz liegt (näheres dazu in Abschnitt 5.2). Es ist gut erkennbar, dass für diese Photonenenergie die molekularen Anteile an der Verteilung am geringsten sind. Rechts: Verhältnis der molekularen und atomaren Zerfälle in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

„We don't make mistakes here, just happy little accidents.“

Bob Ross

3. Experimenteller Aufbau

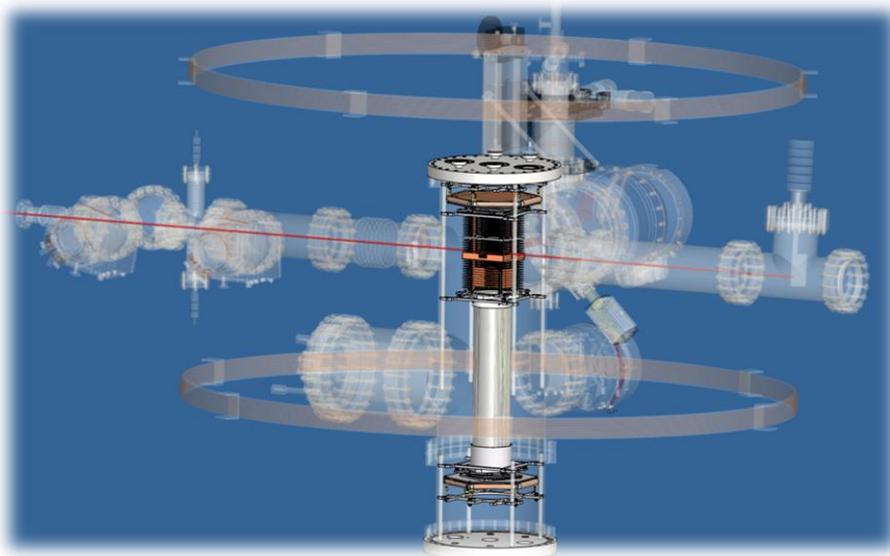


Abbildung 3.1 Der für die Messung an Chlorwasserstoff verwendete experimentelle Aufbau. Die rote Linie symbolisiert die Synchrotronstrahlung, welche als Projektil eingesetzt wurde. In der Mitte (nicht transparent) ist das Spektrometer mit den beiden Delayline-Detektoren oben und unten zu erkennen. Auf der rechten Seite ist der Beam Dump zu sehen, in welchen die Photonen, die nicht mit dem Gasstrahl wechselwirken, fliegen (s. Abschnitt 3.1.2).

Zur experimentellen Betrachtung der im vorherigen Kapitel beschriebenen Ionisationsprozesse wurde die **COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy)**-Messtechnik verwendet [DMJS00, UMDD03]. Bei dieser Methode wird ein Gasstrahl (*Jet*), in welchem sich die Atome oder Moleküle mit Überschallgeschwindigkeit fortbewegen, mit einem Projektilstrahl, in diesem Fall Synchrotronstrahlung, gekreuzt. Die Teilchen im Jet werden von der Strahlung ionisiert und die dabei entstehenden geladenen Fragmente werden durch ein elektrisches Feld auf zwei orts-sensitive Detektoren gelenkt. Durch Messung der Auftrefforte und der Flugzeiten der Teilchen können, wenn die Geometrie des Aufbaus und die Feldstärken bekannt sind, die vollständigen Impulsvektoren der Teilchen nach der Reaktion mit dem Projektil bestimmt werden. Mit Cold Target ist gemeint, dass die Teilchen im Jet keinen oder so gut wie keinen Impuls relativ zueinander haben. Der restliche Name ergibt sich daraus, dass anfangs nur die ionischen Fragmente gemessen wurden. Für Informationen über die historische Entwicklung der COLTRIMS-Messtechnik sei auf Referenz [CLTS] verwiesen.

3.1. Synchrotronstrahlung

3.1.1. Grundlagen

Wie erwähnt, wurde als Projektilstrahlung Synchrotronlicht verwendet. Der Vorteil von Photonen gegenüber anderen möglichen Projektilen wie Elektronen oder hochenergetischen Ionen ist, dass die Photonen vollständig absorbiert werden und man daher bei bekannter Photonenenergie eine definierte Energie hat, die bei dem Ionisationsprozess von dem System aufgenommen wird, und keine komplizierten Stoßprozesse, bei welchen nur ein Teil der Energie übertragen wird. Synchrotronstrahlung hat des Weiteren noch den Vorteil gegenüber Laser-



strahlung, dass deutlich höhere Photonenenergien erreichen werden können und die Repetitionsrate, also die Anzahl der Lichtpulse in einem definierten Zeitraum, für gewöhnlich deutlich höher ist.

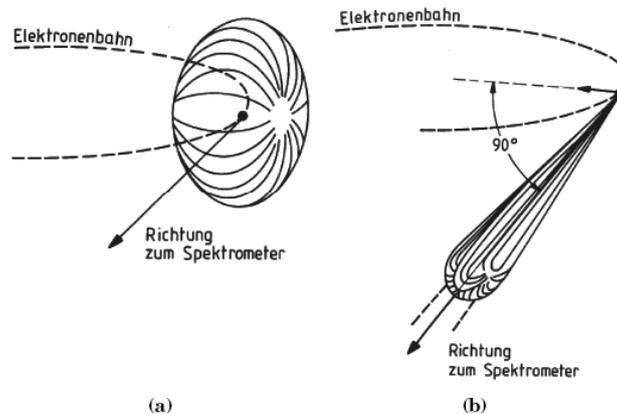


Abbildung 3.2 Abstrahlrichtung der Bremsstrahlung von (a) nichtrelativistischen Teilchen und (b) relativistischen Teilchen [BeGr90].

Synchrotronstrahlung ist der relativistische Spezialfall der Bremsstrahlung, welche entsteht, wenn geladene Teilchen eine Beschleunigung erfahren. Im Gegensatz zur Bremsstrahlung nichtrelativistischer Teilchen, deren Emission isotrop in alle Richtungen erfolgt, wird Synchrotronstrahlung in einem schmalen Kegel tangential zur Bewegungsrichtung ausgestrahlt (s. Abbildung 3.2). Der Öffnungswinkel φ des Kegels ist ungefähr linear zur reziproken Geschwindigkeit der geladenen Teilchen, die in der nachfolgenden Formel durch den Lorentzfaktor $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ ausgedrückt wird:

$$\varphi \approx \frac{1}{2\gamma} \quad (3.1)$$

Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung werden normalerweise Elektronen oder Positronen verwendet, da die abgestrahlte Leistung mit der vierten Potenz der reziproken Ruhemasse m_0 skaliert und deshalb bei leichten Teilchen deutlich höher ist. Für die Strahlungsleistung gilt:

$$P = \frac{2q^2cE^4}{3R^2(m_0c^2)^4} \quad (3.2)$$

Hierbei ist E die kinetische Energie der Teilchen und R der Radius der Kurve, die sie durchfliegen. Die emittierten Photonen haben eine breite spektrale Verteilung um eine maximale Wellenlänge λ_c . Die maximale Wellenlänge ist ähnlich wie die Strahlleistung abhängig von der kinetischen Energie, der Masse und dem Radius [BeGr90]:

$$\lambda_c = \frac{4}{3}\pi R \left(\frac{m_0c^2}{E} \right)^3 \quad (3.3)$$

Zur gezielten Erzeugung von Synchrotronstrahlung lässt man die Elektronen oder Positronen üblicherweise in einem Speicherring zirkulieren. In solchen Speicherringen entsteht die Strah-

lung automatisch in den Umlenkmagneten. In modernen Synchrotronquellen werden die Photonen allerdings hauptsächlich in sogenannten *Wiggeln* und *Undulatoren* erzeugt. Bei diesen handelt es sich um eine Aneinanderreihung von mehreren Dipolmagneten mit wechselnder Feldrichtung. Die Teilchen werden von den wechselnden Magnetfeldern abgelenkt und emittieren Strahlung. Je nachdem ob linear oder zirkular polarisiertes Licht erzeugen werden soll, werden die Magneten so angeordnet, dass die Teilchen entweder eine sinus- oder schraubenlinienförmige Bewegung vollführen (s. Abbildung 3.3)

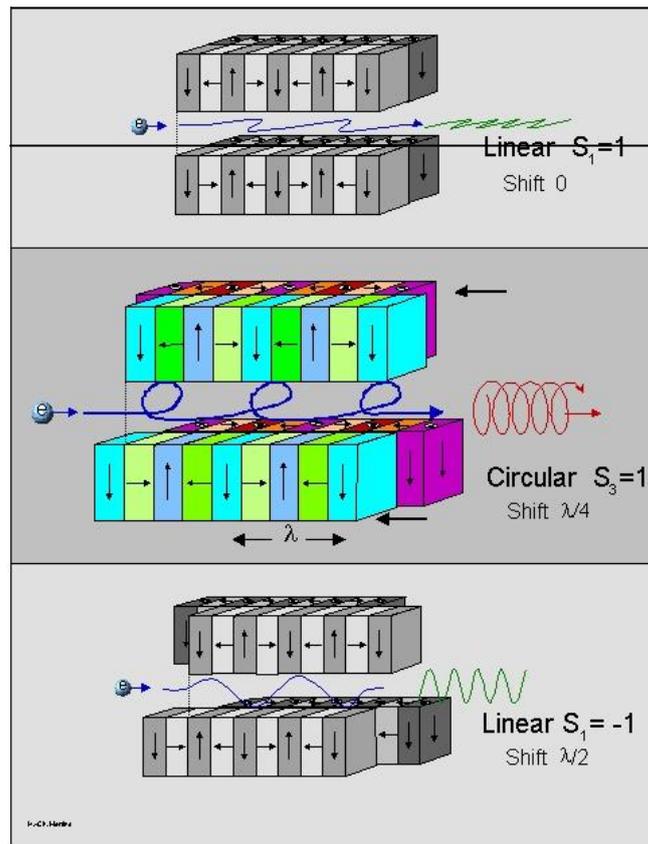


Abbildung 3.3 Funktionsprinzip eines Wigners oder Undulators [HZB]. Durch Verschieben der Dipolmagneten zueinander werden die Trajektorien der Elektronen verändert und es kann dadurch entweder horizontal, zirkular oder vertikal polarisiertes Licht erzeugt werden.

Ein Undulator unterscheidet sich dadurch von einem Wiggler, dass die verwendeten Magnetfelder deutlich schwächer und die Längen der einzelnen Feldbereiche kürzer sind. Dadurch werden die Photonen fast parallel zur Undulatorachse emittiert. Aufgrund dieser näherungsweise gleichen Abstrahlrichtung für alle Photonen, kommt es zu Interferenz zwischen dem Licht, welches an verschiedenen Punkten der Elektronenbahn erzeugt wird. Es kann durch geeignete Wahl der Geometrie des Undulators dafür gesorgt werden, dass bestimmte Wellenlängen konstruktiv interferieren und dadurch verstärkt werden. Damit erhält man nicht mehr ein kontinuierliches Lichtspektrum, sondern ein Linienspektrum (s. Abbildung 3.4). Die Wellenlängen, die verstärkt werden, entsprechen dabei der doppelten Länge eines Magnetfeldbereiches oder einem ganzzahligen Vielfachen dieser sogenannten *Undulatorperiode*.

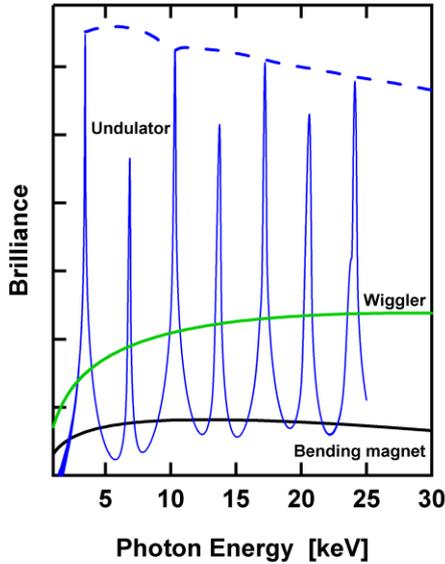


Abbildung 3.4 Energieverteilungen der verschiedenen Photonenquellen in einem Elektronen- oder Positronenspeicherring. Wie zu erkennen ist, haben Ulenkmagneten und Wiggler ein breites kontinuierliches Spektrum, während ein Undulator ein Linienspektrum aufweist. Die auf der Ordinatenachse aufgetragene Brillanz ist definiert als die Zahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel und Zeit für eine bestimmte Wellenlänge bzw. Photonenenergie[DESY].

3.1.2. Speicherring BESSY II

Die Experimente, welche in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin durchgeführt. Der Aufbau von BESSY II ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Die in einer Elektronenquelle erzeugten freien Elektronen werden zunächst in einem Linearbeschleuniger auf eine kinetische Energie von 70 keV beschleunigt und dann in ein Mikrotron geleitet, in welchem sie weiter auf 50 MeV beschleunigt werden. Anschließend erfolgt in einem Synchrotron die Beschleunigung auf die endgültige Energie von 1,7 GeV (99,999995 % Lichtgeschwindigkeit). Danach werden sie in einen Speicherring mit einem Umfang von 240 m induziert. In diesem kreisen sie mit einer Umlaufzeit von 800 ns und strahlen in den Ulenkmagneten und den im Ring integrierten Undulatoren Synchrotronlicht ab.

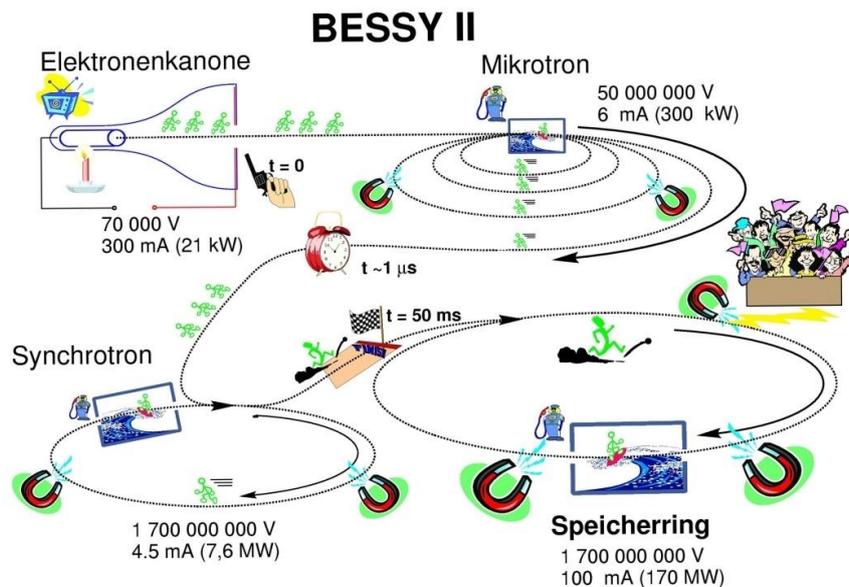


Abbildung 3.5 Schematischer Aufbau des Elektronenspeicherrings BESSY II [HZB]. Die in einer Elektronenkanone erzeugten Elektronen werden auf eine kinetische Energie von 1,7 GeV beschleunigt und dann in den eigentlichen Speicherring induziert.

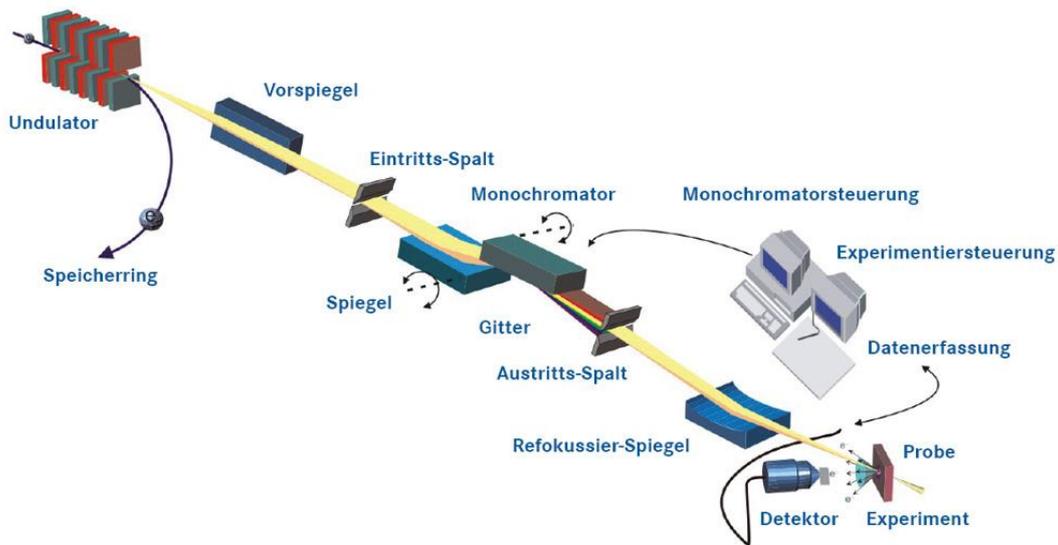


Abbildung 3.6 Aufbau eines Undulator-Strahlrohrs [HZB]. Aus dem Licht, welches von dem Undulator emittiert wird, selektiert man mittels des Monochromators die gewünschte Wellenlänge. Des Weiteren wird der Strahl durch optische Spiegel in dem Punkt, an dem die Probe platziert wurde, fokussiert.

Für die hier vorgestellten Messungen wurden Undulatoren verwendet. Der Aufbau eines Undulator-Strahlrohrs ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Da selbst die Energieverteilung eines Undulators für die meisten Anwendungen noch nicht scharf genug ist, wird zusätzlich noch ein sogenannter *Monochromator* eingesetzt, um eine höhere Energieauflösung zu erreichen. Dabei handelt es sich im Prinzip um eine Kombination aus einem optischen Gitter, welches das einfallende Licht anhand der Wellenlänge aufspaltet, und einem Kollimator-Schlitz, mit dem die gewünschte Wellenlänge λ selektiert wird. In der Praxis werden heutzutage an den meisten Synchrotron-Strahlrohren Reflexionsgitter verwendet. Folgender Zusammenhang zwischen der Wellenlänge, dem Einfallswinkel α und dem Ausfallwinkel β gilt für Reflexionsgitter [Howe80]:

$$Nk\lambda = \sin \alpha + \sin \beta \quad (3.4)$$

Hierbei ist N die Spaltdichte des Gitters und k die Beugungsordnung. Bei solchen Monochromatoren ist für gewöhnlich das Gitter drehbar, um die Wellenlänge variieren zu können. In der Praxis verfügt ein Strahlrohr noch über weitere Kollimatoren und Spiegel, die unter anderem dafür sorgen, dass der Strahl in einem Punkt fokussiert wird, in welchem dann der Experimentator idealerweise sein Target platziert. Im Unterschied zu Experimenten mit einem Festkörper als

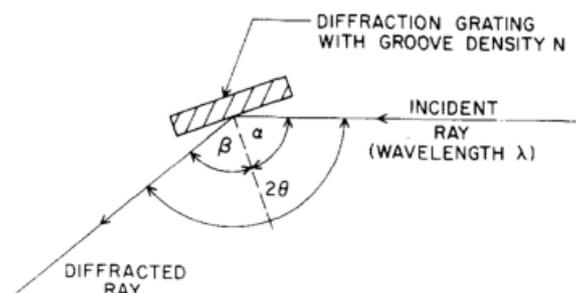


Abbildung 3.7 Schematische Darstellung eines sogenannten *Plane Grating Monochromators* (PGM) [Howe80]. Die einfallende Synchrotronstrahlung wird an einem planaren Gitter reflektiert.



Target, bei denen normalerweise alle Photonen von dem Target absorbiert werden, durchfliegen bei einer Messung an einem dünnen Gasjet die meisten Photonen die Targetzone, also den Bereich in dem sich Photonenstrahl und Gasstrahl kreuzen, ohne zu wechselwirken. Sie können dann an der Wand der Vakuumkammer, in welcher das Experiment durchgeführt wird (näheres dazu in Abschnitt 3.2), Sekundärelektronen und -ionen erzeugen. Es muss daher dafür gesorgt werden, dass diese Sekundärteilchen nicht so in die Kammer zurück gestreut werden, dass sie von den Detektoren registriert werden oder selber Atome oder Moleküle ionisieren, deren Fragmente dann durch das elektrische Feld auf die Detektoren gelenkt werden und für einen Messuntergrund sorgen. Daher verfügt die hier vorgestellte Messapparatur über einen so genannten *Beam Dump*, bei dem es sich im Prinzip um ein Rohrstück handelt, in welches die Photonen, nachdem sie die Targetzone durchquert haben, fliegen, um dann erst in genügend großem Abstand zur Targetzone auf eine kleine Metallplatte zu treffen. Die Erfahrung zeigt, dass durch variieren des Winkels der Oberfläche der Platte relativ zu dem Photonenstrahl die Anzahl an Sekundärteilchen, welche in die Targetzone gelangen, minimiert werden kann.

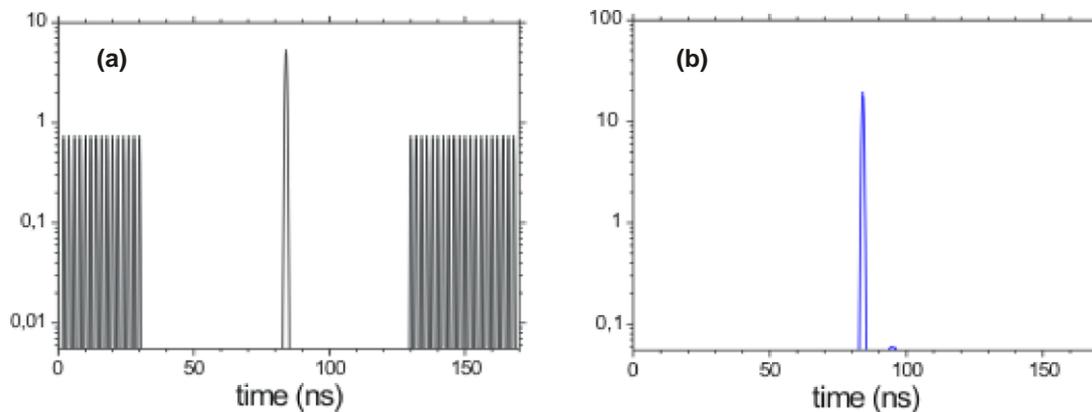


Abbildung 3.8 Die Elektronenbunch Verteilung der beiden Betriebsmodi von BESSY II: (a) Multi-Bunch-Modus und (b) Single-Bunch-Modus. Auf der Ordinatenachse ist der Ringstrom der einzelnen Bunches in logarithmischer Form aufgetragen [HZB].

Aufgrund von andernfalls auftretenden Raumladungseffekten kann ein Speicherring nicht kontinuierlich mit geladenen Teilchen gefüllt werden. Die Teilchen werden daher in einzelne Pakete aufgeteilt. Der BESSY II Speicherring ist in 400 sogenannte *Buckets* unterteilt, in welche die Elektronen „gefüllt“ werden und die mit gleichmäßigem Abstand im Ring verteilt sind.

Am BESSY II haben die Nutzer die Auswahl zwischen zwei Betriebsmodi. Einer von beiden ist der sogenannte *Multi Bunch-Modus*, welcher die meiste Zeit des Jahres bereitgestellt wird. Hierbei sind 350 Buckets hintereinander mit Elektronen gefüllt. In der Mitte der 50 Buckets breiten Lücke ist ein einzelner Bucket mit Elektronen besetzt. Diese Art der Befüllung ist geeignet für Experimente, die einen möglichst hohen Photonenfluss benötigen. Das isolierte einzelne Elektronenpaket wird zum Beispiel für Pump-Probe-Experimente benötigt [HZB].

Um die Flugzeiten der Reaktionsprodukte in einem COLTRIMS Experiment messen zu können, ist ein gepulster Photonenstrahl mit hinreichend großem Abstand zwischen den einzelnen Lichtblitzen notwendig. Dies ist bei dem zweiten der beiden Betriebsmodi, dem *Single Bunch-Modus*, der Fall. In diesem Modus ist nur ein Bucket gefüllt. Dadurch gibt es in jedem der Strahlrohre am Speicherring nur alle 800 ns einen kurzen Lichtblitz mit einer zeitlichen Ausdehnung von weniger als 100 ps.

Der Photonenfluss im Strahlrohr ist von mehreren Faktoren abhängig, wie zum Beispiel dem verwendeten Monochromator-Gitter, der Transmissionsfähigkeit der Fokussierspiegel und na-

türlich der Anzahl der Elektronen im Ring, welche für die verschiedenen Betriebsmodi sehr unterschiedlich ist. Der Photonenfluss im Single-Bunch-Modus liegt, wenn eine Wellenlänge ausgewählt wird für die der Monochromator optimiert ist, in der Größenordnung 10^{12} s^{-1} [HZB].

3.2. Vakuumtechnik

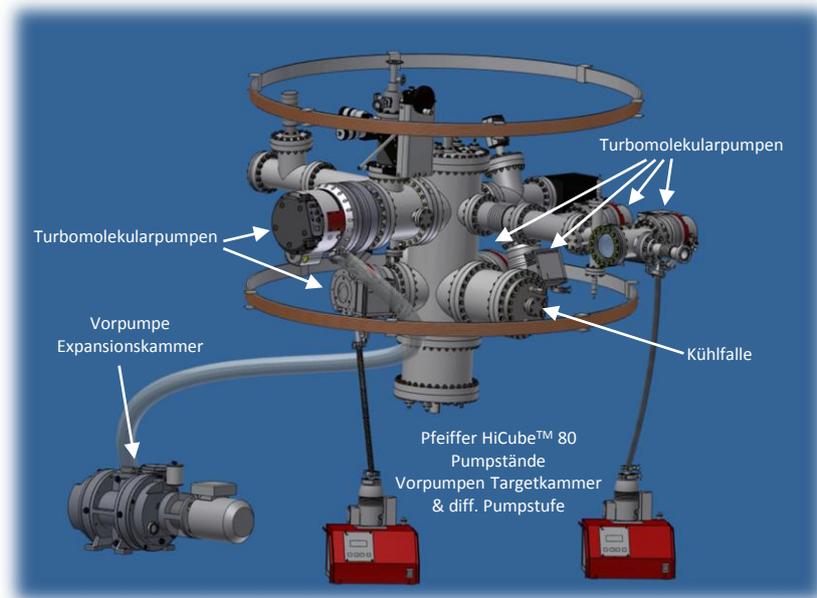


Abbildung 3.9 Darstellung des bei den hier beschriebenen Messungen verwendeten Vakuumsystems. An die Turbomolekularpumpen sind als Vorpumpen Pfeiffer HiCube™ Pumpstände bzw. eine Wälzkolbenpumpe angeschlossen.

Experimente, wie die hier beschriebenen, müssen aus vielerlei Gründen unter Vakuum durchgeführt werden. Zum einen werden als Projektilstrahlung Photonen im Grenzbereich zwischen *Extremer UV Strahlung (EUV)* und weicher Röntgenstrahlung verwendet, welche in der Umgebungsluft bereits nach wenigen Mikrometern vollständig absorbiert werden. Zum anderen würde die Luft, ebenso wie das eigentliche Messgas, ionisiert und für einen Messuntergrund sorgen, der Größenordnungen über dem eigentlichen Signal läge. Außerdem würden die zu messenden geladenen Teilchen durch Wechselwirkung mit den Luftmolekülen eine Impuls- und Energieverteilung erhalten, die keinerlei Rückschluss mehr auf die ursprünglichen Impulse und Energien zuließe. Um all diese Effekte zu minimieren, ist ein möglichst gutes Vakuum anzustreben. Das gesamte Experiment wird daher in einer Vakuumkammer durchgeführt. Zur Erzeugung des Vakuums werden mehrere Turbomolekularpumpen verwendet, da diese auch ein Pumpen unterhalb des Bereichs der viskosen Strömung ($<10^{-3}$ mbar) ermöglichen [Pfei08]. Die beiden Größen, welche eine Turbomolekularpumpe charakterisieren sind das Saugvermögen S_0 und das Kompressionsverhältnis K_0 . Ein großes Saugvermögen ist immer dann von Nöten, wenn man einen hohen Gasanfall hat, wie zum Beispiel in der *Expansionskammer*, dem Teil des experimentellen Aufbaus, in dem der Gasstrahl erzeugt wird. Das Kompressionsverhältnis beschreibt das maximal erreichbare Verhältnis zwischen dem Druck am Eingang und Ausgang der Turbopumpe. Ein gutes Kompressionsverhältnis ist also dort wichtig, wo ein möglichst gutes Vakuum ($<10^{-7}$ mbar) erzeugt werden muss, wie in der *Targetkammer*, in welcher die Reaktion zwischen Targetstrahl und Projektilphotonen stattfindet.

Ein Turbopumpe kann nicht gegen Atmosphärendruck pumpen, daher muss sie immer mit einer Vorpumpe betrieben werden. Bei der Auswahl der geeigneten Vorpumpe ist wieder entschei-



end, ob eine möglichst hohe Saugleistung oder ein möglichst niedriges Endvakuum benötigt wird. Für die Expansionskammer verwendet man üblicherweise ein Wälzkolbenpumpe, die für einen sehr hohen Gasdurchsatz sorgt, und unter Umständen noch eine Scrollpumpe, die in Reihe dahinter montiert ist. Für die Teile des Experiments, in welchen der Druck möglichst niedrig sein muss, wird oft ein Pumpstand, bestehend aus einer weiteren kleineren Turbopumpe und einer Membranpumpe, verwendet.⁵

Zusätzlich befand sich bei den hier vorgestellten Messungen eine Kühlfalle an der Targetkammer, welche mit flüssigem Stickstoff befüllt wurde. Restgase, deren Siedepunkte oberhalb des Schmelzpunktes von Stickstoff (-210 °C bei Normaldruck) liegen, kondensieren an der Oberfläche der Kühlfalle, wodurch sich die Anzahl an Restgasteilchen in der Kammer verringert.

3.3. Targetpräparation

3.3.1. Grundlagen

Wie erwähnt dient als Target bei COLTRIMS-Experimenten ein Gasstrahl. Dieser wird in einer Überschallexpansion erzeugt. Zu einer solchen kommt es, wenn ein Gas aus einem Bereich hohen Druckes P_D durch eine kleine Öffnung in einen Bereich sehr niedrigen Druckes P_{exp} fließt. Unter der Annahme, dass der Prozess adiabatisch abläuft und in dem Bereich, in welchen das Gas strömt, näherungsweise ein perfektes Vakuum herrscht ($P_{exp} = 0$), wird bei einer solchen Überschallexpansion die gesamte Enthalpie des Gases, also seine innere Energie und die gespeicherte Volumenarbeit, in eine gerichtete Bewegung umgewandelt:

$$N \frac{f}{2} k_B T_D + P_D V_D = N \frac{1}{2} m v_{||}^2 \quad (3.5)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Teilchen, f die Anzahl der Freiheitsgrade eines Teilchens, k_B die Boltzmann-Konstante, T_D die Temperatur des Gases vor der Expansion, V_D das Volumen, welches N Teilchen bei einem Druck P_D einnehmen, m die Masse der Teilchen und $v_{||}$ ihre Geschwindigkeit nach der Expansion. Unter der Annahme eines idealen Gases gilt der Zusammenhang: $pV = Nk_B T$. Formel 3.5 lässt sich damit (und durch Rauskürzen der Teilchenzahl N) zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$\frac{f + 2}{2} k_B T_D = \frac{1}{2} m v_{||}^2 \quad (3.6)$$

Durch Umstellen dieser Gleichung kann die Geschwindigkeit des Gasstrahls berechnet werden:

$$v = \sqrt{\frac{(f + 2) k_B T_D}{m}} \quad (3.7)$$

Für einen Gasstrahl aus Wassermolekülen und eine Temperatur von 125°C (der ungefähren Temperatur der Düse bei der Messung an H₂O) ergibt sich daraus eine Geschwindigkeit von etwa 1400 m/s. Dies ist allerdings nur eine Näherung, die voraussetzt, dass alle Freiheitsgrade des Gases angeregt sind und die komplette Energie, welche in den Freiheitsgraden gespeichert ist, in kinetische Energie einer gerichteten Bewegung umgewandelt wird. Schon der erste Punkt,

⁵ Informationen über die Funktionsweise der einzelnen Pumpentypen finden sich in Referenz [Pfei08].

dass alle Freiheitsgrade angeregt sind, ist nur bei atomaren Gasen in guter Näherung der Fall. Bei molekularen Gasen ist dies stark von der Temperatur abhängig. Es ist zweckdienlich als Maß hierfür den Isentropenexponenten κ zu verwenden. Dieser ist als das Verhältnis der Wärmekapazität bei konstantem Druck zur Wärmekapazität bei konstantem Volumen definiert und ist von der Anzahl der Freiheitsgrade abhängig:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{f + 2}{f} \quad (3.8)$$

In Abbildung 3.10 (a) ist der Isentropenexponent von Wasser bei Normaldruck in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist deutlich die starke Temperaturabhängigkeit des κ -Wertes zu erkennen. Die tatsächliche Jetgeschwindigkeit ist daher vermutlich um Einiges niedriger, da auch davon ausgegangen werden kann, dass die angeregten Freiheitsgrade, vor allem die inneren, bei der Überschallexpansion nicht vollständig angeregt werden.

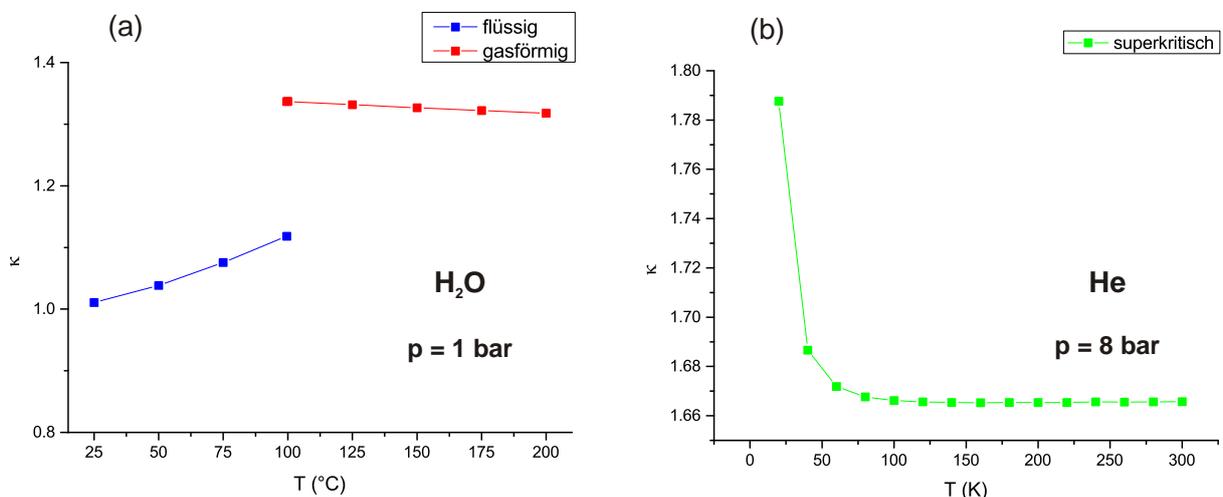


Abbildung 3.10 Der Isentropenexponent κ von (a) Wasser und (b) Helium in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck.⁶ Helium befindet sich bei einem Druck von 8 bar und in dem angegebenen Temperaturbereich in einem superkritischen Zustand, in welchem es keinen Unterschied mehr zwischen den Aggregatzuständen flüssig und gasförmig gibt.

Das „Ausfrieren“ der inneren Freiheitsgrade geschieht durch Stoßprozesse zwischen den Molekülen. Die Anzahl der Stöße, die einem Molekül während der Expansion durchschnittlich widerfahren, liegt in der Größenordnung von 10^2 bis 10^3 . Die Anzahl der Stöße, die ein Molekül benötigt, um seine Vibrationsfreiheitsgrade auszufrieren, liegt, je nach Größe des Moleküls, zwischen 10 und 10^4 . Um seine Rotationsfreiheitsgrade abzuregen braucht es 10 bis 10^2 Stöße [Mill88]. Wie effektiv diese Umwandlung von Energie abläuft, hat nicht nur Auswirkung auf die Geschwindigkeit des Jets, sondern auch auf die experimentelle Auflösung, da die nach der Expansion noch vorhandene thermische Bewegung und die inneren Anregungen für eine Impulsverbreiterung Δp sorgen. Diese ist besonders für die Messung mit Chlorwasserstoff sehr kritisch, da es bei dieser Messung notwendig war, eine möglichst gute Impulsauflösung zu erreichen. Im Folgenden soll daher versucht werden für diese Messung Δp abzuschätzen.

⁶ Die Graphen wurden mittels der Applikation *Thermophysical Properties of Fluid Systems* in Referenz [NIST] erstellt.



Dazu muss sich zunächst ein wenig mit der Beschaffenheit eines Überschallgasjets beschäftigt werden. Die thermodynamischen Prozesse, welche bei der Entstehung eines solchen Gasstrahls ablaufen, sind allerdings im Detail sehr komplex und können hier nur oberflächlich behandelt werden. Für eine tiefergehende Auseinandersetzung mit dem Thema sei vor allem *Free Jet Sources. Atomic and Molecular Beam Methods* von D. R. Miller empfohlen [Mill88].

Grundsätzlich gilt, dass nur dann ein Gasstrahl mit Überschallgeschwindigkeit entsteht, wenn das Verhältnis von P_D zu P_{exp} groß genug ist. Ob es sich bei einem Gasjet um einen Überschalljet handelt, ist durch die Machzahl M gekennzeichnet:

$$M = \frac{v}{c} = \sqrt{\frac{2}{\kappa-1} \cdot \left[\left(\frac{P_{exp}}{P_D} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} - 1 \right]} \quad (3.9)$$

Hierbei bezeichnet c die Schallgeschwindigkeit im Medium. Wie man sieht ist die Machzahl außer von dem Verhältnis $\frac{P_{exp}}{P_D}$ noch von κ abhängig. Wenn die Teilchen, die sich mit Überschallgeschwindigkeit fortbewegen, mit Restgasteilchen zusammenstoßen, werden sie abgebremst. Dadurch bilden sich Stoßfronten aus, welche den Bereich, in dem es näherungsweise keine thermische Bewegung gibt, begrenzen. Diese Begrenzungen werden als *barrel shock* und *Machscheibe* bzw. *mach disk* bezeichnet, der von ihnen umschlossenen Bereich als *Ruhezone* bzw. *zone of silence* (s. Abbildung 3.11). Die Teilchen hinter der Machscheibe haben aufgrund der Abbremsung Unterschallgeschwindigkeit.

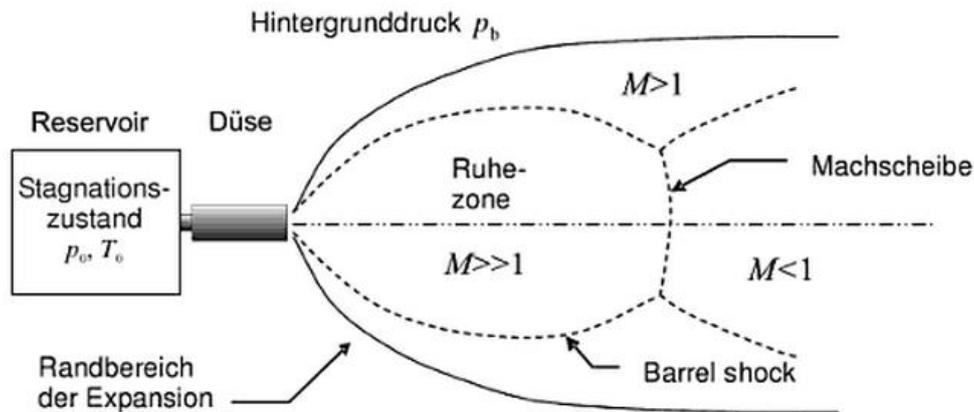


Abbildung 3.11 Schematische Darstellung einer Überschallexpansion [Herm06]. Das Gas fließt aus dem Reservoir, in welchem ein hoher Druck p_0 vorherrscht, durch die Düse in einen Bereich niedrigen Drucks p_b .

Für die hier beschriebenen Experimente wurde der Jet mittels eines sogenannten *Skimmers* beschnitten, um ihn noch kälter zu machen. Bei einem Skimmer handelt es sich um Hohlkegel mit einer kleinen Öffnung an der Spitze ($\Phi_{Skimmer} = 0,2$ mm, bei den hier beschriebenen Experimenten). Der Skimmer wird koaxial zur Düse platziert. Der Abstand wird so gewählt, dass sich die Spitze des Skimmers innerhalb der Ruhezone befindet. Die Länge der Ruhezone ist von dem Verhältnis $\frac{P_{exp}}{P_0}$ und dem Düsendurchmesser d_D abhängig [AsSh65]:

$$l_z = \frac{2}{3} d_D \sqrt{\frac{P_{exp}}{P_D}} \quad (3.10)$$

Für einen Düsendurchmesser von 20 μm , einen Vordruck von 8 bar und einen Hintergrunddruck von $1,8 \cdot 10^{-4}$ mbar ergibt sich eine Länge von knapp 9 cm. In den beschriebenen Messungen war der Skimmer etwa einen Zentimeter von der Düse entfernt.

Der Skimmer sorgt dafür, dass Teilchen mit einer Geschwindigkeitskomponente orthogonal zur Ausbreitungsrichtung aus dem Gasstrahl entfernt werden. Daher muss für die Berechnung der Impulsverbreiterung nur die Geschwindigkeitsverteilung $\Delta v_{||}$ in Jetrichtung betrachtet werden. Typischerweise ist die Größe, die zur Charakterisierung eines Überschallgasstrahls verwendet wird, das parallele *Speed Ratio* $S_{||}$, welches als Verhältnis von Jetgeschwindigkeit und longitudinaler Geschwindigkeitsverteilung definiert ist:

$$S_{||} = \frac{v_{||}}{\Delta v_{||}} \quad (3.11)$$

In dem HCl-Experiment wurde als Targetgas kein reiner Chlorwasserstoff verwendet, sondern eine Mischung aus 95 % Helium und 5 % HCl. Man spricht dabei von einem *Seeded Jet*, bei dem das eigentliche Messgas mit einem inerten Trägergas gemischt wird. Der Hauptgrund hierfür war technischer Natur; wenn Chlorwasserstoff mit Wasser in Berührung kommt entsteht Salzsäure. Da es sehr schwierig ist, Wasser vollkommen aus dem experimentellen Aufbau zu entfernen, vor allem aus der Zuleitung zu der Druckgasflasche, in welcher sich das Targetgas befindet, wurde, um starker Korrosion vorzubeugen, diese Mischung mit nur einem geringen Anteil HCl verwendet. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Helium als Trägergas ist, dass hierdurch die Bildung von Clustern auch bei niedrigen Temperaturen verhindert werden kann. Dadurch konnte die Düse auf 160 K abgekühlt werden, was eine Verbesserung der Auflösung zur Folge hatte.

Für die Berechnung der Geschwindigkeit und dem Speed Ratio des Seeded Jets können in guter Näherung die Parameter für Helium verwendet werden. Man erhält eine Jetgeschwindigkeit von knapp 1300 m/s. Dieser Wert ist für Atome aufgrund der Abwesenheit von Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden deutlich realistischer als für Moleküle. Wie aus Abbildung 3.10 (b) ersichtlich stimmt κ , außer für extrem kleine Temperaturen, gut mit dem theoretischen Wert $\frac{3+2}{3} = 1,6$ überein.

Das parallele Speed Ratio lässt sich mit folgender Formel berechnen [Mill88]:

$$S_{||} = A \left[\sqrt{2} n_D d_D \left(\frac{53 C_6}{k_B T_D} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^B \quad (3.12)$$

Die Werte für die Parameter A und B in Abhängigkeit von κ sind in Tabelle 3.1 zu finden, C_6 ist ein von der Gassorte abhängige Konstante und hat für Helium den Wert $0,154 \cdot 10^{-43} k_B \cdot K \cdot \text{cm}^6$. n_D ist die Teilchendichte an der Düse, welche sich folgendermaßen aus Düsentemperatur und Druck berechnen lässt:

$$3,22 \cdot 10^{16} \cdot P_D(\text{torr}) \cdot \frac{300}{T(K)} \quad (3.13)$$



Für einen Helium-Jet mit den in der Messung gegebenen Randbedingungen ergibt sich folgender Wert für das parallele Speed Ratio:

$$S_{||} \approx 30 \quad (3.14)$$

Aus diesem lässt sich unter Verwendung des Zusammenhangs $\Delta p_{||} = m\Delta v_{||}$ die longitudinale Impulsauflösung des HCl im Jet berechnen:

$$\Delta p_{||} = m_{HCl}\Delta v_{||} \approx 1,3 \text{ a. u.} \quad (3.15)$$

Unter Ausnutzung von $S_{||} = \sqrt{2k_B T_{||}/m}$ kann auch eine Temperatur für das HCl im Jet abgeschätzt werden:

$$T_{||} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{HCl}}{k_B} \cdot \frac{v_{||}^2}{S_{||}^2} \approx 4 \text{ K} \quad (3.16)$$

κ	A	B
5/3	0,527	0,545
7/5	0,783	0,353
9/7	1,022	0,261

Tabelle 3.1 Die Parameter A und B in Abhängigkeit des Isentropenexponenten [Mill88]. Für die Berechnung des Speed Ratios in der HCl-Messung wurde $\kappa = 5/3$ verwendet.

3.3.2. Aufbau des Targets

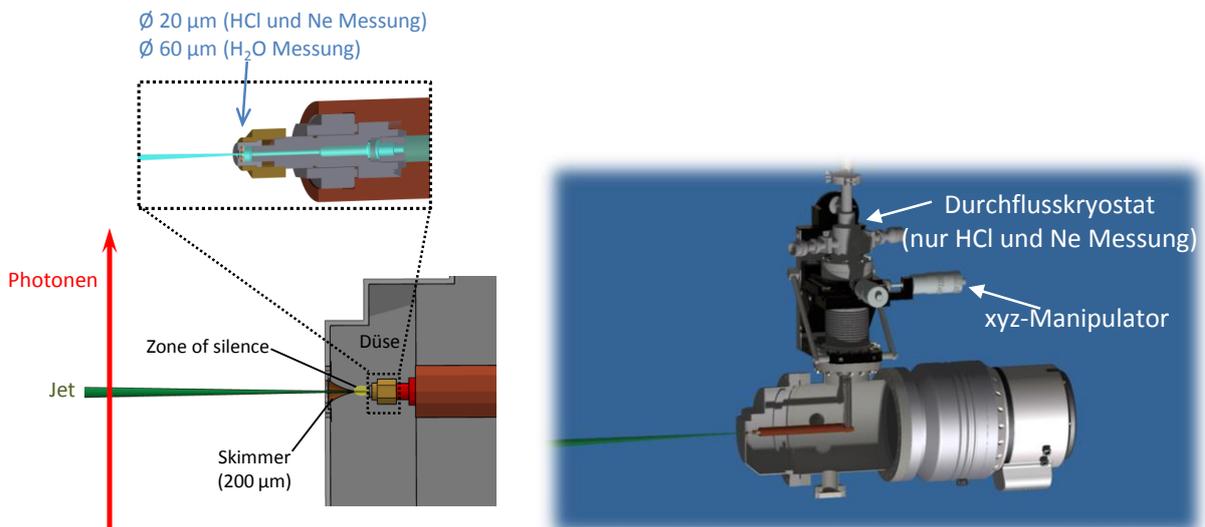


Abbildung 3.12 Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Targetpräparation. Der Überschallgasstrahl wird durch Expansion an der Düse erzeugt. Anschließend wird der Jet mittels des Skimmers beschnitten, bevor er mit dem Photonenstrahl gekreuzt wird. Zum Justieren der Düse ist ein xyz-Manipulator verbaut.

Der Aufbau, der zur Präparation der Targets verwendet wurde, ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Das Targetgas fließt durch eine wenige Mikrometer große Düse in die Expansionskammer. Diese

ist über den Skimmer mit der Targetkammer, in welcher der Jet mit dem Photonenstrahl gekreuzt wird, verbunden. Für die Messung an H₂O wurde Wasser mittels einer eingebauten Heizung verdampft, um den Gasjet zu erzeugen [Sann09]. Für die HCl-Messung wurde die Düse wie im vorherigen Abschnitt erwähnt auf 160 K gekühlt, für die Neon-Messung auf 140 K. Zur Kühlung wurde in beiden Fällen ein Helium Durchfluss-Kryostat verwendet.

Um zu verhindern, dass der Gasstrahl auf die Außenwand der Targetkammer trifft, von dort in die Kammer zurück streut und das Vakuum verschlechtert, gibt es einen so genannten *Jet Dump*. Dieser ist folgendermaßen aufgebaut: Auf der dem Skimmer gegenüberliegenden Seite der Kammer befindet sich ein Röhrchen, welches coaxial zum Skimmer und zu der Düse angebracht ist und die Targetkammer mit einer weiteren Kammer verbindet. Die Jetteilchen fliegen durch das Röhrchen in diese Kammer und werden dort abgepumpt (s. Abbildung 3.13). Zusätzlich befindet sich in dieser Kammer noch ein Gasanalysator, mit dem die Zusammensetzung des Gasstrahls untersucht werden kann.

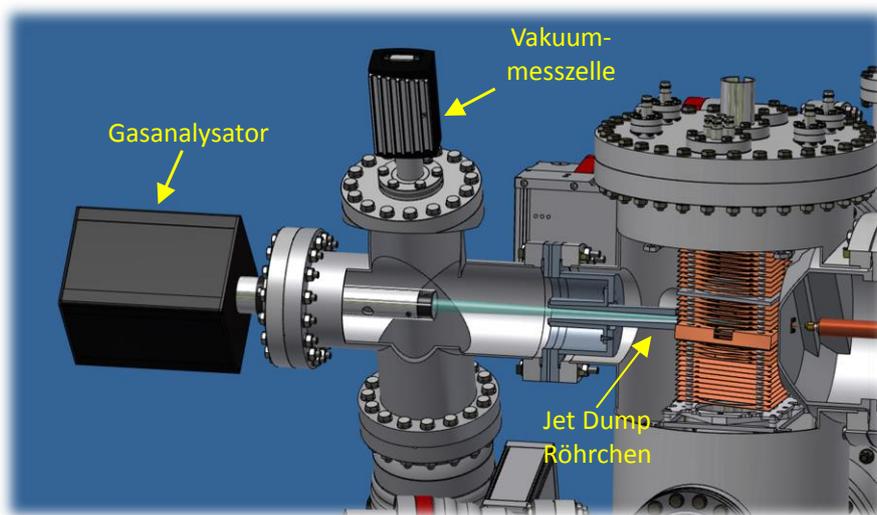


Abbildung 3.13 Darstellung der Anordnung, welche als Jet Dump bezeichnet wird. Der Gasstrahl strömt, nachdem er das Spektrometer durchquert hat, durch ein Röhrchen in eine weitere Kammer, in der er abgepumpt wird. Dadurch wird verhindert, dass von der Kammerwand zurückgestreute Teilchen das Vakuum verschlechtern.

Aus dem Druckanstieg in dieser Kammer kann die Flächendichte des Jets in der Targetzone abgeschätzt werden [KPWP09]:

$$n\Delta x = C \cdot \frac{P_{dump}}{v_{||}} \quad (3.17)$$

Hierbei ist n die Volumendichte, Δx die Interaktionsstrecke (ca. 3–4 mm), P_{dump} der Druckanstieg in der Jet Dump Kammer ($\sim 10^{-7}$ mbar) und $C = 4s_{dump}/(\pi \cdot k_B \cdot T_D \cdot \Delta x)$. s_{dump} ist die Saugleistung in der Dump Kammer (ca. 200 l/s). Die so berechneten Flächendichten für die durchgeführten Messungen haben die Größenordnung 10^{11} cm⁻².

3.4. Korrosionsschutz bei der Messung mit Chlorwasserstoff

Bei der Messung mit Chlorwasserstoff als Messgas mussten, aufgrund der Korrosivität von HCl in Verbindung mit Wasser, bei der Vakuumpräparation und der Erzeugung des Gasjets einige Dinge beachtet werden. An der Kühlfalle friert sowohl Wasser wie auch HCl aus. Es sollte daher



sichergestellt werden, dass die Kühlfalle erst befüllt wird, wenn sich möglichst wenig Wasser als Restgas in der Kammer befindet und die Kammer erst belüftet wird, wenn die Kühlfalle vollständig abgetaut ist.

Des Weiteren muss sich vergewissert werden, dass die verwendeten Vakuumpumpen korrosionsbeständig sind. So sind zum Beispiel die in den Pumpständen verbauten Membranpumpen üblicherweise nicht für die Verwendung mit chemisch aggressiven Gasen geeignet. Bei der Messung an HCl wurden die Pumpstände an der Targetkammer daher durch eine Scrollpumpe ersetzt.

An dem unter Vakuum stehenden Teil des experimentellen Aufbaus werden an einigen Stellen Kunststoffdichtringe zum luftdichten Verschließen von Flanschverbindungen verwendet. Es muss darauf geachtet werden, dass diese aus einem gegen HCl beständigen Material bestehen, wie zum Beispiel Fluorpolymere (Viton®).

Bei der Erzeugung des Gasjets wurde außer der Verwendung eines speziellen Druckminderers für korrosive Gase, welcher an die Druckgasflasche, in der sich das Helium-HCl-Gemisch befand, angeschlossen war, und einer Rohrleitung zwischen Gasflasche und Experiment aus Edelstahl keine besonderen Vorkehrungen getroffen. Allerdings konnte nach Beendigung der Messung eine leichte Korrosion in der Rohrleitung festgestellt werden. Unter Umständen sollten daher bei zukünftigen Experimenten mit Chlorwasserstoff weitere Maßnahmen zum Korrosionsschutz ergriffen werden. Eine Möglichkeit wäre zum Beispiel die Rohrleitung auszuheizen, um Wasser, welches an der Rohrwand kondensiert ist, zu verdampfen.

3.5. Messtechnik

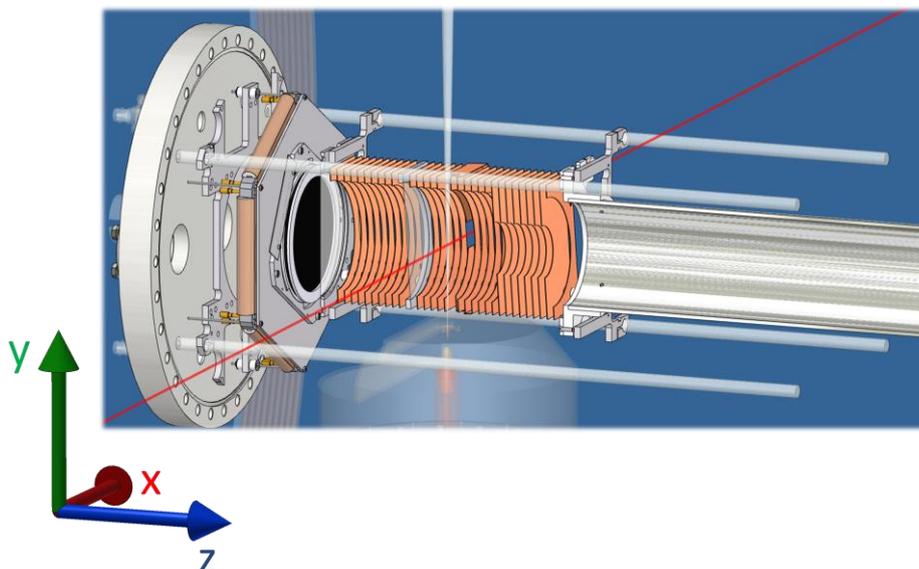


Abbildung 3.14 Querschnitt durch ein COLTRIMS-Spektrometer. Es handelt sich hierbei um das Spektrometer, welches für die Messung der Chlorwasserstoffmoleküle verwendet wurde. In der linken Hälfte der Abbildung ist einer der beiden ortssensitiven Detektoren zu sehen. Der zweite Detektor befindet sich auf der anderen Seite des Spektrometers (außerhalb der Abbildung). Der Punkt, in dem sich der Photonenstrahl (rote Linie) und der Gasjet (hellblauer transparenter Kegel) kreuzen, ist die Targetzone. Diese ist als Ursprung des verwendeten Koordinatensystems definiert. Die xy-Ebene liegt parallel zur Detektoroberfläche und die z-Achse zeigt aus der Detektorfläche hinaus.

Der zentrale Teil eines COLTRIMS-Reaktionsmikroskops ist das Spektrometer. Dieses besteht aus den ortssensitiven Detektoren und einem Bereich zwischen den Detektoren, in welchem

sich der Reaktionsort befindet und in dem üblicherweise ein elektrisches Feld anliegt. Der Feldvektor zeigt von dem Reaktionsort in Richtung des Ionendetektors, um die geladenen Reaktionsprodukte auf die Detektoren zu lenken. Unter Umständen kann es, um die Auflösung mit welcher die Teilchen gemessen werden zu verbessern, zweckdienlich sein, dass das Spektrometer zusätzlich noch über feldfreie Regionen oder Bereiche, in denen ein Gegenfeld zum Abbremsen der Teilchen angelegt ist, verfügt. Darauf wird innerhalb dieses Abschnitts noch genauer eingegangen.

Zunächst muss das Koordinatensystem, welches zur Beschreibung des Spektrometers und der Teilchentrajektorien verwendet wird, definiert werden. Es wird ein kartesisches Koordinatensystem verwendet, dessen Ursprung im Target liegt. Die x- und y-Achse liegen in einer Ebene parallel zur Detektoroberfläche. Die x- und y-Koordinaten werden als Ortsrichtungen bezeichnet, da durch sie der Auftreffort der Teilchen auf dem Detektor beschrieben wird. Die z-Richtung wird Flugzeitrichtung genannt.

Das für die H₂O-Messung verwendete Spektrometer ist identisch zu dem in Referenz [Sann09] beschriebenen. Es handelt sich hierbei um einen relativ einfachen Aufbau mit einer kurzen Strecke zwischen Targetzone und Ionendetektor, über welche ein Absaugfeld von 10 V/cm angelegt ist. Die Strecke zum Ionendetektor wurde möglichst kurz gehalten, da hier, durch die Coulomb-Explosion des doppelt geladenen Wassermoleküliens, Ionen mit relativ großem Impuls entstehen. Diese würden in einem längeren Spektrometer zu einem großen Teil den Detektor nicht erreichen. Die Elektronen durchfliegen auf ihrem Weg zum Detektor zunächst einen Bereich mit ebenfalls 10 V/cm und dann einen feldfreien Bereich, welcher als *Driftstrecke* bezeichnet wird und der doppelt so lang ist wie der Bereich mit Feld (*McLaren-Geometrie*). Die beiden Bereiche sind durch ein feinmaschiges Gitter voneinander getrennt, um Felddurchgriffe zu verhindern. Mit einer solchen Geometrie kann man den aus der Ausdehnung der Targetzone in Flugzeitrichtung resultierenden Fehler eliminieren [Sann09, WiMc55]. Für die Messung der Ionen ist dies nicht nötig, da hier nur der relative Impuls der beiden Ionen von Interesse ist. Aus der folgenden Definition des Relativimpulses sieht man leicht, dass sich der Fehler durch die Ausdehnung des Targets, welcher für beide Ionen der gleiche ist, weg kürzt, wenn der Relativimpuls aus den Impulsen beider Ionen berechnet wird:

$$\vec{p}_{rel} = \frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2} \quad (3.18)$$

Das elektrische Feld wird erzeugt, indem die Kupferplatten, welche sich zwischen den beiden Detektoren befinden (s. Abbildung 3.14), mit gleichgroßen Widerständen verbunden werden, sie also in Reihe geschaltet werden. Legt man nun eine Spannung über die Platten an, erhält man ein homogenes elektrisches Feld.

Zusätzlich wird über das gesamte Spektrometer noch mittels eines großen Helmholtzspulenpaares (s. Abbildung 3.1) ein homogenes Magnetfeld mit einer Flussdichte von einigen Gauß angelegt. Der magnetische Feldvektor zeigt in Flugzeitrichtung. Die Elektronen werden somit auf eine schraubenförmige Trajektorie um die Detektornormale gezwungen. Dadurch erreichen auch Elektronen, welche andernfalls aus dem Spektrometer fliegen würden, den Detektor.

Für die Messung an Chlorwasserstoff wurde ein deutlich komplizierteres Spektrometer entworfen, da es notwendig war eine höhere Auflösung zu erreichen. Auf dieses wird weiter hinten in diesem Kapitel noch genauer eingegangen. Da aber für die mit einem COLTRIMS-Spektrometer erreichbare Messgenauigkeit auch die Auflösung der Detektoren von Bedeutung ist, soll im Folgenden noch ein Abschnitt zum Funktionsprinzip der Delayline-Detektoren eingeschoben wer-



den. Das für die Messung an Neon Dimeren verwendete Spektrometer war auf der Elektronenseite identisch zu dem H₂O-Spektrometer und auf der Ionenseite, bis auf die Verkippung (s. Abschnitt 3.5.2.1), sehr ähnlich zu dem HCl-Spektrometer.

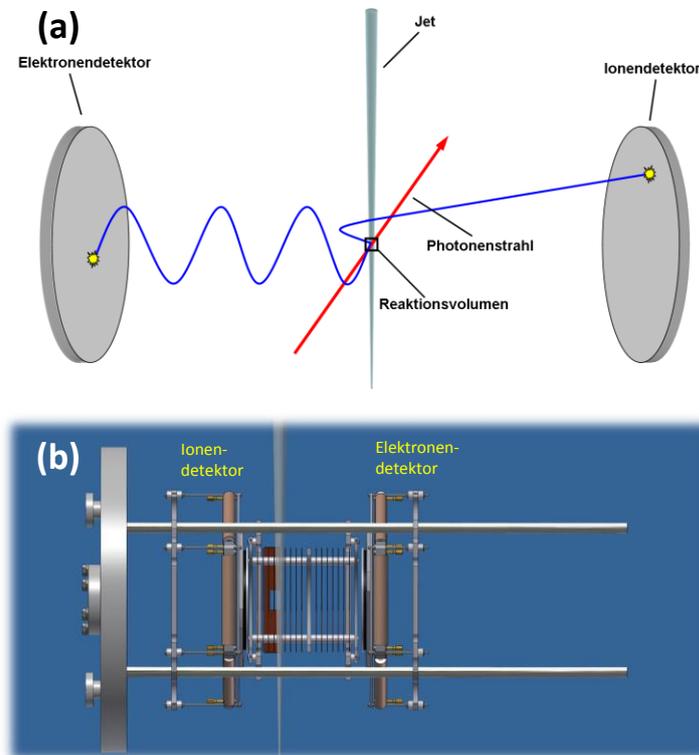


Abbildung 3.15 (a) Schematische Darstellung der Elektronen- und Ionentrajektorien in einem COLTRIMS-Spektrometer. Die Schraubenlinie, auf welcher sich die Elektronen bewegen, wird durch das angelegte Magnetfeld verursacht. (b) Das für die H₂O-Messung verwendete Spektrometer. Der transparente Kegel zwischen den Detektoren stellt den Jet dar. Wie man sieht, ist die Ionenseite des Spektrometers sehr kurz gehalten. Die Elektronenseite ist, bedingt durch die McLaren-Geometrie, länger.

3.5.1. Detektoren

Da sich die für die Messung der Reaktionsprodukte in der HCl- und der Ne₂-Messung verwendeten Delayline-Detektoren nur in technischen Details, nicht aber im grundlegenden Funktionsprinzip, von denen im H₂O-Experiment verwendeten unterscheiden, wurde dieses Unterkapitel aus Referenz [Sann09] übernommen. An einigen Stellen wurde zusätzlich etwas eingefügt, um auf die kleinen Unterschiede zwischen den in beiden Messungen verwendeten Detektoren hinzuweisen.

3.5.1.1. MCP

Da das Signal, welches von einem einzelnen Teilchen erzeugt wird, viel zu klein ist, um registriert zu werden, wird ein Teilchenvervielfacher benötigt. Diese Aufgabe übernimmt in einem typischen COLTRIMS-Setup das MCP, bei dem es sich um eine kreisförmige Platte mit ungefähr einem Millimeter Dicke handelt, die von vielen kleinen Kanälen durchzogen ist, welche einen Durchmesser von ca. 25 µm haben. Der Durchmesser, der benutzten MCPs beträgt 80 mm. MCPs werden in einem sehr aufwendigen Verfahren aus einem Halbleitermaterial hergestellt.

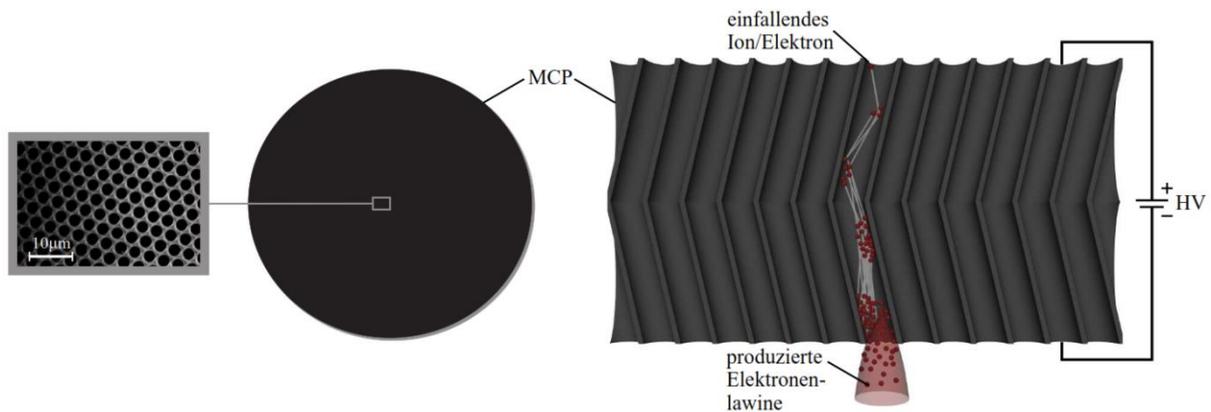


Abbildung 3.16 Schematische Darstellung eines MCP-Stacks in Chevron-Anordnung (zwei MCPs übereinander) [Bulr11]. Die einfallenden Ionen oder Elektronen „schlagen“ Elektronen aus der Oberfläche des vorderen MCPs heraus. Diese werden mittels einer angelegten Hochspannung zur Rückseite des Stacks beschleunigt. Treffen solche schnellen Elektronen auf die Wände der MCP Kanäle, erzeugen sie ihrerseits weitere freie Elektronen. Auf diese Weise entsteht eine Elektronenlawine.

Wenn nun ein Teilchen mit genügend hoher Energie auf dem MCP auftrifft, schlägt es Sekundärelektronen aus dem Oberflächenmaterial. Diese Elektronen werden dann über eine zwischen Vorder- und Rückseite des MCPs anliegende Spannung im keV-Bereich in die Kanäle hinein beschleunigt. Wenn die beschleunigten Elektronen gegen die Kanalwände stoßen, schlagen sie weitere Elektronen heraus, die dann ebenfalls beschleunigt werden und beim Auftreffen auf die Wände ihrerseits auch wieder Elektronen herausschlagen. Dieser Prozess wiederholt sich dann noch mehrmals, bis man am Ende eine Elektronenwolke von der Größenordnung 10^3 Teilchen erhält. Da das aber immer noch deutlich zu wenige Elektronen sind, um ein genügend großes Signal zu erzeugen, werden in der Praxis zwei MCPs übereinandergelegt (*Chevron-Anordnung*) und es wird eine Spannung über beide angelegt. Somit wird ein Verstärkungsfaktor in der Größenordnung von $10^3 \cdot 10^3 = 10^6$ erreicht. Teilweise werden auch drei aufeinander gelegte MCPs verwendet (*Z-Stack-Anordnung*).

Um zu gewährleisten, dass die Elektronen wirklich gegen die Wände stoßen, sind die Kanäle um 7° gegenüber der Oberflächennormalen geneigt. Zusätzlich werden die MCPs so übereinander gelegt, dass sie zueinander um 180° verdreht sind.

Ein bekanntes Problem bei der Benutzung von MCPs ist die so genannte *Ionerrückkopplung*. Damit ist der Effekt gemeint, dass Restgasatome in die Kanäle gelangen können und dort von den beschleunigten Elektronen ionisiert werden. Diese Ionen werden dann ebenfalls in dem elektrischen Feld beschleunigt und können, wenn sie auf die Kanalwände treffen, eine weitere Elektronenlawine auslösen. Man erhält also ein zweites Signal, welches mit kurzer zeitlicher Verzögerung auf das eigentliche Signal folgt. Dieser Effekt lässt sich durch ein besseres Vakuum verringern.

Die Austrittsarbeit eines MCPs liegt im Bereich einiger eV. Würde man mit Photonen auf die MCPs schießen, würden also bereits Photonenenergien von einigen eV (*nahes UV*) ausreichen, um Signale zu erzeugen. Bei massebehafteten Teilchen hat man es mit Stoßprozessen zu tun, auf welche hier nicht genauer eingegangen werden soll. Es sei nur gesagt, dass Elektronen auf ca. 200 eV beschleunigt werden müssen, um ein Signal zu erzeugen und Ionen sogar auf 1-2 keV [Merg96].

Bei der H_2O -Messung lag am Spektrometer insgesamt eine Spannung von 50 V an. Die Ionen und freien Elektronen werden in der Mitte des Beschleunigungsbereiches des Spektrometers erzeugt, beim Auftreffen auf die MCPs haben sie also jeweils eine kinetische Energie von 20 bis



30 eV (abhängig von der Anfangsenergie, welche sie bei dem Zerfallsprozess erhalten und die bei diesem Experiment im Bereich von einigen eV liegt). Das ist natürlich viel zu wenig um Sekundärelektronen aus den MCPs auszulösen. Deshalb werden in den Bereichen zwischen dem Spektrometer und den MCPs, die bei diesem experimentellen Aufbau 4 mm (Elektronenseite) und 6 mm (Ionenseite) lang waren, zusätzlich hohe Felder zur Nachbeschleunigung angelegt. Um auch hier wieder Felddurchgriffe zu minimieren, befinden sich an den Enden des Spektrometers ebenfalls Gitter zur Abschirmung.

3.5.1.2. Delayline-Anode

Die Reaktionsprodukte, welche bei der Doppelionisation von Wassermolekülen entstehen, sind zwei Ionen und zwei freie Elektronen. Es werden daher Detektoren benötigt, mit denen es möglich ist, mehrere, in kurzen Zeitabständen aufeinander folgende, Teilchen zu registrieren (*Multihit-Fähigkeit*). Moderne CCD (*Charge-coupled Device*)-Kameras sind zwar in der Lage den jeweiligen Auftreffort jedes einzelnen Teilchens auf dem Detektor in einem solchen *Multihit-Event* festzustellen, allerdings ist es nicht mehr möglich, die relativen Flugzeiten der Teilchen zueinander zu bestimmen. Es kann also nachher nicht mehr festgestellt werden, welches der Teilchen zuerst kam, dafür ist die Auslesefrequenz von CCD-Kameras zu niedrig. Möglich wird dies aber bei der Verwendung von Delayline-Anoden [JCCD02].

Die Delayline-Anode ist aufgebaut aus einer Halterung (*Holder*), um welche zwei bzw. drei Lagen Draht (*Layer*) übereinander gewickelt sind. Wichtig dabei ist, dass die einzelnen Layer untereinander und gegenüber dem Holder elektrisch isoliert sind.

Trifft nun eine der im MCP erzeugten Elektronenwolken auf die Anode, so werden an dem Auftreffort in den einzelnen Drähten elektrische Impulse erzeugt. Diese breiten sich in beide Richtungen der Drähte aus und werden von der an den Drahtenden angeschlossenen Elektronik zur Datenaufnahme erfasst. Aus den Laufzeiten dieser Signale auf den Drähten kann dann der Auftreffort des Teilchens bestimmt werden [Czas04]. Um die Elektronen auf die Layer zu "saugen", werden diese gegenüber dem MCP auf ein höheres elektrisches Potential gelegt.

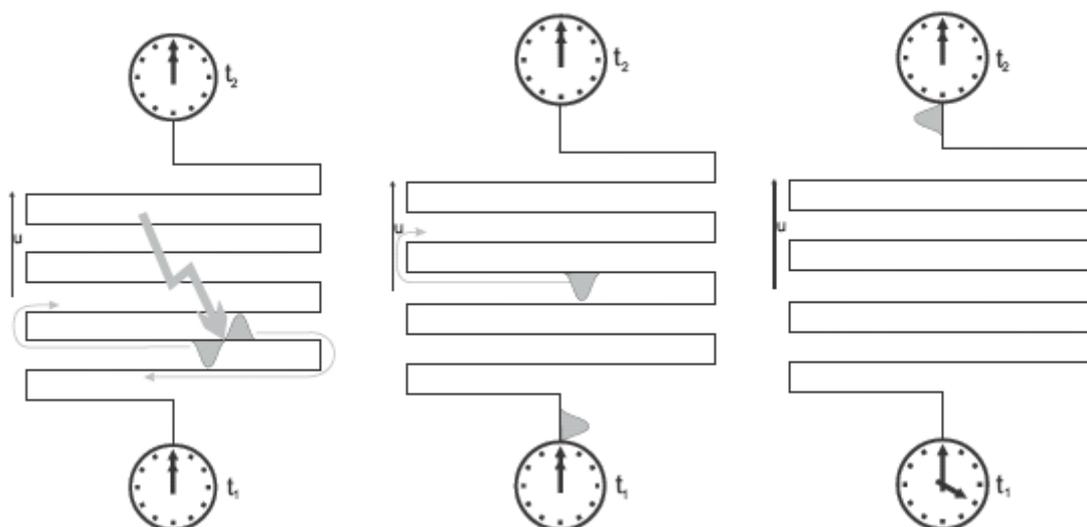


Abbildung 3.17 Funktionsprinzip einer Delayline-Anode [Meck06]. Gemessen wird die Zeitdifferenz zwischen den beiden Drahtenden.

Um zu verhindern, dass die Signale aufgrund von Dispersion auseinander laufen, ist es üblich für jeden Layer zwei Drähte zu verwenden, die in geringem Abstand zueinander parallel um den Holder gewickelt werden. Trifft auf dem ersten Draht eine Elektronenwolke auf, so induziert das dabei entstehende Signal auf dem zweiten Draht ein inverses Signal, das sich gleichermaßen in beide Drahtrichtungen ausbreitet. Diese beiden Drähte stellen somit eine Lecher-Leitung dar, welche deutlich dispersionsärmer ist als eine normale Leitung. Der Effekt der Lecher-Leitung wurde bereits 1900 von Gustav Mie in einer Ausgabe der *Annalen der Physik* theoretisch beschrieben [Mie00]. Diese Doppelleitung kann zusätzlich auch noch dazu genutzt werden, Hintergrundrauschen zu unterdrücken. Dazu wird einer der beiden Drähte (*Signal*) auf ein etwas höheres elektrisches Potential gelegt als der zweite Draht (*Referenz*). Somit werden die Elektronen bevorzugt auf den ersten Draht gezogen. Eine Potentialdifferenz von 30 - 40 eV ist bereits ausreichend dafür, dass fast immer das eigentliche Signal auf dem Signal-Draht und das inverse Signal auf dem Referenz-Draht erzeugt wird. Da aber das Hintergrundrauschen bei beiden Drähten gleichermaßen auftritt, kann es eliminiert werden, indem das Referenz-Signal von dem ursprünglichen Signal abgezogen wird. Es ist hier natürlich auch wieder darauf zu achten, dass die beiden Drähte untereinander elektrisch isoliert sind.

Wie weiter oben erwähnt gibt es Delayline-Anoden mit zwei oder drei Drahtlagen, ein Vorteil der dreilagigen Anoden (*Hexanoden*) ist dabei, dass die Effizienz mit der zwei schnell aufeinander folgende Teilchen detektiert werden, nochmal verbessert wird [Jahn05]. Bei der Messung an Wassermolekülen wurde eine solche Hexanode auf der Elektronenseite verwendet. Auf der Ionenseite war dies nicht nötig, da sich die Flugzeiten der Protonen und der OH^+ -Ionen um einige μs voneinander unterscheiden, was auch mit einer zweilagigen Anode aufgelöst werden kann.

Bei den Messungen an HCl und Ne_2 wurde für beide Seiten des Spektrometers eine Hexanode verwendet. Zwar spielt bei den hier gemessenen Einfachionisationsprozessen die Effizienz bei Multihit-Events keine Rolle, aber man kann die mit dem dritten Layer gemessene redundante Information dazu verwenden Störungen in der Ortsmessung zu eliminieren und damit die Auflösung zu verbessern [Czas00].

3.5.1.3. Datenerfassung

Die am MCP und den Enden der Anodendrähte abgegriffenen Signale werden zuerst in einem *Fast Amplifier* (spezieller Verstärker für schnelle analoge Signale [Leo94]) verstärkt. Danach haben sie Pulshöhen in der Größenordnung von 100 mV. Da die Signale nicht unendlich schmal sind, sondern eine Breite von einigen ns haben (die Anodensignale sind dabei etwas breiter als das MCP-Signal, da sie trotz Lecher-Leitung leicht auseinander laufen), ist es notwendig die Signale zu digitalisieren, um eine exakte Zeitmessung zu gewährleisten. Dabei stellt sich die Frage, wann genau das digitale Signal erzeugt werden soll. Es ist nicht ausreichend, dieses einfach immer dann zu generieren, wenn ein bestimmter Schwellenwert überschritten wird, da die Ausgangssignale unterschiedlich hoch sein können und bei einem höheren Signal auch der Schwellenwert schneller überschritten wird. Unter der Annahme, dass alle Signale, welche an einer Stelle abgegriffen werden, gleich breit sind, kann ein *Constant Fraction Discriminator* (CFD) zur Digitalisierung verwendet werden. Der CFD erzeugt zu dem Ausgangssignal ein invertiertes Signal, welches dem ursprünglichen Signal nachgestellt wird. Beim Nulldurchgang zwischen den beiden Signalen wird dann das Digitalsignal erzeugt.⁷ Das erzeugte digitale Signal wird in einen

⁷ Zur genaueren Beschreibung der Funktionsweise eines CFD sei hier auf Referenz [Leo94] und www.roentdek.com verwiesen.

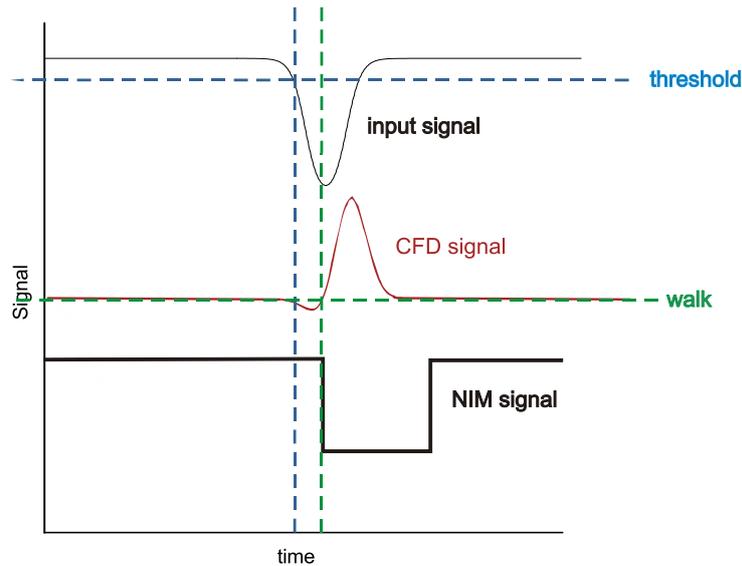


Abbildung 3.18 Funktionsprinzip eines Constant Fraction Discriminators. Wenn das Eingangssignal einen bestimmten Schwellwert (*threshold*) überschreitet, wird der CFD „scharf gestellt“, beim nächsten Nulldurchgang (*Walk*) wird ein Digitalsignal erzeugt.

Time-To-Digital-Converter (TDC) weitergeleitet. Dieser registriert die Zeitpunkte, zu denen ein Signal eintrifft. Dabei wird eines der Signale als Referenzsignal verwendet und die Eintreffzeiten der anderen Signale relativ zu diesem gemessen. Bei Messungen mit Synchrotronstrahlung ist das Referenzsignal für gewöhnlich das so genannte *Bunchmarker-Signal*, ein regelmäßiges Signal, welches vom Speicherring bereitgestellt wird. Der Abstand zwischen den einzelnen Signalen entspricht der Zeit zwischen den Lichtblitzen.

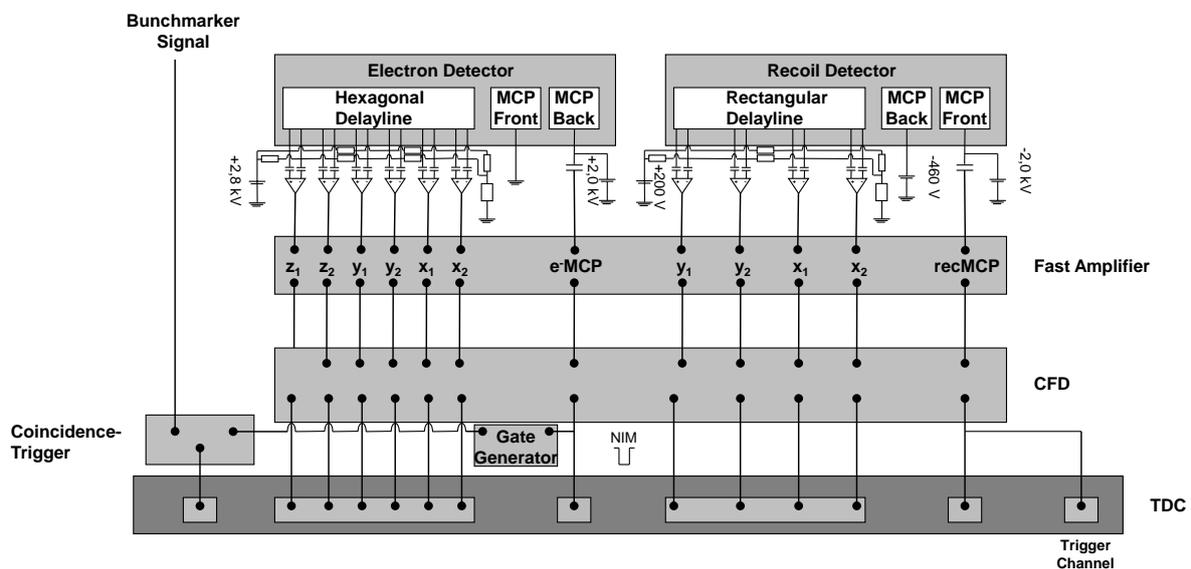


Abbildung 3.19 Schaltplan der zur Datenaufnahme verwendeten Elektronik [Sann09].

Die für dieses Experiment verwendete TDC-Elektronik ist in einer PCI-Karte verbaut und befindet sich direkt im für die Datenaufnahme verwendeten Computer. Die registrierten Zeiten werden in einer so genannten *Listmode-Datei* gespeichert. Hier handelt es sich um einen Dateityp, bei dem alle Informationen, sortiert nach Ereignissen, in eine Liste geschrieben werden. Dabei

speichert der TDC aber nicht alle Ereignisse, sondern es muss ihm erst über ein Trigger-Signal gesagt werden, dass er ein Ereignis auf die Festplatte des Computers schreiben soll. Bei diesem Experiment wurde hierfür das Signal des Ionendetektor-MCPs verwendet. Wenn das Trigger-Signal registriert wird, öffnet der TDC ein Zeitfenster von einigen μs , in welchem alle Signale gespeichert werden. Dabei kann der TDC "in die Vergangenheit schauen" und speichert auch Signale, die vor dem Trigger-Signal registriert wurden. Das ist wichtig, da die bei einer Reaktion entstehenden Elektronen den Detektor schneller erreichen als die schweren Ionen.

3.5.2. Modifikationen für die Messung an Chlorwasserstoff

Die Messung an Chlorwasserstoff stellte sowohl an den Ionen- wie auch den Elektronenteil des Spektrometers deutlich höhere Anforderungen, so dass einige Modifikationen notwendig wurden. Bei dieser Messung wurden die Chlorwasserstoffmoleküle in zwei verschiedene Zustände angeregt, die anschließend autoionisieren und in ein Wasserstoffatom und ein Cl^+ -Ion dissoziieren. Der KER, welcher hieraus resultiert, beträgt ungefähr 3 eV. Dieser KER entspricht einem Relativimpuls von etwa 20 a.u. Aufgrund des hohen Massenunterschieds steckt aber der überwiegende Teil der kinetischen Energie in dem Wasserstoffatom. Die kinetische Energie des Chlorions beträgt nur 80 meV. Um die beiden Zustände, welche angeregt werden, unterscheiden zu können, wird eine Auflösung für den KER von etwa 1 eV benötigt (s. Abbildung 3.20), was wiederum einer Auflösung für die Energie des Chlorions von knapp 28 meV entspricht.

Eine weitere Herausforderung war es, dass die Ionen einen hohen Impuls in Ausbreitungsrichtung des Gasstrahls besitzen. Dieser resultiert daraus, dass das HCl, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, in Helium „geseedet“ wird. Der Gasstrahl hat eine berechnete Geschwindigkeit von 1300 m/s, das entspricht einem Impuls der Chlorionen in Ausbreitungsrichtung des Gasstrahls von 38 a.u. Dieser Impuls muss vektoriell zu dem Impuls, den die Ionen aus der Dissoziation erhalten, addiert werden. Da der Betrag des Impulses aus der Dissoziation nur 20 a.u. groß ist, haben sogar Ionen, bei welchen die Molekülachse zum Zeitpunkt der Dissoziation so orientiert war, dass der Vektor des Impulses aus der Dissoziation genau entgegen der Ausbreitungsrichtung des Strahls gerichtet ist, einen Impuls in Ausbreitungsrichtung. Der maximale Impuls in diese Richtung, den ein Ion haben kann, beträgt 58 a.u. Das macht es deutlich schwerer, die Ionen mittels des angelegten elektrischen Feldes auf den Detektor zu lenken. Für Heliumionen ist der Impuls, welchen sie aus der Bewegung im Gasstrahl erhalten, aufgrund der geringeren Masse deutlich kleiner. Der Mittelpunkt der Verteilung der gemessenen Heliumionen auf dem Detektor ist daher auch ein anderer als der Mittelpunkt der Verteilung der Chlorionen.

Ein drittes Problem bei der Messung der Ionen resultierte daraus, dass das verwendete HCl-Gas nicht isotonenrein war. Chlor hat zwei stabile Isotope: ^{35}Cl und ^{37}Cl .⁸ Das Verhältnis dieser beiden Isotope in natürlichem Chlor ist 3:1. Das Verhältnis im verwendeten Messgas entspricht dem im natürlichen Chlor. Es ist wichtig diese beiden Isotope in der Messung separieren zu können, damit die Teilchenenergien und -impulse mit der richtigen Masse berechnet werden. Das Chlorwasserstoffmolekül zerfällt nach der Anregung in verschiedene Zustände des Cl^+ -Ions. Um diese Endzustände ebenfalls eindeutig bestimmen zu können, ist es notwendig auch die Elektronen mit einer Energieauflösung von ungefähr 1 eV messen zu können. Da die Auger-Elektronen, die bei dem hier untersuchten Autoionisationsprozess entstehen, eine kinetische Energie von etwa 180 eV haben, war also die Anforderung an das Experiment eine Elektronenauflösung von 1:180 zu erreichen.

⁸ Alle im vorherigen Absatz genannten Impuls- und Energiewerte beziehen sich auf das Isotop ^{35}Cl .

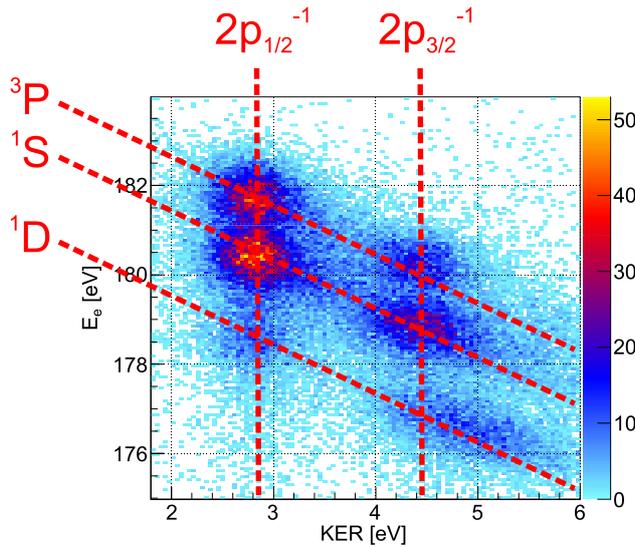


Abbildung 3.20 In dieser Abbildung ist der aus den gemessenen Impulsen der Cl^+ Ionen berechnete KER gegen die kinetische Energie der Auger-Elektronen aufgetragen. Diese Abbildung ist eine Vorwegnahme der in Kapitel 5.1 gezeigten Ergebnisse der HCl-Messung. Sie wird daher hier ohne eingehende Erläuterungen gezeigt, diese folgen in Kapitel 5. Der Grund, aus dem sie an dieser Stelle gezeigt werden, ist, dass verdeutlicht werden soll wie nah die einzelnen elektronischen Zwischen- und Endzustände, welche bei dem zu untersuchenden Prozess angeregt werden, beieinander liegen. Die beiden vertikalen Linien markieren die angeregten Zwischenzustände, welche sich im KER unterscheiden, und die drei diagonalen Linien die Endzustände des Chlorions. Die Summe aus KER und kinetischer Energie ist für Ereignisse mit identischem Endzustand gleich.

3.5.2.1. Messung der Ionen

Bei der Messung an Chlorwasserstoff werden, im Gegensatz zur Messung an Wassermolekülen, nicht zwei Ionen in Koinzidenz gemessen. Es ist daher nicht möglich das Problem, dass die örtlich Ausdehnung der Targetzone die Auflösung verschlechtert, zu umgehen, indem der Relativimpuls aus den Impulsen beider Ionen berechnet wird. Wie weiter oben beschrieben, kann der Fehler, welcher aus der Ausdehnung in Flugzeitrichtung resultiert, durch Verwendung eines Driftbereiches eliminiert werden. Man spricht hierbei auch von einer flugzeitfokussierenden Geometrie. Um auch den Fehler in Ortsrichtung zu eliminieren, wird eine elektrostatische Linse in das Spektrometer eingebaut. Diese fokussiert Ionen, welche von verschiedenen Punkten innerhalb der Targetzone starten, aber einen identischen Impulsvektor besitzen, im selben Punkt auf dem Detektor, falls dieser in einem solchem Abstand zur Targetzone angebracht ist, dass der Fokus der Linse in der Detektoroberfläche liegt. In der Praxis wird eine solche Linse einfach erzeugt, indem zwischen zwei Spektrometerplatten ein Widerstand eingebaut wird, der deutlich höher ist als der Widerstand zwischen den restlichen Platten. An dieser Stelle fällt dann eine höhere Spannung ab und die elektrischen Feldlinien werden in einer solchen Art und Weise verbogen, dass eine Linse entsteht (s. Abbildung 3.21).

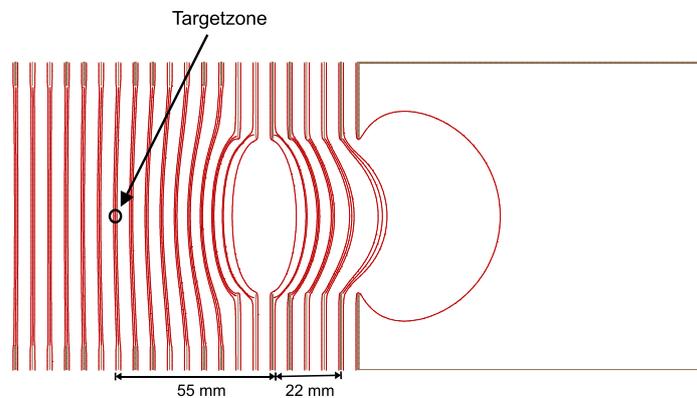


Abbildung 3.21 Simulation des elektrischen Feldes des HCl-Spektrometers (mit Simion® erstellt). Die roten Linien stellen die Äquipotentiallinien dar.

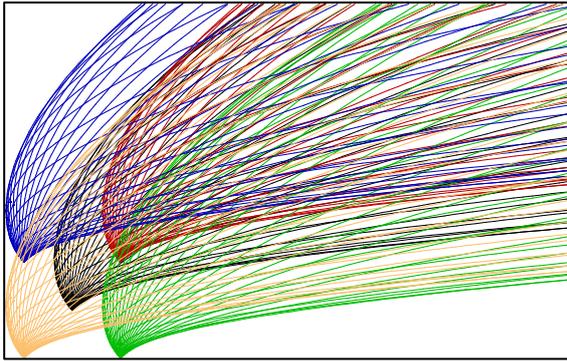


Abbildung 3.22 Vergrößerte Darstellung der Targetzone in der Simion®-Simulation. Die verschiedenen Startorte sind durch unterschiedliche Farben der Iontrajektorien gekennzeichnet. Der Abstand der äußeren Startorte zum Mittelpunkt (schwarze Trajektorien) beträgt in x- und y-Richtung jeweils 150 µm.

Um eine optimale Gesamtauflösung zu erreichen, müssen der Orts- und der Flugzeitfokus möglichst nahe beieinander liegen. Hierbei ist zu beachten, dass aufgrund des inhomogenen Feldes die McLaren-Geometriebedingung keine Gültigkeit mehr besitzt.

Zur Ermittlung der optimalen Geometrie des Spektrometers und der optimalen Feldstärken wurde die Software Simion® 8.0 verwendet. Hierbei handelt sich eine Simulationssoftware, mit welcher die Trajektorien von geladenen Teilchen in elektrischen Feldern berechnet werden können. Mit diesem Programm wurden $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen mit fünf verschiedenen Startorten innerhalb der Targetzone simuliert (s. Abbildung 3.22). Die Startimpulse der Ionen setzten sich hierbei aus einem Impuls in Jetrichtung von 38 a.u. und einem Impuls von 28 a.u. zusammen. Der zweite Beitrag ist der Impuls, welchen das Ion aus dem Dissoziationsprozess erhält. Dieser entspricht einem KER von 6 eV. Wie aus Abbildung 3.20 ersichtlich liegt der maximale KER bei dieser Messung bei etwas unter 6 eV. Dieser Impulsvektor wird innerhalb der yz-Ebene in 10° -Schritten um den jeweiligen Startort herum variiert. Aufgrund der Symmetrie des Spektrometers reicht es das Problem in zwei Dimensionen zu betrachten. Man erhält nun bei 5 Startorten und 36 Trajektorien pro Startort insgesamt 180 verschiedene Iontrajektorien. Die bestmögliche Spektrometerkonfiguration wird dann iterativ ermittelt.

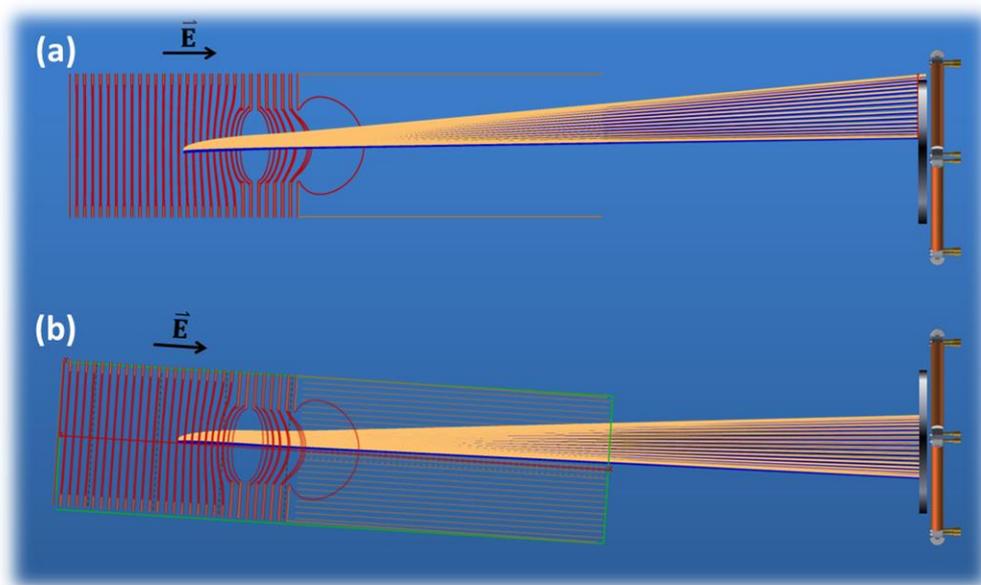


Abbildung 3.23 Simion® Spektrometersimulation: (a) ohne relativ zur Detektornormalen gekipptem elektrischen Feld, (b) mit relativ zur Detektornormalen um $3,58^\circ$ gekipptem elektrischen Feld. Die Startimpulse der Ionen setzen sich aus einem Offset von 38 a.u., bedingt durch die Geschwindigkeit des Gasstrahls, und einem aus der Dissoziation des Chlorwasserstoffmoleküls resultierendem Impuls von 28 a.u. (entspricht einem KER von 6 eV) zusammen.



Der aus der Simulation berechnete maximale Impulsfehler der verwendeten Spektrometerkonfiguration für eine angenommene Targetzonengröße von $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ beträgt in Flugzeitrichtung $1,2\ \text{a.u.}$ und in Ortsrichtung $0,4\ \text{a.u.}$ Diese Werte geben an, wie weit zwei Teilchen mit gleichem Impulsvektor, aber unterschiedlichem Startort, maximal auseinander liegen. Mehr Details zur Optimierung eines orts- und flugzeitfokussierenden Spektrometers mittels Simion findet sich in den Referenzen [Schö02] und [Trin11].

Das zweite Problem des großen Impulsversatzes, bedingt durch die hohe Jetgeschwindigkeit, ist in Abbildung 3.23 (a) zu erkennen. Ein Teil der Ionen würde den Detektor nicht mehr erreichen. Um dies zu verhindern, wurde eine Spektrometergeometrie mit einem um 3.58° zur Detektornormalen gekippten elektrischen Feld gewählt.

3.5.2.2. Messung der Elektronen

Um die erforderliche Auflösung für die Elektronenseite zu erreichen, wurde in dem Bereich des Spektrometers, welcher bei der H_2O -Messung als feldfreie Driftstrecke verwendet wurde, ein Gegenfeld angelegt (*Retarding*). Durch dieses werden die Elektronen abgebremst und ihre Flugzeitverteilung verbreitert (s. Abbildung 3.24). Dadurch entspricht nun ein bestimmter Unterschied der anfänglichen Impulskomponente in z-Richtung einem größeren Unterschied in der Flugzeit. Dieses Verhältnis ist in Abbildung 3.25 (a) zu sehen, allerdings ist hier die Flugzeit nicht gegen den Impuls in Detektorrichtung aufgetragen, sondern gegen die kinetische Energie und den Emissionswinkel θ . Die genaue Definition von θ findet sich in Kapitel 4. Hier sei nur gesagt, dass 0° bedeutet, dass die Elektronen auf den Detektor zu starten, während 90° bedeutet, dass die Elektronen senkrecht zur Detektornormalen starten.

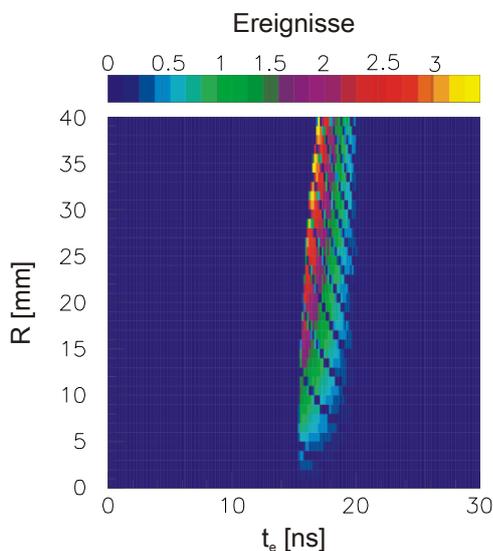


Abbildung 3.24 Simulation der Flugzeitverteilung der bei dem Autoionisationsprozess in Chlorwasserstoff entstehenden Auger-Elektronen. Auf der Ordinatenachse ist der Abstand vom Mittelpunkt der Detektorfläche aufgetragen. Für die Simulation wurde die tatsächliche Spektrometergeometrie (Länge des Beschleunigungsbereiches: 3 cm, Länge des Retardingbereiches: 6 cm) und die tatsächlichen elektrischen und magnetischen Felder (16 V/cm, 7 Gauß) verwendet.

Die Potentiale im Spektrometer sind so gewählt, dass das Ende der Elektronenseite relativ zur Targetzone auf $-173\ \text{V}$ liegt. Demzufolge müssen Elektronen mindestens eine Impulskomponente in Richtung des Detektors haben, die einer kinetischen Energie von $173\ \text{eV}$ entspricht, um den Detektor zu erreichen. Elektronen mit einer kleineren Impulskomponente in diese Richtung kommen innerhalb des Retarding-Feldbereiches erst vollständig zum Stillstand und werden dann wieder in die Gegenrichtung beschleunigt. Werden sie erst spät genug in der Gegenfeldzone zum Stillstand gebracht, können sie beim Zurückbeschleunigen genügend Energie aufnehmen, so dass sie das gesamte Spektrometer durchfliegen. Sie fliegen dann in den Bereich direkt vor dem MCP des Ionendetektors, in welchem eine sehr hohe Spannung zur Beschleunigung

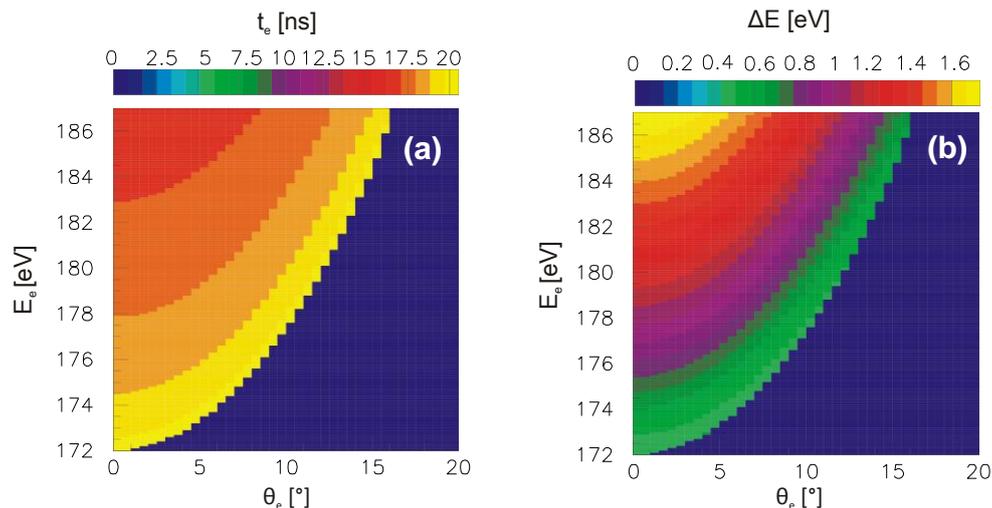
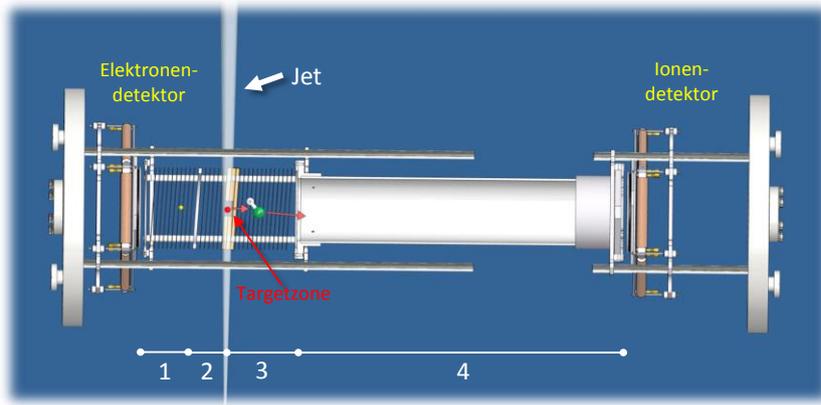


Abbildung 3.25 (a) Die simulierte Elektronenflugzeit t_e aufgetragen gegen die Elektronenenergie E_e und den Emissionswinkel θ . (b) Die simulierte Energieauflösung ΔE der Elektronen aufgetragen gegen E_e und θ . Für die Simulation wurde eine Auflösung des Delayline-Detektors von 300 ps in Flugzeitrichtung und 1 mm in Ortsrichtung angenommen. Die Länge der Targetzone in Flugzeitrichtung wurde, wie in der Ionensimulation, mit 300 μm angenommen. Eine Flugzeit von 0 ns oder eine Energieauflösung von 0 eV (dunkelvioletter Bereich) bedeuten, dass Teilchen mit dieser Energie und unter diesem Emissionswinkel den Detektor nicht erreichen. Der maximale Emissionswinkel, unter dem Elektronen einer bestimmten Energie noch den Detektor erreichen können, wächst mit steigender Energie. Alternativ zum Emissionswinkel θ kann auch ein kanonischer Raumwinkel $\Omega = 2\pi \left(1 - \cos\frac{\theta}{2}\right)$ angegeben werden, in welchem die Elektronen, die den Detektor erreichen, liegen. θ entspricht hierbei dem halben Öffnungswinkel.

gung der Ionen anliegt. Die Elektronen werden durch diese hohe Spannung „zurück geschleudert“ und kommen schließlich doch noch am Elektronendetektor an. Ein Problem besteht dann, wenn sich diese „gespiegelte“ Elektronenverteilung in der Flugzeit mit der echten Elektronenverteilung überlagert. Es muss daher bei einer Messung mit einem Retarding-Feld sichergestellt werden, dass dies nicht der Fall ist.

In Abbildung 3.25 (b) ist die simulierte Energieauflösung ΔE des Spektrometers für Elektronen in Abhängigkeit der Elektronenenergie und des Emissionswinkels dargestellt. Wie man sieht, wird die Auflösung mit steigender Elektronenenergie schlechter. Außerdem ist sie besser für Elektronen mit einem größeren Emissionswinkel. Dies liegt daran, dass die Auflösung für die Impuls-komponenten in der Detektorebene, also die Ortsauflösung des Detektors, besser ist als die Impulsauflösung der Flugzeitmessung. Die Simulation zeigt, dass die Auflösung im Bereich dessen liegt, was für die Messung benötigt wird. Aus Abbildung 3.25 wird allerdings auch der große Nachteil, welchen die Verwendung eines Retarding-Feldes mit sich bringt, deutlich. Der überwiegende Teil der Elektronen kann nicht detektiert werden, da er den Detektor nicht erreicht. In dem für die Messung interessanten Energiebereich von etwa 178 bis 182 eV (s. Abbildung 3.20) erreichen nur Elektronen mit einem maximalen Emissionswinkel von etwa 10° bis 15° den Detektor.



Bereiche:

1: $l = 67 \text{ mm}$, $|\vec{E}| = -17,6 \text{ V/cm}$

2: $l = 33 \text{ mm}$, $|\vec{E}| = 16,4 \text{ V/cm}$

3: $l = 77 \text{ mm}$, $|\vec{E}| = 16,4 \text{ V/cm}^*$

4: $l = 433 \text{ mm}$, $|\vec{E}| = 0 \text{ V/cm}$

*In diesem Bereich ist das elek. Feld nicht durchgehend homogen, sondern es gibt einen Feldsprung, welcher für den Linseneffekt sorgt.

Abbildung 3.26 Das für die Messung an Chlorwasserstoff verwendete COLTRIMS-Spektrometer. Der Jet ist wieder als transparenter Kegel dargestellt. Auffällige Unterschiede gegenüber dem in Abbildung 3.15 gezeigten Spektrometer sind die gekippten Kupferplatten, mit welchen ein zur Detektornormalen schräg verlaufendes elektrisches Feld erzeugt wird, und die deutlich längere Ionenseite. Als Driftstrecke wurden hierbei nicht kurzgeschlossene Kupferplatten verwendet, sondern eine Aluminiumröhre.

„The struggle is beautiful”

Talib Kweli

4. Datenanalyse

Im Gegensatz zu anderen in der Atom- oder Molekülphysik verwendeten Messtechniken, bei denen während der Messung fertige Spektren (meistens Energiespektren) aufgenommen werden, speichert man bei der COLTRIMS-Methode die Rohdaten für jedes Reaktionsereignis. Bei diesen Rohdaten handelt es sich einfach um die Zeiten, zu welchen die verschiedenen Signale (MCP-Signal, Signale an den Anodendrähten, Bunchmarker) relativ zueinander registriert wurden.

Das Ganze kann mit dem Aufnehmen von Fotos in einem Rohdatenformat (RAW) anstatt eines Abspeichern nach der JPEG-Norm verglichen werden. Auch hier wird bei der Messung, also der Aufnahme, kein fertiges Bild gespeichert, sondern dieses entsteht erst durch das Nachbearbeiten der Rohdaten. Der Vorteil dabei ist die deutlich größere Flexibilität. Die Parameter, welche bereits während des Fotografierens festgelegt sein müssen, sind Belichtungszeit, Blendenöffnung, Fokus, Brennweite und Lichtempfindlichkeit (ISO). Alle weiteren Parameter wie zum Beispiel Weißabgleich, Farbsättigung, ein eventuell angewandter Farbfilter, Farbraum, Kontrast, Schärfe, Rauschunterdrückung, gewählte Sensorauflösung und JPEG-Kompressionsrate können im Nachhinein gewählt werden. Das ist analog zu einer Messung mit einem COLTRIMS-Spektrometer. Auch hier ist es möglich nach der eigentlichen Messung noch an vielen Stellenschrauben zu drehen. Die Parameter, die schon während der Messung bestimmt sein müssen, sind die Schwellwerte, Walks und *Delays* (Zeitversatz zwischen eigentlichem und invertierten Signal) der CFDs [Roen00], welches Signal als Trigger-Signal dient und die Größe des Aufnahme Fensters. Theoretisch kann die Anzahl dieser Parameter noch weiter verringert werden, wenn anstatt von CFDs eine Aufnahmeelektronik verwendet wird, mit der die Größe und Form der Detektorsignale gespeichert wird [Cron]. Dann können selbst Schwellenwerte, Walks und Delays erst im Nachhinein festgelegt werden. Dies war hier allerdings nicht der Fall. Trotzdem können auch so schon viele Parameter erst nach der Messung gewählt werden. Zum Beispiel kann die Festlegung des Flugzeitnullpunktes, die Bestimmung von Korrekturfaktoren zur Umrechnung von Zeiten in Impulse und Energien oder auch das Setzen von Bedingungen auf bestimmte Flugzeiten, Detektororte oder die Impulserhaltung nachträglich geschehen.

Dies bedeutet natürlich einen deutlich höheren Aufwand bei der „Nachbearbeitung“ der Daten. Wie diese Datenanalyse im Detail aussieht soll im Folgenden erläutert werden.

4.1. Kalibrierung des Monochromators

Für die hier beschriebenen Experimente ist es von großer Bedeutung die Photonenenergie genau zu kennen. Wie in Abschnitt 3.1.2 erklärt, wird zur Selektion der Photonen ein Monochromator verwendet, dessen Hauptbestandteil ein drehbares Reflexionsgitter ist. Es kann vorkommen, dass der wirkliche Winkel des Gitters relativ zu dem einfallenden Synchrotronstrahl von dem am Drehmotor eingestellten Winkel geringfügig abweicht. Deshalb ist es ratsam, vor dem Beginn der eigentlichen Messung zu kontrollieren, ob die tatsächliche Energie der Photonen, die durch den Monochromator selektiert werden, von dem theoretischen Energiewert abweicht. Dazu wird am besten eine Resonanz in einem Atom oder Molekül, deren Energie bekannt ist, vermessen. Im Rahmen des HCl-Experiments wurde dazu die $2p^{-1}4s$ Resonanz von Chlor, welche bei genau 204 eV liegt, genutzt. Aus dieser Messung ergab sich, dass der Monochromator ein Energie Offset von 150 meV hat (s. Abbildung 4.1).

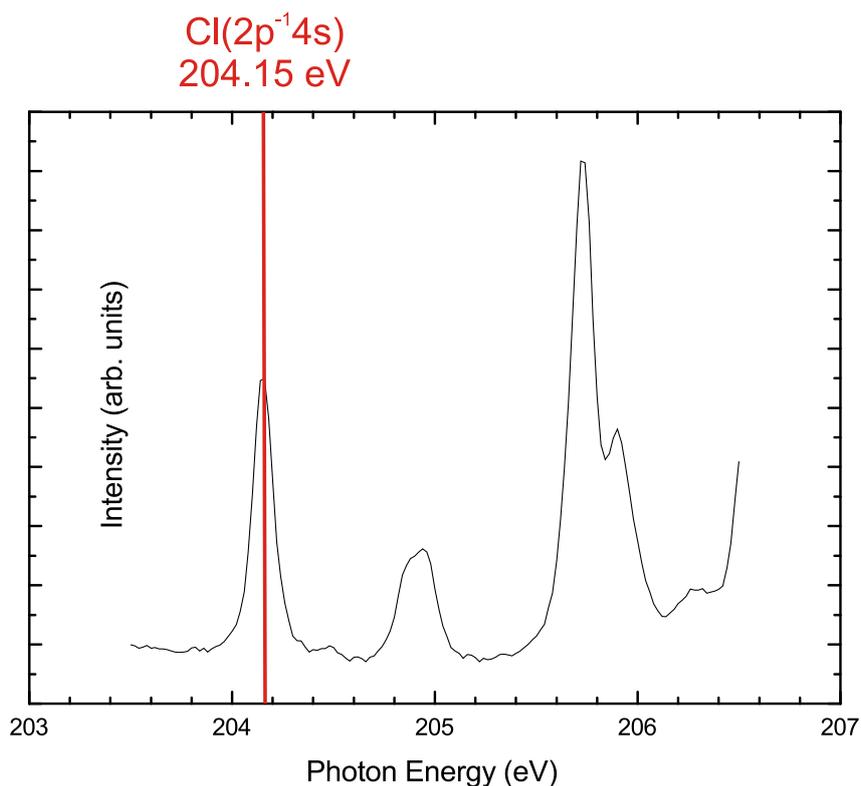
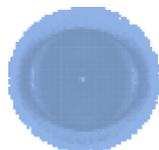


Abbildung 4.1 Zur Kalibrierung des Monochromators wurde ein Energiescan um die 2p⁻¹4s Resonanz von Chlor durchgeführt. Die auf der Ordinatenachse aufgetragene Intensität ist ein Maß für die Anzahl an Ereignissen, welche von dem Ionendetektor registriert wurden. Die Resonanz sollte eigentlich bei genau 204 eV liegen, wurde aber bei 204,15 eV beobachtet.

Ein Teil der HCl-Messung wurde mit variabler Photonenenergie durchgeführt, um die Abhängigkeiten verschiedener Messgrößen von der Photonenenergie zu untersuchen. Da diese Messungen teilweise über mehrere Stunden liefen und der Photonenstrom am BESSY II nicht konstant war, musste die Zählrate der Messung auf den Photonenstrom normiert werden. Dazu wurde dieser über eine vom BESSY II bereitgestellte Schnittstelle aufgezeichnet.

4.2. Bestimmung der absoluten Flugzeiten der Reaktionsprodukte

Wie die Auftrefforte der Elektronen und Ionen aus den Signallaufzeiten an den Drahtenden relativ zu dem MCP-Signal berechnet werden können, wurde im vorherigen Kapitel erklärt. Für die Berechnung der Impulskomponente in Flugzeitrichtung ist es aber nötig die absoluten Flugzeiten der Teilchen zu kennen. Zu diesem Zweck gibt es, wie bereits erwähnt, das Bunchmarker-Signal. Allerdings entspricht der zeitliche Abstand zwischen zwei Bunchmarker-Signalen zwar genau dem Abstand zwischen zwei Photonenpaketen, aber der Zeitpunkt an welchem ein Bunchmarker-Signal von der Aufnahmeelektronik registriert wird, entspricht nicht dem Zeitpunkt, zu dem die Photonen die Targetzone erreichen. Des Weiteren steht man vor dem Problem, dass den gemessenen Teilchen das richtige Bunchmarker-Signal zugeordnet werden muss. Hierbei kann sich zunutze gemacht werden, dass die Flugzeiten der Elektronen typischerweise niedriger sind als die Zeit t_{rep} zwischen zwei Photonenpaketen, welche im Single Bunch-Modus am BESSY II 800 ns beträgt. Anders ausgedrückt, die tatsächliche Flugzeit sollte zwischen 0 und 800 ns liegen. Ist dies nicht der Fall, werden einfach so oft 800 ns addiert oder subtrahiert, bis die Flugzeit innerhalb dieses Bereichs liegt.

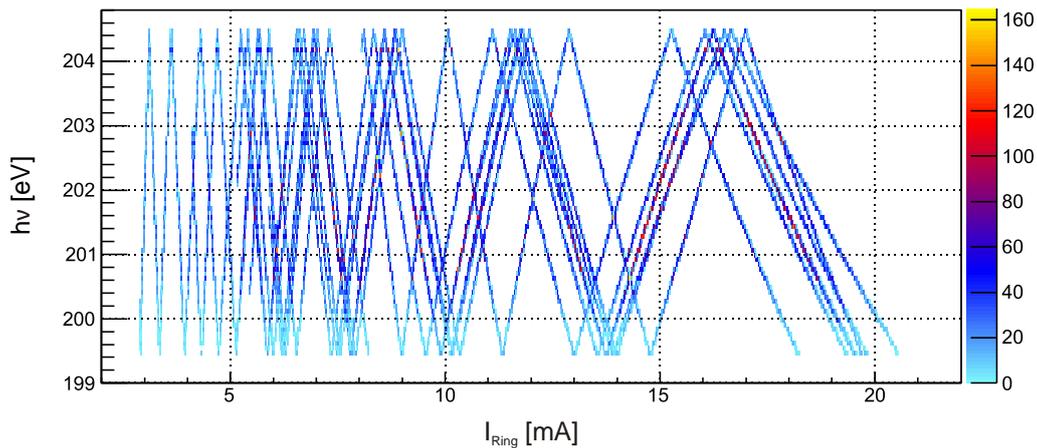


Abbildung 4.2 Photonenstrom des Speicherrings BESSY II aufgetragen gegen die Photonenergie. Die Form der Verteilung ergibt sich daraus, dass sich die Photonenergie bei den Energiescans zwischen einem Maximal- und einem Minimalwert hin- und herbewegt.

Der tatsächliche Zeitnullpunkt kann nun ermittelt werden, indem die Gyration der Elektronen betrachtet wird. Die Elektronen bewegen sich aufgrund des angelegten Magnetfeldes auf einer Schraubenlinie. Radius und Lage dieser Schraubenlinie sind abhängig vom Startimpuls der Elektronen, aber in festen zeitlichen Abständen treffen sich alle Elektronen wieder in der gleichen xy -Position. Diese Gyrationbewegung kann am besten dargestellt werden, wenn die Flugzeit gegen eine der beiden Ortsrichtungen in einem Histogramm aufgetragen wird, wie in Abbildung 4.3 geschehen. Der Abstand zwischen den Knotenpunkten, in welchen sich die Elektronen treffen, wird *Gyrationperiode* genannt und ist von der magnetischen Flussdichte abhängig:

$$t_g = \frac{2\pi m}{qB} \quad (4.1)$$

Wenn nun das elektrische und magnetische Feld so eingestellt werden, dass in der Elektronenflugzeitverteilung der erste und der zweite Knotenpunkt sichtbar werden, kann der Zeitversatz t_0 einfach berechnet werden, indem die Gyrationperiode von der Zeit des ersten Knotenpunktes abgezogen wird.

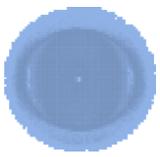
Die Schritte zur Berechnung der Flugzeit der Elektronen lassen sich zu folgendem Ausdruck zusammenfassen:

$$t_e = \text{mod}[t, t_{rep}] - t_0 \quad (4.2)$$

Die Flugzeiten der Ionen sind bei den hier beschriebenen Messungen größer als der Abstand zwischen den Photonenpaketen. Die tatsächlichen Zeiten lassen sich also nicht wie bei den Elektronen berechnen. Sind die Flugzeiten der Elektronen aber bereits bekannt, können die Flugzeiten der Ionen wie folgt hergeleitet werden:

$$t_{ion} = t_{i,raw} - t_{e,raw} + t_e \quad (4.3)$$

Von der Rohflugzeit des Ions wird die unkorrigierte Elektronenflugzeit abgezogen. Unter der Annahme, dass das Ion und das Elektron aus demselben Ereignis stammen und der Zeitversatz für beide Detektoren gleich ist, kürzt sich hierbei der Fehler, welcher aus dem Zeitversatz zwischen dem registrierten Bunchmarker-Signal und dem Zeitpunkt der Reaktion folgt, heraus und



die resultierende Zeit ist die tatsächliche Differenz der Flugzeiten des Ions und des Elektrons. Um nun die Flugzeit des Ions zu erhalten, muss die Flugzeit des Elektrons zu dieser Differenz hinzu addiert werden.

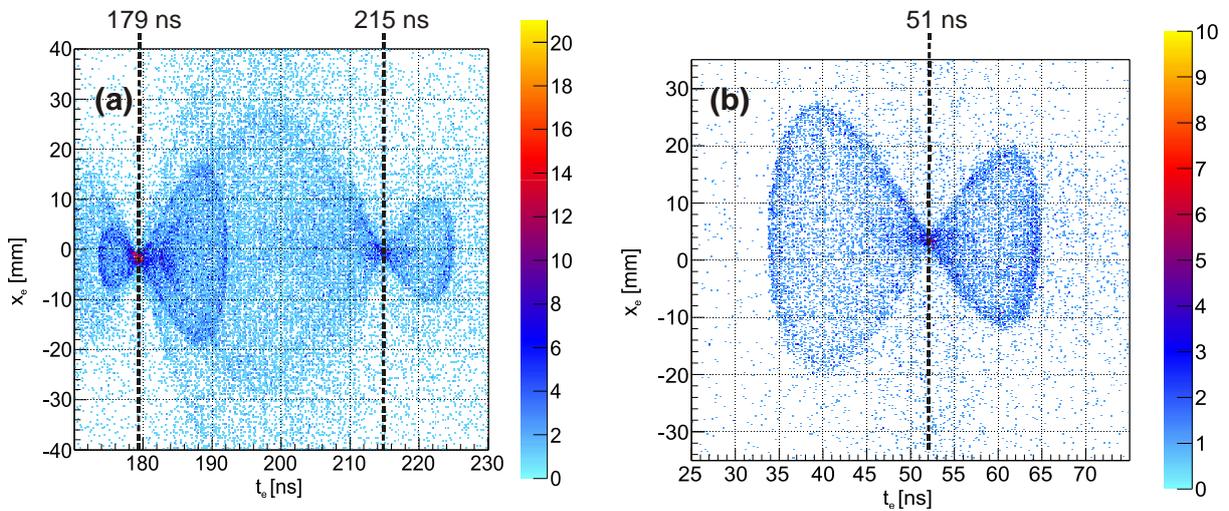


Abbildung 4.3 Die Flugzeit der Elektronen aufgetragen gegen die x-Koordinate. Die hier dargestellten Ereignisse stammen aus einer Messung an Stickstoffmolekülen, welche im Rahmen des Chlorwasserstoff-Experiments zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. (a) Messung bei 10 Gauß magnetischer Flussdichte und einer Photonenenergie von 440,5 eV. Diese Energie ist ausreichend um Innerschalenelektronen aus dem Stickstoffmolekül zu lösen. Die Bindungsenergie von Elektronen in der N_2 K-Schale beträgt 410 eV [Sieg69]. Die Photoelektronen haben also eine kinetische Energie von 30,5 eV. Das elektrische Feld wurde während der Messung variiert, um genügend Ereignisse in beiden Knotenpunkten zu erhalten. Die Messung wurde ohne Gegenfeld durchgeführt. Der erste Knotenpunkt müsste nach Formel 4.1 bei 36 ns liegen. Aus der gemessenen Zeit von 179 ns kann daher ein Zeitversatz von 143 ns berechnet werden (b) Diese Messung wurde bei einer Photonenenergie von 420,5 eV und einem magnetischen Feld von 7 Gauß durchgeführt. Dies entspricht der magnetischen Feldstärke, welche bei der eigentlichen Messung verwendet wurde. Das elektrische Feld war variabel und es war kein Gegenfeld angelegt. Die Messung wurde durchgeführt, um zu überprüfen ob die tatsächliche Gyrationperiode dem theoretischen Wert für 7 Gauß entspricht.

4.3. Untergrundunterdrückung

Die bisher beschriebenen Schritte gelten allgemein für alle COLTRIMS-Messungen mit Synchrotronstrahlung. Auf die Unterschiede zwischen den für die verschiedenen Messungen verwendeten Spektrometern, wurde in Kapitel 3 eingegangen. Diese unterschiedlichen Spektrometereigenschaften sorgen dafür, dass sich die Vorgehensweise bei der Datenanalyse für die Messungen mit H_2O , HCl und Ne_2 in einigen Punkten unterscheidet. Ein Unterschied, der ebenfalls bereits im vorherigen Kapitel erwähnt wurde, ist, dass bei der H_2O -Messung zwei Ionen (OH^+ und H^+) in Koinzidenz gemessen wurden. Dies hat den Vorteil, dass Relativimpulse aus den Impulsen der beiden Ionen berechnet werden können und dadurch die Ausdehnung des Targets keine Rolle spielt. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit Hilfe der Impulserhaltung eine Vorsortierung der Daten vorgenommen werden kann. Indem nur Daten ausgewählt werden, für die der Summenimpuls der beiden Ionen, nach Abzug der aus der Jetbewegung resultierenden Impulskomponenten, null ist, kann der Messuntergrund sehr effektiv eliminiert werden. Die Analyse der H_2O -Messung wurde bereits im Detail in Referenz [Sann09] erläutert. Im Folgenden soll vor allem auf die Messung an Chlorwasserstoff eingegangen werden. Das Vorgehen bei der Auswertung der Ne_2 -Messung ist auf der Elektronenseite weitgehend identisch zu der H_2O -Messung und auf der

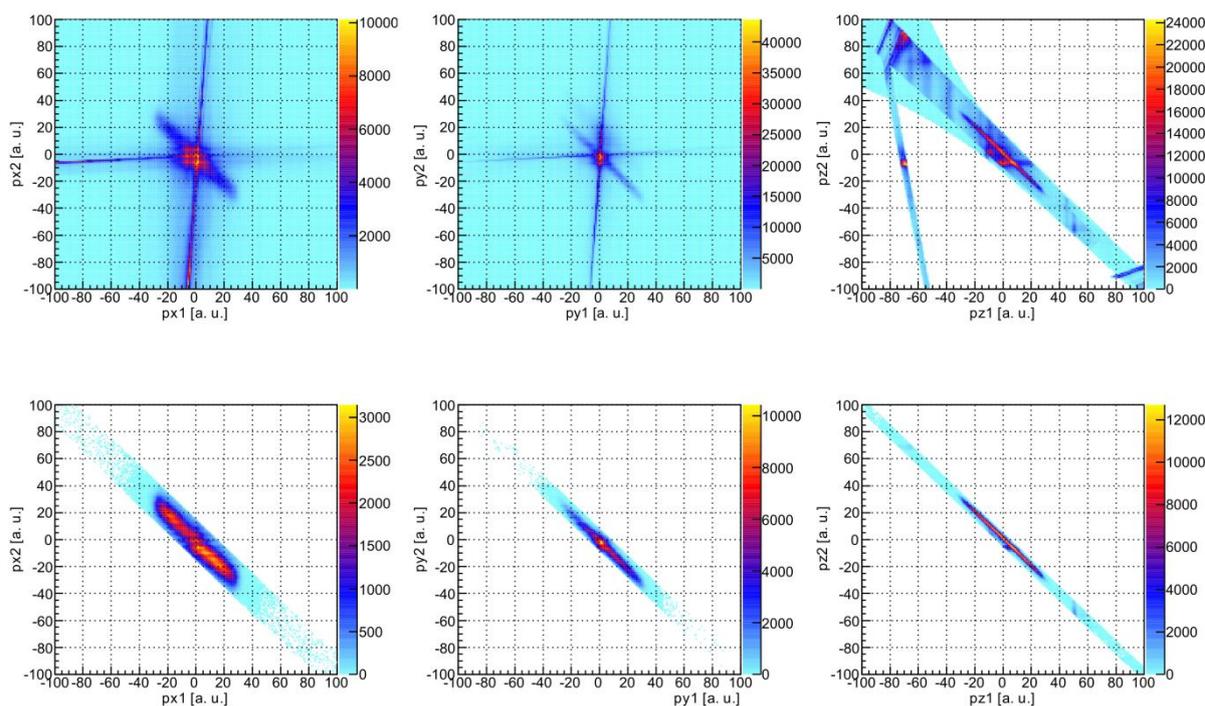


Abbildung 4.4 Die Impulskomponenten des ersten bei dem Experiment mit H_2O -Molekülen gemessenen Ions aufgetragen gegen die des zweiten (Abbildung übernommen aus Referenz [Sann09]). Die Spektren in der oberen Reihe sind ohne Bedingung auf den Summenimpuls. Lediglich im rechten Spektrum, welches die z-Impulskomponenten zeigt, wurde bereits eine sehr grobe Vorsortierung anhand der Impulserhaltung vorgenommen. In der unteren Reihe wurden nur Ereignisse aufgetragen, für die der Betrag der Summe der beiden x-Impulskomponenten kleiner als 15 a.u., der Betrag der Summe der beiden y-Komponenten kleiner als 8 a.u. und der Betrag der Summe der beiden z-Komponenten kleiner als 8 a.u. ist. Eine Beschreibung, wie die Impulse der Ionen berechnet wurden, findet sich in Referenz [Sann09].

Ionenseite zu der HCl-Messung. Einige spezielle Korrekturen, welche nur bei der Ne_2 -Messung notwendig waren, werden in den Abschnitten 4.6, 4.9 und 4.10 erläutert.

Bei der HCl-Messung ist es nicht möglich, die tatsächlich aus der zu untersuchenden Reaktion stammenden Teilchen von dem Messuntergrund zu unterscheiden, indem man überprüft, ob die Bedingung der Impulserhaltung erfüllt ist. Dafür wäre es nötig alle bei der Reaktion entstehende nichtelektronische Teilchen zu detektieren.⁹ Mit dem verwendeten experimentellen Aufbau kann das entstehende neutrale Wasserstoffatom nicht gemessen werden. Allerdings ist aus der Simulation, die mit Simion[®] durchgeführt wurde, die Flugzeit des $^{35}\text{Cl}^+$ -Ions bekannt. Dadurch kann eine erste Vorsortierung anhand der Flugzeit vorgenommen werden. In Abbildung 4.5 ist die gemessene Flugzeitverteilung der Ionen zu sehen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 200,8 eV durchgeführt. Die gezeigten HCl-Spektren sind, wenn nicht anders angegeben, alle aus einer Messung bei dieser Photonenenergie.

Aus der Abbildung wird deutlich wie wichtig es ist eine effektive Methode zu finden mit welcher der Messuntergrund von den eigentlichen Ereignissen, die von Interesse sind, getrennt werden kann, da die überwiegende Mehrheit der Ereignisse Untergrundrauschen ist. In dem Spektrum sind die verschiedenen bei der Reaktion von Photonenstrahl und Helium-HCl-Gasjet entstehenden ionischen Produkte gekennzeichnet. Bei den wiederkehrenden Strukturen, die über das

⁹ Eigentlich wäre es auch nötig, alle emittierte Elektronen zu detektieren, da diese auch Impuls aus der Reaktion davontragen. Da der Impuls der Elektronen aber sehr klein ist, kann dieser in vielen Fällen vernachlässigt werden.

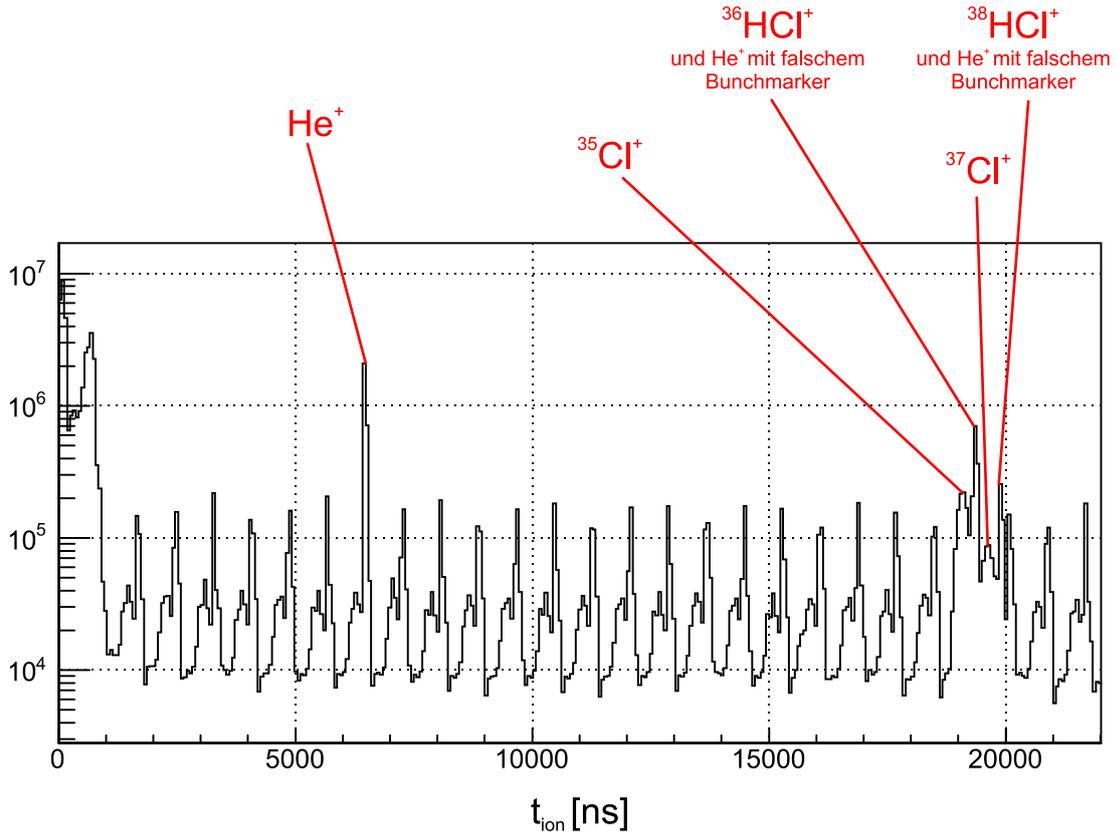
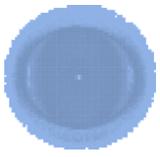


Abbildung 4.5 Flugzeitverteilung der gemessenen ionischen Fragmente in der HCl-Messung.

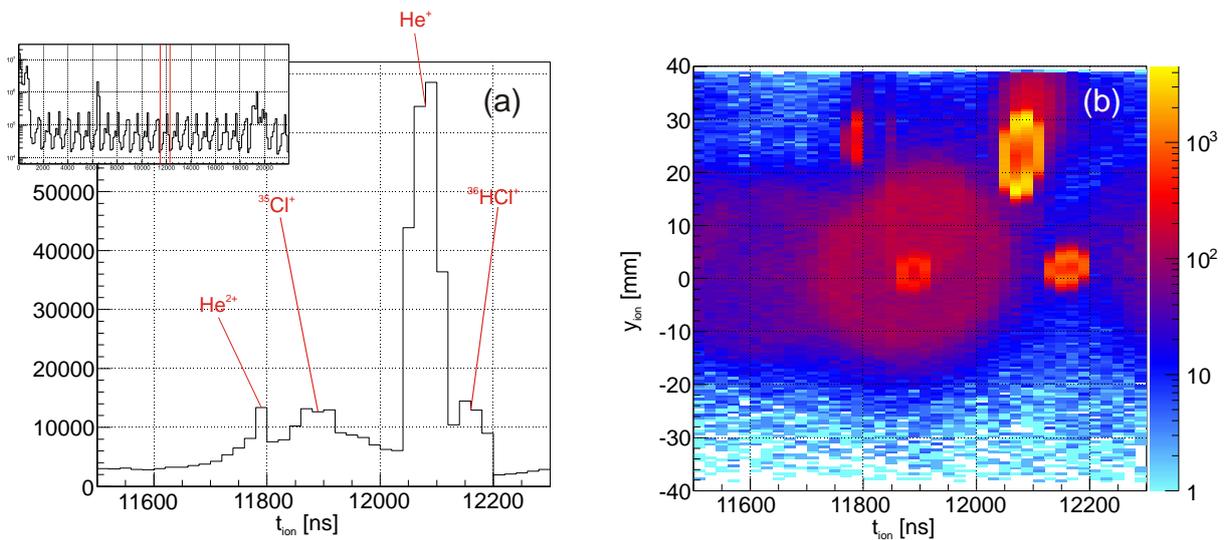
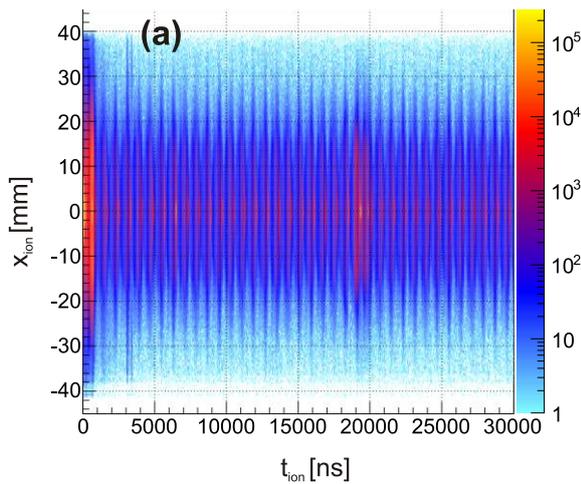
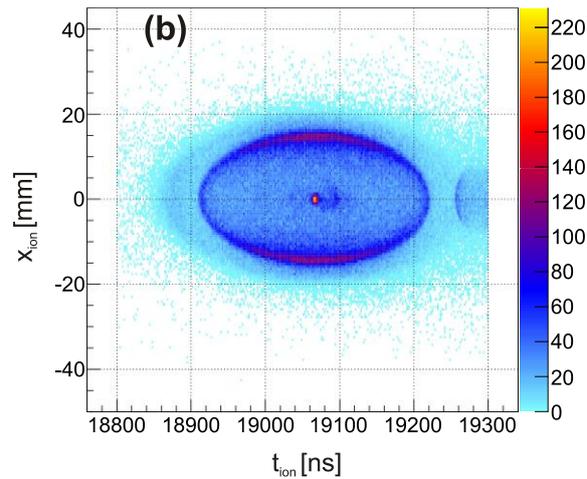


Abbildung 4.6 (a) Vergrößerte Darstellung eines ausgewählten Bereiches der Flugzeitverteilung aus Abbildung 4.5. Die erkennbaren Maxima sind Heliumionen und HCl-Fragmente mit falscher Bunchmarker Zuordnung. (b) Die Flugzeit im selben Bereich wie in (a) aufgetragen gegen die Ortsrichtung, in welcher sich der Jet ausbreitet. Die unterschiedlichen Jet-Offsets sind deutlich erkennbar.



Einträge = $8.33e7$



Einträge = 430 432

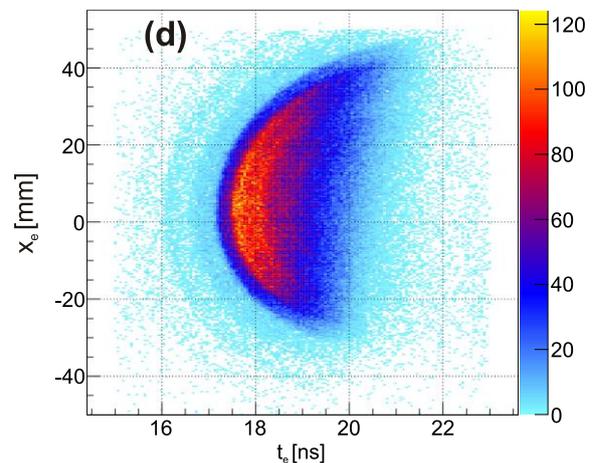
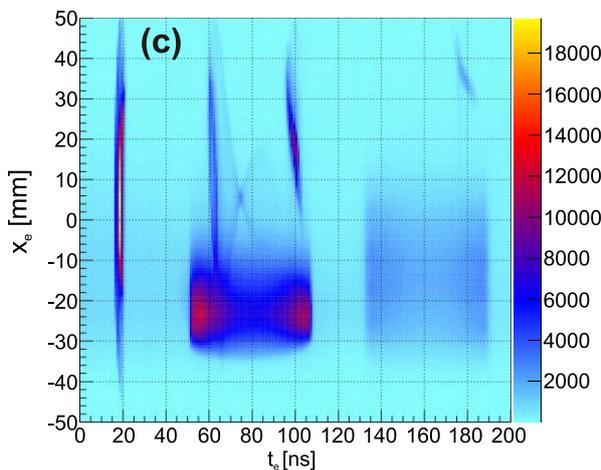
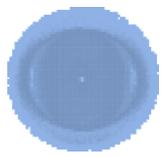


Abbildung 4.7 Oben: Die Ionenflugzeit aufgetragen gegen die x-Ortskoordinate: (a) alle Ereignisse sind dargestellt, (b) nur Ereignisse, welche die folgenden Bedingungen erfüllen, sind dargestellt: Die Ionenflugzeit muss zwischen 18800 ns und 19300 ns liegen und die Elektronenflugzeit muss zwischen 15 ns und 23 ns liegen. Unten: Die Elektronenflugzeit aufgetragen gegen die x-Ortskoordinate: (c) alle Ereignisse sind dargestellt, (d) nur Ereignisse, welche dieselben Bedingungen wie in (b) erfüllen, sind dargestellt.

gesamte Spektrum sichtbar sind, handelt es sich um Ionen mit falscher Bunchmarker-Zuordnung. Zu einer solchen falschen Zuordnung kommt es, wenn die in Koinzidenz gemessenen Elektronen und Ionen aus zwei verschiedenen Reaktionen stammen, welche nicht durch dasselbe Photonenpaket ausgelöst wurden. Der Zeitperiode, mit welcher diese Struktur auftaucht, ist daher der Bunchmarker-Abstand von 800 ns.

In Abbildung 4.6 ist diese Struktur noch mal vergrößert dargestellt. Wie zu sehen ist, setzt sie sich aus falschen Bunchmarker-Zuordnungen verschiedener ionischer Fragmente zusammen. Wenn die Flugzeit gegen die Ortrichtung, in welche sich der Gasjet ausbreitet, aufgetragen wird, werden die aus der Jetgeschwindigkeit resultierenden unterschiedlichen Mittelpunkte der Verteilungen der verschiedenen Ionen sichtbar (s. Abschnitt 3.5.2.1). Der Unterschied zwischen $^{35}\text{Cl}^+$ und $^{36}\text{Cl}^+$ ist sehr gering, während zu den Helium-Ionen ein deutlicher Versatz sichtbar ist. Es ist in diesem Spektrum auch erkennbar, dass das Spektrometer so entworfen wurde, dass die Chlorionen möglichst mittig auf dem Detektor auftreffen. Für die Elektronen kann ebenfalls eine



Flugzeit simuliert werden. Wie aus Abbildung 4.7 ersichtlich, werden durch die Bedingungen auf die Flugzeiten der Ionen und Elektronen über 99% der Ereignisse als Untergrundrauschen identifiziert und aussortiert.

4.4. Ausrichtung der Detektoren

Eines der Hauptziele der hier vorgestellten Experimente war es, Winkelverteilungen der Elektronen, welche bei den untersuchten Prozessen emittiert werden, relativ zur Molekülachse zu messen. Anders ausgedrückt, es soll der Winkel zwischen dem Impulsvektors eines auf dem einen Detektor gemessenen Teilchens und dem Impulsvektor eines auf dem zweiten Detektor gemessenen Teilchens berechnet werden. Dies bedeutet, dass die Ausrichtung der beiden Detektoren zueinander bekannt sein muss. Außerdem ist es normalerweise auch notwendig die Richtung der Impulsvektoren relativ zur Richtung des Polarisationsvektors der Projektilphotonen (bei linear polarisierten Photonen) bzw. relativ zur Lage der Polarisationssebene (bei zirkular polarisierten Photonen) zu kennen.

Was zunächst nach einer trivialen Aufgabe klingt, nämlich beim Einbau der Detektoren auf diese Ausrichtung der Detektoren zueinander zu achten, ist in der Realität oft schwieriger als erwartet. COLTRIMS-Detektoren sind relativ empfindliche Instrumente, bei denen es öfters zu technischen Problemen, meistens Kurzschlüsse zwischen den verschiedenen Anoden-Layern oder eines Layers gegen andere Teile des Aufbaus, kommt. Da solche Probleme oft unter Zeitdruck gelöst werden müssen, weil sonst wertvolle Messzeit an einer Forschungseinrichtung wie dem BESSY II verloren zu gehen droht, kommt es vor, dass ein reparierter Detektor wieder eingebaut wird, ohne dass genau kontrolliert wird, ob die Einbauposition relativ zu dem anderen Detektor korrekt ist. Aus diesem Grund soll hier am Beispiel der HCl-Messung gezeigt werden, wie es auch im Rahmen der Datenanalyse noch möglich ist die Ausrichtung der Detektoren zu bestimmen. Bei dieser Messung ist der aus der Verdrehung der Detektoren zueinander resultierende Fehler allerdings nicht besonders groß, da die Impulsvektoren der Elektronen, welche den Detektor erreichen, aufgrund des Retarding-Feldes, näherungsweise parallel zur Flugzeitrichtung sind. Um eine möglichst gute Winkelauflösung zu erhalten, wurde die Verdrehung aber korrigiert.

Bei dem hier verwendeten experimentellen Aufbau handelt es sich im Prinzip um ein Edelstahlrohr, an dessen beiden Enden die auf einem Blindflansch montierten Detektoren befestigt werden. Aufgrund dieser Konstruktion passiert es beim Einbau leicht, dass die Detektoren innerhalb der Detektorebene gegeneinander verdreht werden. Wie die Ortskoordinaten des Ionendetektors relativ zur Ausbreitungsrichtung des Jets orientiert sind, ist recht einfach anhand des bereits im vorherigen Abschnitt erwähnten Jet-Offsets zu erkennen (s. Abbildung 4.8). Da der Photonenstrahl die Kammer senkrecht zum Jet und parallel zu den Detektorflächen durchquert, sind dadurch auch die Richtung des Photonenstrahls und die Lage der Polarisationssebene bekannt (bei der HCl-Messung wurde zirkular polarisiertes Synchrotronlicht verwendet). Des Weiteren ist in der Jetausbreitungsrichtung auch eine leichte „Neigung“ der Flugzeitverteilung zu erkennen. Damit ist gemeint, dass Ionen, deren Flugzeiten eigentlich gleich sein müssten, tatsächlich leicht unterschiedliche Flugzeiten aufweisen, abhängig davon, wo sie auf dem Detektor auftreffen. Der Grund hierfür ist die Verkippung der Spektrometerplatten relativ zur Detektornormalen (s. Abschnitt 3.5.2.1). Diese führt dazu, dass Ionen, die an verschiedenen y -Positionen auf dem Detektor auftreffen, leicht unterschiedliche Abstände zu der Detektoroberfläche überwinden müssen.

In den Elektronenspektren ist, aufgrund der deutlich geringeren Flugzeit der Elektronen, kein Jet-Offset zu erkennen. Die leichte Neigung der Verteilung ist hingegen auch bei den Elektronen

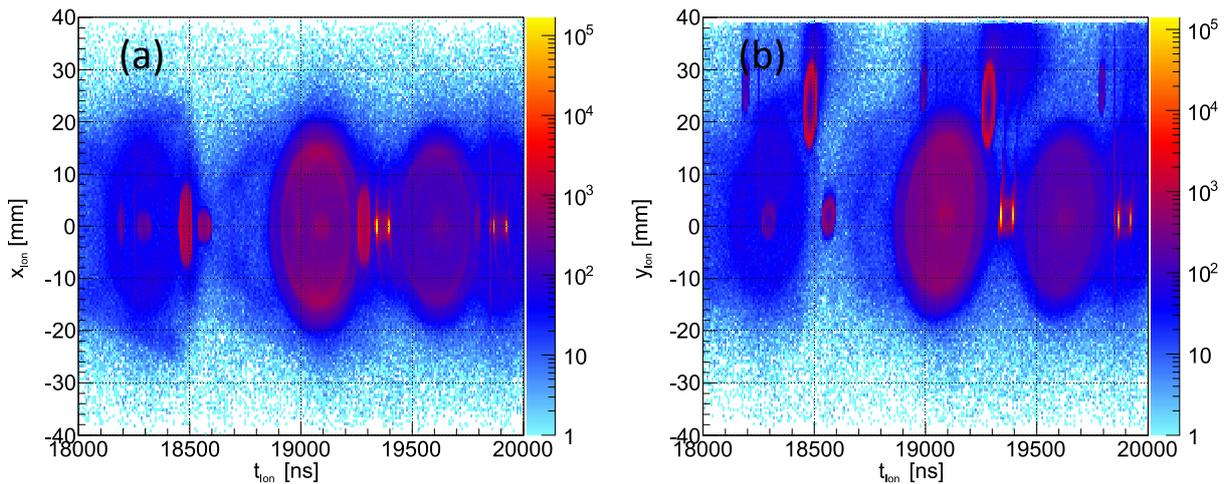


Abbildung 4.8 Die Flugzeitverteilung der Ionen aufgetragen gegen (a) die x-Ortskoordinaten und (b) die y-Ortskoordinaten. Gezeigt wird in beiden Bildern der Bereich, in welchem sich die Flugzeiten der Chlor- und Chlorwasserstoffionen befinden. Zusätzlich sind noch Heliumionen mit falscher Bunchmarker-Zuordnung zu sehen. An dem Jet-Offset und der Neigung der Verteilung, welche durch die Kippung des Spektrometers in Jet Ausbreitungsrichtung verursacht wird, ist erkennbar, dass y die Jetausbreitungsrichtung ist.

sichtbar. Es bestände also die Möglichkeit den Elektronendetektor anhand dieser Neigung relativ zur Richtung des Jets und damit auch relativ zum Ionendetektor auszurichten. Dies wäre allerdings aufgrund der Tatsache, dass die Neigung sehr gering ist, nicht sonderlich genau. Eine bessere Methode, die Detektoren zueinander auszurichten, ist es, die Impulserhaltung zwischen Elektron und Molekül zu überprüfen. Dem dritten Newtonschen Axiom entsprechend erhält das Ion, wenn das Elektron seinen gebundenen Zustand verlässt, einen Rückstoßimpuls, welcher dem Impuls des Elektrons entspricht, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen. Dementsprechend muss der Summenimpuls von Elektron und Ion null sein, wenn die Detektoren richtig zueinander orientiert sind. Dies funktioniert natürlich nur, wenn das Molekül nach der Ionisation in einem gebundenen Zustand bleibt und nicht in ein Ion und ein neutrales Teilchen, welches nicht detektiert werden kann, dissoziiert. Bei dem HCl-Experiment wurde zur Ausrichtung der Detektoren eine Messung verwendet, bei der Stickstoffmoleküle einfach ionisiert wurden. Die Photonenenergie betrug hierbei 420,5 eV und damit 10,5 eV mehr als die K-Schalen Bindungsenergie eines N_2 -Moleküls. Bei dieser Messung wurde auf ein Retarding-Feld verzichtet, um den detektierbaren Raumwinkel der Elektronen zu vergrößern. Die bei der Messung aufgenommenen Daten wurden mit einer Bedingung auf die Flugzeit des N_2^+ -Ions vorsortiert. In Abbildung 4.9 sind die Impulse der Ionen und der Elektronen komponentenweise (nur Ortsrichtungen), für verschiedene Drehwinkel zwischen den Detektoren, gegeneinander aufgetragen. Wie zu sehen ist, ergibt sich für den richtigen Winkel eine 45°-Diagonale. Noch besser ist die korrekte Drehung zu erkennen, wenn der Winkel zwischen den Projektionen der beiden Impulsvektoren in die Detektorebene betrachtet wird. Dieser muss, bei richtiger Ausrichtung der Detektoren zueinander, 180° betragen.

Bei der Ne_2 -Messung kann die Ausrichtung der Detektoren zueinander auf dieselbe Weise korrigiert werden wie bei der HCl-Messung. Es werden hierbei allerdings nicht Ereignisse betrachtet, bei welchen ein Dimer ionisiert wird, sondern solche, bei welchen normale Neon-Atome einfach ionisiert werden (s. Anhang E).

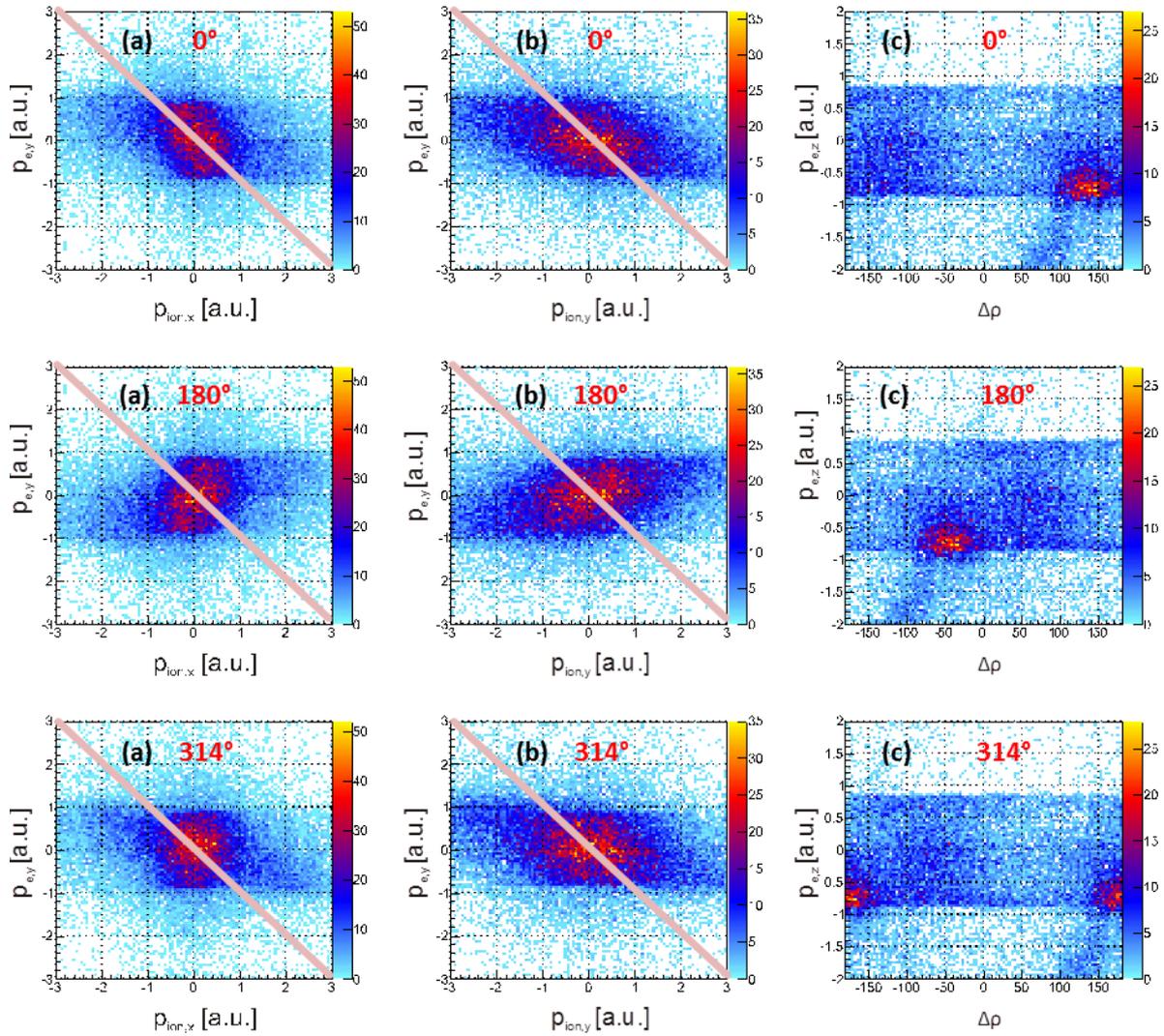
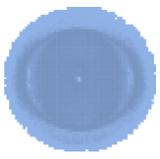


Abbildung 4.9 Daten einer Messung an N_2 -Molekülen bei einer Photonenenergie von 420,5 eV. In den mit (a) gekennzeichneten Spektren sind die x-Impulskomponenten des N_2^+ -Ions und des Photoelektrons für verschiedene Winkel gegeneinander aufgetragen. In (b) sind die selben Spektren für die y-Komponenten der Impulse zu sehen. Die rechte, mit (c) bezeichnete Spalte beinhaltet Spektren, in welchen der Winkel zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des Ions und des Elektrons in die Detektorebene gegen die z-Impulskomponente des Elektrons aufgetragen wurde. Besonders aus den Spektren in der letzten Spalte wird deutlich, dass 314° der korrekte Winkel ist.

4.5. Korrektur der Verkipfung des Spektrometers

An dieser Stelle soll beschrieben werden, wie die im vorherigen Abschnitt gezeigte Neigung der gemessenen Verteilung der Teilchen in der HCl-Messung korrigiert wird, um den daraus resultierenden Fehler in der Flugzeit zu beheben.

Dazu wird wieder das Flugzeit-gegen-Ort-Spektrum betrachtet und zwei Punkte markiert, welche dieselbe Flugzeit aufweisen müssen. Die Korrekturfunktion, die von der Flugzeit abgezogen wird, ist jetzt einfach die zu der Verbindungslinie zwischen den beiden Punkten gehörende Geradengleichung:

$$t_{korr} = t - \frac{t_2 - t_1}{y_2 - y_1} y_e + y_0 \quad (4.4)$$

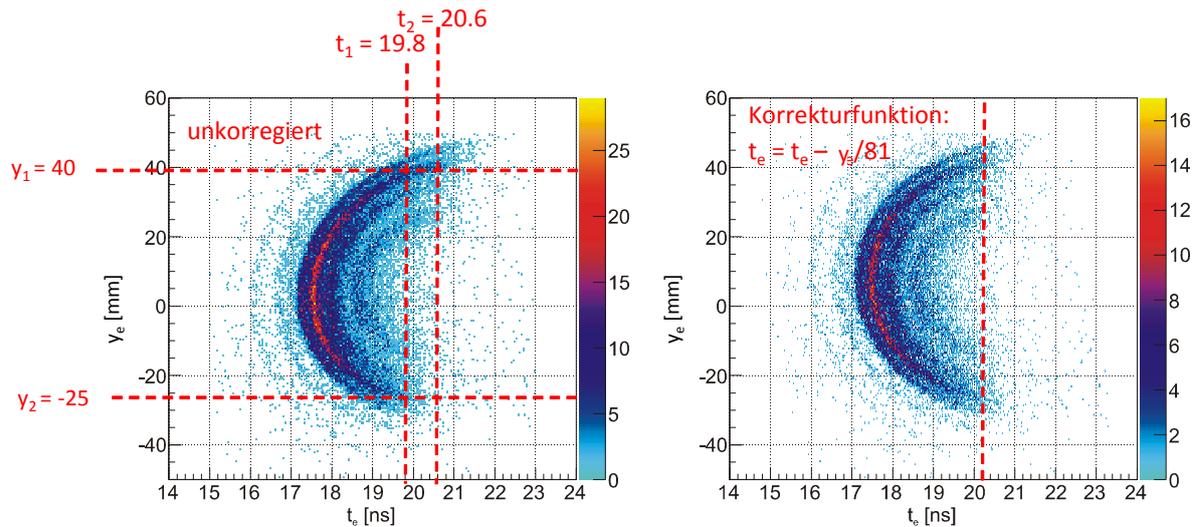


Abbildung 4.10 Links ist die unkorrigierte Flugzeitverteilung der Elektronen, welche in der HCI-Messung detektiert wurden, zu sehen. Die beiden Punkte, aus welchen die Geradengleichung, die zur Korrektur der Kippung diente, hergeleitet wurde, sind markiert. Im rechten Bild ist die korrigierte Verteilung dargestellt.

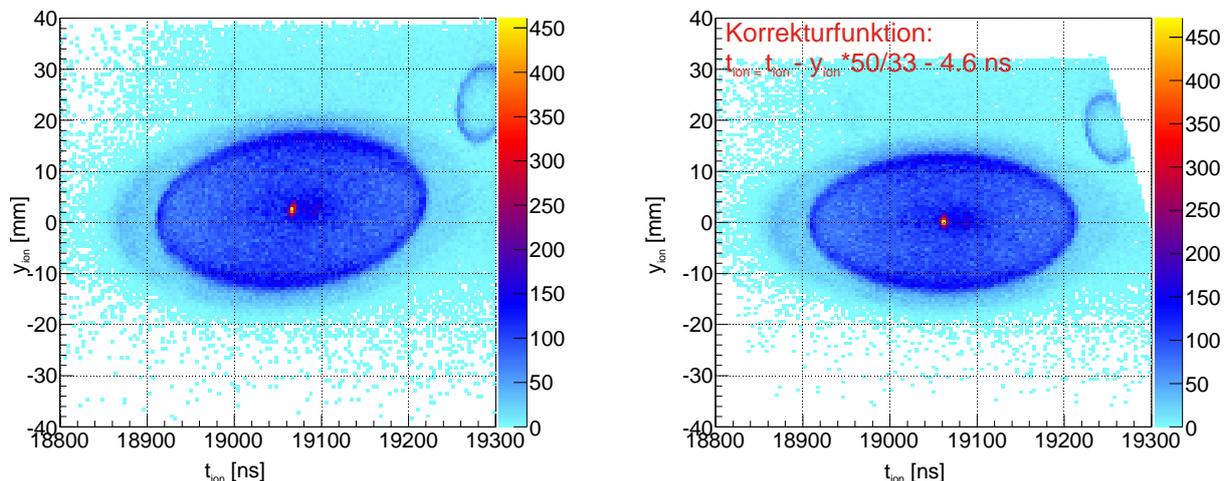


Abbildung 4.11 Die unkorrigierte (linkes Bild) und korrigierte (rechtes Bild) Flugzeitverteilung der Cl^+ -Ionen. Die Korrektur wurde äquivalent zur Korrektur der Elektronen durchgeführt.

4.6. Gitterelektronen

Ein Problem, welches bei der Messung an Neondimeren auftritt, ist, dass es neben der tatsächlichen Elektronenverteilung noch eine zweite identisch aussehende Verteilung gibt, die um etwas weniger als eine Nanosekunde zu höheren Flugzeiten verschoben ist. Am deutlichsten sichtbar wird diese zweite Verteilung, wenn, wie in Abbildung 4.12 geschehen, die Flugzeit gegen den Betrag des Ortsvektors mit einer Bedingung auf Ereignisse, welche innerhalb der Polarisationssebene liegen, aufgetragen wird. Mit dieser Bedingung wird sozusagen eine flache Scheibe aus der Verteilung herausgeschnitten. Diese zusätzlichen Ereignisse entstehen dadurch, dass Elektronen, welche auf das Gitter vor dem Detektor treffen, aus diesem weitere Elektronen auslösen, die kurz nach den ursprünglichen Elektronen den Detektor erreichen. Das Verhältnis zwischen „echten“ Elektronen und diesen „Gitterelektronen“ war bei der Messung in etwa 2:1. Um den Fehler, welcher aus den Gitterelektronen entsteht, zu eliminieren, werden sie einfach innerhalb des Spektrums weggeschnitten. Das ist ausreichend, da bei dieser Messung nur Ereignisse von Interesse sind, welche innerhalb der Polarisationssebene liegen.

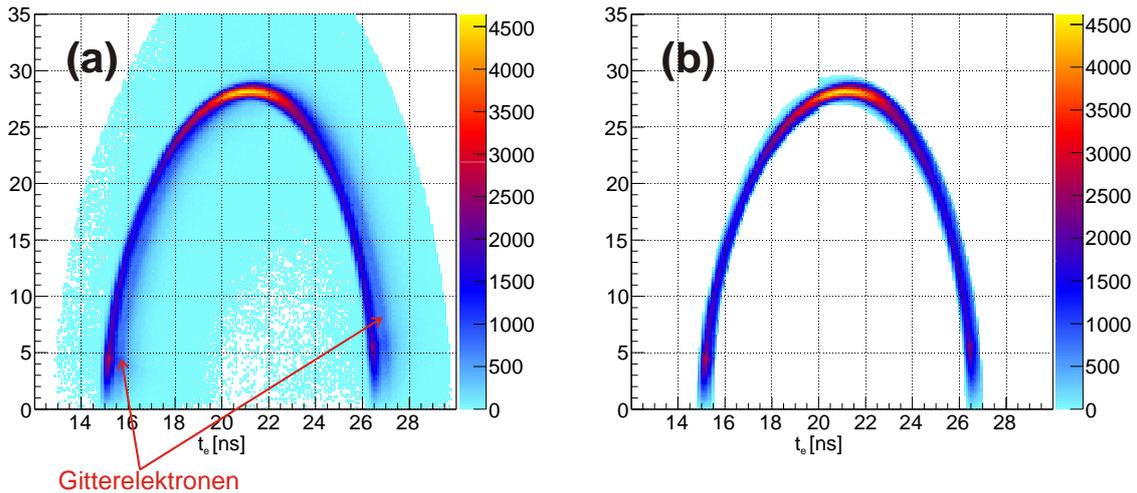
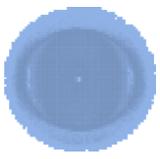


Abbildung 4.12 Die Flugzeit, der bei der Ionisation von Neon emittierten Elektronen, aufgetragen gegen den Betrag des Ortsvektors der Elektronen mit einer Bedingung darauf, dass der Ortsvektor des Elektrons innerhalb der Polarisationssebene liegt. (a) In diesem Spektrum sind die „Gitterelektronen“ zu erkennen. (b) Spektrum mit einem scharfen Schnitt um die eigentliche Verteilung herum.

4.7. Berechnung der Teilchenimpulse

4.7.1. Ionen

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt erläuterten Korrektur der Verkipfung des Spektrometers kann für die weitere Analyse der HCl-Daten angenommen werden, dass das elektrische Feld parallel zur Detektornormalen gerichtet ist.

Die Impulskomponenten der Ionen in den beiden Ortrichtungen sind dann gegeben durch:

$$p_{ion,x} = a_l \cdot m_{ion} \cdot \frac{x_{ion}}{t_{ion}} \quad (4.5)$$

$$p_{ion,y} = a_l \cdot m_{ion} \cdot \frac{y_{ion}}{t_{ion}} \quad (4.6)$$

Wegen der hohen Masse der Ionen sind für diese die Auswirkungen des magnetischen Feldes vernachlässigbar. a_l ist der so genannte „Linsenfaktor“, dieser gibt den Faktor an, um den eine elektrostatische Linse im Spektrometer die Abbildung vergrößert. Für ein Spektrometer ohne elektrostatische Linse würde einfach $a_l = 1$ gelten. Die Erläuterung, wie der Faktor für ein Spektrometer mit Linse bestimmt wird, findet sich in Abschnitt 4.8.

Die exakte Berechnung der Impulskomponente in Flugzeitrichtung ist relativ komplex, da das elektrische Feld, aufgrund der ortsfokussierenden Linse, nicht homogen ist. Wenn die kinetische Energie, mit welcher die Ionen starten, klein ist gegenüber der Energie, die sie aus dem elektrischen Feld aufnehmen, kann allerdings in guter Näherung angenommen werden, dass der Impuls linear von der Flugzeitdifferenz zwischen dem gemessenen Ion und einem Ion ohne Startimpuls in z-Richtung abhängt [Schö02, Trin11]:

$$p_{ion,z} = F_z \cdot (t_{ion} - t_0) \quad (4.7)$$

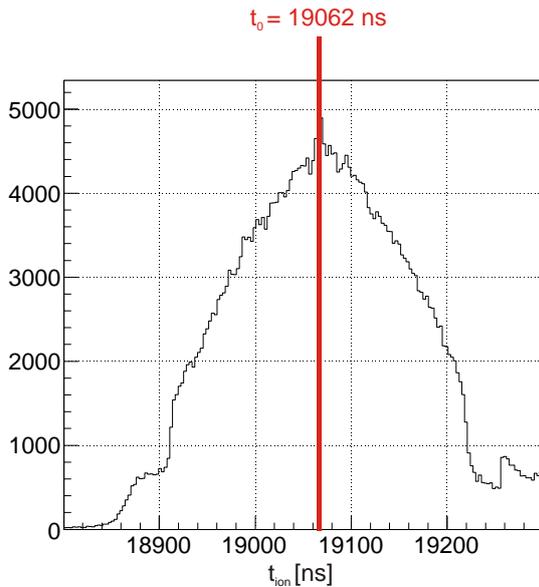


Abbildung 4.13 Die Flugzeitverteilung der $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen. Der Mittelpunkt der Verteilung entspricht der Flugzeit t_0 jener Ionen, welche keinen Anfangsimpuls in Flugzeitrichtung besitzen.

Die Null-Impuls-Flugzeit t_0 eines bestimmten Ions entspricht einfach dem Mittelpunkt seiner Flugzeitverteilung (s. Abbildung 4.13). Die Ionen mit einer niedrigeren Flugzeit haben einen Anfangsimpuls auf den Detektor zu und die mit größeren Flugzeiten fliegen dementsprechend zunächst in Richtung des Elektronendetektors, bevor sie durch das elektrische Feld umgedreht werden.

Der Faktor F_z stellt die Kraft dar, welche die Ionen in dem elektrischen Feld erfahren, und ist für ein Ion mit der Ladung q folgendermaßen definiert:

$$F_z = \frac{|\vec{E}|}{q} \quad (4.8)$$

Wenn der Einfluss der elektrostatischen Linse in der Targetzone vernachlässigbar ist, dann kann für $|\vec{E}|$ einfach der Wert des ausserhalb des Bereichs der Linse anliegenden homogenen elektrischen Feldes verwendet werden (s. Abbildung 3.26).

Verwendet man die in der Atomphysik üblichen Einheiten für den Impuls, das elektrische Feld und die Ladung, sieht die Gleichung einschließlich Umrechnungsfaktoren folgendermaßen aus:

$$p_{\text{ion},z} [a. u.] = \frac{|\vec{E}| [V/cm] \cdot \frac{0,0367}{1,8897 \cdot 10^8}}{q [a. u.]} \cdot (t_{\text{ion}} - t_0) [ns] \cdot 4,1341 \cdot 10^7 \quad (4.9)$$

Da die Elementarladung in atomaren Einheiten 1 ist, lässt sich diese Gleichung zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$p_{\text{ion},z} [a. u.] = \frac{|\vec{E}| [V/cm]}{124,4} \cdot (t_{\text{ion}} - t_0) [ns] \quad (4.10)$$

Dieser Ausdruck ist natürlich im strengeren Sinne keine Gleichung, da die Einheiten links und rechts des Gleichheitszeichens nicht übereinstimmen.

Die Ionenimpulse formen eine Kugel im Impulsraum. Die Spektren in Abbildung 4.14, in welchen die Impulskomponenten gegeneinander aufgetragen sind, stellen Projektionen dieser Kugel in

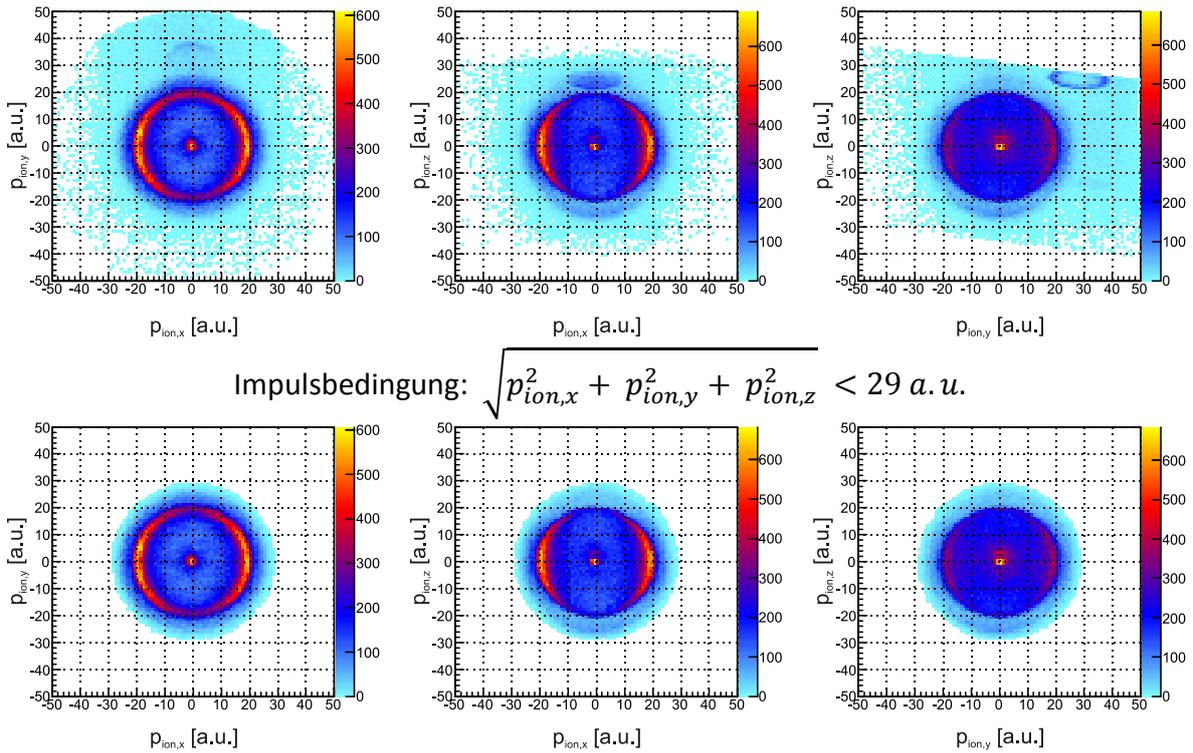
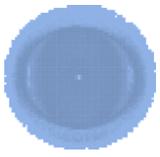


Abbildung 4.14 Die Impulskomponenten der $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen gegeneinander aufgetragen. In der oberen Reihe sind die Spektren ohne zusätzliche Impulsbedingung zu sehen und in der unteren Reihe jene mit der angegebenen Bedingung auf den Summenimpuls.

die drei Koordinatenebenen dar. Anhand dieser Spektren wurde nochmal eine weitere Sortierung der Daten zum Zwecke der Untergrundunterdrückung vorgenommen. Die Spektren in der unteren Reihe zeigen die sortierten Daten.

4.7.2. Elektronen

Die Berechnung der Impulskomponenten in Ortsrichtung ist für die Elektronen deutlich komplexer. Die Elektronen bewegen sich, unter dem Einfluss des magnetischen Feldes, auf einer Zykloidenbahn. Die zugehörigen Bewegungsgleichungen sehen folgendermaßen aus [Hatt04, Jahn05]:

$$x_e(t_e) = \frac{p_{e,x}}{m_e \omega} (\cos(\omega t_e) - 1) + \frac{p_{e,y}}{m_e \omega} \sin(\omega t_e) \quad (4.11)$$

$$y_e(t_e) = \frac{p_{e,y}}{m_e \omega} (1 - \cos(\omega t_e)) + \frac{p_{e,x}}{m_e \omega} \sin(\omega t_e) \quad (4.12)$$

mit

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

Diese Bewegungsgleichungen lassen sich nach $p_{e,x}$ und $p_{e,y}$ umformen (Herleitung in [Hatt04]):

$$p_{e,x} = \frac{m_e(b \cdot x_e - a \cdot y_e)}{a^2 + b^2} \quad (4.13)$$

$$p_{e,y} = \frac{m_e(-a \cdot x_e - b \cdot y_e)}{a^2 + b^2} \quad (4.14)$$

Um die Impulskomponente in Flugzeitrichtung analytisch zu berechnen, müsste folgende Gleichung nach $p_{e,z}$ aufgelöst werden:

$$s_1 + s_2 = \frac{1}{2} \frac{eE_1}{m_e} t_1^2 + \frac{p_{e,z}}{m_e} t_1 - \frac{1}{2} \frac{eE_2}{m_e} (t_{ges} - t_1)^2 + v_1 (t_{ges} - t_1) \quad (4.15)$$

Hierbei ist s_1 die Beschleunigungsstrecke und s_2 die Retarding-Strecke. E_1 und E_2 sind die Beträge der zugehörigen elektrischen Felder. Für die Messungen an H_2O und Ne_2 wäre $E_2 = 0$, da bei diesen Messungen kein Retarding verwendet wurde. Des Weiteren gilt $v_1 = v_0 + \frac{eE_1}{m_e} t_1$.

Weil die Lösung dieser Gleichung relativ komplex ist, bietet es sich an die Impulse iterativ zu berechnen. Es wird dabei von folgender Gleichung für die Energie, welche in der Bewegung in Flugzeitrichtung steckt, ausgegangen:

$$\frac{1}{2} m_e v_i^2 = eU_i + E_z \quad (4.16)$$

Hierbei ist E_z die Energie, die beim Start aus der Targetzone in der z-Bewegung steckt. Mit v_i und U_i werden jeweils die Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung und das elektrische Potential an einem Ort x_i entlang der Flugzeitrichtung bezeichnet. Durch Umformung erhalten wir für v_i :

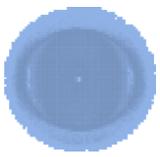
$$v_i = \sqrt{\frac{2(eU_i + E_z)}{m_e}} \quad (4.17)$$

Um die Zeit, welche ein Elektron für die Strecke zwischen zwei Punkten x_i und x_{i+1} benötigt, zu ermitteln, wird als Näherung für die mittlere Geschwindigkeit auf dieser Strecke der Mittelwert der Geschwindigkeiten an den beiden Punkten verwendet:

$$t_i = \frac{x_{i+1} - x_i}{\frac{1}{2}(v_i + v_{i+1})} \quad (4.18)$$

Es werden nun folgende Orte definiert:

- x_1 : Startort der Elektronen
- x_2 : Übergang zwischen dem Bereich mit Beschleunigungsfeld und dem mit Gegenfeld.
- x_3 : Ende des Bereiches mit Gegenfeld.
- x_4 : Detektoroberfläche



Die berechnete Gesamtflugzeit t_{test} ist dann die Summe der Flugzeiten in den einzelnen Bereichen:

$$t_{test} = \sum_{i=1}^4 t_i \quad (4.19)$$

Das iterative Verfahren, welches hier verwendet wird, ist eine Abwandlung des Sekantenverfahrens [Bart11], welches selbst eine Variation des bekannten Newton-Verfahrens ist. Bei dem Sekantenverfahren wird anstatt der Ableitung der Funktion eine Sekantensteigung verwendet. Diese wird berechnet, indem die Funktion $t_{test}(E_z)$ für zwei verschiedene E_z -Werte, welche 50 meV auseinander liegen, gelöst wird:

$$\frac{\Delta t}{\Delta E_z} = \frac{t_{test}(E_z + 50 \text{ meV}) - t_{test}(E_z)}{E_z + 50 \text{ meV} - E_z} \quad (4.20)$$

n	$t_{test,n}(E_{z,n})$ [ns]	$\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta E_{z,n}}{\Delta t_n} \cdot (t_e - t_{test,n})$ [eV]	$E_{z,n+1}$ [eV]
1	15,632751	-9.6967335	183,31326
2	16,591202	-2.6232591	180,69000
3	16,937424	-1.0161929	179,67381
4	17,089384	-0.45019034	179,22362
5	17,160839	-0.21176192	179,01186
6	17,195442	-0.10267671	178,90918
7	17,212463	-0.050481983	178,85870
8	17,220892	-0.025011424	178,83369
9	17,225082	-0.012434466	178,82126
10	17,227167	-0.0062001823	178,81506
11	17,228209	-0.0030887371	178,81198
12	17,228727	-0.0015408233	178,81044
13	17,228987	-0.00076756882	178,80968
14	17,229115	-0.00038662725	178,80930
15	17,229179	-0.00019331362	178,80910

Tabelle 4.1 Die einzelnen Iterationsschritte eines zufällig ausgewählten Messpunktes. Der Potentialunterschied zwischen Targetzone und Ende des Spektrometers betrug 173,01 V. Dementsprechend wurde als Startwert für E_z 193,01 eV gewählt. Die gemessene Flugzeit t_e betrug 17,479244 ns. Für den Konvergenzfaktor k erwies sich ein Wert von 0,5 als zweckdienlich.

Um in den Iterationsschritten den jeweils neuen Wert für E_z zu berechnen, wird die Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Flugzeit durch die Sekantensteigung geteilt und das Ergebnis anschließend zu dem vorherigen E_z -Wert addiert:

$$E_{z,n+1} = E_{z,n} + k \cdot \frac{\Delta E_{z,n}}{\Delta t_n} \cdot (t_e - t_{test,n}) \quad (4.21)$$

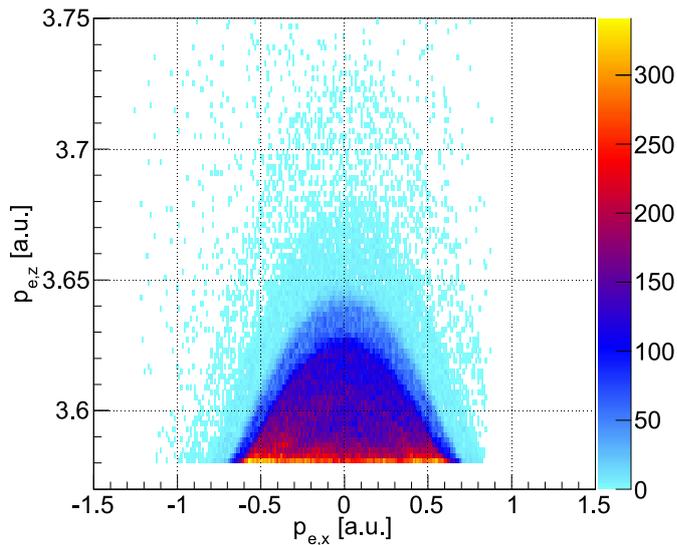


Abbildung 4.15 Die x-Impulskomponente der Elektronen in der HCl-Messung aufgetragen gegen die z-Komponente. In dem Spektrum sind nur Ereignisse dargestellt, für welche das berechnete E_z größer als $-e \cdot (U_3 - U_1)$ ist.

Um beeinflussen zu können wie schnell E_z gegen einen festen Wert konvergiert, wird zusätzlich noch der Konvergenzfaktor k eingeführt.

Der minimale Wert für E_z ist die Spannung zwischen dem Ort der Targetzone und dem Ende des Spektrometers multipliziert mit e . Als Startwert für E_z ist es sinnvoll einen Wert zu verwenden, welcher höher ist als alle tatsächlich in der zu beobachtenden Reaktion erreichbaren Elektronenenergien. Es wird sich also von „oben“ an den richtigen Wert angenähert. Bei der Analyse der HCl-Daten wurde ein Startwert gewählt, welcher 20 eV über dem Minimalwert liegt:

$$E_{z,1} = -e \cdot (U_3 - U_1) + 20 \text{ eV} \quad (4.22)$$

Aus E_z kann anschließend die Impulskomponente $p_{e,z}$ berechnet werden:

$$p_{e,z} = \sqrt{2m_e E_0} \quad (4.23)$$

4.8. Kalibrierung der Detektoren

Wie bereits erwähnt, formen die Teilchenimpulse eine Kugel im Impulsraum. Dies liegt daran, dass die kinetische Energie von Teilchen, die bei einem bestimmten Prozess entstehen, unabhängig davon ist, in welchem Winkel relativ zu der Detektorebene sie die Targetzone verlassen. Im Fall der hier betrachteten Auger-Elektronen entspricht die kinetische Energie der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Zustand, in welchem sich das System abregt, abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons (s. Abschnitt 2.8). In der Praxis kann es aber sein, dass die Impulskugel nicht rund ist. Die möglichen Gründe hierfür sind falsch gesetzte Orts- oder Flugzeitnullpunkte oder falsche Faktoren für die Umrechnung von Laufzeiten auf den Anodendrähten in Orte auf dem Detektor. Dies muss selbstverständlich korrigiert werden. Dazu empfiehlt es sich, die Emissionswinkel der Teilchen, aufgetragen gegen die Energie oder den Summenimpuls, zu betrachten. Es wird hierfür zum einen der Winkel φ zwischen der Projektion des Impulsvektors in die Detektorebene und der Abszisse und zum anderen der Winkel θ zwischen dem Impulsvektor und der Flugzeitrichtung definiert. Ist der Detektor richtig kalibriert, sind die unterschiedlichen Energien als horizontale Linien in den Spektren erkennbar. Es ist auch üblich den Linsenfaktor a_l (s. Abschnitt 4.7.1) auf diese Weise zu korrigieren. Ein falscher Linsenfaktor hat die gleichen Auswirkungen wie ein falscher Faktor für die Umrechnung von Laufzeiten. Daher wird in der Praxis nur ein Faktor zur Korrektur beider Effekte verwendet.

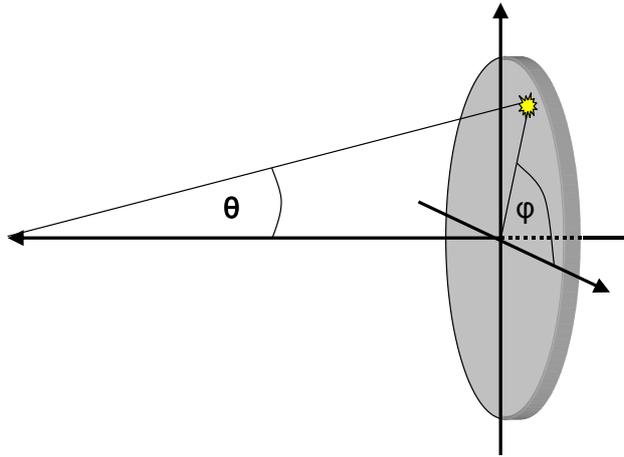
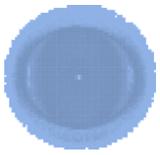


Abbildung 4.16 Illustration der Winkel φ und θ [Sann09]. Die graue Scheibe stellt die Oberfläche des Detektors dar.

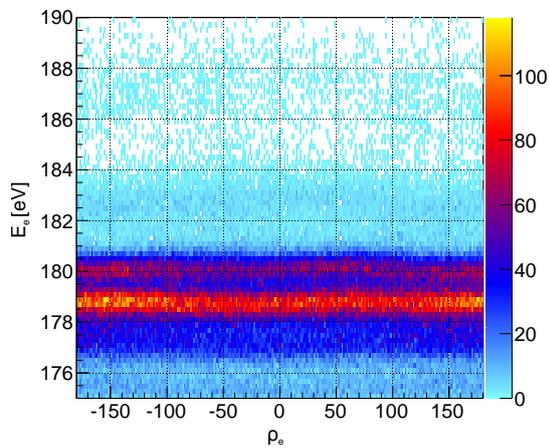


Abbildung 4.17 Der Winkel φ der Elektronen aufgetragen gegen die Elektronenenergie. Die horizontalen Linien, welche in dem Spektrum zu sehen sind, entsprechen den verschiedenen Auger-Energien, die in der HCI-Messung auftreten.

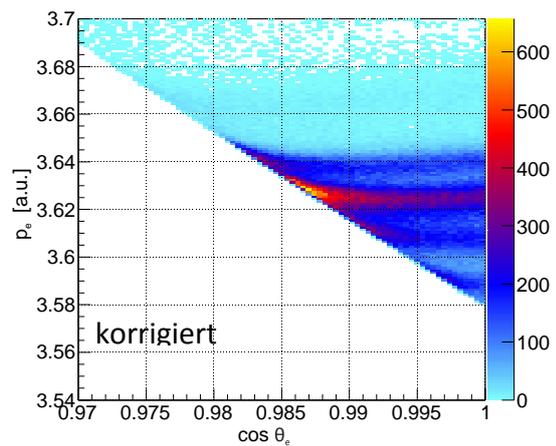
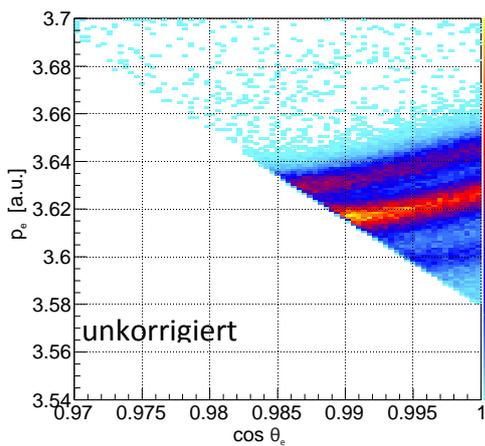


Abbildung 4.18 Der Cosinus des θ -Winkels aller Auger-Elektronen, die beim dem Zerfall des $\text{Cl}^* 2p_{2/3}^{-1}3p$ -Zustandes entstehen, aufgetragen gegen den Elektronenimpuls. Links ist das unkorrigierte Spektrum zu sehen, in welchem deutlich die Neigung der Elektronenlinien zu erkennen ist. Rechts ist die korrigierte Verteilung abgebildet. Um diese zu erstellen wurde von der p_z -Impulskomponente die in Abbildung 4.20 gezeigte Fitfunktion abgezogen.

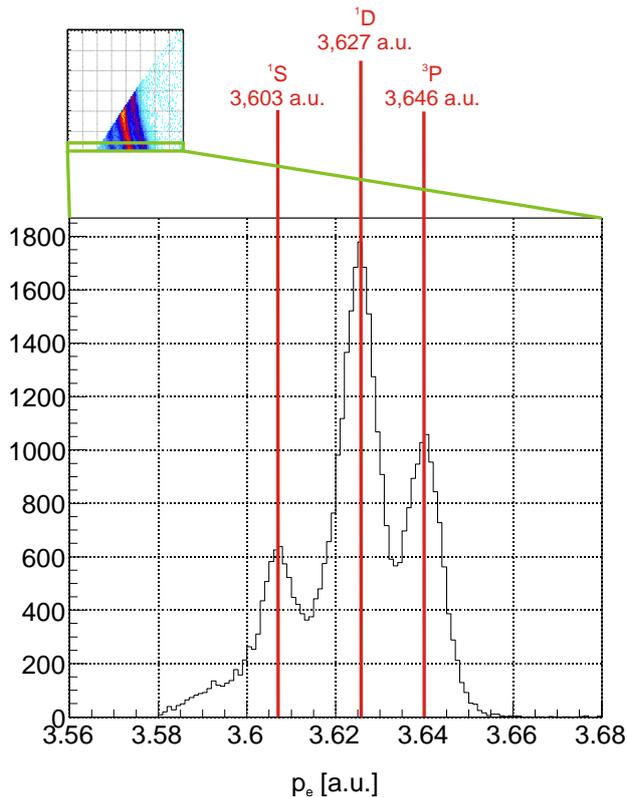


Abbildung 4.19 Die Impulse der Auger-Elektronen, welche bei Zerfällen des $\text{Cl}^* 2p_{2/3}^{-1}3p$ -Zustandes emittiert werden, mit einer Bedingung auf $\cos \theta > 0,997$.

In der θ -Verteilung der Elektronen aus der HCI-Messung ist eine Neigung dieser Linien zu erkennen. Die Impulse der Elektronen, welche nur eine Impulskomponente in z-Richtung besitzen, sind leichter höher als die der Elektronen, welche auch über einen kleinen Impuls in Ortsrichtung verfügen. Woraus diese Neigung resultiert ist unklar. Zur Korrektur wird folgendermaßen vorgegangen: Es werden die Impulse der Elektronen, welche in Flugzeitrichtung fliegen ($\cos \theta > 0,997$) betrachtet, allerdings nur für Prozesse, bei welchen der $\text{Cl}^* 2p_{2/3}^{-1}3p$ -Zwischenzustand angeregt wird. Die drei verschiedenen Auger-Energien, welche zu den drei gemessenen Endzuständen 3P , 1D und 1S des Cl^+ -Ions gehören, sind hier deutlich zu sehen (s. Abbildung 4.19). Aus diesem Spektrum werden die Impulse der Auger-Elektronen ermittelt und mit den theoretischen Werten verglichen. Wenn nun die Differenz zwischen experimentellen und theoretischen Werten gegen die Messwerte aufgetragen wird, erhält man einen linearen Zusammenhang (s. Abbildung 4.20). An die Verteilung wird im nächsten Schritt eine lineare Funktion angefitet und diese Fitfunktion wird von p_z abgezogen. Daraus resultiert dann die korrigierte Verteilung aus Abbildung 4.18 (b).

Für den Elektronendetektor ist es relativ einfach zu überprüfen, ob die absoluten Werte der

Endzustand	E_{kin} [eV]	p [a.u.]	p [a.u.]	Δp [a.u.]
		Theorie [MLVW96]	Experiment	Exp. - Theorie
3P	180,3	3.64106	3.646	0.00494
1D	178,9	3.6269	3.627	9.88758E-5
1S	177	3.60759	3.603	-0.00459

Tabelle 4.2 Die theoretisch und experimentell ermittelten Impulse der Auger-Elektronen und die Differenz zwischen Experiment und Theorie für die verschiedenen Endzustände des Cl^+ -Ions.

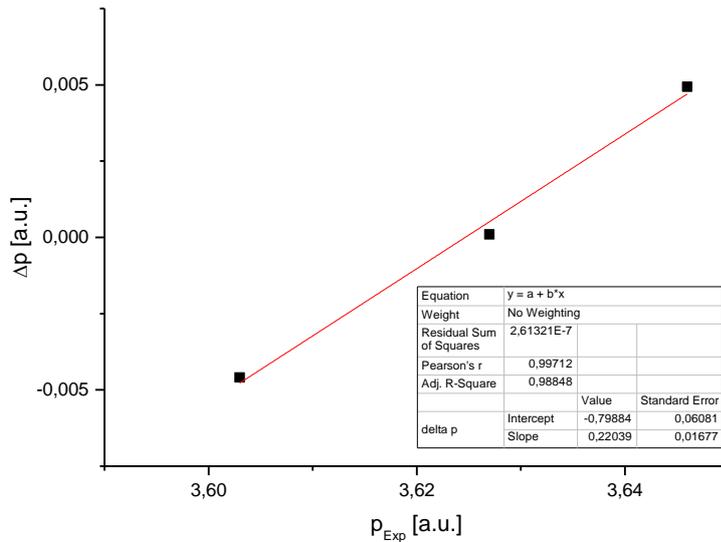
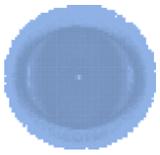


Abbildung 4.20 Die gemessenen Impulse der Auger-Elektronen aufgetragen gegen die Differenz zwischen gemessenen und theoretischen Werten. Die Verteilung wurde mit einem linearen Fit angenähert.

Impulsbeträge bzw. Energien korrekt sind, da hier oft scharfe Maxima in der Impuls- oder Energieverteilung zu sehen sind, deren Beträge einfach der Energie, welche dem System durch das absorbierte Photon zugeführt wird, oder der durch einen Zerfall frei werdenden Energie abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons entsprechen.

Für die ionischen Fragmente wurden die gemessenen KER-Verteilungen mit früheren Experimenten verglichen. Im Falle der Neon-Dimere zum Beispiel mit einer Messung von T. Jahnke [Jahn05] (s. Abbildung 4.21). Für weitere Details zur Kalibrierung der Ionenseite eines COLTRIMS-Spektrometers sei ebenfalls auf diese Referenz verwiesen.

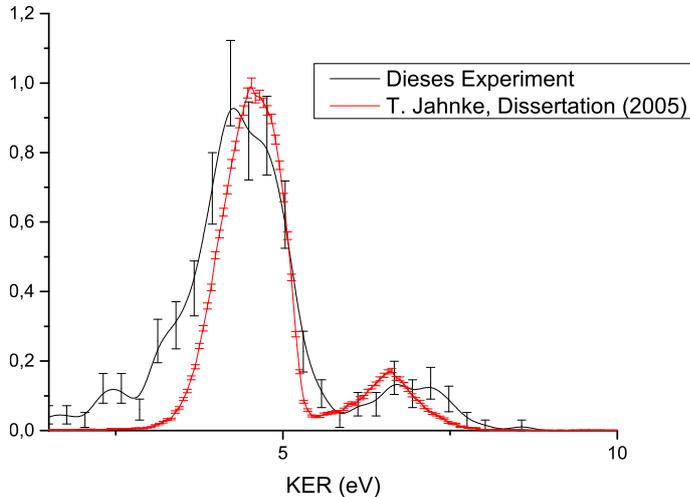


Abbildung 4.21 In diesem Spektrum sind die Daten einer Messung an Neon-Dimeren bei einer Photonenenergie von 63,4 eV gezeigt. Bei dieser Energie kann das Dimer doppelt ionisiert werden und anschließend in zwei Ne^+ -Ionen fragmentieren. Hier ist der KER dieses Aufbruches aufgetragen und wird mit einer früheren Messung [Jahn05] verglichen. Die Datenpunkte beider Verteilungen wurden mittels eines B-Splines interpoliert.

4.9. Korrektur des Elektronenrückstoßes auf das Neon-Dimer

In Abbildung 4.22 ist die Winkelverteilung des Photoelektrons relativ zur Richtung des Ne^+ -Impulsvektors dargestellt. 0° bedeutet, dass das Elektron in dieselbe Richtung wie das Ne^+ -Ion geflogen ist. Die in der mit (a) gekennzeichneten Winkelverteilung sichtbare Anisotropie lässt sich damit erklären, dass das Dimer einen leichten Rückstoß von dem Elektron erhält. Um die Auswirkungen dieses Rückstoßes auf die Winkelverteilungen zu eliminieren, werden die Ionenimpulse in das Schwerpunktsystem des Dimers transformiert:

$$p_{ion,cm} = p_{ion} + \frac{1}{2}p_e \quad (4.24)$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor dem Elektronenimpuls ergibt sich daraus, dass der Rückstoß auf das gesamte Dimer wirkt und nicht nur auf das Ion.

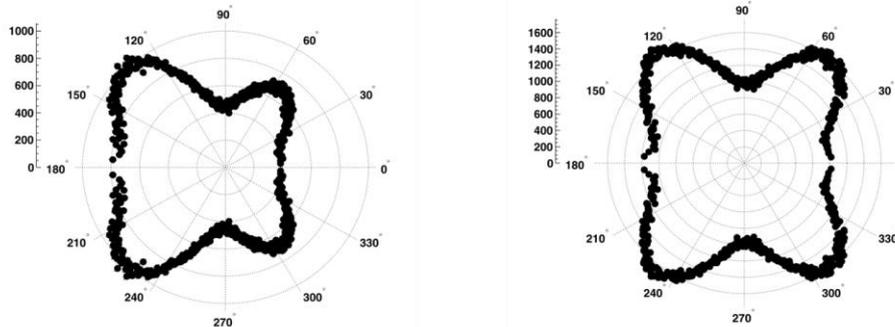


Abbildung 4.22 Polardarstellung des Winkels zwischen dem Photoelektron und der Dimer Achse. 0° bedeutet, dass das Elektron in dieselbe Richtung wie das Ne^+ -Ion geflogen ist. (a) ohne Transformation in das Schwerpunktsystem des Dimers, (b) mit Transformation in das Schwerpunktsystem des Dimers.

4.10. Zusätzliche Untergrundunterdrückung für die Neon-Dimer-Messung

Bei der Messung an Neon-Dimeren gestaltete sich die Untergrundunterdrückung aus verschiedenen Gründen sehr schwierig. Zum einen ist es nicht einfach die Ne^+ -Ionen, welche aus einem Dimer stammen, von einfach ionisierten Neon-Monomeren zu unterscheiden. Monomere, welche in der Targetzone ionisiert werden, landen in einem kleinen Fleck in der Detektormitte, da sie außer dem leichten Rückstoß der Elektronen keinen Impuls übertragen bekommen. Im Gegensatz dazu erhalten die Dimerionen einen Impuls aus der Dissoziation des Dimers und werden daher im Impulsraum als größere Kugel abgebildet. Allerdings ionisiert Synchrotronstrahlung, aufgrund der relativ hohen Photonenenergien, auch außerhalb des Strahlfokus Teilchen. Neon-Atome, die sich als Restgas in der Targetkammer befinden und außerhalb des Fokus ionisiert werden, landen nicht mehr in der Mitte des Detektors, sondern können überall entlang der Strahlachse auf dem Detektor auftreffen. Es ist sehr schwierig, diese von Dimerionen, welche in diesem Bereich des Detektors auftreffen, zu unterscheiden. Normalerweise sollte das Jet-Dump-System (Abschnitt 3.3.2) verhindern, dass Neon-Atome aus dem Jet in die Targetkammer zurückströmen und sich in dieser als Restgas verteilen. Um zu überprüfen, ob dies der Fall ist, werden alle mit einem Ion in Koinzidenz gemessenen Elektronen betrachtet. Sollten wirklich die meisten Ionen, welche außerhalb dieses mittigen Jetflecks auf dem Detektor landen, aus dem Restgas stammen, dürfte es in der Elektronenenergieverteilung kein scharfes Maximum mehr geben, da der in die Berechnung eingehende Startort der Elektronen falsch wäre. In Abbildung 4.23 sind die Energieverteilungen für Elektronen innerhalb des Jetflecks und für einen Bereich außerhalb des Jetflecks, in welchem die Dimere liegen sollten, nebeneinander aufgetragen. Wie zu sehen ist, erhält man für die Dimere eine identisch scharfe Verteilung, woraus gefolgert werden kann, dass es sich nicht um Restgas handelt.

Ein weiteres Problem resultiert daraus, dass Neon über drei stabile Isotope ^{20}Ne , ^{21}Ne und ^{22}Ne verfügt. Die genauen natürlichen Häufigkeiten können Tabelle 4.3 entnommen werden. Der Anteil des ^{21}Ne -Isotops an natürlichem Neon ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

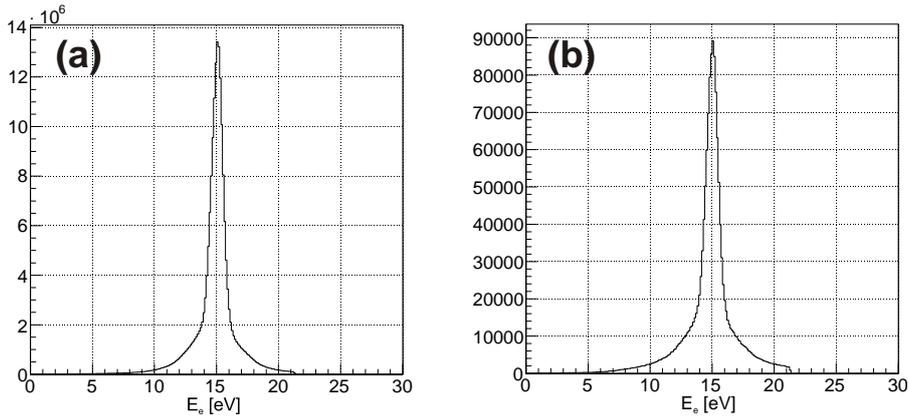


Abbildung 4.23 Energieverteilung der Elektronen für (a) Ereignisse innerhalb des Jetflecks und (b) Ereignisse außerhalb des Jetflecks.

Neon setzt sich also aus ungefähr 90 % ^{20}Ne und 10 % ^{22}Ne zusammen. Die Zusammensetzung des Messgases entspricht der von natürlichem Neon. Für die in dieser Arbeit gezeigten Daten wurden alle physikalischen Größen unter der Annahme berechnet, dass es sich um Dimere aus zwei ^{20}Ne -Atomen handelt. Um den Fehler, der dabei durch die ^{22}Ne -Atome entsteht zu minimieren, muss versucht werden Ereignisse, bei denen sich das Dimer aus zwei ^{22}Ne -Atomen oder einem ^{20}Ne - und einem ^{22}Ne -Atom zusammensetzt, auszusortieren. Damit dies zu mindestens teilweise möglich ist, dürfen sich die Flugzeitverteilungen der $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen und der $^{22}\text{Ne}^+$ -Ionen nicht überschneiden. Wenn auf diese Weise die detektierten Ionen unterschieden werden können, ist man in der Lage $^{22}\text{Ne}^{2+}$ und $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$, bei welchen das schwerere Atom ionisiert wurde, auszusortieren. $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ -Dimere, bei denen das Elektron im leichteren Atom fehlt, können nicht von $^{20}\text{Ne}^{2+}$ -Dimeren unterschieden werden und sorgen für einen kleinen Fehler.

Isotop	Natürliche Häufigkeit
^{20}Ne	90,48 %
^{21}Ne	0,27 %
^{22}Ne	9,25 %

Tabelle 4.3 Das natürliche Verhältnis der stabilen Isotope von Neon [NIST].

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben entsteht weiterer Messuntergrund durch Ionisation von Restgasteilchen. Bei den Ionen, die auf diese Weise entstehen, handelt es sich hauptsächlich um H_2O^+ , N_2^+ und O_2^+ . Die Flugzeiten dieser Ionen dürfen sich ebenfalls nicht mit der Flugzeit der zu messenden Teilchen überschneiden. Bei dieser Messung sind dabei vor allem die Wasserionen zu beachten, da sie aufgrund ihrer Masse von 18 atomaren Masseneinheiten eine ähnliche Flugzeit wie Neonionen aufweisen.

In die Berechnung der absoluten Flugzeit der Ionen geht die Flugzeit der koinzident gemessenen Elektronen ein. Wenn das Ion und das Elektron aber durch zwei verschiedene Lichtblitze erzeugt wurden, ist die berechnete Flugzeit des Ions um den Betrag des Abstandes zwischen den beiden Lichtblitzen zu groß oder klein (s. Abschnitt 4.3). Solche sogenannte „falsche Bunchmarker“-Ereignisse tragen ebenfalls zu dem Untergrund der Messung bei und dürfen sich nicht mit der Flugzeit der Ionen von Interesse überschneiden. Die Trennung der Flugzeiten der $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen von solchen Ereignissen war tatsächlich das Hauptproblem bei der Konzeption des Spektrometers, da $^{22}\text{Ne}^+$ -Ionen mit einer um 800 ns zu geringen und H_2O^+ -Ionen mit einer um 800 ns zu

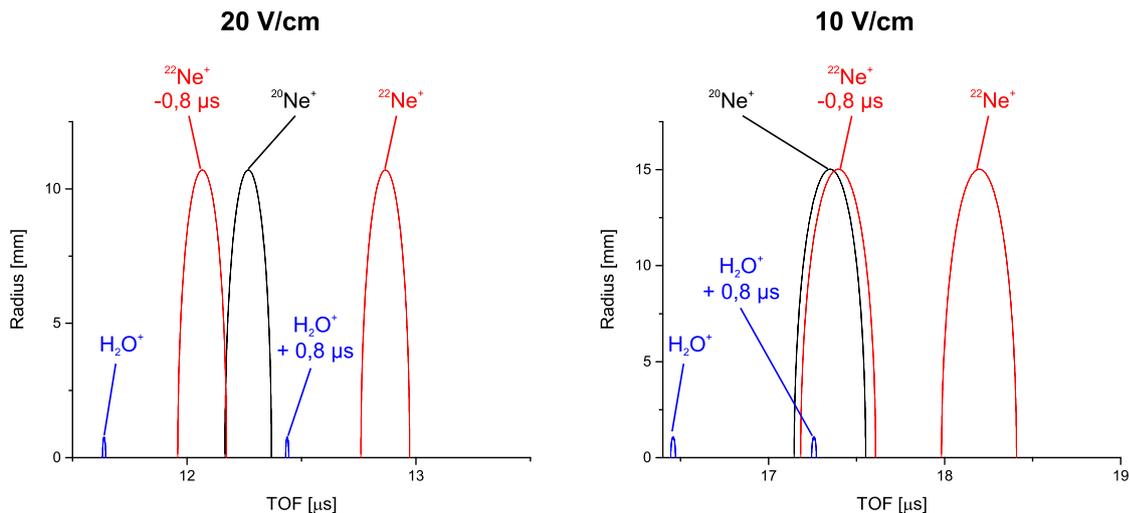


Abbildung 4.24 Die mit Simion® simulierte Flugzeiten des $^{20}\text{Ne}^+$ -Ions aufgetragen gegen den Radius auf dem Detektor für zwei verschiedene elektrische Feldstärken. Zusätzlich wurden noch die Flugzeiten anderer ionischer Fragmente und von Ereignissen mit falscher Bunchmarker-Zuordnung, welche in einem ähnlichen Bereich liegen, aufgetragen. Die Simulation wurde mit einem angenommenen Impuls der Neonionen von 15 a.u. durchgeführt. Die Flugzeitverteilung des $^{20}\text{Ne}^+$ -Ions ist bei einem Feld von 20 V/cm (dem bei der Messung verwendeten Feld) gut von dem Messuntergrund getrennt. Wie an dem rechten Bild zu erkennen ist, wäre dies für ein niedrigeres Feld nicht der Fall.

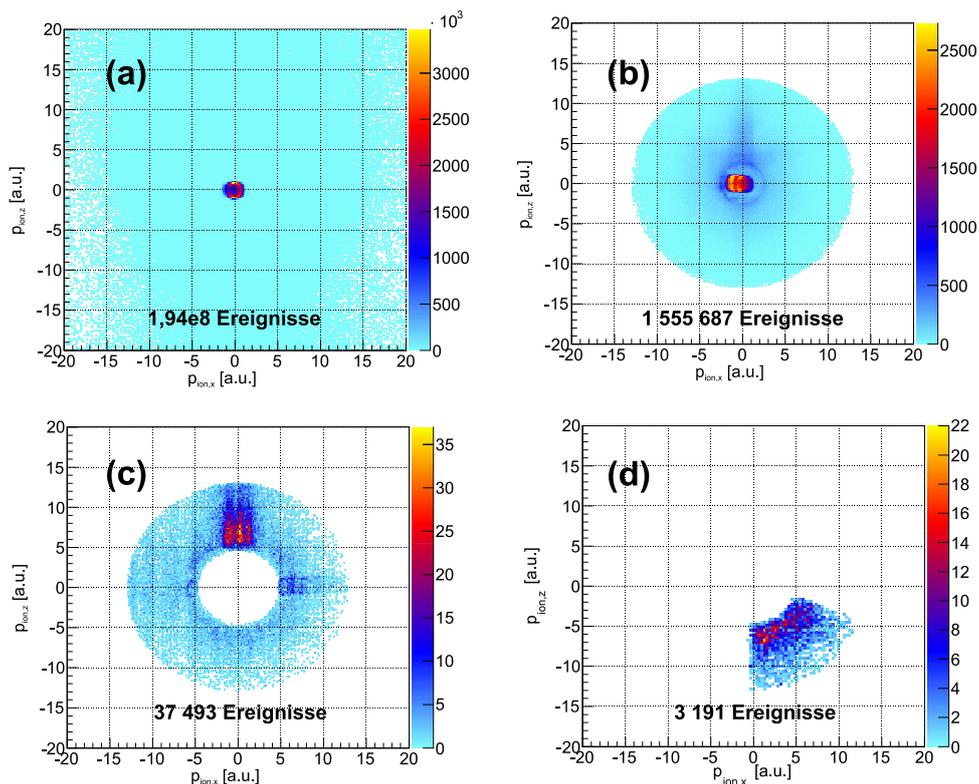


Abbildung 4.25 In dieser Abbildung sind die verschiedenen Impulsschnitte dargestellt, welche zur Untergrundunterdrückung angewandt wurden. In den Spektren sind jeweils die p_x - und p_z -Komponenten des Ionenimpulses gegeneinander aufgetragen. Bei Spektrum (a) handelt es sich nicht um Rohdaten, sondern es wurde hier bereits die am Beispiel der HCl-Messung in Abschnitt 4.3 beschriebene Vorsortierung in der Flugzeit durchgeführt. Die weiteren Schritte im Einzelnen: (a) \rightarrow (b) Alle Ereignisse, bei welchen das Ion einen Impulsbetrag kleiner als 2,5 a.u. oder größer als 13 a.u. hat, wurden aussortiert. (b) \rightarrow (c): In diesem Schritt wurden alle Ereignisse aussortiert, bei welchen der Impulsvektor des Elektrons oder des Ions nicht in der Polarisationssebene liegt. (c) \rightarrow (d): Hier wurden zusätzlich noch die Bereiche aussortiert, in denen deutliche Strukturen sichtbar sind.

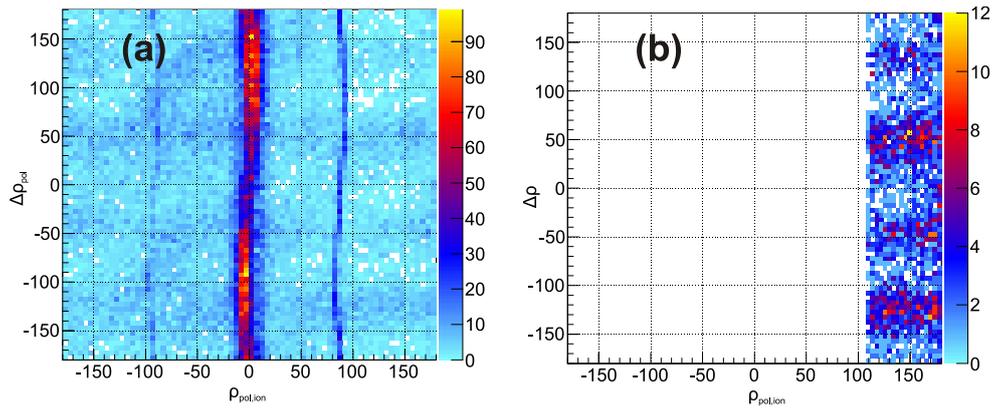
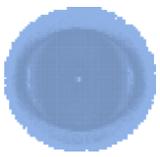


Abbildung 4.26 Der φ -Winkel der Ionen in der Polarisationssebene aufgetragen gegen den Winkel $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ zwischen der Dimerachse und dem Elektron, ebenfalls in der Polarisationssebene. Die auf die beiden Spektren angewandten Vorsortierungen entsprechen denen aus Abbildung 4.25 (c) und (d). Wie in (b) zu sehen, ist die $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkelverteilung innerhalb der ausgewählten Bereiche für alle $\varphi_{\text{pol,ion}}$ gleich. Auf die Struktur der Winkelverteilung wird im Kapitel Ergebnisse eingegangen.

großen Flugzeit in demselben Bereich wie die $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen liegen.¹⁰ Um zu gewährleisten, dass sich diese Fragmente und die Neonionen nicht überschneiden, musste ein relativ hohes elektrisches Feld (20 V/cm) gewählt werden, was wiederum zur Folge hat, dass die Impulsverteilung der Dimerionen nur auf einem relativ kleinen Bereich des Detektors abgebildet wird. So entspricht der äußere Radius von 13 a.u. der Verteilungen in Abbildung 4.25 einem Radius von weniger als 10 mm auf dem Detektor. Dadurch verursachen kleinere Störungen im Detektorbild, die vermutlich durch Unebenheiten auf der Oberfläche der MCP-Kanäle oder Elektronikprobleme erzeugt wurden, relativ große Fehler im Impuls. Die Strukturen sind besonders gut in Abbildung 4.25 (c) zu erkennen. Aufgrund dieser Probleme kann nur der Teil der Ereignisse, bei welchen die Elektronen in Bereichen auf dem Ionendetektor ohne diese Strukturen detektiert wurden, verwendet werden (s. Abbildung 4.25 (d)).

Um sicher zu gehen, dass die in den ausgewählten Detektorbereichen gemessenen Daten in Ordnung sind, wird der φ -Winkel der Ionen in der Polarisationssebene gegen den Winkel $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ zwischen der Dimerachse und dem Elektron, ebenfalls in der Polarisationssebene, aufgetragen. Innerhalb der Polarisationssebene muss die Winkelverteilung zwischen dem Elektron und dem Dimer isotrop sein. Das bedeutet, dass die $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Verteilung für alle Ausrichtungen des Dimers innerhalb dieser Ebene identisch sein sollte. Wie aus Abbildung 4.26 (b) zu erkennen, ist dies für den ausgewählten Bereich der Fall.

4.11. Parallelisierung der Impulsberechnung mittels NVIDIA CUDA® Grafikkartenbeschleunigung

4.11.1. Allgemeines

Eine der größten Herausforderungen vor der man bei der Analyse von in physikalischen Experimenten gewonnenen Daten steht, ist es mit der großen Datenmenge umzugehen. Zum Beispiel beträgt die Rate, mit der bei dem ATLAS-Experiment am CERN Daten aufgenommen werden, 320 Megabyte pro Sekunde [CERN]. Damit würde man einen handelsüblichen CD-Rohling alle zwei Sekunden füllen. Auch wenn die Datenmenge, die bei COLTRIMS-Experimenten anfällt,

¹⁰ 800 ns ist der Abstand zwischen zwei Lichtblitzen im Single Bunch-Modus am BESSY II (s. Abschnitt 3.1.2).

deutlich geringer ist, kommen auch hier während einer Messzeit schnell mehrere hundert Gigabyte oder sogar einige Terrabyte zusammen.

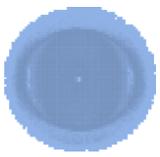
In denen vorherigen Kapiteln wurde bereits auf die Möglichkeit, die Datenmenge durch eine Vorabsortierung zu reduzieren und erst dann rechenintensive Analyseschritte wie z. B. die Berechnung der Impulsvektoren durchzuführen, eingegangen. Teilweise ist eine effektive Untergrundunterdrückung aber auch erst möglich, wenn diese rechenintensiven Schritte bereits durchgeführt wurden. Falls sich zum Beispiel die Impulserhaltung zunutze gemacht werden soll, müssen natürlich vorher die Impulse berechnet sein. Eine gute Möglichkeit, die benötigte Zeit für diese Berechnungen zu verringern, ist es sie zu parallelisieren. Dies ist immer dann besonders effektiv, wenn mehrfach eine sehr ähnliche Rechenoperation durchgeführt werden muss. Diese Rechenoperationen dürfen allerdings nicht voneinander abhängig sein. Wenn ein Prozess für die Durchführung Informationen benötigt, die in einem anderen Prozess ermittelt werden, kann man diese Prozesse selbstverständlich nicht parallel ausführen.

Bei der Datenanalyse eines COLTRIMS-Experiments ist die erste dieser beiden Bedingungen für gewöhnlich sehr gut erfüllt. Es werden normalerweise für alle Ereignisse die gleichen physikalischen Größen mit denselben mathematischen Funktionen berechnet. Natürlich kann es zu Abweichungen kommen, da manchmal unterschiedliche Teilchen in einem Ereignis gespeichert werden (z. B. gibt es in manchen Ereignissen ein zweites Elektron) oder es werden manche Größen nur berechnet, wenn andere in derselben Analysefunktion vorher berechnete Größen innerhalb eines bestimmten Bereichs liegen. Allgemein sind die Rechenoperationen für jedes Ereignis aber sehr ähnlich. Da die einzelnen physikalischen Reaktionen, die gemessen werden, für gewöhnlich nicht korreliert sind, ist auch die zweite Bedingung, dass alle Größen für alle Ereignisse unabhängig voneinander berechnet werden können, erfüllt.

Eine Möglichkeit zur Realisierung einer solchen Parallelisierung ist es die Analysesoftware so zu schreiben, dass sie alle Prozessorkerne der CPU (*Central Processing Unit*) des Computers verwendet. Die selbe Funktion, welche die Impulsberechnung etc. beinhaltet, wird also für verschiedene Messereignisse auf allen zur Verfügung stehenden Kernen gleichzeitig ausgeführt. Dieses Vorgehen wird als *Multithreading* bezeichnet. Hiermit kann man auf modernen Quad-Core-Rechnern die Rechenzeit tatsächlich auf fast ein Viertel reduzieren (natürlich wird ein kleiner Teil der Rechenleistung von dem Overhead, welches durch die Organisation der parallelen Vorgänge entsteht, in Anspruch genommen). Dieser Zeitgewinn kann durch Einsatz von Prozessoren mit noch mehr Kernen, welche momentan noch relativ teuer sind, oder mittels der *Hyperthreading*-Technologie (sog. hardwareseitiges Multithreading [Int]) noch erhöht werden.

Ein wirklicher Geschwindigkeits- „Quantensprung“ kann aber erreicht werden, wenn die Rechenoperationen anstatt auf der CPU auf der GPU (*Graphics Processing Unit*), also dem Grafikprozessors des Computers, durchgeführt werden. Bereits günstige Grafikkarten verfügen über 100 oder mehr einzelne Prozessorkerne und bessere Karten haben teilweise deutlich über tausend Kerne und das für ungefähr den Preis eines Intel® Xenon® Octa-Core Rechners (Stand: Juli 2013).

Allerdings ist die GPU nicht ein, bis auf die Anzahl der Kerne, zur CPU identischer Prozessor. Der schematische Aufbau einer GPU im Vergleich zu dem einer CPU ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Wie zu sehen ist, besteht die CPU aus nur wenigen Recheneinheiten (ALU), verfügt dafür aber über ein größeres Steuerwerk (engl. *control unit*) und einen größeren Cache. Dies ist nötig, um Aufgaben mit komplexen Anweisungen und vielen Verzweigungen durchzuführen, was mit der GPU nur schlecht oder gar nicht möglich ist. Bei der GPU sieht man, dass diese wie bereits erwähnt aus einer Vielzahl von Recheneinheiten besteht. Die ALUs der GPU sind sogenannte *Streamprozessoren*. Dabei handelt es sich um kleine Recheneinheiten, die einzelne skalare Re-



chenoperationen an einem Datenstrom ausführen können. Eine bestimmte Anzahl an Streamprozessoren teilt sich ein deutlich kleiner als bei der CPU dimensioniertes Steuerwerk und einen ebenfalls kleineren Cache. Die Einheit aus Rechenkernen, Steuerwerk und Cache nennt man *Multiprozessor* (MP). Des Weiteren haben die einzelnen Streamprozessoren für gewöhnlich eine niedrigere Taktung als die Kerne einer CPU. Die GPU ist daher nur bei Prozessen, welche gut parallelisierbar sind, schneller. Müssen die Aufgaben seriell abgearbeitet werden, ist die CPU schneller.

Wenn die Bedingungen an das Programm zur sinnvollen Ausführung auf der GPU erfüllt sind, stellt sich natürlich die Frage wie man den Computer dazu bekommt bestimmte Teile des Programms auf der GPU auszuführen. Es soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass die Programme, die man schreibt, nie vollständig auf der GPU ausgeführt werden. Üblicherweise läuft das Hauptprogramm auf der CPU und es werden nur bestimmte, rechenintensive Operationen auf der GPU durchgeführt. Glücklicherweise stellen inzwischen verschiedene Anbieter Programmierschnittstellen (APIs, engl. *application programming interfaces*) zur Verfügung mit denen es möglich ist, Anwendungen, welche den Grafikprozessor nutzen, komplett in höheren Programmiersprachen zu schreiben. Diese APIs beinhalten für gewöhnlich einen Compiler, welcher den Quelltext in für den Grafikprozessor bearbeitbaren Binärcode umwandelt und eine Zusammenstellung von Bibliotheken mit Funktionen und, abhängig davon ob die API eine objektorientierte Sprache unterstützt, Klassen, welche das „Ansteuern“ der Grafikkarte übernehmen. Die populärsten APIs dieser Art sind momentan wohl OpenCL (Open Computing Language) und Nvidia® CUDA®. OpenCL wurde ursprünglich von Apple entwickelt und ist für die Verwendung auf verschiedenen Arten von Parallerechnern, also nicht nur Grafikkarten, ausgelegt. CUDA (*Compute Unified Device Architecture*) ist nur für die Verwendung mit bestimmten Nvidia-Grafikkarten gedacht. Dafür bietet es eine umfangreiche Bibliothek für wissenschaftliche Rechnungen, welche für den Einsatz in der Grundlagenforschung sehr nützlich ist.



Abbildung 4.27 Aufbau einer CPU und einer GPU im Vergleich [Nvid07]. Der Arbeitsspeicher (DRAM) ist streng genommen kein Teil der CPU bzw. GPU.

Dies war einer der Hauptgründe, warum die Entscheidung getroffen wurde die Grafikkartengestützte Analyse-Software für COLTRIMS in der CUDA-Umgebung zu programmieren. Des Weiteren gibt es mit dem von Nvidia selbst entwickeltem und veröffentlichtem *NSight™* ein Plug-In für die Entwicklungsumgebungen Eclipse und Microsoft Visual Studio, welches ein komfortables Programmieren mit Funktionen wie einem Debugger für GPU-Code und Syntaxhervorhebung erlaubt. Außerdem wird das Erstellen eines Projektes durch *NSight™* stark vereinfacht. Musste

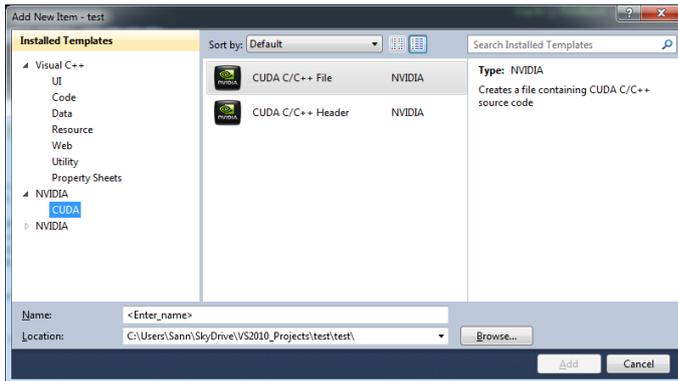


Abbildung 4.28 Durch den Plug-In *NSight™ Visual Studio Edition* wird das Erstellen einer Quelldatei, welche Code, der auf der GPU ausgeführt werden soll, beinhaltet, deutlich vereinfacht. Eine solche CUDA-Datei kann einfach im Add New Item-Menü wie eine gewöhnliche Quelldatei hinzugefügt werden.

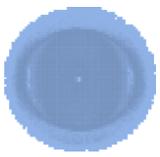
man früher für die Quelldatei, welche die GPU-Funktionen beinhaltet, den CUDA-Compiler NVCC (**N**Vidia **C**UDA **C**ompiler) inklusive diverser Compiler Anweisungen noch manuell in die Kommandozeile eintragen, kann nun über das Add New Item-Menü eine CUDA-Datei hinzugefügt werden, wodurch die notwendigen Compiler-Anweisungen automatisch generiert werden (s. Abbildung 4.28). Für die Programmierung der *Analysis CUDA* genannten Applikation zur Analyse von COLTRIMS-Messdaten wurde die Entwicklungsumgebung *Visual Studio 2010 Ultimate* verwendet. Grundsätzlich ist es für das Arbeiten mit CUDA allerdings nicht zwingend notwendig über eine Version von Eclipse oder Visual Studio und den Nsight Plug-In zu verfügen. Es ist ausreichend, das kostenlose CUDA-Toolkit zu installieren, welches den NVCC beinhaltet, der über die Windows-Eingabeaufforderung oder eine Unix-Shell gestartet werden kann.

```

CUDA Device Query (Runtime API) version (CUDART static linking)
Detected 1 CUDA Capable device(s)
Device 0: "Quadro K5000"
  CUDA Driver Version / Runtime Version      5.5 / 5.0
  CUDA Capability Major/Minor version number: 3.0
  Total amount of global memory:             4096 Mbytes (4294967295 bytes)
  < 8 Multiprocessors x (192) CUDA Cores/MP: 1536 CUDA Cores
  GPU Clock rate:                            700 Mhz (0.71 GHz)
  Memory Clock rate:                         2700 Mhz
  Memory Bus Width:                          256-bit
  L2 Cache Size:                             524288 bytes
  Max Texture Dimension Size (x,y,z)        1D=(65536), 2D=(65536,65536), 3
D=(4096,4096,4096)
  Max Layered Texture Size (dim) x layers   1D=(16384) x 2048, 2D=(16384,16
384) x 2048
  Total amount of constant memory:          65536 bytes
  Total amount of shared memory per block:  49152 bytes
  Total number of registers available per block: 65536
  Warp size:                                 32
  Maximum number of threads per multiprocessor: 2048
  Maximum number of threads per block:      1024
  Maximum sizes of each dimension of a block: 1024 x 1024 x 64
  Maximum sizes of each dimension of a grid: 2147483647 x 65535 x 65535
  Maximum memory pitch:                     2147483647 bytes
  Texture alignment:                        512 bytes
  Concurrent copy and kernel execution:     Yes with 2 copy engine(s)
  Run time limit on kernels:                 No
  Integrated GPU sharing Host Memory:        No
  Support host page-locked memory mapping:  Yes
  Alignment requirement for Surfaces:        Yes
  Device has ECC support:                    Disabled
  CUDA Device Driver Mode (TCC or WDDM):     WDDM (Windows Display Driver Mo
del)
  Device supports Unified Addressing (UVA):  No
  Device PCI Bus ID / PCI location ID:      1 / 0
  Compute Mode:
    < Default (multiple host threads can use ::cudaSetDevice() with device simu
ltaneously) >
deviceQuery, CUDA Driver = CUDART, CUDA Driver Version = 5.5, CUDA Runtime Versi
on = 5.0, NumDevs = 1, Device0 = Quadro K5000

```

Abbildung 4.29 CUDA-relevante Eigenschaften der verwendeten NVIDIA® Quadro K5000 Grafikkarte, welche über 1536 Streamprozessoren verfügt. Dargestellt mit der Applikation *deviceQuery*, die Teil des Nvidia® GPU Computing SDK ist.



4.11.2. CUDA Grundlagen

Um genauer auf die Einzelheiten der Programmierung mit CUDA eingehen zu können, müssen zunächst einige Begriffe eingeführt werden, die im Folgenden häufiger auftauchen werden [Nvid07, Para]:

- **Host:** Als *Host* wird die CPU des Computers mit ihrer zugehörigen Infrastruktur (Arbeitsspeicher etc.) bezeichnet. *Host Code* ist dementsprechend Quelltext aus dem mittels eines normalen C++-Compilers nativer Code für die Ausführung auf der CPU erstellt wird.
- **Device:** Als *Device* wird die Grafikkarte bezeichnet. Mit *Device Code* ist also Code gemeint, der für die Ausführung auf der GPU vorgesehen ist.
- **Kernel:** Ein *Kernel* bezeichnet eine Funktion, die auf der GPU ausgeführt wird.
- **Thread:** Ein *Thread* ist eine Ausführung eines Kernels.
- **Block:** Ein *Block* ist eine Gruppe aus einer bestimmten Anzahl an Threads. Diese Threads sind Ausführungen desselben Kernels mit unterschiedlichen Inputdaten. Der Kernel ist zum Beispiel eine Funktion zur Impulsberechnung und die verschiedenen Input-Daten sind die einzelnen Ereignisse, die während der Messung aufgenommen wurden.
- **Grid:** Ein *Grid* ist die Gesamtheit aller Blocks, welche derselben Kernel-Ausführung zugeordnet sind.
- **Warp:** Ein MP verwaltet Threads immer in Gruppen von 32 Threads, den sogenannten *Warps*.

Die Gliederung der Threads in Blocks und Grids ist das softwareseitige Äquivalent zur Gliederung der Hardware-Komponenten der Grafikkarte, welche weiter oben erläutert wurde. Die Soft- und Hardware sind folgendermaßen miteinander verknüpft [Para]:

Thread → **SP:** Ein einzelner Thread wird jeweils auf einem Streamprozessor ausgeführt.

Block → **MP:** Die Inputdaten für die verschiedenen Threads in einem Block werden zusammen in den Speicher eines Multiprozessors kopiert. Dann werden zunächst alle Threads abgearbeitet und erst anschließend die Outputdaten aller Threads zusammen in den Hauptspeicher der Grafikkarte kopiert. Um eine möglichst optimale Ausnutzung der MPs zu erreichen, sollte die Anzahl der Threads pro Block immer ein ganzzahliges Vielfaches der Warp-Größe sein.

Grid → **GPU:** Bei der Analysis CUDA-Software wird immer nur ein Kernel zur selben Zeit auf der GPU ausgeführt. Grafikkarten auf Basis des Nvidia Fermi-Grafikprozessors sind allerdings auch in der Lage mehrere Kernels gleichzeitig auszuführen [NVID].

Bisher wurde immer von einem Multiprozessor-Cache gesprochen und auch die schematische Darstellung in Abbildung 4.30 zeigt für jeden MP einen Cache-Speicher. In Wirklichkeit sind jedem MP aber mehrere Speicher zugeordnet. Da es für die Laufzeit eines Programms sehr wich-

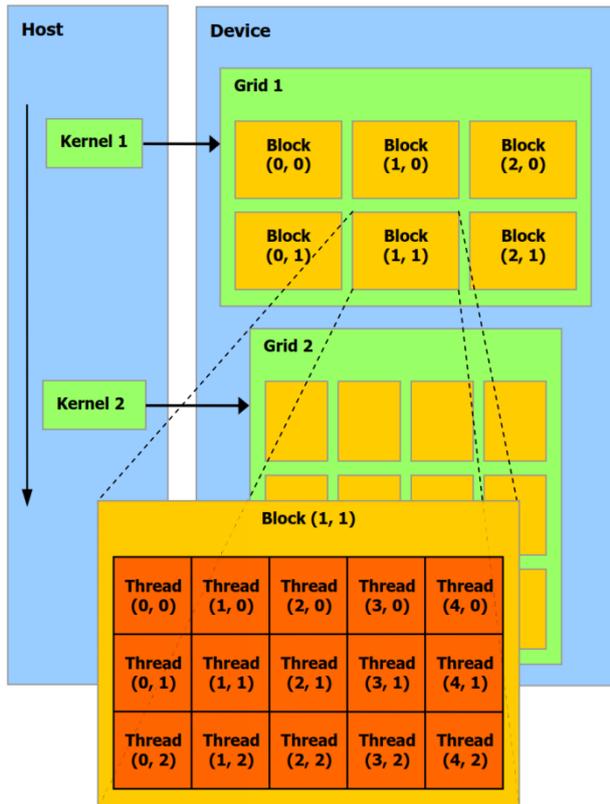


Abbildung 4.30 Schematische Darstellung der Art und Weise wie Kernels auf der GPU ausgeführt werden [Nvid07]. Jedem Kernel, der vom Host auf die Device zur dortigen Ausführung kopiert wird, ist ein Grid zugeordnet, welches wiederum in mehrere Blocks unterteilt ist. Diese Blocks beinhalten die einzelnen Threads. Die Zahlen in Klammern sind die zweidimensionalen Block- und Thread-IDs.

Es ist wichtig zu wissen, dass man diese verschiedenen Speicher, die sich durch ihre Speicherkapazität und ihre Zugriffsgeschwindigkeit unterscheiden, richtig einsetzt, soll hier nochmal genauer auf die Speicherstruktur einer Grafikkarte eingegangen werden.

Grundsätzlich wird zwischen on-chip und off-chip Speicher unterschieden. On-chip Speicher sind kleine Speichereinheiten, die direkt auf einem MP-Chip sitzen. Sie sind für gewöhnlich sehr schnell. Off-chip Speicher bezeichnet globalen Speicher, der von allen Multiprozessoren verwendet werden kann.

Es sei gesagt, dass der Aufbau im Detail für unterschiedliche Grafikkarten abweichend sein kann. Die folgenden Definitionen beziehen sich auf Grafikkarten der Firma Nvidia, die für CUDA-Anwendungen verwendet werden können:

Global Memory: Der Hauptspeicher der Grafikkarte, der einige Gigabyte groß sein kann, aber auch die langsamste Zugriffsgeschwindigkeit hat (~100x langsamer als der Shared Memory [NVID]). Alle Threads haben Lese- und Schreibrechte. Auf den Global Memory kann auch der Host zugreifen, sowohl mit Lese- wie auch mit Schreibrechten.

Register: Jeder MP verfügt über einige tausend 32-bit *Register*. Dabei bekommt jeder Thread seine eigenen Register zugeordnet, auf die andere parallel laufende Threads keinen Zugriff haben [Cupg12].

Local Memory: Ein *Local Memory* ist wie die Register immer einem Thread zugeordnet und andere Threads können nicht auf ihn zugreifen. Er ist allerdings off-chip und hat daher eine ähnlich niedrige Zugriffsgeschwindigkeit wie der Global Memory. Variablen werden unter folgenden Umständen statt in einem Register im Local Memory abgelegt [Cupg12]:

L1- und L2-Cache (nicht in Abbildung 4.31): Grafikkarten der Fermi-Architektur haben zusätzlich noch sogenannte L1- und L2-Caches. L1-Cache und Shared Memory sind technisch gesehen derselbe On-Chip-Speicher. Man kann diesen 64 kb großen Speicher entweder als 48 kb Shared Memory und 16 kb L1-Cache oder als 16 kb Shared Memory und 48 kb L1-Cache konfigurieren. Auf den L1-Cache hat im Gegensatz zum Shared Memory immer nur ein Thread Zugriffsrechte. Der L2-Cache ist ein zusätzlicher Off-Chip-Speicher, der kleiner und schneller als der restliche Off-Chip-Speicher ist. Fermi-Karten verfügen über 768 kb L2-Cache [Nvid09].

4.11.3. CUDA API

Der grundsätzliche Aufbau der CUDA API ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Das Erstellen eines Programms beginnt üblicherweise mit einer CUDA-Quelldatei, welche wie in Abschnitt 4.11.1 erläutert wurde, mit Hilfe des Nsight Plug-Ins in ein Visual Studio-Projekt eingefügt werden kann. In einer CUDA-Datei muss sich nicht zwingend nur Quelltext, welcher in Binärcode zur Ausführung auf der Grafikkarte übersetzt werden soll, befinden. Sie kann auch Code, aus dem normaler CPU-Maschinencode erstellt wird, beinhalten. Die erste Aufgabe des NVCC-Compilers ist es daher, den Quelltext in Host Code und Device Code zu teilen. Der Host Code wird dann in für einen normalen ANSI C- oder C++-Compiler verständlichen Code umgewandelt. Das heißt vor allem, dass die Definitionen der von der API bereitgestellten CUDA-Funktionen eingefügt werden müssen. Auf diese Funktionen, die zum Beispiel das Kopieren von Daten vom Host zur Device und umgekehrt oder das Allokieren von Speicher auf der Device automatisieren, soll später noch genauer eingegangen werden. Grundsätzlich kann man sagen, dass der NVCC Host-Quelltext nach dem C++-Syntax interpretiert und um zusätzliche CUDA-relevante Funktionen erweitert. Arbeitet man mit dem Visual Studio Nsight Plug-In wird aus dem Host Code anschließend mittels des Visual C++-Compilers Binärcode für die CPU erzeugt.

Der Device Code wird von dem NVCC in sogenannten *PTX* Code umgewandelt. PTX steht für **P**arallel **T**hread **e**Xecution und ist eine Assembler-ähnliche Sprache. Device Code wird also nicht direkt in Binärcode für die GPU umgewandelt, sondern zunächst in eine Intermediate Language. Dieser Intermediate Code wird dann zur Laufzeit von einem Compiler, der Teil des Grafikkartentreibers ist, in Binärcode umgewandelt. Dieser *Just-in-time (JIT)-Compilation* genannte Prozess erhöht zwar die Ladezeit beim Starten eines Programms, sorgt aber dafür, dass Anwendungen von Treiberupdates profitieren können ohne neu kompiliert werden zu müssen und es ist möglich Programme auf neuen Grafikkarten, die zum Zeitpunkt der letzten Kompilierung noch nicht einmal auf dem Markt waren, auszuführen, ohne dass dafür Änderungen am Programm notwendig sind [Cupg12].

Host-Quelltext wird ebenfalls nach dem C++-Syntax interpretiert, allerdings mit einigen Einschränkungen. Diese sind abhängig von der verwendeten CUDA Toolkit Version. Die ursprünglich für die Entwicklung dieses Programms verwendete Version 1.1 unterstützt kein C++, weder für Host Code noch für Device Code, sondern nur C. Daher wurde die NVCC-Quelldatei (*.cu) der Analysesoftware in C geschrieben.

Nvidia stellt für die Nutzung von CUDA zwei verschiedene APIs zur Verfügung:

- CUDA Driver
- CUDA Runtime

Die Driver API ist eine Low-Level-API, welche dem Nutzer mehr Kontrollmöglichkeiten bietet, aber auch weniger Komfort. Für die Programmierung der Analysis CUDA-Applikation wurde aus-

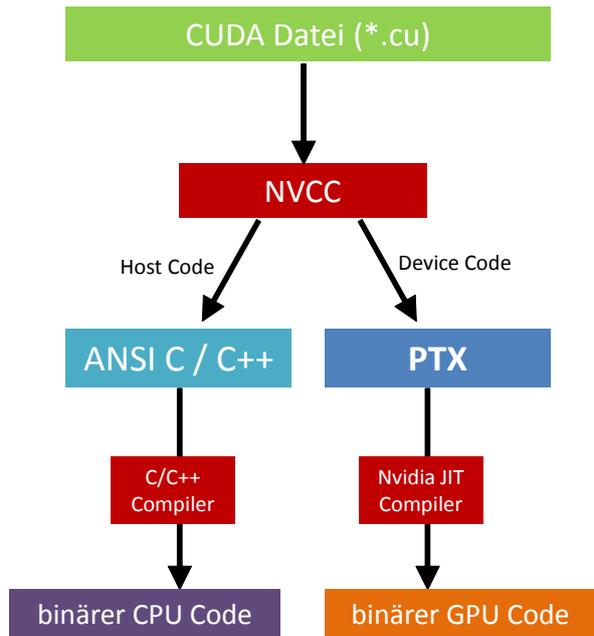
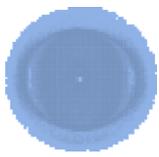


Abbildung 4.32 Schematische Darstellung der CUDA API. Der Quellcode wird zunächst von dem NVCC in Host Code und Device Code unterteilt und anschließend mittels eines C/C++-Compilers bzw. eines speziellen Nvidia Compilers in binären Code für die CPU und GPU umgewandelt.

schließlich die Runtime API verwendet, deshalb soll auf diese hier genauer eingegangen werden. Zusätzlich gibt es noch zwei mathematische Bibliotheken: CUFFT und CUBLAS. Auf diese kann nur aus der Runtime API zugegriffen werden [CUDA]. CUFFT beinhaltet Funktionen zur Berechnung von Fourier-Transformationen und CUBLAS Funktionen für lineare Algebra. Allerdings wurden beide Bibliotheken in Analysis CUDA nicht verwendet.

Die Runtime API wird durch die dynamische Bibliothek *cudaart.dll* bereitgestellt. Die Namen aller Host-Funktionen beginnen mit dem Präfix `cuda`. Folgende Host-Funktionen wurden in Analysis CUDA verwendet [Nvid07]:

- ***cudaMalloc*:**

```
cudaError_t cudaMalloc(void** devPtr, size_t count);
```

Allokiert Speicher auf der Device und übergibt einen Pointer `*devPtr` zu diesem Speicher. Der Speicher wird am Ende der Ausführung eines Kernels nicht automatisch freigegeben.

- ***cudaMemcpy*:**

```
cudaError_t cudaMemcpy(void* dst, const void* src, size_t count, enum cudaMemcpyKind kind);
```

Kopiert Daten zwischen Host und Device. Der Pointer `dst` zeigt zu dem Speicherplatz, dessen Inhalt kopiert werden soll, und der Pointer `src` zu der Position im Speicher an die kopiert werden soll. Mit der Variable `count` gibt man die Anzahl an Bytes an, die kopiert werden sollen. Die Variable `kind` legt die Art des Kopiervorgangs fest. Die möglichen Argumente sind:

- `cudaMemcpyHostToHost`
- `cudaMemcpyHostToDevice`
- `cudaMemcpyDeviceToHost`
- `cudaMemcpyDeviceToDevice`

- **cudaMemcpyToSymbol:**

```
cudaError_t cudaMemcpyToSymbol(const T& symbol, const void* src, size_t
count, size_t offset = 0, enum cudaMemcpyKind kind = cudaMemcpy-
HostToDevice);
```

Kopiert Daten von dem Speicherbereich auf dem Host, zu welchem `src` zeigt, in einen Speicherbereich auf der Device, der eine bestimmte Anzahl an Bytes nach dem Anfang des Speicherbereichs des Objekts `symbol` beginnt. Die Anzahl an Bytes wird durch die Variable `offset` festgelegt. Ist `offset` null werden die Daten einfach an den Speicherplatz von `symbol` kopiert. Die beiden möglichen Kopiervorgänge sind `cudaMemcpyHostToDevice` und `cudaMemcpyDeviceToDevice`, wobei erstere die standartmäßige Richtung ist.

- **cudaFree:**

```
cudaError_t cudaFree(void* devPtr);
```

Gibt den Speicherbereich frei, auf den `*devPtr` zeigt.

Der typische Aufbau eines CUDA-Programms sieht wie folgt aus:

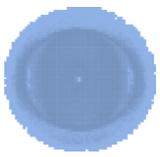
- Die Daten, zum Beispiel die Auftrefforte der Teilchen auf dem Detektor und die Flugzeiten der Teilchen bei einem COLTRIMS-Experiment, werden in Arrays gespeichert.
- Diese Arrays werden vom Host auf die Device kopiert.
- Auf der Device werden die Rechenoperationen des Kernels, zum Beispiel die Berechnungen von Teilchenimpulsen und –energien, durchgeführt.
- Die Datenarrays mit den Ergebnissen werden von der Device zum Host kopiert.

Im Folgenden ist ein einfaches Beispiel für eine CUDA-Funktion mit einem solchen Aufbau zu sehen:

```
__global__ void example_kernel(float *a, int N)
{
    int idx = blockIdx.x * blockDim.x + threadIdx.x;
    if (idx < N) a[idx]++; //Addiert 1 zu jedem Element des Arrays
}

void cuda_function()
{
    //Pointer auf Host und Device Arrays
    float *a_h, *a_d;

    //Allokieren von Speicher auf Host und Device
    const int N = 10;
    size_t size = N * sizeof(float);
    a_h = (float *)malloc(size);
    cudaMalloc((void **) &a_d, size);
```



```
//Initialisierung des Host Arrays und Kopieren der Daten vom Host zur De-
vice
for (int i=0; i<N; i++) a_h[i] = (float)i;
cudaMemcpy(a_d, a_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);

//Hier wird die Größe und Anzahl der Blocks festgelegt
int block_size = 256;
int n_blocks = N/block_size + (N%block_size == 0 ? 0:1);

// Kernel Ausführung
example_kernel <<< n_blocks, block_size >>> (a_d, N);

//Zurückkopieren des Arrays zum Host
cudaMemcpy(a_h, a_d, sizeof(float)*N, cudaMemcpyDeviceToHost);

// Speicher wieder freigeben
free(a_h); cudaFree(a_d);
}
```

Wie man an dem Beispielcode sieht, muss dem Kernel die Anzahl an Blocks und die Größe der Blocks mittels des <<<...>>> Syntax übergeben werden.

Kernels werden mit dem Qualifier `__global__` deklariert. Dieser sagt aus, dass die Funktion auf der Device ausgeführt wird und nur vom Host aus aufgerufen werden kann.¹¹ Der Kernel in unserem Beispiel addiert zu jedem Element des Arrays `a_d` eine 1.

In dem Beispiel werden drei Built-In-Variablen¹² genutzt. Dies sind die gleichen Built-In-Variablen, die auch in Analysis CUDA verwendet werden:

- ***blockIdx*** beinhaltet die ID-Nummer des Blocks innerhalb des Grids.
- ***blockDim*** beinhaltet die Dimension des Blocks. Blocks können theoretisch mehrere Dimensionen besitzen, in Analysis CUDA sind sie aber immer eindimensional.
- ***threadIdx*** beinhaltet die ID-Nummer des Threads innerhalb eines Blocks.

Für Informationen über weitere Built-In-Variablen sei auf Referenz [Cupg12] verwiesen.

Da in Analysis CUDA die Blocks und Grids nur eine Dimension haben, hat jedes Grid und jeder Block nur eine ID-Nummer. Diese kann man einfach mit `blockIdx.x` und `threadIdx.x` übergeben. Mehrdimensionale Grids und Blocks haben mehrere ID-Nummern (`...Idx.x`, `...Idx.y`, `...Idx.z`). Mittels dieser Built-In-Variablen kann nun wie im Beispiel gezeigt eine spezifische ID-Nummer `idx` für jeden einzelnen Thread erzeugt werden. In dem Beispiel-Kernel hat man einen lokal definierten Pointer `a`, der zu dem Datenarray auf der Device zeigt. Mit dem Ausdruck `a[idx]` kann jetzt innerhalb des Kernels auf den Array zugegriffen werden. Jeder Thread rechnet dabei mit einem anderen Element des Arrays.

4.11.4. Analysis CUDA

Der Aufbau des Analyseprogramms ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Analysis CUDA ist nicht in der Lage mit Rohdaten aus einem COLTRIMS-Experiment umzugehen. Es braucht als Input eine

¹¹ Eine Liste aller CUDA Function Type Qualifier findet sich in Referenz [Cupg12].

¹² Variablen, welche in CUDA-Kerneln automatisch zur Verfügung stehen, ohne dass man sie selber erzeugen muss.

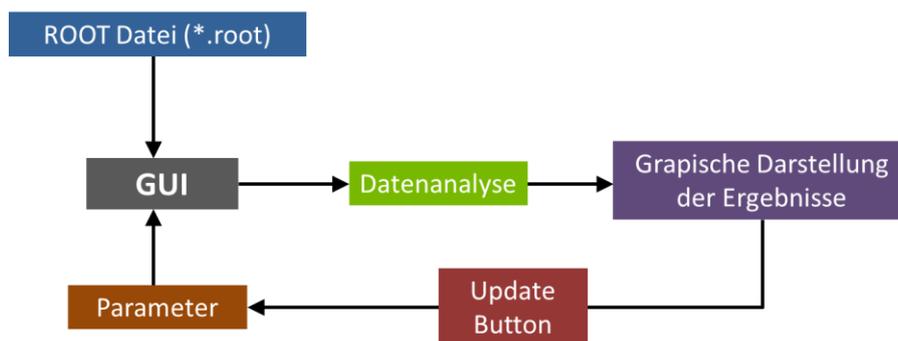


Abbildung 4.33 Schematische Darstellung des Aufbaus der Software Analysis CUDA.

Datei in der Detektorauffreife und Teilchenflugzeiten gespeichert sind. Da für das Einlesen der Daten Klassen des ROOT-Softwarepaketes [ROOT] verwendet werden, müssen die Inputdaten im Dateiformat *.root* vorliegen und sie müssen in einer bestimmten Struktur gespeichert sein. Wie diese Struktur aussieht, ist dem Quelltext in Anhang F zu entnehmen.

Zur einfacheren Benutzung verfügt Analysis CUDA über eine graphische Benutzeroberfläche (GUI), die zum Laden der ROOT-Dateien und zur Eingabe der Spektrometer-Parameter dient. Diese GUI ist sozusagen das Hauptprogramm, die CUDA-Kernels befinden sich in einer externen DLL, mit dem Namen *RootDLL.dll*, die auch für die grafische Darstellung der berechneten Energien, Impulse und Winkel in eindimensionalen und zweidimensionalen Histogrammen zuständig ist. Dafür werden ebenfalls ROOT-Klassen verwendet. Die DLL greift also auf *cuda.dll* und verschiedene ROOT-Bibliotheken zu.

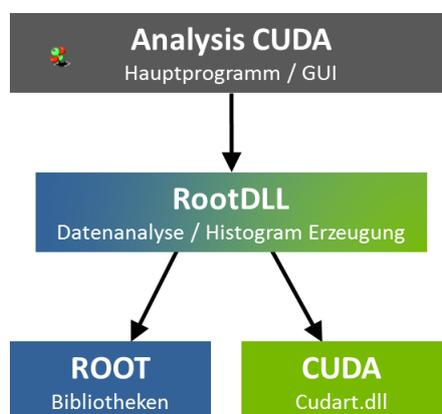


Abbildung 4.34 Schematische Darstellung der Zugriffe auf Bibliotheken in Analysis CUDA.

Wie aus Abbildung 4.35 zu erkennen ist, hat die GUI zwei Registrierkarten für Ionen und Elektronen. Abhängig davon, welche der Registrierkarten aktiv ist, wird entweder ein Datenanalyse-Kernel für die Ionen oder die Elektronen ausgeführt. Anschließend öffnet sich ein Fenster mit Ionen- oder Elektronenspektren (s. Abbildung 4.36). Zusätzlich gibt es auch den sogenannten *Ions+Electrons*-Modus, in dem beide Kernels ausgeführt werden und Spektren für Ionen und Elektronen (z. B. KER gegen Elektronenenergie) angezeigt werden. Man kann mit Analysis CUDA auch Doppelionisationsprozesse analysieren, in denen man zwei ionische Fragmente erhält. Dazu muss der Parameter *mass 2nd ion* auf einen Wert ungleich null gesetzt werden.

Im unteren Bereich der GUI befinden sich vier Schaltflächen. Mit den ersten drei kann eine ROOT-Datei geladen, die eingegebenen Parameter in eine Textdatei gespeichert oder eine solche Parameter-Datei geladen werden. Die vierte Schaltfläche ist ein Update-Button, mit dem

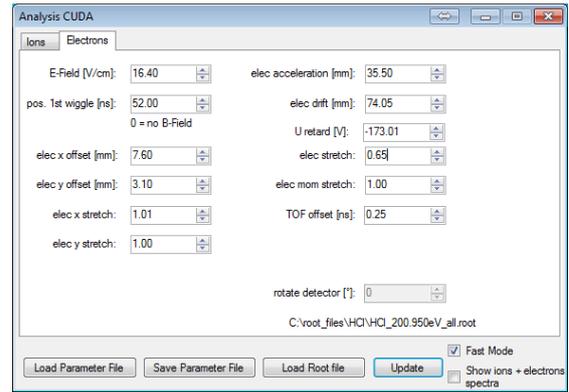
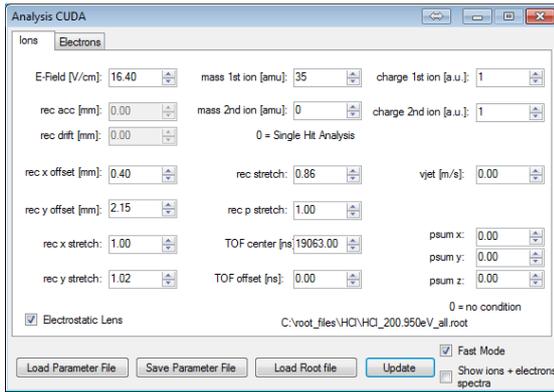
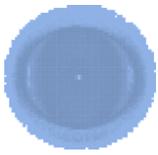


Abbildung 4.35 Graphisches Interface der Software Analysis CUDA. Links: Eingabe der Parameter für die Ionenanalyse, rechts: Eingabe der Parameter für die Elektronenanalyse.

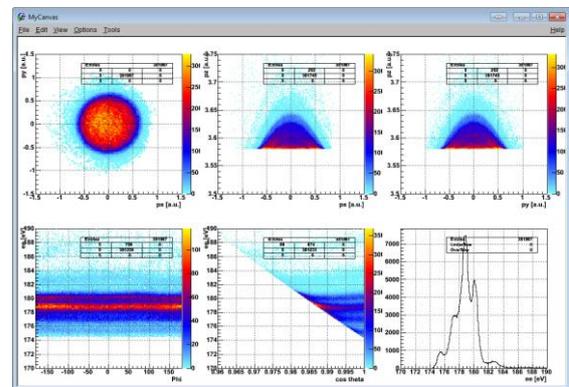
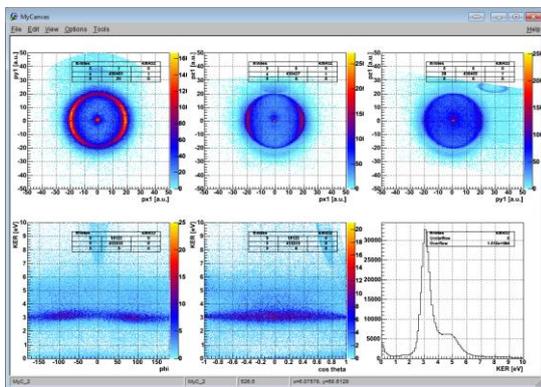


Abbildung 4.36 Diese Spektren werden angezeigt, nachdem die Daten in Analysis CUDA erfolgreich analysiert wurden. Es handelt sich hierbei um Spektren der Impulskomponenten, des Winkels φ , des Kosinus des Winkels θ und ein eindimensionales Energiespektrum.¹³ Links: Spektren für das detektierte Elektron, rechts: Spektren für das in dem HCl-Experiment erzeugte Cl^+ -Ion.

die Datenanalyse erneut durchgeführt werden kann, ohne dass erneut eine ROOT-Datei geladen wird, für den Fall, dass sich Parameter geändert haben.

Im Folgenden wird auf den Aufbau von RootDLL.dll eingegangen. Das Einlesen von Daten und das Erzeugen von Histogrammen mittels ROOT-Klassen soll hier nicht weiter erläutert werden. Es wird sich stattdessen auf den eigentlichen CUDA-Teil der Applikation beschränkt. Für Informationen über ROOT sei der *ROOT User's Guide* empfohlen, welcher auf root.cern.ch gefunden werden kann [Root13].

Der Vorgang soll am Beispiel der Ionenanalyse für Einfachionisationen erklärt werden. Für die Elektronen und Ionen aus anderen Aufbrüchen ist der Aufbau äquivalent.

Wenn man in der GUI eine ROOT-Datei auswählt, wird eine Funktion `readROOTfile` ausgeführt, deren Definition sich in `RootDLL.dll` befindet. Dieser Funktion werden die Analyseparameter und der vollständige Pfad der ROOT-Datei übergeben:

```
readROOTfile(EField, mass1, mass2, charge1, charge2, vjet, recxoff, recyoff,
recxstretch, recystretch, recstretch, recpstretch, rec_acc,
rec_drift, rec_tsum, TOF_off_rec, psumx, psumy, psumz, lens,
rootfile);
```

¹³ Definitionen der Winkel φ und θ finden sich in Abschnitt 4.8.

Die Funktion füllt die Orte und Flugzeiten in einen Array der Struktur `Eventstruct`. Für die Ionenorte und –flugzeiten sieht das beispielsweise folgendermaßen aus:

```
Events[i].rx[0]
Events[i].ry[0]
Events[i].rtof[0]
```

Die vollständige Definition von `Eventstruct` findet sich in Anhang H.

Anschließend wird durch Aufrufen der Funktion `AllocMemory` Speicher auf dem Host und der Device allokiert:

```
void AllocMemory(int NumEvents){
    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

    r1x_h = (float *) malloc(size);
    ...

    pr_x1_h = (float *) malloc(size);
    ...

    cudaMalloc((void **) &r1x_d, size);
    ...

    cudaMalloc((void **) &pr_x1_d, size);
    ...
}
```

Der Zusatz `_h` kennzeichnet Pointer zu *floating point* Arrays auf dem Host und der Zusatz `_d` dementsprechend Pointer zu solchen Arrays auf der Device.

Die Daten werden dann mittels der Funktion `FillMemory` auf die Device kopiert. Dazu übergibt man die Einträge der `Eventstruct` erst den Host-Pointern und dann werden sie mit der Funktion `cudaMemcpy` auf die Device kopiert:

```
void FillMemory(struct Eventstruct *Events, int NumEvents){
    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

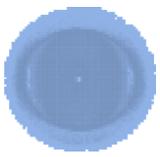
    for (int i=0;i<NumEvents;i++)
    {
        r1x_h[i] = (float) Events[i].rx[0];
        ...
    }

    cudaMemcpy(r1x_d, r1x_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
    ...
}
```

Die Funktionen `AllocMemory` und `FillMemory` müssen nur beim Laden einer neuen ROOT Datei ausgeführt werden, da der Speicher, der mit `cudaMalloc` allokiert wird, nicht am Ende des Aufrufs eines Kernels freigegeben wird. Das zeitaufwendige Kopieren der Daten von Host zu Device muss also nur einmal durchgeführt werden.

Wenn man den Update-Button drückt, wird nur die Funktion `analysis_onehit`, anstatt der Funktion `readROOTfile`, aufgerufen. Die Funktion `analysis_onehit` wird auch in `readROOTfile` ausgeführt, nachdem der Speicher allokiert ist und die Daten kopiert wurden.

In `analysis_onehit` werden zunächst die Parameter in einen Array `parameter[]` gefüllt:



```
RDLL_API int analysis_onehit(double EField, double mass1, ...) {  
    parameter[1] = EField;  
    ...  
}
```

Bei der Ausführung von `exeCUDA_onehit` werden sie in eine Struktur vom Typ `__detprop`, zu welcher der Pointer `det_h` zeigt, gefüllt und dann mittels `cudaMemcpyToSymbol` in `det_d` kopiert. `__detprop` ist einfach eine Struktur, welche alle Parameter beinhaltet:

```
typedef struct {  
    float EField;  
    ...  
} __detprop;
```

`det_d` wird als statische Struktur im Constant Memory gespeichert. Da alle Threads die gleichen Parameter verwenden, ist das eine sehr schnelle und effektive Speichernutzung.

```
static __constant__ __detprop det_d;
```

Die Definition von `exeCUDA_onehit` sieht folgendermaßen aus:

```
void exeCUDA_onehit(struct Eventstruct *Events, int NumEvents, double pa-  
parameter[], bool lens) {  
    __detprop *det_h = new __detprop;  
    det_h->EField = (float)parameter[1];  
    ...  
    cudaMemcpyToSymbol(det_d, det_h, sizeof(__detprop));  
    int block_size = 256;  
    int n_blocks = NumEvents/block_size + (NumEvents%block_size == 0 ?  
0:1);  
    calc_mom_onehit <<< n_blocks, block_size >>> (rlx_d, ..., NumEvents);  
    cudaMemcpy(pr_x1_h, pr_x1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);  
    ...  
}
```

Nachdem die Parameter auf die Grafikkarte kopiert wurden, wird der Datenanalyse-Kernel `calc_mom_onehit` ausgeführt und die Ergebnisse werden auf den Host kopiert. Anschließend werden sie in die globale `Eventstruct` übertragen, so dass andere Teile des Programms, die für die Erstellung der Histogramme verantwortlich sind, auf sie zugreifen können. Damit ist die Ausführung von `exeCUDA_onehit` abgeschlossen.

```
for (int i=0; i<NumEvents; i++)  
{  
    Events[i].pr_x[0] = pr_x1_h[i];  
    ...  
}
```

Der Syntax der Kernel für Ionen- und Elektronenanalyse entspricht dem in dem Beispiel-Kernel *example_kernel*. Der Quelltext der Kernel findet sich in Anhang G.

Wie bereits in Abschnitt 4.7 beschrieben, wurden die Ionenimpulse einfach mit einer linearen Näherung berechnet, während für die Elektronenimpulse eine deutlich aufwendigere iterative Methode verwendet wurde. Dieser Unterschied macht sich auch bei den Laufzeiten der beiden Kernel deutlich bemerkbar. In Tabelle 4.4 sind die Rechenzeiten für die Ausführung der Kernel auf der GPU und der CPU (wobei es dann strenggenommen nach CUDA-Terminologie kein Kernel mehr ist) und zusätzlich die Zeitdauer für die Kopiervorgänge zwischen Host und Device gezeigt. Hiermit soll eine Idee vermittelt werden, wie viel Zeit mit Hilfe der grafikkartengestützten Datenanalyse gespart werden kann. Natürlich können die gezeigten Werte für CPU- und GPU-Operationen nicht genau verglichen werden, da hier um Vergleichswerte zu erhalten, einfach die CUDA-Kernel mit leichten Modifikationen auf der CPU ausgeführt wurden. Ein nicht auf Berechnungen auf der Grafikkarte ausgelegtes Programm wäre natürlich von Grunde auf anders aufgebaut. Des Weiteren soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass der Teil von Analysis CUDA, welcher am meisten Zeit beansprucht, das Erzeugen und Füllen der Histogramme ist. Dies wird momentan noch komplett auf der CPU ausgeführt. Ein wichtiger Schritt zur weiteren Optimierung der Rechenzeit wäre es daher, auch diesen Teil der Applikation von der GPU durchführen zu lassen.

Rechenoperation	Rechenzeit Ionen [ms]	Rechenzeit Elektronen [ms]
Parameter von Host auf Device kopieren	<15,6	<15,6
Kernel Ausführung auf GPU ¹⁴	1	24
Kernel Ausführung auf CPU ¹⁵	109,2 ± 15,6	2405 ± 36
Ergebnisse von Device auf Host kopieren	<15,6	31,2 ± 15,6

Tabelle 4.4 Die mittels des ROOT-Objektyps TStopwatch [ROOT] gemessenen Zeitdauern für die Berechnung der Teilchenimpulse auf der GPU und CPU und der für die Operationen auf der GPU benötigten Kopiervorgänge. Die für diese Messungen verwendete ROOT-Datei ist dieselbe, welche auch für die Erzeugung der Spektren in Abbildung 4.36 verwendet wurde und beinhaltet 430432 Einzelereignisse. Der angeführte Fehler für Host-Prozesse und Kopiervorgänge ist, wenn nicht anders angegeben, die Zeitauflösung von TStopwatch. Diese entspricht der Update-Periode des Windows Task Schedulers [MSDN], welche für das verwendete System 15,6 ms betrug. Genaueres zur Messung der Rechenzeiten findet sich in Anhang I.

¹⁴ Die Rechenzeit der CUDA-Kernels wurde mit der Nvidia® NSight™ Performance Analyse ermittelt [NVIDIA], da die Auflösung von TStopwatch hierfür nicht ausreichend ist. Dieses Tool gibt keinen Wert für die Genauigkeit der Messung aus.

¹⁵ Während der für den Ionenkernel angegebene Fehler die Auflösung von TStopwatch ist, wird für die Ausführung des Elektronenkernelns auf der CPU die Standardabweichung einer Messreihe mit 30 Messungen angegeben.

„That elephant ate my entire platoon.“

Principal Skinner, *The Simpsons*

5. Ergebnisse

5.1. H₂O

Wie in Abschnitt 2.8 beschrieben, können angeregte Atome oder Moleküle ihre Anregungsenergie durch ein Auger-Elektron abgeben, wenn diese Anregungsenergie höher ist als die Ionisationsenergie. Für den Fall, dass das Molekül bereits positiv geladen ist, kann der Auger-Zerfall aufgrund der stärkeren Coulomb-Anziehung unter Umständen energetisch nicht möglich sein.

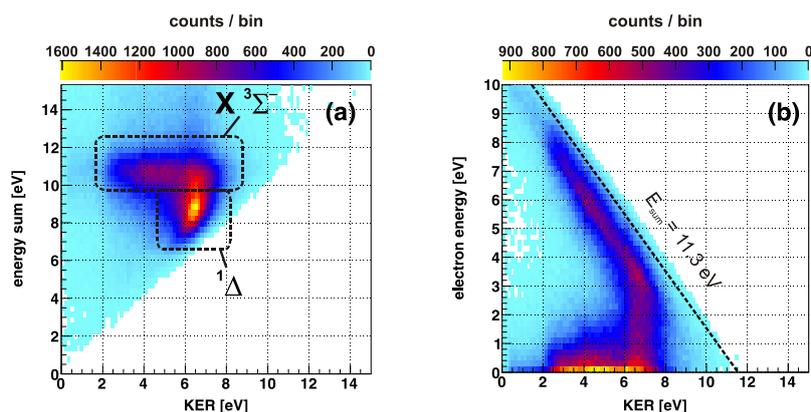
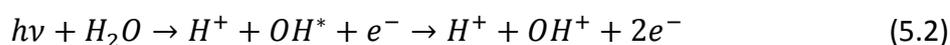
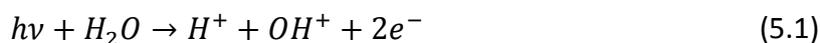


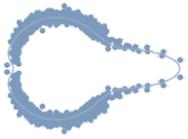
Abbildung 5.1 (a) Der Kinetic Energy Release aufgetragen gegen die Summe der Energien aller Reaktionsprodukte. Die beiden Endzustände des OH⁺-Ions sind gekennzeichnet. (b) Der Kinetic Energy Release aufgetragen gegen die Energie eines der beiden Elektronen. Die gestrichelte Linie markiert den maximal möglichen Wert für die Summe aus KER und Energie des Elektrons.

Wenn dieser geladene Zustand aber nicht bindend ist und das Molekül in einen geladenen und einen angeregten neutralen Teil dissoziiert, wird der Auger-Zerfall eventuell wieder möglich, nachdem sich das positive Ion weit genug entfernt hat. Solche zeitverzögerte Autoionisationsprozesse wurden bereits in früheren Experimenten an Wassermolekülen [WDHB88] und anderen kleinen Molekülen [CGKW86, HADM94, SGSS08] beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Prozess ebenfalls an Wassermolekülen untersucht und durch Anwendung der COLTRIMS-Technik konnte zusätzlich zu der kinetischen Energie der Reaktionsprodukte auch die Winkelverteilung des Auger-Elektrons relativ zu der Aufbruchsachse des Wassermoleküls gemessen werden. Dazu wurden die Wassermoleküle mittels Synchrotronstrahlung ($h\nu = 43$ eV) ionisiert und in einen Zustand angeregt, der in ein angeregtes OH-Molekül und ein Proton dissoziiert. Das OH-Molekül regt sich dann durch Emission eines Auger-Elektrons ab. Am Ende erhält man also als ionische Endprodukte ein Proton und ein OH⁺-Molekül, welche, genau wie die beiden Elektronen, detektiert werden konnten.

Neben dem hier untersuchten Zwei-Stufen-Prozess (Formel 5.2) ist auch ein direkter Doppelioionisationsprozess via TS1 (Formel 5.1) möglich:





Durch die koinzidente Messung der Energien und Impulse aller Teilchen können die beiden Prozesse separiert werden. Für die Anregungsenergie des OH^+ -Ions gilt:

$$E_{\text{OH}^+} = h\nu - E_b - IP_H - IP_{\text{OH}} - \text{KER} - E_1 - E_2 \quad (5.3)$$

$E_b = 5,1$ eV ist die Energie, welche benötigt wird um H_2O in ein OH-Molekül und ein H-Atom zu teilen, $IP_H = 13,6$ eV und $IP_{\text{OH}} = 13,0$ eV sind die Ionisationsenergien von H und OH im Grundzustand, der KER ist bekanntlich als die kinetische Energie der ionischen Fragmente definiert und E_1 und E_2 sind die Werte für die kinetische Energie der beiden Elektronen. Aus Abbildung 5.1 (a) ist zu erkennen, dass das OH^+ -Ion im Grundzustand $X^3\Sigma^-$ und dem ersten angeregten Zustand $^1\Delta$ vorliegt. Da der Auger-Prozess hauptsächlich den Grundzustand populierte [Sann09], sollen im Weiteren nur noch Messereignisse betrachtet werden, die in diesen Zustand dissoziieren. In Abbildung 5.1 (b) wurde der KER gegen die Energie eines der beiden Elektronen aufgetragen. Oberhalb der gestrichelten Linie können aus Gründen der Energieerhaltung ($h\nu - E_b - IP_H - IP_{\text{OH}} = 11,3$ eV) keine echten Ereignisse liegen.

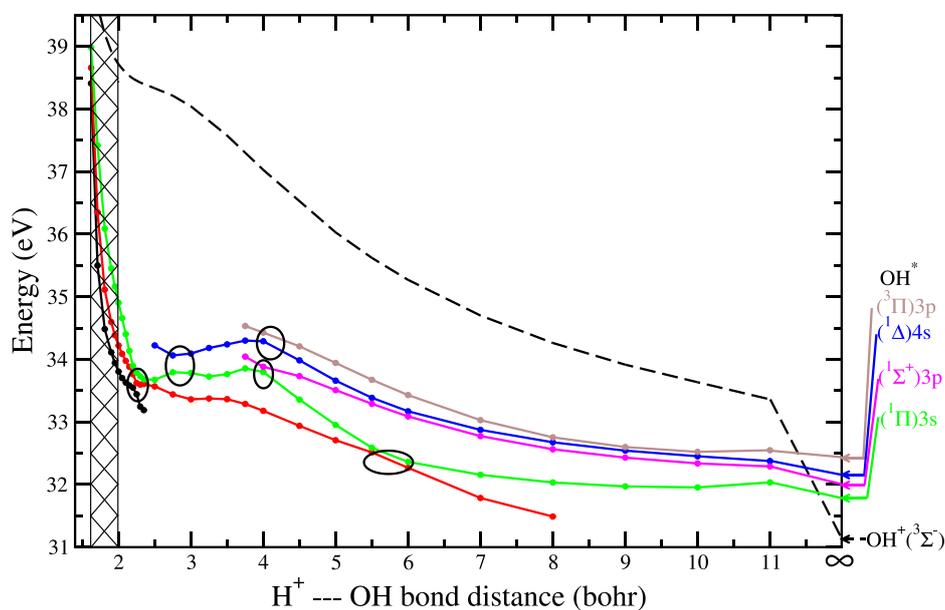


Abbildung 5.2 Potentialkurven für verschiedene Zustände des H_2O^+ -Ions [SJHK12]. Die angegebenen Zustände sind die Zustände des OH-Moleküls im dissoziativen Limit. Der gestrichelte Bereich stellt den Franck-Condon-Bereich dar.

Bei einem KER von etwa 7 eV ist eine kontinuierliche Verteilung mit einer Elektronenenergie von 0 bis 3 eV zu erkennen. Diese kennzeichnet Ereignisse, bei welchen die zur Verfügung stehende Energie kontinuierlich auf zwei Elektronen verteilt wird, was typisch für direkte Doppelionisation ist [BrSc00]. Ergebnisse für diesen direkten Prozess finden sich in Referenz [Sann09]. Im Bereich von ungefähr 1 bis 6 eV KER werden ein sehr niederenergetisches Elektron und ein Elektron, dessen Energie etwa $10,5 \text{ eV} - \text{KER}$ beträgt, beobachtet. Durch Variation der Photonenenergie konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Energie des schnellen Elektrons und der Photonenenergie festgestellt werden, während die Energie des langsamen Elektrons von der Veränderung der Photonenenergie unbeeinflusst bleibt.¹⁶ Daraus kann geschlossen werden, dass das schnelle Elektron ein Photoelektron ist, dessen Energie direkt mit der Pho-

¹⁶ Die Spektren für die Messung bei einer anderen Photonenenergie finden sich ebenfalls in Referenz [Sann09].

tonenenergie korreliert ist ($E_{\nu} = h\nu - E_b$), und das langsame Elektron ein Auger-Elektron, dessen Energie nicht von der Photonenenergie abhängt.

Die starke Abhängigkeit des Photoelektrons vom KER spricht dafür, dass die Photoionisation in einem Bereich stattfindet, in welchem die Potentialkurve des resultierenden H_2O^{+*} -Zustandes stark repulsiv ist. In Abbildung 5.2 sind Potentialkurven für solche Zustände gezeigt [SJHK12], die mittels CI-Rechnungen erstellt wurden (s. Abschnitt 2.1). Die Zustände entsprechen im Prinzip solchen, bei denen ein 2s-Elektron des Sauerstoffs entfernt wurde. Innerhalb des Franck-Condon-Bereichs sind diese Kurven etwa 34-39 eV oberhalb des Grundzustandes des neutralen Moleküls zu finden, was gut mit den beobachteten Energien der Photoelektronen übereinstimmt. Aus der Abbildung ist ebenfalls zu erkennen, dass der doppelt ionisierte Endzustand erst bei großen internuklearen Abständen energetisch niedriger liegt als die einfach ionisierten angeregten Zustände. Der Auger-Zerfall wird also tatsächlich erst möglich, wenn sich das Proton weit genug von dem OH-Molekül entfernt hat.

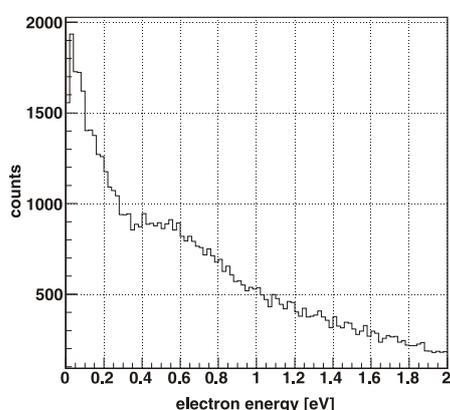


Abbildung 5.3 Niederenergetischer Teil der Energieverteilung der Elektronen mit einer Bedingung auf Ereignisse, bei welchen der KER zwischen 2 und 5 eV liegt.

In Abbildung 5.3 ist die Energieverteilung der Elektronen gezeigt. Es sind nur Ereignisse aufgenommen, für welche der KER zwischen 2 und 5 eV liegt, um sicher zu gehen, dass nur solche Prozesse betrachtet werden, bei denen das zweite Elektron via des Auger-Zerfalls emittiert wird. In dieser Verteilung ist ein exponentieller Abfall von null zu erkennen, dem ein zusätzliches Maximum bei 0,5 eV überlagert ist.

Das wichtigste Ergebnis dieser Messung stellt die Winkelverteilung des Auger-Elektrons relativ zu der OH-H-Aufbruchachse dar. Sie verfügt über ein starkes Maximum in Richtung des wegfliegenden Protons. Der Rest des Spektrums ist isotrop.

Es ist möglich diese Struktur mit der Simulation einer klassischen Streuung des Elektrons an dem Proton nahezu perfekt zu reproduzieren (s. Abbildung 5.4). Die innere Struktur des OH-Moleküls wird dabei vollständig vernachlässigt. Das OH^+ -Ion und das Proton werden in der Simulation einfach als zwei Punktladungen beschrieben. Die Elektronen starten von der Oberfläche einer Kugel, deren Radius 1 a.u. beträgt und deren Mittelpunkt in einer der beiden Punktladungen liegt, gleichmäßig in alle Richtungen. Die kinetische Energie der Elektronen wird so gewählt, dass die resultierenden Energien nach der Streuung den gemessenen Elektronenenergien entsprechen. Der Abstand R zwischen den beiden Punktladungen, welcher dem internuklearen Abstand zum Zeitpunkt des Auger-Zerfalls entspricht, wurde als Fit-Parameter verwendet. So konnte ein mittlerer internuklearer Abstand von 800 a.u. ermittelt werden. Dieser ist damit 2 Größenordnungen größer als die räumliche Ausdehnung des OH-Moleküls. Das zeigt, dass die Vernachlässigung dieser Ausdehnung eine sehr gute Näherung ist. In Abbildung 5.5 (a) sind die simulierten Elektronentrajektorien für $R=800$ a.u. dargestellt. Der Streuprozess bei derart großen Abständen ist fast identisch zu Rutherford-Streuung. Die Ladung am Ausgangspunkt hat so

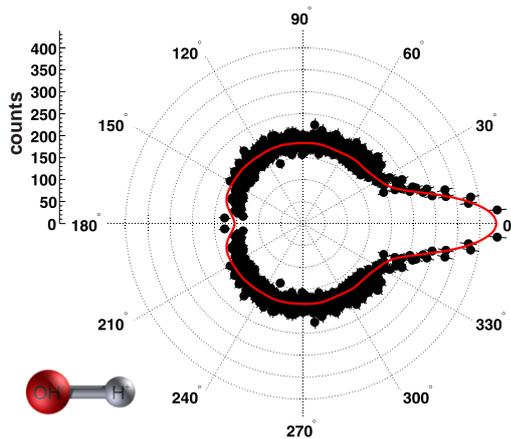
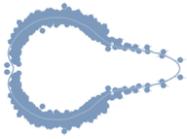


Abbildung 5.4 Winkelverteilung des Auger-Elektrons relativ zu der Aufbruchsachse des Wassermoleküls (Schwarze Punkte: Experiment, rote Linie: Simulation für einen internuklearen Abstand zwischen Proton und OH-Molekül von 800 a.u.).

gut wie keinen Einfluss auf die Flugbahnen. Die zweite Ladung ist nicht als Linse, welche die Trajektorien in eine Richtung fokussiert, zu verstehen. Stattdessen ist es so, dass Elektronen, welche anfänglich in Richtung des Protons fliegen in eine andere Richtung abgelenkt werden, während Elektronen, die von einem Großkreis der Kugel, dessen Ebene senkrecht zur H-OH-Achse liegt, starten, in Richtung des Protons gestreut werden. Da die Anzahl von emittierten Elektronen für jedes Raumwinkelelement $d\Omega = 4\pi \sin\theta d\theta d\phi$ gleich groß ist und der Raumwinkel für Elektronen, welche von dem Großkreis starten, größer ist, resultiert hieraus eine erhöhte Elektronen-Flussdichte in Richtung des Protons. Das Ausmaß dieser Anisotropie ist dabei stark von dem internuklearen Abstand abhängig, wie in Abbildung 5.5 (d) anhand von Simulationen für zwei verschiedene Abstände demonstriert wird. Aus Abbildung 5.5 (c) ist ersichtlich, dass die Anisotropie, wie für Rutherford-Streuung zu erwarten, mit zunehmender Energie der Auger-Elektronen kleiner wird.

Da der Abstand, bei welchem der Zerfall stattfindet, und durch die Messung des KERs auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Proton von dem Molekül fortbewegt, bekannt sind, kann die Zeit, die von der Absorption des Photons bis zu dem Auger-Zerfall vergeht, berechnet werden. Für einen KER von 3 eV erhält man eine Lebenszeit des angeregten Zustandes des OH-Moleküls von etwa 2 ps.

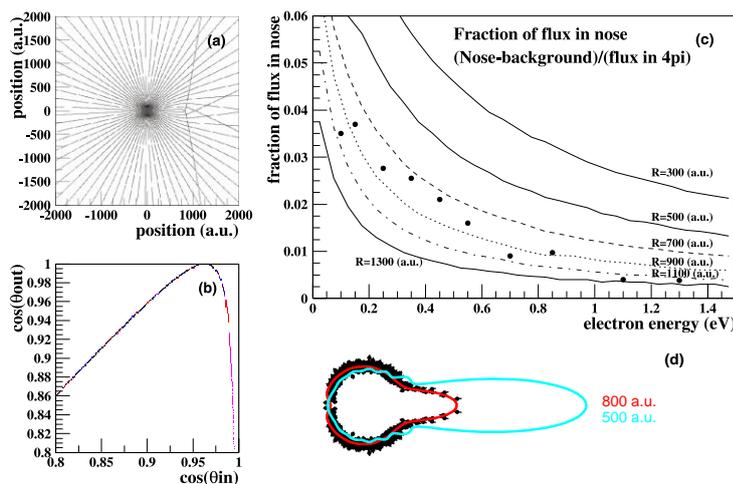


Abbildung 5.5 (a) Die simulierten Trajektorien des Auger-Elektrons für einen internuklearen Abstand von 800 a.u. Die Elektronen starten gleichmäßig verteilt von einer Kugeloberfläche um die Punktladung am Koordinatenursprung. Das Proton wird ebenfalls durch eine Punktladung rechts vom Ursprung repräsentiert. (b) Der Cosinus des ursprünglichen Emissionswinkel θ_{in} aufgetragen gegen den Cosinus des aus der Streuung resultierenden Winkel θ_{out} . (c) Verhältnis des Elektronenflusses in der „Nase“ (abzüglich des Untergrunds) und des gesamten Elektronenflusses. Aufgetragen sind die experimentellen Daten (Punkte) und Simulationen für verschiedene internukleare Abstände (Linien). (d) Die gemessene und die simulierte Winkelverteilung aus Abbildung 5.4 mit einer zusätzlichen Simulation für 500 a.u.

5.2. HCl

Bei der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messung an Wassermolekülen findet der Auger-Zerfall immer bei sehr großen internuklearen Abständen statt, bei welchen das Wassermolekül bereits vollständig in ein einzelnes Proton und ein OH-Molekül fragmentiert ist. Über die dynamischen Prozesse während der Dissoziation selbst kann daher anhand dieser Messung keine Aussage gemacht werden. Dies wird möglich, wenn das Molekül zu Zeitpunkten ionisiert wird, zu welchen die Fragmente noch nicht vollständig separiert sind. In vorhergegangenen Arbeiten wurde dies mittels Pump-Probe-Messungen realisiert. Dabei wird das Molekül zunächst durch den Pump-Lichtpuls in einen antibindenden Zustand angeregt und nach einem definierten Zeitabstand durch den Probe-Puls ionisiert. Durch die Messung der Energie der emittierten Photoelektronen bei verschiedenen Zeitdifferenzen zwischen Pump- und Probe-Puls ist es möglich den Übergang von dem Energiespektrum des Moleküls mit breiten Strukturen zu dem Energiespektrum des Atoms mit scharfen Maxima zu verfolgen [NSSM01, NSSB02, StGL07, WOGG09]. Weitere Informationen über diesen Prozess der Neuordnung der Valenzelektronen von Molekülorbitalen zu Atomorbitalen erhält man durch Pump-Probe-Experimente, bei welchen die Winkelverteilung des Photoelektrons relativ zu der Aufbruchsachse des Moleküls gemessen werden kann [DCCH00, GLSR06]. Während bei Winkelverteilungen im Laborsystem, bei denen der Winkel üblicherweise relativ zu dem elektrischen Feldvektor von linear polarisiertem Licht gemessen wird, Informationen durch das Mitteln über die zufällig verteilten Ausrichtungen der Moleküle verloren gehen, ist dies bei Winkelverteilungen relativ zu der Molekülachse nicht der Fall. So wurde zum Beispiel in einer Messung von Davies et al. sozusagen in Echtzeit verfolgt wie sich die Winkelverteilung von NO_2 , welches in ein angeregtes NO^* -Molekül und ein Sauerstoffatom fragmentiert, während des Dissoziationsprozesses verändert [DCCH00].

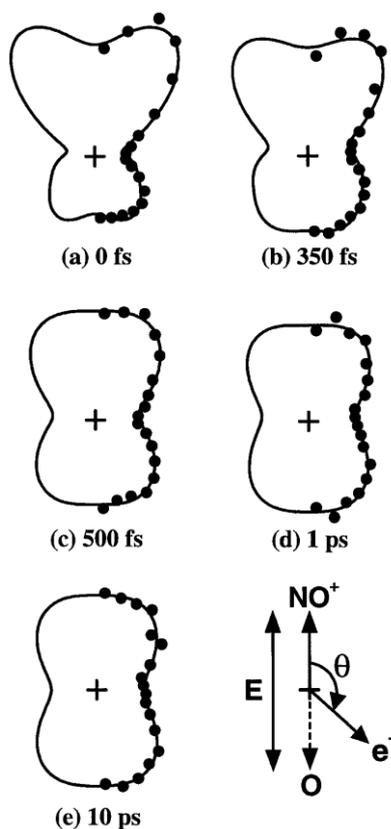
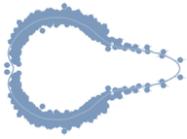


Abbildung 5.6 Photoelektronen-Winkelverteilung einer Messung von Davies et al. an NO_2 [DCCH00]. Das Molekül wird zunächst mit einem Pump-Laserpuls in einen Zustand angeregt, in welchem es beginnt in ein NO -Molekül und ein Sauerstoffatom zu dissoziieren, und anschließend mit einem Probe-Puls ionisiert. Die endgültigen Reaktionsprodukte sind ein NO^+ -Ion und ein neutrales Sauerstoffatom. Die Messdaten (schwarze Punkte) wurden mit Legendre-Polynomen angefüttet. Die Lage der NO^+ -O-Achse und des elektrischen Feldvektors des Laserlichtes sind unten rechts dargestellt. Die Spektren (a) bis (e) zeigen die Winkelverteilungen für verschiedene Zeitversätze zwischen Pump- und Probe-Lichtpuls. Die Asymmetrie bei kleinen Zeitversätzen ist auf eine Streuung des Elektrons in einem stark asymmetrischen Potential, welches durch die Anwesenheit des Sauerstoffatoms hervorgerufen wird, zurückzuführen. Bei größeren Zeitversätzen ist das Sauerstoffatom bereits so weit entfernt, dass es keinen Einfluss mehr auf die Trajektorie des Elektrons hat und die Winkelverteilung stimmt mit der eines NO -Moleküls überein.



Bei dem hier vorgestellten Experiment wird das freie Elektron nicht durch einen zweiten Lichtpuls erzeugt, sondern ähnlich wie bei der Messung an Wassermolekülen durch Autoionisation des angeregten Zustands. Dazu wird zunächst ein kernnahes Elektron durch Absorption eines hochenergetischen Photons in einen Zustand angeregt, welcher durch Emittieren eines Auger-Elektrons zerfallen kann. Der angeregte Zustand ist dissoziativ, aber im Gegensatz zu dem Zustand, in dem sich das Wassermolekül nach der Absorption des Photons befindet, ist dieser neutral und der Auger-Zerfall wird nicht durch die erhöhte Coulomb-Anziehung verhindert. Dadurch ist ein Zerfall auch bei kleinen internuklearen Abständen energetisch möglich.

Die Winkelverteilung von Auger-Elektronen, die von Molekülen emittiert werden, hängt zum einen von der Streuung der Elektronen im Molekülpotential und zum anderen von der Form der beteiligten Molekülorbitale ab [ZäMC92]. Veränderungen der Form der Orbitale während des Dissoziationsprozesses sollten also durch unterschiedliche Winkelverteilungen für verschiedene internukleare Abstände sichtbar werden.

In Abbildung 5.7 ist der Ablauf eines resonanten Auger-Prozesses schematisch dargestellt. Das Molekül AB geht nach der Absorption des Photons von dem Grundzustand in den angeregten Zustand über (schwarzer Pfeil). Dieser dissoziiert in ein angeregtes Atom A* und ein Atom B. Die drei blauen Pfeile stellen Auger-Zerfälle bei verschiedenen internuklearen Abständen dar. Der linke ist ein molekularer Zerfall, der direkt nach der Anregung stattfindet, ohne dass das Molekül vorher noch Zeit hat zu dissoziieren. Der mittlere soll hier als *semi-molekularer* Zerfall bezeichnet werden. Damit ist ein Zerfall gemeint, bei dem sich das System im Übergang zwischen einem molekularen Zustand und dem einzelner Atome befindet. Der Pfeil ganz rechts skizziert einen atomaren Zerfall, bei welchem das Molekül vollständig fragmentiert ist und die am Zerfall beteiligten Elektronenorbitale denen von Atom A entsprechen.

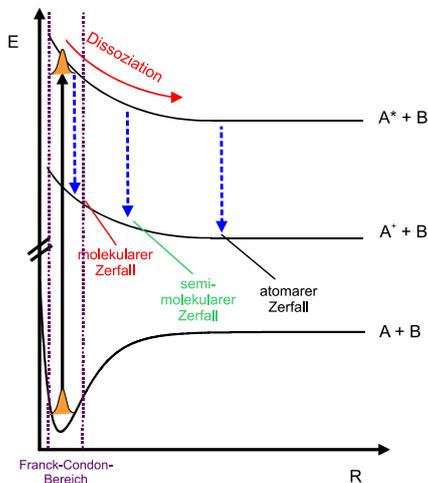
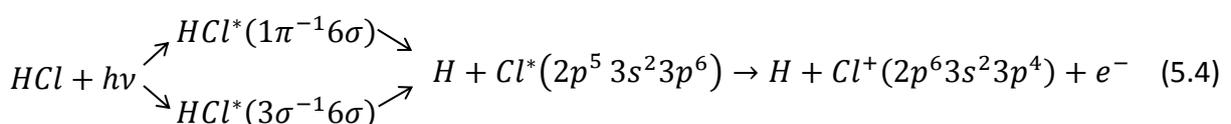


Abbildung 5.7 Schematische Darstellung eines resonanten Auger-Prozesses in einem diatomaren Molekül AB. Der schwarze Pfeil kennzeichnet den Übergang von dem Grundzustand A + B in den angeregten Zustand A* + B. Aus diesem angeregten Zustand kann das Molekül durch Emittieren eines Auger-Elektrons in den geladenen Zustand A⁺ + B zerfallen. Die blauen Pfeile stellen solche Zerfälle bei verschiedenen internuklearen Abständen dar.

Bei diesem Experiment wird ein 2p-Elektron des Chlors in das im Grundzustand unbesetzte Orbital 6σ angeregt. Das Elektron kann sich vor der Anregung entweder in einem molekularen σ- oder π-Orbital befinden (s. Abschnitt 2.9). Die vollständige Reaktionsgleichung sieht folgendermaßen aus [Cher11]:



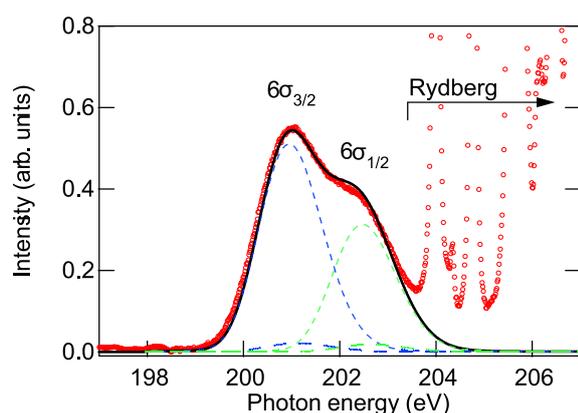


Abbildung 5.8 Röntgenabsorptionsspektrum von Chlorwasserstoff im Bereich der $2p^{-1}6\sigma$ -Resonanz aus einer Messung von Carinato et al. [CGSJ09]. $6\sigma_{3/2}$ und $6\sigma_{1/2}$ bezeichnen die beiden Feinstrukturkomponenten. Die roten Punkte stellen die experimentellen Daten und die schwarze Linie die berechnete Verteilung dar. Die gepunkteten Linien repräsentieren die berechneten $1\pi^{-1}$ -Anteile der beiden Feinstrukturkomponenten, während die gestrichelten Linien die $3\sigma^{-1}$ -Beiträge darstellen.

In einer Arbeit von Carniato et al. [CGSJ09] wurde gezeigt, dass hauptsächlich der $1\pi^{-1}$ -Zustand besetzt wird (s. Abbildung 5.8). Zusätzlich gibt es noch eine Feinstrukturaufspaltung der $2p^{-1}$ -Zustände. Die Anregungsenergien dieser beiden Zustände relativ zum Grundzustand betragen 200,8 eV ($2p_{3/2}^{-1}$) und 202,23 eV ($2p_{1/2}^{-1}$) [SGYL08]. Für die Grundzustandskonfiguration $2p^6 3s^2 3p^4$ von Cl^+ gibt es drei mögliche Gesamtzustände: 3P , 1D und 1S . Diese sind in ihren potentiellen Energien um wenige eV voneinander getrennt (s. Tabelle 5.1).

In Abbildung 5.9 sind Potentialkurven für die verschiedenen Zustände des einfach ionisierten Chlorwasserstoffmoleküls gezeigt, welche im asymptotischen Limit in die drei besagten Zustände des Cl^+ -Ions und ein Wasserstoffatom im Grundzustand übergehen. Diese Potentialkurven sind mittels der CI-Methode berechnet und wurden aus einer Veröffentlichung von Pradhan et al. übernommen [PrKD91]. Wie zu erkennen ist, sind die meisten davon antibindend. Zusätzlich ist noch der Grundzustand des neutralen Moleküls, welcher mittels eines Morse-Potentials genähert wurde [CTGJ07], und der angeregte Zwischenzustand eingezeichnet. Der Zwischenzustand wurde durch ein Buckingham-Potential genähert,¹⁷ wobei hier die Aufspaltung zwischen den $2p_{1/2}^{-1}$ - und $2p_{3/2}^{-1}$ -Feinstrukturkomponenten nicht berücksichtigt ist.

Term	J	E_{pot} (eV)
3P	2	0
	1	0,086293
	0	0,12355
1D	2	1,444860
1S	0	3,456434

Tabelle 5.1 Die möglichen Zustände und zugehörige potentielle Energien (relativ zum niedrigsten Zustand 3P) der Konfiguration $2p^6 3s^2 3p^4$ des Cl^+ -Ions [NIST].

In Abbildung 5.10 ist ein Teil der Ergebnisse einer Messung von Sokell et al. [SWWF05] an Chlorwasserstoff gezeigt. In dem Spektrum ist die Messrate als Funktion der Photonenergie und der kinetischen Energie der Elektronen aufgetragen. Es ist der Energiebereich dargestellt, in welchem die Signaturen der Auger-Elektronen, die beim Zerfall der $2p^{-1}$ -Zustände emittiert werden, zu finden sind.

Dieses Spektrum zeigt das Problem auf, mit dem man bei der Messung dieses Prozesses konfrontiert wird. Wie zu erkennen ist, gibt es in dem Bereich viele Strukturen, welche aus unter-

¹⁷ Die Definition des Buckingham Potentials findet sich in Abschnitt 2.5 und Referenz [CTGJ07]. Die Werte für die Parameter sind: $A = 68,032$ eV, $B = -72,0991$ eV, $\alpha = 2,541 \text{ \AA}^{-1}$.

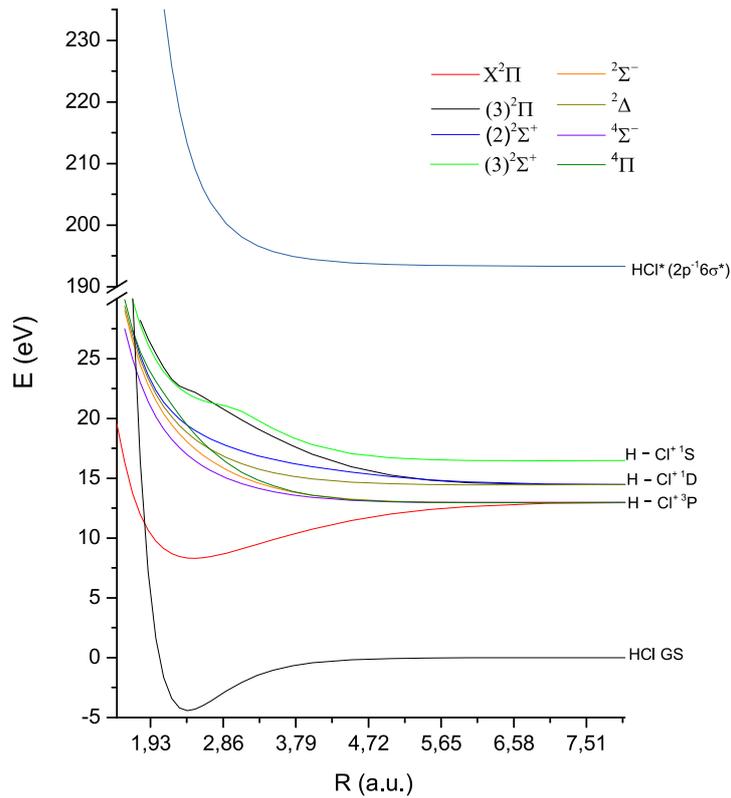
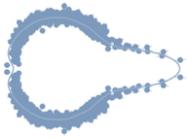


Abbildung 5.9 Ausgewählte Potentialkurven des HCl^+ -Ions [PrKD91]. Zusätzlich sind noch genäherte Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten $2p^{-1}6\sigma$ -Zustandes gezeigt [CTGJ07].

schiedlichen Prozessen resultieren und sich teilweise überlagern. Um Aussagen über die einzelnen Prozesse machen zu können, muss es möglich sein diese zu separieren.

Die horizontale Struktur bei einer Photonenenergie von etwa 204 eV resultiert aus Zerfällen des $2p_{3/2}^{-1}4s$ Rydberg-Zustandes und soll hier nicht weiter betrachtet werden. Auf der rechten Seite des Spektrums sind zwei diagonale Linien zu erkennen. Für Ereignisse, die auf diesen Linien liegen, ist die kinetische Energie der Elektronen proportional zu der Photonenenergie. Hierbei handelt es sich um direkte Ionisation der beiden äußeren Elektronenschalen 5σ und 2π . Links davon sind sechs vertikale Linien zu sehen, welche sich teilweise überlagern. Diese Linien können in zwei Gruppen von drei Linien aufgeteilt werden, die jeweils ihr Intensitätsmaximum bei derselben Photonenenergie haben. Die unteren drei Linien haben ihr Maximum bei der Resonanzenergie des $2p_{3/2} \rightarrow 6\sigma$ -Übergangs und die oberen drei bei der Resonanzenergie des $2p_{1/2} \rightarrow 6\sigma$ -Übergangs. Diese beiden Gruppen von Linien werden den atomaren Auger-Zerfällen der beiden Feinstrukturkomponenten zugeordnet [KASA96]. Für atomare Zerfälle ist die kinetische Energie der Elektronen unabhängig von der Photonenenergie. Sie hängt nur von der Differenz der beiden beteiligten Potentialkurven im asymptotischen Limit ab. Die drei Linien pro Gruppe entsprechen Zerfällen in die drei möglichen Endzustände des Cl^+ -Ions.

Auf der linken Seite des Spektrums ist eine diagonale Linie zu sehen. Auf dieser Linie werden vier elliptisch geformte Strukturen über einem isotropen Hintergrund sichtbar. Der Hintergrund kann der direkten Ionisation in den $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand, welcher in den 1^1S -Zustand des Cl^+ -Ions dissoziiert, zugeschrieben werden. Für die elliptischen Strukturen, welche von den Autoren als *Resonant Enhancements* bezeichnet werden, ist eine mögliche Erklärung, dass es sich hierbei um molekulare Auger-Zerfälle aus den angeregten $2p^{-1}6\sigma$ -Zuständen in den $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand handelt. Die unteren beiden werden dabei von den Autoren dem $2p_{3/2}^{-1}$ -Zustand und die oberen beiden dem $2p_{1/2}^{-1}$ -Zustand zugeordnet. Eine Hoffnung bei der hier vorgestellten Messung war es, auf-

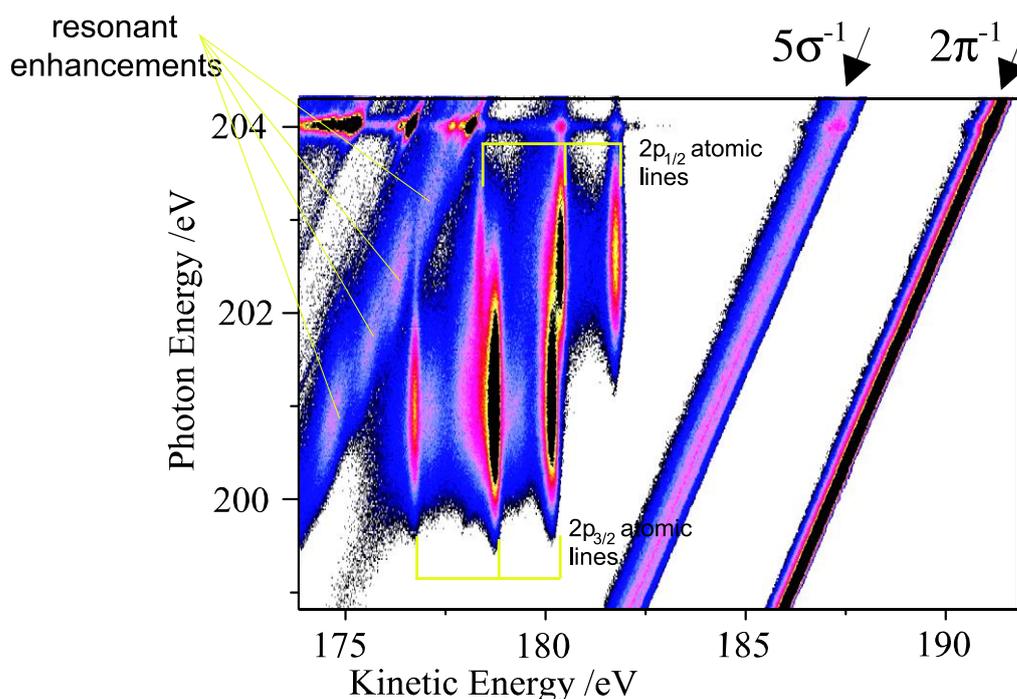
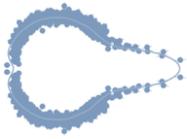


Abbildung 5.10 Energiespektrum einer Messung von Sokell et al. an Chlorwasserstoff [SWWF05]. Aufgetragen ist die Messrate gegen die kinetische Energie der Elektronen und die Photonenenergie. Die direkten Ionisationsprozesse der beiden äußeren Elektronenschalen (2π und 5σ) und die atomaren Zerfälle der $2p$ -Zustände sind markiert. Zusätzlich sind noch die als Resonant Enhancements bezeichnete Strukturen, welche auf der diagonalen Linie der direkten Ionisationen des $(3)^2\Sigma^+$ -Zustands liegen, gekennzeichnet.

grund der gegebenen Möglichkeit, die verschiedenen Endzustände des Ions zu trennen, mehr über den Ursprung dieser Enhancements sagen zu können.

An Abbildung 5.7 kann leicht erklärt werden, warum es schwierig ist, direkte Prozesse und molekulare Auger-Zerfälle, welche denselben Endzustand besetzen, voneinander zu trennen. Eine direkte Ionisation würde hier einfach einem senkrechten Pfeil im Franck-Condon-Bereich von der Kurve $A + B$ auf die finale Kurve $A^+ + B$ entsprechen. Die endgültige Potentialkurve wird also bei demselben internuklearen Abstand besetzt wie bei einem molekularen Auger-Zerfall. Daraus folgt, dass der KER für beide Prozesse derselbe ist, da dieser einfach der Energiedifferenz zwischen dem Punkt auf der Kurve, an welchem sie besetzt wird, und dem asymptotischen Limit entspricht. Aufgrund der Energieerhaltung muss dann bei gleicher Photonenenergie auch die kinetische Energie der Elektronen übereinstimmen. Daher ergibt sich auch die Bezeichnung Resonant Enhancements für die molekularen Zerfälle, da sie die Energieverteilung des direkten Prozesses bei Photonenenergien, welche den Anregungsenergien bestimmter Zustände entsprechen, sozusagen ergänzen. Die beiden Prozesse unterscheiden sich allerdings in ihrer Abhängigkeit von der Photonenenergie. Bei der direkten Ionisation ist die Elektronenenergie, wie bereits weiter oben erwähnt, proportional zur Photonenenergie, während der KER unabhängig von dieser ist. Dies liegt daran, dass der internukleare Abstand, für welchen nach dem Franck-Condon-Prinzip die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem Grundzustand des Moleküls und dem ionisierten Zustand am höchsten ist, für verschiedene Photonenenergien gleich ist. Anders ausgedrückt: Die Verteilung von internuklearen Abständen ist für alle Photonenenergien dieselbe und damit auch die KER-Verteilung. Bei Auger-Zerfällen ist dies nicht der Fall, eine Änderung der Photonenenergie führt normalerweise auch dazu, dass sich der Abstand, bei welchem der Übergang stattfindet, ändert. Da für beide Prozesse $\Delta h\nu = \Delta E_e + \Delta \text{KER}$ gelten muss, ist für den Auger-Prozess ΔE_e kleiner als für den direkten Prozess. Dies ist auch aus Abbildung 5.10



zu erkennen. Die Resonant Enhancements haben eine geringere Neigung als die diagonale Linie der direkten Prozesse. Durch Betrachten der Energieverteilungen für verschiedene Photonenenergien ist es zwar nicht möglich die beiden sich überlagernden Prozesse zu separieren, aber es kann zu mindestens eine Aussage über das Verhältnis der Häufigkeiten der beiden Prozesse zueinander getroffen werden.

5.2.1. Energiespektren

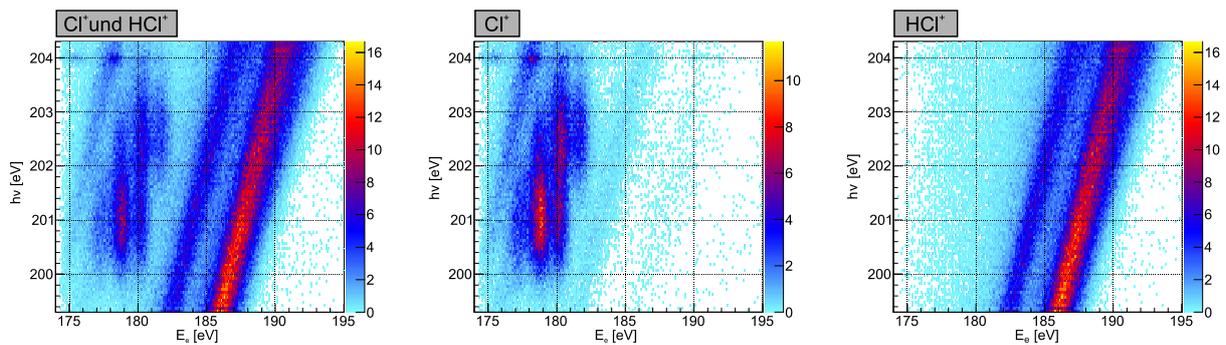


Abbildung 5.11 Die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen gegen die Photonenenergie. In dem mittleren Spektrum sind nur Ereignisse dargestellt, bei welchen das HCl-Molekül in ein H-Atom und ein Cl^+ -Ion fragmentiert, und in dem rechten nur solche, bei denen das Molekülion in einem gebundenen Zustand bleibt.

Abbildung 5.11 zeigt ein Energiespektrum ähnlich dem von Sokell et al. Es ist gut zu erkennen, dass die experimentelle Auflösung schlechter als bei der vorhergegangenen Messung ist. Durch die koinzidente Messung der ionischen Fragmente ist es allerdings möglich die Messdaten in Ereignisse, bei welchen das finale ionische Reaktionsprodukt ein gebundenes HCl^+ -Ion ist, und in solche, bei denen das Molekül in ein Wasserstoffatom und ein Cl^+ -Ion fragmentiert, zu unterteilen. Wie aus der Abbildung ersichtlich, bleibt das Molekül nach Herausnahme eines 2π - oder 5σ -Elektrons in einem gebundenen Zustand. Das stimmt gut mit den kalkulierten Potentialkurven für die zugehörigen Zustände des HCl^+ -Ions ($X^2\Pi$ und $A^2\Sigma^+$) zusammen (s. Abbildung 5.12). Die Strukturen auf der linken Seite sind ausschließlich in dem Cl^+ -Spektrum zu erkennen. Was mit der Aussage, dass es sich um Zerfälle aus den dissoziativen 6σ -Zuständen bzw. direkte Population des dissoziativen $(3)^2\Sigma^+$ -Zustandes des Cl^+ -Ions handelt, in Einklang steht.

Durch die koinzidente Messung des KERs ist es auch möglich die Ereignisse nach den Endzuständen des Cl^+ -Ions zu separieren. In Abbildung 5.13 ist die Summe der Elektronenenergie und

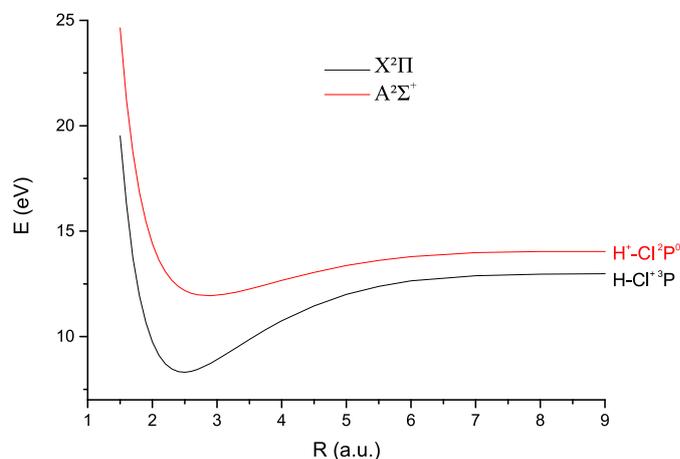


Abbildung 5.12 Potentialkurven der beiden Zustände $X^2\Pi$ und $A^2\Sigma^+$ des HCl^+ -Ions [PrKD91]. Der erste Zustand entspricht einem, bei dem ein 2π -Elektron aus dem Molekülverbund entfernt wurde und der zweite einem, bei welchem ein 5σ -Elektron fehlt. Die auf der Ordinatenachse aufgetragenen Energiewerte sind relativ zu der potentiellen Energie des Grundzustandes des neutralen Chlorwasserstoffmoleküls zu verstehen.

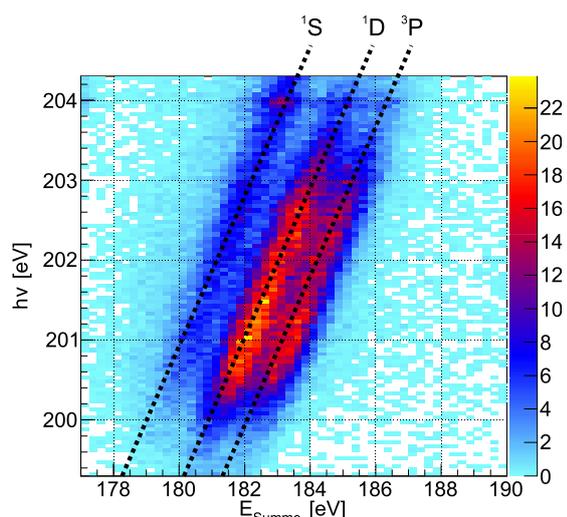


Abbildung 5.13 Die Summe der kinetischen Energien aller Reaktionsprodukte aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die verschiedenen Zustände des Cl^+ -Ions werden hier als diagonale Linien sichtbar.

des KERs gegen die Photonenenergie aufgetragen. Für die Summenenergie gilt:

$$E_{\text{Summe}} = E_e + \text{KER} = h\nu - E_B - E_{IP} - E_{\text{Cl}^+} \quad (5.5)$$

Dabei ist $E_B = 4,43$ eV die Dissoziationsenergie von Chlorwasserstoff [Hube79] und E_{IP} die Differenz zwischen den asymptotischen Limits des HCl-Grundzustandes und des jeweiligen Zustandes des HCl^+ -Ions, welche leicht aus Abbildung 5.9 abgelesen werden kann. E_{Cl^+} ist die Anregungsenergie des Cl^+ -Ions. Die verschiedenen Anregungszustände können anhand der Summenenergie separiert werden. Des Weiteren kann für einen festen Endzustand die Elektronenenergie durch Umstellen von Formel 5.5 aus dem KER berechnet werden. Dies ist sinnvoll, da die experimentelle Auflösung für die ionischen Fragmente besser ist. Somit ist es, für nach ionischen Endzuständen separierte Spektren, doch möglich eine ähnliche Energieauflösung wie Sokell et al. zu erreichen.

In Abbildung 5.14 ist die berechnete Elektronenenergie gegen die Photonenenergie für die drei Endzustände aufgetragen. Für den ^3P -Zustand sind die beiden atomaren Auger-Linien zu erkennen, die jeweils noch einen „Schweif“ zu niedrigeren Photonenenergien haben. Dies ist die typische Signatur für Zerfälle, die während des Dissoziationsprozesses stattfinden. Da die Potentialkurven des HCl^+ -Ions in diesem semi-molekularen Bereich steiler sind als die $2p^{-1}6\sigma$ -Potentialkurven, resultiert ein geringerer internuklearer Abstand in einer niedrigeren Elektronenenergie.

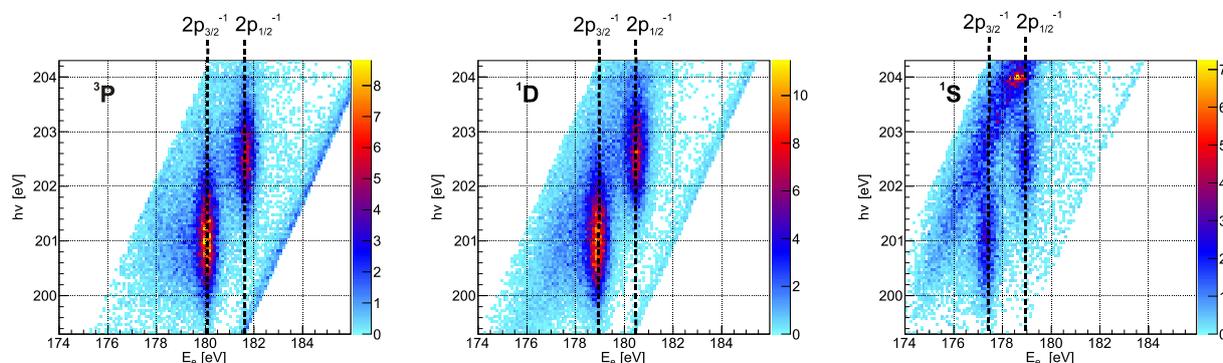
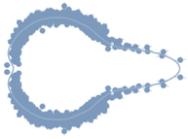


Abbildung 5.14 Die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die Ereignisse sind nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Die Elektronenenergie wurde aus dem KER berechnet. In den Spektren sind die atomaren Auger-Zerfälle der beiden Feinstrukturkomponenten $2p_{3/2}^{-1}3p$ und $2p_{1/2}^{-1}3p$ markiert.



In dem 1S -Spektrum ist neben den atomaren Zerfällen deutlich die $(3)^2\Sigma^+$ -Diagonale sichtbar, allerdings sind die Resonant Enhancements nicht erkennbar. In dem 1D -Spektrum ist links von den atomaren Maxima eine Struktur zu erkennen, welche wie eine Überlagerung von einer semi-molekularen und einer diagonalen Struktur aussieht.

Die verschiedenen Strukturen lassen sich besser identifizieren, wenn der KER betrachtet wird. In Abbildung 5.15 ist der KER sowohl gegen die Photonenenergie (separiert nach den Endzuständen des Cl^+ -Ions) als auch gegen die Summe der kinetischen Energien für verschiedene Photonenenergien aufgetragen. Nach Formel 5.5 muss aufgrund der Energieerhaltung bei gleicher Photonenenergie und gleichem ionischen Endzustand die Summe aus Elektronenergie und KER

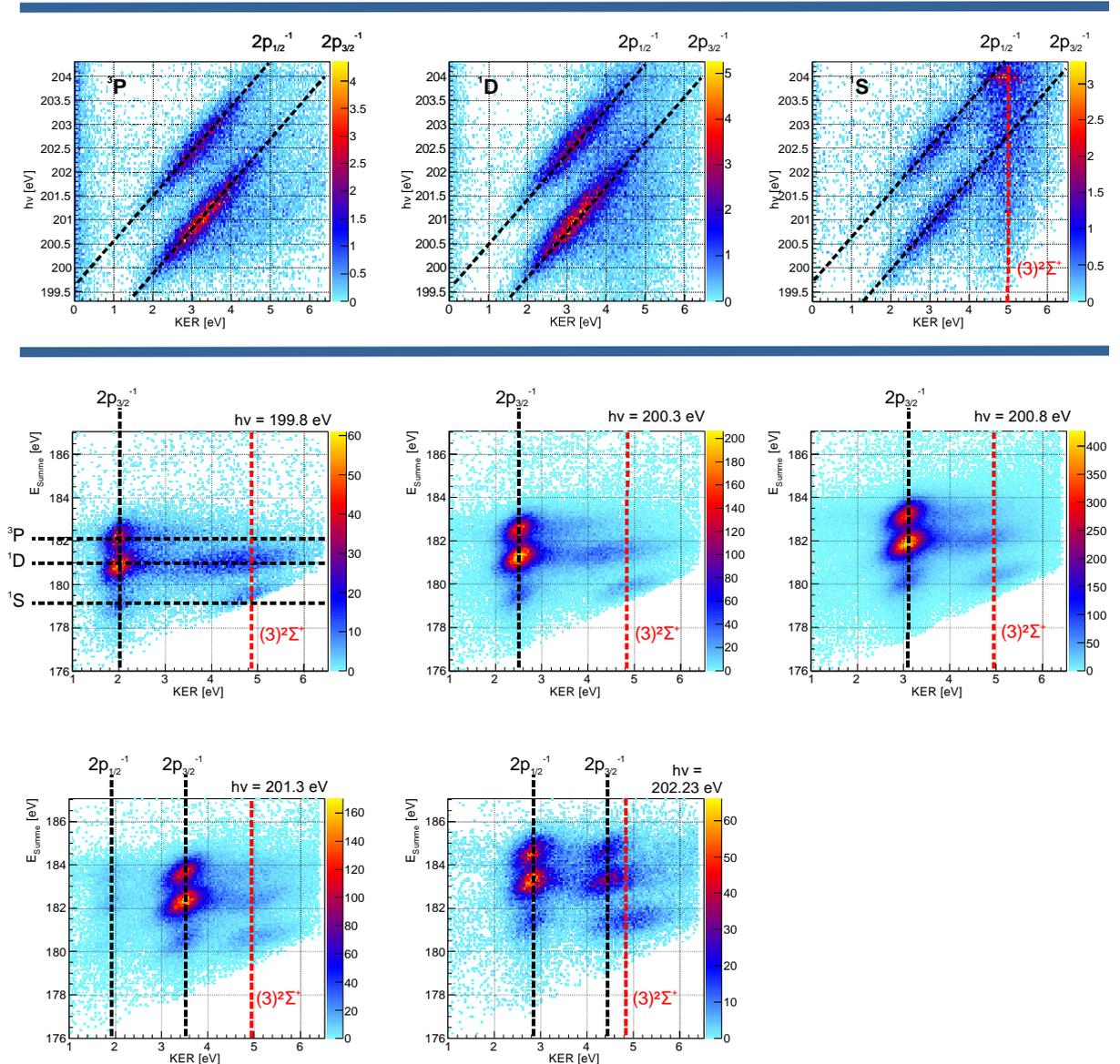


Abbildung 5.15 Obere Reihe: Der Kinetic Energy Release aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die Ereignisse sind nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Die atomaren Auger-Zerfälle der beiden Feinstrukturkomponenten $2p_{3/2}^{-1}3p$ und $2p_{1/2}^{-1}3p$ sind markiert. Mittlere und untere Reihe: Der KER, aufgetragen gegen die Summe der kinetischen Energien aller Reaktionsprodukte, für verschiedene Photonenenergien. Die Feinstrukturkomponenten sind ebenfalls markiert und im ersten Spektrum zusätzlich noch die verschiedenen Zustände des Cl^+ -Ions. Ereignisse, bei welchen das Ion denselben Zustand besetzt, liegen in diesen Spektren auf einer horizontalen Linie. Die roten Linien markieren den direkten Ionisationsprozess, der den $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand des HCl^+ -Moleküliions besetzt.

konstant sein. Daraus folgt, dass diagonale Strukturen aus Abbildung 5.14 in den oberen Spektren als senkrechte Verteilungen konstanten KERs zu sehen sind und senkrechte Verteilungen mit konstanter Elektronenenergie nun diagonale Strukturen bilden. In den unteren Spektren sind die drei Endzustände als horizontale Linien konstanter Summenenergie zu erkennen. Die Signatur semi-molekularer Zerfälle liegt nun rechts von den atomaren Maxima bei höherem KER und verschiebt sich wie diese mit der Photonenenergie. Die $(3)^2\Sigma^+$ -Diagonale liegt in diesen Spektren bei hohem KER. Für diese Ereignisse ist der KER unabhängig von der Photonenenergie, wie es für den direkten Prozess erwartet wird, nicht aber für molekulare Auger-Zerfälle. Das stimmt damit überein, dass in Abbildung 5.14 keine Resonant Enhancements zu erkennen sind. Warum bei dieser Messung im Unterschied zu der Messung von Sokell et al. in diesem Bereich scheinbar nur Ereignisse, bei welchem der einfach geladene Zustand direkt besetzt wird, detektiert werden, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die KER-Verteilungen in Abbildung 5.16 stellen Projektionen der Spektren aus Abbildung 5.15 für verschiedene Photonenenergien dar. Es ist hier nochmal gut zu erkennen wie sich die Maxima des Auger-Zerfalls mit steigender Photonenenergie zu höheren kinetischen Energien verschieben, während das Maximum des direkten Prozesses unverändert bleibt.

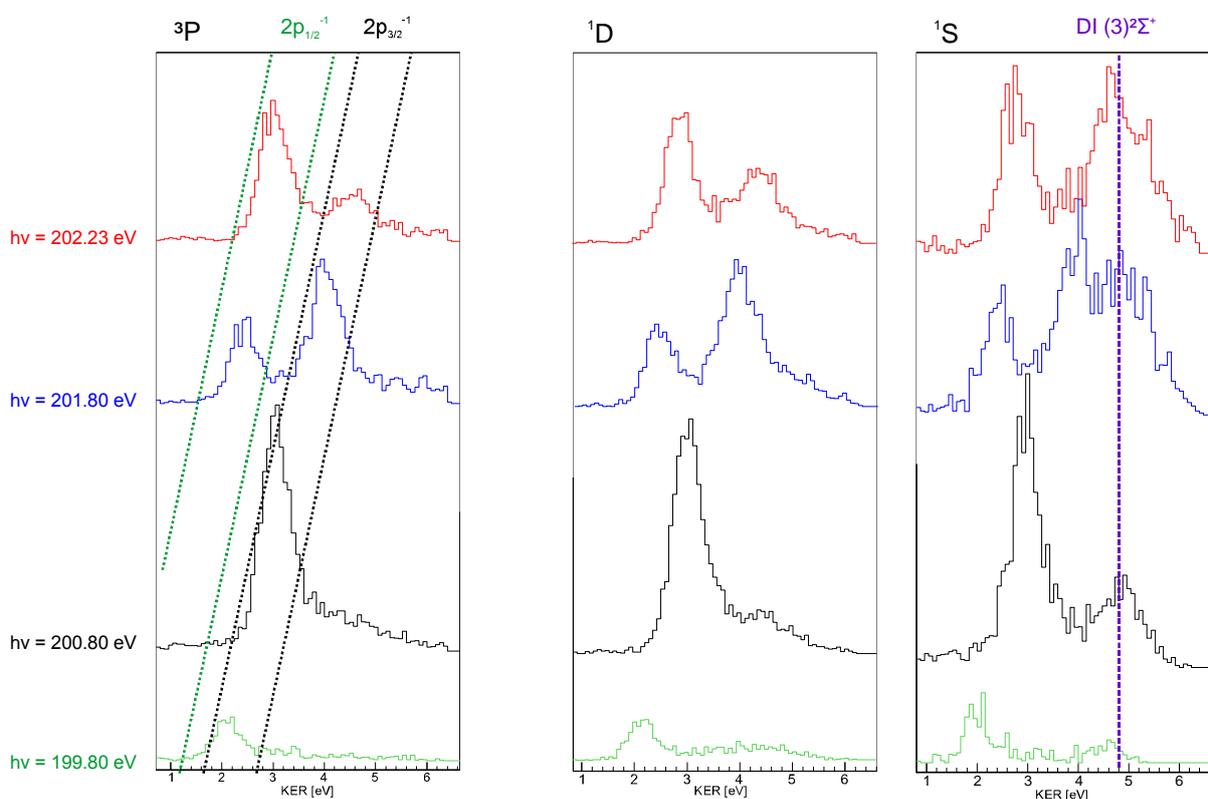
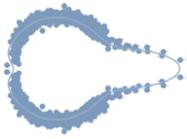


Abbildung 5.16 Der Kinetic Energy Release aufgetragen für vier verschiedene Photonenenergien. Die Ereignisse sind ebenfalls nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Im linken Spektrum sind zusätzlich noch die Bereiche der atomaren Zerfälle aus den beiden Feinstruktur-Zuständen $2p_{1/2}^{-1}3p$ (grün gestrichelte Linien) und $2p_{3/2}^{-1}3p$ (schwarz gestrichelte Linien) gekennzeichnet. Im rechten Spektrum ist der direkte Ionisationsprozess, welcher in dem $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand resultiert, markiert (lila gestrichelte Linie).

5.2.2. Winkelverteilungen

In diesem Abschnitt werden die Winkelverteilungen der Elektronen relativ zur Molekülachse gezeigt. Wie in Abschnitt 3.5.2.2 erläutert, ist es nur möglich Elektronen in einem sehr begrenzten Bereich von Emissionswinkeln zu detektieren. Alle anderen werden durch das Retarding-



Feld davon abgehalten den Detektor zu erreichen. Das Problem ist in Abbildung 5.17 illustriert. Es ist zu erkennen, dass die Trajektorien der detektierten Elektronen näherungsweise in der Polarisations Ebene des Synchrotronlichts liegen. Von Ereignissen, bei denen das Molekül senkrecht zur Polarisations Ebene steht, misst man daher nur die, bei welchen das Elektron senkrecht zur Molekülachse gestartet ist. Um diese Verfälschung der Winkelverteilung zu vermeiden, werden deshalb nur Ereignisse betrachtet, bei denen auch die Molekülachse innerhalb der Polarisations Ebene liegt. Der betrachtete Winkel $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ ist hierbei der Winkel zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des Cl^+ -Ions und des Elektrons in die Polarisations Ebene.

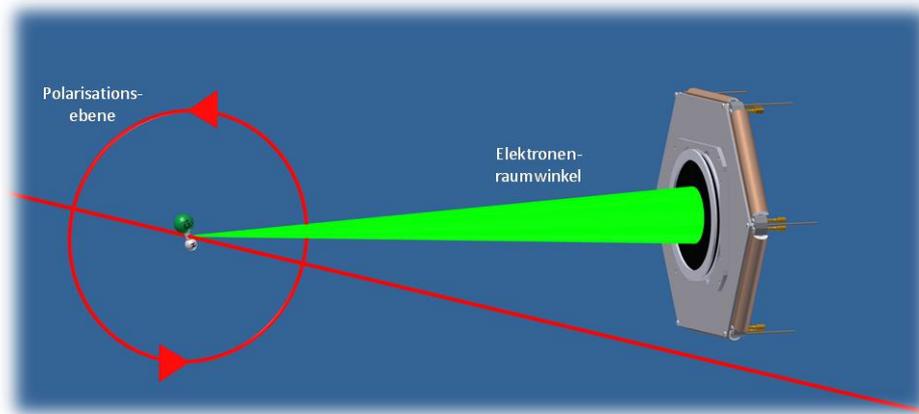


Abbildung 5.17 Dieses Bild soll illustrieren, dass alle Elektronen, die detektiert werden können, näherungsweise in der Polarisations Ebene liegen und dass daher, wenn die Molekülachse senkrecht zur Polarisations Ebene steht, Ereignisse selektiert werden, bei denen das Elektron senkrecht zur Molekülachse emittiert wird.

In Weiteren wird sich auf Messungen mit Photonenenergien in der Nähe der $2p_{3/2}^{-1}6\sigma$ -Resonanzenergie beschränkt, da in diesem Bereich der Wirkungsquerschnitt für den Auger-Prozess am höchsten ist. Die Winkelverteilungen für andere Photonenenergien können in Anhang E gefunden werden. Die Winkelverteilungen werden wieder getrennt nach den drei Endzuständen des Cl^+ -Ions untersucht. Für den Grundzustand 3P wird eine Messung mit der Resonanzenergie der $2p_{3/2}^{-1}6\sigma$ -Anregung von 200,8 eV betrachtet. Für Ereignisse, welche in die Zustände 1S und 1D fragmentieren, wird auf eine Messung mit einer Photonenenergie von 200,3 eV geschaut, da bei dieser Energie der Auger-Zerfall und der Prozess der direkten Ionisation besser getrennt werden können. Mit steigender Photonenenergie schiebt sich der semi-molekulare Anteil immer mehr über die Verteilung des direkten Prozesses und die beiden können nicht mehr anhand der Energie separiert werden (s. Abbildung 5.15).

Der zu dem 1S -Zustand des Cl^+ -Ions korrespondierende molekulare Zustand des einfach ionisierten HCl^+ -Moleküls ist $(3)^2\Sigma^+$. Im Falle des Auger-Prozesses liegt also hauptsächlich ein Übergang von einem Π -Zustand ($1\pi^{-1}$) in einen Σ -Zustand vor. Es konnte bereits in vorherigen Arbeiten gezeigt werden, dass bei Übergängen zwischen Σ - und Π -Zuständen Π -Elektronenwellen (also dipolartige Verteilungen der Emissionswinkel senkrecht zu der Molekülachse) zu beobachten sind [WWBS03]. Eine solche Struktur ist auch in den hier gemessenen Winkelverteilung für semi-molekulare und atomare Prozesse zu sehen (s. Abbildung 5.18).

Bei der direkten Besetzung des $(3)^2\Sigma^+$ -Zustandes liegt ein Übergang von einem Σ -Zustand (dem Grundzustand $^1\Sigma^+$ des neutralen Chlorwasserstoffmoleküls) in einen Σ -Zustand vor. Nahe des Gleichgewichtsabstandes hat der Zustand $(3)^2\Sigma^+$ die folgende Elektronenkonfiguration [Hilw93]:

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^1 5\sigma^2 2\pi^4$$

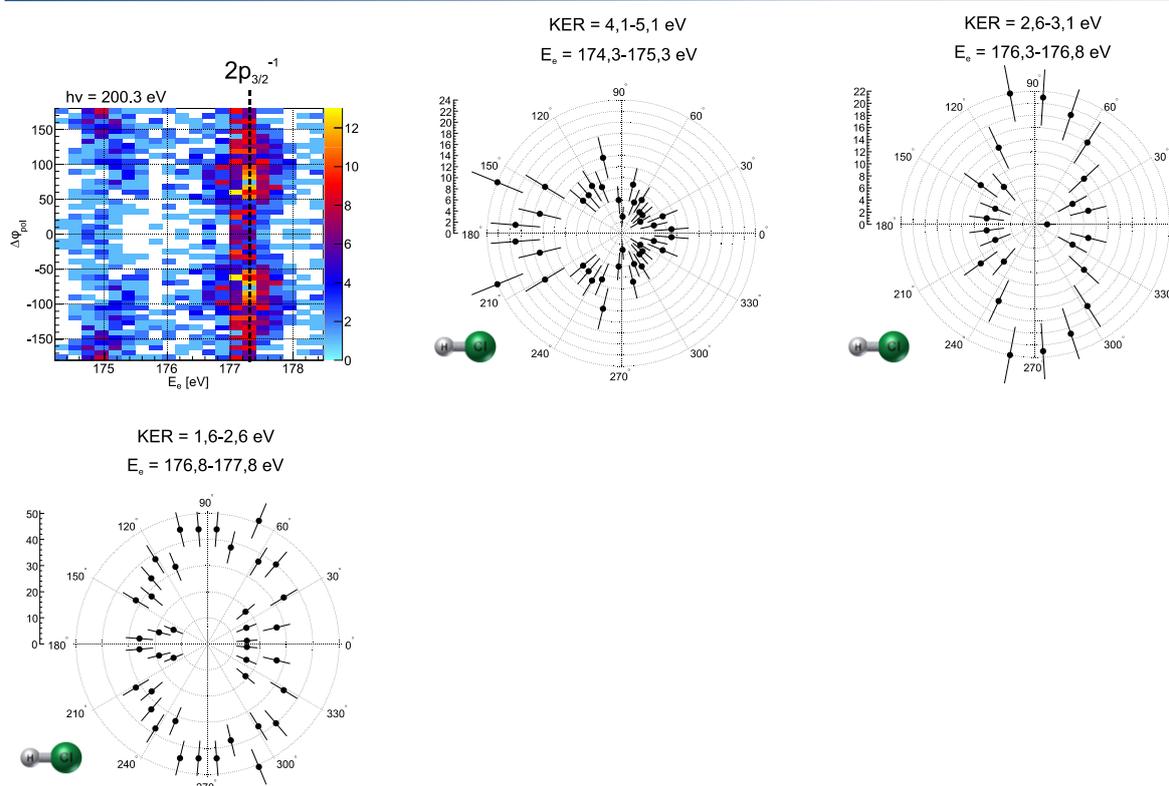
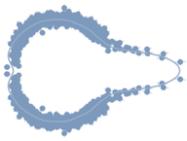
¹S

Abbildung 5.18 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Energien der Elektronen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 200,3 eV durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekül in den ^1S -Zustand des Chlorions fragmentiert.

Es wird bei diesem direkten Prozess also ein Elektron aus dem 4σ -Orbital in das Kontinuum gehoben. Das 4σ -Orbital setzt sich hauptsächlich aus dem $3s$ -Orbital des Chloratoms zusammen, hat aber auch schon eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern des Wasserstoffatoms (s. Abbildung 2.10). Die Form des Orbitals spiegelt sich allerdings nicht in der Winkelverteilung wieder. Vielmehr wies die beobachtete Verteilung für Prozesse, bei welchen die Ionisation im Franck-Condon-Bereich stattfindet und bei denen es sich, wie weiter oben erwähnt, mit großer Wahrscheinlichkeit um direkte Prozesse handelt, eine starke Asymmetrie in Richtung des H-Atoms auf. Dieser Effekt wird in der Literatur als „Forward Focusing“ bezeichnet [PoTo84]. Dabei wird das emittierte Elektron in einem attraktiven Potential gestreut. Dieser Effekt wurde zunächst an Festkörpern beobachtet und konnte in einer Messung von Weber et al. auch bei der Emission aus einem isolierten Molekül nachgewiesen werden [WWBS03]. Die Elektronen in dieser Messung hatten dabei eine ähnliche kinetische Energie wie die Elektronen in dem hier vorgestellten Experiment.

Für den ^1D -Zustand gibt es drei mögliche Zustände des HCl^+ -Molekülions: $(2)^2\Sigma^+$, $(3)^2\Pi$ und $^2\Delta$. Es kann nicht genau gesagt werden, welche dieser Potentialkurven besetzt werden. Die Winkelverteilungen sehen allerdings für alle internuklearen Abstände den Verteilungen des ^1S -Prozesses sehr ähnlich (s. Abbildung 5.19). Dies deutet daraufhin, dass die Auger-Zerfälle ebenfalls in einem Σ -Zustand resultieren, wobei der einzig mögliche der $(2)^2\Sigma^+$ -Zustand ist. Bei den molekularen Prozessen, bei welchen es sich wohl auch hauptsächlich um direkte Prozesse handelt, ist wieder der Effekt des Forward Focusing zu beobachten.



¹D

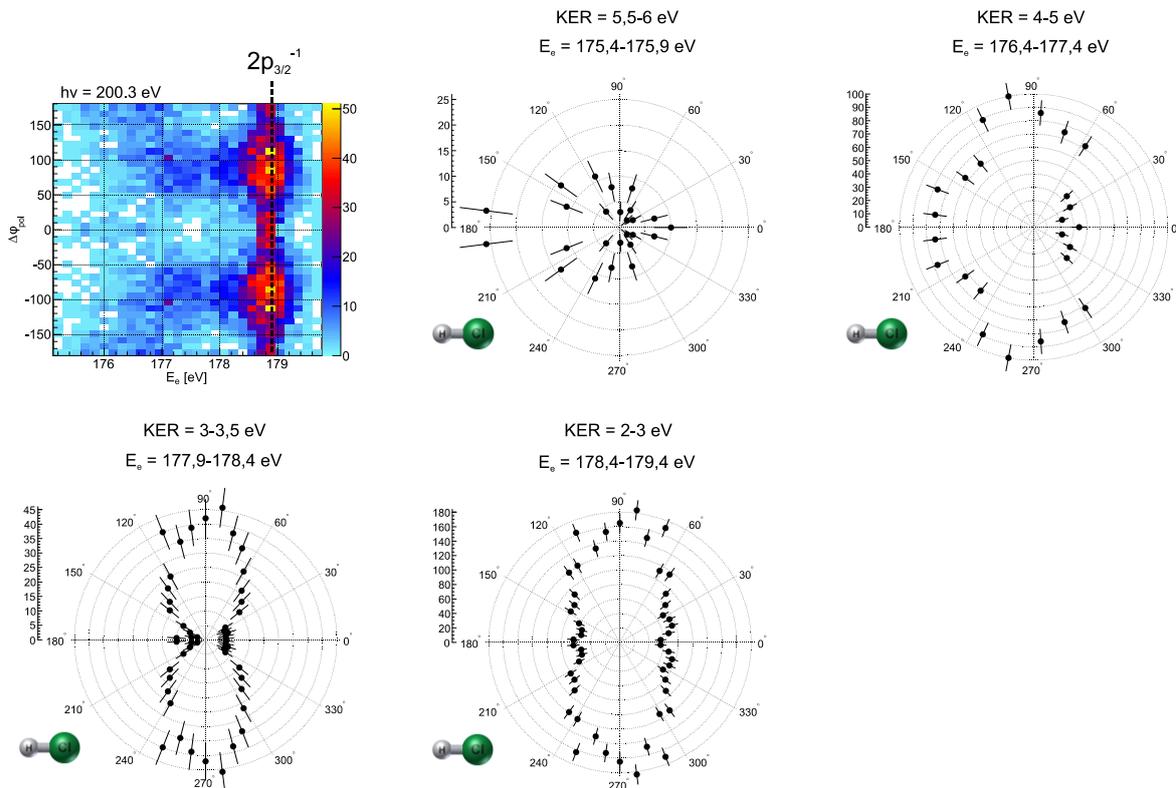


Abbildung 5.19 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Energien der Elektronen. Die Messung wurde bei einer Photonenergie von 200,3 eV durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den ¹D-Zustand des Chlorions fragmentiert.

Für Prozesse, bei denen der Grundzustand ³P des Chlorions besetzt wird, gibt es, wie aus Abbildung 5.14 ersichtlich wird, keine oder nur vernachlässigbar viele direkte Ionisationsprozesse. Dadurch ist es möglich den Auger-Prozess für alle Abstände zu „verfolgen“, ohne dass dieser bei Abständen nahe dem Gleichgewichtsabstand von direkten Prozessen überlagert wird. Tatsächlich ist eine Änderung der Winkelverteilung für unterschiedliche Elektronenenergien bzw. KER zu beobachten (s. Abbildung 5.20). Allerdings korrespondieren mit dem ³P-Zustand ebenfalls mehrere Potentialkurven des Molekülions. Wie Abbildung 5.9 zu entnehmen ist, handelt es sich dabei um die Zustände ² Σ^- , ⁴ Σ^- , ⁴ Π und $X^2\Pi$, wobei $X^2\Pi$ nicht dissoziativ ist. Dadurch ist es hier auch nicht möglich eine genaue Aussage darüber zu machen, welche Übergänge vorliegen. Für größere Elektronenenergien (also kleinere Abstände) ist eine Π -Elektronenwellenverteilung, wie bei den Zerfällen in die anderen beiden Zustände, zu beobachten. Für atomare Zerfälle sieht die Winkelverteilung vollkommen anders aus. Es liegt nun eine Dipolverteilung entlang der Molekülachse vor. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass bei kleineren Abständen ebenfalls Übergänge in Σ -Zustände dominieren, während die atomaren Zerfälle in Zustände resultieren, bei welchen das ionisierte 3p-Orbital senkrecht zur Aufbruchsachse des Moleküls steht. Solche Zustände korrespondieren mit molekularen Π -Zuständen. Man sieht also im starken Kontrast zu der NO₂-Messung von Davies et al. keine kontinuierliche abstandsabhängige Änderung der Winkelverteilungen. Der fokussierende Effekt in Richtung des sich entfernenden Atoms ist nur bei Abständen nahe dem Gleichgewichtsabstand zu erkennen. Bei den semi-molekularen Abständen, bei welchen die Energieverteilungen sich noch deutlich von denen der

atomaren Auger-Zerfälle unterscheiden, ist in den Winkelverteilungen bereits kein Einfluss des Wasserstoffatoms mehr feststellbar. Dies ist auf die im Vergleich zur Messung von Davis et al. viel höhere kinetische Energie der Elektronen und dem daraus resultierenden viel kleineren Streuquerschnitt zurückzuführen.

³P

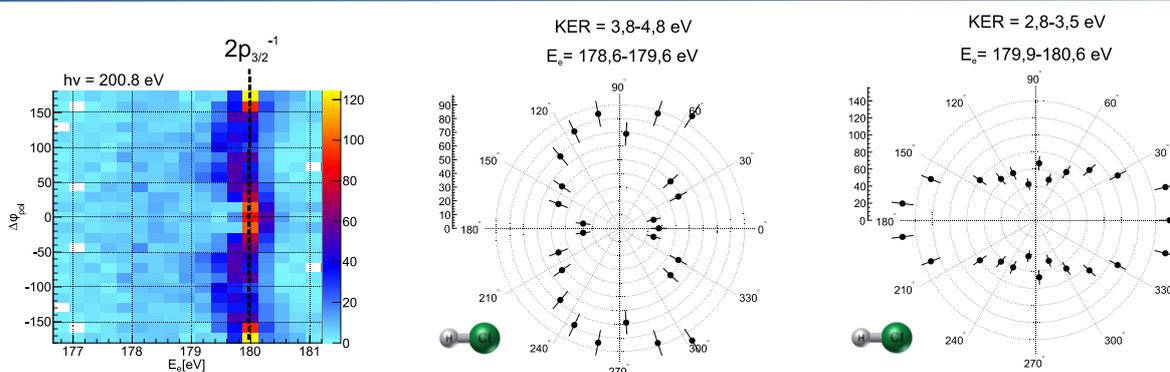


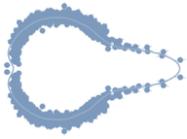
Abbildung 5.20 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Energien der Elektronen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $2p_{3/2}^{-1}6s$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 200,8$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekül in den ^3P -Grundzustand des Chlorions fragmentiert.

5.3. Neon-Dimer

Die Frage, mit welcher sich der folgende Teil dieser Arbeit beschäftigt, ist: Können die durch Ionisationsprozesse erzeugte Vakanzen in einem Molekül einem der Kerne zugeordnet werden oder sind sie als delokalisiert über das gesamte Molekül zu betrachten. Für die Valenzelektronen eines kovalent gebundenen Moleküls erscheint die Antwort auf diese Frage klar, da die kovalente Bindung darauf beruht, dass die an der Bindung beteiligten Valenzelektronen Paare bilden, die ihre hauptsächliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen haben und damit keinem der Kerne mehr zugeordnet werden können. Dementsprechend sollten auch Vakanzen in der Valenzschale delokalisiert sein.

Für die Valenzelektronen eines schwach gebundenen Van-der-Waals-Moleküls ist die Antwort auf diese Frage nicht so offensichtlich. Die allgemeine Vorstellung eines solchen Moleküls ist die eines Systems aus einzelnen Atomen, welche nur durch kleine Ladungspolarisationen in den Elektronenschalen der beteiligten Atome eine Bindung eingehen. Demgegenüber ist es in der theoretischen Physik üblich auch die Orbitale solcher Systeme äquivalent zu den Orbitalen kovalenter Moleküle mittels der Hartree-Fock-Methode oder ähnlicher Methoden zu berechnen [SAMM04]. In solchen Rechnungen werden die Molekülorbitale als Linearkombination der Elektronenorbitale der beteiligten Atome beschrieben und können daher nicht mehr einem einzelnen Atomkern zugeordnet werden.

In einer experimentellen Arbeit von Kreidi et al. wurde der Frage, welche Betrachtungsweise die bessere ist, [KJWH08] nachgegangen. Der physikalische Prozess, anhand dessen in dieser Arbeit versucht wurde die Fragestellung zu beantworten, war die Photoionisation des Neon-Dimers mit anschließender doppelter Autoionisation und Fragmentation in ein einfach geladenes Ne^+ -Ion und ein doppelt geladenes Ne^{++} -Ion. Hierzu wurde durch Absorption des Photons zunächst in einem der beiden Neon-Atome ein $1s$ -Elektron aus seinem gebundenen Zustand gelöst. Die dabei entstehende Vakanz wird dann durch ein Elektron aus der $2s$ -Schale desselben Atoms



aufgefüllt, wobei ein Elektron aus der Valenzschale als Auger-Elektron emittiert wird. Die Vakanz in der 2s-Schale kann nun ebenfalls durch ein Valenzschalenelektron aufgefüllt werden. Die dabei frei werdende Energie ist zwar nicht ausreichend, um ein weiteres Elektron aus dem einfach geladenen Ion zu lösen, aber die Energie kann mittels eines virtuellen Photons auf das zweite Neon-Atom übertragen werden und dort ein Valenzelektron aus seinem gebundenen Zustand lösen. Alternativ kann auch ein Elektron aus der Valenzschale des zweiten Atoms direkt die 2s-Vakanz auffüllen. Die frei werdende Energie löst dabei ein Valenzelektron aus dem Atom, in welchem die Vakanz gefüllt wurde. Beide Prozesse resultieren in demselben Endzustand ($\text{Ne}^{++}(2p^{-2}) - \text{Ne}^{+}(2p^{-1})$) und werden unter dem Begriff *Interatomic Coulombic Decay* (ICD) zusammengefasst [CeZT97, JCSS04, Jahn05]. Diese Art der Beschreibung des Zerfallsprozesses verwendet das Bild von lokalisierten Elektronenorbitalen, die Vakanzanzen werden lokal an den jeweiligen Atomen erzeugt. Dementsprechend wird auch die atomare Notation für die Elektronenkonfigurationen verwendet.

Die molekulare Notation des Grundzustandes des Neon-Dimers wurde bereits in Abschnitt 2.11 angeführt, sie soll hier aber noch einmal hingeschrieben werden:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u^2$$

Wie sich die einzelnen Molekülorbitale genau aus den Atomorbitalen zusammensetzen, kann ebenfalls Abschnitt 2.11 entnommen werden.

Die Elektronenorbitale haben in dieser delokalisierten Betrachtungsweise eine wohldefinierte Parität. Das bedeutet, dass die Wellenfunktion bei Rauminversion am Mittelpunkt des Moleküls entweder unverändert bleibt (gerade Parität) oder das Vorzeichen wechselt (ungerade Parität). Da alle physikalischen Observablen von dem Betragsquadrat der Wellenfunktion abhängen, sind sie symmetrisch für Zustände wohldefinierter Parität. Eine lokalisierte Vakanz würde eine Brechung dieser Molekülsymmetrie hervorrufen. Das System befindet sich dann nicht mehr in einem Zustand wohldefinierter Parität. Eine gute Messgröße, um eine solche Brechung der Symmetrie nachweisen zu können, ist die Winkelverteilung des emittierten Elektrons relativ zu der Molekülachse. Die Winkelverteilung eines Elektrons, welches von einer Seite des Moleküls emittiert wird, kann aufgrund der Streuung in dem Molekülpotential eine starke Asymmetrie aufweisen. Ein extremes Beispiel für eine solche Streuung in einem Potential ist die in Abschnitt 5.1 gezeigte Winkelverteilung des Auger-Elektrons relativ zu der OH-H-Achse des fragmentierten Wassermoleküls. In diesem Fall sind die beiden Teile des ursprünglichen Moleküls bereits so stark separiert, dass eindeutig von einer lokalen Emission aus dem OH-Molekül gesprochen werden kann.¹⁸

Quantenmechanisch wird ein lokalisierter Zustand als kohärente Überlagerung von geraden und ungeraden Zuständen beschrieben [Krei09]:

$$\Psi_l(\vec{r}) = 1/\sqrt{2} \left(\Psi_g(\vec{r}) + \Psi_u(\vec{r}) \right) \quad (5.6)$$

$$\Psi_r(\vec{r}) = 1/\sqrt{2} \left(\Psi_g(\vec{r}) - \Psi_u(\vec{r}) \right) \quad (5.7)$$

¹⁸ Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei dem H₂O-Molekül nicht um ein homonukleares Molekül handelt und es daher keine wohldefinierte Parität besitzt. Hier können auch im delokalisierten Fall Asymmetrien auftauchen. Dies ist daher nur als Beispiel für eine Asymmetrie in der Winkelverteilung eines von einer Seite emittierten Elektrons, hervorgerufen durch eine Streuung im Molekülpotential, zu verstehen.

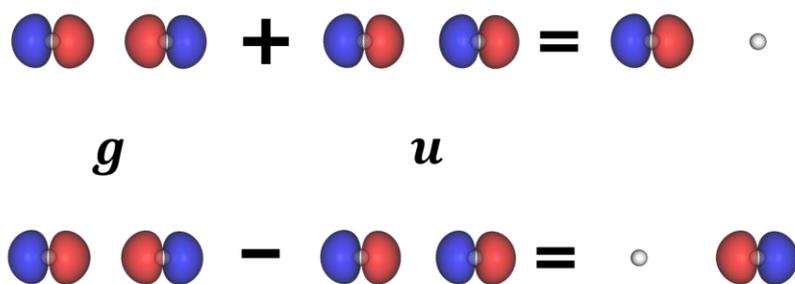


Abbildung 5.21 Veranschaulichung der in den Gleichungen 5.6 und 5.7 beschriebenen Erzeugung lokalisierter Orbitale aus der kohärenten Überlagerung gerader und ungerader Zustände. Bei den gezeigten Orbitalen handelt es sich um die Valenzelektronen-Orbitale $3\sigma_g^2$ und $3\sigma_u^2$ des Neon-Dimers [Kuni15].

ψ_r entspricht dabei einer Emission von dem ‚rechten‘ Atom und ψ_l einer Emission von dem ‚linken‘ Atom. Die Brechung der Symmetrie in der Winkelverteilung der Emission von einem der Kerne kann dann durch Interferenz zwischen den beiden Wellenfunktionen ψ_g und ψ_u hervorgerufen werden.

In Abbildung 5.22 sind die Winkelverteilungen der 2p-Elektronen, welche bei ICD emittiert werden, der Messung von Kreidi et al. relativ zur Molekülachse und getrennt nach den beiden Prozessen aufgetragen. Es ist deutlich eine Asymmetrie zu erkennen, welche von den Autoren als Indiz dafür gewertet wurde, dass es sinnvoll ist die Vakanzen in der Valenzschale des Neon-Dimers als lokalisiert zu betrachten.

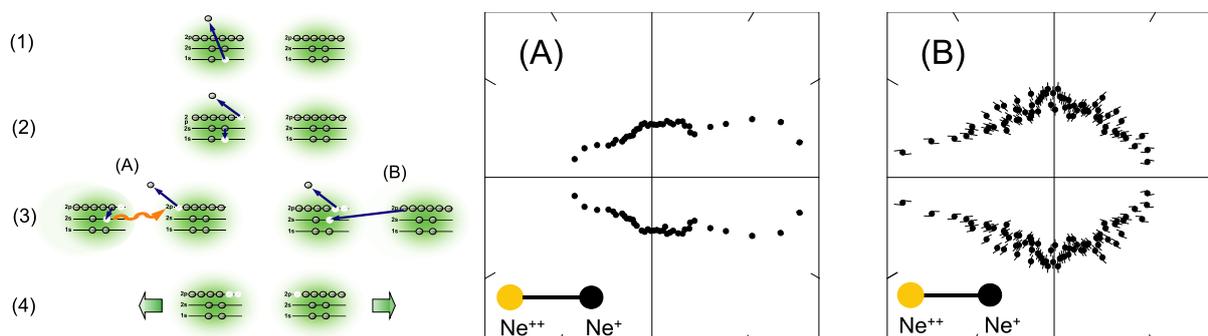


Abbildung 5.22 Auf der linken Seite sind die beiden ICD-Prozesse, welche in der Arbeit von Kreidi et al. untersucht wurden, schematisch dargestellt. Bei beiden Prozessen wird zunächst eine 1s-Vakanz in einem der beiden Neon-Atome erzeugt. Im zweiten Schritt wird diese Vakanz durch ein Elektron aus der 2s-Schale aufgefüllt. Die frei werdende Energie wird via eines Auger-Elektrons emittiert. Die 2s-Vakanz kann nun entweder durch ein Valenzelektron desselben Atoms oder durch ein Valenzelektron des zweiten Atoms aufgefüllt werden. Im ersten Fall wird die frei werdende Energie mittels eines virtuellen Photons auf das zweite Atom übertragen und löst dort ein Valenzelektron aus seinem gebundenen Zustand. Im zweiten Fall wird ein weiteres Valenzelektron im ersten Atom in das Kontinuum gehoben. Der Endzustand ist in beiden Fällen $\text{Ne}^{++}\text{-Ne}^+$. Die beiden Diagramme (A) und (B) stellen die Winkelverteilungen der jeweils im letzten Schritt heraus gelösten 2p-Elektronen relativ zur Dimerachse in Polarform für die beiden Prozesse dar [KJWH08].

Wie aus dem Korrelationsdiagramm in Abbildung 2.13 ersichtlich ist, besetzen die 2p-Elektronen der beiden Atome im Molekül die Zustände $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $1\pi_g$ und $3\sigma_u$. Im delokalisierten Fall wären die gezeigten Winkelverteilungen als die kohärenten Überlagerungen der Winkelverteilungen dieser Zustände zu verstehen. Es stellte sich daher die Frage, was für Winkelverteilungen man erhalten würde, wenn es möglich wäre diese Zustände in der Messung zu trennen. In einer Arbeit von Schöffler et al. konnte dies bei N_2 -Molekülen realisiert werden [STPJ08]. Bei

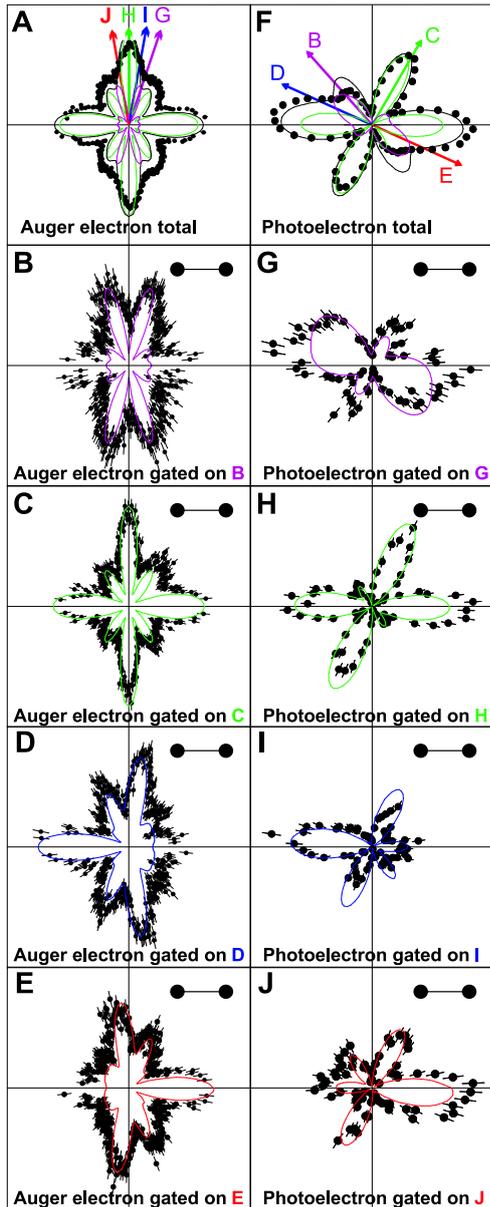
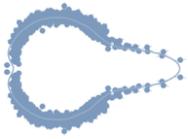


Abbildung 5.23 Elektronenwinkelverteilung relativ zu der Molekülachse der Messung von Schöffler et al. an N_2 -Molekülen [STPJ08]. Bei dieser Messung wird zunächst ein $1s$ -Elektron durch Absorption eines Photons aus seinem gebundenen Zustand gelöst und im zweiten Schritt wird ein Auger-Elektron aus der Valenzschale des Moleküls emittiert. Die schwarze Hantel kennzeichnet die Richtung der Molekülachse. Die Propagationsrichtung der zirkular polarisierten Photonen ist in die Ebene hinein. Die schwarzen Punkte stellen die Messdaten dar und die farbigen Linien theoretische Berechnungen für gerade und ungerade Orbitale bzw. kohärente Überlagerungen von g und u . In der linken Spalte sind die Verteilungen für das Auger-Elektron und in der rechten Spalte für das Photoelektron zu sehen. In A und F sind die Winkelverteilungen für alle Elektronen dargestellt. In B-E und G-J sind nur Ereignisse dargestellt, bei welchen das jeweils andere Elektron in einem bestimmten Winkel emittiert wurde. Diese Emissionswinkel sind in A und B als verschiedenfarbige Pfeile dargestellt.

diesem Experiment wurde durch Absorption eines Photons zunächst eine $1s$ -Vakanz erzeugt. Das angeregte Molekül kann anschließend durch Emission eines Auger-Elektrons relaxieren. Der Grundzustand des N_2 -Moleküls hat gerade Parität. Nach Absorption eines Photons besagen die Auswahlregeln, dass das Gesamtsystem aus N_2^+ -Ion und Photoelektron ungerade Parität haben muss. Da der Auger-Zerfall die Parität des Gesamtsystems nicht beeinflusst, gilt, dass die Gesamtparität von N_2^{++} -Ion, Photoelektron und Auger-Elektron ebenfalls ungerade sein muss. In der Messung werden nur Endzustände des N_2^{++} -Ions betrachtet, welche gerade Parität besitzen. Daraus folgt, dass das Photoelektron und das Auger-Elektron unterschiedliche Parität aufweisen müssen, damit die Bedingung, dass die Parität des Gesamtsystems ungerade ist, erfüllt wird. In Abbildung 5.23 sind die Winkelverteilungen relativ zu der Molekülachse für die Auger-Elektronen (links) und Photoelektronen (rechts) aus dieser Messung gezeigt. In der ersten Reihe sind die Verteilungen ohne Bedingungen auf die Emissionsrichtung des jeweils anderen Elektrons zu sehen. Dem unterlegt sind die theoretischen Kalkulationen für ein Elektron mit gerader bzw. ungerader Parität. Die lila Linie in Fenster A entspricht einem Auger-Elektron mit gerader Parität und die grüne einem mit ungerader Parität. Wenn nun eine Bedingung auf einen Win-

kelbereich, in welchem nur Auger-Elektronen ungerader Parität liegen, gesetzt wird, erhält man für das Photoelektron eine Verteilung, welche der theoretischen Kalkulation für die Emission eines Elektrons mit gerader Parität aus einem delokalisierten Orbital entspricht (Fenster G). Wenn die Bedingung auf ein Auger-Elektron mit gerader Parität gesetzt wird (grüne Linie in Fenster A), erhält man für das Photoelektron die Winkelverteilung, welche für die delokalisierte Emission eines Elektrons mit ungerader Parität erwartet wird (Fenster H). Wenn auf die Photoelektronen eine Bedingung auf Emissionswinkel, in welchen anhand der Kalkulationen für delokalisierte Orbitale nur Elektronen einer bestimmten Parität zu erwarten sind, gesetzt wird, erhält man für die Auger-Elektronen Winkelverteilungen, welche ebenfalls sehr gut mit den berechneten Verteilungen für wohldefinierte Parität übereinstimmen (Fenster B und C). Das Bild der delokalisierten Elektronenorbitale mit wohldefinierter Parität scheint also sogar für K-Schalen-Elektronen anwendbar zu sein. Eine Brechung der Symmetrie kann erreicht werden, wenn für das Auger- bzw. Photoelektron Winkelbereiche selektiert werden, in welche Elektronen mit gerader und ungerader Parität emittiert werden und eine Aussage über die Parität eines einzelnen Elektrons damit nicht mehr möglich ist. Dann erhält man für das jeweils andere Elektron eine asymmetrische Winkelverteilung (Fenster D, E, I und J). Die blauen bzw. roten Linien repräsentieren Kalkulationen für die kohärente Überlagerung von geraden und ungeraden Zuständen. Die verschiedenen Emissionsrichtungen sind als Emission von ‚links‘ oder ‚rechts‘ zu verstehen. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei einer Messung an H_2 -Molekülen erzielt. In dieser Messung konnte ebenfalls gezeigt werden, dass Asymmetrien in den Winkelverteilungen der emittierten Elektronen durch Interferenz zwischen geraden und ungeraden Zuständen entstehen [MFHF07].

Um zu überprüfen, ob dies bei einem Van-der-Waals-Molekül wie dem Neon-Dimer auch der Fall ist, wurde sich bei der hier vorgestellten Messung der Umstand zunutze gemacht, dass von den vier $2p^{-1}$ -Zuständen des Neon-Dimers nur einer dissoziativ ist. Nämlich der $3\sigma_g^{-1}$ -Zustand, welcher einem Gesamtzustand $^2\Sigma_g^+$ entspricht (s. Abbildung 5.24). Wie aus Abbildung 5.25 (a) ersichtlich verfügt die zu diesem Zustand zugehörige Potentialkurve zwar ebenfalls über ein Minimum. Dieses ist allerdings nur etwa 5 meV tief und liegt außerhalb des Franck-Condon-Bereichs. Der Franck-Condon-Bereich ist in guter Näherung durch die Abstandsverteilung des Grundzustandes des neutralen Dimers bestimmt [Jahn05].

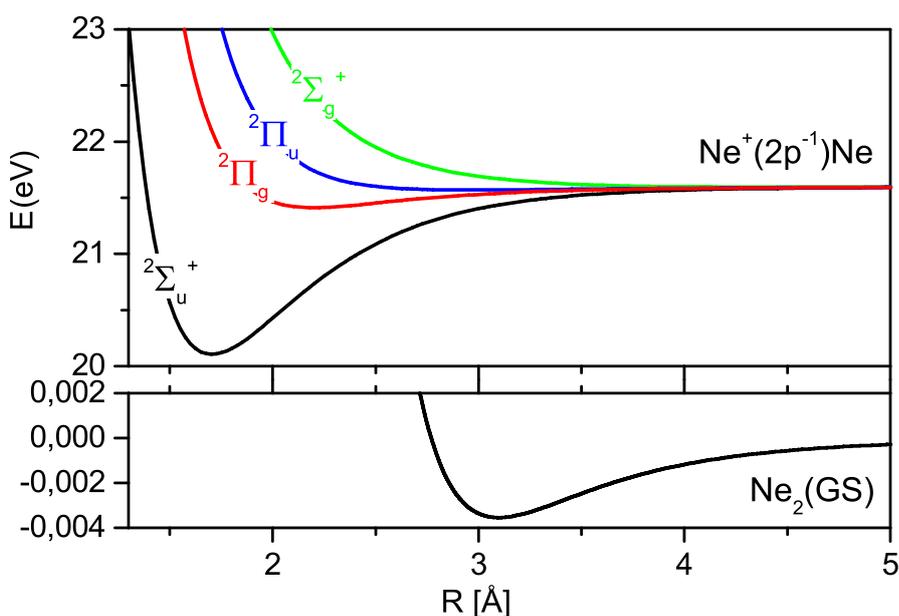
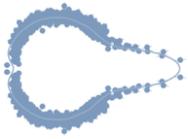


Abbildung 5.24 Potentialkurven des neutralen Grundzustandes des Neon-Dimers und verschiedener einfach geladener Zustände [Deme11]. Die NeNe^+ -Potentialkurven repräsentieren die vier möglichen Gesamtzustände des Systems, wenn aus einem der Neon-Atome ein $2p$ -Elektron entfernt wird.



In der klassischen Betrachtungsweise kann es nur zu Dissoziation kommen, wenn der Übergang bei Abständen, für welche die potentielle Energie oberhalb des asymptotischen Limits der Potentialkurve liegt, stattfindet. Aus Teil (b) der Abbildung ist zu erkennen, dass es quantenmechanisch auch für Abstände, bei denen dies nicht zutrifft, einen Überlapp mit dem Kontinuum gibt [Schm14]. Wie der Überlapp zu berechnen ist, wird in Abschnitt 2.12 beschrieben. In Teil (a) von Abbildung 5.25 ist zusätzlich noch die Potentialkurve des nächst tieferen Zustandes $^2\Pi_u$ eingezeichnet. Das Minimum dieser Kurve ist deutlich tiefer und erstreckt sich über den gesamten Franck-Condon-Bereich. Daher kann der Überlapp dieses Zustands mit dem Kontinuum vernachlässigt werden. Es ist so möglich, durch koinzidente Messung des Photoelektrons und eines Ne^+ -Ions nach 2p-Photoionisation, Ereignisse zu selektieren, bei denen das Dimerion den Zustand $^2\Sigma_g^+$ besetzt. Die 2p-Ionisationsschwelle von Neon beträgt 21,56 eV. Die hier gezeigte Messung wurde mit zirkular polarisierten Photonen mit einer Photonenenergie von 36,56 eV durchgeführt. Somit wurden Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 15 eV emittiert.

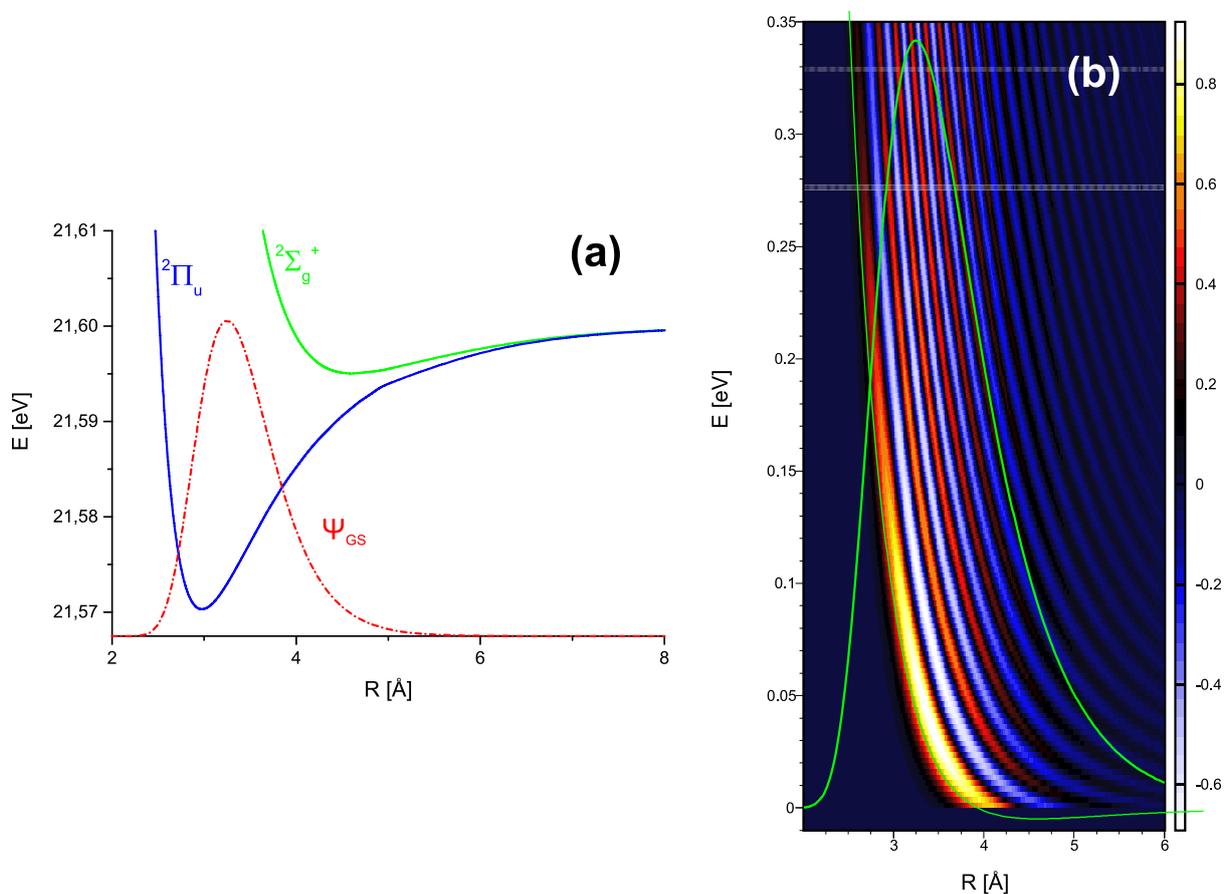


Abbildung 5.25 (a) Vergrößerung des Bereichs um 21,6 eV der Potentialkurve des $^2\Sigma_g^+$ -Zustandes. Hier wird sichtbar, dass die Potentialkurve ein etwa 5 meV tiefes Minimum besitzt. (b) Der berechnete Überlapp der Kernwellenfunktionen des neutralen nicht angeregten Neon-Dimers und der Kontinuumszustände des Ne_2^+ -Ions [Schm14]. In beiden Spektren ist die Wellenfunktion des Neon-Dimers im Grundzustand eingezeichnet, welche in guter Näherung den Franck-Condon-Bereich definiert [Jahn05]. In (b) ist zusätzlich noch die Potentialkurve des $\text{Ne}_2^+ ^2\Sigma_g^+$ -Zustandes gezeigt [Deme11].

Im delokalisierten Fall kann sich das Experiment auch als quantenmechanischer Doppelspalt vorgestellt werden. Die vom linken und rechten Atom emittierten Elektronenwellen interferieren miteinander und sorgen damit für Minima und Maxima in der Winkelverteilung. In einer

Arbeit von X. Lai und C. Figueira wird das Interferenzmuster von Elektronen, welche von einem solchen molekularen Doppelspalt emittiert werden, unter Berücksichtigung der Form der ionisierten Molekülorbitale hergeleitet [LaFa13]. Für den einfachen Fall, dass sich das Orbital wie bei dem Neon-Dimer als Linearkombination aus identischen Atomorbitalen an den beiden Kernen zusammensetzt, gilt für die emittierte Elektronenwelle [Schl14]:

$$\Psi(\vec{p}) = e^{i\vec{p}\frac{\vec{R}}{2}} + (-1)^{l-m+\lambda} \cdot e^{-i\vec{p}\frac{\vec{R}}{2}} \quad (5.8)$$

Hierbei ist \vec{p} der Impulsvektor des Elektrons, \vec{R} der Abstandsvektor zwischen den beiden Atomkernen, l und m sind die Drehimpulsquantenzahl und die magnetische Quantenzahl der Atomorbitale. Es gilt $\lambda = m$ für gerade Parität und $\lambda = m + 1$ für ungerade Parität. Von dem linken und dem rechten Kern werden also einfach zwei ebene Wellen emittiert. Das Interferenzmuster ergibt sich durch einen Phasenverschiebung zwischen diesen beiden Wellen, welcher von dem Drehimpuls und der Parität abhängig ist. Wenn sich das Molekülorbital aus p-Orbitalen zusammensetzt und gerade Parität besitzt, lässt sich Gleichung 5.8 zu nachstehendem Ausdruck vereinfachen:

$$\Psi = e^{i\vec{p}\frac{\vec{R}}{2}} - e^{-i\vec{p}\frac{\vec{R}}{2}} = 2 \cdot i \cdot \sin\left(\vec{p}\frac{\vec{R}}{2}\right) \quad (5.9)$$

Die ebenen Wellen werden mit einem Phasenversatz von 180° emittiert. Für das Betragsquadrat der Wellenfunktion folgt:

$$|\Psi|^2 = 4 \cdot \sin^2\left(\vec{p}\frac{\vec{R}}{2}\right) = 4 \cdot \sin^2\left(p\frac{R}{2} \cos\phi\right) \quad (5.10)$$

Das Betragsquadrat drückt aus wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist das Elektron unter einem bestimmten Winkel ϕ relativ zur Molekülachse zu messen und kann daher mit der normierten experimentellen Winkelverteilung verglichen werden.

In Abbildung 5.26 wird eine solche Doppelspalt-Simulation der gemessenen Verteilung gegenübergestellt. Es werden hierbei nur Ereignisse beachtet, bei denen die Molekülachse und der Impulsvektor des Elektrons in der Polarisationssebene des Synchrotronlichts liegen. Wie zu erkennen ist, weisen die gemessenen Daten innerhalb des statistischen Fehlers keine Asymmetrie bezüglich der Molekülachse auf. Die Positionen der Maxima in Experiment und Theorie weichen leicht voneinander ab. Desweiteren kann die Doppelspalt-Simulation nicht die unterschiedlichen Größen der Maxima reproduzieren. Diese Unterschiede können damit erklärt werden, dass die einfache Rechnung nach Formel 5.10 im Gegensatz zu vollständigen quantenmechanischen Rechnungen die Wechselwirkung des sich entfernenden Elektrons mit dem molekularen Feld und Effekte, welche aus der Polarisation des absorbierten Photons resultieren, vernachlässigt. In Abbildung 5.27 werden die Daten daher mit einer quantenmechanischen Rechnung verglichen, welche auch die erwähnten Effekte mit einbezieht. Die rote Linie ist eine Rechnung für eine delokalisierte Emission des $3\sigma_g$ -Elektrons. Zusätzlich ist eine Rechnung für eine lokalisierte Emission gezeigt (blaue Linie). In dieser wird die Lokalisierung durch kohärente Überlagerung des $3\sigma_g^{-1}$ -Zustandes und des $3\sigma_u^{-1}$ -Zustandes erzeugt [Cher11]. Diese Rechnung legt nahe, dass eine lokalisierte Emission tatsächlich eine deutliche Asymmetrie in der Winkelverteilung hervor-

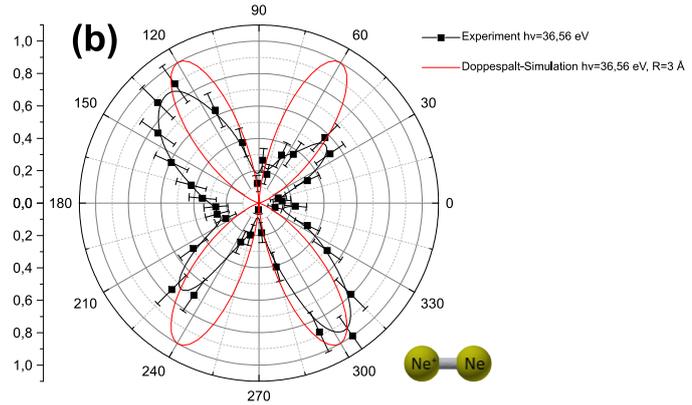
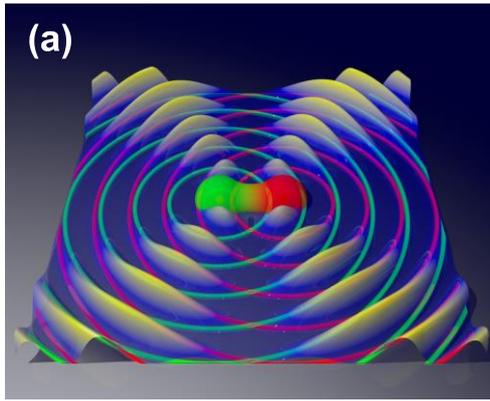
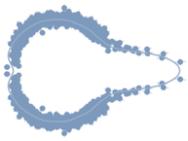


Abbildung 5.26 (a) Anschauliche Darstellung der durch Formel 5.9 beschriebenen Doppelspalt-Simulation [Kuni15]. Von den beiden Kernen werden ebene Wellen identischer Wellenlänge emittiert. Die Wellen haben einen Phasenversatz von 180° . Dies resultiert in destruktiver Interferenz in Richtung der Molekülachse und senkrecht dazu, während es bei bestimmten anderen Winkeln zu konstruktiver Interferenz kommt. Die genaue Lage der Maxima ist abhängig von dem Abstand zwischen den Kernen und der Wellenlänge. (b) Vergleich der gemessenen Winkelverteilung des Photoelektrons relativ zu der Molekülachse (schwarze Punkte) mit der in (a) illustrierten Doppelspalt-Simulation (rote Linie). Die Photonenenergie bei der Messung betrug $36,56 \text{ eV}$ (15 eV oberhalb der Einfachionisationsschwelle von Neon). Die Propagationsrichtung der zirkular polarisierten Photonen ist in die Ebene hinein. Die Messpunkte wurden mittels eines B-Splines interpoliert (schwarze Linie). Für die Simulation wurde dieselbe Photonenenergie bzw. derselbe Elektronenimpuls wie bei der Messung angenommen. Allerdings wurde die Rechnung für einen festen internuklearen Abstand zum Zeitpunkt der Ionisation von 3 \AA durchgeführt, während die experimentellen Daten über alle gemessenen Abstände integriert sind.

rufen würde, die in den Daten nicht zu erkennen ist. Stattdessen stimmt die gemessene Winkelverteilung gut mit der Rechnung für delokalisierte Emission überein.

Der Umstand, dass die Größen der Maxima nicht genau übereinstimmen und die gemessene und die kalkulierte Verteilung leicht zueinander verdreht sind, ist mit der starken Abhängigkeit der Größe und Position der Maxima von dem internuklearen Abstand zum Zeitpunkt der Ionisation zu erklären. Während die theoretische Verteilung für einen festen Abstand von 3 \AA berechnet ist, gibt es bei den experimentellen Daten eine Verteilung von Abständen, auf welche im Folgenden noch genauer eingegangen wird. Zusätzlich ist die Winkelverteilung noch von der

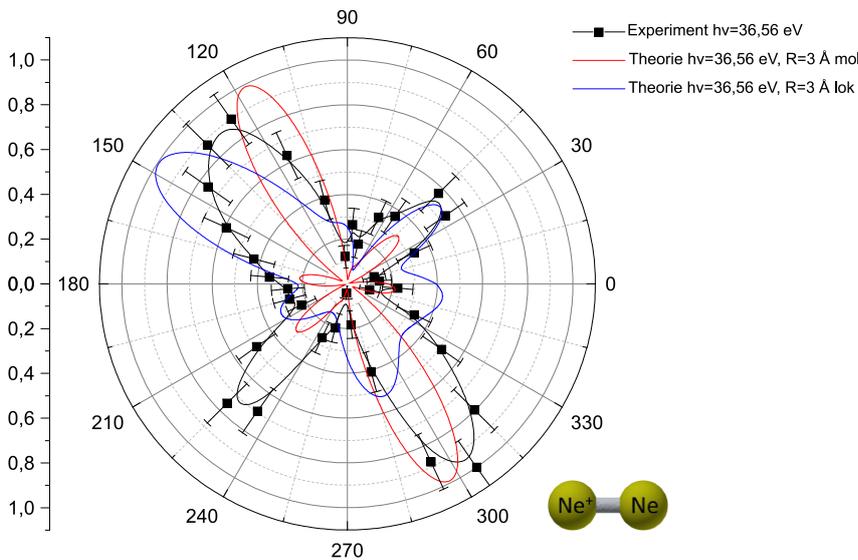


Abbildung 5.27 Vergleich der experimentellen Winkelverteilung des $\text{Ne}_2 3\sigma_g$ -Photoelektrons (schwarze Punkte) mit einer vollständigen quantenmechanischen Rechnung. Die rote Linie stellt eine Rechnung für delokalisierte Emission und die blaue Linie eine Rechnung für lokalisierte Emission dar [Cher11]. Die Rechnungen wurden für einen festen internuklearen Abstand von 3 \AA und eine Photonenenergie von $36,56 \text{ eV}$ durchgeführt.

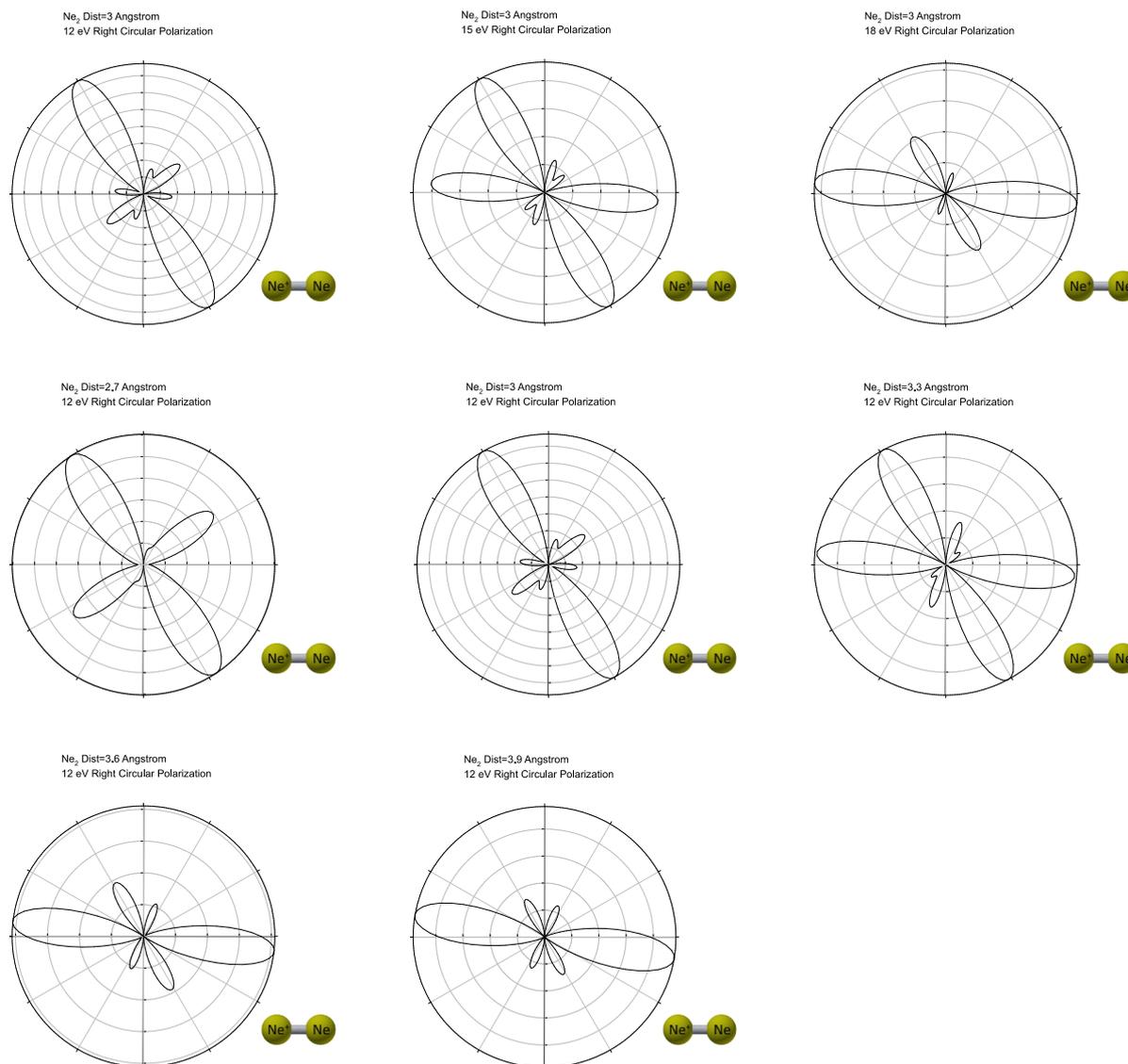
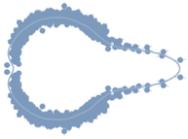


Abbildung 5.28 DFT-Rechnungen der Winkelverteilung des Ne_2 $3\sigma_g$ -Photoelektrons relativ zur Molekülachse für verschiedene internukleare Abstände und Elektronenenergien. Die Propagationsrichtung der zirkular polarisierten Photonen ist wie bei den vorherigen Abbildungen in die Ebene hinein [Sten14].

Photonenenergie abhängig. In Abbildung 5.28 werden mittels DFT-Rechnungen (s. Abschnitt 2.4) erzeugte Winkelverteilungen für verschiedene Abstände und Photonenenergien gezeigt, um die Abhängigkeit der Verteilung von diesen beiden Parametern zu verdeutlichen [Sten14]. Wie Formel 5.10 entnommen werden kann, beinhaltet die einfache Doppelspalt-Simulation bereits eine Abhängigkeit der Positionen der Maxima von diesen Parametern. Eine Variation der Photonenenergie bedeutet hierbei einfach eine Änderung des Impuls \vec{p} , weil bei der Photoionisation die kinetische Energie eines Elektrons und damit auch dessen Impuls direkt von der Photonenenergie abhängt. Da die Messung bei einer konstanten Photonenenergie durchgeführt wurde, konnte die Abhängigkeit der experimentellen Daten von diesem Parameter nicht überprüft werden, es war aber möglich die Korrelation zwischen dem internuklearen Abstand und der Position der Maxima zu untersuchen.

Dazu wird in Abschnitt 2.12 erläutert wie es möglich ist mittels der Reflection Approximation und der zugehörigen Potentialkurve aus dem gemessenen KER die Verteilung von Abständen,



bei welchen der Übergang in den dissoziativen Zustand stattfindet, zu ermitteln. Da der KER in einem COLTRIMS-Experiment koinzident mit den Emissionswinkeln des Elektrons gemessen wird, können somit die gemessenen Winkel nach internuklearen Abständen separiert werden. Zunächst muss allerdings überprüft werden, ob die Reflection Approximation für den hier untersuchten Prozess eine ausreichend genaue Näherung darstellt. Dazu werden mittels Formel 5.10 berechnete theoretische Winkelverteilungen für verschiedene internukleare Abstände gegen den KER aufgetragen. Hierbei wird der KER einmal quantenmechanisch korrekt durch Berechnung des Überlapps der Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes (Formel 2.64) und einmal mittels klassischer Reflection Approximation aus dem Abstand ermittelt. Diese beiden Verteilungen sind im mittleren und rechten Spektrum von Abbildung 5.29 gezeigt. Wie zu erkennen ist, unterscheidet sich die klassische Näherung fast nicht von der quantenmechanischen Rechnung. Für die experimentellen Daten kann daher der internukleare Abstand in sehr guter Näherung mittels Reflection Approximation aus dem KER berechnet werden.

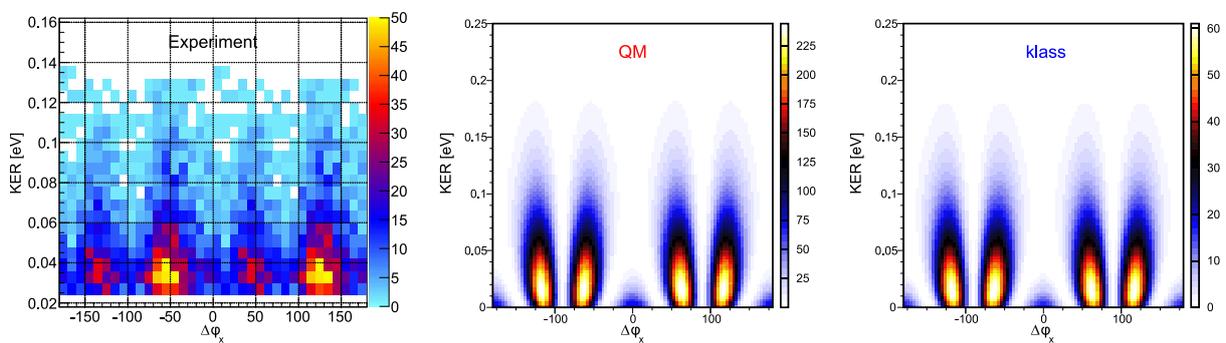


Abbildung 5.29 Der Winkel zwischen der Emissionsrichtung des Photoelektrons und der Dimerachse aufgetragen gegen den KER. Links: Experimentelle Daten. Mitte: Die mit Formel 5.10 berechnete Winkelverteilung und der mit Formel 2.64 berechnete KER. Rechts: Die mit Formel 5.10 berechnete Winkelverteilung und der mittels klassischer Reflection Approximation berechnete KER.

Im linken Spektrum von Abbildung 5.29 ist die gemessene Winkelverteilung gegen den so berechneten KER aufgetragen. Um die Abhängigkeit der Winkelverteilung von dem internuklearen Abstand besser erkennen zu können, sind in Abbildung 5.30 Projektionen der experimentellen und der theoretischen klassischen Verteilung für verschiedene Abstände bzw. KER als Polardarstellung gezeigt. Zusätzlich wurden die experimentellen Daten symmetrisiert.¹⁹ Dadurch wird gut sichtbar, dass sich in der experimentellen Winkelverteilung die Positionen der Maxima mit steigenden Abständen in dieselbe Richtung wie in der Dipolnäherung verschieben.

Um zu überprüfen wie gut die Abhängigkeit des gesamten Ionisationsquerschnitts von dem internuklearen Abstand durch die Doppelspalt-Simulation erklärt werden kann, wird der Elektronenfluss über alle Emissionswinkel integriert. Die daraus resultierenden Verteilungen für den internuklearen Abstand und den KER sind in Abbildung 5.31 gezeigt. In Teil (b) der Abbildung ist zusätzlich noch die Abstandsverteilung der Grundzustandswellenfunktion des Neon-Dimers dargestellt. Die gemessenen Verteilungen stimmen gut mit den simulierten Verteilungen überein. Die Diskrepanz zwischen Grundzustandsverteilung und der gemessenen Abstandsverteilung lässt sich also sehr gut mit der Interferenz zwischen den von den beiden Kernen emittierten Elektronenwellen erklären. Bei bestimmten Abständen kommt es vermehrt zu destruktiver In-

¹⁹ Die Symmetrisierung wird unter der Annahme durchgeführt, dass die Winkelverteilung dieses Prozesses für den delokalisierten Fall symmetrisch gegenüber einer Punktspiegelung am Mittelpunkt der Verteilung sein muss und Abweichungen von dieser Symmetrie aus den in Abschnitt 4.10 beschriebenen Problemen mit den Detektoren resultieren.

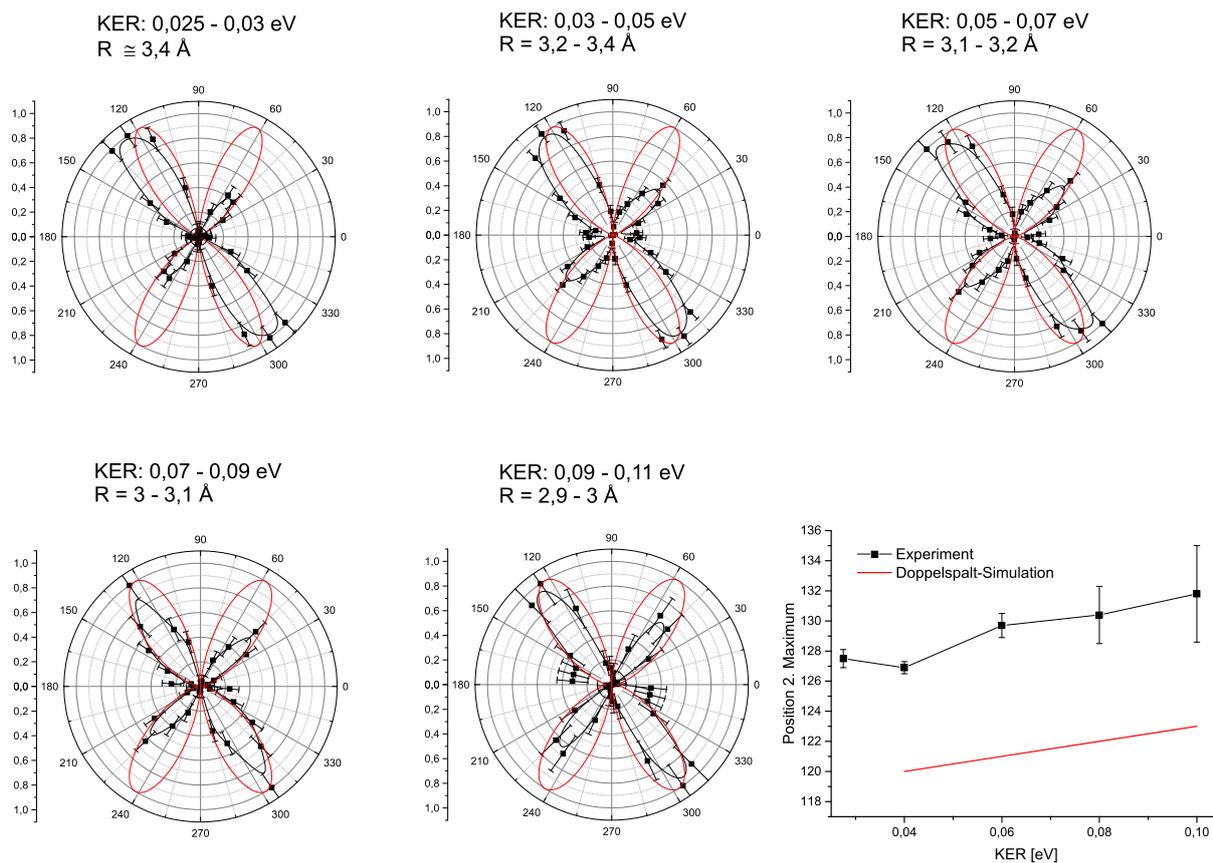


Abbildung 5.30 Vergleich zwischen der gemessenen Winkelverteilung des Photoelektrons relativ zu der Molekülachse (schwarze Punkte) und der Doppelspalt-Simulation nach Formel 5.10 (rote Linie) für verschiedene KER bzw. internukleare Abstände.

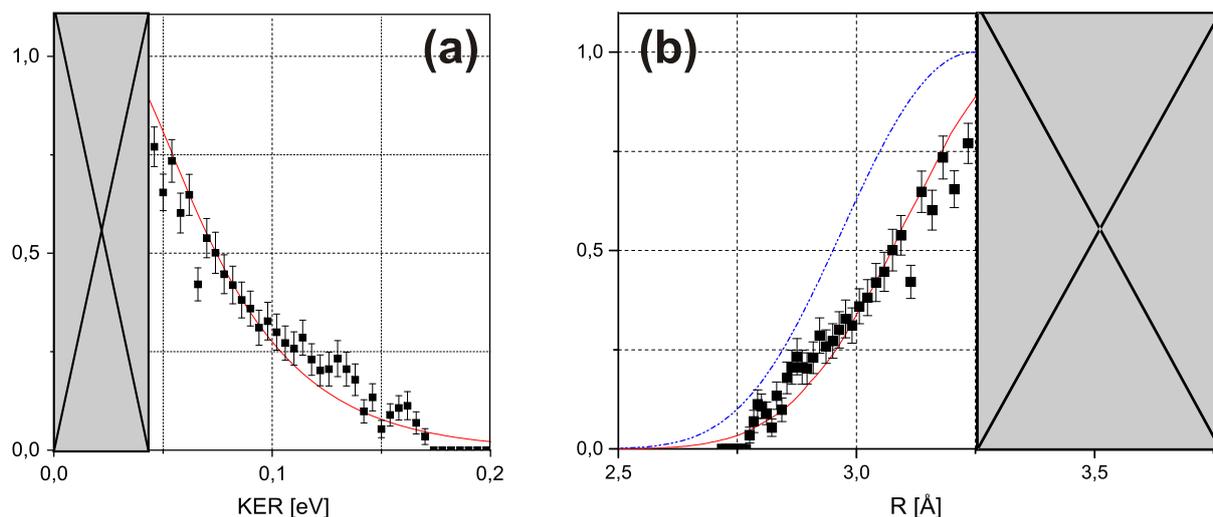
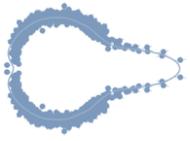


Abbildung 5.31 (a) Der Kinetic Energy Release des Ne^+ -Ions und des neutralen Neonatoms nach Photoionisation des $3\sigma_g$ -Elektrons ($h\nu = 36,56 \text{ eV}$). Die schwarzen Punkte stellen die Messdaten dar und die rote Linie die Doppelspalt-Simulation nach Formel 5.10. [Schm14]. Der Bereich kleiner Impulse bzw. Energien war bei dieser Messung experimentell nicht zugänglich (s. Abschnitt 4.10). (b) Die durch klassische Reflection Approximation aus dem gemessenen KER und der Potentialkurve des $^2\Sigma_g^+$ -Zustandes des Ne_2^+ -Ions berechnete Abstandsverteilung (schwarze Punkte), die mittels der Doppelspalt-Simulation berechnete Abstandsverteilung für den dissoziativen Prozess (rote Linie) [Schm14] und die Abstandsverteilung des Neon-Dimers im Grundzustand (blau gestrichelte Linie) [Jahn05].



terferenz und daher sind diese Abstände in der finalen Verteilung gegenüber dem Grundzustand unterdrückt.

Zusammengefasst zeigt die gemessene Winkelverteilung, dass auch für ein Van-der-Waals-gebundenes Molekül wie das Neon-Dimer in der Valenzschale Elektronenorbitale mit wohldefinierter Parität, welche als delokalisiert betrachtet werden müssen, zu existieren scheinen. Dies steht im klaren Widerspruch zu dem üblicherweise verwendeten Bild, dass solche Moleküle als Verbund einzelner Atome zu verstehen sind.

Des Weiteren legt die Winkelverteilung und im Besonderen die gezeigte Abstandsverteilung nahe, dass die Betrachtung des Dimers als quantenmechanischer Doppelspalt ein gutes Bild ist, um den Prozess qualitativ zu beschreiben, auch wenn Streuungen des emittierten Elektrons im molekularen Feld nicht vernachlässigbar sind, um die genaue Form der Winkelverteilung zu erklären.

„Deserve got nuthin' to do with it.”

Snoop, *The Wire*

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dissoziationsprozesse in kleinen Molekülen untersucht. Des Weiteren konnte eine Möglichkeit aufgezeigt werden, wie solche Prozesse ausnutzbar sind, um andere Eigenschaften von Molekülen zu untersuchen.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einer Messung an Wassermolekülen. Es wird dargestellt, wie eine Anisotropie in der Elektronenwinkelverteilung eines dissoziierenden Moleküls mit Hilfe einer einfachen klassischen Simulation dazu verwendet werden kann, den Abstand zwischen einem Proton und einem angeregten OH-Molekül, in welche das Wassermolekül dissoziiert, zu dem Zeitpunkt an dem das Molekül mittels Auger-Zerfall ein weiteres Elektron emittiert, zu bestimmen. So konnte nachgewiesen werden, dass der Auger-Zerfall eines H_2O^{*+} -Ions, bei dem ein Sauerstoff 2s-Elektron aus dem Molekülverband entfernt wurde, erst bei sehr großen Abständen von mehreren 100 Ångström zwischen dem Proton und dem OH^* -Molekül stattfindet.

Der beobachtete erhöhte Elektronenfluss in Richtung der aufgebrochenen Bindung resultiert nicht aus spezifischen Eigenschaften des Wassermoleküls und sollte daher immer auftreten, wenn ein positiv geladenes Fragment ein beliebiges Molekül verlässt und das Molekül zu einem späteren Zeitpunkt ein Elektron emittiert. Das Elektron „verfolgt“ sozusagen das positiv geladene Teilchen.

Für die Zukunft wäre es interessant dieses Experiment mit anderen Molekülen, bei welchen die Autoionisation des einfach geladenen, angeregten Ions früher stattfinden kann, durchzuführen. Für Fälle kleinerer Abstände würde die Simulation eine deutlich stärkere Anisotropie in der Winkelverteilung vorhersagen. Die Frage, die sich dabei stellt, ist: Bis zu welchen Abständen liefert die hier gezeigte klassische Simulation noch gute Ergebnisse?

Eine Möglichkeit diese Bereiche kleiner Abstände auch bei Wassermolekülen zu untersuchen, bietet die Entwicklung der *Freie-Elektronen-Laser* (FEL) und *Hohe-Harmonische-Quellen* (HHG, *high-harmonic-generation*) [LBIL94], welche Lichtpulse mit Pulslängen im Femtosekunden-Bereich und Wellenlängen im UV- oder sogar Röntgenbereich [EAAB10] erzeugen können. Dadurch wird es möglich Pump-Probe-Experimente durchzuführen, bei denen im ersten Schritt Elektronen aus den kernnahen Schalen eines Moleküls entfernt werden. Die Schwierigkeit hierbei ist aber, dass bei einem Pump-Probe-Experiment der Impulsübertrag des Probe-Photons auf das System einen Einfluss auf die Emissionsrichtung des Elektrons haben kann. Ein ähnliches Experiment an O_2 wurde von Sandhu et al. in der Zeitschrift *Science* vorgestellt, allerdings umfassen die gezeigten Ergebnisse keine Elektronen-Winkelverteilungen [SGSS08].

In der Messung an Chlorwasserstoff wurde die ultraschnelle Dissoziation neutraler molekularer Zustände untersucht. Diese Zustände können bereits bei kleinen internuklearen Zuständen zerfallen und ein Auger-Elektron emittieren.

Für den resonanten Auger-Zerfall der angeregten $2p^{-1}6s$ -Zustände von Chlorwasserstoff wurden unseres Wissens nach erstmals alle Komponenten der Impulsvektoren sowohl der Auger-Elektronen wie auch der ionischen Reaktionsprodukte gemessen. Durch diese kinematisch vollständige Messung konnte der Prozess in bisher noch nie dagewesenem Detail untersucht werden. Zum ersten Mal konnte sowohl der angeregte Zustand nach der Absorption des Photons, als auch der elektronische Endzustand für jeden einzelnen Zerfall bestimmt werden. Aufgeschlüsselt nach diesen Zuständen konnten dann die Winkelverteilungen der Auger-Elektronen



und die Aufteilung der Energie auf Elektron und Kernbewegung vermessen werden. Dies ist der vollständige Satz aller möglichen Beobachtungsgrößen, so dass die Daten über keine Größe mehr integriert wurden.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Winkelverteilung mit größer werdendem internuklearem Abstand teilweise deutlich ändert. Allerdings ist hier kein kontinuierlicher Übergang von einer Verteilung, in welcher deutlich der Einfluss des zweiten Atomkerns zu erkennen ist, hin zu der Verteilung eines einzelnen Chloratoms beobachtbar, wie es bei vorhergegangenen Messungen der Fall war [DCCH00]. Stattdessen ist, zu mindestens für Zerfälle, die im Grundzustand des Cl^+ -Ions resultieren, eine abrupte Änderung der Winkelverteilung von einer Dipol-Keule senkrecht zu der Molekülachse für kleine internukleare Abstände zu einer Dipol-Keule entlang der Achse für große Abstände zu verzeichnen. Dies deutet daraufhin, dass abhängig von dem internuklearen Abstand unterschiedlich orientierte Valenzschalenorbitale ionisiert werden. Um weitere Erkenntnisse über die beteiligten Orbitale zu erhalten, wäre es hilfreich die Messergebnisse mit quantenmechanischen Rechnungen der Winkelverteilungen für Zerfälle in die verschiedenen finalen Zustände vergleichen zu können.

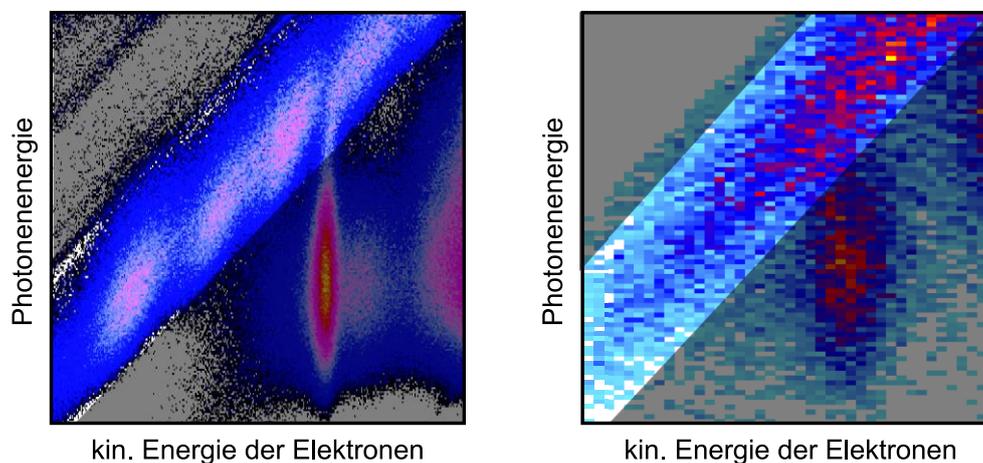


Abbildung 6.1 Vergrößerte Darstellung des Energiebereichs, in dem die Übergänge in den $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand des HCl^+ -Ions liegen, welche in der Franck-Condon-Region des Moleküls stattgefunden haben. In der Messung von Sokell et al. (links) sind deutlich die Resonant Enhancements zu sehen [SWWF05], während sie in der hier vorgestellten Messung (rechts) nicht sichtbar werden.

Ein überraschendes Ergebnis der Messung war, dass die Abhängigkeit des KERs von der Photonenenergie für Ereignisse, bei welchen der einfach ionisierte Zustand bei Abständen in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes des Moleküls besetzt wird, darauf hindeutet, dass es sich hier fast ausschließlich um direkte Ionisationsprozesse und nicht um Auger-Zerfälle handelt, obwohl die Messungen an der Resonanzschwelle für die Anregung des $2p^{-1}6\sigma$ -Zustandes und fast 180 eV oberhalb der Energieschwelle für direkte Ionisation durchgeführt wurden. In der Messung sind die in vorherigen Arbeiten beobachteten und als Resonant Enhancements bezeichneten Strukturen [SWWF05], welche molekularen Auger-Zerfällen zugeordnet wurden und eigentlich mit diesem Experiment genauer untersucht werden sollten, nicht erkennbar. Ob dies an der niedrigeren statistischen Signifikanz im Vergleich zu den vorhergegangenen Messungen liegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Eine weitere mögliche Erklärung für die Abwesenheit dieser Strukturen ist, dass die Auger-Zerfälle in diesem Bereich in Zuständen des HCl^+ -Ions resultieren, welche in ein Proton und ein nicht geladenes Chloratom fragmentieren. Dieser Dissoziationskanal konnte bei der hier beschriebenen Messung allerdings nicht untersucht werden, da die

Feldgeometrie des Spektrometers dafür sorgte, dass bei diesem Zerfall entstehende Protonen den Detektor nicht erreichen konnten. Ihre Trajektorien wurden vom dem schräg zur Spektrometerachse verlaufenden Feld (s. Abschnitt 3.5.2.1) aus dem Spektrometer „rausgebogen“.

In der Messung an Ne_2 -Dimeren wurde nachgewiesen, dass sich die Valenzelektronen eines Van-der-Waals-Moleküls in Zuständen wohldefinierter Parität befinden können und daher unter bestimmten Umständen als delokalisiert angesehen werden müssen.

Wie bereits in den Arbeiten von Schöffler et al. und Martin et al. dargelegt, ist die Antwort auf die Frage, ob die in einem Molekül erzeugte Vakanz als lokalisiert oder delokalisiert zu betrachten ist, eine Frage des Messprozesses [MFHF07, STPJ08]. Es konnte gezeigt werden, dass die asymmetrischen Winkelverteilungen in der Arbeit von Kreidi et al., welche von den Autoren dahingehend interpretiert wurden, dass die Elektronenorbitale in einem Ne_2 -Dimer als lokalisiert anzusehen sind [KJWH08], aus der Messung kohärenter Überlagerungen von Zuständen unterschiedlicher Parität resultieren. In dem hier vorgestellten Experiment konnten diese Zustände separiert werden. Dazu wurde sich der Umstand zunutze gemacht, dass nur einer der Zustände, die nach Valenzschalenionisation besetzt werden, dissoziativ ist. So war es möglich durch Auswahl solcher Ereignisse, bei welchen das Dimer in ein Ne^+ -Ion und ein neutrales Atom fragmentiert, Zustände wohldefinierter Parität zu messen. Diese besitzen eine symmetrische Winkelverteilung.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich der Prozess qualitativ mit einer einfachen Doppelspalt-Simulation erklären lässt, bei welcher ebene Wellen mit einem bestimmten Phasenversatz, der sich aus der Form der beteiligten Atomorbitale ergibt, von den beiden Kernen emittiert werden.

A. Atomare Einheiten und Naturkonstanten

Dimension	Formel	SI Einheit
Masse	m_e	$9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Länge	a_0	$5,29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Ladung	e	$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Geschwindigkeit	v_0	$2,18769 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
Zeit	a_0/v_0	$2,41888 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
Impuls	$m_0 v_0$	$1,99285 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$
Drehimpuls	$\hbar = a_0 m_e v_0$	$1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Frequenz	$v_0/(2\pi a_0)$	$6,57969 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$
Kreisfrequenz	v_0/a_0	$4,13414 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$
Energie	$e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$	$27,2116 \text{ eV} = 1 \text{ hartree}$
Wirkung	$\hbar = e^2/(4\pi\epsilon_0 v_0)$	$1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Elektrisches Feld	$e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2)$	$5,14221 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$
Magnetisches Feld	$\hbar/(e a_0^2)$	$2,35052 \cdot 10^5 \text{ T}$
Intensität	$1/2c\epsilon_0(e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2))^2$	$3,50953 \cdot 10^{16} \text{ W/cm}^2$

Konstante	Formel	SI Einheit	Atomare Einheit
Plancksches Wirkungsquantum	h	$6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	2π
Elementarladung	e	$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	1
Elektronenmasse	m_e	$9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	1
Protonenmasse	m_p	$1,67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	1836,15
Atomare Masseneinheit	$\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$	$1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	1822,89
Lichtgeschwindigkeit	c	$2,99792 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	137,04
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$	$1/(4\pi)$
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0 = 1/(c^2\epsilon_0)$	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/(Am)}$	$4\pi/137,04^2$
Boltzmann-Konstante	k_B	$1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	

B. Strahlrohre U125-2 SGM, UE112 PGM-1 und UE46 PGM-1 am BESSY II Speicherring

Beamline data		U125-2 SGM
Source		U125-2
Monochromator		SGM (Spherical Grating Monochromator)
Energy range		29 – 138 eV
Energy resolution		16 000 (500 l/mm grating)
Flux		1E13 ph/s/300 mA
Polarisation		horizontal
Divergence horizontal		4.5 mrad
Divergence vertical		0.6 mrad
Focus size (hor. x vert.)		120 μm (hor), 60 μm (vert)
Distance Focus/last valve		ca. 1475 mm
Height Focus/floor level		1420 mm
Free photon beam available		yes
Fixed end station		no

Tabelle B.1 Datenblatt des Strahlrohrs U125-2 SGM [HZB].

Beamline data		UE46 PGM-1
Source		UE46
Monochromator		PGM (Plane Grating Monochromator)
Energy range		121 – 2000 eV
Energy resolution		10 000
Flux		1E12
Polarisation		<ul style="list-style-type: none"> linear any angle (with restrictions) circular
Divergence horizontal		1 mrad
Divergence vertical		1 mrad
Focus size (hor. x vert.)		<ul style="list-style-type: none"> focused beam: typically 100 μm x 50 μm ultimate: 40 μm x 10 μm collimated beam: $\leq 1.7 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$
Distance Focus/last valve		565 mm
Height Focus/floor level		1417 mm
Free photon beam available		only under special conditions
Fixed end station		yes

Tabelle B.2 Datenblatt des Strahlrohrs UE46-2 PGM-1 [HZB].

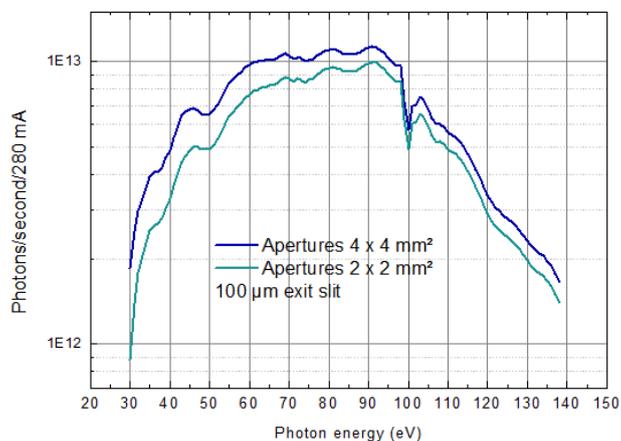


Abbildung B.1 Photonenfluss des Strahlrohrs U125-2 SGM [HZB].

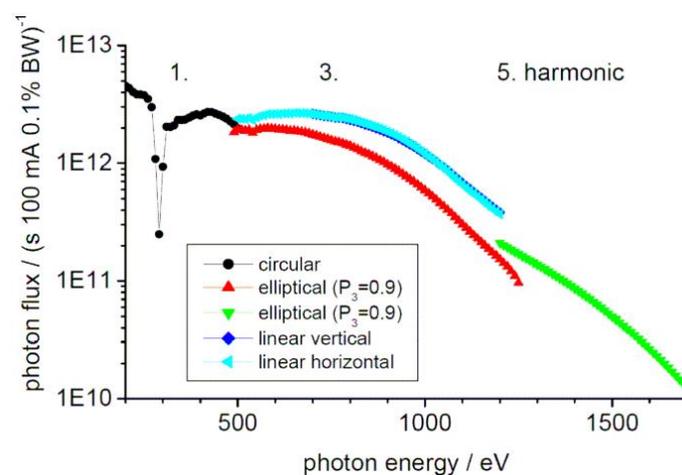


Abbildung B.2 Photonenfluss des Strahlrohrs UE46 PGM-1 [HZB].

Beamline data		UE112 PGM-1
Source		UE112
Monochromator		PGM (Plane Grating Monochromator)
Energy range		20 – 700 eV
Energy resolution		30,000 (20-150eV) > 20,000 (150-350eV) (standard grating)
Flux		>1E12 (20-280eV) ca. 1E13(50-150eV) (standard grating)
Polarisation		variable
Divergence horizontal		1.4 mrad @ 63.5eV
Divergence vertical		0.6 mrad @ 63.5eV
Focus size (hor. x vert.)		optimum: ca. 0.1 x 0.1 mm (without halo)
Distance Focus/last valve		ca. 1083 mm
Height Focus/floor level		ca. 1393 (slightly inclined) mm
Free photon beam available		Yes
Fixed end station		no

Tabelle B.3 Datenblatt des Strahlrohrs UE112-2 PGM-1 [HZB].

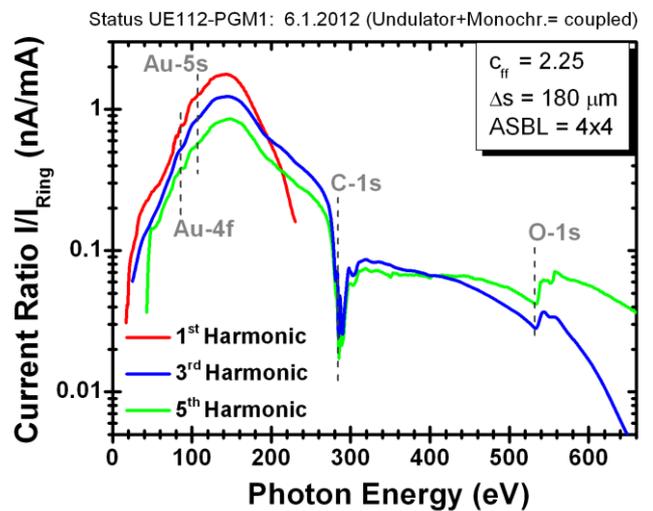


Abbildung B.3 Photonenfluss des Strahlrohrs UE112 PGM-1 [HZB].

C. Experimentelle Parameter

Jet	H ₂ O	HCl	Ne ₂
$\varnothing_{\text{Düse}}$	60 μm	20 μm	20 μm
$T_{\text{Düse}}$	$\sim 125^\circ\text{C}$	160 K	140 K
$P_{\text{Düse}}$	~ 1 bar	8 bar	~ 4 bar
$\varnothing_{\text{Skimmer}}$	0,2 mm	0,2 mm	0,2 mm
Abstand Düse-Skimmer	~ 1 cm	~ 1 cm	~ 1 cm
Vakuum			
Expansionskammer	$3 \cdot 10^{-4}$ mbar	$2 \cdot 10^{-4}$ mbar	k.A.
Reaktionskammer	$3 \cdot 10^{-9}$ mbar	$3 \cdot 10^{-8}$ mbar	k.A.
Jetdump	$2 \cdot 10^{-7}$ mbar	$4 \cdot 10^{-7}$ mbar	k.A.
Spektrometer			
Elektrische Feldstärke	10 V/cm	16,4 V/cm	20 V/cm
Magnetischer Flussdichte	7 Gauss	7 Gauss	7,2 Gauss
Länge Beschleunigungsstrecke Ionen	22 mm	77 mm	82,5 mm
Länge Drift Ionen	-	433 mm	390,5 mm
Länge Beschleunigungsstrecke Elektronen	27 mm	33 mm	16 mm
Länge Drift Elektronen	52 mm	67 mm	34 mm
Abstand zwischen Spektrometerplatten	5 mm	5 mm	5 mm
Widerstand zwischen Spektrometerplatten	100 k Ω	100 k Ω	100 k Ω
Verhältnis $R_{\text{Platten}}/R_{\text{Linse}}$	-	1:9,2	1:9,6
Ionendetektor ²⁰	DLD80	HEX90	HEX90
Elektronendetektor ²⁰	HEX80	HEX90	HEX90

²⁰ Genauere Informationen zu den Detektoren finden sich unter www.roentdek.com.

D. Isentropenexponenten von H₂O, Helium und Neon

T	C _p	C _v	κ	Aggregatzustand
°C	J/mol*K	J/mol*K		
25	75,328	74,539	1,01058506	flüssig
50	75,328	72,533	1,03853418	flüssig
75	75,542	70,242	1,07545343	flüssig
99,606	75,938	67,921	1,11803419	flüssig
99,606	37,444	28,01	1,33680828	gasförmig
100	37,411	27,987	1,33672777	gasförmig
125	36,22	27,2	1,33161765	gasförmig
150	35,754	26,949	1,32672826	gasförmig
175	35,588	26,916	1,32218755	gasförmig
200	35,588	27,002	1,31797645	gasförmig

Tabelle D.1 Isobare und isochore Wärmekapazitäten C_p und C_v und der Isentropenexponent κ von H₂O in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck von 1 bar [NIST].

T	C _p	C _v	κ	Aggregatzustand
K	J/mol*K	J/mol*K		
20	22,533	12,605	1,78762	superkritisch
40	21,186	12,561	1,68665	superkritisch
60	20,943	12,527	1,67183	superkritisch
80	20,862	12,51	1,66763	superkritisch
100	20,827	12,5	1,66616	superkritisch
120	20,809	12,493	1,66565	superkritisch
140	20,799	12,489	1,66539	superkritisch
160	20,793	12,486	1,66531	superkritisch
180	20,79	12,484	1,66533	superkritisch
200	20,787	12,482	1,66536	superkritisch
220	20,786	12,481	1,66541	superkritisch
240	20,785	12,479	1,6656	superkritisch
260	20,784	12,479	1,66552	superkritisch
280	20,784	12,478	1,66565	superkritisch
300	20,783	12,477	1,6657	superkritisch

Tabelle D.2 Isobare und isochore Wärmekapazitäten C_p und C_v und der Isentropenexponent κ von Helium in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck von 8 bar [NIST].

T	C_p	C_v	κ	
K	J/mol*K	J/mol*K		
32,565	44,152	16,845	2,62107	flüssig
32,565	28,979	14,657	1,97714	gasförmig
40	23,863	13,081	1,82425	gasförmig
60	21,671	12,582	1,72238	gasförmig
80	21,223	12,520	1,69513	gasförmig
100	21,049	12,502	1,68365	gasförmig
120	20,961	12,495	1,67755	gasförmig
140	20,911	12,490	1,67422	gasförmig
160	20,879	12,487	1,67206	gasförmig
180	20,858	12,485	1,67064	gasförmig
220	20,832	12,483	1,66883	gasförmig
260	20,817	12,481	1,6679	gasförmig
300	20,808	12,479	1,66744	gasförmig

Tabelle D.3 Isobare und isochore Wärmekapazitäten C_p und C_v und der Isentropenexponent κ von Neon in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck von 4 bar [NIST].

E. Zusätzliche Spektren

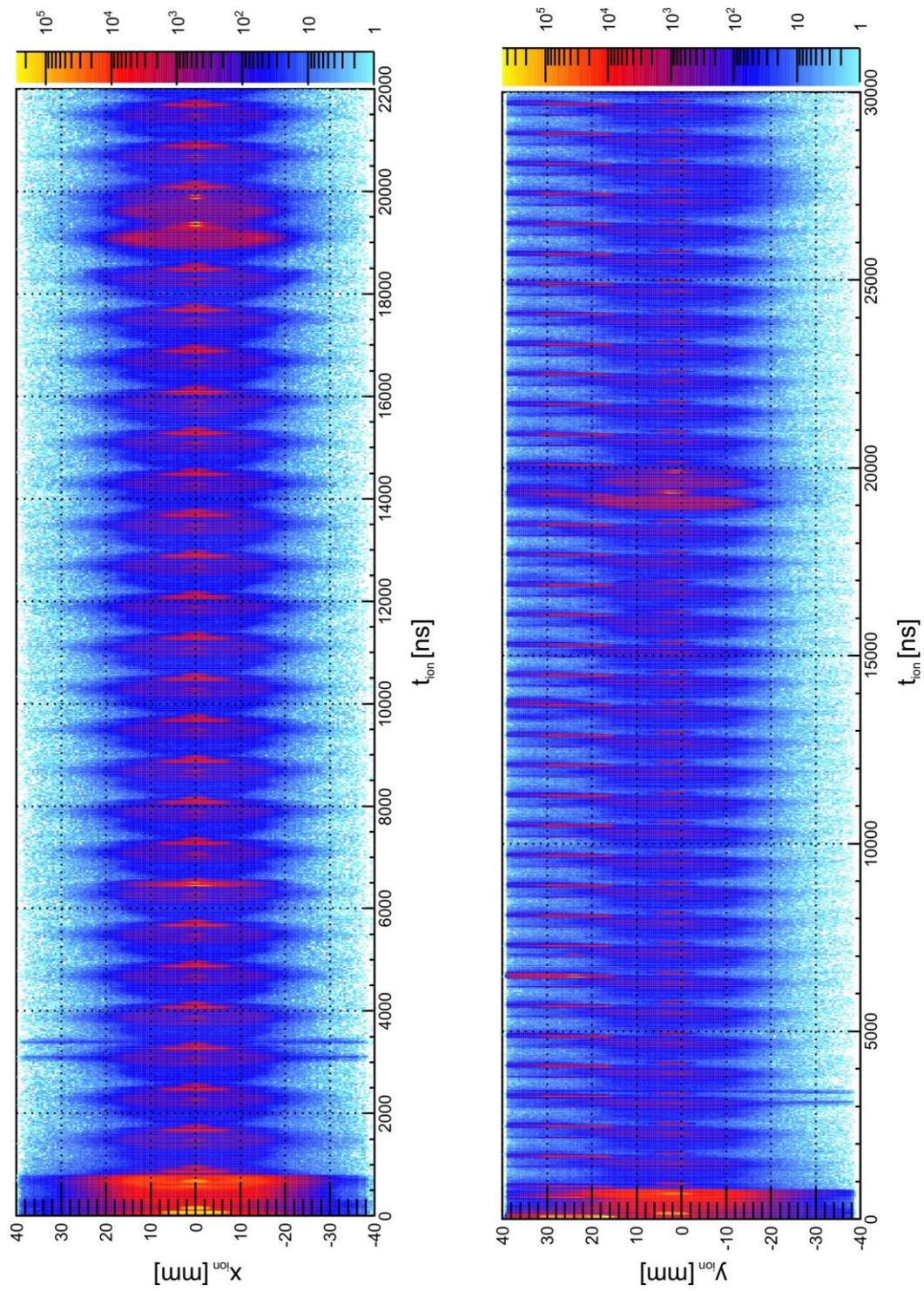


Abbildung E.1 Die x- und y-Ortskoordinate auf dem Detektor aufgetragen gegen die Flugzeit der Ionen für eine Messung an 95 % He und 5 % HCl ($h\nu = 200,8 \text{ eV}$).

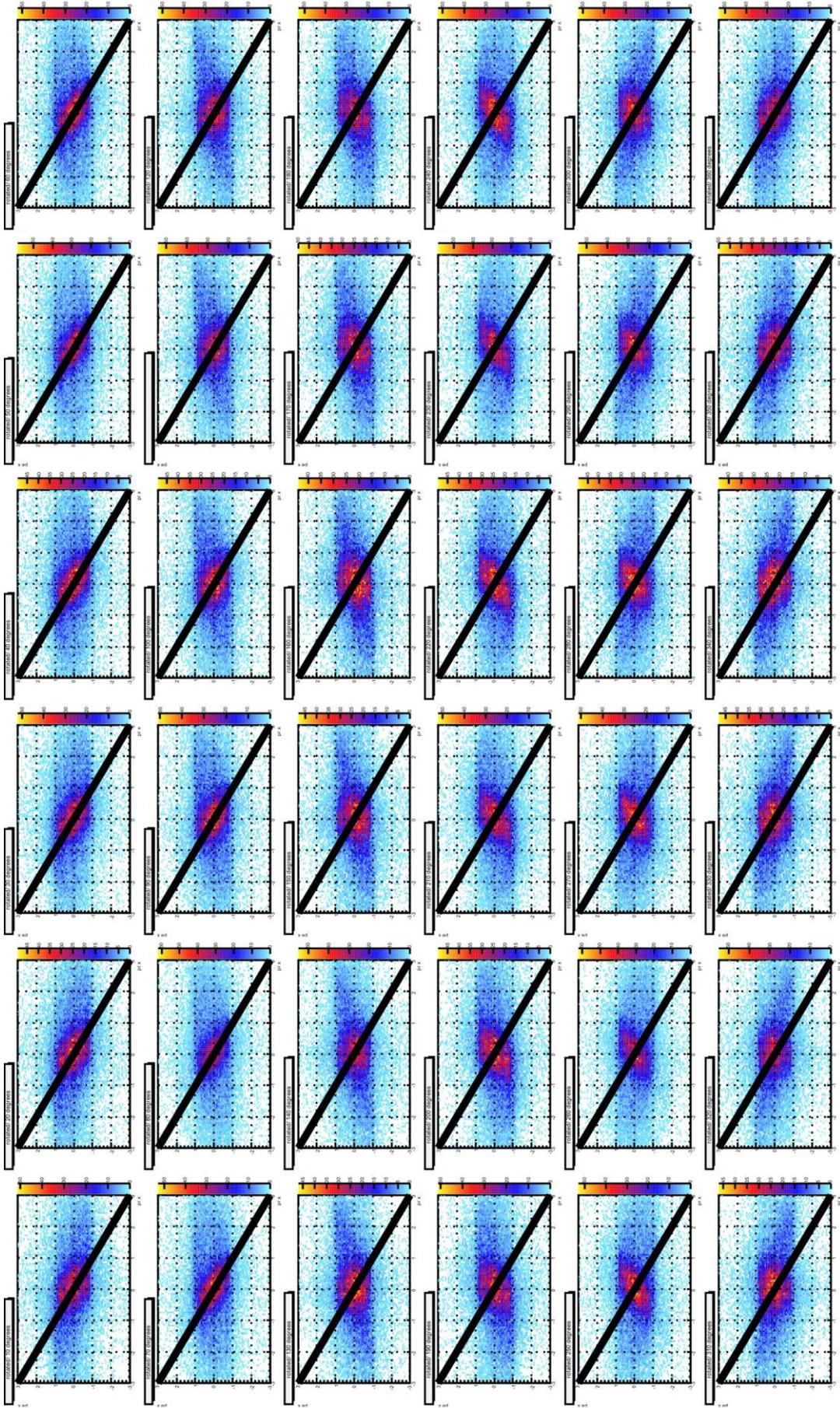


Abbildung E.2 x-Komponente des Relativimpulses der Ionen aufgetragen gegen die x-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 420,65 \text{ eV}$), welche im Rahmen der HCl-Messung zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.

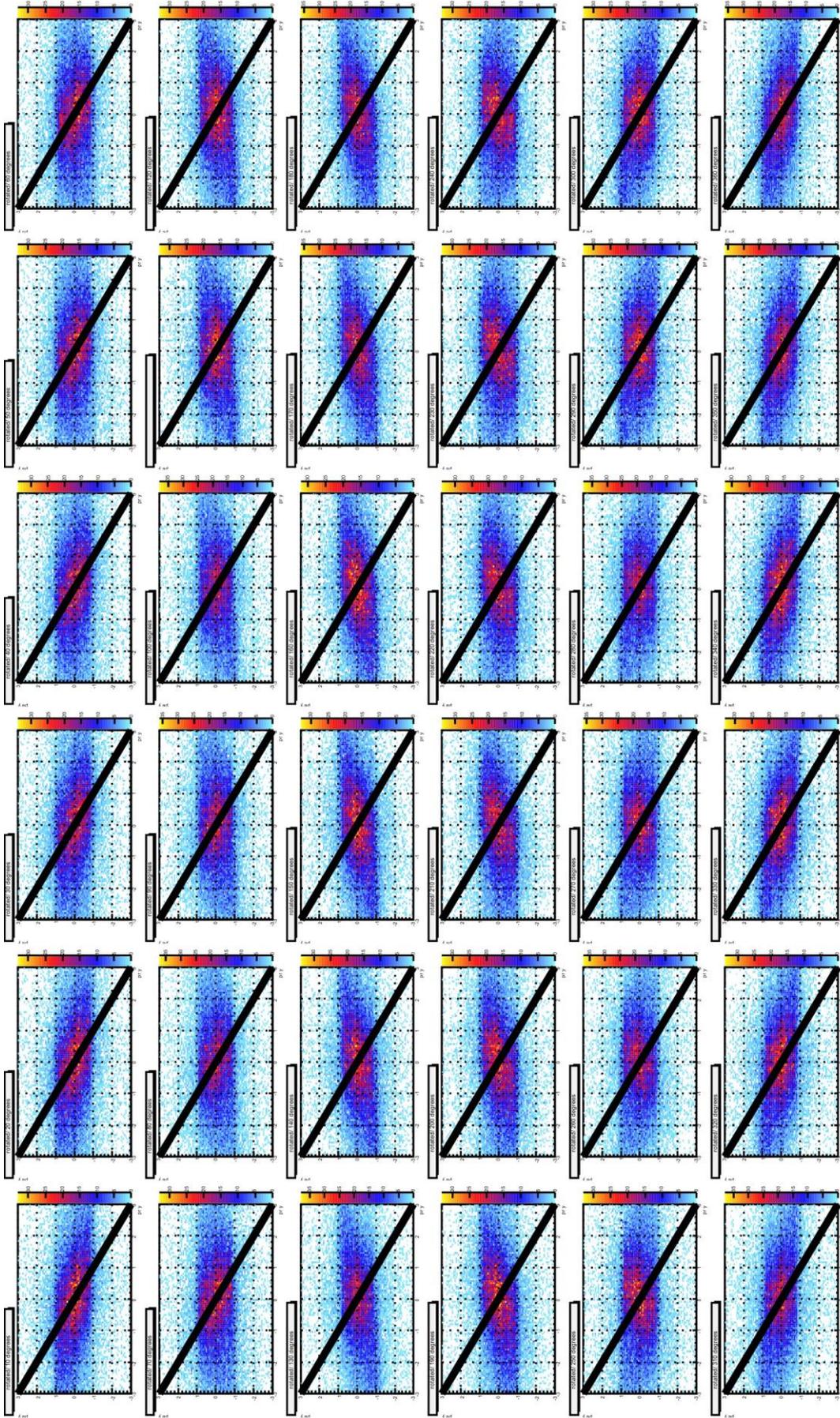


Abbildung E.3 y-Komponente des Relativimpulses der Ionen aufgetragen gegen die y-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 420,65 \text{ eV}$), welche im Rahmen der HCl-Messung zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.

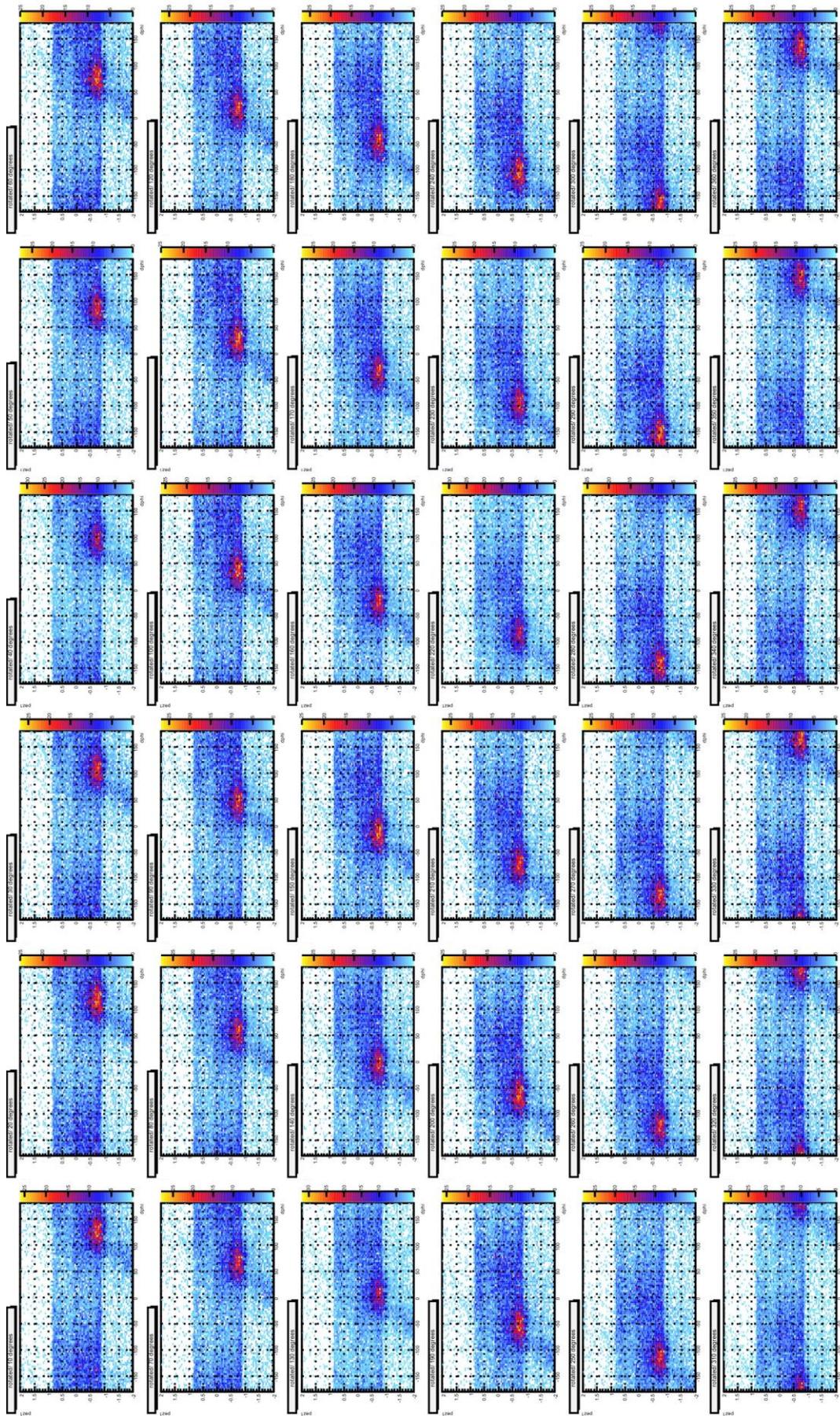


Abbildung E.4 Der Winkel $\Delta\phi$ zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des N^+ -Ions und des Elektrons in die Detektorebene aufgetragen gegen die z-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 420,65$ eV), welche im Rahmen der HCl-Messung zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.

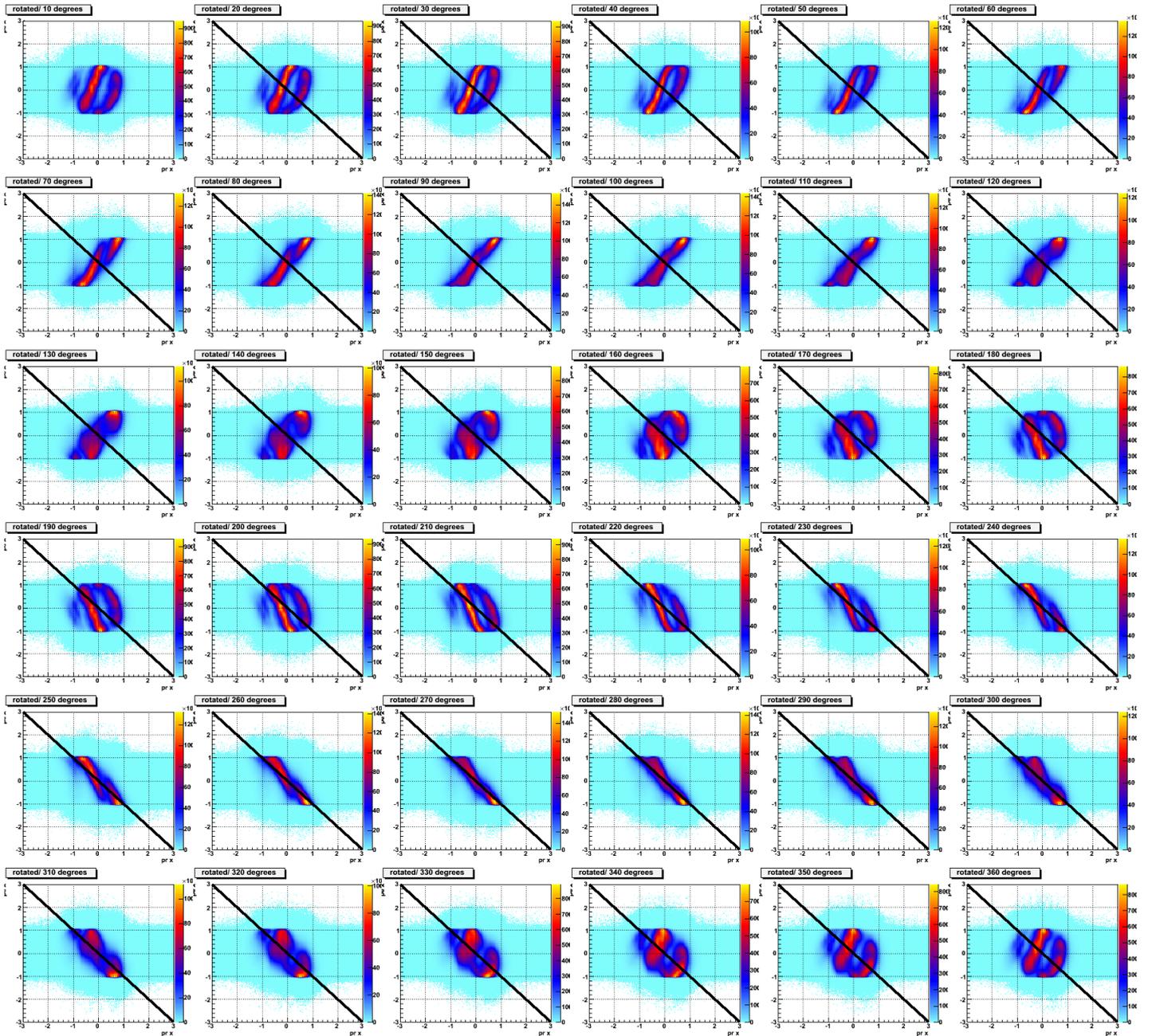


Abbildung E.5 x-Komponente des Relativimpulses des Ne^+ -Ions aufgetragen gegen die x-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 36,56 \text{ eV}$). Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.

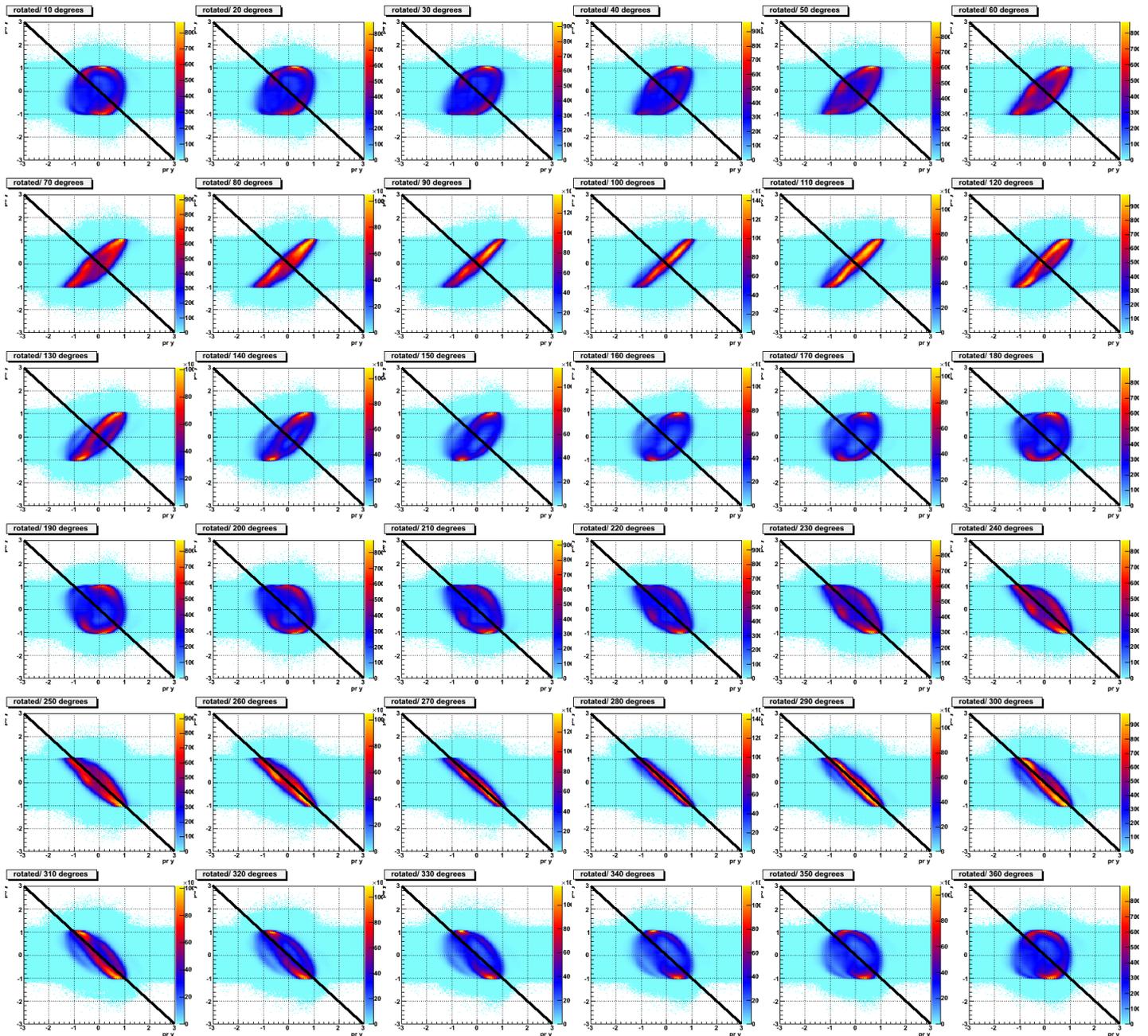


Abbildung E.6 y -Komponente des Relativimpulses des Ne^+ -Ions aufgetragen gegen die y -Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 36,56 \text{ eV}$). Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.

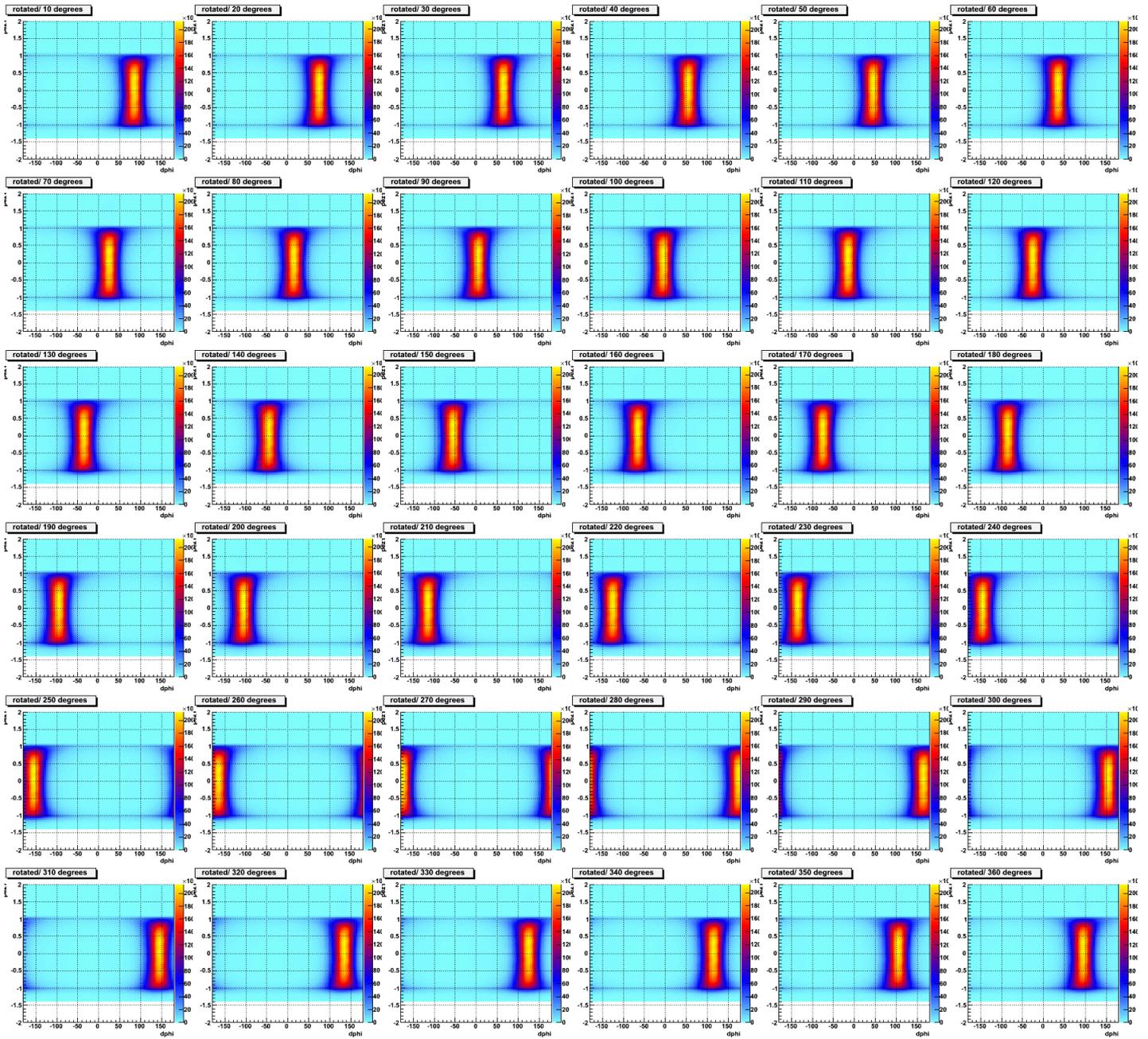


Abbildung E.7 Der Winkel $\Delta\phi$ zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des Ne^+ -Ions und des Elektrons in die Detektorebene aufgetragen gegen die z-Komponente des Elektronenimpulses ($h\nu = 36,56 \text{ eV}$). Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.

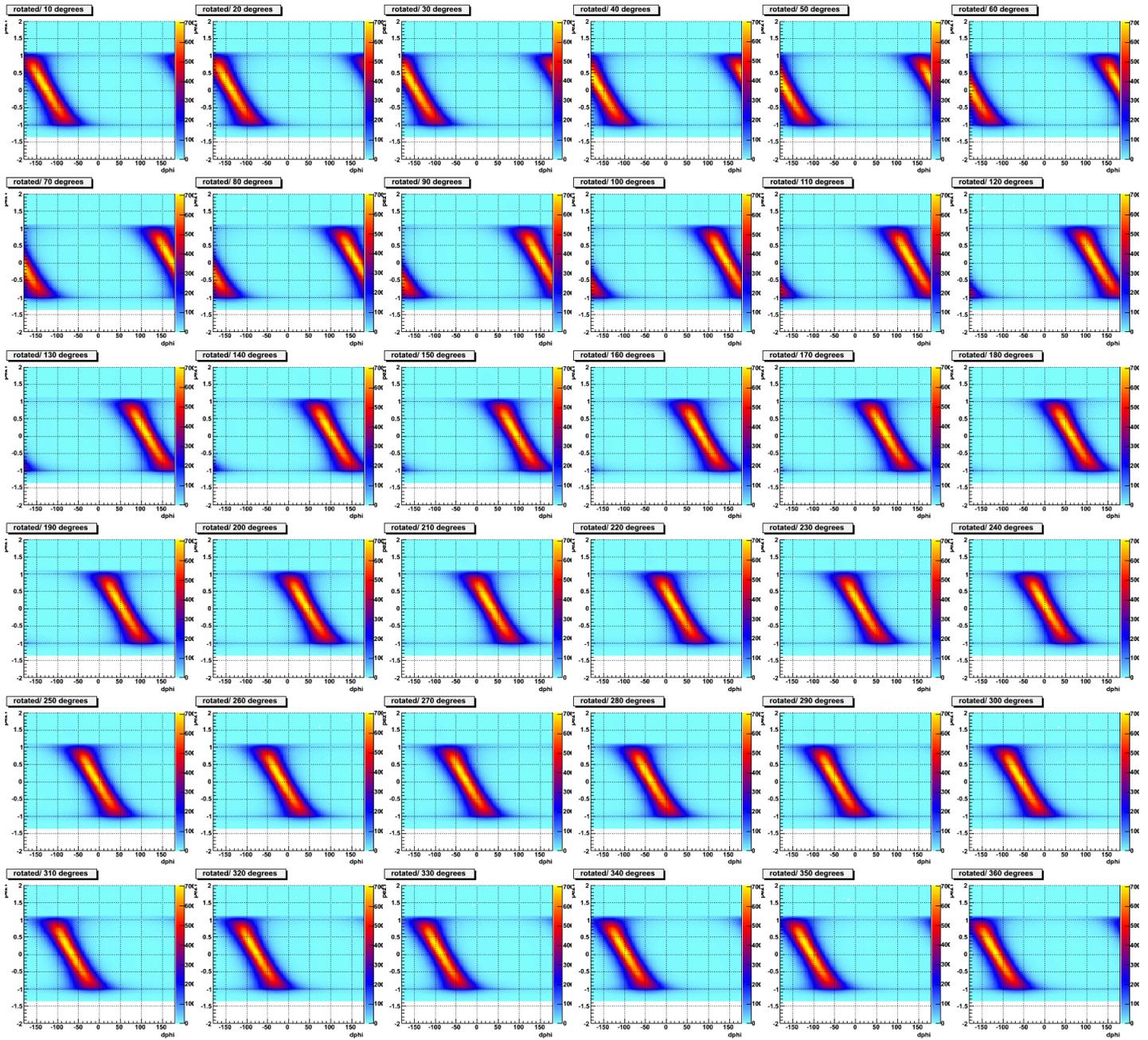


Abbildung E.8 Der Winkel $\Delta\phi$ zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des Ne^+ -Ions und des Elektrons in die Detektorebene aufgetragen gegen die z-Komponente des Elektronenimpulses ($h\nu = 36,56 \text{ eV}$). Zur Berechnung des Elektronenimpulses wurde hier ein umgedrehter Magnetfeldvektor angenommen. Wie gut zu erkennen ist, sind die Linien in diesem Spektrum nicht mehr vertikal wie in Abbildung E.7. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.

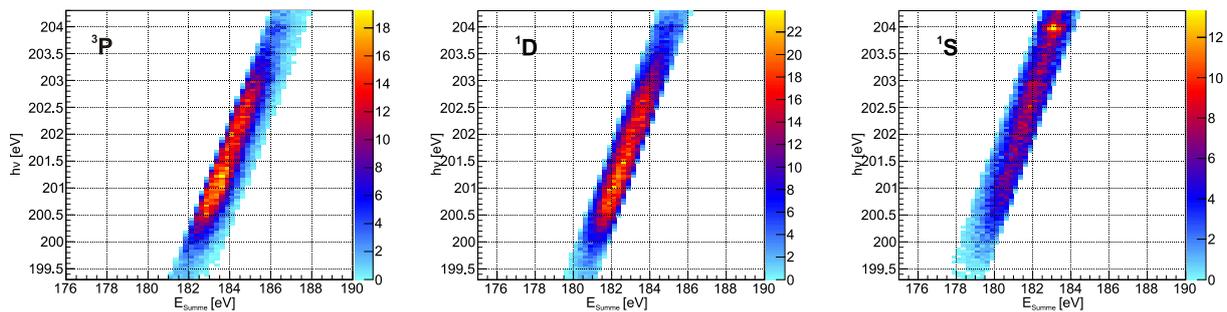


Abbildung E.9 Darstellung der Schnitte, welche in der HCl-Messung gemacht wurden, um die ionischen Endzustände zu trennen. Aufgetragen ist die Summe der Energien des HCl+ Ions und des Auger Elektrons gegen die Photonenenergie.

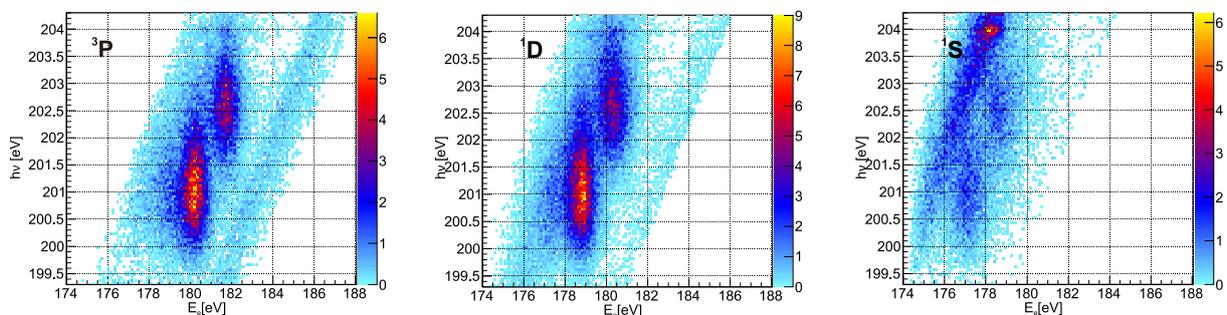


Abbildung E.10 Die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die Ereignisse sind nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Im Gegensatz zu den in Abbildung 5.14 gezeigten Spektren ist hier die tatsächlich gemessene Energie der Elektronen gezeigt.

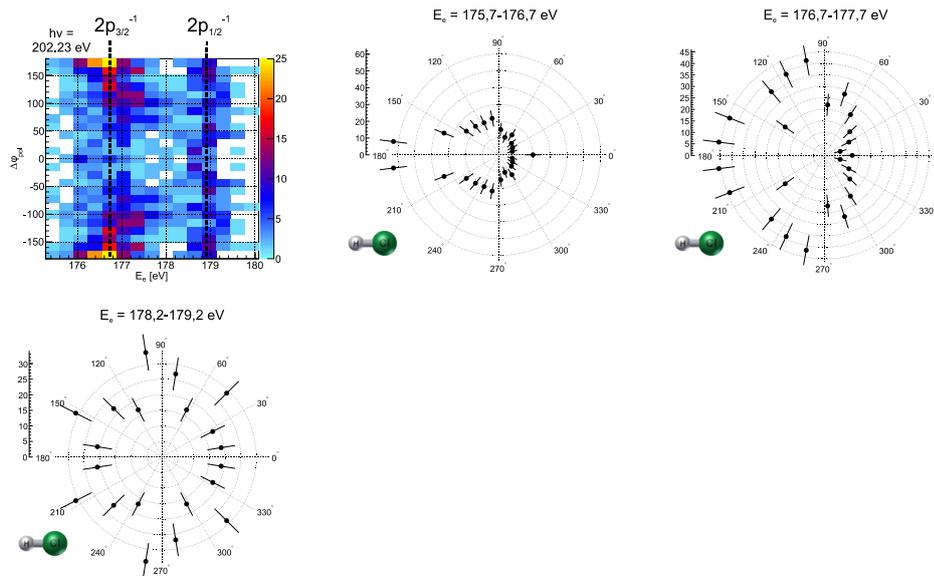


Abbildung E.11 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Elektronenenergien für die Messung an HCl. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $3\sigma^{-1}6\sigma$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 202,23$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den ^1S -Zustand des Chlorions fragmentiert.

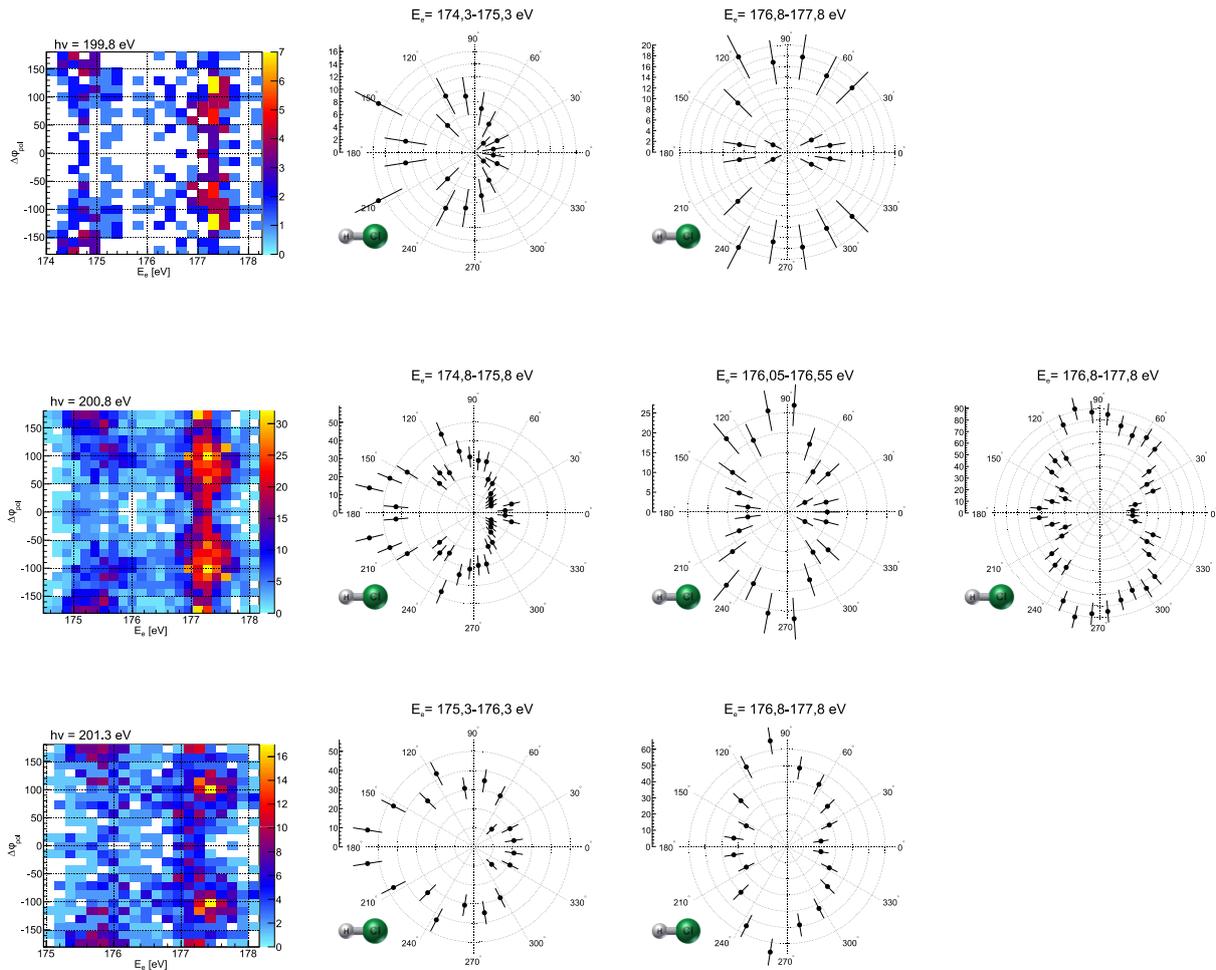


Abbildung E.12 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für verschiedene Photonenenergien für die Messung an HCl. Es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekül in den ^1S -Zustand des Chlorions fragmentiert.

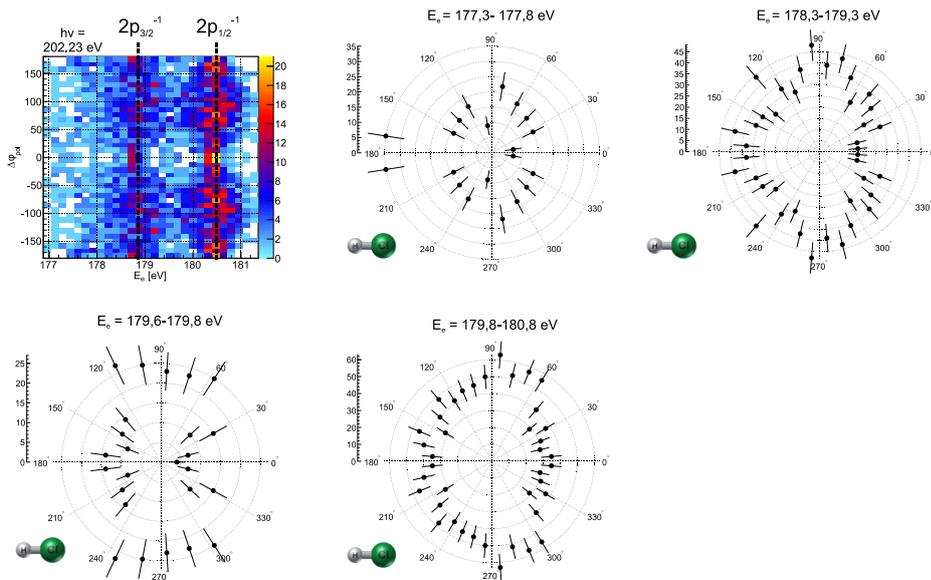


Abbildung E.13 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Elektronenenergien für die Messung an HCl. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $3\sigma^{-1}6\sigma$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 202,23$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekül in den ^1D -Zustand des Chlorions fragmentiert.

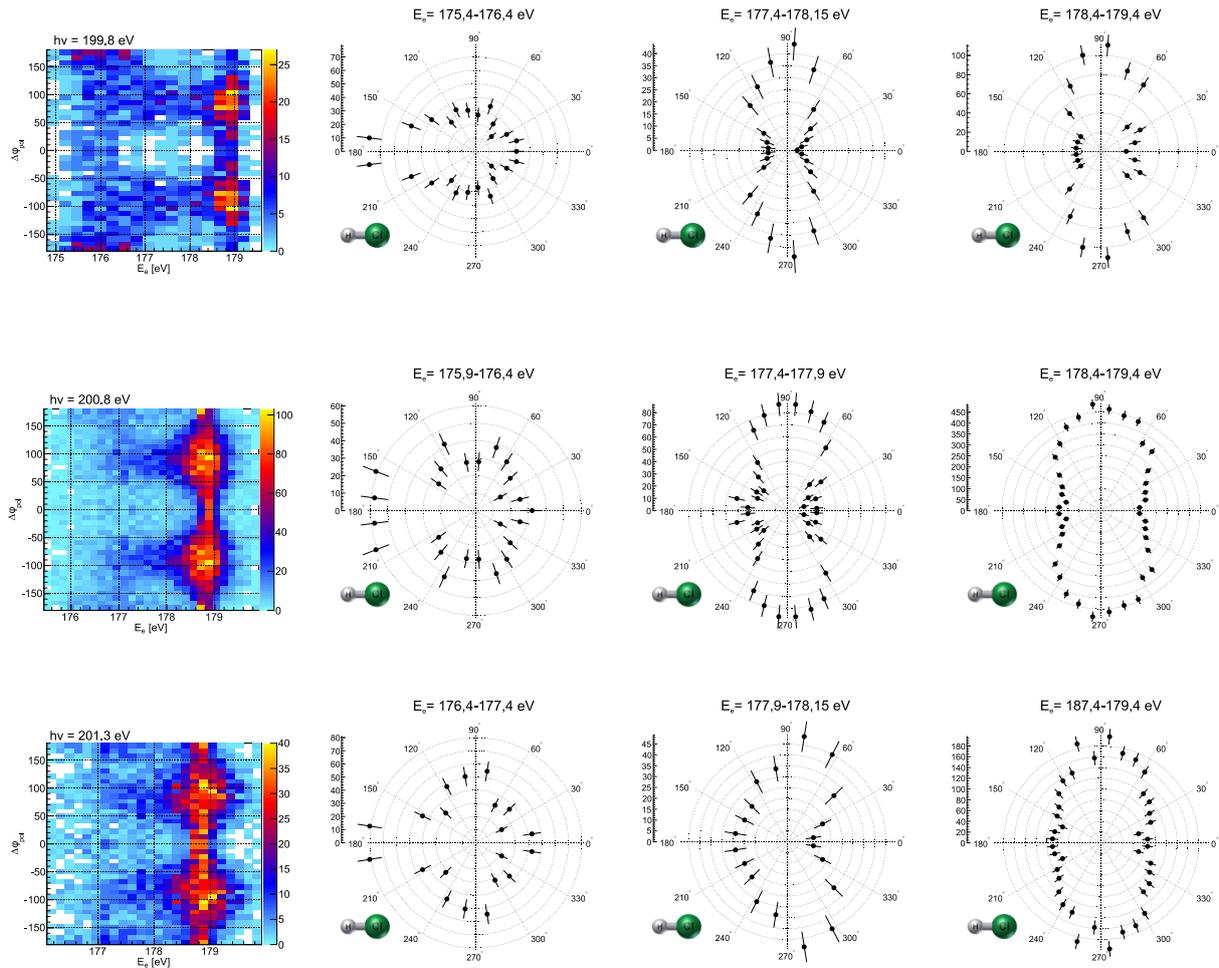


Abbildung E.14 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für verschiedene Photonenenergien für die Messung an HCl. Es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekül in den ^1D -Zustand des Chlorions fragmentiert.

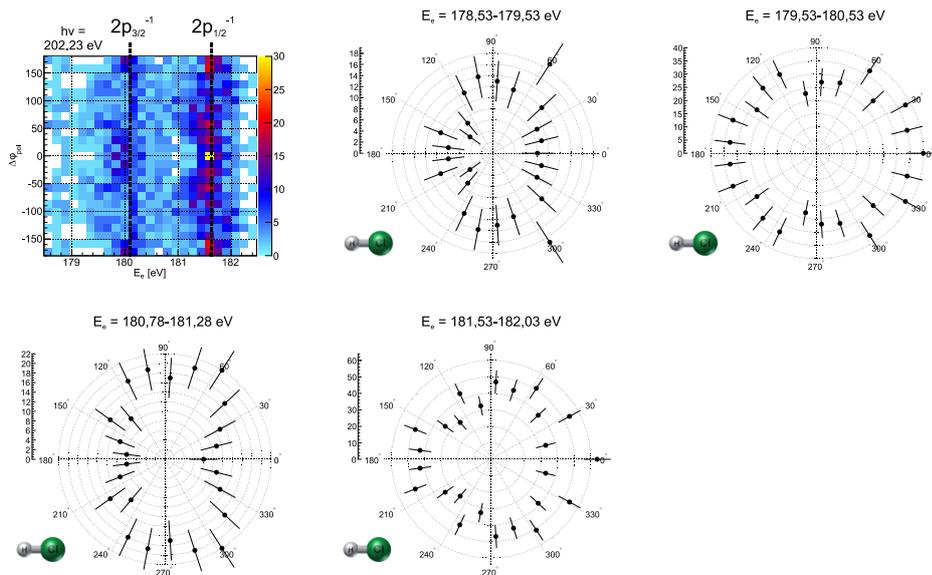


Abbildung E.15 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Elektronenenergien für die Messung an HCl. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $3\sigma^{-1}6\sigma$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 202,23$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekül in den ^3P -Grundzustand des Chlorions fragmentiert.

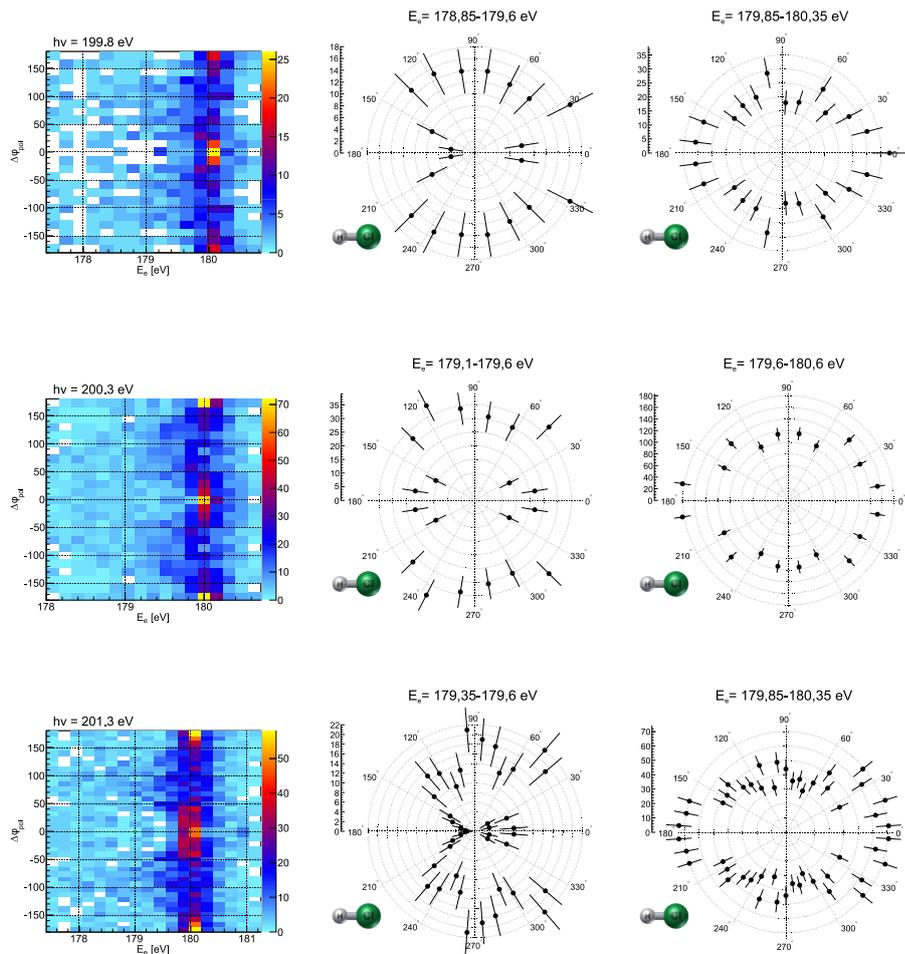


Abbildung E.16 Der $\Delta\varphi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für verschiedene Photonenenergien für die Messung an HCl. Es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekül in den ^3P -Grundzustand des Chlorions fragmentiert.

F. Einlesen von ROOT-Dateien in Analysis CUDA

```
TFile *RootFile = new TFile(rootfile, "READ");
TTree *RootTree = (TTree*)RootFile->Get("Data");

if(!RootTree)
{
    //printf("Error: Could not read input Root file.");

    return 1;
}

NumEvents = (int)RootTree->GetEntries();

if(NumEvents>1000000)NumEvents = 1000000;

if(mass2)          //Multi Hit Analysis
{

    double r1x=0,r1y=0,r1tof=0,r2x=0,r2y=0,r2tof=0;

    int check1 = RootTree->SetBranchAddress("r1x",&r1x);
    int check2 = RootTree->SetBranchAddress("r1y",&r1y);
    int check3 = RootTree->SetBranchAddress("r2x",&r2x);
    int check4 = RootTree->SetBranchAddress("r2y",&r2y);
    int check5 = RootTree->SetBranchAddress("r1tof",&r1tof);
    int check6 = RootTree->SetBranchAddress("r2tof",&r2tof);

    if(check1||check2||check3||check4||check5||check6) return 2;

    //Fill Events from root file into Eventstruct

    for(int i=0;i<NumEvents;i++)
    {
        RootTree->GetEntry(i);

        Events[i].rx[0] = r1x;
        Events[i].ry[0] = r1y;
        Events[i].rtof[0] = r1tof- r1y *50/33.;
        Events[i].rx[1] = r2x;
        Events[i].ry[1] = r2y;
        Events[i].rtof[1] = r2tof- r2y *50/33.;
    }
}
```


G. Quelltext der Datei executeCUDA.cu

```
#include "Eventstruct.h"

#include <math.h>

#include<iostream>
#include <fstream>

typedef struct{
    float EField;
    float wiggle;
    float mass1;
    float mass2;
    float charge1;
    float charge2;
    float recxoff;
    float recyoff;
    float recxstretch;
    float recystretch;
    float recstretch;
    float recpstretch;
    float rec_acc;
    float rec_tsum;
    float TOF_off;
    float vjet;
    float rec_drift;

    float exoff, eyoff;
    float exstretch, eystretch, estretch, epstretch;
    float elec_acc, elec_drift;
    float Uretard;
}__detprop;

static __constant__ __detprop det_d;

float *r1x_h, *r2x_h, *r1x_d, *r2x_d;
float *r1y_h, *r2y_h, *r1y_d, *r2y_d;
float *r1tof_h, *r2tof_h, *r1tof_d, *r2tof_d;
float *pr_x1_h, *pr_x2_h, *pr_x1_d, *pr_x2_d;
float *pr_y1_h, *pr_y2_h, *pr_y1_d, *pr_y2_d;
float *pr_z1_h, *pr_z2_h, *pr_z1_d, *pr_z2_d;
float *pr_x1_B, *pr_x2_B;
float *pr_y1_B, *pr_y2_B;
float *pr_z1_B, *pr_z2_B;
float *px_rel_h, *py_rel_h, *pz_rel_h, *px_rel_d, *py_rel_d, *pz_rel_d;
float *phi_h, *costheta_h, *phi_d, *costheta_d;
float *KER_h, *KER_d;

float *elx_h, *elx_d;
float *ely_h, *ely_d;
float *eltof_h, *eltof_d;
float *pe_x1_h, *pe_x1_d;
float *pe_y1_h, *pe_y1_d;
float *pe_z1_h, *pe_z1_d;
float *ee_h, *ee_d;
```

```

void FillMemory(struct Eventstruct *Events, int NumEvents)
{
    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

    for (int i=0;i<NumEvents;i++)
    {
        r1x_h[i] = (float) Events[i].rx[0];
        r2x_h[i] = (float) Events[i].rx[1];

        r1y_h[i] = (float) Events[i].ry[0];
        r2y_h[i] = (float) Events[i].ry[1];

        r1tof_h[i] = (float) Events[i].rtof[0];
        r2tof_h[i] = (float) Events[i].rtof[1];
    }

    cudaMemcpy(r1x_d, r1x_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
    cudaMemcpy(r2x_d, r2x_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);

    cudaMemcpy(r1y_d, r1y_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
    cudaMemcpy(r2y_d, r2y_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);

    cudaMemcpy(r1tof_d, r1tof_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
    cudaMemcpy(r2tof_d, r2tof_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
}

void AllocMemory(int NumEvents)
{
    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

    r1x_h = (float *) malloc(size);
    r2x_h = (float *) malloc(size);

    r1y_h = (float *) malloc(size);
    r2y_h = (float *) malloc(size);

    r1tof_h = (float *) malloc(size);
    r2tof_h = (float *) malloc(size);

    pr_x1_h = (float *) malloc(size);
    pr_x2_h = (float *) malloc(size);
    pr_y1_h = (float *) malloc(size);
    pr_y2_h = (float *) malloc(size);
    pr_z1_h = (float *) malloc(size);
    pr_z2_h = (float *) malloc(size);

    px_rel_h = (float *) malloc(size);
    py_rel_h = (float *) malloc(size);
    pz_rel_h = (float *) malloc(size);

    phi_h = (float *) malloc(size);
    costheta_h = (float *) malloc(size);

    KER_h = (float *) malloc(size);

    cudaMalloc((void **) &r1x_d, size);
    cudaMalloc((void **) &r2x_d, size);

```

```

    cudaMalloc((void **) &r1y_d, size);
    cudaMalloc((void **) &r2y_d, size);

    cudaMalloc((void **) &r1tof_d, size);
    cudaMalloc((void **) &r2tof_d, size);

    cudaMalloc((void **) &pr_x1_d, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_x2_d, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_y1_d, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_y2_d, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_z1_d, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_z2_d, size);

    cudaMalloc((void **) &pr_x1_B, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_x2_B, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_y1_B, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_y2_B, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_z1_B, size);
    cudaMalloc((void **) &pr_z2_B, size);

    cudaMalloc((void **) &px_rel_d, size);
    cudaMalloc((void **) &py_rel_d, size);
    cudaMalloc((void **) &pz_rel_d, size);

    cudaMalloc((void **) &phi_d, size);
    cudaMalloc((void **) &costheta_d, size);

    cudaMalloc((void **) &KER_d, size);
}

void FillMemory_elec(struct Eventstruct *Events, int NumEvents)
{
    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

    for (int i=0;i<NumEvents;i++)
    {
        elx_h[i] = (float) Events[i].ex;
        ely_h[i] = (float) Events[i].ey;
        eltof_h[i] = (float) Events[i].etof;
    }

    cudaMemcpy(elx_d, elx_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
    cudaMemcpy(ely_d, ely_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
    cudaMemcpy(eltof_d, eltof_h, size, cudaMemcpyHostToDevice);
}

void AllocMemory_elec(int NumEvents)
{
    TStopwatch timer_malloc_cpu, timer_malloc_gpu;
    timer_malloc_cpu.Start();
    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

    elx_h = (float *) malloc(size);

    ely_h = (float *) malloc(size);

    eltof_h = (float *) malloc(size);

    pe_x1_h = (float *) malloc(size);
    pe_y1_h = (float *) malloc(size);
    pe_z1_h = (float *) malloc(size);
}

```

```

phi_h = (float *) malloc(size);
costheta_h = (float *) malloc(size);

ee_h = (float *) malloc(size);

cudaMalloc((void **) &elx_d, size);

cudaMalloc((void **) &ely_d, size);

cudaMalloc((void **) &eltof_d, size);

cudaMalloc((void **) &pe_x1_d, size);
cudaMalloc((void **) &pe_y1_d, size);
cudaMalloc((void **) &pe_z1_d, size);

cudaMalloc((void **) &phi_d, size);
cudaMalloc((void **) &costheta_d, size);

cudaMalloc((void **) &ee_d, size);
}

void FreeMemory_ion()
{
    free(r1x_h);
    free(r2x_h);
    free(r1y_h);
    free(r2y_h);
    free(r1tof_h);
    free(r2tof_h);
    free(pr_x1_h);
    free(pr_x2_h);
    free(pr_y1_h);
    free(pr_y2_h);
    free(pr_z1_h);
    free(pr_z2_h);
    free(px_rel_h);
    free(py_rel_h);
    free(pz_rel_h);
    free(phi_h);
    free(costheta_h);
    free(KER_h);

    cudaFree(r1x_d);
    cudaFree(r2x_d);
    cudaFree(r1y_d);
    cudaFree(r2y_d);
    cudaFree(r1tof_d);
    cudaFree(r2tof_d);
    cudaFree(pr_x1_d);
    cudaFree(pr_x2_d);
    cudaFree(pr_y1_d);
    cudaFree(pr_y2_d);
    cudaFree(pr_z1_d);
    cudaFree(pr_z2_d);
    cudaFree(pr_x1_B);
    cudaFree(pr_x2_B);
    cudaFree(pr_y1_B);
    cudaFree(pr_y2_B);
    cudaFree(pr_z1_B);
    cudaFree(pr_z2_B);
}

```

```

    cudaFree(px_rel_d);
    cudaFree(py_rel_d);
    cudaFree(pz_rel_d);
    cudaFree(phi_d);
    cudaFree(costheta_d);
    cudaFree(KER_d);
}

void FreeMemory_elec()
{
    free(elx_h);
    free(ely_h);
    free(eltof_h);
    free(pe_x1_h);
    free(pe_y1_h);
    free(pe_z1_h);
    free(phi_h);
    free(costheta_h);
    free(ee_h);

    cudaFree(elx_d);
    cudaFree(ely_d);
    cudaFree(eltof_d);
    cudaFree(pe_x1_d);
    cudaFree(pe_y1_d);
    cudaFree(pe_z1_d);
    cudaFree(phi_d);
    cudaFree(costheta_d);
    cudaFree(ee_d);
}

//CUDA kernels
__global__ void calc_mom(float *r1x, float *r2x, float *r1y, float *r2y, float *r1tof, float *r2tof, float* pr_x1, float* pr_x2, float* pr_y1, float* pr_y2, float* pr_z1, float* pr_z2, float* pr_x1_B, float* pr_x2_B, float* pr_y1_B, float* pr_y2_B, float* pr_z1_B, float* pr_z2_B, float* px_rel, float* py_rel, float* pz_rel, float* phi, float* costheta, float *KER, int NumEvents)
{
    double vau = 2.1877e+6;

    //double vjet = 380. / sqrt(4./4.);

    double mu = det_d.mass1*det_d.mass2 / (det_d.mass1 + det_d.mass2);

    double fieldau = det_d.EField * 0.00805;

    double pi = 3.141592654;

    int idx = blockIdx.x * blockDim.x + threadIdx.x;
    if (idx<NumEvents)
    {
        ///////////////////////////////////////////////////ION ANALYSIS I//////////////////////////////////////
        ///////////////////////////////////////////////////

        ///////////////////////////////////////////////////Uncheck Electrostatic Lens in main window
        ///////////////////////////////////////////////////
    }
}

```

```

//You can use the following variables:
//r1x[idx]          r2x[idx]
//r1y[idx]          r2y[idx]
//r1tof[idx]        r2tof[idx]
//These variables contain the positions and TOFs of the ions
//DON'T OVERWRITE!

//pr_x1[idx]        pr_x2[idx]
//pr_y1[idx]        pr_y2[idx]
//pr_z1[idx]        pr_z2[idx]

//pr_x1_B[idx]
pr_x2_B[idx] //Can be used to check which ion comes first.
//pr_y1_B[idx]      pr_y2_B[idx]
//pr_z1_B[idx]      pr_z2_B[idx]

//px_rel[idx]
//py_rel[idx]
//pz_rel[idx]

//KER [idx]
//phi[idx]
//costheta[idx]

//You can use the following constants:
//vau:              veloci-
ty conversion factor a.u.->SI
//mu:              reduced mass a.u.
//pi

//det_d.EField:    electric field [V/cm]
//det_d.rec_acc:    length of recoil acceleration [mm]
//det_d.rec_drift:  length of recoil drift [mm]
//det_d.mass1:      mass of 1st ion [a.u.]
//det_d.mass2:      mass of 2nd ion [a.u.]
//det_d.charge1:    charge of 1st ion [a.u.]
//det_d.charge2:    charge of 2nd ion [a.u.]
//det_d.vjet:       jet velocity [m/s]
//det_d.recxoff:    x offset [mm]
//det_d.recyoff:    y offset [mm]
//det_d.recxstretch: x stretch
//det_d.recystretch: y stretch
//det_d.recstretch: detector stretch
//det_d.recpstretch: momentum stretch
//det_d.TOF_off:    TOF offset [ns]

//////////////////////////////////////Include your analysis here//////////////////////////////////////
//////////////////////////////////////

double r1x_corr = (r1x[idx] -
det_d.recxoff) *det_d.recxstretch *det_d.recstretch;

double r1y_corr = (r1y[idx] -
det_d.recyoff) *det_d.recystretch *det_d.recstretch;

double r2x_corr = (r2x[idx] -
det_d.recxoff) *det_d.recxstretch *det_d.recstretch;

```

```

double r2y_corr = (r2y[idx] -
det_d.recyoff) *det_d.recystretch *det_d.recstretch;

pr_x1[idx] = r1x_corr/1000. / ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;

pr_y1[idx] = r1y_corr/1000. / ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;

pr_z1[idx] = (det_d.rec_acc/1000 / ((r1tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) -
0.5 * 1.7588e13*det_d.EField / det_d.mass1 * (r1tof[idx]*1e-
9) ) / vau * det_d.mass1 * det_d.recpstretch;

pr_x2[idx] = r2x_corr/1000. / ((r2tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_y2[idx] = r2y_corr/1000. / ((r2tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_z2[idx] = (det_d.rec_acc/1000/ ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) -
0.5 * 1.7588e13*det_d.EField / det_d.mass2 * (r2tof[idx]*1e-
9) ) / vau * det_d.mass2 * det_d.recpstretch;

//check which ion came first
if(det_d.mass1!=det_d.mass2)
{
pr_x1_B[idx] = r1x_corr/1000. / ((r1tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_y1_B[idx] = r1y_corr/1000. / ((r1tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_z1_B[idx] = (det_d.rec_acc/1000 / ((r1tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) -
0.5 * 1.7588e13*det_d.EField / det_d.mass2 * (r1tof[idx]
*1e-9) ) / vau * det_d.mass2 * det_d.recpstretch;

pr_x2_B[idx] = r2x_corr/1000. / ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;

pr_y2_B[idx] = r2y_corr/1000. / ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;

pr_z2_B[idx] = (det_d.rec_acc/1000/ ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) -
0.5 * 1.7588e13*det_d.EField / det_d.mass1 * (r2tof[idx]
*1e-9) ) / vau * det_d.mass1 * det_d.recpstretch;
}

if(det_d.mass1!=det_d.mass2&&sqrt((pr_x1[idx]+pr_x2[idx])* (pr_x1[idx]
+pr_x2[idx]))+(pr_y1[idx]+pr_y2[idx])* (pr_y1[idx]+pr_y2[idx]))+(pr_z1[i
dx]+pr_z2[idx])* (pr_z1[idx]+pr_z2[idx]))>sqrt((pr_x1_B[idx]+pr_x2_B[i
dx])* (pr_x1_B[idx]+pr_x2_B[idx]))+(pr_y1_B[idx]+pr_y2_B[idx])* (pr_y1_B

```

```

[idx]+pr_y2_B[idx]))+(pr_z1_B[idx]+pr_z2_B[idx])*(pr_z1_B[idx]+pr_z2_B
[idx]))))
    {
        pr_x1[idx] = pr_x1_B[idx];
        pr_y1[idx] = pr_y1_B[idx];
        pr_z1[idx] = pr_z1_B[idx];

        pr_x2[idx] = pr_x2_B[idx];
        pr_y2[idx] = pr_y2_B[idx];
        pr_z2[idx] = pr_z2_B[idx];

        px_rel[idx] = (det_d.mass2 * det_d.mass1 * (rlx_corr -
r2x_corr) / 1000. / (vau * ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2 + (rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1) *1e-9)) *det_d.recpstretch;

        py_rel[idx] = (det_d.mass2 * det_d.mass1 * ((rly_corr -
r2y_corr) / 1000. + det_d.vjet * (r2tof[idx]-
rltof[idx])*1e-9)/ (vau * ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2 + (rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1) *1e-9)) *det_d.recpstretch;

        pz_rel[idx] = (fielddau / 2. * ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*(r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2 - (rltof[idx] -
det_d.TOF_off)*(rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1) / ((rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1 + (r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2))*det_d.recpstretch;
    }

else
{
    px_rel[idx] = (det_d.mass1 * det_d.mass2 * (rlx_corr -
r2x_corr) / 1000. / (vau * ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1 + (rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2) *1e-9)) *det_d.recpstretch;

    py_rel[idx] = (det_d.mass1 * det_d.mass2 * ((rly_corr -
r2y_corr) / 1000. + det_d.vjet * (r2tof[idx]-
rltof[idx])*1e-9)/ (vau * ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1 + (rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2) *1e-9)) *det_d.recpstretch;

    pz_rel[idx] = (fielddau / 2. * ((rltof[idx] -
det_d.TOF_off)*(rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2 - (r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*(r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1) / ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass1 + (rltof[idx] -
det_d.TOF_off) * det_d.mass2))*det_d.recpstretch;
}

    phi[idx] = atan2(rlx_corr,rly_corr)*180./pi;
    costhe-
    ta[idx] = pz_rel[idx] / sqrt(px_rel[idx]*px_rel[idx] + py_rel[i
dx]*py_rel[idx] + pz_rel[idx]*pz_rel[idx]);

```

```

KER
[idx] = (sqrt(px_rel[idx]*px_rel[idx] + py_rel[idx]*py_rel[idx] +
pz_rel[idx]*pz_rel[idx])*sqrt(px_rel[idx]*px_rel[idx] + py_rel[idx]*p
y_rel[ idx] + pz_rel[idx]*pz_rel[idx]) / 2. / mu) *27.2;

//////////////////////////////////////End of Analysis////////////////////////////////////
//////////////////////////////////////

}
}

__global__ void calc_mom2(float *r1x, float *r2x, float *r1y, float *r2y, f
loat *r1tof, float *r2tof, float* pr_x1, float* pr_x2, float* pr_y1, float*
pr_y2, float* pr_z1, float* pr_z2, float* pr_x1_B, float* pr_x2_B, float*
pr_y1_B, float* pr_y2_B, float* pr_z1_B, float* pr_z2_B, float* px_rel, flo
at* py_rel, float* pz_rel, float* phi, float* costheta, float *KER, int Num
Events)
{
    double vau = 2.1877e+6;

    double mu = det_d.mass1*det_d.mass2 / (det_d.mass1 + det_d.mass2);

    double pi = 3.141592654;

    int idx = blockIdx.x * blockDim.x + threadIdx.x;
    if (idx<NumEvents)
    {

        ////////////////////////////////////////ION ANALYSIS II////////////////////////////////////
        ////////////////////////////////////////

        ////////////////////////////////////////Check Electrostatic Lens in main window////////////////////////////////////
        ////////////////////////////////////////

        //You can use the following variables:
        //r1x[idx]                r2x[idx]
        //r1y[idx]                r2y[idx]
        //r1tof[idx]              r2tof[idx]
        //These variables contain the positions and TOFs of the ions
        //DON'T OVERWRITE!

        //pr_x1[idx]              pr_x2[idx]
        //pr_y1[idx]              pr_y2[idx]
        //pr_z1[idx]              pr_z2[idx]

        //pr_x1_B[idx]
        pr_x2_B[idx] //Can be used to check which ion comes first.
        //pr_y1_B[idx]              pr_y2_B[idx]
        //pr_z1_B[idx]              pr_z2_B[idx]

        //px_rel[idx]
        //py_rel[idx]
        //pz_rel[idx]

        //KER [idx]

```

```

//phi[idx]
//costheta[idx]

//You can use the following constants:
//vau:                                veloci-
ty conversion factor a.u.->SI
//mu:                                reduced mass a.u.
//pi

//det_d.EField:                       electric field [V/cm]
//det_d.mass1:                         mass of 1st ion [a.u.]
//det_d.mass2:                         mass of 2nd ion [a.u.]
//det_d.charge1:                       charge of 1st ion [a.u.]
//det_d.charge2:                       charge of 2nd ion [a.u.]
//det_d.vjet:                           jet velocity [m/s]
//det_d.recxoff:                        x offset [mm]
//det_d.recyoff:                        y offset [mm]
//det_d.recxstretch:                   x stretch
//det_d.recystretch:                   y stretch
//det_d.recstretch:                    detector stretch
//det_d.recpstretch:                   momentum stretch
//det_d.rec_tsum:                       recoil time sum [ns]
//det_d.TOF_off:                       TOF offset [ns]

//////////Include your analysis here//////////
//////////

double r1x_corr = (r1x[idx] -
det_d.recxoff) *det_d.recxstretch *det_d.recstretch;

double r1y_corr = (r1y[idx] -
det_d.recyoff) *det_d.recystretch *det_d.recstretch;

double r2x_corr = (r2x[idx] -
det_d.recxoff) *det_d.recxstretch *det_d.recstretch;

double r2y_corr = (r2y[idx] -
det_d.recyoff) *det_d.recystretch *det_d.recstretch;

pr_x1[idx] = r1x_corr/1000. / ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;

pr_y1[idx] = r1y_corr/1000. / ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;

pr_z1[idx] = ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off) -
(det_d.rec_tsum * sqrt((det_d.mass1/det_d.charge1)/((det_d.mass
1+det_d.mass2)/(det_d.charge1 + det_d.charge2))))
* det_d.EField / 124.4 *det_d.recpstretch;

pr_x2[idx] = r2x_corr/1000. / ((r2tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_y2[idx] = r2y_corr/1000. / ((r2tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_z2[idx] = ((r2tof[idx] - det_d.TOF_off) -
(det_d.rec_tsum * sqrt((det_d.mass2/det_d.charge2)/
((det_d.mass1+det_d.mass2)/(det_d.charge1
+det_d.charge2)))) * det_d.EField / 124.4 *det_d.recpstretch;

```

```

//check which ion came first
if(det_d.mass1!=det_d.mass2)
{
pr_x1_B[idx] = r1x_corr/1000. / ((r1tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_y1_B[idx] = r1y_corr/1000. / ((r1tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) / vau * det_d.mass2 *det_d.recpstretch;

pr_z1_B[idx] = ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off) -
(det_d.rec_tsum * sqrt((det_d.mass2/det_d.charge2)/
((det_d.mass1+det_d.mass2)/(det_d.charge1 + det_d.charge2))))
* det_d.EField / 124.4 *det_d.recpstretch;

pr_x2_B[idx] = r2x_corr/1000. / ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;

pr_y2_B[idx] = r2y_corr/1000. / ((r2tof[idx] -
det_d.TOF_off)*1e-9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;
pr_z2_B[idx] = ((r2tof[idx] - det_d.TOF_off) -
(det_d.rec_tsum * sqrt((det_d.mass1/det_d.charge1)/((det_d.mass
1+det_d.mass2)/(det_d.charge1 + det_d.charge2))))
* det_d.EField / 124.4 *det_d.recpstretch;
}

if(det_d.mass1!=det_d.mass2&&sqrt((pr_x1[idx]+pr_x2[idx])*(pr_x1[idx]
+pr_x2[idx]))+(pr_y1[idx]+pr_y2[idx])*(pr_y1[idx]+pr_y2[idx]))+(pr_z1[idx]+pr
_z2[idx])*(pr_z1[idx]+pr_z2[idx]))>sqrt((pr_x1_B[idx]+pr_x2_B[idx])*(pr_x1
_B[idx]+pr_x2_B[idx]))+(pr_y1_B[idx]+pr_y2_B[idx])*(pr_y1_B[idx]+pr_y2_B[idx]
)+(pr_z1_B[idx]+pr_z2_B[idx])*(pr_z1_B[idx]+pr_z2_B[idx])))
{
pr_x1[idx] = pr_x1_B[idx];
pr_y1[idx] = pr_y1_B[idx];
pr_z1[idx] = pr_z1_B[idx];

pr_x2[idx] = pr_x2_B[idx];
pr_y2[idx] = pr_y2_B[idx];
pr_z2[idx] = pr_z2_B[idx];

px_rel[idx] = (det_d.mass1 * det_d.mass2 * (r1x_corr -
r2x_corr) / 1000. / (vau * (r2tof[idx] * det_d.mass2 + r1
tof[idx] * det_d.mass1) *1e-9));

py_rel[idx] = (det_d.mass1 * det_d.mass2 * ((r1y_corr -
r2y_corr) / 1000. + det_d.vjet * (r2tof[idx]-
r1tof[idx])*1e9)/ (vau * (r2tof[idx] *
det_d.mass2 + r1tof[idx] * det_d.mass1) *1e-9));
}
else
{
px_rel[idx] = (det_d.mass1 * det_d.mass2 * (r1x_corr -
r2x_corr) / 1000. / (vau * (r2tof[idx] * det_d.mass1 + r1
tof[idx] * det_d.mass2) *1e-9));

py_rel[idx] = (det_d.mass1 * det_d.mass2 * ((r1y_corr -
r2y_corr) / 1000. + det_d.vjet * (r2tof[idx]-
r1tof[idx])*1e9)/ (vau * (r2tof[idx] *
det_d.mass1 + r1tof[idx] * det_d.mass2) *1e-9));
}
}

```

```

pz_rel[idx] = (pr_z2[idx] - pr_z1[idx])/2;

phi[idx] = atan2(rlx_corr,rly_corr)*180./pi;
    costhe-
ta[idx] = pz_rel[idx] / sqrt(px_rel[idx]*px_rel[idx] + py_rel[i
dx]*py_rel[idx] + pz_rel[idx]*pz_rel[idx]);

    KER
[idx] = (sqrt(px_rel[idx]*px_rel[idx] + py_rel[idx]*py_rel[idx] +
pz_rel[idx]*pz_rel[idx])*sqrt(px_rel[idx]*px_rel[idx]
+ py_rel[idx]*py_rel[idx] + pz_rel[idx]*pz_rel[idx]) / 2. /mu) *27.2;

    //////////////////////////////////////End of Analysis/////
    //////////////////////////////////////

}
}

__global__ void calc_mom_onehit(float *rlx, float *rly, float *rltof, float
* pr_x1, float* pr_y1, float* pr_z1, float* phi, float* costheta, float *KE
R, int NumEvents)
{
    double vau = 2.1877e+6;
    double pi = 3.141592654;

    int idx = blockIdx.x * blockDim.x + threadIdx.x;
    if (idx<NumEvents)
    {
        //////////////////////////////////////ION ANALYSIS Single Hit////////
        //////////////////////////////////////

        //////////////////////////////////////Set mass of 2nd ion to zero in main window/
        //////////////////////////////////////

        //////////////////////////////////////Electrostatic Lens must be checked/////
        //////////////////////////////////////

        //You can use the following variables:
        //rlx[idx]          r2x[idx]
        //rly[idx]          r2y[idx]
        //rltof[idx]        r2tof[idx]
        //These variables contain the positions and TOFs of the ions
        //DON'T OVERWRITE!

        //pr_x1[idx]        pr_x2[idx]
        //pr_y1[idx]        pr_y2[idx]
        //pr_z1[idx]        pr_z2[idx]

        //KER [idx]
        //phi[idx]
        //costheta[idx]

        //You can use the following constants:
        //vau:                veloci-
ty conversion factor a.u.->SI

```

```

//pi

//det_d.EField:          electric field [V/cm]
//det_d.mass1:          mass of 1st ion [a.u.]
//det_d.charge1:        charge of 1st ion [a.u.]
//det_d.vjet:           jet velocity [m/s]
//det_d.recxoff:        x offset [mm]
//det_d.recyoff:        y offset [mm]
//det_d.recxstretch:    x stretch
//det_d.recystretch:    y stretch
//det_d.recstretch:     detector stretch
//det_d.recpstretch:    momentum stretch
//det_d.rec_tsum:       recoil time sum [ns]
//det_d.TOF_off:        TOF offset [ns]

//////////Include your analysis here//////////
//////////

double rlx_corr = (rlx[idx] -
det_d.recxoff) *det_d.recxstretch *det_d.recstretch;
double rly_corr = (rly[idx] -
det_d.recyoff) *det_d.recystretch *det_d.recstretch;

pr_x1[idx] = rlx_corr/1000. / ((rltof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;
pr_y1[idx] = rly_corr/1000. / ((rltof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;
pr_z1[idx] = (rltof[idx] -
det_d.rec_tsum) *det_d.EField /124.4 *det_d.recpstretch;

phi[idx] = atan2(rlx_corr,rly_corr)*180./pi;

costheta[idx] = pr_z1[idx] / sqrt(pr_x1[idx]*pr_x1[idx]
+ pr_y1[idx]* pr_y1[idx] + pr_z1[idx]*pr_z1[idx]);

KER [idx] = (pr_x1[idx]*pr_x1[idx] + pr_y1[idx]*pr_y1[idx]
+ pr_z1[idx]*pr_z1[idx]) *36 *13.6 /35. /1836.;

//////////End of Analysis//////////
//////////

}
}
void calc_mom_onehit_CPU(float *rlx, float *rly, float *rltof, float* pr_x1
, float* pr_y1, float* pr_z1, float* phi, float* costheta, float *KER, int
NumEvents)
{
double vau = 2.1877e+6;
double pi = 3.141592654;

for(int idx=0;idx<NumEvents;idx++)
{

```

```

//////////ION ANALYSIS Single Hit//////////
//////////

//////////Set mass of 2nd ion to zero in main window/
//////////

//////////Electrostatic Lens must be checked/////
//////////

//You can use the following variables:
//r1x[idx]          r2x[idx]
//r1y[idx]          r2y[idx]
//r1tof[idx]        r2tof[idx]
//These variables contain the positions and TOFs of the ions
//DON'T OVERWRITE!

//pr_x1[idx]        pr_x2[idx]
//pr_y1[idx]        pr_y2[idx]
//pr_z1[idx]        pr_z2[idx]

//KER [idx]
//phi[idx]
//costheta[idx]

//You can use the following constants:
//vau:              veloci-
ty conversion factor a.u.->SI
//pi

//det_d.EField:    electric field [V/cm]
//det_d.mass1:     mass of 1st ion [a.u.]
//det_d.charge1:   charge of 1st ion [a.u.]
//det_d.vjet:      jet velocity [m/s]
//det_d.recxoff:   x offset [mm]
//det_d.recyoff:   y offset [mm]
//det_d.recxstretch: x stretch
//det_d.recystretch: y stretch
//det_d.recstretch: detector stretch
//det_d.recpstretch: momentum stretch
//det_d.rec_tsum:  recoil time sum [ns]
//det_d.TOF_off:   TOF offset [ns]

//////////Include your analysis here//////////
//////////

double r1x_corr = (r1x[idx] -
det_d.recxoff) *det_d.recxstretch *det_d.recstretch;
double r1y_corr = (r1y[idx] -
det_d.recyoff) *det_d.recystretch *det_d.recstretch;

pr_x1[idx] = r1x_corr/1000. / ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;
pr_y1[idx] = r1y_corr/1000. / ((r1tof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9) / vau * det_d.mass1 *det_d.recpstretch;
pr_z1[idx] = (r1tof[idx] -
det_d.rec_tsum) *det_d.EField /124.4 *det_d.recpstretch;

```

```

    phi[idx] = atan2(rlx_corr,rly_corr)*180./pi;

    costheta[idx] = pr_z1[idx] / sqrt(pr_x1[idx]*pr_x1[idx]
    + pr_y1[idx]*pr_y1[idx] + pr_z1[idx]*pr_z1[idx]);

    KER [idx] = (pr_x1[idx]*pr_x1[idx] + pr_y1[idx]*pr_y1[idx]
    + pr_z1[idx]*pr_z1[idx]) *36 *13.6 /35. /1836.;

    ///////////////////////////////////////////////////End of Analysis/////
    //////////////////////////////////////

}
}

__global__ void calc_mom_elec(float *elx, float *ely, float *eltof, float*
pe_x1, float* pe_y1, float* pe_z1, float* phi, float* costheta, float* ee,
int NumEvents)
{
    double me = 9.1083E-31;
    double qe = 1.602E-19;
    double pau = me*300.e6/137.;
    double vau = 2.1877e+6;

    double fieldB = 2.*me*3.14152 / (qe * det_d.wiggle * 1e-9);
    if(!det_d.wiggle)fieldB = 0;

    double w_au = fieldB/2.35052e5;

    double pi = 3.141592654;

    int idx = blockIdx.x * blockDim.x + threadIdx.x;
    if (idx<NumEvents)
    {

    ///////////////////////////////////////////////////ELECTRON ANALYSIS/////
    //////////////////////////////////////

        //You can use the following variables:
        //elx[idx]
        //ely[idx]
        //eltof[idx]

        //These variables contain the positions and TOFs of the electrons
        //DON'T OVERWRITE!

        //pe_x1[idx]
        //pe_y1[idx]
        //pe_z1[idx]

        //ee[idx]
        //phi[idx]
        //costheta[idx]

        //You can use the following constants:
        //me: electron mass SI
        //qe: electron charge SI
        //pau: momentum conversion factor a.u.->SI

```

```

//vau: velocity conversion factor a.u.->SI
//fieldB: magnetic field SI
//w_au: magnetic field a.u.
//pi

//det_d.EField:           electric field [V/cm]
//det_d.wiggle:           Position of 1st wiggle [ns]
//det_d.exoff:            x offset [mm]
//det_d.eyoff:            x offset [mm]
//det_d.exstretch:        x stretch
//det_d.eystretch:        y stretch
//det_d.estretch:         detector stretch
//det_d.epstretch:        momentum stretch
//det_d.elec_acc:         length of electron acceleration [mm]
//det_d.elec_drift:        length of electron drift [mm]
//det_d.TOF_off:          TOF offset [ns]
//det_d.Uretard:          U Retarding [V]

```

```

//////////////////////////////////////Include your analysis here//////////////////////////////////////
//////////////////////////////////////

```

```

float a_au = (1-cos(w_au*(eltof[idx] -
det_d.TOF_off)/1e9/2.41888e-17))/w_au;
float b_au = sin(w_au*(eltof[idx] -
det_d.TOF_off)/1e9/2.41888e-17)/w_au;

float elx_corr = (elx[idx] -
det_d.exoff) *det_d.exstretch *det_d.estretch /1000./5.29177e-
11;
float ely_corr = (ely[idx] -
det_d.eyoff) *det_d.eystretch *det_d.estretch /1000./5.29177e-
11;

if(!fieldB)
{
    pe_x1[idx] = elx_corr / ((eltof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9/2.41888e-17);
    pe_y1[idx] = ely_corr / ((eltof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
9/2.41888e-17);
}

else
{
    pe_x1[idx] = (b_au*elx_corr -
a_au*ely_corr)/(a_au*a_au + b_au*b_au);
    pe_y1[idx] = (-a_au*elx_corr -
b_au*ely_corr)/(a_au*a_au + b_au*b_au);
}

float E0 = -det_d.Uretard + 20.;

for(int i=0;i<15;i++)
{
    float x[10], U[10];

    float field = det_d.EField;
    float em = 1.;
    float q = 1.;

```

```

x[0] = 0.;
//Startort
x[1] = x[0] + det_d.elec_acc/10.; //Erstes Gitter cm
x[2] = x[1] + det_d.elec_drift/10.; //Ende Retarding cm
x[3] = x[2] + 0.4; //plate

U[0] = 0.;
U[1] = field *det_d.elec_acc/10.; //49.5
U[2] = det_d.Uretard;
U[3] = U[1];

float test1tof=0,test2tof=0;

for(int i=0;i<3;i++)
{
    if(q*U[i]+E0>0.&&q*U[i+1]+E0>0.)
    {
        float vo = 2.188e-
        1 *sqrt((q*U[i] + E0)/em/27.2*2.);
        float v1 = 2.188e-
        1 *sqrt((q*U[i+1] + E0)/em/27.2*2.);
        test1tof = test1tof + (x[i+1] -
        x[i])*2./(vo + v1);
    }

    else test1tof = 187563;
}

for(int i=0;i<3;i++)
{
    if(q*U[i]+E0+0.05>0.&&q*U[i+1]+E0+0.05>0.)
    {
        float vo = 2.188e-
        1 *sqrt((q*U[i] + E0 + 0.05)/em/27.2*2.);
        float v1 = 2.188e-
        1 *sqrt((q*U[i+1] + E0 + 0.05)/em/27.2*2.);
        test2tof = test2tof + (x[i+1] -
        x[i])*2./(vo + v1);
    }

    else test2tof = 187563;
}

float dtdE = (test2tof - test1tof) / 0.05;

if(0.5*(eltof[idx]-test1tof)/dtdE<5.)
    E0 = E0 + 0.5*(eltof[idx]-det_d.TOF_off-
    test1tof)/dtdE;
else
    E0 = E0 + 5.;

if(E0<=-det_d.Uretard)
    E0 = -det_d.Uretard + 0.5;
}

if(E0<12345&&E0!=-
det_d.Uretard + 0.5) pe_z1[idx] = sqrt(E0/27.2*2.)
*det_d.epstretch;

else pe_z1[idx] = 647852;

```

```

        if(pe_z1[idx]!=647852)pe_z1[idx] = pe_z1[idx] -
        0.22*pe_z1[idx] + 0.8 -0.003;

        phi[idx] = atan2(elx_corr,ely_corr)*180./pi;
        costhe-
ta[idx] = pe_z1[idx] / sqrt(pe_x1[idx]*pe_x1[idx] + pe_y1[idx]*
        pe_y1[idx] + pe_z1[idx]*pe_z1[idx]);

        ee[idx] = (pe_x1[idx]*pe_x1[idx] + pe_y1[idx]*pe_y1[idx] + pe_z1[idx]
        *pe_z1[idx]) /2. *27.2;

        ////////////////////////////////////////////////////End of Analysis////
        //////////////////////////////////////
    }
}

void calc_mom_elec_CPU(float *elx, float *ely, float *eltof, float* pe_x1,
float* pe_y1, float* pe_z1, float* phi, float* costheta, float* ee, int Num
Events)
{
    double me = 9.1083E-31;
    double qe = 1.602E-19;
    double pau = me*300.e6/137.;
    double vau = 2.1877e+6;

    double fieldB = 2.*me*3.14152 / (qe * det_d.wiggle * 1e-9);
    if(!det_d.wiggle)fieldB = 0;

    double w_au = fieldB/2.35052e5;

    double pi = 3.141592654;

    for(int idx=0;idx<NumEvents;idx++)
    {

        float a_au = (1-cos(w_au*(eltof[idx] -
        det_d.TOF_off)/1e9/2.41888e-17))/w_au;
        float b_au = sin(w_au*(eltof[idx] -
        det_d.TOF_off)/1e9/2.41888e-17)/w_au;

        float elx_corr = (elx[idx] -
        det_d.exoff) *det_d.exstretch *det_d.estretch /1000./5.29177e-11;
        float ely_corr = (ely[idx] -
        det_d.eyoff) *det_d.eystretch *det_d.estretch /1000./5.29177e-11;

        if(!fieldB)
        {
            pe_x1[idx] = elx_corr / ((eltof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
            9/2.41888e-17);
            pe_y1[idx] = ely_corr / ((eltof[idx] - det_d.TOF_off)*1e-
            9/2.41888e-17);
        }

        else
        {
            pe_x1[idx] = (b_au*elx_corr -
            a_au*ely_corr)/(a_au*a_au + b_au*b_au);

```

```

        pe_y1[idx] = (-a_au*elx_corr -
        b_au*ely_corr)/(a_au*a_au + b_au*b_au);
    }

    float E0 = -det_d.Uretard + 20.;

    for(int i=0;i<15;i++)
    {
        float x[10], U[10];

        float field = det_d.EField;
        float em = 1.;
        float q = 1.;

//Startort
        x[0] = 0.;
        x[1] = x[0] + det_d.elec_acc/10.; //Erstes Gitter cm
        x[2] = x[1] + det_d.elec_drift/10.; //Ende Retarding cm
        x[3] = x[2] + 0.4; //plate

        U[0] = 0.;
        U[1] = field *det_d.elec_acc/10.; //49.5
        U[2] = det_d.Uretard;
        U[3] = U[1];

        float test1tof=0,test2tof=0;

        for(int i=0;i<3;i++)
        {
            if(q*U[i]+E0>0.&&q*U[i+1]+E0>0.)
            {
                float vo = 2.188e-
                1 *sqrt((q*U[i] + E0)/em/27.2*2.);
                float v1 = 2.188e-
                1 *sqrt((q*U[i+1] + E0)/em/27.2*2.);
                test1tof = test1tof + (x[i+1] -
                x[i])*2./(vo + v1);
            }

            else test1tof = 187563;
        }

        for(int i=0;i<3;i++)
        {
            if(q*U[i]+E0+0.05>0.&&q*U[i+1]+E0+0.05>0.)
            {
                float vo = 2.188e-
                1 *sqrt((q*U[i] + E0 + 0.05)/em/27.2*2.);
                float v1 = 2.188e-
                1 *sqrt((q*U[i+1] + E0 + 0.05)/em/27.2*2.);
                test2tof = test2tof + (x[i+1] -
                x[i])*2./(vo + v1);
            }

            else test2tof = 187563;
        }

        float dtdE = (test2tof - test1tof) / 0.05;

        if(0.5*(eltof[idx]-test1tof)/dtdE<5.)
            E0 = E0 + 0.5*(eltof[idx]-det_d.TOF_off-

```

```

        test1tof)/dtdE;
    else
        E0 = E0 + 5.;

    if(E0<=-det_d.Uretard)
        E0 = -det_d.Uretard + 0.5;
}

if(E0<12345&&E0!=-
det_d.Uretard + 0.5) pe_z1[idx] = sqrt(E0/27.2*2.)
*det_d.epstretch;

else pe_z1[idx] = 647852;

if(pe_z1[idx]!=647852)pe_z1[idx] = pe_z1[idx] -
0.22*pe_z1[idx] + 0.8 -0.003;

phi[idx] = atan2(ely_corr,elx_corr)*180./pi;

costheta[idx] = pe_z1[idx] / sqrt(pe_x1[idx]*pe_x1[idx]
+ pe_y1[idx]*
pe_y1[idx] + pe_z1[idx]*pe_z1[idx]);

ee[idx] = (pe_x1[idx]*pe_x1[idx] + pe_y1[idx]*pe_y1[idx]
+ pe_z1[idx] *pe_z1[idx]) /2. *27.2;
}
}

void exeCUDA(struct Eventstruct *Events, int NumEvents, double parameter[],
bool lens)
{
    __detprop *det_h = new __detprop;
    det_h->EField = (float)parameter[1];
    det_h->mass1 = (float)parameter[4] *1836;
    det_h->mass2 = (float)parameter[5] *1836;
    det_h->charge1 = (float)parameter[6];
    det_h->charge2 = (float)parameter[7];
    det_h->vjet = (float)parameter[8];
    det_h->recxoff = (float)parameter[11];
    det_h->recyoff = (float)parameter[12];
    det_h->recxstretch = (float)parameter[13];
    det_h->recystretch = (float)parameter[14];
    det_h->recstretch = (float)parameter[15];
    det_h->recpstretch = (float)parameter[16];
    det_h->rec_acc = (float)parameter[17];
    det_h->rec_tsum = (float)parameter[18];
    det_h->TOF_off = (float)parameter[19];
    det_h->rec_drift = (float)parameter[20];

    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

    cudaMemcpyToSymbol(det_d, det_h, sizeof(__detprop));

    int block_size = 16;

    int n_blocks = NumEvents/block_size + (NumEvents%block_size == 0 ? 0:
1);

    if(lens)calc_mom2 <<< n_blocks, block_size >>> (r1x_d, r2x_d, r1y_d,

```

```

r2y_d, r1tof_d, r2tof_d, pr_x1_d, pr_x2_d, pr_y1_d, pr_y2_d, pr_z1_d,
pr_z2_d, pr_x1_B, pr_x2_B, pr_y1_B, pr_y2_B, pr_z1_B, pr_z2_B, px_rel
_d, py_rel_d, pz_rel_d, phi_d, costheta_d, KER_d, NumEvents);

else calc_mom <<< n_blocks, block_size >>> (r1x_d, r2x_d, r1y_d, r2y_
d, r1tof_d, r2tof_d, pr_x1_d, pr_x2_d, pr_y1_d, pr_y2_d, pr_z1_d, pr_
z2_d, pr_x1_B, pr_x2_B, pr_y1_B, pr_y2_B, pr_z1_B, pr_z2_B, px_rel_d,
py_rel_d, pz_rel_d, phi_d, costheta_d, KER_d, NumEvents);

cudaMemcpy(pr_x1_h, pr_x1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pr_x2_h, pr_x2_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pr_y1_h, pr_y1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pr_y2_h, pr_y2_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pr_z1_h, pr_z1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pr_z2_h, pr_z2_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

cudaMemcpy(px_rel_h, px_rel_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(py_rel_h, py_rel_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pz_rel_h, pz_rel_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

cudaMemcpy(phi_h, phi_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(costheta_h, costheta_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

cudaMemcpy(KER_h, KER_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

for (int i=0;i<NumEvents;i++)
{
    Events[i].pr_x[0] = pr_x1_h[i];
    Events[i].pr_x[1] = pr_x2_h[i];
    Events[i].pr_y[0] = pr_y1_h[i];
    Events[i].pr_y[1] = pr_y2_h[i];
    Events[i].pr_z[0] = pr_z1_h[i];
    Events[i].pr_z[1] = pr_z2_h[i];

    Events[i].px_rel = px_rel_h[i];
    Events[i].py_rel = py_rel_h[i];
    Events[i].pz_rel = pz_rel_h[i];

    Events[i].phi = phi_h[i];
    Events[i].costheta = costheta_h[i];

    Events[i].KER = KER_h[i];
}
}

void exeCUDA_onehit(struct Eventstruct *Events, int NumEvents, double param
eter[])
{
    __detprop *det_h = new __detprop;
    det_h->EField = (float)parameter[1];
    det_h->mass1 = (float)parameter[4] *1836;
    det_h->charge1 = (float)parameter[6];
    det_h->vjet = (float)parameter[8];
    det_h->recxoff = (float)parameter[11];
    det_h->recyoff = (float)parameter[12];
    det_h->recxstretch = (float)parameter[13];
    det_h->recystretch = (float)parameter[14];
}

```

```

det_h->recstretch = (float)parameter[15];
det_h->recpstretch = (float)parameter[16];
det_h->rec_acc = (float)parameter[17];
det_h->rec_tsum = (float)parameter[18];
det_h->TOF_off = (float)parameter[19];

size_t size = NumEvents* sizeof(float);

cudaMemcpyToSymbol(det_d, det_h, sizeof(__detprop));

int block_size = 256;

int n_blocks = NumEvents/block_size + (NumEvents%block_size == 0 ? 0 :
1);

calc_mom_onehit <<< n_blocks, block_size >>> (rlx_d, rly_d, rltof_d,
pr_x1_d, pr_y1_d, pr_z1_d, phi_d, costheta_d, KER_d, NumEvents);

calc_mom_onehit_CPU(rlx_h, rly_h, rltof_h, pr_x1_h, pr_y1_h, pr_z1_h,
phi_h, costheta_h, KER_h, NumEvents);

cudaMemcpy(pr_x1_h, pr_x1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pr_y1_h, pr_y1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pr_z1_h, pr_z1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

cudaMemcpy(phi_h, phi_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(costheta_h, costheta_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

cudaMemcpy(KER_h, KER_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

for (int i=0;i<NumEvents;i++)
{
    Events[i].pr_x[0] = pr_x1_h[i];
    Events[i].pr_y[0] = pr_y1_h[i];
    Events[i].pr_z[0] = pr_z1_h[i];

    Events[i].phi = phi_h[i];
    Events[i].costheta = costheta_h[i];

    Events[i].KER = KER_h[i];
}
}

void exeCUDA_elec(struct Eventstruct *Events, int NumEvents, double parameter[])
{
    __detprop *det_h = new __detprop;
    det_h->EField = (float)parameter[1];
    det_h->>wiggle = (float)parameter[3];
    det_h->exoff = (float)parameter[23];
    det_h->eyoff = (float)parameter[24];
    det_h->exstretch = (float)parameter[25];
    det_h->eystretch = (float)parameter[26];
    det_h->estretch = (float)parameter[27];
    det_h->epstretch = (float)parameter[28];
    det_h->elec_acc = (float)parameter[21];
    det_h->elec_drift = (float)parameter[22];
    det_h->TOF_off = (float)parameter[29];
    det_h->Uretard = (float)parameter[33];

    size_t size = NumEvents* sizeof(float);

```

```

cudaMemcpyToSymbol(det_d, det_h, sizeof(__detprop));

int block_size = 256;

int n_blocks = NumEvents/block_size + (NumEvents%block_size == 0 ? 0 :
1);

calc_mom_elec <<< n_blocks, block_size >>> (elx_d, ely_d, eltof_d, pe
_x1_d, pe_y1_d, pe_z1_d, phi_d, costheta_d, ee_d, NumEvents);

calc_mom_elec_CPU(elx_h, ely_h, eltof_h, pe_x1_h, pe_y1_h, pe_z1_h, p
hi_h, costheta_h, ee_h, NumEvents);

cudaMemcpy(pe_x1_h, pe_x1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pe_y1_h, pe_y1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pe_z1_h, pe_z1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

cudaMemcpy(phi_h, phi_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(costheta_h, costheta_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(ee_h, ee_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

for (int i=0;i<NumEvents;i++)
{
    Events[i].pex = pe_x1_h[i];
    Events[i].pey = pe_y1_h[i];
    Events[i].pez = pe_z1_h[i];

    Events[i].phi = phi_h[i];
    Events[i].costheta = costheta_h[i];

    Events[i].ee = ee_h[i];
}

```


H. Quelltext der Datei Eventstruct.h

```
#define MAX_EVENTS 1000000
#define MAX_PARTICLES 2000000

#define MAX_HITS 2

struct Eventstruct
{
    double rx[MAX_HITS];
    double ry[MAX_HITS];

    double rtof[MAX_HITS];

    double pr_x[MAX_HITS];
    double pr_y[MAX_HITS];
    double pr_z[MAX_HITS];

    double px_rel;
    double py_rel;
    double pz_rel;

    double phi;
    double costheta;

    double KER;

    double ex;
    double ey;

    double ex_not_rot;
    double ey_not_rot;

    double etof;

    double pex;
    double pey;
    double pez;

    double ee;
};
```


I. Messung der Rechenzeiten in Analysis CUDA

Im Folgenden ist ein Teil des Quelltextes von Analysis CUDA mit den zusätzlichen Anweisungen für die Messung der Rechenzeiten in der Ionenanalyse mittels der ROOT Klasse *TStopwatch* zu sehen. Für die Elektronenanalyse wurden die Zeitnahmen äquivalent durchgeführt.

```
//measured times are saved to timer.txt
std::ofstream timer_file;
timer_file.open("timer.txt",std::iosstream::out | std::iosstream::app);

__detprop *det_h = new __detprop;
det_h->EField = (float)parameter[1];
det_h->wigggle = (float)parameter[3];
det_h->exoff = (float)parameter[23];
det_h->eyoff = (float)parameter[24];
det_h->exstretch = (float)parameter[25];
det_h->eystretch = (float)parameter[26];
det_h->estretch = (float)parameter[27];
det_h->epstretch = (float)parameter[28];
det_h->elec_acc = (float)parameter[21];
det_h->elec_drift = (float)parameter[22];
det_h->TOF_off = (float)parameter[29];
det_h->Uretard = (float)parameter[33];

size_t size = NumEvents* sizeof(float);

TStopwatch timer_memcpy_detprop;
timer_memcpy_detprop.Start();
cudaMemcpyToSymbol(det_d, det_h, sizeof(__detprop));

//time it takes to copy the parameter list from device to host
timer_file << timer_memcpy_detprop.CpuTime() << "\t";

int block_size = 16;

int n_blocks = NumEvents/block_size + (NumEvents%block_size == 0 ?
0:1);

TStopwatch timer_gpu,timer_cpu;

timer_gpu.Start();
calc_mom_elec <<< n_blocks, block_size >>> (elx_d, ely_d, eltof_d,
pe_x1_d, pe_y1_d, pe_z1_d, phi_d, costheta_d, ee_d, NumEvents);

//duration of GPU kernel execution
timer_file << timer_gpu.CpuTime() << "\t";

timer_cpu.Start();
calc_mom_elec_CPU(elx_h, ely_h, eltof_h, pe_x1_h, pe_y1_h, pe_z1_h,
phi_h, costheta_h, ee_h, NumEvents);

//duration of CPU kernel execution
timer_file << timer_cpu.CpuTime() << "\t";

TStopwatch timer_memcpy_d2h;
timer_memcpy_d2h.Start();
```

```

cudaMemcpy(pe_x1_h, pe_x1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pe_y1_h, pe_y1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(pe_z1_h, pe_z1_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

cudaMemcpy(phi_h, phi_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(costheta_h, costheta_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);
cudaMemcpy(ee_h, ee_d, size, cudaMemcpyDeviceToHost);

//time it takes to copy results from device to host
timer_file << timer_memcpy_d2h.CpuTime() << std::endl;

timer_file.close();

```

Time Range	
Start	256277.127
End	280000.071
Duration	23,723 μ s
CUDA Launch	
Grid	H:61
Device	[0]
Context	1
Stream	1
Driver API Call ID	81
Runtime API Call ID	25
Signature	calc_mom_elec(float*, float*, float*, float*, float*, float*, float*, float*, float*, float*, int)
Configuration	
Grid Dimensions	{1682, 1, 1} 1682
Block Dimensions	{256, 1, 1} 256
Occupancy	100.00 %
Registers per Thread	28
Static Shared Memory per Block	0 bytes
Dynamic Shared Memory per Block	0 bytes
Shared Memory Configuration Executed	FOUR_BYTE_BANK_SIZE
Local Memory per Thread	0 bytes
Local Memory	36,700,160 bytes
Cache Configuration Requested	PREFER_NONE
Cache Configuration Executed	PREFER_SHARED
Cache Configuration Changed	False
Dynamic Parallelism	
Nesting Level	0
# Device Launches (Self)	0
# Device Launches (Total)	0

Abbildung I.1 Detailinformationen zur Ausführung des CUDA Kernels `calc_mom_elec`, welcher die Elektronenimpulse und –energien und diverse Elektronenwinkel im Laborsystem berechnet. Die Informationen wurden mit Nvidia® NSight™ Performance Analyse ermittelt. Die verwendete Grafikkarte war eine Nvidia® Quadro K5000.

Literatur

- [AAAS90] H. Aksela, S. Aksela, M. Ala-Korpela, O.-P. Sairanen, M. Hotokka, G. Bancroft, K. Tan, J. Tulkki, Decay channels of core-excited HCl. *Phys. Rev. A.* **41**, 6000–6005 (1990).
- [AsSh65] H. Ashkenas, F. S. Sherman, The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels. *Rarefied Gas Dyn.* **2** (1965) (available at <http://adsabs.harvard.edu/abs/1965rgd2.conf...84A>).
- [AtAP13] E. D. T. Atkins, P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie* (Wiley VCH Verlag GmbH, 2013).
- [Atti96] N. S. O. Attila Szabo, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publ Inc; Auflage: Revised., 1996).
- [Bulr11] B. Ulrich, *Argon- und Neon-Dimere und Trimere in intensiven Laserfeldern*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt (2011).
- [Bart11] H.-J. Bartsch, *Taschenbuch mathematischer Formeln für Ingenieure und Naturwissenschaftler* (Hanser, 2011).
- [BeGr90] K. Bethge, G. Gruber, *Physik der Atome und Moleküle*, (VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990).
- [BSSM97] O. Björneholm, S. Sundin, S. Svensson, R. Marinho, a. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, Femtosecond Dissociation of Core-Excited HCl Monitored by Frequency Detuning. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3150–3153 (1997).
- [BrSc00] J. S. Briggs, V. Schmidt, Differential cross sections for photo-double-ionization of the helium atom. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **33**, R1–R48 (2000).
- [Brod06] R. Brodbeck, *Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie-Untersuchung ausgewählter Polyoxometallate (M = Mo, W) und Molekulardynamik-Simulationen dendrimer-eingekapselter Keggin-Ionen*, Dissertation, Universität Bielefeld (2006).
- [Buck38] R. Buckingham, The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proc. R. Soc. LONDON Ser. A-MATHEMATICAL Phys. Sci.* **168**, 264–283 (1938).
- [CGKW86] T. A. Carlson, P. Gerard, M. O. Krause, G. Von Wald, J. W. Taylor, F. A. Grimm, Autoionization between the ionization thresholds for the $2\pi_{3/2}$ and $2\pi_{1/2}$ states of HI^+ . *J. Chem. Phys.* **84**, 4755 (1986).

- [CTGJ07] S. Carniato, R. Taïeb, R. Guillemin, L. Journal, M. Simon, F. Gel'mukhanov, K–L resonant X-ray Raman scattering as a tool for potential energy surface mapping. *Chem. Phys. Lett.* **439**, 402–406 (2007).
- [CGSJ09] S. Carniato, R. Guillemin, W. Stolte, L. Journal, R. Taïeb, D. Lindle, M. Simon, Experimental and theoretical investigation of molecular field effects by polarization-resolved resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. A.* **80**, 032513 (2009).
- [CeZT97] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, F. Tarantelli, Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778–4781 (1997).
- [CERN] Daten, Fakten und Funktionen des neuen Teilchenbeschleunigers von CERN bei Genf, (available at <http://www.lhc-facts.ch/>).
- [CGLA97] A. Cesar, F. Gel'mukhanov, Y. Luo, H. Ågren, P. Skytt, P. Glans, J. Guo, K. Gunnelin, J. Nordgren, Resonant x-ray scattering beyond the Born–Oppenheimer approximation: Symmetry breaking in the oxygen resonant x-ray emission spectrum of carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **106**, 3439 (1997).
- [Chega] Chemgapedia, (available at <http://www.chemgapedia.de/vsengine/de/index.html>).
- [Cher11] S. K. Cherepkov, N. A. und Semenov, persönliche Mitteilung (2011).
- [ClGW12] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry* (Oxford University Press, 2012).
- [CLTS] History of COLTRIMS, (available at <http://www.atom.uni-frankfurt.de/research/coltrims/history/>).
- [Cron] Homepage of Cronologic GmbH & Co. KG Frankfurt., (available at <http://www.cronologic.de/>).
- [CUDA] Nvidia Cuda: Das Ende der CPU? *tom's Hardw. - Auth. TECH* (2008), (available at <http://www.tomshardware.de/CUDA-Nvidia-CPU-GPU,testberichte-240065.html>).
- [Cupg12] CuPG, *Cuda c programming guide* (2012).
- [Czas04] A. Czasch, *Doppelt hoch angeregte Zustände von Helium: Partielle Wirkungsquerschnitte und Winkelverteilungen der Elektronenemission*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt (2004).
- [Czas00] A. Czasch, persönliche Mitteilung, October 14, 2013.
- [DaRZ87] M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, Real-time femtosecond probing of “transition states” in chemical reactions. *J. Chem. Phys.* **87**, 2395 (1987).

- [DCCH00] J. Davies, R. Continetti, D. Chandler, C. Hayden, Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Angular Distributions Probed during Photodissociation of NO₂. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5983–5986 (2000).
- [Deme11] P. Demekhin, persönliche Mitteilung (2011).
- [Demt10] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle Und Festkörper* (Springer, 2010).
- [DESY] What is SR, how is it generated and what are its properties?, (available at http://photon-science.desy.de/research/studentsteaching/primers/synchrotron_radiation/index_eng.html).
- [DMJS00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshammer, H. Schmidt-Böcking, Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a “momentum microscope” to view atomic collision dynamics. *Phys. Rep.* **330**, 95–192 (2000).
- [EAAB10] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, J. Galayda, First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser. *Nat. Photonics.* **4**, 641–647 (2010).
- [GLSR06] O. Gessner, A. M. D. Lee, J. P. Shaffer, H. Reisler, S. V Levchenko, A. I. Krylov, J. G. Underwood, H. Shi, A. L. L. East, D. M. Wardlaw, E. T. H. Chrysostom, C. C. Hayden, A. Stolow, Femtosecond multidimensional imaging of a molecular dissociation. *Science.* **311**, 219–22 (2006).
- [Gonz07] X. Gonze, Time-dependent density functional theory : direct computation of excitation energies (2007), (available at http://www.etsf.eu/system/files/users/SottileF/file_102.pdf).
- [HADM94] R. I. Hall, L. Avaldi, G. Dawber, A. G. McConkey, M. A. MacDonald, G. C. King, Double photoionization of CO₂, OCS, C₂H₂, CF₄, and C₆H₆ studied by threshold photoelectrons coincidence (TPEsCO) spectroscopy. *Chem. Phys.* **187**, 125–135 (1994).
- [Hatt04] M. Hattass, *Koinzidenz-Spektroskopie an Oberflächen : Zwei-Elektronen-Photoemission von Cu(111)*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt (2004).
- [Have10] T. Havermeier, *Photoionisation von Heliumdimeren*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt (2010).

- [Hilw93] M. Hiyama, S. Iwata, Assignment of the photoelectron spectrum of HCl above 20 eV. *Chem. Phys. Lett.* **210**, 187–192 (1993).
- [Hohe64] P. Hohenberg, Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [Howe80] M. R. Howells, Plane grating monochromators for synchrotron radiation. *Nucl. Instruments Methods.* **177**, 127–139 (1980).
- [Hube79] K. P. Huber, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, 1979).
- [HZB] Helmholtz Zentrum Berlin, (available at <http://www.helmholtz-berlin.de/>).
- [Ingo11] C.-P. S. Ingolf V. Hertel, *Atome, Molekule und Optische Physik 2: Molekule und Photonen-Spektroskopie und Streuphysik* (Springer, 2011).
- [Int] Intel® Hyper-Threading Technology, (available at <http://www.intel.com/content/www/us/en/architecture-and-technology/hyper-threading/hyper-threading-technology.html?Products>).
- [JCCD02] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dorner, M. Hattas, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, G. D. W. Smith, Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **49**, 2477–2483 (2002).
- [JCSS04] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käsz, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhan, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163401 (2004).
- [Jahn05] T. Jahnke, *Interatomic Coulombic Decay*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt (2005).
- [Jeli88] R. J. Jelitto, *Theoretische Physik V. Quantenmechanik II: Eine Einführung in die mathematische Naturbeschreibung* (Aula-Verlag GmbH, 1988).
- [KoSh65] W. Kohn, L. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange And Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, 1133–& (1965).
- [KJWH08] K. Kreidi, T. Jahnke, T. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. P. 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. K. Semenov, N. A. Cherepkov, R. Dörner, Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in Ne 2. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 101002 (2008).

- [Krei09] K. Kreidi, *Untersuchung der Zerfallsmechanismen und der Lokalisierung von Vakanzen in Ne₂*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt (2009).
- [KPWP09] M. Kühnel, N. Petridis, D. F. A. Winters, U. Popp, R. Dörner, T. Stöhlker, R. E. Grisenti, Low-Z internal target from a cryogenically cooled liquid microjet source. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **602**, 311–314 (2009).
- [KWBL98] E. Kukk, a. Wills, N. Berrah, B. Langer, J. Bozek, O. Nayadin, M. Alsherhi, a. Farhat, D. Cubaynes, Angle-resolved two-dimensional mapping of electron emission following Cl 2p excitations in the HCl molecule. *Phys. Rev. A.* **57**, R1485–R1488 (1998).
- [KASA96] E. Kukk, H. Aksela, O.-P. Sairanen, S. Aksela, A. Kivimäki, E. Nömmiste, A. Ausmees, A. Kikas, S. J. Osborne, S. Svensson, Auger decay of the dissociating core-excited states in the HCl and DCl molecules. *J. Chem. Phys.* **104**, 4475 (1996).
- [Kuni15] M. Kunitski, persönliche Mitteilung (2015).
- [LaAn91] J. K. Labanowski, J. Andzelm, *Density functional methods in chemistry* (Springer-Verlag, 1991).
- [LaFa13] X. Lai, C. F. de M. Faria, Temporal and spatial interference in molecular above-threshold ionization with elliptically polarized fields. *Phys. Rev. A.* **88**, 013406 (2013).
- [Leo94] W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments: A How-To Approach* (Springer, 1994).
- [LBIL94] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Ivanov, A. L’Huillier, P. Corkum, Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A.* **49**, 2117–2132 (1994).
- [LBTS93] Z. F. Z. Liu, G. M. G. Bancroft, K. H. Tan, M. Schachter, Competition between atomic and molecular Auger decays: Study of the resonant Auger decay of HBr after the Br 3d⁹* transition. *Phys. Rev. A.* **48**, R4019–R4022 (1993).
- [MFHF07] F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, T. Weber, K. Kreidi, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, R. Dörner, Single photon-induced symmetry breaking of H₂ dissociation. *Science.* **315**, 629–33 (2007).
- [Meck06] M. Meckel, *Strong-Field Ionization of Aligned Oxygen*, Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt (2006).

- [MLVW96] A. Menzel, B. Langer, J. Viefhaus, S. B. Whitfield, U. Becker, Competition between direct dissociation and resonant Auger decay: a quasi-classical model applied to the states of HCl, DCl and Cl₂. *Chem. Phys. Lett.* **258**, 265–270 (1996).
- [Merg96] V. Mergel, *Dynamische Elektronenkorrelationen in Helium*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt (1996).
- [MiKW02] M. Michel, M. V. Korolkov, K.-M. Weitzel, A new route to the dissociation energy of ionic and neutral HCl via lineshape analysis of single rotational transitions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4083–4086 (2002).
- [Mie00] G. Mie, Elektrische Wellen an zwei parallelen Drähten. *Ann. Phys.* **307**, 201–249 (1900).
- [Mill88] D. R. Miller, in *Atomic and Molecular Beam Methods* (1988).
- [MoNe86] P. Morin, I. Nenner, Atomic Autoionization Following Very Fast Dissociation of Core-Excited HBr. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1913–1916 (1986).
- [MoWD99] T. Van Mourik, A. K. Wilson, T. H. Dunning, Benchmark calculations with correlated molecular wavefunctions. XIII. Potential energy curves for He₂, Ne₂ and Ar₂ using correlation consistent basis sets through augmented sextuple zeta. *Mol. Phys.* **96**, 529–547 (1999).
- [MSDN] MSDN: Microsoft Developer Network (Deutschland) - .NET Framework, Visual Studio, Azure, Windows 8 und vieles mehr | MSDN Online, (available at <http://msdn.microsoft.com/de-de/>).
- [NIST] NIST WebBook, (available at <http://webbook.nist.gov/>).
- [NSSM01] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. Samuels, A. Mulhisen, E. Grant, X. Yang, V. Bierbaum, S. Leone, Ultrafast Time-Resolved Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Dissociating Br₂. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 193002 (2001).
- [NSSB02] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, V. M. Bierbaum, S. R. Leone, Ultrafast photodissociation of Br₂: Laser-generated high-harmonic soft x-ray probing of the transient photoelectron spectra and ionization cross sections. *J. Chem. Phys.* **117**, 6108 (2002).
- [Nvid07] Nvidia, *NVIDIA CUDA - Compute Unified Device Architecture Programming Guide* (Version 1., 2007).
- [NVID] Nvidia.com, (available at <http://www.nvidia.com/>).
- [Nvid09] Nvidia, *Whitepaper NVIDIA's Next Generation CUDA Compute Architecture: Fermi* (2009).

- [PCMT98] E. Pahl, L. Cederbaum, H.-D. Meyer, F. Tarantelli, Controlled Interplay between Decay and Fragmentation in Resonant Auger Processes. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1865–1868 (1998).
- [Para] */// Parallel Panorama ///* on WordPress.com, (available at <http://llpanorama.wordpress.com/>).
- [Pfei08] Pfeiffer Vacuum, *The Vacuum Technology Book* (2008).
- [PoTo84] H. Poon, S. Tong, Focusing and diffraction effects in angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B.* **30**, 6211–6213 (1984).
- [PrKD91] A. D. Pradhan, K. P. Kirby, A. Dalgarno, Theoretical study of HCl[^{sup} +] : Potential curves, radiative lifetimes, and photodissociation cross sections. *J. Chem. Phys.* **95**, 9009–9023 (1991).
- [Roen00] RoentDek Handels GmbH, The RoentDek Constant Fraction Discriminators CFD8b, CFD4b and CFD1b.
- [ROOT] ROOT | A Data Analysis Framework, (available at <http://root.cern.ch/drupal/>).
- [Root13] ROOT, *ROOT User's Guide* (2013).
- [RoDZ88] M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, Femtosecond clocking of the chemical bond. *Science.* **241**, 1200–2 (1988).
- [RuGr84] E. Runge, E. K. U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997–1000 (1984).
- [SGSS08] A. S. Sandhu, E. Gagnon, R. Santra, V. Sharma, W. Li, P. Ho, P. Ranitovic, C. L. Cocke, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, Observing the creation of electronic feshbach resonances in soft x-ray-induced O₂ dissociation. *Science.* **322**, 1081–5 (2008).
- [SJHK12] H. Sann, T. Jahnke, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. S. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, S. Miyabe, D. J. Haxton, A. E. Orel, T. N. Rescigno, R. Dörner, Electron diffraction self imaging of molecular fragmentation in two step double ionization of water. *J. Phys. Conf. Ser.* **388**, 022029 (2012).
- [Sann09] H. Sann, *Photodoppelionisation von Wassermolekülen*, Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt (2009).
- [SAMM04] S. Scheit, V. Averbukh, H.-D. Meyer, N. Moiseyev, R. Santra, T. Sommerfeld, J. Zobeley, L. S. Cederbaum, On the interatomic Coulombic decay in the Ne dimer. *J. Chem. Phys.* **121**, 8393–8 (2004).

- [Schl14] N. Schlott, *Doppelspaltversuch in der Starkfeldionisation an Argon-Dimeren*, Goethe-Universität Frankfurt (2014).
- [Schm14] L. P. Schmidt, persönliche Mitteilung (2014).
- [STPJ08] M. S. Schöffler, J. Titze, N. Petridis, T. Jahnke, K. Cole, L. P. H. Schmidt, A. Czasch, D. Akoury, O. Jagutzki, J. B. Williams, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, C. L. Cocke, T. Osipov, S. Lee, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking, T. Weber, R. Dörner, Ultrafast probing of core hole localization in N₂. *Science*. **320**, 920–3 (2008).
- [Schö02] M. Schöffler, *Entwicklung und Aufbau eines Abbildungssystems zur Messung von Elektronen jenseits niedriger Energien*, Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt (2002).
- [Sieg69] K. Siegbahn, *ESCA : Applied to free molecules* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969).
- [SGGG96] P. Skytt, P. Glans, J.-H. Guo, K. Gunnelin, C. Sâthe, J. Nordgren, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, H. Ågren, Quenching of Symmetry Breaking in Resonant Inelastic X-Ray Scattering by Detuned Excitation. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5035–5038 (1996).
- [SWWF05] E. Sokell, a a Wills, M. Wiedenhoef, X. Feng, D. Rolles, N. Berrah, An investigation of dissociative resonant photoionization in HCl and DCl using two-dimensional photoelectron spectroscopy. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1535 (2005).
- [SoSv01] S. . Sorensen, S. Svensson, Resonant photoemission and Auger emission from molecules. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* **114-116**, 1–14 (2001).
- [Sten14] M. Stener, persönliche Mitteilung (2014).
- [SGYL08] W. C. Stolte, R. Guillemin, S.-W. Yu, D. W. Lindle, Photofragmentation of HCl near the chlorine L 2,3 ionization threshold: new evidence of a strong ultrafast dissociation channel. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 145102 (2008).
- [StGL07] D. Strasser, F. Goulay, S. R. Leone, Transient photoelectron spectroscopy of the dissociative Br₂(1P_{iu}) state. *J. Chem. Phys.* **127**, 184305 (2007).
- [TaPa92] F.-M. Tao, Y.-K. Pan, An accurate ab initio calculation of the Ne₂ potential. *Chem. Phys. Lett.* **194**, 162–166 (1992).
- [Trin11] F. Trinter, *Doppelter Auger-Zerfall in Kohlenstoffmonoxid*, Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt (2011).

- [UMDD03] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes. *Reports Prog. Phys.* **66**, 1463–1545 (2003).
- [WWBS03] T. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, M. Schöffler, E. Arenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. Fanis, R. Díez Muiño, H. Schmidt-Böcking, C. Cocke, M. Prior, R. Dörner, Auger Electron Emission from Fixed-in-Space CO. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153003 (2003).
- [WOGG09] P. Wernet, M. Odelius, K. Godehusen, J. Gaudin, O. Schwarzkopf, W. Eberhardt, Real-Time Evolution of the Valence Electronic Structure in a Dissociating Molecule. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 013001 (2009).
- [WiMc55] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [WDHB88] D. Winkoun, G. Dujardin, L. Hellner, M. J. Besnard, One- and two-step double photoionisation processes in valence shells of H₂O. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 1385–1394 (1988).
- [WStS] Water Structure And Science, (available at <http://www.lsbu.ac.uk>).
- [WuMe03] A. Wüest, F. Merkt, Determination of the interaction potential of the ground electronic state of Ne[₂] by high-resolution vacuum ultraviolet laser spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **118**, 8807 (2003).
- [ZäMC92] K. Zähringer, H.-D. Meyer, L. Cederbaum, Angularly resolved Auger rates of LiF and HF. *Phys. Rev. A.* **46**, 5643–5652 (1992).
- [ZaBe80] R. Zare, R. Bernstein, State-To-State Reaction Dynamics. *Phys. Today.* **33**, 43–50 (1980).
- [Zewa88] A. H. Zewail, Laser femtochemistry. *Science.* **242**, 1645–53 (1988).
- [Zewa91] A. H. Zewail, Der Augenblick der Molekülbildung. *Spektrum der Wiss.* **2**, 100–111 (1991).

Index

- Analysis CUDA 87, 92, 94, 99, 204
- antibindend 14, 15, 29, 107
- API 4, 86, 91, 92, 98
- Auger-Zerfall 3, 25, 101, 103, 104, 105, 106, 109, 114, 120, 131
 - Auger-Elektron 101, 103, 118, 120, 121, 131
- Autoionisation 4, 106, 117, 131
- Beam Dump 33, 38
- BESSY II 3, 4, 36, 38, 62, 63, 68, 84, 137, 213, 214
- Bindungsenergie 2, 15, 23, 25, 27, 28, 64, 69, 77, 80
- Block 88, 89, 94
- Born-Oppenheimer-Näherung 7
- Buckingham-Potential 18, 19, 107
- Built-In-Variablen 94
- Bunchmarker 52, 61, 62, 63, 66, 67, 69, 82, 83
- Cache 85, 86, 88, 90, 91
- CFD 51, 52
- Charaktertafeln 22
- Chlorwasserstoff 3, 4, 30, 31, 33, 41, 43, 47, 51, 53, 54, 56, 58, 64, 107, 109, 111, 131
- Chlorwasserstoffmolekül 3, 27, 53
- COLTRIMS 33, 38, 40, 46, 47, 48, 58, 61, 64, 68, 80, 84, 85, 86, 87, 93, 94, 101, 126
- Compiler 86, 87, 90, 91
- Configuration Interaction 13
- Constant Memory 90, 98
- Coulomb-Explosion 30, 47
- CUDA 4, 84, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 99, 155, 161, 183, 184
- Delayline-Anode 50
- delokalisiert 5, 117, 128, 133
- Detektor 46, 47, 50, 53, 54, 56, 57, 67, 68, 71, 73, 77, 81, 83, 84, 93, 114
- Detuning 30
- Device 50, 86, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 97, 99
- Dichtefunktionaltheorie 3, 13, 16
- Dimer 5, 69, 80, 81, 82, 84, 133, 216
- Dipolmoment 15, 16
- Dipolnäherung 24
- Dissoziation 3, 4, 5, 29, 30, 53, 55, 81, 105, 122, 131
- Dissoziationsenergie 111
- Doppelionisation 50, 102
- Doppelspalt 122, 123, 124, 127
- Driftstrecke 47, 56, 58
- Dump 45, 81
- Durchflusskryostat 45
- Düse 40, 42, 43, 44, 45, 139
- ebene Welle 24
- ebene Wellen 123, 124, 133
- Elektroneneinfang 23
- Elektronenkonfiguration 3, 19
- Elektronenkonfiguration 27, 28, 114
- Elektronenorbitale 4, 19, 20, 26, 28, 30, 106, 117, 118, 121, 133
- Emissionswinkel 4, 5, 56, 57, 77, 104, 114, 120, 121
- Expansionskammer 39, 40, 44, 139
- Fast Amplifier 51
- Feinstrukturaufspaltung 107
- Femtochemie 2, 3
- Fermis Goldene Regel 24
- Flugzeitverteilung 56, 65, 66, 68, 69, 71, 73, 83
- Forward Focusing 115
- Franck-Condon-Prinzips 24
 - Franck-Condon-Bereich 102, 109, 115, 121, 122
- Gauß-Typ-Orbitale 12
- Gitterelektronen 3, 71, 72
- Global Memory 89, 90
- Grid 88, 89, 94
- Gruppentheorie 19, 28
- GUI 95, 96
- Gyrationsperiode 63, 64
- H₂O 4, 22, 40, 45, 47, 48, 49, 56, 64, 65, 75, 82, 101, 102, 103, 118, 139, 141
- Hamiltonoperator 7, 8, 23
- harmonischer Oszillator 18
- Hartree-Fock-Näherung 9, 12
- Hartree-Produkt 8
- Hexanode 51
- Hohenberg-Kohn-Theorem 16, 17
- Host 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 97, 98, 99

Hybridorbitale 27
 Impulsauflösung 41, 44, 57
 Impulserhaltung 61, 64, 65, 69, 85
 Interatomic Coulombic Decay 118, 215, 216
 Interferenz 13, 14, 35, 119, 121, 124, 126, 128
 Ionenrückkopplung 49
 Ionisation 2, 3, 4, 69, 82, 108, 109, 114, 124, 132
 Isentropenexponent 41, 141, 142
 Jet 33, 42, 43, 44, 45, 48, 58, 66, 68, 69, 81, 139
 Jetgeschwindigkeit 41, 43, 56, 67
 Just-in-time 91
 Kernel 88, 89, 90, 94, 95, 98, 99
 Kohn-Sham-Einelektronengleichungen 17
 kovalent 117
 kovalente Bindung 3, 7, 13, 14, 15, 117
 Kühlfalle 40
 Laser 131, 216
 LCAO 10, 13
 Lecher-Leitung 51
 Lennard-Jones-Potentials 18
 LIF 3
 Linsenfaktor 72, 77
 Local Memory 89
 lokalisiert 5, 119, 133
 LUMO 26
 Machzahl 42
 Magnetfeld 47, 48
 McLaren-Geometrie 47, 48
 MCP 48, 49, 50, 51, 56, 61, 62, 84
 Membranpumpe 40
 Microsoft Visual Studio 86
 Moleküle 3, 1, 3, 7, 19, 21, 22, 23, 29, 30, 33, 38, 43, 101, 105, 117, 128
 Molekülorbitale 8, 10, 22, 26, 28, 29, 106, 117, 128
 Molekülorbitaltheorie 3, 7, 8, 10, 27, 28
 Monochromator 37, 38, 61, 137, 138
 Morse-Potential 18
 Multi Bunch-Modus 38
 Multiplikationstafeln 21
 Multiplizität 22
 Multiprozessor 86, 88
 Multithreading 85
 Neon-Dimer 4, 28, 81, 117, 123, 128
 Newton-Verfahrens 76
 NSight 86, 87, 91, 99, 184
 NVCC 87, 91, 92
 Parität 118, 120, 121, 123, 128, 133
 Photoelektron 81, 102, 120, 121
 Photoionisation 3, 5, 17, 23, 103, 117, 122, 125, 127
 Photon 3, 30, 80, 216
 Photonische Anregung 3, 23
 Polarisationssebene 68, 71, 72, 83, 84, 114, 123
 PTX 91
 Pump-Probe 3, 4, 38, 105, 131
 Quantenzahlen 19
 Quantisierungsachse 19
 Raumwinkel 36, 57, 69, 104
 Reflection Approximation 30, 125, 126, 127
 Register 89, 90
 Relativimpuls 47, 53, 54
 Resonant Enhancements 108, 109, 112, 113, 132
 Resonanzenergie 25, 30, 108, 114, 117, 151, 152, 153
 Retarding 56, 57, 68, 69, 75, 113, 172, 173, 175
 ROOT 4, 95, 96, 97, 99, 155, 183
 Roothan-Hall-Gleichungen 10, 11
 Runge-Gross-Theorem 17
 Rutherford-Streuung 104
 SCF 11, 12, 13, 29
 Schrödingergleichung 7, 8, 23
 Schwerpunktsystem 80, 81
 Scrollpumpe 40
 Sekantenverfahren 76
 Shared Memory 89, 90, 91
 Single Bunch-Modus 38, 62, 84
 Skimmer 42, 43, 45, 139
 Slater-Determinante 8, 11
 Slater-Typ-Orbitale 12
 Speed Ratio 43, 44
 Speicherring 3, 4, 34, 36, 38, 52, 137
 Spektrometer 33, 45, 46, 47, 48, 49, 54, 56, 58, 61, 67, 72, 95, 139
 Störungstheorie 24
 strahlender Zerfall 23
 Streamprozessor 88

Streamprozessoren 85, 86, 87
Streuung 4, 103, 104, 105, 106, 118
Symmetrie 5, 21, 22, 28, 55, 119, 121, 126
Symmetriegruppe 21
Synchrotronstrahlung 3, 33, 34, 37, 52, 64,
81, 101
Targetkammer 39, 45, 81
Targetzone 38, 45, 46, 47, 54, 55, 56, 57,
62, 73, 75, 76, 77, 81
TDC 52
Texture Memory 90
Thread 88, 89, 90, 91, 94
TS1 101
Turbomolekularpumpen 39
Überschallexpansion 40, 41, 42
Undulator 35, 36, 37
Vakuum 39, 40, 45, 49, 139
Van-der-Waals-Bindung 3, 7, 15
Variationsprinzip 9, 16
Vorpumpe 39
Walk 52
Wälzkolbenpumpe 39, 40
Warp 88
Wassermolekül 3, 4, 20, 21, 27, 105, 106
Wellenlänge 3, 34, 36, 37, 39
Wiggler 35, 36
zone of silence 42

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 “It seems that on the femtosecond to attosecond time scale we are reaching the ‘inverse’ of the big bang time, with the human heartbeat ‘enjoying’ the geometric average of the two limits.” (Ahmed Zewail)	2
Abbildung 1.2 Das Ziel der Femtochemie ist es einen „Film“ von chemischen Prozessen, wie zum Beispiel der Fragmentation eines Moleküls in einzelne Atome, zu drehen.....	2
Abbildung 1.3 Die in dem ICN-Molekül gespeicherte potentielle Energie aufgetragen gegen den Abstand zwischen dem Iodatom und dem CN-Radikal [Zewa91]. Das System geht nach der Absorption von einem Zustand niedrigerer Energie a in einen Zustand höherer Energie b über, anschließend fragmentiert es in das Iodatom und das CN-Radikal. c und d stellen Zustände des Systems zu verschiedenen Zeitpunkten nach Beginn der Reaktion dar.	3
Abbildung 2.1 Schematische Darstellung des Ablaufs einer SCF-Rechnung.	11
Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Wellenfunktion Ψ des bindenden Orbitals von $H_2 +$ und der beiden Atomorbitale, aus welchen Ψ gebildet wird.	14
Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Wellenfunktion Ψ' des antibindenden Orbitals von $H_2 +$ und der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilung Ψ'^2 , welche mittig zwischen den beiden Kernen null ist.....	15
Abbildung 2.4 Die Potentialkurven für den bindenden und den antibindenden Zustand des $H_2 +$ -Moleküls [Demt10]. Der bindende Zustand hat ein Minium bei einem internuklearen Zustand von $2,5 a_0$. Dies entspricht dem Gleichgewichtszustand des Moleküls. Die Tiefe des Potentialtopfs von $1,76 eV$ ist die Bindungsenergie des Moleküls.	15
Abbildung 2.5 Die Verläufe des Potentials des harmonischen Oszillators und des Morse-Potentials im Vergleich zum tatsächlichen Potentialverlauf [Demt10].....	18
Abbildung 2.6 Verlauf einer Lennard-Jones-Potentialkurve(aus [Demt10]).	19
Abbildung 2.7 Symmetrieelemente der C_{2v} -Gruppe.....	21
Abbildung 2.8 Schematische Darstellung eines Übergangs zwischen zwei elektronischen Zuständen eines Moleküls nach dem Franck-Condon-Prinzip [Demt10]. Der rote Pfeil markiert den Ort höchster Übergangswahrscheinlichkeit. An diesem haben die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes ein Maximum.	25
Abbildung 2.9 Schematische Darstellung des Auger-Zerfalls.....	25
Abbildung 2.10 Schematische Darstellung der besetzten Elektronenorbitale des HCl-Moleküls und des LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 6σ [Kuni15]. Zusätzlich sind noch die atomaren Orbitale, aus welchen sich die Molekülorbitale zusammensetzen, vermerkt.	26
Abbildung 2.11 Schematische Darstellung der Anordnung der Atomkerne im Wassermolekül.	27
Abbildung 2.12 Notation der Elektronenorbitale des Wassermoleküls in der C_{2v} -Symmetrie[WStS]. Die Orbitale unterhalb der grünen Linie sind im Grundzustand besetzt.....	28
Abbildung 2.13 Schematische Darstellung der Molekülorbitale des Neon-Dimers und der zugehörigen atomaren Orbitale. Die eingezeichneten Abstände zwischen den Zuständen entsprechen nicht den tatsächlichen energetischen Abständen. Auf der rechten Seite sind die Konturen der Orbitale $3\sigma_g^2$ und $3\sigma_u^2$ gezeigt, welche mittels einer SCF-Rechnung ermittelt wurden [Kuni15].	29
Abbildung 2.14 Schematische Darstellung einer Anregung von einem gebundenen Zustand Ψ_i in einen dissoziativen Zustand Ψ_f . Die Differenz zwischen dem Ort, an welchem Ψ_f besetzt wird, und dem asymptotischen Limit von Ψ_f entspricht dem KER. Zusätzlich sind noch die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes skizziert. Quantenmechanisch muss der Überlapp zwischen diesen beiden Wellenfunktionen betrachtet werden.	29
Abbildung 2.15 Links: Die Energieverteilung der Auger-Elektronen, welche aus Chlorwasserstoff emittiert werden, nach Anregung mit verschiedenen Photonenenergien im Bereich der $2p^{-1}6\sigma$ -Resonanz [BSSM97]. Die mit A, B und C markierten Maxima stellen atomare Zerfälle dar, während die breiten Verteilungen, welche unter diesen Maxima liegen, durch Zerfälle, bei denen das Molekül noch nicht vollständig dissoziiert ist, hervorgerufen werden. Die Messung bei $h\nu = 201 eV$ stellt diejenige dar, welche energetisch am nächsten an der Resonanz liegt (näheres dazu in Abschnitt 5.2). Es ist gut erkennbar, dass für diese Photonenenergie die molekularen Anteile an der	

	Verteilung am geringsten sind. Rechts: Verhältnis der molekularen und atomaren Zerfälle in Abhängigkeit von der Photonenenergie.....	31
Abbildung 3.1	Der für die Messung an Chlorwasserstoff verwendete experimentelle Aufbau. Die rote Linie symbolisiert die Synchrotronstrahlung, welche als Projektil eingesetzt wurde. In der Mitte (nicht transparent) ist das Spektrometer mit den beiden Delayline-Detektoren oben und unten zu erkennen. Auf der rechten Seite ist der Beam Dump zu sehen, in welchen die Photonen, die nicht mit dem Gasstrahl wechselwirken, fliegen (s. Abschnitt 3.1.2).....	33
Abbildung 3.2	Abstrahlrichtung der Bremsstrahlung von (a) nichtrelativistischen Teilchen und (b) relativistischen Teilchen [BeGr90].	34
Abbildung 3.3	Funktionsprinzip eines Wigglers oder Undulators [HZB]. Durch Verschieben der Dipolmagneten zueinander werden die Trajektorien der Elektronen verändert und es kann dadurch entweder horizontal, zirkular oder vertikal polarisiertes Licht erzeugt werden.	35
Abbildung 3.4	Energieverteilungen der verschiedenen Photonenquellen in einem Elektronen- oder Positronenspeicherring. Wie zu erkennen ist, haben Umlenkmagneten und Wiggler ein breites kontinuierliches Spektrum, während ein Undulator ein Linienspektrum aufweist. Die auf der Ordinatenachse aufgetragene Brillanz ist definiert als die Zahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel und Zeit für eine bestimmte Wellenlänge bzw. Photonenenergie[DESY].	36
Abbildung 3.5	Schematischer Aufbau des Elektronenspeicherrings BESSY II [HZB]. Die in einer Elektronenkanone erzeugten Elektronen werden auf eine kinetische Energie von 1,7 GeV beschleunigt und dann in den eigentlichen Speicherring induziert.	36
Abbildung 3.6	Aufbau eines Undulator-Strahlrohrs [HZB]. Aus dem Licht, welches von dem Undulator emittiert wird, selektiert man mittels des Monochromators die gewünschte Wellenlänge. Des Weiteren wird der Strahl durch optische Spiegel in dem Punkt, an dem die Probe platziert wurde, fokussiert.	37
Abbildung 3.7	Schematische Darstellung eines sogenannten Plane Grating Monochromators (PGM) [Howe80]. Die einfallende Synchrotronstrahlung wird an einem planaren Gitter reflektiert.....	37
Abbildung 3.8	Die Elektronenbunch Verteilung der beiden Betriebsmodi von BESSY II: (a) Multi-Bunch-Modus und (b) Single-Bunch-Modus. Auf der Ordinatenachse ist der Ringstrom der einzelnen Bunches in logarithmischer Form aufgetragen [HZB].	38
Abbildung 3.9	Darstellung des bei den hier beschriebenen Messungen verwendeten Vakuumsystems. An die Turbomolekularpumpen sind als Vorpumpen Pfeiffer HiCube™ Pumpstände bzw. eine Wälzkolbenpumpe angeschlossen.	39
Abbildung 3.10	Der Isentropenexponent κ von (a) Wasser und (b) Helium in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck. Helium befindet sich bei einem Druck von 8 bar und in dem angegebenen Temperaturbereich in einem superkritischen Zustand, in welchem es keinen Unterschied mehr zwischen den Aggregatzuständen flüssig und gasförmig gibt.	41
Abbildung 3.11	Schematische Darstellung einer Überschallexpansion [Herm06]. Das Gas fließt aus dem Reservoir, in welchem ein hoher Druck p_0 vorherrscht, durch die Düse in einen Bereich niedrigen Drucks p_b	42
Abbildung 3.12	Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Targetpräparation. Der Überschallgasstrahl wird durch Expansion an der Düse erzeugt. Anschließend wird der Jet mittels des Skimmers beschnitten, bevor er mit dem Photonenstrahl gekreuzt wird. Zum Justieren der Düse ist ein xyz-Manipulator verbaut.	44
Abbildung 3.13	Darstellung der Anordnung, welche als Jet Dump bezeichnet wird. Der Gasstrahl strömt, nachdem er das Spektrometer durchquert hat, durch ein Röhrchen in eine weitere Kammer, in der er abgepumpt wird. Dadurch wird verhindert, dass von der Kammerwand zurückgestreute Teilchen das Vakuum verschlechtern.	45
Abbildung 3.14	Querschnitt durch ein COLTRIMS-Spektrometer. Es handelt sich hierbei um das Spektrometer, welches für die Messung der Chlorwasserstoffmoleküle verwendet wurde. In der linken Hälfte der Abbildung ist einer der beiden ortssensitiven Detektoren zu sehen. Der zweite Detektor befindet sich auf der anderen Seite des Spektrometers (außerhalb der Abbildung). Der Punkt, in dem sich der Photonenstrahl (rote Linie) und der Gasjet (hellblauer transparenter Kegel) kreuzen, ist die Targetzone. Diese ist als Ursprung des verwendeten Koordinatensystems definiert. Die xy-Ebene liegt parallel zur Detektoroberfläche und die z-Achse zeigt aus der Detektorfläche hinaus.	46
Abbildung 3.15	(a) Schematische Darstellung der Elektronen- und Ionentrajektorien in einem COLTRIMS-Spektrometer. Die Schraubenlinie, auf welcher sich die Elektronen bewegen, wird durch das angelegte Magnetfeld verursacht. (b) Das für die H ₂ O-Messung verwendete Spektrometer. Der	

	transparente Kegel zwischen den Detektoren stellt den Jet dar. Wie man sieht, ist die Ionenseite des Spektrometers sehr kurz gehalten. Die Elektronenseite ist, bedingt durch die McLaren-Geometrie, länger.	48
Abbildung 3.16	Schematische Darstellung eines MCP-Stacks in Chevron-Anordnung (zwei MCPs übereinander) [Bulr11]. Die einfallenden Ionen oder Elektronen „schlagen“ Elektronen aus der Oberfläche des vorderen MCPs heraus. Diese werden mittels einer angelegten Hochspannung zur Rückseite des Stacks beschleunigt. Treffen solche schnellen Elektronen auf die Wände der MCP Kanäle, erzeugen sie ihrerseits weitere freie Elektronen. Auf diese Weise entsteht eine Elektronenlawine.	49
Abbildung 3.17	Funktionsprinzip einer Delayline-Anode [Meck06]. Gemessen wird die Zeitdifferenz zwischen den beiden Drahtenden.....	50
Abbildung 3.18	Funktionsprinzip eines Constant Fraction Discriminators. Wenn das Eingangssignal einen bestimmten Schwellwert (threshold) überschreitet, wird der CFD „scharf gestellt“, beim nächsten Nulldurchgang (Walk) wird ein Digitalsignal erzeugt.	52
Abbildung 3.19	Schaltplan der zur Datenaufnahme verwendeten Elektronik [Sann09].	52
Abbildung 3.20	In dieser Abbildung ist der aus den gemessenen Impulsen der Cl^+ Ionen berechnete KER gegen die kinetische Energie der Auger-Elektronen aufgetragen. Diese Abbildung ist eine Vorwegnahme der in Kapitel 5.1 gezeigten Ergebnisse der HCl-Messung. Sie wird daher hier ohne eingehende Erläuterungen gezeigt, diese folgen in Kapitel 5. Der Grund, aus dem sie an dieser Stelle gezeigt werden, ist, dass verdeutlicht werden soll wie nah die einzelnen elektronischen Zwischen- und Endzustände, welche bei dem zu untersuchenden Prozess angeregt werden, beieinander liegen. Die beiden vertikalen Linien markieren die angeregten Zwischenzustände, welche sich im KER unterscheiden, und die drei diagonalen Linien die Endzustände des Chlorions. Die Summe aus KER und kinetischer Energie ist für Ereignisse mit identischem Endzustand gleich.	54
Abbildung 3.21	Simulation des elektrischen Feldes des HCl-Spektrometers (mit Simion® erstellt). Die roten Linien stellen die Äquipotentiallinien dar.	54
Abbildung 3.22	Vergrößerte Darstellung der Targetzone in der Simion®-Simulation. Die verschiedenen Startorte sind durch unterschiedliche Farben der Ionentrajektorien gekennzeichnet. Der Abstand der äußeren Startorte zum Mittelpunkt (schwarze Trajektorien) beträgt in x- und y-Richtung jeweils 150 μm	55
Abbildung 3.23	Simion® Spektrometersimulation: (a) ohne relativ zur Detektornormalen gekipptem elektrischen Feld, (b) mit relativ zur Detektornormalen um $3,58^\circ$ gekipptem elektrischen Feld. Die Startimpulse der Ionen setzen sich aus einem Offset von 38 a.u., bedingt durch die Geschwindigkeit des Gasstrahls, und einem aus der Dissoziation des Chlorwasserstoffmoleküls resultierendem Impuls von 28 a.u. (entspricht einem KER von 6 eV) zusammen.	55
Abbildung 3.24	Simulation der Flugzeitverteilung der bei dem Autoionisationsprozess in Chlorwasserstoff entstehenden Auger-Elektronen. Auf der Ordinatenachse ist der Abstand vom Mittelpunkt der Detektorfläche aufgetragen. Für die Simulation wurde die tatsächliche Spektrometereometrie (Länge des Beschleunigungsbereiches: 3 cm, Länge des Retardingbereichs: 6 cm) und die tatsächlichen elektrischen und magnetischen Felder (16 V/cm, 7 Gauß) verwendet.	56
Abbildung 3.25	(a) Die simulierte Elektronenflugzeit t_e aufgetragen gegen die Elektronenenergie E_e und den Emissionswinkel ϑ . (b) Die simulierte Energieauflösung ΔE der Elektronen aufgetragen gegen E_e und ϑ . Für die Simulation wurde eine Auflösung des Delayline-Detektors von 300 ps in Flugzeitrichtung und 1 mm in Ortsrichtung angenommen. Die Länge der Targetzone in Flugzeitrichtung wurde, wie in der Ionensimulation, mit 300 μm angenommen. Eine Flugzeit von 0 ns oder eine Energieauflösung von 0 eV (dunkelvioletter Bereich) bedeuten, dass Teilchen mit dieser Energie und unter diesem Emissionswinkel den Detektor nicht erreichen. Der maximale Emissionswinkel, unter dem Elektronen einer bestimmten Energie noch den Detektor erreichen können, wächst mit steigender Energie. Alternativ zum Emissionswinkel ϑ kann auch ein kanonischer Raumwinkel $\Omega = 2\pi(1 - \cos\theta)$ angegeben werden, in welchem die Elektronen, die den Detektor erreichen, liegen. ϑ entspricht hierbei dem halben Öffnungswinkel.	57
Abbildung 3.26	Das für die Messung an Chlorwasserstoff verwendete COLTRIMS-Spektrometer. Der Jet ist wieder als transparenter Kegel dargestellt. Auffällige Unterschiede gegenüber dem in Abbildung 3.15 gezeigten Spektrometer sind die gekippten Kupferplatten, mit welchen ein zur Detektornormalen schräg verlaufendes elektrisches Feld erzeugt wird, und die deutlich längere Ionenseite. Als Driftstrecke wurden hierbei nicht kurzgeschlossene Kupferplatten verwendet, sondern eine Aluminiumröhre.	58

- Abbildung 4.1 Zur Kalibrierung des Monochromators wurde ein Energiescan um die $2p^{-1}4s$ Resonanz von Chlor durchgeführt. Die auf der Ordinatenachse aufgetragene Intensität ist ein Maß für die Anzahl an Ereignissen, welche von dem Ionendetektor registriert wurden. Die Resonanz sollte eigentlich bei genau 204 eV liegen, wurde aber bei 204,15 eV beobachtet..... 62
- Abbildung 4.2 Photonenstrom des Speicherrings BESSY II aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die Form der Verteilung ergibt sich daraus, dass sich die Photonenenergie bei den Energiescans zwischen einem Maximal- und einem Minimalwert hin- und herbewegte..... 63
- Abbildung 4.3 Die Flugzeit der Elektronen aufgetragen gegen die x-Koordinate. Die hier dargestellten Ereignisse stammen aus einer Messung an Stickstoffmolekülen, welche im Rahmen des Chlorwasserstoff-Experiments zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. (a) Messung bei 10 Gauß magnetischer Flussdichte und einer Photonenenergie von 440,5 eV. Diese Energie ist ausreichend um Innerschalenelektronen aus dem Stickstoffmolekül zu lösen. Die Bindungsenergie von Elektronen in der N_2 K-Schale beträgt 410 eV [Sieg69]. Die Photoelektronen haben also eine kinetische Energie von 30,5 eV. Das elektrische Feld wurde während der Messung variiert, um genügend Ereignisse in beiden Knotenpunkten zu erhalten. Die Messung wurde ohne Gegenfeld durchgeführt. Der erste Knotenpunkt müsste nach Formel 4.1 bei 36 ns liegen. Aus der gemessenen Zeit von 179 ns kann daher ein Zeitversatz von 143 ns berechnet werden (b) Diese Messung wurde bei einer Photonenenergie von 420,5 eV und einem magnetischem Feld von 7 Gauß durchgeführt. Dies entspricht der magnetischen Feldstärke, welche bei der eigentlichen Messung verwendet wurde. Das elektrische Feld war variabel und es war kein Gegenfeld angelegt. Die Messung wurde durchgeführt, um zu überprüfen ob die tatsächliche Gyrationperiode dem theoretischen Wert für 7 Gauß entspricht..... 64
- Abbildung 4.4 Die Impulskomponenten des ersten bei dem Experiment mit H_2O -Molekülen gemessenen Ions aufgetragen gegen die des zweiten (Abbildung übernommen aus Referenz [Sann09]). Die Spektren in der oberen Reihe sind ohne Bedingung auf den Summenimpuls. Lediglich im rechten Spektrum, welches die z-Impulskomponenten zeigt, wurde bereits eine sehr grobe Vorsortierung anhand der Impulserhaltung vorgenommen. In der unteren Reihe wurden nur Ereignisse aufgetragen, für die der Betrag der Summe der beiden x-Impulskomponenten kleiner als 15 a.u., der Betrag der Summe der beiden y-Komponenten kleiner als 8 a.u. und der Betrag der Summe der beiden z-Komponenten kleiner als 8 a.u. ist. Eine Beschreibung, wie die Impulse der Ionen berechnet wurden, findet sich in Referenz [Sann09]..... 65
- Abbildung 4.5 Flugzeitverteilung der gemessenen ionischen Fragmente in der HCl-Messung..... 66
- Abbildung 4.6 (a) Vergrößerte Darstellung eines ausgewählten Bereiches der Flugzeitverteilung aus Abbildung 4.5. Die erkennbaren Maxima sind Heliumionen und HCl-Fragmente mit falscher Bunchmarker Zuordnung. (b) Die Flugzeit im selben Bereich wie in (a) aufgetragen gegen die Ortsrichtung, in welcher sich der Jet ausbreitet. Die unterschiedlichen Jet-Offsets sind deutlich erkennbar. 66
- Abbildung 4.7 Oben: Die Ionenflugzeit aufgetragen gegen die x-Ortskoordinate: (a) alle Ereignisse sind dargestellt, (b) nur Ereignisse, welche die folgende Bedingungen erfüllen, sind dargestellt: Die Ionenflugzeit muss zwischen 18800 ns und 19300 ns liegen und die Elektronenflugzeit muss zwischen 15 ns und 23 ns liegen. Unten: Die Elektronenflugzeit aufgetragen gegen die x-Ortskoordinate: (c) alle Ereignisse sind dargestellt, (d) nur Ereignisse, welche dieselben Bedingungen wie in (b) erfüllen, sind dargestellt..... 67
- Abbildung 4.8 Die Flugzeitverteilung der Ionen aufgetragen gegen (a) die x-Ortskoordinaten und (b) die y-Ortskoordinaten. Gezeigt wird in beiden Bildern der Bereich, in welchem sich die Flugzeiten der Chlor- und Chlorwasserstoffionen befinden. Zusätzlich sind noch Heliumionen mit falscher Bunchmarker-Zuordnung zu sehen. An dem Jet-Offset und der Neigung der Verteilung, welche durch die Kippung des Spektrometers in Jet Ausbreitungsrichtung verursacht wird, ist erkennbar, dass y die Jetausbreitungsrichtung ist..... 69
- Abbildung 4.9 Daten einer Messung an N_2 -Molekülen bei einer Photonenenergie von 420,5 eV. In den mit (a) gekennzeichneten Spektren sind die x-Impulskomponenten des N_2^+ -Ions und des Photoelektrons für verschiedene Winkel gegeneinander aufgetragen. In (b) sind die selben Spektren für die y-Komponenten der Impulse zu sehen. Die rechte, mit (c) bezeichnete Spalte beinhaltet Spektren, in welchen der Winkel zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des Ions und des Elektrons in die Detektorebene gegen die z-Impulskomponente des Elektrons aufgetragen wurde. Besonders aus den Spektren in der letzten Spalte wird deutlich, dass 314° der korrekte Winkel ist..... 70
- Abbildung 4.10 Links ist die unkorrigierte Flugzeitverteilung der Elektronen, welche in der HCl-Messung detektiert wurden, zu sehen. Die beiden Punkte, aus welchen die Geradengleichung, die zur

Korrektur der Kippung diente, hergeleitet wurde, sind markiert. Im rechten Bild ist die korrigierte Verteilung dargestellt.....	71
Abbildung 4.11 Die unkorrigierte (linkes Bild) und korrigierte (rechtes Bild) Flugzeitverteilung der Cl^+ -Ionen. Die Korrektur wurde äquivalent zur Korrektur der Elektronen durchgeführt.	71
Abbildung 4.12 Die Flugzeit, der bei der Ionisation von Neon emittierten Elektronen, aufgetragen gegen den Betrag des Ortsvektors der Elektronen mit einer Bedingung darauf, dass der Ortsvektor des Elektrons innerhalb der Polarisationssebene liegt. (a) In diesem Spektrum sind die „Gitterelektronen“ zu erkennen. (b) Spektrum mit einem scharfen Schnitt um die eigentliche Verteilung herum.	72
Abbildung 4.13 Die Flugzeitverteilung der $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen. Der Mittelpunkt der Verteilung entspricht der Flugzeit t_0 jener Ionen, welche keinen Anfangsimpuls in Flugzeitrichtung besitzen.	73
Abbildung 4.14 Die Impulskomponenten der $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen gegeneinander aufgetragen. In der oberen Reihe sind die Spektren ohne zusätzliche Impulsbedingung zu sehen und in der unteren Reihe jene mit der angegebenen Bedingung auf den Summenimpuls.	74
Abbildung 4.15 Die x-Impulskomponente der Elektronen in der HCl-Messung aufgetragen gegen die z-Komponente. In dem Spektrum sind nur Ereignisse dargestellt, für welche das berechnete E_z größer als $-e \cdot (U_3 - U_1)$ ist.	77
Abbildung 4.16 Illustration der Winkel ϕ und ϑ [Sann09]. Die graue Scheibe stellt die Oberfläche des Detektors dar.	78
Abbildung 4.17 Der Winkel ϕ der Elektronen aufgetragen gegen die Elektronenenergie. Die horizontalen Linien, welche in dem Spektrum zu sehen sind, entsprechen den verschiedenen Auger-Energien, die in der HCl-Messung auftreten.	78
Abbildung 4.18 Der Cosinus des ϑ -Winkels aller Auger-Elektronen, die beim dem Zerfall des $\text{Cl}^* 2p_{2/3}^{-1}3p$ -Zustandes entstehen, aufgetragen gegen den Elektronenimpuls. Links ist das unkorrigierte Spektrum zu sehen, im welchem deutlich die Neigung der Elektronenlinien zu erkennen ist. Rechts ist die korrigierte Verteilung abgebildet. Um diese zu erstellen wurde von der p_z -Impulskomponente die in Abbildung 4.20 gezeigte Fitfunktion abgezogen.	78
Abbildung 4.19 Die Impulse der Auger-Elektronen, welche bei Zerfällen des $\text{Cl}^* 2p_{2/3}^{-1}3p$ -Zustandes emittiert werden, mit einer Bedingung auf $\cos \vartheta > 0,997$	79
Abbildung 4.20 Die gemessenen Impulse der Auger-Elektronen aufgetragen gegen die Differenz zwischen gemessenen und theoretischen Werten. Die Verteilung wurde mit einem linearen Fit angenähert.	80
Abbildung 4.21 In diesem Spektrum sind die Daten einer Messung an Neon-Dimeren bei einer Photonenenergie von 63,4 eV gezeigt. Bei dieser Energie kann das Dimer doppelt ionisiert werden und anschließend in zwei Ne^+ -Ionen fragmentieren. Hier ist der KER dieses Aufbruches aufgetragen und wird mit einer früheren Messung [Jahn05] verglichen. Die Datenpunkte beider Verteilungen wurden mittels eines B-Splines interpoliert.	80
Abbildung 4.22 Polardarstellung des Winkels zwischen dem Photoelektron und der Dimer Achse. 0° bedeutet, dass das Elektron in dieselbe Richtung wie das Ne^+ -Ion geflogen ist. (a) ohne Transformation in das Schwerpunktsystem des Dimers, (b) mit Transformation in das Schwerpunktsystem des Dimers.	81
Abbildung 4.23 Energieverteilung der Elektronen für (a) Ereignisse innerhalb des Jetflecks und (b) Ereignisse außerhalb des Jetflecks.	82
Abbildung 4.24 Die mit Simion [®] simulierten Flugzeiten des $^{20}\text{Ne}^+$ -Ions aufgetragen gegen den Radius auf dem Detektor für zwei verschiedene elektrische Feldstärken. Zusätzlich wurden noch die Flugzeiten anderer ionischer Fragmente und von Ereignissen mit falsche Bunchmarker-Zuordnung, welche in einem ähnlichen Bereich liegen, aufgetragen. Die Simulation wurde mit einem angenommenen Impuls der Neonionen von 15 a.u. durchgeführt. Die Flugzeitverteilung des $^{20}\text{Ne}^+$ -Ions ist bei einem Feld von 20 V/cm (dem bei der Messung verwendeten Feld) gut von dem Messuntergrund getrennt. Wie an dem rechten Bild zu erkennen ist, wäre dies für ein niedrigeres Feld nicht der Fall.	83
Abbildung 4.25 In dieser Abbildung sind die verschiedenen Impulsschnitte dargestellt, welche zur Untergrundunterdrückung angewandt wurden. In den Spektren sind jeweils die p_x - und p_z -Komponenten des Ionenimpulses gegeneinander aufgetragen. Bei Spektrum (a) handelt es sich nicht um Rohdaten, sondern es wurde hier bereits die am Beispiel der HCl-Messung in Abschnitt 4.3 beschriebene Vorsortierung in der Flugzeit durchgeführt. Die weiteren Schritte im Einzelnen: (a) \rightarrow (b) Alle Ereignisse, bei welchen das Ion einen Impulsbetrag kleiner als 2,5 a.u. oder größer	

	als 13 a.u. hat, wurden aussortiert. (b) → (c): In diesem Schritt wurden alle Ereignisse aussortiert, bei welchen der Impulsvektor des Elektrons oder des Ions nicht in der Polarisationssebene liegt. (c) → (d): Hier wurden zusätzlich noch die Bereiche aussortiert, in denen deutliche Strukturen sichtbar sind.	83
Abbildung 4.26	Der ϕ -Winkel der Ionen in der Polarisationssebene aufgetragen gegen den Winkel $\Delta\phi_{pol}$ zwischen der Dimerachse und dem Elektron, ebenfalls in der Polarisationssebene. Die auf die beiden Spektren angewandten Vorsortierungen entsprechen denen aus Abbildung 4.25 (c) und (d). Wie in (b) zu sehen, ist die $\Delta\phi_{pol}$ -Winkelverteilung innerhalb der ausgewählten Bereiche für alle $\phi_{pol,ion}$ gleich. Auf die Struktur der Winkelverteilung wird im Kapitel Ergebnisse eingegangen.....	84
Abbildung 4.27	Aufbau einer CPU und einer GPU im Vergleich [Nvid07]. Der Arbeitsspeicher (DRAM) ist streng genommen kein Teil der CPU bzw. GPU.	86
Abbildung 4.28	Durch den Plug-In NSight™ Visual Studio Edition wird das Erstellen einer Quelldatei, welche Code, der auf der GPU ausgeführt werden soll, beinhaltet, deutlich vereinfacht. Eine solche CUDA-Datei kann einfach im Add New Item-Menü wie eine gewöhnliche Quelldatei hinzugefügt werden.	87
Abbildung 4.29	CUDA-relevante Eigenschaften der verwendeten NVIDIA® Quadro K5000 Grafikkarte, welche über 1536 Streamprozessoren verfügt. Dargestellt mit der Applikation deviceQuery, die Teil des Nvidia® GPU Computing SDK ist.	87
Abbildung 4.30	Schematische Darstellung der Art und Weise wie Kernels auf der GPU ausgeführt werden [Nvid07]. Jedem Kernel, der vom Host auf die Device zur dortigen Ausführung kopiert wird, ist ein Grid zugeordnet, welches wiederum in mehrere Blocks unterteilt ist. Diese Blocks beinhalten die einzelnen Threads. Die Zahlen in Klammern sind die zweidimensionalen Block- und Thread-IDs..	89
Abbildung 4.31	Schematische Darstellung der Speicherstruktur einer Grafikkarte [Nvid07].	90
Abbildung 4.32	Schematische Darstellung der CUDA API. Der Quellcode wird zunächst von dem NVCC in Host Code und Device Code unterteilt und anschließend mittels eines C/C++-Compilers bzw. eines speziellen Nvidia Compilers in binären Code für die CPU und GPU umgewandelt.	92
Abbildung 4.33	Schematische Darstellung des Aufbaus der Software Analysis CUDA.	95
Abbildung 4.34	Schematische Darstellung der Zugriffe auf Bibliotheken in Analysis CUDA.	95
Abbildung 4.35	Graphisches Interface der Software Analysis CUDA. Links: Eingabe der Parameter für die Ionenanalyse, rechts: Eingabe der Parameter für die Elektronenanalyse.	96
Abbildung 4.36	Diese Spektren werden angezeigt, nachdem die Daten in Analysis CUDA erfolgreich analysiert wurden. Es handelt sich hierbei um Spektren der Impulskomponenten, des Winkels ϕ , des Kosinus des Winkels ϑ und ein eindimensionales Energiespektrum. Links: Spektren für das detektierte Elektron, rechts: Spektren für das in dem HCI-Experiment erzeugte Cl^+ -Ion.	96
Abbildung 5.1	(a) Der Kinetic Energy Release aufgetragen gegen die Summe der Energien aller Reaktionsprodukte. Die beiden Endzustände des OH^+ -Ions sind gekennzeichnet. (b) Der Kinetic Energy Release aufgetragen gegen die Energie eines der beiden Elektronen. Die gestrichelte Linie markiert den maximal möglichen Wert für die Summe aus KER und Energie des Elektrons.	101
Abbildung 5.2	Potentialkurven für verschiedene Zustände des H_2O^+* -Ions [SJHK12]. Die angegebenen Zustände sind die Zustände des OH-Moleküls im dissoziativen Limit. Der gestrichelte Bereich stellt den Franck-Condon-Bereich dar.	102
Abbildung 5.3	Niederenergetischer Teil der Energieverteilung der Elektronen mit einer Bedingung auf Ereignisse, bei welchen der KER zwischen 2 und 5 eV liegt.	103
Abbildung 5.4	Winkelverteilung des Auger-Elektrons relativ zu der Aufbruchsachse des Wassermoleküls (Schwarze Punkte: Experiment, rote Linie: Simulation für einen internuklearen Abstand zwischen Proton und OH-Molekül von 800 a.u.).....	104
Abbildung 5.5	(a) Die simulierten Trajektorien des Auger-Elektrons für einen internuklearen Abstand von 800 a.u. Die Elektronen starten gleichmäßig verteilt von einer Kugeloberfläche um die Punktladung am Koordinatenursprung. Das Proton wird ebenfalls durch eine Punktladung rechts vom Ursprung repräsentiert. (b) Der Cosinus des ursprünglichen Emissionswinkel ϑ_{in} aufgetragen gegen den Cosinus des aus der Streuung resultierenden Winkel ϑ_{out} . (c) Verhältnis des Elektronenflusses in der „Nase“ (abzüglich des Untergrunds) und des gesamten Elektronenflusses. Aufgetragen sind die experimentellen Daten (Punkte) und Simulationen für verschiedene internukleare Abstände (Linien). (d) Die gemessene und die simulierte Winkelverteilung aus Abbildung 5.4 mit einer zusätzlichen Simulation für 500 a.u.	104
Abbildung 5.6	Photoelektronen-Winkelverteilung einer Messung von Davies et al. an NO_2 [DCCH00]. Das Molekül wird zunächst mit einem Pump-Laserpuls in einen Zustand angeregt, in welchem es	

- beginnt in ein NO-Molekül und ein Sauerstoffatom zu dissoziieren, und anschließend mit einem Probe-Puls ionisiert. Die endgültigen Reaktionsprodukte sind ein NO^+ -Ion und ein neutrales Sauerstoffatom. Die Messdaten (schwarze Punkte) wurden mit Legendre-Polynomen angeffittet. Die Lage der NO^+ -O-Achse und des elektrischen Feldvektors des Laserlichtes sind unten rechts dargestellt. Die Spektren (a) bis (e) zeigen die Winkelverteilungen für verschiedene Zeitversätze zwischen Pump- und Probe-Lichtpuls. Die Asymmetrie bei kleinen Zeitversätzen ist auf eine Streuung des Elektrons in einem stark asymmetrischen Potential, welches durch die Anwesenheit des Sauerstoffatoms hervorgerufen wird, zurückzuführen. Bei größeren Zeitversätzen ist das Sauerstoffatom bereits so weit entfernt, dass es keinen Einfluss mehr auf die Trajektorie des Elektrons hat und die Winkelverteilung stimmt mit der eines NO-Moleküls überein..... 105
- Abbildung 5.7 Schematische Darstellung eines resonanten Auger-Prozesses in einem diatomaren Molekül AB. Der schwarze Pfeil kennzeichnet den Übergang von dem Grundzustand $A + B$ in den angeregten Zustand $A^* + B$. Aus diesem angeregten Zustand kann das Molekül durch Emittieren eines Auger-Elektrons in den geladenen Zustand $A^+ + B$ zerfallen. Die blauen Pfeile stellen solche Zerfälle bei verschiedenen internuklearen Abständen dar..... 106
- Abbildung 5.8 Röntgenabsorptionsspektrum von Chlorwasserstoff im Bereich der $2p^{-1}6\sigma$ -Resonanz aus einer Messung von Carinato et al. [CGSJ09]. $6\sigma_{3/2}$ und $6\sigma_{1/2}$ bezeichnen die beiden Feinstrukturkomponenten. Die roten Punkte stellen die experimentellen Daten und die schwarze Linie die berechnete Verteilung dar. Die gepunkteten Linien repräsentieren die berechneten $1\pi^{-1}$ -Anteile der beiden Feinstrukturkomponenten, während die gestrichelten Linien die $3\sigma^{-1}$ -Beiträge darstellen..... 107
- Abbildung 5.9 Ausgewählte Potentialkurven des HCl^+ -Ions [PrKD91]. Zusätzlich sind noch genäherte Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten $2p^{-1}6\sigma$ -Zustandes gezeigt [CTGJ07]. 108
- Abbildung 5.10 Energiespektrum einer Messung von Sokell et al. an Chlorwasserstoff [SWWF05]. Aufgetragen ist die Messrate gegen die kinetische Energie der Elektronen und die Photonenenergie. Die direkten Ionisationsprozesse der beiden äußeren Elektronenschalen (2π und 5σ) und die atomaren Zerfälle der $2p^{-1}$ -Zustände sind markiert. Zusätzlich sind noch die als Resonant Enhancements bezeichnete Strukturen, welche auf der diagonalen Linie der direkten Ionisationen des $(3)^2\Sigma^+$ -Zustands liegen, gekennzeichnet. 109
- Abbildung 5.11 Die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen gegen die Photonenenergie. In dem mittleren Spektrum sind nur Ereignisse dargestellt, bei welchen das HCl-Molekül in ein H-Atom und ein Cl^+ -Ion fragmentiert, und in dem rechten nur solche, bei denen das Molekülion in einem gebundenen Zustand bleibt..... 110
- Abbildung 5.12 Potentialkurven der beiden Zustände $X^2\Pi$ und $A^2\Sigma^+$ des HCl^+ -Ions [PrKD91]. Der erste Zustand entspricht einem, bei dem ein 2π -Elektron aus dem Molekülverbund entfernt wurde und der zweite einem, bei welchem ein 5σ -Elektron fehlt. Die auf der Ordinatenachse aufgetragenen Energiewerte sind relativ zu der potentiellen Energie des Grundzustandes des neutralen Chlorwasserstoffmoleküls zu verstehen. 110
- Abbildung 5.13 Die Summe der kinetischen Energien aller Reaktionsprodukte aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die verschiedenen Zustände des Cl^+ -Ions werden hier als diagonale Linien sichtbar..... 111
- Abbildung 5.14 Die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die Ereignisse sind nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Die Elektronenenergie wurde aus dem KER berechnet. In den Spektren sind die atomaren Auger-Zerfälle der beiden Feinstrukturkomponenten $2p_{3/2}^{-1}3p$ und $2p_{1/2}^{-1}3p$ markiert..... 111
- Abbildung 5.15 Obere Reihe: Der Kinetic Energy Release aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die Ereignisse sind nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Die atomaren Auger-Zerfälle der beiden Feinstrukturkomponenten $2p_{3/2}^{-1}3p$ und $2p_{1/2}^{-1}3p$ sind markiert. Mittlere und untere Reihe: Der KER, aufgetragen gegen die Summe der kinetischen Energien aller Reaktionsprodukte, für verschiedene Photonenenergien. Die Feinstrukturkomponenten sind ebenfalls markiert und im ersten Spektrum zusätzlich noch die verschiedenen Zustände des Cl^+ -Ions. Ereignisse, bei welchen das Ion denselben Zustand besetzt, liegen in diesen Spektren auf einer horizontalen Linie. Die roten Linien markieren den direkten Ionisationsprozess, der den $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand des HCl^+ -Molekülions besetzt. 112
- Abbildung 5.16 Der Kinetic Energy Release aufgetragen für vier verschiedene Photonenenergien. Die Ereignisse sind ebenfalls nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Im linken Spektrum sind zusätzlich noch die Bereiche der atomaren Zerfälle aus den beiden Feinstruktur-Zuständen $2p_{1/2}^{-1}3p$ (grün

- gestrichelte Linien) und $2p_{3/2}^{-1}3p$ (schwarz gestrichelte Linien) gekennzeichnet. Im rechten Spektrum ist der direkte Ionisationsprozess, welcher in dem $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand resultiert, markiert (lila gestrichelte Linie). 113
- Abbildung 5.17 Dieses Bild soll illustrieren, dass alle Elektronen, die detektiert werden können, näherungsweise in der Polarisationssebene liegen und dass daher, wenn die Molekülachse senkrecht zur Molekülachse steht, Ereignisse selektiert werden, bei denen das Elektron senkrecht zur Molekülachse emittiert wird. 114
- Abbildung 5.18 Der $\Delta\phi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Energien der Elektronen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 200,3 eV durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 1S -Zustand des Chlorions fragmentiert. 115
- Abbildung 5.19 Der $\Delta\phi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Energien der Elektronen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 200,3 eV durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 1D -Zustand des Chlorions fragmentiert. 116
- Abbildung 5.20 Der $\Delta\phi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Energien der Elektronen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $2p_{3/2}^{-1}6\sigma$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 200,8$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 3P -Grundzustand des Chlorions fragmentiert. 117
- Abbildung 5.21 Veranschaulichung der in den Gleichungen 5.6 und 5.7 beschriebenen Erzeugung lokalisierter Orbitale aus der kohärenten Überlagerung gerader und ungerader Zustände. Bei den gezeigten Orbitalen handelt es sich um die Valenzelektronen-Orbitale $3\sigma_g$ und $3\sigma_u$ des Neon-Dimers [Kuni15]. 119
- Abbildung 5.22 Auf der linken Seite sind die beiden ICD-Prozesse, welche in der Arbeit von Kreidi et al. untersucht wurden, schematisch dargestellt. Bei beiden Prozessen wird zunächst eine $1s$ -Vakanz in einem der beiden Neon-Atome erzeugt. Im zweiten Schritt wird diese Vakanz durch ein Elektron aus der $2s$ -Schale aufgefüllt. Die frei werdende Energie wird via eines Auger-Elektrons emittiert. Die $2s$ -Vakanz kann nun entweder durch ein Valenzelektron desselben Atoms oder durch ein Valenzelektron des zweiten Atoms aufgefüllt werden. Im ersten Fall wird die frei werdende Energie mittels eines virtuellen Photons auf das zweite Atom übertragen und löst dort ein Valenzelektron aus seinem gebundenen Zustand. Im zweiten Fall wird ein weiteres Valenzelektron im ersten Atom in das Kontinuum gehoben. Der Endzustand ist in beiden Fällen $\text{Ne}^{++}-\text{Ne}^+$. Die beiden Diagramme (A) und (B) stellen die Winkelverteilungen der jeweils im letzten Schritt heraus gelösten $2p$ -Elektronen relativ zur Dimerachse in Polarform für die beiden Prozesse dar [KJWH08]. 119
- Abbildung 5.23 Elektronenwinkelverteilung relativ zu der Molekülachse der Messung von Schöffler et al. an N_2 -Molekülen [STPJ08]. Bei dieser Messung wird zunächst ein $1s$ -Elektron durch Absorption eines Photons aus seinem gebundenen Zustand gelöst und im zweiten Schritt wird ein Auger-Elektron aus der Valenzschale des Moleküls emittiert. Die schwarze Hantel kennzeichnet die Richtung der Molekülachse. Die Propagationsrichtung der zirkular polarisierten Photonen ist in die Ebene hinein. Die schwarzen Punkte stellen die Messdaten dar und die farbigen Linien theoretische Berechnungen für gerade und ungerade Orbitale bzw. kohärente Überlagerungen von g und u . In der linken Spalte sind die Verteilungen für das Auger-Elektron und in der rechten Spalte für das Photoelektron zu sehen. In A und F sind die Winkelverteilungen für alle Elektronen dargestellt. In B-E und G-J sind nur Ereignisse dargestellt, bei welchen das jeweils andere Elektron in einem bestimmten Winkel emittiert wurde. Diese Emissionswinkel sind in A und B als verschiedenfarbige Pfeile dargestellt. 120
- Abbildung 5.24 Potentialkurven des neutralen Grundzustandes des Neon-Dimers und verschiedener einfach geladener Zustände [Deme11]. Die NeNe^+ -Potentialkurven repräsentieren die vier möglichen Gesamtzustände des Systems, wenn aus einem der Neon-Atome ein $2p$ -Elektron entfernt wird. 121
- Abbildung 5.25 (a) Vergrößerung des Bereichs um 21,6 eV der Potentialkurve des $^2\Sigma_g^+$ -Zustandes. Hier wird sichtbar, dass die Potentialkurve ein etwa 5 meV tiefes Minimum besitzt. (b) Der berechnete Überlapp der Kernwellenfunktionen des neutralen nicht angeregten Neon-Dimers und der Kontinuumszustände des Ne_2^+ -Ions [Schm14]. In beiden Spektren ist die Wellenfunktion des Neon-Dimers im Grundzustand eingezeichnet, welche in guter Näherung den Franck-Condon-Bereich

definiert [Jahn05]. In (b) ist zusätzlich noch die Potentialkurve des $\text{Ne}_2^+ \ ^2\Sigma_g^+$ -Zustandes gezeigt [Deme11].	122
Abbildung 5.26 (a) Anschauliche Darstellung der durch Formel 5.9 beschriebenen Doppelspalt-Simulation [Kuni15]. Von den beiden Kernen werden ebene Wellen identischer Wellenlänge emittiert. Die Wellen haben einen Phasenversatz von 180° . Dies resultiert in destruktiver Interferenz in Richtung der Molekülachse und senkrecht dazu, während es bei bestimmten anderen Winkeln zu konstruktiver Interferenz kommt. Die genaue Lage der Maxima ist abhängig von dem Abstand zwischen den Kernen und der Wellenlänge. (b) Vergleich der gemessenen Winkelverteilung des Photoelektrons relativ zu der Molekülachse (schwarze Punkte) mit der in (a) illustrierten Doppelspalt-Simulation (rote Linie). Die Photonenenergie bei der Messung betrug 36,56 eV (15 eV oberhalb der Einfachionisationsschwelle von Neon). Die Propagationsrichtung der zirkular polarisierten Photonen ist in die Ebene hinein. Die Messpunkte wurden mittels eines B-Splines interpoliert (schwarze Linie). Für die Simulation wurde dieselbe Photonenenergie bzw. derselbe Elektronenimpuls wie bei der Messung angenommen. Allerdings wurde die Rechnung für einen festen internuklearen Abstand zum Zeitpunkt der Ionisation von 3 Å durchgeführt, während die experimentellen Daten über alle gemessenen Abstände integriert sind.	124
Abbildung 5.27 Vergleich der experimentellen Winkelverteilung des $\text{Ne}_2 \ 3\sigma_g$ -Photoelektrons (schwarze Punkte) mit einer vollständigen quantenmechanischen Rechnung. Die rote Linie stellt eine Rechnung für delokalisierte Emission und die blaue Linie eine Rechnung für lokalisierte Emission dar [Cher11]. Die Rechnungen wurden für einen festen internuklearen Abstand von 3 Å und eine Photonenenergie von 36,56 eV durchgeführt.	124
Abbildung 5.28 DFT-Rechnungen der Winkelverteilung des $\text{Ne}_2 \ 3\sigma_g$ -Photoelektrons relativ zur Molekülachse für verschiedene internukleare Abstände und Elektronenenergien. Die Propagationsrichtung der zirkular polarisierten Photonen ist wie bei den vorherigen Abbildungen in die Ebene hinein [Sten14].	125
Abbildung 5.29 Der Winkel zwischen der Emissionsrichtung des Photoelektrons und der Dimerachse aufgetragen gegen den KER. Links: Experimentelle Daten. Mitte: Die mit Formel 5.10 berechnete Winkelverteilung und der mit Formel 2.64 berechnete KER. Rechts: Die mit Formel 5.10 berechnete Winkelverteilung und der mittels klassischer Reflection Approximation berechnete KER.	126
Abbildung 5.30 Vergleich zwischen der gemessenen Winkelverteilung des Photoelektrons relativ zu der Molekülachse (schwarze Punkte) und der Doppelspalt-Simulation nach Formel 5.10 (rote Linie) für verschiedene KER bzw. internukleare Abstände.	127
Abbildung 5.31 (a) Der Kinetic Energy Release des Ne^+ -Ions und des neutralen Neonatoms nach Photoionisation des $3\sigma_g$ -Elektrons ($h\nu = 36,56 \text{ eV}$). Die schwarzen Punkte stellen die Messdaten dar und die rote Linie die Doppelspalt-Simulation nach Formel 5.10. [Schm14]. Der Bereich kleiner Impulse bzw. Energien war bei dieser Messung experimentell nicht zugänglich (s. Abschnitt 4.10). (b) Die durch klassische Reflection Approximation aus dem gemessenen KER und der Potentialkurve des $^2\Sigma_g^+$ -Zustandes des Ne_2^+ -Ions berechnete Abstandsverteilung (schwarze Punkte), die mittels der Doppelspalt-Simulation berechnete Abstandsverteilung für den dissoziativen Prozess (rote Linie) [Schm14] und die Abstandsverteilung des Neon-Dimers im Grundzustand (blau gestrichelte Linie) [Jahn05].	127
Abbildung 6.1 Vergrößerte Darstellung des Energiebereichs, in dem die Übergänge in den $(3)^2\Sigma^+$ -Zustand des HCl^+ -Ions liegen, welche in der Franck-Condon-Region des Moleküls stattgefunden haben. In der Messung von Sokell et al. (links) sind deutlich die Resonant Enhancements zu sehen [SWWF05], während sie in der hier vorgestellten Messung (rechts) nicht sichtbar werden.	132
Abbildung B.1 Photonenfluss des Strahlrohrs U125-2 SGM [HZB].	137
Abbildung B.2 Photonenfluss des Strahlrohrs UE46 PGM-1 [HZB].	137
Abbildung B.3 Photonenfluss des Strahlrohrs UE112 PGM-1 [HZB].	138
Abbildung E.1 Die x- und y-Ortskoordinate auf dem Detektor aufgetragen gegen die Flugzeit der Ionen für eine Messung an 95 % He und 5 % HCl ($h\nu = 200,8 \text{ eV}$).	143
Abbildung E.2 x-Komponente des Relativimpulses der Ionen aufgetragen gegen die x-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 420,65 \text{ eV}$), welche im Rahmen der HCl-Messung zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.	144

Abbildung E.3 y-Komponente des Relativimpulses der Ionen aufgetragen gegen die y-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 420,65$ eV), welche im Rahmen der HCl-Messung zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.	145
Abbildung E.4 Der Winkel $\Delta\phi$ zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des N^+ -Ions und des Elektrons in die Detektorebene aufgetragen gegen die z-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 420,65$ eV), welche im Rahmen der HCl-Messung zu Zwecken der Kalibrierung durchgeführt wurde. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.....	146
Abbildung E.5 x-Komponente des Relativimpulses des Ne^+ -Ions aufgetragen gegen die x-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 36,56$ eV). Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.	147
Abbildung E.6 y-Komponente des Relativimpulses des Ne^+ -Ions aufgetragen gegen die y-Komponente des Elektronenimpulses für eine Messung mit Stickstoffmolekülen ($h\nu = 36,56$ eV). Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.	148
Abbildung E.7 Der Winkel $\Delta\phi$ zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des Ne^+ -Ions und des Elektrons in die Detektorebene aufgetragen gegen die z-Komponente des Elektronenimpulses ($h\nu = 36,56$ eV). Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.....	149
Abbildung E.8 Der Winkel $\Delta\phi$ zwischen den Projektionen der Impulsvektoren des Ne^+ -Ions und des Elektrons in die Detektorebene aufgetragen gegen die z-Komponente des Elektronenimpulses ($h\nu = 36,56$ eV). Zur Berechnung des Elektronenimpulses wurde hier ein umgedrehter Magnetfeldvektor angenommen. Wie gut zu erkennen ist, sind die Linien in diesem Spektrum nicht mehr vertikal wie in Abbildung E.7. Die einzelnen Spektren entsprechen verschiedenen angenommenen Verdrehungen der Detektoren zueinander.....	150
Abbildung E.9 Darstellung der Schnitte, welche in der HCl-Messung gemacht wurden, um die ionischen Endzustände zu trennen. Aufgetragen ist die Summe der Energien des HCl+ Ions und des Auger Elektrons gegen die Photonenenergie.....	151
Abbildung E.10 Die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die Ereignisse sind nach den drei Cl^+ -Endzuständen aufgeteilt. Im Gegensatz zu den in Abbildung 5.14 gezeigten Spektren ist hier die tatsächlich gemessene Energie der Elektronen gezeigt.....	151
Abbildung E.11 Der $\Delta\phi_{pol}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Elektronenenergien für die Messung an HCl. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $3\sigma^{-1}6\sigma$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 202,23$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 1S -Zustand des Chlorions fragmentiert.....	151
Abbildung E.12 Der $\Delta\phi_{pol}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für verschiedene Photonenenergien für die Messung an HCl. Es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 1S -Zustand des Chlorions fragmentiert.	152
Abbildung E.13 Der $\Delta\phi_{pol}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Elektronenenergien für die Messung an HCl. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $3\sigma^{-1}6\sigma$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 202,23$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 1D -Zustand des Chlorions fragmentiert.	152
Abbildung E.14 Der $\Delta\phi_{pol}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für verschiedene Photonenenergien für die Messung an HCl. Es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 1D -Zustand des Chlorions fragmentiert.	153
Abbildung E.15 Der $\Delta\phi_{pol}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für ausgewählte Elektronenenergien für die Messung an HCl. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie, welche der Resonanzenergie des $3\sigma^{-1}6\sigma$ -Übergangs entspricht ($h\nu = 202,23$ eV), durchgeführt und es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den 3P -Grundzustand des Chlorions fragmentiert.....	153

Abbildung E.16 Der $\Delta\phi_{\text{pol}}$ -Winkel aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen und als Polardarstellung für verschiedene Photonenenergien für die Messung an HCl. Es sind nur Ereignisse dargestellt, bei denen das Molekülion in den ^3P -Grundzustand des Chlorions fragmentiert. 154

Abbildung I.1 Detailinformationen zur Ausführung des CUDA Kernels `calc_mom_elec`, welcher die Elektronenimpulse und –energien und diverse Elektronenwinkel im Laborsystem berechnet. Die Informationen wurden mit Nvidia® NSight™ Performance Analyse ermittelt. Die verwendete Grafikkarte war eine Nvidia® Quadro K5000. 184

Danksagung

Auch wenn am Ende auf einer Doktorurkunde immer nur ein Name steht, ist so eine Arbeit in Wirklichkeit ein Teamwork. Allen, die an der Vollendung dieser Arbeit beteiligt waren, aber nicht auf dem Titelblatt vermerkt sind, soll daher an dieser Stelle gedankt werden.

- Zu allererst natürlich *Reinhard Dörner* und *Till Jahnke*, die mich während meiner Promotion betreut haben und nicht nur immer ein offenes Ohr für mich hatten, sondern auch meinem gelegentlichen „Genever“ mit Gelassenheit begegnet sind.
- Alle, die bei den Strahlzeiten und den Strahlzeitvorbereitungen dabei waren (insbesondere „meine“ Diplomanten *Christian Müller* und *Carl Schober*), und natürlich auch die Mitarbeiter am BESSY, die immer gerne ausgeholfen haben, wenn wieder mal Kleinigkeiten (wie z. B. die Flasche mit dem Messgas) vergessen wurden.
- *Nikolai Cherepkov*, *Sergey Semenov*, *Mauro Stener*, *Daniel Haxton*, *Philipp Demekhin*, *Lothar Schmidt* und *Maksim Kunitski*. Von ihnen kommen die in dieser Arbeit gezeigten theoretischen Kalkulationen (Winkelverteilungen, Doppelspalt-Simulation, Gaussian-Orbitale etc.). Dafür vielen Dank!
- *Hong-Keun Kim*, *Markus „großer Markus“ Schöffler*, *Markus „kleiner Markus“ Waitz*, *Florian Trinter*, *Jörg „Jörsch“ Voigtsberger*, *Daniel Metz*, *Tobias Bauer*, *Christoph Gohl*, *Kevin Henrichs* und viele andere, die mir in den letzten Jahren als Ansprechpartner bei physikalischen und nichtphysikalischen Problemen dienten und die ich auch hin und wieder „missbraucht“ habe, um einfach mal irgendwo Frust ablassen zu können.
- Großes Dank an die Schlosserei, besonders Herrn *Gass*, die Feinmechanik und die Beschleuniger-Crew um *Patric Ziel* für die (oft sehr kurzfristige) Hilfe bei praktischen Problemen während der Strahlzeitvorbereitung.
- *Achim Czasch*, *Klaus Ullmann-Pfleger* und *Tobias Bauer* für Hilfe bei Problemen programmiertechnischer Natur oder wenn der Rechner einfach mal wieder seltsame Dinge tat.
- Danke auch an alle anderen Mitglieder der Arbeitsgruppe, die bis jetzt noch nicht erwähnt wurden, die aber natürlich alle einen Anteil an der guten Atmosphäre haben, die hier stets herrscht und die dafür sorgt, dass man auch in den frustrierenden Phasen einer Doktorarbeit, die sich manchmal nicht vermeiden lassen, immer noch gerne an die Uni gegangen ist.
- Zu guter Letzt meinen Eltern *Marianne Erlenbach-Sann* und *Gerhard Sann* für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums.

Lebenslauf

Hendrik Sann,
geboren am 9.11.1984 in Wetzlar.
Eltern: Gerhard Sann und Marianne Erlenbach-Sann
Geschwister: Marisa Sann

Schulbildung

1990 – 1995 Degerfeldschule, Butzbach (Hessen)
1995 – 2004 Weidigschule, Butzbach
Abitur, Gesamtnote 2,2

Studium

2004 Beginn des Physikstudiums an der Goethe-Universität Frankfurt am Main
2006 Vordiplom in Physik (Note: Sehr Gut)
2009 Diplom in Physik (Note: Sehr Gut, mit Auszeichnung)
2009 Beginn der Promotion in Physik an der Goethe-Universität Frankfurt am Main

Hochschullehrer

Ex. Physik Prof. Dr. M. Huth, Prof. Dr. H. Roskos, Prof. Dr. R. Dörner, Prof. Dr. U. Ratzinger,
Prof. Dr. H. Appelshäuser, Prof. Dr. H. Ströbele

Theo. Physik Prof. Dr. J. A. Maruhn, Prof. Dr. P. Kopietz, Prof. Dr. W. Hofstetter, Prof. Dr. C.
Gros

Mathematik Prof. Dr. J. Baumeister, Prof. Dr. J. Weidmann, Dr. G. Marinescu

Geophysik Prof. Dr. H. Schmeling

Astronomie Prof. Dr. H. Boller

Forschungsaufenthalte

11/2007 BESSY II, Berlin
04/2008 BESSY II, Berlin
11/2008 BESSY II, Berlin
03/2009 Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA
10/2009 BESSY II, Berlin
04/2010 BESSY II, Berlin

11/2010	BESSY II, Berlin
11/2011	BESSY II, Berlin
02/2012	BESSY II, Berlin
03/2012	DESY, Hamburg
08/2012	Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA
09/2012	BESSY II, Berlin
05/2013	BESSY II, Berlin
09/2013	DESY, Hamburg
10/2013	DESY, Hamburg
10/2014	DESY, Hamburg

Konferenzteilnahmen

12/2009	International Coincidence Workshop, Schloss Ringberg/Kreuth
03/2010	DPG Frühjahrstagung, Hannover
07/2011	XXVII ICPEAC, Belfast, Nordirland

Auszeichnungen

01/2011	Philipp Siedler-Wissenschaftspreis 2010 des Physikalischen Vereins
---------	--

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- 2014
- B. Gaire, I. Bocharova, F. P. Sturm, N. Gehrken, J. Rist, H. Sann, M. Kunitski, J. Williams, M. S. Schöffler, T. Jahnke, B. Berry, M. Zohrabi, M. Keiling, A. Moradmand, A. L. Landers, A. Belkacem, R. Dörner, I. Ben-Itzhak, and Th. Weber: **Hydrogen and fluorine migration in photo-double-ionization of 1,1-difluoroethylene (1,1-C₂H₂F₂) near and above threshold**. Physical Review A, 89, 043423 (2014)
- M. Odenweller, J. Lower, K. Pahl, M. Schütt, J. Wu, K. Cole, A. Vredenburg, L. Ph. Schmidt, N. Neumann, J. Titze, T. Jahnke, M. Meckel, M. Kunitski, T. Havermeier, S. Voss, M. Schöffler, H. Sann, J. Voigtsberger, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner: **Electron emission from H₂⁺ in strong laser fields**. Physical Review A, 89, 013424 (2014)
- 2013
- K. Henrichs, M. Waitz, F. Trinter, H. Kim, A. Menssen, H. Gassert, H. Sann, T. Jahnke, J. Wu, M. Pitzer, M. Richter, M.S. Schöffler, M. Kunitski, and R. Dörner: **Observation of Electron Energy Discretization in Strong Field Double Ionization**. Physical Review Letters, 111, 113003 (2013)
- M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L. Ph. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schießler, R. Berger, M. S. Schöffler: **Direct Determination of Ab-**

solute Molecular Stereochemistry in Gas Phase by Coulomb Explosion Imaging. Science, 341, 1096 (2013)

F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schöber, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, T. Bauer, R. Wallauer, H. Sann, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, N. Sisourat, and T. Jahnke: **Evolution of Interatomic Coulombic Decay in the Time Domain.** Physical Review Letters, 111, 093401 (2013)

J. Wu, M. Magrakvelidze, L. Ph. H. Schmidt, M. Kunitski, T. Pfeifer, M. Schöffler, M. Pitzer, M. Richter, S. Voss, H. Sann, H. Kim, J. Lower, T. Jahnke, A. Czasch, U. Thumm, and R. Dörner: **Understanding the role of phase in chemical bond breaking with coincidence angular streaking.** Nature Communications, 4, 2177 (2013)

2012 J. Wu, M. Meckel, S. Voss, H. Sann, M. Kunitski, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, H. Kim, T. Jahnke, and R. Dörner: **Coulomb Asymmetry in Strong Field Multielectron Ionization of Diatomic Molecules.** Physical Review Letters, 108, 043002 (2012)

J. Wu, L. Ph. H. Schmidt, M. Kunitski, M. Meckel, S. Voss, H. Sann, H. Kim, T. Jahnke, A. Czasch, and R. Dörner: **Multiorbital Tunneling Ionization of the CO Molecule.** Physical Review Letters, 108, 183001 (2012)

J. Wu, M. Meckel, L. Ph. H. Schmidt, M. Kunitski, S. Voss, H. Sann, H. Kim, T. Jahnke, A. Czasch, and R. Dörner: **Probing the tunneling site of electrons in strong field enhanced ionization of molecules.** Nature Communications, 3, 1113 (2012)

2011 H.-K. Kim, J. Titze, M. S. Schöffler, F. Trinter, M. Waitz, J. Voigtsberger, H. Sann, M. Meckel, C. Stuck, U. Lenz, M. Odenweller, N. Neumann, S. Schössler, K. Ullmann-Pfleger, B. Ulrich, R. Costa Fraga, N. Petridis, D. Metz, A. Jung, R. Grisenti, A. Czasch, O. Jagutzki, L. Ph. Schmidt, T. Jahnke, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner: **Enhanced production of low energy electrons by alpha particle impact.** Proceedings of the Nat. Academy of Sciences of the USA, PNAS (2011) vol. 108, no. 29, 11821-11824

H. Sann, T. Jahnke, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. S. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, S. Miyabe, D. J. Haxton, A. E. Orel, T. N. Rescigno, and R. Dörner: **Electron Diffraction Self-Imaging of Molecular Fragmentation in Two-Step Double Ionization of Water.** Physical Review Letters, 106, 133001 (2011)

J. Wu, A. Vredenburg, B. Ulrich, L. Ph. H. Schmidt, M. Meckel, S. Voss, H. Sann, H. Kim, T. Jahnke, and R. Dörner: **Nonadiabatic alignment of van der Waals-force-bound argon dimers by femtosecond laser pulses.** Physical Review A, 83, 061403(R) (2011)

- J. Wu, A. Vredenburg, B. Ulrich, L. Ph. H. Schmidt, M. Meckel, S. Voss, H. Sann, H. Kim, T. Jahnke, and R. Dörner: **Multiple Recapture of Electrons in Multiple Ionization of the Argon Dimer by a Strong Laser Field**. Physical Review Letters, PRL 107, 043003 (2011)
- 2010 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**. Physical Review Letters, 104, 153401 (2010)
- 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**. Physical Review Letters, 104, 133401 (2010)
- T. Havermeier, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, N. Sisourat, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, R. Dörner and T. Jahnke: **Angular distributions of photoelectrons and interatomic-Coulombic-decay electrons from helium dimers: Strong dependence on the internuclear distance**. Physical Review A, 82, 063405 (2010)
- 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 Physics (2010)
- N. Sisourat, H. Sann, N. V. Kryzhevoi, P. Kolorenč, T. Havermeier, F. Sturm, T. Jahnke, H.-K. Kim, R. Dörner and L. S. Cederbaum: **Interatomic Electronic Decay Driven by Nuclear Motion**. Physical Review Letters, 105, 173401 (2010)
- 2009 H. Sann, **Photodoppelionisation von Wassermolekülen**, Diplomarbeit (2009)