

---

**Untersuchung der verschränkten Bewegung  
freier Elektronenpaare emittiert aus  
Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen  
in Photoabsorptionsprozessen**

---

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

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

von  
**Thorsten Weber**  
aus Neu-Anspach/Ts.

Institut für Kernphysik Frankfurt  
Frankfurt am Main im Februar 2003  
(D F 1)

---



**Untersuchung der verschränkten Bewegung  
freier Elektronenpaare emittiert aus  
Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen  
in Photoabsorptionsprozessen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

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

von  
**Thorsten Weber**  
aus Neu-Anspach/Ts.

Institut für Kernphysik Frankfurt  
Frankfurt am Main im Februar 2003  
(D F 1)

vom Fachbereich Physik der

Johann Wolfgang Goethe - Universität Frankfurt am Main

als Dissertation angenommen

Dekan: Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Dörner

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking

Datum der Disputation: Voraussichtlich im April 2003

## ***„Zur Entwicklung der Naturbeschreibung durch die moderne Physik“:***

„Wohl keine Entwicklung in der modernen Wissenschaft hatte das menschliche Denken nachhaltiger beeinflusst als die Geburt der Quantentheorie. Jäh wurden die Physiker einer Generation vor uns aus jahrhundertealten Denkmustern herausgerissen und fühlten sich zur Auseinandersetzung mit einer neuen Metaphysik aufgerufen. Bis zum heutigen Tage wähen die Qualen, die dieser Prozess der Neuorientierung bereitete. Im Grunde genommen haben die Physiker einen schweren Verlust erlitten: Sie verloren ihren Halt an der Realität.“

Bryce DeWitt / Neill Graham

In diesem Zusammenhang sei die folgende Anekdote zu verstehen:

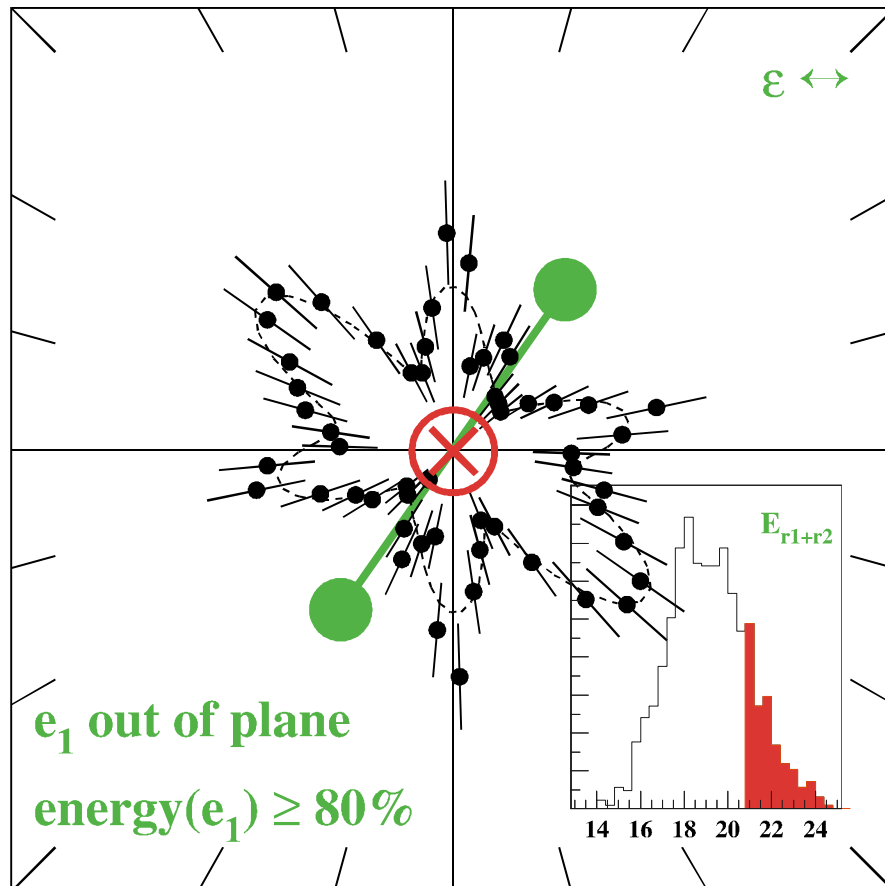
Als Einstein Examina abnahm, fragte ihn einmal ein Student: „Sie stellen in diesem Semester ja genau die gleichen Fragen wie beim letzten Mal !?“

Darauf Einstein: „Das ist wahr. Nur die Antworten sind diesmal anders.“ 😊<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> „Der Fortschritt geschieht heute so schnell, dass, während jemand eine Sache für gänzlich undurchführbar erklärt, er von einem anderen unterbrochen wird, der sie schon realisiert hat.“ Albert Einstein





**Abbildung:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht und einer Energie von 75.5 eV. Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts ist entlang der Horizontalen orientiert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums (rotes Kreuz) emittiert und trägt ca. 90 % der möglichen Gesamtenergie der Elektronen von 24.5 eV. Die Molekülachse (grüne Hantel) ist  $55^\circ$  gegen die Polarisationsrichtung geneigt. Die Summenenergie der Deuteronen beträgt wie eingezeichnet ca. 21.5 eV. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Anpassung der Datenpunkte durch Kugelflächenfunktionen ( $l \in [1,4], m \in [0,1]$ ).





# Abstract

The double ionisation of  $H_2$  by single photon absorption is a fundamental and challenging 4-body problem for theory and for experiments. But in most cases the electronic motion can be decoupled from the nuclear movement (Born-Oppenheimer approximation). Therefore one can understand the fragmentation process as the escape of a dielectron from a nuclear two-body-Coulomb-potential. This thesis discusses the fragmentation process of molecular hydrogen or deuterium respectively by single linearly polarised photons of about 75 eV. This is compared to the Photo Double Ionisation (PDI) of helium atoms (see [Bri00] for a review).

We used COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS) to project all fragments onto position sensitive and multihit capable MCP-detectors. The particles are guided by a weak electric and magnetic field. In one measurement we pulsed the ion spectrometer in order to detect the dielectron and the molecular axis. In a second experiment we used a new detector system with a hexagonal delayline readout with nearly no multihit dead-time (see [ROE02]) to register the electrons in coincidence with the recoiling ions, which have very short time-of-flight differences. Merging these to sets of data and from the time-of-flight and the positions on the detector one can deduce the momentum vectors of the final state of the four-body problem. From this one gets the square of the final state wavefunction in momentum space. We also derived azimuthal and polar angle distributions in respect to the polarisation vector  $\epsilon$  of the incoming photons. Using the axial recoil approximation we were able to measure for the first time differential cross sections (QDCS and even higher) of the 4-body-problem for a molecular axis fixed in space. Making use of the reflection approximation enables us also to determine the nuclear distance  $\Delta R$  at the instant of the photo absorption.

We find striking similarities to the PDI of helium atoms. The dielectron is emitted along the polarisation vector  $\epsilon$  and couples to the Center-of-Mass (CM) system of the nuclear fragments. About 72.5 % of the excess energy of the two electrons goes into the relative motion of the two electrons. Like in helium the electron-electron interaction together with various selection rules (see [Wal00c]) shapes the polar angle distributions. In the azimuthal emission patterns (the plane perpendicular to the polarization vector  $\epsilon$ ) we see a break down of the cylindrical symmetry around the polarisation vector  $\epsilon$  by the attractive molecular potential like it is found for lower photon energies by R. Dörner et al. (see [Dör98b]). In this frame slow electrons tend to emerge along the molecular axis. In polar angle distributions with a fixed in space reference electron we verify the filling-in effect and the narrowing of the well known two-lobe structure (see [Red97, Wig98,]). We can confirm the theoretical explanation of J. Feagin (see [Fea98]) blaming a selection rule being valid on a cone for the PDI of helium, which does not hold for the molecular case any more and reduces to a single line filling up the node using finite detection angles. The narrowing effect seems to be a function of the molecular orientation, which means the coherent addition of different final states with  $\Sigma$ - and  $\Pi$ -symmetry. The fourth order Wannier-Theorie by T. Reddish and J. Feagin (see [Red99]) is in good agreement with most of the molecular orientations as long as the electrons share the same amount of kinetic energy. In contrast a quantummechanical approach in terms of a 5C-theory by M. Walter et al. (see [Wal99]) overestimates the influence of the attractive

nuclear two-center-Coulomb-potential. Preliminary results from a CCC-theory by A. Kheifets et al. (see [Khe02]) show a very accurate agreement with the experimental data and a very high potential for further theoretical explanation.

Minimising the electron-electron interaction by requiring a rectangular emission between the two electrons i.e. simulating a single ionisation of an  $\text{H}_2^+$ -ion we do not find a strong focusing effect of the molecular axis like it is seen in the ionisation processes of  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}$  (see [Lan01, Web01b, Jah02a and Web02]). Instead we observe an emission of slow electrons along the saddle of the nuclear potential like it is expected in a semi classical theoretical approach. In addition we see a rich structure in the angular distribution referring to higher angular momentum; emission patterns like d- and f-waves can be found (this corresponds to the parameterisation of L. Malegat et al. who used angular momenta up to  $l = 3$  to  $4$  for the PDI of helium; see [Mal97c+d]). The whole multi lobe structure is very sensitive to the electronic energy as well as to the molecular orientation, which can neither be explained with outgoing plane waves nor with 5C-calculations. For these events big nuclear distances  $\Delta R$  lead to an emission along the polarisation vector  $\epsilon$  while for small distances  $\Delta R$  the outgoing electrons escape rectangular to the molecular axis. These facts indicate the importance of the initial state for the angular electron distribution.

The whole scenario changes switching on the electron-electron interaction again by forcing the two electrons in one plane together with the two ions. Here the intrinsic momentum of the dielectron is not constant anymore and dominates the angular distribution. Varying the internuclear distance  $\Delta R$  the emission pattern does not change as much as before but a triple lobe structure can be observed. The substructure changes its amplitude and direction while minimising the distance  $\Delta R$ . A direct emission along the polarisation vector  $\epsilon$  seems to be forbidden. All in all in this frame the emission pattern of the molecule is much more helium-like for small bond length. For greater nuclear distances and a slow electron one finds a strong back-to-back emission between the two electrons.

The following chapters are written in German language as well as all figure captions. But most pictures and spectra are self-explaining or labelled in English. In nearly all spectra the z-axis is always parallel to the polarisation vector  $\epsilon$ ; the x- and y-axis of the laboratory system define the plane perpendicular to the z-axis. The polar angles are given in respect to the electric field vector  $\epsilon$  of the incoming light. The azimuthal angles are measured in a plane perpendicular to the polarisation vector  $\epsilon$ . Besides the laboratory system there are three frames of internal coordinates:

The internal plane spanned by the two momentum vectors of the electrons labelled with the abbreviation „int“. Here only two electronic components („int<sub>x</sub>“ and „int<sub>y</sub>“) exist.

The plane, which is defined by the reference electron  $e_a$  and the polarisation vector  $\epsilon$  (called  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene) labelled with the short cut „\*“.

The plane, which is defined by the orientation of the molecular axis mol and the polarisation vector  $\epsilon$  (called mol- $\epsilon$ -Ebene) labelled with the abbreviation „#“.

We show the components of all particles in the specified planes giving the acceptance angles of the fragments (labelled with a „ $\Delta$ “), which do not define the frame as well as the electronic energy sharing  $E_{\text{frac},e}$ . Sometimes we also differentiate the sum energy of the nuclear fragments  $E_{\text{mol}}$  (this corresponds to the internuclear distance  $\Delta R \propto 1/E_{\text{mol}}$ ).





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND MOTIVATION</b>	<b>19</b>
1.1	Einführung in die Bewegung mikroskopischer Teilchen	19
1.2	Die Motivation dieser Arbeit	27
1.3	Die Art der Messmethode	37
1.4	Der Stand der Forschung	41
1.4.1	Die Photodoppelionisation des Heliumatoms	41
1.4.2	Die Photodoppelionisation des Wasserstoffmoleküls	46
1.5	Die Aufgabenstellung	57
1.6	Der Inhalt dieser Arbeit	58
1.7	Atomare Einheiten	61
1.7.1	Definitionen:	61
1.7.2	Naturkonstanten:	62
1.7.3	Umrechnungsfaktoren:	63
<b>2</b>	<b>DAS (COLT)RIMS – EXPERIMENT</b>	<b>69</b>
2.1	Vorgedanken	69
2.2	Das Photon: Eigenschaften und Präparation	71
2.2.1	Eigenschaften von Photonen:	71
2.2.2	Erzeugung und Präparation von Photonen:	77
2.2.3	Strahlung aus speziellen Synchrotronelementen:	88
2.2.3.1	<i>Wiggler</i>	90
2.2.3.2	<i>Undulator</i>	91
2.2.3.3	<i>Monochromatoren, Spiegel und Strahlrohreigenschaften</i>	94
2.3	Das Wasserstoffmolekül: Eigenschaften	102
2.3.1	Das Elektron	103
2.3.2	Proton, Neutron und Deuteron	107
2.3.3	Das Wasserstoffmolekül	111
2.3.4	Molekülorbitale	113
2.4	Das Wasserstoffmolekül: Präparation	138
2.4.1	Die Anforderungen an das Target	138
2.4.2	Der Überschall-Gasjet	138
2.4.3	Thermodynamische Betrachtung des Gasjets	142
2.4.4	Das Vakuumkammersystem	145

<b>2.5 Das Spektrometer .....</b>	<b>151</b>
2.5.1 Das Elektronenspektrometer .....	153
2.5.2 Das Rückstoßionenspektrometer .....	161
2.5.3 Die technische Realisierung des Impulsspektrometers.....	167
<b>2.6 Die Detektoren .....</b>	<b>168</b>
2.6.1 Die MultiChannelPlates (MCP's).....	169
2.6.2 Die Delayline Anode .....	174
<b>2.7 Signalverarbeitung und Datenanalyse .....</b>	<b>186</b>
<b>3 MESSUNG UND DATENAUSWERTUNG .....</b>	<b>193</b>
<b>3.1 Die Datenverarbeitung .....</b>	<b>193</b>
3.1.1 Die Kalibration der Photonenenergie .....	194
3.1.2 Die Kalibration des Detektorortes .....	198
3.1.3 Die Kalibration des Magnetfeldes .....	203
3.1.4 Die Kalibration der Flugzeitrichtung .....	206
3.1.5 Das Totzeitproblem der Detektoren.....	212
3.1.6 Die Selektion der koinzidenten Ereignisse .....	222
<b>3.2 Koordinaten(-systeme), Freiheitsgrade und Wirkungsquerschnitte .....</b>	<b>229</b>
<b>4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>245</b>
<b>4.1 Der Anfangszustand des Wasserstoffmoleküls .....</b>	<b>246</b>
4.1.1 Molekülorbitaltheorie: .....	248
4.1.1.1 Die lineare Kombination von Atomorbitalen (LCAO).....	248
4.1.1.2 Die Kennzeichnung von Molekülorbitalen.....	253
4.1.2 Atomorbitaltheorie:.....	256
4.1.2.1 Die Heitler-London-Methode .....	256
4.1.2.2 Die Hund-Mullikan-Bloch Theorie .....	264
4.1.3 Die stationäre Schrödinger-Gleichung.....	266
4.1.4 Born-Oppenheimer Näherung und Variationsmethode .....	268
4.1.5 Das Hartree-Fock Verfahren .....	271
4.1.6 Die (Multi-)Konfigurations Methode (M)CI .....	277
4.1.7 Weitere alternative Beschreibungen des Grundzustandes .....	280
<b>4.2 Die Transformationsvorschrift.....</b>	<b>282</b>
4.2.1 Die Photoabsorption nach der zeitabhängigen Störungstheorie.....	282
4.2.2 Die Many-Body-Perturbation-Theorie (MBPT).....	290
4.2.3 Die Photodoppelionisation in Verbindung mit der Coulomb-Explosion.....	297
<b>4.3 Der Endzustand des Wasserstoffmoleküls.....</b>	<b>302</b>
4.3.1 Der unkorrelierte Endzustand.....	302
4.3.2 Der korrelierte Endzustand .....	304
4.3.3 Die Auswahlregeln des Übergangs.....	307
4.3.4 Ein semiklassisches Verfahren: Wannier-Theorie .....	316
<b>4.4 Das Resümée der theoretischen Grundlagen.....</b>	<b>326</b>

<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>333</b>
<b>5.1</b>	<b>Die Energien der Fragmente.....</b>	<b>336</b>
5.1.1	Die Energieverteilung der Rückstoßionen .....	336
5.1.2	Die Energieverteilung der Elektronen.....	340
5.1.3	Die Energieaufteilung zwischen Deuteronen und Elektronen.....	343
<b>5.2</b>	<b>Der Asymmetrie-Parameter .....</b>	<b>352</b>
<b>5.3</b>	<b>Die Impulse der Fragmente .....</b>	<b>360</b>
5.3.1	Die Impulsverteilung der Rückstoßionen.....	360
5.3.2	Die Impulsverteilung der Elektronen.....	363
5.3.3	Einschub: Die Auflösung der Messgrößen.....	368
5.3.4	Die Elektronenimpulse in Anwesenheit einer ausgezeichneten Achse .....	373
<b>5.4</b>	<b>Die Winkelverteilungen der Fragmente.....</b>	<b>384</b>
5.4.1	Die Azimutalwinkelverteilungen.....	385
5.4.2	Die Polarwinkelverteilungen .....	391
5.4.2.1	<i>Dreifach differentielle Wirkungsquerschnitte: TDCS.....</i>	<i>391</i>
5.4.2.2	<i>Vierfach differentielle Wirkungsquerschnitte: QDCS.....</i>	<i>406</i>
5.4.2.2a	<i>Gleiche Energieaufteilung: Fall „equal“ .....</i>	<i>407</i>
5.4.2.2b	<i>Ungleiche Energieaufteilung: Fall „slow“ und „fast“ .....</i>	<i>424</i>
5.4.2.3	<i>Der Einfluss des ausgerichteten Zweizentrenpotentials.....</i>	<i>440</i>
5.4.2.4	<i>Der Einfluss des internuklearen Abstandes .....</i>	<i>455</i>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>479</b>
<b>6.1</b>	<b>Das Resümée .....</b>	<b>479</b>
<b>6.2</b>	<b>Der Ausblick.....</b>	<b>486</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>497</b>
<b>7.1</b>	<b>Anhang A.....</b>	<b>497</b>
7.1.1	Zusammenhang zwischen der Flugzeit und dem Startimpuls: .....	497
7.1.1.1	<i>Der Elektronenzweig des Spektrometers .....</i>	<i>497</i>
7.1.1.2	<i>Der Rückstoßionenzweig des Spektrometers .....</i>	<i>501</i>
7.1.1.3	<i>Die gepulste Extraktion .....</i>	<i>502</i>
<b>7.2</b>	<b>Anhang B.....</b>	<b>505</b>
7.2.1	Die Auswahlregeln.....	505
<b>7.3</b>	<b>Anhang C.....</b>	<b>509</b>
7.3.1	Die Anpassungsfunktion im Sinne der semiklassischen Wannier-Theorie ....	509
<b>7.4</b>	<b>Anhang D.....</b>	<b>513</b>
7.4.1	Abkürzungen und Indizes.....	513
7.4.1.1	<i>Indizes.....</i>	<i>513</i>
7.4.1.2	<i>Abkürzungen .....</i>	<i>513</i>
7.4.1.3	<i>Fremdwörter .....</i>	<i>515</i>
<b>7.5</b>	<b>Anhang E.....</b>	<b>517</b>
7.5.1	Ausgesuchte Spektren .....	517

<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>525</b>
A:.....	525
B:.....	526
C:.....	527
D:.....	528
E:.....	529
F:.....	529
G:.....	530
H:.....	530
I:.....	531
J:.....	531
K:.....	532
L:.....	533
M:.....	534
N:.....	535
O:.....	535
P:.....	536
R:.....	536
S:.....	537
T:.....	539
U:.....	539
V:.....	539
W:.....	539
Z:.....	541
<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>545</b>
<b>Teil 1: Die offizielle Seite.....</b>	<b>545</b>
<b>Teil 2: Die weniger offizielle(n) Seite(n) .....</b>	<b>546</b>
<b>...UND SCHLIEßLICH... .....</b>	<b>551</b>
<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>555</b>



# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation



# 1 Einleitung und Motivation

## 1.1 Einführung in die Bewegung mikroskopischer Teilchen

In den komplexen Strukturen der Materie liegt das Geheimnis des Lebens verborgen. Aber weder das Leben noch die Materie ruhen. Die zeitliche Änderung der Anordnung ihrer Grundbausteine bestimmen und charakterisieren in hohem Maße ihre Qualität. Den Bewegungsstrukturen unserer Sinnenwelt und denen, die ihr mikroskopisch zu Grunde liegen, sich unserer Wahrnehmung aber entziehen kommen daher eine unvorstellbar große Bedeutung zu. Dies ist der Anlass sich mit der Bewegung an sich eingehend zu befassen und sie in den Mittelpunkt der Grundlagenforschung zu stellen:

Uns ist also klar, dass sich alles in unserer Welt bewegt und verändert. Es verändert sich aufgrund irgendwelcher Triebkräfte oder Wechselwirkungen zwischen Objekten mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften wie Größe, Masse, Ladung etc. Die Geschwindigkeit einer solchen Bewegung ist dabei sicher eine Frage des Bezugssystems; nur in Referenz zu einem sich relativ bewegenden oder ruhenden Objekt nimmt man eine Änderung der Geschwindigkeit wahr bzw. kann man sie messen. Aber so langsam vielleicht eine Evolution auch manchmal vonstatten gehen mag, es ist die Veränderung der Objekte im Rahmen der Zwangsbedingungen, welche diese Gegenstände oder Lebewesen sich selbst untereinander auferlegen, die das Leben auf dieser Welt bestimmen und ausmachen. Der zentrale Begriff, der sich bei diesen Überlegungen herausbildet, ist der Begriff der Dynamik, der als die Lehre der Bewegungsvorgänge von Körpern unter der Einwirkung von Kräften definiert ist. Ein System verändert seinen jetzigen, stabilen (Bewegungs-)Zustand nie von selbst, sondern nur durch den Einfluss einer äußeren Kraft oder allgemein durch eine Störung kann man ein System dazu veranlassen, einen neuen Zustand einzunehmen. In welchen Zustand sich dieses System oder Objekt aber hin entwickelt, hängt neben seinen eigenen Eigenschaften, von der Art und dem Einfluss der Störung aber auch von den Erhaltungssätzen innerhalb des abgeschlossenen Gesamtsystems von Objekt und Störung selbst ab. Der neue Zustand des Objekts bzw. der Endzustand dieser Reaktion, bedingt durch den Einfluß einer äußeren Kraft, kann sich dabei nur wenig aber auch sehr deutlich von seinem ungestörten Anfangszustand unterscheiden und als Konsequenz seinerseits seine Umwelt mehr oder weniger beeinflussen. Um abschätzen zu können, zu welchem Zustand sich ein gesamtes System aus Objekten hin entwickelt, das sich untereinander beeinflusst oder aber auch von außen gestört wird, ist es wichtig, die Dynamik der einzelnen Körper als Elemente des Systems zu kennen. Dazu müssen zunächst die Kräfte, die untereinander wirken, also die Wechselwirkungen zwischen allen Objekten inklusive der Störung selbst, wohl bekannt sein. Des Weiteren ist nun zu klären, ob und in welcher Weise ein Objekt, daß diese Kraft erfährt, seinerseits durch seine spezifischen Eigenschaften zeitlich veränderliche Kräfte ausübt, die vielleicht die Störung selbst

oder andere Objekte innerhalb des abgeschlossenen Gesamtsystems hinsichtlich ihres Gesamtzustandes beeinflussen. Der letzte Punkt wird sicherlich umso komplexer und komplizierter, je vielfältiger die auftretenden Kräfte sind und je mehr Teilchen man betrachtet und zu einem abgeschlossenen Gesamtsystem zusammenfasst. Bis jetzt sind in der Natur nur vier unterschiedliche Grundkräfte (die Gravitation, die schwache Wechselwirkung, die elektromagnetische und die starke Kraft) bekannt, die miteinander kombiniert werden können und dabei »noch« unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten unterliegen. Die moderne Wissenschaft arbeitet in der Tat daran, diese Kräfte weiter zusammenzufassen und eine einheitliche Theorie für die Beschreibung aller Kräfte zu finden<sup>2</sup>. Aber darauf müssen wir nicht warten, denn diese wenigen bis jetzt bekannten Kräfte wirken zudem auch noch auf unterschiedlichen Skalen bzw. sind von ganz unterschiedlicher Größenordnung bezüglich des ausgewählten Objekts auf das sie wirken, sodass meist nur wirklich eine einzige Kraft für die vermittelnde Wechselwirkung eine Rolle spielt. Der modernen Physik ist es also gelungen alle bekannten Kräfte genau zu erforschen, zu reduzieren und mittels verlässlicher Gesetzmäßigkeiten den Einfluß dieser Kräfte vorherzusagen. Die Beschreibung dieser Dynamik drückt sich dabei in den zentralen Begriffen der Energie und des Impulses bzw. deren Änderungen eines Objekts aus.

Bleibt jetzt also nur noch die Frage zu klären: Für wieviele, untereinander wechselwirkende Teilchen können wir bis heute die Dynamik eines Systems physikalisch beschreiben? Nun – die Antwort lautet verblüffender Weise: Lediglich für *zwei* Teilchen können wir eine geschlossene analytische Beschreibung der Dynamik eines Systems angeben! Nur selten haben wir es in der Natur aber mit abgeschlossenen Systemen aus lediglich zwei Teilchen zu tun: Unser Sonnensystem hat mehr als nur zwei Himmelskörper, selbst das reduzierte System Sonne-Erde ist um ein drittes „Teilchen“, den Mond, erweitert. In einer Fußgängerzone bewegen sich meist mehr als nur zwei Menschen und im Mikrokosmos der Atome und Moleküle stellt lediglich das ungestörte Wasserstoffatom ein Zwei-Körper-Problem dar. Natürlich lassen sich Vielteilchensysteme oftmals quantitativ erfassen, wenn man sie in viele unabhängige Ein- oder Zweiteilchenprobleme zerlegen kann, aber dies ist nicht immer der Fall. Aus diesem Ansatz heraus wird man nicht die volle Dynamik des Gesamtsystems verstehen können. Die bloße Kenntnis der Dynamik eines Zwei-Teilchen-Problems ist also sicherlich angesichts der großen Bedeutung der Bewegungsabläufe innerhalb von Viel-Teilchen-Systemen unakzeptabel. Für ein System aus drei oder mehr Teilchen besteht aber bis dato keine Aussicht eine Theorie zu finden, welche die dynamischen Verhältnisse innerhalb einer geschlossenen mathematischen Lösung quantifizieren kann (siehe auch [Res99]). Die Wissenschaft ist also auf physikalische Einschränkungen und Näherungen angewiesen, die aber natürlich so exakt wie möglich die Natur widerspiegeln sollen. Die Aufgabe der Physik ist es, eine solche auf Näherungen basierende Theorie so weit wie möglich und so weit wie nötig zu verfeinern<sup>3</sup>. Dies geschieht durch die Beschreibung mit immer besseren Ansätzen und dem Vergleich mit einem entsprechenden Experiment. Die Naturwissenschaft lebt von dieser

---

<sup>2</sup> Pierre Simon: „Ein Geist, der für einen gegebenen Augenblick alle Kräfte kennen würde, von denen die Natur belebt ist, so wie die gegenseitige Lage der Wesen, aus denen sie besteht, und der überdies umfassend genug wäre, um diese Gegebenheit zu analysieren, könnte mit derselben Formel die Bewegung der größten Weltkörper und des kleinsten Atoms ausdrücken. Nichts wäre für ihn ungewiß, Zukunft, Vergangenheit lägen offen vor seinen Augen“. (aus [Büh97])

<sup>3</sup> „Mache die Dinge so einfach wie möglich – aber nicht einfacher.“ © Albert Einstein

ständigen Überprüfung, unterliegt also ebenenfalls einer Evolution oder Dynamik und ist deswegen auch so erfolgreich. Es gilt also, nun ein geeignetes Testsystem für die Erforschung der Dynamik von Vielteilchensystemen zu finden. Dieses Vielteilchensystem sollte innerhalb einer Theorie beschrieben werden können, welche die statischen Eigenschaften des Systems hochpräzise wiedergeben kann und durch ein Experiment überprüft werden, das sich relativ leicht und kontrollierbar durchführen lässt. Als ein hervorragender Kompromiß weist sich hinsichtlich dieser Eigenschaften der Mikrokosmos der Atome und Moleküle aus. Hier findet man einen im Vergleich zum räumlichen Ausmaß der Testteilchen großen felderfüllten Raum vor; die einzig wirklich dominierende Kraft stellt die elektromagnetische Wechselwirkung dar, und ein in sich ruhendes System lässt sich durch Testteilchen mit den verschiedensten Eigenschaften (Energie, Geschwindigkeit, Ladungszustand, Masse, Drehimpuls, Parität etc.) und mit einer großen Bandbreite innerhalb dieser Charakteristika stören. Jedoch gilt innerhalb dieses Mikrokosmos' eine etwas andere Gesetzmäßigkeit als die uns aus dem Alltag vertraute klassische Mechanik. Die klassische Mechanik erlaubt es, die Bewegung makroskopischer Körper wie Kreisel, Pendel oder Projektile aus der Kenntnis der auf sie einwirkenden Kräfte vorherzusagen. Bei den sogenannten Mikroobjekten und ihren Eigenschaften, wie etwa den Elektronen oder Protonen in einem atomaren oder molekularen Verband, versagt diese Theorie jedoch. Hier muß man die Quantenmechanik zu Rate ziehen<sup>4</sup>. Im Umkehrschluß und aus der Konsequenz heraus müsste man jetzt makroskopische Körper als gekoppelte Systeme von ca.  $10^{23}$  Mikroobjekten behandeln (die Masse und Energie des Gesamtsystems steigt dabei mit der Anzahl der Teilchen). Doch liegen die Unterschiede in den Vorhersagen der Quantenmechanik von denen der klassischen Mechanik in der Regel weit unterhalb jeglicher Messgenauigkeit. In diesem Sinne kann man die klassische Mechanik als makroskopischen Grenzfall der Quantenmechanik bezeichnen. Die klassische Mechanik ist aufgrund der viel überprüften Quantenmechanik also nicht dazu bestimmt in sich zusammenzubrechen; im Gegenteil – auch im Mikrokosmos hat die klassische Mechanik mit ihrem Teilchenbild eine berechtigte Daseinsform, denn die Quantenmechanik vermag bei weitem nicht alle Phänomene zu erklären<sup>5</sup>. Obwohl die Quantentheorie einer permanenten Prüfung unterzogen wird und allgemein anerkannt ist, zeigt sie sogar einige fundamentale Schwächen:

- Die Quantenmechanik ist keine echte Quantentheorie in dem Sinne, dass man die Existenz von Teilchen postulieren muss. Sie beschreibt zwar, wie sich die statistische Gesamtheit von Teilchen verhält, aber warum es Teilchen gibt, sagt sie nicht.
- Insbesondere kann sie keine Erzeugung oder Vernichtung, wie etwa den Zerfall von Teilchen erklären, wenngleich sie einen Formalismus zur Erzeugung und Vernichtung von Quanten beinhaltet.
- Die Wechselwirkung mikroskopischer Objekte mit Licht als ein fundamentaler Prozess der Natur lässt sich nur halbklassisch beschreiben. Warum es spontane Emissionen gibt ist bis heute ungeklärt.

---

<sup>4</sup> „Wer von der Quantenmechanik nicht schockiert ist, hat sie nicht verstanden.“ Niels Bohr

<sup>5</sup> „Aber die beiden Wege divergieren nicht, sondern sie gehen einander parallel, und sie treffen sich in der fernen Unendlichkeit an dem nämlichen Ziel.“ Max Planck

- Dem Hamilton-Operator als Grundbaustein der Schrödinger-Gleichung und damit die für das jeweilige System charakteristische Größe liegt kein einheitliches Konzept zu Grunde; die Quantenmechanik sieht ihn als gegeben an.
- Eine befriedigende Synthese von Quantenmechanik und Einsteins Relativitätstheorie steht bis heute trotz (Super-) Stringtheorie noch aus.

Des Weiteren gehen die Auffassungen über die sogenannte Interpretation der Quantenmechanik bis heute auseinander, obwohl die Anfänge dieser Theorie schon bis in die 20er Jahre des letzten Jahrhunderts zurückreichen. Eine anschauliche Deutung dieser Theorie ist aufgrund ihrer komplexen mathematischen Struktur oft sehr schwer, und so werden auch heute noch einige wichtige grundlegende Eigenschaften der Quantenmechanik falsch verstanden. Zum Beispiel ist die Quantenmechanik eine statistische Theorie; sie macht nur sehr wenig Aussagen über Einzelsysteme. In diesem Zusammenhang besagt auch die Heisenbergsche Unschärferelation nicht, man könne Ort und Impuls *eines* Teilchens nicht gleichzeitig messen. Streng genommen gibt es auch keine Energie-Zeit-Unschärfe, da die Zeit  $t$  in der Quantenmechanik keine Observable, sondern ein Parameter ist und damit immer gilt:  $[H,t] = 0$ . *Ein* Teilchen ist niemals eine Materiewelle. Der sogenannte und noch besprochene Welle-Teilchen-Dualismus bezieht sich immer auf die statistische Gesamtheit der Prozesse eines Mikroobjektes.  $|\psi(t)| = 1$  für alle Zeiten  $t$  repräsentiert nicht die Erhaltung der Teilchenzahl, sondern die triviale Tatsache, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit für alle Zeiten = 1 ist.

Diese konkreten Beispiele mögen an dieser Stelle zwar als „Haarspaltereien“ aufgefasst werden und für das Verständnis des untersuchten Experimentes vielleicht nicht von weitreichender Bedeutung sein, aber sie sollen klar machen, dass, obwohl man sich scheinbar selbstsicher in der physikalischen Interpretation einer höchstwahrscheinlich angemessenen Theorie bewegt und verschiedene Details und Aspekte an den experimentell gefundenen Resultaten testet, sehr große Unsicherheiten in den Grundpfeilern der Theorie selbst und weite Verständnislücken vorliegen. Gehen wir darauf ein wenig genauer ein: Der Quantentheorie liegt die Wellenmechanik zugrunde; in allen Systemen, ob atomaren oder subatomaren, finden also zyklische Prozesse statt, die relativ zueinander nicht streng periodisch sein müssen. Mikropartikel dürfen daher als sehr komplexe Oszillatoren betrachtet werden, obwohl man gar nicht weiß, was dort schwingt oder rotiert und welche konkrete Struktur wirklich zu Grunde liegt !? Nun – nehmen wir das als gegeben hin. Mikroobjekte stellen also Oszillatoren dar, die, wenn sie miteinander wechselwirken, Energie austauschen (keinen Impuls!). »Man darf aber die dynamischen Schwingungen des Systems nicht mit der Dynamik der Teilchen im klassischen Sinn verwechseln (= Bewegung im Raum)«. Die konkrete dynamische Struktur eines Teilchens wird durch die Quantenmechanik lediglich abgebildet in ganz bestimmte nach außen in Erscheinung tretende Eigenschaften, wenn man seine Bewegung im Raum beschreibt. Hier verhält sich zum Beispiel ein Photon wie ein „richtiges“ (klassisches) Teilchen. Unter diesem Blickwinkel betrachtet, scheint die Problematik des Welle-Teilchen-Dualismus dann eine inadäquate Frage zu sein. Man müsste diese Charakterisierung eines Systems stark voneinander trennen: Entweder es gibt Teilchen (oder Systeme von Teilchen) im klassisch mechanischen Sinne, welche durch Eigenschaften wie Masse und Ladung und kinematische Anfangswerte beschreibbar sind, oder aber man hat es mit Wellen zu tun; und Wellen sind kontinuierlich im Raum sich ausbreitende Phänomene (mit einem

materiellen oder immateriellen Substrat). Wie kann man dann aber die Dynamik der mikroskopischen Prozesse verstehen? Beschreibt die Quantenmechanik diese überhaupt, und kann man die klassische und die quantentheoretische Beschreibungsweise einander gegenüberstellen? Es zeigt sich, dass beide Modelle, das der reinen Punkte und das der mathematisch exakten Kontinua, nicht gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Beide Modelle sind Grenzmodelle für ganz bestimmte Bedingungen. Die Theorie der Massepunkte kommt immer dann zum Tragen wenn ganz bestimmte klassische Erscheinungen vorliegen wie zum Beispiel Trajektorien oder Bewegungen im Raum ganz allgemein. Die Welle als Ausbreitung von Schwingungen in einem Kontinuum beschreibt die Wechselwirkung unendlich vieler kleiner ortsfester Oszillatoren untereinander in einem mathematischen Pseudokontinuum. Die wahre Welt aber besteht weder aus reinen Teilchen noch aus reinen Kontinua. Der Formalismus der Quantenmechanik ist aber durch diese Idealisierungen geprägt. Wenngleich man weiß, dass sich Elektronen im Atom irgendwie bewegen, und das ursprüngliche semiklassische Rutherford'sche Atommodell diese Bewegung den Bahnen der Planeten um die Sonne nachzuempfinden versuchte, so scheint die Bewegung in der Quantenmechanik nur als ein unwichtiger Nebeneffekt betrachtet zu werden. Nicht über die Bewegung an sich macht man sich übermäßig Gedanken, sondern viel mehr darüber, warum sich diese Bewegung nicht mit den klassischen Mitteln beschreiben lässt. Da letzteres ganz offensichtlich der Fall ist, kann man zu dem Schluss kommen, dass es im Bereich der Atome usw. gar keine mechanische Bewegung im klassischen Sinn gibt. Aus der Bewegung wurde im Rahmen der Quantenmechanik eine diffuse Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die sich mit allem befasste, nur nicht mit dem was ursprünglich mit Bewegung zu tun hatte, die an makroskopischen Maßstäben gemessen, natürlich unglaublich schnell sein muss. Die Elektronenbewegung im Atom oder Molekül ist zu einer Welle und einer Wahrscheinlichkeitsfunktion abstrahiert, wodurch der Bewegungsbegriff selbst in diesem Moment an einer greifbaren, sinnvollen Bedeutung verliert<sup>6</sup>. Das Ganze wird noch viel verworrener, wenn man nach dem Korrespondenzprinzip fordert, dass die klassische Mechanik als der Grenzfall dieser Theorie in der Quantenmechanik selbst mit enthalten sein muss. Dieser Grenzübergang aber ist formal an die Plancksche Konstante  $h$  geknüpft und nicht an die Dynamik der Objekte selbst, aus der man eigentlich die Plancksche Konstante ableiten müsste, wären die Zusammenhänge wirklich bekannt. Andersherum finden auch alle bekannten Sätze der Newtonschen Mechanik in den Gesetzen der Quantenmechanik ein Gegenstück. So gilt zum Beispiel der Energiesatz auch hier – nur nicht mehr in seiner ursprünglichen Strenge.

All diese Beziehungen gelten als empirisch nahegelegte Ad-hoc-Annahmen, die zu Postulaten wurden und nicht aus der Dynamik der Objekte selbst resultieren. In diesem Sinne ist das Wellenbild der Quantenmechanik eher ein transformiertes Modell, welches die Dynamik der Objekte in ein statisches Bild überträgt. Diese Abbildung von Dynamik auf statische Bilder ist aber eigentlich kennzeichnend für die Physik und sollte uns nicht verwundern. Man denke nur an die Fourier-Koeffizienten, die als statische Parameter das Abbild einer periodischen Schwingung darstellen. Auch die klassische Wärmelehre mit ihren Hauptsätzen ist ein stati-

---

<sup>6</sup> Heisenberg sagte dazu: „Die Bahn [eines Teilchens] entsteht erst dadurch, dass wir sie beobachten... um sie zu messen, müsste nämlich das Atom mit Licht beleuchtet werden, dessen Wellenlänge jedenfalls erheblich kürzer als der Atomdurchmesser ist. Von solchem Licht aber genügt ein einziges Lichtquant, um das Elektron völlig aus seiner Bahn zu werfen (weshalb von einer Bahn immer nur ein einziger Raumpunkt definiert werden kann), das Wort Bahn hat also keinen vernünftigen Sinn.“ (aus [Büh97])

sches Abbild der Dynamik, der die Atome und Moleküle im Inneren des Körpers unterliegen. Oder noch allgemeiner repräsentiert der Ergebnisstand eines Fußballspiels eine ähnliche Tatsache. Niemand käme auf die Idee, die Verhältnisse von abstrahierten Koeffizienten und Größen wie z.B. der Temperatur, oder eben das bloße Fußballergebnis als reales Abbild der tatsächlich ablaufenden Bewegungen (Doppelpass, Eckball und Strafstoß...) bzw. der Dynamik anzusehen.

Diese Grundgedanken führen ganz deutlich vor Augen, dass es die von der Materie unabhängigen Wellenfelder der Quantenmechanik nicht gibt und dass die bekannten atomaren und subatomaren Objekte und deren Wechselwirkungen komplexen dynamischen Strukturen unterliegen. Das soll aber nicht bedeuten, dass die Theorie der Quantenmechanik, so wie sie bis heute gültig ist, von Grund auf falsch ist und die Physik in eine Sackgasse führt. Dieser Eindruck soll durch die oben angeführte Diskussion keinesfalls erweckt werden. Jedem Physiker oder ganz allgemein jedem Naturwissenschaftler wird im Laufe seines Studiums sehr schnell klar, dass eine jegliche Theorie, so exakt sie auch sein mag, nur ein Abbild bzw. eine Projektion der Realität auf ein mehr oder minder starres Gerüst aus Formalismen darstellt <sup>7</sup>.  
<sup>8</sup>. Es wäre vermessen zu behaupten, nur weil man gewisse Eigenschaften und Größen auf die „hundertste“ (x-te) Nachkommastelle berechnen kann, eine Theorie sei so vollständig und damit allumfassend, dass sie jede zukünftige Erscheinung vorhersagen kann. Dies mag im Auge des Betrachters (zumindest dem des Autors) sogar gänzlich unmöglich sein. Die Welt als Ganzes und das Leben an sich ist nicht deterministisch. Jede bislang bekannte Theorie zur Beschreibung der Natur unterliegt gewissen Grenzen und es scheint auch heute noch unmöglich zu sein die Vielzahl aller theoretischen Ansätze, die alle verschiedene Teilbereiche der Physik gut bis hochpräzise abdecken, zu vereinen. Selbst wenn dies aber einmal möglich sein sollte, wird auch diese vereinheitlichte Physik nur einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich haben. Dies liegt in der Natur der Sache und stellt zumindest für mich eine äußerst beruhigende Tatsache und Motivation dar (ich hoffe der Leser kann sich dem anschließen).

Unter diesem Gesichtspunkt fällt es überhaupt schwer, eine Theorie zu testen und zu beurteilen. Wann ist eine theoretische Formulierung der Natur gut oder schlecht, wahr oder falsch, brauchbar oder verwerflich? Es ist nicht leicht die richtigen Kriterien für eine derartige Beurteilung festzulegen: Je mehr physikalische Erscheinungen in exakter Form wiedergeben werden können, desto leistungsstärker ist sicherlich eine Theorie. Doch die Ansprüche liegen noch weit höher: Eine gute Theorie zeichnet sich auch ganz besonders durch ihre Einfachheit aus, sprich durch wenige prägnante Grundformeln aus denen sich beliebig viele hochkomplizierte Details ableiten lassen. Eine brauchbare theoretische Formulierung soll dem Betrachter aber auch ein simples Abbild der natürlichen Erscheinung an die Hand geben, das sich durch einfache Analogschlüsse leicht in andere Teilbereiche der Physik übertragen lässt. Das sind nur einige wenige, aber außerordentlich hohe Ansprüche, und es liegt auf der Hand, dass eine jegliche, heute überprüfte und verwendete Theorie, sei es die Newtonsche Mecha-

---

<sup>7</sup> Einige Physiker haben diese Erkenntnis vielleicht auch ein wenig zu sehr in sich verinnerlicht und sehen sich zu einem fragwürdigen Umkehrschluß gezwungen: „Ich verlange nicht, daß eine Theorie mit der Wirklichkeit übereinstimmt, denn ich weiß nicht, was das ist.“ ☺ + ☺ Stephen Hawking

<sup>8</sup> „Physikalische Theorien sind keine Theorien über die Wirklichkeit, sondern handeln davon, was man über die Wirklichkeit wissen kann.“ Anton Zeilinger



nik, der Maxwell-Lorentz Formalismus oder das Standardmodell der Kernphysik etc. einen Kompromiss aus diesen Kriterien darstellen muss. Diese Tatsache rechtfertigt die vielen verschiedenen Ansätze und Näherungen, die es sehr oft für ein und dasselbe Problem in einem gewissen Teilbereich der Physik gibt (wir werden dies im Falle der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen noch deutlich kennenlernen). In diesem Sinne ist die heutige Quantenmechanik mit all ihren genannten Schwächen eine hervorragende und leistungsstarke Theorie zu der es, dank vieler Vorarbeiten und ständiger Tests meiner Kollegen über die letzten hundert Jahre hinweg, gar keine Alternative (mehr oder noch nicht) gibt.

Dennoch fällt es vor diesem Hintergrund schwer, die „normale“ Quantenmechanik hinsichtlich ihrer Vorhersagen bezüglich der Dynamik der Molekülfragmentation, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden soll, ernsthaft überprüfen zu wollen. Wenngleich sie als einzige Theorie überhaupt die Chance dafür liefert, den Hebel für eine derartige Untersuchung anzusetzen. Vielmehr werden die theoretischen Ansätze aber einen „black-box“ Charakter<sup>9</sup> beibehalten. Allein das Ein- und Ausschalten verschiedener Wechselwirkungsbeiträge und der Vergleich des jeweiligen Endzustandes mit den experimentell erhaltenen Resultaten wird es zulassen, etwas über die Beiträge und Einflüsse der anwesenden Kräfte bzw. über die Dynamik des Systems zu lernen. Der Anspruch durch diese Arbeit, die oft komplizierten Rechnungen einem wahren, inneren Bewegungsablauf direkt zuzuordnen zu können, muss aber von vornherein nach all dem eben Gesagten sicherlich scheitern. Ein reales Ziel aber kann es sein, die richtigen abstrakten Parameter für die Präparation eines geeigneten Anfangszustandes zu finden (man denke hier z.B. an eine Hylleraas-Wellenfunktion), wohl wissend, dass diese unter Umständen nur einen Satz unter vielen verschiedenen Lösungen darstellen. Diese große Menge von geeigneten theoretischen Ansätzen und ihren Bündeln von Parametersätzen lässt sich um so besser einschränken, je hochdifferentieller die Messung ist. Muss man über einen oder mehrere Freiheitsgrade des Systems integrieren, büßt man nicht nur Informationen über den korrekten Anfangszustand ein, sondern berücksichtigt unter Umständen auch theoretische Ansätze, die „rein zufällig“ die gemessene Verteilung repräsentieren können. Je mehr Kontrolle man also über die gemessenen Größen oder Freiheitsgrade aller Partikel hat, und je besser die Auflösung der jeweiligen Spektroskopiemethode ist, desto genauer wird die Selektion der angemessenen Theorie bzw. des richtigen Ansatzes ausfallen können. Des Weiteren ist es nicht nur wichtig, einen ganz speziellen Einzelfall quantitativ verifizieren zu können, sondern ein brauchbarer theoretischer Ansatz muss bei einer kontrollierten Variation des hochdifferentiell vermessenen Endzustandes auch in der Lage sein, diese experimentell gewonnene Verteilung zu reproduzieren. Eine gute Messung und damit ein kritischer Test weist sich demnach nicht nur durch eine gute experimentelle Auflösung allein aus, sondern auch durch seine kinematische Vollständigkeit. Vollständig heißt, daß keine Einschränkungen hinsichtlich des Ladungszustandes, Raumwinkels oder einer speziellen Kinematik mehr hingenommen werden müssen, wie es zum Beispiel bei der klassischen (Elektronen-) Spektroskopie häufig der Fall ist, die sich mit Schnitten aus dem Impulsraum begnügen muss.

---

<sup>9</sup> Der Begriff „black-box“ ist dem Englischen entnommen und steht für „schwarze Kiste“ als Ausdruck für ein funktionierendes „Gerät“ welches seine Aufgabe erfüllt, dessen Innenleben wir aber letztendlich nicht kennen oder verstehen können.

Diese Grundgedanken sind in die Planung und die Ausführung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente eingegangen. Dabei stellen die Wünsche nach Vollständigkeit, guter Auflösung und einem hochdifferentiellen Koordinatensatz einen großen Anspruch an die Realisierbarkeit dieses Unternehmens. Alle hier aufgeführten Kenngrößen des Versuchsaufbaus sind miteinander eng verwoben und schränken oft, je nach Spektroskopiemethode, einander gegenseitig ein. Ein gutes und erfolgreiches Experiment weist sich, wie die Theorie auch, durch einen annehmbaren Kompromiss zwischen den geforderten Leistungen aus. Dabei wurde in diesem Fall mehr Wert auf die kinematische Vollständigkeit des Experiments gelegt als auf dessen Auflösung, um eher einen Gesamtüberblick über die in der Natur ablaufenden Prozesse zu gewinnen. Ein solcher Überblick ermöglicht es unter Umständen auch ohne eine exakte Überprüfung durch eine Theorie, eine Beurteilung oder ein „Gefühl für die Physik“ aufzubauen<sup>10, 11</sup>. Des Weiteren bestand über den inneren Freiheitsgrad des Elektronenspins keine Kontrolle, was bei der Symmetrie der Zustände und der Beurteilung der physikalischen Abläufe aber auch keinerlei Restriktionen darstellte. Dies sind aber im Großen und Ganzen schon alle Einschränkungen denen das Experiment letztendlich unterlegen war. Eine derartig anspruchsvolle Realisierung kann international seinesgleichen suchen und ist zur Zeit in seiner speziellen Ausführung einzig und unerreicht. Der anspruchsvolle Grad der Messung wird auch in der Auswahl der möglichen Theorien deutlich. Auch hier stellen Vollständigkeit, Auflösung und die Generierung eines hochdifferentiellen Datensatzes, um einen Einblick in die Dynamik atomarer Systeme zu bekommen, besondere hohe Ansprüche dar. Des Weiteren muß die Theorie neben den hochpräzisen, bekannten statischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Bindungsenergien und Aufspaltungen durch Drehimpulskopplungen etc., auch überhaupt erst einmal Größen hervorbringen, die für die Abschätzung von dynamischen Prozessen oder zeitlichen Entwicklungen wie man sie im klassischen Sinn vor Augen hat, nötig sind. Über Stützpunkte oder Hilfsgrößen, wie zum Beispiel gewissen Impulsdifferenzen der Elektronen und Kerne oder bestimmten Relativwinkeln zwischen den Mikroobjekten im Anfangs- und Endzustand der Reaktion, kann ein Brückenschlag zwischen der Quantentheorie und der klassischen Denkweise erfolgen. Die Anwesenheit von zwei oder mehr Teilchen führt dabei oft unter Berücksichtigung aller erdenklichen Wechselwirkungen zwischen den (gebundenen) Partikeln zu Verteilungen, die sich mehr oder minder deutlich von denen im unabhängigen Einteilchenbild entwickelten (stationären) Zuständen unterscheiden (vergleiche Kapitel 4.1.5 „Hartree-Fock Verfahren“). Treten solche Abweichungen auf, spricht man von sogenannten Korrelationen zwischen den Teilchen: Das Ganze (= das ganze wechselwirkende, zeitabhängige Ensemble) ist mehr als die einfache Summe seiner Teilchen ! Immer dann, wenn man gezielt diese Korrelationen untersuchen oder gar manipulieren kann, zeigt eine Theorie ein hohes Potential für die Untersuchung dynamischer Vorgänge. Ein solches Modell zu entwickeln ist nicht einfach, und es besteht keine Garantie, dass eine solche Theorie bei einer leicht anderen Fragestellung nicht doch versagt. Die Anzahl der theoretischen Ansätze, die solche hochdifferentiellen Datensätze hervorbringen kann, ist sehr begrenzt, denn die Berücksichtigung und Kopplung der (verschieden) vielen Freiheitsgrade, die sich (teilweise) zeitlich entwickeln ist oft sehr

---

<sup>10</sup> „Was wirklich zählt, ist Intuition.“ © Albert Einstein

<sup>11</sup> „Man muss ein Experiment nicht von Anfang an voll verstehen und perfekt planen, sondern es reicht, ein Gefühl zu haben, wo es lang gehen könnte.“ Anton Zeilinger

kompliziert, mit vielen Näherungen verbunden und nicht zuletzt äußerst rechenintensiv. Man bedenke, dass wie gesagt allein schon ein Dreiteilchenproblem nicht mehr analytisch lösbar ist. Mit Hilfe schneller Rechner und ausgefeilter Computerprogramme ist es aber bereits heute möglich:

- Moleküle (und damit Bindungen) durch Lösung der Schrödinger-Gleichung (ab initio <sup>12</sup>) zu berechnen.
- die Elektronendichteverteilung in einem Molekül als Funktion der Kernkoordinaten mit empirischen Funktionalen („Dichte-Funktional-Theorie“, DFT) zu berechnen.
- Orbitalwechselwirkungen mit empirischen Parametern (semiempirische Methoden) zu berechnen.
- Moleküle durch empirische Beschreibung der Bindungen (Kraftfelder) zu berechnen

Der Einsatz von leistungsstärkeren Computern wird in naher Zukunft zu immer genaueren Ergebnissen führen und die experimentellen Befunde immer besser verifizieren oder gar vorhersagen; ob wir dadurch ein besseres Verständnis für die in der Natur ablaufenden Prozesse entwickeln bleibt jedoch abzuwarten.

## 1.2 Die Motivation dieser Arbeit

Aus den obigen einleitenden Worten geht deutlich hervor, dass wir die Dynamik eines  $n$ -Teilchensystems ( $n \geq 3$ ) mit den uns heute zur Verfügung stehenden Mitteln nur näherungsweise erfassen können. Es muss also unter anderem das Ziel der Untersuchung sein, eine geeignete, leistungsfähige Theorie zu finden, die das Abbild der dynamischen Verhältnisse, zumindest die der Endzustände einer Reaktion (und eigentlich nur die werden uns experimentell zugänglich sein), so exakt wie möglich widerspiegeln kann. Dies geschieht durch den Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Daten, sowie der Resultate untereinander. Die Reaktion selbst stellt dabei einen schnellen atomaren Stoßprozess dar, über den man soviel wie möglich an Information über die Dynamik des Stoßprozesses als auch über den Zustand des Systems selbst zum Zeitpunkt der Störung erlangen möchte. Der Endzustand der Reaktion soll also so exakt wie möglich beschrieben werden, und man hofft, da man die Störung selbst sehr gut kennt, bezüglich der Dynamik etwas über den eingesetzten Anfangszustand zu lernen. Hat man im Rahmen eines physikalischen Ansatzes alle denkbaren Wechselwirkungen der Teilchen sowohl in den Anfangs- als auch in den Endzustand integriert und findet dennoch signifikante Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen, so spricht man auch hier gern, wie oben bereits angesprochen, von dem Begriff der „Korrelation“, der jetzt all die verborgenen Wechselwirkungen kennzeichnen soll oder diejenigen, welche über die bloße Aufsummierung von Wechselwirkungen hinausgehen. Dieser Begriff ist damit nicht einheitlich definiert und wird oft mißbraucht und mit dem

---

<sup>12</sup> Werden innerhalb einer mathematischen Methode alle auftretenden Integrale exakt berechnet, gehen also zum Beispiel keine an das Experiment angepassten Parameter in die Rechnung mit ein, so spricht man von einem ab initio Verfahren.

Wort „Wechselwirkung“ an sich auch gern gleichgesetzt oder verwechselt. Die zuvor angesprochene, rudimentäre Definition bezieht sich auf den Vergleich von theoretisch und experimentell ermittelten Energieeigenwerten des Grundzustandes eines Atoms oder Moleküls im Sinne eines unabhängigen Einteilchenbildes (siehe Kapitel 4.1.5: „Hartree-Fock Verfahren“). In den möglichen Abweichungen verbergen sich dann all die Wechselwirkungsprozesse, die durch eine Approximation im Sinne von Hartree-Fock nicht erfasst sind oder respektiert werden können. Für manche Problemstellungen ist aber ein Ansatz von der Idee eines unabhängigen Einteilchenbildes von vornherein ein offensichtlich unangemessenes Modell, sodass es nicht verwunderlich ist, dass Diskrepanzen zwischen den theoretischen und experimentellen Resultaten auftreten. Deswegen versucht man den Begriff der Korrelation auch auf andere Verfahren auszuweiten, um den tatsächlichen Abläufen im Mikrokosmos auf die Spur zu kommen. Von den internen Wechselbeziehungen eines Atoms oder Moleküls als *dem* Grund für die Abweichungen von Theorie und Experiment verspricht man sich dabei deswegen so viel, weil, wie wir ja bereits wissen, die Theorie der Quantenmechanik den Begriff der damit verbundenen inneren Bewegung weitgehend ausklammert. Deswegen verbinden viele Physiker mit dem Begriff Korrelation gleichzeitig auch die Beschreibung verschränkter inneratomarer oder -molekularer Bewegungszustände, in denen neue Quantenzahlen als Charakterisierung der Dynamik von Paarbewegungszuständen eine Rolle spielen könnten (eine Quantisierung des Runge-Lenz-Vektors könnte zum Beispiel ein Ansatz für eine derartige Beschreibung sein). Im Folgenden wollen wir also versuchen, recht vorsichtig mit diesem „schwammigen“ Begriff, über den sich viele Physiker streiten (vor allem Theoretiker contra Experimentalisten), umzugehen. Aber im Prinzip ist es genau der Wunsch und ein Anspruch dieser Arbeit, die „unerklärlichen“ Unterschiede zwischen einer bis dato bestmöglichen Theorie und einem entsprechenden Experiment herauszuarbeiten.

Man kann und muss also demnach bei der Untersuchung von atomaren oder molekularen Reaktionen zwischen den Wechselwirkungen und Korrelationseffekten im ungestörten Anfangszustand eines atomaren oder molekularen Systems (1) und den Wechselwirkungen des ionisierten Endzustandes (2) unterscheiden:

(1) Im ersten Fall repräsentieren diese verschränkten Zustände die Dynamik der ungestörten Materie: Gibt es neben den bekannten quantenmechanischen Aspekten wie Austauschenergie und Spintheorem (Pauli-Prinzip) usw. und den damit verbundenen Symmetrieeffekten weitere (echte dynamische) Einflüsse, die direkt die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einem Atom oder Molekül beeinflussen und die klassisch gesehen das Bewegungsmuster von Elektronen(-paaren) in einem gebundenen System diktieren? Wenn schon die Geschwindigkeits- bzw. Impulsverteilungen einzelner Elektronen zwar nur gewissen (Compton-)Profilen entsprechen, zeigen dann nicht vielleicht die Geschwindigkeits- bzw. Impulsdifferenzen zweier wechselwirkender, ja korrelierter Elektronen eine signifikante, scharfe Struktur? All diese Fragen betreffen ein in sich stabiles System, von dem man annimmt, dass sich die energie- und (dreh-)impulsbehafteten etc. Elemente des atomaren oder molekularen Verbands gekoppelt in einem oder mehreren Orbital/-en bewegen; und das obwohl das System stationär ist und damit in erster Näherung als ein kollektives Ganzes beschrieben werden kann. Diese Denkweise ist jedoch nicht ungerechtfertigt, wenn man bedenkt, dass sich ein ungestörtes atomares System ja generell nicht in *einem* stationären Zu-

stand befindet, sondern, dass sich der stabile Zustand aus einer Linearkombination aus allen möglichen Zuständen (Energien, Drehimpulsen etc.) zusammensetzt, und damit ein Elektron im Atom oder Molekül durchaus eine klassische, kontinuierliche Verteilung über alle Zustände einnehmen kann, die lediglich durch gewisse Randbedingungen (wie etwa die Nullpunktsenergie etc.) beschränkt ist. Der Begriff der klassisch gekoppelten Elektronenbahnen ist damit weniger abstruß als man gemeinhin annimmt, ist er doch praktisch das Resultat einer jeden quantenmechanischen Entwicklung nach vielen verschiedenen Eigenzuständen. Leider aber kann man diesen ungestörten Zustand nicht direkt beobachten, sondern man braucht eine entsprechende Sonde, die den jeweiligen Zustand abtastet und eine Veränderung herbeiführt, über die man entsprechende Kontrolle hat, und die man in der Lage ist zu detektieren.

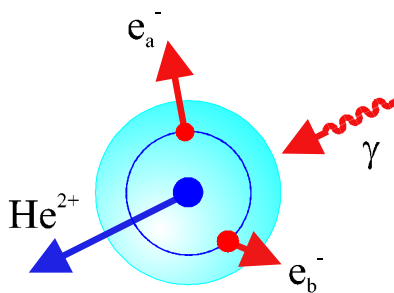
(2) Der zweite Fall bzw. die Dynamik des Endzustandes befasst sich eher mit der Fragestellung, wie genau man ein Vielkörperproblem wechselwirkender Teilchen durch Näherungen beschreiben kann. Auch hier ist mit Abweichungen zwischen theoretisch erhaltenen und experimentell gewonnen Resultaten zu rechnen. Da es sich aber im Endzustand um ungebundene Teilchen handelt, ist der Aspekt der Teilchenkorrelation von geringerer Bedeutung. Die dominierende Wechselwirkung innerhalb eines fragmentierenden Systems wird immer die langreichweitige Coulomb-Kraft in Verbindung mit den Spin-Wechselwirkungen und anderen Symmetrieeigenschaften sein, die den asymptotischen Endzustand der Vielteilchenbewegung nach etlichen atomaren Zeiteinheiten festlegt. Dies trifft zu, solange man Anfangs- und Endzustand und ihre damit verbundenen Wechselwirkungen und Korrelationen als entkoppelt voneinander betrachtet. Es ist von vorneherein nicht klar, ob nicht aber zwischen verschränkten Anfangs- und Endzuständen eine Beziehung bestehen kann, sich also die Korrelation des Anfangszustandes im Bewegungsablauf der ungebunden Teilchen im Endzustand bemerkbar machen kann. Es kann also durchaus das Ziel sein, nach Auswirkungen von möglichen Korrelationen im Anfangszustand auf den beobachteten Endzustand zu suchen. In Messungen von V. Mergel et al. scheint es erstmals einen deutlichen Hinweis für ein derartiges Szenario zu geben (siehe [Mer01 und Sch02a]): Durch einen Proton-Helium-Stoß wurden erstmals Drehimpulsbeimischungen des *Heliumgrundzustandes* ionisiert, die von Null verschieden sind und daher bis jetzt nur als mathematische Zusatzterme (nichtdiagonale Elemente bzw. sogenannte „off-shell“ Zustände) in die asymptotischen Wellenfunktionen des gebundenen  $1s^2$ -Zustandes eingingen. Ihnen wurde bis jetzt keine reale physikalische Bedeutung zugerechnet (ähnlich wie vor einhundert Jahren dem Plankschen Wirkungsquantum). Das Projektil ist dabei in der Lage, unter Erhaltung der Energie, des Impulses und des Drehimpulses, ein äußerst schnelles Elektron (bis zu 6 a.u.), welches nur gebunden ist, weil es sich in einem verschränkten Paarzustand mit dem zweiten gebunden Elektron befindet, welches Energie, Impuls und Drehimpuls des ungestörten Grundzustandes zu jeder Zeit zu kompensieren vermag, zu ionisieren. Der hochkorrelierte Elektronenpaarzustand zerfällt instantan, und das zweite (äußerst schnelle) Elektron besetzt zu diesem Zeitpunkt sicher keinen Eigenzustand des bindenden Potentials des Heliumatoms, sondern hat einen großen Überlapp mit den möglichen Kontinuumszuständen und wird mit großer kinetischer Energie und unter einem festen Winkel zum ersten Elektron ( $137^\circ$ ) emittiert. Diese verschränkten Paarzustände repräsentieren aber nur eine äußerst geringe Beimischung zu den „normalen“  $1s^2$ -Zuständen des Heliumgrundzustandes und können nur im Impulsraum, also bei einer

genauen Analyse der Dynamik des Endzustandes selektiert werden. V. Mergel et al. benutzte zudem die Transferionisation, um diesen Endzustand kinematisch herauszupräparieren. In diesem Fall beeinflusst also ein hochverschränkter Anfangszustand mehr als deutlich die Kinematik des Endzustandes einer Reaktion, die in diesem Fall, durch die Elektroneneinfangreaktion mit gleichzeitiger Ionisation des zweiten Elektrons zugegebener Maßen, sehr speziell ist.

Dieses ganze Konstrukt der Projektion eines Anfangszustandes auf einen möglichen Endzustand wird in der theoretischen Beschreibung normaler Weise im Matrixelement der zeitabhängigen Störungstheorie der Quantenmechanik zusammengefasst, dessen induzierendes Element bzw. der Operator oder auch der Projektor die Störung selbst darstellt. Es ist von großer Bedeutung eine Störung auszuwählen, die den oben erwähnten Umkehrschluss zum Anfangszustand und den verborgenen Korrelationen auch gut und eindeutig zulässt. Die einfachste, wohldefinierte Störung, die man sich für diesen Zweck vorstellen kann, und die weit weniger speziell als die eben erwähnte Transferionisation ist, stellt die Photoabsorption eines einzelnen Lichtpartikles dar. In der theoretischen Beschreibung einer Störungsreihe (die sogenannte Bornsche Reihe) tritt das Photon, meistens repräsentiert durch einen einfachen Dipoloperator, ist erster Ordnung nur mit *einem* Elektron in Wechselwirkung. Bei der Störung durch ein geladenes Teilchen (etwa ein Elektron oder Proton) koppelt das Projektil über die langreichweitige Coulomb-Kraft an alle Ladungen des atomaren oder molekularen Verbands. Es liegt auf der Hand, daß vor allem im Sinne einer einfachen, erfolgreichen, theoretischen Beschreibung die Anzahl der Wechselwirkungen natürlich so gering wie möglich gehalten werden sollte. Dies wird bei der Photoionisation auch insbesondere dadurch begünstigt, dass das Projektil, nachdem es die Reaktion induziert hat, keinen weiteren Einfluss auf den Endzustand der Reaktion ausübt, so wie es bei geladenen, massebehafteten Projektilen als Funktion der Einschussenergie der Fall ist (Stichwort „Post-Collision-Interaction“ PCI; siehe [Web98, Kha99, Web00a, Web01a]). Das Photon wird also durch eine Einteilchenwechselwirkung beschrieben, und unter diesem Aspekt ist eine Doppel- oder Mehrfachionisation (oder auch nur schon eine Anregung des verbleibenden Ions) eine direkte Folge interner Wechselwirkungen des Systems, und ja, falls man diese nicht ausreichend beschreiben kann, vielleicht auch von Korrelationen!?! ☺

Nachdem die Wahl des störenden Projektils (das einzelne Photon) getroffen wurde, kann man sich fragen, welche atomare und molekulare Systeme besonders geeignet sind, die fundamentalen Fragen bezüglich der Dynamik des Endzustandes und möglicherweise einer Korrelation im Anfangszustand zu untersuchen. Die einfachsten mikroskopischen Vielteilchensysteme, die sich auf atomarer Ebene verhältnismässig leicht stören, ionisieren bzw. fragmentieren lassen, stellen das neutrale Heliumatom und das ungeladene Wasserstoffmolekül dar (vgl. Abbildung 1.1 und Abbildung 1.2). Beide Systeme besitzen zwei gebundene Elektronen, die sich direkt in einem Einzentren- bzw. Zweizentrenpotential befinden bzw. *bewegen*. Für beide Fälle liegt also lediglich ein Elektronenpaar vor, sodass keine Abschirmungseffekte durch weitere, gebundene und unbeteiligte Elektronen auftreten können; solche zusätzlichen, repulsiven Potentiale würden die Vielteilchendynamik der Elektronen etwa durch Mehrfachstöße eher ungewollt beeinflussen. Der mögliche Endzustandsbereich des Phasen-

raums bzw. das (Quasi-) Kontinuum der ungebundenen aber wechselwirkenden Teilchen wird damit vor allem durch die innere Struktur des Systems selbst festgelegt. Der relative Beitrag der besonders interessanten Elektron-Elektron-Wechselwirkung an der gesamten Bindungsenergie ist beim Heliumatom und dem Wasserstoffmolekül am größten und kein zu vernachlässigendes Detail mehr, wie es bei neutralen Atomen und Molekülen großer Kernladungszahl oder gar in Festkörpern mit ihren freien Elektronengasen oft der Fall ist. Korrelationseffekte bezüglich einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung treten, wenn man sie denn finden kann, bei beiden Systemen also am deutlichsten in Erscheinung. Bei beiden Systemen ist der elektronische Doppelübergang in das Kontinuum freier Zustände vom Grundzustand aus durch die Ionisation mittels eines *einzelnen* Photons und den damit verbundenen Symmetrieeigenschaften von vergleichbarer Einfachheit und Eindeutigkeit. Beide Systeme sind daher von besonderem Interesse. Zur PhotoDoppelionisation<sup>13</sup> (PDI) von Helium aus dem Grundzustand mit linear und zirkular polarisiertem Licht liegen mittlerweile eine Reihe sehr erfolgreicher Messungen vor, die sich auch quantitativ sehr gut beschreiben lassen (ein kurzer Überblick über die experimentellen und theoretischen Ergebnisse folgt im Anschluß an diesen Abschnitt).



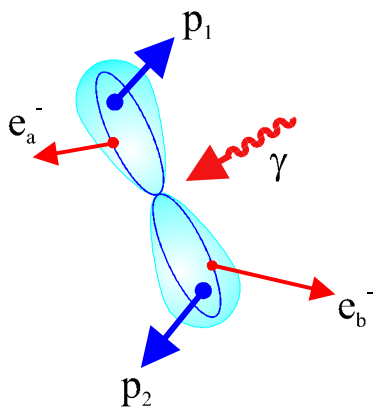
**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der Photodoppelionisation eines sphärisch symmetrischen Heliumatoms durch linear polarisiertes Licht.

Zum entsprechenden totalen Fragmentationsprozess eines Wasserstoffmoleküls liegen bis jetzt aber nur einige wenige Ergebnisse sowohl experimenteller wie theoretischer Natur vor (auch sie werden noch in knapper Form vorgestellt). Hier besteht dringender Handlungsbedarf, und vor allem besteht der Wunsch, ein kinematisch vollständiges Experiment an der Hand zu haben, um, durch die Detektion aller Fragmente im Endzustand der Reaktion bei möglichst vollem Raumwinkel, die Bewegung der Elektronen relativ zur Molekülachse studieren zu können. Sodann ist es durch eine Gegenüberstellung möglich, zwischen der Dynamik eines Elektronenpaares oder Dielektrons in einem Einzentren- (Helium) und einem Zweizentren-Coulomb-Potential (Wasserstoffmolekül) zu unterscheiden und vielleicht den Einfluss des jeweiligen gebundenen Anfangszustandes herauszuarbeiten. Ziel dieser Arbeit war es daher, eine Messung vorzunehmen, bei der beide Elektronen relativ zur Molekülachse und der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts energie- und impulsaufgelöst spektro-

<sup>13</sup> Die Begriffe „Doppelphotoionisation“ oder „Photodoppelionisation“ bezeichnen eigentlich denselben physikalischen Vorgang einer Photoionisation eines Atoms oder Moleküls, bei dem im Endzustand der Reaktion zwei freie Elektronen vorzufinden sind. Der letztere Begriff unterstreicht jedoch den Tatbestand, dass zunächst ein einzelnes Photon vom Target absorbiert wird, welches im Anschluß zweifach ionisiert wird und nicht wie die erste Bezeichnung vielleicht suggerieren mag, dass die Absorption von zwei Photonen zu einer (ein- oder mehrfachen) Ionisation führt. Der physikalische Unterschied ist damit klar und dieser Standpunkt durchaus einleuchtend. Wir bleiben damit bei der zweiten Bezeichnung und schließen uns somit der Begriffbildung von [Sch97] an.

skopiert werden können. Dies ist letztendlich gelungen und bis zu sechsfach (!) differentielle Wirkungsquerschnitte werden somit zugänglich sein.

Die Absorption eines Photons mit einer Energie über der Doppelionisationsschwelle transformiert also das einfache diatomare Ausgangsmolekül in den komplizierten Endzustand eines ungebundenen Vier-Teilchen-Coulomb-Systems (siehe Abbildung 1.2). Der Vorteil bei der Fragmentation einfachster Molekülstrukturen liegt, wie oben schon erwähnt, darin, dass bei diesen Vorgängen keine störenden Umordnungsprozesse auftreten, wie es bei komplexen Molekülen der Fall ist. Damit liegen durch die Photodoppelionisation eines Wasserstoffmoleküls ( $H_2$ ) oder auch dem nächst schwereren, homonuklearen Isotop, dem Deuteriummolekül ( $D_2$ ) zwei reine, repulsiv wirkende Coulomb-Potential-Paare (zwei Elektronen und zwei einfach geladene Rückstoßionen) vor, deren Wechselwirkungen mit Hilfe der hier angewendeten Nachweisteknik der Rückstoßionenimpulsspektroskopie (engl. „COLd-Target-Recoil-Ion-Momentum-Spectroscopy“, COLTRIMS) genauestens studiert werden können. Durch diese Technik ist es unter anderem möglich, über die Visualisierung der Endzustandsimpulse aller Fragmente, vierdimensionale Bilder (dies entspricht Filmen von hochdifferentiellen Spektren) zu erzeugen, die direkt das Quadrat der Endzustandswellenfunktion der Reaktion im Impulsraum repräsentieren. Solche vollständig differentiellen Wirkungsquerschnitte bieten den genauesten Test theoretischer Vorhersagen, der möglich ist. Durch die Messung der asymptotischen Impulsvektoren der beiden auslaufenden Kerne im Endzustand der Reaktion kann man dabei direkt [unter der Annahme einer Coulomb-Explosion und der Zuhilfenahme der axialen-Rückstoß-Näherung (engl. „Axial-Recoil-Approximation“)] auf die räumliche Ausrichtung der beiden Zentren des Ausgangsmoleküls zum Zeitpunkt der Photoabsorption zurückschließen. Somit gelingt es also die Stellung der Molekülachse zum Zeitpunkt der Photoionisation im Nachhinein zu bestimmen. Damit entfällt ein technisch sehr aufwendiges und ineffizientes Verfahren der einheitlichen Ausrichtung des molekularen Targets („Target“ ist der englische Begriff für das zu untersuchende atomare oder molekulare System). Jedoch sind dann aus diesem Grund 3 bis 4-fach koinzidente Messungen [2 Elektronen und zumindest ein, besser zwei Rückstoßion(en)] durchzuführen, die in der Kernphysik zwar mittlerweile etabliert aber in der Atom- und Molekülphysik noch immer sehr schwer zu realisieren sind.



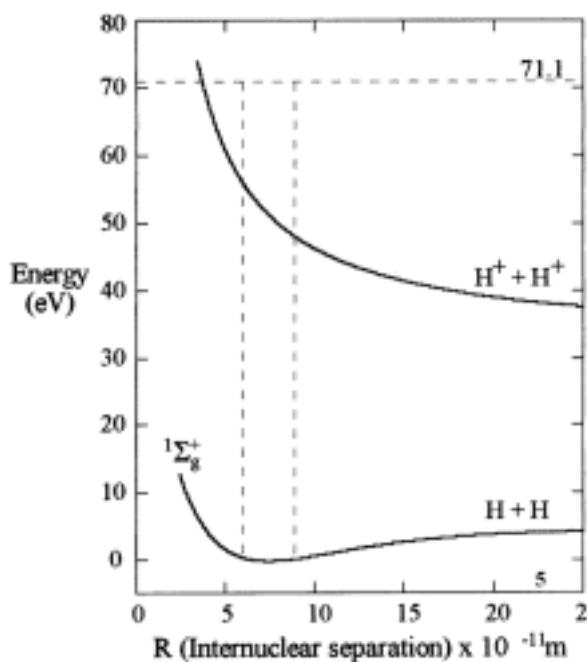
**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung der Photodoppelionisation eines Wasserstoffmoleküls mit linear polarisiertem Licht. Das Photon  $\gamma$  wird absorbiert und transformiert den gebundenen Zustand in ein ungebundenes Vierteilchensystem bestehend aus zwei Elektronen ( $e_a^-$  und  $e_b^-$ ) und zwei Protonen ( $p_1$  und  $p_2$ ).

Das Wasserstoffmolekül stellt somit aber im Vergleich zum atomaren System des Heliums nicht nur einfach eine simple Erweiterung von einem Drei- zu einem Vierteilchenproblem dar,



sondern es wird immer deutlicher, dass es sich vielmehr um die Beschreibung eines gekoppelten elektronischen Paarzustandes in Anwesenheit eines nuklearen Einteilchen- oder Zweiteilchen(paar)zustandes handelt. Es ergeben sich prinzipiell also ganz andere Beschreibungsmöglichkeiten bzw. -formen, bedingt durch andere Koordinaten und das dynamische Verhalten der Kerne. Im Folgenden seien diese Neuerungen und Unterschiede ein wenig deutlicher herausgestellt:

- a) Der Betrag und die Richtung des Relativimpulses der Rückstoßionen im Endzustand der Reaktion sind neue, ausgezeichnete Koordinaten, welche die radiale Kugelsymmetrie des Anfangs- und Endzustandes des molekularen Systems brechen. Damit ist der Drehimpuls der Elektronen  $l$  keine Erhaltungsgröße mehr, sondern nur noch der Gesamtdrehimpuls  $L$  des kompletten, molekularen Systems. Somit kann nun also auch Drehimpuls zwischen der elektronischen und nuklearen Wellenfunktion ausgetauscht werden. Jetzt stellt nur noch die Projektion des elektronischen (Gesamtbahn-)Drehimpulses sowie die Projektion des Gesamtdrehimpulses (= Bahndrehimpuls + Spin) der Elektronen auf diese ausgezeichnete Achse, die in diesem Fall von gleichem Betrag sind, da der Gesamtspin ( $\uparrow\downarrow$ ) gleich Null ist, eine gute Quantenzahl dar. Basierend auf der Born-Oppenheimer-Näherung, nach der sich die schnelle elektronische Bewegung von der Kernbewegung abseparieren lässt, wird der Franck-Condon-Bereich des molekularen Anfangszustandes durch einen senkrechten Übergang im Potentialbild (Franck-Condon-Prinzip) durch die sogenannte Reflexions-Approximation (engl. „reflection-approximation“) direkt in den Endzustand der Reaktion projiziert. Lediglich das Bestehen von Auswahlregeln als eine direkte Folge von Symmetrieeigenschaften kann verhindern, dass bestimmte Zustände im Phasenraum des Energiekontinuums nicht populiert werden.

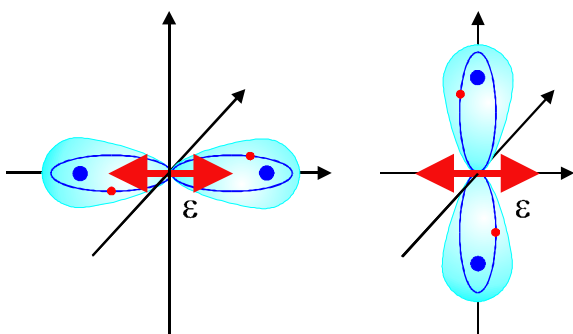


**Abbildung 1.3:** Bindende ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) und repulsive ( $H^+ + H^+$ ) Zustände des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  im Potentialdiagramm. Der Franck-Condon Bereich für eine eingebrachte Energie von 71.1 eV ist durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Das Dissoziationslimit der repulsiven Kurve liegt bei 31.668 eV für  $H_2^{++}$  und 31.752 eV für  $D_2^{++}$  (aus [Wig98]).

Im Fall des Heliumatoms wird der Grundzustand durch einen  ${}^1S_g$ -Zustand mit gerader Parität beschrieben. Die Absorption eines einzelnen Photons führt zu einer Änderung des

elektronischen Gesamtdrehimpulses von  $1 \cdot \hbar$  und einem Wechsel der Parität, sodass der Endzustand eine  $^1P_u$ -Symmetrie aufweist. Die Existenz einer ausgezeichneten Richtung durch die Molekülachse führt zu einer  $^1\Sigma_g^+$  Symmetrie im Grundzustand des Moleküls (vgl. Abbildung 1.3). Die Elektronenwellenfunktion des Endzustandes hat zwei Symmetrien  $^1\Sigma_u^+$  und  $^1\Pi_u$ , die selbst für willkürlich ausgerichtete Moleküle eine Rolle spielen. Sie haben einen Einfluss auf die Struktur der Impulsverteilung der Fragmente, wodurch nun aufschlussreiche Unterschiede zwischen der Fragmentation von Atomen und Molekülen erwartet werden können. Von besonderem Interesse sind hierbei die Elektronenwinkelverteilungen in Referenz zu einer ausgezeichneten Richtung. Es ist unter anderem das Ziel, vierfach differentielle Wirkungsquerschnitte (engl. „Quadruple Differential Cross Sections“ QDCS) für ein Elektron bei festgehaltener Molekülachse, fixem Polarisationsvektor und einem eingeschränkten Winkelbereich des zweiten Elektrons zu bestimmen. Dies ist letztendlich auch gelungen und sogar fünf- bis sechsfach (hier schon in reduzierter Form bezifferte; vgl. Kapitel 3.2) differentielle Wirkungsquerschnitte sind zugänglich geworden.

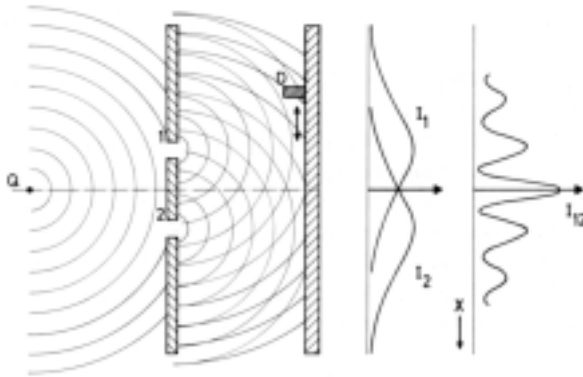
- b) Die Existenz einer internuklearen Achse führt auf neue Freiheitsgrade des bindenden Potentials des Elektronenpaarzustandes. Die Kerne des Moleküls sind in der Lage Schwingungen entlang dieser Verbindungslinie oder Drehbewegungen um den Schwerpunkt dieser Achse auszuführen. Die Intensitäten und die Winkelabhängigkeiten der angesprochenen differentiellen Wirkungsquerschnitte können direkt Aufschluss über den Einfluss von diesen Vibrations- oder Rotationszuständen des Moleküls geben. In diesen Winkelverteilungen machen sich auch die Drehimpulsüberträge zwischen den Elektronen und den Nukleonen deutlich bemerkbar (vgl. Abbildung 1.4). Für den Fall von Einelektronenprozessen konnten bereits im Hinblick auf derartige Drehimpulsbeiträge erfolgreich experimentelle Untersuchungen mit Hilfe der Rückstoßionenimpulsspektroskopie (COLTRIMS) durchgeführt werden (siehe [Lan01, Web01b und Jah02a]).



**Abbildung 1.4:** Das Zweizentren-Coulomb-Potential des Wasserstoffmoleküls bricht die Symmetrie des Raumes. Eine Ausrichtung der Molekülachse parallel oder senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts ist möglich: Schematische Darstellung.

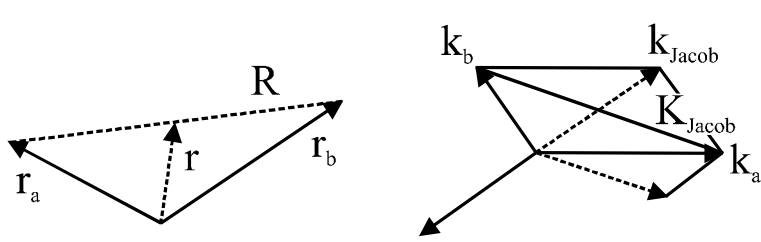
- c) Die Zwei-Zentren-Geometrie des Moleküls bildet die Form eines Doppelspalts aus, im Gegensatz zu einem Einzentrenpotential eines atomaren Targets. Somit können durch Beugung an den attraktiven Kernpotentialen Interferenzeffekte in der Bewegungsstruktur der Elektronen auftreten. Es liegt auf der Hand, dass dieses Phänomen von der Energie der emittierten Elektronen abhängt: Die de Broglie-Wellenlänge des Elektrons  $\lambda = h/k$  ( $k$  steht in diesem Fall für den Impuls des Elektrons) muß kleiner sein als der Spaltabstand bzw. der internukleare Abstand  $\Delta R_N$ , damit es zu Interferenzen kommen kann ( $\lambda < \Delta R_N$ ). Die zu erwartenden Nullstellen in den Verteilungen der elektronischen und nuklearen Zwi-

schenwinkel und den entsprechenden Impulsen der Fragmente im Endzustand der Reaktion geben einen Hinweis auf den Einfluss von molekularen Symmetrien ( $\beta$ -Parameter und Auswahlregeln) im Gegensatz zu den beim Heliumatom vorbestimmten Bewegungsmustern. Dieser Effekt wurde bereits vor längerer Zeit vorhergesagt (siehe [Kap69]), konnte bisher aber noch nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 1.5).



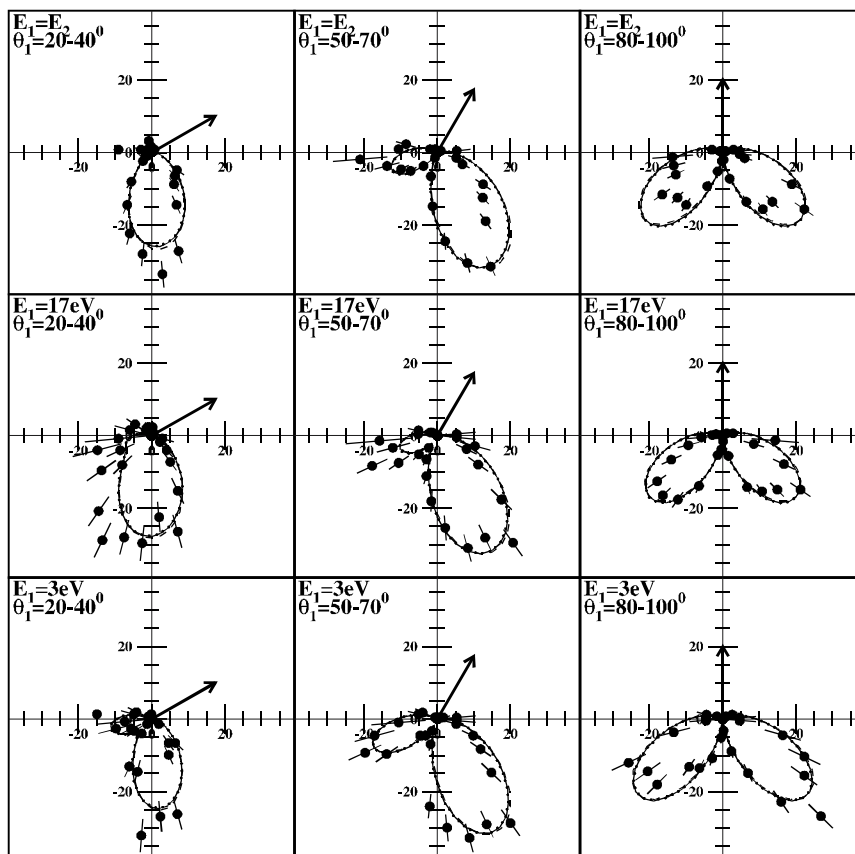
**Abbildung 1.5:** Die Beugung einer ebenen Welle am Doppelspalt führt zu einer konstruktiven und destruktiven Überlagerung zweier einzelnen Wellen  $I_1$  und  $I_2$ , deren Maxima und Minima im Detektor  $D$  vermessen werden können und auf die Intensitätsverteilung  $I_{12}$  führen (aus [Fey71]).

- d) Bei geringen Überschußenergien des Photons, das heißt nahe an der Schwelle der Doppelionisation, kann man die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes beim Heliumatom durch einen Aufbruch eines „Dielektrons“, also eines gekoppelten Elektronenpaares im Anfangszustand der Reaktion beschreiben. Man betrachtet den Prozess hierbei statt in den Impulskordinaten der beiden Elektronen  $k_a$  und  $k_b$  in den sogenannten Jakobi-Koordinaten  $k_{\text{Jacob}} = k_a + k_b$  und  $K_{\text{Jacob}} = \frac{1}{2} \cdot (k_a - k_b)$ .  $k_{\text{Jacob}}$  ist dabei der Gesamtimpuls des „Dielektrons“ der vom doppelt geladenen Heliumrückstoßion  $\text{He}^{2+}$  kompensiert wird, und  $K_{\text{Jacob}}$  ist der Relativimpuls der beiden Elektronen. Letzterer beschreibt die Aufbruchbewegung des „Dielektrons“ (siehe Abbildung 1.6). Diese Koordinatentransformation lässt sich als einen aufschlussreichen Wechsel der Perspektive interpretieren und ist im Rahmen einer semiklassischen Wannier-Theorie gut beschreibbar. Im Falle einer vollständigen Fragmentation eines Wasserstoffmoleküls jedoch bedeutet eine Ionisation nahe an der Schwelle niemals verschwindende kinetische Energien aller Teilchen, was ein wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit der Wannier-Theorie darstellt. Die Ionisation der beiden Elektronen geht in solch einem einfachen Molekül nämlich immer einher mit einer Coulomb-Explosion, bei der die beiden freiliegenden Kerne des Moleküls durch die repulsive Coulomb-Kraft aufgrund ihrer gleichnamigen Ladungen Energien  $E_{\text{COUL}}$  von um die 10 eV aufnehmen. Es ist fraglich, ob bei diesen Energien, die weit über der wirklichen Schwelle des Vier-Teilchen-Aufbruchs liegen, die Wannier-Theorie überhaupt anwendbar ist. Im Bereich gleicher Teilchengeschwindigkeiten der Elektronen und Rückstoßionen (also unmittelbar an der Doppelionisationsschwelle) ist für den molekularen Fall zu erwarten, dass die Gültigkeit des Franck-Condon-Übergangs und die Gültigkeit der axialen-Rückstoß-Näherung verloren geht; in diesem Moment dominiert wirklich die Vierteilchendynamik den Endzustand der Reaktion. Wann, und vor allem wie dieser Prozess einsetzt und sich bemerkbar macht ist von experimenteller Seite her bis jetzt ungeklärt. Detaillierte Vergleichsmessungen für den atomaren Fall von Helium nahe an der Doppelionisationsschwelle liegen bereits vor (siehe [Hue00]).



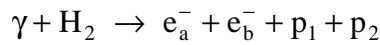
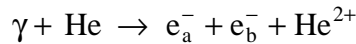
**Abbildung 1.6:** Transformation der Ortsvektoren  $r_a$  und  $r_b$  der Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  sowie deren Impulse  $k_a$  und  $k_b$  in die Jacobi-Koordinaten:  $r$  und  $k_{Jacob}$  (Schwerpunktsbewegung bzw. -Impuls),  $R$  und  $K_{Jacob}$  (Relativbewegung bzw. -Impuls).

Es ist also höchst wünschenswert, die dynamischen Verhältnisse des Wasserstoffmoleküls den Eigenschaften des Heliumatoms gegenüberzustellen, sowohl bezüglich den theoretischen Resultaten und Vorhersagen als auch im Vergleich der experimentellen Ergebnisse selbst. Da, wie gesagt, die Photodoppelionisation des Heliumatoms schon recht eingehend untersucht wurde, beschränkt sich diese Arbeit auf das Erzielen neuer experimenteller Ergebnisse hinsichtlich des Wasserstoffmoleküls. Die Ionisation des Heliumatoms ist zwar auch Teil der durchgeführten Messungen, jedoch dienen die erzeugten Impulsspektren und Winkelverteilungen oftmals eher als Referenz und Kalibration der Messapparatur. Wir können zusätzlich auf teilweise sehr detaillierte Messungen (zum Beispiel [Brä98], siehe Abbildung 1.7) zurückgreifen.



**Abbildung 1.7:** Absolute dreifach differenzielle Wirkungsquerschnitte (TDCS) der Photodoppelionisation von Heliumatomen in  $[b \text{ eV}^{-1} \text{ sr}^{-2}]$  für verschiedene Referenzwinkel im Vergleich mit einer CCC-Rechnung nach A. Kheifets und I. Bray: Volle Kurve = Geschwindigkeitsform, gestrichelte Kurve = Längenform, gepunktete Kurve = Beschleunigungsform. Reihe 1 = gleiche Energieaufteilung (Fall „equal“), Reihe 2 = schnelles Referenzelektron (Fall „fast“), Reihe 3 = langsames Referenzelektron (Fall „slow“). Die gesamte elektronische Anregungsenergie beträgt 20 eV (aus [Brä98]).

Mit diesem „Gesamtpaket“ wird es möglich sein, die beiden Reaktionen

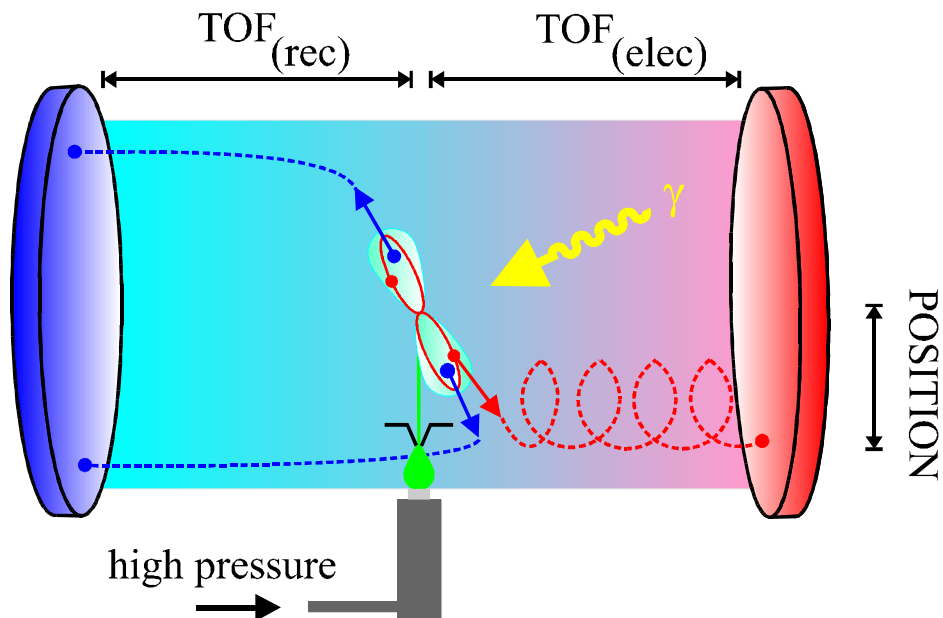


hinsichtlich ihrer Dynamik zu analysieren. Wie schwierig es im Allgemeinen ist, die vielen Parameter einer Stoßreaktion experimentell zu erfassen und in welcher Art und Weise die angesprochenen Reaktionen in dieser Untersuchung vermessen werden, soll im nächsten Abschnitt kurz erörtert werden.

## 1.3 Die Art der Messmethode

Wie bereits angeklungen, stellt die experimentelle Untersuchung hinsichtlich all der eben angesprochenen Aspekte der Teilchendynamik eine äußerst anspruchsvolle Messung dar: Es sollen drei bis vier atomare Teilchen in Koinzidenz, möglichst ohne Einschränkung des Raumwinkels oder einer Beschränkung des eingenommenen Impuls- oder Energieraumes der Fragmente im Endzustand der Reaktion, mit genügend guter Auflösung spektroskopiert werden !? Eine Spektroskopie einer solchen kinematisch vollständigen Reaktion unter der Verwendung klassischer dispersiver Elektronenspektrometer gestaltet sich als äußerst schwierig und langwierig. Derartige Spektrometer bestehen nämlich aus einer nur sehr kleinen Eingangsblendenöffnung, die das zu untersuchende Teilchen in einen felderfüllten Raum zur Bestimmung der kinetischen Energie (mittels elektrischer Felder) oder der Geschwindigkeit (durch den Einsatz magnetischer Felder) einlassen. Der Nachweisraumwinkel für die Detektion eines Teilchens ist also äußerst gering, und will man gleich mehrere (unterschiedliche) Teilchen spektroskopieren, multiplizieren sich diese kleinen Raumwinkel, sodass man für eine signifikante statistische Verteilung lange Messzeiten hinnehmen muß, in denen sich die spezifischen Parameter der Apparatur (elektrische Spannungen usw.) nicht ändern dürfen. Zudem müssen bei einem solchen Aufbau die Zwischenwinkel der einzelnen Spektrometer dann noch zusätzlich aufwendig und Schritt für Schritt variiert werden, um den ganzen Phasenraum des Endzustands der Reaktion zu erfassen. Um den Gebrauch einer derartig schwierigen und unflexiblen Nachweismethode zu umgehen, bedient man sich heute sogenannter „imaging-Verfahren“ (engl. für Abbildungs-Nachweis), wie es zum Beispiel die Rückstoßionenimpulsspektroskopie (engl. „Recoil-Ion-Momentum-Spectroscopy“; RIMS) verkörpert (siehe Abbildung 1.8). Bei dieser Methode befindet sich die Reaktionszone direkt im Spektrometer, und die geladenen Endprodukte der Ionisation werden durch eine Überlagerung von schwachen elektrischen und magnetischen Feldern auf möglichst großflächige, ortsauflösende Detektoren projiziert. Die Felder müssen dabei so gering gewählt sein, dass die Trajektorien der Mikropartikel im Spektrometer im Wesentlichen ein Resultat der Emissionscharakteristika des Aufbruchs des Targets darstellen. Natürlich sollten die Felder aber auch so stark sein, dass die nachzuweisenden Partikel unter Beibehaltung des vollen Raumwinkels auch die Detektoren erreichen. Die Raumrichtung entlang des elektrischen Absaugfeldes wird dabei über

eine Flugzeitmessung der geladenen Fragmente erschlossen, sodass die Rückstoßionenimpulsspektroskopie inhärent die Standardmethode der Ladungszustandsanalyse in Form einer Flugzeitmessung (engl. „Time-Of-Flight“ Methode; TOF) beinhaltet. Die zwei anderen Raumrichtungen werden über eine Ortsmessung auf den Detektoren erschlossen.



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung des COLTRIMS-Abbildungsverfahrens: Ein linear polarisiertes Photon  $\gamma$  fragmentiert ein willkürlich im Raum ausgerichtetes Wasserstoffmolekül, welches in einer Überschallgasexpansion (grün) präpariert wurde. Die nuklearen Fragmente (blau) und die Elektronen (rot) werden durch elektrische Felder auf separate ortsauflösende Detektoren gelenkt. Die Elektronen gyrieren aufgrund des Magnetfeldes, welches parallel zur Spektrometerachse (Abzugsrichtung) ausgerichtet ist, auf Spiralbahnen. Aus den Flugzeiten (engl. „Time-of-Flight“ TOF) und den Auftrefforten kann man auf die Impulse des Endzustands zurückschließen.

Somit ist es also möglich, durch eine Orts- und Flugzeitmessung der detektierten Teilchen den dreidimensionalen Energie- bzw. Impulsraum des atomaren oder molekularen Endzustandes zu vermessen. Die Größe des Nachweisraumwinkels und die dabei erreichte Auflösung sind im Wesentlichen eine Funktion des elektrischen Absaugfeldes in Relation zur Größe der benutzten Detektoren. Der einfache Aufbau der Messapparatur erlaubt dabei eine äußerst flexible Anpassung des Systems an die zu messende, limitierende Maximalenergie der Fragmente unter der Maßgabe eines vollen Raumwinkelnachweises von  $4\pi$ . Am Anfang (etwa 1987) der technischen Entwicklung dieser Spektroskopiemethode war der Nachweis auf die Rückstoßionen allein beschränkt; seit geraumer Zeit (1994/96) jedoch können auch die Elektronen in nahezu derselben Art und Weise gleichzeitig spektroskopiert werden. Die Methode der Rückstoßionenimpulsspektroskopie wurde durch den Einsatz gekühlter, wohllokalisierter (Gas-)Targets noch weiter hinsichtlich der Auflösung verbessert und ist seitdem (1995) unter dem Namen COLTRIMS (engl. für „COLD-Target-Recoil-Ion-Momentum-Spectroscopy“, also gekühlte Rückstoßionenimpulsspektroskopie) bekannt. Die Kombination dieser ausgereiften, zuverlässigen Technik mit ortsauflösenden Detektorsystemen und der Verwendung von gekühlten Targets macht dieses Meßprinzip zu einer effizienten Spektroskopiemethode, die mittlerweile international als ein Reaktionsmikroskop für dynamische Prozesse (siehe

Leibnizpreis 1999 für Prof. Dr. J. Ullrich) bekannt ist (ein detaillierter historischer Überblick befindet sich zudem in [Mer96]).

Die COLTRIMS-Methode stellt also eine äußerst flexible Imaging-Technik dar, die ohne raumwinkelbegrenzende Blenden auskommt und sich daher vorzüglich für die angesprochenen Mehrfachkoinzidenzmessungen eignet. Sie zeichnet sich zudem durch eine hohe Ratenverträglichkeit aus, und durch die Summe aller erwähnten Komponenten in einer geeigneten Kombination ist nahezu jedes Stoßsystem zugänglich. Mittlerweile sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Experimenten an Beschleunigeranlagen in der ganzen Welt durchgeführt worden oder in Planung. Dabei ist man nicht auf Gastargets allein beschränkt, sondern kann auch Untersuchungen an Molekülketten (engl. „cluster“) und Festkörpern durchführen. Es seien hier einmal einige Messungen in willkürlicher Reihenfolge aufgeführt:

- Compton-Streuung an Heliumatomen; Messung des Verhältnisses von Einfachionisations- zu Zweifachionisationsquerschnitt und Bestimmung der longitudinalen und transversalen Impulsverteilungen: HASYLAB/DESY<sup>14</sup>, ESRF<sup>15</sup>, APS<sup>16</sup>
- (Mehrfach-)Ionisation von Edelgasatomen sowie leichten Molekülen (He, Ne, Ar, D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>n</sub>, H<sub>n</sub>C<sub>m</sub>) durch die Absorption eines Photons; Messung der elektronischen und nuklearen Winkelverteilungen der Fragmente (Bestimmung differentieller Wirkungsquerschnitte): HASYLAB/DESY, ALS/LBNL<sup>17</sup>, SPring8<sup>18</sup>
- Erforschung des zirkularen Dichrosimus durch die Photodoppelionisation am Heliumatom: KEK<sup>19</sup>
- Photodoppelionisation an Festkörperoberflächen; Messung von Elektronenimpuls- bzw. Winkelverteilungen: BESSY II<sup>20</sup>
- Messung von Erikson-Fluktuationen am Helium nach der Absorption eines Photons nahe an der Schwelle der Doppelionisation; Zugang zur Emissionscharakteristik des Photoelektrons: BESSY II
- Multiphotonenabsorption in starken Laserfeldern von atomaren und molekularen Targets (He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>); experimentelle Erforschung von Tunneleffekt und Rescattering-Model im Impulsraum des Endzustandes der Reaktion: JWG-Uni<sup>21</sup>, PHILPPS-Uni<sup>22</sup>, LBNL, MBI<sup>23</sup>, NRC<sup>24</sup>

---

<sup>14</sup> Hamburger-Synchrotron-Strahlungs-LABor, Hamburg

<sup>15</sup> European-Synchrotron-Radiation-Facility, Grenoble (Frankreich)

<sup>16</sup> Advanced-Photon-Source, Argonne National Laboratory, Chicago (USA/IL)

<sup>17</sup> Advanced-Light-Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (USA/CA)

<sup>18</sup> Super-Photon-ring 8GeV, Harima-Science-Garden (Japan)

<sup>19</sup> Photon-Factory of the High-Energy-Accelerator-Research-Organization, Tsukuba (Japan)

<sup>20</sup> Berliner-Elektron-Strahlungs-SYNchrotron II, Berlin (Adlershof)

<sup>21</sup> Arbeitsgruppe Roskos & Schmidt-Böcking, Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.

<sup>22</sup> Philipps-Universität, Marburg

<sup>23</sup> Max-Born-Institut, Berlin

- (e,2e) und (e,3e)-Experimente am Heliumgastarget mit verschiedenen Projektilenergien: IKF<sup>25</sup>, GSI<sup>26</sup>, AL-Uni<sup>27</sup> (jetzt MPI-Heidelberg<sup>28</sup>)
- Messung von Impulsverteilungen der Sattelpunktelektronen in langsamen Ion-Atom-Stößen: ECR/LBNL<sup>29</sup>, EZR/IKF<sup>30</sup>, J.R. McD Lab<sup>31</sup>
- Einfachionisation von Helium und Neonatomen durch Stöße mit leichten Ionen; Messung von Longitudinal- und Transversalimpulsen von Elektronen und Rückstoßionen (Capture- und CUSP-Prozesse): IKF, J.R. McD Lab, CAB<sup>32</sup>, PUC<sup>33</sup>
- Einfachionisation von Heliumatomen durch Antiprotonenstöße; Messung der longitudinalen Impulsverteilung von Elektronen und Rückstoßionen: LEAR/CERN<sup>34</sup>
- Messung von Transferionisationsprozessen, Einfach- und Doppelelektroneneinfang in Ion-Heliumstößen, Thomas-Mechanismus: IKF, CRYRING<sup>35</sup>, RIKEN<sup>36</sup>, J.R. McD Lab
- Einfach- und Doppelsonenionisation von Heliumatomen durch Stöße mit schweren, hochgeladenen Ionen (C, U etc.): SIS/LINAC/GSI<sup>37</sup>, GANIL<sup>38</sup>
- Stöße mit langsamen und schnellen Ionen auf Moleküle (D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>): ECR/LBNL, EZR/IKF, IKF
- Langsame und schnelle Ionen auf Festkörperoberflächen (Au, Cu, C); Messung von Elektronen- und Rückstoßionenimpuls- bzw. Winkelverteilungen bei verschiedenen Projektilenergien: IKF
- U.s.w. – diese Liste ist bei weitem nicht vollständig; sie soll aber einen Eindruck über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten und die damit zugängliche, große physikalische Bandbreite vermitteln.

---

<sup>24</sup> National-Research-Council of Canada, Ottawa (Kanada)

<sup>25</sup> Institut-für-Kernforschung-Frankfurt, Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.

<sup>26</sup> Gesellschaft-für-SchwerIonenforschung, Darmstadt

<sup>27</sup> Fakultät für Physik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

<sup>28</sup> Max-Planck-Institut, Heidelberg

<sup>29</sup> Electron-Cyclotron-Resonanz Ion Source, Lawrence-Berkeley-National-Laboratory, Berkeley (USA/CA)

<sup>30</sup> Elektron-Zyklotron-Resonanz Ionen Quelle, Institut-für-Kernphysik, Universität Frankfurt

<sup>31</sup> James R. Mc Donald National Laboratory, Manhattan (USA/KA)

<sup>32</sup> Centro-Atomico-de-Bariloche, Bariloche (Argentinien)

<sup>33</sup> Pontificia-Universidade-Catolica, Rio de Janeiro (Brasilien)

<sup>34</sup> Low-Energy-Antiproton-Ring am European-Center-for-Research-in-Nuclear-Physics, Genf (Schweiz)

<sup>35</sup> Cry-Ring, Stockholm (Schweden)

<sup>36</sup> Institute for Chemical and Physical Research, Tokio (Japan)

<sup>37</sup> Schwer-Ionen-Synchrotron und Linear-Beschleunigeranlage, Gesellschaft-für-Schwerionenforschung-Darmstadt

<sup>38</sup> Grand-Accelerateur-National-des-Ions-Lourds, Caen (Frankreich)



Nachdem wir nun die Art der Spektroskopiemethode in ihren Grundzügen und ihre reichhaltigen Einsatzgebiete ein wenig kennengelernt haben, müssen wir zunächst herausfinden, auf welche experimentellen und theoretischen Vorarbeiten wir bereits zurückgreifen können, und welche Ansprüche sich daraus an die durchzuführenden experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ergeben. Dazu werden im Folgenden die aus der einschlägigen Literatur bekannten Ergebnisse kurz rekapituliert.

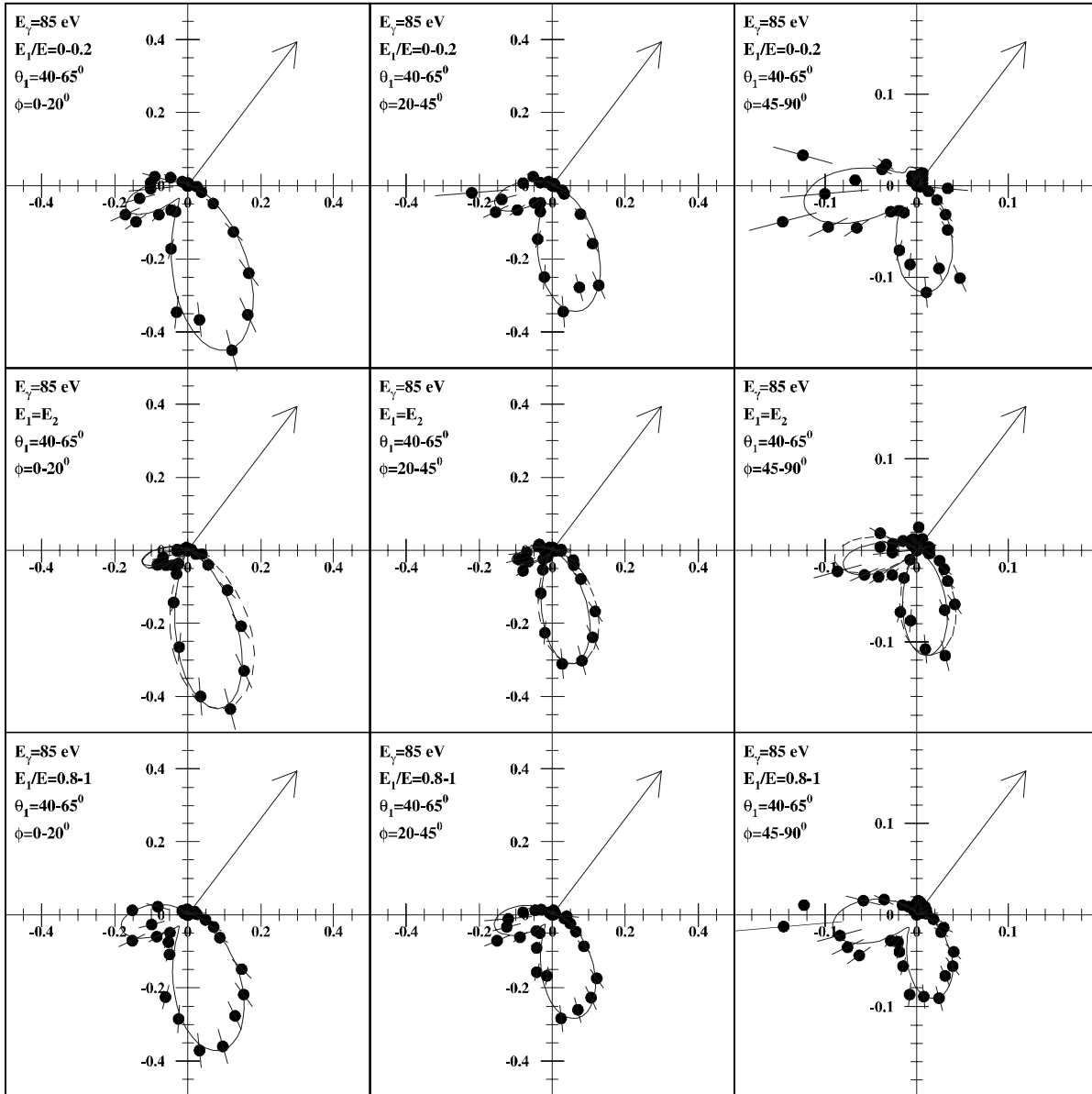
## **1.4 Der Stand der Forschung**

Im nun folgenden Abschnitt soll kurz der aktuelle Forschungsstand hinsichtlich der experimentellen und theoretischen Beschreibung von zwei Elektronen in einem Ein- bzw. Zweizentren-Coulomb-Potential aufgezeigt werden. Wir beschränken uns hier auf den Übergang eines gebundenen Elektronenpaares in einem atomaren oder molekularen System zu einem ungebundenen aber gekoppelten Drei- bzw. Vierteilchen-Coulomb-Problem mittels einer Photoabsorption von linear polarisiertem Licht. Neben dieser Art der Photodoppelionisation ist auch die atomare oder molekulare Fragmentation mit zirkular polarisiertem Licht denkbar. Die Erforschung des damit verbundenen zirkularen Dichroismus stellt im Prinzip einen noch sensitiveren Test der Theorie dar. Die experimentelle Beobachtung und die theoretische Beschreibung stehen aber noch ziemlich am Anfang der Erforschung (siehe [Ach99] und Referenzen darin). Nicht so die „klassische“ Art der Photodoppelionisation unter der Verwendung von linear polarisiertem Licht. Zahlreiche experimentelle und theoretische Ergebnisse liegen bereits schon vor und sollen hier nun kurz dargestellt werden. Dabei wird mehr Wert auf die bisherigen physikalischen Untersuchungen des Wasserstoff- bzw. Deuteriummoleküls gelegt als auf die Zusammenfassung des Kenntnisstandes der Photodoppelionisation von Heliumatomen, die bereits in anderen Arbeiten zu finden sind (zum Beispiel [Vog96, Spi96b, Ach99]). Das hier durchgeführte Experiment profitiert aber von all diesen Erfahrungen und Erkenntnissen in den beiden Sparten. Im folgenden Abschnitt wird bereits auf theoretische Grund- und Vorkenntnisse in Hinsicht auf die theoretische Beschreibung der Photodoppelionisation von Atomen und Molekülen Bezug genommen, wie sie aber erst in den folgenden Kapiteln (vor allem Kapitel 2 und 4) erläutert werden. Für den ungeübten Leser empfiehlt es sich daher, diesen Abschnitt unter Umständen zu überspringen und bei Bedarf vor dem Lesen des Ergebnisteils dieses Unterkapitel nachzuholen.

### **1.4.1 Die Photodoppelionisation des Heliumatoms**

An dieser Stelle sei also nur kurz auf den Forschungsstand hinsichtlich der Photodoppelionisation von Heliumatomen mittels linear polarisiertem Licht eingegangen. Für einen fundierteren Einblick möchte ich vor allem auf den ausführlichen Übersichtsartikel von J.S. Briggs und V. Schmidt (siehe [Bri00]) verweisen; in ihm sind auch weiterführende Literaturangaben zu finden.

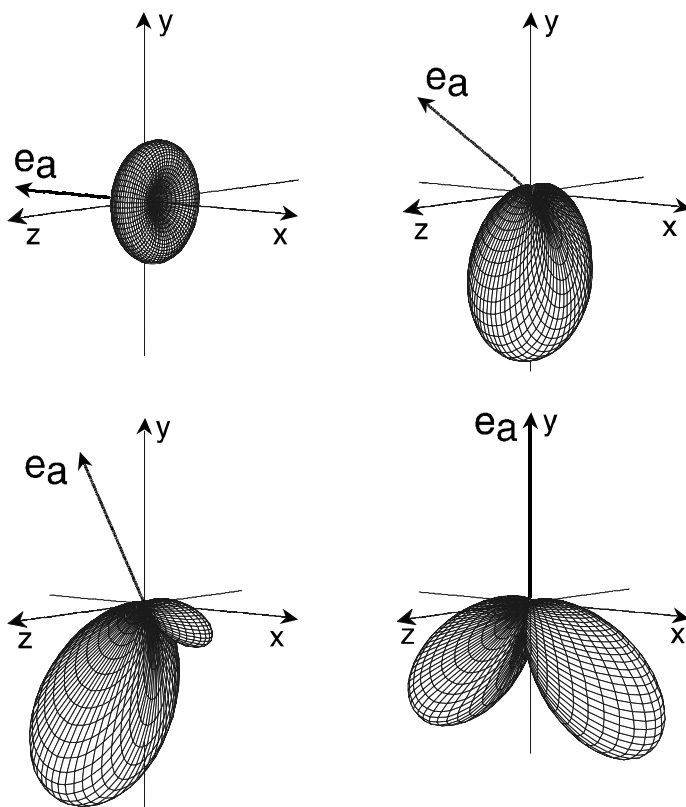
Die ersten vollständig differentiellen Messungen gehen auf R. Schwarzkopf et al. im Jahr 1993 zurück (siehe [Sch93]). Von da an verfeinerten sich die experimentellen Techniken und die damit verbundenen Auflösungen ständig, bis auch hier die Technik der Rückstoßionenimpulsspektroskopie Einzug halten konnte (siehe z.B. (siehe Abbildung 1.9) und [Vog96, Dör98a, Brä98]).



**Abbildung 1.9:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Doppelionisation von Heliumatomen, induziert durch linear polarisiertes Licht der Energie  $E_\gamma = 85 \text{ eV}$  (der elektrische Feldvektor weist entlang der Horizontalen). Der Referenzwinkel des ersten Elektrons  $e_a$  beträgt  $40^\circ < \theta_{a,e} < 65^\circ$ . Die Geschwindigkeit des Referenzelektrons variiert von langsam (obere Reihe: Fall „slow“) über gleich schnell wie das zweite Elektron (mittlere Reihe: Fall „equal“) bis schnell (untere Reihe: Fall „fast“). Der Azimutalwinkel  $\phi$  zwischen den beiden Elektronen ist jeweils in den drei Spalten angegeben. Die gestrichelte Linie stellt die Anpassung der Datenpunkte mit einem Gaußschen Korrelationsfaktor von  $\theta_{FWHM} = 84.7^\circ$  dar. Die durchgezogene Kurve repräsentiert das Ergebnis der Wannier-Theorie in vierter Ordnung. Es handelt sich um absolute Skalen ( $10^{-4} \text{ a.u.}$ ); aus [Dör98a].

Mittlerweile stehen Ergebnisse in einem Photonenenergiebereich von etwa 0 bis 40 eV über der Schwellenenergie der Photodoppelionisation von Heliumatomen (79 eV) zur Verfügung. Die von R. Dörner et al. (siehe [Dör98a]) gemessenen Winkelverteilungen der Elektronen bzw. die dreifach differentiellen Wirkungsquerschnitte (engl. „Triple-Differential-Cross-Sections“ TDCS) können dabei durch die semiklassische Wannier-Theorie (Pionierarbeit: [Wan53]) niederer (siehe [Pet71, Rau71, Fea84, Sel87, Kaz94] und als Übersichtsartikel [Mär85]) bis vierter (siehe [Fea95 und Fea96]) Ordnung gut beschrieben werden, was nicht allzu verwunderlich ist, da es sich hier um kinetische Elektronenenergien von 6 eV handelt, die damit nahe an der Schwelle der Photodoppelionisation liegen.

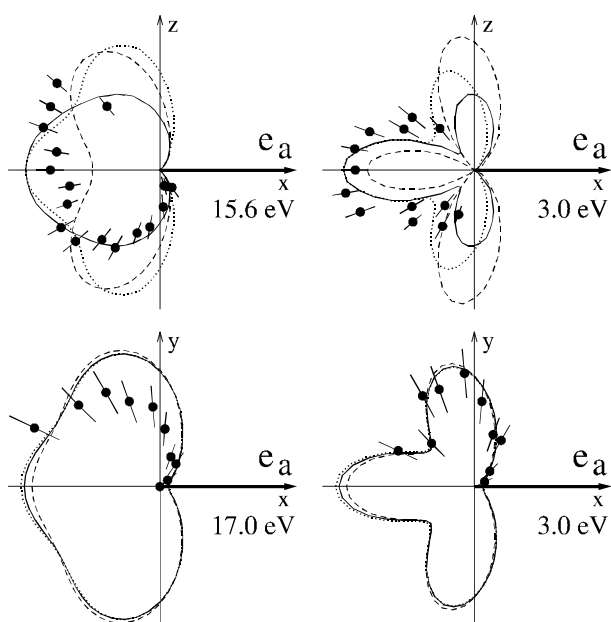
Bis in diesen Energiebereich können darüber hinaus die Verteilungen bei jeder beliebigen elektronischen Energieaufteilung durch die Theorie gut verifiziert werden (siehe z.B. Abbildung 1.10). Dies ändert sich jedoch, wenn man zu Anregungsenergien von etwa 20 eV vorstößt und die Winkelverteilungen für eine asymmetrische Energieaufteilung beschreiben möchte; in diesem Fall ist das Limit der Näherung von an sich ruhenden drei Teilchen im Endzustand der Reaktion (Wannier-Sattel) erreicht. Zudem ist die Wannier-Theorie nicht in der Lage absolute Wirkungsquerschnitte zu berechnen.



**Abbildung 1.10:** Fünffach differentielle Wirkungsquerschnitte (FDCS) der Photodoppelionisation von Heliumatomen für linear polarisiertes Licht, berechnet im Sinne der Wannier-Theorie für vier verschiedene Referenzwinkel:  $\theta_{a,e} = 180^\circ, 150^\circ, 120^\circ$  und  $90^\circ$ . Der Polarisationsvektor liegt in der  $x$ - $y$ -Ebene parallel zur  $x$ -Achse. Die  $z$ -Achse repräsentiert die Projektionsstrahlrichtung. Die gesamte elektronische Anregungsenergie hat einen Wert von 20 eV. Die Wirkungsquerschnitte sind relativ zueinander normiert (aus [Bri00]).

Die Berechnung absoluter Querschnitte stellt jedoch auch für andere Theorien eine große Herausforderung dar. So gelingt es zum Beispiel auch der störungstheoretischen 3C-Methode nach F. Maulbetsch und J.S. Briggs (siehe [Mau93a, Mau93b und Mau94] und auch die Pionierarbeit [Bra89]) nicht, absolute Wahrscheinlichkeiten anzugeben (speziell an der Energieschwelle der Doppelionisation). Und obwohl diese Theorie Übergangsmatrixelemente mit

drei-Teilchen-Coulomb-Wellenfunktionen für den Endzustand der Doppelionisation berechnet und damit explizit die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit berücksichtigt, beschreibt sie die differentiellen Wirkungsquerschnitte nur teilweise. Dies drückt sich durch die schlechte Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Asymmetrie-Parametern ( $\beta$ -Parameter) der elektronischen Winkelverteilungen als Funktion der Photonenenergie aus. Das Modell nach M. Pont und R. Shakeshaft (siehe [Pro93, Pon95a und Pon96]) kann da bessere Erfolge erzielen, und das, obwohl man den elektronischen Endzustand hier lediglich als Produkt von zwei durch den Kern abgeschirmten Coulomb-Wellenfunktionen (2SC-Theorie) unter der Verwendung von effektiven Kernladungen beschreibt. Große Erfolge kann auch die vollständig numerische Methode der CCC-Theorie (engl. „Convergent-Close-Coupling“ Theorie) nach A.S. Kheifets und I. Bray vorweisen (siehe [Bra92, Fur95, Fur97] und [Khe96, Khe98b]), welche die Übergangsmatrix, abgeleitet aus Elektron-Atom-Stößen ( $e,2e$ ), in einen zwei-Stufen-Prozess zerlegt und angeregte Zwischenzustände des Heliumatoms nach der Photoionisation besetzt, die dann autoionisieren oder durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen das zweite Elektron in einen Kontinuumszustand überführen. So konnten neben den differentiellen Wirkungsquerschnitten (siehe Abbildung 1.11) auch die Verhältnisse von Doppel- zu Einfachionisation (siehe [Khe98a] und [Dör96a, Spi96a+b, Spi99]) mittels Photonen verschiedenartiger Energie sehr gut beschrieben werden.

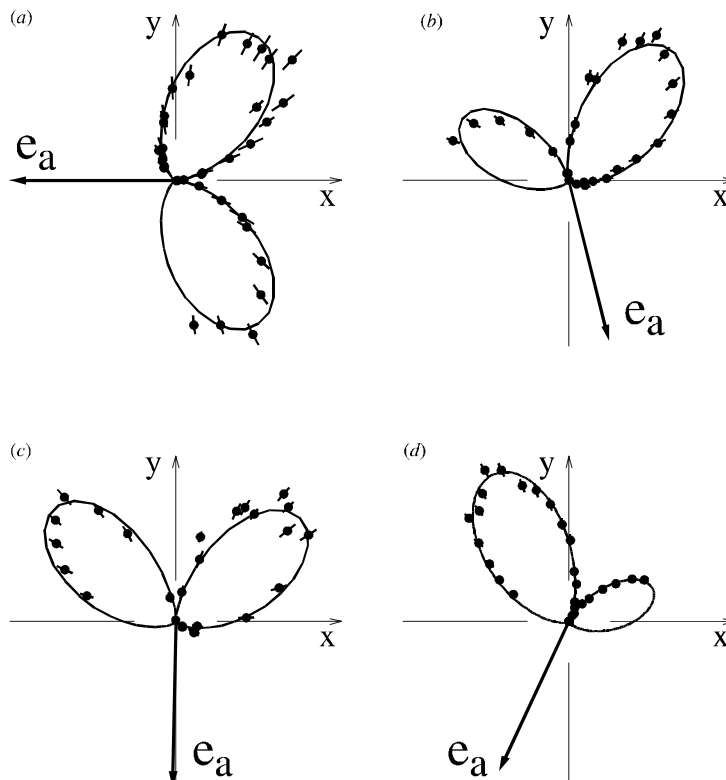


**Abbildung 1.11:** Dreifach differenzielle Wirkungsquerschnitte (TDCS) der Photodoppelionisation von Heliumatomen für linear polarisiertes Licht und einem festen Referenzwinkel von  $\theta_{a,e} = 0^\circ$ . Der Polarisationsvektor ist parallel zur  $x$ -Achse ausgerichtet. Die gesamte elektronische Anregungsenergie beträgt 20 eV. Die Energieaufteilung variiert wie angegeben. In der oberen Reihe repräsentiert die durchgezogene (Geschwindigkeitsform) und die gestrichelte Kurve (Längenform) das Ergebnis einer 3C-Rechnung. Die gepunktete Linie ist das Ergebnis der 2SC-Theorie (beides nach [Pon96], die Datenpunkte stammen aus [Lab95]). In der unteren Reihe ist das Resultat einer CCC-Rechnung vorzufinden: Volle Kurve = Geschwindigkeitsform, gestrichelte Kurve = Längenform, gepunktete Kurve = Beschleunigungsform (Datenpunkte und Theoriekurven sind [Brä98] entnommen). Die Wirkungsquerschnitte sind relativ zueinander normiert (aus [Bri00]).

Die Erforschung all dieser Details führt zu einem neuen Verständnis der Photodoppelionisation. Entscheidende Impulse kommen dabei, obwohl die numerischen Verfahren so erfolgreich sind, eher von den semiklassischen Methoden bzw. den klassischen, quantenmechanischen Störungsrechnungen: Man fasst heute im Rahmen der Wannier- und 3C-Theorie die beiden Elektronen gerne zu einem „Dielektron“ (also zu einem gekoppelten Elektronenpaar) zusammen und beschreibt die Emission der Elektronen in Anwesenheit des verbleibenden Rückstoßkerns in körperfesten Koordinaten des Elektronenpaares, den sogenannten Jacobi-

Koordinaten [mit dem Relativvektor  $\mathbf{R}_{\text{Jacob}} = (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)/2$  und dem Vektor des Schwerpunktsystems  $\mathbf{r}_{\text{Jacob}} = (\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b)$ ; dabei sind  $\mathbf{r}_a$  und  $\mathbf{r}_b$  die Ortsvektoren der beiden Elektronen im Laborsystem]. Bildlich stellt man sich gerne vor, dass das Photon am Schwerpunkt des Dielektrons angreift. Aus dieser Sichtweise heraus ist es möglich, näherungsweise Auswahlregeln in einem körperfesten System zu etablieren, die im Laborsystem lediglich beschränkte Relevanz zeigen (sogenannte Propensity-Regeln). Man kann eine neue »gute« (dies bezieht sich auf die körperfesten Koordinaten) Quantenzahl  $A$  definieren, welche den Einfluss und das Zusammenspiel der relevanten Symmetrien des Dielektrons (die Gesamtparität  $\pi$ , der Gesamtspin  $S$  und die Projektion des Gesamtdrehimpulses  $m$  auf die interelektronische Verbindungslinie) quantifiziert als eine Erhaltungsgröße in der Form  $A = \pi(-1)^{S+m}$  (siehe [Wal00a] oder [Bri00]).

Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann in einer störungstheoretischen Beschreibung über das Übergangsmatrixelement  $T$  als das Betragsquadrat aus zwei Skalarprodukten zusammengefasst werden und hat die Form  $|b_1 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}_a + b_2 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}_b|^2$ ; wobei  $\boldsymbol{\varepsilon}$  den Polarisationsvektor bezeichnet und  $\mathbf{k}_{a/b}$  die Impulsvektoren der Elektronen im Endzustand darstellen. Die Amplituden  $b_{1/2}$  enthalten all die Informationen über die unbekanntenen Elektronenkorrelationen, und sie hängen nur von dem polaren Zwischenwinkel  $\theta_{ab}$  der beiden Elektronen ab. Die Übergangsmatrix  $T$  kann dann ganz allgemein durch Koeffizienten  $a_g$  und  $a_u$  dargestellt werden, welche die Koeffizienten  $b_1$  und  $b_2$  in der Form  $a_g = (b_1 + b_2)/2$  und  $a_u = (b_1 - b_2)/2$  enthält. Im Fall gleicher elektronischer Energieaufteilung vereinfacht sich der Wirkungsquerschnitt dann zu  $|a_g|^2$ , und dieser Ausdruck wird meist gar nicht explizit berechnet, sondern oft nur durch den sogenannten Gaußschen Korrelationsfaktor genähert. Dies ist eine wichtige Approximation und ist im Einklang mit den meisten genannten Theorien (siehe z.B. Abbildung 1.12).

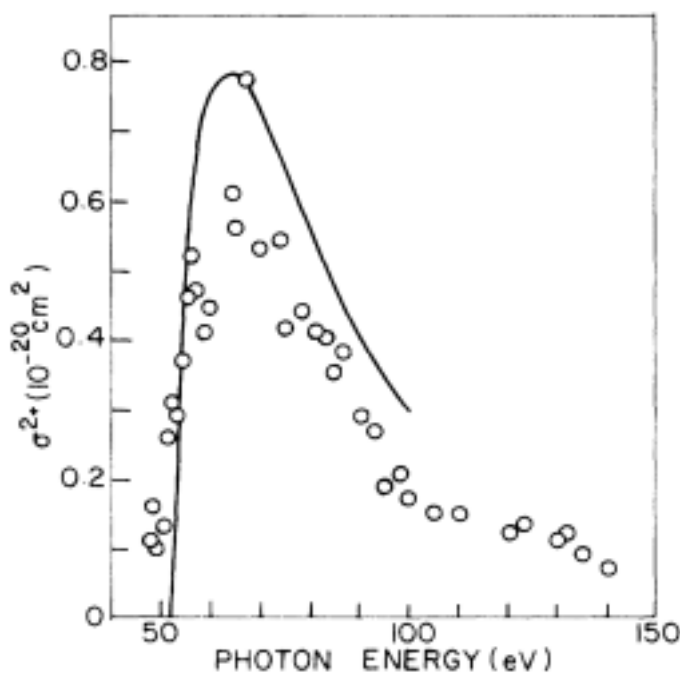


**Abbildung 1.12:** Dreifach differentielle Wirkungsquerschnitte (TDCS) der Photodoppelionisation von Heliumatomen für linear polarisiertes Licht und vier verschiedenen Referenzwinkeln:  $^* \theta_{a,e} = 180^\circ, -76^\circ, -91^\circ$  und  $-115^\circ$ . Der Polarisationsvektor ist parallel zur  $x$ -Achse ausgerichtet. Die durchgezogene Kurve repräsentiert eine Rechnung im Sinne der Wannier-Theorie mit einem Gaußschen Korrelationsfaktor von  $\theta_{\text{FWHM}} = 91^\circ$ . Hierbei wurden die experimentell bedingten Akzeptanzwinkel bereits berücksichtigt (aus [Bri00]).

Für die Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen erhofft man sich einen ähnlich einfachen Zugang; ob das Modell des Gaußschen Korrelationsfaktors in weiten Bereichen anwendbar ist, muss sich aber noch herausstellen.

## 1.4.2 Die Photodoppelionisation des Wasserstoffmoleküls

Die ersten experimentellen Untersuchungen hinsichtlich der Bedeutsamkeit von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen wurden 1987 von G. Dujardin et al. (siehe [Duj87]) durchgeführt. Mit Hilfe einer Photoion-Photoion-Koinzidenz (engl. „Photoion-Photoion-Coincidence“ PIPICO) der emittierten Rückstoßionen wurden die totalen Wirkungsquerschnitte der Molekülfragmentation in einem Photonenenergiebereich von 47.5 bis 140 eV vermessen und mit Vorhersagen von H. Le Rouzo (siehe [Rou86]) verglichen. Der Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Photonenenergie steigt linear im Bereich von 50 bis 60 eV an und erreicht bei 65 eV ein Maximum; danach fällt er in nahezu exponentieller Form wieder ab (siehe Abbildung 1.13).



**Abbildung 1.13:** Absoluter Wirkungsquerschnitt der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen (experimentelle Datenpunkte aus [Duj87]). Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Rechnung nach H. Le Rouzo (siehe [Rou86]).

Diese Verteilung kommt den theoretischen Ergebnissen von H. Le Rouzo sehr nahe: H. Le Rouzo berechnete die Wirkungsquerschnitte ab initio, wobei er Vibrationszustände des Moleküls ausschloss. Seine Vorhersagen weichen deswegen nahe an der Schwellenenergie zu Photodoppelionisation auffallend von den experimentellen Ergebnissen ab, da gerade hier Vibrationszustände eine entscheidende Rolle für die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einen Kontinuumszustand spielen. H. Le Rouzo berechnete das Übergangsmatrixelement in der Dipolnäherung, wobei er den Anfangszustand nach der Konfigurationsmethode berechnete, indem er aus 15 elliptischen Molekülorbitalen 33 Konfigurationen miteinander überlagerte (anstatt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung explizit mit einzubeziehen) und die Grundzustandsenergie sehr genau reproduzieren konnte (99 %), wodurch er eine hochkorrelierte Wel-

lenfunktion präpariert hatte. Die Endzustandswellenfunktion stellte ein symmetrisiertes („unkorreliertes“) Produkt von Coulomb-Wellenfunktionen nach dem Ansatz von F.W. Byron und C.J. Joachain für das Heliumatom (siehe [Byr67]) dar. Die gute Übereinstimmung der theoretischen Vorhersage mit dem Experiment (70 % in der Geschwindigkeitsform des Dipolmatrixelements; in der Längenform sind die Werte um den Faktor 1.8 zu hoch), wurde als ein deutlicher Hinweis für die Bedeutsamkeit von korrelierten Anfangswellenzuständen gewertet. Aufgrund des heutigen Wissens aus der Doppelionisation von Heliumatomen kann dieser Schluss jedoch sicher als verfrüht zurückgewiesen werden. 1988 erweiterte H. Le Rouzo sein Modell des nuklear fixierten Anfangszustandes um die Vibration der Kerne im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung und berechnete das Matrixelement unter der Annahme des Franck-Condon-Prinzips (siehe [Rou88]). Auch im Endzustand der Reaktion durften sich die Kerne nun bewegen, und der Wirkungsquerschnitt nahe der Schwellenenergie ließ sich nun besser beschreiben. Neben den kinetischen Energien der Rückstoßionen im Endzustand (die denen durch Protonenstoß induzierten gleichkommt) konnten auch Elektronenenergieverteilungen berechnet werden. Die elektronische Energieaufteilung (engl. „energy-sharing“) erwies sich als abhängig vom Drehimpuls des Anfangszustands des Konfigurationengemischs.

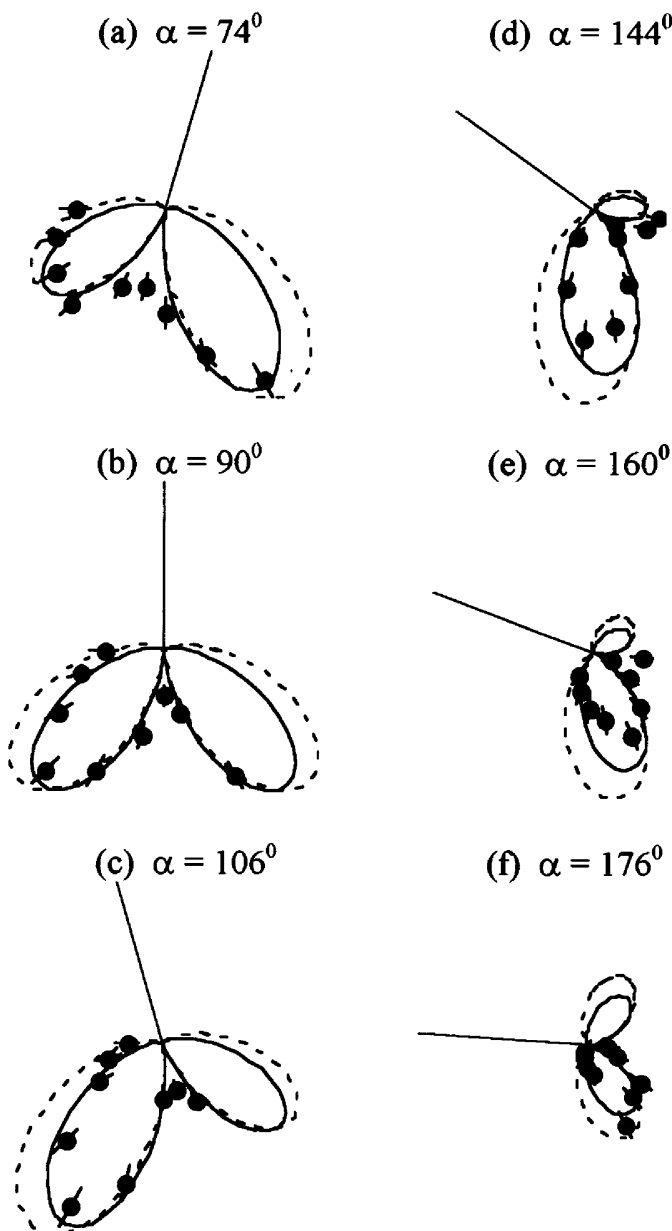
1989 ergänzten H. Kossman et al. (siehe [Kos89]) die experimentellen Daten im Energiebereich von 52 bis 110 eV durch ein weiteres PIPICO-Experiment; sie zeigten jedoch aufgrund des kleineren Fehlers eine deutlichere Abweichung von den Ergebnissen von H. Le Rouzo (selbst in der Geschwindigkeitsform des Dipoloperators) auf. H. Kossman et al. fanden heraus, dass, obwohl die Wirkungsquerschnitte für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen unterschiedlich zu denen von Heliumatomen sind, bleibt das Verhältnis von Einfach- zu Doppelionisation in beiden Fällen gleich. Des Weiteren konnten erstmals die Asymmetrie-Parameter ( $\beta$ -Parameter) der nuklearen Winkelverteilung der Rückstoßionen in diesem Energiebereich bestimmt werden. Man konnte feststellen, dass die Kerne im Wesentlichen entgegengesetzt und rechtwinklig zum Polarisationsvektor des einfallenden Synchrotronstrahlungsfeldes emittiert werden.

Zunächst konzentrierten sich alle weiterführenden Arbeiten im Hinblick auf die Photodoppelionisation auf Atome. Es galt differentielle Wirkungsquerschnitte herauszuarbeiten. Dies gelang in einigen wichtigen Arbeiten (siehe [Wig98, Sch93, Sch94, Hue94, Lab95, Sch95, Daw95, Sch96 und Maz97]). In theoretischen Ansätzen versuchte man vor allem die Rolle von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Endzustand und den Einfluss von Symmetrieeigenschaften, wie oben schon erwähnt, vor allem für das Heliumatom zu erfassen, die sich in speziellen Auswahlregeln widerspiegeln (siehe [Wig98, Huet91, Mau93, Mau94, Pon95a, Pon95b, Kaz95, Mal96 und Mal97a+b]).

Für Moleküle konnten erst 1997 T.J. Reddish et al. (siehe [Red97]) erstmals mit Hilfe eines toroidalen dispersiven Elektronenspektrometers Winkelverteilungen der emittierten Elektronen bei gleicher kinetischer Energie ( $E_a = E_b = 10$  eV) vermessen. Das Target stellten Deuteriummoleküle dar, und die Photonenenergie betrug 71.1 eV (lineare Polarisation). T.J. Reddish et al. führten erfolgreich eine Photoelektron-Photoelektron-konzidente (engl. „Photo-Electron-PhotoElectron-Coincidence“ PEPECO) Messung durch, bei der sie über die verschiedenen Raumrichtungen der molekularen Achse integrieren mussten (siehe Abbildung

1.14). Es war ihnen möglich, dreifach-differentielle Wirkungsquerschnitte (engl. „Tripple-Differential-Cross-Sections“ TDCS) für sechs verschiedene Ausrichtungen eines Photoelektrons relativ zum Polarisationsvektor der Synchrotronstrahlungsquelle ( $74^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $106^\circ$ ,  $144^\circ$ ,  $160^\circ$  und  $176^\circ$ ) zu bestimmen.

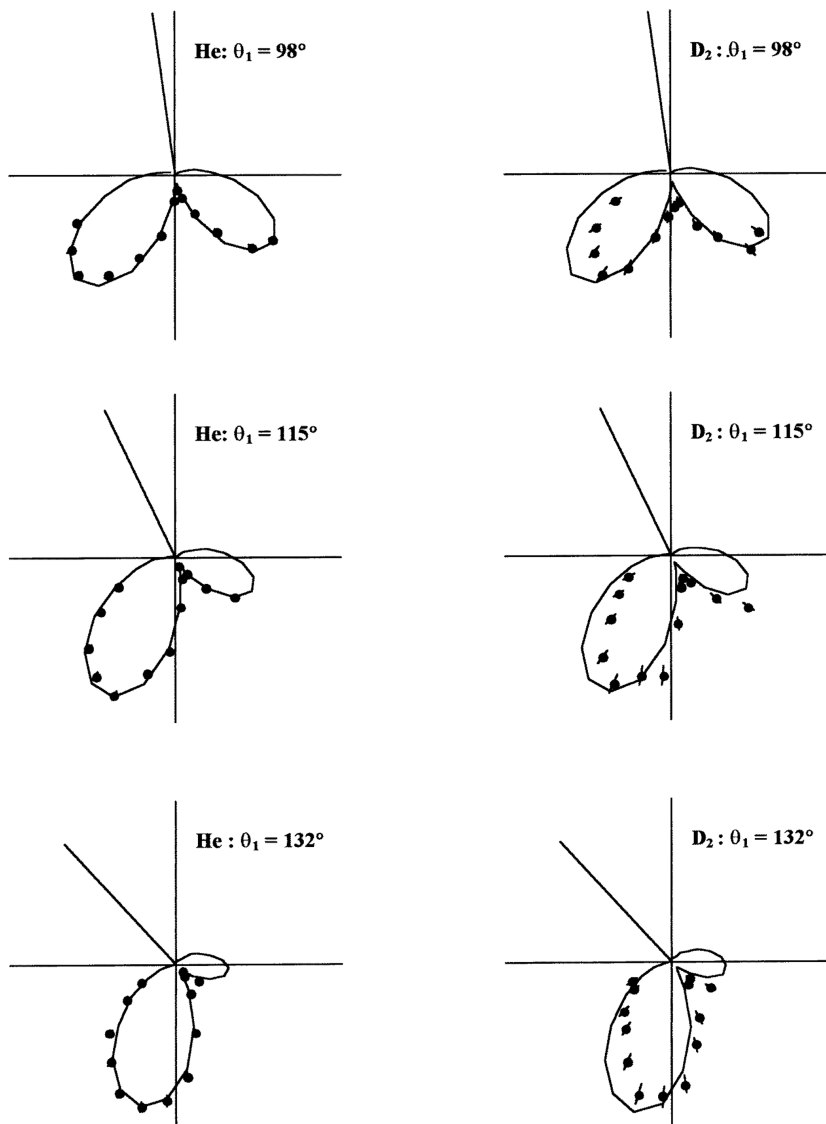
T.J. Reddish et al. fanden im Großen und Ganzen eine zunächst überraschende Übereinstimmung mit vergleichbaren differentiellen Wirkungsquerschnitten von Helium-Doppelionisationen, induziert durch einzelne Photonen, jedoch aber auch einige signifikante Unterschiede: Zum einen ist der Emissionszwischenwinkel der beiden Elektronen im Mittel etwas größer, was zu einem kleineren Öffnungswinkel der elektronischen Winkelverteilung in Form von zwei Keulen führt. Zum anderen sind deutlich mehr Ereignisse an den durch Auswahlregeln des Heliumatoms vorgesehenen Knoten der Verteilung zu erkennen; man spricht von einem Auffüllen (engl. „filling in“) oder Zulaufen des Knotens.



**Abbildung 1.14:** Polarwinkelverteilung der Elektronen bei der Doppelionisation von Deuteriummolekülen mit annähernd linear polarisiertem Licht ( $S = 0.67 \pm 0.03$ , der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist horizontal orientiert). Die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  kann dem Spektrum entnommen werden. Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Beide Elektronen haben eine kinetische Energie von  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10$  eV (Fall „equal“). Die Kurven zeigen eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts im Sinne der Wannier-Theorie mit einem Gaußschen Korrelationsfaktor von  $\theta_{FWHM} = 91^\circ$  (gestrichelte Linie, dies entspricht der PDI von Heliumatomen) und  $\theta_{FWHM} = 78^\circ$  (durchgezogene Kurve); aus [Red97].



In einer weiteren Veröffentlichung konnten J.P. Wightman et al. (siehe [Wig98]) Elektronenwinkelverteilungen für die nächsten drei festen Emissionswinkel ( $98^\circ$ ,  $115^\circ$ ,  $132^\circ$ ) des einen (ersten) Elektrons präsentieren und die bereits gemachten Beobachtungen hinsichtlich der Abweichungen zu Verteilungen beim Heliumatom bestätigen (siehe Abbildung 1.15). Sie führten die Unterschiede auf die weitaus komplexeren Anfangszustände des Moleküls zurück und machten Interferenzeffekte zwischen den beiden Hauptbeiträgen des Endzustandes ( $\Sigma_u^+$ ,  $\Pi_u$ ) für die beobachteten Differenzen verantwortlich.

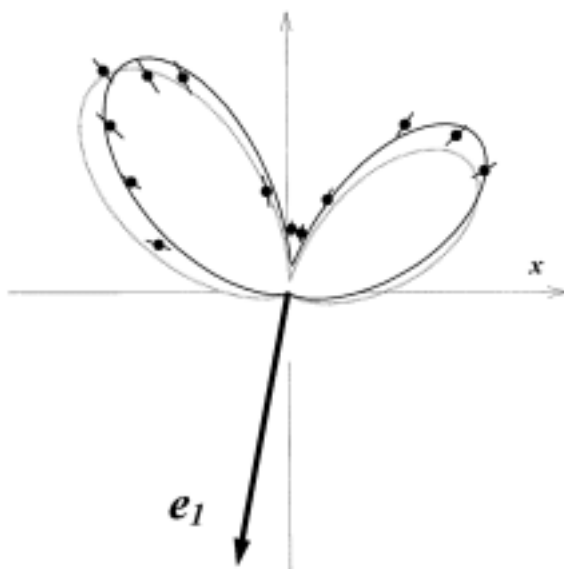


**Abbildung 1.15:** Polarwinkelverteilung der Elektronen bei der Doppelionisation von Heliumatomen (links) und Deuteriummolekülen (rechts), induziert durch annähernd linear polarisiertes Licht ( $S = 0.67 \pm 0.03$ , der elektrische Feldvektor weist entlang der Horizontalen). Die Summenenergie der Elektronen beträgt jeweils 20 eV. Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_1$  variiert wie eingezeichnet. Beide Elektronen haben eine kinetische Energie von  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10$  eV (Fall „equal“). Die Kurven zeigen eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts im Sinne der Wannier-Theorie mit einem Gaußschen Korrelationsfaktor von  $\theta_{FWHM} = 91^\circ$  (aus [Wig98]).

Des Weiteren beobachteten J.P. Wightman et al. einen Unterschied in den Intensitäten der differentiellen Wirkungsquerschnitte zwischen Wasserstoff- und Deuteriummolekülen. Obwohl unter den gleichen kinematischen Bedingungen gemessen wurde, waren die Intensitäten für Deuteriummoleküle zehn Mal so groß. Man vermutete, dass die Besetzung unterschiedlicher Rotationszustände dafür verantwortlich sein könnte. Den gemessenen „Auffülleffekt“ der Knoten und die generellen Unterschiede in den Zwischenwinkeln der beiden emittierten Elektronen konnte J.M. Feagin 1998 (siehe [Fea98]) in einem heliumartigen Modell für die Beschreibung der Photodoppelionisation des Wasserstoffmoleküls nach zweiter und höherer Ordnung der Wannier-Theorie verifizieren. J.M. Feagin erweiterte das einfache Wannier-

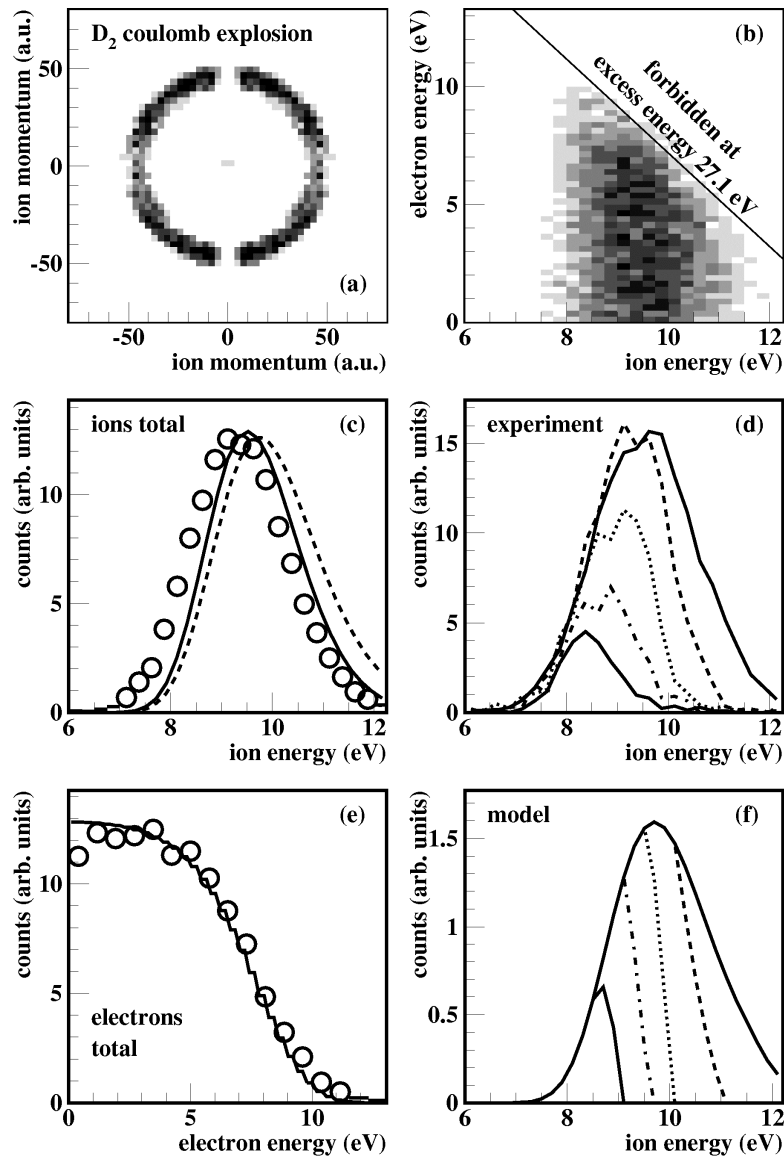
Modell des Heliumatoms um einen Zusatzterm, der Beiträge außerhalb der Elektronenebene, in der auch der Polarisationsvektor enthalten war, mit einbezog. Diese Elektronenwinkel sind beim Heliumatom nicht vorhanden bzw. erlaubt und füllen im Experiment, bei endlichen Blendenöffnungen der Spektrometer bzw. Integrationen über endliche Segmente des Raumwinkels, welche die Ebene senkrecht zu dieser Elektronenebene enthalten, diese scharfen Knoten auf.

N. Scherer et al. gelang 1998 (siehe [Sch98]) eine weitere koinzidente Elektron-Elektron Messung unter der Verwendung von klassischen dispersiven Elektronen-Spektrometern. Bei gleicher Energieaufteilung wie J.P. Wightman et al. ( $E_a = E_b = 10$  eV) konnten sie für den festen Emissionswinkel von  $259^\circ$  (hier sollte der Auffülleffekt besonders in Erscheinung treten) des einen Elektrons gegen den Polarisationsvektor des eingestrahlten Lichts die Winkelverteilung des zweiten Elektrons mit äußerst guter Statistik vermessen (siehe Abbildung 1.16). N. Scherer et al. konnten den kleineren Öffnungswinkel und das Auffüllen des Knoten nachweisen, jedoch keinen Unterschied hinsichtlich der Verwendung von Wasserstoff- oder Deuteriummolekülen unter der Berücksichtigung der unterschiedlichen Targetdichten feststellen.



**Abbildung 1.16:** Polarwinkelverteilung der Elektronen bei der Doppelionisation von Deuteriummolekülen mit annähernd linear polarisiertem Licht ( $S = 0.7 \pm 0.01$ ; der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist horizontal orientiert). Die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  beträgt  $259^\circ$ . Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Beide Elektronen haben eine kinetische Energie von  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10$  eV (Fall „equal“). Die Kurven zeigen eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts im Sinne der Wannier-Theorie mit einem Gaußschen Korrelationsfaktor von  $\theta_{FWHM} = 91^\circ$  (gestrichelte Linie, dies entspricht der PDI von Heliumatomen) und  $\theta_{FWHM} = 77^\circ$  (durchgezogene Kurve); aus [Sch98].

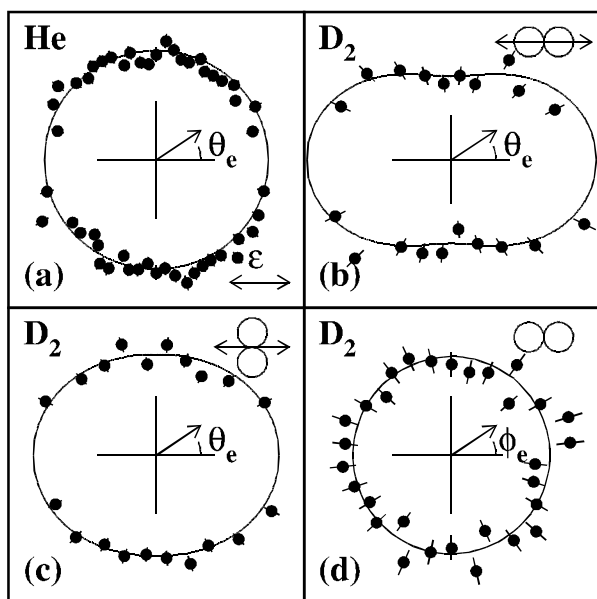
Im gleichen Jahr gelangen R. Dörner et al. (siehe [Dör98]) eine koinzidente Messung der beiden Photoionen und zusätzlich eines der beiden Elektronen bei einer Photonenenergie von 58.8 eV mit Hilfe der COLTRIMS-Methode. Sie konnten zum einen den nuklearen Asymmetrie-Parameter von H. Kossman et al. reproduzieren, als auch die kinetische Ionenenergieverteilung messen und sie in Einklang mit den Vorhersagen von H. Le Rouzo bringen: Das Maximum der Energieverteilung liegt bei geringfügig kleineren Werten als für eine Coulomb-Explosion, bei der die abschirmenden Elektronen instantan aus der Targetzone entfernt werden; die Energie- und Impulserhaltung des Vier-Teilchen-Coulomb-Endzustandes beschneidet den Phasenraum der Rückstoßionen und führt zu etwas kleineren mittleren kinetischen Energien (siehe Abbildung 1.17).



**Abbildung 1.17:** (a) Impulsverteilung der nuklearen Fragmente bei einer Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit einer Photonenenergie von 58.8 eV. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist parallel zur Abszisse ausgerichtet. Die Lücke in den Datenpunkte ist auf die endliche Vielteilchenverarbeitungstotzeit des Detektors zurückzuführen. (b) Kinetische Energie eines Elektrons (Ordinate) in Abhängigkeit von der Energie eines Deuterons. Die durchgezogene Linie gibt die maximal mögliche Elektronenenergie für die jeweilige Ionenenergie an. (c) Energieverteilung eines Deuterons im Endzustand der Reaktion. Die gestrichelte Linie zeigt die Vorhersage im Sinne der Reflexions-Approximation des molekularen Grundzustandes für eine Elektronenenergie von 0 – 5 eV. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis integriert über alle Elektronenenergien. (d) Energieverteilung der Ionen für feste Elektronenenergien. Von links nach rechts: 0 – 4, 5 – 7, 7 – 8, 8 – 9 und 9 – 10 eV. (e) Energieverteilung eines Elektrons für alle Ionenenergien. Die durchgezogene Linie beschreibt die Energieverteilung auf der Basis der Reflexions-Näherung. (f) Berechnete ionische Energieverteilung im Sinne der Reflexions-Approximation für Elektronenenergieintervalle nach Abbildung (d); aus [Dör98b].

Außerdem war es zum ersten Mal möglich, die elektronische Winkelverteilung eines Elektrons in Abhängigkeit der Ausrichtung der internuklearen Achse in Referenz zum Polarisationsvektor des Lichts zu bestimmen. R. Dörner et al. konnten eine azimutale Symmetrie um die Achse des elektrischen Feldvektors der Photonen nachweisen und die Ionisation nach An-

regungen von molekularen  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zuständen trennen, wie es J.M. Feagin in seiner Arbeit von 1998 bereits theoretisch erfasste (siehe Abbildung 1.18). Des Weiteren bestimmten sie den elektronischen Asymmetrie-Parameter  $\beta$  in Abhängigkeit von der kinetischen Elektronenenergie. Sie konnten den funktionalen Zusammenhang nun auch aufgelöst nach der Orientierung der Molekülachse herausarbeiten und stellten fest, dass die Gaußschen Korrelationsfaktoren für eine parallele und eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse in Relation zum Polarisationsvektor um den Faktor 1.2 bis 1.8 größer waren, als man bis jetzt für das Heliumatom (FWHM =  $92^\circ$ ) oder das Wasserstoffmolekül (FWHM =  $76^\circ$ ) angenommen hatte.



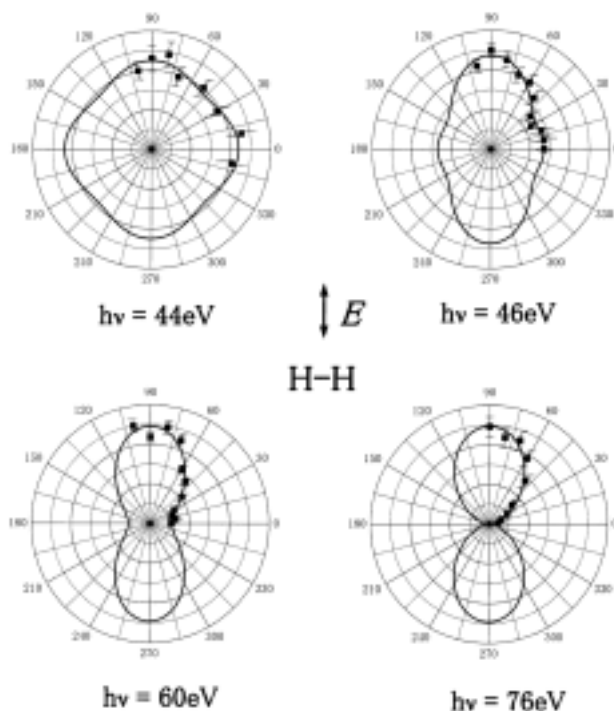
**Abbildung 1.18:** Polar- (a, b und c) und Azimutalwinkerverteilung (d) eines Photoelektrons der Doppelionisation von Heliumatomen (a) und Deuteriummolekülen (b, c und d) für linear polarisiertes Licht (PDI) mit einer Elektronensummenenergie von 7 eV. Über die Emissionsrichtung des zweiten Elektrons und die Energieaufteilung wurde integriert. Die Polarisationsrichtung zeigt in Richtung der Abszisse für die Fälle a, b und c. Im Fall d weist der elektrische Feldvektor des Lichts entlang der Flächennormalen des Spektrums. Die Stellung der Molekülachse im Fall b, c und d kann den Spektren entnommen werden. Der Asymmetrieparameter beträgt im Fall der PDI von Heliumatomen  $\beta_e(a) = 0 \pm 0.04$ . In den Fällen b und c lässt sich ein Wert von  $\beta_e(b) = 0.4 \pm 0.1$  und  $\beta_e(c) = 0.14 \pm 0.08$  ermitteln. Im Fall d ist ein Kreis an die Datenpunkte skaliert worden (aus [Dör98b]).

1999 konnten T.J. Reddish und J.M. Feagin (siehe [Red99]) die experimentellen Befunde von J.P. Wightman et al. (1998; für einen fixen Elektronwinkel von  $115^\circ$ ) akkurat durch eine Wannier-Theorie vierter Ordnung quantifizieren. Sowohl für das Heliumatom als auch für das Wasserstoffmolekül stimmen die Zwischenwinkel der beiden Elektronen und die Öffnungswinkel der Keulen in den elektronischen Winkelverteilungen für gleiche Energieaufteilung ( $E_a = E_b = 10$  eV) und linear polarisiertes Licht mit dem Experiment überein. Des Weiteren konnten elektronische Winkelverteilungen von T.J. Reddish et al. bei einem fixierten Emissionswinkel des ersten Elektrons (von  $144^\circ$ ) reproduziert werden – man fand in der theoretischen Beschreibung wieder Gaußsche Korrelationsfaktoren von  $76^\circ$  (FWHM).

Noch im selben Jahr erschlossen M. Walter und J.S. Briggs (siehe [Wal99]) einen anderen theoretischen Zugang zur Beschreibung des Vier-Körper-Coulomb-Problem im Endzustand der Molekülfragmentation. Sie betrachteten zunächst das Wasserstoffmolekülion  $H_2^+$  und beschrieben das Drei-Teilchen-Problem durch eine 2C-Wellenfunktion nach einem vereinfachten Ansatz von Brauner, Briggs und Klar (BBK) für das Heliumatom (siehe [Bra89]). Während der Anfangszustand eine Wellenfunktion nach der Molekülorbitaltheorie (LCAO) enthielt, in der die Elektron-Elektron-Wechselwirkung explizit nicht eingeht, beinhaltet der Endzustand alle Wechselwirkungen der emittierten Fragmente. Diese Idee übertrugen sie auf die Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen und koppelten nun vier Teilchen im

Endzustand der Reaktion über eine 5C-Wellenfunktion zusammen, die alle elektronischen Wechselwirkungen enthielt. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Anfangszustand präparierten sie in einem Heitler-London-Ansatz. Durch das Ein- und Ausschalten der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Endzustand (5C  $\leftrightarrow$  4C-Wellenfunktion) konnten sie die Bedeutsamkeit der Kopplung des Elektronenpaares auch nach der Fragmentation, dargestellt in mehrfach differentiellen Wirkungsquerschnitten, deutlich herausarbeiten: In den elektronischen Winkelverteilungen ergaben sich Keulen, die höchstwahrscheinlich durch höhere Multipolanteile entstehen und daher in der Wannier-Theorie bisher nicht berücksichtigt werden konnten. Die hoch gekoppelten Rechnungen erwiesen sich als sehr rechenintensiv, wodurch ein korrekter Vergleich mit experimentellen Befunden noch ausblieb, da die aufwendigen Integrationen die realen, endlich großen (bzw. kleinen) Raumwinkellemente der Messapparatur nicht enthielten. Die Übereinstimmung mit Daten von J.P. Wightman (vgl. [Wig98]) und N. Scherer (vgl. [Sch98]) ist daher nur sehr grob. Es konnten jedoch in gewissen symmetrischen Geometrien viele heliumähnliche Winkelverteilungen reproduziert werden. In zwei aufeinander folgenden Veröffentlichungen arbeitete M. Walter et al. (siehe [Wal00a und Wal00c]) die Symmetrieeigenschaften eines Dielektrons in einem Ein- und Zwei-Zentren-Potential heraus, die sich in der Sattelpunktsinversion der emittierten Elektronen (nahe an der Photodoppelionisationsschwelle) und bestimmten kinematischen Auswahlregeln widerspiegeln.

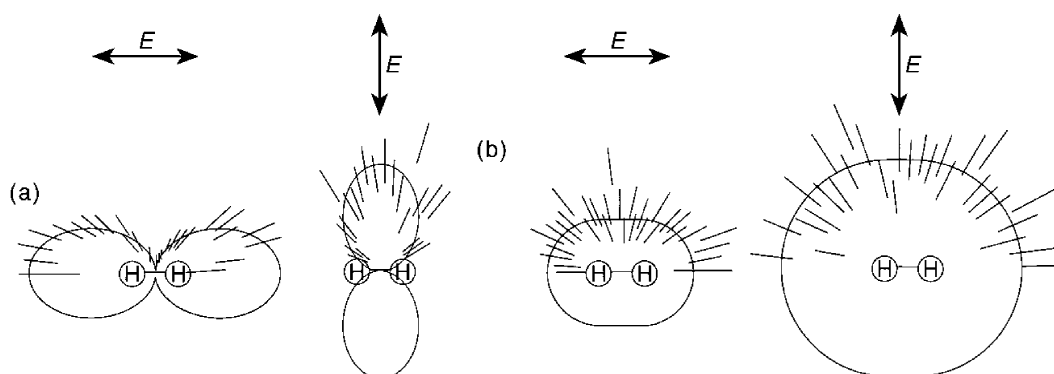
Auf experimenteller Seite gelangen K. Ito et al. (siehe [Ito00]) im Jahr 2000 eine koinzidente Messung eines Photoelektrons mit einem Proton des Wasserstoffmoleküls bei vier verschiedenen Photonenenergien (44, 46, 60 und 76 eV). Im Rahmen einer Dissoziation zerfiel das angeregte Molekül in ein Proton und ein Wasserstoffatom, bei dem ein Elektron im angeregten Zustand  $n=2$  verblieb. Unter der Annahme der axialen-Rückstoß-Näherung gelang es ihnen so, ähnlich wie R. Dörner et al. 1998, elektronische Winkelverteilungen in Abhängigkeit der Stellung der Molekülachse zu messen (siehe Abbildung 1.19).



**Abbildung 1.19:** Polarwinkelverteilung eines Photoelektrons bei der Einfachionisation von molekularem Wasserstoff für eine festgehaltene Orientierung der Molekülachse (ausgerichtet entlang der Horizontalen). Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts der Energie 44, 56, 60 und 76 eV weist senkrecht zur internuklearen Verbindungslinie. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung durch Legendre-Polynomen (siehe [Ito00]).

Der Polarisationsvektor der Synchrotronstrahlung war immer senkrecht zur internuklearen Achse orientiert. Für steigende Photonenenergien beobachteten K. Ito et al. den Übergang von einer nahezu isotropen Verteilung in eine Dipolkeule, die parallel zum Feldvektor der elektromagnetischen Strahlung ausgerichtet war (siehe oben Abbildung 1.19). Sie werteten diese Evolution als eine Konkurrenz bzw. einen Übergang zwischen Anregungsprozessen (in  $2s\sigma_g$ - und  $2p\pi_u$ -Zustände des  $H_2^+$ -Moleküliions) und einer direkten Ionisation. Aus der Form der Verteilungen schlossen sie, dass wahrscheinlich für niederenergetische Photonen (44 eV) hauptsächlich der  $2p\pi_u$ -Anregungszustand besetzt wird, wogegen für höhere Anregungsenergien (76 eV) der  $2s\sigma_g$ -Zustand die entscheidende Rolle spielt.

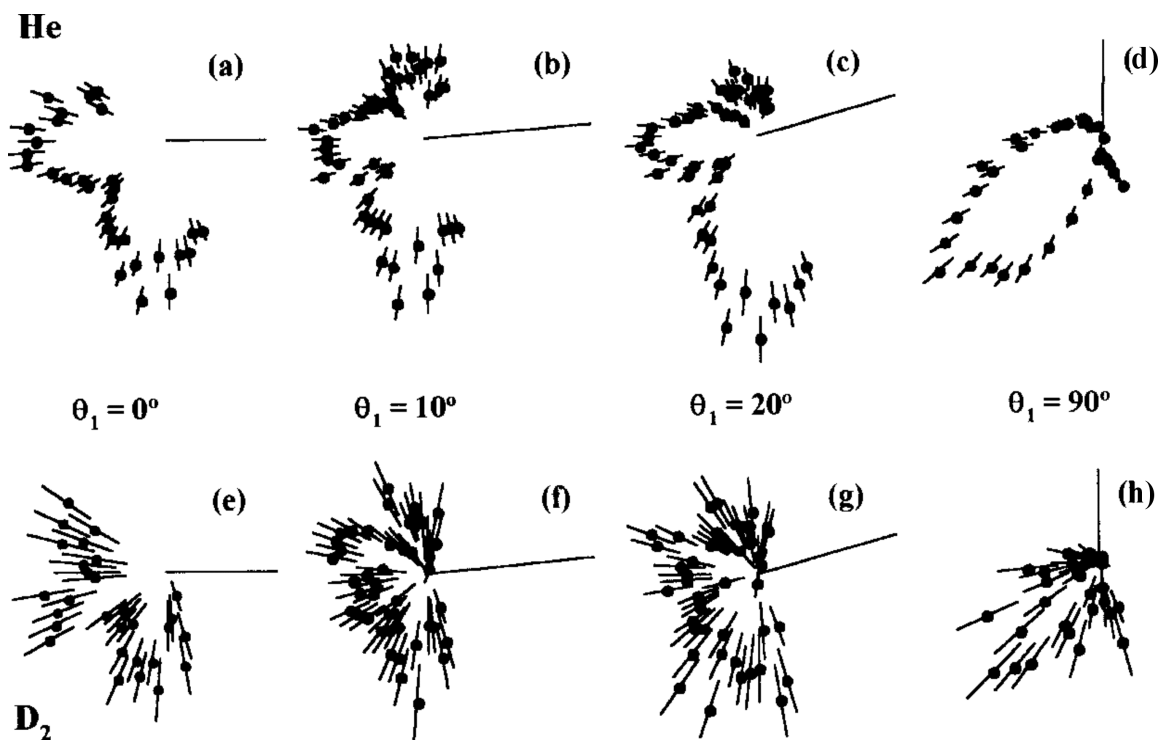
Im selben Jahr konnten J. Eland et al. (siehe [Ela00]) in einer ähnlichen Messung die experimentellen Ergebnisse von K. Ito et al. für eine vergleichbare Photonenenergie (40.8 eV) bestätigen (siehe Abbildung 1.20). Für eine geringere Energie (21.16 eV) fanden sie sogar wieder eine deutliche Dipolkeulenstruktur in der elektronischen Polarwinkelverteilung vor, die sich zudem unabhängig von der Ausrichtung der Molekülachse (im Vergleich zwischen einer parallelen und senkrechten Orientierung der internuklearen Achse in Referenz zum Polarisationsvektor) einstellte.



**Abbildung 1.20:** Polarwinkelverteilung der Elektronen für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen mit linear polarisiertem Licht der Energie (a) 21.16 eV und (b) 40.8 eV für eine festgehaltene Molekülorientierung (horizontal). Im ersten Fall (a) befindet sich das Moleküliion im Zustand  $2s\sigma_g$ . Im zweiten Fall (b) ist das Moleküliion in den Zustand  $2p\pi_u$  angeregt worden (aus [Ela00]).

In Messungen von S. Collins et al. (siehe [Co101]) gelang es kürzlich, elektronische Winkelverteilungen für eine ungleiche Energieaufteilung der beiden Elektronen ( $E_a = 5$  eV und  $E_b = 20$  eV) für vier verschiedene Referenzwinkel des langsamen Elektrons gegenüber der Richtung des Polarisationsvektors ( $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $90^\circ$ ) zu bestimmen. Diese (dreifach-) differentiellen Wirkungsquerschnitte der kompletten Molekülfragmentation wurden mit Heliumdaten verglichen: Die Verteilungen wiesen ein ähnliches Muster auf, jedoch waren auch Unterschiede zu bemerken. Wieder waren die Zwischenwinkel der beiden Elektronen im Fall der Ionisation des Deuteriummoleküls etwas größer, aber zudem entdeckten S. Collins et al. Knoten bzw. Minima in den Verteilungen, die in den jeweiligen Winkelverteilungen des Heliumphotoelektrons nicht vorhanden waren (siehe Abbildung 1.21). Dies lässt vor allem darauf schließen, dass eine genaue Kenntnis der Anregungsamplituden  $a_{\Sigma^g}$ ,  $a_{\Pi^g}$ ,  $a_{\Sigma^u}$  und  $a_{\Pi^u}$  sowie deren Phasendifferenz notwendig ist, um diese neuen Keulen in den Winkelverteilungen

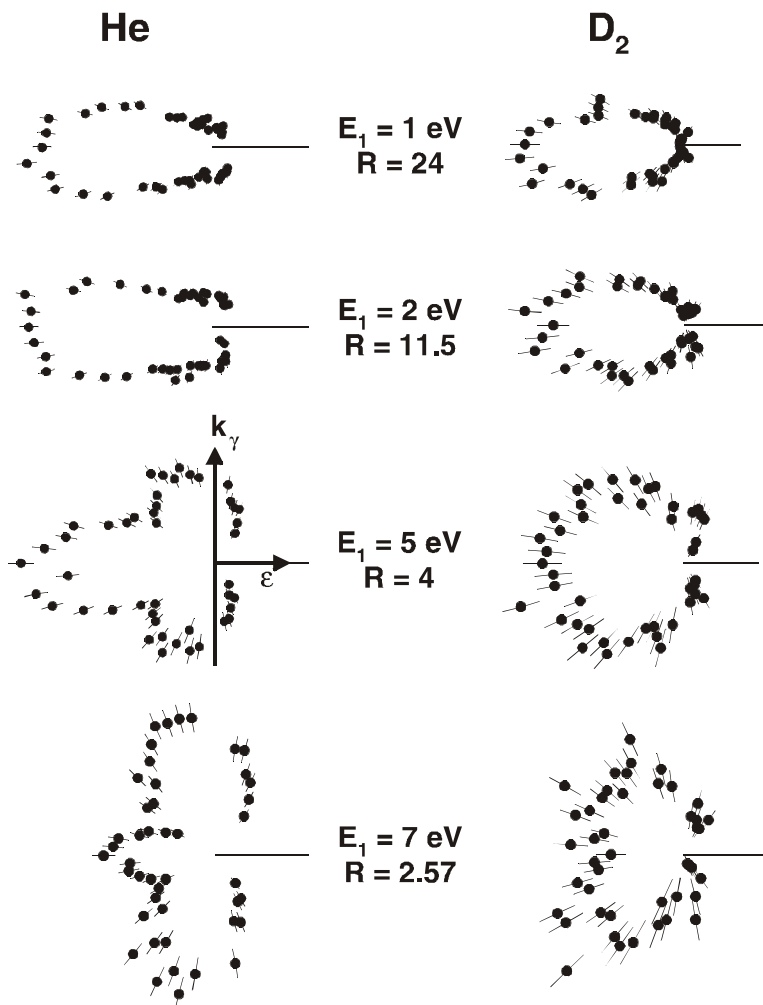
des Moleküls zu beschreiben. Im Fall des Heliumatoms konnten diese Amplituden durch den Gaußschen Korrelationsfaktor und einem angemessenen Phasenfaktor gut genähert werden. Die Verteilungen im Fall des Deuteriummoleküls können bei diesen Messungen jedoch durch einen gaußartig verteilten Zwischenwinkel nicht reproduziert werden. Eine andere Idee ist, dass vielleicht Interferenzerscheinungen an den zwei Kernen zu einer weiteren Knotenstruktur in der Winkelverteilung der Photoelektronen des Deuteriummoleküls führen könnten, so wie es M. Walter und J.S. Briggs (vgl. [Wal99]) vorhersagten. Dieser zusätzliche Interferenzterm im Wirkungsquerschnitt der theoretischen Beschreibung ist dabei abhängig vom Relativimpuls der beiden emittierten Elektronen, dem internuklearen Abstand und der Stellung der Molekülachse in Referenz zum elektronischen Relativimpuls. Durch die ungleiche Energieaufteilung der Elektronen wähen sich S. Collins et al. gerade an der theoretischen Elektronenenergiegrenze, an der solche Interferenzeffekte einsetzen könnten, und, obwohl es ihnen nicht möglich war, die molekulare Achse in Relation zu den Elektronen zu fixieren, könnten die beobachteten Knotenstrukturen einen Hinweis auf solche Überlagerungen sein. Sollte es gelingen, Kenntnis über die Orientierung der Kernachse zu erlangen, müssten sich diese Interferenzstrukturen deutlich herausarbeiten lassen.



**Abbildung 1.21:** Dreifach differenzielle Wirkungsquerschnitte (TDCS) der Photodoppelionisation von Heliumatomen (obere Reihe) und Deuteriummolekülen (untere Reihe; über die Stellung der Molekülachse wurde hier integriert) für annähernd linear polarisiertes Licht ( $S = 0.9$ ). Die gesamte elektronische Anregungsenergie beträgt jeweils 20 eV. Das Referenzelektron hat immer eine Energie von 5 eV; der Polarwinkel des Referenzelektrons variiert wie angegeben (aus [Col01]).

In jüngsten Messungen von D. Seccombe, S. Collins et al. (siehe [Sec02]) wurden aber zunächst in Anlehnung an das Vorexperiment von S. Collins für vier verschiedene elektronische Energieaufteilungen ( $[E_a; E_b]$  in eV = [1; 24], [2; 23], [5; 20] und [7; 18]) dreifach differenzielle Wirkungsquerschnitte TDCS bei festgehaltenem Referenzwinkel von  $0^\circ$  des ersten Elek-

trons gegen den elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Lichts für die Photodoppelionisation von Heliumatomen und Deuteriummolekülen vermessen und miteinander verglichen. Dabei wurde in dieser koplanaren Geometrie nach wie vor über die Stellung der Molekülachse integriert (siehe Abbildung 1.22). Im direkten Vergleich mit den bereits gemessenen Daten (für [5 eV, 20 eV]) erwies sich die entdeckte Knotenstruktur dank deutlich verbesserter Statistik nun als weit weniger prominent aber im Ansatz und für die nächst gleichwertigere Energieaufteilung (für [7 eV, 18 eV]) weiterhin erkennbar. Die elektronische Winkelverteilung bei der Photionisation von Deuteriummolekülen erscheint in diesem elektronischen Energieaufteilungsbereich jetzt im Vergleich zu jener der Heliumatome als diffuser, was die Autoren nicht nur auf die Integration über die Ausrichtung der Molekülachse zurückführen, sondern vor allem auch auf die komplexere Struktur des molekularen Anfangszustandes, repräsentiert durch die Anregungsamplituden der Wannier-Theorie nach T. Reddish und J. Feagin (siehe [Redd99]). Damit messen heute D. Seccombe et al. im Hinblick auf die schwache Knotenstruktur im Fall des Deuteriummoleküls dem Einfluss des Zwei-Zentren-Interferenzeffektes nun weniger Bedeutung bei als vielmehr der Fähigkeit des Polarisationsvektors selektiv bestimmte, ausgerichtete Anfangszustände erfolgreich zu ionisieren. Eine koinzidente Messung der emittierten Elektronen *und* der nuklearen Fragmente könnte endgültig Klarheit über derartige Spekulationen erbringen.



**Abbildung 1.22:** Polarwinkelverteilung der Elektronen bei der Doppelionisation von Heliumatomen (links) und Deuteriummolekülen (rechts), induziert durch linear polarisiertes Licht (der elektrische Feldvektor weist entlang der Horizontalen). Die Summenenergie der Elektronen beträgt jeweils 25 eV. Das Referenzelektron weist, wie eingezeichnet, immer in Richtung des Polarisationsvektors. Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Die kinetische Energie des Referenzelektrons  $E_{a,e}$  variiert wie angegeben.  $R$  bezeichnet den Quotienten  $E_{ab,e}/E_{a,e}$  (aus [Sec02]).



## 1.5 Die Aufgabenstellung

Aus dieser geschichtlichen Entwicklung heraus liegen die Anforderungen an ein neues Experiment zur Erforschung des dynamischen Verhaltens von Elektronenpaaren in Ein- und Zweizentren-Coulomb-Potentialen auf der Hand. Es besteht der Wunsch, an den experimentellen Vorarbeiten von R. Dörner et al., K. Ito et al. und D. Seccombe et al. anzuschließen und folgende Eigenschaften oder Aspekte in den neuen experimentellen Untersuchungen zu berücksichtigen bzw. möglichst zu realisieren<sup>39</sup>:

1. Es ist von entscheidender Bedeutung die Orientierung der Molekülachse zum Zeitpunkt der Fragmentation festzustellen.
2. Es sollten möglichst alle elektronischen Zwischenwinkel und Orientierungen zum Polarisationsvektor des eingestrahnten Photons zugänglich und auf keine speziellen Ebenen oder Schnitte im Orts- und Impulsraum begrenzt sein.
3. Sowohl gleiche als auch asymmetrische elektronische Energieaufteilungen sollten im Blickpunkt der Untersuchungen stehen.
4. Photonenenergie nahe an der Schwelle der Photodoppelionisation, in einem mittleren Bereich aber auch im hohen Energiebereich, sind von Interesse.
5. Wenn möglich sollte nach unterschiedlichen Anfangs- (z.B. Nullpunktsschwankungen des Grundzustandes) bzw. Anregungszuständen (Vibration und Rotation) des Moleküls unterschieden werden können.
6. Die Bestimmung des elektronischen Spins im Endzustand der Reaktion wäre von Interesse.

Ein COLTRIMS-Experiment in der bereits besprochenen Weise kann im Prinzip bis auf den letzten Punkt all diesen Aspekten Rechnung tragen. Zur Zeit steht in unserer Arbeitsgruppe zwar ein kaltes, wohllokalisiertes, spinpolarisiertes Heliumgastarget zur Verfügung (siehe [Jah02]), welches aus einer Plasmadüse als Überschallgasstrahl extrahiert wird – ein spinpolarisiertes Molekültarget ist in dieser Art und Weise aber sicher nicht zu präparieren, da die Wasserstoffmoleküle sehr leicht im Plasma dissoziieren würden.

Bei den beiden in diesem Rahmen durchgeführten Experimenten wählte man eine Photonenenergie von 75.5 und 79.77 eV und wies drei bis vier Fragmente (zwei Elektronen und mindestens ein Rückstoßion des Deuteriummoleküls) koinzident und unter einem vollen Raumwinkel ( $4\pi$ ) nach. Es wurde dabei linear polarisiertes Licht zur Untersuchung der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen und Heliumatomen verwendet.

---

<sup>39</sup> „Physiker haben einen genetischen Defekt, der ihnen übergroßen Optimismus verleiht.“ Leon Lederman

### 1.6 Der Inhalt dieser Arbeit

#### HRB und FAQ <sup>40</sup>

Diese schriftliche Arbeit soll dem Leser einen Überblick über die theoretischen Ansätze und die experimentelle Vorgehensweise bei der Untersuchung von gekoppelten Vielteilchenbewegungen und elektronischen Korrelationen bieten, und in diesem Zusammenhang sollen dann die gewonnenen, neuen Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden. Zu diesem Zweck ist diese schriftliche Abhandlung in mehrere Kapitel gegliedert, die ein schrittweises Erschließen der bereits bekannten und neuen Erkenntnisse ermöglichen soll. Da es sich bei dieser Untersuchung um eine experimentelle Arbeit handelt, wurde ein besonderer Schwerpunkt auf die Darstellung des apparativen Aufbaus und seiner Funktionsweise gelegt. Aber auch die theoretischen Verfahren kommen nicht zu kurz, und mit den angegebenen Literaturverweisen bekommt man einen guten Gesamtüberblick über den momentanen Stand der Forschung. Mit diesem ganzen Vorwissen können wir die Vielzahl der neuen Erkenntnisse gut diskutieren und schließlich zu einem einheitlichen Gesamtbild zusammensetzen.

Nach der eben vorgestellten Einleitung und Motivation werden in Kapitel 2 direkt die technischen Aufbauten und die experimentellen Vorgehensweisen bei der Präparation des Projektilstrahls und des Targets besprochen. Es werden kurz die relevanten Eigenschaften von Photonen, Elektronen und Atomkernen, also den Komponenten des atomaren Streuversuchs aufgezeigt. Gleichzeitig werden ein paar erklärende Worte zu Molekülbindungen und deren Eigenschaften verloren, die einige Grundlagen für das bessere Verständnis des Theoriekapitels vermitteln sollen. Die Funktionsweise der Spektrometer und Detektoren sowie die elektronische Auslese wird außerdem deutlich gemacht. Um die volle Leistungsfähigkeit und die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der COLTRIMS-Technik kennenzulernen, bietet sich zudem eine lange Literaturliste sehr erfolgreicher Experimente an (einige ausgesuchte Werke sind: [Mer96, Spie96, Ali97, Kha98, Web98, Ach99, Sch00, Afa01, Kol01, Sta01, Wec01a]). Ein Blick in diese Arbeiten ist sehr zu empfehlen.

In Kapitel 3 folgen die Test- und Kalibrationsmessungen des apparativen Aufbaus. Es wird die Transformation der experimentellen Rohdaten in verwertbare Impulse der einzelnen Fragmente beschrieben. Somit wird der Weg von der Präparation bzw. der Säuberung der Daten über die Beurteilung des kritischen Vielteilchennachweises bis zur Generierung gedrehter Koordinatensysteme und die damit verbundenen differentiellen Wirkungsquerschnitte aufgezeigt werden. Hinter diesem eher unscheinbaren Kapitel verbirgt sich also ein äußerst wichtiger Teilbereich der ganzen Messung und damit verbunden ein zeitlich sehr hoher Arbeitsaufwand <sup>41</sup>.

Im vierten Kapitel wird auf die theoretische Beschreibung der Photodoppelionisation von Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen genauer eingegangen. Es werden quantenmechani-

---

<sup>40</sup> HRB und FAQ: ☺

HRB ist die engl. Abkürzung für „How-to-Read-this-Book“: Was ist beim Lesen dieses Büchleins zu beachten ?  
FAQ ist die engl. Abkürzung für „Frequently-Asked-Question(s)“: Häufig gestellte Frage(n).

<sup>41</sup> „Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuerwerfen.“ Albert Einstein

sche Näherungsverfahren für die Beschreibung der molekularen Anfangszustände beschrieben und verschiedene wechselwirkende Fragmentationsendzustände vorgestellt, auf die im Rahmen der Störungstheorie der Grundzustand projiziert wird. Ein alternatives, semiklassisches Verfahren wird ebenso ausführlich besprochen werden. Die theoretische Beschreibung der Photodoppelionisation von Heliumatomen ähnelt dabei den genannten Verfahren sehr bzw. lässt sich leicht aus ihnen ableiten (meist geht sogar umgekehrt der Formalismus der Zweifachionisation des Wasserstoffmoleküls aus dem des Heliumatoms hervor und ist damit inhärent in dem jeweiligen Modell beinhaltet). Für ein besseres Verständnis kann man jedoch dieses Wissen bei Bedarf mit heliumspezifischer Literatur abgleichen (siehe [Spi96, Ach99 und vor allem Bri00]).

Im fünften Kapitel wird der Kerninhalt dieser Arbeit, die gewonnenen Meßergebnisse in Form von mitunter sehr hochdifferentiellen Wirkungsquerschnitten präsentiert werden. Dabei werden wir die Impuls- und Energieverteilungen der einzelnen Fragmente bzw. der beiden verschiedenen Teilchenpaare besprechen können. Im Mittelpunkt der Diskussion aber stehen die Azimutal- und Polarwinkelverteilungen der Photoelektronen in Referenz zur Ausrichtung der Molekülachse. Es kann somit der Einfluss von verschiedenen Auswahlregeln, die eine Population des Phasenraums des Endzustandes einschränken, studiert werden. Zudem werden wir erfahren, wie diese elektronischen Emissionsmuster vom Atomkernabstand des bindenden, nuklearen Zweizentrenpotentials abhängen. Die Emission und die innere Dynamik des Dielektrons wird dabei oft mit den Abläufen bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen in Beziehung gesetzt.

In Kapitel 6 wollen wir dann noch einmal die wichtigsten Ergebnisse zusammenfassen. Auf der Basis dieser neu gewonnenen Erkenntnisse sollen an dieser Stelle zudem neue Fragestellungen in Bezug zur Photo(doppel)ionisation von einfachen Molekülen formuliert werden, welche die zukünftigen Forschungen stimulieren können. Ein Ausblick auf weitere, mögliche Experimente in Verbindung mit einer sich stetig weiterentwickelnden Technologie der Rückstoßionenimpulsspektroskopie schließt sich dann an dieses Resümee an.

Zusätzlich befindet sich am Schluss dieser Arbeit neben dem Anhang, auf den im Laufe der Arbeit bei Detailfragen verwiesen wird (beachten Sie bitte auch Anhang D, hier finden Sie die Erklärungen der am häufigsten benutzten Abkürzungen, Fremdwörter und Indizes vor), ein Literaturverzeichnis. In den Literaturverweisen, eingefasst durch eckige Klammern ([...]), kennzeichnen die ersten drei Buchstaben den Nachnamen des (Erst-) Autors eines Buches, einer Textstelle oder einer Veröffentlichung in einer naturwissenschaftlichen Zeitschrift oder auch unter Umständen die Anfangsbuchstaben einer Firma; die folgenden zwei Ziffern stellen die Jahreszahl des Veröffentlichungsdatums dar (Zahlen  $\leq 02$  beziehen sich auf das 21ste Jahrhundert). Diese Art der Indizierung soll ein einfaches Wiedererkennen häufig benutzter und damit im Rahmen dieser Arbeit besonders wichtiger Referenzen erleichtern.

Ein ganz wichtiges Resultat dieser naturwissenschaftlichen Untersuchung sind die animierten, hochdifferentiellen Wirkungsquerschnitte in Form von Filmen (im AVI-Format), die einen guten Gesamtüberblick über den Ablauf der Photodoppelionisation von einfachen atomaren und molekularen Zwei-Elektronen-Systemen geben können. So wird in manchen Bildunterschriften auf einen entsprechenden Film hingewiesen, der sich dem beigefügten Datenträger in Form einer Compact Disc (CD) entnehmen lässt (ein geeignetes Abspielprogramm ist hier

ebenso vorzufinden). Es befinden sich 46(+1) Filme im Verzeichnis „Movies“. Für eine bessere Übersicht wurde ein entsprechendes Filmverzeichnis erstellt; es befindet sich ebenfalls im Verzeichnis „Movies“.

Ein Wort noch zum immer wiederkehrenden „Fach-Chinesisch“: Die moderne Naturwissenschaft ist eng an eine internationale Zusammenarbeit gebunden, deren gemeinsame Sprache Englisch (oder amerikanisches Englisch) ist. Der Erfolg bei der Bearbeitung von wissenschaftlichen Problemstellungen hängt ganz entscheidend von der Überwindung von Sprach- und Ländergrenzen und der Integration von soviel wie möglich interessierten Menschen auf der ganzen Welt ab; so auch in dieser Arbeit – nicht umsonst werden daher die meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen heutzutage in englischer Sprache verfasst. Vielen theoretischen Verfahren oder apparativen Komponenten kommt deswegen ein englischer Name oder ein englisches Kürzel (Akronym) zu, das, sofern er oder es bekannt und relevant ist, hier auch (mit einer entsprechenden Übersetzung) genannt und benutzt wird. Damit soll die Möglichkeit geschaffen werden, sich mit diesen Schlagwörtern vertraut zu machen, die in der Fachwelt immer wieder auftauchen, und zudem soll so die Suche nach spezifischer Literatur (zum Beispiel im Internet) erleichtert werden. Es wurde aber darauf Wert gelegt, die Erklärungen nicht mit Anglizismen bzw. Amerikanismen und Abkürzungen zu überfrachten.

Diese naturwissenschaftliche Abhandlung soll weit davon entfernt sein einen Lehrbuchcharakter anzunehmen; ganz im Gegenteil: Kenntnisse über die Grundlagen der Quantenmechanik sind eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis dieser Arbeit. Dennoch wurde teilweise auf eine ausführlichere Darstellung Wert gelegt, um vielfaches Nachschlagen in fremder Literatur zu vermeiden und einen gewissen Lesefluß aufrecht zu erhalten. Zudem erhoffe ich mir, durch einen bewußt unkryptischen Erzählstil ein breites Publikum ansprechen zu können. Dies mag die etwas höhere Seitenanzahl dieser Arbeit erklären. Ich hoffe, der Leser lässt sich davon aber nicht abschrecken und wird feststellen, dass sich dieses „Büchlein“ genauso zügig bearbeiten lässt wie vergleichbare Doktorarbeiten:

*„...Möge das Büchlein manchem einige frohe Stunden der Anregung bringen...!“*  
(Albert Einstein aus [Ein88])

Bevor wir nun aber in »medias res« gehen sei an dieser Stelle eine kurze Einführung in die Einheiten der atomphysikalischen Beschreibungsweise vorangestellt. Es ist sinnvoll, neue, speziell angepasste Einheiten zu definieren, um lange Zahlenkolonnen und eine aufwendige Exponentenschreibweise zu vermeiden. Die damit verbundene Verwendung von kleinen oder gar ganzen Zahlen erleichtert die Diskussion und die Vergleiche von atomaren Effekten erheblich.

## 1.7 Atomare Einheiten

Die Eigenschaften und Prozesse der Atome und Moleküle unterliegen nicht nur den seltsamen Gesetzmäßigkeiten der Quantenmechanik, sondern werden darüber hinaus durch speziell angepasste Einheiten bewertet. Diese Einheiten werden in den folgenden Kapiteln immer wieder benutzt und eingesetzt, ohne dabei noch einmal explizit auf ihre Berechnung einzugehen. Auf absolute Größenvergleiche auf der Skala der internationalen Standardeinheiten (SI) wird dann, wie immer, wenn man einen ganzen Satz von problemangepassten Einheiten einführt, weitgehend verzichtet und stattdessen werden relative quantitative Abschätzungen in den Vordergrund gestellt. Diese mögen vielleicht den ungeübten Leser zunächst weiter von jeglicher Anschauung wegführen, da der Bezugspunkt (das ungestörte Wasserstoffatom) keinen fassbaren Gegenwert zu den gewohnten makroskopischen Gegenständen unserer Sinnenwelt darstellt. Doch sieht man einmal davon ab, die Größenordnungen des Alltags mit den Dimensionen der Quantenwelt (zugegebenermaßen) ständig zwanghaft in Verbindung bringen zu wollen, so stellt nach einiger Übung die atomare Einheit (engl. „atomic unit“ = a.u.) eine handliche Größe dar, ähnlich wie das Dutzend oder das Mol.

Um den Bezug zu den Standardeinheiten des Makrokosmos einmal herzustellen und eine Vorstellung von den Größenordnungen mikroskopisch kleinster Teilchen zu geben, sind die relevanten atomaren Einheiten, Definitionen und Umrechnungen, die auf die Dimensionen eines Elektrons (indiziert mit dem Buchstaben „e“) im Grundzustand des Wasserstoffatoms normiert sind, im Folgenden aufgelistet.

### 1.7.1 Definitionen:

Das Elektron auf der Bohrschen Bahn im Grundzustand des Wasserstoffatoms definiert die atomaren Einheiten über die folgenden Eigenschaften:

$r_e$	= 1 a.u.	= $5.2918 \cdot 10^{-11}$ m	Bohrscher K-Schalenradius des Wasserstoff
$v_e$	= 1 a.u.	= $2.1877 \cdot 10^6$ m/s	Geschwindigkeit auf der Bohrschen Atomhülle
$m_e$	= 1 a.u.	= $9.1094 \cdot 10^{-31}$ kg	Ruhemasse des Elektrons
$q_e$	= 1 a.u.	= $1.6022 \cdot 10^{-19}$ As	Ladung des Elektrons
$c$	= 137 a.u.	= $2.9979 \cdot 10^8$ m/s	Lichtgeschwindigkeit

Einige wichtige atomare Größen sind über fundamentale Zusammenhänge miteinander verknüpft und bedingen einander:

$r_e = \frac{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_e} = \frac{\hbar}{m_e \cdot \alpha \cdot c}$	Bohrscher K-Schalenradius des Wasserstoff
$v_e = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar} = \alpha \cdot c$	Geschwindigkeit auf der Bohrschen Atomhülle
$E_e = \frac{m_e \cdot e^4}{32\pi^2 \cdot \epsilon_0^2 \cdot \hbar^2} = \frac{1}{2} m_e \cdot v_e^2 = \frac{1}{2} \text{ a.u.}$	Energie im Grundzustand
$p_e = m_e \cdot v_e = 1 \text{ a.u.}$	Impuls im Grundzustand
$t_e = \frac{2\pi \cdot r_e}{v_e} = 2\pi (1.5 \cdot 10^{-16} \text{ s})$	Umlaufzeit auf der Bohrschen Bahn

### 1.7.2 Naturkonstanten:

An dieser Stelle seien nur einige wenige Naturkonstanten aufgelistet, die für die weitere Diskussion und das Verständnis dieser Arbeit nötig oder von Interesse sind. Der Buchstabe  $c$  kennzeichnet hierbei die Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\lambda_c$  stellt die Compton-Wellenlänge eines Mikroobjektes (hier das Elektron) dar,  $\mu_0$  ist die magnetische Feld- bzw. Induktionskonstante des Vakuums,  $\mu_B$  repräsentiert das Bohrsche Magneton,  $R_\infty$  kennzeichnet die Rydberg-Konstante und  $\epsilon_0$  ist die elektrische Feld- bzw. Influenzkonstante des Vakuums:

$c = \frac{v_e}{\alpha} = 137 \text{ a.u.}$	$\hbar = m_e v_e r_e = 1 \text{ a.u.}$	$\epsilon_0 = \frac{e^2}{4\pi \hbar v_e} = \frac{1}{4\pi}$	$\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} = \frac{\alpha^2}{4\pi}$
$R_\infty = \frac{m_e e^4}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3} = \frac{\alpha}{4\pi}$	$h = 2\pi \cdot \hbar = 2\pi$	$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2\pi$	$\mu_B = \frac{e \hbar^2}{2m_e} = \frac{1}{2} \text{ a.u.}$

Zur Erinnerung sind hier die wichtigsten Konstanten noch einmal in SI-Einheiten angegeben ( $k$  bezeichnet die Boltzmann-Konstante):

$h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	$R_\infty = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/(Am)}$	$k = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$

### 1.7.3 Umrechnungsfaktoren:

Somit ergeben sich nach den obigen Definitionen und mathematischen Zusammenhängen einige wichtige Umrechnungsfaktoren von SI-Einheiten in atomare Einheiten (a.u.) und umgekehrt, die hier noch einmal aufgrund ihrer häufigen Verwendung tabellarisch aufgeführt werden sollen:

Größe	Atomare Einheit a.u.	System International (SI)
Länge	1 a.u. = $0.529\,177 \cdot 10^{-10}$ m	1 m = $1.8897 \cdot 10^{10}$ a.u.
Zeit	1 a.u. = $2.4189 \cdot 10^{-17}$ s	1 s = $4.1341 \cdot 10^{16}$ a.u.
Geschwindigkeit	1 a.u. = $2.1877 \cdot 10^6$ m/s	1 m/s = $4.5706 \cdot 10^{-7}$ a.u.
Masse	1 a.u. = $9.1091 \cdot 10^{-31}$ kg	1 kg = $1.0978 \cdot 10^{30}$ a.u.
Kraft	1 a.u. = $8.2388 \cdot 10^{-8}$ N	1 N = $1.2138 \cdot 10^7$ a.u.
Energie	1 a.u. = $4.360 \cdot 10^{-18}$ J	1 J = $2.294 \cdot 10^{17}$ a.u.
Ladung	1 a.u. = $1.60219 \cdot 10^{-19}$ As	1 As = $6.1656 \cdot 10^{18}$ a.u.
Spannung	1 a.u. = 27.212 V	1 V = 0.0367 a.u.
Impuls	1 a.u. = $1.992798 \cdot 10^{-24}$ kg m/s	1 kg m/s = $5.0181 \cdot 10^{23}$ a.u.
Drehimpuls	1 a.u. = $1.054585 \cdot 10^{-34}$ kg m <sup>2</sup> /s	1 kg m <sup>2</sup> /s = $9.4824 \cdot 10^{33}$ a.u.

Hinweis: In der Atom- und Molekülphysik wird teilweise noch häufig die alte Längeneinheit Ångström [Å] verwendet. Es gilt:  $1 \cdot 10^{-10}$  m = 100 pm = 1 Å; 1 Bohr = 0.529 177 Å. Den Wirkungsquerschnitt gibt man auch heute noch häufig in der alten Einheit Barn [b] an. Hierbei gilt:  $1 \text{ b} = 1 \cdot 10^{-28}$  m<sup>2</sup>.

Weiterhin ist anzumerken, daß eine atomare Einheit der kinetischen Energie auch oftmals Hartree genannt wird (1 Hartree = 27.2 eV = 1 a.u.); ein Hartree entspricht übrigens zwei Rydberg [Ry]. Bei manchen Spektrokopiermethoden wird die Energieeinheit [E] = cm<sup>-1</sup> nach dem Zusammenhang  $E/(hc)$  [cm<sup>-1</sup>] =  $1/\lambda^{-1} = \nu$  verwendet; der Umrechnungsfaktor lautet:  $1 \text{ cm}^{-1} = 29.979 \text{ GHz} = 1.2398 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ .

In diesem Zusammenhang sei noch die alte Maßeinheit der Magnetfeldstärke Gauß [G] und die Druckeinheit Torr [Torr] sowie [psi] erwähnt, die auch heute noch sehr gebräuchlich sind. Es besteht folgender quantitativer Zusammenhang zu den Einheiten des SI-Standards:  $1 \text{ G} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ ,  $1 \text{ Torr} = 101325/760 \text{ Pa} = 1.333224 \text{ mbar}$ ,  $1 \text{ psi} = 68.96 \text{ mbar}$ .

## Kapitel 1. Einleitung und Motivation

Für die physikalische Beurteilung der Dynamik von ganz besonderem Interesse sind folgende Zusammenhänge:

$E = 1 \text{ eV} = \frac{1}{27.212} \text{ a.u.}$ $E = 1 \text{ a.u.} = 27.212 \text{ eV}$	bzw.: $E [\text{a.u.}] = \frac{1}{27.212} E [\text{eV}]$ $E [\text{eV}] = 27.212 E [\text{a.u.}]$
$p = 1 \frac{\text{kgm}}{\text{s}} = 5.01 \cdot 10^{23} \text{ a.u.}$ $p = 1 \text{ a.u.} = 1.995 \cdot 10^{-24} \frac{\text{kgm}}{\text{s}}$	$p [\text{a.u.}] = \frac{1}{2 \cdot 10^{-24}} p \left[ \frac{\text{kgm}}{\text{s}} \right]$ $p \left[ \frac{\text{kgm}}{\text{s}} \right] = 2 \cdot 10^{-24} p [\text{a.u.}]$
$v = 1 \frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{137}{2.99 \cdot 10^8} \text{ a.u.}$ $v = 1 \text{ a.u.} = \frac{2.99 \cdot 10^8}{137} \frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v [\text{a.u.}] = \frac{137}{2.99 \cdot 10^8} v \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$ $v \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right] = \frac{2.99 \cdot 10^8}{137} v [\text{a.u.}]$

...mit den allgemeingültigen Beziehungen...:

$E = \frac{1}{2}mv^2$	$E = \frac{p^2}{2m}$	$v = \frac{p}{m}$
$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$	$p = \sqrt{2m \cdot E}$	$p = m \cdot v$

In den folgenden Kapiteln stehen einige wenige atomare und molekulare Grundbausteine und deren Wechselwirkungen im Mittelpunkt der Diskussion. Dies sind das Elektron (e), das Proton (p), das Neutron (n), das Deuteron (d) und das  $\alpha$ -Teilchen bzw. der Heliumkern ( $\alpha$ ). Eine wichtige gemeinsame Eigenschaft, die zur Abschätzung des dynamischen Verhaltens und der Wechselwirkung der Teilchen untereinander eine maßgebliche Rolle spielt, ist die Masse bzw. sind die Massenverhältnisse dieser Mikropartikel. Diese Größen und ihre Verhältnisse sowie das Energieäquivalent der Teilchen sind daher im Folgenden aufgelistet:



Masse und Energieäquivalent:

Teilchen	Masse in kg	Energieäquivalent in MeV
Elektron	$9.109\,381\,88\,(72) \cdot 10^{-31}$	0.510 998 902 (21)
Proton	$1.672\,621\,58\,(13) \cdot 10^{-27}$	938.271 998 (38)
Neutron	$1.674\,927\,16\,(13) \cdot 10^{-27}$	939.565 329 (52)
Deuteron	$3.343\,583\,09\,(26) \cdot 10^{-27}$	1875.612 762 (75)
$\alpha$ -Teilchen	$6.644\,655\,98\,(52) \cdot 10^{-27}$	3727.379 04 (15)

Massenverhältnisse:

$m_j \setminus m_i$	$m_e$	$m_p$	$m_n$	$m_d$	$m_\alpha$
$m_e$	1	1836. 152 668	1838. 683 655	3670. 482 955	7294. 299 508
$m_p$	$5.446\,170 \cdot 10^{-4}$	1	1.001 378 419	1.999 007 501	3.972 599 685
$m_n$	$5.438\,674 \cdot 10^{-4}$	0.998 623 479	1	1.996 256 010	3.967 131 311
$m_d$	$2.724\,437 \cdot 10^{-4}$	0.500 248 248	0.500 937 753	1	1.987 286 035
$m_\alpha$	$1.370\,934 \cdot 10^{-4}$	0.251 724 331	0.252 071 313	0.503 198 826	1

Zum Schluss seien hier noch die potentiellen Energien des Heliumatoms und des Deuteriummoleküls genannt, die es im Falle einer Doppelionisation zu überwinden gilt. Für das Heliumatom kann man einen Wert von 79 eV angeben. Ab diesem Schwellenwert geht jedes zusätzliche Energiequant nahezu vollständig in die Überschussenergie der Elektronen ein. Die potentielle Energie bei der Molekülfragmentation setzt sich zusammen aus der Dissoziationenergie  $D$  von 4.52 eV und zweimal der Bindungsenergie eines Elektrons im Wasserstoffatom  $V_{AT} = 2 \cdot 13.6 \text{ eV} = 27.2 \text{ eV}$ . Ab dem Schwellenwert von 31.72 eV muss jedoch zunächst für die Coulomb-Explosion der Kerne eine gewisse Energie aufgebracht werden. Die Unsicherheit der mittleren Coulomb-Explosions- ( $\pm 0.4 \text{ eV}$ ) lässt aber nur die Angabe eines Energiebereichs von ca. 50.52 bis 52.12 eV zu, ab dem eine weitere Energiezufuhr von außen vor allem den Elektronen zu Gute kommt; ein Mittelwert von 50.85 eV stellt eine angemessene Näherung dar.

**...Überleitung...**

Nachdem wir nun in diesem ersten Kapitel einen Einblick in die grundlegenden Fragestellungen der Dynamik einfacher, ungestörter und fragmentierter atomarer bzw. molekularer Systeme nehmen konnten und die Motivation und die Art der Messmethode dieser Arbeit kennengelernt haben, soll im folgenden Kapitel detailliert der komplette und komplexe experimentelle Aufbau der durchgeführten Experimente vorgestellt werden. Es wird kurz auf die

Eigenschaften der Elemente der Streureaktion sowie auf die teilweise aufwendige Präparation des Photonen- und Targetgasstrahl eingegangen werden. Im Mittelpunkt des nächsten Kapitels aber steht eigentlich das Konzept und die Verwirklichung des Impulsspektrometers sowie der Einsatz eines neuartigen Detektors als Herzstück der COLTRIMS-Anlage. Mit Hilfe dieses experimentellen Zugangs werden am Ende der Messung die Trajektorien der Mikropartikel als Rohdaten in Form von Orts- und Flugzeitinformationen vorliegen, die es in einer anschließenden Auswertung durch ein aufwendiges Computerprogramm weiter zu verarbeiten gilt.

# Kapitel 2

## Das (COLT)RIMS – Experiment



## 2 Das (COLT)RIMS – Experiment

### 2.1 Vorgedanken

Will man einen Einblick in die dynamischen Abläufe von Ionisations- oder auch Fragmentationsprozessen mikroskopischer Strukturen nehmen, so muss man in der Lage sein, die Impulse der atomaren Grundbausteine solcher Reaktionen zu vermessen. Diese sind, wie auch die Fragmente selbst, von winziger Natur und nur über atomphysikalische Experimente selbst überhaupt zugänglich. Möchte man also die ganzen Feinheiten solcher Prozesse auflösen, muss das ruhende System entsprechend schnell (gemessen an der Umlaufzeit der gebundenen Elektronen) durch ein Testteilchen vergleichbarer Größe und Eigenschaft ge- bzw. zerstört werden. Geschieht dies zu langsam oder mit inadäquaten Teilchen, überdeckt man die Charakteristik des ungestörten Zustandes mit der Dynamik des Stoßprozesses. Diese sogenannten Streuexperimente stellen somit den Tastsinn für die uns im Alltag sonst verborgene und verschlossene Welt dar, die doch immer vorhanden ist, sich unserer Wahrnehmung aber entzieht.

Das Testteilchen einer solchen Stoßreaktion, welches die Natur des zu untersuchenden Atoms oder Moleküls abzutasten vermag, kann dabei von unterschiedlicher Gestalt sein. Je nach Ziel der physikalischen Untersuchung kommen verschiedene Stoßpartner in Frage (etwa Elektronen, Positronen, Ionen, Antiprotonen, Photonen...). Diese können neutral oder geladen, langsam oder schnell, massebehaftet oder ganz ohne Ruhemasse sein; sie können Drehimpuls in die Reaktion mit einbringen oder können sogar durch ihre inneren Eigenschaften strahlende Vernichtungsprozesse, sogenannte Anhilationsprozesse, auslösen. Sie können zudem an inneratomare Eigenschaften wie etwa den Spin ankoppeln und vieles mehr. Damit sind viele verschiedene Endzustände eines Streuexperimentes vorprogrammiert (vorausgesetzt das Target lässt dies zu), und man muss sich darüber im Klaren sein, dass durch die Wahl eines bestimmten Testteilchens verschiedene dynamische Szenarien favorisiert werden können, und somit auch die Fragmente der Reaktion durchaus grundverschieden große Impulse im Endzustand innehaben können. Diese können unter Umständen nicht mit jedem oder dem bestehenden experimentellen Aufbau oder Grundgedanken nachgewiesen werden. Die Wahl der Spektroskopiemethode für die Untersuchung der Photodoppelionisation von einfachen Molekülen ist also von entscheidender Bedeutung. Die hier in diesem Experiment angewandte Nachweismethode der Rückstoßionenimpulsspektroskopie mit dem gleichzeitigen Vermessen der Elektronen leitet sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, aus der sogenannten und mittlerweile sehr bekannten Methode der COLd-Target-Recoil-Ion-Momentum-Spectroscopy (COLTRIMS) ab. Sie wird schon seit längerem erfolgreich in unserer Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Dr. Schmidt-Böcking am Institut für Kernphysik Frankfurt eingesetzt (siehe [Dör00]). Dieser recht einfache Aufbau zeichnet sich vor allem durch eine hohe Flexibilität und eine große Raumwinkelakzeptanz (bis zu  $4\pi$ ) aus und stellt für die Untersuchung dynamischer, atomarer Prozesse die angemessene Wahl der Spektroskopiemethode dar; er lässt sich letzt-

endlich sogar im Hinblick auf die speziellen Anforderungen einer molekularen Fragmentation modifizieren. Die COLTRIMS-Methode selbst lehnt sich dabei an die Technik der Standard-Flugzeitmessung (engl. „Time-Of-Flight“; TOF) an, die schon seit langer Zeit zu Ladungszustandsanalysen herangezogen wird. Aber erst die Kombination dieser ausgereiften, zuverlässigen Technik mit ortsauflösenden und multihitfähigen (engl. für „Vielteilchen-nachweisfähigen“) Detektorsystemen und der Verwendung von fein auskollimierten atomaren Targets, macht dieses Messprinzip zu einem effektiven Werkzeug, das durchaus als Reaktionsmikroskop für dynamische Prozesse bezeichnet werden kann. Mit dieser Messmethode war es möglich, die PhotoDoppelionisation (PDI) des Wasserstoffmoleküls erfolgreich auf ihre Dynamik hin zu untersuchen. Jedoch muss man sich nicht wie in diesem Experiment auf freie Gastargets beschränken. Diese Art der Impulsspektroskopie kann genauso an Festkörperoberflächen oder auch an Molekülketten durchgeführt werden (siehe [Hat02, Jal02]). Dabei muss man sich bislang aber unter Umständen auf den Nachweis einer atomaren Teilchensorte (also entweder Elektronen oder Rückstoßionen) beschränken.

In diesem Experiment wurde das Wasserstoff- bzw. das Deuteriummolekül als Target ausgewählt, und ein einzelnes Photon stellt das Testteilchen dar, welches durch die Wahl seiner Energie in der Lage ist, eine Doppelionisation zu induzieren. Das molekulare Target wird, wie schon im vorherigen Kapitel angesprochen, seine gebundenen Elektronen in einer charakteristischen, zu vermessenden Weise emittieren. Der verbleibende nukleare Verband wird aufgrund seiner repulsiven, gleichnamigen Ladung „Coulomb-explodieren“. Wie wir noch sehen werden, nehmen die Elektronen, durch die Einstrahlung eines Photon mit ca. 80 eV Energie, dabei Impulse von maximal 1.5 bis 2.0 atomare Einheiten (atomic units = a.u.) auf. Die Rückstoßionen erhalten im Mittel etwa 50.5 a.u. Impuls. Der experimentelle Aufbau muss demnach so entworfen und angepasst werden, dass Elektronen mit bis zu 25 eV Energie und gleichzeitig Deuteronen mit bis zu 12 eV unter einem möglichst großen Raumwinkel nachgewiesen werden können ohne dabei an Auflösung einzubüßen. Dies stellt bei der Wahl eines molekularen Targets aber besonders hohe Ansprüche dar: In diesem Fall nämlich beanspruchen die Rückstoßionen durch ihre hohen Impulse ein hohes elektrisches Abzugsfeld. Dies liegt in der Regel weit höher als es die Elektronen beanspruchen würden, um mit vollen  $4\pi$  nachgewiesen zu werden. Das elektrische Absaugfeld des Spektrometers ist aber direkt verantwortlich für die Flugzeiten, den Nachweisraumwinkel, die Vielteilchennachweisfähigkeit und die Impulsauflösung der Mikropartikel. Ist es zu hoch, kann es sich auf die Messung der besonders interessanten Elektronen negativ auswirken. Denn ein zu hohes elektrisches Feld bedeutet für die Elektronen sehr kurze Flugzeiten (und damit schlechte Auflösung) sowie kleine Flugzeitdifferenzen, was unter Umständen die Grenzen der Leistungsfähigkeit bezüglich des Vielteilchennachweises eines gewöhnlichen ortsauflösenden Detektors deutlich übersteigen wird. Ein Ausweg aus diesem Dilemma stellt zunächst ein entkoppelter Nachweis der beiden Teilchensorten Elektronen und Deuteronen dar: Da die Emissionen des Elektronen- und des Deuteronenpaares in erster Näherung als getrennt voneinander ablaufende Prozesse (angelehnt an die Born-Oppenheimer-Näherung, siehe unten Abbildung 2.22 und Kapitel 4.1.4) zu verstehen sind, kann man sich die unterschiedlichen mittleren Flugzeiten der Teilchensorten aufgrund der hohen Massendifferenz (Faktor 4000 !) im Spektrometer zu Nutze machen. Während also für die Elektronen wenige hundert Nanosekunden bis zu ihrem Nach-

weis vergehen, benötigen die Rückstoßionen dafür mehrere Mikrosekunden (genauer gesagt etwa  $4000^{1/2}$ -mal länger). Es ist demnach naheliegend, zunächst die Elektronen durch das Anlegen eines geringeren elektrischen Feldes hochauflösend zu vermessen, um dann, nach deren Detektion, die Feldstärke des Spektrometers schnell zu erhöhen und die Rückstoßionen in Koinzidenz und mit vollem Raumwinkel ( $4\pi$ ) nachzuweisen. Dieser Weg wurde auch in einem ersten Experiment beschritten und wird in einem folgenden Abschnitt noch genauer vorgestellt werden. Diese sogenannte Pulsung des Spektrometers und die Verschaltung des dazu notwendigen Triggersignals führt jedoch zu großen technischen Problemen. Dies betrifft vor allem den Vielteilchennachweis, auf den in diesem Kapitel noch näher eingegangen werden muss. Als eine Alternative bietet sich eine Messung mit statischem Feldebetrieb an (die „konventionelle“ Messmethode der Rückstoßionenimpulsspektroskopie), was, ausgerichtet an den Ansprüchen der Deuteronen, zu den angesprochenen Nachteilen für die Elektronen führen kann. Durch den Einsatz eines neuartigen Detektorsystems aber (eines MCP-Detektors in Kombination mit einer hexagonalen, dreischichtigen Verzögerungsdrahtanode) ist es möglich, gewisse Defizite zu minimieren und eine erfolgreiche Messung durchzuführen. Auch dieser Weg wurde beschritten, und auf die technischen Details wird im Folgenden dann genauer eingegangen werden. Beide Arten der Messung ein und desselben Prozesses ergänzen sich in hervorragender Weise und geben einen anschaulichen Ein- und Überblick in die Dynamik der Photodoppelionisation von molekularem Wasserstoff (siehe Kapitel 5).

Grundvoraussetzung für die Untersuchung von atomaren Ionisations- oder molekularen Fragmentationsprozessen mittels eines einzelnen Photons ist aber eine monoenergetische Lichtquelle mit genügend hoher Intensität in einem passenden Energiebereich. Für die Herstellung und Präparation derartiger Lichtkorpuskel (lat. „korpus“ – der Körper) muss ein sehr hoher technischer Aufwand betrieben werden, der in großen internationalen Beschleunigeranlagen heute routinemäßig realisiert wird.

Das folgende Kapitel geht auf die Eigenschaften und die Präparation von Projektil und Target, den Aufbau und die Benutzung des Mikroskops, sowie auf die speziellen Detektoren ein, welche die geladenen Fragmente orts- und zeitaufgelöst nachweisen können. Die zur Auslese der Detektoren nötigen elektronischen Bauteile werden in der Mehrzahl nur genannt und deren komplexe Verschaltungen lediglich kurz besprochen und skizziert.

## 2.2 Das Photon: Eigenschaften und Präparation

*„Den Rest meines Lebens werde ich darüber nachsinnen, was Licht ist.“*

Albert Einstein, ca. 1917, aus [Per96]

### 2.2.1 Eigenschaften von Photonen:

Das Photon stellt sich, mehr als hundert Jahre nach seiner Postulierung, immer noch als ein außerordentlich faszinierendes quantenmechanisches Gebilde dar; ist es doch der Prototyp des

lange strittigen und immer noch unverstandenen Welle-Teilchen Dualismus mikroskopischer Partikel. Bis zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts hatte die klassische Lichttheorie unter Anwendung des Maxwell-Lorentz-Formalismus der elektromagnetischen Wellen und ihrer Wechselwirkung mit geladenen Systemen eine Vielzahl von optischen Erscheinungen und Effekten außerordentlich gut und präzise beschreiben können: Brechung, Streuung, Dispersion, Polarisierungseffekte und die Ausbreitung von Radiowellen sind nur einige Beispiele, für die jene Wellenmechanik ein probates Mittel der qualitativen und quantitativen Beschreibung immer noch darstellt. Zum ersten Mal aber versagte diese Theorie bei der Emission und Absorption von Licht, allgemein bei (schwarzen) Körpern und im Speziellen bei Atomen. Die Gesamtform der spektralen Energieverteilung heißer Festkörper entzog sich um so mehr der klassischen Beschreibung, je genauer man sie ausmaß; wenn auch ein kontinuierliches Spektrum bei schwarzen Strahlern wenigstens einigen Regeln und Grundgedanken der klassischen Physik folgte und erklärt werden konnte (Wiensche Verschiebungsgesetz und Stefan-Boltzmann-Gesetz). Warum aber atomare Spektren diskrete Linien aufzeigten, bestimmte Frequenzen also auch in der Natur der Sache gar nicht vorkommen durften, war lange Zeit ein großes Rätsel. Erst Plancks Postulat des Energiequantum (lat. „quantum“ – Menge)  $h\nu$ , zu dessen Proklamation er sich nur sehr widerwillig gezwungen sah, zur exakten Erklärung der Energieverteilung schwarzer Strahlung, ebnete den Weg für die Erklärung atomarer Phänomene wie dem Photo- oder Comptoneffekt <sup>42</sup>.

Die Energie des Lichtes ist offenbar nicht kontinuierlich über die klassischen Wellenfronten verteilt, sondern sie ist vielmehr in einer Art Lichtkorpuskeln oder Photonen konzentriert. Diese Erkenntnis führte aber keineswegs zum Zusammenbruch der klassischen Wellentheorie. Allein die Tatsache, dass die Energie des Photons  $h\nu$  durch die Frequenz von etwas Schwingendem bestimmt wird, unterstreicht die Dualität beider geltenden Beschreibungsweisen. Von Fall zu Fall zeigt sich entweder die Wellen- oder Quantennatur des Lichts, und es gibt Phänomene, die durch beide Theorien beschrieben werden können. Diese Erscheinung lässt sich auch auf alle anderen Mikropartikel (wie etwa Elektronen oder Protonen) übertragen und ist durch die de Broglieschen Materiewellen in Kombination mit der Schrödingergleichung der Grundbaustein der modernen quantenmechanischen Beschreibung atomarer Systeme geworden. Albert Einstein misstraute den Theorien von plötzlichen, scheinbar unmotivierten Sprüngen in natürlichen Abläufen: „*Gott würfeln nicht*“ <sup>43</sup>, sagte er und hielt an der Vorstellung ewiger Kontinuität fest, bei der Änderungen stets auf klassisch nachvollziehbaren Gesetzmäßigkeiten beruhen. Die Theorie Werner Heisenbergs von der Lehre der harten Brüche in den sonst so fließenden Übergängen von Ort, Energie und Impuls (etc.) lehnte er Zeit seines Lebens ab; und anfangs bekam er dabei prominente Unterstützung, selbst von den geistigen Vätern der Quantenmechanik <sup>44</sup>.

---

<sup>42</sup> „Von Natur aus bin ich friedlich eingestellt und lehne alle zweifelhaften Abenteuer ab. Eine theoretische Deutung musste jedoch um jeden Preis – wie hoch auch immer – gefunden werden... Ich war bereit, jede einzelne meiner früheren Überzeugungen im Zusammenhang mit physikalischen Gesetzen zu opfern.“ Max Planck

<sup>43</sup> Genauer: „Die Theorie liefert viel, aber dem Geheimnis des Alten bringt sie uns kaum näher. Jedenfalls bin ich überzeugt, dass Gott nicht würfeln.“ A. Einstein 1926 zur Quantenphysik

<sup>44</sup> Beide Zitate stammen aus [Büh97]:

Heisenberg an Pauli: „Je mehr ich über den physikalischen Teil der Schrödingerschen Theorie nachdenke, desto abscheulicher finde ich ihn ... ich finde es Mist ... Aber entschuldigen Sie die Ketzerei und sagen Sie es nicht weiter.“

Max Born an Einstein: „Die Quanten sind doch eine hoffnungslose Schweinerei“. ☺



Das Photon ist also ein besonders wichtiges und auch einzigartiges quantenmechanisches Konstrukt. Es hat, wie zuvor erwähnt, die Energie  $h\nu$  und bewegt sich im Vakuum mit der Grenzgeschwindigkeit  $c$  des Lichtes und damit, nach der Relativitätstheorie, auch mit der absoluten Grenzgeschwindigkeit aller anderen Teilchen. Demnach kann das Photon kein „richtiges“ massebehaftetes Teilchen sein und nimmt daher einen Sonderstatus ein. Ein echtes Teilchen hätte nämlich bei Erreichen der Grenzgeschwindigkeit  $c$  eine unendliche Masse (was natürlich verhindern würde, dass dieses Teilchen diese Geschwindigkeit überhaupt jemals erreichen könnte). Der einzige Ausweg ist, dem Photon die Ruhemasse Null zuzuschreiben. Erst bei der Lichtgeschwindigkeit  $c$  nimmt die Masse des Photons einen endlichen Wert an. Für Teilchen mit einer Geschwindigkeit, die in der Größenordnung von  $c$  liegt, gilt der relativistische Energiesatz:

$$E_{\text{kin}} = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2} \quad ; \text{ wobei } m_0 \text{ die Ruhemasse eines Teilchens bezeichnet.}$$

Mit der Ruhemasse Null hat ein Lichtquant mit der Energie  $h\nu$  also den Impuls:

$$p = m \cdot c = \frac{h \cdot \nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (2.1)$$

Oder auch umgeschrieben auf die Masse:

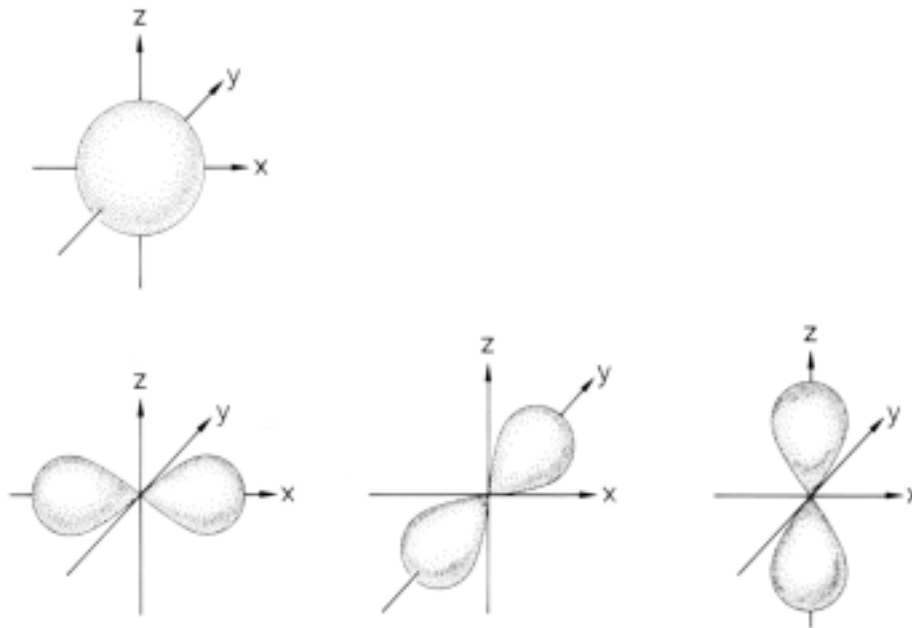
$$m = \frac{h \cdot \nu}{c^2} = \frac{E_{\text{kin}}}{c^2} \quad (2.2)$$

Der Impuls und die Masse des Photons sind also winzig oder meist vernachlässigbar klein (in unserem Fall liegen sie unter einem Prozent der zu erwartenden Elektronenimpulse). Dennoch gibt es atomare Effekte, bei denen der Impulsübertrag des Photons zu beobachten ist und eine Rolle spielt (man denke an die Compton-Streuung [Spi96a+b] bei hohen und an sogenannte Nicht-Dipol-Effekte bei niedrigen Photonenenergien, siehe z.B. [Hem97, Act98]). Dass dem Photon keine Ruhemasse zukommt, bedeutet, dass es reine Strahlungsenergie ist. Und obwohl das Photon nur eine kleine Energieeinheit darstellt, ist es doch in der Lage, atomaren Drehimpuls aus Systemen herauszuführen bzw. ihn auf bestimmte Systeme zu übertragen. Nach dem zweiten Bohrschen Postulat, einem weiteren Grundpfeiler der modernen Quantenmechanik, soll nämlich Strahlung nur beim Übergang zwischen zwei stationären Zuständen eines atomaren Systems emittiert oder absorbiert werden, und zwar ergibt sich dabei die auftretende Frequenz aus der Energiedifferenz eben dieser beiden Zustände:

$$h \cdot \nu = E_f - E_i \quad (2.3)$$

Dazu kommt noch die Auswahlbedingung für die erlaubten Elektronenbahnen in einem Atom: Unter all den mechanisch möglichen Kreisbahnen sind nur die zugelassen, auf denen der Drehimpuls des Elektrons ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar = h/(2\pi)$  ist (mit  $h = 4.14 \text{ eV}\cdot\text{s}$ ):  $L = n\hbar$ . Die möglichen Kreisbahnen eines Elektrons im Atom sind also durch die Zahl  $n$ , die Hauptquantenzahl, unterschieden, und damit führt ein emittiertes Photon Dre-

himpuls und Energie aus einem atomaren System ab (oder zu). Nämlich gerade diese Differenz an Drehimpuls und die Änderung der Energie  $h\nu$  beim strahlenden Übergang eines Elektrons in der atomaren Hülle (siehe auch Abbildung 2.1). Wie das Elektron es fertigbringt, trotz seines Umlaufes nicht zu strahlen, und wie der Übergang von einer Bahn in die andere vor sich geht, sagt Bohr nicht, und diese Prozesse sind bis heute nicht gut verstanden. Die gemachten Annahmen rechtfertigen sich jedoch durch viele erfolgreiche Erklärungsversuche unterschiedlichster Phänomene.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung von zwei verschiedenen Drehimpulszuständen: (oben) Sphärisch symmetrischer s-Zustand mit  $l = 0$ , (untere Reihe) p-Zustände mit  $l = 1$ .

Die Emission oder Absorption von Photonen ist, wie wir gesehen haben, also ganz eng mit der Änderung atomarer Systeme verknüpft, ja ein Teil von ihr. Nach dem eben Gesagten wird aber auch sofort klar, dass ein solcher Emissions- bzw. Absorptionsprozess nie an einem freien Elektron stattfinden kann, denn dies würde die Energie- und Impulserhaltung des Systems verletzen. Wird beispielsweise bei der Emission eines Photons in einem Bezugssystem, bei dem das Elektron im Endzustand ruht, die Energie  $E$  und der Impuls  $p$  weggetragen, müssten diese Werte denen des Elektrons vor der Emission entsprechen. Als ruhemassebehaftetes Teilchen kann das Elektron aber nie, nicht einmal mit höchster Geschwindigkeit die Energie  $E = pc$  haben. Emissions- und Absorptionsprozesse finden also immer in Anwesenheit eines dritten Teilchens statt, welches die Energie- und Impulsbilanz auszugleichen vermag. Wie sich die Energie eines einzelnen Photons beispielsweise bei einer Absorption auf mehrere Elektronen aufteilt, und was dann mit dem atomaren oder molekularen Verband geschieht, hängt stark vom jeweiligen Targetsystem ab und ist Gegenstand dieser Untersuchung. Das Photon jedenfalls, als induzierendes quantenmechanisches Partikel, trägt dazu mit den folgenden Eigenschaften bei:

	Teilchen Anteilchen	Masse (a.u.)	Ladung q (Elementarladung)	Spin J Parität P	Magn. Dipolmoment (jew. Magneton)	Multiplizität	Hyperladung Y	Isospin I	Isospinkomponente I <sub>3</sub>	Wechselwirkung	Lebensdauer
Photon	$\gamma$	0	0	1 -						EM	$\infty$

**Tabelle 2.1:** Einige wichtige Eigenschaften des Photons.

Während einige Eigenschaften hier schon besprochen worden sind, fallen in der Tabelle 2.1 die noch unbenutzten Spalten Multiplizität<sup>45</sup>, Hyperladung<sup>46</sup> etc. auf. Diese Rubriken machen erst im Zusammenhang mit der Besprechung von Elektronen, Protonen, Neutronen und Deuteronen Sinn – die Tabelle wird dann um diese Teilchen ergänzt werden.

Neben dem schon besprochenen Gesamtdrehimpuls  $J$  des Photons ist das Lichtquant auch Träger einer Parität. Eine wichtige Symmetrieeigenschaft eines Systems ist das Vorhandensein oder Fehlen eines Symmetriezentrums. Ein System mit Symmetriezentrum ändert sich nicht, wenn man eine Inversion oder Raumspiegelung ausführt, d.h. die Vorzeichen aller Koordinaten umkehrt (das Symmetriezentrum soll dabei im Koordinatenursprung liegen). Im Fall atomarer Systeme gibt es nur eine Alternative zu dieser Invarianz gegen eine Inversion: Die das System kennzeichnenden Größen kehren bei der Inversion ihr Vorzeichen um. Im ersten Fall schreibt man dem System positive (gerade), im zweiten Fall negative (ungerade) Parität zu. Die Quantenzahl  $\pi$  des Paritätsoperators  $\mathbf{P}$  hat demnach nur die zwei Werte  $-1$  bzw. ungerade und  $+1$  bzw. gerade. Man beachte, dass bei der Inversion alle Koordinaten umgekehrt werden, nicht nur eine, wie bei der Spiegelung an einer Spiegelebene. Eine Rechtsschraube wird durch Inversion zu einer Linksschraube; hinsichtlich des Windungssinns (der Helizität) hat sie negative Parität. Die Hand hat ebenfalls negative Parität, wenn man

<sup>45</sup> Die Elektronen in einem Atom besetzen sogenannte Orbitale, die durch Wellenfunktionen beschrieben werden können. Man kann die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch Ladungswolken bildlich darstellen, deren Grenzen dadurch definiert werden, dass sie eine bestimmte Menge (z.B. 95 %) der negativen Ladung räumlich umschließen. In jedem Orbital können sich maximal zwei Elektronen aufhalten. Nach dem Pauli-Prinzip sind im Grundzustand die Spins der beiden abgepaarten Elektronen antiparallel. Für diese Spinkombination gibt es nur eine Konfiguration, was man auf Grund der Multiplizität berechnen kann  $M = 2|S| + 1 = 1$ , da die Summe der beiden Spins  $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ . Dieser Zustand des Atoms oder Moleküls wird als Singulettzustand bezeichnet. Das gilt auch für ungepaarte Elektronen mit antiparallelem Spin, die daraus resultieren, dass ein Elektron auf ein energiereicheres Orbital angehoben wird. Kehrt eines der Elektronen seinen Spin um, so berechnet sich die Multiplizität zu  $M = 3$ , da die Summe der beiden Spins jetzt  $S = 1$  ist. Diese Konfiguration wird als Triplettzustand bezeichnet, wobei die Summe der Spinvektoren  $-1, 0$  oder  $+1$  sein kann. (Tatsächlich treten hierbei drei verschiedene Spinisomere auf, die man aufgrund ihres unterschiedlichen magnetischen Moments in einem starken Magnetfeld trennen kann). Neben den gepaarten Elektronen gibt es ungepaarte Elektronen auf den äußeren Orbitalen. Wenn diese Elektronen ein s-Orbital besetzen, bezeichnet man sie als s-Elektronen und wenn sie ein p-Orbital besetzen, als p-Elektronen. Sie lassen sich durch geringere Energiemengen auf ein höheres Potential heben.

<sup>46</sup> Die Hyperladung ist eine Quantenzahl, welche die elektrische Ladung  $q$  und den Isospin  $I_3$  eines Nukleons miteinander verbindet:  $Y = 2 \cdot (q - I_3)$ . Zum Beispiel besitzt das Proton die Hyperladung  $Y = 2 \cdot (1 - \frac{1}{2}) = 1$ ; das Neutron besitzt, obwohl es neutral ist, die gleiche Hyperladung, weil der Spin ein negatives Vorzeichen besitzt  $Y = 2 \cdot (0 - (-\frac{1}{2})) = 1$ .

rechte und linke Hand durch die Händigkeit (Chiralität) +1 bzw. -1 kennzeichnet (siehe auch [Ach99]). Eine skalare Größe hat positive Parität; ein polarer Vektor wie der Ortsvektor oder der Impuls ändert seinen Richtungssinn (negative Parität). Ein axialer Vektor wie der Drehimpuls ändert sich nicht (positive Parität), da er ein Kreuzprodukt aus polaren Vektoren ist, die beide ihr Vorzeichen ändern, sodass das Ergebnis unverändert bleibt. Das Photon besitzt eine negative Parität. Die Parität spielt immer dann eine Rolle, wenn die Polarisation des Photons nicht wie in diesem Fall linear sondern zirkular ist; dann sind Messungen zum sogenannten zirkularen Dichroismus möglich, auf die hier vorerst nicht weiter eingegangen werden sollen (siehe hierzu [Soe96, Vie96, Mer98 und Ach99]). Die Parität ist eine multiplikative Quantenzahl und eine Erhaltungsgröße:  $[\mathbf{H}, \mathbf{P}]\psi = 0$ .

Des Weiteren ist das Photon sein eigenes Antiteilchen, da es sich hier um ein ladungsneutrales Teilchen handelt, dessen ladungskonjugierter Zustand nach der relativistischen Quantenmechanik wieder der Zustand selbst sein muss (nicht zu verwechseln mit virtuellen Photonen, die als kurzlebige Austauscheteilchen innerhalb der Unschärferelation Wechselwirkungen, wie etwa die Coulomb-Abstoßung, vermitteln können; je kleiner die Reichweite der Wechselwirkung dabei ist, desto größer ist die Energie, die das virtuelle Austauscheteilchen maximal besitzen kann).

Dies sind einige wichtige Eigenschaften des Testteilchens Photon. Gibt es nun aber das Photon an sich, was immer das auch sein möge (Welle oder Teilchen bzw. beides zugleich, oder gar keines von beiden), oder ist es nur ein nicht genau definiertes Etwas, welches sich das eine Mal so und einmal völlig anders verhält? Gibt es nur Energie, die ohne materielles Substrat auskommt, indem sie selbst die wahre Materie verkörpert? „Die ganzen 50 Jahre bewusster Grübeleien haben mich der Antwort der Frage» Was sind Lichtquanten ?« nicht näher gebracht“, schrieb Albert Einstein vier Jahre vor seinem Tod, und genauso verhält es sich eigentlich noch heute. Die moderne Physik ist nicht in der Lage darauf eine Antwort zu geben. Zusammenfassend kann man aber einige wichtige absolut unbestreitbare Tatsachen hinsichtlich des Welle-Teilchen-Dualismus zusammenstellen:

- ✓ Es gibt elektrische und magnetische Erscheinungen.
- ✓ Beide eben genannten Phänomene bilden eine Einheit.
- ✓ Über die Realität von Wechselbeziehungen, welche sich mit der klassischen Lichttheorie unter Anwendung des Maxwell-Lorentz-Formalismus der elektromagnetischen Wellen beschreiben lässt besteht kein Zweifel.
- ✓ Dass der Energieaustausch auf atomarer Ebene sich nur sprunghaft vollziehen kann, muss als erwiesene Tatsache hingenommen werden. Die Wechselwirkung der Lichtquanten mit Materie ist eindeutig diskreter Natur.
- ✓ Alle Mikroobjekte legen unter bestimmten Bedingungen ein Verhalten an den Tag, welches im Rahmen der Denkweise der traditionellen Physik nur Wellen zukommt
- ✓ Alle Mikroobjekte legen unter bestimmten Bedingungen ein Verhalten an den Tag, welches im Rahmen der traditionellen Physik nur mit dem Teilchenmodell erklärbar ist.
- ✓ Klassische Elementarteilchen und Quanten verhalten sich im Allgemeinen weitgehend identisch.

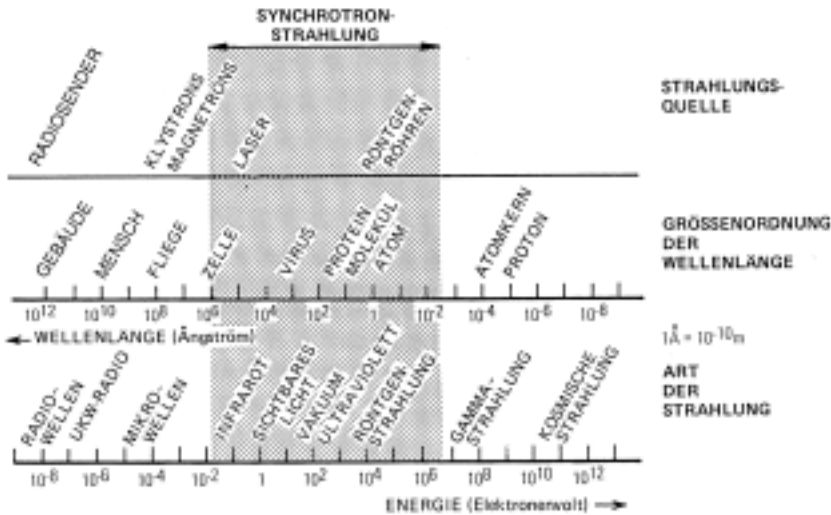
- ✓ Im Bereich der Quantenobjekte gilt nicht mehr der starre Determinismus, sondern eine reine Wahrscheinlichkeitsinterpretation.

Auch wenn es bis jetzt unmöglich erscheint Photonen rational mit unseren (geistigen) Mitteln zu erfassen, kann man doch mit ihnen experimentieren. Wie aufwendig solche Energiequanten jedoch manchmal hergestellt bzw. präpariert werden müssen, soll im nun folgenden Abschnitt kurz dargestellt werden.

### 2.2.2 Erzeugung und Präparation von Photonen:

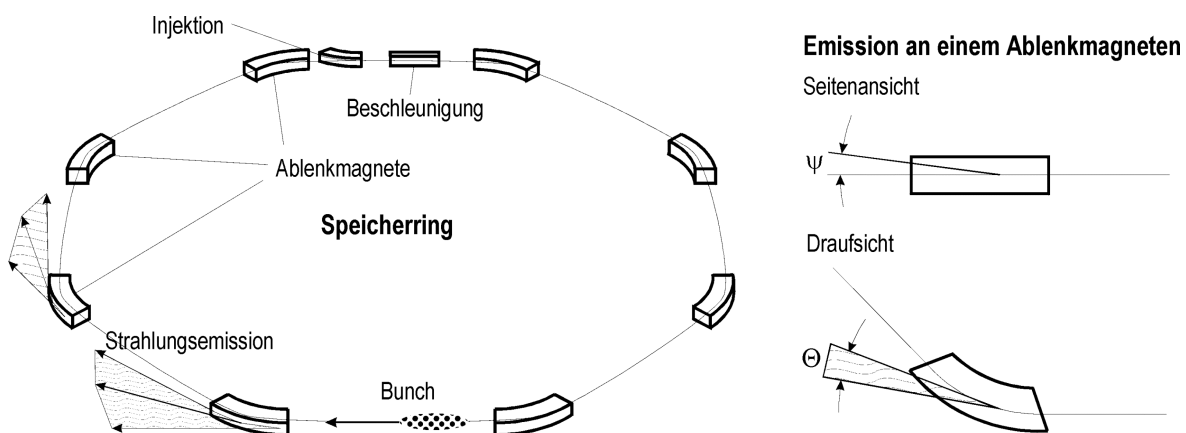
Die Erzeugung von Photonen genügend hoher Intensität, welche für atomphysikalische bzw. spektroskopische Versuche benötigt werden, wird je nach Spektralbereich durch verschiedenste Apparaturen bewerkstelligt und ist mit einem mehr oder minder großen technischen Aufwand verbunden (siehe auch Abbildung 2.2). Man unterscheidet dabei zwischen Linien- und kontinuierlichen Lichtquellen. Als Quellen von Linienspektren dienen häufig Gasentladungen, d.h. der Elektrizitätstransport in verdünnten Gasen, wobei es die Wahl des Gases gestattet, mit Wellenlängen in verschiedenen Bereichen zu arbeiten. Intensive Spektren lassen sich in Bogenentladungen mit hohen Strömen (einige Ampere) und Spannungen um die 100 V erzeugen. Eine andere Variante stellt die Glimmentladungen in Edelgasen oder die Hohlkathodenentladungen dar. Bei all diesen Methoden kommen Gase zum Einsatz, und die Intensität bestimmter Frequenzen lässt sich dabei einfach durch die Variation des Drucks einstellen. Einen Sonderfall einer Linienlichtquelle stellt der Laser dar. Mit ihm wird intensives, gut gebündeltes kohärentes Licht erzeugt, dessen Wellenlänge von der Substanz, d.h. der Gasart oder der kristallinen Gestalt abhängt. Durch Frequenzvervielfachung lässt sich Laserlicht weiterer Wellenlänge erzeugen. Die meisten Lichtquellen jedoch erzeugen kontinuierliche Strahlung. Dazu gehören z.B. erhitzte Metalle (Glühlampen) und Gasentladungen (z.B. Quecksilber-Hochdrucklampen), die im sichtbaren Bereich bzw. im nahen UV-Bereich emittieren. Je leichter die verschiedenen Gase sind, desto tiefer liegen die äußeren Elektronenschalen; mit Heliumgas kommt man so etwa bis zu einer Wellenlänge von 50 nm, also soweit herunter, dass die Strahlung schon keine Gläser mehr durchdringen kann. Zu noch kürzeren Wellenlängen hin schließen sich die Röntgen-Spektren an, die üblicherweise in Röntgen-Röhren erzeugt werden, wobei jedoch die Intensität der erzeugten Bremsstrahlung stark mit der Energie der beschleunigten Elektronen abnimmt (dazu gleich mehr). Für den Zwischenbereich stand lange keine geeignete Quelle kontinuierlicher Strahlung zu Verfügung. Des Weiteren haben die meisten bis jetzt genannten Methoden große Nachteile hinsichtlich ihrer geringen Photonenausbeute; auch die feste oder nur wenig durchstimmbare Wellenlänge des Lichts begrenzt ihre Anwendung. Zusätzlich fehlte meist jede Kontrolle über die Polarisation der Photonen, und die Strahlung ist oftmals inkohärent. Die angesprochene Lücke und ein weiter Bereich darüber hinaus wird heute jedoch in besonders geeigneter Weise durch die Synchrotronstrahlung abgedeckt, welche erstmals 1947 entdeckt wurde. Die Synchrotronstrahlung besitzt ein kontinuierliches Spektrum hoher Intensität, das vom Infraroten bis hin zur harten Röntgenstrahlung reicht. Keine Strahlung, die über einen breiten Frequenzbereich reicht (z.B. die Sonne oder

eine einfache Glühbirne), ist heller als die Synchrotronstrahlung. Besonders im Röntgenbereich, in dem es erst jetzt, am Anfang des 21. Jahrhunderts Laser gibt, war die Synchrotronstrahlung lange Zeit ungeschlagen. Die Intensität kann mehr als eine Milliarde Mal größer sein als die stärksten traditionellen Röntgenstrahler.



**Abbildung 2.2:** Das elektromagnetische Spektrum aufgeschlüsselt nach der Art der Strahlung (unten), dessen Wellenlänge (mitte) und der jeweiligen Strahlungsquelle (oben); aus [Spi96b].

Wie erzeugt man nun aber Synchrotronstrahlung? Nun – in modernen Kreisbeschleunigeranlagen laufen (meist leichte) geladene Teilchen (etwa Elektronen oder Positronen) auf vorgegebenen geschlossenen Sollbahnen mit Energien umher, die viel größer sind als ihre Ruheenergie; sie erreichen Geschwindigkeiten von nahezu  $c$ . Die Bahnen haben, bedingt durch die begrenzte Stärke der Ablenkmagnete (typischerweise etwa 0.5 bis 2 Tesla), die sie auf die Sollbahn zwingen und verantwortlich sind für die auftretenden Zentripetalkräfte und die damit verbundene Emission elektromagnetischer Strahlung, Abmessungen in der Größenordnung von einigen hundert Metern (siehe Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung eines Speicherringes gebildet aus acht einzelnen Ablenkmagneten. Ebenso eingezeichnet ist die Abstrahlungscharakteristik der Magnete (aus [Ach99]).

Die Umlauf-Kreisfrequenzen  $\omega = c/R$  liegen somit im MHz-Bereich. Nach der Elektrodynamik beschleunigter geladener Teilchen ist klar, dass ein im Kreis umherlaufendes Teilchen elektromagnetische Strahlung abgibt. Seltsamerweise tut es das aber nicht im MHz-Bereich

sondern im UKW-Band – also mit einer viel höheren Frequenz als erwartet !? Diese hohen Frequenzen und auch die großen Intensitäten der Synchrotronstrahlung sind schon aufgrund ihrer Entstehungsweise nur relativistisch zu erklären: Für linear beschleunigte, relativistische Teilchen mit der Ruhemasse  $m_0$  ist die totale abgestrahlte Leistung  $P$  proportional dem Quadrat der linearen Energieänderung ( $dE/dx$ ) (siehe [Jac67]):

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{m_0^2 \cdot c^3} \cdot \left( \frac{dE}{dx} \right)^2 \quad (2.4)$$

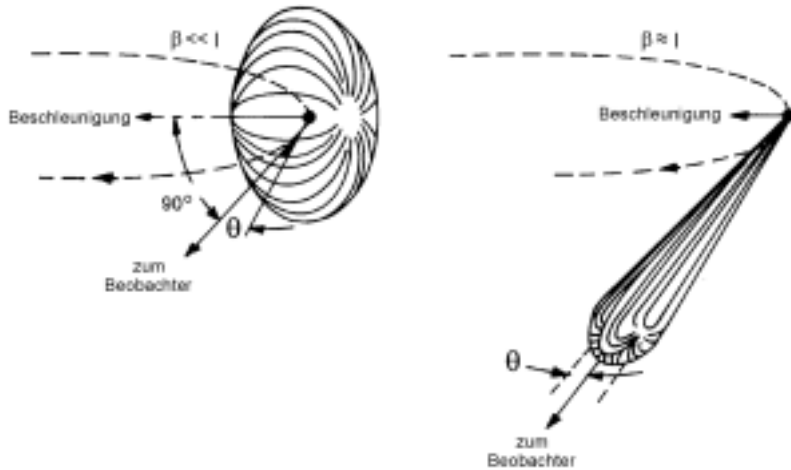
Für Teilchen in einem Kreisbeschleuniger mit dem Radius  $R$ , die Zentripetalkräfte  $m_0 v^2/R$  erfahren und zudem noch hochrelativistische Geschwindigkeiten annehmen ( $v \approx c$ ), ergibt sich die Leistung der emittierten elektromagnetischen Strahlung demnach zu:

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 \cdot c}{R^2} \cdot \frac{E^4}{(m_0 \cdot c^2)^4} \quad (2.5)$$

Die abgestrahlte Leistung  $P$  ist also proportional der vierten Potenz der kinetischen Energie  $E$  der Teilchen und dem Kehrwert der Ruhemasse, ebenfalls zur vierten Potenz. Daraus wird sofort ersichtlich, dass die Strahlungsausbeute, also die umgesetzte kinetische Energie für leichte geladene Teilchen um ein deutliches Maß höher ist, als dies bei schwereren Teilchen der gleichen Energie der Fall sein kann. Im Falle des ca. 1836-mal leichteren Elek- oder Positrons gegenüber einem Proton, macht dies einen Faktor  $10^{13}$  größeren Leistungsgewinn aus. Deswegen werden Synchrotronstrahlungsquellen immer mit Elektronen oder manchmal auch für eine gesteigerte Lebensdauer des umherlaufenden Teilchenstrahls mit Positronen betrieben. Die Teilchenströme von einigen zehn bis einigen hundert mA müssen in einer nahezu restgasfreien Umgebung geführt werden. An Atmosphäre würde ein solcher Teilchenstrahl aufgrund der Vielzahl der Stöße mit den Luftmolekülen, nur einige Meter weit kommen. Deswegen werden die geladenen Teilchen in Vakua transportiert, in denen weniger Restgasteilchen als im freien Weltall vorzufinden sind; die typischen Drücke in solchen Anlagen betragen  $10^{-11}$  bis  $10^{-9}$  mbar. Der Einfang von Elektronen in Restgasionen, und auch umgekehrt die hohe attraktive Wirkung der negativen Raumladung eines Elektronenstromes von etwa 100 mA bei einem Strahldurchmesser von typischer Weise 0.1 mm, stellen unerwünschte Verlustprozesse dar, denen durch die Verwendung mit Positronen entgegengewirkt werden kann. An manchen Anlagen sind die Vakua aber auch so gut, dass nur noch die internen Teilchenstöße des Kreisstroms selbst die Lebensdauer begrenzen. Es wird eine Lebensdauer, je nach Strahlbetriebsmodus, von zwei bis zehn Stunden erreicht.

Wie sind nun diese hohen Frequenzen des Synchrotronlichts zu erklären ? Nun, ein sehr schnelles Elektron der Energie  $E$  kann Photonen praktisch nicht isotrop abstrahlen, wie das bei langsamen Geschwindigkeiten  $v \ll c$  der Fall ist. Langsame, kreisbeschleunigte, geladene Teilchen emittieren nämlich eine Art Strahlungsreifen, der rotationssymmetrisch zur Beschleunigungsrichtung ist. Ein geladenes Teilchen mit ultrarelativistischer Geschwindigkeit hingegen strahlt bei der Beschleunigung auf einer Kreisbahn nicht nach allen Seiten, sondern

nur in einen engen Vorwärtskegel mit dem Öffnungswinkel  $2\alpha = m_0c^2/E$  (siehe Abbildung 2.4). Dies ist eine Konsequenz der Lorentz-Transformation, die man vorzunehmen hat, wenn man den Strahlungsreifen aus dem schnell bewegten Bezugssystem des Teilchens in das Laborsystem überführt.

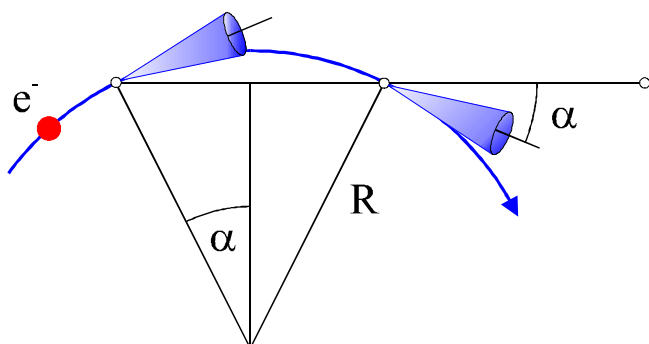


**Abbildung 2.4:** Abstrahlungscharakteristik eines beschleunigten Teilchens auf einer Kreisbahn: (links) Für ein langsames Teilchen  $\beta \ll 1$ , (rechts) für ein schnelles Teilchen mit annähernd Lichtgeschwindigkeit  $\beta \approx 1$  (aus [Ach99]).

Dieser in Strahlrichtung weisende Lichtkegel überstreicht den Beobachter in einer Zeit, die gleich der Laufzeitdifferenz auf einem kleinen Kreissegment des Beschleunigerrings entspricht. Genauer legt das Teilchen (siehe [Ger93]), während der Lichtkegel den Experimentator bzw. das Target an einem Synchrotronstrahlungsmessplatz überstreicht, den Kreisbogen über  $2\alpha$  zurück. Für die Länge von  $2\alpha R$  braucht es dazu die Zeit  $t_1 = 2\alpha R/c$ . Das erste Licht, das den Beobachter erreicht, hat um die Kreissehne  $2R\sin\alpha$  weiter zu laufen als das letzte, wozu es  $t_2 = 2R/c \cdot \sin\alpha$  braucht. Die Laufzeitdifferenz

$$t_1 - t_2 = \Delta t = R \cdot (2\alpha - 2 \cdot \sin \alpha) / c \approx R \cdot \alpha^3 / (3c) \quad (2.6)$$

ist die Dauer des Lichtblitzes für den Beobachter (siehe auch Abbildung 2.5). Im Lichtpuls dieser Dauer herrscht nach Fourier die Kreisfrequenz  $\omega = 1/\Delta t = 3c/(R\alpha^3)$  vor. Die Lichtblitze wiederholen sich mit der Periode  $2\pi R/c$ . Ihr Fourier-Spektrum hat also die Grundkreisfrequenz  $\omega_0 = c/R$ , aber die Oberwellen werden bis  $\omega = c/(R\alpha^3)$  immer intensiver und bilden praktisch ein dichtes, kontinuierliches Spektrum.



**Abbildung 2.5:** Die hohe Frequenz der Synchrotronstrahlung ist auf das schnelle Überstreichen der eingezeichneten Sehne  $2\alpha$  des stark gerichteten Öffnungskegels der Strahlung zurückzuführen, in deren Verlängerung der Beobachter ruht. Der scharfe Vorwärtskegel der Strahlung bildet sich aufgrund der ultrarelativistischen Geschwindigkeit des geladenen und beschleunigten Teilchens aus (nach [Ger93]).



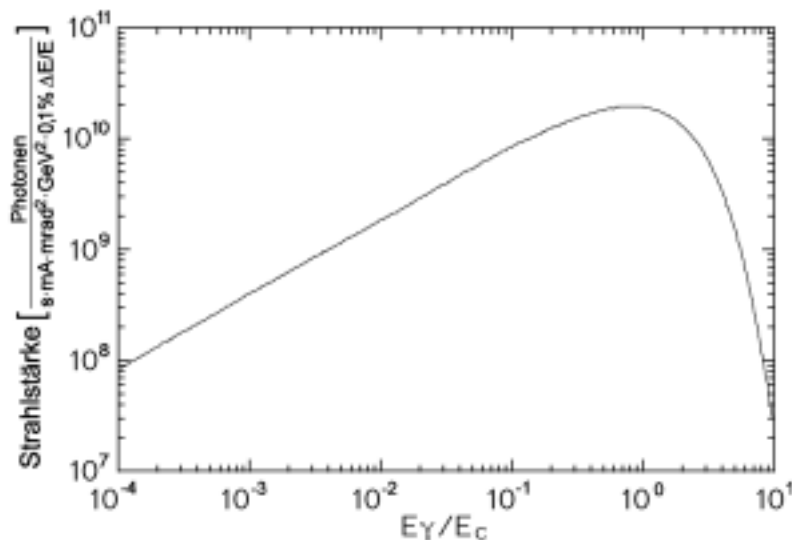
Auch wenn es damit keine wirkliche Obergrenze im Photonenenergiespektrum gibt, limitiert die sehr schnell abfallende Anzahl der Photonen pro Zeit in diesem Spektralbereich die Nutzbarkeit der Strahlung. Man definiert daher eine kritische Energie  $E_C$ , die den spektralen Verlauf eines Ablenkmagneten charakterisieren soll (siehe Abbildung 2.6). Ober- und unterhalb der kritischen Wellenlänge  $\lambda_C$  oder Energie  $E_C$  herrscht dieselbe totale Leistung vor, sodass die charakteristischen Kenngrößen sozusagen den Schwerpunkt der spektralen Verteilung festlegen. Die Relation zwischen der kritischen Wellenlänge  $\lambda_C$  und der Energie lautet für Synchrotronstrahlung:

$$\lambda_C [\text{nm}] = \frac{4}{3} \pi \cdot R \cdot \left( \frac{m_0 \cdot c^2}{E} \right)^3 = \frac{32}{3} \pi \cdot R \cdot \alpha^3 = 0.559 \cdot \frac{R}{E^3} \quad (2.7)$$

Wobei der Radius  $R$  in [m] und die Energie  $E$  in [GeV] angegeben werden. Die kritische Wellenlänge  $\lambda_C$  liegt etwa auch in der Nähe des Intensitätsmaximums der Verteilung, danach fällt die Strahlungsleistung deutlich ab. Bereits bei  $\lambda_C/6$  ist die Intensität auf 1 Prozent zurückgegangen. Die kritische Energie  $E_C$  und damit die charakteristische Kenngröße des Speicherringes mit dem Radius  $R$ , die dann zur kritischen Wellenlänge  $\lambda_C$  gehört, ist damit gegeben durch:

$$E_C [\text{keV}] = \frac{h \cdot c}{\lambda_C} = 2.218 \cdot \frac{E^3}{R} \quad (2.8)$$

Als Zwischenergebnis kann man also festhalten, dass bei gegebener Elektronenergie  $E$  die Frequenz und die Leistung der Synchrotronstrahlung schnell mit abnehmendem Bahnradius  $R$  ansteigen. Jedoch ist der Radius proportional zu der Energie der Teilchen, da wie angesprochen die Magnetfelder gewöhnlich auf einige Tesla begrenzt sind. Der Radius eines Synchrotrons ist aber einfach gegeben durch  $R = E/(eBc)$ . Für Teilchen mit 100 GeV Energie und Ablenkmagneten von 1 T Stärke würde dies aber bereits einen Radius von etwa 300 m bedeuten (dagegen sprechen vor allem finanzielle Aspekte). Um dennoch zu kürzeren Wellenlängen zu kommen, kann man lokale, stärkere Ablenkmagneten in den Speicherring integrieren, welche die geladenen Teilchen auf Kreisbahnen oder auch nur Schlenker mit kleinerem Radius zwingen. Durch den Einsatz von supraleitenden Magneten kann die Feldstärke bis um das Zehnfache gesteigert werden. Den Aufbau und die Arbeitsweise dieser Bauteile, die eigens für eine effizientere Lichtausbeute entwickelt wurden und die mittlerweile in fast jedem Synchrotron vorzufinden sind, werden in einem der nächsten Abschnitte genauer erklärt.

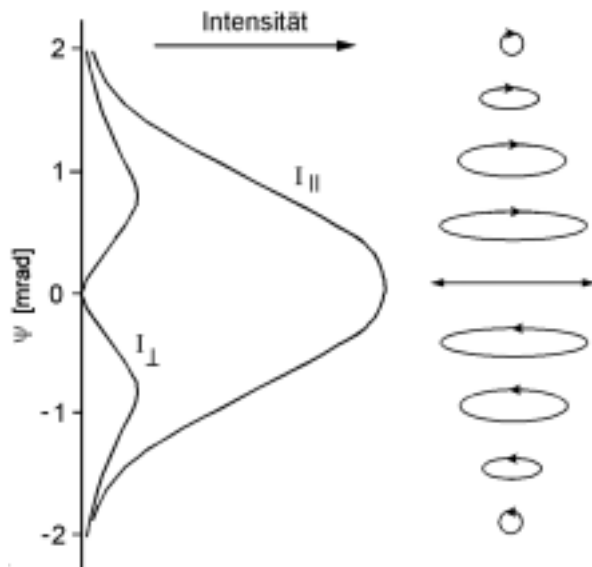


**Abbildung 2.6:** Strahlstärke eines Ablenkmagneten in Abhängigkeit von der Photonenenergie der Synchrotronstrahlung, normiert auf die kritische Energie (aus [Ach99]).

Der umlaufende Teilchenstrom strahlt also, wie oben beschrieben, Energie ab. Die Teilchen büßen dabei, je nach der Anzahl der Ablenkmagnete oder anderen strahlführenden Komponenten, etwa 1 Promille bis 1 Prozent ihrer ursprünglichen kinetischen Energie pro Umlauf ein. Diese Energie muss den geladenen Teilchen natürlich wieder zugeführt werden, will man sie auf der Sollbahn des Rings halten, um einen weiteren Umlauf zu ermöglichen. Dies geschieht durch die Einstrahlung hochfrequenter (HF) elektromagnetischer Leistung bei einer typischen Frequenz von um die 500 MHz (schaltet man die HF-Quelle aus, ist der Teilchenstrom nach ca. 10 ms komplett verloren). Diese periodische Beschleunigung sorgt dafür, dass nur Teilchenpakete im Speicherring vorzufinden sind (sogenannte „Bunche“), deren zeitlicher minimaler Abstand sich natürlich nach der eingestrahnten Hochfrequenz  $\Delta t = 1/f_{\text{HF}}$  richtet (also etwa 2 ns für die angesprochenen 500 MHz). Je nach Umfang  $L$  der Apparatur passen also bis zu  $n = f_{\text{HF}}L/c$  Teilchenpakete auf die Sollbahn des Speicherrings. Dies können also bis um die 300 Bunche sein; die zeitliche Länge eines einzelnen Bunches beträgt dabei zwischen 10 und 100 ps. Man spricht bei einer so hohen Anzahl von Teilchenpaketen im Ring vom sogenannten „Multibunchmodus“. Dieser garantiert zwar den höchsten Strahlstrom von ca. 0.5 A (!), seine Pulstruktur jedoch, mit diesen sehr kurzen Abständen zwischen zwei Photonenkegeln, ist nicht für jedes Experiment geeignet. Besonders wenn, wie in unserem Fall, Flugzeitmessungen relativ zu dem eingestrahnten Photonenpuls vorgenommen werden sollen, muss der zeitliche Abstand zweier Synchrotronstrahlungspakete auf die gesamte Verarbeitungszeit, die für einen *eindeutigen* Nachweis des Ionisations- oder Fragmentationsprozesses nötig ist, angepasst werden. Gleichzeitig muss noch gewährleistet sein, dass die zeitliche Länge der Photonenpulse klein gegen die veranschlagte Auflösung des Experiments ist. Die Anzahl der Teilchenpakete muss also variiert werden können, um allen experimentellen Ansprüchen zu genügen. Deswegen werden die Synchrotronstrahlungsquellen auf der ganzen Welt in verschiedenen Modi betrieben. Man unterscheidet dabei zwischen dem schon besprochenen Multibunchmodus und den sogenannten „Single“- oder „Doublebunchmodi“, bei denen eben nur ein oder zwei im Ring gegenüberliegende Strahlpakete beschleunigt werden. Die Wiederholfrequenz der Strahlung verringert sich entsprechend (der zeitliche Abstand zweier Elektronenpakete im Doublebunchmodus an der Advanced Light Source ALS in Berkeley, Kalifornien beträgt zum Beispiel 328 ns), wodurch natürlich auch der Strahlstrom um etwa denselben

Faktor ( $\approx 10$ ) sinkt. Technische Probleme bzw. die Art der Befüllung des Speicherrings sorgen dafür, dass sich unter Umständen die Photonenpulslänge dabei (etwa um den Faktor 2) vergrößert. Das Angebot der verschiedenen Modi richtet sich stark nach der Nachfrage der Experimentatoren. Single- und Doublebunchbetrieb wird bis heute an allen bestehenden Anlagen nur sehr selten (ca. 2 mal im Jahr) und nur für kurze Zeit (jeweils um die 10 Tage) angeboten. Einen Ausweg aus diesem Interessenskonflikt soll der sogenannte „Hybridmodus“ sein, der an einigen Anlagen projektiert ist (z.B. ALS, BESSY II, SPring8). Dabei soll eine Hälfte des Speicherrings mit der dichtesten Packung von Strahlpaketen befüllt werden, die möglich ist; in der Mitte der anderen Hälfte befindet sich ein einzelnes Teilchenpaket. Mit dieser Kompromislösung bestehen jedoch bis jetzt noch keinerlei Erfahrungen (unklar dabei ist, ob der jeweilige experimentelle Aufbau, der auf den Nachweis von einzelnen, wenigen Teilchen optimiert worden ist, auch mit der hohen Photonen- und Teilchenrate der vollgefüllten Hälfte des Synchrotrons zurecht kommen würde, ohne dabei Schaden zu nehmen !?). Wie immer auch das Synchrotron betrieben wird, dem Experimentator steht für die Flugzeitmessungen ein Referenzsignal, das sogenannte „Bunchmarker“-Signal, zur Verfügung, das direkt mit dem Resonator der HF-Quelle gekoppelt ist und als genormtes elektronisches Monitor-signal (meist in NIM oder TTL-Logik) an einer Nutzerkonsole zur weiteren Verarbeitung abgegriffen werden kann. Zwischen dem Auftreffen des Photonenpulses auf dem Target des Experiments und dem Empfang des Bunchmarkersignals kann unter Umständen ein willkürliches, aber zeitlich konstantes Offset liegen, was in allen absoluten Flugzeitspektren auftaucht und durch entsprechende Eichmessungen zu eliminieren ist.

Die Synchrotronstrahlung aus Ablenkmagneten ist in der Ebene des Speicherringes, also entlang der zentripetalen Beschleunigungsrichtung, sofern nicht durch andere Apparaturen innerhalb des strahlführenden Kanals modifiziert, zu 100 Prozent linear polarisiert. Dies gilt streng genommen aber nur direkt in der Ringebene. Bereits in kleinen Winkeln ober- und unterhalb dieser Ebene (es handelt sich lediglich um einige wenige mrad) sind sowohl parallele wie auch senkrechte Polarisationsanteile vorzufinden, die sich zu nahezu allen möglichen Polarisationsgraden überlagern lassen. Die Intensitäten der beiden Polarisationsrichtungen variieren dabei mit dem Winkel in unterschiedlicher Form (siehe Abbildung 2.7). Je nach Beobachtungswinkel gegen die Speicherringebene lässt sich für eine feste Wellenlänge somit, von linear bis total zirkular polarisiert, nahezu jede Art der Schwingungsrichtung selektieren. Die Pfeile an den Ellipsen in der Abbildung beschreiben die Richtung der zirkularen/elliptischen Polarisation des Photons unter der Voraussetzung, dass die Elektronen im Speicherring, der hier horizontal angeordnet ist, von oben gesehen im Uhrzeigersinn umlaufen. Allgemein gilt: Die Drehbewegung des elektrischen Feldvektors des im Allgemeinen elliptisch polarisierten Synchrotronlichts weist in dieselbe Richtung, wie auch der umlaufende Kreisstrom, wenn man vom selben Bezugspunkt ober- oder unterhalb der Ringebene die Bewegung der Teilchenpakete verfolgt.



**Abbildung 2.7:** (links) Intensitätsverteilung der parallelen und senkrechten Polarisationskomponenten  $I_{||}$  und  $I_{\perp}$  entlang der Speicherringebene (ausgerichtet in horizontaler Richtung). (rechts) Drehsinn des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  ober- ( $\psi \geq 0$ ) und unterhalb ( $\psi \leq 0$ ) der Ringebene (nach [Sch92]).

Die Güte eines Synchrotronmessplatzes kann durch verschiedene Größen qualifiziert werden. Sie wird maßgeblich von den Eigenschaften der verwendeten Bauteile des Synchrotrons selbst (Strahlstrom, Strahlausdehnung etc.), den Ablenkmagneten (Magnetfeldstärke), den Wiggler und Undulatoren (deren Wirkungs- und Funktionsweise im Anschluss erklärt werden) bestimmt und oder beeinflusst. Dabei sind drei Werte von besonderer Bedeutung, die teilweise auseinander hervorgehen bzw. immer spezieller werden und die Photonenausbeute Schritt für Schritt differentieller charakterisieren, was es dem Experimentator ermöglicht Ereignisraten unter Zuhilfenahme bekannter Wirkungsquerschnitte, Targetdichten und Nachweiseffizienzen abzuschätzen:

$$1.) \text{ Spektraler Fluss} = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{\text{Zeit [s]} \cdot 0.1\% \cdot \Delta E/E}$$

Wobei  $\Delta E/E$  den jeweiligen interessanten Energiebandpass darstellt. Der spektrale Fluss (engl. „flux“) ist der allgemeinste oder auch übergreifendste Begriff aller drei Größen und quantifiziert die maximal mögliche Ausbeute eines Synchrotronbauteils. Er beziffert die absolute Anzahl an Photonen, die pro Sekunde das Bauteil mit einer Energie im Bandbereich  $\Delta E/E = 10^{-4}$  passieren können. Der Fluss stellt damit nach dem Satz von Liouville eine Erhaltungsgröße dar, die zwar reduziert, aber niemals durch das Bauteil erhöht werden kann.

$$2.) \text{ Spektrale Strahlstärke} = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{\text{Zeit [s]} \cdot \text{Quelldivergenz [mrad}^2] \cdot 0.1\% \cdot \Delta E/E}$$

Die spektrale Strahlstärke (die aber in der englischen Bezeichnungweise „angular density of spectral flux“ genannt wird) ist der spektrale Fluss pro Raumwinkelement und trägt damit der Quell-

divergenz Rechnung; diese spezifische Eigenschaft der Quelldivergenz ist abhängig von der Funktionsweise und der jeweiligen Bauart des Synchrotrons oder anderer Lichtquellen. Die Divergenz kann durch den Einbau entsprechender optischer Elemente (Linsensysteme) beeinflusst, die spektrale Strahlstärke also durch eine Fokussierung erhöht werden.

$$3.) \text{ Brillanz} = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{\text{Zeit [s]} \cdot \text{Quellfläche [mm}^2] \cdot \text{Quelldivergenz [mrad}^2] \cdot 0.1 \% \Delta E/E}$$

Die Brillanz (im Englischen wird hierfür der Begriff „brightness“ verwendet) ist die spektrale Strahlstärke pro Ausdehnung der emittierenden Lichtquelle und trägt damit der Größe des Strahlungsquellorts Rechnung. Die Photonenquelle bzw. die Strahlungsführung ist in Realität nämlich nie punktförmig klein, sondern besitzt immer eine gewisse Ausdehnung und eine Strahlführung, die für das Auseinanderlaufen der Lichtstrahlen verantwortlich ist. Sie ist die differentiellste Kenngröße, die zur Charakterisierung eines Synchrotronbauteils oder eines Messplatzes herangezogen werden kann, und wie der spektrale Fluss, auch eine Erhaltungsgröße. Sie ist eine Schlüsselgröße unter anderem bei der Dimensionierung von optischen Komponenten; die erforderliche Größe einer optischen Oberfläche bestimmt wesentlich den Preis derselben und geht in die erreichbare spektrale Auflösung von Monochromatoren ein.

Bevor nun im kommenden Abschnitt die Spezialbauteile zur Erhöhung von spektralem Fluss, der spektralen Strahlstärke und der Brillanz vorgestellt werden, soll an dieser Stelle kurz auf die Eigenschaften und Dimensionen des benutzten Synchrotrons, der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) in Berkeley, Kalifornien, USA, eingegangen werden (siehe Abbildung 2.8): Die ALS wird mit Elektronen betrieben. Diese werden mittels einer Elektronenkanone innerhalb von 400 ns auf 1 m Länge auf 59.5 % der Lichtgeschwindigkeit gebracht und dann mit 120 keV in den Linearbeschleuniger (LINAC) eingeschossen. Der LINAC beschleunigt auf 5 m Länge innerhalb weiterer 400 ns die Elektronen auf 99.9948 % c. Die Teilchen haben jetzt eine Energie von 50 MeV. Vom LINAC aus werden die Elektronen in ein sogenanntes „Booster“-Synchrotron eingespeist, einem kleineren, vorgeschalteten Kreisbeschleuniger mit 70 m Umfang und 20 m Durchmesser, in dem die Teilchen periodisch beschleunigt werden und somit auf eine Energie von 1.5 GeV gebracht werden. Sie verbleiben dazu im Booster etwa 330 ms und haben danach insgesamt bereits eine Strecke von 98000 km zurückgelegt. Jetzt können sie in den Hauptspeicherring gefüllt werden, den sie 1.5 Millionen Mal pro Sekunde umkreisen und in dem sie im Doublebunchmodus etwa 4 Stunden verbleiben, bis der Strahlstrom auf etwa 10 % des Ausgangswertes abgefallen ist. Sie durchlaufen den Ring, der einen Umfang von etwa

200 m und einen Durchmesser von 60 m hat, entweder mit der eingespeisten Energie von 1.5 GeV, oder sie werden noch einmal (je nach Betriebsmodus) auf 1.9 GeV nachbeschleunigt. Nach einer Lebenszeit von etwa 4 Stunden haben die Elektronen ca. 4.32 Milliarden Kilometer zurückgelegt und den Ring ca. 21.6 Milliarden Mal umkreist. Der Hauptring selbst besteht dabei aus zwölf geraden Strecken und 7 Sektionen, die der Lichtauskopplung dienen. Zur besseren Übersicht seien hier die nachfolgende Tabellen angeführt:

Parameter	Wert
Teilchensorte	Elektronen
Kinetische Energie	1.0 bis 1.9 GeV
Injektionsenergie	1.0 bis 1.5 GeV
Teilchenstrom im	
a.) Multibunchmodus	400 mA
b.) Doublebunchmodus	2 · 30 mA
Zeitlicher Abstand der Strahlpakete	
a.) Multibunchmodus	2 ns
b.) Doublebunchmodus	328 ns
Umfang	196.8 m
Anzahl der geraden Sektionen	12
Anzahl der Auskoppellelemente	7
Hochfrequenz des Beschleunigers	499.664 MHz
Strahlgröße in den geraden Sektionen	0.2 mm horizontale Breite · 0.02 mm Höhe
Emittanz <sup>47</sup>	5.5 nm-rad bei 1.9 GeV
Bandbreite $\Delta E/E$	$8 \cdot 10^{-4}$ bei 1.9 GeV

Parameter	Wert bei 1.5 GeV
Lebensdauer	
b.) Multibunchmodus	~ 3.5 Stunden bei 400 mA
b.) Doublebunchmodus	—
Horizontale Emittanz	3.5 nm-rad
Vertikale Emittanz	0.25 nm-rad

---

<sup>47</sup> Dabei ist die angegebene Größe der Emittanz eine wichtige Eigenschaft eines jeden Photonen- oder Teilchenstrahls, die unter anderem eine Folge der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen am Entstehungsort ist, und die es zu optimieren gilt. Die Emittanz beziffert dabei das eingenommene Volumen eines Strahls im 2f-dimensionalen (f ist die Anzahl der Freiheitsgrade) Phasenraum, aufgespannt durch die drei Raum- und Impulskoordinaten. Der Begriff der Emittanz wird sowohl zur Beschreibung der Verteilung im 6-dimensionalen Phasenraum als auch für die Projektionen und Schnitte auf beliebige Unterräume verwendet. Die Emittanz ist ein Maß für die Qualität der Bündelung eines Strahls. Je kleiner ihr Betrag, desto näher liegen und bleiben alle Teilchen auf der vorgeschriebenen Sollbahn. Strahlen mit kleiner Emittanz haben kleine Orts- und Winkelabweichungen. Unter der Anwesenheit konservativer Kräfte ist die Emittanz eines Strahls eine Erhaltungsgröße.

Parameter	Wert bei 1.9 GeV
Lebensdauer	
c.) Multibunchmodus	~ 8.0 Stunden bei 400 mA
b.) Doublebunchmodus	~ 2.5 Stunden bei 40 mA
Horizontale Emittanz	5.5 nm·rad
Vertikale Emittanz	0.2 nm·rad

**Tabelle 2.2:** Wichtige Kennwerte der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), aufgeschlüsselt nach den zwei möglichen Betriebsmodi und den kinetischen Energien der umlaufenden Elektronen.

Die Planung für den Bau dieser Synchrotronstrahlungsquelle geht auf das Jahr 1987 zurück. Die Baumaßnahmen wurden im März 1993 abgeschlossen und am 22. Oktober desselben Jahres wurde der Elektronenspeicherring der Forschung übergeben. Die Kosten zur Erstellung dieser hochtechnisierten und komplexen Anlage beliefen sich auf (lediglich) 99.5 Millionen US-Dollar. Die Mittel zum Bau und Betrieb werden vom U.S. Department of Energy (DOE), Office of Basic Energy Science bereitgestellt. Die totale Belegschaftsstärke der ALS beläuft sich auf ca. 175 Verwaltungsangestellte, Techniker und Wissenschaftler. Pro Jahr experimentieren über 350 auswärtige Wissenschaftler an dieser leistungsstarken Synchrotronstrahlungsquelle.





sehr eingeschränkt (in parasitären Betriebsmodi) zur Verfügung stand, ging in den 80er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts die zweite Generation von Synchrotronstrahlungsquellen in Betrieb (z.B. NSLS, KEK, BESSY I). Diese waren nun von Anfang an dafür entwickelt und gebaut worden, UV-Licht und Röntgenstrahlung in einem weiten Energiebereich zu produzieren und für Forschungszwecke zur Verfügung zu stellen. Zu diesem Zweck wurden die eben besprochenen Ablenkmagnete (engl. „bending magnets“) auf die Erzeugung von Synchrotronstrahlung hin optimiert. Aber schon bald merkte man, dass für viele physikalische Experimente die spektrale Strahlstärke oder auch die Brillanz weit mehr von Bedeutung waren, als nur ein erhöhter Photonenfluss. Daraufhin entwickelte man spezielle Bauelemente, die in die geraden, sonst eher ungenutzten Teilstücke eines Speicherrings integriert wurden (sogenannte „insertion devices“, wie Wiggler und Undulatoren). Neben der Verbesserung der Kenngrößen eines Synchrotronmessplatzes und einer überhaupt gesteigerten Teilchenstrahlqualität des Synchrotrons selbst, wurde durch ihren Einsatz auch deutlich mehr Intensität in Spektralbereichen erlangt, die durch einfache Ablenkmagnete, aufgrund ihres begrenzten Feldes und des Speicherringradius, nicht erreicht werden konnte. Die dritte Generation von Synchrotronstrahlungsquellen, die in den 90er Jahren in Betrieb genommen wurden (z.B. ALS, APS, BESSY II, ESRF, SPring8), sind eigens für derart hohe Photonenausbeuten bei harter und weicher Röntgenstrahlung sowie im Spektralbereich der Vakuum-Ultra-Violett (VUV)-Strahlung konzipiert worden. Der Einbau dieser insertion devices wurde von Anfang an ins Auge gefaßt. Alle Elemente eines Synchrotrons unterstehen einer ständigen Wartung und werden von Zeit zu Zeit verbessert, ersetzt oder nachgerüstet. So ermöglicht es der Einsatz von leistungsstärkeren Ablenkmagneten (supraleitende Magnete) in vorhandenen kleineren Ringen (wie etwa bei der ALS durch den Einbau von Magneten mit Spitzenfeldstärken von 6.5 T und 5.0 T am Quellort) den Spektralbereich auch in diesen Maschinen zu höheren Photonenenergien hin zu erweitern, ohne dabei die Leistung bei niedrigeren Photonenenergien einzubüßen. Was also zunächst nur als ein lästiges Abfallprodukt der Teilchenphysik erschien, ist inzwischen zu einem der wertvollsten Werkzeuge in allen naturwissenschaftlichen Disziplinen und in der medizinischen Diagnostik geworden.

Im nun folgenden Abschnitt soll kurz auf die Funktionsweise dieser speziellen Synchrotronkomponenten eingegangen werden, deren Eigenschaften wie Divergenz, Polarisationsgrad und Brillanz etc. zwar denen von einfachen Ablenkmagneten überlegen sind, deren physikalische Grundprinzipien und die damit zuvor besprochenen quantitativen Zusammenhänge aber dieselben sind. Diese Zusammenhänge wurden ja ganz allgemein für magnetische Ablenkeinheiten aufgestellt und sind unabhängig von der speziellen Bauart oder der Kombination einzelner magnetooptischen Einheiten. Sogenannte Wiggler und Undulatoren sind nämlich im Prinzip nichts weiter als periodisch aneinandergereihte magnetische Strukturen: Ordnet man senkrecht zur Speicherringebene mehrere alternierend gepolte Magnete an und fügt diese Struktur in ein gerades Teilstück des Synchrotrons ein, so wird die Teilchenbahn in diesem Element aufgrund der erfahrenen Lorentz-Kraft einer wellenförmigen Kurve folgen, die in der Ebene des Beschleunigerrings liegt. Je nach Abstand bzw. Periode  $\lambda_0$  und Stärke  $B$  der verwendeten magnetischen Polschuhe sorgen die vielen kleinen Schlenker bzw. die hohe Frequenz nun dafür, dass Strahlung entsprechend kurzer Wellenlänge emittiert werden kann (sie-

he Abbildung 2.9). Eine wichtige Größe, welche die Bahn der beschleunigten Teilchen in einem solchen Element charakterisiert, ist dabei der Ablenkparameter  $K$ :

$$K = \delta / (2\alpha) = e \cdot B \cdot \lambda_0 / (2\pi \cdot m \cdot c) = 0.934 \cdot \lambda_0 [\text{cm}] \cdot B [\text{T}] ; \quad (2.9)$$

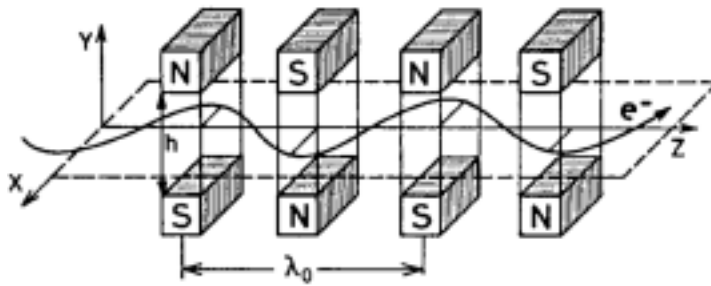
wobei  $\delta$  der maximale Ablenkwinkel aus der geraden Strahlrichtung und  $2\alpha$  der bereits besprochene Öffnungskegel des natürlichen Strahlungskegels ist. Dieses Verhältnis bzw. die damit beschriebene Bahn der Teilchen entscheidet nun darüber, ob es sich bei der jeweiligen Anordnung um einen Wiggler ( $K \gg 1$ ) oder einen Undulator ( $K \leq 1$ ) handelt. Im letzteren Fall ist die Winkelauslenkung  $\delta$  in der Größenordnung des nominalen Strahlungskonus', was zu starken Interferenzphänomenen führen kann. Im Falle des Wigglers ist dies von geringerer Bedeutung aber durchaus vorhanden, wodurch das Spektrum einer solchen Einheit nicht so strukturarm ist wie das eines Ablenkmagneten.

### 2.2.3.1 Wiggler

Bei einem Wiggler ist der Ablenkparameter  $K$  also groß (typisch  $K \geq 10$ ), und die Strahlung von verschiedenen Teilen der Teilchentrajektorie im optischen Element überlagert sich inkohärent. Der spektrale Fluss ist dann  $2N$  Mal höher als bei einem herkömmlichen Ablenkmagnet, wobei  $N$  natürlich die Anzahl der Perioden der magnetischen Struktur ist. Jedoch müssen in der quantitativen Beurteilung der Radius  $R$  oder das Magnetfeld  $B$  (je nach verwendeter Formel) der tangentialen Elektronenbahn gegen die Beobachtungsrichtung in Rechnung gestellt werden, was die kritische Energie  $E_{C,\max}$  (siehe Gleichung 2.8) des Bauelements für einen Beobachtungswinkel  $\theta$  verschiebt zu:

$$E_C(\theta) = E_{C,\max} \cdot \sqrt{1 - (\theta / 2\alpha)^2} \quad (2.10)$$

Der wesentliche Vorteil gegenüber einem herkömmlichen Ablenkmagnet liegt also in der deutlich erhöhten Strahlstärke. Die spektrale Verteilung zeichnet sich dabei durch einen ebenso kontinuierlichen Verlauf mit der gerade angegebenen kritischen Energie  $E_C$  aus, die aber, abhängig von der lokalen Magnetfeldstärke (die meist größer ist als in den sogenannten „bending magnets“) oft höher liegt. Die Polarisation der Synchrotronstrahlung bleibt bei Wigglern in der Ablenkebene, wie auch bei den Ablenkmagneten zu hundert Prozent linear. Dreht man die Beobachtungsrichtung um einen kleinen Winkel aus dieser Ebene heraus, ändert sich die Richtung der Polarisation. Da aber die elliptische Polarisation von einer halben Periode der Sinusbahn der Teilchen mit der elliptischen Polarisation der anderen Hälfte kombiniert wird (entgegengesetzter Drehsinn der geladenen Teilchen), bleibt die Polarisation linear.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung einer periodischen Wiggler- bzw. Undulatorstruktur mit der Periodenlänge  $\lambda_0$  und dem Abstand  $h$  der Polschuhe. Die  $x$ - $z$ -Ebene kennzeichnet die Undulationsrichtung (aus [Ach99]).

Die Ausbreitung der Synchrotronstrahlung weist, bedingt durch die Bauform, nicht mehr das Verhalten eines kreisenden Lichtkegels wie beim Ablenkmagneten im Ringbeschleuniger auf, sondern sie ist geradewegs nach vorne gerichtet und damit nun auch in der Ringebene selbst räumlich begrenzt (vgl. Abbildung 2.10). Sie ist jedoch aufgrund des großen Ablenkparameters mit einer sehr großen Divergenz behaftet. Der Öffnungswinkel  $2\delta$  beträgt:

$$2\delta = 2 \cdot K \cdot \alpha \approx (10 - 50) \cdot 2\alpha \quad (2.11)$$

### 2.2.3.2 Undulator

Von Undulatoren spricht man immer dann, wenn der Ablenkparameter  $K$  klein ist (also  $K < 1$ ). In diesem Fall ist, da das periodische Magnetfeld der Undulatoreinheit so gering ist, die Auslenkung  $\delta$  des Teilchenstrahls enger als der Öffnungswinkel  $2\alpha$  des emittierten Strahlungskegels. Eine derartige Undulation der geladenen Teilchen führt dann zu einer kohärenten Überlagerung der einzelnen Strahlpakete aller  $2N$  Magnetpolschuhe, die für eine Emission des Lichts innerhalb des optischen Elements verantwortlich sind.

Durch Interferenzeffekte diskretisiert nun aber das Energiespektrum der Strahlung, da sich scharfe Intensitätsmaxima in Vielfachen der periodischen Grundstruktur  $\lambda_0$  des magnetooptischen Elements ausbilden. Unter dem Beobachtungswinkel  $\theta$  in Referenz zur Undulatorachse kommen als Wellenlängen nur noch die Hauptlinie um  $\lambda_0$  und höher Harmonische mit einer Linienbreite von  $\Delta\lambda/\lambda \approx 1/(n \cdot N)$  vor:

$$\lambda = \frac{2 \cdot \lambda_0 \cdot \alpha^2}{n} \left( 1 + \frac{1}{2} K^2 + \frac{1}{4} \frac{\theta^2}{\alpha^2} \right); \quad \text{wobei } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.12)$$

Der Öffnungswinkel des Strahlungskegels liegt bauartbedingt, durch die kleinen Auslenkungen der Teilchenpulse, in der Größenordnung eines einzelnen universell gerichteten Strahlungspulses einer magnetischen Ablenkeinheit:

$$2\delta = 2 \cdot K \cdot \alpha \approx 2\alpha \quad (2.13)$$

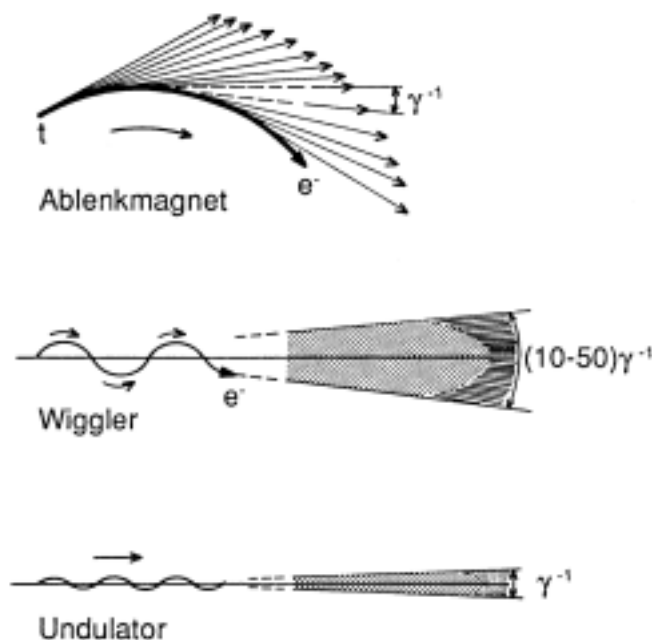
Die Brillanz erhöht sich damit auf  $N^2$ , da ein jedes Teilchen pro durchlaufener magnetischer Periode ja zwei Mal in Vorwärtsrichtung abstrahlt (siehe auch Abbildung 2.10). Die longitu-

dinale Kohärenzlänge  $l_K$  ist gegeben durch  $l_K = \lambda^2/\Delta\lambda$ , sodass sich mit der angesprochenen Linienbreite  $\Delta\lambda/\lambda \approx 1/(n \cdot N)$  der folgende Zusammenhang ergibt:

$$l_K = n \cdot N \cdot \lambda \quad (2.14)$$

Dies korrespondiert mit der relativistischen Kontraktionslänge des Undulators. Im Falle einer endlichen Emittanz oder einer endlichen Winkelakzeptanz wird jedoch die Kohärenzlänge  $l_K$ , wegen der Änderung der Wellenlänge mit dem Emissionswinkel, reduziert. In diesem Sinne ist die Strahlung eines Undulators nur teilweise kohärent. Die Kohärenz kann aber, falls nötig, auch durch den Einsatz von räumlichen (Blenden) und spektralen Filtern (Monochromatoren, welche im nächsten Abschnitt erklärt werden) erhöht werden.

Die Polarisation des Undulatorlichtes ist wie schon beim Ablenkmagnet und beim Wiggler in der Schwingungsebene der geladenen Teilchen zu hundert Prozent linear.

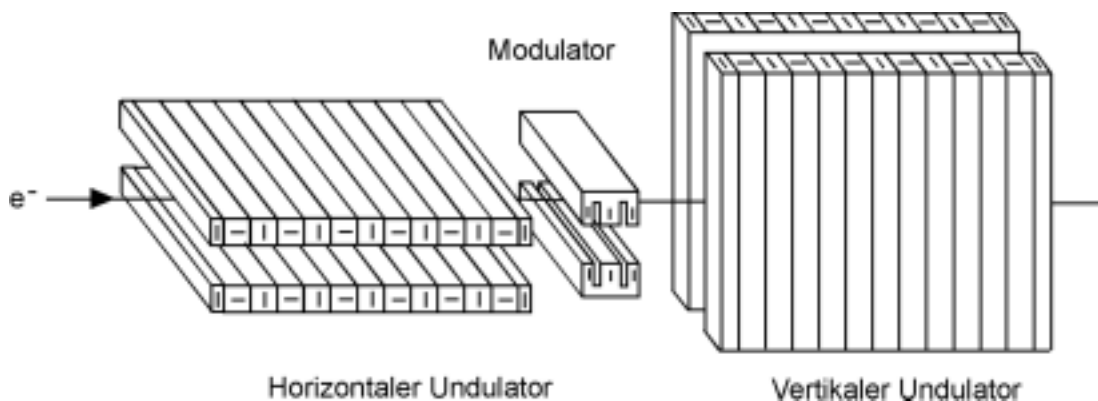


**Abbildung 2.10:** Schematischer Vergleich der Strahldivergenz verschiedener Synchrotronstrahlungselemente (aus [Ach99]).

Der Undulator zeichnet sich also vor allem durch den enormen Intensitätsgewinn und die (teilweise) Kohärenz der Strahlung aus. Jedoch hat dieses Element den angesprochenen Nachteil eines nicht kontinuierlichen Energiespektrums, was die Handhabung und die Einsatzmöglichkeit des Geräts erschwert und begrenzt. Ein Durchstimmen der Frequenzen ist nur durch eine Änderung der Magnetfeldstärke zu erreichen. Da es sich aber meist um Permanentmagnete mit bis zu 180 Polschuhpaaren handelt (das Abführen der Verlustleistung beim Einsatz von Elektromagneten ist technisch nicht möglich), muss der Abstand (wenige cm) eben dieser Polschuhpaare (das sogenannte „Gap“) variiert werden, um Einfluss auf das Feld des Undulators zu nehmen. Dies bedeutet einen hohen technischen Aufwand, sowie einen Eingriff in den Speicherring und zugleich natürlich auch eine Abnahme der Flussdichte der Photonen. Die Rückwirkung des sich ändernden Undulators auf den gespeicherten Strahl muss zu jedem Zeitpunkt kompensiert werden, was durch das Kontrollsystem des Speicherrings gewährlei-

stet ist (Wiggler und Wellenlängenschieber werden hingegen statisch, d.h. bei konstantem Magnetfeld betrieben). Der nutzbare Frequenzbereich bleibt jedoch verhältnismäßig gering. Technische Schwierigkeiten sind es auch, wie etwa ein zu großes Teilchenquellvolumen, Laugeschwankungen des Elektronenstrahls im Synchrotron und dessen Divergenz selbst, die meist dazu führen, dass sich die Energiespektren eines Undulators verbreitern und Intensitäten bei den gewünschten Wellenlängen verloren gehen.

Zwei ineinander verschränkte oder nacheinander geschaltete Undulatoren werden auch dazu verwendet, ganz gezielt elliptisch polarisiertes Synchrotronlicht hoher Intensität zu erzeugen (engl. „Elliptical Polarization Undulator“ EPU) und dem Nutzer zur Verfügung zu stellen. Dabei handelt es sich beim Prinzip des gekreuzten Undulators um zwei rechtwinklig zu- und hintereinander angeordnete Undulatoren (siehe Abbildung 2.11). Beide strahlen unabhängig voneinander kohärentes linearpolarisiertes Licht ab, deren Schwingungsebenen durch die besondere Ausrichtung senkrecht zueinander angeordnet sind. Da beide Strahlenpakete kohärent sind, besteht zwischen beiden Undulatoren eine feste, zunächst beliebige Phasenbeziehung, die in der kohärenten Superposition beider Strahlen für die Art und den Grad der Polarisierung verantwortlich ist. Die Variation dieser Phasenbeziehung mittels eines sogenannten Modulators (oder eines einfachen Phasenschiebers) ermöglicht nun die Erzeugung von linear, über elliptisch bis hin zu vollständig zirkular polarisiertem Licht. Die Hauptachse der Polarisationsellipse ist dabei natürlich, gleiche Amplituden der beiden Schwingungsvorgänge in den verschiedenen Elementen vorausgesetzt, um 45 Grad gegen die Strahlachse der Undulatorebene geneigt. Sind die Undulatoren ineinander verschränkt, kann durch individuelles Verfahren der Polschubhänke auch elliptisch polarisiertes Synchrotronlicht erzeugt werden.



**Abbildung 2.11:** Gekreuzte Anordnung zweier Undulatoren zur Erzeugung von elliptisch bzw. zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung. In der Mitte befindet sich ein Modulator bzw. ein Phasenschieber, der die Polarisationsrichtung der Strahlung festlegt (aus [Spi96b]).

Hier sind nun einige beispielhaft charakteristische Kenndaten spezieller Synchrotronelemente in den 7 gerade Sektionen der ALS des LBNL tabellarisch zusammengefasst:

Element	Strahlrohr	Energiebereich (bei 1.5 GEV)	Energiebereich (bei 1.9 GEV)	Länge der Periode	Anzahl der Perioden	Polschuhabstand	Effektive Spitzenfeldstärke
U5 Undulator	8.0	130 bis 1900 eV	210 bis 3000 eV	5.0 cm	89	1.4 bis 4.5 cm	0.85 bis 0.10 T
U5 Undulator	7.0	50 bis 1900 eV	80 bis 3000 eV	5.0 cm	89	1.4 bis 4.5 cm	0.85 bis 0.10 T
U8 Undulator	12.0	18 bis 1200 eV	30 bis 1900 eV	8.0 cm	55	2.5 bis 8.3 cm	0.80 bis 0.07 T
U10 Undulator	9.0	5 bis 950 eV	8 bis 1500 eV	10.0 cm	43	2.4 bis 11.6 cm	0.98 bis 0.05 T
U10 Undulator	10.0	8 bis 950 eV	12 bis 1500 eV	10.0 cm	43	2.4 bis 11.6 cm	0.80 bis 0.05 T
EPUS Elliptical Polarization Undulator	4.0	60 bis 1000 eV	100 bis 1500 eV	5.0 cm	37	1.45 bis 5.5 cm	0.79 bis 0.10 T (vertikales Feld) 0.54 bis 0.10 T (horiz. Feld)
W16 Wiggler	5.0	5 bis 13 keV	5 bis 21 keV	16.0 cm	19	1.4 bis 18.0 cm	2.1 T

**Tabelle 2.3:** Charakteristische Parameter der Undulator- und Wiggereinheiten der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL).

Ein Undulator ist dabei typischerweise 4.5 m lang und wiegt insgesamt (inklusive Sockel) um die 25.0 t. Der umgesetzte Wärmefluss eines solchen Geräts, also die Leistung pro Flächeneinheit, ist dabei vergleichbar mit dem einer Raketendüse ( $10 \text{ W/mm}^2$ ). Zum Vergleich: Der Wärmefluss auf der Sonnenoberfläche ist lediglich sechsmal größer.

Das Synchrotronstrahlungslicht ist nun, nach Durchgang der geladenen Teilchen durch einen Ablenkmagneten, Wiggler oder auch Undulator und nach deren Rückkehr auf die Sollbahn des Beschleunigerringes, erzeugt worden und kann dem Nutzer zugeführt werden. Dies geschieht durch den Einsatz weiterer synchrotronstrahlungsgeeigneter optischer Bauelemente wie Spiegel, Blenden und Monochromatoren, die in einem Strahlrohr (engl. der sogenannten „beamline“) ganz individuell zusammengestellt sind. Diese Komponenten sollen nun im folgenden Abschnitt erklärt werden.

### 2.2.3.3 Monochromatoren, Spiegel und Strahlrohreigenschaften

Das Strahlungsspektrum der Synchrotronstrahlung überdeckt einen sehr großen Photonenenergiebereich (vom Infraroten bis zu den harten Röntgenstrahlen). Je nach Anwendungsbereich werden daraus mit geeigneten Monochromatoren schmale Energiebänder selektiert. Für die meisten Nutzer sind noch drei weitere Eigenschaften des Synchrotronlichts, die mit

der Konzeption und Realisierung des Speicherringes und des Strahlrohres eng verknüpft sind, von besonderem Interesse:

- 1.) hohe Flussdichte bzw. Brillanz an der Probe, also einen möglichst großen Photonenfluss in einem möglichst kleinen Strahlquerschnitt.
- 2.) hohe Energieauflösung des auf die Probe fallenden Strahls
- 3.) geringe Divergenz des auf die Probe fallenden Strahls

Die gleichzeitige Erfüllung all dieser Eigenschaften ist nur bedingt möglich. Bei der Konzeption einer Strahlführungsoptik für ein Experiment muss also in der Regel ein Kompromiss zwischen Photonenfluss, Energieauflösung und Strahldivergenz gefunden werden.

Das Ziel einer Strahloptik ist es, den Strahl mit möglichst geringem Verlust an intrinsischer Qualität für das vorgesehene Experiment zu konditionieren. Zu diesem Zweck werden Komponenten wie Spiegel, Kristallmonochromatoren, Mehrschicht- oder Gittermonochromatoren in den Strahlengang eingesetzt, welche die Aufgabe haben, ein breites oder schmales, beliebiges Energieband aus dem weißen Strahl zu extrahieren und dieses zum Experiment zu führen. Im Gegensatz zu Komponenten wie Fenstern und Blenden, die eine Abschwächung oder eine geometrische Beschränkung des Strahls verursachen, wirken Spiegel und Monochromatoren direkt auf die Phasenraum- und Energieeigenschaften des Strahls ein.

Ein Röntgenspiegel zum Beispiel wirkt in erster Linie als Tiefpassfilter, d.h. er reflektiert nur Röntgenquanten mit einer Energie, die kleiner ist als die sogenannte Abschneideenergie. Die Abschneideenergie ist eine Funktion sowohl des Materials als auch des Anstellwinkels der Spiegeloberfläche zum Strahl und kann deshalb innerhalb des nutzbaren Spektrums eingestellt werden, um den hochenergetischen Anteil des Strahls effizient zu unterdrücken. Spiegel können mit entsprechend gekrümmten Formen auch als fokussierende Elemente verwendet werden. Üblicherweise werden gebogene Spiegel eingesetzt, um den Strahl in der vertikalen Richtung zu fokussieren. Dieses kann entweder mit einem Spiegel mit festem Krümmungsradius und dementsprechend fixierter Brennweite erreicht werden oder mit einem Spiegel variabler Brennweite, der mit einem Biegemechanismus ausgestattet ist. Der Biegeradius für übliche Strahlrohrängen und Einfallswinkel beträgt typischerweise ein bis zwei Kilometer. Der Vorteil bei variablem Biegeradius besteht darin, dass der Brennpunkt nicht auf einen einzigen Punkt festgelegt ist, sondern für Experimente, die andere optische Bedingungen benötigen, optimiert werden kann.

Zur Auskoppelung eines monochromatischen Strahls aus dem kontinuierlichen Synchrotronstrahlungsspektrum werden im Bereich der Röntgenstrahlung, mit wenigen speziellen Ausnahmen, fast immer Doppelkristallmonochromatoren verwendet. Dieser Monochromatortyp bietet den Vorteil, dass der Strahl vertikal um nur einige Millimeter bis Zentimeter versetzt wird, was unter anderem den Strahlrohraufbau wesentlich vereinfacht. Es ist so außerdem möglich, durch Verschiebung eines der Kristalle (meist des zweiten) die Ausgangshöhe des Strahls über den gesamten Energiebereich des Monochromators hinweg konstant zu halten. Der Doppelkristallmonochromator (engl. „Double Cristal Monochromator“ DCM) mit Kristallen in paralleler Anordnung bietet durch die schmalbandige Reflexion der Kristalle eine

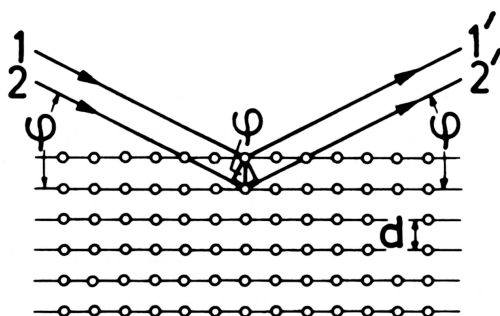
hohe Energieauflösung (typischerweise  $\Delta E/E = 4 \cdot 10^{-4}$ ). Am häufigsten werden Siliziumkristalle mit den Netzebenen (111) oder (311), seltener (511), verwendet, da dieses Material in der notwendigen Reinheit und Größe als Einkristall verfügbar ist. Die Wahl der Gitternetzebene hängt vom benötigten Auflösungsvermögen ab. Höherindizierte Netzebenen haben zwar eine deutlich bessere Auflösung (kleine Halbwertsbreiten des Reflexionswinkels), jedoch verringert sich die integrale Intensität.

Liegt die gewünschte Energie der Synchrotronstrahlung niedriger, kann man statt Kristallen bzw. Doppelkristallen, Gittermonochromatoren verwenden, die auch nicht immer aufwendig gekühlt werden müssen.

Die Basis der Präparation aller Arten bzw. Wellenlängenbereiche von Synchrotronstrahlung ist dabei immer gleich: Es ist die Reflexion dieser kurzwelligigen Strahlung an einem Gitter (bis etwa 1 keV) oder eben auch an den Netzebenen eines Kristallgitters (siehe Abbildung 2.12). Dieser Reflexionsmodus bzw. dieses Beugungsverfahren ist notwendig, da ab dem VUV-Bereich alle bekannten Materialien elektromagnetische Strahlung absorbieren. Die Absorptionsspektren im Röntgenbereich werden dominiert von Absorptionskanten, welche die Einsatzschwellen der Innerschalenphotoionisation anzeigen. Da bei diesem Beugungsverfahren die Wellenlänge der Strahlung in derselben Größenordnung wie die Gitterabstände oder gar der Abstände der Atome im Kristallgitter liegt, kommt es zu Interferenz zwischen den an den verschiedenen Netzebenen reflektierten Strahlen: Der durch den Abstand  $d_{hkl}$  der benachbarten Netzebenen bedingte Phasenunterschied der reflektierten Wellen (Gangunterschied) ist gleich der Wellenlänge  $\lambda$  oder einem ganzzahligen Vielfachen  $n \cdot \lambda$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) davon. Der Gangunterschied ist vom Winkel  $\theta$  des Strahls zur Netzebene abhängig, was zur sogenannten Bragg'schen Gleichung führt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (2.15)$$

Ein zu berücksichtigender Faktor ist die Streukraft der einzelnen Atome. Diese ist von der Zahl der Elektronen (die für die Streuung der Wellen am Atom des Gitters oder des Kristalls verantwortlich sind) und von dem Streuwinkel abhängig. Dies bedeutet, dass die Intensität des gebeugten Strahls sowohl von der Gesamtzahl der Elektronen als auch von der Richtung des gebeugten Strahls abhängig ist. Diese meist technischen Details sind wichtig bei der Planung und beim Bau eines Monochromators und auch selbst Ziel der Forschung mit Synchrotronstrahlung (Röntgendiffraktometrie).



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion an den Gitterebenen eines Kristalls mit dem Abstand  $d$ . Eine konstruktive Interferenz ergibt sich dann, wenn der Gangunterschied der Strahlen  $1'$  und  $2'$  ganzzahligen Vielfachen  $m \in [1, 2, \dots]$  der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht:  $2d \cdot \sin \varphi = m \lambda$  (aus [Bet90]).



Liegt der gewünschte Energiebereich der Synchrotronstrahlung aber, wie in unserem Fall, noch unter dem Spektralbereich der Röntgenstrahlung, kann man Gittermonochromatoren verwenden. Für die Streuung am Gitter gilt die Gleichung:

$$n \cdot \lambda = g \cdot (\sin \alpha + \sin \beta); \quad (2.16)$$

wobei  $n$  ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) die Beugungsordnung,  $g$  die Gitterkonstante,  $\alpha$  den Einfallswinkel und  $\beta$  den Ausfallswinkel der Strahlung bezeichnet. Dem Gitter vor- und nachgeschaltet sind der Eintritts- und der Austrittsspalt des Monochromators, welche die Energieauflösung festlegen. Das Gitter selbst macht um so schärfere Spektrallinien möglich, je mehr Striche es hat. Will man nun die Wellenlänge des Lichtes, das aus dem Austrittsspalt auf die Probe trifft, variieren, so muss man die Winkelverhältnisse ändern bzw. das Gitter, wie zum Beispiel beim Doppelkristallmonochromator den zweiten Kristall, kippen. Führt man dies in einem größeren Winkelbereich aus, hat dies zur Folge, dass die Fokussierung des Spalt-/Gittersystems für den gewünschten Wellenlängenbereich verloren geht, da dann die Fokusebene des Gitters die optische Ebene des Spaltsystems nicht mehr kongruent überdeckt. Verändert man nur einen Parameter, also entweder Spaltlage oder Anstellwinkel des Gitters des Monochromatorsystems, kann man entweder den Strahlstrom konstant halten und muss dann eine deutliche Verbreiterung des spektralen Energiebereichs des Synchrotronlichts in Kauf nehmen, oder aber man optimiert auf eine scharfe Frequenz hin, was auf Kosten des Photonenflusses geht. Der Einsatz eines Gitters mit der spezifischen Gitterkonstante  $g$  ist also nur in einem engen Wellenlängenbereich sinnvoll. Deswegen stehen in einem Gittermonochromator oft bis zu drei oder vier Gitter gleichzeitig zu Verfügung, die im laufenden Strahlbetrieb ausgetauscht werden können, um einen weiten Frequenzbereich abzudecken. Komplexere Gittermonochromatorsysteme variieren beide Parameter der Anlage synchron, sodass mit einem Gitter durch Anpassen der Spaltlage zum jeweiligen Anstellwinkel sowohl der Strahlstrom wie auch die Energieauflösung weitgehend konstant gehalten werden kann.

Ein optisches Gitter verändert je nach Einfallswinkel des Lichts auch meistens den Polarisationsgrad der Strahlung. Nur bei einem senkrechten Einfall oder bei Winkeln unterhalb des Brewster-Winkels bleibt eine Veränderung der Polarisation aus. In allen anderen Fällen führt die Beugung am Gitter zu einer Veränderung der Phasenunterschiede zwischen parallelen und senkrechten Schwingungszuständen relativ zur Gitteroberfläche. Dies führt zu einer Veränderung der Polarisation gegenüber dem eingestrahlt Licht, dem durch eine entsprechende Manipulation der Schwingungsart der Synchrotronstrahlung vor dem Monochromator (etwa am Modulator des Undulators) entgegengewirkt werden kann oder dessen unerwünschte Anteile nachträglich herausgefiltert werden.

Die optimale Anordnung aller optischen Komponenten eines Strahlrohres zueinander wird in erster Näherung recht gut durch die Gleichungen der herkömmlichen Optik beschrieben. Allerdings ist die Realisierung dieser Anordnung von einigen weiteren Faktoren abhängig:

- den räumlichen Gegebenheiten des Strahlrohres und den benachbarten Einrichtungen.

- der praktischen Verfügbarkeit der optischen Elemente (Spiegel und Monochromatorkristalle können zum Beispiel nur bis zu bestimmten Grenzen bei den physikalischen Parametern mit der notwendigen Genauigkeit hergestellt werden).
- der auftretenden Wärmelast durch die einfallende Synchrotronstrahlung, die zur Verschlechterung der optischen Eigenschaften durch Verzerrungen von Kristall und Spiegeloberflächen führt.
- der detaillierten röntgenoptischen Betrachtung der Strahlrohroptik, bei der das abweichende Verhalten des Röntgenlichts vom normalen geometrischen Fall berücksichtigt wird.

Der Zweck des Strahlrohres mit seinen optischen Elementen, Vakuumbauteilen usw. ist es, einen spektralen Ausschnitt der Synchrotronstrahlung in definierter Weise, mit mäßiger bis starker Modifizierung der Strahlungseigenschaften zu einem Experimentierplatz zu führen. Dafür werden verschiedene Komponenten und Baugruppen eingesetzt, welche die notwendigen und gewünschten technischen und optischen Bedingungen für das Strahlrohr erfüllen. Dazu gehören Personensicherheit (Strahlabsorber, Blei- und andere Metallkollimatoren), der Vakuumbetrieb und die Vakuumsicherheit (Pumpen, Messzellen, Fenster), die geometrische und optische Definition des Strahls (Blenden, Monochromatoren, Spiegel), die Beobachtung und Registrierung der Strahleigenschaften (Form, Lage Intensität, Energie, Polarisationsgrad). Die beiden ersten Punkte sind an jedem, die beiden anderen Punkte nur an einigen Strahlrohren gegeben. Ein Weißlicht- bzw. polychromatisches Strahlrohr, das für röntgenoptische Anwendungen konzipiert ist, benötigt z.B. weder Spiegel noch einen Monochromator. Zusätzlich zu den verschiedenen aktiven mechanischen Komponenten werden in der Regel auch passive Komponenten wie Vakuumrohre und Faltenbälge benötigt, die für ein abgeschlossenes Vakuumsystem und für die notwendigen Freiheitsgrade und die Justage der Komponenten untereinander sorgen.

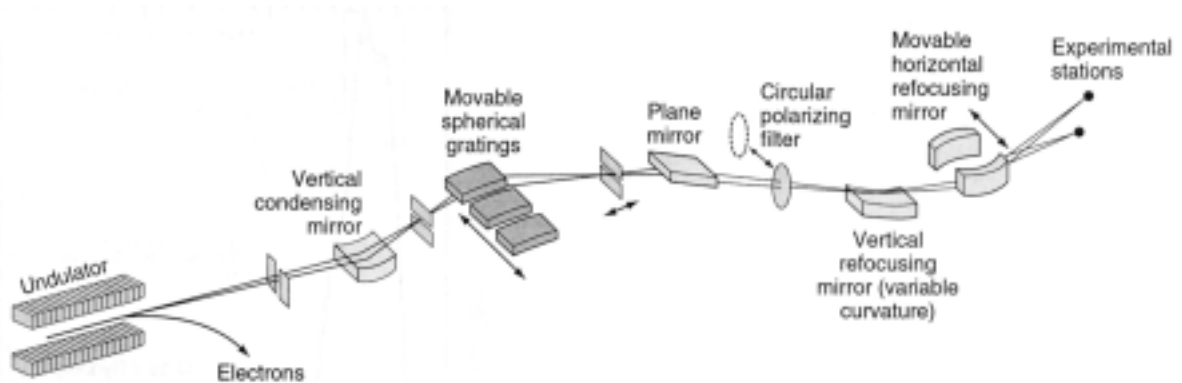
Man teilt gewöhnlich das gesamte Strahlrohr von der Strahlungsquelle im Ablenkmagneten, Wiggler oder Undulator bis zum Experiment in zwei wesentliche Funktionsgruppen ein, nämlich das sogenannte „Frontend“ (engl. das vordere Ende) und die eigentliche nachgeschaltete Optik. Das Frontend dient als Verbindungsstück zwischen dem Speicherring und der nachfolgenden Optik des Strahlrohres. Seine Funktionen sind:

- a.) die Auskopplung der Synchrotronstrahlung aus dem Ablenkmagneten durch einen entsprechenden Auslass in der Dipolmagnet-Vakuummkammer.
- b.) Die Begrenzung des für die nachfolgende Optik zur Verfügung stehenden Strahlquerschnittes durch eine gekühlte Apertur oder einen Kollimator.
- c.) Die Gewährleistung der Vakuumsicherheit des Speicherringes (durch den Einsatz differentieller Pumpstufen mit Schnellschussventilen) und der Personensicherheit für das nachfolgende Strahlrohrteil (durch Strahlenschutzmauern).

Die eigentliche Optik ist je nach Anwendung und Zweck der Beamline ganz individuell gestaltet und beinhaltet dabei die folgenden Elemente: Gekühlte Vertikal-/Horizontalblenden, vertikal reflektierende Spiegel mit Bieger, einen Doppelkristallmonochromator oder ein sphärisches Gitter mit fokussierenden Eigenschaften, Polarisationsfilter und -Monitore, rückfokus-

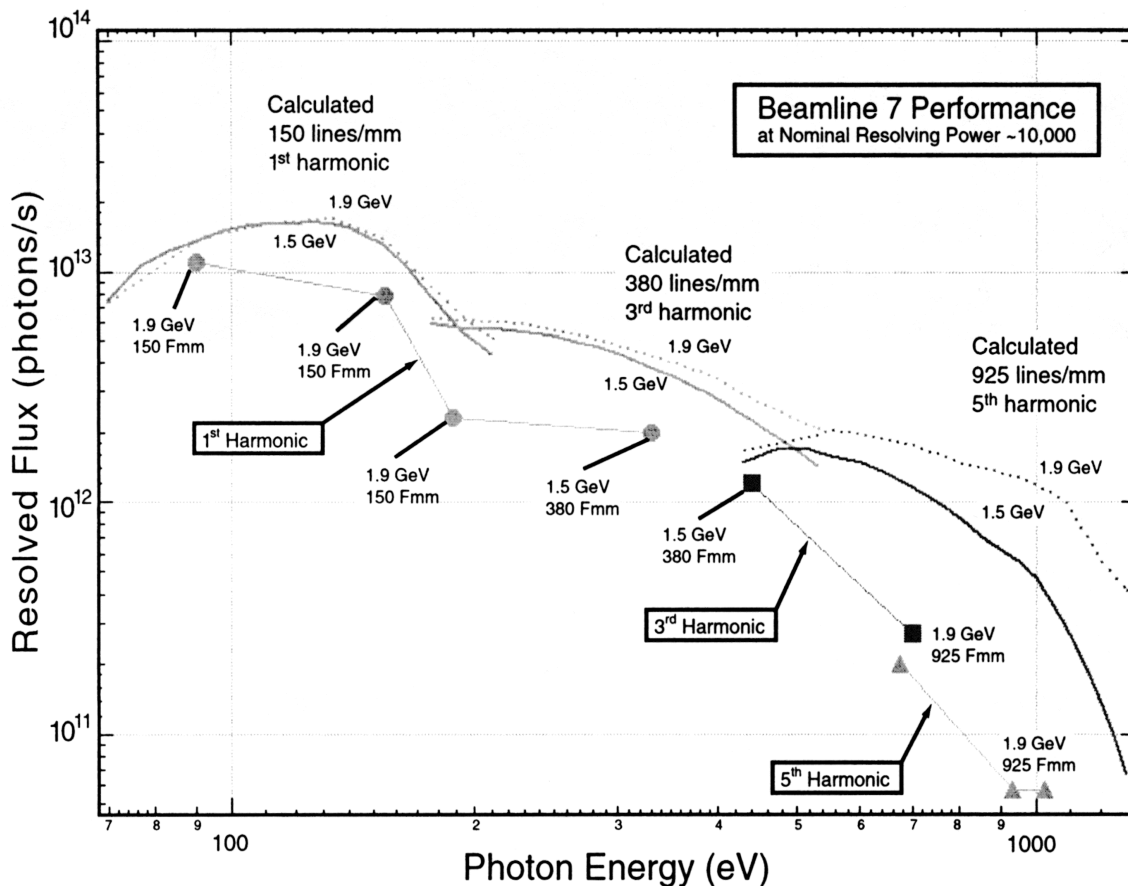
sierende Spiegel. Eine komplette Beamline ist typischerweise je nach Synchrotronmessplatz um die 30 bis 40 m lang.

Als Beispiel für den Aufbau eines Synchrotronstrahlrohres sei hier der schematische Aufbau (siehe Abbildung 2.13) der Beamline 7.0.1 der Advanced Light Source (ALS) des Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) und einige seiner Eigenschaften aufgeführt:



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung des Strichgitter-Monochromators für die Synchrotronstrahlung aus dem Undulator (U5) des Nutzerstrahlrohres 7.0 an der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL). Es können drei verschiedene Gitter (150, 380 und 925 Striche/mm) sowie ein Polarisationsfilter zur Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht während des Betriebes eingefahren werden. Durch den drehbaren Refokussierungsspiegel am Ausgang des Monochromators können drei unterschiedliche Experimente angesprochen werden, aus <http://www-als.lbl.gov>.

Die Beamline 7.0.1 arbeitet im Energiebereich von 50 bis 3000 eV (50 bis 1300 eV bei 1.5 GeV Elektronenergie und 80 bis 3000 eV bei 1.9 GeV Elektronenergie), selektiert durch einen sphärischen Gittermonochromator, dem drei unterschiedliche Gitter (150, 380, 925 Linien pro Millimeter) zur Verfügung stehen. Ihr ist ein Undulator mit 5 cm Periodenlänge vorgeschaltet, dessen erste, dritte und fünfte harmonische Oberwelle für die experimentelle Nutzung ausgekoppelt werden kann. Die Energieauflösung wird, wie oben besprochen, durch die Breite der variablen Ein- und Ausgangsschlitze bestimmt und kann eine spektrale Auflösung von  $\Delta E/E = 1.25 \cdot 10^{-4}$  und einen Fluss von ungefähr  $10^{13}$  Photonen pro Sekunde bei niedrigen Energien ( $< 200$  eV),  $10^{12}$  Photonen pro Sekunde im mittleren Energiebereich und  $10^{11}$  Photonen pro Sekunde bei hohen Energien ( $> 500$  eV) erreichen (siehe auch Abbildung 2.14). Die Polarisation des Lichts ist normalerweise linear und liegt in der horizontalen Speicherringebene; sie kann aber durch den Einsatz von zirkular polarisierenden Filtern nach dem Monochromator beschränkt geändert werden. Die Kohärenz des Undulatorlichts kann auch noch für Röntgenstreuexperimente genutzt werden. Der kohärente Fluss liegt bei 300 eV etwa bei  $10^9$  Photonen pro Sekunde. Die durchschnittliche Strahlausdehnung am Target liegt bei  $50 \mu\text{m}$  und kann bis auf  $0.1 \mu\text{m}$  herunterfokussiert werden.



**Abbildung 2.14:** Spektraler Fluss für die drei verschiedenen Gitter des Monochromators am Nutzerstrahlrohr 7.0 bei einer angenommenen Auflösung von  $E/\Delta E = 10000$ . Die dicken Linien zeigen die berechneten Photonenströme für die einzelnen Gitter bei der angegebenen Elektronenenergie im Speicherring: 1.9 GeV (gepunktet) und 1.5 GeV (durchgezogen). Die Symbole repräsentieren die Ergebnisse verschiedener Experimente (bei 1.9 und 1.5 GeV) für drei harmonische Oberwellen (1., 3. und 5.) des Undulators (U5), normiert auf einen Elektronenstrom von 400 mA, aus <http://www-als.lbl.gov>.

An der Beamline 7.0.1 werden, wie an fast allen anderen Strahlrohren eines jeden Synchrotrons auch, verschiedene physikalische Experimente durchgeführt. Der Schwerpunkt der Forschung liegt auf

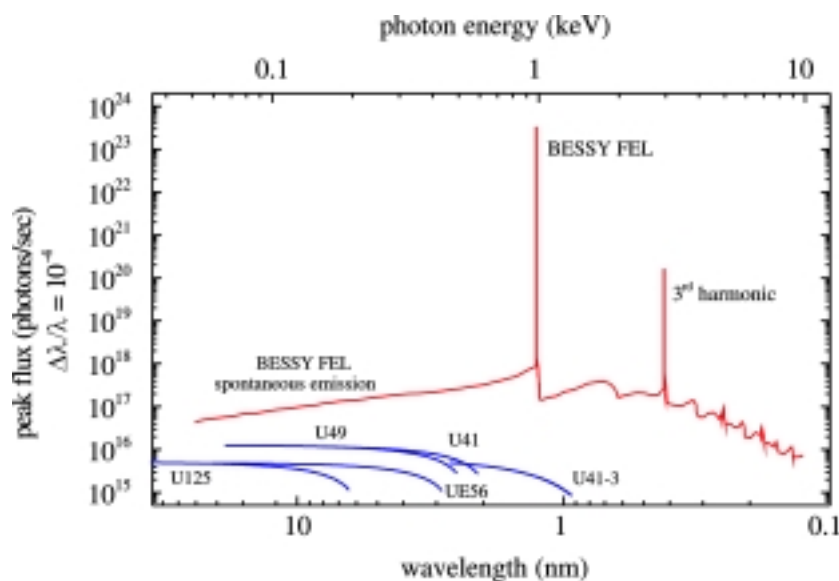
- der Spektroskopie von Photoelektronen mit Hilfe von bildgebenden Verfahren (SPEM)
- der winkelhochauflösenden Photoelektronenspektroskopie (UltraESCA)
- der Fluoreszenzspektroskopie
- spinaufgelösten Experimenten

Die besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung werden neben der atomphysikalischen Grundlagenforschung aber auch generell für viele andere Forschungsarbeiten genutzt: Zum Beispiel für

- den Nachweis geringster chemischer Spurenelemente

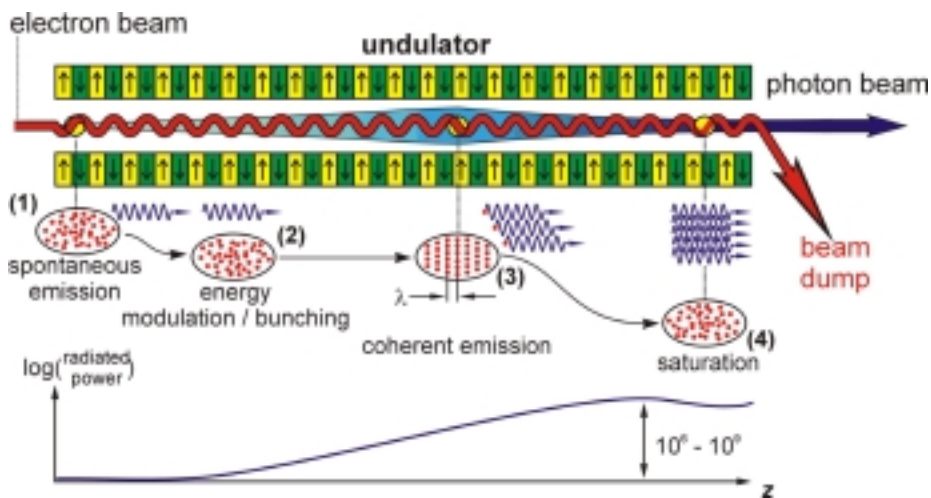
- die Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Kunststoffen, deren Verhalten wesentlich davon abhängt, wie sich kristalline und amorphe Bereiche im dem Werkstoff verteilen.
- die Bestimmung der geometrischen Struktur von Biomolekülen wie Enzymen oder Proteinen, deren Funktionsweise sich nur mit der Kenntnis ihrer geometrischen Struktur verstehen lässt.
- die Erforschung des molekularen Aufbaus und der Wirkungsweise von Katalysatoren.
- allgemeine Untersuchungen in der Oberflächenforschung und Mikroskopie.

Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation sind aber nicht das Ende des aktuellen Forschungsstandes. Eine neue und schon lang erwartete Generation von Strahlungsquellen befindet sich zur Zeit vielerorts (HASYLAB, BESSY II) in Planung, Bau und sogar schon in der Testphase. Es handelt sich dabei um die sogenannten „Free Electron Laser“ FEL, die sich aus dem Prinzip des Undulators ableiten, jedoch nicht mehr in einem Speicherring betrieben werden, sondern in Kombination mit einer Elektronenquelle und einem Beschleuniger, in linearer Form aufgebaut werden. Dieses Gerät wird eine um 6 bis 10 Größenordnungen höhere Brillanz haben als herkömmliche Synchrotronstrahlungsquellen (siehe Abbildung 2.15). Außerdem wird die Pulsform der Strahlung deutlich kleiner sein und im Femtosekundenbereich liegen.



**Abbildung 2.15:** Spektrum des BESSY SASE-FEL ( $I = 5$  kA,  $E = 2.25$  GeV, Wellenlänge des Undulators  $\lambda_u = 2.75$  cm, Anzahl der magnetischen Perioden  $n_u = 1450$ ) für eine Photonenergie von 1 keV im Vergleich zu den vorhandenen Undulatoren des BESSY II (single-bunch Modus bei einem mittleren Strahlstrom von 10 mA und einer Energie von 1.7 GeV; aus [Bes02]).

Der neueste Typus des FEL wurde konstruiert um selbstverstärkende, spontane Photoemission im hinteren Bereich einer langgezogenen Undulatoreinheit zu erzeugen (ein sogenannter „Self-Amplified Spontaneous Emission Free Electron Laser“ SASE FEL), sodass kohärente Photonenstrahlung im Energiebereich von 20 bis 1000 eV entstehen kann (siehe Abbildung 2.16). Dadurch entsteht erstmals ein Röntgenlaser mit einer Spitzenleistung von bis zu 10 GW, der völlig neue Forschungs- und Anwendungsbereiche im Bereich der Physik, Chemie, Medizin, Materialwissenschaft und Technik erschließt.



**Abbildung 2.16:** Schematische Zusammenfassung des SASE-Prozesses: (1) Ein Elektronenstrahl mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der emittierten Strahlung tritt in den Undulator ein und induziert die spontane Emission. (2) Die Wechselwirkung des Elektronenpulses mit der soeben selbst generierten Strahlung führt zu einer Energiemodulation des Elektronenstrahls. (3) Diese Wechselwirkung wird in eine räumliche Modulation mit der entsprechenden Wellenlänge umgesetzt. (4) Diese Modulation ermöglicht eine kohärente Überlagerung der Strahlung, die exponentiell anwächst. Eine Sättigung tritt dann auf, wenn der zur Strahlung korrespondierende Energieverlust der Elektronen die Pulsstruktur des Projekttilstrahls vernichtet (aus [Bes02]).

## 2.3 Das Wasserstoffmolekül: Eigenschaften

Ebenso wie man Atome als Bindungszustände von Nukleonen und Elektronen auffasst, stellen Moleküle chemische Bindungszustände von Atomen dar. Dabei muss eine Theorie der chemischen Bindung in erster Linie zwei Ansprüchen genügen: Zum einen muss sie klären, warum manche Atome Moleküle bilden, andere dagegen nicht, und sie muss (zumindest) die Berechnung der Bindungsenergien ermöglichen. Aber gerade die Bestimmung der molekularen Energieniveaus, selbst das des Grundzustandes an sich, ist jedoch erheblich komplizierter als im Fall der Atome. Denn Moleküle haben in der Regel kein rotationssymmetrisches Potential, und zusätzlich bewegen sich die Kerne im Molekül.

Das Wasserstoffmolekül nimmt unter allen möglichen Molekülen eine Sonderstellung ein. Es ist nicht nur das bei weitem häufigste Molekül im Universum, es ist auch das am wenigsten komplex aufgebaute. Die zwei einfachsten Atome bilden einen neutralen, homonuklearen Verband; ein noch einfacheres Teilchen stellt in diesem Kontext nur das Wasserstoffmolekülion  $\text{H}_2^+$  dar, das wie das Heliumatom ein kompliziertes Dreiteilchenproblem darstellt. Heteropolare Bindungen von Ionenmolekülen konnten bereits früh durch die elektromagnetische Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen erklärt werden. Um die homopolare oder kovalente Bindung des Wasserstoffmoleküls zu beschreiben, bedarf es jedoch der Quantenmechanik.

Leider ist das Verständnis und die genaue Kenntnis aller Eigenschaften des einfachsten neutralen Moleküls im Universum nicht wie bei den Atomen derart universell einsetzbar und reicht nicht aus, um alle anderen molekularen Erscheinungsformen in der Natur zu erklären.

Dennoch sind kleine Moleküle wie das Wasserstoff- oder Deuteriummolekül aber außerordentlich gut geeignet, um an ihnen theoretische Modelle zu studieren. Das Molekül selbst besteht dabei aus zwei Elektronen und zwei Protonen (im Fall von Deuterium kommen noch zusätzlich zwei Neutronen hinzu) und wird durch eine kovalente Bindung zusammengehalten. Das heißt, im Molekül gibt es Elektronen, die beiden Kernen zuzuordnen sind. So erhöht sich die Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raum zwischen den Kernen, wo sie von den Protonen angezogen werden. Dabei schwächen sie aber auch die Coulomb-Abstoßung der positiven Kerne, sodass ein gebundenes System möglich wird.

Die Photodoppelionisation wird diesen molekularen Verband in seine Einzelteile aufbrechen, und die Impulse im Endzustand dieser Reaktion sollen mittels der noch zu beschreibenden Spektroskopiemethode (COLT-)RIMS vermessen werden. Am Ende wird man es also mit zwei verschiedenen Teilchensorten zu tun haben, deren Eigenschaften hier kurz zusammengefasst werden sollen.

### 2.3.1 Das Elektron

Das Elektron ist nach dem Photon das nächst fundamentalste und wichtigste Teilchen in der Natur und ein zentraler Grundbaustein in der Atomphysik. Beide sind mikroskopische, unteilbare Partikel bzw. Korpuskeln, die nach der zentralen quantenmechanischen Theorie der zweiten Quantisierung, wie alle atomaren Teilchen auch, zugleich Wellen- und Teilcheneigenschaften in sich tragen. Aus der Historie heraus denkt man bei einem Photon zunächst an eine Welle und akzeptiert den Teilchencharakter, wie M. Planck und A. Einstein, selbst nur sehr widerwillig. Beim Elektron ist es genau umgekehrt, was es praktisch zu einem „materiellen“ Gegenspieler des Photons macht. In der kernphysikalischen Qualifizierung des Standardmodells gehört das Elektron zur Gruppe der Leptonen. Die Teilcheneigenschaften des Elektrons waren schon lange bekannt und akzeptiert, bis die Theorie der Quantenmechanik diesem Partikel, genötigt durch einige verblüffende Ergebnisse einfacher Experimente wie z.B. dem Interferenzversuch am Doppelspalt, ebenfalls erfolgreich einen Wellencharakter zuordnete.

Zunächst aber unterliegt das Elektron einigen strengen Definitionen: Es erhielt seinen Namen nach dem griechischen Wort für Bernstein und muss als Bestandteil eines Atoms kleiner als dieses sein. Man definiert zunächst willkürlich eine Größe, die man den klassischen Elektronenradius nennt, mit den folgenden Annahmen:

- Das Elektron sei von der Gestalt einer Kugel mit dem Radius  $r_e$  und freier<sup>48</sup> Träger der Elementarladung  $-e$ .

---

<sup>48</sup> Heute wissen wir aus der Hochenergiephysik, dass die grundlegenden Elementarteilchen der Kernphysik, die sogenannten Quarks, Bruchteile der Elementarladung  $e/3$  oder  $2e/3$  tragen. Jedoch sind bisher freie Quarks noch nicht beobachtet worden, und die Theorie der Entbindung (engl. des „confinement“), bei der die Kräfte zwischen den Quarks so groß werden, dass diese niemals als einzelne Teilchen auftreten können, verbietet sogar freie Ladungsträger mit Bruchteilen der Elementarladung.

- Die Ruheenergie des Elektrons sei gleich seiner potentiellen elektrostatischen Energie, die sich aus seiner Ladung ergibt.

Denkt man sich die Ladung eines Elektrons nun kontinuierlich über sein Volumen verteilt, kann man mit Hilfe der Theorie der klassischen Elektrostatik, seinen klassischen Elektronenradius angeben und erhält die folgende Größe:

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot m_0 \cdot c^2} = 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (2.17)$$

Experimentelle Untersuchungen jedoch (wie etwa Elektron-Elektron-Streuversuche) zeigen auch bei kleinsten Stoßparametern keine Abweichungen vom Coulomb-Gesetz, wonach das Elektron eher als ein strukturloses, punktförmiges Teilchen anzusehen ist. Der klassische Elektronenradius erscheint danach als eine reine Rechengröße.

Als Träger der Elementarladung ist dessen Wert von besonderer Bedeutung. Er kann über vielerlei Methoden gemessen und abgeleitet werden. Eine der genauesten ist auch heute noch der Millikan-Versuch, der erstmal 1911 durchgeführt wurde. Durch ihn ermittelt man heute einen Messwert von:

$$e = (1.6021917 \pm 0.000007) \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (2.18)$$

Eine besondere Kenngröße massebehafteter, geladener Teilchen ist die spezifische Ladung  $e/m$  bzw. die spezifische Masse, die immer dann eine Rolle spielt, wenn sich geladene Teilchen, wie zum Beispiel in einem Spektrometer, in elektrischen und magnetischen Feldern bewegen. Über diese Beziehung ist es möglich, z.B. in einem Astonischen Massenspektrographen, bei bekanntem Wert der Elementarladung, die Ruhemasse des Elektrons bei verschwindender kinetischer Energie zu bestimmen. Sie beträgt  $m_0 = 9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  bzw. eine atomare Einheit (engl. „atomic unit“ = a.u.). Das Elektron ist damit nicht nur das bekannteste, sondern auch das leichteste Teilchen des Standardmodells. Schon 1901, also vier Jahre vor der Einsteinschen Relativitätstheorie, hatte Kaufmann experimentell herausgefunden, dass die spezifische Ladung von der Teilchengeschwindigkeit abhängt. Damit war zum ersten Mal der Beweis erbracht, dass die Masse eines jeden Teilchens in der Natur geschwindigkeitsabhängig ist. Quantitativ lässt sich das durch die Lorentzsche Gleichung beschreiben:

$$m = m_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} \quad (2.19)$$

Später wurde gezeigt, dass diese Beziehung auch aus der Relativitätstheorie folgt, wenn man die Gültigkeit der Lorentz-Invarianz des Energiesatzes fordert. Dieser Zusammenhang hat weitreichende Konsequenzen; ganz konkret kann man einfach mal den Fehler angeben, den man macht, wenn man die relativistische Massenveränderlichkeit vernachlässigt: Für Teilchen der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} = 1 \text{ keV}$  ist die relativistische Massenzunahme  $\Delta m = m - m_0$  das



$4 \cdot 10^{-4}$ -fache der Ruhemasse  $m_0$ . Bei einer kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 1 \text{ MeV}$  beträgt die Zunahme schon das 2-fache der Ruhemasse.

Neben Größen wie Ausdehnung, Ladung und Maße kommen dem Elektron weitere Eigenschaften zu, die sich nicht klassisch erklären lassen, und die erst bei der Bewegung des Mikroobjektes in Anwesenheit elektromagnetischer Felder eine Rolle spielen. Sie sind also keine klassischen Eigenschaften, sondern leiten sich aus der Wellennatur des Elektrons ganz zwanglos ab. Die Erklärung von Interferenzversuchen von Elektronen an einem Doppelspalt gab de Broglie den Anlass zu fordern, dass ebenso wie das Licht Teilchencharakter hat, umgekehrt Elektronen auch Wellencharakter haben müssen, wobei er wieder die fundamentale Beziehung  $p = h/\lambda$  zwischen Impuls und Wellenlänge zugrunde legte. Die korrekte Beschreibung eines Elektrons ist die des Wellenpaketes. Das Elektron ist dabei nicht wie bei einer einfachen ebenen Welle über den ganzen Raum verteilt, sondern in einem Raumbereich lokalisiert. Es hat dann keinen reinen Wellencharakter mehr, sondern verhält sich auch als Teilchen, da es nur in einem bestimmten Raumbereich eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat. Man beschreibt das Wellenpaket durch eine Überlagerung von Wellen mit Wellenvektoren  $k$  aus einem Intervall  $[k-\Delta k/2, k+\Delta k/2]$  mit verschiedenen Amplituden  $A(k)$ :

$$\psi(k) = \int_{k-\frac{\Delta k}{2}}^{k+\frac{\Delta k}{2}} A(k) \cdot e^{i(kr-\omega t)} dk \quad (2.20)$$

Das Wellenpaket hat also eine Unschärfe des Wellenvektors von  $\Delta k$ , bzw. nach  $p = \hbar k$  eine Impulsunschärfe  $\Delta p$ . Nach der Unschärferelation  $\hbar \leq \Delta p \cdot \Delta x$  ist das Elektron daher auf einen endlichen Raumbereich  $\Delta x$  beschränkt, im Gegensatz zu den Elektronen als laufende Welle, die im gesamten Raum verteilt sind. Ebene Wellen sind aber Lösungen der Schrödinger-Gleichung, jener „magischen Zauberformel“, die freie und gebundene quantenmechanische Teilchen im Raum in An- oder Abwesenheit von Potentialen beschreibt. Die Schrödinger-Gleichung liefert als Lösung zwei Größen: Die Wellenfunktion  $\Psi$  sowie die Energie  $E$  des Elektrons. Im Allgemeinen ist die Energie  $E$  die Summe aus potentieller und kinetischer Energie des Elektrons. Die Wellenfunktion  $\Psi$  ist eine abstrakte Hilfsgröße, mit der die Eigenschaften des Elektrons wie Impuls und Ort bestimmt werden können. Nur die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi|^2$ , welches sich aus bestimmten Normierungsbedingungen ableitet, der die Wellenfunktion unterliegt, ist eine physikalisch messbare Größe und tritt in der sogenannten Orts- oder Impulsraumdarstellung (je nach dem, in welcher Basis bzw. mit welchen Koeffizienten die Wellenfunktion entwickelt wird) in Erscheinung. Letztere kann mit Hilfe der noch vorzustellenden Spektroskopiemethode dieses Experiments direkt gemessen werden ! In Anwesenheit von elektromagnetischen Feldern, wie das für ein im Atom oder Molekül gebundenes Elektron zum Beispiel der Fall ist, muss die Schrödinger-Gleichung um das Vektorpotential  $A$  und den zusätzlichen Anteil an potentieller Energie  $V$  durch Wechselwirkung mit dem Magnetfeld  $B$ , erweitert werden. Man erhält dann die sogenannte Pauli-Gleichung, die sich noch allgemeiner durch eine Linearisierung der Schrödinger-Gleichung ergibt:

$$\left[ \mathbf{E} - e \cdot \mathbf{V} - \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \cdot \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e \cdot \hbar}{2m \cdot c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \Psi = 0; \quad (2.21)$$

mit  $\boldsymbol{\sigma}$  als den bekannten Pauli-Matrizen und  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{p}$  als den Operatoren der kinetischen Energie und des Impulses. Der letzte Term in der Bewegungsgleichung ist die Wechselwirkungsenergie des magnetischen Feldes mit einem inneren magnetischen Moment des Teilchens:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e \cdot \hbar}{2m \cdot c} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.22)$$

oder, da nach Definition gilt:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad \text{folgt damit sofort} \quad \boldsymbol{\mu} = \frac{e \cdot \hbar}{m \cdot c} \cdot \mathbf{S} = g \cdot \mu_B \cdot \mathbf{S}. \quad (2.23)$$

Hierbei ist  $\mu_B$  die atomare Einheit für das magnetische Moment, das sogenannte Bohrsche Magneton. Die Quantenmechanik weist einem gebundenen Elektron also ein magnetisches Moment zu, wie es in den Experimenten von O. Stern und W. Gerlach in Frankfurt a.M. auch nachgewiesen wurde (siehe [Ger24]). Dieses magnetische Moment ist eine intrinsische Eigenschaft eines jeden (auch eines freien) Elektrons, die mit einem eben solchen intrinsischen Drehimpuls, dem sogenannten Spin  $S$  der Größe  $\frac{1}{2} \hbar$ , verbunden ist. Beim Spin handelt es sich also auch um einen intrinsischen Drehimpuls, und er ist nicht zu verwechseln mit einem klassischen Bahndrehimpuls, wie ihn das Elektron zum Beispiel auch als gebundenes Teilchen eines Atoms oder Moleküls inne hat. Der Spin ist lediglich von seinen mathematischen Eigenschaften her ein Drehimpuls und nicht im klassischen Sinn der Ausdruck einer Eigenrotation (was für ein Punktteilchen, wie es das Elektron ist, auch gar keinen Sinn ergeben würde; im Falle des Photons wäre ein solches Hilfsbild auch nie Gegenstand einer Diskussion). Ein klassischer Bahndrehimpuls  $l \cdot \hbar$  hat ein magnetisches Moment von  $l \cdot \mu_B$ ; der Spin des Elektrons von der Größe  $\frac{1}{2} \hbar$  führt aber auch zu einem magnetischen Moment von der Größe  $1 \cdot \mu_B$ , obwohl man jetzt einen Wert erwartet hätte, der nur halb so groß ist. Jedoch verlangen dies die Ergebnisse des Stern-Gerlach-Versuchs und die Aufspaltungen verschiedener Spektrallinien, vermessen in unzähligen Spektroskopieversuchen. Der Faktor  $g$  ( $g$ -Faktor), der auch als gyromagnetischer Faktor bezeichnet wird, vermittelt die Relation zwischen einem realen, messbaren magnetischen Moment und dem klassischen und intrinsischen Drehimpuls. Für den Bahndrehimpuls ist er offensichtlich  $g = 1$ . Für den Spin beläuft er sich auf ungefähr  $g = 2.0$ <sup>49</sup>. Der Spin hat also einen Drehimpuls  $l$  der Größe  $\frac{1}{2} \hbar$ , zu dem  $2l + 1 = 2$  Einstel-

---

<sup>49</sup> Gesamtdrehimpuls und Gesamtmoment eines Atoms oder Moleküls setzen sich aus den Bahn- und Spinanteilen der Elektronen zusammen (Spin-Bahn-Kopplung bzw. Feinstrukturaufspaltung). Dazu kommt noch der i. allg. viel schwächere Beitrag des Kerns (Hyperfeinstrukturaufspaltung). Diese Zusammensetzung bzw. die Drehimpulskopplung erfolgt nach komplizierten Regeln. Weil Bahn- und Spinmomente verschiedene gyromagnetische Verhältnisse haben, stehen Gesamtdrehimpuls und Gesamtmoment i. allg. nicht mehr parallel zueinander, und das Verhältnis liegt zwischen dem Bahn- und Spinwert. Der gegenwärtig genaueste Wert für den  $g$ -Faktor

lungsmöglichkeiten des magnetischen Moments in Anwesenheit eines äußeren Feldes gehören. Dieses magnetische Moment ist also nicht auf relativistische Eigenschaften zurückzuführen (wie oft behauptet wird), sondern eine Folge der Linearisierung der Schrödingerschen Wellengleichung, dessen Lösung die Pauli-Matrizen beinhaltet.

Dies sind die für die Atom- und Molekülphysik wichtigsten Eigenschaften des Mikroobjektes Elektron. Einige Merkmale werden jetzt noch einmal tabellarisch zusammengefasst und damit die obige Tabelle 2.1 um ein weiteres Elementarteilchen ergänzt. Abschließend sei anzumerken, dass das Antiteilchen des Elektrons das bereits erwähnte Positron darstellt, welches Träger der positiven Elementarladung ist, aber sonst die gleichen Eigenschaften wie das Elektron in sich trägt. Elektronen wie Positronen wechselwirken sowohl über elektromagnetische (EM) als auch über schwache Kräfte (W), welche beim  $\beta$ -Zerfall eine große Rolle spielen.

	Teilchen Antiteilchen	Masse (a.u.)	Ladung q (Elementarladung)	Spin J Parität P	Magn. Dipolmoment (jew. Magneton)	Multiplizität	Hyperladung Y	Isospin I	Isospinkomponente I <sub>3</sub>	Wechselwirkung	Lebensdauer
Photon	$\gamma$	0	0	1 -						EM	$\infty$
Elektron	$e^-, e^+$	1	-1, +1	$\frac{1}{2}$ (-1) <sup>1</sup>	$-1.00114 \mu_B$					EM, W	$> 2 \cdot 10^{22}$ a

**Tabelle 2.4:** Einige wichtige Eigenschaften des Photons und des Elektrons.

### 2.3.2 Proton, Neutron und Deuteron

Das hier durchgeführte Experiment zur Untersuchung der Photodoppelionisation wurde statt mit „gewöhnlichen“ Wasserstoffmolekülen mit Deuteriummolekülen D<sub>2</sub> vollzogen. Dies hatte rein technische Gründe, wie wir später noch genauer sehen werden: Zum einen gewährleisten schwerere Teilchen im Spektrometer eine feinere Flugzeitauflösung, zum anderen funktioniert die Targetpräparation in Form einer Überschallgasexpansion besser mit einem schwereren Gas. Das Deuteriummolekül besteht dabei aus zwei gleichen Isotopen des Wasserstoffs mit der chemischen Massenzahl 2. Dieses Isotop ist im natürlichen Wasserstoff zu 0.016 % enthalten. Im Gegensatz zu dem nur aus einem Proton bestehenden Atomkern des gewöhnlichen Wasserstoffs besteht der Deuteriumkern (das sogenannte Deuteron) aus einem Proton und einem Neutron. In seinem chemischen Verhalten gleicht das Deuterium bis auf die Reaktionsgeschwindigkeit dem gewöhnlichen Wasserstoff. Dennoch soll hier im Rahmen der Erklärung der Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls und seiner Grundbausteine, wie Elektron und Proton, auch auf das Deuteron ein wenig eingegangen werden, weil auch dieses Mikroobjekt ein in der Physik besonderes Studienobjekt darstellt.

---

des Elektrons liegt bei  $g = 2.002319304386 \pm 2 \cdot 10^{-11}$  (siehe [Bet90]). Hingegen sind die g-Faktoren der Kernbausteine z.B.  $g = 5.5858$  für das Proton und  $g = -3.8261$  für das Neutron (aus [Mey94b]).

Das Deuteron ist also wie gesagt der Atomkern des schweren Wasserstoffs. Es ist für die Kernphysik von großer Wichtigkeit, da es das einzig stabile Teilchen ist, welches aus nur zwei Bausteinen besteht. Es ist somit der einzig stabile Kern, den man mathematisch geschlossen behandeln kann (was hier nicht geschehen soll). Bei drei Teilchen ist das nur numerisch möglich. Des Weiteren ist die einzige im Deuteron wirksame Kraft die starke Kernkraft, da das Neutron bekanntlich ungeladen ist. Man kann also aus den Eigenschaften des Deuterons etwas über die Kernkraft lernen. Die Anfänge der Kernphysik gehen dabei auf das Jahr 1911 zurück, in dem Rutherford die Existenz von Kernen in Atomen experimentell nachwies. Im Jahr 1932 wurde von Chadwick das Neutron entdeckt, und es wurde von Heisenberg und Iwanenko die Hypothese aufgestellt, dass Kerne aus Protonen und Neutronen bestünden. Atomkerne sind, wie man weiß, aus Protonen und Neutronen zusammengesetzte Teilchen, die eine Größe von etwa 1 bis 10 fm erreichen. Es hat sich herausgestellt, dass man den Kernradius durch die Formel

$$R = r_0 \cdot A^{\frac{1}{3}} \quad (2.24)$$

beschreiben kann. Hierbei ist  $r_0$  eine Konstante im Bereich von 1.2 fm und  $A$  die Nukleonenzahl. Das Proton ist ein stabiles Teilchen mit dem 1836-fachen der Elektronenmasse, d.h.  $938.7 \text{ MeV}/c^2$ . Es besitzt außerdem einen Spin von  $\frac{1}{2} \hbar$  und unterliegt damit, wie das Elektron, der fermionischen Vielteilchenstatistik. Das Neutron besitzt ebenfalls den Spin  $\frac{1}{2} \hbar$  und ist mit  $939.5 \text{ MeV}/c^2$  ca. 2.5 Elektronenmassen ( $511 \text{ keV}/c^2$ ) schwerer als das Proton, also um etwa 0.1 %. Das freie Neutron ist jedoch instabil und zerfällt mit einer Halbwertszeit von ca. 918 s in ein Proton, ein Elektron und ein Antineutrino. Mit den Spins von Neutron und Proton sind jeweils magnetische Momente verknüpft: Das magnetische Moment des Protons beträgt  $+2.79 \mu_K$ , das des Neutrons lautet  $-1.91 \mu_K$ ; wobei  $1 \cdot \mu_K$  als Kernmagneton definiert ist durch:

$$\mu_K = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_p} ; \quad (2.25)$$

also ganz ähnlich dem Bohrschen-Magneton des Elektrons, eben nur mit einer entsprechend größeren Masse, womit es dann fast 2000-mal kleiner ist als die Einheit des magnetischen Moments des Elektrons.

Befindet sich ein Kern in einem stationären Zustand, so wird dieser Zustand durch eine Reihe physikalischer Größen charakterisiert. Diese ändern sich nicht, wenn der Kern keinen äußeren Einflüssen unterworfen ist. Die Größen sind die Energie  $E$ , die Masse  $m$ , der Impuls  $p$  und der Drehimpuls  $J$ . Misst man die Kernmasse eines beliebigen Kerns mit einer Nukleonenzahl  $A \geq 2$ , so stellt man fest, dass sie einige Zehntel Prozent kleiner ist als die Summe der Massen der einzelnen Kernbausteine. Die Massendifferenz entspricht der Bindungsenergie der Kerne und ist annähernd proportional zur Massenzahl:

$$\varepsilon = -\left[ m \cdot c^2 - (n \cdot m_N + z \cdot m_p) \cdot c^2 \right] \quad (2.26)$$

Die angenäherte Proportionalität zwischen Bindungsenergie und der Anzahl der Nukleonen im Kern weist darauf hin, dass die Kernkraft sehr kurzreichweitig ist. Man geht in der Quantenfeldtheorie davon aus, dass es aufgrund der Energie-Zeitunsicherferelation ( $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ ) möglich ist, dass unter kurzfristiger Verletzung der Energieerhaltung virtuelle Teilchen entstehen, welche die Kernkraft bzw. die starke Wechselwirkung (s) bewirken; ganz analog wie die elektromagnetische Kraft durch Austausch eines Photons vermittelt wird. Es stellte sich heraus, dass ein einziges Austauschteilchen nicht zur Erklärung der starken Wechselwirkung ausreichte. Zur Betrachtung der ungefähren Reichweite der Kernkraft reicht es allerdings aus, sich auf das Teilchen mit der größten Reichweite zu beschränken. Das Teilchen mit der größten Reichweite und damit der kleinsten Masse ist das  $\pi^+$ -Meson. Das von Yukawa postulierte Teilchen hat eine Masse von etwa  $140 \text{ MeV}/c^2$ . Das erzeugte Potential zwischen den Teilchen ist das Yukawa-Potential:

$$V_K = V_0 \cdot \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{r} ; \quad (2.27)$$

hierbei ist  $V_0$  die Wechselwirkungsstärke,  $r_0$  die Reichweite und  $r$  der Abstand. Die Reichweite  $r_0$  ist gegeben durch  $r_0 = \hbar/(mc)$ . Es ergibt sich hieraus eine Reichweite von ca. 1.5 fm.

Die Bindungsenergie  $E_B$  des Deuterons kann man nach verschiedenen Methoden bestimmen. Die zwei gängigsten Methoden sind dabei:

- Die Photospaltung des Deuterons mit Hilfe von  $\gamma$ -Quanten
- Messung der Rekombinationsstreuung bei Anlagerung langsamer Neutronen

Aus beiden Methoden erhält man folgendes Ergebnis:

$$E_B = (2.224644 \pm 0.000046) \text{ MeV} \quad (2.28)$$

Aus Streuversuchen am Deuteron lässt sich der mittlere quadratische Ladungsradius ermitteln; er beträgt 2.1 fm. Er lässt sich mit Hilfe eines einfachen Kastenpotentials, in dem sich Proton und Neutron befinden, nur sehr grob quantitativ mit 1.83 fm wiedergeben. Das beobachtbare Quadrupolmoment lässt sich mit solch einem trivialen Modell aber überhaupt nicht erklären. Die Ladungsverteilung im Deuteron ist nicht ganz kugelsymmetrisch, und es liegt auf der Hand, dass ein Quadrupolmoment vorhanden sein muss. Es lässt sich aus der Messung der Hyperfeinstrukturaufspaltung der Atomhüllenenergie bestimmen, da es, wie kurz angesprochen, zu einer Verschiebung der Energieterme kommt. Das Quadrupolmoment, was auf einen spinabhängigen, nicht zentralen Beitrag der Kernkraft hinweist, beträgt:

$$Q \cdot m_D = (2.86 \pm 0.015) \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 \cdot e \quad (2.29)$$

Aus der Messung der Hyperfeinstruktur und der Zeemanaufspaltung am  $1s$ -Zustand des  $H_1^2$ -Atoms ergibt sich auch, dass der Kernspin des Deuterons  $I = 1 \cdot \hbar$  ist. Die Spins von Proton und Neutron sind somit parallel. Das magnetische Moment ergibt sich zu:

$$\mu_D = (0.857348 \pm 0.00003) \cdot \mu_K \quad (2.30)$$

Die Summe der magnetischen Momente der Nukleonen (also des Neutrons und des Protons) ist mit  $\mu_P + \mu_N = 2.793 - 1.913 = 0.880 \mu_K$  nur wenig von dem Wert der Messung verschieden. Dies zeigt, dass das magnetische Moment des Deuterons zum größten Teil vom Spin der beiden Nukleonen herrührt und der Bahndrehimpuls  $L$  null sein sollte. Das Deuteron befindet sich also in einem Triplett-S-Zustand ( $^3S_1$ )<sup>50</sup>. Ein gebundener Singulett-Zustand wurde nicht gefunden. Das Proton-Neutron-Paar hat also den Isospin  $I = 0$ , den Spin  $S = 1$  und den Gesamtdrehimpuls  $J = 1$ .

Als abschließende Eigenschaft des Deuterons sei in diesem Zusammenhang noch seine positive Parität genannt. Die innere Parität von Proton und Neutron wird durch die Konvention als gerade bzw. positiv festgelegt. Das Antiteilchen des Neutrons ist das sogenannte Antineutron, das des Protons ist das sogenannte Antiproton (mehr Informationen über die Eigenschaften und Herstellung von Antiprotonen und ihre Verwendung in COLTRIMS-Experimenten finden sie in [Kha98] und [Web98]).

Damit seien die in diesem Rahmen wichtigsten (kern-)physikalischen Eigenschaften der Kernbausteine ausreichend vorgestellt. Für mehr Details und zusätzliche Informationen über subnukleare Unterstrukturen sei der Leser an dieser Stelle an die einschlägige Literatur verwiesen (wie z.B. [Mey94b]). Alle wichtigen besprochenen Merkmale werden aber noch einmal tabellarisch aufgelistet und so die obige Tabelle 2.1 bzw. Tabelle 2.4 um drei weitere Mikroobjekte erweitert.

	Teilchen Antiteilchen	Masse (a.u.)	Ladung $q$ (Elementarladung)	Spin $J$ Parität $P$	Magn. Dipolmoment (jew. Magneton)	Multiplizität	Hyperladung $Y$	Isospin $I$	Isospinkomponente $I_3$	Wechselwirkung	Lebensdauer
Photon	$\gamma$	0	0	1 -						EM	$\infty$
Elektron	$e^-, e^+$	1	-1, +1	$\frac{1}{2}$ (-1) <sup>l</sup>	-1.00114 $\mu_B$					EM, W	$> 2 \cdot 10^{22}$ a
Proton	$p, \bar{p}$	1836	+1, -1	$\frac{1}{2}$ +	+2.79 $\mu_K$	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	EM, S	$> 2 \cdot 10^{31}$ a
Neutron	$n, \bar{n}$	1838.5	0	$\frac{1}{2}$ +	-1.91 $\mu_K$	2	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	S	918 s
Deuteron	D	3670.17	+1	1 +	+0.88 $\mu_K$	3	1	0	0	EM, S	$\infty$

**Tabelle 2.5:** Einige wichtige Eigenschaften des Photons, Elektrons, Protons, Neutron und Deuterons.

<sup>50</sup> Genauer: Der Grundzustand des Deuterons setzt sich zu ca. 98 % aus dem  $^3S_1$  und zu etwa 2 % aus  $^3D_1$  zusammen. Diese kleine Beimischung ist eine direkte Folgerung aus der positiven Parität und dem kleinen Quadrupolmoment des Deuterons.

Damit sind alle in diesem Experiment involvierten, atomaren Grundbausteine ausreichend vorgestellt. Im folgenden Abschnitt soll nun gezeigt werden, wie sich Elektronen und Protonen bzw. Elektronen und Deutronen zu einem (schweren) Wasserstoffmolekül verbinden, und welche Besonderheiten in Molekülspektren zu erwarten sind.

### 2.3.3 Das Wasserstoffmolekül

In der Natur herrschen, nach dem heutigen Stand der Wissenschaft, verschiedene Kräfte zwischen Teilchen unterschiedlichster Art in Entfernungsbereichen von etwa  $10^{-18}$  bis  $10^{26}$  m in Zeitbereichen von ca.  $10^{-24}$  bis  $10^{17}$  s. In der Physik kennt man heute vier Arten der Kraft, deren Vereinheitlichung bis dato noch nicht gelungen ist: Starken Kräften unterliegen alle Kernbausteine und deren Unterstrukturen (Quarks). Ihre Binde- oder auch Austauschteilchen bzw. ihre Feldquanten werden durch acht Gluonen repräsentiert, und sie greifen an der sogenannten Farbladung an. Sei die relative Stärke dieser Art der Wechselwirkung mit dem Faktor 1 bewertet, so ist die nächst schwächere Kraft die elektromagnetische Wechselwirkung. Sie ist 137 mal kleiner als die Kernkraft; also gerade um den Faktor der Feinstrukturkonstante  $\alpha = e^2/(\hbar c)$  untersetzt und wirkt zwischen elektrisch geladenen Teilchen. Ihr Austauschteilchen ist das oben beschriebene Photon. Die nächste, die schwache Kraft ist um den Faktor  $10^{-5}$  kleiner als die starke Kernkraft. Sie spielt beim radioaktiven  $\beta$ -Zerfall von Elementarteilchen eine wichtige Rolle und wirkt zwischen Leptonen, indem es an die sogenannte Leptonenladung ankoppelt. Ihre Feldquanten sind drei intermediäre Bosonen ( $W^+$ ,  $W^-$ ,  $Z^0$ ), die durch Austausch derselbigen die schwache Kraft vermitteln. Die schwächste Kraft stellt die Gravitation dar. Sie ist nur  $10^{-38}$  so stark wie die starke Wechselwirkung und wirkt zwischen allen massebehafteten Körpern. Das 1934 postulierte Austauschteilchen der Massenanziehung, das sogenannte Graviton, konnte bis heute noch nicht nachgewiesen werden. Die Gravitationskraft ist im Vergleich zur bestimmenden elektromagnetischen Kraft in atomaren oder molekularen Systemen so gering, dass sie schon allein im numerischen Rauschen jeder Computerrechnung tief untergehen würde.

Welche Kräfte sind aber jetzt für das Binden von Elektronen und Nukleonen bzw. für die Bindung von Atomen zu Molekülen verantwortlich? Auch hier gibt es keine einheitliche Antwort. Man teilt die Molekülbindungen, die alle (mehr oder weniger) in der Größenordnung der elektromagnetischen Kraft liegen und deren Wechselwirkung fast ausschließlich über den Austausch von Elektronen vermittelt wird, in drei bzw. vier Kategorien ein:

1. **Ionen-Bindung:** Dieser Bindungstyp kommt zustande, wenn Elektronen von Atomen einer Sorte auf Atome einer anderen Sorte übergehen. Eine Ionenbindung ist demnach für zwei Atome eines Elements ausgeschlossen. Die aus positiven und negativen Ionen bestehenden Paare schließen sich zu fest gebundenen Ionenkristallen zusammen, sodass es hier Moleküle im eigentlichen Wortsinn gar nicht gibt.
2. **Kovalente Bindung:** Bei dieser Bindungsart teilen sich Atome gemeinsame Elektronen. Eine einfache kovalente Bindung besteht aus einem Elektronenpaar, das sich aus zwei gleichen Valenzelektronen der Quantenzustände zusammensetzt und deswegen auch oft

Elektronenpaarbindung genannt wird. Je nach Art der Bindungspartner kann diese Art der Wechselwirkung eine Polarisierung hervorrufen, wodurch solche Moleküle ein permanentes Dipolmoment besitzen.

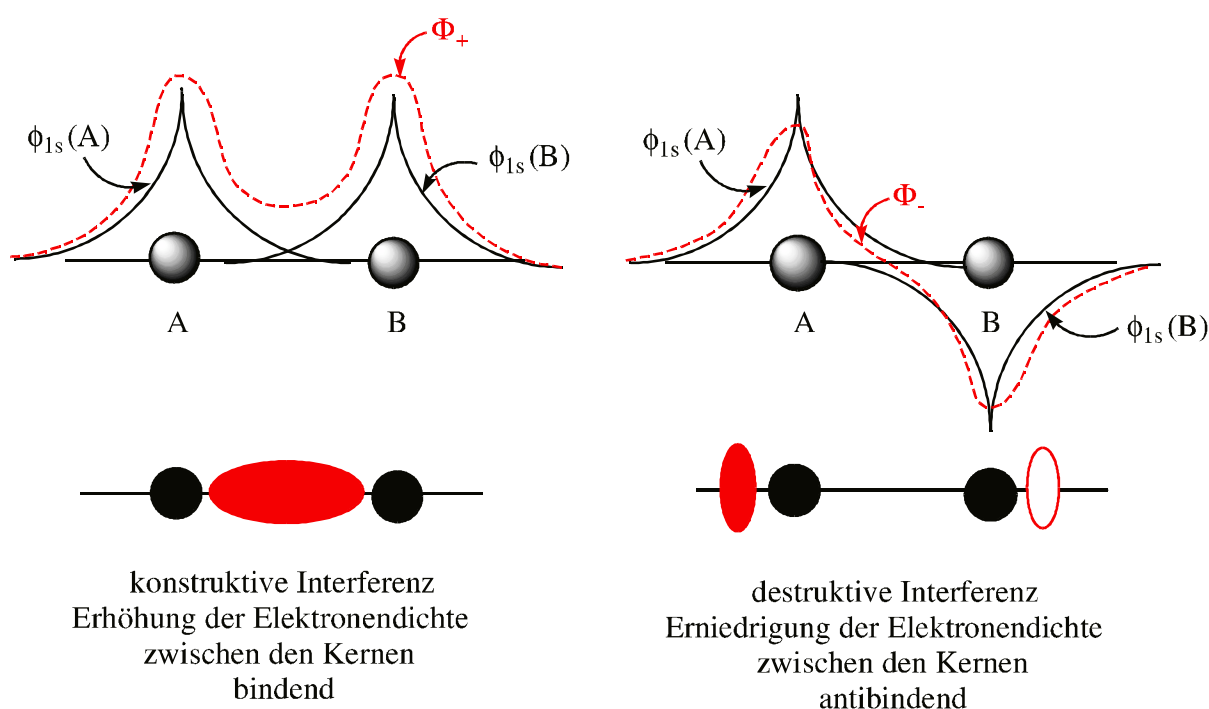
3. **Metallische Bindung:** Die metallische Bindung tritt bei Metallen und Legierungen auf. Zahlreiche Atome sind zusammengefügt; jedes davon hat ein oder mehrere Außenelektronen an ein gemeinsames „Elektronengas“ abgegeben. Die dabei entstanden, positiv geladenen Ionen werden von dem negativ geladenen Elektronengas zusammengehalten. Die Elektronen des Elektronengases können sich frei durch die Gesamtstruktur bewegen. Dieser Bindungstyp tritt bei zweiatomigen Molekülen nicht auf.
4. **Van-der-Waals Bindung:** Die van-der-Waals Wechselwirkung ist eine vergleichsweise schwache, immer anziehende Kraft. Unter dieser Anziehungskraft werden die Dipersions- und Induktionskräfte zusammengefaßt, die zwischen Atomen bzw. Molekülen wirksam werden. Sie entstehen dadurch, dass Atome während ganz kurzer Zeit eine unsymmetrische Ladungsverteilung besitzen, also einen kurzlebigen Dipol repräsentieren. Die unterschiedlichen Dipole können dann über elektrostatische Anziehung miteinander wechselwirken. In die Kategorie der van-der-Waals-Kräfte fallen des Weiteren die induzierten Dipol-Kräfte, Dipol-Dipol-Kräfte (Wasserstoffbrückenbindungen) und die Ionen-Dipol-Kräfte. Auch wenn die Stärke der ohnehin schon schwachen Bindung nach Außen hin stark abfällt ( $\approx r^{-7}$ ), ist die Van-der-Waals-Kraft eine sehr langreichweitige Wechselwirkung. Wirkt zwischen Atomen nur die Van-der-Waals-Anziehung, so wird sich ein größerer Gleichgewichtsabstand bzw. Bindungslänge einstellen als wenn es zur Bildung einer stärkeren kovalenten Bindung kommt (hier entspricht die Bindungslänge in etwa der Summe der Kovalenzradien, was die chemische Bezeichnung für Atomradien in bindenden Systemen darstellt).

Wasserstoffatome gehen bei der Bindung zu einem Wasserstoffmolekül eine kovalente Bindung ein (Van-der-Waals-Kräfte spielen in diesem Fall eine ganz untergeordnete Rolle), und es kommt zur Ausbildung gemeinsamer, gesättigter Elektronenschalen bzw. -orbitalen. Die Orbitale der Atome werden also linear miteinander kombiniert. Quantitativ sind in komplizierteren Fällen keine geschlossenen Lösungen mehr möglich. Man behilft sich dann mit Näherungen, die Ein-Elektron-Wellenfunktionen als Basis für geeignete Linearkombinationen verwenden (dies ist das Grundprinzip der Hybridisierung bzw. die sogenannten Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO-Methode). Die ungepaarten s- und p-Elektronen auf den äußeren Orbitalen können sich also dabei mit den Elektronen anderer Atome ein gemeinsames Orbital teilen und somit die Verbindung der Atome zu Molekülen herstellen (Valenzelektronen). Bei der Verbindung von Atomen zu Molekülen können im Allgemeinen verschiedene Elektronen beteiligt sein und unterschiedliche neue Orbitale entstehen. Im Folgenden werden die Orbitale kurz charakterisiert und der Einfluss von Strahlung auf Molekülsysteme beschrieben.



### 2.3.4 Molekülorbitale

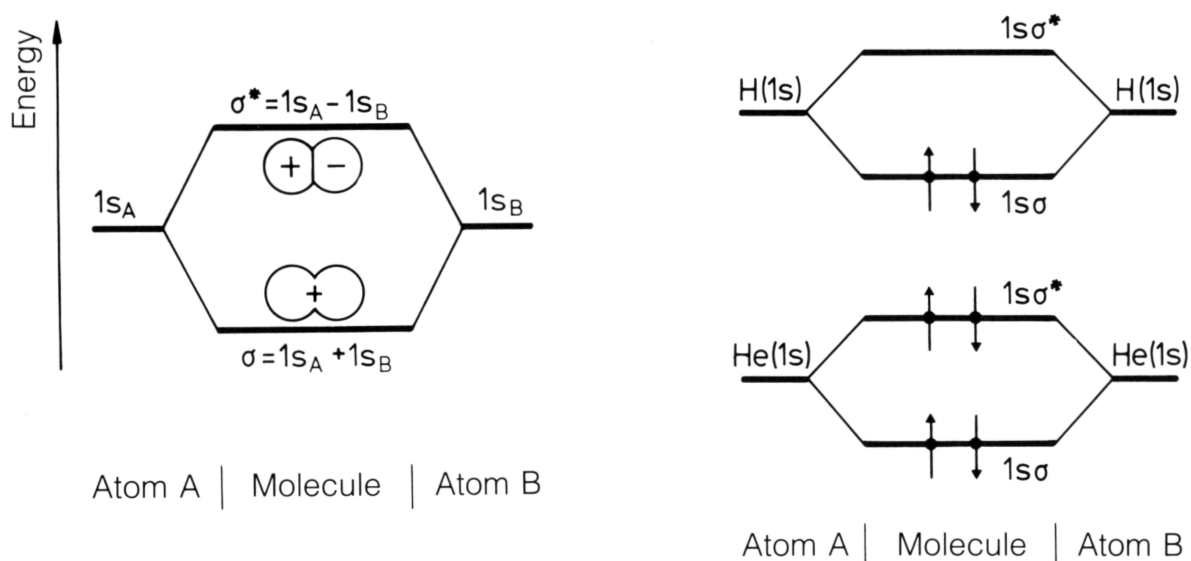
Beim Wasserstoffmolekül besetzen die beiden s-Elektronen ( $\phi_1 = 1s$  und  $\phi_2 = 1s$ ), die von zwei Wasserstoffatomen stammen, als  $\sigma$ -Elektronen ein gemeinsames, beide Kerne umfassendes Molekülorbital. Aus der Schrödinger-Gleichung lassen sich zwei Lösungen ableiten ( $\sigma = \phi_1 + \phi_2$  und  $\sigma^* = \phi_1 - \phi_2$ ), die man sich als unterschiedliche Ladungsdichten vorstellen kann. Somit kann ein bindendes  $\sigma$ -Molekülorbital, bei dem eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen zwischen den Kernen vorliegt, sodass es zu einer Absenkung der Coulomb-Energie kommt, die damit zusammengehalten werden, entstehen (siehe Abbildung 2.17). Im anderen Fall liegt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen außerhalb der Kerne, was als  $\sigma^*$ -Orbital oder antibindendes Orbital bezeichnet wird und zu einer Schwächung oder einem Bruch der Bindung führt.



**Abbildung 2.17:** Schematische Darstellung der konstruktiven und der destruktiven Interferenz von 1s-Wasserstoffatomorbitalen  $\phi_{1s}(A)$  und  $\phi_{1s}(B)$  zu bindenden  $\Phi_+$  und antibindenden  $\Phi_-$  Wasserstoffmolekülorbitalen.

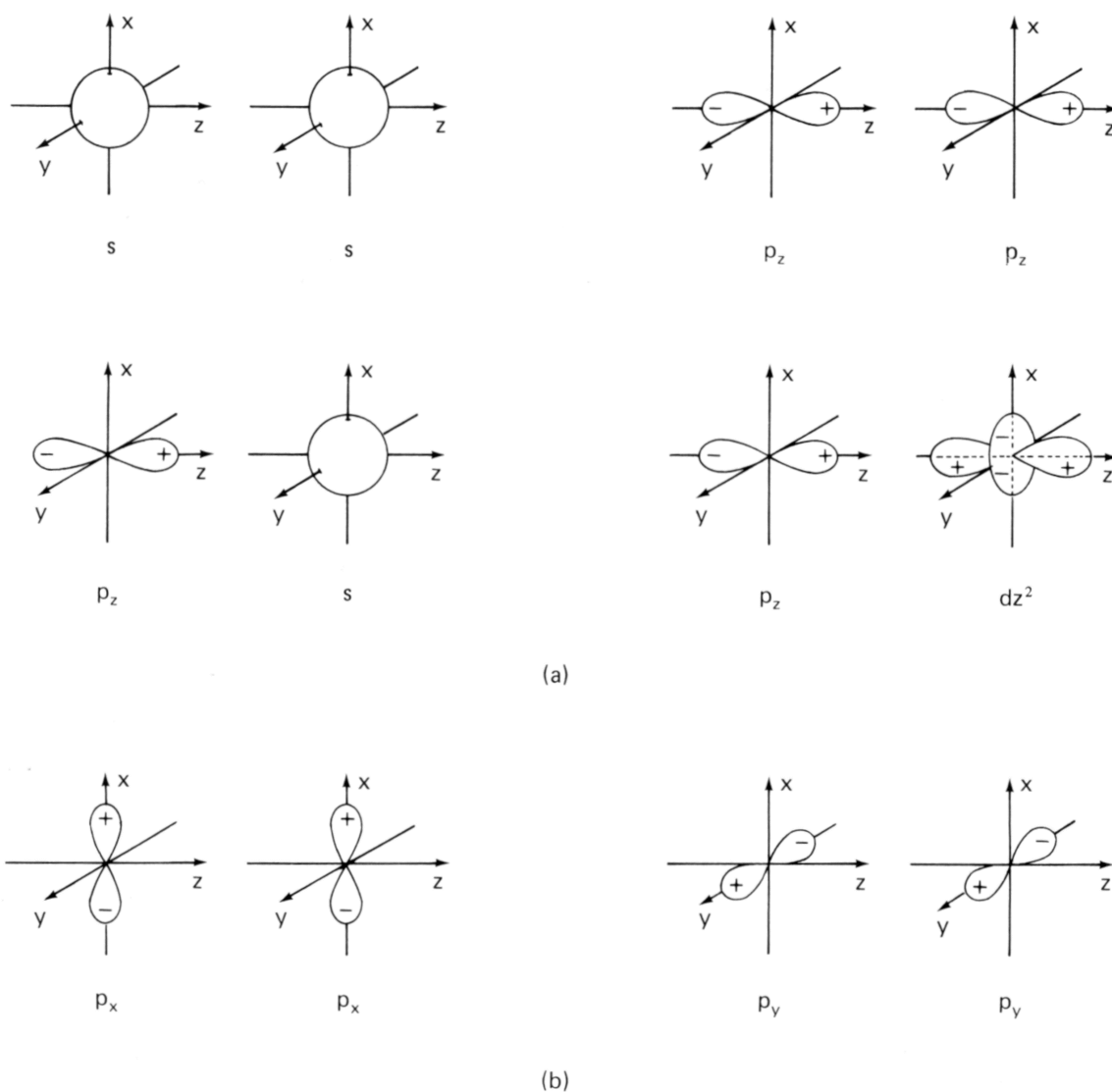
Es kommt also bei der Annäherung der beiden Wasserstoffatome zu einer Aufspaltung der Atomniveaus in einen bindenden Zustand, bei dem die Energie des symmetrischen Zustandes  $\sigma$  absinkt und einen stabilen Molekülterm ergibt, und einen antibindenden Zustand, bei dem die Energie des antisymmetrischen Zustandes  $\sigma^*$  monoton mit fallendem Abstand ansteigt (siehe Abbildung 2.18). Die größte Bindungsenergie wird immer dann gewonnen, wenn gerade der bindende Zustand voll besetzt ist (d.h. mit zwei Elektronen – deswegen auch der Name „Elektronenpaarbindung“) und der antibindende leer ist. Da der bindende Zustand eine symmetrische Raumfunktion hat, denn bei antisymmetrischen Ortswellenfunktionen führen gleiche Ortskoordinaten zum Verschwinden der Wellenfunktion, muss die Spinfunktion ungerade sein, um dem Pauli-Prinzip Genüge zu tun. Die Elektronen binden sich also nur im antiparal-

lelen Singulettzustand. Die Elektronenabstoßung selbst spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle (die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion ist von viel entscheidender Bedeutung). Das ist der Prototyp einer kovalenten Bindung: Sie wird immer von zwei antiparallelen Elektronen erzeugt, deren Wellenfunktionen sich gut überlappen können. Bei komplizierteren Molekülbindungen muss man beachten, dass nur solche Valenzelektronen eine kovalente Bindung eingehen können, die, wie oben schon erwähnt, nicht schon aufgrund des Pauli-Prinzips gepaart sind.



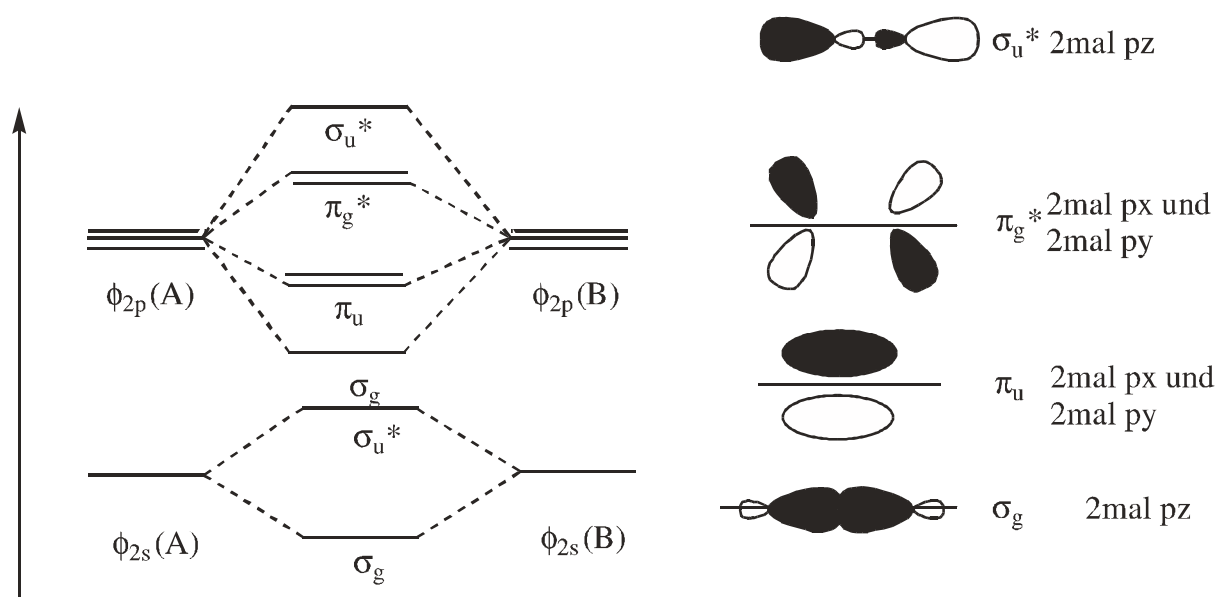
**Abbildung 2.18:** (links) Darstellung einer Linearkombination von  $1s$ -Atomorbitalen zu einem bindenden  $\sigma$ - und einem antibindenden  $\sigma^*$ -Molekülorbital im Energiediagramm. (rechts) Im Wasserstoffmolekül besetzen die beiden Elektronen das bindende  $1s\sigma$ -Orbital. Beim Heliummolekül besetzen zwei Elektronen ein bindendes und gleichzeitig zwei Elektronen ein antibindendes  $\sigma$ - bzw.  $\sigma^*$ -Orbital, sodass sich kein stabiles Heliummolekül  $\text{He}_2$  etablieren kann (aus [Hak95]).

$\sigma$ -Orbitale bilden sich immer dann aus, wenn die Kombination von zwei Atomorbitalen eine rotationssymmetrische Elektronenverteilung um die internukleare Verbindungslinie ergibt (dies ist auch bei der Kombination von zwei atomaren  $p$ -Orbitalen möglich).  $\pi$ -Orbitale sind hingegen nicht rotationsymmetrisch um die Verbindungslinie zwischen den Atomkernen. Sie besitzen eine Knotenebene, die durch die Atomkerne verläuft (siehe Abbildung 2.19). Elektronen in  $\sigma$ -Molekülorbitalen besitzen eine zu niedrige Energie, um durch sichtbares Licht angeregt zu werden. Andererseits fallen die  $\sigma^*$ -Molekülorbitale durch ihre zu hohe Energie meist außerhalb des Bereichs der sichtbaren Strahlung.



**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellung einiger Molekülorbitale: (a) Vom  $\sigma$ -Typus und (b) vom  $\pi$ -Typus (aus [Wei78]).

Da die  $\sigma$ -Orbitale eine geringere Energie besitzen als die  $\sigma^*$ -Orbitale, werden sie im Grundzustand zuerst aufgefüllt, während die bindungslockernden Orbitale unbesetzt bleiben. Die  $\pi$ -Molekülorbitale sind nicht bindend, weil sie wenig Elektronendichte zwischen den Atomkernen konzentrieren; die Ladungsdichte des Orbitals konzentriert sich in zwei Bereichen ober- und unterhalb der angesprochenen Knotenebene. Bei Doppelbindungen treten  $\pi$ -Bindungen zusätzlich zu den  $\sigma$ -Orbitalen auf. Sie entstehen bei der Verschmelzung von p-Orbitalen benachbarter Atome, die je ein Elektron in die Bindung einbringen (siehe auch Abbildung 2.20). Entsprechend den zwei Lösungen der Schrödinger-Gleichung, ergeben sich ebenfalls zwei Konfigurationen: Ein bindendes  $\pi$ -Orbital und ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital. Für die Absorption sichtbarer und angrenzender UV- und IR-Strahlung sind  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Molekülorbitale von besonderem Interesse, da ihre Anregungsenergien den Wellenlängen in diesem Bereich entsprechen.



**Abbildung 2.20:** Bei Bindungen der Elemente der zweiten Periode muß man den minimalen Basissatz auf die 2s- und die drei 2p-Orbitale erweitern. Dabei wechselwirken in erster Näherung nur Orbitale mit geeigneter Symmetrie und ähnlicher Energie. Die Wechselwirkung von Orbitalen unterhalb der Valenzschale (1s-Orbitale) kann vernachlässigt werden. In der einfachsten Version, die eine Wechselwirkung von  $2p_z$  mit  $2s$  (symmetriee erlaubt) nicht miteinbezieht, liegt das  $\pi_u$ -energetisch über dem  $\sigma_g$ -Orbital.

Die statistische Wahrscheinlichkeit einer Interaktion zwischen einem Photon und einem absorbierenden Molekül ist dabei neben einer Reihe anderer Faktoren von der Zeit abhängig, die eine elektromagnetische Welle im Bereich des Moleküls verbringt. Ein Lichtquant der Wellenlänge 550 nm, also ein Photon mit der Energie 2.25 eV, benötigt eine Zeit von  $1.83 \cdot 10^{-15}$  s, um eine vollständige Schwingung an einer gegebenen Stelle im Raum auszuführen. Ein Elektron, das sich mit einer Geschwindigkeit von etwa  $10^6$  m/s bewegt, legt in der Zeit von  $10^{-15}$  s eine Strecke von 1 nm zurück. Da sich der Durchmesser lichtabsorbierender Moleküle in dieser Größenordnung bewegt, stimmt die Wellenlänge der anregenden, elektromagnetischen Strahlung mit der des als Materiewelle betrachteten Elektrons gut überein. Daher kann man die Absorption von Strahlung auf die Resonanz zwischen beiden Wellen zurückführen. Die Bewegung des Elektrons im Orbital setzt damit der Geschwindigkeit photochemischer Prozesse eine untere Grenze: Unterhalb von  $10^{-16}$  s sind keine Reaktionen zu erwarten, da dann keine nennenswerte Elektronenbewegung stattfindet.

Jedes Molekül kann ganz allgemein durch die Absorption exakt eines Lichtquants angeregt werden. Je nach aufgenommener Energiemenge geht das Molekül aus dem Grundzustand  $S_0$  in den ersten ( $S_1$ ) oder höheren Singulettzustand ( $S_2$ ,  $S_3$ ...) über. Allerdings kann ein Molekül vom ersten angeregten Singulettzustand durch Aufnahme eines weiteren Quants in den  $S_2$ -Zustand übergehen, was einem sogenannten multiphotonischen Prozess entspricht. Jedoch beträgt die Verweilzeit im ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  nur etwa  $10^{-7}$  bis  $10^{-9}$  s, so dass die erneute Absorption innerhalb dieser kurzen Zeitspanne erfolgen muss. Vom  $S_2$ -Zustand fällt das Molekül in der Regel sehr schnell (innerhalb von etwa  $10^{-12}$  s) auf den  $S_1$ -Zustand zurück, wobei die Energiedifferenz durch interne Konversion in Form von Wärme verloren geht. Die interne Konversion bezeichnet einen intramolekularen strahlungslosen

Übergang, bei dem keine Spinumkehr erfolgt, also z.B.  $S_1 \rightarrow S_0$  oder  $T_2 \rightarrow T_1$ . Die Rückkehr vom angeregten Zustand in den Grundzustand kann entweder strahlungslos erfolgen, wobei die Energie in Form von Wärme abgegeben wird oder unter Aussendung eines Quants. Diese Strahlungsemission wird als Fluoreszenz bezeichnet. Die in der Fluoreszenz abgestrahlte Energie kann natürlich nicht größer sein als die absorbierte. Somit kann die Fluoreszenz keine kürzere Wellenlänge besitzen als das Anregungsspektrum; meist werden sie aufgrund von Energieverlusten sogar langwelliger, was als sogenannte Stoke-shift bezeichnet wird. Die Emission von Fluoreszenzstrahlung erfolgt innerhalb von etwa  $10^{-9}$  bis  $10^{-6}$  s nach der Anregung. Daher kann ein Molekül selbst bei sättigender Einstrahlung nicht häufiger als einmal pro Mikro- oder Nanosekunde angeregt werden. Der Reziprokwert der Lebensdauer wird als Geschwindigkeitskonstante  $k$  definiert.

Neben der Rückkehr in den Grundzustand kann das angeregte Molekül in den ersten angeregten Triplettzustand  $T_1$  übergehen, was als sogenanntes „Intersystem crossing“ bezeichnet wird. Intersystem crossing ist somit ein intramolekularer, strahlungsloser Übergang, der im Gegensatz zur internen Konversion eine Spinumkehr bedingt. Sowohl die interne Konversion als auch das Intersystem Crossing sind adiabatische Prozesse, die auf dem gleichen Energieniveau verlaufen. So springt das angeregte Elektron beim  $S_2 \rightarrow S_1$  Übergang isoenergetisch in ein höheres Vibrationsniveau (siehe unten Gleichung 2.36) von  $S_1$  und verliert erst anschließend die Energie in Form von Wärme, wenn es auf das Vibrationsgrundzustandsniveau von  $S_1$  zurückfällt.

Die direkte Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand  $S_0$  in einen angeregten Triplettzustand ist extrem selten und wird als verbotener Übergang bezeichnet. Auf Grund der langen Lebensdauer von  $10^{-3}$  s kann die absorbierte Energie leicht für Folgeprozesse abgezweigt werden. Die im Triplettzustand gespeicherte Energie kann wie beim Singulettzustand in Form von Wärme verloren gehen. Dabei kehrt das Elektron durch ein Intersystem crossing in sein Ausgangsorbital zurück. Alternativ kann ein Photon abgestrahlt werden, was als Phosphoreszenz bezeichnet wird. In beiden Fällen erfolgt eine Spinumkehr, da ja das emittierte Photon auch Drehimpuls aus dem molekularen System abführt. Die Phosphoreszenz hat eine wesentlich größere Lebensdauer als die Fluoreszenz und kann sich bis in den Sekunden- oder Minutenbereich erstrecken. Daneben kann man eine sogenannte verzögerte Fluoreszenz beobachten, bei der das Elektron zunächst in den  $S_1$ -Zustand zurückkehrt, um von da aus unter Fluoreszenzstrahlung in den Grundzustand überzugehen. Berücksichtigt man alle parallelen Relaxationsprozesse, kann man die sogenannte Quantenausbeute  $\Phi$  eines Prozesses angeben, z.B. die der Fluoreszenz:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} = k_F \cdot \tau ; \quad (2.31)$$

wobei  $k_{F/IC/ISC}$  die Geschwindigkeitskonstante für Fluoreszenz (F), Internal Conversion (IC) und Intersystem Crossing (ISC) bezeichnet und  $\tau$  die messbare, wahre Lebensdauer.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde immer von einem stabilen Energieniveau des Moleküls ausgegangen, bei dem die Kerne sich in Ruhe befinden und nur ein Elektron in einen angeregten Zustand angehoben wird. Nun besteht die Gesamtenergie eines Moleküls nicht nur

aus der Summe der elektronischen Energien, sondern zusätzlich treten Vibrations- und Rotationsenergien auf. So führt zum Beispiel die Absorption langwelliger Rotstrahlung zu einer Biegungsschwingung des Wassermoleküls um seinen Valenzwinkel. Da langwellige Strahlung also absorbiert wird, erscheinen reines Wasser und Eis bläulich. Die Energie eines Moleküls setzt sich also aus mehreren Anteilen zusammen:

- Aus der elektrischen Energie, aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Nukleonen des Moleküls
- Aus der Translationsenergie aufgrund der Bewegung des Massenschwerpunktes des Moleküls. Die Translationsenergie hängt dabei jedoch nicht von der inneren Struktur des Moleküls ab.
- Aus der Rotationsenergie, aufgrund der Rotation des Moleküls um seinen Massenschwerpunkt
- Und aus der Schwingungsenergie, verursacht durch die Schwingung der Atome des Moleküls

Während die Energie der Rotation recht klein ist, spielt die Vibration von Atomkernen eine entscheidende Rolle. Die Vibrationsenergie ist in der Regel aber nach wie vor viel kleiner als die elektronischen Anregungsenergien. Das Verhältnis der Energien  $E_{\text{ROT}} : E_{\text{VIB}} : E_{\text{ELEK}}$  beträgt ungefähr  $1 : 100 : 10000$ . Bei einem Wasserstoffmolekül können also die beiden Protonen gegeneinander schwingen. An beiden Extrempunkten dieser Schwingung hat das Molekül eine höhere potentielle Energie als bei einem mittleren Abstand zwischen beiden Kernen. Wenn sich die beiden Kerne aufeinander zu bewegen, benötigen sie eine höhere Energie, um die Abstoßungskräfte zwischen den elektrisch gleich geladenen Kernen zu überwinden. In der Gegenrichtung dehnt sich das Molekül; die Kernabstände wachsen an. Würde man die Energie weiter steigern, kann die Bindung sogar brechen. Zwischen den Extremen tragen die Kerne eine hohe kinetische Energie, d.h. sie bewegen sich mit hoher Geschwindigkeit. Für die Bewegung der Kerne stehen also mechanische Freiheitsgrade  $f$  zur Verfügung. Bei zweiatomigen Molekülen sind dies drei Freiheitsgrade der Translation des gemeinsamen Schwerpunktes, ein Schwingungsfreiheitsgrad längs der Verbindungslinie und zwei Freiheitsgrade der Rotation um zwei Achsen senkrecht zur Verbindungslinie (die Rotation um die Verbindungsgerade scheidet für Punktmassen aus). Im Falle des Wasserstoff- oder Deuteriummoleküls bedeutet dies also eine Gesamtzahl von  $f = 6$  Freiheitsgraden.

Moleküle haben also mehr Freiheitsgrade als ein einzelnes Atom. Die Anregung dieser Freiheitsgrade führt zu Energieniveaus mit ganz bestimmten Quantenzahlen. Bei einer quantitativen Analyse empfiehlt es sich, die einzelnen Freiheitsgrade zunächst als voneinander unabhängig zu betrachten, d.h. sich die Wellenfunktion des Moleküls als separiert in drei Anteile für die elektronische Anregung sowie für die Vibration und Rotation vorzustellen. Dies ist eine adäquate Näherung, in Wahrheit aber koppeln alle Freiheitsgrade miteinander.

Im Gegensatz zum einzelnen Atom ist bei Molekülen keine Klassifikation nach Bahndrehimpulsen  $L$  der Elektronenhülle möglich, da immer mehrere Potentialzentren vorliegen; im einfachsten Fall zwei wie beim Wasserstoffmolekül. Deshalb ist der Bahndrehimpuls der Elektronen keine Konstante der Bewegung mehr. Aber Moleküle weisen neue Symmetrien auf. Beim zweiatomigen Molekül ist die Verbindungsachse der Atomkerne eine ausgezeichnete

Achse und eignet sich als Quantisierungsachse für die Bewegungen der Kerne in Bezug auf den Schwerpunkt.

Für die klassische Rotation eines hantelförmigen Moleküls wie die des Wasserstoffmoleküls mit dem Trägheitsmoment  $\Theta = \mu r^2$  (wobei  $r = r_{N1} + r_{N2}$  den Abstand der beiden Massen  $m_{N1}$  und  $m_{N2}$  der Kerne und  $\mu = (m_{N1} \cdot m_{N2}) / (m_{N1} + m_{N2})$  die reduzierte Masse bezeichnet) und dem Bahndrehimpuls  $J$ , ergibt sich eine Rotationsenergie für den starren Rotor von:

$$E_{\text{ROT}} = \frac{J^2}{2 \cdot \Theta} \quad (2.32)$$

Bei der Quantisierung wird das klassische  $J^2$  ersetzt durch  $J \cdot (J+1) \cdot \hbar^2$ , sodass gilt:

$$E_{\text{ROT}} = \frac{J \cdot (J+1) \cdot \hbar^2}{2 \cdot \Theta} \quad (2.33)$$

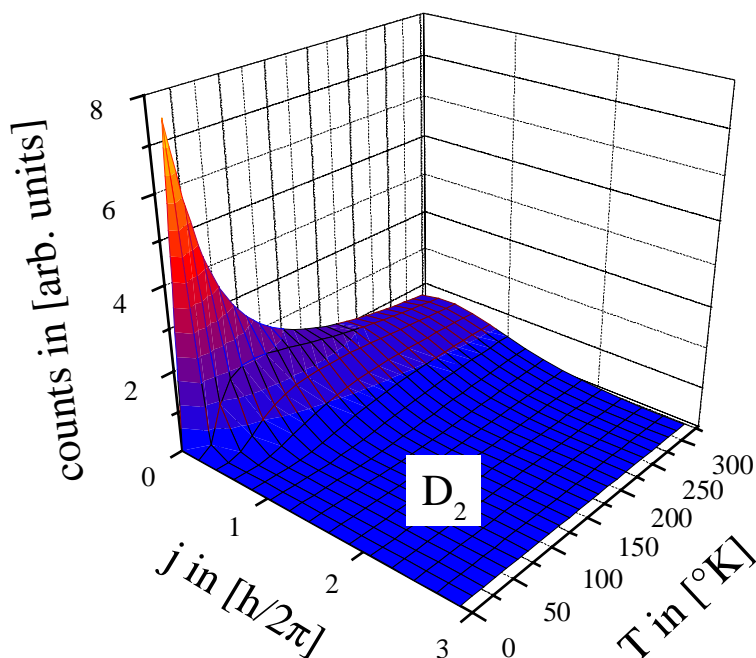
$J$  ist jetzt die Drehimpulsquantenzahl für die Rotation des Moleküls. Bildet man einmal die Differenz  $\Delta E_{\text{ROT}}$  zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus mit den Quantenzahlen  $J$  und  $J - 1$ , so sieht man, dass der Abstand der Niveaus proportional zum Drehimpuls  $J$  selbst ist:

$$\Delta E_{\text{ROT}} = E_{\text{ROT}}(J) - E_{\text{ROT}}(J-1) = \frac{J \cdot \hbar^2}{\Theta} \quad (2.34)$$

Die Energie  $\hbar^2/\Theta$  ist für die meisten Moleküle relativ klein, sie liegt zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  eV. Für das freie Wasserstoffmolekül, das im Grundzustand einen mittleren Kernabstand von  $r = 0.742 \text{ \AA} = 74.2 \text{ pm}$  hat (siehe z.B. [Her50]) ergibt sich eine Energie von 7.6 meV. Da bei Zimmertemperatur die kinetischen Energie der Gasmoleküle bereits  $2.5 \cdot 10^{-2}$  eV beträgt, sind Moleküle durch thermische Stöße sehr leicht in Rotationszustände anzuregen (vgl. Abbildung 2.21 und auch Anhang E Abbildung A.4). Die Besetzung solcher Rotationszustände bzw. der Populationsfaktor  $P(J,T)$ , welcher den Anteil  $N_J$  der Zustände mit der Rotationsquantenzahl  $J$  in Relation zur Summe aller möglichen Rotationszustände  $N_0$  bei gegebener Temperatur  $T$  angibt, gehorcht folgendem physikalischen Zusammenhang (siehe [Hak95]):

$$P(J,T) = \frac{N_J}{N_0} = (2 \cdot J + 1) \cdot e^{-B \cdot h \cdot c \cdot J(J+1)/kT} \quad (2.35)$$

Dabei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $B$  die Rotationskonstante, die proportional zum Kehrwert des Trägheitsmoments  $\Theta$  ist:  $B = h/(8\pi^2 c \cdot \Theta)$ ; sie wird in Einheiten von  $[\text{cm}^{-1}]$  angegeben.



**Abbildung 2.21:** Besetzung  $P$  von Rotationszuständen  $j$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  in Deuteriummolekülen  $D_2$  mit der Rotationskonstanten  $B = 30 \text{ cm}^{-1}$  (nach [Hak95]).

Es seien hier beispielhaft einige Rotationskonstanten diatomarer Moleküle und ihre internuklearen Gleichgewichtszustände aufgelistet:

Molekül:	Rotationskonstante $B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Abstand [ $\text{Å}$ ]
Jod $J_2$	0.03735	2.666
Sauerstoff $O_2$	1.446	1.207
Kohlenmonoxid $CO$	1.930	1.128
Stickstoff $N_2$	1.932	1.116
Deuterium $D_2$	30.40	0.742
Wasserstoff $H_2$	60.80	0.742

**Tabelle 2.6:** Rotationskonstanten und internukleare Abstände für einige diatomare Moleküle.

Wenn das rotierende Molekül ein permanentes, elektrisches Dipolmoment aufweist, was für alle heteronuklearen Moleküle der Fall ist, können elektromagnetische Emissions- und Absorptionsspektren beobachtet werden. Für elektrische Dipolstrahlung gilt bei solchen Übergängen die Auswahlregel  $\Delta L = \pm 1$ .

In der kovalenten Bindung des Wasserstoffmoleküls stellt sich eine stabile Bindungslänge ein, die das Minimum der elektronischen Potentialkurve des Moleküls repräsentiert. Diese Art der Potentialform kommt aufgrund der verschieden, attraktiven bzw. repulsiven elektrostatischen Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zustande. Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab, unterschiedliche Ladungen ziehen sich an. Bei größeren Kernabständen überwiegt die attraktive Wirkung zwischen den Kernen und den Elektronen, bei kleinen Distanzen ist die repulsive Kern-Kern-Wechselwirkung dominant. Aus der Überlagerung beider Effekte resultiert die für Moleküle typische Potentialform, mit einem Minimum, welches den stabilsten zwischenatomaren Abstand des Moleküls beschreibt. Zusätzlich findet man jedoch auch häufig metastabi-



le Zustände. Ein solcher metastabiler Zustand kann zum Beispiel dadurch entstehen, dass die Potentialkurve ein lokales Minimum bei kleinem Kernabstand besitzt, das absolute Minimum aber bei großen Kernabständen liegt. Die Lebensdauer eines solchen Zustandes hängt von der Höhe und Breite der Potentialbarriere ab, die durchtunnelt werden kann, um von dem lokalen in das globale Minimum zu gelangen. Alternativ kann es bei der Kreuzung zweier Potentialkurven zu einem nichtadiabatischen Wechsel auf eine repulsive Potentialkurve kommen.

Jede Änderung des Abstands der Kerne aber erfordert Energie, die im System vorhanden bzw. umgewandelt werden muss und bewirkt daher eine rücktreibende Kraft, die wie eine Feder wirkt; es bildet sich ein Oszillator entlang der Verbindungslinie der Kerne aus. In der bindenden Gleichgewichtslage ist der Potentialtopf  $V(r)$  in der Nähe des Minimums in etwa von der Form einer Parabel. Dann liegt ein harmonischer Oszillator<sup>51</sup> vor, und die Eigenwerte für die Vibrations- oder auch vibronischen Zustände sind gegeben durch:

$$E_{\text{VIB}} = \left( \frac{1}{2} + n \right) \cdot \hbar\omega ; \quad (2.36)$$

mit dem Laufindex  $n = 0, 1, 2, \dots$  der äquidistanten Energiezustände und der Schwingungsfrequenz  $\omega = \sqrt{D/\mu}$ , welche die „Federkonstante“ des Systems beinhaltet, die von der Form des bindenden Potentials abhängt:

$$D = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \quad (2.37)$$

$\mu$  stellt wieder die reduzierte Masse des schwingenden Systems dar.

Für Moleküle mit Dipolmoment kann es wieder zu elektromagnetischen Übergängen bzw. der Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung kommen. Die Auswahlregel lautet erneut  $\Delta n = \pm 1$ . Das Spektrum der Schwingung besteht also nur aus einer einzigen Frequenz  $\omega$ , die in ungeraden Vielfachen von  $\hbar/2$  zu verschiedenen Energien der Vibration beiträgt. Diese Frequenz ist wie in der klassischen Mechanik unabhängig von der Amplitude oder der Energie der Schwingung, jedoch kann der Oszillator seine Energie nie ganz abgeben und behält auch im Grundzustand  $n = 0$  die Nullpunktsenergie:

$$E_{\text{VIB}}(0) = \frac{1}{2} \cdot \hbar\omega \quad (2.38)$$

<sup>51</sup> In Wirklichkeit ist das bindende Potential eines Moleküls nicht einfach parabelförmig; das Potential fällt ja mit steigendem Abstand der Kerne stark ab (die Trennung der Atome, d.h. die Dissoziation des Moleküls, erfordert ja auch nur einen endlichen Energiebetrag). Eine oft benutzte Parameterisierung ist das sogenannte Morse-Potential:

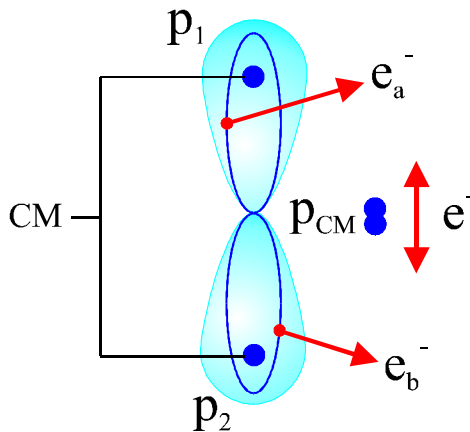
$$V(r) = C \left( 1 - e^{-ar} \right)^2 ;$$

dabei ist  $C$  eine molekülspezifische Konstante. Der molekulare Oszillator ist daher nicht wirklich harmonisch, ebensowenig wie der Rotator ganz starr ist, weil in Realität die Bewegung der Rotation mit der Vibration der beiden Kerne verknüpft ist. Dadurch ändert sich das Trägheitsmoment  $\Theta$  während der Drehbewegung: Mit zunehmender Rotationsfrequenz findet somit eine Dehnung, ähnlich der einer Fliehkraftdehnung, des Moleküls statt.

Vibrationsanregungen haben größere Energien als Rotationsanregungen; die Frequenzen derartiger Schwingungen liegen im Bereich von  $10^{12}$  bis  $10^{13}$  Hz, was einer Wellenlänge im infraroten Spektralbereich entspricht. Bei zweiatomigen Molekülen wie dem Wasserstoff liegen die Abstände benachbarter Schwingungsniveaus im Energiebereich von 0.1 und 0.5 eV. Konkret für den Übergang aus dem Grundzustand mit dem Schwingungszustand  $n = 0$  (= Nullpunktsenergie) zum ersten angeregten Schwingungszustand mit  $n = 1$  ergibt sich für das Wasserstoffmolekül ein Wert von  $\Delta E_{\text{VIB}}(\text{H}_2) = 0.516$  eV und für das Deuteriummolekül der Betrag  $\Delta E_{\text{VIB}}(\text{D}_2) = 0.371$  eV (siehe [Hak95]). Für eine gleiche Gestalt der bindenden Potentialkurven entspricht die halbe Differenz dieser Übergänge von 0.072 eV gerade dem Unterschied zwischen den Nullpunktsenergien der beiden Moleküle und weist auf eine etwas höhere Dissoziationsenergie des schwereren Isotops hin (siehe unten Tabelle 2.9).

Sowohl die elektronische, wie die vibronische als auch die Rotationsanregung können im Prinzip nahezu unabhängig voneinander vorliegen. Zu jedem Zustand der Elektronenhülle gehört demnach eine Reihe von Vibrationsanregungen, und auf jeder Vibrationsanregung baut sich ein System von Rotationsanregungen (sogenannte Rotationsbanden) auf. Die Energieabstände der verschiedenen Anregungsarten fällt dabei mit der Größenordnung ihrer Energieniveaus. D.h. die Energie eines Schwingungsquants zum Beispiel ist so hoch, dass bei der Änderung des Vibrationszustandes auch die Rotation schneller und damit ihr Quantenzustand erhöht wird. Lässt man außerdem eine elektronische Anregung zu, ändert sich im Allgemeinen der Bindungszustand im Molekül, also die Grundfrequenz der Schwingung und das Trägheitsmoment  $\Theta$ . Dann ändert sich die Rotationsenergie sogar, wenn keine Änderung der Rotationsquantenzahl eintritt. Es kommt zu einer ganzen Vielzahl von möglichen Gesamtenergiezuständen des molekularen Systems (das Jodmolekül weist sich allein durch mehr als 20000 verschiedene Übergänge im sichtbaren Spektralbereich aus !). Daraus resultiert das typische Erscheinungsbild der Molekülspektren mit ihrer Bandenstruktur.

Vergleicht man die Geschwindigkeit der Vibration mit der Zeitdauer für die Absorption eines Quants, so zeigt sich, dass die Absorption in  $10^{-15}$  s erfolgt, was etwa einem Prozent der Schwingungsdauer für eine Vibration entspricht. Nach dem Franck-Condon-Prinzip verändern die Kerne in dieser Zeit kaum ihre Lage zueinander, während ein Elektron in ein energetisch höheres Orbital angeregt wird, was etwa eine Zeit von  $10^{-16}$  s in Anspruch nimmt. Generell bewegen sich die Elektronen aufgrund ihrer viel geringeren Masse bedeutend schneller als die Nukleonen des atomaren oder molekularen Verbandes. Die Prozesse in der Atomhülle laufen damit viel schneller ab als zum Beispiel die Relativbewegung der Kerne. Es ist demnach zulässig die beiden Vorgänge voneinander zu entkoppeln und die elektronische Bewegung in der Hülle bei einer festgehaltenen Position der Kerne zu beschreiben. Diese Vereinfachung ist als Born-Oppenheimer-Näherung bekannt und bildet die Basis für das Franck-Condon-Prinzip (siehe Abbildung 2.22). Auch während der Rückkehr in den Grundzustand durch interne Konversion ändert sich nach diesen Überlegungen an der Kernposition nicht viel; daher bleiben alle Energien mit Ausnahme der elektronischen konstant.



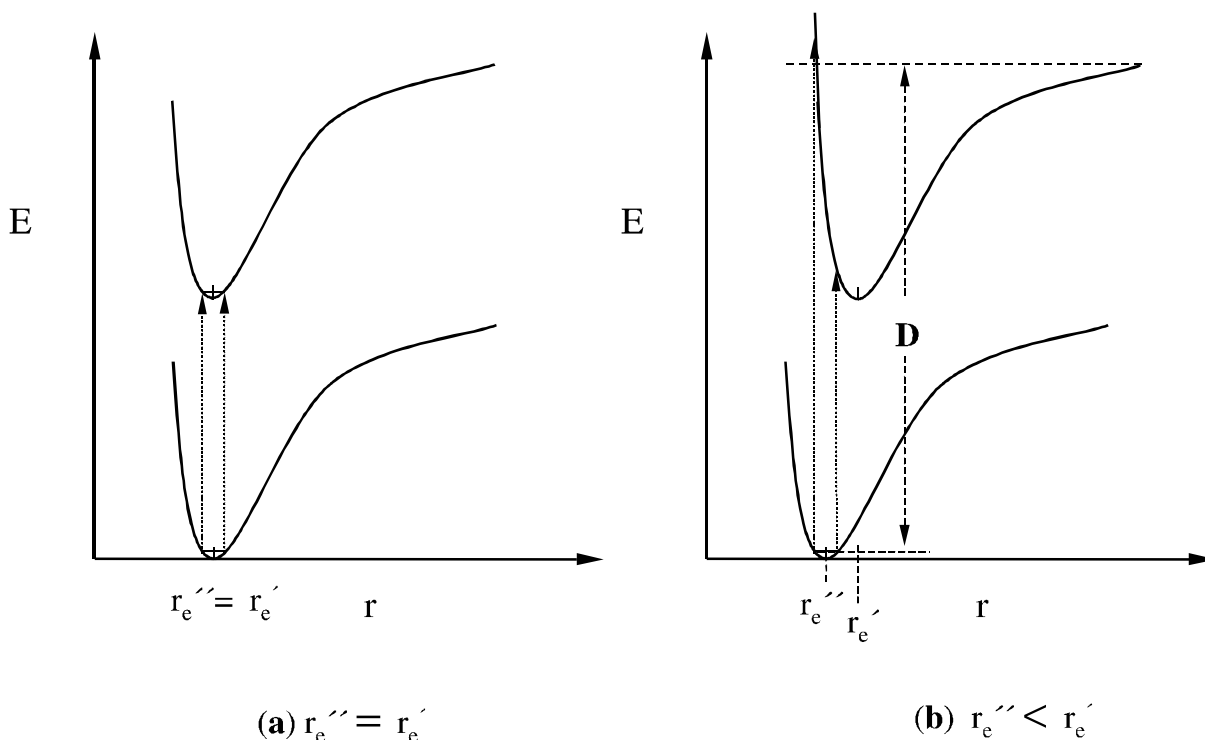
**Abbildung 2.22:** Schematische Darstellung der Born-Oppenheimer-Näherung: Die beiden Protonen  $p_1$  und  $p_2$  des Wasserstoffmoleküls werden zu einem Quasiteilchen mit einem festem Molekülabstand  $\Delta R$  zusammengefasst. Der Ionenrumpf des Moleküls ruht gegenüber der Elektronenbewegung.

Es ist also in einem gewissen Rahmen durchaus erlaubt, Elektronenübergänge getrennt von Vibrations- und den darauf aufbauenden Rotationsübergängen zu behandeln, weil die Elektronenbewegungen sehr viel schneller ablaufen als die mit der schweren Masse der Kerne verknüpften Änderungen der Schwingungszustände. Ein elektronischer Übergang im Molekül ist gleichbedeutend mit dem Wechsel zu einer im Allgemeinen verschobenen Potentialkurve im Energiediagramm. Form und Tiefe eines bindenden Potentials zwischen zwei Atomen hängen empfindlich von der Dichte der Elektronen zwischen den Atomkernen ab. In höheren elektronischen Anregungszuständen greift die Wellenfunktion weiter nach außen, die Elektronendichte zwischen den Kernen wird dadurch verringert. Dies hat zur Folge, dass einerseits der Potentialtopf flacher wird und sich andererseits der Gleichgewichtsabstand bzw. die Bindungslänge vergrößert. Das Franck-Condon-Prinzip besagt nun wie solche Übergänge im Potentialkurvenschema ablaufen:

1. Da aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung bei einem Elektronenübergang eine Änderung der Lage der Kerne bzw. eine Variation der Bindungslänge unwahrscheinlich ist, erfolgt eine Anregung im Potentialkurvenschema immer senkrecht zur Abszisse (siehe Abbildung 2.23).
2. Da bei einem Elektronenübergang in erster Näherung kein Einfluss auf die Bewegung der Kerne ausgeübt wird, ändert sich ihre kinetische Energie nicht; die Energieänderung der Schwingungszustände ist null. Daher erfolgen Elektronenübergänge bevorzugt zwischen Zuständen gleicher kinetischer Energie der Kerne; die Schwingungsquantenzahl bleibt erhalten.

Die erste Regel gibt also praktisch die Richtung des Quantensprungs im Potentialkurvenschema an (senkrecht nach oben oder unten), und die zweite Regel besagt wie bevorzugt eine elektronische Anregung in diesem Schema ist. Des Weiteren kann man folgern, dass außer für den Grundzustand die Übergänge immer dann erfolgen, wenn die Kerne während einer Schwingung ihre minimale kinetische Energie besitzen (Umkehrpunkte der Schwingungsbewegung), und der Vibrationszustand für diesen Moment quasi eingefroren ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Kerne in diesen Abständen befinden ist sehr hoch. Dies ist in einem klassischen Bild immer dann der Fall, wenn die Kerne den minimalen oder den maximalen Abstand des jeweiligen Schwingungszustandes einnehmen, d.h. wenn die Kerne einen Abstand haben der auf der Potentialkurve liegt, und der somit der Ausgangspunkt einer jeden

elektronischen Anregung ist. Das ist auch quantenmechanisch unmittelbar verständlich, da in diesem Fall ja stehende Oszillator-Wellenfunktionen beim jeweiligen Vibrationsenergieniveau in die Potentialkurve eingepasst werden müssen. Im Zustand  $n = 0$  ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne am Minimum der Kurve am höchsten. Für höher angeregte Zustände ist die Amplitude der Wellenfunktion besonders groß am Potentialrand.



**Abbildung 2.23:** Schematische Darstellung eines vertikalen Franck-Condon Übergangs im Potentialschema der Molekülzustände: (a) Für gleiche internukleare Abstände  $r_e' = r_e''$ , (b) für einen Übergang in einen Zustand mit größerem Abstand  $r_e' < r_e''$ . Der Übergang D kennzeichnet die Dissoziation des Moleküls (aus [Afa01]).

Diese von Franck 1925 vorgeschlagenen Regeln stellen kein allzu strenges Auswahlkriterium dar (denn wenn z.B. das Molekül längere Zeit in einem angeregten Zustand verweilt, etwa in einem längerlebigen Triplettzustand, ändert sich die potentielle Energie des Moleküls in der Zwischenzeit), jedoch spiegeln sie die in der Natur bevorzugt ablaufenden Prozesse sehr gut wider. Drei Jahre später fasste sie Condon in eine mathematische, quantenmechanische Form. Dazu macht man einen ganz einfachen Produktansatz für die Wellenfunktion, in der der Rotationszustand vernachlässigt wird und die ungestörte, elektronische Eigenfunktion  $\varphi_e$ , bei der die Kerne in einem festen Gleichgewichtszustand verweilen, und die vibronische Eigenfunktion  $\varphi_v$  separieren zu:

$$\varphi = \varphi_e \cdot \varphi_v \quad (2.39)$$

Außerdem soll die Orthogonalität der elektronischen Basiszustände gewährleistet sein, sodass

$$\langle \varphi_{ef} | \varphi_{ei} \rangle = 0; \quad (2.40)$$

wobei der Index i den Anfangs- und der Index f den Endzustand des elektronischen Überganges bezeichnet. Das Matrixelement, also das Wahrscheinlichkeitintegral für einen solchen Übergang lautet:

$$\langle \varphi_f | \mathbf{R} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_{ef} \varphi_{vf} | \mathbf{R}_e + \mathbf{R}_v | \varphi_{ei} \varphi_{vi} \rangle \quad (2.41)$$

Hier ist  $\mathbf{R}_e$  der Übergangoperator für den elektronischen und  $\mathbf{R}_v$  der Operator für den vibronischen Anteil. Einfaches Ausmultiplizieren der Gleichung ergibt:

$$\langle \varphi_f | \mathbf{R} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_{vf} | \varphi_{vi} \rangle \langle \varphi_{ef} | \mathbf{R}_e | \varphi_{ei} \rangle + \langle \varphi_{ef} | \varphi_{ei} \rangle \langle \varphi_{vf} | \mathbf{R}_v | \varphi_{vi} \rangle \quad (2.42)$$

Aufgrund der oben definierten Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen ist das Produkt des zweiten Terms der Summe null, sodass allein der erste Summand übrigbleibt

$$\langle \varphi_f | \mathbf{R} | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_{vf} | \varphi_{vi} \rangle \langle \varphi_{ef} | \mathbf{R}_e | \varphi_{ei} \rangle. \quad (2.43)$$

Da die Vibrationszustände  $\varphi_{iv}$  und  $\varphi_{fv}$  zu zwei verschiedenen elektronischen Zuständen mit verschiedenen Potentialkurven gehören, müssen die Schwingungszustände nicht orthogonal zueinander stehen bzw. verschieden voneinander sein. Ganz im Gegenteil, je enger die beiden Zustände bei einander liegen oder sogar gleich sind, desto größer wird dieses sogenannte Überlapp- oder auch Franck-Condon-Integral und liefert einen größeren Beitrag des Übergangsmatrixelements. Die Amplituden oder auch Koeffizienten der Wellenfunktionen sind, wie oben schon festgestellt, vorwiegend bei den mini- und maximalen Kernabständen am größten. Sowohl nach klassischem als auch nach quantenmechanischem Verständnis sind also elektronische Übergänge dann am wahrscheinlichsten, wenn das Molekül in Ruhe ist.

Zum Abschluß der Diskussion über Vibrations- und Rotationszustände und deren Eigenschaften sei nun noch ein Unterschied zwischen herkömmlichen Wasserstoff- und Deuteriummolekülen angesprochen, der in manchen spektroskopischen Untersuchungen (z.B. in den sogenannten Raman-Spektren) zum Tragen kommt, der aber in diesem Experiment keine größere Rolle spielt. Sie betrifft die schon oft angesprochene Parität eines Mikroobjekts oder eines mikroskopischen Systems. Bei einem zweiatomigen, homonuklearen Molekül im Schwingungsgrundzustand ist eine Koordinateninversion gleichbedeutend mit einer Vertauschung der Kerne. Die totale Gesamtsymmetrie des molekularen Zustandes setzt sich zusammen aus der Symmetrie der Rotationszustände (positiv für gerades J, negativ für ungerades J), der Symmetrie der Elektronenwellenfunktion gegenüber den Ortskoordinaten (meist gerade bzw. positiv) und der Symmetrie der Kernspinfunktion gegenüber Teilchenvertauschung. Im zuletzt genannten Punkt macht sich der oben beschriebene unterschiedliche Kernspin von Protonen und Deuteronen bemerkbar. Für Kerne mit halbzahligem Spin, also Teilchen mit fermionischem Verhalten, muss die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch gegenüber einer Teilchenvertauschung sein. Für Kerne mit ganzzahligem Spin, solche, die also der Bose-

Einstein-Statistik unterliegen, muss dagegen die Wellenfunktion symmetrisch gegenüber der Teilchenvertauschung sein. Folgende Kombinationen sind also möglich:

Molekül	Parität des Gesamtschwingungszustandes J	Kernspin I	Symmetrie von $\Psi_{el}$	Symmetrie von $\varphi_J$	Symmetrie von $\chi_{spin}$	Gesamtsymmetrie $\phi_{gesamt} = \Psi_{el} \cdot \varphi_J \cdot \chi_{spin}$	Relative Intensität
$^1\text{H}_2$	POSITIV	$\frac{1}{2}$	SYMM	SYMM	ANTI	ANTI	1
$^1\text{H}_2$	NEGATIV	$\frac{1}{2}$	SYMM	ANTI	SYMM	ANTI	3
$^2\text{H}_2$	POSITIV	1	SYMM	SYMM	SYMM	SYMM	6
$^2\text{H}_2$	NEGATIV	1	SYMM	ANTI	ANTI	SYMM	3

**Tabelle 2.7:** Symmetrieeigenschaften von Wasserstoff- und Deuteriummolekülen, aufgeschlüsselt nach der Parität des Gesamtschwingungszustandes, dem Kernspin I, der elektronischen Wellenfunktion  $\psi_{el}$ , dem Rotationszustand  $\varphi_J$  und der Kernspinfunktion  $\chi_{spin}$ . Die relative Intensität gibt die unterschiedliche Besetzung der möglichen Rotationszustände an.

Für Moleküle mit gleichen Kernen unterscheidet man je nach Multiplizität M zwischen Ortho- (M = 3) und Parawasserstoffmolekülen (M = 1):

	Kernspin I	Magnetische Quantenzahl $m_I$	Wellenfunktion	Charakter
Ortho- $\text{H}_2$	1	+1	$\uparrow\uparrow$	Triplett
		0	$(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2}$	
		-1	$\downarrow\downarrow$	
Para- $\text{H}_2$	0	0	$(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2}$	Singulett

**Tabelle 2.8:** Kenndaten von Ortho- und Parawasserstoffmolekülen.

Zu Ortho-Wasserstoffmolekülen gehören also Rotationsniveaus mit ungeradem Drehimpuls  $J = 1, 3, 5, \dots$ , zu Para-Wasserstoff gehören Niveaus mit geradem  $J = 0, 2, 4, \dots$ . Das Rotationspektrum ist im Allgemeinen eine Überlagerung von Ortho- und Parawasserstoff im Verhältnis 1 : 3. Erst bei sehr tiefen Temperaturen ( $< 80 \text{ °K}$ ) ist nur noch ein Zustand, nämlich der Para-Wasserstoff stabil; der Ortho-Wasserstoff ist metastabil, da selbst im tiefsten Zustand der Drehimpuls  $J = 1$  beträgt und somit ein Schwingungszustand angeregt ist. Im Fall des Deuterium ist es genau umgekehrt: Der Kernspin ist  $I = 1$ ; der Kern selbst ist ein Boson und so gehören zu Ortho-Deuterium Rotationsniveaus mit geradem  $J = 0, 2, 4, \dots$ , sodass bei tiefen Temperaturen Ortho-Deuterium stabil ist, und Para-Deuterium metastabilen Charakter zeigt. Bei Zimmertemperatur liegen aber immer beide, also gerade und ungerade Rotationszustände vor; in welchen Verhältnissen geben die relativen Intensitäten in der obigen Tabelle 2.7 an.

Somit liegen im Vergleich der Moleküle bei gleichen Temperaturen durchaus unterschiedliche Rotationszustände vor. Durch diesen Isotopeneffekt unterscheiden sich auch die Dissoziationsenergien, auf die wir im Folgenden gleich noch eingehen wollen, geringfügig; an dieser Stelle seien die Beträge schon einmal tabellarisch gegenübergestellt:

	Para-H <sub>2</sub>	Ortho-H <sub>2</sub>	Para-D <sub>2</sub>	Ortho-D <sub>2</sub>
Dissoziationsenergie (bei 298 °K)	4.52395 eV	4.52312 eV	4.60080 eV	4.60080 eV
Dissoziationsenergie (bei 0.00 °K)	4.48257 eV	4.46785 eV	4.55371 eV	4.56108 eV

**Tabelle 2.9:** Dissoziationsenergien von Para- und Orthowasserstoff- bzw. -deuteriummolekülen für zwei unterschiedliche Temperaturen.

Der Unterschied in den zu erwartenden Emissionswinkeln bei einer Photodoppelionisation von Wasserstoff- oder Deuteriummolekülen ist aufgrund der kleinen Rotationsenergieabstände so gering ( $< 0.5^\circ$  aus [Wal00b]), dass er für das dynamische Verständnis der Reaktion vernachlässigt werden kann.

Ein derartiges Aufspalten von Zuständen kennt man aber bereits aus der Atomphysik. Der Heliumgrundzustand ist ein Singulett-Zustand  $^1S_0$ . Aber auch das Heliumatom spaltet bei einer Anregung auf in ein Singulettssystem (Parahelium) mit einem Gesamtspin  $S = 0$  (und einer symmetrischen Ortswellenfunktion) und ein Triplettssystem (Orthohelium) mit dem Gesamtspin  $S = 1$  (und einer antisymmetrischen Ortswellenfunktion). Die Symmetrieeigenschaften der Zustandsfunktion führen beim Triplettzustand zu einer stärkeren Bindungsenergie, da die Ortswellenfunktion unsymmetrisch ist und sich somit die Elektronen immer an unterschiedlichen Orten aufhalten müssen (ansonsten verschwindet die Wellenfunktion). Dadurch spürt jedes einzelne Elektron das volle Kernpotential, im Gegensatz zur symmetrischen Wellenfunktion (Singulettzustand), bei der sich die Elektronen vorwiegend am selben Ort aufhalten und so das bindende Kernpotential gegenseitig abschirmen (dies ist auch der Grund dafür, dass die Bindungsenergie im Grundzustand von  $-109$  auf  $-79$  eV, also um rund 25 % erniedrigt wird, denn auch der Grundzustand ist ein Singulett bzw. hat symmetrische Ortswellenfunktionen). Hier führt die Symmetrieeigenschaft der Zustandsfunktion also zu einer Aufhebung der Energieentartung, und es kommt zu einer Energieverschiebung, die mit 0.8 eV für die beiden 2s-Zustände und immerhin noch 0.25 eV für die beiden 2p-Zustände wesentlich größer ist als die Energieverschiebung durch die Feinstrukturaufspaltung mit nur rund  $10^{-4}$  eV. Interessant dabei ist, dass die Spinfunktionen in erster Näherung (Spin-Spin-Kopplungen seien an dieser Stelle zu vernachlässigen) überhaupt nicht direkt in die Hamiltonfunktion eingehen, sondern nur über den Symmetriecharakter der Ortswellenfunktionen wirken.

Zurückkehrend auf das Verhalten der Moleküle bei einer Absorption eines Photons ist zu erwähnen, dass im einfachsten Fall das absorbierende Molekül durch die Aufnahme eines Quants dissoziiert. Dabei wird ein Teil der Anregungsenergie für den Bruch der Bindung auf-

gezehrt. Ein Bruch der Bindung liegt immer dann vor, wenn das Molekül in einen so hohen Zustand angeregt wird, dass seine totale Energie (elektronische plus vibronische und Rotationsenergie) im Kontinuum der Energieniveaus oberhalb seiner Dissoziationsenergie liegt, die im Potentialschema den Konvergenzpunkt aller Energieniveaus und -Bänder der bindenden Potentialkurve des Grundzustandes darstellt. Dies kann immer dann zustande kommen, wenn das Photon einen elektronischen Zustand anregt. Eine Dissoziation durch Anregung von Schwingungs- und Rotationszuständen ist fast ausschließlich nur durch Multiphotonenabsorption (z.B. durch Laserlicht) möglich. Dabei darf man sich aber so eine Multiphotonenabsorption nicht als Kaskade von sukzessiven Mehrfachabsorptionen vorstellen, da ja die Abstände der Schwingungszustände bis zum Erreichen des Dissoziationslimits stetig kleiner werden. Stattdessen findet ein solcher Prozess über die Besetzung von virtuellen Zuständen statt (siehe hierzu auch [Sta01]). Eine Dissoziation eines Moleküls aufgrund einer Anregung von Schwingungszuständen durch eine einfache Photoabsorption ohne eine elektronische Anregung ist aber sehr unwahrscheinlich. Nach dem Franck-Condon-Prinzip würde eine solche Anregung bedeuten, dass im Potentialschema kein Übergang auf eine weitere (unter Umständen verschobene) Potentialkurve stattfindet. Ein schräger Übergang vom Grundzustand (oder einem tiefen Zustand in der Potentialkurve) auf einen Kontinuumszustand wäre jetzt aber mit einer großen Änderung im Abstand der Kerne verbunden. Ein senkrechter Übergang ist aber ebenfalls unwahrscheinlich oder gar unmöglich, da dieser mit einer plötzlichen Änderung in der Geschwindigkeit des Vibrationszustandes verbunden wäre (was auch gleichzeitig zu einer sehr großen Frequenzänderung führen würde). Hingegeben kann aber eine einfache Photoabsorption gefolgt von einer Dissoziation immer dann stattfinden, wenn ein elektronischer Zustand angeregt wird, gepaart mit einer vibronischen Anregung unter der Annahme, dass die Potentialkurven des Anfangs- und Endzustands nicht zu weit gegeneinander verschoben sind. Im Allgemeinen zerlegt sich solch eine Aufspaltung des Moleküls in zwei Beiträge:

$$h \cdot c \cdot \nu_K = D + V_{At} ; \quad (2.44)$$

wobei  $\nu_K$  die Wellenzahl des Konvergenzpunktes des Zustandes ist, also den Schwingungszustand der elektronischen Potentialkurve darstellt, der als Erster im Kontinuum der Potentialkurve liegt.  $D$  ist die Dissoziationsenergie des niedrigeren Zustandes, und  $V_{At}$  bezeichnet die Anregungsenergie der atomaren Fragmente. Hat das absorbierte Lichtquant also eine Energie, die größer oder gleich  $E_\gamma = hc\nu_K$  ist, befindet sich ein Elektron im Kontinuum der kombinierten Atomorbitale, und es kommt zu einem Bruch der Elektronenpaarbindung. Steckt die ganze atomare Anregungsenergie in einem Fragment, und zerfällt dieser Zustand unter Aussendung eines Photons der Energie  $V_{At}$ , lässt sich die Dissoziationsenergie der molekularen Bindung bestimmen (sofern man die Energie des Lichtquants der molekularen Photoabsorption genau kennt). So hat man experimentell eine ganze Reihe von Dissoziationsenergien kleinerer diatomarer Moleküle wie etwa die von Wasserstoff, Sauerstoff und Jod bestimmt. Der Betrag der molekularen Aufbruchsenergie von einem Wasserstoffmolekül beträgt demnach 4.52 eV. Manchmal haben elektronisch höher angeregte Zustände eines Moleküls eine kleinere Dissoziationsenergie als elektronische Zustände, die energetisch niedriger liegen. Am Kreuzungspunkt der Potentialkurven kann ein strahlungsloser Übergang zwischen beiden elektronischen Zuständen stattfinden. Es bedarf also lediglich der Anregung vibronischer und rotonischer



Zustände im niedrigeren elektronischen Zustand, die gerade einen Übergang auf den Kreuzungspunkt der beiden Potentialkurven zulassen. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist ein solcher Übergang sogar sehr bevorzugt möglich, weil sich weder die elektronische Energie noch die nuklearen Koordinaten ändern müssen, da sie ja beide die gleichen Eigenzustände zweier verschiedener Potentialkurven sind. Die geringen Energien der Rotationszustände oder -Bänder reichen dann aus, das Molekül dissoziieren zu lassen. Dieses Phänomen wird Vordissoziation genannt und führt zu einer energetischen Verbreiterung oder Verschmierung der Rotationszustände des elektronisch niedrigeren Zustands, da die Lebensdauer dieser Zustände durch den Übergang am Kreuzungspunkt der Potentialkurven mit anschließender Dissoziation verkürzt wurde. Aufgrund der Unschärferelation  $\hbar \leq \Delta E \cdot \Delta t$  verbreitern sich dann die Übergangslinien der Rotationszustände.

In den meisten Fällen findet jedoch eine normale Dissoziation statt, und es verbleiben zwei atomare Fragmente, die unter Umständen mehr oder minder angeregt sein können. War das absorbierte Photon hochenergetisch genug, können beide Fragmente zusätzlich ein Elektron im Kontinuum ihrer elektronischen Zustände besitzen. Die gleichnamig geladenen Fragmente stoßen sich in diesem Fall voneinander ab. Dies liegt dem Prozess der sogenannten Coulomb-Explosion zu grunde. Dabei geht man davon aus, dass der ganze Prozess der Ionisation und Repulsion schnell gegenüber den typischen zeitlichen Vibrations- und Rotationsänderungen abläuft. Die Dynamik eines solchen Prozesses wird durch die abstoßende Coulomb-Kraft der beiden ionischen Fragmente bestimmt, die sich aus dem herrschenden Coulomb-Potential ableiten lassen:

$$V(r) = \frac{q_1 \cdot q_2}{\Delta R}; \quad (2.45)$$

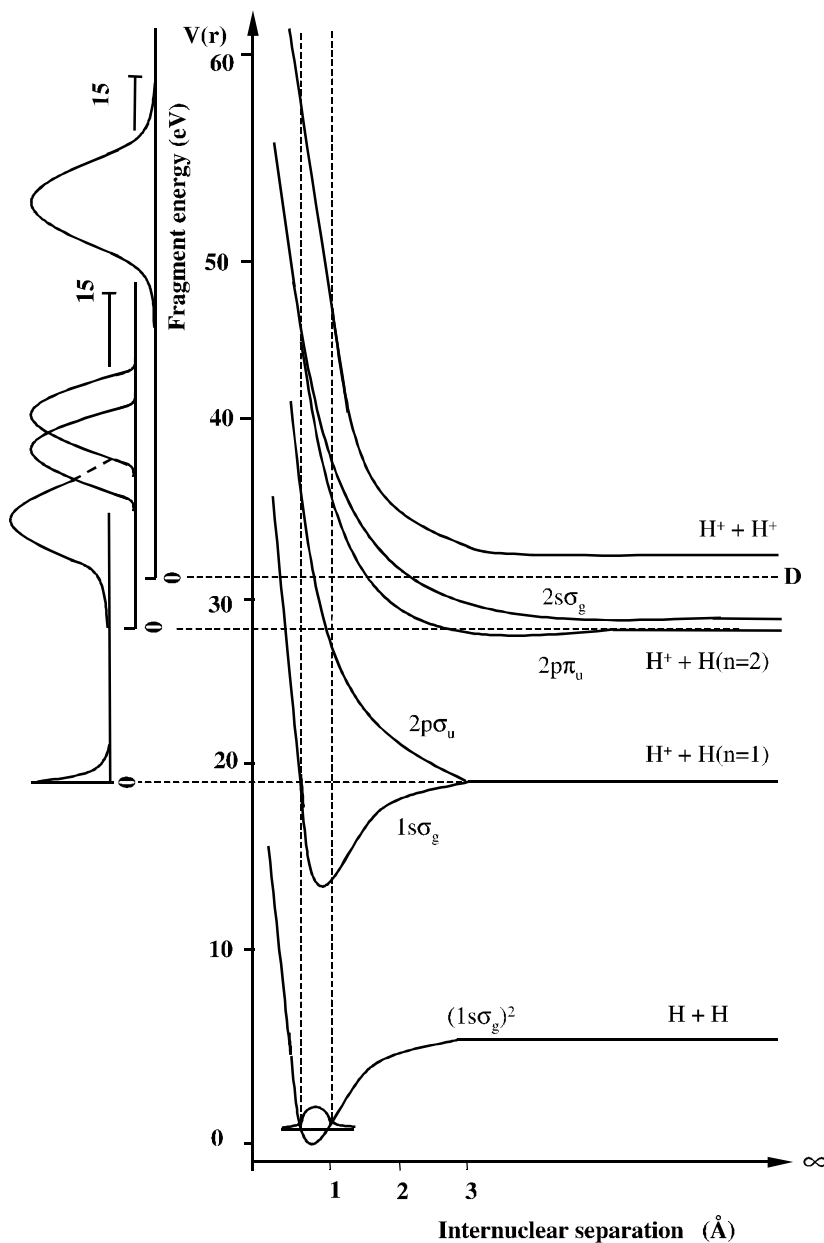
dabei bezeichnen  $q_1$  und  $q_2$  die gleichnamigen Ladungen der beiden repulsiven Ionen und  $\Delta R$  den internuklearen Abstand. Diese potentielle Energie wird dann umgewandelt in eine kinetischen Energieübertrag  $E_{\text{COUL}}$ , den beide Fragmente erfahren und der sie voneinander entfernt. Die Kerne erreichen dadurch einen Relativimpuls  $K_N$  von:

$$K_N = \sqrt{\frac{2 \cdot \mu_{AB}}{\Delta R}}; \quad (2.46)$$

wobei  $\mu_{AB} = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$  wieder die reduzierte Masse der Kerne darstellt. Dieser Zusammenhang macht es somit möglich, durch die Messung des Relativimpulses im Endzustand, auf den jeweiligen Abstand zum Zeitpunkt der Dissoziation zurück zu schließen.

Dieser Zustand bzw. dieser Prozess wird im Potentialschema repräsentiert durch eine Kurve, die mit  $1/\Delta R$  abfällt und die über der Dissoziationsschwelle oder auch -limit endet (siehe Abbildung 2.24). Die kinetische Energieverteilung der beiden Fragmente wird dann im Allgemeinen durch das Quadrat einer leicht verzerrten, gaußförmigen Verteilung um den Mittelpunkt  $q_1 \cdot q_2 / \Delta R_0$  beschrieben, wobei  $\Delta R_0$  den mittleren Kernabstand kennzeichnet: Dies stellt ein sehr vereinfachtes Modell eines Stufenprozesses dar, was bei kleinen diatomaren Molekülen auch sehr gut zutrifft. Bei komplexeren Systemen jedoch spielen Abschirmungs- und Umordnungsprozesse der Elektronenhülle eine Rolle, die zu leicht anderen Energie- und Winkel-

verteilungen der Fragmente führen können. Nichts desto Trotz spiegelt die Verteilung der Coulomb-Explosionsenergie, als eine Momentaufnahme des Gesamtzustandes des Moleküls, den Übergang des gebundenen Zustandes auf die repulsive Coulomb-Potentialkurve und die dadurch zusätzlich gewonnene, kinetische Energie wider. Das Betragsquadrat der Vibrations-eigenfunktionen, also die Wahrscheinlichkeitsdichte der Schwingungszustände bzw. die Energieverteilung der Fragmente im Anfangszustand des ungestörten Moleküls, wird daher praktisch im Potentialschema an der Coulomb-Kurve auf die Energieskala reflektiert (dies kommt zum Ausdruck in der sogenannten „Reflexionsmethode“ [Coo36, Bat53, Woo77 und Sha71]). Die repulsive Potentialkurve projiziert praktisch direkt den Anfangs- in den Endzustand (siehe Abbildung 2.24 links), und sie vermag dabei die Feinheiten des gebundenen Zustandes umso mehr aufzulösen je steiler die Kurve ist, das heißt je schneller die Fragmente sich nach der Dissoziation voneinander entfernen.



**Abbildung 2.24:** Schematische Darstellung der Projektion der Grundzustandsverteilung an ausgesuchten Potentialkurven des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  und -Molekülions  $H_2^+$  (nach [Sha71]) im Sinne der Reflexions-Approximation, bedingt durch vertikale Franck-Condon Übergänge. Parallel zur Ordinate des Potentialschemas sind die zu erwartenden Energieverteilungen der ionischen Fragmente skizziert (nach [Woo77]). D repräsentiert die Dissoziationsenergie.

In der Energiedarstellung eines derartigen Überganges repräsentiert das Matrixelement  $T$  der Störung die Energieverteilung eines Fragments; es stellt also direkt die oben angesprochene Projektion (= Photon + Coulomb-Kurve) vom Anfangs- in den Endzustand dar:

$$T = A \cdot \langle \psi_f(\Delta R, r) | V | \psi_i(\Delta R, r) \rangle; \quad (2.47)$$

wobei  $A$  eine Konstante ist und  $V$  das Störpotential bezeichnet.  $\psi_i(\Delta R, r)$  und  $\psi_f(\Delta R, r)$  stellen den Gesamtanfangs- und Endzustand des Moleküls dar, die vom internuklearen Abstand  $\Delta R$  und den Elektronenorten  $r$  abhängen. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ändert sich der internukleare Abstand  $\Delta R$  aber nicht während des Übergangs, sodass die Gleichung separiert in:

$$T = A \cdot U_e \cdot \langle \chi_f | \chi_i \rangle \quad (2.48)$$

mit  $U_e = \langle \phi_f(\Delta R, r) | V | \phi_i(\Delta R, r) \rangle$ , dem Matrixelement für den elektronischen Übergang.

Das Gesamtmatrixelement  $T$  spaltet also auf in ein Matrixelement für den elektronischen Übergang  $U_e$  und in eines für den nuklearen Anteil  $U_N$ , der den Kernwellenanfangszustand  $\chi_i$  in den Endzustand  $\chi_f$  überführt. Allgemein lässt sich also schreiben:

$$T = A \cdot U_e \cdot U_N \quad (2.49)$$

Und da der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  proportional zu  $T^2$  ist, ergibt sich:

$$\sigma = A^2 \cdot U_e^2 \cdot U_N^2 \quad (2.50)$$

Um das Kernmatrixelement auszurechnen, benötigt man genaue Kenntnis über den nuklearen Anfangs- und Endzustand des Moleküls.  $\chi_i$  und  $\chi_f$  werden sich aber nach dem Franck-Condon-Prinzip nicht allzu sehr voneinander unterscheiden, und so wird daher in der Reflexionsnäherung der Endzustand durch eine angemessen normierte Deltafunktion angenähert (siehe [Coo36, Tel85 und Rou88]), die dafür sorgt, dass der Übergang am klassischen Umkehrpunkt der Schwingung  $R_{\text{KLASS}}$  am allerwahrscheinlichsten ist:

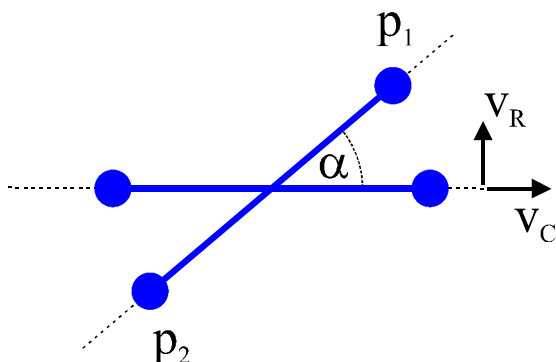
$$\chi_f = S \cdot \delta(R - R_{\text{KLASS}}) \quad (2.51)$$

Der momentane, molekulare Zustand wird also im Falle einer geringen aber schnellen Störung, wie etwa der Photoabsorption oder der Streuung schneller, niedrig geladener Teilchen wie Elektronen oder Protonen, instantan aufgelöst, und die Energien der Fragmente geben unmittelbar Aufschluß über den Zustand des Moleküls zum Zeitpunkt der Störung. Durch die Untersuchung der Flugbahnen ist es unter anderem auch möglich, die Ausrichtung des Moleküls zum Zeitpunkt der Ionisation im nachhinein zu bestimmen. Dies ist die Idee der sogenannten Axial-Recoil-Approximation (engl. für Axiale-Rückstoß-Näherung; siehe [Zar72 und Deh78]), die ein vorheriges und technisch aufwendiges Ausrichten der Moleküle überflüssig macht, sofern man alle Teilchen im Ausgangskanal spektroskopieren kann. Jetzt ist es denk-

bar, dass eine Rotation des Moleküls im Anfangszustand der Reaktion die Ausrichtung der molekularen Achse um einen gewissen Winkel verfälschen kann. Dies trifft sicherlich immer dann zu, wenn die axiale Geschwindigkeit  $v_C$  der Kerne nach der Coulomb-Explosion in der Größenordnung der Rotationsgeschwindigkeit  $v_R$  liegt (siehe Abbildung 2.25). Der Drehwinkel  $\alpha$  lässt sich dann über die Energien des Rotationszustandes  $E_R$  und der Coulomb-Explosionsenergie  $E_C$  abschätzen zu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{E_R}{E_C}}. \quad (2.52)$$

Solange also dieser Winkel klein bleibt, repräsentiert die Messung der Rückstoßkerne die molekulare Ausrichtung des Systems im Endzustand der Reaktion in sehr guter Näherung.



**Abbildung 2.25:** Schematische Darstellung der Drehung der Molekülachse um den Winkel  $\alpha$  aufgrund der Rotationsbewegung ( $v_R$ ) der Kerne  $p_1$  und  $p_2$  des Wasserstoffmoleküls während des Dissoziationsprozesses bzw. der Coulomb-Explosion ( $v_C$ ); nach [Ali97].

Der Übergang in einen möglichen Endzustand hängt dabei von Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion und den damit verbundenen Auswahlregeln der verschiedenen Quantenzahlen ab. Charakteristische Quantenkenngrößen und Symmetrien müssen immer zu einer ausgezeichneten Achse definiert werden. Dafür kommen je nach Stoßsystem verschiedene Möglichkeiten in Betracht: Zum einen stellt die Projektilstrahlachse eine spezifische Achse dar. Bei linear polarisiertem Licht kennzeichnet meist die Achse des Polarisationsvektors eine ausgezeichnete Richtung. Zudem gibt es interne Koordinaten des Moleküls, die sogenannten Relativ- oder Jacobi-Koordinaten, oder aber man verwendet die Achse des Impulsübertrages als ausgezeichnete Achse. Je nach Art des Streuversuches verwendet man einen anderen geeigneten Koordinatensatz, der es erlaubt, anhand des Endzustandes in den gewählten Koordinaten abzulesen in welcher Art und Weise das System auf eine bekannte Störung reagiert hat. So liegt im Fall einer einfachen Photoabsorption eine Störung mit einem reinen Dipolcharakter vor, und der Wirkungsquerschnitt ist direkt proportional zu:

$$\sigma \propto |\mathbf{K}_N \cdot \mathbf{M}_{fi}|^2; \quad (2.53)$$

mit dem Relativimpuls der Kerne  $\mathbf{K}_N$  (in diesem Fall kommt es auf die Richtung und nicht auf den Betrag an) und dem Dipolmatrixelement  $\mathbf{M}_{fi}$  für den Übergang in einen dissoziierenden Zustand. Im Fall der Photoionisation mit linear polarisiertem Licht ist die Winkelverteilung

der Fragmente abhängig vom Winkel  $\vartheta$  zwischen dem elektrischen Feldvektor und der Richtung des emittierten Mikroobjektes. Da das elektrische Feld oszilliert, ist der Winkel  $\vartheta$  und  $\vartheta - 180^\circ$  äquivalent. Somit kann die Winkelverteilung nach Legendre-Polynomen  $P_n(x)$  entwickelt werden, welche eine Reihe von  $\cos^n \vartheta$ -Termen in geradzahligem Exponenten  $n$  darstellt. Berechnet man die Übergangsraten vom Anfangs- zum Endzustand durch eine Photoabsorption nach der zeitabhängigen Störungstheorie («Fermis Goldene Regel», siehe z.B. [Gre92]), erhält man eine Rate, die proportional zur Intensität des eingestrahlten Lichts und zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes  $M_{fi}$  ist. Dieses Überlappintegral oder Matrixelement ist von der Gestalt:

$$M_{fi} = \langle \psi_f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot \mathbf{P} \cdot \nabla | \psi_i \rangle; \quad (2.54)$$

wobei  $\mathbf{P}$  der Polarisationsvektor, der mit dem Vektorpotential  $\mathbf{A}$  des elektromagnetischen Feldes verknüpft ist durch  $\mathbf{A} = -i|\mathbf{A}|\mathbf{P} = -i\mathbf{A}\mathbf{P}$ , und  $\nabla$  der Nabla-Operator ist. Entwickelt man die Exponentialfunktion gemäß einer Taylorreihe:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + (i\cdot\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} (i\cdot\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots = 1 + \mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \quad (2.55)$$

so spaltet sich das Übergangsmatrixelement auf in:

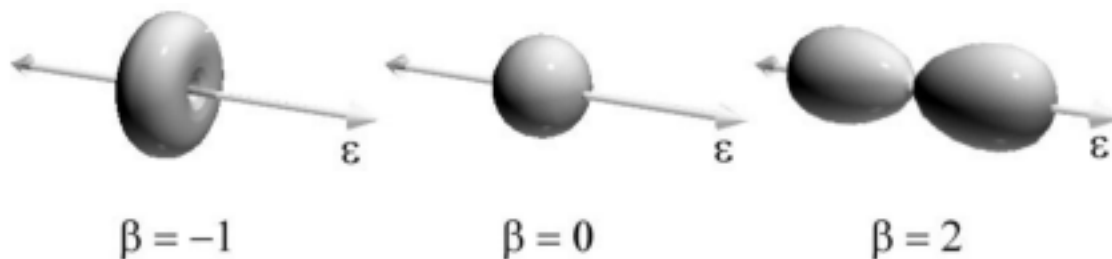
$$M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \nabla | \psi_i \rangle + \langle \psi_f | \mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \cdot \mathbf{P} \cdot \nabla | \psi_i \rangle \quad (2.56)$$

Das Skalarprodukt  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$  wird abgeschätzt durch  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \leq k\cdot a = 2\pi a/\lambda \ll 1$ ; wobei  $a$  für einen ganzen Koeffizientenentwicklungssatz (entsprechend den Eigenzuständen von Spin, elektronischer, vibronischer und rotonischer Energie) steht. Diese Abschätzung ist gleichbedeutend mit einer sehr großen Wellenlänge des eingestrahlten Lichts gegenüber der räumlichen Ausdehnung des Atoms oder Moleküls und wird auch Dipolnäherung oder -approximation genannt. D.h., das elektrische Feld ändert sich über den relevanten Raum, den das Targetatom oder auch das Molekül einnimmt, nur sehr geringfügig. Wenn dies aber der Fall ist, verschwindet der zweite Term des Übergangsmatrixelementes.  $\mathbf{k}$  bzw.  $k$  spiegelt den Impulstransfer des Photons auf das Elektron wider, während  $\mathbf{r}$  bzw.  $r$  den mittleren Abstand des Elektronenorbitals charakterisiert und deswegen als konstant angesehen werden kann. Der Effekt des Impulsübertrags macht sich jedoch erst bei sehr hohen Energien (einigen keV) bzw. kurzen Wellenlängen bemerkbar und ist dann durchaus messbar. Bei kleinen Photonenenergien (großen Wellenlängen) jedoch spielt dieser Beitrag keine merkliche Rolle, was die Dipolnäherung sehr anschaulich rechtfertigen kann.

Wendet man die Dipolapproximation an, so sind in der Beschreibung der angesprochenen Winkelverteilung der Fragmente nur noch die Legendre-Polynome  $P_0(\cos\vartheta) = 1$  und  $P_2(\cos\vartheta) = (3/2 \cdot \cos^2\vartheta - 1/2)$  zulässig, sodass sich der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Winkelverteilung eines Fragments nach der Photoabsorption von linear polarisiertem Licht ergibt zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot [1 + \beta \cdot P_2(\cos\vartheta)]; \quad (2.57)$$

wobei  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation,  $d\Omega$  das Raumwinkelelement in der Richtung des spezifizierten Polarwinkels  $\vartheta$  und  $\beta$  der sogenannte Anisotropie- oder Asymmetrieparameter ist (siehe [Dun63 und Zar63]). Der Isotropieparameter  $\beta$  charakterisiert die Winkelverteilung und liegt im Intervall von  $[-1, +2]$ ; sein Wertebereich wird durch die Forderung bestimmt, dass der Wirkungsquerschnitt nicht negativ sein darf (siehe Abbildung 2.26). Für  $\beta = -1$  erhält man eine  $\sin^2\vartheta$ -Verteilung (Selektion reiner  $\Pi$ -Zustände) mit einem Maximum, das senkrecht zum elektrischen Feldvektor steht. Für  $\beta = 0$  ist die Verteilung isotrop und für  $\beta = 2$  liegt eine  $\cos^2\vartheta$ -Verteilung (reine  $\Sigma$ -Zustände) vor mit einem Maximum entlang des Polarisationsvektors.



**Abbildung 2.26:** Dreidimensionale Winkelverteilung eines Fragments bei einer Photoionisation mit linear polarisiertem Licht, quantifiziert durch drei verschiedene  $\beta$ -Parameter (aus [Ach99]).

Durch den Asymmetrieparameter erhält man somit Aufschluß über die Symmetrieeigenschaften des Moleküls, die zu einer Fragmentation unter den gegebenen Umständen geführt hat (eine Diskussion befindet sich in [Bri00]). Die obige Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts  $\sigma$  nach dem  $\beta$ -Parameter gilt in dieser Form streng genommen aber nur für hundertprozentig linear polarisiertes Licht. Ist dies nicht gewährleistet, etwa durch ein fehlerhaftes Gitter im Monochromator, so treten Komponenten des elektrischen Feldvektors des einstrahlenden Photons auf, die aus der (Synchrotron- oder Monochromator-) Ebene herausführen und eine Polarisationsellipse hervorrufen (siehe oben Abbildung 2.7). Dieser Ellipse wird durch die Einführung eines azimutalen Winkels  $\varphi$ , den das emittierte Teilchen um die Hauptachse des Feldvektors nun aufweisen kann, Rechnung getragen. Eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnittes ist jedoch immer noch möglich und lautet in einer allgemeineren Form (abgesehen von der Berücksichtigung des Elektronenspins) nach [Sch92]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \left[ 1 - \left( \beta \cdot P_2(\cos\vartheta) - \frac{3}{2} \tilde{S}_1 \cos 2\varphi \cdot \sin^2 \vartheta \right) \right] \quad (2.58)$$

Der sogenannte Stokes-Parameter  $\tilde{S}_1$  berücksichtigt die Drehung der Polarisationssebene und die unterschiedlichen Intensitäten der auftretenden Polarisationsrichtungen. Er hat den Wert  $\tilde{S}_1 = 1$  für eine vollständige, lineare Polarisierung entlang der Hauptachse der Ellipse (die nun natürlich in eine Gerade übergeht); er beträgt  $\tilde{S}_1 = -1$  für eine vollständige Polarisierung ent-

lang der orthogonalen Richtung(en). Der Stokes-Parameter  $\tilde{S}_1$  stellt dabei eigentlich nur eine Zusammenfassung von zwei Komponenten eines vierdimensionalen Stokes-Vektors  $\mathbf{S}$  dar. Seine Komponenten enthalten alle Informationen über die Art der Polarisierung eines Photonenstrahl, bis hin zum normierten, zirkularen Anteil der Strahlung etc. An dieser Stelle wollen wir uns aber mit der Kenntnis von  $\tilde{S}_1$  begnügen – selbst dieser Parameters ist, wie wir noch sehen werden, für die hier durchgeführten Messungen später nicht mehr relevant (Näheres zum Stokes-Vektor findet man z.B. in [Ach99]).

Zusammenfassend kann man für die Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit anschließender Coulomb-Explosion einmal die zu erwartenden Energien und Impulse der Elektronen und Deuteronen angeben. Im Falle des diatomaren homonuklearen Moleküls ergibt sich die Energieerhaltung der Reaktion zu:

$$(E_{\text{kin,ae}} + E_{\text{kin,be}}) + (E_{\text{kin,1rec}} + E_{\text{kin,2rec}}) = E_{\text{kin,esum}} + 2 \cdot E_{\text{COUL}} = V_\gamma + D + 2 \cdot V_{\text{AT}} \quad (2.59)$$

Hierbei sind  $E_{\text{kin,ae/be/1rec/2rec}}$  die kinetischen Energien aller vier freien Teilchen im Endzustand der Reaktion. Die beiden Kerne bekommen ihre kinetische Energie  $E_{\text{COUL}}$  allein aus der Coulomb-Explosion, die im Mittel gleich ist und hier ca. 9.4 eV beträgt.  $D$  ist, wie besprochen, die Dissoziationsenergie des Moleküls, die zu ca. -4.6 eV vermessen wurde. Für eine vollständige Fragmentation müssen noch die verbleibenden atomaren Molekülbausteine ionisiert werden, wofür im Fall des Wasserstoff- oder des Deuteriummoleküls je  $V_{\text{AT}} = -13.6$  eV (also gerade die elektronische Bindungsenergie im Wasserstoffatom) aufgebracht werden muss.  $V_\gamma$  (oder auch  $E_\gamma$ ) bezeichnet das Störpotential. Im vorliegenden Fall wurde ein Photon der Energie 75.5 eV absorbiert. Die Energiebilanz lässt sich umformen, und so erhält man die kinetische Summenenergie der Elektronen bzw. die maximal zur Verfügung stehende Energie eines Elektrons  $E_{\text{kin,max}}$ :

$$\begin{aligned} E_{\text{kin,esum}} = E_{\text{kin,max}} &= V_\gamma + D + 2 \cdot V_{\text{AT}} - 2 \cdot E_{\text{COUL}} \\ &= (75.5 - 4.6 - 27.2 - 18.8) \text{ eV} = 24.9 \text{ eV} \end{aligned} \quad (2.60)$$

Daraus ergibt sich ein maximal zu detektierender Elektronenimpuls von ca. 1.4 a.u. Im Fall eines Wasserstoffmoleküls induziert die Coulomb-Explosionsenergie von etwa 9.4 eV für die Rückstoßionen im Mittel einen Impuls, der ca. 36 a.u. beträgt. Da in diesem Experiment Deuteriummoleküle benutzt wurden, erhalten die in etwa doppelt so schweren Deuteronen einen  $\sqrt{2}$ -fachen Impuls, also in etwa 50.5 atomare Einheiten.

Man kann an dieser Stelle einmal eine ähnlich einfache Abschätzung für ein atomares Target wie das neutrale Helium, welches zur Kalibration der Versuchsapparatur herangezogen werden kann, vornehmen. Es ist wünschenswert in etwa die gleiche Bandbreite an elektronischer Energieverteilung zu vermessen, um dann die Unterschiede in der Dynamik der Reaktion mit dem molekularen Target herauszuarbeiten, ohne dabei die wesentlichen Parameter des Messaufbaus zu verändern. Auch bei der Photodoppelionisation von Helium soll also in etwa 25 eV an kinetischer Summenenergie für die Elektronen zur Verfügung stehen, die sich je nach physikalischen Gegebenheiten auf beide Mikropartikel gleich oder unterschiedlich aufteilen kann. Beide Elektronen besetzen im Grundzustand einen Singulett-Zustand  $^1S_0$ , befin-

den sich also auf gleichem Energieniveau und sind mit  $-24.6$  eV gebunden, wobei sie nach dem Pauli-Prinzip bzw. der Hundtschen Regel antiparallelen Spin haben. Die Ionisationsenergie für das erste Elektron beträgt demnach  $-24.6$  eV, die Entfernung des zweiten Elektrons erfordert zusätzlich  $-54.4$  eV, sodass die gesamte Bindungsenergie  $V_{AT}$  beider Elektronen  $-79$  eV beträgt. Die Bindungsenergie des zweiten Elektrons im Grundzustand  $n = 1$  des bereits einfach ionisierten Atoms  $\text{He}^{1+}$  ist sofort verständlich, denn es ist einfach die Bindungsenergie eines Wasserstoffelektrons im Coulomb-Feld einer zweifachen Kernladung  $Z = 2$  und damit also:

$$E_{\text{Bind}}(Z, n) = (-13.6 \text{ eV}) \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -54.4 \text{ eV} \quad (2.61)$$

Aufgrund der in etwa 7000 mal höheren Masse nimmt das Rückstoßion einen zu vernachlässigenden kinetischen Energiebeitrag  $E_{\text{kin,rec}} \approx 0$  auf, wodurch sich aus der Energiebilanzgleichung

$$E_{\text{kin,esum}} = V_{\gamma} + V_{AT} \quad (2.62)$$

nun eine Photonenenergie  $V_{\gamma}$  von etwa 104 eV ergibt. Aus dem äußerst geringen Energiebeitrag des  $\alpha$ -Teilchens könnte man folgern, dass sich die Impulse der beiden Elektronen im Endzustand vornehmlich gegenseitig zu kompensieren versuchen und dem Targetkern bzw. dem Rückstoßion dadurch lediglich die Rolle eines „Zuschauers“ zukommt. Das doppelgeladene Heliumion hätte demnach eine Impulsverteilung, die scharf um den Impuls Null liegen würde. Nun – dies ist nicht richtig: Wie man sich anhand von Symmetrieüberlegungen klar machen kann, werden die differentiellen Wirkungsquerschnitte maßgeblich von kinematischen Auswahlregeln dominiert. Dies ist eine Überlagerung aus einem klassischen und einem rein quantenmechanischen Effekt. Die gleichnamige Ladung der beiden Elektronen führen sicherlich zu einer Coulomb-Abstoßung, die somit eine entgegengerichtete Emission der beiden mikroskopischen Partikel (die sogenannte „back-to-back“ emission) favorisiert. Elektronen werden sich demnach niemals in dieselbe Richtung bewegen wollen. Dem entgegen wirkt jedoch eine einfache quantenmechanische Auswahlregel, die wir oben bereits schon angesprochen haben: Nach dem Spin-Statistik-Theorem von Belinfante und Pauli sind Elektronen nämlich Fermionen und damit ist deren Gesamtwellenfunktion von antisymmetrischer Struktur. Da nach der Hundtschen Regel die elektronische Spinwellenfunktion des „abgepaarten“ und gebundenen Zustandes sowohl des Heliumatoms als auch des Wasserstoffmoleküls bereits antisymmetrischen Charakter besitzt, muss der Raumanteil symmetrischer Natur sein (denn sonst wäre das Produkt aus Spin- und Raumanteil nicht antisymmetrisch und somit das Elektron nicht fermionisch). Demnach ändert sich nach der Anwendung des Permutationsoperators (also des Teilchenzahlvertauschungsoperators) das Vorzeichen der Wellenfunktion nicht. Für den Fall, dass beide Elektronen den nach dem klassischen Prinzip der Coulomb-Abstoßung entgegen gesetzten, gleich großen Impuls einnehmen, ergibt sich für den Raumanteil der Wellenfunktion der Zusammenhang  $\psi(r) = -\psi(r)$ . Diese Gleichung ist nur für  $\psi(r) = 0$  erfüllt. Demnach können die Elektronen alleine nicht die Impulsbilanz ausgleichen, und das fragmentierte Heliumatom bleibt auch im Endzustand der Reaktion ein gekoppeltes



Dreikörperproblem mit einem Atomkern als aktiv beteiligtes Teilchen (der Impuls des Photons wird wieder vernachlässigt). Das doppelt geladene Rückstoßion muss also unter Umständen den gesamten Impuls eines einzelnen Elektrons völlig kompensieren und nimmt somit Werte an, die in der Größenordnung von 1.5 a.u. liegen. Die eben angesprochene kinematische Auswahlregel spielt in der Photodoppelionisation von Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen ebenfalls eine große Rolle. In wie weit sich diese bemerkbar macht und welche Unterschiede auftreten, werden wir im Verlauf der gesamten Diskussion noch herausarbeiten.

Mit diesen physikalischen Grundgedanken ist man in der Lage, die folgenden Kapitel über die theoretische Beschreibung der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen und die Diskussion der experimentell gefundenen Ergebnisse besser zu deuten und zu verstehen. Bevor im nächsten Abschnitt auf die Präparation des Targets näher eingegangen werden soll, sind hier zum Abschluss an die Diskussion der charakteristischen Größen und Eigenheiten von einfachen homonuklearen Molekülstrukturen noch einmal einige typische, makroskopische Fakten des Wasserstoffmoleküls aufgelistet:

Etwa 15 Prozent aller Atome im Bereich der Erdoberfläche (Erdreich, Ozean und Atmosphäre) sind Wasserstoffatome. Im Weltall ist Wasserstoff mit Abstand das häufigste Element; die Sonne besteht zu 50 Prozent ihrer Masse aus Wasserstoff. Auf der Erde kommt Wasserstoff fast ausschließlich in gebundener Form vor, und zwar hauptsächlich im Wasser. Daneben ist Wasserstoff ein Bestandteil in Kohlenwasserstoffen (Erdöl und Erdgas) und in den organischen Verbindungen der belebten Natur. Als  $H_2$  kommt er nur im Erdgas und in vulkanischen Gasen in unbedeutender Menge vor. Das Molekül selbst ist unpolar; die sehr schwachen intermolekularen Anziehungskräfte (Van-der-Waals-Kräfte) kommen in den niedrigen Werten für den normalen Siedepunkt ( $-252.7\text{ °C}$ ), Schmelzpunkt ( $-259.1\text{ °C}$ ) und der kritischen Temperatur ( $-240.0\text{ °C}$  bei 1310 kPa) zum Ausdruck. Molekularer Wasserstoff ist sehr reaktionsträge. Wasserstoff ist ein leicht flüchtiges, farb-, geruch-, geschmackloses und leicht brennbares Gas, das in Wasser praktisch unlöslich ist. Seine Dichte ist sehr gering (0.0899 g/l unter Normbedingungen). Wegen ihrer geringen Masse bewegen sich die  $H_2$ -Moleküle im Gas sehr schnell, daher hat Wasserstoff ein großes Diffusionsvermögen und eine relativ große Wärmeleitfähigkeit. Drei Isotope des Wasserstoffs sind bekannt. Am häufigsten ist das Isotop  $^1_1H$ , das 99.985 % des natürlich vorkommenden Wasserstoffs ausmacht. Das in diesem Experiment zum Einsatz kommende und schon besprochene nächst schwerere Isotop des Wasserstoffs ist das  $^2_1H$  bzw. D und wird Deuterium oder auch schwerer Wasserstoff genannt; sein Anteil im natürlichen Wasserstoff beträgt 0.015 %. Das letzte in der Reihe der Isotope vorkommende ist das  $^3_1H$  bzw. T, welches Tritium genannt wird und radioaktiv ist (die Halbwertszeit beträgt 12.35 a); es kann künstlich hergestellt werden und kommt in Spuren ( $10^{-15}\text{ %}$ ) in der Natur vor, wo es in der Atmosphäre durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung auf Luft entsteht.

## 2.4 Das Wasserstoffmolekül: Präparation

### 2.4.1 Die Anforderungen an das Target

Im Laufe der Diskussion über das Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekül im letzten Abschnitt konnten wir durch eine einfache Abschätzung feststellen, in welcher Größenordnung die zu erwartenden Energien und Impulse der Elektronen und Deuteronen liegen. Während für die Rückstoßionen im Mittel 50.5 atomare Einheiten Impuls bzw. 9.4 eV kinetischer Energie im Endzustand der Reaktion veranschlagt werden, erhalten die etwa 4000 Mal leichteren Elektronen maximale Impulse von etwa 1.5 a.u., was einer kinetischen Energie von ca. 25 eV entspricht. Die kinetische Energie der Photoelektronen, der zur Kalibration heranzuziehenden Doppelionisation von Heliumatomen, wird durch eine geeignete Wahl der Photonenenergie den gleichen Betrag annehmen. Die Rückstoßionen in Form von  $\alpha$ -Teilchen werden, gezwungen durch die oben angesprochene kinematische Auswahlregel, Impulse in der gleichen Größenordnung beanspruchen. Während die Deuteronen im Mittel 9.4 eV kinetische Energie inne haben, bedeutet die hohe Masse ( $\geq 7000$  a.u.) des Heliumrückstoßions eine sehr geringe Energieaufnahme von lediglich 2 bis 3 meV. Bei einer Raumtemperatur von ca.  $T = 300$  °K beträgt die mittlere, thermische Energie freier Gasatome oder auch Gasmoleküle nach der Maxwell-Verteilung bereits  $E_{\text{therm}} = 3/2 \cdot kT = 40$  meV; wobei  $k$  die Boltzmann-Konstante darstellt ( $k = 8.617 \cdot 10^{-5}$  eV/K). Dies bedeutet aber mittlere Impulse von ca. 4.5 atomaren Einheiten. Dies mag bei der Impulsauflösung der Deuteriummoleküle noch nicht so stark ins Gewicht fallen, für die Spektroskopie von Heliumatomen ist dieser Wert aber untragbar. Bei den zu erwartenden 50.5 a.u. Impuls der Rückstoßionen der Coulomb-Explosion der Deuteriummoleküle in alle drei Raumrichtungen bedeuten 4.5 a.u. lediglich eine Energieverbreiterung um ca. 4 % (dieser Wert wurde in Messungen von P.J. Chantry und M. Misakian auch experimentell bestätigt; siehe [Cha67, Mis72]), für die Heliumionen jedoch ist dieser Impuls aufgrund der thermischen Bewegung gegenüber den Impulsüberträgen, die durch die Photoionisation induziert werden, damit dreimal so hoch. Es ist also notwendig das Target zu kühlen. Dies geschieht mit Hilfe eines Überschallgasjets in vorzüglicher Weise, der zudem noch in der Lage ist, durch eine geometrische Kollimation ein hinreichend kleines Targetvolumen zu definieren, was für eine saubere Spektroskopie mit guter Auflösung unabdingbar ist. Dabei ist der zu Grunde liegende Effekt der Überschallgaspräparation von ganz einfacher Natur; es handelt sich um eine adiabatische, isochore Expansion eines Gases, die in eine gerichtete Strömung überführt wird und eine sehr tiefe innere Temperatur gewährleistet.

### 2.4.2 Der Überschall-Gasjet

Das Target-Gas wird über eine geeignete Zuleitung unter hohem Druck in ein möglichst in allen drei Raumrichtungen verfahrbares kleines Gasreservoir eingebracht, welches sich in einer Vakkumkammer (Quellkammer) befindet, dessen Druck von außen verändert und gemessen werden kann. Danach kann das Gas durch eine Düse mit einem Durchmesser von

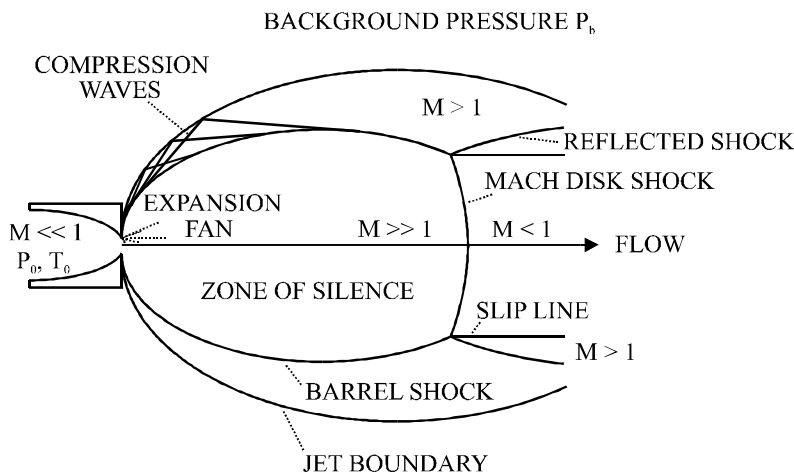
30  $\mu\text{m}$  adiabatisch, isochor in die besagte Quellkammer expandieren. Um ein Verunreinigen der feinen Düse zu vermeiden, wird das Helium- oder das schwere Wasserstoffmolekül, durch einen feinen Edelstahlfilter geleitet, um größere Verunreinigungen aus der Zuleitung herauszufiltern. Ist der gewählte Vordruck  $P_0$  groß genug in Relation zum Umgebungsdruck  $P_{\text{Quell}}$  ( $P_0 > 2 \cdot P_{\text{Quell}}$ ), in den das jeweilige Gas expandieren kann, stellt sich eine Überschallexpansion ein (eine sehr ausführliche Beschreibung befindet sich in [Mil88 und Krä00]). Dies wird gekennzeichnet durch die sogenannte Mach-Zahl  $M$ , die das Verhältnis aus der Flussgeschwindigkeit  $v$  und der lokalen Schallgeschwindigkeit  $c$  (der Grenzgeschwindigkeit mit der sich Druckänderungen maximal ausbreiten können) des Gases angibt:

$$M = \frac{v}{c} = \sqrt{\frac{2}{\kappa - 1} \cdot \left[ \left( \frac{P_{\text{Quell}}}{P_0} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} - 1 \right]}; \quad (2.63)$$

wobei  $\kappa$  den sogenannten Adiabatenkoeffizient angibt, der mit den Wärmekapazitäten des Gases bei konstantem Druck  $C_p$  und konstantem Volumen  $C_v$  und mit der Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  des jeweiligen Atoms oder Moleküls wie folgt verknüpft ist:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f + 2}{f} \quad (2.64)$$

Man hat zu beachten, dass die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  variiert mit der Art des Gases und dessen Temperatur. Für Expansionen mit  $M > 1$  bildet sich ein Überschallgasstrahl aus. Für Werte der Mach-Zahl, die kleiner als eins sind, liegt lediglich eine sogenannte effusive Strömung vor. Die Bildung und Formgebung des freien Gasstrahls erfolgt beim Passieren des Düsenrandes. Der Eintritt der schnellen Gasatome oder -Moleküle in den Niederdruckbereich der Quellkammer wird begleitet durch Nachexpansionen am Düsenrand, was zu Verdünnungswellen im Außenbereich der gerichteten Strömung führt, die wieder nach innen in Richtung der Strahlachse zu einer Verdichtungswelle reflektiert werden. Der Gasstrahl bekommt so die Form einer  $\cos^4$ -Verteilung (siehe Abbildung 2.27). Es bildet sich eine Übergangszone aus Schock- und Kompressionswellen als Einhüllende rund um ein Volumen aus, in dem sich alle Gasatome/-moleküle mit der gleichen Überschallgeschwindigkeit laminar in Expansionsrichtung bewegen: Man nennt diesen Bereich die „zone-of-silence“. Die Verdichtungsfront rund um diese Übergangszone verengt sich schließlich zu einem Verdichtungsknoten an der Spitze der  $\cos^4$ -Verteilung rund um die Strahlachse, die Machsche Scheibe genannt wird. Direkt hinter dieser Scheibe herrscht wieder eine Unterschallströmung im freien Gasstrahl, und dieses abwechselnde Geschwindigkeitsprofil kann sich unter Umständen periodisch fortsetzen.



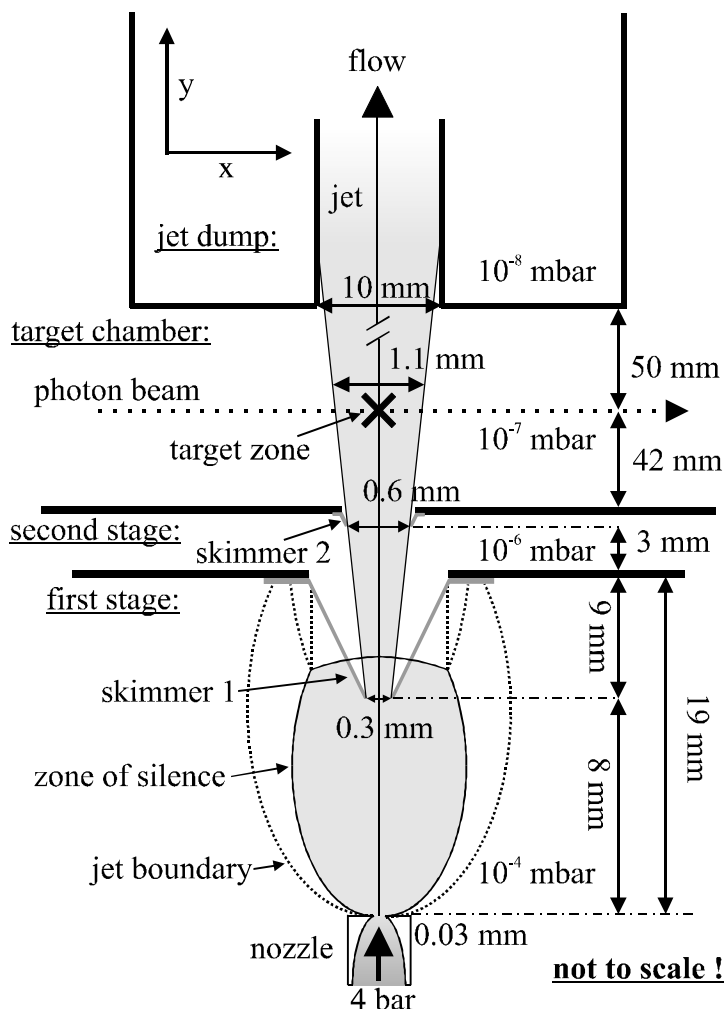
**Abbildung 2.27:** Schematische Darstellung der Überschallgasexpansion in Form einer  $\cos^4$ -Verteilung. Zu sehen sind die verschiedenen Schockfronten und Kompressionswellen, sowie die sogenannte „zone-of-silence“, welche die kalten Atome bzw. Moleküle beinhaltet, die es mit Hilfe eines Skimmers herauszupräparieren gilt (aus [Mil88]).

Je besser aber das Verhältnis aus Hintergrunddruck und Vordruck ist, desto mehr verlieren die Targetatome oder -Moleküle an interner Bewegungsenergie, da keine Energie in mechanische Energie (das Verdrängen und Aufstreuen von und an Restgasatomen in der Quellkammer) verloren geht. Die zone-of-silence kann sich weiter ausbreiten (frei expandieren) und entzieht sich dadurch immer mehr interne Bewegungsenergie, indem nahezu alle Atome oder Moleküle die gleiche gerichtete Geschwindigkeit  $v$  annehmen:

$$v = \sqrt{\frac{5}{2} kT \cdot m} \quad (2.65)$$

Um weitere Stöße mit dem langsamen Restgas der Quellkammer sowie Aufstreuungen an den Atomen oder Molekülen im Randbereich der zone-of-silence zu vermeiden und um dieses intern kalte Geschwindigkeitsprofil zu konservieren, kann man durch eine scharfberandete Blendenöffnung an der Spitze eines nicht zu stumpfen Hohlkegels (engl. „skimmer“) das eigentliche Gastarget aus der Überschallexpansion herauschälen und in die nächste Vakuumkammer einleiten (siehe Abbildung 2.28). In dieser herrscht in den meisten Fällen ein 100-fach geringerer Restgasdruck als in der Quellkammer. Der Skimmer hat gewöhnlich einen Blendendurchmesser von 0.2 bis 0.5 mm und ist zwischen 4 und 14 mm lang. Der Abstand zwischen Düse und Skimmer erweist sich dabei durchaus als eine kritische Größe, denn je nach verwendetem Gas ist die Pumpleistung in der Quellkammer verschieden und damit auch der Restgasdruck und die Länge der zone-of-silence. Der Skimmer sollte bei der Einstellung des Abstandes auch ausreichend in die zone-of-silence eintauchen. Trifft die Machsche Scheibe genau auf die Blendenöffnung, sorgen die Verdichtungswellen für einen erhöhten Staudruck, und es bildet sich eine turbulente Strömung aus, die das kalte Geschwindigkeitsprofil der laminaren Expansionszone zerstört. Die zweite Vakuumkammer bzw. Jetstufe, die gleichzeitig als differentielle Pumpstufe dient, durchqueren die Targetatome/-moleküle dann wechselwirkungsfrei. Sie treffen sodann auf einen weiteren Skimmer oder eine simple Blende, der oder die zur Kollimation des feinen Überschallgasstrahls dienen kann. Der Abstand zwischen erstem und zweitem Skimmer (bzw. der Blende) sollte so gering wie möglich (im Regelfall wie es der Pumpquerschnitt der zweiten Stufe zulässt) gehalten werden, um ein geometrisch bedingtes Auffächern des Gasstrahls und damit eine Herabsetzung der Targetdichte zu vermeiden. Nach dem Passieren des zweiten Skimmers, treten die kalten Gasatome/-

moleküle in eine weitere Vakuumkammer ein, in der sie mit dem jeweiligen Projekttilstrahl in der Mitte des Rückstoßionenimpulsspektrometers zum Überlapp (Targetzone) gebracht werden. Dieser Kammerbereich wird auch Targetkammer genannt, weil hier das Target für das Experiment fertig präpariert bereit gehalten wird; der Restgasdruck ist zumindest gleich aber meist sogar nochmal um den Faktor 10 bis 100 kleiner als der in der zweiten Jetstufe. Der Gasstrahl durchquert das hier platzierte Spektrometer von unten nach oben, bevor er anschließend durch eine kleine Öffnung (Durchmesser 1 cm) in eine weitere, separat gepumpte Kammer (Jetdump) gelangt, wo der Gasjet letztendlich vernichtet bzw. abgepumpt wird. Die geometrische Ausdehnung bzw. der Durchmesser des Gasstrahls an der Targetzone sowie beim Eintritt in den Jetdump wird allein durch die Düsenöffnung und den Abstand zum ersten Skimmer und unter Umständen, bei einer weiteren Kollimation durch den zweiten Skimmer, durch dessen Durchmesser und seine Distanz zur Düse, und den jeweiligen Abständen Targetzone-Skimmer1/2 und Jetdumpöffnung-Skimmer1/2 über den Strahlensatz definiert. Gewöhnlich wird der Gasstrahldurchmesser auf 1 bis 2 mm in der Mitte des Spektrometers einjustiert und ist damit gewöhnlich viel breiter als der jeweilige Projekttilstrahl. Beim Eintritt in die Öffnung des Jetdumps hat der Strahl im Falle eines zweistufigen Aufbaus aufgrund seiner geringen Divergenz lediglich einen Durchmesser von 4 bis 6 mm. Der Einsatz eines Röhrchens (mit etwa 4-facher Länge des Durchmessers) kann dazu beitragen, die Rückströmung in die Targetkammer zu minimieren.



**Abbildung 2.28:** Schematische Darstellung der Präparation des Überschallgasstrahls durch eine zweistufige Anordnung. Nachdem der Gasstrahl die Reaktionszone passiert hat, wird er in der Vernichtungskammer abgepumpt. *Achtung:* Die Zeichnung ist nicht skalierbar.

Der hier verwendete Gasjet wurde mit einem Vordruck von etwa 4 bar betrieben. Der Druckanstieg in der Quellkammer betrug  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar, und der Druckanstieg im Jetdump  $\Delta P$  belief sich auf  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Bei einer Pumpleistung  $V_{\text{Pump}}$  von etwa 200 l/s im Jetdump ergibt sich so ein Teilchenanfall von etwa  $N = (\Delta P \cdot V_{\text{Pump}} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}) / 22.4 \text{ l} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5.4 \cdot 10^{14} / \text{s}$ . Die Targetdichte  $n_{\text{Target}}$  ergibt sich als Quotient aus dem Teilchenstrom  $N$  und dem Produkt aus dem Jetdurchmesser  $d_{\text{Target}}$  am Targetort und der Geschwindigkeit  $v_{\text{Jet}}$  der jeweiligen Atome oder Moleküle  $n_{\text{Target}} = N / (d_{\text{Target}} \cdot v_{\text{Jet}})$ . Bei einem Durchmesser von  $d_{\text{Target}} = 1 \text{ mm}$  am Ort der Reaktion und einer Geschwindigkeit der Teilchen von  $v_{\text{Jet}} = 1700 \text{ m/s}$  (siehe nächsten Abschnitt) erhält man als eine grobe Abschätzung der Targetdichte einen Wert von ca.  $n_{\text{Target}} = 3 \cdot 10^{10} \text{ Teilchen/cm}^2$ . Diese Flächendichte entspricht einer Volumendichte von  $\eta_{\text{Target}} = 3000 \cdot 10^{11} \text{ Teilchen/l}$ . Nach dem idealen Gasgesetz ( $T = \text{konst.}$ ) lässt sich dieser Wert übersetzen in einen Druck  $p$  von

$$p = p_N \cdot \frac{V_N}{V} \cdot \frac{N}{N_N} \cdot \frac{T}{T_N} = 1010.3 \text{ mbar} \cdot \frac{22.4 \text{ l}}{11} \cdot \frac{3 \cdot 10^{14}}{6.022 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{300 \text{ °K}}{300 \text{ °K}} = 1.127 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \quad (2.66)$$

Hierbei entspricht  $p_N$ ,  $V_N$  und  $N_N$  dem Normaldruck (1010.3 mbar), -Volumen (22.4 l) und der Molzahl ( $6.022 \cdot 10^{23}$ ). Will man höhere Vordrücke (bis 30 bar) einstellen, um die Targetdichte zu erhöhen und gleichzeitig das Vor- zu Hintergrunddruckverhältnis zu verbessern, muss man die Pumpleistung in allen Stufen deutlich erhöhen (dies geschieht zum Beispiel in [Jag94]).

Die Überschallgasexpansion stellt nicht die einzige Möglichkeit dar, kalte Moleküle zu erzeugen. Ein alternatives Verfahren nutzt die Wechselwirkung des molekularen Dipolmoments mit einem elektrischen Feld aus (Stark-Effekt). Die Moleküle erfahren im inhomogenen elektrischen Feld eine Kraft. Sie laufen einen Potentialberg hoch, werden dabei langsamer und können schließlich in einer elektrostatischen Quadrupolfalle gespeichert werden. Es werden dabei Dichten von  $10^7$  Molekülen (in diesem Fall  $\text{ND}_3$ -Molekülen) pro Kubikzentimeter bei einer Temperatur von 25 mK erreicht (siehe [Mei02]). Der technische Aufwand bei diesem Verfahren ist doch etwas höher als bei der reinen adiabatischen Expansion (die Teil dieser Art der Targetpräparation ist), aber vor allem muss gewährleistet sein, dass die starken elektrischen Felder (100 kV/cm) nicht in das Extraktionsfeld des Spektrometers hineingreifen und zu Abbildungsfehlern führen.

### 2.4.3 Thermodynamische Betrachtung des Gasjets

Wie schon erwähnt, kann sich das Gas bei der Expansion durch die punktförmige Düse adiabatisch und isochor ausdehnen. Das bedeutet, dass die Entropie  $S$  eine Erhaltungsgröße ist, da  $\delta Q = T dS$  und  $\delta Q = 0$ . Ist nun wie gefordert der Vordruck  $P_0$  mindestens doppelt so groß wie der Restgasdruck  $P_{\text{Quell}}$  (im Idealfall ist  $P_{\text{Quell}} = 0$ ), unter dem das Gas expandiert, so wird so gut wie keine Arbeit  $\delta A$  durch Verschieben der Restgasmoleküle gegen ein Medium geleistet. Aus der Zustandfunktion  $dU - \delta A - T dS = 0$  ersieht man, dass die innere Energie  $U$  des Ga-

ses während der Expansion gegen Null geht. Bei der idealen adiabatisch, isochoren Expansion ist die Temperatur am Anfang  $T_0$  (in diesem Fall ca. 298 °K) und im Endzustand Null, und alle Atome bewegen sich mit derselben Geschwindigkeit vom Quellort weg. Die Energie für die Beschleunigung eines jeden Gasatoms gewinnt die Expansion aus der Energiemenge  $h_0$ , die jedem Teilchen im Gasreservoir zur Verfügung steht. Sie ist eine Funktion der Temperatur  $T$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ .

$$h_0 = \int_0^{T_0} c_p \, dT \quad (2.67)$$

Die Gesamtsumme der Energie über alle Atome bezeichnet man als die freie Enthalpie  $H_0$ . Die spezifische Wärmekapazität pro Teilchen  $c_p$  ist bei gleichbleibendem Druck für ideale Gase unabhängig von der Temperatur  $T$ , also:

$$h_0 = c_p \cdot T = \frac{5}{2} \cdot k \cdot T_0 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{\text{Jet}}^2 \quad (2.68)$$

Demnach ist die Endgeschwindigkeit der Gasatome der Masse  $m$  nach der Expansion für den Idealfall  $P_{\text{Quell}} = 0$ :

$$v_{\text{Jet}} = \sqrt{\frac{5 \cdot k \cdot T_0}{m}} \quad (2.69)$$

Die tatsächliche Temperatur ist sicherlich noch von Null verschieden, sie lässt sich jedoch nicht so leicht berechnen. Man beschreibt dabei die Endtemperatur  $T$  des Jets oft als Funktion des sogenannten Speedratios  $S$  (siehe zum Beispiel [Toe77]):

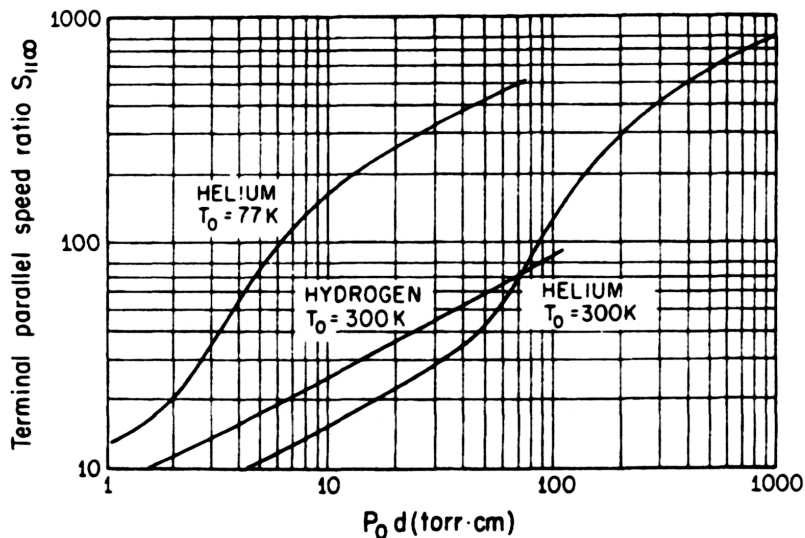
$$T = \frac{5}{2} \cdot \frac{T_0}{S^2} \quad \text{mit} \quad S = \frac{v_{\text{Jet}}}{\sqrt{2 \cdot k \cdot \frac{T_0}{m}}} \quad (2.70)$$

Das Speedratio selbst ist abhängig vom Produkt  $P_0 \cdot d_D$  aus dem Vordruck  $P_0$  und dem Düsendurchmesser  $d_D$ . Diese beiden Größen sind gleichfalls Parameter der Länge  $l_Y$  der zone-of-silence:

$$l_Y = \frac{2}{3} \cdot d_D \cdot \sqrt{\frac{P_0}{P_{\text{Quell}}}} \quad (2.71)$$

Diese Länge liegt in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Atome. Bei den hier eingestellten Drücken ( $P_0 = 4$  bar,  $P_{\text{Quell}} = 1 \cdot 10^{-4}$  mbar) und der verwendeten Düse ( $d_D = 30 \mu\text{m}$ ) ist die zone-of-silence gut 4.0 cm lang, wenn man annimmt, dass der lokale Druck an der Düse um den Faktor 10 höher ist als der Gleichgewichtszustand, angezeigt durch die Kammervakuummesszelle. Der Abstand Düse-Skimmer beträgt in der benutzen

Konfiguration 8 mm. Die interne Temperatur beträgt für einen Überschallgasstrahl aus Wassermolekülen bei einem Speedratio von  $S = 22$  (mit  $P_0 \cdot d_D = 9$  Torr·cm) ca.  $9.3$  °K (siehe Abbildung 2.29 bzw. [Sco88]). Für eine derart niedrige Temperatur ( $< 80$  °K) liegt, wie wir oben besprochen haben, reiner molekularer Parawasserstoff bzw. nur Orthodeuterium vor (siehe Tabelle 2.7, ff.).



**Abbildung 2.29:** Geschwindigkeit  $v_{jet}$  des Überschallgasstrahls in Relation zu dessen Speedratio  $S_{||\infty}$  bedingt durch die Temperaturverteilung  $T_0$  (speed ratio) in Abhängigkeit von den Parametern der Strahlpräparation (Produkt aus Vordruck  $p_0$  und Düsendurchmesser  $d$ ) für Helium und Wasserstoff für verschiedene Temperaturen  $T_0$  (aus [Sco88]).

Die Präparation bzw. die Qualität des Gastargets, ausgedrückt in der Impulsunschärfe der Targetatome oder -moleküle, ist demnach eine Funktion des Temperaturverhältnisses (Speedratio) des Gases und der Geometrie der Kollimation. Als Unschärfe oder Güte der Impulsverteilung  $\Delta \mathbf{K}_{Target}$  ergibt sich also in allen drei Komponenten der Raumrichtung  $x$ ,  $y$  und  $z$  (hier sei  $y$  die Richtung der Überschallgasexpansion):

$$\Delta \mathbf{K}_{Target} = m \cdot v_{Jet} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = m \cdot v_{Jet} \cdot \begin{pmatrix} (d_D + d_S) / l \\ (2 \cdot \sqrt{\ln 2}) / S \\ (d_D + d_S) / l \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

Hierbei bezeichnet  $l$  den Abstand zur Düse und  $d_S$  den Durchmesser des Skimmers oder der Blende, der für die geometrische Kollimation in den beiden Raumrichtungen  $x$  und  $z$  relevant ist. Dies kann wahlweise der Skimmer der ersten oder der der zweiten Stufe sein. Je nach Experiment kann aber letztendlich das effektive Wechselwirkungsvolumen wesentlich kleiner sein als durch die Skimmer vorgegeben, sodass hier nur ein kleiner Teil des Jets durch den Projektstrahl „herausgeschnitten“ wird; dies verbessert zwar nicht die Impulsunschärfe des Überschallgasstrahls, hat aber entscheidende Vorteile für die Impulsauflösung des Teilchenspektrometers (siehe unten 2.5). Es werden auch Systeme benutzt, die lediglich aus einer Jetstufe bestehen und mit wesentlich geringeren Vordrücken betrieben werden ( $< 1$  bar). Die



Impulsunschärfe der adiabatischen, isochoren Expansion ist, wie wir gesehen haben, eine Funktion der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Atome oder Moleküle und diese ist, wie wir schon wissen, abhängig von der Wurzel der Gastemperatur  $T_0$  im Anfangszustand. Die Geschwindigkeit der Atome und Moleküle lässt sich also durch Vorkühlen des Gases herabsetzen und so die Impulsunschärfe verbessern. Es werden zu diesem Zweck Apparaturen benutzt, die das Gasreservoir bzw. die Düse mit Hilfe eines geeigneten Kühlfingers auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (ca. 80 °K) oder durch den Einsatz eines Kryokompressors (siehe [Ley92]) in etwa auf die Temperatur des flüssigen Heliums stabilisieren können (aus technischen Gründen sind jedoch nur ca. 15 °K statt den theoretischen 4.7 °K möglich). Dieser Art der Vorkühlung verdankt die Spektroskopiemethode COLTRIMS (engl. „COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy“) die erste Hälfte ihres Synonyms. Will man die Impulsauflösung des Targets noch weiter verbessern, muss man aufwendigere Techniken in Anspruch nehmen. In diesem Fall werden Atome oder Moleküle in einer magneto-optischen Falle (engl. „Magneto Optical Trap“, MOT) eingefangen. Das Gastarget wird dabei auf Temperaturen im  $\mu\text{K}$ -Bereich lasergekühlt. Dadurch sind Impulsaufösungen im Bereich von  $10^{-3}$  a.u. möglich. Diese Technik der Targetpräparation in Verbindung mit der Rückstoßionenimpulsspektroskopie (engl. „Recoil Ion Momentum Spectroscopy“, RIMS) ist mittlerweile unter dem Namen MOTRIMS (engl. „Magneto Optical Trap Recoil Ion Momentum Spectroscopy“; siehe [Fle01, Poe01, Tur01]) bekannt.

In unserer Arbeitsgruppe wurden bereits viele verschiedene atomare und molekulare Gase in „konventionellen“ und gekühlten Überschallgasstrahlen präpariert. In Verbindung mit erfolgreichen spektroskopischen Untersuchungen bestehen zur Zeit Erfahrungen mit: He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, HD, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2/4/6</sub>. Des Weiteren ist es auch schon gelungen H<sub>2</sub>-Clustertargets zu präparieren (siehe [Knu95 und Krä00]). Mit einer weiteren technischen Verfeinerung besteht demnächst sogar die Möglichkeit auf einen weiteren, internen Parameter, den Spin des Targets Einfluss zu nehmen bzw. Kontrolle über diesen Freiheitsgrad zu erlangen. Dazu legt man an der Düse eine Spannung an, sodass ein Hochdruck-Plasma zünden kann und leitet diesen Plasmagasstrahl nach dem Skimmer durch einen geeigneten (Hexa- bzw. Multipol-) Magneten, wodurch man in der Lage ist (ähnlich einem Stern-Gerlach-Versuch) die verschiedenen Spinzustände des Plasma-Targets zu selektieren und einer spektroskopischen Anwendung zuzuführen. Solch ein spinpolarisiertes Helium-Target ist mittlerweile in unserer Arbeitsgruppe entwickelt worden und wird in naher Zukunft in physikalischen Experimenten eingesetzt werden (siehe [Jah02b]). Die Rückstoßionenimpulsspektroskopie beschränkt sich jedoch nicht allein auf gasförmige Targets. Es wurden bereits erfolgreich Experimente an Magnesiumstrahlen (präpariert in einem „Ofen“) und an (dünnen) Festkörperoberflächen durchgeführt ([Jal02] und [Hat02]).

### 2.4.4 Das Vakuumkammersystem

Das gesamte Kammervakuumsystem des experimentellen Aufbaus lässt sich in fünf unterschiedliche Sektionen unterteilen (siehe Abbildung 2.30 und auch Anhang E Abbildung A.6),

die sich zum Teil durch verschiedene Restgasdrücke ausweisen, denen aber vor allem verschiedene Funktionen zukommen:

1.) *Die differentielle Pumpstufe:* Diese Vakuumkammereinheit vermittelt lediglich die verschiedenen Restgasdrücke der Haupt- oder Targetkammer ( $1 \cdot 10^{-7}$  mbar), in der das eigentliche Experiment, die Photodoppelionisation stattfindet mit dem Projektilstrahlrohr, welches sich im Anschluß an den Monochromator befindet (siehe Abbildung 2.30 links). Auch am Ende des Monochromators herrscht noch ein Restgasdruck von unter  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar, weil die benutzten optischen Strichgitter sehr empfindlich sind gegenüber allen Verunreinigungen; sie bestehen meistens aus Kohlenstoff, und daher sind vor allem Öldämpfe von Pumpenschmiermitteln eine große Gefahr für die kalibrierte Optik der Monochromatoreinheit. Drehschieber- und Vorpumpen, die bekannt dafür sind, dass sie trotz Rückschlagventil und Zeolitfalle immer noch Ölrückstände im Vor- und Hochvakuumbereich hinterlassen, kommen aus diesem Grund nicht zum Einsatz, sondern nur Membran- und Scrollpumpen oder ähnliche Systeme, die ohne Schmiermittel auskommen. Der Restgasdruck im Projektilstrahlrohr darf sich nur sehr geringfügig ändern (Faktor 2 bis 3), und da in der eigentlichen Experimentierkammer durch die große Gesamtoberfläche (Spektrometer + Detektoren + Kammerwände) trotz mehrfachem Ausheizen und dem Einsatz von einer Kühlfalle mit eingeschaltetem Target kein besserer Enddruck als  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar zu erzielen war, wurde ein weiteres Edelstahlrohr mit einer Länge von etwa 1 m angeflanscht. An beiden Enden befinden sich Aluminiumblenden, die den Rohrinne Durchmesser von 63 mm auf etwa 8 mm am Eingang zur differentiellen Pumpstufe (also an der Verbindung Projektilstrahlrohr-Pumpstufe) und auf etwa 12 mm am Ausgang (am Übergang von der Pumpstufe zur Experimentierkammer) begrenzen, um einen entsprechend großen Gasanfall im Projektilstrahlrohr zu vermeiden. Der Restgasdruck in der differentiellen Pumpstufe wurde durch den Einsatz einer Turbomolekularpumpe mit etwa 200 l/s Saugleistung (für  $N_2$ ) und dem Ausheizen der Edelstahloberflächen (ca.  $200^\circ C$ ) auf unter  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar bei laufendem Jetbetrieb in der Targetkammer gesenkt. Des Weiteren befand sich innerhalb der Pumpstufe ein Kollimator und ein schwenkbarer Phosphorschirm mit denen, neben den Einstellmöglichkeiten des Frontends, der Monochromator- und Beamlineeinheit von einer computergestützten Steuerkonsole aus, eine einfache, kontrollierte, manuelle Strahlpräparation möglich war. An der Ein- und Ausgangsseite der differentiellen Pumpstufe befand sich jeweils ein Hochvakuumventil, um die Sektionen bei Bedarf (Ausheizen oder Belüften der Apparatur) vakuumtechnisch voneinander trennen zu können.

2.) *Die Experimentier- bzw. Targetkammer:* Diese zylinderförmige Edelstahlkammer mit einem Innendurchmesser von ca. 60 cm und einer effektiven Bauhöhe von knapp 40 cm schließt sich direkt an die differentielle Pumpstufe an und beinhaltet das Impulsspektrometer, welches transversal zum Projektilstrahl, in der Ebene des Beschleunigerringes angeordnet ist (siehe Abbildung 2.30 mitte). Das Spektrometer wird auf einem geeigneten Aluminiumtisch über vier höhenverstellbare Beine befestigt, in dem in der Mitte der Skimmer bzw. die Blende der zweiten Jetstufe eingelassen ist. Das Spektrometer wird entlang der horizontalen Richtung (die Ebene der Synchrotronstrahlungsquelle) so ausgerichtet, dass der Gasstrahl der Überschallexpansion mittig das elektrisch homogene Extraktionsfeld der Reaktionszone nach oben hin passieren kann.



In vertikaler Richtung wird das Spektrometer durch die Stellschrauben so platziert, dass der Photonenstrahl die Längsachse des zylindersymmetrischen Absaugfeldes kreuzen kann. Diese Ausrichtung gewährleistet eine optimale Ausnutzung der Spektrometergeometrie, führt zu einer homogenen Ausleuchtung der Detektoren und ermöglicht somit eine Messung unter vollem Raumwinkel. Diese kritische Platzierung des Spektrometers erfolgte optisch mit Hilfe eines Theodoliten, fixen Messmarken, welche die Höhe und den Fokus der Synchrotronstrahlung angeben und geeigneten Markierungen an den Spektrometerplatten. Zudem war die gesamte Experimentierkammer auf einem Aluminiumgestell montiert, welches höhenverstellbar war und außerdem senkrecht zur Projektilstrahlrichtung, in der Ebene des Beschleunigerringes eine Positionierung der Kammer zuließ. Die Lage des Photonenstrahls im Spektrometer konnte später durch eine fahrbare Phosphorschicht, die auf einem Glasträger aufgebracht war, mit Hilfe des Theodoliten überprüft werden. Entlang der Spektrometerachse befanden sich vor und hinter dem Spektrometer CF-100<sup>52</sup> Buchsenflansche an der Kammerwand, durch die elektrischen Verbindungen der Detektoren (Hochspannungsversorgungen und Signalleitungen) nach außen zur elektronischen Weiterverarbeitung geführt wurden. Gleichzeitig nahm jeder dieser Buchsenflansche jeweils vier gleich lange Streben zur Befestigung einer elektrischen Spule auf. Diese Spulen in Form von acht miteinander verbundenen U-Aluminiumprofilen hatten einen Durchmesser von ca. 170 cm und nahmen einen 2.5 mm starken Kupferdraht mit 100 Windungen auf. Die Experimentierkammer wurde von oben durch einen Edelstahldeckel über eine Viton-Dichtung verschlossen bzw. verschraubt. In diesen Deckel war eine Kühlfalle eingelassen, die mit ca. 3 l flüssiger Luft oder Stickstoff gefüllt werden konnte. Zusammen mit einer Turbomolekularpumpe, die etwa 150 l/s Pumpleistung für Heliumrestgas aufwies, konnte nach dem Ausheizen der Kammer auf ca. 140° C der Restgasdruck auf etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar bei eingeschaltetem Targetgasstrahl reduziert werden. In Projektilstrahlrichtung vor und hinter dem Spektrometer befanden sich Aluminiumschlitzblenden, deren Öffnung so einjustiert wurde, dass weder einfallende noch reflektierte Photonen die Spektrometerplatten treffen konnten. Somit sollte vermieden werden, dass niederenergetische Elektronen, die nicht von der Targetzone aus emittiert wurden, den Detektor erreichen und falsche Koinzidenzen auslösen.

3.) Das Projektilstrahlvernichtungsrohr (engl. „beam-dump“): An die Experimentierkammer schließt sich in Projektilstrahlrichtung ein ca. 180 cm langes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 63 mm an, durch das all die Photonen nach dem Passieren der hinteren Aluminiumschlitzblende die Targetkammer verlassen können, die nicht vom atomaren oder molekularen Gastarget absorbiert wurden (siehe Abbildung 2.30 rechts). Um zu vermeiden, dass diese Photonen an der Kammerwand reflektiert werden oder Elektronen auslösen, die in das Spektrometer zurückdriften, werden die ungenutzten Projektile aus der Kammer herausgeleitet und treffen in gut 170 cm Entfernung auf eine fahrbare um 45° angeschrägte und negativ vorgespannte (ca. 100 bis 150 V) Kupferelektrode, wo sie vernichtet werden. Dieses Edel-

---

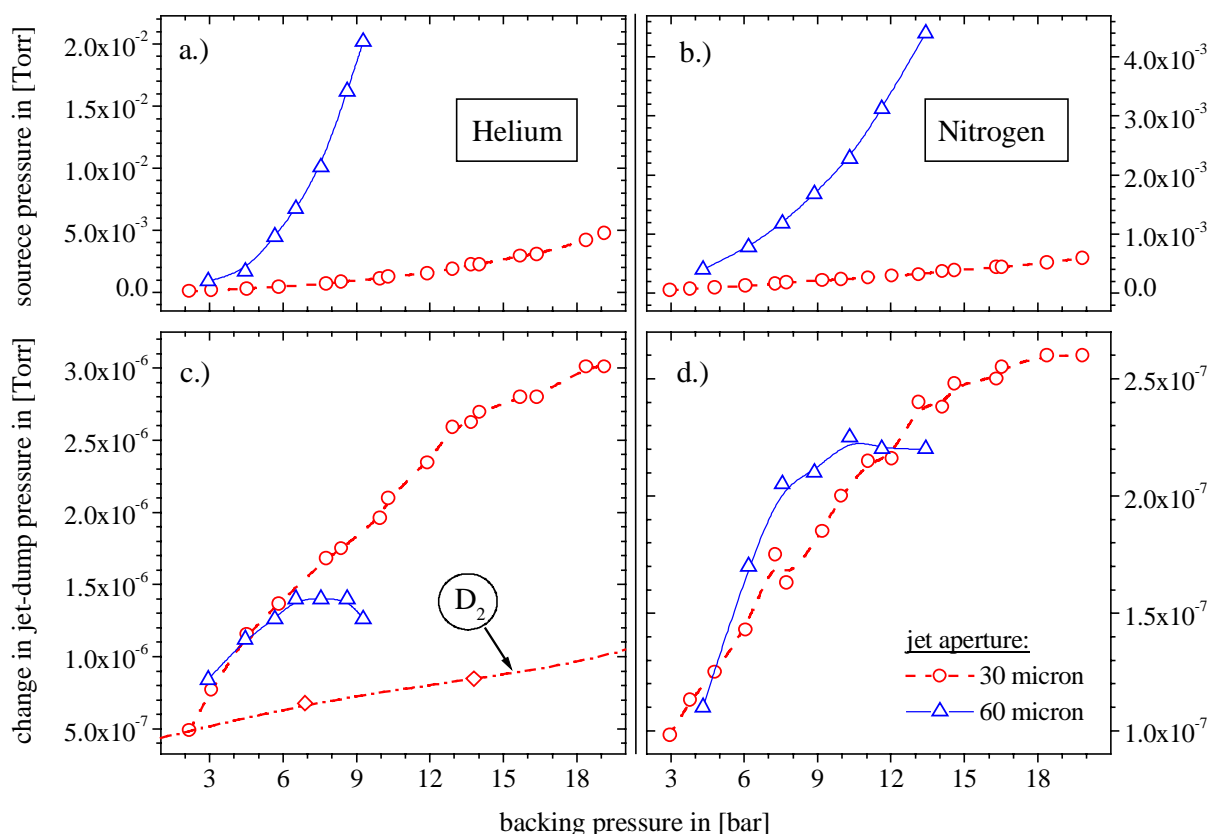
<sup>52</sup> CF ist die Abkürzung für die englische Bezeichnung „Corn-Flat“, die eine spezielle Flanschsystemnorm repräsentiert. Diese Systeme weisen sich durch Schneidkanten (corn) aus, die in der Lage sind flache (flat) Metallringe (meistens Kupferringe) als Dichtungen zwischen Vakuumkammersystemen zu verwenden. Dies ist ein gebräuchlicher Standard um Hochvakuum ( $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar) und Ultra-Hochvakuum (besser als  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar) zu erzeugen. Man differenziert die Flansche nach ihrem Innendurchmesser (in mm) und stellt diese Zahl dem CF-Kürzel hinten nach. Gebräuchliche Größen sind: CF-35, CF-63, CF-100, CF-150, CF-200 und CF-250.

stahlrohr wurde nicht separat evakuiert, sondern nach dem Ausheizen auf ca. 180° C allein über die Experimentierkammer gepumpt. In neueren Versuchen wurde eine Turbomolekularpumpe am Projektilstrahlvernichtungsrohr angebracht und der Eintritt zum Edelstahlrohr mit einer Aluminiumblende auf einen Durchmesser von ca. 20 mm verengt. Dies brachte aber keine weitere Verbesserung des Restgasdrucks in der Targetkammer bei eingeschaltetem Gasstrahl und auch keine weitere Reduktion von Streuelektronen. Der beam-dump wurde rückseitig mit einem Glasflansch verschlossen, durch den, nach Herausfahren der Kupferelektrode aus dem Strahlengang, mit Hilfe des Theodoliten die Position des Photonenstrahls im Spektrometer überprüft werden konnte.

4.) *Die Quellkammer bzw. das Jetsystem:* Unterhalb der Experimentierkammer bzw. unter dem Spektromertisch befindet sich die Quellkammer, die aus zwei Sektionen besteht, die durch einen Skimmer (Material Kupfer, Ø-Öffnung 0.3 mm, Höhe 8 mm bezogen von der Firma Beam-Dynamics/USA) miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2.30 mitte/unten). Bei der Quellkammer handelt es sich somit um einen zweistufigen Überschallgasjet, dessen beide Stufen über zwei unterschiedliche Turbomolekularpumpen evakuiert werden. An der ersten Stufe ist eine leistungsstarke Pumpe mit einem Saugvermögen von 750 l/s angeflanscht, um den großen Gasanfall, bedingt durch die adiabatische Expansion bei 4 bar Vordruck und einer Düsenöffnung von 30 µm, abzupumpen. Die Gaszuleitung ist dabei an ein Gasreservoir innerhalb der Kammer angeschlossen, das durch die Düse abgeschlossen wird und durch eine Exzentrerscheibe von außen in der Höhe verstellbar ist. Des Weiteren kann das Reservoir und die Düse durch entsprechende Vakuumdurchführungen von außen in der Ebene des Beschleunigerringes bewegt bzw. gekippt werden. Mit diesem Mechanismus ist es möglich, die Düse exakt in einem variablen Abstand unter dem Skimmer der ersten Stufe zu positionieren; dadurch kann man gewährleisten, dass der Skimmer ausreichend in die zone-of-silence der Überschallgasexpansion eintaucht und ein kaltes Target herauspräpariert. Die eingesetzte Turbomolekularpumpe der ersten Jetstufe verringert merklich ihre Pumpleistung ab einem Restgasdruck von  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar; ein weiteres Erhöhen des Vordrucks würde zu einem deutlichen, lokalen Druckanstieg im Bereich der Düse führen, wodurch es zu einer großen Anzahl von Stößen des kalten Gases mit den Atomen und Molekülen des Restgases kommen würde. Unter diesen Umständen verkürzt sich die Länge der zone-of-silence, bis sie schließlich ganz in sich zusammenfällt (siehe oben Gleichung 2.71). Die zweite Jetstufe wird mit einer Turbomolekularpumpe geringer Leistung (200 l/s) evakuiert; es stellt sich ein Restgasdruck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar ein. Der zweite Skimmer, über den die Quellkammer mit der Experimentierkammer verbunden ist, stellt eine einfache, leicht konische Lochblende mit einem Durchmesser der Öffnung von 0.6 mm dar. Der Abstand der beiden Skimmeröffnungen beträgt lediglich 14 mm.

5.) *Die Überschallgasstrahlvernichtungskammer bzw. der Jetdump:* Wie oben schon erwähnt, wird der Überschallgasstrahl, nachdem er das Spektrometer in der Experimentierkammer durchquert hat, möglichst sofort vernichtet bzw. abgepumpt, um das Targetkammervakuum nicht unnötig weiter zu verschlechtern. Dazu ist in den Deckel der Experimentierkammer ein drehbarer Edelstahlzylinder (Innendurchmesser etwa 95 mm) eingelassen, der unten, direkt über dem Spektrometer endet (maximal 5 bis 10 mm Abstand) und mit einer zylinderförmigen

gen Blende abgeschlossen wird, deren  $\varnothing$ -Öffnung 10 mm und deren Höhe 60 mm beträgt, und durch den der Gasstrahl in diese Kammersektion eintritt (das zylinderförmige Blenden-Röhrchen soll die Rückströmung in die Experimentierkammer minimieren; siehe [Wut82]). Die Blendenöffnung ist leicht azentrisch zur Zylinderachse ausgerichtet. Durch Drehen des Jetdumprohres ist es somit möglich, durch eine optische Peilung die Öffnung mittig über der zweiten Skimmeröffnung zu positionieren, sodass der volle Gasstrahl in die Vernichtungskammer eintreten kann. Der Edelstahlzylinder wurde durch eine separate Turbomolekularpumpe mit einer Pumpleistung von 200 l/s (für  $N_2$ ) evakuiert (siehe Abbildung 2.30 mitte/oben). Bei eingeschaltetem Gasstrahl stellte sich ein Enddruck von 1 bis  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar ein. Die Druckanstiege beim Einschalten des Gastargets in den verschiedenen Kammersektionen des Jetsystems sind die kritischen Parameter der Targetpräparation. Die Güte eines Überschallgastargets kann anhand von Druckkurven, bei denen die Druckanstiege in den Kammer-systemen gegen den Vordruck der Gasexpansion (0 bis 30 bar repräsentiert den typischen Bereich heutiger Jetsysteme) aufgetragen werden, beurteilt werden (siehe Abbildung 2.31 und auch z.B. [Web98]). Die Druckanstiege hängen kritisch von der Positionierung der Düse in der ersten Jetkammer ab.



**Abbildung 2.31:** Restgasdruckverhältnisse in der ersten Jetstufe (a und b) und Druckanstiege in der Überschallgastrahlvernichtungskammer (c und d) für die Präparation eines Helium- und Deuterium-gasstrahls (a und c) sowie für die Erzeugung eines Stickstoff-Targets. Es wurden zwei verschiedene Düsendurchmesser benutzt (30 und 60  $\mu\text{m}$ ).

An allen Vakuumkammersektionen waren entsprechende Hochvakuummesszellen angebracht, mit denen der Restgasenddruck und die Druckanstiege kontrolliert werden konnten. Die Ex-

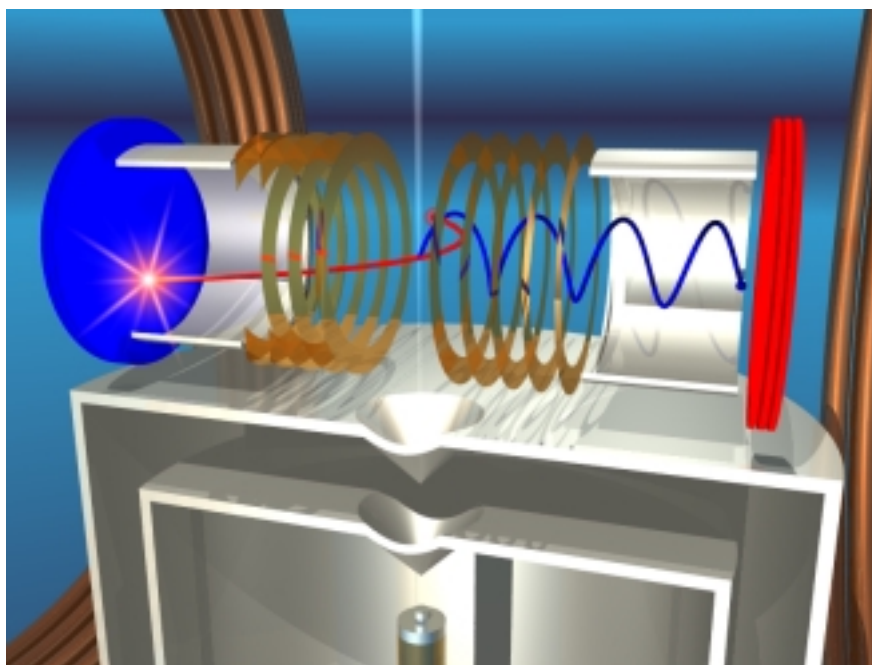
perimentierkammer, den Jetdump, die zweite Jetstufe und das Projektilstrahlvernichtungsrohr wurden mit Membranpumpen vorevakuiert; bei der ersten Jetstufe und der differentiellen Pumpstufe kamen Scrollpumpen zum Einsatz. An fast allen Verschraubungen bzw. CF-Flanschen kamen Kupferdichtungen zum Einsatz, lediglich der Kammerdeckel und der Jetdump mussten mit ausheizbaren Vitondichtungen verschlossen werden.

## 2.5 Das Spektrometer

Das Impulsspektrometer stellt das Herzstück des experimentellen Aufbaus dar. Wie im einleitenden Kapitel bereits erwähnt, erfasst diese Art der Impulsspektroskopie den ganzen dreidimensionalen Impulsraum der Reaktion, indem sie die Emissionsrichtungen der atomaren oder molekularen Fragmente, welche einzig durch den störenden Einfluss des Projektils bestimmt werden, auf die Komponenten des Ortsraums im Laborsystem projiziert. Dies geschieht durch den Einsatz eines elektrostatischen Absaugfeldes, welches zumindest im Bereich der Reaktionszone (also dem Überlapp zwischen Target und Projektilstrahl) homogen ist, um eine eindeutige Beziehung zwischen den Ortskomponenten und den Startimpulsen sicherzustellen. Die Reaktion findet also im Spektrometer selbst statt, und das Targetvolumen sowie dessen homogenes elektrostatisches Absaugfeld ist dem Nachweis der negativen und der positiven Ladungsträger der Reaktionsfragmente gemein (siehe Abbildung 2.32). Durch das elektrische Feld ist es möglich, die beiden geladenen Teilchensorten entlang einer Raumrichtung (nämlich der Richtung des Absaugfeldes) zu trennen und ihren Nachweis in zwei getrennte Impulsspektrometer zu überführen, die als einen wesentlichen Bestandteil jedoch denselben Startort und dasselbe elektrostatische Feld des Reaktionsvolumen inne haben. Das Impulsspektrometer besteht also aus dem räumlichen Überlapp zweier in der Regel unterschiedlicher Nachweiseinheiten (meistens eine für die Elektronen und eine für die Rückstoßionen<sup>53</sup>), die nicht ganz unabhängig voneinander betrieben werden können (sofern man positive und negative Fragmente überhaupt gleichzeitig oder gar in Koinzidenz nachweisen möchte). Die beiden Startimpulskomponenten der Fragmente senkrecht zum elektrostatischen Absaugfeld (wir nennen sie hier x- und y-Richtung des Laborsystems) werden über eine direkte Ortsmessung auf einem zweidimensional ortsauflösendem Vielkanalplatten-Detektor (engl. „Multi-Channel-Plate“ detector; MCP) bestimmt. Die dritte Impulskomponente, also die entlang des elektrischen Feldvektors (dies sei die z-Richtung) wird über eine Flugzeitmessung erschlossen. Für beide Arten der Messungen ist eine präzise Bestimmung des Orts- bzw. des Zeitnullpunktes, zu denen die Orts- und Zeitmessungen in Relation erfolgen, von größter Bedeutsamkeit; sie sind Teil der Kalibration des Spektrometers und werden im nächsten Kapitel besprochen. Über zwei Orts- und eine Zeitmessung ist es also möglich, bei bekannter Feldgeometrie die Trajektorien der Fragmente in ihren Spektrometereinheiten zu berechnen und ihre Startimpulse zu erschließen. Dabei sind die Größe der zur Verfügung stehenden Detektoren und die Länge der Flugzeitdauern, gegeben durch die Ausmaße des Vakuumkammersystems, die bestimmenden Parameter für die Wahl des elektrischen Feldes. Das elektrische Feld muss so

<sup>53</sup> Es wäre aber genauso der koinzidente Nachweis von positiven und negativen Ionen oder aber auch die gleichzeitige Messung von Elektronen und Positronen denkbar.

stark gewählt werden, dass zunächst für eine Teilchensorte die zu erwartenden Maximalimpulse<sup>54</sup> (mit genügend großer Sicherheit) gerade auf den jeweiligen Detektorrand treffen, die aktive Detektorfläche also voll ausleuchten, um die maximale Auflösung in den beiden Ortsrichtungen (x und y) zu gewährleisten. Das dann anliegende Feld bestimmt die Länge des Spektrometers in der Richtung des elektrischen Feldvektors (die z-Richtung, die auch wegen ihrer Art des Teilchennachweises Zeitrichtung genannt wird) bzw. die Flugzeit der geladenen Teilchen und die damit verbundene maximale Auflösung. Ist das anliegende Feld für die andere Teilchensorte aber zu schwach, um es unter dem gewünschten vollem Raumwinkel bei dessen Maximalimpuls nachzuweisen, kann man entweder diese Einschränkung hinnehmen, oder aber man muss das Feld entsprechend erhöhen und damit eine schlechtere Auflösung der ersten Teilchensorte in Kauf nehmen. Man kann aber auch ein weiteres Feld, etwa ein Magnetfeld benutzen, um ein Verlassen des Spektrometers der zweiten Teilchensorte bei dem gegebenen niedrigen Extraktionsfeld zu verhindern und somit den Nachweis unter vollem Raumwinkel ermöglichen.



**Abbildung 2.32:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus: In der Bildmitte verläuft von unten nach oben die gerichtete Überschallgasexpansion, die mit dem Skimmerpaar entsprechend räumlich kollimiert wird. Im Spektrometer selbst werden die Moleküle durch einen Photonenpuls fragmentiert und die Elektronen durch ein elektrisches Feld nach rechts, sowie die Rückstoßionen nach links auf einen ortsauflösenden Detektor geleitet. Am Bildrand ist das Helmholtz-Spulenpaar zu erkennen, das ein homogenes Magnetfeld erzeugt, wodurch die Elektronen auf Spiralbahnen gyrieren.

Derartige Kompromisse muss man bei einem Nachweis von Fragmenten unterschiedlicher Ladung und Masse, wie es bei Elektronen und Rückstoßionen nun mal der Fall ist, fast immer eingehen, und sie ergeben sich in ähnlicher Weise, falls das Feld für die andere Teilchensorte zu hoch ist. In diesem Fall ist dann meistens die Impulsauflösung unakzeptabel, sodass das elektrische Feld verringert werden muss, wodurch man wieder an Nachweisraumwinkel der ersten

---

<sup>54</sup> Die maximal zu erwartenden Impulse müssen, wie wir es bereits getan haben, vorher abgeschätzt werden.



Teilchensorte verliert. Dieser wechselseitigen Beziehung lässt sich in eingeschränkter Form durch eine spezifische Gestaltung der Feldgeometrie der beiden ineinander verschachtelten Spektromereinheiten entgegenwirken. Im Folgenden seien daher die beiden Impulsspektrometer getrennt voneinander vorgestellt. In der traditionellen Anordnung der elektrischen Feldrichtung werden die Fragmente transversal zum Projektilstrahl abgesaugt (COLTRIMS nach IKF/Gruppe: R. Dörner und H. Schmidt-Böcking). Die elektrischen Teilchen können aber genauso gut longitudinal, also in Projektilstrahlrichtung separiert werden (Reaktionsmikroskop nach GSI, MPI-Heidelberg/Gruppe: J. Ullrich und R. Moshhammer). In den hier durchgeführten Experimenten wurde transversal abgesaugt, und die Spektrometer wurden so ausgerichtet, dass die ausgezeichnete Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  der Synchrotronstrahlung parallel zum elektrischen Feldvektor (z-Richtung des Laborsystems) des Abzugsfeldes zum Liegen kam.

### 2.5.1 Das Elektronenspektrometer

Der koinzidente Nachweis der beiden Elektronen stellt im Hinblick auf die Motivation dieser und der meisten heutigen COLTRIMS-Messungen die zentrale Herausforderung dar. Früher konnte man auf eine direkte Messung der Elektronen häufig ganz verzichten, da andere physikalische Prozesse im Blickpunkt des Interesses standen, oder es reichte aus, lediglich eines der beiden emittierten Elektronen koinzident nachzuweisen. Die Impulse des zweiten Elektrons konnten dann unter Umständen über den Energie- und Impulserhaltungssatz bestimmt werden. Im Fall der vollständigen Molekülfragmentation von Wasserstoff bzw. Deuterium müssen beide Elektronen gleichzeitig nachgewiesen werden. Natürlich gilt auch hier das Prinzip der Energie- und Impulserhaltung, und so kann man aus den koinzident gemessenen Impulsen von zwei Rückstoßionen und einem Elektron generell auf die Startwerte des vierten Teilchens zurückschließen, jedoch ist die Impulsauflösung der Rückstoßionen im Verhältnis zu den Absolutwerten der Elektronen zu ungenau, um eine verlässliche Aussage über die Emission des errechneten Fragments zu generieren. Will man aber nun zwei oder gar mehr Teilchen innerhalb einer Spektrometersektion orts- und zeitaufgelöst nachweisen, ist es wichtig die Totzeit (engl. „dead-time“) des verwendeten ortsauflösenden Detektorsystems zu kennen. Gemeint ist die Zeit, für die der Detektor nach dem Registrieren eines Teilchens blind für den Nachweis des nächst folgenden Teilchens in unmittelbarer Nähe des Auftreffortes des ersten Teilchens ist. Dies definiert die Güte des Vielteilchen- (engl. „multihit“) Nachweises. Sie beträgt bei den üblichen Vielkanalplatten- (engl. „Multi-Channel-Plates“ MCP) Detektoren mit einer Verzögerungsdraht- (engl. „delay-line“) Auslese zwischen 7 und 15 ns. Nun ist es wünschenswert, dass sich die Flugzeitverteilung der physikalischen Impulsbreite, also die oben angesprochenen Maximalwerte von  $[-2, +2 \text{ a.u.}]$ , auf ein möglichst großes Zeitintervall ausdehnt, um den Einfluss der Totzeit so gering wie möglich zu halten. Die Länge der Flugzeit  $t$  eines Teilchens der Ladung  $q$  hängt aber in erster Line von seiner Masse  $m$ , dem elektrischen Absaugfeld  $E$  und der Beschleunigungstrecke  $x$  ab:  $t \propto x \cdot [m/(q \cdot E)]^{1/2}$ . Elektronen sind sehr leichte und damit schnelle Teilchen. Das Feld ist in den oben angesprochenen Grenzen so niedrig wie möglich zu wählen, sodass der Länge des Spektrometers eine entscheidende Bedeutung hinsichtlich der Auflösung der Impulse (in z-Richtung) zukommt. Die Länge des

Spektrometers aber ist wiederum begrenzt durch die Dimensionen des Vakuumsystems und die Größe des ortsauflösenden Detektors. Je größer der Abstand zwischen Startort und Detektor bei einem gegebenen Feld ist, desto mehr weiten sich die Trajektorien im Spektrometer auf und desto größer muss auch die aktive Fläche der Teilchennachweissvorrichtung sein. Zudem teilt man die maximal zur Verfügung stehende Spektrometerlänge gerne noch in verschiedene Feldsegmente auf, um die Auflösung der Apparatur weiter zu verbessern. Ganz allgemein gibt es nämlich zwei Ursachen, welche die Auflösung eines Flugzeitspektrometers beeinträchtigen und die man durch eine geschickte Wahl der Feldgeometrie kompensieren kann. Diese wären:

1.) Die Teilchen werden während der Reaktion (Anregung, Ionisation, Fragmentation) in einem endlichen Zeitintervall gebildet. Dafür verantwortlich ist die Länge des Projektilpulses. Die Ansprechzeit der Detektoren sorgt zusätzlich für eine gewisse Messunschärfe. Die Faltung aus beiden Pulsbreiten stellt die untere Grenze der Auflösung dar. Synchrotronstrahlungsquellen oder kurze Laserpulse und die Verwendung von MCP-Detektoren ermöglichen die beste bis dato erreichbare Auflösung. Möchte man zudem Teilchen verschiedener Massen trennen, so muss man eine lange Flugstrecke gewährleisten (Teilchenpakete unterschiedlicher Masse können dann weiter auseinanderdriften).

2.) Die Erzeugung der Teilchen findet in einem endlichen Raumelement statt, gegeben durch den Überlapp des Target(-gasstrahls) mit dem Projektilstrahl bzw. dem Fokus der Synchrotronstrahlung nach dem Monochromator. Teilchen gleicher Masse und Geschwindigkeit, die an verschiedenen Orten senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Absaugfelds starten, werden auf unterschiedliche Orte des Detektors projiziert und verschlechtern die Auflösung. Für langsame, geladene Teilchen kann dieser Effekt durch den Einsatz einer elektrostatischen Linse minimiert werden. Man bezeichnet diese Korrektur als Ortsfokussierung.

Die Teilchen gleicher Masse und Geschwindigkeit, die entlang der Feldrichtung an verschiedenen Orten starten, durchfliegen verschieden lange Strecken  $x \pm \Delta x$  und erhalten unterschiedliche, potentielle Startenergien  $U = q \cdot (x \pm \Delta x) \cdot E$ . Durch eine geschickte Wahl aus einer Beschleunigungstrecke und einer feldfreien Zone lassen sich die damit verbundenen Flugzeitfehler effektiv korrigieren; man spricht von einer Flugzeitfokussierung.

Die Idee der Orts- und Zeitfokussierung, welche die Auflösung des Spektrometers entscheidend verbessern können, wurde bereits schon früher aufgegriffen und realisiert. Speziell die Zeitfokussierung leitet sich aus Flugzeitmassenspektrometern (siehe [Ste46]) ab, wie sie bereits 1955 von W.C. Wiley und I.H. McLaren entwickelt wurden. Dabei setzt man auf eine Kombination von zwei Beschleunigungsfeldern (Sektor A und B) und einer feldfreien Zone (die sogenannte Driftstrecke; wir bezeichnen sie hier mit Sektor C), die dafür Sorge trägt, dass geladene Teilchen, die eine weitere Wegstrecke im elektrischen Feld durchlaufen, weil sie von einem entfernteren Ort aus starten, mehr Energie aufnehmen und dadurch schneller sind und somit die langsameren Teilchen in der feldfreien Driftregion einholen. Teilchen, die in kürzerer Entfernung zum Detektor hin starten, werden auf dieselbe Art und Weise eingeholt. Die Gesamtflugzeit TOF (engl. „Time-Of-Flight“) eines Teilchens bestimmt sich durch die

Flugzeiten in den drei Spannungssektoren  $U_A$ ,  $U_B$  und  $U_C$  ( $U_C = 0$ ; da es sich um eine feldfreie Region handelt) mit den dort durchlaufenen Wegstrecken  $x_A$ ,  $x_B$  und  $x_C$ . Man kann zeigen, dass man bereits in einer einstufigen Abzugsanordnung des Spektrometers, das heißt bei einer Kombination aus nur einer Beschleunigungsstrecke  $x_A$  ( $x_B = 0$ ) und einer Driftstrecke, die doppelt so lang wie die Beschleunigungsstrecke selbst ist  $x_C = 2x_A$ , eine Anordnung gefunden hat, bei der die Flugzeiten in guter Näherung unabhängig vom Startort in einem wohllokalisierten Targetvolumen sind (eine Rechnung hierzu ist zu finden in [Boe92]). Generell kann man diese Fokussierung verbessern und dann auch eine Driftstrecke variabler Länge benutzen, wenn man in zweiter Ordnung der Rechnung eine weitere Beschleunigungsstrecke zulässt ( $x_B \neq 0$ ). Jedoch geht die technische Realisierung von wohldefinierten Feldern immer mit dem Einsatz von möglichst engmaschigen Metallgittern einher (Maschenweiten von 50 bis 500  $\mu\text{m}$  sind üblich), welche die Feldregionen voneinander trennen und unerwünschte Felddurchgriffe vermeiden sollen. Die damit verbundene, herabgesetzte Transmission der Teilchen verringert die ohnehin schon niedrige Koinzidenzrate erheblich, sodass man sich meist mit einer Fokussierung erster Ordnung nach W.C. Wiley und I.H. McLaren begnügt und das damit vorgegebene Längenverhältnis der Driftstrecke in Kauf nimmt. Zudem nimmt eine Zeitfokussierung zweiter Ordnung schon beträchtlichen Einfluss auf die Abbildung der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung der abgesaugten Teilchen. Auch diese wird fokussiert; ein Effekt, der für Massenspektrographen sicher von Bedeutung ist, für die Konzeption und den Bau eines Impulsspektrometers aber denkbar ungeeignet ist. Man kann jedoch auch die Länge der Driftstrecke auf Null ( $x_C = 0$ ) setzen und arbeitet mit nur zwei Beschleunigungszonen  $x_A$  und  $x_B$ , sodass man auch hier mit zwei Gittern auskommt (dies stellt eine Verallgemeinerung der Zeitfokussierungsbedingung im Sinne erster Ordnung dar). Aus der Fokussierungsbedingung für den Startort  $(\delta t(x)/\delta x)_{x = \text{Startort}} = 0$  erhält man dann für das Verhältnis der Beschleunigungsstrecken  $k$  (aus [Pri98]):

$$k = \frac{x_B}{x_A} = \left( 2 - \frac{a_B}{a_A} \right) / \left( 1 - \frac{a_B}{a_A} \right)^2; \quad (2.73)$$

wobei  $a_A$  und  $a_B$  den Beschleunigungen der Teilchen in den elektrischen Feldern  $E_A$  und  $E_B$  der beiden Feldsektionen entsprechen (beachte: Für  $a_B = 0$  erhält man wieder die bekannte 1:2-Fokussierungsbedingung nach W.C. Wiley und I.H. McLaren). Beide Varianten wurden innerhalb von zwei Experimenten realisiert.

Für eine allgemeine Überlegung kommen wir nun aber noch einmal auf die erste Variante, also auf ein Flugzeitspektrometer in erster Ordnung der Zeitfokussierung zurück. Die Gesamtflugzeit TOF eines Teilchens im Spektrometer setzt sich nun zusammen aus der Verweildauer in der Beschleunigungszone  $t_A$  und der Zeit  $t_D$ , die zum Durchqueren der Driftstrecke  $2 \cdot x_A$  (also der doppelten Beschleunigungsstrecke  $x_A$ ) mit der Geschwindigkeit  $v_A$  benötigt wird:  $\text{TOF} = t_A + t_D$ . Startet ein Teilchen vom Targetort aus mit der Anfangsgeschwindigkeit  $\pm v_i$  (das Vorzeichen legt die Startrichtung fest), so legt es die Strecke  $x_A$  bis zum Eintritt in die Driftstrecke gemäß der Newtonschen Bewegungsgleichung in der Zeit  $t_A$  zurück:

$$x_A = \pm v_i \cdot t_A + \frac{1}{2} \cdot a \cdot t_A^2 \rightarrow t_A = -\frac{\pm v_i}{a} + \sqrt{\frac{v_i^2}{a^2} + \frac{2 \cdot x_A}{a}}; \quad (2.74)$$

hierbei erfährt das Teilchen eine Beschleunigung  $a$  aus dem elektrischen Feld  $E$ , die man dem Kräftegleichgewicht  $m \cdot a = q \cdot E$  entnimmt:  $a = E \cdot q / m$  (wir werden sie erst später ersetzen).

Beim Durchlaufen der Beschleunigungsspannung  $U$  nimmt ein Teilchen der Ladung  $q$  die kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = q \cdot U$  auf. Mit der Anfangsenergie  $E_i$  des Teilchens, die aus dem Fragmentationsprozess herrührt, summiert sich dieser Betrag zu einer Endenergie  $E_A$  bzw. einer Endgeschwindigkeit  $v_A$  der Form:

$$E_A = E_i + E_{\text{kin}} = \frac{p_i^2}{2 \cdot m} + q \cdot U = \frac{1}{2} m \cdot v_A^2 \rightarrow v_A = \frac{1}{m} \sqrt{p_i^2 + 2m \cdot q \cdot U}; \quad (2.75)$$

$p_i$  bezeichnet hier den Anfangsimpuls des Teilchens in der Richtung des elektrischen Absaugfeldes. Mit dieser Endgeschwindigkeit bewegt sich das geladene Teilchen der Masse  $m$  gleichförmig in der Driftstrecke der Länge  $2 \cdot x_A$  weiter und benötigt dafür die Zeit  $t_D$ :

$$t_D = \frac{2 \cdot x_A}{v_A} = \frac{2 \cdot m \cdot x_A}{\sqrt{p_i^2 + 2m \cdot q \cdot U}}. \quad (2.76)$$

Die Gesamtflugzeit ergibt sich nun einfach durch die Summe der Flugzeiten in den einzelnen Sektoren des Spektrometers und lautet:

$$\text{TOF} = t_A + t_D = \frac{1}{F} \cdot \left( \mp p_i + \sqrt{p_i^2 + 2m \cdot x_A \cdot F} \right) + \frac{2 \cdot m \cdot x_A}{\sqrt{p_i^2 + 2m \cdot x_A \cdot F}}; \quad (2.77)$$

hierbei bezeichnet  $F$  die Kraft, die ein geladenes Teilchen im elektrischen Feld  $E$  bzw. beim Durchlaufen der Spannung  $U$  erfährt:  $F = q \cdot E = q \cdot U / x_A$ . Für ein Teilchen mit verschwindendem Anfangsimpuls  $p_i = 0$  ergibt sich eine Flugzeit von:

$$\text{TOF}_0 = 2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot x_A^2}{F}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot x_A^2}{q \cdot U}}. \quad (2.78)$$

Hieraus sieht man, dass die Flugzeit mit der Wurzel aus dem Kehrwert der spezifischen Ladung  $q/m$  skaliert. Dadurch ist es möglich eine Ladungszustands- oder Massenanalyse vorzunehmen, falls unterschiedliche Teilchen in einem Spektrometerzweig gemessen werden. Ist die Anfangsenergie  $E_i$  kleiner als die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$ , die das Teilchen im elektrischen Feld aufnimmt, so gilt:

$$E_i = \frac{p_i^2}{2m} \ll F \cdot x_A = E_{\text{kin}} \quad (2.79)$$

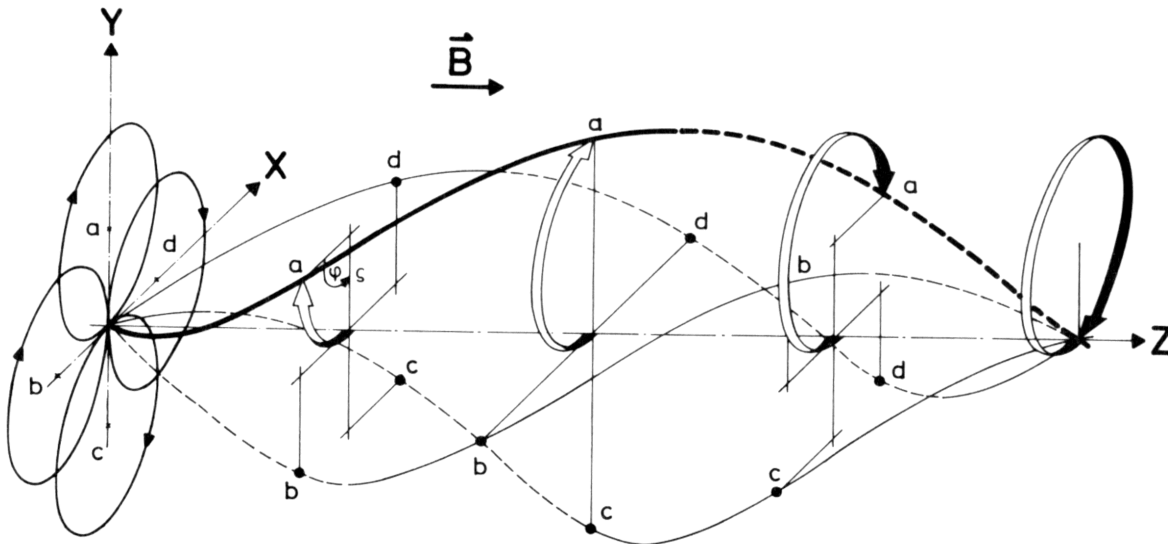
In diesem Fall kann man also die Terme quadratischer Ordnung vernachlässigen, und der gesuchte Anfangsimpuls des Teilchens lässt sich dann einfach durch eine relative Zeitmessung bestimmen. Dazu bildet man die Differenz zwischen der absoluten Flugzeit TOF mit dem Impuls  $p_i$  und der Flugzeit  $TOF_0$  mit dem Anfangsimpuls  $p_i = 0$  und erhält:

$$\Delta t = TOF - TOF_0 = \mp p_i \cdot \frac{x_A}{q \cdot U} \rightarrow p_i = (\pm TOF - TOF_0) \cdot \frac{q \cdot U}{x_A} \quad (2.80)$$

Das elektrische Abzugsfeld besitzt im idealisierten Fall keinerlei Komponenten senkrecht zur Spektrometerachse, sodass die Anfangsimpulskomponenten parallel zur Detektoroberfläche auf eine relative Ortsmessung in den Detektorkoordinaten  $x$  und  $y$  in Referenz zu einem Ortsnullpunkt  $x_0$  und  $y_0$  bei gegebener Flugzeit TOF zurückzuführen sind. Damit ergibt sich der Gesamtimpuls  $\mathbf{k}$  zu

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} (x - x_0) \cdot m / TOF \\ (y - y_0) \cdot m / TOF \\ (TOF - TOF_0) \cdot q \cdot E \end{pmatrix}. \quad (2.81)$$

Den einfachen Zusammenhang zwischen der Flugzeit und der Impulskomponente in Feldrichtung kann man also immer dann ausnutzen, wenn die geladenen Teilchen niedrige Anfangsenergien gegenüber dem Absaugpotential vorweisen. In den meisten Streureaktionen mit atomaren Targets erhält der verbleibende Rückstoßkern je nach Masse Anfangsenergien von nur einigen wenigen Millielektronenvolt (in der Regel maximal etwa 30 meV). In diesem Fall ist eine derartige Näherung gerechtfertigt, beträgt doch das Absaugfeld in der Regel mindestens einige Volt pro cm, und die Länge des Abzugsfeldes hat typischerweise einen Wert zwischen 5 und 20 cm. Die Elektronen hingegen sind sehr leichte Teilchen und besitzen damit in der Regel mittlere Anfangsenergien von einigen Elektronenvolt (es sind Energien von 0 bis etwa 200 eV mit der COLTRIMS-Methode orts- und zeitaufgelöst zugänglich). Damit ist man gezwungen, die Bewegungsgleichungen im elektrischen Feld vollends (iterativ) zu berechnen, da man das Abzugsfeld keinesfalls erhöhen möchte, um den Elektronen eine deutlich höhere Energieaufnahme zu gewähren. Eine Erhöhung des Feldes würde, wie wir schon wissen, die Auflösung im Auftreffort auf und in der Flugzeit zu dem Detektor verschlechtern. Deswegen schlägt man oftmals lieber den umgekehrten Weg ein und verringert die Feldstärke des Spektrometers. Um nun zu verhindern, dass Elektronen mit zu hoher Energie das Spektrometer verlassen, wird ein solenoides Magnetfeld  $\mathbf{B}$  dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  parallel überlagert. Nur auf geladene Teilchen mit Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zum Magnetfeld wirkt dabei die Lorentz-Kraft  $F_L = q \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ , welche die Elektronen mit dem Transversalimpuls  $p_\perp$  auf Kreisbahnen mit dem Radius  $R = p_\perp / (q \cdot B)$  zwingt. Dieser Kinematik ungestört überlagert wirkt nach wie vor das elektrische Abzugsfeld, wodurch sich nun in der Summe Zyklotrontrajektorien entlang der Spektrometerachse ausbilden (siehe Abbildung 2.33).



**Abbildung 2.33:** Vier verschiedene Trajektorien (a,b,c und d) eines negativ geladenen Teilchens im homogenen Magnetfeld  $B$  bei schiefem Einfall in die  $x$ - $y$ -Ebene. Am Startort  $\{0,0,0\}$  hatten die Teilchen folgende Geschwindigkeiten: (a)  $v_a = \{0,u,v_0\}$ , (b)  $v_b = \{-u,0,v_0\}$ , (c)  $v_c = \{0,-u,v_0\}$ , (d)  $v_d = \{u,0,v_0\}$ ; aus [Bet90].

Die Stärke des Magnetfeldes  $|\mathbf{B}|$  bestimmt die Dauer einer Kreisumlaufbahn bzw. einer Zyklotronperiode  $t_C$  (oder auch einer Zyklotronfrequenz  $\omega_C$ ), bei der die Elektronen wieder, unabhängig von deren Startimpuls, an den selben Startort in der Detektorebene zurückgeführt werden: Es gilt demnach der Zusammenhang  $\omega_C = 2\pi/t_C = |\mathbf{B}| \cdot q/m$ . Für diese Flugzeit also, und ganzzahligen Vielfachen  $n = 1, 2, \dots$  dieses Wertes  $n \cdot t_C$ , geht die Information über den Transversalimpuls des Teilchens verloren. Solche Ereignisse sind für eine vollständige Analyse damit nicht zulässig und müssen verworfen werden. Diese Knotenstrukturen sind also unerwünscht. Die in diesem Bereich fehlenden Ereignisse können aber unter Umständen durch die Ausnutzung der Symmetrie in der Emissionsrichtung des Absaugfeldes und einer geschickten Wahl der Flugzeit für Teilchen mit Impuls Null in Absaugrichtung ( $p_z = 0$ ) durch eine Spiegelung der Verteilung an eben diesem Nullpunkt ergänzt werden. Gleichzeitig muss das elektrische Feld bei einer gegebenen Länge der Beschleunigungszone mindestens so stark sein, dass Elektronen, die mit maximaler Startenergie gegen das Absaugfeld emittiert werden, ihre Flugbahn durch Anlaufen gegen das beschleunigende Potential auch umkehren können und auf den Detektor projiziert werden. Wann immer es möglich ist und eine sinnvolle Auflösung gewährleistet, optimiert man die Kombination aus den Abmaßen des Spektrometers (die Länge der Beschleunigungs- und Driftstrecke sowie die zur Verfügung stehende aktive Fläche des Detektors), dem elektrischen und dem magnetischen Feld dahingehend, dass sich die Elektronenimpulsverteilung innerhalb einer Zyklotronperiode erstreckt, um die Informationsverluste bedingt durch die Knoten zu vermeiden. Dies ist dann oftmals mit geringen Flugzeiten verbunden, und ob diese noch sinnvoll im Hinblick auf einen Vielteilchennachweis verarbeitet werden können, hängt entscheidend vom Detektorsystem ab. Damit schließt sich der Kreis um die Diskussion einer angemessenen Spektrometerkonfiguration wieder, und wir erkennen, wie entscheidend der Einfluss eines multihitfähigen Detektors auf die Feldgeometrien ist.

Die Rückberechnung der Ortskomponenten  $x$  und  $y$  auf dem Detektor (in Relation zum jeweiligen Ortsnullpunkt  $x_0$  und  $y_0$ ) auf die Startimpulse  $p_x$  und  $p_y$  erfolgt bei der Benutzung eines solenoiden Magnetfeldes über das Kräftegleichgewicht zwischen der Zentripetalkraft  $F_Z$  und der Lorentz-Kraft  $F_L$ :

$$F_Z = \frac{m \cdot v^2}{r} = q \cdot v_{\perp} \cdot B = F_L \quad \rightarrow \quad p_{\perp} = m \cdot v_{\perp} = q \cdot r \cdot B. \quad (2.82)$$

Die Größe des Gyrationradius  $r$  erhält man gemäß dem Satz von Pythagoras aus dem Betrag des Ortsvektors  $R$  und dem Winkel  $\alpha$  der Drehbewegung, der auf das Intervall von 0 bis  $2\pi$  normiert wird mit Hilfe der Modulfunktion:  $\alpha = \text{MOD}(2\pi \cdot \text{TOF}/t_C, 2\pi)$ <sup>55</sup>, siehe auch Abbildung 2.34 für ein besseres Verständnis. Es gilt:

$$r^2 = \frac{R^2}{4} + \left( r \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \right)^2 \quad \text{und mit} \quad \cos^2 \left( \frac{\alpha}{2} \right) = \frac{1}{2} \cdot (1 + \cos \alpha) \quad \text{folgt:} \quad r = \frac{R}{\sqrt{2 - 2 \cos \alpha}}; \quad (2.83)$$

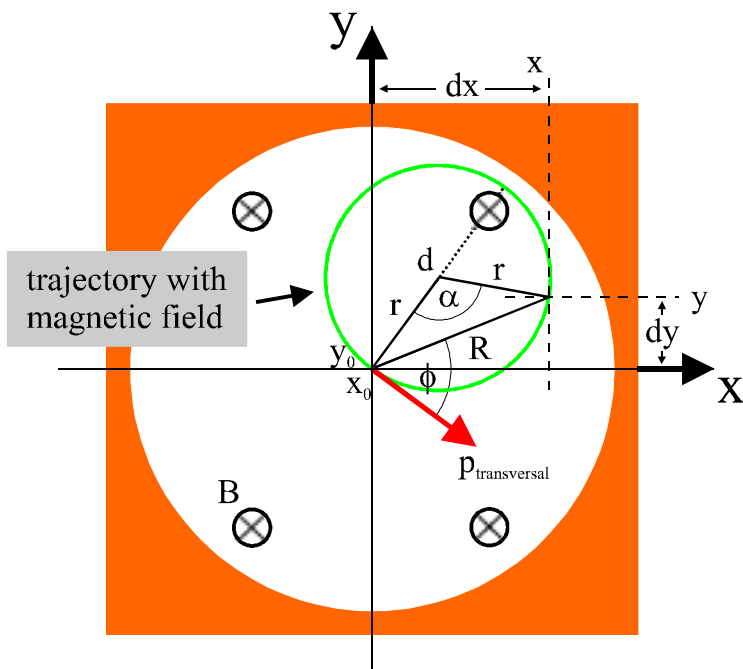
wobei der Ortsvektor bestimmt wird über  $R = \sqrt{dx^2 + dy^2}$  mit  $dx = x - x_0$  und  $dy = y - y_0$ .

Über den Gyrationradius  $r$ , die Ladung  $q$  und das Magnetfeld  $B$  bestimmt sich der Betrag des Impulses in transversaler Richtung  $p_{\perp}$ . Die Komponenten  $p_x$  und  $p_y$  ergeben sich durch eine Projektion auf die Tangente der Kreisbahn, die durch den Startpunkt der Gyration führt ( $x$ -Richtung) und die Projektion senkrecht zu dieser Achse ( $y$ -Richtung). Dieses Koordinatensystem ist im Allgemeinen um den Winkel  $\phi = 2\alpha$  gegen das Laborsystem gedreht. Eine Umrechnung auf die Laborkoordinaten erfolgt mittels einer einfachen Drehmatrix, sodass sich die Startimpulse nun ergeben zu:

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} \cdot \frac{q \cdot B}{\sqrt{2 - 2 \cos \alpha}}. \quad (2.84)$$

Die Richtung der Gyrationbewegung wird durch die Orientierung des Magnetfeldes bestimmt (es zeigt in oder gegen die elektrische Feldrichtung) und findet seinen Ausdruck im wechselseitigen Vorzeichen der Sinus-Winkelfunktionen. Ein Vorzeichenwechsel in den Kosinus-Winkelfunktionen erzwingt eine Punktspiegelung am Koordinatenursprung. (Eine ausführliche und alternative Beschreibung findet man unter [Vog96, Mos96a, UI97, Sch99 und Kol01]. Beispiele für die erfolgreiche Anwendung dieser Technik finden sich vor allem in [Mos94, Unv94, Mos96b und Brä97]).

<sup>55</sup> Die Funktion Modulo  $\text{MOD}(\text{DIVIDEND}, \text{DIVISOR})$  gibt den ungeradzahigen Rest des Quotienten aus dem  $\text{DIVIDEND}$  und dem  $\text{DIVISOR}$  zurück.

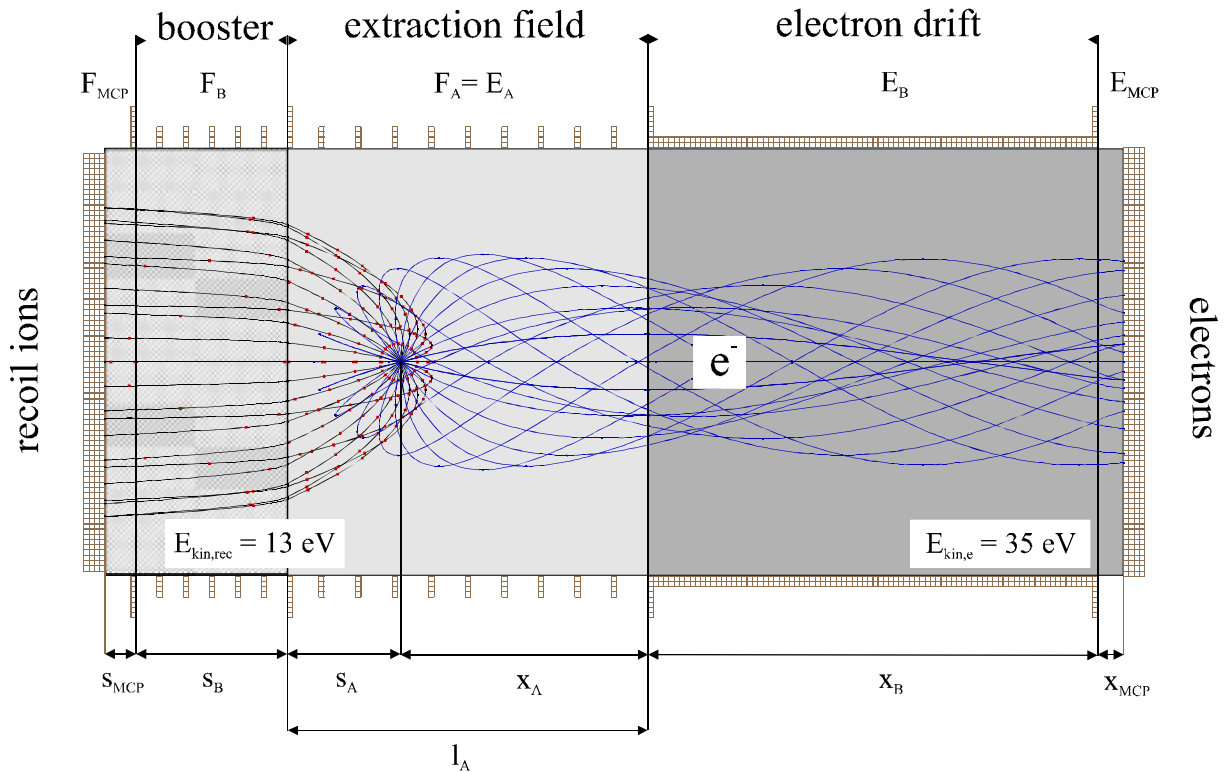


**Abbildung 2.34:** Blick auf die Gyrationbahn eines Elektrons mit dem Radius  $r$  in der  $(x-y)$ -Detektorebene des Spektrometers. Der Magnetfeldvektor  $B$  ist entlang der Abzugsrichtung des Spektrometers ( $z$ -Achse) orientiert und weist in die Zeichenebene hinein.

Die Berechnung des Elektronenimpulses in Flugzeitrichtung kann beispielhaft dem Anhang A entnommen werden. Es wurden innerhalb eines halben Jahres zwei Messungen durchgeführt (1998 und 1999): Im ersten Experiment wurde eine Fokussierung in zweiter Ordnung und im darauf folgenden Versuch eine Flugzeitfokussierung in erster Ordnung benutzt. Erst in der zweiten Messung stand ein neuartiger, besonders geeigneter MCP-Detektor mit hexagonaler Verzögerungs-Anode zur Verfügung. In der ersten experimentellen Durchführung wurde ein gewöhnlicher DLA80-Detektor mit einer Totzeit von etwa 12 ns verwendet (siehe [ROE02]). Dementsprechend wurde das elektrische Feld so verringert (2.97 V/cm), dass die Elektronen Flugzeiten von 160 bis 300 ns benötigten, um den Detektor zu erreichen; die Flugzeitdifferenzen betragen bis ca. 100 ns. Bei einem Magnetfeld von 10.03 Gauß hatten die Elektronen eine Gyrationperiode von  $t_C = 35.629$  ns und durchliefen demnach bis zu vier Knoten. In der zweiten Messung wurde das elektrische Feld deutlich erhöht (20.468 V/cm), was zu Flugzeiten zwischen 21 und 40 ns führte; die Flugzeitdifferenz betrug maximal lediglich 12 ns ! Das Magnetfeld war mit 9.62 Gauß nur geringfügig niedriger als in der Messung zuvor, was einer Zyklotrondauer von 37.14 ns entsprach, in der die komplette Impulsverteilung der Elektronen Platz fand (es wurden keine Knoten durchlaufen). Die Spektrometerabmessungen der beiden Experimente und die elektrischen Felder in den jeweiligen Sektionen können der nachfolgenden Tabelle 2.10 entnommen werden (siehe unten). Dabei werden die beiden Feldregionen der Elektronenspektrometereinheit nach den Längen  $x_A$  (dies ist die Entfernung vom Targetort bis zum Eingangsgitter der zweiten Feldregion) und  $x_B$  (dies ist die volle Länge der durchquerten zweiten Sektion) unterschieden und ihnen das jeweilige Feld  $E_A$  und  $E_B$  ( $E_B = 0$  im Fall einer Driftstrecke) zugewiesen (vgl. Abbildung 2.35 und Abbildung 2.36). Der Abstand vom Austrittsgitter der zweiten Spektrometersektion bis hin zum Detektor trägt die Bezeichnung  $x_{MCP}$ , und das dort vorherrschende Feld wird mit  $E_{MCP}$  abgekürzt. Die noch zu besprechende Rückstoßionenseite wird ganz analog indiziert, nur werden hier die Strecken mit „s“ und die Felder mit „F“ abgekürzt. Die Länge  $l_A$  ist einfach die Summe aus  $x_A$  und  $s_A$  und definiert den räumlichen und elektrischen Überlapp vom Elektronen- und Rückstoßionenspektrometer in dem (zumindest zeitweise) dasselbe homogene Absaugfeld vorliegt.



Das lokale Erdmagnetfeld wurde durch den Einsatz eines Helmholtz-Spulenpaares kompensiert, um zusätzliche Lorentz-Kräfte und die damit verbundenen Abweichungen von den Teilchensollbahnen zu vermeiden.



**Abbildung 2.35:** Trajektorien der Rückstoßionen (mit einer Energie von 13 eV, links) und Elektronen (mit einer Energie von 35 eV, rechts) im Impulsspektrometer. Die unterschiedlichen elektrischen Felder in den drei Spektrometersektionen (booster, extraction field und electron drift) sind grau hinterlegt. Die Elektronen gyrieren aufgrund des Magnetfeldes, welches parallel zur Spektrometerachse (Abzugsrichtung) ausgerichtet ist, auf Spiralbahnen (Messung 99).

## 2.5.2 Das Rückstoßionenspektrometer

Wie wir schon wissen, erhalten die Rückstoßionen nach der Molekülfragmentation durch die Coulomb-Explosion der entgegengesetzt geladenen Kerne eine mittlere Energie von ca. 9.4 eV, was einem Deuteronen-Impuls von etwa 50.5 a.u. entspricht. Um diese hohen Impulse auf den vorgegebenen Detektor mit einer aktiven Fläche von 80 mm Durchmesser abzubilden, sind zwei unterschiedliche Variationen realisiert worden. Bei beiden Varianten lag das Hauptaugenmerk auf der Fähigkeit, die Orientierung der Molekülachse zum Zeitpunkt der Ionisation, bei einer gleichzeitigen, koinzidenten Messung der beiden Photoelektronen, feststellen zu können. Aus dem vorherigen Paragraphen wissen wir, dass insbesondere der Elektronendetektor durch seine Bauhöhe und seine Viel-Teilchen-Verarbeitungsfähigkeit (Totzeit) über die gewünschte Impulsauflösung, das homogene, elektrische Abzugsfeld im Bereich der Targetzone maßgeblich bestimmt. Bei der Verwendung eines herkömmlichen DLA80-Vielkanalplatten Detektors (siehe [ROE02]) ist man gezwungen ein entsprechend niedriges Feld (ca. 3 V/cm) zu wählen. Liegen nun derart schwache Felder vor, versucht man den Rückstoßio-

nendetektor in möglichst geringer Distanz zur Reaktionszone zu platzieren. So kann man ein Aufweiten der Trajektorien im Spektrometer verhindern, und man erhält dann einen großen Ausschnitt des Phasenraumes des Endzustandes der Reaktion. Jedoch ist dieser Abstand nur bis zu einer unteren Grenze frei wählbar. Zum einen beschränkt nämlich die bereits vorgegebene Konstruktion des Spektromertisches und die Abmaße und Bauform der Halterung des Skimmers der zweiten Jetstufe der Targetpräparation den minimalen Abstand. Zum anderen spielen Felddurchgriffe des vorderen Multichannelplates des Rückstoßionendetektors eine immer größere Rolle, je weiter man sich der sensiblen Targetzone annähert. Diesen Limitierungen kann man aber durch eine entsprechend veränderte Konstruktion und der Verwendung immer feinmaschigerer Metallgitter noch effektiv entgegenwirken. Der Hauptgrund für den minimalen Abstand des Rückstoßionendetektors zur Targetzone hin resultiert aber aus dem räumlichen Überlapp des Elektronen- und Ionenspektrometers selbst. Wünscht man nämlich den vollen Raumwinkel der Elektronen durch das elektrische Abzugsfeld zu erfassen, indem man alle Elektronentrajektorien in Richtung des Elektronendetektors umbiegt, so muss man gewährleisten, dass auch die Elektronen noch nachgewiesen werden können, die mit maximaler, kinetischer Energie in entgegengesetzter Richtung zum Detektor emittiert werden. Bei einer Photonenenergie von etwa 80 eV verbleibt im Falle einer unsymmetrischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}}$  zwischen den beiden Elektronen nach Abzug der Energie für die Dissoziation (4.52 eV), der Doppelionisation (sie verlangt die Investition von zweimal der Bindungsenergie eines Elektrons im Wasserstoffatom  $2 \cdot 13.6$  eV) und der anschließenden Coulomb-Explosion (beide Rückstoßionen nehmen innerhalb der endothermen Reaktion jeweils 9.5 eV an kinetischer Energie auf) eine maximale kinetische Elektronenenergie von 30 eV. Bei einem elektrischen Feld von ca. 3 V/cm müssen demnach mindestens 10 cm freie Wegstrecke zur Verfügung stehen, damit die Elektronen ihre ganze kinetische Energie in potentielle Energie umwandeln, um dann mit der Geschwindigkeit Null in Richtung Elektronendetektor beschleunigt zu werden. Bei diesem Feld und dem dazugehörigen minimalen Abstand des Ionendetektors könnten lediglich Deuteronen, die unterhalb einem Winkel von  $\pm 17^\circ$  gegen die Spektrometerachse zum Detektor hin starten, detektiert werden; gegen die Feldrichtung würde der Winkel sogar unter  $\pm 6^\circ$  liegen. Einen Ausweg bietet die Pulsung des Spektrometers: In diesem Fall werden die unterschiedlich langen Flugzeiten der Elektronen gegenüber den schweren Rückstoßionen ausgenutzt. Wie wir schon wissen, vergehen vom Ereignis der Photodoppelionisation bis zum orts aufgelösten Detektieren der beiden Elektronen maximal etwa 300 ns. In dieser Zeit haben die Rückstoßionen aufgrund der Coulomb-Explosion erst ca. 9 mm und aufgrund der Beschleunigung im Absaugfeld nur ca. 0.64 mm zurückgelegt. Gelingt es, das elektrische Absaugfeld nach dieser Zeit durch Hochfahren der anliegenden Spannung entsprechend schnell zu erhöhen, können die Deuteronen mit vollem Raumwinkel erfasst werden, ohne dass dabei die Impulsauflösung der Elektronen in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Realisierung dieser Pulsung des Spektrometerfeldes stellt jedoch eine technische Herausforderung dar, denn das Feld und damit die Spannung am Spektrometer muss in sehr kurzer Zeit (idealerweise instantan) in etwa verdreißigfacht werden. Das Spektrometer stellt bedingt durch seine Bauart (siehe nächsten Abschnitt), eine lange Reihe von Kondensatoren (von jeweils einigen zehn Picofarad) dar, die damit sehr schnell aufgeladen werden müssen. Dazu müssen von der Spannungsversorgung recht hohe Spitzenströme elektrischer Ladung an die Elektroden des Spektrometers geliefert werden. Das Aufladen vergeht damit in einer end-

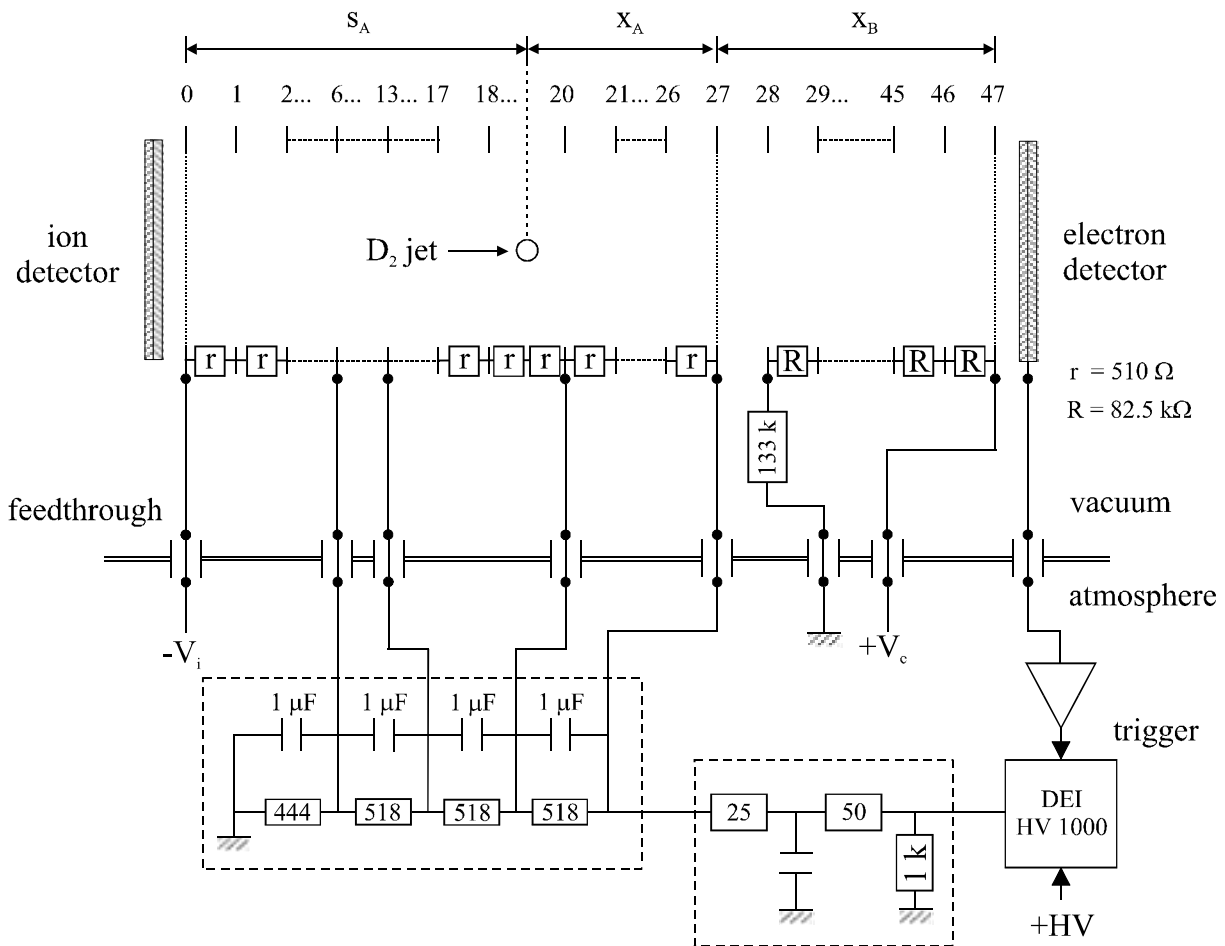
lichen Zeit, und damit geht der idealisierte scharfe Spannungspuls von einer Stufenform über in eine Pulsform mit einer Anstiegsdauer von ca. 250 ns (siehe auch Anhang A Abbildung A.3). Die Bewegung der Ionen wurde für diese Zeit in einem mittleren Feld beschrieben, so dass sich die Flugzeit aus über vier Geschwindigkeiten in Richtung des Absaugfeldes bestimmt:

- 1.) Die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  der Rückstoßionen induziert durch die Molekülfragmentation, die im Wesentlichen durch die Coulomb-Explosion beherrscht wird.
- 2.– 4.) Die Geschwindigkeiten  $v_1$ ,  $v_m$  und  $v_h$  bedingt durch die Beschleunigungen  $a_1$ ,  $a_m$  und  $a_h$  in den drei zeitlich anliegenden Feldern: Das niedrige Absaugfeld der Elektronen (engl. „low-field“; ca. 3 V/cm), das mittlere Feld bedingt durch die endliche Anstiegszeit der Spannungsflanke (engl. „mid-field“; ca. 40 V/cm) und das starke Abzugsfeld nach erreichter Aufladung des Spektrometers (engl. „high-field“; ca. 60 V/cm).

Durch die Beschreibung des zeitabhängigen, elektrischen Feldes  $F_A$  in Form von drei unterschiedlich lang wirkenden Feldern ist eine Berechnung nach der obigen Näherungsformel  $TOF = q \cdot F_A \cdot \Delta t$  zu ungenau, wenngleich die Ionen durch das hohe Feld letztendlich Energien  $q \cdot F_A$  von ca. 200 eV aufnehmen und damit etwa zwanzig Mal so viel wie aus der Coulomb-Explosion selbst. Die Berechnung der Flugzeit nach einer Integration über die im Feld zurückgelegten Streckenabschnitte lässt sich dem Anhang A entnehmen. Die Pulsung des Spektrometers und damit die Beschreibung durch ein mittleres Feld wird dabei umso besser, je schneller die Elektroden aufgeladen werden. Diese Aufgabe übernimmt ein schneller Hochspannungspulsgenerator, der im Wesentlichen aus einem Hochspannungsnetzgerät (1000 V, 0.5 A) und einem schnellen, elektronischen Schalter besteht, der die gewünschten Spannungen über einen selbstgefertigten Spannungsteiler an vier Punkte der ohmschen Widerstandskette des Spektrometers anlegt. Bei diesem Hochspannungsschalter der Firma DEI (siehe [DEI02]) ist ein schneller MOS-Feldeffekttransistor in der Lage maximal 950 V unterhalb von 20 ns (6 ns für 10-90 % von 850 V bei negativer Polarität der Ausgangsspannung, 10 ns für 10-90 % von 850 V bei positiver Polarität der Ausgangsspannung) zu schalten. Das Gerät wird über einen separaten Eingang gesteuert. Über diese Schnittstelle kann ein logischer Spannungspuls ( $5 \text{ V} \pm 1 \text{ V}$  an  $50 \text{ } \Omega$ ) den Zeitpunkt des Auslösens (engl. „trigger“) des Hochspannungspulses und dessen Dauer (55 ns bis  $10 \text{ } \mu\text{s}$ ) bestimmen. Die maximal verträgliche Wiederholfrequenz des Schalters beträgt 1 MHz. Im Betrieb wurden ca. 930 V innerhalb von 250 ns mit einer Rate von um die 18 kHz geschaltet. Das Netzgerät lieferte dabei einen Dauerstrom von 65 mA. Der Spannungsteiler musste mit einem Ventilator luftgekühlt werden; die elektrischen Kontakte wurden verschraubt, da das Lötzinn bei dieser Dauerbelastung (ca. 65 W) aufschmolz. Das Schalten von hohen Strömen mit hohen Geschwindigkeiten geht also nicht ohne Schwierigkeiten einher. Störende Induktivitäten im Hauptstromkreis sind hierbei das größte Problem, und diese dürfen vor allem nicht wieder auf den Hochspannungsschalter zurückkoppeln, um den MOS-FET, der sehr empfindlich auf Spannungsspitzen reagiert, nicht zu zerstören. Aber auch die Detektoren und deren Elektronik sind sensitiv auf Spannungspulse, wie sie beim plötzlichen Ein- und Ausschalten der Hochspannung am Spektrometer entstehen können. Aus diesem Grund wurde die Ausleseelektronik des Elektronen- und Rückstoßionendetektors bis zum Erreichen der Hochspannung (und beim Elektronendetektor auch

darüber hinaus) mit einem sogenannten Veto-Signal deaktiviert. Der Elektronendetektor und damit verbunden das Hauptauslösersignal (engl. „trigger-signal“) der Hochspannungspulsung war erst nach einer gewissen Zeit nach dem Abschalten der Hochspannung wieder für eine Orts- und Zeitauslese bereit; das Entladen der vier Teilkapazitäten des Spektrometers nahm eine vergleichbar lange Zeit wie die Aufladung in Anspruch (siehe Abbildung 2.36). Somit wurden unerwünschte Vor- und Nachschwinger sowie falsche Koinzidenzen weitgehend vermieden.

Das Rückstoßionenspektrometer bestand somit nur aus einer einzigen Beschleunigungsstrecke, deren Absaugfeld sich zeitlich veränderte. Auf eine Auslegung der Ionenflugstrecke nach einer Zeitfokussierung in erster oder zweiter Ordnung wurde bewusst verzichtet, da nicht mit reinen, zeitlich konstanten homogenen Feldern zu rechnen war; eine Fokussierung wäre demnach emissionswinkel- und energieabhängig. Die genauen Abmaße und Felder des Rückstoßionenzweiges des Spektrometers können aus der nachfolgenden Tabelle 2.10 entnommen werden.



**Abbildung 2.36:** Schematische Darstellung der Spannungsversorgung des gepulsten (Ionen-) Spektrometers durch den schnellen Hochspannungsschalter (DEI HV 1000), der über das MCP-Signal des Elektronendetektors angesteuert wird. Neben den Spannungsteilern (unten) sind die Hochvakuumdurchführungen (mitte) und die beiden Widerstandsketten der durchnummerierten Kupferelektroden zu erkennen. Der Kreis im Spektrometer markiert die Reaktionszone (Messung 98).

Im Falle der zweiten Messung (1999) stand ein Elektronendetektor mit geringerer Totzeit zur Verfügung, sodass das elektrische Abzugsfeld gerade so stark dimensioniert wurde (ca. 20 V/cm), dass beide Rückstoßionen unter vollem Raumwinkel nachgewiesen werden konnten. Dieses Feld erwies sich als ein immer noch guter Kompromiß für die Impulsauflösung der Elektronen. Aber auch für dieses moderate Feld musste der Ionendetektor so nahe wie möglich an der Targetzone platziert werden (siehe Abbildung 2.35). Wieder sind maximale Elektronenenergien von ca. 30 eV zu erwarten gewesen, die bei einer Emission gegen die elektrische Feldrichtung entsprechend 1.5 bis 2 cm Raum beanspruchten, damit die Elektronen nach wie vor ungehindert im Feld ihre Flugbahn umdrehen und nachgewiesen werden konnten. Diesen kritischen Elektronen wurden schließlich gute 2 cm Flugstrecke zugebilligt. Die Konstruktion der zweiten Jetstufe und die Bauhöhe des Rückstoßionendetektors ließen jedoch eine Befestigung an der Stelle des minimal möglichen Abstandes nicht zu. Statt die zweite Stufe des Überschallgastargets aufwendig umzubauen (was unter Umständen mit dem Verlust von Targetdichte verbunden gewesen wäre), wurde eine zweite, kurze Beschleunigungstrecke mit einem sehr hohen Feld (ca. 900 V/cm) nachgeschaltet, die kein weiteres Aufweiten der Ionentrajektorien über die verlängerte Wegstrecke (von ca. 2.8 cm) zuließ (aufgrund dieses nachhelfenden Zusatzfeldes spricht man auch von einer sogenannten Booster<sup>56</sup>-region). Das heißt, für die Projektion der Anfangsimpulse auf die drei Spektrometerachsen (x und y für die Orts- und z für die Zeitrichtung) ist nach wie vor das moderate Feld von ca.  $F_A = 20$  V/cm verantwortlich, das nachgeschaltete Booster-Feld transportiert die Ionen lediglich zu ihrem Nachweisort. Die Rückstoßionen nehmen in diesem Feld eine Energie  $q \cdot F_A$  auf (ca. 74 eV), die etwa acht mal höher liegt als die mittlere Energie aus der Coulomb-Explosion (ca. 9.5 eV). Wie im Fall der Elektronen ist damit die im Feld aufgenommene Energie immer noch ungefähr in derselben Größenordnung wie die Startenergie der nuklearen Fragmente nach der Doppelionisation. Den Zusammenhang zwischen der gemessenen Flugzeit und der Startgeschwindigkeit der Ionen kann man dem Anhang A entnehmen; die Berechnung der Startimpulse in Ortsrichtung erfolgt wie gewohnt (wir kommen im nächsten Kapitel noch einmal darauf zurück). Auch bei dieser Variante des Rückstoßionenspektrometers wurde auf eine nachgeschaltete Zeitfokussierung verzichtet, wodurch allein deswegen schon keine lineare Umrechnungsfunktion von der Flugzeit in die Anfangsgeschwindigkeit zur Anwendung kommen kann, da durch diese Geometrie die Flugzeitverteilung unsymmetrisch zur Flugzeit des Startimpulses Null ist. Des Weiteren musste bei beiden Varianten des Ionenspektrometers auf eine Ortsfokussierung mittels einer elektrostatischen Linse verzichtet werden, wie sie bereits häufig beim Nachweis von Ionen (siehe [Mer94, Merg96, Kha98, Web98, Ach99, Ert99, Kna00, Sch00]) und auch Molekülen (siehe [Afa01]) zum Einsatz kam. Die Platzierung einer elektrooptischen Linse in Gestalt eines Potentialsprunges im Feldbereich des Rückstoßionenspektrometers muss außerhalb des elektronischen Flugbahnbereiches erfolgen, da sonst die ungewollten Feldverzerrungen zu Abbildungsfehlern in den Elektronenimpulsen führen. Der starke Potentialsprung zwischen zwei Elektroden im Spektrometer führt zu elektrischen Feldkomponenten senkrecht zur eigentlichen Abzugsrichtung, welche die geladenen Teilchen wieder in Richtung der Spektrometerachse zurückführen können. Aus diesem Grund darf die Linse auch nicht beliebig stark sein, da sonst das homogene Absaugfeld der Targetzone immer mehr gestört wird. Damit liegt aber der wirksame Fokus der Linse

<sup>56</sup> Das Wort „booster“ ist die englische Bezeichnung für Verstärkung, Zusatz und/oder Nachhilfe.

in deutlicher Entfernung vom Austrittsgitter der ersten Beschleunigungszone (meist muss dazu auch die Driftstrecke entsprechend verlängert werden). Da keine Driftstrecke vorhanden war, lag der brauchbare Fokus aber weit hinter dem Detektor.

Die Ionen im ersten Versuch brauchen trotz des hohen Feldes aufgrund der doppelt so langen Flugstrecke im Mittel etwa 1180 ns. Die Deuteronen im ungepulsten Feld der zweiten Messung benötigten lediglich ca. 770 ns. Während im ersten Experiment nur ein Rückstoßion vermessen wurde und damit die Totzeit des Ionendetektors keine Rolle spielt, wurden im darauf folgenden Versuch koinzident mit den beiden Elektronen auch die beiden Rückstoßionen detektiert. Auch hier hat die Multihitfähigkeit Einfluss auf die Nachweiswahrscheinlichkeit der Deuteronen, wenngleich aufgrund der breiten Flugzeitverteilung von 500 bis 1200 ns und den damit verbundenen Flugzeitdifferenzen von bis zu 700 ns, die Totzeit von 18 ns nur wenig ins Gewicht fällt. Zum Nachweis diente in beiden Fällen ein gebräuchlicher DLA80-Detektor der Firma Roentdek mit zwei Multichannelplates; der aktive Durchmesser beträgt bei diesem Detektortyp knapp 80 mm (siehe [ROE02]). Nach dem Passieren des letzten Metallgitters und dem Verlassen des Spektrometers werden die Ionen für einen effektiven Nachweis noch nachbeschleunigt (die Funktionsweise der Detektoren wird im nächsten Abschnitt vorgestellt). Das Feld ist dabei meist so hoch, dass keine nennenswerte Zeit mehr bis zum Eintreffen auf dem Detektor vergeht.

Jahr 19 <sup>o</sup>	$s_{MCP}$ in [cm]	$F_{MCP}$ in [V/cm]	$s_B$ in [cm]	$F_B$ in [V/cm]	$s_A$ in [cm]	$F_A$ in [V/cm]	$l_A$ in [cm]	$x_A$ in [cm]	$E_A$ in [V/cm]	$x_B$ in [cm]	$E_B$ in [V/cm]	$x_{MCP}$ in [cm]	$E_{MCP}$ in [V/cm]
98	0.55	3545.5 2863.6 1909.1	n.v.	n.v.	10.64	2.97 40.663 60.89	15.33	4.69	2.97	11.4	0.454	0.59	491.5
99	0.65	6461.5	2.79	929.62	2.17	20.468	6.29	4.12	20.468	8.61	0	0.43	614.2
	Rückstoßionenspektrometer						∩	Elektronenspektrometer					

**Tabelle 2.10:** Abmaße ( $s$ ) und elektrische Felder ( $F$ ) des Rückstoßionen- und des Elektronenspektrometers ( $x$  und  $E$ ), sowie die Länge des räumlichen Überlapps ( $l_A$ ) für die beiden Messreihen im Jahr 1998 und -99.

Weitere spezifische Parameter der Experimente, wie die Photonenenergie  $E_\gamma$ , das angelegte Magnetfeld  $B$  (1 Gauß = 0.0001 T) und die damit verbundene Gyrationperiode  $t_C$  der Elektronen im Spektrometer, befinden sich in der nachfolgenden Tabelle 2.11. Das nach- und hochgestellte Sternchen der Photonenenergie der zweiten Messung deutet einen Vorbehalt an. Auf die genaue Bestimmung all dieser Spektrometer-, Feld- und Energiewerte wird in der Diskussion der Kalibration der Experimente noch einmal im nächsten Kapitel eingegangen.

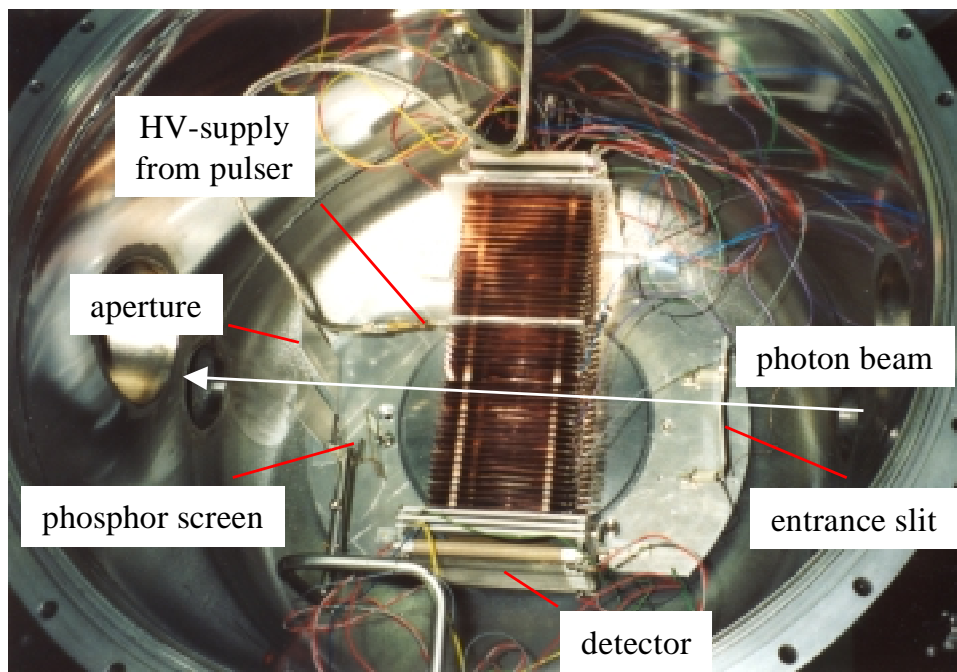
Jahr 19`	$E_\gamma$ in [eV]	B in [Gauß]	$t_C$ in [ns]
98	79.77	10.03	35.63
99	75.49*	9.62	37.14

**Tabelle 2.11:** *Photonenenergien  $E_\gamma$ , benutzte Magnetfelder  $B$  und die dazugehörigen Gyrationperioden  $t_C$  für die beiden Messungen im Jahr 1998 und -99. Der Stern („\*“) in der zweiten Zeile markiert einen Vorbehalt (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.1.4).*

### 2.5.3 Die technische Realisierung des Impulsspektrometers

Die technische Umsetzung der Spektrometer geschieht in einer einfachen Form: Hauptbestandteil der Spektrometereinheit stellen ca. 25 bis 45 dünne, quadratische Kupferplatten (0.5 mm Stärke, 10 cm Kantenlänge) dar, in deren Mitte ein Loch in der Größe der aktiven Detektoroberfläche (80 mm im Durchmesser) gestanzt wurde. In den vier Ecken der Kupferplatten wurden kleinere Führungslöcher (Durchmesser 4 mm) eingelassen, durch die vier Keramikstäbe gesteckt wurden, auf denen alle weiteren Kupferplatten aufgefädelt wurden (siehe Abbildung 2.37 und Anhang E Abbildung A.5). Der äquidistante Abstand der Kupferplatten wurde über isolierende Keramikhülsen (Außendurchmesser 6 mm, Länge 5 mm), die passgenau über die Keramikstangen gesteckt wurden, gewährleistet. Die Kupferplatten waren über eine einfache, ohmsche Widerstandskette (mit konstanten Widerständen von 0.5 M $\Omega$ ) elektrisch miteinander verbunden, an deren Enden die gewünschten Versorgungsspannungen eingestellt werden konnten. Das ganze Spektrometer wurde dabei leicht negativ gegenüber der Vakuumkammer (dem Erdpotential) elektrisch vorgespannt, um langsame Streuelektronen von den Kollimatoren und Schlitzblenden aus dem Abzugsbereich des elektrischen Feldes des Spektrometers fern zu halten und so die Häufigkeit der Untergrundereignisse so gering wie möglich zu halten. Die Übergänge in die einzelnen Feldregionen innerhalb des Spektrometers wurden durch feine Edelstahlgitter (250  $\mu$ m Maschenweite) realisiert, die über geeignete Spannringe in 3 mm starken Aluminiumträgern (ebenfalls mit einer Öffnung von 80 mm), die gleichfalls auf die Keramikstäbe aufgefädelt wurden, plan aufgezogen wurden. An diesen Bauteilen waren gleichzeitig Aluminiumbeine angeschraubt, über die durch Stellschrauben und geeignete, elektrisch isolierende Keramikblöcke mit eingelassenem Gewinde, das Spektrometer über der zweiten Skimmeröffnung höhenverstellbar positioniert werden konnte. Im Bereich der Targetzone, dem Überlapp von Gas- und Projektilstrahl wurde eine Kupferblende herausgenommen, um zu verhindern, dass sowohl Photonen als auch Gasatome oder -Moleküle an den Spektrometerplatten gestreut werden. Dadurch vergrößerte sich der Abstand der benachbarten Kupferplatten in diesem Bereich auf 10 mm. Der Widerstand im ohmschen Spannungsteiler wurde entsprechend angepasst bzw. verdoppelt, um ein homogenes elektrisches Feld am Targetort zu gewährleisten. Im Bereich der Driftstrecke wurden die Kupferelektroden elektrisch kurzgeschlossen. Vor den Detektoren, die direkt an den Spektrometerenden befestigt waren und mit einer Hochspannung von 250 (= Elektronenseite) bis 2500 V (= Rückstoßionenseite) betrieben wurden, mussten ebenfalls Edelstahlgitter eingezogen werden, um Felddurchgriffe der Vielkanalplatten (MCP's) in die Spektrometersektionen zu verhindern (eine Diskussion derartiger Effekte findet man unter [Ach99]). Die Definition der

elektrischen Felder über Kupfer- oder Edelstahlblenden (siehe auch [Web98]) stellt nur eine Möglichkeit der technischen Realisierung von Impulsspektrometern dar. In einer anderen Variante wird ein feiner Glasfaserfaden spiralförmig über isolierende Führungsstäbe gewickelt an dessen Enden die Versorgungsspannungen des Spektrometers angelegt werden (siehe [Mer94, Vog96, Spi96b und Mer96]).



**Abbildung 2.37:** Blick in die Experimentierkammer: Der Photonenstrahl verläuft von rechts nach links und passiert die Blenden und das Spektrometer (Bildmitte) sowie den Überschallgasstrahl in der Mitte der Kammer. Zu erkennen sind die Widerstandsketten und die Kupferelektroden der beiden Spektrometersektionen, sowie der Elektronen- (oben) und der Ionendetektor (unten). Links vom Spektrometer ist der verfahrbare Phosphorschirm auszumachen. Das koaxiale Hochspannungskabel des Hochleistungspulsers (DEI HV 1000) ist ebenfalls zu erkennen (Messung 98).

Eine andere Möglichkeit stellt die Benutzung von zwei parallel montierten Widerstandplatten dar, auf deren Innenseiten eine Widerstandspaste eingebrannt wurde, die als ein kontinuierlich abgestufter Spannungsteiler fungiert (siehe zum Beispiel [Mos96a, Ull97, Kol97, Sch99 und Kol01]). Die letzte Bauform hat den entscheidenden Vorteil einer sehr großen offenen Apertur und zudem eine große Vakuumverträglichkeit (sprich eine relativ kleine Oberfläche), wodurch ihr Einsatz in Speicherringen bevorzugt wird (zum Beispiel am Experimentier-Speicher-Ring ESR an der GSI).

## 2.6 Die Detektoren

Aus den vorangestellten Paragraphen über die Konzeption des Impulsspektrometers ging deutlich hervor, welche Schlüsselrolle den Eigenschaften der verwendeten Detektoren zu-



kommt. Besonders im Elektronenspektrometerzweig bestimmen die Fähigkeiten und die Bauformen des Teilchennachweisapparates die Dimensionen und die Stärke der elektrischen und magnetischen Felder. Ein Abbildungsverfahren (engl. „imaging-system“) wie das der Rückstoßionenimpulsspektroskopie (engl. Abkürzung: COLTRIMS) stellt damit durchaus hohe Ansprüche an die Charakteristiken der Detektoren. Ein heutiges, zur Verwendung kommendes Detektorsystem sollte sich durch folgende technische Eigenschaften auszeichnen:

1. Es sollen die unterschiedlichsten Spezies von Mikroobjekten (Elektronen, Ionen, Photonen) in einem möglichst ausgedehnten Energiebereich orts- und zeitaufgelöst nachgewiesen werden.
2. Schnelle Verarbeitungszeiten und eine hohe Ratenverträglichkeit sind für Mehrfachkoinzidenzmessungen bedeutend; die Zeit nach dem Registrieren eines Ereignisses, für die der Detektor blind für den Nachweis eines weiteren Teilchens ist (Totzeit), muss so gering wie möglich sein.
3. Die aktive Fläche des Detektorsystems sollte möglichst groß sein.
4. Eine kompakte Bauform und eine einfache Handhabung sollen den An- und Einbau sowie den Betrieb an den einfach aufgebauten Spektrometereinheiten (siehe oben Abbildung 2.37) in einer Vakuumkammer überschaubarer Größe ermöglichen.
5. Die Detektoren sollten für den Einsatz im Niederdruckbereich (Hoch- und Ultrahochvakuum) geschaffen und ausheizbar bis etwa 200° C sein.

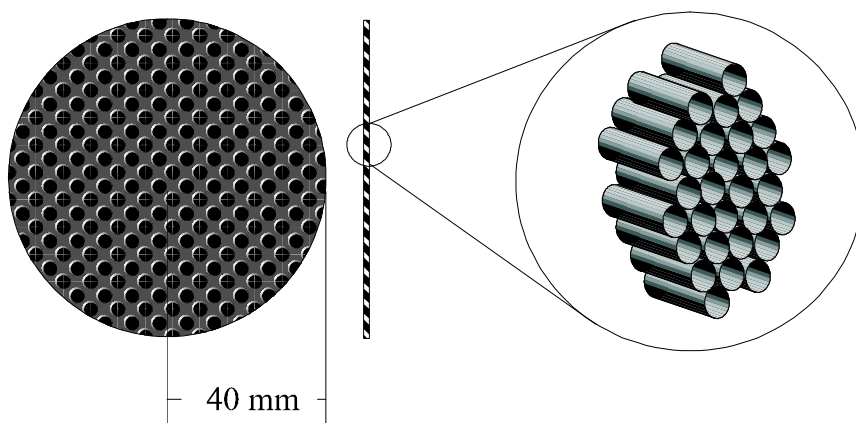
Diese Anforderungen lassen sich realisieren durch eine Kombination von sogenannten Micro- oder Multi-Kanal-Platten (engl. „Micro/Multi-Channel-Plates“; MCP) und zweidimensional ortsauflösenden Anoden, die das Signal der MCP's verarbeiten können und in eine Ortsinformation umwandeln. Die Multi-Channel-Plates, die eigentlich für die militärische Anwendung in Restlichtverstärkern (Nachtsichtgeräten etc.) konzipiert wurden, sind in rechteckiger, quadratischer und kreisrunder Bauform in unterschiedlichen Größen (25, 47, 80 und 120 mm sind typische Durchmesser) erhältlich (siehe [MCP02]). Ihr Preis steigt dabei allerdings mit der aktiven Fläche an. Als ortsauflösende Anode kommen verschiedene Typen in Frage (Resistiv-, Wedge & Strip-, Delayline-, Drahtgitter- oder Eland-Anode, CCD-Kameras und Phosphorschirme). Als besonders leistungsfähig und präzise haben sich die sogenannten Verzögerungsdraht (engl. „delayline“)-Anoden hervorgetan. Ihre Bauart ist dabei sehr einfach, und ihre Größe lässt sich leicht auf die vorgegebene, aktive Fläche der Channelplates anpassen. Im Folgenden soll nun näher auf den Aufbau und die Funktionsweise der Komponenten des Detektorsystems eingegangen werden.

### 2.6.1 Die MultiChannelPlates (MCP's)

Die Vielkanalplattendetektoren oder auch Multi-Channel-Plates (MCP's)<sup>57</sup> gehören zu der Familie der Sekundärelektronen-Vervielfacher bzw. der Teilchenkonverter, und ein Kanal als eine Einheit von circa ein bis zehn Millionen gleichartiger Kanäle funktioniert somit im

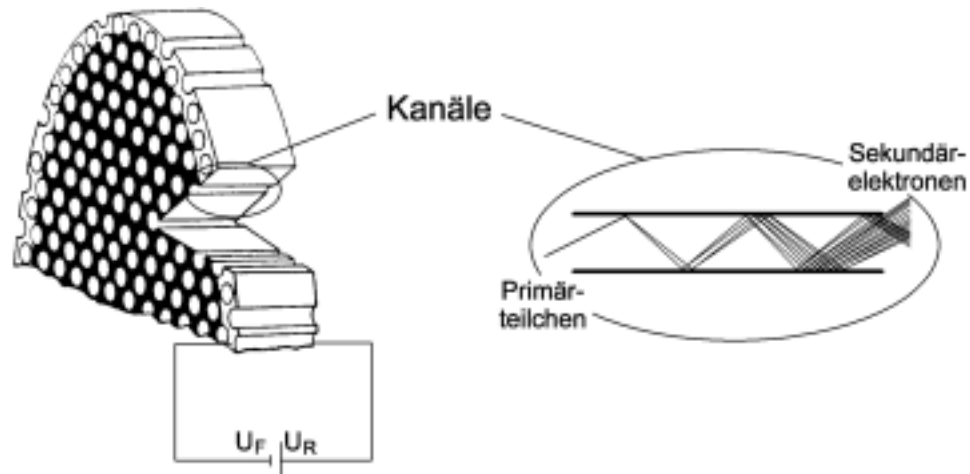
<sup>57</sup> Die Bezeichnung Mikrokanalplatten bzw. das englische Analogon „Mikro-Channel-Plates“ (MCP) ist ebenso zutreffend und gebräuchlich.

Grunde sehr ähnlich wie die schon lange bekannten „Photomultiplier“ (siehe z.B. [Ger93]). Ein Channel-Plate besteht also aus vielen kleinen, parallel zueinander angeordneten Bleiglaskanälen, deren Innenseiten mit einem hochohmigen Material mit einer kleinen Austrittsarbeit für Elektronen beschichtet wurde (siehe [Lar97]). Der typische Kanaldurchmesser beträgt hierbei um die 5 bis 25  $\mu\text{m}$ , und die Länge der Kanäle bzw. die Stärke der Glasplatten liegt zwischen 0.5 und 1.5 mm (siehe Abbildung 2.38). Die Eigenschaften eines Multi-Channel-Plates werden im Wesentlichen durch das Verhältnis von Kanallänge zu dessen Durchmesser bestimmt (typischerweise 60: 1; siehe [Wiz79, Spi01]). Die Wandstärke dieser Kanäle beträgt nur etwa 7  $\mu\text{m}$ . Der Flächendurchmesser der hier verwendeten Channel-Plates kann typischerweise, wie schon angegeben, zwischen 25 und 120 mm betragen. Die Herstellung ist sehr aufwendig (Schmelz- und Ziehverfahren), und große zusammenhängende, aktive Flächen sind damit sehr kostenintensiv. Will man über größere Flächen Teilchen nachweisen, geht man meist dazu über, einzelne Channel-Plate-Segmente zusammenzusetzen. Die aktive, offene, nutzbare Fläche einer Mikrokanalplatte (engl. „open area ratio“) beträgt durch die unvermeidlichen Stege der zusammengesetzten Kanäle rund 50 bis 70 % der Gesamtoberfläche und beschränkt damit die maximale Nachweiseffizienz.



**Abbildung 2.38:** Skizze eines Vielkanalglasplattendetektors (MCP) mit einem Durchmesser von 80 mm. Die Dicke der Glasplatte beträgt ca. 1 mm (aus [Sta01]).

Die Oberfläche des Plates ist mit einer niederohmigen Metalllegierung versehen, über die nun mit Hilfe eines Punktkontaktes eine Spannung von 800 bis 1400 Volt (je nach Hersteller) zwischen Vorder- und Rückseite des Plates angelegt werden kann. Ein nachzuweisendes, mikroskopisches Teilchen (ein Ion, Elektron oder auch ein UV-Photon), das nun auf der Vorderseite des Plates auftrifft, löst an den Innenwänden der Glaskanäle ein oder mehrere Elektronen aus, die, beschleunigt durch das anliegende, elektrische Feld (500 bis 1000 V/mm), über vielfache Elektronenstoßprozesse zu einer Elektronenlawine anwachsen kann (siehe Abbildung 2.39). Diese Lawine oder Elektronenwolke kann auf der Rückseite des Plates austreten und einer weiteren Anwendung zugeführt werden: Dies kann der orts aufgelöste Teilchennachweis auf einer entsprechenden Anode sein. Die Lawine kann aber auch in ein zweites oder drittes Multi-Channel-Plate eingekoppelt werden, um die Verstärkung zu erhöhen. Die Ausdehnung der austretenden Elektronenwolke liegt bei einigen Kanaldurchmessern.



**Abbildung 2.39:** (links) Schematische Darstellung einer Vielkanalglasplatte (MCP) an deren Vorder- und Rückseite die Versorgungsspannung  $U_F$  und  $U_R$  zur Erzeugung der Elektronenlawine angelegt wird. (rechts) Darstellung der Sekundärelektronenvervielfachung innerhalb eines Kanals des MCP-Detektors. Der typische Widerstand einer Glasplatte beträgt zwischen 30 und 100 M $\Omega$ . Es sind Potentialdifferenzen  $|U_F - U_R|$  von 800 bis 1400 V nötig (aus [Ach99]).

Die Kanäle einer Glasplatte sind für den effizienten Teilchennachweis gegenüber der Oberflächennormalen um etwa 8 bis 13° geneigt, um so das ungehinderte Durchlaufen eines nachzuweisenden Teilchens zu vermeiden und das sogenannte Rückdriften von Ionen, die durch Elektronenstöße mit den Restgasatomen entstanden sind, in entgegengesetzter Richtung zu verhindern. Sie sollen nach möglichst kurzer Zeit auf der Kanaloberfläche gestoppt werden und nicht auf der Vorderseite des Plates austreten. Die Ionen werden bei diesem Folgeprozess durch das elektrische Feld in den Kanälen aber beschleunigt und sind dann in der Lage an der Oberfläche der Glaskanäle weitere Sekundärelektronen auszulösen, die sich zu weiteren Elektronenlawinen ausbilden, welche zeitverzögert der eigentlichen Lawine folgen und einen oder mehrere unerwünschte(n) Folgepuls(e) (sogenannte Nachschwinger) erzeugen. Der Mechanismus der Ionenrückkopplung (engl. „ion-feedback“) ist demnach abhängig vom Restgasdruck in dem man die Micro-Channel-Plates betreibt; ein sinnvoller Betriebsdruck liegt generell unter  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar. Der Betrieb von Vielkanalplatten ist damit selbst an gute Vakuumverhältnisse gebunden; es gibt aber auch eigens gekapselte Micro-Channel-Plate-Anordnungen käuflich zu erwerben (meistes in Verbindung mit Photokathoden und Phosphorschirmen, ausgelegt als Photodetektor; siehe [Spi01 bzw. PRO02]), die an Atmosphäre betrieben werden können. Der Verstärkungsfaktor eines Plates liegt im Bereich von  $10^3$  bis  $10^4$ . In der Regel werden zwei (die sogenannte „chevron<sup>58</sup>“-Anordnung; siehe [Wiz79]) oder auch drei Plates (engl. „z-stack<sup>59</sup>“; siehe [Mer96]) zusammengefasst, indem man sie deckungsgleich, aber gedreht zueinander, übereinanderlegt, sodass man eine Verstärkung von  $10^6$  bis  $10^7$  erreichen kann (siehe auch [Spi01 bzw. MCP02]). Als Folge dieser Kombination tritt nun

<sup>58</sup> Chevron ist die englische Bezeichnung für „Armwinkel“ und bezieht sich auf die gewinkelte Anordnung der Glaskanäle der beiden Vielkanalplatten; dieses Synonym ist in der Tat eine Anspielung auf das Symbol eines bekannten U.S.-amerikanischen Treibstoffherstellers ☺.

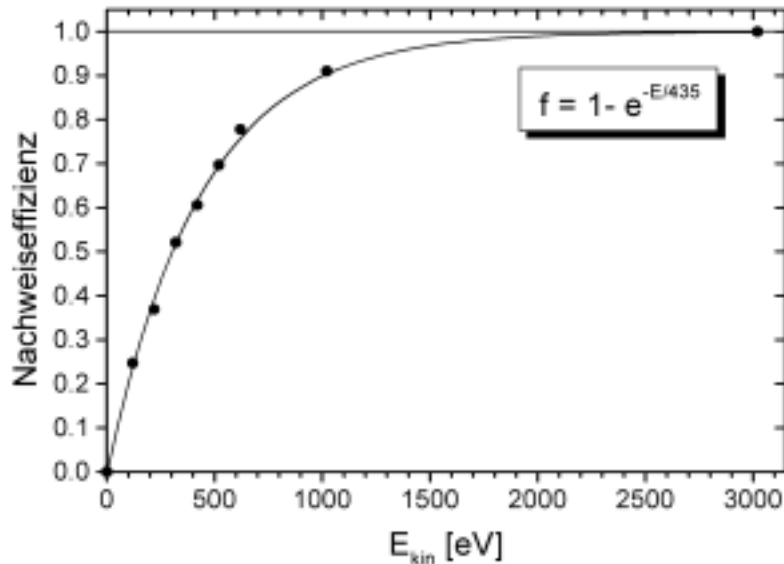
<sup>59</sup> Auch das „z“ ist ein Symbol für die Orientierung der Kanäle der drei speziell zueinander ausgerichteten Multi-Channel-Plates.

aber die Elektronenlawine des ersten oder zweiten Plates in mehrere Kanäle der folgenden Vielkanalglasplatte ein, und damit verschlechtert sich die Ortsauflösung des Plates um den Faktor 4 bis 10. Gleichzeitig verbessert sich aber die Energieauflösung des statistischen Prozesses der Sekundärelektronenvervielfachung, die sich in einer breiten, nahezu gaußförmigen Pulshöhenverteilung widerspiegelt (siehe z.B. [Wiz79, Spi96, Web98]). Der Gesamtwiderstand der Verstärkereinheit verzweifacht bzw. verdreifacht sich entsprechend, wobei ein Multi-Channel-Plate je nach Hersteller einen Widerstand von etwa 10 bis 100 M $\Omega$  aufweist.

Die maximale Verstärkung wird beschränkt durch Raumladungseffekte in der Lawine, die neu hinzukommende Elektronen zur Kanalwand hin zurückdrängen und so vom Verstärkungsprozess abhalten. Des Weiteren limitiert die maximale Geschwindigkeit, mit der weitere Elektronen aus den unteren Atomlagen der aufgedampften Elektronendonatorschicht zur Oberfläche der Kanalwand nachgeliefert werden können, die Verstärkung. Wird die Verstärkungsspannung so weit erhöht, dass diese begrenzenden Effekte in Erscheinung treten und eine weitere Erhöhung der Verstärkung nicht möglich ist, so hat man einen sättigenden Betriebsmodus des Channel-Plates erreicht. Im Extremfall erzeugt es nun unabhängig von der Art und der kinetischen Energie des nachzuweisenden Teilchens eine konstante Ladungsmenge. Ein drittes Plate im Detektoraufbau verstärkt diesen Effekt der Sättigung, der aber auch schon mit zweien erreicht wird. Es ist ratsam, die Channel-Plates in diesem Modus zu betreiben, um kleine Pulshöhen niederenergetischer Teilchen noch vom Untergrundrauschen trennen zu können. Dieses Grundrauschen rührt vor allem von den Dunkelpulsen der Plates her. Sie entstehen in der Hauptsache durch Zerfälle radioaktiver Isotope im Material des Channel-Plates und durch kosmische Strahlung (siehe [Fra87 und Sie88]). Für derartige Prozesse kann man eine Rate von 5 bis 20 Hz erwarten. Multichannelplates können kurzzeitig (wenige Minuten) eine eng lokalisierte Teilchenrate von einem bis zehn Megahertz vertragen, bevor der Strom in den einzelnen Kanälen derart anwächst, dass die aufgedampfte Elektronendonatorschicht abgetragen (engl. Synonym: „sputter“) wird, und das Channel-Plate dann auf Dauer geschädigt ist. Eine Dauerbelastung unter 200 kHz ist daher empfehlenswert.

Des Weiteren ist die maximale Nachweiseffizienz eines Teilchens abhängig von der Quanteneffizienz, mit der die ersten Sekundärelektronen im ersten (und vielleicht auch einzigen) Channel-Plate ausgelöst werden. Sie ist eine Funktion der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} = q \cdot \epsilon$  des auftreffenden, nachzuweisenden Teilchens. Das Teilchen der Ladung  $q$  muss daher unter Umständen eine spezielle Beschleunigungszone mit einem entsprechenden elektrischen Feld  $\epsilon$  durchlaufen, um effizient nachgewiesen zu werden; neutrale Mikroobjekte können daher nur sehr eingeschränkt detektiert werden. Zum Beispiel liegt der optimale Bereich der Nachbeschleunigungsspannung für den Nachweis von Heliumionen bei etwa 1500 eV/Ladung bis 3000 eV/Ladung (die Nachweiseffizienz  $f$ , die auf den Wert Eins normiert ist, gehorcht ungefähr dem mathematischen Zusammenhang  $f = 1 - \exp(-E_{\text{kin}}/435)$ ; siehe Abbildung 2.40 bzw. [Mer96]); für Elektronen liegt dieser Wert etwa bei 100 bis 300 V, also bis zu zehnmal tiefer. Deswegen wird aber das Channel-Plate an der Eintrittsseite des Detektors teilweise mit einer relativ hohen Spannung betrieben. Um Felddurchgriffe in den Extraktions- oder Driftbereich des Spektrometers zu vermeiden, muss das Spektrometer durch geeignete Gitter gegen derartige Feldverzerrungen abgeschirmt werden. An diesem Gitter können ungewollte Fokussierungen der Teilchenbahnen aus dem Spektrometer auftreten, da dieser oftmals sehr starke Potentialsprünge wie eine elektrooptische Linse wirkt (siehe [Ach99 und Wec01a]). Daher

wird unter Umständen die Ortsauflösung durch die Maschenweite des eingesetzten Metallgitters vor dem Detektor bestimmt. Es ist ein geeigneter Kompromiß aus der Maschenweite und der Transmission zu wählen (üblich sind Gitter mit 50  $\mu\text{m}$  Maschenweite und etwa 50 % Transmission, 250  $\mu\text{m}$  und 80 % oder 500  $\mu\text{m}$  mit etwa 85 %).



**Abbildung 2.40:** Nachweiseffizienz eines z-stack MCP-Detektors für einfach geladene Heliumionen ( $\text{He}^{1+}$ ) als Funktion ihrer kinetischen Auftreffenergie  $E_{\text{kin}}$ . Die Messdaten wurden bei  $E_{\text{kin}} = 3000 \text{ eV}$  auf eins normiert und durch die exponentielle Funktion  $f$  angepasst (durchgezogene Linie); aus [Mer96].

Der Abstand zwischen dem Gitter und der Vielkanalglasplatte ist aber nicht nur hinsichtlich der Fokussierungseigenschaften kritisch, sondern es werden unter Umständen auch Sekundärelektronen an den einzelnen Maschen ausgelöst, wenn das zu detektierende Teilchen das Gitter passiert. Sollen Elektronen nachgewiesen werden, muss das Gitter so nahe wie möglich vor der Vielkanalglasplatte positioniert werden, um die Detektion von diesen ungewollten und langsamen Untergrundelektronen (sogenannten Jalowy-Elektronen) zu vermeiden. Solche Elektronen können auch von einem Detektor stammen, der positive Ionen nachweist und am gegenüberliegenden Ende des Spektrometers positioniert ist. Diese Untergrundereignisse müssen dann in der nachgeschalteten Computerauswerterroutine eliminiert werden.

Die elektrische Versorgungsspannung des oder der Micro-Channel-Plates wird über einen hochohmigen Widerstand ( $\geq 100 \text{ k}\Omega$  bis  $2 \text{ M}\Omega$ ) angelegt. Tritt die Elektronenlawine am Schluss aus der Kombination von ein bis drei Channel-Plates aus, werden dem Stromkreis elektrische Ladungsträger entzogen. Ein solcher Prozess vollzieht sich in etwa in einem Zeitraum von weniger als einer halben bis zu einer ganzen Nanosekunde (typisch sind 400 ps; siehe [HAM96]). Die Zeitdauer  $t_{\text{MCP}}$  ist dabei abhängig von der Versorgungsspannung  $V$  und dem Verhältnis  $\alpha$  aus Kanaldurchmesser und Kanallänge:  $t_{\text{MCP}} \propto \alpha/V$ . Das Nachfließen der Elektronen aus der Spannungsversorgung in das Channel-Plate kann mit Hilfe eines kleinen Kondensators (einige Pico- bis wenige Nanofarad) als schneller Spannungspuls, der am ohmschen Vorwiderstand abfällt, kapazitiv ausgekoppelt werden (siehe auch Abbildung 2.43). Mit Hilfe dieses Pulses wird das Teilchen elektronisch nachgewiesen und der Zeitpunkt seines Nachweises bestimmt.

Nachdem wir kennen gelernt haben wie man das (Flug-) Zeitsignal  $t_{MCP}$  generiert, welches am besten in Relation zu einem fest mit der Ionisation verknüpften Zeitpunkt (etwa dem Maschinensignal des Photonenblitzes des Synchrotrons; engl. „bunch marker“) gemessen wird, soll nun im folgenden Abschnitt auf die Ortsauslese der Vielkanalglasplatte(n) mit Hilfe einer Verzögerungsdrahtanode und ihren speziellen Besonderheiten näher eingegangen werden.

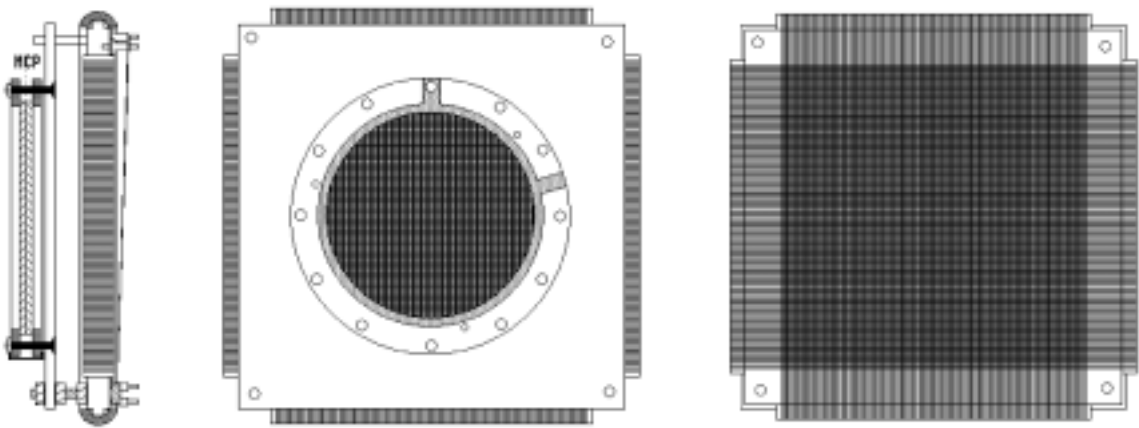
### 2.6.2 Die Delayline Anode

Für die schnelle elektronische Ortsauslese eines oder besser einer geeigneten Kombination (chevron oder z-stack) aus Multi-Channel-Plates kommen eigentlich nur drei Anodentypen in Frage. Sie können nach den jeweiligen Ansprüchen (Auflösung, Geschwindigkeit etc.) und Gegebenheiten des Spektrometers oder des Vakuumkammersystems einfach hinter das MCP-System eingesetzt und benutzt werden und, falls mehrere Detektoren betrieben werden, je nach vorhandener Ausseelektronik auch unter Umständen miteinander kombiniert werden. Ihre Bezeichnung spiegelt dabei die Art der Ortsbestimmung wider:

1. Die *Widerstandsanode* (engl. „Resistiv Anode“), bei der über eine Widerstandsmessung eine ortsbezogene Ladungswägung vorgenommen wird.
2. Die *Keil und Streifen -Anode* (engl. „Wedge & Strip-Anode“), bei der die Ladungsverteilung der Elektronenlawine durch eine spezielle geometrische Struktur segmentiert und codiert wird.
3. Die *Verzögerungsdrahtanode* (engl. „Delay-Line-Anode“), bei der die Ortsverteilung durch eine relative Laufzeitmessung ermittelt wird.

Die Widerstands- und die Keil & Streifen Anode messen Ladungsverteilungen über integrierende Vorverstärker und sind, begrenzt durch diese Zeitkonstante (ein bis zehn Microsekunden), gegenüber der Verzögerungsdrahtanode nochmals deutlich (etwa zehnmals) langsamer. Des Weiteren ist die Widerstandsanode über längere Messzeiten zu ungenau, da schlechte Eigenschaften in Bezug auf thermische Belastungen zu lokalen Veränderungen der Widerstandsschicht und damit leicht zu einer Veränderung der Linearität führen können. Auch die speziell segmentierte Struktur der Wedge & Strip-Anode zeigt durch das kapazitiv bedingte Übersprechverhalten der einzelnen Strukturen untereinander Abweichungen von einem linearen Abbildungsverhalten, die jedoch durch ein entsprechendes Korrekturverfahren in der Auswerterroutine minimiert werden können (siehe [Kha98, Ach99]). Obwohl bei beiden Anodentypen meist eine genügend gute Ortsauflösung erreicht werden kann (besser als 200  $\mu\text{m}$ ), ist ein Vierteilchennachweis innerhalb kürzester Zeitintervalle aufgrund des trägen Ladungstransports auf den hochohmigen Widerstandsschichten und der langsamen Verstärkerelektronik nicht möglich. Ganz anders bei der Verzögerungsdrahtanode: Der große Vorteil einer Delay-Line-Anode ist die hohe Verarbeitungsrate von über einem bis etwa zehn Megahertz und die große Linearität über die ganze aktive Fläche. Die Totzeit, welche abhängig von Auftreffort der nachzuweisenden Teilchen ist, liegt bei einer herkömmlichen Delay-Line-Anode (etwa einer DLA80; siehe [ROE02]) unter 10 bis 20 ns. Dabei ist der Aufbau und die Funktionsweise von einfachster Art und lässt sich gut auf die Spezifikationen der Multi-

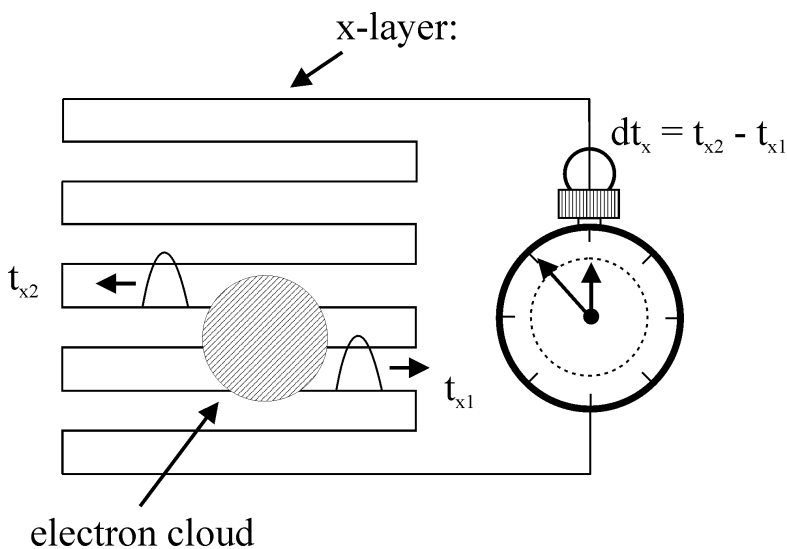
Channelplates anpassen. Die Idee einer Laufzeitmessung auf elektrisch leitenden Drähten ist dabei nichts Ungewöhnliches und findet Anwendung in vielen verschiedenartigen Detektorsystemen der Atom- und Kernphysik (z.B. in der Drahtkammer, engl. „Time-Projection-Chamber“ TPC eines Hochenergiephysikexperimentes). Die konkrete Idee, eine Laufzeitmessung für die Ortsauslese von Multi-Channel-Plates zu entwickeln, geht auf S.E. Sobottka und M.B. Williams zurück (siehe [Sob88 und die Weiterentwicklung nach Jag98]). Dabei wird eine Ortsrichtung in der Regel durch eine enge Wicklung eines elektrisch leitenden Drahtes (eine Legierung aus Kupfer und Zirkonium) über feine Schlitze spezieller halbformiger Keramikisolatoren, die an einem eigenen Anodenträger (bestehend aus Aluminium) angebracht sind, codiert. Für die Auslese der beiden Ortsrichtungen (x und y) sind bei einer gewöhnlichen Verzögerungsdrahtanode zwei um neunzig Grad gedrehte Drahtebenen notwendig (siehe Abbildung 2.41); bei der noch zu besprechenden hexagonalen Drahtanode stehen sogar drei Ebenen zur Verfügung.



**Abbildung 2.41:** (links) Seiten-, (mitte) Front- und (rechts) Rückansicht eines MCP-Detektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtauslese. In der Seitenansicht ist gut die Chevron-Anordnung der beiden Vielkanalglasplatten zu erkennen, die durch zwei Keramikringe zusammengehalten werden, die ihrerseits auf einem Aluminiumträger fixiert sind. In der Rückansicht erkennt man gut die zwei gekreuzten Drahtebenen.

Um das Prinzip etwas genauer zu erläutern, wollen wir uns zunächst auf eine Drahtebene konzentrieren: Die Funktionsweise beruht auf einer relativen Vergleichsmessung der Laufzeiten der Elektronenlawine zu beiden Enden des Drahtes (siehe Abbildung 2.42). Dies geschieht bei einer bekannten und je nach Größe der Anode bzw. Länge des Drahtes konstanten Gesamtlaufzeit eines scharfen Spannungspulses von einem zum anderen Drahtende. Diese Gesamtlaufzeit wird als Zeitsumme  $t_{\text{SUM}}$  der Drahtebene bezeichnet, da die Summe der Laufzeiten zu den beiden verschiedenen Enden des Drahtes unabhängig vom Auftreffort immer den gleichen Wert ergibt (die Gesamtlänge des Drahtes ändert sich ja nicht). Sie ist eine wichtige Kenngröße des Detektors (sie beträgt je nach Größe der Anode zwischen 30 und 120 ns). Die Elektronenlawine wird dabei, nachdem sie das Multi-Channel-Plate verlassen hat, noch einmal durch ein elektrisches Absaugfeld von 40 bis 80 V/mm nachbeschleunigt und trifft den Draht entsprechend der Ortsverteilung auf der Vielkanalglasplatte (MCP) an einer ganz bestimmten Stelle, die es herauszufinden gilt. Diese Stelle unterteilt die Gesamtlänge  $x$  in die Teilstücke  $x_1$  und  $x_2$ , welche die Distanzen zu den beiden Drahtenden markieren. Der elektro-

nische Puls fließt nun gleichmäßig aufgeteilt zu beiden Enden des Drahtes ab, wo er entsprechend elektronisch aufbereitet (verstärkt) und registriert wird. Die unterschiedlichen Laufzeiten  $t_{x1}$  und  $t_{x2}$ , welche für die beiden Strecken  $x_1$  und  $x_2$  benötigt werden, können somit vermessen werden. Dies geschieht am besten relativ zu einem gemeinsamen Zeitsignal, was das Eintreffen des Teilchens auf dem Detektor kennzeichnet (hierzu eignet sich das bereits ausgekoppelte MCP-Signal  $t_{MCP}$  vorzüglich). Die relative Ortsmessung wird somit auf eine relative Zeitmessung transformiert. Eine relative Zeitmessung stellt die genaueste Art einer physikalischen Messung dar, die man heutzutage überhaupt durchführen kann. Das Messprinzip der Verzögerungsdrahtanode weist sich somit durch eine sehr hohe Präzision aus, die praktisch nur von den verwendeten elektronischen Uhren (Bauteilen wie dem sogenannten „Time-to-Digital-Converter“; TDC) beschränkt wird. Kennt man den Umrechnungsfaktor von Zeit- in Ortseinheiten ( $t_{SUM,x}$  nach  $x$ ) durch eine entsprechende Kalibration (etwa mit Hilfe einer Lochmaske mit bekannten Lochdurchmessern), so kann man den Ort auf  $\mu\text{m}$  genau angeben.

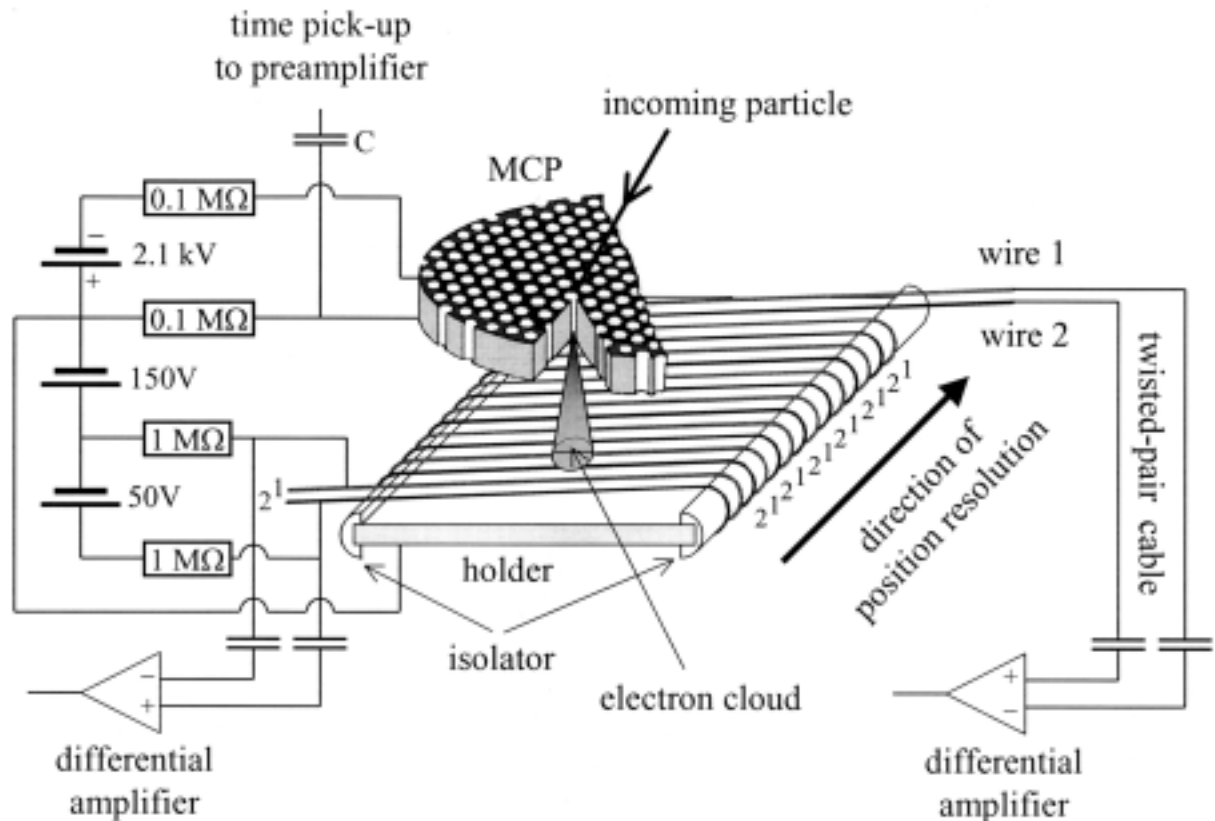


**Abbildung 2.42:** Durch die Messung der Differenzlaufzeit  $dt_x$  der beiden Pulse, die vom Auftreffort der Elektronenlawine ausgehen, kann mit einem entsprechenden Umrechnungsfaktor der Auftreffort bestimmt werden (schematische Darstellung).

Für eine möglichst hohe Auflösung sind scharfe Pulse und schnelle Verstärker erforderlich. Die ca. 0.5 mm starken Drähte werden möglichst eng (der Abstand beträgt 1 mm) über das Keramikgewinde der Isolatorhalbschalen des Anodenaluminiumträgers gewickelt. Je nach Größe des Channel-Plates werden 50 bis 130 Windungen benötigt, um den gesamten aktiven Durchmesser der Vielkanalglasplatte abzudecken. Die Gesamtlänge  $x$  beträgt demnach einige zehn Meter. Die Wellenlänge der elektronischen Signale auf den Drähten ist jedoch kleiner als ein Meter, und somit wirkt ein einzelner Draht wie eine Antenne, welche die Energie des Pulses abstrahlt. Um der Dispersion des schwachen Elektronenpulses von etwa 5 bis 20 mV auf dieser langen Strecke entgegenzuwirken, transportiert man die Energie am besten zwischen zwei parallel laufenden Drähten nach dem Prinzip einer hochfrequenzfähigen Lecher-Leitung (siehe [Ali97 und Spi01]). Somit kann man die Verluste minimieren und steile Pulsflanken gewährleisten. Daher besteht nun aber jede Drahtebene aus zwei versetzten (der Abstand der beiden Drähte beträgt 0.5 mm), parallelen Wicklungen, die beide positiv gegenüber dem Austritts-Channel-Plate (engl. Synonym: „MCP-back“) des Vielkanalplattensystems vorgespannt sind (siehe Abbildung 2.43). Die Elektronenlawine wird jedoch nur auf einen Draht, den sogenannten Signaldraht abgesaugt, indem dieser ein um 10 bis 50 V positiv höheres Potential zugewiesen bekommt. Die Energie des Pulses wird nun zwischen beiden Dräh-



ten transportiert und kann an den beiden Enden als Differenz (durch einen entsprechenden Differenzverstärker oder in jüngster Zeit durch einen kleinen Transformator) wieder verlustfrei ausgekoppelt und verstärkt werden. Der „passive Führungsdraht“ wird daher als Referenzdraht bezeichnet. Diese zweite Relativmessung (diesmal in der Verstärkung der Pulshöhe) hat den großen Vorteil, dass äußere, elektromagnetische Störsignale, die meist auf beide Anodendrähte gleichermaßen einkoppeln, weitgehend durch die Differenzbildung eliminiert werden können; man spricht von einer guten Gleichtaktunterdrückung. Die Signale einer Delayline Anode sind daher äußerst sauber und rauscharm.



**Abbildung 2.43:** Schematische Darstellung eines Vielkanalglasplattendetektors (MCP) in Verbindung mit einer eindimensionalen Ortsauslese durch eine Verzögerungsdrahtanode (Delay-Line), gebildet durch eine Lecherleitung (Draht 1 und 2). Für eine zweidimensionale Ortsauslese wird eine weitere, um 90° gedrehte Drahtebene um die Trägerplatte (Holder) gewickelt (aus [Sch00]).

Dennoch kommt den elektronischen Pulsen auf der Lecher-Leitung natürlich eine endliche Breite bzw. ein endliches Zeitintervall  $\leq 5$  ns zu. Dies rührt allein schon daher, dass die Elektronenlawine eine räumliche Ausdehnung von etwa 2 bis 6 mm aufweist und somit gleichzeitig auf mehrere parallele Drähte auftrifft. Dies ist aber auch von Vorteil, denn ohne die damit verbundene örtliche Messung der Schwerpunktladung wäre die Auflösung der Anode auf den Abstand der Drähte limitiert. Es ist jedoch darauf zu achten, dass dann bei einer derartigen Ladungsteilung die Pulsanstiegszeit in etwa mit der Laufzeitverzögerung pro Drahtwicklung übereinstimmt, damit sich das Signal nicht aufspaltet (siehe [Gro72]). Treffen zwei oder mehrere Teilchen innerhalb der Gesamtlaufzeit auf die Drahtebene auf, sind vier oder mehr Pulse gleichzeitig auf der Lecher-Leitung unterwegs, die sich teilweise durchlaufen und in unterschiedlichen Kombinationen verschiedene Differenzzeiten bzw. Auftrefforte ergeben.

Die richtigen Laufzeiten zu den verschiedenen Enden der Anode können aber anhand der konstanten Summenzeitbeziehung

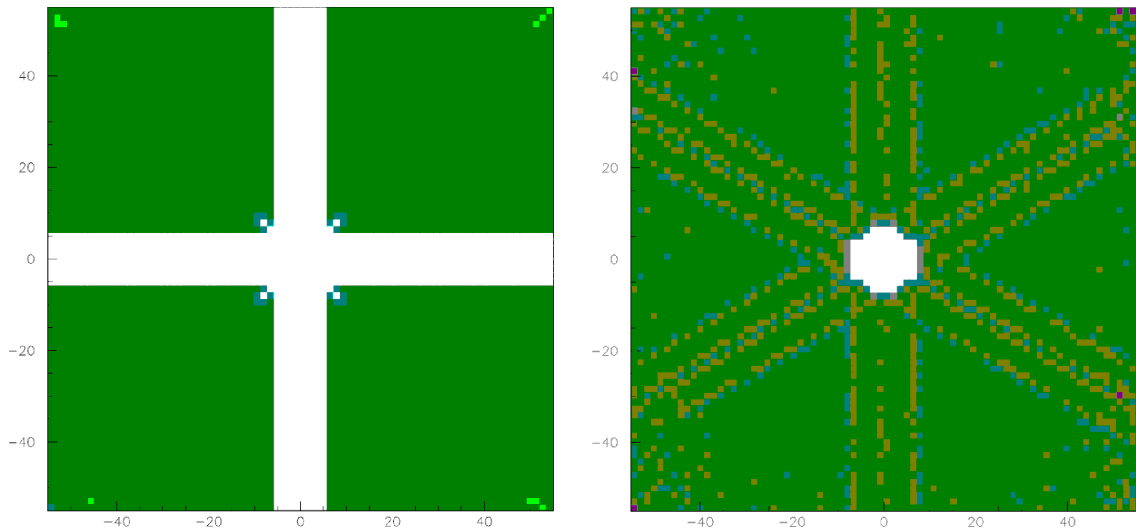
$$t_{\text{SUM},x} = 2 \cdot t_{\text{MCP}} - (t_{x1} + t_{x2}) \quad (2.85)$$

solange eindeutig einander zugeordnet werden, bis sich die Pulse untrennbar überlappen, was immer dann der Fall ist, wenn die beiden Elektronenlawinen an eng benachbarten Stellen auf der Drahtebene auftreffen. Es bildet sich ein sogenannter Totzeitstreifen entlang der Drahtwicklung mit einer Länge des aktiven Channel-Plate-Durchmessers und einer Breite von etwa  $\pm 5$  Drahtabständen (ca.  $\pm 5$  mm) um den Auftreffort des Ladungsschwerpunktes herum aus. Die Breite der Zeitsumme ist ein geeignetes Maß dafür, wie gut sich solche Pulse noch trennen lassen. Fehlt eines der Laufzeitsignale  $t_{x1}$  und  $t_{x2}$  oder das Flugzeitsignal des Multi-Channel-Plates  $t_{\text{MCP}}$ , so kann man bei bekannter Zeitsumme  $t_{\text{SUM},x}$  ein Signal des Teilchens über die obige Gleichung im Nachhinein in einer Computerauswerteroutine rekonstruieren, und es ist nicht nötig dieses Ereignis (engl. „event“) zu verwerfen. Dies geschieht mit guter Genauigkeit, je schärfer die Form der Zeitsumme ist. Scharfe Zeitsummen sind daher ein wichtiger zu optimierender Parameter. Dies geschieht durch eine geeignete Variation der Channel-Plate-Versorgungsspannungen, der richtigen Auskopplung der Spannungspulse (Änderung der Zeitkonstante des RC-Gliedes) und der Verwendung geeigneter, elektronischer Verstärker- und Auslöse- (engl. „trigger“) oder Zählmodule (die sogenannte „Constant-Fraction“ Triggereinheit). Zudem können aber auch inhomogene bzw. ungleichmäßige Wicklungen (bedingt durch die Fertigungsgenauigkeit der Keramikisolatoren und des Edelstahlanodenträgers sowie der Zugspannung des Kupferdrahtes) die Breite der Summe beeinflussen. Diese weist dann unter Umständen eine Ortsabhängigkeit auf; in diesem Fall hilft eine spätere Korrektur der Gesamtlaufzeit in Abhängigkeit vom Auftreffort auf den Anodendrähten<sup>60</sup> in der Auswerteroutine (engl. „software“-Analyse).

Aufgrund der Nachbeschleunigung der Elektronenlawine und der hohen Transmission einer Drahtebene treffen nicht alle Elektronen auf den Signaldraht der ersten Ebene, sondern die verbleibenden Elektronen können auf eine zweite oder dritte Ebene abgesaugt werden. Auf diesen Ebenen kann eine weitere Ortsanalyse durch eine relative Laufzeitmessung durchgeführt werden. In der Regel reichen zwei unter neunzig Grad zueinander gedrehte, parallele Drahtebenen aus, um die Auftrefforte eines Teilchens auf ein Mutli-Channel-Plate auszulesen. Es gelten dann für die y-Richtung dieselben Eigenschaften und Zusammenhänge wie für die x-Richtung. Für das gleichzeitige bzw. zeitlich geringfügig getrennte Auftreffen ( $\Delta t \leq 10$  bis 20 ns) von zwei Teilchen entsteht so ein örtliches Totzeitkreuz (dies ist die Addition der beiden senkrechten Totzeitstreifen der beiden getrennten Drahtebenen) mit einer Stärke von etwa 10 mm in der das zweite Teilchen weder orts- noch zeitaufgelöst nachgewiesen werden kann (siehe Abbildung 2.44 links).

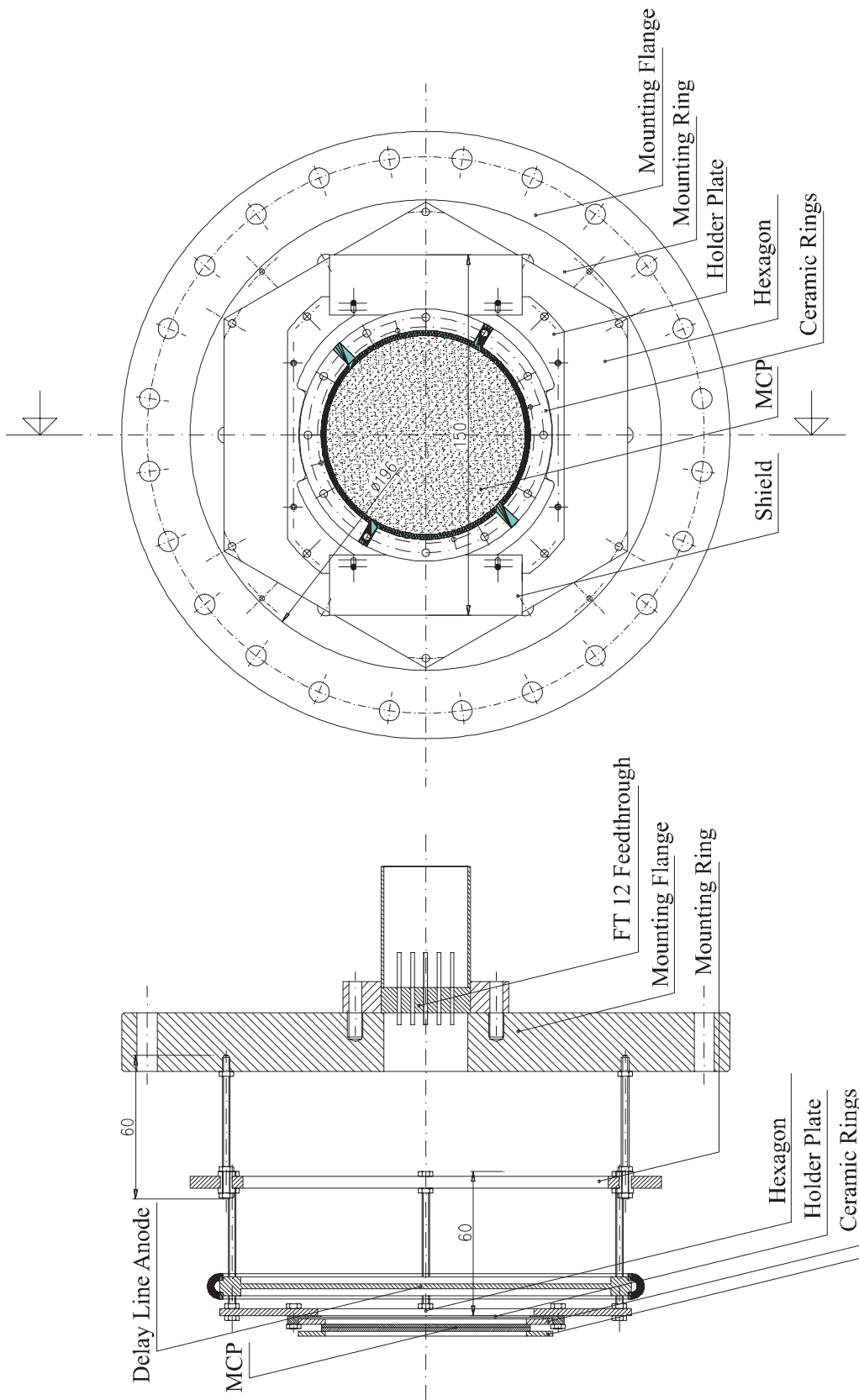
---

<sup>60</sup> Die angesprochene Korrektur ist in Abhängigkeit des Ortes auf einer Drahtebene vorzunehmen. Beachten Sie bitte, dass die Ausrichtung einer Drahtebene nicht notwendigerweise mit den Ortskoordinaten des Multichannel-plates zusammenfallen muss; dies ist z.B. bei einer hexagonalen Anode mit drei Anodendrahtebenen (siehe unten) leicht einzusehen.



**Abbildung 2.44:** Simulation der inaktiven Fläche eines Vielkanalglasplattendetektors mit einer Ortsauslese in Form einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode (links) und einer hexagonalen Anode (rechts) für zwei zeitgleiche Ereignisse auf dem Multichannelplate (das erste Teilchen landet immer in der Mitte des Detektors; gezeigt ist die messbare Verteilung des zweiten Teilchens). Die elektronische Verarbeitungstotzeit beträgt 12 ns. Links ist das Totzeitkreuz der quadratischen Anode gut zu erkennen. Die Skala der beiden Ortsrichtungen ist in [mm] angegeben (aus [Cza01]).

In dieser Region ist der Detektor für die Länge der Totzeit blind für den Nachweis eines weiteren Teilchens, in den Bereichen darüber hinaus ist ein koinzidenter Nachweis problemlos möglich. Dieser relativ große, blinde Ortsbereich lässt sich aber durch eine weitere, dritte Drahtebene von einem Kreuz auf einen Kreis (eigentlich ein Sechseck) mit einem Durchmesser von etwa 10 mm reduzieren. Die Anordnung der drei unabhängigen Drahtebenen mit einem Zwischenwinkel von jeweils sechzig Grad stellt die neuartige hexagonale Formgebung einer multihitfähigen, ortsauflösenden Anode dar (siehe Abbildung 2.45). Die Gestalt in Form eines gleichseitigen Sechsecks (Hexagons) verleiht dem Verzögerungsdrahtträger das Akronym „Hex-Anode“. Der Grundgedanke bei einer derartigen Anordnung ist sehr simpel: Trifft ein zweites Teilchen innerhalb der kritischen Totzeit im Totzeitstreifen einer Drahtebene (indizieren wir sie mit  $r$ ) auf, so kann es dort nicht registriert werden. Eine weitere Ebene (diese beszeichnen wir mit  $s$ ), die um einen sinnvollen Zwischenwinkel  $\beta$  im Bereich von 20 bis 70 Grad (Null und neunzig Grad ergeben keinen weiteren Informationsgewinn für die Ortsrichtung der  $r$ -Ebene) gedreht angeordnet ist, kann jedoch ohne weiteres den Ort der zweiten Elektronenlawine bestimmen. Diese  $s$ -Ebene beinhaltet aber nicht nur eine Ortskomponente, die über den Cosinus des Zwischenwinkels  $\beta$  parallel zur  $r$ -Ebene ausgerichtet ist, sondern auch eine Komponente der dritten Ebene (wir nennen sie hier  $t$ -Ebene) über den Sinus des Zwischenwinkels  $\beta$ . Prinzipiell ist die Anzahl der Drahtebenen und die Wahl der Zwischenwinkel in diesem eingeschränkten Bereich willkürlich. Jedoch bietet sich aufgrund einer gesteigerten Transmission und der einfachen technischen Realisierung und Handhabung (der Einsatz und die Bedienung von wenigen Elektronikmodulen) eine symmetrische Aufteilung des Ortsraumes mit möglichst wenigen Drahtebenen ( $> 2$ ) an: Im Fall von drei Drahtebenen ergibt sich deswegen ein Winkel von  $\alpha = 60^\circ$  und das damit verbundene, sechseckige Aussehen (siehe Abbildung 2.46).



**Abbildung 2.45:** Schematische Darstellung eines kompletten MCP-Detektors mit Verzögerungsdrahtauslese in Form einer Hex-Anode, montiert auf einem CF-150 Flansch. In der Seitenansicht (links) ist die (UH-)Vakuumdurchführung für 12 elektrische Anschlüsse zu erkennen. In der Frontansicht (rechts) kann man das sechseckige Profil des MCP-Trägers, der die ganze Anode abdeckt, erkennen.

Eine dritte Drahtebene rekonstruiert also in den Ortsrichtungen der beiden anderen Ebenen die sonst verlorene Information des Totzeitstreifens. Dies ist eine wechselseitige Beziehung,

und keine Ebene ist durch den symmetrischen Aufbau vor der anderen ausgezeichnet. Die internen Ortsrichtungen der einzelnen Drahtebenen r, s und t müssen auch nicht mit den Raumkoordinaten x und y des Laborsystems aufeinander fallen (in der Praxis richtet man die Anode aber meist aufgrund ihrer Bauform so aus, dass eine flache Seite mit der horizontalen x-Achse übereinstimmt; dies ist aber allein an bautechnische Auflagen des Vakuumkammer-systems geknüpft). Die blinde Zone beschränkt sich jetzt nur noch auf den geometrischen Überlapp der Totzeitstreifen aller drei Ebenen und kommt einer Kreisform mit einem Durchmesser von 10 mm nahe (siehe Abbildung 2.44 rechts). Richten wir beispielsweise die Hex-Anode so aus, dass die Raumkoordinate x des Laborsystems mit der Ortskomponente der r-Achse übereinstimmt, lassen sich die Auftrefforte auf dem Channel-Plate nach folgenden drei, leicht zu überlegenden, gleichwertigen, linear unabhängigen Ortsberechnungen bestimmen:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta r_r \\ \Delta r_s \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta r_r \\ \Delta r_t \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta r_s \\ \Delta r_t \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.86)$$

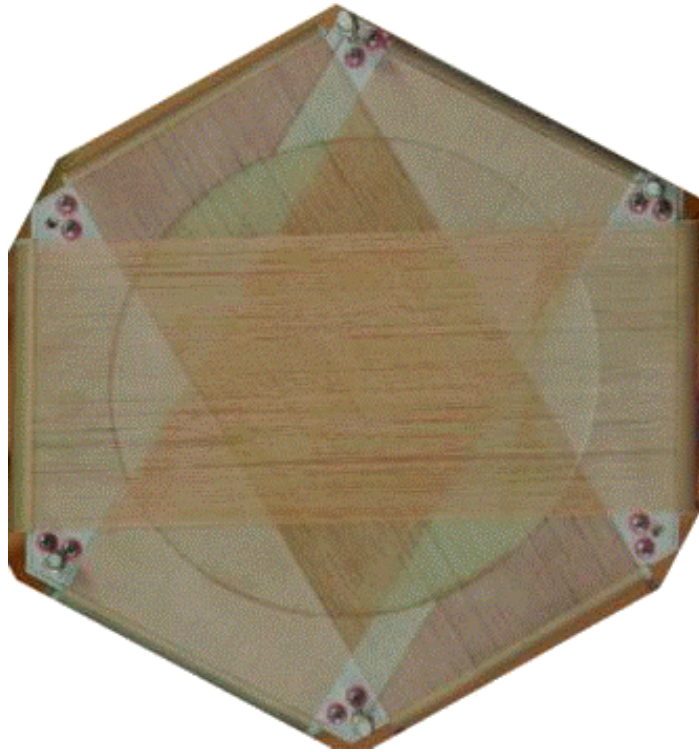
Die Abkürzung  $\Delta r_{r, s, t}$  steht für die aus der Zeitdifferenz der Laufzeiten zu den unterschiedlichen Enden einer Drahtebene berechnete Ortsinformation (mit dem Umrechnungsfaktor k;  $[k] = \text{mm/ns}$ ) senkrecht zur Drahtlänge in der jeweiligen Ebene:  $\Delta r_r = k \cdot (t_{r1} - t_{r2})$  usw. Die Werte der Matrizeneinträge beinhalten den Zwischenwinkel  $\beta$  der Drahtebenen und ergeben sich aus den bekannten Winkelbeziehungen:

$$\cos(30^\circ) = \sqrt{3}/2 \quad \text{und} \quad \cos(60^\circ) = 1/2. \quad (2.87)$$

Für das erste und einzelne Ereignis und die Mehrfacheinschläge (engl. „multihits“) außerhalb des Totzeitstreifenüberlapps ist die Ortsberechnung sogar überbestimmt. Nach erfolgter Kalibrierung ist dadurch eine äußerst präzise und zuverlässige Messmethode vorhanden. Auch die Rekonstruktion von Signalen bei unvollständigen Laufzeitmessungen auf einer Drahtebene (beispielsweise wurde der Eintreffzeitpunkt an einem Drahtende aufgrund zu geringer Pulshöhe nicht erfasst) fällt somit viel leichter. Bei den hier gewählten Spektrometerfeldern und den daraus resultierenden Differenzflugzeiten unterhalb von 12 ns für die beiden koinzidenten Elektronen musste sogar das MCP-Zeitsignal des zweiten Elektrons und damit die Information über dessen absolute Flugzeit im Spektrometer *immer* rekonstruiert werden, da die Verstärkerelektronik für diese kurzen Zeitintervalle zu langsam war. Dies wäre mit einer gewöhnlichen quadratischen Anode nur sehr (orts-)eingeschränkt möglich gewesen.

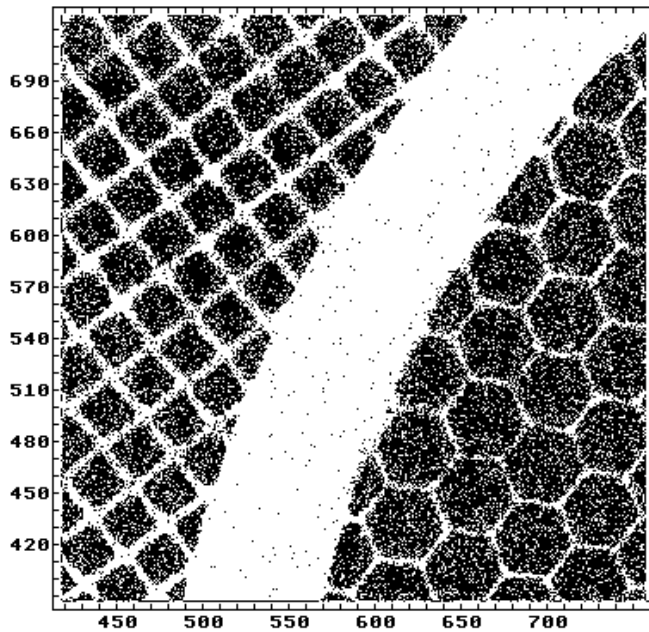
Der Nachteil einer Hex-Anode stellt die großflächige Bauform bzw. die große Bauhöhe dar. Für einen Überlapp aller drei Drahtebenen mit dem Durchmesser des aktiven Bereiches eines Multi-Channel-Plate-Systems muss die Entfernung gegenüberliegender Ecken des Hexagons

fast doppelt so gross wie der Glasplattendurchmesser sein (vgl. Abbildung 2.46). Ein Channel-Plate-Detektor mit einer Hex-Anode als Ortsauslese nimmt daher gegenüber einem vergleichbaren Detektor mit gewöhnlicher, quadratischer Delayline-Anode ungefähr 1.75-mal soviel Platz in den beiden Ortsdimensionen (x und y) ein. Damit wird auch klar, warum man die Hex-Anode vorwiegend mit einer Kantenlänge parallel zum Kammerboden positioniert.



**Abbildung 2.46:** Photographie der Hex-Anode: Es sind gut die drei um  $60^\circ$  gegeneinander verdrehten Drahtebenen (r, s und t) zu erkennen. Die Schraubenpaare in den Ecken des Hexagons dienen zur Befestigung der isoliert aufgehängten Drahtpaare einer jeden Ebene (Lecherleitung).

Ansonsten sind sämtliche Spezifikationen der beiden Delaylineanodentypen gleich. Beide Detektortypen sind ausheizbar bis  $200^\circ\text{C}$  und mechanisch sensibel (die Drähte dürfen nicht geknickt oder abgerissen werden). Die Signale der Laufzeitmessungen müssen immer über verdrehte Doppelleitungen (engl. „twisted-pair“) zu den Buchsenflanschen bzw. Vakuumdurchführungen geleitet werden, um die Dispersion der Spannungspulse zu vermeiden. Jede zusätzliche Kabellänge bzw. jedes Zwischenstück hat einen Einfluss auf die relative Zeitmessung und darf nach der Kalibration nicht verändert werden. Im Falle einer quadratischen Anode (wie zum Beispiel bei der DLA80) müssen vier, im Falle der Hex-Anode sechs Drahtpaare dem Differenzverstärker bzw. den Transformatoren zur weiteren Verarbeitung zugeführt werden. Die benutzte Elektronik erweist sich in ihren Spezifikationen als hochkritisch. Allein die Anstiegs- und Abfallzeit der Verstärkerpulse, die Geschwindigkeit des Triggermoduls und die Auflösung des TDC's in Relation zur Laufzeit des Elektronenpulses pro Drahtwicklung auf der Anode stellen zur Zeit die Limitierung der möglichen Auflösung dar (momentan liegt der Rekord bei 50 ps; damit sind Ortsauflösungen von unter  $50\ \mu\text{m}$  möglich, siehe auch Abbildung 2.47).



**Abbildung 2.47:** Ausschnittsvergrößerung eines Detektorbildes, aufgenommen mit einer Kombination von verschiedenen regelmässigen Lochmasken, die mit einer Alpha-Quelle bestrahlt wurden. Die Gitterkonstanten der Maske betragen 1.9 und 3 mm. Die Stege weisen eine Breite von 0.4 und 0.2 mm auf.

Die Verarbeitung der Laufzeitsignale sieht damit also wie folgt aus (siehe auch Abbildung 2.48): Nachdem die Pulse über twisted-pair- und/oder Koaxleitungen (auch diese vermeiden die Dispersion der Hochfrequenzpulse) aus der Vakuumkammer geleitet wurden, werden sie kapazitiv vom Gleichspannungssignal entkoppelt (dies geschieht durch den Einsatz von RC-Gliedern) und durch den Differenzverstärker oder besser noch durch eine Kombination eines kleinen Transformators mit einem sehr schnellen Verstärker elektronisch aufbereitet (Verstärkungsfaktoren von 50 bis 200 sind nötig). Die Anpassung dieser Auskoppel elektronik (an  $50 \Omega$ ) ist kritisch; eine variable Einstellung der Zeitkonstanten ( $\tau = RC$ ) ist notwendig, um Reflexionen und damit verbundene Nachschwinger zu vermeiden oder zumindest zu minimieren. Die echten Pulshöhen sollten nach dieser Aufbereitung zwischen 50 und 800 mV betragen. Um die guten Spannungspulse unterschiedlicher Höhe vom Restrauschen (hauptsächlich das des Verstärkers) zu trennen und in genormte Signale zu überführen, werden Triggermodule (in sogenannter „constant-fraction“ Logik) verwendet, die es erlauben, eine sinnvolle Schwelle, unterhalb der kein Puls registriert wird, einzustellen und für jedes zulässige Signal einen sogenannten NIM-Standardpuls (Amplitude:  $-0.8$  mV, Breite:  $\geq 5$  ns) ausgeben. Diese Signale können unter Umständen über entsprechende elektronische Bausteine, logische Gatter und (Kabel-) Verzögerungsmodule (engl. „delay“) weiterverarbeitet werden, bevor sie schließlich dem TDC übergeben werden, der die Laufzeiten digitalisiert und dem Computer zur Berechnung übergibt. Jede Kabellänge und elektronische Verarbeitungszeit fällt bis zum Erreichen der elektronischen Stoppuhr (TDC) ins Gewicht. Auf möglichst gleiche Signalwege für alle vier oder sechs Pulse der Anode ist zu achten, denn Laufzeitunterschiede sollen sich hauptsächlich aufgrund von unterschiedlichen Auftrefforten, nicht aber wegen unterschiedlich langen Signalwegen in und zwischen den elektronischen Bausteinen ergeben.

Es gibt sehr unterschiedliche TDC-Module käuflich zu erwerben. Ihre minimal und maximal möglichen Messzeitintervalle, in der die Zeitsignale relativ zueinander erfasst und digitalisiert werden können, das sogenannte Gatter (engl. „gate“; minimale Öffnungsdauer =  $0.1 \mu\text{s}$ , maximale Öffnungszeit =  $32 \mu\text{s}$ ) und die Auflösung ( $0.05$  bis  $0.5$  ns) sind oftmals in einem ge-

wissen Bereich variabel aber bedingen einander: Je größer das Gatter desto schlechter ist die Auflösung. Nicht jeder TDC ist multihitfähig, kann also mehrere Signale auf einem Kanal innerhalb des Gates akzeptieren. In diesem Fall wird das zweite Signal eines Drahtendes nach dem Triggermodul durch eine sogenannte Überlapp-Koinzidenz verzweigt und auf einen getrennten Eingang des TDC's gegeben. Für die Auslese des TDC's bzw. der restlichen noch zu erklärenden Elektronik kommen verschiedene Programme in Frage (MPDAS, COBOLD, KMACS, GOOSY, LABVIEW etc.). Ihre maximale Ausleserate ist sehr unterschiedlich und schwankt zwischen 2 bis 20 kHz bei gleicher Anzahl der zu verarbeitenden Kanäle.

Nach dem Abspeichern aller Rohdaten ist eine Berechnung der Orts- und Zeitsignale durch einfache mathematische Operationen mit Hilfe einer Auswerteroutine in einer sinnvollen Computersprache (meist FORTRAN, C oder C<sup>++</sup>) erforderlich. Die oftmals nötige Rekonstruktion nicht gemessener oder verloren gegangener Signale erweist sich als sehr aufwendig und wird mit Hilfe einer separaten Unteroutine (5000 Zeilen Computercode = 5 kLOC <sup>61</sup>) bewältigt. Sie wurde eigens in unserer Arbeitsgruppe entwickelt und ist Teil der technischen Entwicklung des Hex-Anoden-Detektorsystems der Firma Roentdek geworden [Cza01]. Es sind im Fall der hexagonalen Anode 12 verschiedene Fallunterscheidungstypen rekonstruierbar. In der nachfolgenden Tabelle 2.12 sind für den orts- und zeitaufgelösten Nachweis eines Teilchens die Anzahl (aus dem Intervall [0, 2]) der Signale auf den drei Drahtebenen r, s und t und die Notwendigkeit eines MCP-Signals (entsprechend dem Intervall [0, 1]) für eine erfolgreiche Rekonstruktion des Ereignisses aufgelistet. Voraussetzung ist, dass die drei (leicht unterschiedlichen) Zeitsummen der Drahtebenen bekannt bzw. ermittelbar sind. Einige errechnete Ereignisse sind aufgrund weniger vorhandener Informationen mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die restlichen Wiederherstellungsversuche und werden durch einen entsprechenden Kommentar gekennzeichnet („risky“ <sup>62</sup>). Die weitere Verwendung solcher Ereignisse sollte unter Vorbehalt geschehen und möglichst vielen physikalisch bedingten, kritischen Kontrollen (Energie- und Impulsbilanzen) unterliegen, die entscheiden können, ob diese Ereignisse von sinnvoller Natur sind.

---

<sup>61</sup> Dies ist eine Einheit der Programiertechnik: Das „k“ ist die bekannte Abkürzung für die Zahl 1000 und LOC das Akronym der englischen Bezeichnung „Lines-Of-Code“, also die Anzahl der programmierten Zeilen.

<sup>62</sup> „Risky“ ist das englische Wort für risikobehaftet.



Rekonstruktionsfamilie	Ebene			MCP	Kommentar
	r	s	t		
1	2	2	2	1	
2	0	2	2	1	
	2	0	2	1	
	2	2	0	1	
3	1	2	2	1	
	2	1	2	1	
	2	2	1	1	
4	2	2	2	0	
5	0	2	2	0	
	2	0	2	0	
	2	2	0	0	
6	1	2	2	0	
	2	1	2	0	
	2	2	1	0	
7	2	1	1	1	
	1	2	1	1	
	1	1	2	1	
8	2	1	0	1	risky
	2	0	1	1	risky
	1	2	0	1	risky
	1	0	2	1	risky
	0	2	1	1	risky
	0	1	2	1	risky
9	1	1	1	1	risky
10	2	1	1	0	risky
	1	2	1	0	risky
	1	1	2	0	risky
11	1	1	1	0	risky
12	2	1	0	0	risky
	2	0	1	0	risky
	1	2	0	0	risky
	1	0	2	0	risky
	0	2	1	0	risky
	0	1	2	0	risky
13	1	1	∅	1	nur für quadratische Anode

**Tabelle 2.12:** Anzahl der nötigen Signale auf den einzelnen Drahtebenen ( $r$ ,  $s$  und  $t$ ) sowie auf der Vielkanalglasplatte (MCP) für eine erfolgreiche Ortsbestimmung, zusammengefasst zu einzelnen Rekonstruktionsfamilien. Die mit einer größeren Unsicherheit behafteten Kombinationen sind mit dem Kürzel „risky“ gekennzeichnet.

## 2.7 Signalverarbeitung und Datenanalyse

Für die Berechnung der Impulse der Fragmente im Endkanal der Reaktion müssen die MCP-Zeit- und (Anoden-) Ortssignale des Elektronen- und Rückstoßionendetektors, sowie das fest mit dem Umlauf des lichtemittierenden Elektronenpulses im Speicherring verbundene Maschinensignal (engl. „bunchmarker“), als Referenzzeitpunkt der ganzen Messung, elektronisch aufbereitet und ausgelesen werden. Im vorherigen Paragraphen haben wir schon kennengelernt, dass die Anodensignale über Siebglieder (RC bzw. „Coupling Box“) kapazitiv gekoppelt, verstärkt und mit Hilfe eines Aulösemoduls (Triggermodul in Constant-Fraction-Logik; CF) elektronisch vorsortiert und in Standard NIM-Pulse umgewandelt werden (siehe Abbildung 2.48). Für ein Zeitsignal einer Vielkanalglasplatte funktioniert dies in der gleichen Weise; einzig die Verstärkung muss nicht über einen (meist langsameren) Differenzverstärker (engl. „Differential Amplifier“; Diff Amp) realisiert werden, sondern kann über einen sehr schnellen Verstärker (engl. „Fast Amplifier“; Fast Amp) geschehen, der in der Lage ist, sehr scharfe Pulse zu formen. Je schärfer die Pulse sind, desto leichter gelingt es dem Triggermodul (CF) zwei kurz aufeinander folgende Signale zu trennen.

Die über den Computer auszulesenden Module (engl. „Time-to-Digital Converter“ TDC und „Analog-to-Digital Converter“ ADC) müssen pro physikalischem Ereignis (der Photodoppelionisation) ein eigenes Auslösesignal (engl. „strobe“ oder „trigger“) für die Öffnung eines Zeitintervalls (engl. „gate“) erhalten, indem sie aktiv also für eine Signalauslese bereit sind. Schließt sich dieses elektronische Gattersignal wieder, werden die Orts- und Zeitinformatio- nen innerhalb einer gewissen Zeitdauer (0.5 bis 1.5  $\mu$ s) konvertiert und an ein Zwischenspei- chermodul (dem sogenannten Listprozessor) übergeben, bis sich der Computer diese Daten über entsprechende (CAMAC-) Befehle paketweise zusenden lässt. Der Einsatz eines Listpro- zessors kann die Rate der Datenaufnahme, je nach der Geschwindigkeit des Computers und der Fähigkeit des Aufnahmeprogramms deutlich steigern (Faktoren zwischen 2 und 10 sind zu erwarten). Die Ereignisse werden im sogenannten Listmode-Verfahren, das heißt unter Abspeicherung aller Kanäle für eine physikalische Reaktion auf die Festplatte des Computers weggeschrieben. Der Vorgang des Konvertierens und Auslesens der Module und das Abspei- chern der Daten nimmt verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch und beschränkt so in erster Linie die Aufnahme rate. Zudem sollen möglichst nur die relevanten Ereignisse der Photodop- pelionisation von Heliumatomen oder Wasserstoffmolekülen auf ein Speichermedium (Com- puterfestplatte, CD oder DVD) geschrieben werden und nicht die Untergrund- oder gar die dominaten Ereignisse der Einfachionisation des Targets oder etwa des Restgases. Es ist also sinnvoll, das oder die Auslösesignal(e) (strobe) als eine Schaltung koinzidenter Signale auf- zubauen, die eine eindeutige, elektronische Vorsortierung ermöglicht(en), welche die totale Aufnahme rate senkt aber dabei den Anteil an physikalisch relevanten Ereignissen deutlich erhöht.

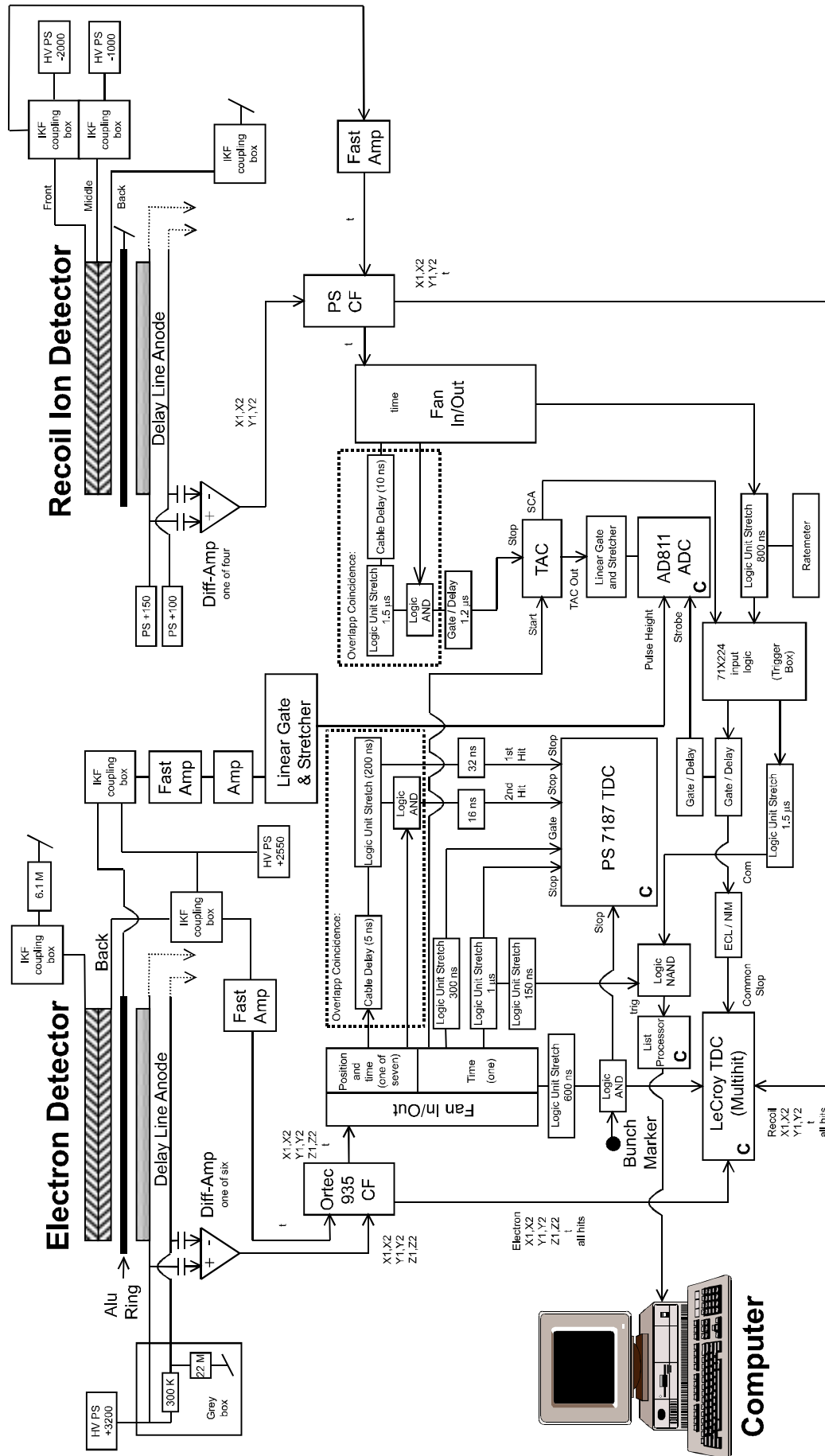


Abbildung 2.48: Blockschaltbild der elektronischen Verschaltung zur Auslese des Elektronen- und Rückstofionendetektors. Die nachgeschaltete Koinzidenzlogik generiert die Auslösesignale für die CAMAC-Module der Datenaufnahme sowie für den Personal-Computer (Messung 99).

Für solche Zwecke stehen sogenannte Time-to-Amplitude-Converter <sup>63</sup> (TAC) oder die bereits erwähnten Überlappkoinzidenzen (engl. „Overlap-Coincidence“ OC) zur Verfügung. Sie funktionieren beide in ganz ähnlicher Weise: Bei einem Koinzidenzmodul öffnet ein Eingangssignal (Start) ein elektronisches Gate-Signal frei variabler (OC) oder fest vorgegebener Länge (TAC). Trifft innerhalb der Gatteröffnungszeit ein zweites Signal (Stop) am Modul ein, gibt eine elektronische UND-Schaltung (beispielsweise realisiert in einem sogenannten „Quad-Coincidence“ oder einem „Logical-Unit“-Modul) den Zeitpunkt des zeitlichen Überlapps der beiden Signale aus. Eine derartige Schaltung kann in einem einzigen Gerät (TAC) integriert sein oder aber ist diskret aufgebaut (OC; siehe [Ali97, Afa01]). Gibt man dieselbe Signalleitung auf den Start- und Stoppeingang eines solchen Gerätes, so verschaltet man eine interne Überlappkoinzidenz, mit der man in der Lage ist, ein Folgeereignis (z.B. das zweite ankommende Elektron) zu isolieren und auf eine zweite Leitung zu verzweigen, welches dann separat weiterverarbeitet werden muss. Solche Schaltungen sind zum Beispiel, wie bereits angesprochen, notwendig, falls der TDC nicht fähig ist Vielteilchenereignisse zu verarbeiten.

Die Triggerlogik zur Gestaltung einer physikalisch sinnvollen Auslese mit moderater Rate wird meistens aus den schnellen Zeitsignalen der Channel-Plates generiert, weil in ihren Signalgängen oftmals die schnellste zur Verfügung stehende Elektronik integriert ist. Im Gegensatz zu den Anodensignalen, die mit langsameren Differenzverstärkern geformt werden. In beiden durchgeführten Messungen wurde eine elektronische Dreifachkoinzidenz verwirklicht. In der ersten Messung wurde das Ausgangssignal einer internen elektronischen Überlappkoinzidenz als Startsignal eines TAC's benutzt und mit dem Zeitsignal eines Rückstoßions gestoppt, sodass die Orts- und Zeitsignale immer nur dann ausgelesen wurden, wenn mindestens zwei Elektronen und ein Rückstoßion pro physikalischem Ereignis detektiert wurden. Mit einer Überlappkoinzidenz aus dem Elektronen- und dem Synchrotronmaschinensignal wurde das Spektrometer bei einer Rate von ca. 18 kHz gepulst und gleichzeitig wurde für einen gewissen sinnvollen Zeitraum über die sogenannten Veto-Eingänge zweier Quad-Koinzidenzmodule (in OR-Logik betrieben und damit als simpler Signalvervielfacher benutzt) das Zeitsignal der Elektronen sowie die Orts- und Zeitsignale der Rückstoßionen gesperrt, um ungewollte Überschwinger, bedingt durch das Hochrampen des Spektrometerfeldes, nicht auszulesen. Die bedeutend untergrundfreiere Koinzidenz ist jedoch eine TAC-Schaltung aus einem Elektronenstartsignal und einer internen Rückstoßionenüberlappkoinzidenz als Stoppsignal, die im zweiten Versuch realisiert wurde. Der Rückstoßionendetektor hat eine viel geringere Signalrate als der Elektronendetektor, der auch die unvermeidlichen Untergrundelektronen, die durch Streuphotonen generiert werden, detektiert. Im zweiten Experiment wurden also zwei Rückstoßionen und mindestens ein Elektron verlangt. Das zweite zugehörige Elektron der Molekülfragmentation bzw. die Vierfachkoinzidenz ließ sich daraufhin leicht in der Auswerterroutine generieren, die mit dieser Bedingung sehr untergrundfreie Spektren garantierte. In beiden Messungen wurde ein Analog-to-Digital-Converter (ADC), der die Pulshöhen der

---

<sup>63</sup> Time-to-Amplitude-Converter (TAC) ist die englische Bezeichnung für Zeit-zu-Pulshöhenkonverter. Dieses Modul transformiert die Zeitdifferenz zwischen zwei Eingangssignalen (in wählbaren, fest vorgegeben Zeitintervallen der Länge 0.2 bis 20  $\mu$ s) in eine Pulshöhe von 0 bis 10 V. Ein TAC kann mit einem Analog-to-Digital-Converter (ADC) ausgelesen werden.

TAC's digitalisiert, und ein multi(16)hitfähiger TDC (LeCroy 3377, siehe [Afa01]; ist als CAMAC-Version mittlerweile nicht mehr erhältlich) mit einem Gate von 32  $\mu$ s und 0.5 ns Zeitauflösung (bei 10 ns Totzeit pro Kanal) ausgelesen. In der zweiten Messung wurden die Signale zusätzlich auf einen hochauflösenden (0.1 ns) TDC (PHILLIPS 7187) mit einem Gate von 200 ns gegeben, der jedoch nicht multihitfähig ist. Die Folgesignale in Ort und Zeit wurden entsprechend mit Überlappkoinzidenzen (siehe oben Abbildung 2.48, ff.) verzweigt und auf separate Eingänge des TDC's gespeist. Die TDC's wurden im COMMON-Stop Modus betrieben, das heißt zu allen Eingangssignalen gehörte ein gemeinsames Stoppsignal, welches die Konvertierung einleitete. Für dieses und alle anderen Orts-, Zeit- und Logiksignale wurden je nach Bedarf und gewünschter Auflösung feste Kabelzeitverzögerungen (engl. „Cable-Delay“) oder elektronische Verzögerungseinheiten (realisiert in sogenannten „Gate and Delay“-Generatoren) eingesetzt, um die Pulse zeitlich in die eingestellten Gatter der Auslesemodule zu schieben und ein sinnvolles Triggern zu gewährleisten. Oftmals wurden Signale verzweigt (dies geschieht in sogenannten „Logical Fan in/out“-Modulen) oder mussten durch spezielle elektronische Bauteile (z.B. durch sogenannte „Linear Gate and Stretcher“-Einheiten) in Pulslänge und -höhe verändert werden.

Das Bunchmarkersignal des Synchrotrons kann an jedem Experimentierplatz der Beschleunigeranlage bereits in NIM oder TTL-Logik abgegriffen und weiterverarbeitet bzw. ausgelesen werden. Insgesamt wurden somit pro Event ca. 30 Kanäle gleichzeitig ausgelesen und weggeschrieben.

Alle Daten wurden nach dem Auslesen des Listprozessors mit dem Datenaufnahmesystem „KMACS“ im Listmode-Verfahren auf der Festplatte des MacIntosh-Computers gespeichert und später nach entsprechender Konvertierung der Daten mit einer einfachen FORTRAN (FORmular TRANslator)-Routine ausgewertet und mit dem Datenanalyseprogramm „PAW“ (Physics-Analysis-Workstation; siehe [PAW97]) visualisiert. Das erneute Einlesen aller Datensätze stellt die Wiederholung des Experiments im Computer dar und kann unter den verschiedensten logischen Bedingungen, bzw. Verknüpfungen wiederholt werden. Diese Möglichkeit ist ein wesentlicher Bestandteil, um alle Impulse der Fragmente eindeutig bestimmen zu können. Die Messung wurde aber auch während der Aufnahme anhand ausgesuchter Einzelspektren überwacht.

### **...Überleitung...**

Neben den Eigenschaften des molekularen Targets und seiner Bestandteile haben wir in diesem Kapitel kennen gelernt, welche Komponenten für eine erfolgreiche Untersuchung der Dynamik eines atomaren oder molekularen Streuprozesses nötig sind. Es wurde die Funktionsweise und die Durchführung des Experimentes näher erläutert. Zum Schluss erhalten wir also vor allem Flugzeit- und Laufzeitdaten von den Detektoren (plus das Umlaufsignal vom Synchrotronstrahlungsring und diverse TAC-Kanäle) in denen sich die ganze physikalische Information des Experiments verbirgt. Diese Rohdaten, also die Flugzeiten und Detektororte müssen nun in geeignete physikalische Größen transformiert werden, mit deren Hilfe eine einfache Analyse und Interpretation hinsichtlich der Dynamik der Reaktion möglich ist. Im

folgenden Kapitel wird nun gezeigt werden, welche Kalibrationen und Umrechnungen nötig sind, um aus dem durch den Computer eingelesenen n-Tuple eines Listmode-Datensatzes Impulse der einzelnen Fragmente der Doppelionisation zu generieren, die je nach Belieben sinnvoll weiterverarbeitet und dargestellt werden können. Das Ziel muss es sein, Spektren in möglichst einfachen Geometrien und Koordinatensystemen zu erzeugen in denen sich die Physik der Reaktion offenbart und die sich mit theoretischen Vorhersagen vergleichen lassen.

# Kapitel 3

## Messung und Datenauswertung





# 3 Messung und Datenauswertung

## 3.1 Die Datenverarbeitung

In der Datenanalyse müssen die gemessenen Flugzeiten und Detektororte der einzelnen Fragmente über die angesprochenen, nicht immer linearen Abbildungsfunktionen in brauchbare physikalische Größen transformiert werden, aus denen sich die Spektren zur Analyse der Bewegungsstrukturen (wie etwa Winkelverteilungen) ableiten lassen. Die dafür relevanten Größen sind die absoluten Impulse der einzelnen Teilchen im Endzustand der Reaktion bzw. deren Komponenten in allen drei Raumrichtungen des Laborsystems. Sie lassen sich dann sehr einfach in interne Jacobi-Koordinaten, Energien, Azimutal- und Polarwinkel usw. umrechnen. Zudem können aus der Impuls- und Energieerhaltung strenge Bedingungen (engl. „condition“) zur eindeutigen Selektion der koinzidenten Elektronenpaare in Verbindung mit dem oder den Rückstoßkern(en) in der Auswerteroutine generiert werden. Dies ermöglicht eine sehr untergrundfreie Analyse der Daten. Um die Impulse angeben zu können, müssen aber auf alle Fälle folgende Kalibrationen vorgenommen werden:

- Es gilt die Umrechnungsfaktoren der Laufzeitmessungen auf den Anodendrähten der Detektoren in Ortseinheiten der Mult-Channel-Plates zu bestimmen.
- Zur Umrechnung der Flugzeiten sind die Spektrometerfelder und die genauen -Ausmaße der Flugstrecken zu ermitteln.
- Für die Berechnung von absoluten Impulswerten sind die Orts- und Zeitnullpunkte anzugeben. Für manche Spektrometerkonfigurationen reicht es aus, die leicht erkennbaren Impulsnullpunkte abzulesen (dazu müssen die Verteilungen aber vom Prinzip her symmetrisch sein; für manche Impulskomponenten trifft dies zu).
- Die absolute Magnetfeldstärke und seine Ausrichtung sind für eine korrekte Rekonstruktion der Ortsinformationen unerlässlich.

Des Weiteren gilt es, zur Beurteilung der Spektren und der darin verborgenen Physik die Fehler und Auflösungen der gemessenen Orte und Zeiten und der errechneten Impulse, Energien und Winkel zu ermitteln. Zudem ist es sinnvoll, Kenntnis über die eingebrachte Energie der Photonen und über das ortsabhängige Totzeitverhalten der Detektoren zu erlangen. In den folgenden Abschnitten soll nun auf die teilweise zusammenhängenden Kalibrationen näher eingegangen werden.

### 3.1.1 Die Kalibration der Photonenenergie

Die heutigen Gitter- und Kristallmonochromatoren arbeiten in ihrem spezifizierten Photonenenergiebereich im Allgemeinen sehr linear. Jedoch kann der Absolutwert, den man am Steuerprogramm des rechnergestützten Monochromators abliest, leicht mit einem konstanten Fehler (engl. „offset“) behaftet sein, der dann auf eine affine Linearität führt. Es sind Abweichungen bis zu einigen wenigen Elektronenvolt zu erwarten. Zu einer geeigneten Kalibration bieten sich zum Beispiel an das Strahlrohr angeflanschte Gaszellen an, die im Inneren mit einem einfachen Plattenkondensator ausgestattet sind. Man misst in Abhängigkeit von der Photonenenergie den Teilchenstrom des Probengases, der sich aufgrund des (inneren) Photoeffekts bzw. der (Mehrfach-)Anregung mit anschließendem Augerzerfall nach der Einstrahlung eines Lichtquants einstellt. Je nach Arbeitsbereich des Kristalls oder Gitters des Monochromators kommen verschiedene Gase mit ihren ganz unterschiedlichen elektronischen Energieeigenwerten in Frage (z.B. benutzt man gerne die leichten Edelgase Helium, Neon, Argon und Krypton, weil bei ihnen gegenüber schweren Atomen die strahlungslosen Übergänge sehr wahrscheinlich sind). Für die Kalibration der Beamline 7.0.1 wurde nach der eigentlichen Messung der Photodoppelionisation von Heliumatomen und Deuteriummolekülen eine mit Krypton gefüllte Gaszelle am Ende des Strahlrohres angebracht und eine Messung der Anregungslinien durchgeführt. Es konnten acht verschiedene Anregungszustände identifiziert werden, die mit spektroskopischen Energiewerten (aus [NIS01]) verglichen wurden (siehe auch Abbildung 3.1a). In der nachfolgenden Tabelle 3.1 wird das Termschema sowohl in der üblichen Form der spektroskopischen Nomenklatur ( $n^M l_J$ ) als auch in der allgemeineren Notation der Elektronenkonfiguration ( $n l^N$ )<sup>64</sup> angegeben:

Nummer	Konfiguration	Term	Drehimpuls J	Energiewert [eV]	Messwert [eV]
–	Kr II ( $^2S_{1/2}$ )	Limit	–	27.514	–
1	$3d^9 4s^2 4p^6 5p$	(5/2, 3/2)	1	91.245	91.640
2	$3d^9 4s^2 4p^6 6p$	(5/2, 3/2)	1	92.595	92.980
3	$3d^9 4s^2 4p^6 7p$	(5/2, 3/2)	1	93.102	93.489
4	$3d^9 4s^2 4p^6 8p$	(5/2, 3/2)	1	93.340	93.730
5	Kr II ( $^2D_{5/2}$ )	Limit	–	93.827	94.215
6	$3d^9 4s^2 4p^6 5p$	(3/2, 1/2)	1	92.463	92.847
7	$3d^9 4s^2 4p^6 7p$	(3/2, 1/2)	1	94.334	94.730
8	$3d^9 4s^2 4p^6 8p$	(3/2, 1/2)	1	94.578	94.970

**Tabelle 3.1:** Anregungszustände von Kryptonatomen spezifiziert nach den jeweiligen Elektronenkonfigurationen, Termen, Drehimpulsen und Energieeigenwerten. Die letzte Spalte repräsentiert die Einstellung der Photonenenergie an der Steuerkonsole des Monochromators am Strahlrohr 7.0 der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL).

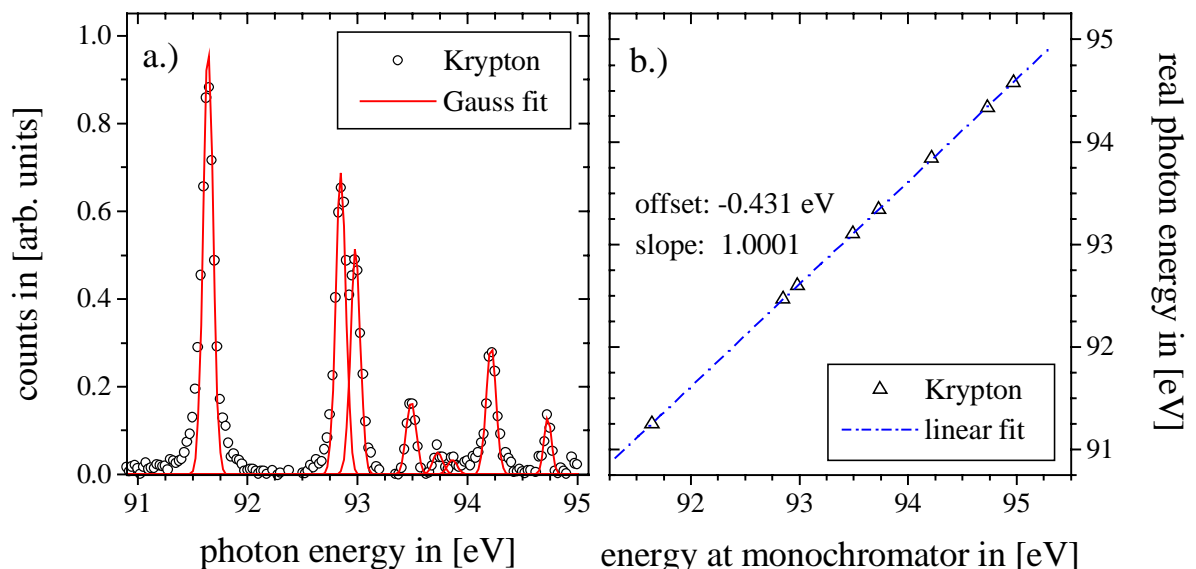
<sup>64</sup> Mit den bekannten Abkürzungen der Atomphysik:

N = elektronische Besetzungszahl der atomaren Schale, n = Hauptquantenzahl, l = Drehimpulsquantenzahl,  $m_l$  = magnetische Quantenzahl, M = Multiplizität; wobei  $M = 2 \cdot \sum m_s + 1$  ( $m_s$  = Spinquantenzahl), J = Gesamtdrehimpuls  $J = L + S = \sum m_l + \sum m_s$ ; mit L und S als Gesamtdrehimpuls und -Spin.

Wie man erkennen kann, überschätzt die Monochromatoreinstellung am Kontrollcomputer-terminal den realen Absolutwert der Photonenenergie. Mit Hilfe einer linearen Regression wurde der Fehler im Absolutwert zu  $E_{\text{off}} = -0.325 \pm 0.156$  eV ermittelt bei einem Bestimmtheitsmaß von 0.99999 und einer Standardabweichung von 0.000483 (siehe Abbildung 3.1b). Diese Kalibration mit ihrem streng linearem Verlauf ist jedoch nur im zulässigen Betriebsmodus von 80 bis 3000 eV (bei einer Elektronenpaketenergie von 1.9 GeV im Kreisbeschleuniger; siehe auch Kapitel 2.2.2, ff.) ohne Bedenken anwendbar. Im ersten Experiment wurde die Messung am unteren Ende (80 eV) des erlaubten Photonenenergieintervalls durchgeführt. Die Energieerhaltung

$$V_{\gamma} = D + 2 \cdot V_{\text{AT}} + 2 \cdot E_{\text{COUL}} + E_{\text{SUM,e}} \quad (3.1)$$

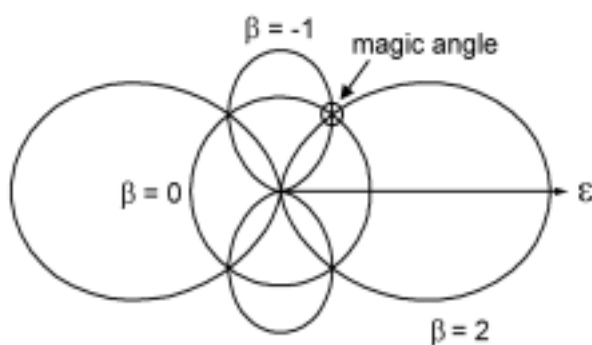
mit der Photonenenergie  $E_{\gamma} = V_{\gamma}$ , der Dissoziationsenergie  $D$  des Moleküls, des atomaren Bindungspotentials  $V_{\text{AT}}$  der beiden Elektronen in den Wasserstoff- bzw. Deuteriumatomen, der Coulomb-Explosionsenergie  $E_{\text{COUL}}$  eines Deuterons und der Summenenergie der beiden Elektronen im Kontinuum  $E_{\text{sum,e}} = E_a + E_b$  weicht für diesen Fall nur um 0.6 eV vom exakten Wert ab. In der zweiten Messung wurde aber eine Photonenenergie von 77 eV (laut Monochromatoreinstellung) gewählt, um so möglichst niederenergetische Elektronen zu vermessen. Diese sind, wie wir ja wissen, für die Abbildungstechnik der Rückstoßionenimpulsspektroskopie weit weniger kritisch zu erfassen als schnelle Elektronen. Dabei wurde der verlässlich kalibrierte Photonenenergiebereich der Beamline 7.0.1 jedoch unterschritten. Die Abweichung in der Energieerhaltung beträgt daraufhin 1.8 eV. Diese Werte werden noch einmal bei der Kalibration der elektrischen Felder der Spektrometer korrigiert werden (siehe unten 3.1.4 bzw. Tabelle 3.2).



**Abbildung 3.1:** (a) Wahrscheinlichkeitsverteilung acht verschiedener Anregungszustände bei der Photoionisation von Kryptonatomen als Funktion der Photonenenergie (abgelesen an der Steuerkonsole des Monochromators) gemessen mit einer Gaszelle. (b) Energiesollwerte der Anregungszustände als Funktion der Monochromatoreinstellung. Die strichpunktigte Gerade zeigt eine lineare Anpassung der Datenpunkte, welche die konstante Abweichung („offset“) und die Linearität des Monochromators („slope“) quantifiziert.

Die Energieauflösung des Monochromators, repräsentiert durch die Breite der vermessenen Anregungslinien, beträgt gemittelt über den Bereich von 91 bis 95 eV totaler Photonenergie etwa 0.109 eV (FWHM<sup>65</sup>). Sie liegt damit deutlich niedriger als die spektroskopische Auflösung der hier realisierten Abbildungsapparate.

Sofern Winkelverteilungen von Teilchen vermessen werden sollen, ist der Grad der Polarisation für jedes Experiment, welches mit Photonen durchgeführt wird, von entscheidender Bedeutung. Neben verschiedenen anderen möglichen Messungen eignet sich die Untersuchung der Einfachionisation von Heliumatomen mittels eingestrahelter Lichtteilchen sehr gut zu einer Kalibration des Polarisationsgrades des Monochromators an dem genutzten Strahlrohr. Diese Messung beruht wieder auf dem (inneren) Photoeffekt und kann, wie wir noch sehen werden, auch für die Kalibration anderer Parameter herangezogen werden. Diesmal sind jedoch keine absoluten Wirkungsquerschnitte der Reaktionskanäle von Interesse, sondern die spezielle, leicht vorauszusagende Winkelverteilung der Fragmente. Die Einfachionisation wird deswegen jetzt nicht wie oben in einer Gaszelle vermessen, sondern im Rückstoßionenimpulsspektrometer selbst, welches den vollen Raumwinkel der Reaktion auf die ortsauflösenden Detektoren abbildet. Wir gehen an entsprechender Stelle noch etwas genauer auf diesen Prozess der einfachen Photoabsorption ein, und wollen an dieser Stelle einfach mal hinnehmen, dass sich die Impulsverteilung der entstehenden, einfach geladenen Rückstoßionen  $\text{He}^{1+}$  in symmetrischen, schalenförmigen Verteilungen äußert (siehe weiter unten Abbildung 3.11 oder auch z.B. [Dör98a]). Die Besetzungswahrscheinlichkeit auf der Kugeloberfläche des direkten Einfachionisationsprozesses (ohne Anregung des Rückstoßions, also  $n = 1$ ) repräsentiert in einfacher Weise den Grad der linearen Polarisation des Lichts und den Asymmetrieparameter  $\beta$  (siehe Abbildung 3.2 und Kapitel 2.3.4) der Reaktion. Der  $\beta$ -Parameter wird bestimmt durch die Drehimpulserhaltung des Systems. Wird der Drehimpuls des eingestrahlenen Photons ( $1 \cdot \hbar$ ) ganz auf die Relativbewegung zwischen dem Elektron und dem Rückstoßion übertragen, so nimmt dieser Parameter den Wert  $\beta = 2$  an, was einer kugelsymmetrischen Verteilung der Fragmente entspricht. In dem Fall, dass eine Einfachionisation mit gleichzeitiger Anregung des Rückstoßions in einen p-Zustand induziert wird, erhält man aus der Drehimpulserhaltung den Wert  $\beta = 0$ .



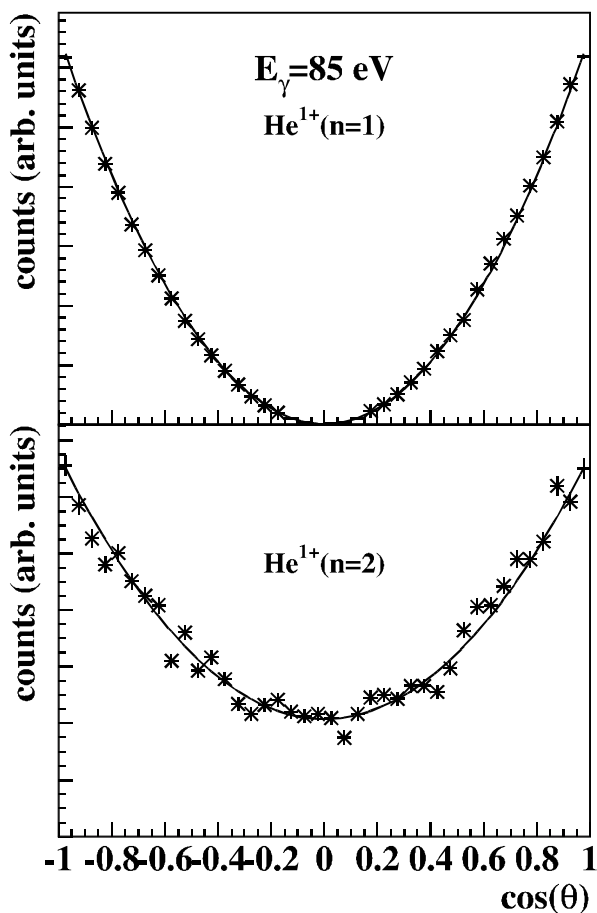
**Abbildung 3.2:** Winkelverteilung eines Fragments, quantifiziert durch drei verschiedene Asymmetrieparameter  $\beta$  nach der Gleichung:  $d\sigma/d\Omega \propto 1 + \beta \cdot (3/2 \cos^2 \theta - 1/2)$ . Der Schnittpunkt der Verteilungen [ $\theta = \cos^{-1}((1/3)^{1/2})$ ], hier verschwindet gerade das Legendre-Polynom  $P_2(\cos \theta)$  kennzeichnet den Winkel, der unabhängig von der Polarisation des Lichts und der Winkelverteilung der Photoelektronen dieselbe Intensität aufweist und deswegen magischer Winkel genannt wird (nach [Spi96b]).

<sup>65</sup> FWHM ist das Akronym für den englischen Ausdruck „Full-Width-Half-Maximum“ und gibt die volle Breite (das Abszissenintervall) bei halber Höhe des Maximalwertes der Verteilung auf der Ordinate an.

Die Abweichung von den eben genannten Asymmetrieparametern  $\beta$  wird durch den sogenannten Stokes-Parameter  $\tilde{S}_1$  charakterisiert (siehe Kapitel 2.3.4 oder auch [Ach99]). Der Monochromator des Strahlrohres 7.0.1 der ALS wurde daraufhin von unserer Arbeitsgruppe in einem vorangegangenen Experiment sehr genau kalibriert (siehe [Dör98a]), indem an die Winkelverteilung der Fragmente innerhalb der Dipolnäherung die allgemeine Parametrisierung des differentiellen Wirkungsquerschnittes  $\sigma$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \left[ 1 - \left( \beta \cdot P_2(\cos\vartheta) - \frac{3}{2} \tilde{S}_1 \cos 2\varphi \cdot \sin^2 \vartheta \right) \right] \quad (3.2)$$

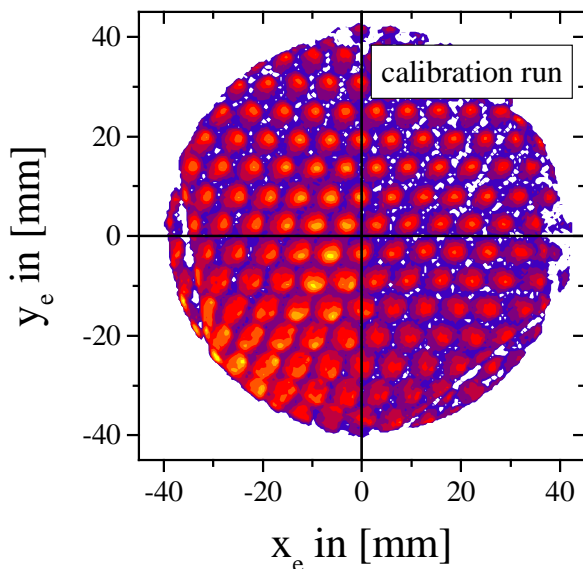
der Einfachionisation ( $n = 1$ ) angepasst wurde ( $P_2$  ist das Legendre-Polynom zweiten Grades,  $\vartheta$  und  $\varphi$  bezeichnen den Polar- und Azimutalwinkel des emittierten Teilchens und  $\Omega$  das Raumwinkelement; siehe Kapitel 2.3.4). Durch diese Messung konnte so ein Stokes-Parameter von  $\tilde{S}_1 = 0.99 \pm 0.01$  ermittelt werden (siehe Abbildung 3.3), was einer 99 prozentigen linearen Polarisation entspricht ( $\pm 1\%$ ). Mit diesem Resultat müssen wir in den noch vorzunehmenden Parametrisierungen der Wirkungsquerschnitte zur theoretischen Beschreibung der Datenpunkte nach H. Le Rouzo, T. Reddish und J. Feagin und in der Auswertung der Messergebnisse keine anderen Polarisationskomponenten berücksichtigen, was die Diskussion der Ergebnisse angenehm vereinfacht.



**Abbildung 3.3:** Kosinus des Polarwinkels für das Rückstoßion im Grundzustand ( $n = 1$ , oben) und im ersten angeregten Zustand ( $n = 2$ , unten) bei der Einfachionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht. Die Photonenenergie am Strahlrohr 7.0.1 der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) beträgt in diesem Fall  $E_\gamma = 85$  eV. Die Anpassung der Datenpunkte des Grundzustandes ( $n = 1$ ) ergibt einen Stokes-Parameter von  $\tilde{S}_1 = 0.99 \pm 0.01$ . Für den ersten angeregten Zustand ( $n = 2$ ) erhält man einen Asymmetrieparameter von  $\beta = 0.86 \pm 0.02$ , aus [Dör98a].

### 3.1.2 Die Kalibration des Detektorortes

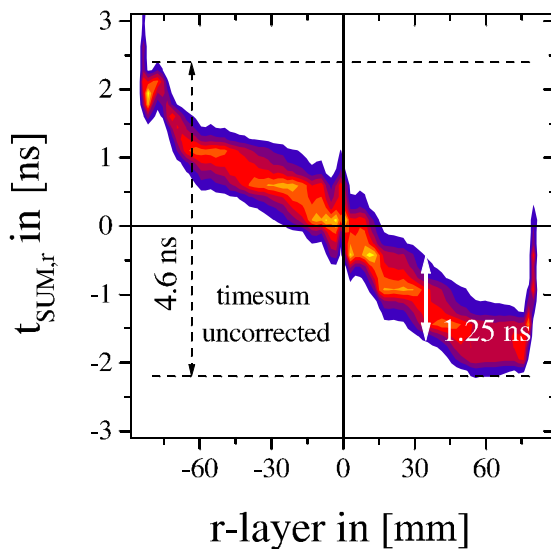
Solange man keine atomare Stoßreaktion parat hat, die anhand von diskreten, genau bekannten Impulsverteilungen in der Ebene des Vielkanalplattendetektors eine direkte Umrechnung von Detektorkanälen (oder im Falle der hier durchgeführten Laufzeitmessungen sind es Nanosekunden) mit Hilfe einer Eichfunktion in Impulseinheiten zulässt<sup>66</sup>, muss man die Ortsrichtungen in geeigneten Maßeinheiten (zum Beispiel in mm) kalibrieren. Dies geschieht am Einfachsten durch das Abbild einer bekannten Struktur, dessen Ausmaße leicht etwa mit Hilfe einer Schieblehre ermittelt werden können. Hierfür kommt zum Beispiel eine Edelstahllochmaske in Frage, die mit einer Alphaquelle bestrahlt wird (siehe Abbildung 3.4). Um Parallaxefehler zu vermeiden, ist darauf zu achten, dass die Teilchenquelle in genügend großem Abstand (etwa 30 cm) und die Lochmaske nicht potentialfrei, unmittelbar vor dem Channelplate montiert wird. Für die in Serie produzierten, quadratischen Delayline-Anoden der Baureihen DLA40 und -80 (zur Auslese eines MCP's mit 40 oder 80 mm Durchmesser) stehen vom Hersteller (siehe [ROE02]) für die beiden Drahtebenen leicht unterschiedliche Umrechnungsfaktoren von Laufzeiten [ns] in Detektororte [mm] zur Verfügung. Die geringfügige Differenz geht auf die leicht unterschiedlichen Drahtlängen der beiden Ebenen zurück. Über die damit verbundene, etwas andere Zeitsumme der beiden Laufzeiten zu einem Drahtende hin, lässt sich der jeweilige Kalibrationsfaktor eindeutig zuordnen (je größer die Zeitsumme, desto mehr Laufzeit steht zur Ortsberechnung zur Verfügung. Ein typischer mittlerer Wert beträgt 0.525 ns/mm für eine Anode des Typs DLA80). In beiden Messungen wurden zur Kontrolle für alle Detektoren Lochmaskenabbildungen vorgenommen; die Abweichungen zu den Vorgaben des Herstellers lagen unter 5%.



**Abbildung 3.4:** Ortsbild des Elektronendetektors mit einer Lochmaske, welche mit einer Alpha-Quelle in hinreichend großem Abstand (ca. 30 cm) bestrahlt wurde. Der kleinste Lochabstand in der Maske beträgt 1.7 mm, der größte Abstand 4.7 mm. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert logarithmisch (Messung 98).

<sup>66</sup> Für Ion-Atom-Stöße bieten sich für eine derartige Zuordnung die Elektroneneinfangprozesse (engl. „capture process“) in das Projektilsystem an. Der Impuls des Rückstoßions quantisiert dabei über die Elektronenenergiebilanz (Q-Wert) vor und nach dem Stoß und führt damit zu bekannten, scharfen Linien die eine direkte Zuordnung von Ort in Impuls zulassen (siehe z.B. [Web98, Sch00]). Bei der Photoionisation kann der einfache Photoeffekt zu einer ähnlichen, direkten Umrechnung von Ort in Impuls herangezogen werden, da auch hier die Impulsverteilung (in Form von Kugelschalen) diskretisiert (siehe z.B. [Vog96, Ach99, Dör98a]). Beide Messungen verlangen jedoch eine hinreichend gute spektroskopische Auflösung und damit ein schwaches elektrisches Abzugfeld des Impulsspektrometers, was nicht immer gewährleistet ist.

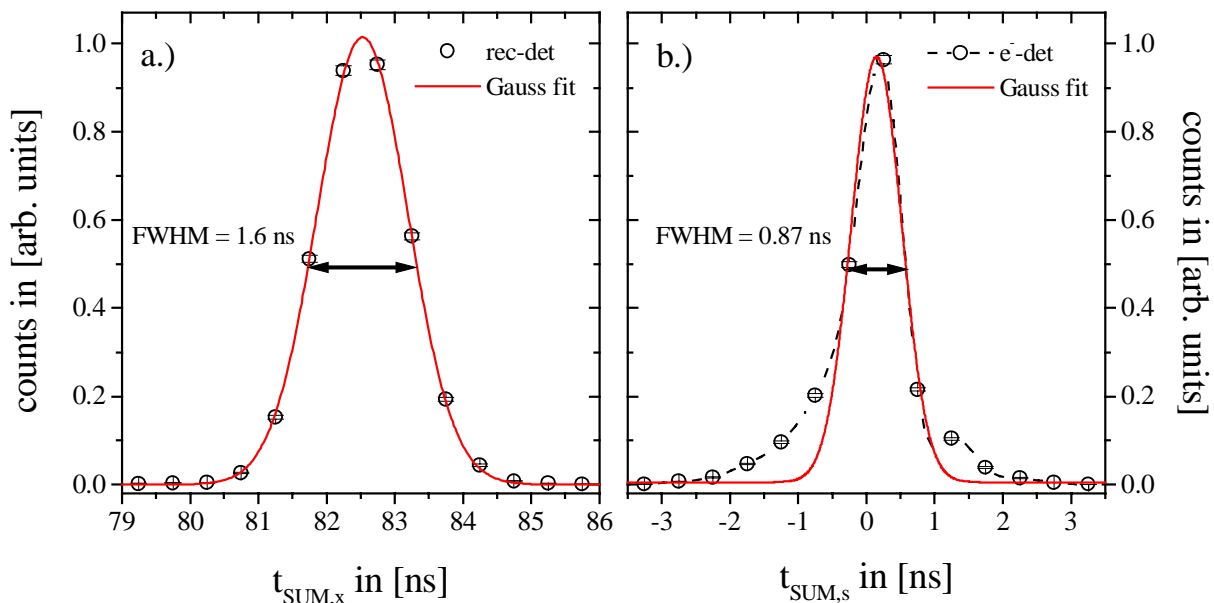
Auf allen benutzten Detektoren (einschließlich des Hex-Anoden Teilchenregistrierers) sollten im Experiment Ereignisse in kurzer Abfolge orts- und zeitaufgelöst nachgewiesen werden. Da die Zeitsumme der jeweiligen Drahtebene in diesem Zusammenhang eine derart kritische Größe darstellt (siehe Kapitel 2.6.2), wurden jegliche Änderungen (z.B. Sprünge) dieser eigentlich konstanten, endlich scharfen Verteilung als Funktion des Ortes zu Null korrigiert (dies entspricht einer Geraden mit der Steigung Null, vgl. Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6b).



**Abbildung 3.5:** Unkorrigierte Zeitsumme  $t_{SUM,r}$  der Laufzeiten  $t_{r1}$  und  $t_{r2}$  der beiden Pulse auf einer Drahtebene ( $x$ -layer) der Hex-Anode des Elektronendetektors (HEX80, siehe [ROE02]) in Abhängigkeit von der Ortsrichtung der  $r$ -Drahtebene (auf Null zentriert). Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear (Messung 99).

Die totale Fußbreite der Zeitsummen (dies entspricht dem zulässigen Akzeptanzbereich für eine mögliche, positive Selektion von Signalpaaren) konnte somit für den LeCroy-TDC (mit 0.5 ns Auflösung) auf 4.4 bis 3.6 ns minimiert werden (siehe Abbildung 3.6). Die Breite der Zeitsummen fällt umso mehr ins Gewicht, je kürzer die Zeitdifferenz von zwei nachfolgenden Ereignissen und je kleiner ihr Ortsabstand auf dem Detektor ist. Hier zählt jeder Bruchteil einer Nanosekunde und damit vor allem eine schnelle Verarbeitungselektronik (z.B. der Einsatz schneller Vorverstärker im Gegensatz zu langsameren Differenzverstärkern) und eine hochauflösende Auslesetechnik (also ein entsprechend geeigneter TDC). Allein durch den Einsatz des Phillips-TDC (mit einer Auflösung von 0.1 ns) konnte die Zeitsummenbreite des Elektronendetektors mit der Hex-Anodenauslese auf 2.6 ns gesenkt werden; jedoch konnten mit ihm nur die ersten beiden Ereignisse auf dem Elektronendetektor registriert werden. Nicht immer aber repräsentierte das erste oder zweite Signal des Detektors in Referenz zum Triggersignal der Computerauslese auch ein rekonstruierbares Elektron aus der Doppelsonnenionisation, sondern zum Beispiel einen Dunkelpuls, vielleicht nur Detektorrauschen oder eine Reflexion in den Signalleitungen. Der LeCroy-TDC konnte deutlich mehr richtige, zusammengehörige Elektronensignale in seinem Register speichern, indem er bis zu 16 Nachfolgeereignisse auf einem Kanal akzeptierte. So gelang es gegenüber dem Phillips-TDC 1.4 mal so viele, brauchbare Elektronenorte zu berechnen. Der relativ große Unterschied in den Zeitsummenbreiten kommt aber vor allem dadurch zustande, dass die relativ breiten Kanäle des LeCroy-TDC künstlich um  $\pm 0.25$  ns (dies entspricht der halben Kanalbreite) gleichmäßig nach links und rechts „ausgeschmiert“ werden müssen, um ein Diskretisieren der experimentellen Daten (Spektren) zu vermeiden (dies geschah mit der Zufallsfunktion RAN in der Fortrananalyse).

teroutine auf der Basis einer Computersystemuhrabfrage). Geht man von einer Gaußschen Normalverteilung aus, wächst bei einer Verdopplung der Kanalbreite die Varianz um den Faktor Wurzel aus Zwei an, was gut mit den ermittelten Werten übereinstimmt.

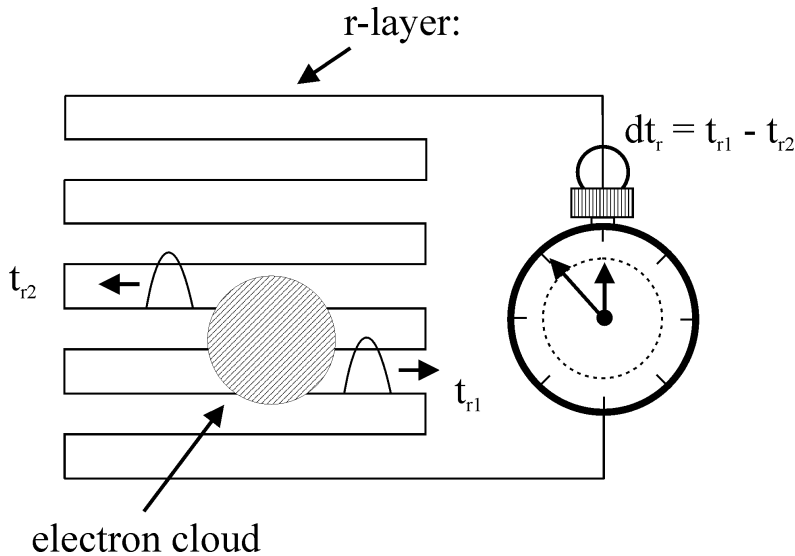


**Abbildung 3.6:** (a) Zeitsumme  $t_{SUM,x}$  der Laufzeiten  $t_{x1}$  und  $t_{x2}$  der beiden Pulse auf einer Drahtebene (x-layer) der quadratischen Anode des Rückstoßionendetektors (DLD80, siehe [ROE02]). Die Breite der Zeitsumme beträgt 1.6 ns (FWHM). (b) Zeitsumme  $t_{SUM,s}$  der Laufzeiten  $t_{s1}$  und  $t_{s2}$  der beiden Pulse auf einer Drahtebene (s-layer) der Hex-Anode des Elektronendetektors (HEX80, siehe [ROE02]). Die Breite der Zeitsumme beträgt 0.87 ns (FWHM). Die Zeitsumme wurde ortskorrigiert und auf Null zentriert; Messung 99.

Die Ortskalibration des Hex-Anoden-Detektors (es stand der erste Prototyp dieser Bauart zur Verfügung) gestaltet sich etwas umfangreicher: Zunächst einmal muss garantiert werden, dass der Auftreffort R (bzw. seine Komponenten x und y) auf der Vielkanalglasplatte durch die drei unabhängigen Methoden der Ortsbestimmung mit Hilfe aller möglichen Kombinationen der verschiedenen Drahtebenen (r, s und t) identisch rekonstruiert wird. Dies ist von vornherein nicht vorgesehen, da sich die Ebenen in der Gesamtlänge des jeweiligen Drahtes leicht unterscheiden, was sich in unterschiedlich großen Zeitsummen ja widerspiegelt. Darüber hinaus fallen die halben Gesamtlauflängen nicht alle auf einen gemeinsamen Punkt zusammen, was darauf zurückzuführen ist, dass die Keramikhalbschalen der Drahtträger nicht exakt gleich auf den Seitenlängen des Hexagons ausgerichtet wurden. In der erforderlichen Ortsgenauigkeit im Submillimeterbereich ist ein derart präziser, mechanischer Abgleich von Drahtlängen, Abstandshaltern etc. aufgrund der Maschinen- und Werkstücktoleranzen auch nicht zu gewährleisten, sodass keine vom Hersteller vorkalibrierten Anoden angeboten werden können. Die Toleranzen müssen in der Auswerterroutine ausgeglichen werden. Dazu definieren zwei beliebige Drahtebenen (sagen wir r und s) die relative Lage der aktiven Anodenfläche gegenüber dem Channel-Platedetektor. Der Schnittpunkt der halben Gesamtlauflängen entlang den Wicklungsrichtungen der beiden unabhängigen Ebenen ( $t_{r1} = t_{r2} = t_{SUM,r}/2$  und  $t_{s1} = t_{s2} = t_{SUM,s}/2$ ; wobei die  $t_{r/s/1/2}$  die Laufzeiten zu den beiden unterschiedlichen Enden des Drahtes der r- und s-Ebene darstellen, siehe auch Abbildung 3.7) markiert den internen Orts-



nullpunkt der Anode; er bekommt dann sowohl in den Einheiten der Laufzeiten (ns) als auch in den Ortseinheiten (mm) den Wert Null zugewiesen.



**Abbildung 3.7:** Durch die Messung der Differenzlaufzeit  $dt_r$  der beiden Pulse, die vom Auftreffort der Elektronenlawine ausgehen, kann mit einem entsprechenden Umrechnungsfaktor  $k_r$  der Auftreffort auf der  $r$ -Drahtebene bestimmt werden (schematische Darstellung).

Für diesen speziellen Ort muss auch die Zeitdifferenz der beiden Drahtenden der dritten Ebene ( $t$ -Ebene) den Wert Null ergeben; ist dies nicht der Fall, muss ein entsprechender Wert  $t_{\text{off}}$  addiert oder subtrahiert werden, um einen gemeinsamen Ortsnullpunkt der drei Drahtebenen zu generieren. Die Ortsinformation  $\Delta r_{r/s/t}$  der drei Ebenen, die von den jeweiligen Laufzeitdifferenzen abhängt, hat damit die folgende Form:

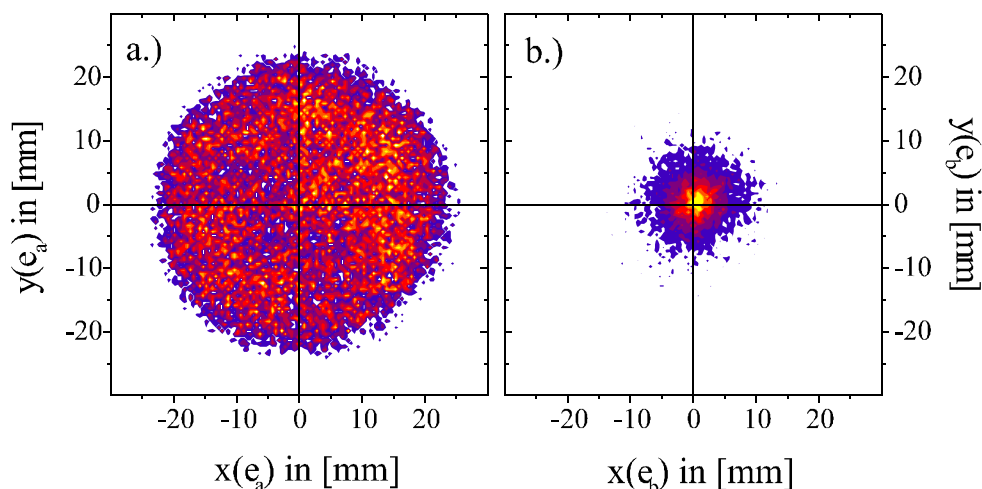
$$\begin{aligned}\Delta r_r &= k_r \cdot (t_{r1} - t_{r2}) \\ \Delta r_s &= k_s \cdot (t_{s1} - t_{s2}) \\ \Delta r_t &= k_t \cdot [(t_{t1} \pm t_{\text{off}}) - (t_{t2} \mp t_{\text{off}})] = k_t \cdot (t_{t1} - t_{t2}) \pm 2 \cdot t_{\text{off}}\end{aligned}\quad (3.3)$$

Die Koeffizienten  $k_{r/s/t}$  stellen die Umrechnungsfaktoren der relativen Zeitinformationen in Längeneinheiten dar ([mm/ns]). Sie sind aufgrund der bereits angesprochenen unterschiedlichen Drahtlängen nicht gleich groß, sondern weichen um fünf bis zehn Prozent voneinander ab. Man kann versuchen ihre Werte einzeln mit Hilfe von einem Abbild einer Lochmaske zu bestimmen. Diese Methode ist aufgrund von Parallaxefehlern recht ungenau und für die Rekonstruktion eines Ortes aus einzelnen Signalen verschiedener Ebenen oder auch für die Berechnung überbestimmter Ereignisse nicht wirklich gut geeignet. Bei der Berechnung oder Rekonstruktion eines Auftreffortes auf dem Channel-Plate-Detektor stehen nämlich oftmals verschiedene Lösungswege zur Auswahl, bei denen unterschiedliche und auch unterschiedlich viele Informationen (Signale, Zeitsummen, Gesamtlaufzeiten, aktiver Channelplateradius etc.) genutzt werden. Um ein Ereignis mit der größtmöglichen Sicherheit und Genauigkeit zu quantifizieren, werden oftmals mehrere Wege verfolgt und ihr Endergebnis (der Auftreffort in mm auf dem Channelplate) untereinander verglichen. Somit gelingt es, vor allem bei einer hohen Detektorrate und den damit verbundenen vielen ineinander gelaufenen Signalen der unterschiedlichen Auftrefforte, die zusammengehörigen Signal(paar)e von Folgetreffern und zufälligen Ereignissen (Detektor- und Verstärkerrauschen) zu trennen und eine verlässliche

Ortsinformation zu berechnen (siehe z.B. Abbildung 3.8). Der detektorinternen Ortsüberprüfung kommt daher eine wichtige Bedeutung zu. Sie kann durch kleinere Fehlertoleranzen umso sicherer gestaltet werden, je genauer zumindest die Relationen der Ortsumrechnungsfaktoren bekannt sind, da es bei diesen Ortsdifferenzmessungen ja zunächst auf einen absoluten Wert gar nicht ankommt. Einen ersten Hinweis auf diese Relationen kann das Verhältnis der Zeitsummen geben. Dieses Verhältnis stimmt aber mit den spezifischen Detektorrelationen nur überein, wenn sich die Länge der Signalwege nach der Anode bis zur elektronischen Stoppuhr (dem TDC) nicht unterscheiden. Zu einer genaueren Bestimmung der Verhältnisse der Koeffizienten  $k_{r/s/t}$  kann man iterative Verfahren einsetzen, die aus einer Reihe von Ereignissen, die möglichst über den ganzen Detektor verteilt und mit einer niedrigen Aufnahmezeitrate eingelesen worden sind (dies kann z.B. ein einstündiger Aufnahmezyklus bestehend aus Dunkelimpulsen sein), zunächst solche Kombinationen selektiert, bei dem für jede Drahtebene alle möglichen Signale vorhanden sind (die Berechnung des Ortes ist damit überbestimmt). Man wählt für eine Ebene (z.B. die s-Ebene) eine mittlere Umrechnungskonstante ( $1/k = 0.6 \text{ ns/mm}$  ist ein typischer Wert für eine Hex-Anode zur Auslese eines Channel-Plates mit 80 mm Durchmesser) und lässt die beiden anderen in einem sinnvollen Intervall ( $\pm 15\%$  von  $k_s$ ) frei variieren (realisiert in einer programmierbaren Doppelschleife). Trägt man diese beiden Koeffizienten  $k_r$  und  $k_t$  gegeneinander auf und wichtet die jeweilige Kombination mit dem Betrag der Differenz der Ortsabweichung

$$\Delta R = \sqrt{(x_r - x_t)^2 + (y_r - y_t)^2}, \quad (3.4)$$

aus den jeweils berechneten Ortskomponenten  $x$  und  $y$  in Bezug zur Referenzebene  $s$  (man vergleicht also die Ortsabweichung einer  $r$ - $s$ -Berechnung mit einer  $s$ - $t$ -Kalkulation), so stellen die Koordinaten des Minimums des zweidimensionalen Spektrums die richtigen Kalibrationskonstanten dar. Ihre absoluten Werte bzw. ein weiterer, nachgestellter Skalierungsfaktor kann mit Hilfe der Abbildung einer Lochmaske bestimmt werden.



**Abbildung 3.8:** Ortsbild des Elektronendetektors aufgenommen bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen: (a) Ortsverteilung des ersten Elektrons  $e_a$ , (b) Ortsverteilung des darauffolgenden zweiten Elektrons  $e_b$  koinzident mit (a). Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear (Messung 99).

### 3.1.3 Die Kalibration des Magnetfeldes

Der Betrag und die Richtung des Magnetfeldes stellen für die Berechnung der Elektronenimpulse in der Ebene des Detektors zwei wichtige Parameter dar, die es zu ermitteln gilt. Die Stärke des Magnetfeldes äußert sich im Gyrationradius  $r$  der Teilchen

$$r = \frac{m}{q} \cdot \frac{v_{\perp}}{B} \quad (3.5)$$

und in der Zyklotronfrequenz  $\omega_C$  bzw. der Zyklotronperiode

$$t_C = \frac{\omega_C}{2\pi} = 2\pi \cdot \frac{m}{q} \cdot \frac{1}{B} \quad (3.6)$$

Bezogen auf ein Elektron bedeutet dies in geeigneten Einheiten:

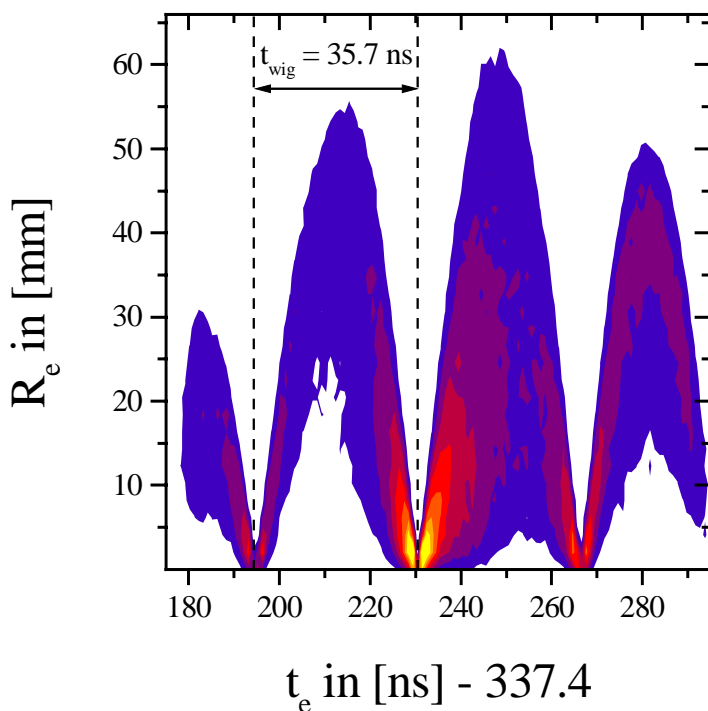
$$r[\text{mm}] = 124.38 \cdot \frac{v_{\perp}[\text{a.u.}]}{B[\text{G}]} \quad \text{und} \quad t_C[\text{ns}] = 357.22 \cdot \frac{1}{B[\text{G}]} \quad (3.7)$$

Die beiden Kenngrößen Gyrationradius  $r$  und Umlaufdauer  $t_C$  zeigen dabei im Idealfall keine Abhängigkeit von der elektrischen Beschleunigung entlang der Spektrometerachse (Abzugsrichtung). Der maximale, doppelte Gyrationradius  $d = 2r$  des Elektrons (also der Durchmesser  $d$  der kreis- oder spiralförmigen Trajektorie des Teilchens von seinem Startort aus) darf den einfachen Radius der aktiven Fläche des kreisrunden Channel-Plate-Detektors (oder den halben Durchmesser im Falle eines quadratischen Vielkanalplattendetektors) nicht überschreiten. Andernfalls kann das einfach geladene Teilchen mit seiner maximalen kinetischen Energie, die es in der Reaktion erhält, in den beiden Raumrichtungen ( $x$  und  $y$ ) der Detektorebene nicht nachgewiesen werden. Nehmen wir den Fall einer strengen asymmetrischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}}$  ( $E_a = E_{\text{sum,e}}$  und  $E_b = 0$ ) der Elektronen an, so können bei einem Magnetfeld von etwa zehn Gauß (0.001 T) mit ausreichender Sicherheit (ca. 2 bis 3 mm sollte man einplanen) Elektronen mit 30 eV kinetischer Energie auf einem Multichannelplatedetektor mit 80 mm Durchmesser nachgewiesen werden ( $r = 1.85$  cm). Hierbei nehmen wir an, dass die Spektrometerachse, auf welcher der Startpunkt der Elektronen liegt, den Mittelpunkt der aktiven Fläche des Detektors schneidet. Es ist darauf zu achten, dass die Richtung des Magnetfeldes möglichst parallel zu den elektrischen Feldlinien des Spektrometers ausgerichtet ist, weil sonst der Auftreffort auf dem Detektor eine Zeitabhängigkeit aufweist. Dies muss unter Umständen berücksichtigt und korrigiert werden und fällt vor allem bei langen Flugzeiten TOF in Relation zur Gyrationperiode  $t_C$  ins Gewicht. Für ein magnetisches Feld der Stärke von 0.001 T ist eine Zyklotrondauer von 35.73 ns zu erwarten<sup>67</sup>. Um die Zyklotrondauer möglichst genau zu ermitteln, trägt man die radiale Auslenkung  $R$  auf dem Detektor

<sup>67</sup> Zum Vergleich: Ein Deuteron mit der mittleren kinetischen Energie von ca. 9.8 eV aus der Coulomb-Explosion hat in diesem Magnetfeld (10 Gauß) einen Gyrationradius von  $r = 64$  cm und eine Zyklotronperiode von 131200 ns. Der Einfluss des Magnetfeldes auf die Trajektorien der Rückstoßionen kann somit vernachlässigt werden.

$$R = \sqrt{dx^2 + dy^2} \quad \text{mit } dx = x - x_0 \quad \text{und } dy = y - y_0 \quad (3.8)$$

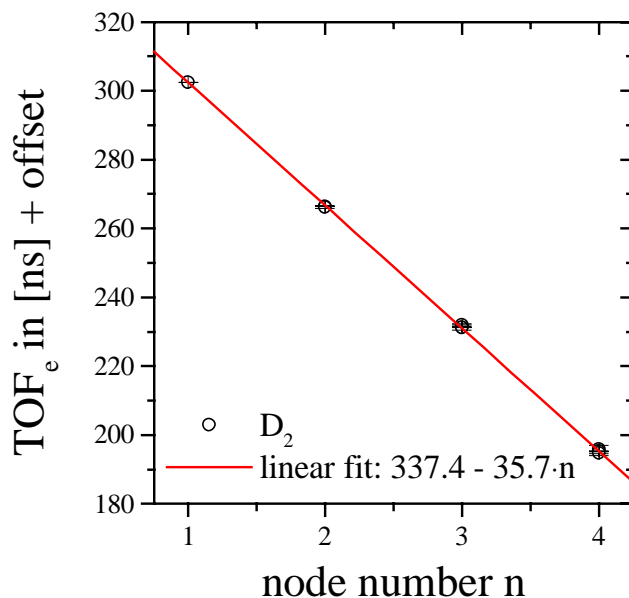
gegen die Flugzeit  $t_e$  der Elektronen auf (siehe Abbildung 3.9). Die Koordinaten des Ortsnullpunktes ( $x_0$  und  $y_0$ ) können zunächst dem Schwerpunkt der symmetrischen Verteilung auf dem Detektor entnommen werden. Die genaue Position kann über das eben definierte  $R$ - $t_e$ -Spektrum (das sogenannte „Wiggle-Spektrum“<sup>68</sup>) verfeinert werden. Dazu erstellt man Detektorortsbilder für  $n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) Vielfache der Gyrationperiode  $t_C$ , die man anhand der Knotenstruktur im Spektrum identifizieren kann. Bei diesen Ereignissen wurden gerade genau  $n$  vollständige Kreis- bzw. Spiralbahnen durchlaufen, und sie kommen somit auf der Spektrometerachse ( $R = 0$ ) zum Liegen. Ändert sich dieser Ortsnullpunkt mit der Flugzeit bzw. mit steigender Anzahl  $n$  der Perioden  $t_C$ , ist dies ein Indiz dafür, dass die Magnetfeldachse gegenüber dem elektrischen Feldvektor leicht geneigt ist; der Referenzpunkt der (flugzeitabhängigen) Ortsberechnung kann mit Hilfe einer (hier quadratischen) Fitfunktion interpoliert und das Wiggle-Spektrum erneut erstellt werden (die Knotenstrukturen sollten sich jetzt noch schärfer ausbilden). Um möglichst viele Knoten identifizieren zu können, kann man das elektrische Abzugsfeld verringern, um lange Flugzeiten der Elektronen zu ermöglichen. Da aber auch das elektrische Spektrometerfeld eine wichtige Kenngröße der Kalibration ist, die über den ganzen Zeitraum der Messung der Photodoppelionisation konstant gehalten werden muss, empfiehlt es sich die Bestimmung des Magnetfeldes vor dem Einstellen der gewünschten Spektrometerspannung vorzunehmen.



**Abbildung 3.9:** Auftragung des Aufreffortes  $R_e$  auf dem Elektrodendetektor in Referenz zur Flugzeitachse der Teilchen in Abhängigkeit zur jeweiligen Flugzeit  $t_e$  der Elektronen ( $R$ - $t_e$ - oder Wiggle-Spektrum). Die Elektronen haben eine Energie von 0 bis 30 eV. Die Knoten der Gyrationbahnen sind gut zu erkennen. Die Periode der Gyration beträgt 35.7 ns. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear (Messung 98).

<sup>68</sup> Das englische Wort „wiggle“ heißt wörtlich übersetzt wackeln, und das damit verbundene Spektrum kennzeichnet die Gyrationbewegung der Elektronen im Magnetfeld, die sich durch eine leicht ablesbare Knotenstruktur ausweist.

Aus dem Wiggle-Spektrum lassen sich also die in Bezug zum Maschinensignal des Synchrotrons (engl. „bunchmarker“) gemessenen Flugzeiten ( $t_e = n \cdot t_C + t_0$ ) der Elektronen für Schnittpunkte mit der Spektrometerachse ( $R = 0$ ) ablesen. Trägt man diese Flugzeitwerte  $t_e$  gegen die Anzahl der Knoten  $n$  auf, so erhält man durch eine lineare Regression nicht nur einen genauen Wert für die Gyrationperiode  $t_C$  der Teilchen im Magnetfeld (dies entspricht der Steigung der Ausgleichsgeraden), sondern es lässt sich auch der Zeitnullpunkt  $t_0$  (der Wert für die 0. Periode, d.h. für  $t_e = 0$ ) in guter Näherung bestimmen (siehe Abbildung 3.10). Mit ihm lässt sich die absolute Elektronenflugzeit  $\text{TOF}_e = t_e - t_0$  berechnen. Aus der Gyrationperiode  $t_C$  lässt sich, wie wir gesehen haben, die Stärke des Magnetfeldes  $B$  bestimmen. Seine Richtung geht über das Vorzeichen der Winkelfunktionen der Drehmatrix in die Berechnung der Transversalimpulse  $p_x$  und  $p_y$  ein (siehe Kapitel 2.5.1). Die Orientierung des Magnetfeldvektors kann zum einen der Stromrichtung des Helmholtz-Spulenpaares entnommen werden. Für eine sichere und korrekte Zuordnung der Elektronenorte zu den Startimpulsen bietet sich jedoch die Überprüfung der Impulserhaltung bei der Einfachionisation von Heliumatomen mittels Photonen an (Photoeffekt). In diesem Fall muss das einfach geladene Rückstoßion den Impuls des Photoelektrons in allen drei Raumrichtungen kompensieren (der Impuls des Photons kann vernachlässigt werden<sup>69</sup>). Trägt man den Elektronenimpuls gegen den des Rückstoßkerns komponentenweise (in  $x$  und  $y$ -Richtung) auf, muss sich immer eine erkennbare Gerade mit der Steigung  $-1$  ausbilden. Ist dies nicht der Fall, muss eine andere Vorzeichenkombination gewählt werden. Eine Überprüfung dieser Vorzeichenwahl ist ohne Zweifel empfehlenswert und damit die Kenntnis der Stromrichtung in den Spulen nicht unbedingt notwendig. Die Kalibration anhand der Einfachionisation bzw. mit dem Photoeffekt am Heliumatom werden wir im nächsten Abschnitt noch etwas genauer kennenlernen.



**Abbildung 3.10:** Flugzeit der Elektronen für vier Knoten des Wiggle-Spektrums. Aus der linearen Anpassungsfunktion (durchgezogene Linie) lässt sich die Gyrationperiode und der Flugzeitnullpunkt ermitteln (Messung 98).

<sup>69</sup> Der Photonenimpuls für ein Lichtteilchen mit  $E = 80$  eV kinetischer Energie beträgt ja lediglich

$$p_\gamma = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} = \frac{E}{c} = \frac{(80/27.2) \text{ a.u.}}{137 \text{ a.u.}} = 0.022 \text{ a.u.}$$

(Siehe auch Kapitel 1 und 2).

Das R- $t_e$ - oder Wigglespektrum ist, wie wir gesehen haben, ein wichtiges Werkzeug, um die Funktionsweise des apparativen Aufbaus zu kontrollieren und die relevanten Kenngrößen des Experiments bestimmen zu können. Es liefert Informationen über die relative Zyklotronfrequenz der Elektronentrajektorien im Spektrometer und das damit verbundene absolute Magnetfeld, sowie über den absoluten Orts- und Flugzeitnullpunkt der Elektronen. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie es auch für die Kalibration der elektrischen Felder und der Dimensionen der Spektrometersektionen herangezogen werden kann.

### 3.1.4 Die Kalibration der Flugzeitrichtung

Für eine Umrechnung der Flugzeiten der Fragmente in absolute Impulse ist eine genaue Kenntnis der Längen der Beschleunigungs- bzw. Driftsektionen des jeweiligen Spektrometers und die Stärken der dort vorherrschenden Felder notwendig. Vor allem die Beschleunigung an der Targetzone sowie das Feld der Nachbeschleunigungsektion (wie sie im Fall der zweiten Messung im Rückstoßionenzweig des Spektrometers realisiert wurde) und die Länge der Driftstrecke (die im Elektronenzweig vorhanden ist) gehen linear in die Gesamtflugzeit TOF der Teilchen in den ineinander verschränkten Elektronen- und Rückstoßionenspektrometereinheiten ein; die anderen Spektrometerlängen machen ihren Einfluss lediglich über die jeweilige Quadratwurzel geltend. Beiden Spektrometereinheiten gemein ist also das elektrische Feld des Targetbereichs, welches sich ganz sensitiv in der Berechnung der Impulse aller Fragmente auswirkt. Für die Bestimmung dieses Kennwertes lohnt es sich mit dem betriebsbereiten Spektrometer physikalische Reaktionen nachzuweisen, über die eine relative Messung bekannter Impulse möglich ist, die frei von additiven Konstanten (sogenannten Offsets) ist. Bei der Wahl der Testmessung ist darauf zu achten, dass die Impulsverteilung eine möglichst einfach ablesbare, diskrete Struktur in der Größenordnung der zu erwartenden Impulse der eigentlichen Reaktion aufweist. In Ion-Atom-Stößen an Teilchenbeschleunigeranlagen wählt man zu diesem Zweck gerne Elektroneneinfangreaktionen aus (siehe [Web98, Sch00]). An einer Synchrotronstrahlungsquelle bietet sich dafür der Photoeffekt an (realisiert in [Ach00, Dör98a]). Beim Photoeffekt werden die Heliumatome des Gasjets für verschiedene Photonenenergien  $V_\gamma$  einfach-ionisiert (falls vorgesehen, bleibt das elektrisch gepulste Feld dabei konstant auf seinem Minimalwert  $F_{A,1}$ ), und die möglichen Anregungszustände werden nach ihrem Impuls spektroskopiert. Für die Einfachionisation von Heliumatomen aus dem Grundzustand heraus sind  $V_{\text{He}1+} = -24.6$  eV notwendig. Es verbleibt ein Elektron im Feld der Ladung  $Z = 2$ , welches mit

$$E_{\text{Bind}}(Z, n) = (-13.6 \text{ eV}) \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (3.9)$$

gebunden ist, wobei  $n \in [1, 2, \dots]$  die Energieschale bzw. den Anregungszustand kennzeichnet. Die Energie  $E_{\text{kin}}$ , die ein Photoelektron im Kontinuum aufnehmen kann, ist gegeben durch die Summe der eingestrahlten Photonenenergie  $V_\gamma$ , der Schwellenenergie für die Einfachionisation  $V_{\text{He}1+}$  und der Anregungsenergie  $E^*$  des verbleibenden Rückstoßions. Die Bindungspoten-

tiale  $V_{\text{He}1+}$  und  $E_{\text{Bind}}(2,1)$  lassen sich dann zusammenfassen zur Schwellenenergie  $V_{\text{He}2+}$  für die Doppelionisation von Helium. Es ergibt sich der einfache Zusammenhang:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}(V_{\gamma}, n) &= V_{\gamma} + V_{\text{He}1+} + E^* = V_{\gamma} + V_{\text{He}1+} + E_{\text{Bind}}(2,1) - E_{\text{Bind}}(2,n) \\ &= V_{\gamma} + V_{\text{He}2+} - E_{\text{Bind}}(2,n) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Diese kinetische Energie der Elektronen ist über die Anregungszustände  $n$  quantisiert und lässt sich Impulsen zuordnen, die vom Rückstoßion (auf unserer Skala) exakt kompensiert werden müssen<sup>70</sup>. Im Impulsraum äußern sich diese diskreten Energiezustände aufgrund des allgemeinen, quadratischen Zusammenhangs  $p^2 = 2m \cdot E_{\text{kin}}$  in Kugelschalen um den Ursprung ( $p_x/y/z = 0$ , siehe Abbildung 3.11).

<sup>70</sup> Genauer gesagt gilt unter Berücksichtigung des Photonenimpulses  $\mathbf{p} = (E_{\gamma}/c, 0, 0)$  für die komponentenweise Impulserhaltung (die Impulse und Massen des Elektrons werden mit „e“, die des Rückstoßions mit „rec“ indiziert):

$$p_{x,e} + p_{x,\text{rec}} = E_{\gamma}/c, \quad p_{y,e} + p_{y,\text{rec}} = 0, \quad p_{z,e} + p_{z,\text{rec}} = 0$$

Die Energieerhaltung der Einfachionisation des Heliumatoms lässt sich schreiben als:

$$E_{\gamma} = (p_{x,\text{rec}}^2 + p_{y,\text{rec}}^2 + p_{z,\text{rec}}^2) / 2m_{\text{rec}} + (p_{x,e}^2 + p_{y,e}^2 + p_{z,e}^2) / 2m_e - V_{\text{He}1+}$$

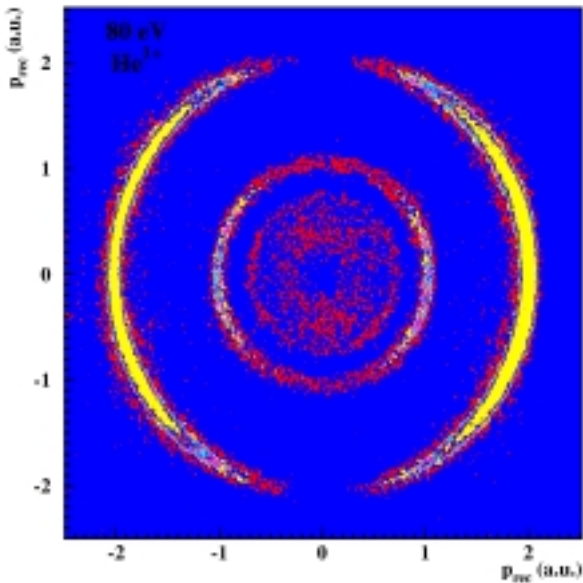
Aus den obigen Gleichungen ergeben sich durch Einsetzen die Impulskomponenten der einzelnen Teilchen zum Quadrat:

$$\begin{aligned} \left( p_{x,\text{rec}} - \frac{m_{\text{rec}}}{m_e + m_{\text{rec}}} \cdot \frac{E_{\gamma}}{c} \right)^2 + p_{y,\text{rec}}^2 + p_{z,\text{rec}}^2 &= 2 \frac{m_e \cdot m_{\text{rec}}}{m_e + m_{\text{rec}}} (E_{\gamma} - V_{\text{He}1+}) - \frac{m_e \cdot m_{\text{rec}}}{(m_e + m_{\text{rec}})^2} \left( \frac{E_{\gamma}}{c} \right)^2 \\ \left( p_{x,e} - \frac{m_e}{m_e + m_{\text{rec}}} \cdot \frac{E_{\gamma}}{c} \right)^2 + p_{y,e}^2 + p_{z,e}^2 &= 2 \frac{m_e \cdot m_{\text{rec}}}{m_e + m_{\text{rec}}} (E_{\gamma} - V_{\text{He}1+}) - \frac{m_e \cdot m_{\text{rec}}}{(m_e + m_{\text{rec}})^2} \left( \frac{E_{\gamma}}{c} \right)^2 \end{aligned}$$

Der Term mit quadratischer Abhängigkeit in  $E_{\gamma}/c$  beschreibt die Tatsache, dass der Schwerpunkt des Systems im Anfangszustand der Reaktion strenggenommen nicht ruht. Sein Beitrag ist jedoch in diesem Fall so gering (erst bei etwa 100 keV ist ein quadratischer Impulsbeitrag von 0.1 a.u. zu erwarten), dass er sicherlich vernachlässigt werden kann. Für eine geringe Photonenenergie trägt auch der lineare Term in  $E/c$  nicht zum Impulsquadrat der Komponente bei (für die Elektronen wird dieser Wert sogar zusätzlich noch um den Faktor von ca. 7300 unteretzt). Somit beschreiben beide Gleichungen eine gemeinsame Kugeloberfläche im Impulsraum mit einem konstanten Radius  $p$  um den Nullpunkt herum von:

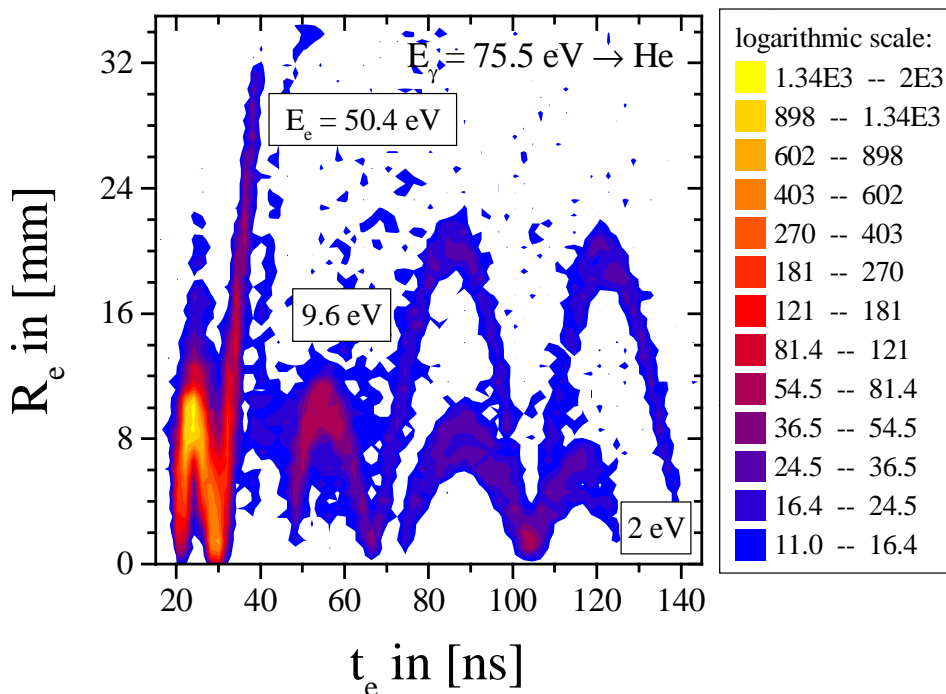
$$\sqrt{p_{x,e}^2 + p_{y,e}^2 + p_{z,e}^2} = \sqrt{p_{x,\text{rec}}^2 + p_{y,\text{rec}}^2 + p_{z,\text{rec}}^2} = \sqrt{2 \frac{m_e \cdot m_{\text{rec}}}{m_e + m_{\text{rec}}} (E_{\gamma} - V_{\text{He}1+})} = p$$

Bei höheren Photonenenergien  $E_{\gamma}$  (ab ca. 400 eV) greift der obige lineare Korrekturterm und verschiebt die Nullpunkte der beiden Kugeln um den Faktor der Heliumkernmasse (ca. 7300) unterschiedlich (siehe auch [Vog96]) im Impulsraum.



**Abbildung 3.11:** Schnitt durch die dreidimensionale Impulsverteilung der einfach geladenen Heliumionen  $\text{He}^{1+}$  für eine Photonenenergie von 80 eV. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist entlang der Abszisse ausgerichtet. Die inneren Ringe korrespondieren zu angeregten Zuständen des Heliumions  $\text{He}^{1+}$ . Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear (aus [Dör98b]).

Das Wiggel- oder  $R$ - $t_e$ -Spektrum (siehe oben Abbildung 3.9) der Elektronen repräsentiert im Wesentlichen einen Ausschnitt aus dem Impulsraum, in dem sich die fixen Energien als Halbkreise ausbilden, die durch das Magnetfeld bei Vielfachen der Zyklotronperiode  $t_c$  auf die Spektrometerachse ( $R = 0$ ) gezwungen werden (siehe Abbildung 3.12). Abgesehen von diesen energieunabhängigen Knoten, repräsentieren die (beiden) äußeren Schnittpunkte dieser verbogenen Halbkreise mit der Abszisse des Spektrums ( $R = 0$ ) die Flugzeiten zu den vorgegebenen, diskreten kinetischen Energien.



**Abbildung 3.12:** Auftragung des Auftreffortes  $R_e$  auf dem Elektronendetektor in Referenz zur Flugzeit  $t_e$  der Elektronen ( $R$ - $t_e$ - oder Wiggel-Spektrum) für die Einfachionisation von Heliumatomen bei einer Photonenenergie von  $E_\gamma = 75.5$  eV. Verschiedene diskrete Elektronenenergien  $E_e$ , entsprechend den möglichen Anregungszuständen der Rückstoßionen, sind zu beobachten. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert logarithmisch (Messung 99).



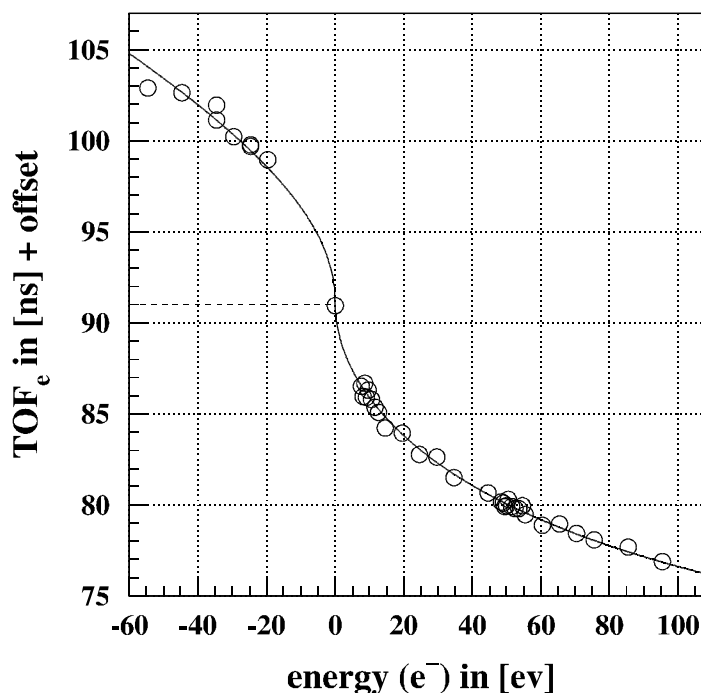
Dieser zweidimensionale Graph ermöglicht eine sehr zuverlässige Identifizierung dieser „Energiekanten“ und macht damit seine nützliche Verwendung erneut deutlich. Es wurden rund zehn verschiedene Photonenenergien gewählt, was unter Ausnutzung der Symmetrie und der Differenzbildung zwischen all den diskreten Werten für die Rückstoßionen auf bis zu 75 brauchbaren Zuordnungen zwischen den Flugzeiten und den Impulsen führte.

Für die Heliumionen wurden somit Impulswerte im Bereich von  $\pm 2.5$  a.u. ausgewertet. In diesem Intervall bildet das Rückstoßionenspektrometer die Startimpulse in sehr guter Näherung linear in die Flugzeiten ab, sodass eine lineare Regression bzw. ein Fit unter der Berücksichtigung eines möglichen Energieoffsets des Monochromators  $E_{\text{off}}$  (siehe oben Abbildung 3.1) mit der Funktion

$$p = \sqrt{2m \cdot (E_{\text{kin}} \pm E_{\text{off}})} = \sqrt{(q \cdot F_A \cdot \Delta t)^2 \pm (2m \cdot E_{\text{off}})} \quad (3.11)$$

durchgeführt werden kann (Bestimmtheitsmaß  $R = 0.9964$ ), wobei  $q$  die Ladung,  $m$  die Masse,  $F_A$  das elektrische Feld am Startort und  $\Delta t = t - t_{p=0}$  die relative Flugzeit, die der symmetrischen Flugzeitverteilung entnommen werden kann, repräsentiert. Selbst beim Spektrometer mit nachgeschalteter Beschleunigungsstrecke (mit dem Feld  $F_B$ ; siehe Kapitel 2.5.2) weicht dieses lineare Verhalten erst bei Impulswerten ab, die größer als zehn atomare Einheiten betragen. Nichts desto Trotz wurde auch hier eine quadratische Test-Funktion, welche zu einer ersten Berechnung (engl. „educated guess“) einer genäherten Startgeschwindigkeit  $v_0$  für das Newtonsche Iterationsverfahren herangezogen wurde (siehe Kapitel 2.5.1 und Anhang A Abbildung A.1), angepasst.

Damit steht nun aber ein schon sehr genauer Wert für das elektrische Feld am Targetort  $F_A$  zur Verfügung. Dieser Parameter, der absolute Zeitnullpunkt aus der Kalibrierung des Magnetfeldes (siehe oben Abbildung 3.10) und die Ausmaße der Spektrometersektionen, die durch Ausmessen der Flugstrecken mittels einer Schieblehre ermittelt wurden, finden Eingang in die Annäherung der Daten durch die exakten, funktionalen Zusammenhängen, wie sie im Anhang A zu finden sind (siehe auch Abbildung 3.13). Damit gingen bis zu acht Parameter innerhalb sinnvoller Variationsbereiche (gegeben durch die Fehlertoleranzen der Voltmeter für die Spektrometerspannungen und die Messgenauigkeit der Beschleunigungstrecken) in die Bestimmung der Koeffizienten der Umrechnungsfunktionen der Flugzeiten in die Impulse der Fragmente ein.



**Abbildung 3.13:** Flugzeit der Elektronen als Funktion ihrer Überschussenergie für die verschiedenen Anregungszustände des Heliumrückstoßions bei der Photoionisation mit linear polarisiertem Licht. Die gestrichelte Linie markiert die Flugzeit für den Startimpuls Null. Der Versatz in der Flugzeit (offset) beträgt damit ca. 91 ns (Messung 99).

Auch die Nullpunkte der elektronischen Flugzeiten, die aus den Wigglespektren ermittelt wurden, und die Photonenenergie, die aus den Anregungslinien der Kryptonmessung hervorging, fanden Eingang in diese Fitroutinen. Die Nullpunkte änderten sich im Rahmen der Auflösung des TDC's nur sehr geringfügig ( $\leq 0.5$  ns/Kanal); die Photonenenergie in der ersten Messung wurde um etwa ein Viertel Elektronenvolt erhöht, während die Energie der zweiten Messung um ein weiteres Elektronenvolt abgesenkt wurde. Die damit erhaltenen, energetischen Werte betragen jetzt:

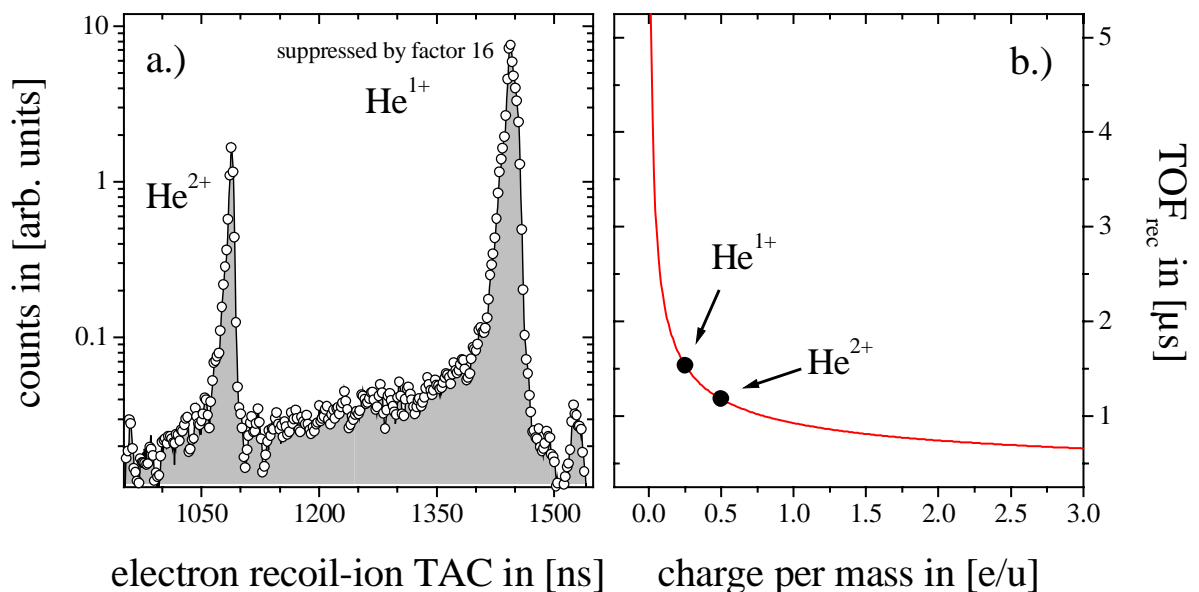
Jahr 19'	$E_\gamma$ in [eV]
98	79.77
99	75.49

**Tabelle 3.2:** Photonenenergien  $E_\gamma (= V_\gamma)$  der beiden Messungen im Jahre 1998 und -99.

Prinzipiell können die diskreten Impulsverteilungen in Form von Kugelschalen oder scharfen Linien auch in den anderen zwei Raumdimensionen entlang der Detektorebene zu einer Kalibrierung oder zumindest zu einer Überprüfung der Eichfunktion herangezogen werden (vgl. mit dem Elektroneneinfang in Ion-Atom-Stößen [Web98, Sch00]). Die Breite dieser Distributionen gibt auf alle Fälle Aufschluss über die Auflösungen in den drei Raumrichtungen. Die Flugzeitauflösung ist dabei mit  $\Delta t = \pm 0.25$  ns vor allem das Resultat der verwendeten Ausleseelektronik in Form des LeCroy-TDCs. Auch die Ortsauflösung mit  $\Delta r = \pm 0.4$  mm ist eine direkte Folge der Verwendung dieses Bauelements. Das Gerät weist sich jedoch durch seine Vielteilchennachweisfähigkeit von maximal 16 Ereignissen pro Kanal und dem langen akti-

ven Messzeitintervall von  $32 \mu\text{s}$  aus und vereinfacht die elektronische Auslese ganz erheblich. Während der Besprechung der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 5.3.3 werden wir darauf zurückkommen, welche Konsequenzen dies für die Energie-, Impuls- und Winkelauflösung der Daten nach sich zieht.

Im Fall der gepulsten Extraktion wurde die zeitliche Veränderung des ansteigenden Spektrometerfeldes wie besprochen durch drei Stufen angenähert. Dies wird repräsentiert durch die drei Zeitpunkte  $t_i$ ,  $t_m$  und  $t_h$ , bis zu denen die niedrige, mittlere und starke Beschleunigung  $a_i$ ,  $a_m$  und  $a_h$  wirkt (siehe auch Kapitel 2.5.2 und Anhang A Abbildung A.3). Zur Optimierung der Parameter für die Zeitverzögerung aufgrund der vielen Kabellängen und der elektronischen Verarbeitungszeit  $t_{\text{Elek}} = t_i - \text{TOF}_e$  (mit  $\text{TOF}_e$  als die absolute Flugzeit des Elektrons, welches die Pulsung auslöst), für die mittlere Anlaufzeit  $t_m$  des Hochspannungsfeldes (gegeben durch das Aufladen der Spektrometerplatten), des Zwischen- und Hochspannungsfeldes  $F_{A,m}$  und  $F_{A,h}$  (verkörpert durch die Beschleunigungen  $a_m$  und  $a_h$ ;  $F_{A,l}$  und damit  $a_l$  ist durch die obige Kalibration von  $F_A$  gegeben), standen lediglich die beiden Flugzeiten des einfach- und doppelt geladenen Heliumions zur Verfügung (siehe Abbildung 3.14).



**Abbildung 3.14:** (a) Flugzeit der einfach- und doppelt geladenen Heliumrückstoßionen  $\text{He}^{1+}$  und  $\text{He}^{2+}$  im gepulsten Feld des Ionenspektrometers, gemessen ab dem Zeitpunkt des Eintreffens des (ersten) Elektrons auf dem Elektronendetektor (die Einfachionisation wurde um den Faktor 16 unteretzt). (b) Absolute Flugzeit der Rückstoßionen als Funktion der jeweiligen spezifischen Ladung im gepulsten Extraktionsfeld des Ionenspektrometers, quantifiziert durch die Umrechnungsfunktion (durchgezogene, rote Kurve) nach Anhang A (Messung 98).

Mit den zwei vorgegebenen Werten konnten die Rückstoßionenimpulse in Abzugsrichtung (z-Achse) nur auf 10 Prozent genau bestimmt werden. Für genauere Werte wäre es wünschenswert, die Flugzeiten weiterer Ionen mit entsprechend verschiedenen spezifischen Ladungen  $q/m$  zu messen, um weitere Anhaltspunkte für die Annäherung an diese spezielle Spektrometerkonfiguration vorweisen zu können. Die vier Parameter der Annäherungsfunktion wurden ermittelt zu:

Messung	$t_{\text{Elek}}$ in [ns]	$t_m$ in [ns]	$F_{A,m}$ in [V/cm]	$F_{A,h}$ in [V/cm]
1998	176.8	255.3	40.66	60.89

**Tabelle 3.3:** Einige wichtige Kenndaten für das gepulste Spektrometer in der Messung von 1998: (Spalte 2) Elektronische Verarbeitungszeit  $t_{\text{Elek}}$  des MCP-Signals des eintreffenden Elektrons bis zudem das niedrige Feld  $F_{A,l}$  immer noch anliegt. (Spalte 3) Zeitdauer des Aufladungsprozesses währenddessen das mittlere Feld  $F_{A,m}$  (Spalte 4) vorherrscht, bevor sich das starke Abzugsfeld  $F_{A,h}$  (Spalte 5) aufbauen kann (siehe auch Anhang A und Kapitel 2.5.2).

### 3.1.5 Das Totzeitproblem der Detektoren

Die zeitliche Dauer der Verstärkung der analogen Detektorsignale, die Pulsbreite des benutzten NIM-Standards der nachgeschalteten Elektronik und die Spezifikation der auslesenden Time-to-Digital-Converter-Einheit (TDC) bezüglich der Verarbeitungszeit eines Signals pro Eingangskanal stellen die begrenzenden Größen hinsichtlich des minimalen Orts- und Zeitabstandes beim Nachweis zweier Teilchen auf einem Detektor mit einer Verzögerungsdrahtanode dar. Die Pulsbreite der Analogsignale (bei 10 % des Maximums), bei den in diesem Experiment benutzten Verstärkern, beträgt ca. 5 ns für das MCP und ca. 8 bis 9 ns für die Anode. Während die Verstärkung heutzutage in immer schnelleren Modulen vonstatten geht (die totale Pulsbreite liegt mittlerweile unter 2 ns [Arn02]), liegt die Pulsdauer der nachgeschalteten Elektronik (Constant-Fraction-, Fan in/out-, Quadcoincidence-Module etc.) im NIM-Standard nahezu konstant bei ca. 5 ns. Werden die Nachfolgeereignisse in einer internen Überlappkoinzidenz verzweigt (siehe Kapitel 2.7) und auf verschiedene Kanäle eines TDC's gegeben (so geschehen bei der doppelten Auslese der Elektronendetektorsignale durch den Phillips-TDC in der zweiten Messung), so sind in der Regel keine begrenzenden Einflüsse der Verarbeitungszeit dieses Geräts pro Kanal und Doppelionisationsereignis (sie sind zeitlich mindestens 328 ns voneinander getrennt, denn dies entspricht dem zeitlichen Abstand der Photonenblitze des Synchrotrons; siehe Kapitel 2.2.2) zu erwarten. Die minimale Verarbeitungszeit des vielteilchennachweisfähigen LeCroy-TDC beträgt hingegen ca. 10 ns für jeden Kanal. Die unterschiedliche Zeitauflösung des LeCroy-TDC von 0.5 ns gegenüber dem Phillips-TDC mit 0.1 ns geht damit nur marginal in die Totzeit, also den minimale Zeitabstand für den orts- und zeitaufgelösten Nachweis zwischen zwei Teilchen, des Detektorsystems ein.

Die Länge der Totzeit ist abhängig vom Auftreffort auf dem Detektor und umgekehrt. Setzen wir die bekannten Beziehungen für die Zeitsumme  $t_{\text{SUM},r}$  und den Ort  $\Delta r_r$  einer Verzögerungsdrahtanode an, also

$$t_{\text{SUM},r} = 2 \cdot t_{\text{MCP}} - (t_{r1} + t_{r2}) \quad (3.12)$$

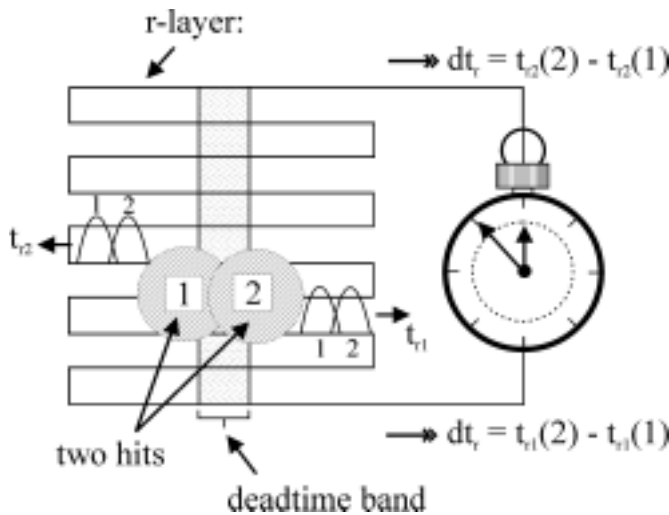
und

$$\Delta r_r = k \cdot (t_{r1} - t_{r2}), \quad (3.13)$$

wobei  $t_{r1}$  und  $t_{r2}$  die Laufzeiten auf der  $r$ -Ebene der Drahtanode,  $t_{MCP}$  das Zeitsignal des Multichannelplates und  $k$  den Umrechnungsfaktor von Zeit in Ort ( $[k] = \text{mm/ns}$ ) darstellt, so ergibt sich für die Beziehung des Differenzortes  $\Delta R_r = \Delta r_r(2) - \Delta r_r(1)$  auf der Drahtebene  $r$  zur Differenzflugzeit  $\Delta t_{MCP} = t_{MCP}(2) - t_{MCP}(1)$  der beiden nachfolgenden Teilchen 1 und 2, durch einfaches Einsetzen:

$$\Delta R_r = 2k \cdot (\Delta t_{MCP} - dt_r). \quad (3.14)$$

Hierbei ist  $dt_r = t_{r1}(2) - t_{r1}(1)$  bzw.  $dt_r = t_{r2}(2) - t_{r2}(1)$  ganz allgemein die Zeitdifferenz der beiden Ortssignale zweier nachfolgender Teilchen zu einem Ende des Drahtes der  $r$ -Ebene hin (zu welchem Ende hin spielt keine Rolle für die nachfolgende Betrachtung, siehe Abbildung 3.15).



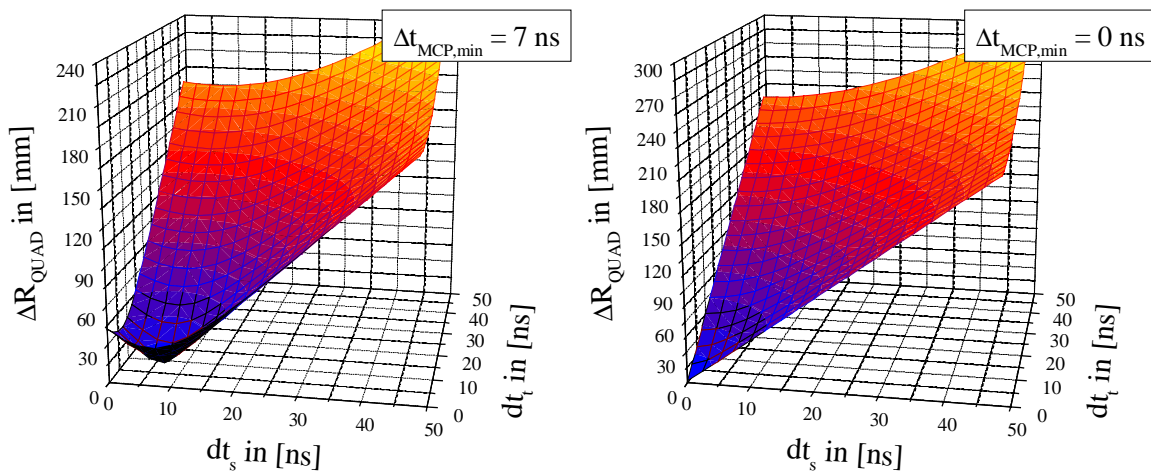
**Abbildung 3.15:** Treffen zwei Elektronenlawinen nahe beieinander und mit kurzem Zeitabstand auf einer Drahtebene auf, kann die Zuordnung der Elektronenpulse an den beiden Drahtenden und damit die Bestimmung der beiden Ort mit Hilfe der konstanten Zeitsumme  $t_{r,sum} = t_{r1} + t_{r2}$  so lange gewährleistet werden, bis die Pulse ineinander laufen. Meist bestimmt die Elektronik die Breite des Totzeitstreifens, in dem keine Pulse mehr für kurze Zeitabstände örtlich getrennt werden können. Die Laufzeitdifferenz zweier Pulse zu einem Drahtende hin wird mit  $dt_r$  bezeichnet (siehe Text).

Man sieht, dass, je kürzer die Verarbeitungszeiten  $dt_r$  der Anoden- in Referenz zu den MCP-Signalen  $\Delta t_{MCP}$  sind, desto geringer ist der messbare Ortsabstand zweier Teilchen auf der  $r$ -Ebene. Des Weiteren fällt auf, dass größere Anodendrähte bzw. längere Laufzeiten für die aktive Nachweisfläche ( $k$  wird kleiner) besser kleine Ortsdifferenzen auflösen. Dieser Zusammenhang gilt natürlich auch für jede andere Drahtebene ( $s$  und  $t$  zum Beispiel). Für eine quadratische Anode mit zwei Drahtebenen  $r$  und  $s$  ergibt sich aus der obigen Gleichung für die Ortsdifferenz  $\Delta R_{QUAD}$  in Abhängigkeit von der Differenzflugzeit  $\Delta t_{MCP}$  und der Differenzlaufzeit  $dt_r$  und  $dt_s$  auf den Drahtebenen  $r$  und  $s$ :

$$\begin{aligned} \Delta R_{QUAD} &= \sqrt{\Delta R_r^2 + \Delta R_s^2} = 2k_{QUAD} \cdot \sqrt{(\Delta t_{MCP} - dt_r)^2 + (\Delta t_{MCP} - dt_s)^2} \\ &= 2k_{QUAD} \cdot \sqrt{2\Delta t_{MCP}^2 - 2\Delta t_{MCP}(dt_r + dt_s) + dt_r^2 + dt_s^2} = k_{QUAD} \cdot \sqrt{8} \cdot (\Delta t_{MCP} - dt) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Im letzten Schritt wurden die Differenzlaufzeiten auf beiden Ebenen zur besseren Argumentation gleichgesetzt  $dt_r = dt_s = dt$ . Eine verwertbare, minimale Differenzflugzeit  $\Delta t_{MCP,min}$ , die größer als Null ist, führt zu einem Minimum in der Hyperfläche der Ortsdifferenzmessung

$\Delta R_{\text{QUAD}}$ , aufgespannt durch die Laufzeitunterschiede  $dt_r$  und  $dt_s$  der Anode (siehe Abbildung 3.16).



**Abbildung 3.16:** Zulässige (mögliche) Ortsdifferenz  $\Delta R_{\text{QUAD}}$  zweier Teilchen auf einer Vielkanalglasplatte (MCP) in Abhängigkeit von den Differenzlaufzeiten  $dt_s$  und  $dt_t$  der Pulse auf zwei Drahtebenen (s- und t-layer) der quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) für eine minimale MCP-Vielteilchennachweistotzeit von  $\Delta t_{\text{MCP,min}} = 7 \text{ ns}$  (links) und eine ideale MCP-Vielteilchennachweistotzeit von  $\Delta t_{\text{MCP,min}} = 0 \text{ ns}$  (rechts).

Diese kleinste messbare Differenzflugzeit  $\Delta t_{\text{MCP,min}}$  verschiebt praktisch den Nullpunkt ab dem die Ortsdifferenzmessung  $\Delta R_{\text{QUAD}}$  eine direkte Umsetzung der Laufzeitmessung sein kann (Wurzel aus der Summe der Quadrate in  $dt_r$  und  $dt_s$ , linear in  $dt$ , vgl. Abbildung 3.16a und Abbildung 3.16b). Für diese fixe Totzeit können kleinere Laufzeitunterschiede nur für größere Ortsdifferenzen  $\Delta R_{\text{QUAD}}$  umgesetzt werden. Ähnlich verhält es sich umgekehrt: Minimale Werte in den Laufzeitunterschieden  $dt_{r,\text{min}}$  und  $dt_{s,\text{min}}$ , die verschieden von Null sind, koppeln an die Flugzeitdifferenz  $\Delta t_{\text{MCP}}$ . Schränkt man die minimalen Laufzeitunterschiede ein (z.B.  $< 8 \text{ ns}$ ), hält man praktisch die Breite (oder Stärke) des „Totzeitkreuzes“ auf der Anode (siehe Kapitel 2.6.2) fest. Man erkennt, dass somit kleine Flugzeitunterschiede  $\Delta t_{\text{MCP}}$  unterhalb des Mittelwertes aus den Anodentotzeiten  $dt_{r,\text{min}}$  und  $dt_{s,\text{min}}$  nur für größere Ortsunterschiede  $\Delta R_{\text{QUAD}}$  auf dem Detektor in Frage kommen können. Andererseits können derartig kleine Laufzeitunterschiede  $dt_{r,\text{min}}$  und  $dt_{s,\text{min}}$  auf der Anode bei größeren Differenzflugzeiten  $\Delta t_{\text{MCP}}$  (oberhalb des Mittelwertes aus  $dt_{r,\text{min}}$  und  $dt_{s,\text{min}}$ ) auch nur mit größeren Ortsunterschieden  $\Delta R_{\text{QUAD}}$  in Verbindung gebracht werden (man „fährt“ also praktisch das Totzeitkreuz ab und sucht nach zulässigen Kombinationen aus  $\Delta t_{\text{MCP}}$  und  $\Delta R_{\text{QUAD}}$ ).

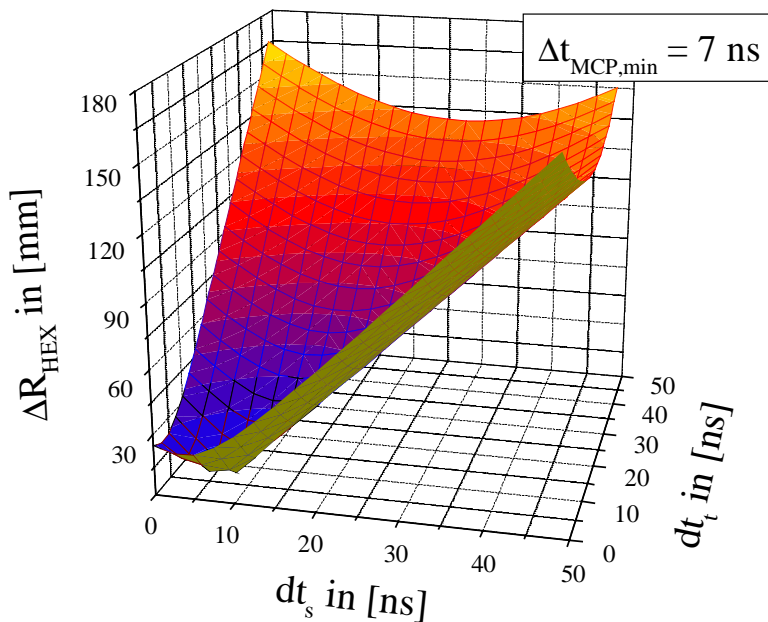
Für die hexagonale Anode ergibt sich ein ganz ähnlicher Zusammenhang. Man muss lediglich beachten, dass sich die Laufzeitunterschiede auf den Anodendrähten  $\Delta r_{r/s/t}$  nicht mehr direkt in die Ortskoordinaten  $x$  und  $y$  umrechnen lassen, sondern hier über die bekannten Drehmatrizen miteinander verkoppelt sind (vergleiche auch Kapitel 2.6.2):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta r_r \\ \Delta r_s \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta r_r \\ \Delta r_t \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta r_s \\ \Delta r_t \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Greifen wir zum Beispiel die letzte Kombination heraus, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Ortsunterschied  $\Delta R_{\text{HEX}}$  und der Flugzeitdifferenz  $\Delta t_{\text{MCP}}$  sowie den Laufzeitunterschieden  $\Delta r_s$  und  $\Delta r_t$  auf den Drahtebenen s und t wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{HEX}} &= \sqrt{(\Delta X)^2 + (\Delta Y)^2} = 2k_{\text{HEX}} \cdot \sqrt{(dt_s - dt_t)^2 + \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot \Delta t_{\text{MCP}} - dt_s - dt_t)^2} \\ &= \frac{4}{\sqrt{3}} k \cdot \sqrt{\Delta t_{\text{MCP}}^2 - \Delta t_{\text{MCP}}(dt_s + dt_t) + dt_s^2 - dt_s \cdot dt_t + dt_t^2} = \frac{4}{\sqrt{3}} k_{\text{HEX}} \cdot (\Delta t_{\text{MCP}} - dt) \end{aligned} \quad (3.88)$$

Die Ortsdifferenzen  $\Delta X$  und  $\Delta Y$  in den Komponenten x und y des Labor- oder Detektorsystems nachfolgender Teilchen 1 und 2 ist hierbei gegeben durch  $\Delta X = x(2) - x(1)$  und entsprechend durch  $\Delta Y = y(2) - y(1)$ ; wobei sich die Komponenten generell nach den obigen drei Kombinationen berechnen lassen. Wieder bezeichnet die schon oben eingeführte Variable  $dt_{s/t} = t_{s/t}(2) - t_{s/t}(1)$  bzw.  $dt_{s/t} = t_{s/t2}(2) - t_{s/t2}(1)$  die Laufzeitdifferenz der Signale zweier nachfolgender Ereignisse 1 und 2 zu einem Ende des Drahtes hin; im letzten Schritt wurden die beiden Laufzeitunterschiede wieder gleichgesetzt bzw. vereinheitlicht zu  $dt = dt_s = dt_t$ . Das funktionale Verhalten der Hex-Anode ist damit sehr ähnlich dem der quadratischen Verzögerungsdrahtanode (die Hyperfläche ist lediglich stärker gebogen, siehe Abbildung 3.17).



**Abbildung 3.17:** Zulässige (mögliche) Ortsdifferenz  $\Delta R_{\text{HEX}}$  zweier Teilchen auf einer Vielkanalglasplatte (MCP) in Abhängigkeit von den Differenzlaufzeiten  $dt_s$  und  $dt_t$  der Pulse auf zwei Drahtebenen (s- und t-layer) der hexagonalen Verzögerungsdrahtanode (HEX80, siehe [ROE02]) für eine minimale MCP-Vielteilchennachweistzeit von  $\Delta t_{\text{MCP},\text{min}} = 7 \text{ ns}$ .

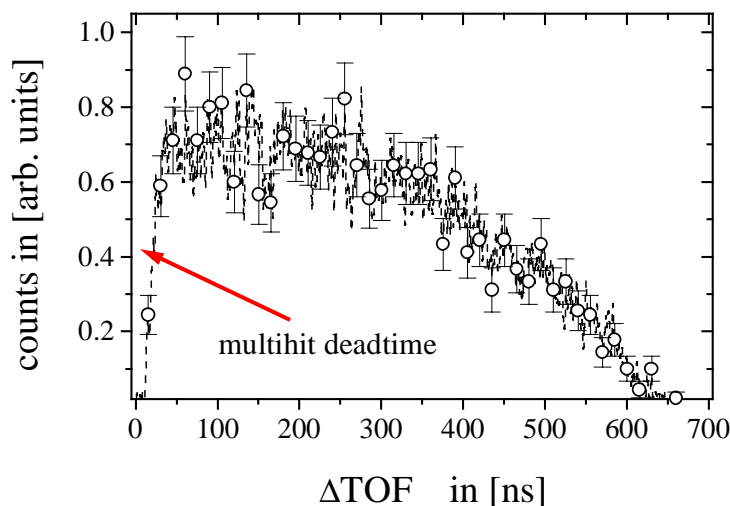
Der minimale, mögliche Ortsabstand auf der Hex-Anode bei gleicher Totzeit  $dt_{\min}$  der Drähte für eine gegebene, gleiche Differenzflugzeit  $\Delta t_{\text{MCP}}$  ist jedoch für dieses Beispiel, wie man leicht sieht, um den Faktor Wurzel aus zwei Drittel kleiner als bei einer quadratischen Anode. Zudem unterscheiden sich die Umrechnungsfaktoren  $k_{\text{HEX}}$  aufgrund der verschiedenen Drahtlängen von denen einer herkömmlichen Drahtanode  $k_{\text{QUAD}}$  zur Auslese eines gleich großen Multichannelplates circa um den Faktor  $k_{\text{HEX}}/k_{\text{QUAD}} = 3/4$ , sodass mit dem Proportionalitätsfaktor  $f$  gilt:

$$\Delta R_{\text{QUAD}} = f \cdot \Delta R_{\text{HEX}} = \frac{k_{\text{QUAD}}}{k_{\text{HEX}}} \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \Delta R_{\text{HEX}} = \frac{4}{3} \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \Delta R_{\text{HEX}} = \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot \Delta R_{\text{HEX}} \quad (3.17)$$

Zudem beschränkt sich das Totzeitkreuz aufgrund der drei vorhandenen Drahtebenen bei der Hex-Anode auf einen Überlappungskreis (bzw. auf das -hexagon) der drei Totzeitstreifen (siehe Kapitel 2.6.2).

Zur Beurteilung der Funktionsweise der in diesen Experimenten verwendeten Detektoren werden Spektren definiert, welche die Ortsunterschiede  $\Delta R_{\text{HEX/QUAD}}$  auf der Vielkanalglasplatte in Abhängigkeit von der Flugzeitdifferenz  $\Delta t_{\text{MCP}} = \text{TOF}(2) - \text{TOF}(1)$  auf der Abszisse zeigen. Des Weiteren charakterisieren Ortsdifferenzbilder in den Koordinaten  $\Delta X$  und  $\Delta Y$  für verschiedene Differenzflugzeitintervalle  $\Delta t_{\text{MCP}}$  die Qualität des Multihit-Systems.

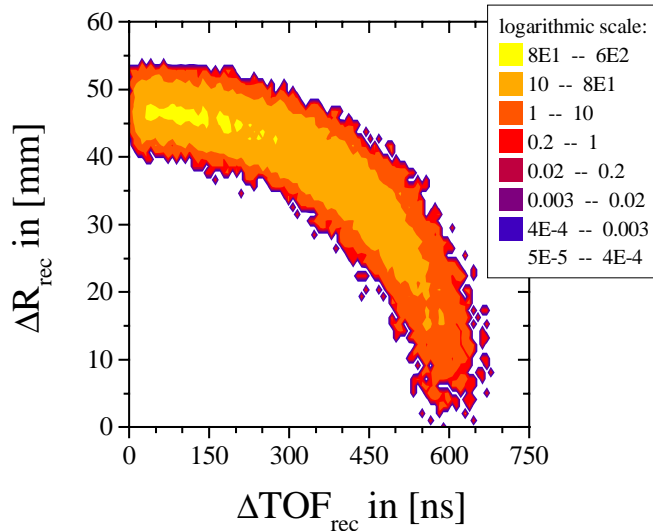
Das Totzeitproblem in der Flugzeit einer quadratischen Anode wird am deutlichsten sichtbar für den Fall des Rückstoßionendetektors der zweiten Messung, der die Coulomb-Explosion der nuklearen Fragmente koinzident vermisst. In diesem Fall stellt das Spektrum der Ortsunterschiede der Teilchen 1 und 2 in Abhängigkeit von der Flugzeitdifferenz der beiden Fragmente indirekt einen Ausschnitt aus dem Impulsraum des Schwerpunktsystems der Nukleonen- bzw. Deuteronenpaare dar, in dem die Größen das Segment einer Sphäre abbilden müssen (siehe Abbildung 3.19). Für große Ortsunterschiede  $\Delta R_{\text{QUAD}}$  lassen sich die Totzeiten in den Flugzeitdifferenzen  $\Delta t_{\text{MCP}}$  isolieren. Sie betragen bei diesem Detektor zwischen 12 und 18 ns und fallen bei einer maximalen Flugzeitdifferenz von etwa 650 ns kaum ins Gewicht (siehe Abbildung 3.18).



**Abbildung 3.18:** Differenzflugzeit  $\Delta \text{TOF}_{\text{rec}}$  der nuklearen Fragmente bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ . Der in etwa lineare Abfall der Verteilung zwischen 30 und 0 ns ist der Totzeit der quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) zuzuschreiben (Messung 99).

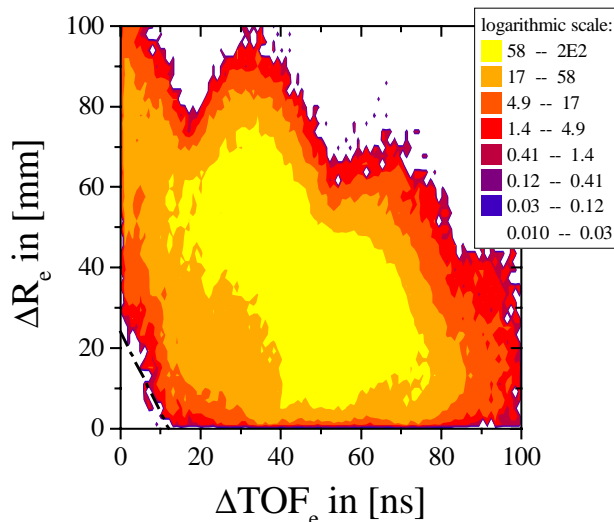


Gleichzeitig treten damit für den umgekehrten Fall der minimal messbaren Ortsunterschiede bei größtmöglicher Flugzeitdifferenz keine Restriktionen aufgrund von Totzeitproblemen auf den Anodendrähten mehr auf (siehe Abbildung 3.19), da die Fragmente zeitlich sehr stark voneinander getrennt sind. Die wenigen Ereignisse mit kleinen Ortsunterschieden sind hier zum einen bedingt durch die Physik selbst und zum anderen bestimmt durch die Koinzidenz mit den Elektronen, die, wie wir noch sehen werden, aufgrund der Detektoreigenschaften auch den Phasenraum der Rückstoßionen beschränken können (dies gilt natürlich auch umgekehrt).



**Abbildung 3.19:** Ortsdifferenz  $\Delta R_{rec}$  der nuklearen Fragmente bei der Coulomb-Explosion von Deuteriummolekülen in Abhängigkeit von der Differenzflugzeit  $\Delta TOF_{rec}$ . Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert logarithmisch (Messung 99).

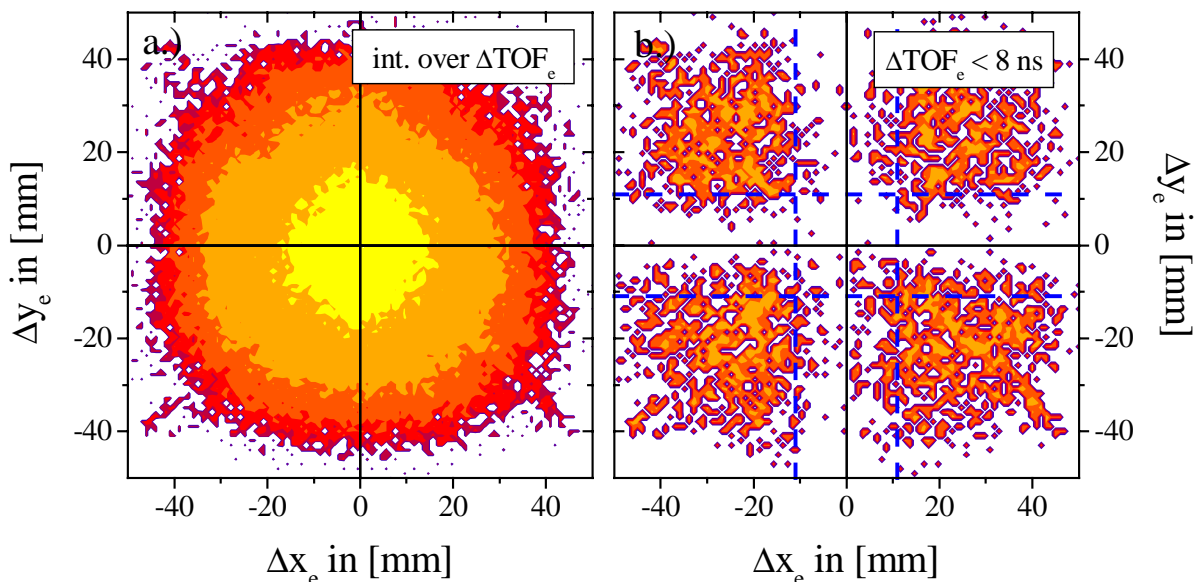
Ein vergleichbares  $\Delta R_{QUAD}-\Delta t_{MCP}$ -Diagramm für den Elektronendetektor der ersten Messung mit quadratischer Anode zeigt den Einfluss des Magnetfeldes auf die Ortsdifferenzverteilung auf, die sich in einer multiplen, bogenförmigen Struktur äußert (siehe Abbildung 3.20).



**Abbildung 3.20:** Mögliche Ortsdifferenz  $\Delta R_e$  zweier Elektronen auf dem MCP-Detektor mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode in Abhängigkeit von der Flug- bzw. Auftreffzeitdifferenz  $\Delta TOF_e$ . Der dreidimensionale blinde Bereich für einen Vielteilchennachweis liegt unterhalb der strichpunktierten Geraden. Das Magnetfeld sorgt für die angedeutete Knotenstruktur der Einhüllenden der zweidimensionalen Verteilung. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert logarithmisch (Messung 98).

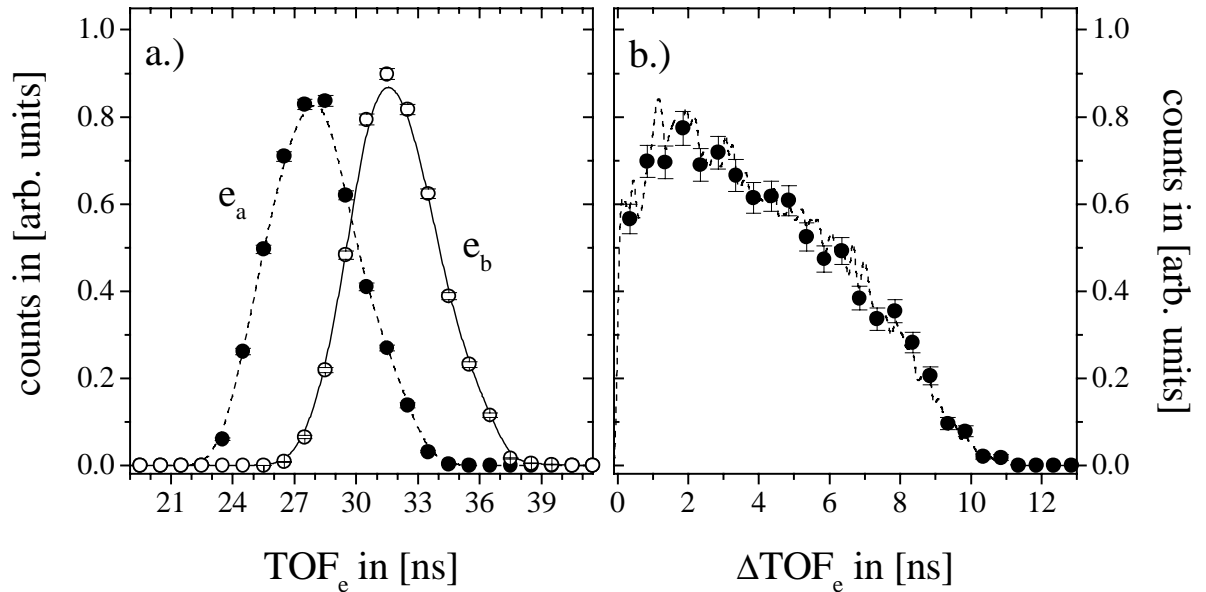
Da hier, im Gegensatz zu der Coulomb-Explosion der Rückstoßionen, keine spezielle, physikalisch bedingte Verteilung der Elektronenimpulse zu erwarten ist, erscheint die Totzeit in Orts- und Flugzeitrichtung zu kleinen Ordinaten- und Abszissenwerten als ein Loch bzw. annähernd als eine Dreiecksfläche (siehe die obigen funktionalen Zusammenhänge) in der Ver-

teilung der Ereignisse. Die minimale Zeitdifferenz zwischen zwei zeitlich getrennten Elektronen bei gleichem Auftreffort auf dem Detektor muss demnach mindestens 10 ns betragen. Der kleinste Ortsabstand bei gleichzeitigem Eintreffen zweier Elektronen auf einer quadratischen Anode (der Bauart DLD80; siehe [ROE02]) muss mindestens  $\pm 11$  bis  $\pm 12$  mm betragen, um erfolgreich ein Elektronenpaar nachweisen zu können. Dies ist auch die Stärke des Totzeitkreuzes, bei dem das erste Elektron im Schnitt- bzw. Mittelpunkt der beiden Balken detektiert wurde und der örtliche Abstand des nachweisbaren zweiten Elektrons aufgetragen ist. Für eine Differenzflugzeit unter 10 ns setzt sich das inaktive Kreuz deutlich von der aktiven Detektorfläche ab (siehe Abbildung 3.21). Bei größeren Flugzeitdifferenzen von bis zu 100 ns treten derartig blinde Strukturen nicht mehr in Erscheinung, und der Detektor ist homogen ausgeleuchtet. Diese Werte suggerieren eine sehr brauchbare Funktionsweise des Elektronendetektors für die Bedürfnisse dieses Experiments. Viele Ereignisse mit kleinen Orts- und Zeitdifferenzen müssen jedoch rekonstruiert werden, da hier die Signale des Detektors teilweise ineinander laufen. Eine erfolgreiche bzw. zutreffende Rekonstruktion eines Doppelsonenereignisses wird ab Differenzflugzeiten, die kleiner als 50 ns sind, mit dem Faktor von ca. 2 pro Nanosekunde annähernd linear unterdrückt. Dieser systematische Fehler aufgrund der differenzflugzeitabhängigen Detektoreffizienz ist jedoch nicht genau zu ermitteln, und eine Korrektur bzw. Wichtung der Ereignisse in weitaus differentielleren Spektren anhand dieses integralen Verhaltens ist nicht vertretbar. Aus diesem Grund wurden nur die Raumwinkelsegmente der Photodoppelsonenionisation für eine weitere Analyse verwendet, die außerhalb des problematischen Bereichs lagen. Vergleichsmessungen an Heliumatomen, wie wir sie später noch kennenlernen werden, reduzierten den Öffnungswinkel auf  $\pm 30^\circ$  bzw.  $180^\circ \pm 30^\circ$  gegen den Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichtes bzw. gegen die Spektrometerachse  $z$ .



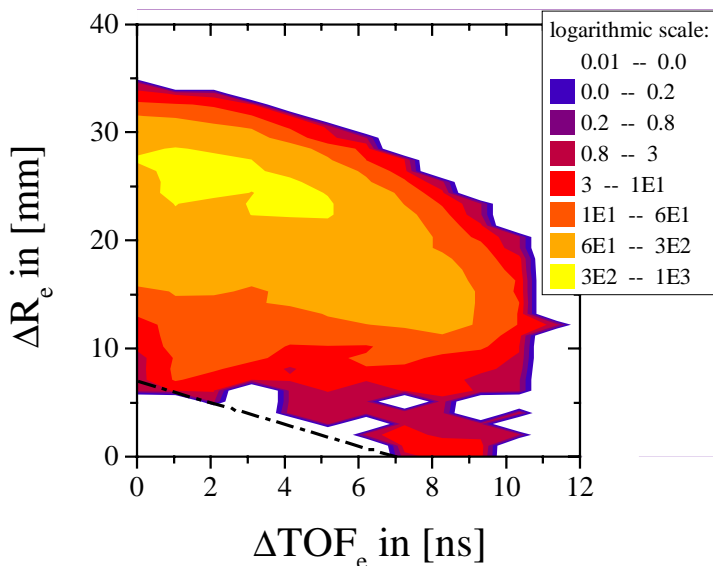
**Abbildung 3.21:** Mögliche Ortsdifferenzen auf einem 80 mm MCP-Detektor mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode. Das erste Elektron  $e_a$  trifft immer in der Mitte des Detektors auf; gezeigt wird der Abstand zum zweiten Elektron  $e_b$  für: (a) Alle möglichen Flugzeitdifferenzen  $\Delta TOF_e$ , (b) für Flugzeitdifferenzen kleiner als 8 ns. Der tote Bereich in Form eines Kreuzes, in dem kein zweites Elektron nachgewiesen werden kann, ist gut zu erkennen. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert logarithmisch (Messung 98).

Für den Nachweis der Elektronen in der zweiten Messung mit dem Hex-Anoden-Detektor ergibt sich nahezu das umgekehrte Bild: Die Verteilung im spezifischen  $\Delta R_{\text{HEX}}-\Delta t_{\text{MCP}}$ -Diagramm weist keine Andeutungen hinsichtlich einer Knotenstruktur aufgrund des Magnetfeldes auf. Dies rührt daher, dass die absoluten Flugzeiten sämtlicher Elektronen von 21 bis 38 ns ( $\text{TOF}_{\text{pze}=0} = 30.5$  ns) fast ausschließlich innerhalb der ersten Gyrationperiode  $t_C$  liegen (siehe Abbildung 3.22a). Die totale Differenzflugzeit der Elektronen ist immer kleiner als 12 ns, und somit wurde nahezu jedes MCP-Signal des zweiten Teilchens aus den Ortsinformationen der Anode rekonstruiert (siehe Abbildung 3.22b).



**Abbildung 3.22:** (a) Flugzeitverteilung der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen. (b) Flugzeitdifferenz der beiden Elektronen, aufgenommen mit einem MCP-Detektor mit hexagonaler Delayline-Anode (HEX80, siehe [ROE02]); Messung 99.

Der minimale zeitliche Abstand rekonstruierter Gesamtflugzeiten der Elektronen bei gleichem Auftreffort auf dem Detektor beträgt lediglich 7 ns und ist damit um den angesprochenen Faktor  $(8/3)^{1/2}$  niedriger als bei der quadratischen Anode (siehe oben Gleichung 3.17). Das Gleiche gilt für den kleinsten, möglichen Ortsabstand bei simultanem Eintreffen der Teilchen auf dem Detektor; er beträgt ca. 8 mm (siehe Abbildung 3.23). Dasselbe Spektrum, erzeugt in einer höheren Auflösung, bedingt durch die Auslese der Signale mit dem Phillips-TDC, ergibt minimal mögliche Ortsabstände von ca. 6 mm bei gleichzeitig eintreffenden Elektronen (hier nicht gezeigt). Um den oben angesprochenen Faktor Wurzel aus Zwei (siehe Abschnitt: 3.1.2 „Die Kalibration des Detektorortes“) sind auch die kleinsten Flugzeitabstände bei identischem Auftreffort nachfolgender Teilchen geringer; sie können 5 ns betragen, was der limitierenden Länge der NIM-Pulse entspricht.

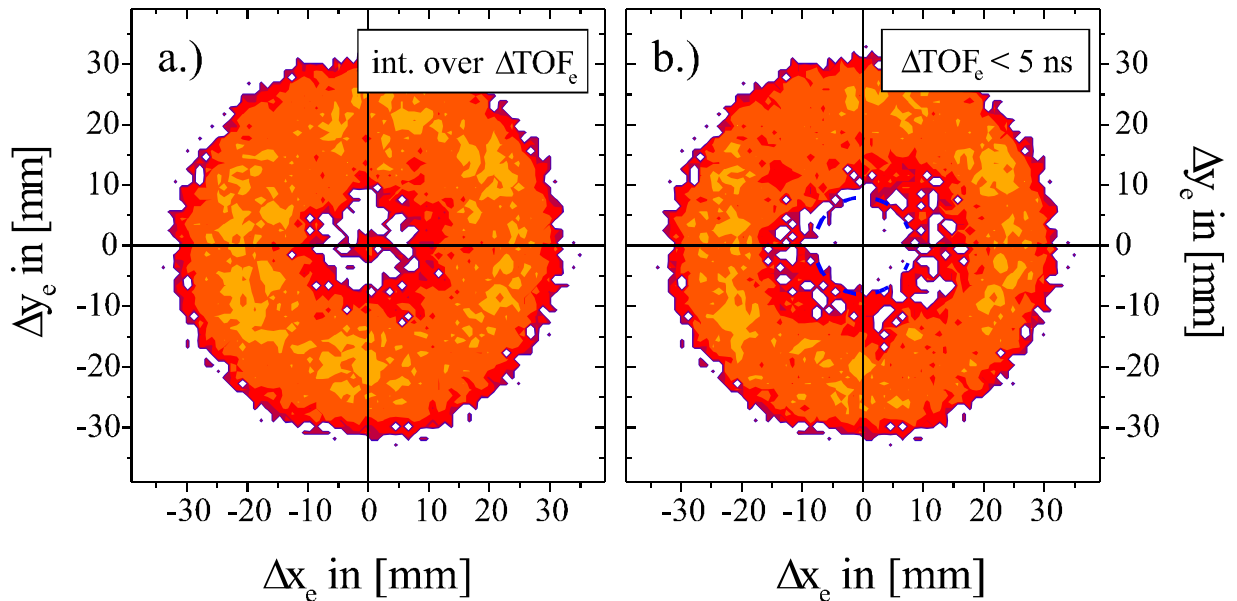


**Abbildung 3.23:** Mögliche Ortsdifferenz  $\Delta R_e$  zweier Elektronen auf dem MCP-Detektor mit einer hexagonalen Verzögerungsdrahtanode in Abhängigkeit von der Flug- bzw. Auftreffzeitdifferenz  $\Delta TOF_e$ . Der dreidimensionale blinde Bereich für einen Vielteilchennachweis liegt unterhalb der strichpunktierten Geraden. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert logarithmisch (Messung 99).

Die endlichen Fehler in den Intervallbreiten der Totzeiten in der Flugzeit- und Ortsmessung von ca.  $\pm 1$  ns sind dafür verantwortlich, dass in den kritischen Übergangsbereichen ein problematischer Überlapp der restriktiven Größen auftritt: Ist ein Elektronenpaar sowohl geringfügig in der Zeit als auch im Auftreffort voneinander getrennt, liegen sehr wenige bis ungenügend viele Informationen zur Rekonstruktion des Ereignisses der Doppelionisation vor. Diese Konstellation kann im Bereich der Totzeiten Ereignisse betreffen, deren Ortsabstände unter 7 bis 8 mm liegen. Sowohl bedingt durch dieses Verhalten und durch die physikalische Natur der Reaktion als auch durch die Tatsache, dass ein kleiner Anteil der Flugzeitverteilung in den Knoten der Gyrationperiode hineinreicht (plus dem Totzeitverhalten des Rückstoßionendetektors), fällt die Ortsdifferenzverteilung zu kleineren Abständen hin ab 24 mm annähernd linear mit dem Faktor 6 pro Millimeter ab. Dieser Sachverhalt wird auch in den Verteilungen der Komponenten  $\Delta X$  und  $\Delta Y$  der Ortsdifferenzen  $\Delta R_{\text{HEX}}$  für verschieden große Differenzflugzeitintervalle deutlich (siehe Abbildung 3.24): Während für Flugzeitunterschiede kleiner als 5 ns die zu erwartende Struktur in Gestalt der annähernd kreisförmigen (hexagonalen), inaktiven Detektorfläche deutlich zu erkennen ist, füllt sich dieser Totzeitbereich für Flugzeitdifferenzen unter 10 ns (was nahezu die maximale Differenzflugzeit dieses Spektrometersystems darstellt) nicht vollends auf (vgl. Abbildung 3.24a und b). Im Gegensatz zur ersten Messung sind hier also die Ereignisse mit größeren Flugzeitdifferenzen statistisch unterdrückt. Durch die verschaltete Koinzidenz in Hard-<sup>71</sup> und Software <sup>72</sup> werden mit diesen Elektronenpaaren auch die entsprechenden Rückstoßionen statistisch unterrepräsentiert (und umgekehrt). Aber auch hier wurden Vergleichsmessungen an doppelt ionisierten Heliumatomen vorgenommen, die es ermöglichten, einen sinnvollen Raumwinkelbereich zu definieren. Die Parameter wurden so gewählt, dass sich dieses Phasenraumsegment nach einer entsprechenden Normierung an den Winkelbereich der ersten Messung nahtlos anfügt, sodass letztendlich  $4\pi$  des Raumwinkels spektroskopisch erschlossen werden konnten.

<sup>71</sup> „Hardware“ ist das englische Wort für Maschinenausrüstung und bezeichnet in diesem Fall die Verschaltung der elektronischen Module der Datenverarbeitung.

<sup>72</sup> „Software“ ist das englische Wort für Programmausrüstung und bezeichnet in diesem Fall die Sortierung der Daten in der computertechnischen Auswerterroutine.



**Abbildung 3.24:** Mögliche Ortsdifferenzen auf einem 80 mm MCP-Detektor mit einer hexagonalen Verzögerungsdrahtanode. Das erste Elektron  $e_a$  trifft immer in der Mitte des Detektors auf; gezeigt wird der Abstand zum zweiten Elektron  $e_b$  für: (a) Alle mögliche Flugzeitdifferenzen  $\Delta\text{TOF}_e$ , (b) für Flugzeitdifferenzen kleiner als 5 ns. Der tote Bereich in Form eines Kreises, in dem kein zweites Elektron nachgewiesen konnte, ist in (b) gut zu erkennen. Auch bei der Integration über alle Flugzeitdifferenzen (a:  $0 < \Delta\text{TOF}_e < 12$  ns) verbleibt ein erkennbarer „blinder“ Ring. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert logarithmisch (Messung 99).

Der Hexanoden-Detektor stellt damit aber letztendlich zweifelsfrei eine potente Lösung zum Nachweis zeitlich und örtlich geringfügig getrennter Ereignisse dar. Jedoch kann er nicht bedenkenlos eingesetzt werden. Eine schnellere und schärfere elektronische Verarbeitung und Auslese ist dringend erforderlich und bereits im Entwicklungsstadium; Standardkomponenten (z.B. Verstärker) werden hierbei durch Speziallösungen ersetzt. Auch der Bau eines hochauflösenden, multihitfähigen TDC's mit einem langen, aktiven Aufnahmeintervall (im Bereich von 8 bis 16  $\mu\text{s}$ ) wurde bereits in Angriff genommen. Dennoch können dann immer noch Ereignisse in verkoppelten Totzeitintervallen (wenn auch in kleineren) des Detektors zum Liegen kommen. Um ergänzende Messungen zu vermeiden, ist es wichtig das Spektrometer so anzupassen, dass diese Fälle nicht im relevanten physikalischen Bereich der Reaktion liegen; ein Abbildungsverfahren, wie das der Rückstoßionenimpulsspektroskopie ist dank seiner technologischen Einfachheit und Flexibilität dazu in der Lage.

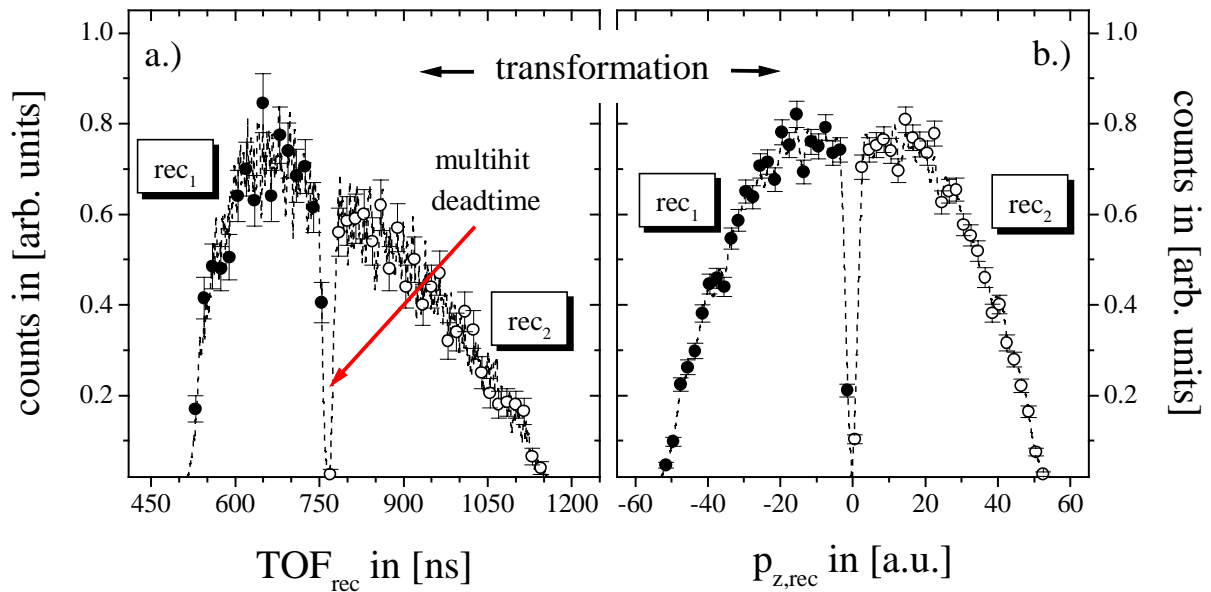
Durch die Untersuchung der Detektoreigenschaften bezüglich ihrer Vielteilchennachweisfähigkeit wissen wir jetzt, in welchem Rahmen die Fragmentation eines Atoms oder Moleküls effektiv vermessen werden kann. Aus all den zunächst unabhängigen Ein-, Zwei- und Mehrfacherreignissen auf den jeweiligen Detektoren müssen im nächsten Schritt die zueinander gehörenden Teilchen und Paare mit einer möglichst großen Sicherheit selektiert werden.

### 3.1.6 Die Selektion der koinzidenten Ereignisse

Im Folgenden sollen die gemessenen, physikalisch relevanten Teilchen(paar)konstellationen der Photodoppelionisation von Heliumatomen bzw. von Deuteriummolekülen zusammengestellt und von Untergründereignissen und zufälligen Koinzidenzen getrennt werden. Bei dieser Selektion der Daten bedient man sich vor allem der signifikanten Flugzeitverteilung der Rückstoßionen, wie sie sich auch in einem Flugzeitmassenspektrometer ergibt. Das Massenspektrometer ist, wenn auch nicht derart hochauflösend, wie zum Beispiel speziell für diesen Zweck entwickelte, kommerzielle Geräte, ein Teil des Ionenzweiges des Impulsspektrometers der COLTRIMS-Einheit. Selbst bei den hier kombinierten und unter Umständen zeitlich gepulsten, elektrischen Extraktionsfeldern sind die Flugzeiten der Ionen TOF in guter Näherung proportional zum Kehrwert aus der Wurzel der Beschleunigung  $a$  bzw. der effektiven Ladung  $q^* = q/m$ :

$$\text{TOF} \propto \frac{1}{\sqrt{a}} \propto \sqrt{\frac{m}{q}} = \frac{1}{\sqrt{q^*}} \quad (3.18)$$

Die gesamte Ionenflugzeitverteilung spaltet daher in voneinander getrennte Ladungszustandspitzenverteilungen (engl. „peaks“) auf, die direkt den Ionen des Target- (Helium: Siehe oben Abbildung 3.14, Deuterium: Siehe unten Abbildung 3.25) und des Restgases (vorwiegend atomarer Wasserstoff und Stickstoff) sowie eventuell den Verunreinigungen des Kammervakuums (z.B. Kohlenstoffverbindungen aus Pumpenölen der Turbomolekularpumpe etc.) zugeordnet werden können. Da die Rückstoßionenrate auf dem Ionendetektor im Vergleich zu der Häufigkeit der Elektronenpulse auf dem Elektronendetektor ohnehin schon um den Faktor drei bis fünf niedriger ist (Streuelektronen aus dem Projekttilstrahlrohr von Schlitzblenden und Spektrometerteilen erhöhen die Elektronenrate merklich), stellt eine solche Flugzeitbedingung (engl. „condition“) bereits einen sehr effektiven Datenfilter dar. Eine derartige Selektion nach Ladungszuständen kann auch schon in der Elektronik der Signalauslese durch entsprechende Koinzidenzmodule (z.B. mit Hilfe eines sogenannten „Time-to-Amplitude-Converter“ TAC, siehe Kapitel 2.7) aus der Flugzeitdifferenz von Elektronen und Rückstoßionen verschaltet werden. So ist es auch ohne Kenntnis der absoluten Flugzeiten möglich, die Aufnahme von Ionisations- oder Fragmentationsereignisse fremder Atome oder Moleküle in das Register des List-Mode-Datensatzes zu vermeiden bzw. die übrig gebliebenen, unerwünschten Ereignisse später in der Auswerteroutine (engl. „offline-analysis“) zu verwerfen. Hat man nur ein einzelnes Rückstoßion detektiert, ist dies und eine Einschränkung des Detektorortes bei der Ionisation von Heliumatomen, der aufgrund der geringen kinetischen Energie der Teilchen und dem recht hohen elektrischen Abzugsfeld eine enge, symmetrische Verteilung aufweist, die strengste physikalische Bedingung, die man in den Rohspektren setzen kann.



**Abbildung 3.25:** (a) Flugzeitverteilung der beiden ionischen Fragmente  $rec_1$  und  $rec_2$ . Der Einbruch bei der mittleren Flugzeit von 760 ns ist der Totzeit des Vierteilchennachweises des MCP-Detektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) zuzuschreiben. (b) Impulsverteilung der Coulomb-Explosion der ionischen Fragmente  $rec_1$  und  $rec_2$  der Molekülfragmentation von  $D_2$ , transformiert über einer nicht-lineare Abbildungsvorschrift aus den jeweiligen Flugzeiten (siehe links); Messung 99.

Die Präparation des Datensatzes kann aber noch selektiver gestaltet werden, wenn man im Fall der Molekülfragmentation jeweils mindestens zwei nukleare Teilchen pro Ionisationsereignis elektronisch verlangt und detektiert hat. An Hand der Spektren der miteinander verknüpften Flugzeiten aller möglichen Kombinationen der nuklearen Fragmente, zusammengefasst in Rückstoßionenpaaren, lassen sich die richtigen, molekularen Aufbrüche eindeutig identifizieren. Bei diesen zweidimensionalen sogenannten Photoion-Photoion-Koinzidenz-Spektren (engl. „PhotoIon-PhotoIon-COincidence“ PIPICO-Spektrum) werden die beiden Flugzeiten der Ionen jeweils auf der Ordinate und der Abszisse gegeneinander aufgetragen (siehe Abbildung 3.26a). Die Messung der Ionen in einer zeitlich geordneten Reihenfolge (Teilchen 1 erreicht den Detektor immer vor Teilchen 2) spaltet das Diagramm entlang der Winkelhalbierenden durch den Ursprung in zwei Bereiche auf. Alle physikalisch sinnvollen Ereignisse dürfen nur in einer Hälfte des Spektrums lokalisiert sein (z.B. in der oberen, falls die Flugzeit des Teilchen Nr. 1 auf der Abszisse aufgetragen wurde); Ereignisse in der anderen Hälfte verstoßen gegen diese logische Zeitordnung und sind daher verboten. Fragmente mit gleicher Flugzeit sind entlang der Winkelhalbierenden lokalisiert. Aufgrund der Totzeit des Ionendetektors (siehe oben Abbildung 3.18) berühren sie diese Diagonale jedoch nicht. Die Flugzeitverteilungen der Ereignisse in diesem Spektrum als Inseln und Streifen mit unterschiedlichen Breiten und Steigungen sind eine Funktion des physikalischen Aufbruchs (bedingt durch die Energie, die Ladung, die Masse und die Anzahl der Fragmente; siehe [Ali97]) und der Eigenschaften des Spektrometers, welches die Impulskomponenten der Rückstoßionen  $p_{z,rec}$  entlang der Richtung des elektrischen Feldes in ganz bestimmter Weise (je nach dem linear, quadratisch etc.) in die Flugzeiten transformiert. Da in diesem Fall das Rückstoßionenspektrometer aus zwei hintereinander geschalteten Beschleunigungsstrecken besteht, ist das

Verhältnis der Flugzeiten der nuklearen Fragmente der Massen  $m_1$  und  $m_2$  sowie der Ladungen  $q_1$  und  $q_2$  in diesem Fall nicht direkt proportional zum Quotienten der Ladungen  $q_i$ , wie man es bei Spektrometern mit einer einzigen Beschleunigungssektion und einer Driftstrecke vorfinden kann:  $\text{TOF}_2/\text{TOF}_1 \neq q_1/q_2$  (vergleiche mit [Ali97]). Vielmehr geht durch die beiden Felder  $F_A$  und  $F_B$  über die jeweils erfahrene Beschleunigung  $a_{A/B} = q/m \cdot F_{A/B}$  die effektive Ladung  $q^* = q/m$  in das Verhältnis der Flugzeiten in vielfältiger Form ein (siehe auch Anhang A), sodass gilt

$$\frac{\text{TOF}_2}{\text{TOF}_1} = \frac{v_0 \cdot q_2^* \cdot F_A + f(v_0, q_2^*)}{-v_0 \cdot q_1^* \cdot F_A + f(v_0, q_1^*)} \cdot \left( \frac{q_1^*}{q_2^*} \right)^2. \quad (3.19)$$

Hierbei wurde die Hilfsfunktion  $f(v_0, q^*)$  definiert:

$$f(v_0, q^*) = (F_B - F_A) \cdot q^* \sqrt{v_0^2 + 2q^* s_A F_A} + F_A q^* \sqrt{v_0^2 + 2q^* s_A F_A + 2q^* s_B F_B}; \quad (3.20)$$

mit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  und den bekannten Wegsstrecken  $s_A$  und  $s_B$  der Beschleunigungssektionen des Spektrometers (vergleiche Kapitel 2.5.2 und Anhang A). Die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  wiederum kann auch als eine Funktion der Flugzeiten der beiden Teilchen beschrieben werden. Allgemein gilt in einem einfachen, homogenen, elektrischen Abzugsfeld  $F_A$  der Zusammenhang:

$$v_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{(q_2^* \cdot \text{TOF}_2^2 - q_1^* \cdot \text{TOF}_1^2) \cdot F_A}{\text{TOF}_1 + \text{TOF}_2} \quad (3.21)$$

Für den einfachen Fall homonuklearer Moleküle, die nach dem Fragmentationsprozess der Dynamik einer *isotropen* Coulomb-Explosion unterliegen (indiziert durch das Gleichheitszeichen, welches sich auf die *gleichen* Impulse der beiden Teilchen bezieht), ist die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  proportional zur Flugzeitdifferenz  $\Delta\text{TOF}_= = \text{TOF}_2 - \text{TOF}_1$  der beiden Rückstößen mit *gleicher* effektiver Ladung  $q^*$ :

$$v_0 = \frac{1}{2} \cdot q^* \cdot F_A \cdot \Delta\text{TOF}_= \quad (3.22)$$

Für diesen Spezialfall ergibt sich daraus für die Flugzeit des zweiten Rückstoßions nach dem Einsetzen in die obige Formel:

$$\text{TOF}_2 = \frac{(\text{TOF}_2 - \text{TOF}_1) \cdot \frac{1}{2} \cdot (q^* \cdot F_A)^2 + f(\Delta\text{TOF}_=, q^*)}{-(\text{TOF}_2 - \text{TOF}_1) \cdot \frac{1}{2} \cdot (q^* \cdot F_A)^2 + f(\Delta\text{TOF}_=, q^*)} \cdot \text{TOF}_1 \quad (3.23)$$

Dieser funktionale Zusammenhang lässt sich annähernd beschreiben als



$$\text{TOF}_2 = -\text{TOF}_1 + \frac{2 \cdot f(\Delta\text{TOF}_=, q^*)}{(q^* \cdot F_A)} \propto -\text{TOF}_1 + \sqrt{\Delta\text{TOF}_=^2 + \text{konst.}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\text{konst.}}{\text{TOF}_1}. \quad (3.24)$$

Die Flugzeit des zweiten Fragments  $\text{TOF}_2$  ist also proportional zum Kehrwert der Flugzeit  $\text{TOF}_1$  des ersten Teilchens. Alle Ereignisse der Coulomb-Explosion der Doppelionisation von Wasserstoff- oder Deuteriummolekülen sind demnach entlang, und um eine derartige Linie verteilt, die nahe an der Winkelhalbierenden des PIPICO-Spektrums beginnt und am Punkt der maximalen Flugzeitdifferenz (dies sind Teilchen, die genau entgegengesetzt zueinander und auf der Spektrometerachse starten) der beiden Ionen endet.

Zu einer einfachen und eindeutigen Identifizierung der in Frage kommenden Molekülaufbrüche durch ein PIPICO-Spektrum müssen aber die absoluten Flugzeiten der Ionen zunächst durch eine entsprechende Kalibration (siehe oben 3.1.4) bestimmt werden. Aus dem funktionalen Verlauf des Spektrums erkennt man jedoch auch, dass die Summe der beiden Flugzeiten  $\text{TOF}_{\text{SUM}}$  einem bestimmten, eindeutigen Zusammenhang unterliegt, der sich zudem noch in Abhängigkeit von der spezifischen Differenzflugzeit  $\Delta\text{TOF}_=$  ausdrücken lässt. Dies geschieht durch (siehe auch Anhang A):

$$\text{TOF}_{\text{SUM}} = \frac{(F_B - F_A) \cdot \sqrt{q^* F_A^2 \cdot \Delta\text{TOF}_=^2 + 8F_A s_A} + F_A \sqrt{q^* F_A^2 \cdot \Delta\text{TOF}_=^2 + 8F_A s_A + 8F_B s_B}}{F_A F_B \sqrt{q^*}} \quad (3.25)$$

Die Größe der Gesamtsumme der Flugzeiten  $\text{TOF}_{\text{SUM}}$  ist demnach eine Funktion einer zeitlichen Relativmessung. Dieser Ausdruck steht direkt in einem linearen Zusammenhang mit der Summe der gemessenen absoluten Flugzeiten  $\text{TOF}_1$  und  $\text{TOF}_2$ , sodass die Differenz dieser Größen  $\text{TOF}_{\text{SUM}} - \text{TOF}_1 - \text{TOF}_2$  für zusammengehörige Ionenpaare eine relativ scharfe Verteilung um den Wert Null herum ergibt (siehe Abbildung 3.26b). Damit lässt sich das PIPICO-Spektrum auf ein einfaches, eindimensionales Diagramm reduzieren, in dem die Ionenpaare der Deuteriummolekülfragmentation leicht zu identifizieren sind.

Die eben beschriebene Art der Selektion der Teilchen mit Hilfe der Flugzeitdifferenzen ist im Prinzip eine Abwandlung des Vergleichs der theoretischen und gemessenen Schwerpunktsflugzeiten der Ionenpaare. Die Flugzeit des Schwerpunkts  $\text{TOF}_{\text{CM}}$  (engl. „Center-of-Mass“ CM) ergibt sich leicht aus der obigen Formel für Startgeschwindigkeiten  $v_0$  bzw. Flugzeitdifferenzen  $\Delta\text{TOF}_=$  mit dem Wert Null:

$$\text{TOF}_{\text{CM}} = \sqrt{8} \cdot \frac{(F_B - F_A) \cdot \sqrt{F_A s_A} + F_A \sqrt{F_A s_A + F_B s_B}}{F_A F_B \sqrt{q^*}} \quad (3.26)$$

Im Fall der isotropen Coulomb-Explosion geht sie aber auf alle Fälle in die Schwerpunktsmessung in den beiden Ortsrichtungen parallel zur Detektorebene mit ein. Letztendlich gilt in allen drei Raumrichtungen die Impulsbeziehung des Schwerpunktsystems, aus der sich auch die Detektororte  $x_{\text{CM}}$  und  $y_{\text{CM}}$  bestimmen und damit der Ortsnullpunkt der symmetrischen Coulomb-Explosionssphäre ableiten lässt. Aus dem allgemeinen Zusammenhang der Impulse

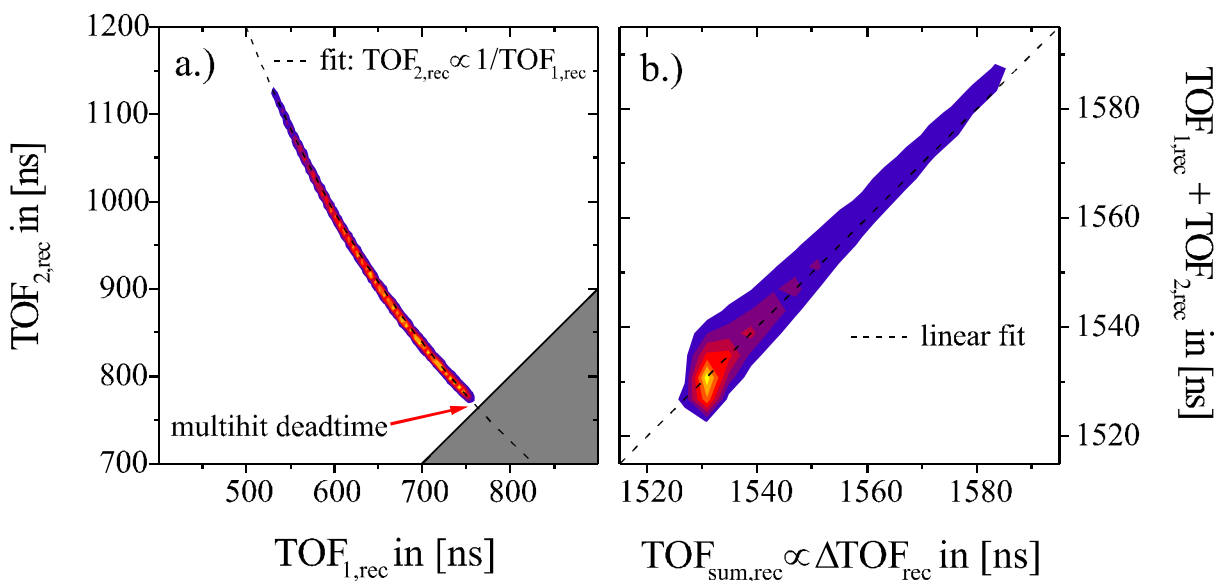
$p_{\text{CM}} = p_1 + p_2 = (m_1 + m_2) \cdot v_{\text{CM}} = m_1 v_1 + m_2 v_2$  wird

$$v_{\text{CM}} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \quad \text{und mit } m_1 = m_2 \text{ folgt: } v_{\text{CM}} = \frac{1}{2}(v_1 + v_2).$$

Und letztendlich gilt für die beiden Ortskomponenten des Schwerpunktsystems:

$$x_{\text{CM}} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\Delta x_1}{\text{TOF}_1} + \frac{\Delta x_2}{\text{TOF}_2} \right) \cdot \text{TOF}_{\text{CM}} \quad \text{und} \quad y_{\text{CM}} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\Delta y_1}{\text{TOF}_1} + \frac{\Delta y_2}{\text{TOF}_2} \right) \cdot \text{TOF}_{\text{CM}} \quad (3.27)$$

Hierbei bezeichnen  $\Delta x_{1/2} = x_{1/2} - x_0$  und  $\Delta y_{1/2} = y_{1/2} - y_0$  die absoluten Detektorortskomponenten  $x_{1/2}$  und  $y_{1/2}$  der beiden Teilchen in Relation zum Ortsnullpunkt, gekennzeichnet durch  $x_0$  und  $y_0$ , der sich leicht aus der symmetrischen Verteilung ablesen lässt. Die Ortsverteilung des Schwerpunktsystems ist wohl lokalisiert und bietet sich in dieser Form für eine Selektion koinzidenter, homonuklearer Rückstoßionen an.



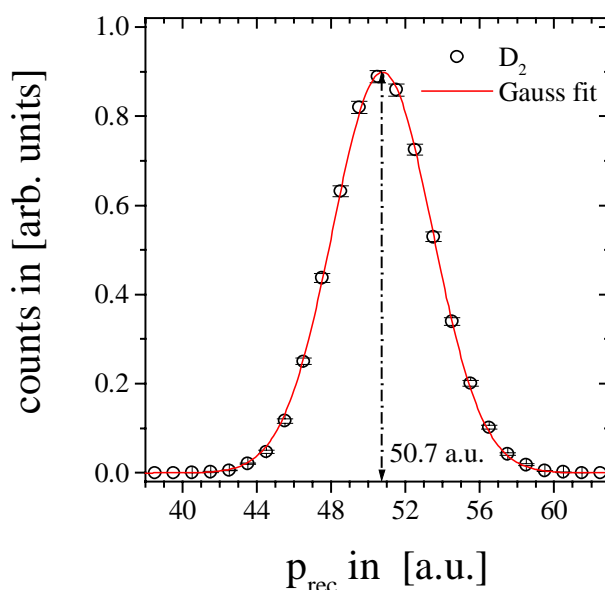
**Abbildung 3.26:** (a) Flugzeit  $\text{TOF}_{2,\text{rec}}$  des zweiten nuklearen Fragments  $\text{rec}_2$  in Abhängigkeit der Flugzeit  $\text{TOF}_{1,\text{rec}}$  des ersten Rückstoßions  $\text{rec}_1$ . Der Bereich unterhalb der Winkelhalbierenden (graues Dreieck) ist logisch verboten. Die Lücke zwischen der Verteilung und der Winkelhalbierenden ist der Totzeit der quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) zuzuschreiben. Die gestrichelte Linie weist auf die nichtlineare Abbildungseigenschaft des Flugzeitspektrometers hin. (b) Linearer Zusammenhang zwischen der Gesamtflugzeit der Ionen  $\text{TOF}_{\text{sum,rec}}$  der Coulomb-Explosion als Funktion der Differenzflugzeit  $\Delta\text{TOF}_{\text{rec}}$  und der Summe der beiden Flugzeiten  $\text{TOF}_{1,\text{rec}}$  und  $\text{TOF}_{2,\text{rec}}$ . Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear (Messung 99).

Damit sind die Möglichkeiten der Vorsortierung der Daten mittels ausgesuchter Rohspektren in Flugzeit und Ort hinreichend ausgeschöpft. Die Selektion erfolgt dabei durch Sortierbedingungen (engl. „condition“) mit ausreichend groß gewählten Intervallgrenzen, um keine echten Ereignisse vorzeitig zu verwerfen. Im nächsten Schritt können die Impulse der Ionen und dar-

aus leicht die jeweiligen Energien berechnet werden (siehe Abbildung 3.27). Die Impulse können erneut teilchen- und komponentenweise in einem sinnvollen Rahmen eingeschränkt werden. Die Überprüfung der Komponenten- und der totalen Summenimpulse der Teilchen stellt die äquivalente Selektion der Ereignisse im Sinne der Vermessung des Schwerpunktsystems dar. Eine Beschränkung der möglichen kinetischen Summenenergie  $E_{\text{sum,rec}}$  der nuklearen Fragmente auf einen angepassten Bereich um die theoretisch berechnete Coulomb-Explosionsenergie des molekularen Systems ist der letzte feine Filter, um nahezu völlig untergrundfreie Daten zu erzeugen.

[Eine Anmerkung zum PhotoIon-PhotoIon Spektrum sei an dieser Stelle noch nachgereicht: Sind in einem solchen Diagramm im Bereich der erlaubten Zone in der Form eines Dreiecks Ereignisse in der Gestalt scharfer Linien entlang der Diagonalen mit der Steigung  $\pm 1$  zu erkennen, so ist dies ein Hinweis auf fehlerhaft präparierte elektronische Signale. Falsch eingestellte Auslöseschwellen an den Triggermodulen (hier in Constant Fraction Logik) und Reflexionen in den Signalleitungen, sowohl in den Kabeln der MCP-Auslese als auch auf den Anodendrähten selbst, führen zu festen Zeitdifferenzen oder -summen zwischen zwei Folgesignalen und somit zur Ausbildung scharfer Strukturen in solchen PIPICO-Spektren, in denen Flugzeiten auch über die Ortsinformationen der Anode rekonstruiert werden. Es kann zudem auch noch ein Übersprechen zwischen den verschiedenen Kanälen in einem bestimmten elektronischen Bauteil (z.B. im NIM-ECL-Konverter, der dem LeCroy-TDC vorgeschaltet ist) auftreten, was zu der Erzeugung falscher Signalaare mit konstanten Zeitdifferenzen führen kann. Die ausgelesenen Orts- und Zeitsignale sind daher auf solche Erscheinungen hin zu untersuchen und entsprechend zu bereinigen. Das Auftragen von Folgeereignissen nach Art des PIPICO-Spektrums für die MCP- und Anodensignale hilft bei der Isolierung solcher Artefakte und ist bei der Bearbeitung von Vielteilchenereignissen in der Auswerteroutine nahezu unerlässlich !]

Die Elektronen unterliegen nun im Gegensatz zu den Rückstoßionen keinen diskreten Impulsbeschränkungen (wie das z.B. in Abbildung 3.27 deutlich zu erkennen ist).



**Abbildung 3.27:** Gesamtimpuls eines Rückstoßions aus der Coulomb-Explosion der Molekülfragmentation von  $D_2$  (Messung 99).

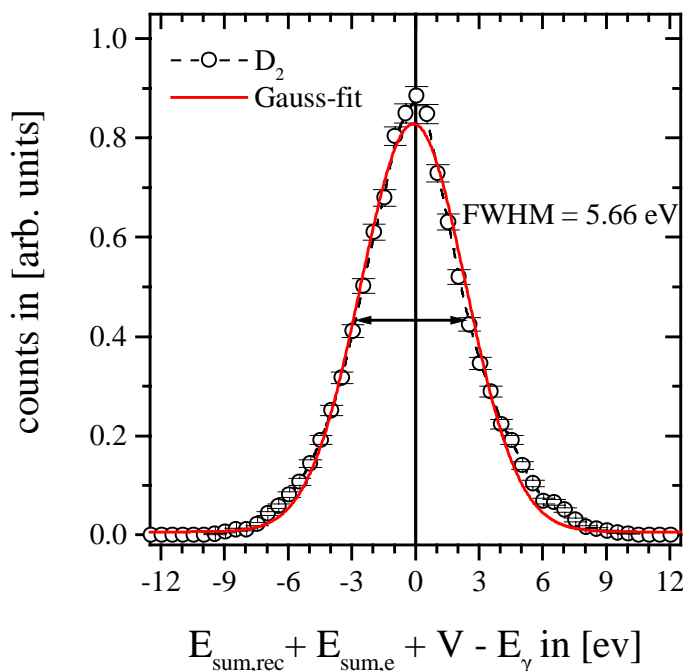
Die Überschussenergie des eingebrachten Photons  $E_\gamma$  legt die mögliche Summenenergie  $E_{\text{sum,e}}$  der beiden Elektronen fest; Ereignisse, die abweichende Werte produzieren, verletzen den Energiesatz. Auch hier ist eine Einschränkung der Summenflugzeiten der Elektronen möglich aber wenig sinnvoll, da diese Verteilungen, gemessen an den absoluten Flugzeiten, verhältnismäßig breit sind. Gleiches gilt für die beiden anderen Komponenten in den verbleibenden Ortsrichtungen. Somit wurden keinerlei relevante Bedingungen aus den elektronischen Rohspektren generiert.

Das Elektronenregister des TDC's, welches, wenn auch rekonstruiert, in seltenen Fällen bis zu acht Teilchen mit vollständigen Orts- und Zeitinformationen pro ausgelesenem Fragmentationsprozess beinhaltete, wurde nach passenden Elektronenpaaren durch die Berechnung der möglichen Werte der Einzel- und Summenenergien sowie der Einzel- und Summenimpulse (auch komponentenweise) sortiert. Während man für die Impulse lediglich Obergrenzen festlegen kann, bestimmt die Energieerhaltung ein wohldefiniertes zulässiges Intervall. In Verbindung mit den feinen Filtern für die Rückstoßionen kam es letztendlich zu keinen Mehrdeutigkeiten. Die Überprüfung des Gesamtimpulses und der Gesamtenergie der Elektronen a und b und der Rückstoßionen 1 und 2 vereint die bis jetzt getrennte Suche nach passenden Teilchenpaaren:

$$p_{a,e} + p_{b,e} + p_{1,\text{rec}} + p_{2,\text{rec}} = 0 \quad (3.28)$$

$$E_{a,e} + E_{b,e} + E_{1,\text{rec}} + E_{2,\text{rec}} = E_\gamma + 2 \cdot V_{\text{AT}} + D \quad (3.29)$$

Hierbei bezeichnet  $E_\gamma$  die Photonenenergie,  $D$  die Dissoziationsenergie des Deuteriummoleküls und  $V_{\text{AT}}$  die zu überwindende Bindungsenergie des Wasserstoffatoms (siehe Abbildung 3.28 und auch Kapitel 2.3.3, ff.).



**Abbildung 3.28:** Energiebilanz der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht der Energie  $E_\gamma = 75.5 \text{ eV}$ . Die Gesamtenergieauflösung beträgt  $\pm 2.83 \text{ eV}$ .

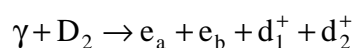
Wurde bei der Molekülfragmentation lediglich ein Rückstoßion nachgewiesen (so geschehen in der ersten Messung), wurde das zweite nukleare Fragment in den drei Raumrichtungen x, y und z mit gleichen, korrespondierenden Impulswerten aber entgegengesetztem Vorzeichen definiert (siehe auch Kapitel 2.3.4: Stichwort „Axiale-Rückstoß-Approximation“).

Die ganze Vorgehensweise der hier durchgeführten Datenaufbereitung basiert damit alles in allem im Grunde auf der Born-Oppenheimer-Näherung (siehe Kapitel 2.3.4 und 4.1.4), also auch auf der Tatsache, dass die Impulse und Energien der beiden Teilchenpaare weitgehend voneinander entkoppelt sind und auf der Annahme, dass der Photonenimpuls von ca. 0.022 a.u. (für Photonen mit etwa 80 eV Energie) vernachlässigbar klein ist. Passierten alle vier Teilchen die getrennten und gemeinsamen Datenfilter, wurden letztendlich die Impulse und Energien teilchen- und komponentenweise ausgegeben und standen zur Weiterverarbeitung bereit.

## 3.2 Koordinaten(-systeme), Freiheitsgrade und Wirkungsquerschnitte

Nachdem aus den gemessenen Rohdaten durch entsprechende Zuordnungsfunktionen und Kalibrationen unter Zuhilfenahme von diversen Datenfiltern die Anfangsgeschwindigkeiten bzw. -Impulse der Fragmente der Photodoppelionisation (von Heliumatomen oder Deuteriummolekülen) sauber herauspräpariert wurden, kann nun der komplette Variablensatz in geeignete, problemangepasste Koordinaten überführt werden, die eine leichte Interpretation der Ergebnisse ermöglichen. Bevor hier einige wichtige Größen und Koordinatensysteme vorgestellt und definiert werden, müssen wir uns noch kurz Gedanken über die Anzahl der relevanten Freiheitsgrade, sowie über die räumlichen Eigenschaften und die Teilchensymmetrien machen.

In einer einfachen Photodoppelionisation von homonuklearen Deuteriummolekülen, welche die Hauptreaktion in den experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit darstellt, fragmentiert ein einzelnes Photon der Energie  $E_\gamma$  den ruhenden molekularen Verband. Ist die eingebrachte Energie  $E_\gamma$  größer als die Summe aus der Dissoziationsenergie  $D$  ( $= 4.52$  eV) des Moleküls und der zweifachen atomaren Bindungsenergie  $V_{AT}$  ( $= 2 \cdot 13.6$  eV) der Elektronen in den zwei separaten Deuteriumatomen und enthält zusätzlich noch die kinetische Energie der Coulomb-Explosion  $2 \cdot E_{COUL}$  ( $= 18.8$  eV) der Ionen, so wird der ungestörte Zustand vollständig in seine vier Grundbausteine aufgespalten. Das inzidente Photon selbst wird in diesem Energiebereich (ca. 80 eV) total absorbiert und tritt demzufolge im Endzustand der Reaktion nicht mehr in Erscheinung:



Die Elemente der beiden verschiedenen Teilchenpaare, also die Elektronen und Deuteronen werden durch die Buchstaben a und b und die Zahlen 1 und 2 willkürlich aber bewusst so indiziert, dass auch zwischen den beiden Teilchensorten keine Zuordnung erkennbar ist. Es handelt sich um vier unabhängige Mikropartikel im Kontinuum der möglichen Endzustände. Diese reale Unabhängigkeit bezieht sich auf alle Komponenten der charakterisierenden Variablen, in unserem Fall also zunächst auf die raumfesten Impulskoordinaten  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$ ; im Prinzip ist aber auch jeder andere Satz von Variablen, der sich im Sinne des Lagrange-Formalismus aus den unabhängigen Impulsen herleiten lässt, zu einer Beschreibung des Endzustandes verwendbar. Die Impulskomponenten leiten sich, wie wir gesehen haben, aus den Detektororten und den Flugzeitinformationen ab. Die Symmetrieachse der Nachweismethode (das zylindersymmetrische, elektrische Abzugsfeld des Impulsspektrometers) steht senkrecht zur Ebene der Ortskoordinaten und hat somit keinen Einfluss auf die räumliche (Zu-)ordnung des Fragmentationsprozesses; allein die Dynamik des Endzustandes der Reaktion bestimmt die räumliche Verteilung der Teilchen. In der Abzugsrichtung des Spektrometers aber ordnet die elektronische Zeitnahme (der TDC) die Fragmente nach der Reihenfolge ihres Eintreffens auf den Detektoren; Teilchen a oder 1 wird immer vor Teilchen b oder 2 detektiert. Demnach bricht die feste Ausrichtung des elektrischen Absaugfeldes in Verbindung mit der zeitlichen Ordnung der Messung die Symmetrie in der verbleibenden Raumrichtung (z-Richtung). Um diese, durch die Messapparatur bedingte, verkoppelte Zuordnung der Teilchenpaare aufzuheben, ist eine getrennte Datenanalyse nach den acht möglichen Permutationen der Teilchennummerierung und der Vorzeichenzuweisung vorzunehmen. Im Folgenden sind die verschiedenen Kombinationen tabellarisch aufgeführt:

Nr.	$p_{z,e}$		$p_{z,rec}$	
1	+ a	+ b	+ 1	+ 2
2	+ b	+ a	+ 1	+ 2
3	+ a	+ b	+ 2	+ 1
4	+ b	+ a	+ 2	+ 1
5	- a	- b	+ 1	+ 2
6	- b	- a	+ 1	+ 2
7	+ a	+ b	- 2	- 1
8	+ a	+ b	- 1	- 2

**Tabelle 3.4:** Um die durch die Messmethode hervorgerufene Teilchenanordnung aufzuheben, müssen die obigen Vorzeichen- und Teilchenpermutationen vorgenommen werden.

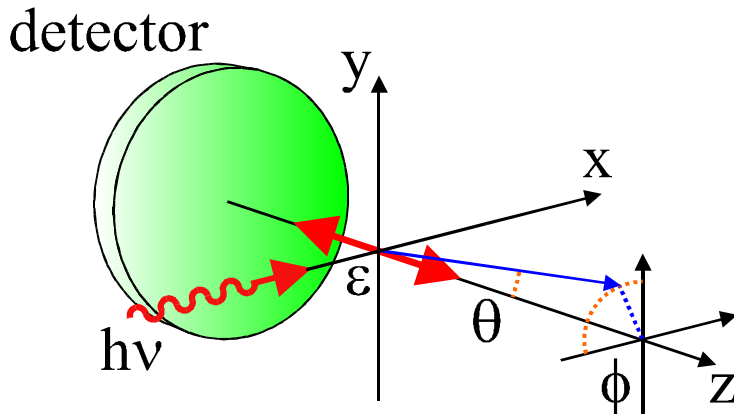
Diese acht möglichen Kombinationen führen zu einer teilweisen Symmetrisierung der Spektren; dies ist aber unabdingbar, will man den Einfluss der Detektoranordnung der apparativen Nachweismethode und der Zählreihenfolge auf die Prozessordnung der Reaktion eliminieren. Für die Doppelionisation von Heliumatomen reduziert sich die Anzahl der möglichen Permutationen auf vier, da hier lediglich ein elektronisches Teilchenpaar und ein einzelner Rückstoßkern vorhanden ist.

Das Deuteriummolekül mit seinen zwei gebundenen Elektronen hat drei interne Freiheitsgrade der Bewegung (einen der Vibration und zwei der Rotation; die Umdrehung um die internukleare Achse trägt bereits klassisch gesehen nicht zur Bewegungsenergie bei) und den des Spins, der jedoch innerhalb der experimentellen Betrachtung außer Acht gelassen wird, da keine Kontrolle über seine Einstellung vorhanden ist; er kann nicht mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln gemessen werden. Der Endzustand der  $j = 4$  freien Teilchen wird durch insgesamt  $3 \cdot j = 12$  (Impuls-) Koordinaten beschrieben von denen aber  $k = 3$  über die Impulserhaltung in den drei Raumrichtungen festgelegt werden ( $12 - 3 = 9$ ). Die Energieerhaltung der Reaktion schränkt die Anzahl der freien Parameter zusätzlich um einen weiteren Freiheitsgrad  $l = 1$  ein ( $9 - 1 = 8$ ). Die Richtung des Polarisationsvektors des linear undulierenden Lichts (parallel zur Abzugsrichtung des Spektrometers) stellt eine ausgezeichnete Symmetrieachse dar. Die Impulsverteilung der Fragmente ist somit rotationssymmetrisch um die Orientierung des elektromagnetischen Feldvektors  $\epsilon$  der Synchrotronstrahlung und reduziert die Anzahl der unabhängigen Koordinaten erneut um den Wert  $m = 1$  ( $8 - 1 = 7$ ). Demnach bleiben im Rahmen der Dipolnäherung also noch  $f = 7$  unabhängige Variablen übrig, und die Reaktion der Molekülfragmentation kann in diesem Sinne durch siebenfach differentielle Wirkungsquerschnitte *vollständig hinsichtlich der Kinematik* (dies berücksichtigt die fehlende Kontrolle über den Spin) beschrieben werden. Wir werden gleich darauf eingehen, welche Art oder (reduzierte) Form von Wirkungsquerschnitt für diese Beschreibung besonders geeignet ist.

Für das Heliumatom ergibt sich nach einer vergleichbaren Rechnung eine Anzahl von vier freien Variablen [ $j = 3$ ,  $k = 3$ ,  $l = 1$  und  $m = 1$ , und damit ( $f = 3 \cdot j - k - l - m = 4$ )]. Die Anzahl der linear unabhängigen Variablen wurde beim Übergang von einem Viertelchen- zu einem Dreikörperproblem einfach um die drei Freiheitsgrade eines Fragments reduziert. Somit sind hier eigentlich vierfach differentielle Wirkungsquerschnitte zur vollständigen kinematischen Beschreibung der Heliumdoppelionisation notwendig (vergleiche [Ach99] für zirkular polarisiertes Licht). In manchen Koordinatensystemen jedoch, welche die Emissionswinkel und Energien der Fragmente, die bei einem Dreikörperproblem immer in einer gemeinsamen Ebene liegen, beinhalten, reicht ein dreifach differentielles Wirkungsquerschnitt (zumindest bei einer nicht zu asymmetrischen elektronischen Energieaufteilung) bereits zur kinematischen Vollständigkeit aus, da das Rückstoßion aufgrund seiner hohen Masse im Vergleich zu den Elektronen nur einen zu vernachlässigenden Bruchteil ( $\approx 1/7300$ ) der durch das Photon eingebrachten Energie aufnehmen kann ( $E_{\text{kin.rec}} \approx 0$ ).

Die gemessenen Impulse der einzelnen vier Teilchen liegen bis jetzt in den willkürlich gewählten Richtungen der Detektorkoordinaten  $x$ ,  $y$  für die Orts- und  $z$  für die Zeitrichtung vor. In atomaren Streureaktionen wird das Laborsystem der Messung gewöhnlich an Hand der ausgezeichneten Achse des störenden Projektilstrahls ausgerichtet. In Stößen mit massebehafteten, inzidenten Teilchen beschreibt oftmals die Einfallrichtung des Projektils als Richtung des maximal möglichen Impulsübertrages auf das Target die longitudinale Impulskordinate bzw. die Abszisse des Laborsystems  $p_{\parallel}$ , um welche die transversale Impulsverteilung  $p_{\perp}$  axialsymmetrisch ist. Bei der hier betrachteten Photoionisation ist der eingebrachte Impuls des linear polarisierten Lichtpartikels jedoch zu vernachlässigen. Die Dipolstrahlung transportiert lediglich Energie in das System, indem sie über den elektrischen Feldvektor an die La-

dungsverteilung des atomaren oder molekularen Verbandes ankoppelt. Die feste Orientierung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  gibt demnach die Richtung der maximal möglichen Störung vor und zeichnet somit das raumfeste Bezugssystem (= Laborsystem) aus (siehe Abbildung 3.29).



**Abbildung 3.29:** Schematische Darstellung des Laborsystems: Das linear polarisierte Photon der Energie  $h\nu$  trifft entlang der  $x$ -Achse auf den Überschallgasstrahl, der sich in Richtung der  $y$ -Achse ausbreitet. Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  weist entlang der Spektrometerachse ( $z$ -Achse) auf die Detektoren zu. Der Polarwinkel  $\theta$  beschreibt den Emissionswinkel eines Fragments in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$ . Der Azimtalwinkel  $\phi$  beschreibt die Winkelverteilung in der Ebene senkrecht zu  $\epsilon$ .

Der elektromagnetische Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts liegt parallel zur Abzugsrichtung des zylindersymmetrischen Impulsspektrometers; demnach wird dem longitudinalen Impuls  $p_{\parallel}$  die Verteilung in Flugzeitrichtung  $p_z$  zugeordnet. Die Expansionsrichtung des Überschallgasjets wird der Ausrichtung des Impulses  $p_y$  des Laborsystems gleichgestellt, die verbleibende Richtung wird durch  $p_x$  beschrieben. Die beiden letzten Impulsrichtungen werden durch den Transversalimpuls  $p_{\perp}$  zusammengefasst. Der vektorielle Betrag aus dem Longitudinal- und Transversalimpuls ergibt den Gesamtimpuls  $p$  eines einzelnen Teilchens im Laborsystem. Die Impulse der jeweiligen Teilchenpaare können komponentenweise zu Koordinaten  $p_{\text{sum},x/y/z}$  des Summenimpulses  $p_{\text{sum}}$  zusammengefasst werden. Dasselbe gilt zum Beispiel aber auch für die Differenzen der Impulse der Teilchenpaare  $p_{\text{dif},x/y/z}$  und  $p_{\text{dif}}$ . Im Folgenden sind die auf das Laborsystem beruhenden Impulse exemplarisch für ein Elektron (Teilchen „a“) bzw. ein Elektronenpaar (a und b) am Beispiel der  $x$ -Komponente aufgelistet. Diese Koordinaten sind auf die weiteren Komponenten ( $y$  und  $z$ ) und auf den Fall der Rückstoßionen (1 und 2) leicht übertragbar. Die Elektronen werden mit „e“ im Index abgekürzt und die Rückstoßionen durch das Kürzel „rec“ (von engl. „recoil“, was Rückstoß bedeutet) indiziert:

$$\begin{aligned}
 p_{a,\parallel e} &= p_{a,ze} \\
 p_{a,\perp e} &= \sqrt{p_{a,xe}^2 + p_{a,ye}^2} \\
 p_{a,e} &= \sqrt{p_{a,xe}^2 + p_{a,ye}^2 + p_{a,ze}^2} \\
 p_{\text{sum},xe} &= p_{a,xe} + p_{b,xe} & p_{\text{dif},xe} &= p_{a,xe} - p_{b,xe} \\
 p_{\text{sum},e} &= \sqrt{p_{\text{sum},xe}^2 + p_{\text{sum},ye}^2 + p_{\text{sum},ze}^2} & p_{\text{dif},e} &= \sqrt{p_{\text{dif},xe}^2 + p_{\text{dif},ye}^2 + p_{\text{dif},ze}^2}
 \end{aligned} \tag{3.31}$$



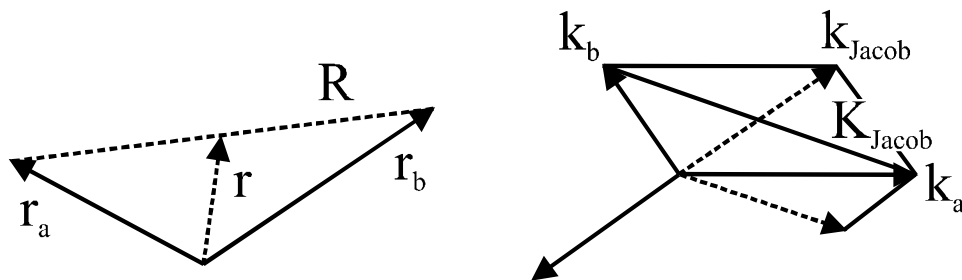
Über das Verhältnis der Impulse eines Teilchens bzw. über die Komponenten im Impulsraum des Laborsystems können durch den Übergang in sphärische Polarkoordinaten (mit dem Radius  $p$ ) charakteristische Emissionswinkel in Relation zum einfallenden Projekttilstrahl angegeben werden. Der Polarwinkel  $\theta$  bezieht sich dabei auf die Emissionsrichtung in Referenz zur ausgezeichneten Hauptachse des Laborsystems  $p_{\parallel}$ , also auf die Polarisationsrichtung  $\epsilon$  der elektromagnetischen Strahlung des Synchrotrons. Der Azimutalwinkel  $\phi$  stellt den Zwischenwinkel der beiden Komponenten des Transversalimpulses  $p_{\perp}$  dar; die Referenzachse repräsentiert in diesem Fall die Projekttilstrahlrichtung des inzidenten Photons (x-Achse).

$$r_e = p_{a,e}, \quad \tan \phi_{a,e} = \frac{p_{a,x,e}}{p_{a,y,e}}, \quad \cos \theta_{a,e} = \frac{p_{a,z,e}}{p_{a,e}} \quad (3.32)$$

Die einzelnen Teilchen, und damit verbunden ihre Impulse, können getrennt voneinander behandelt werden oder aber zu gekoppelten Teilchenpaaren gleicher Sorte zusammengefasst werden. Die kollektiven Koordinaten, die sogenannten Jacobi-Koordinaten, leiten sich aus der Position des Schwerpunktsystem (engl. „Center-of-Mass“ CM)  $r = (r_a + r_b)/2$  und dem internen Abstand des Teilchenpaares  $R = r_a - r_b$  im Endzustand der Reaktion ab (siehe Abbildung 3.30 und z.B. [Fea84, 95, 96, Gre92, Red99 und Wal00b]). Die dazu konjugierten Impulse bzw. ihre Beträge sind gegeben durch:

$$|k_{\text{Jacob},e}| = |\mathbf{p}_{a,e} + \mathbf{p}_{b,e}| = p_{\text{sum},e}, \quad |K_{\text{Jacob},e}| = \left| \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{p}_{a,e} - \mathbf{p}_{b,e}) \right| = \frac{1}{2} \cdot p_{\text{dif},e} \quad (3.33)$$

Damit ist es möglich, die Kinematik zweier Fragmente in eine Schwerpunkts- und in eine Relativbewegung des Dielektrons oder Dinukleons aufzuspalten. Dies stellt eine sehr nützliche und anschauliche Betrachtungsweise dar, und diese Koordinaten sind Basisvektoren für die theoretische Beschreibung des Endzustandes sowohl des doppelt ionisierten Heliumatoms als auch des fragmentierten Wasserstoffmoleküls in einer semiklassischen Form (siehe Wannier-Theorie im folgenden Kapitel 4.3.4).



**Abbildung 3.30:** Transformation der Ortsvektoren  $r_a$  und  $r_b$  der Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  sowie deren Impulse  $k_a$  und  $k_b$  in die Jacobi-Koordinaten:  $r$  und  $k_{\text{Jacob}}$  (Schwerpunktsbewegung bzw. -Impuls),  $R$  und  $K_{\text{Jacob}}$  (Relativbewegung bzw. -Impuls).

Aus den Gesamtimpulsen  $p$  der einzelnen Teilchen leiten sich ganz selbstverständlich die kinetischen Energien ab:

$$E_{a,e} = \frac{1}{2m_e} \cdot p_{a,e}^2; \quad (3.34)$$

(entsprechend für Elektron b, Rückstoßion 1 und 2).

Diese Energien können für jede Teilchensorte in Summen- (oder Differenz-)energien zusammengefasst werden. Die totale Summe der kinetischen Energien der beiden Teilchenpaare geht dann wieder in die Energieerhaltung des Systems ein (siehe oben Abbildung 3.28).

$$\begin{aligned} E_{\text{sum},e} &= E_{a,e} + E_{b,e}, & E_{\text{dif},e} &= E_{a,e} - E_{b,e} \\ E_{\text{sum}} &= E_{\text{sum},e} + E_{\text{sum},\text{rec}} = E_{\text{kin},\text{esum}} + E_{\text{COUL}} = E_\gamma - 2 \cdot V_{\text{AT}} - D \end{aligned} \quad (3.35)$$

Die zu den Jacobi-Impulsen  $K_{\text{Jacob}}$  und  $k_{\text{Jacob}}$  korrespondierende Jacobi-Energie  $E_{\text{Jacob}}$  eines Teilchenpaares beschreibt die Aufspaltung der gesamten zur Verfügung stehenden kinetischen Energie des Paares in die Energie der Schwerpunkts- und Relativbewegung. Sie ist gegeben durch

$$E_{\text{Jacob}} = \frac{K_{\text{Jacob}}^2}{2 \cdot \mu_{ij}} + \frac{k_{\text{Jacob}}^2}{2 \cdot (m_j + m_i)} \quad (3.36)$$

und errechnet sich im Fall der Elektronen mit der Gesamtmasse  $m_{a,e} + m_{b,e} = 2$  und der reduzierten Masse  $\mu_{ab} = (m_{a,e} \cdot m_{b,e}) / (m_{a,e} + m_{b,e}) = 1/2$  zu:

$$E_{\text{Jacob},e} = K_{\text{Jacob},e}^2 + \frac{1}{4} \cdot k_{\text{Jacob},e}^2 \quad (3.37)$$

Um den Energieaustausch bzw. allgemein die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchenpaaren zu studieren, kann man auch die Energien von zwei Teilchen und die Summen-, Differenz- oder Jacobi-Energie eines Teilchenpaares (vorzugsweise gebildet durch Teilchen derselben Sorte) auf den drei Seiten eines Dalitz-Diagramms auftragen (Informationen zu Dalitz-Graphen sind z.B. zu finden unter [Dal53 und Wie97]). Die Komponenten des zweidimensionalen Spektrums  $x_{\text{Dalitz}}$  und  $y_{\text{Dalitz}}$  errechnen sich allgemein aus den drei Energien  $E_i$ ,  $E_j$  und  $E_k$  (und am Beispiel der beiden Teilchenenergien der Rückstoßionen  $E_{1,\text{rec}}$  und  $E_{2,\text{rec}}$  und der elektronischen Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$ ) zu:

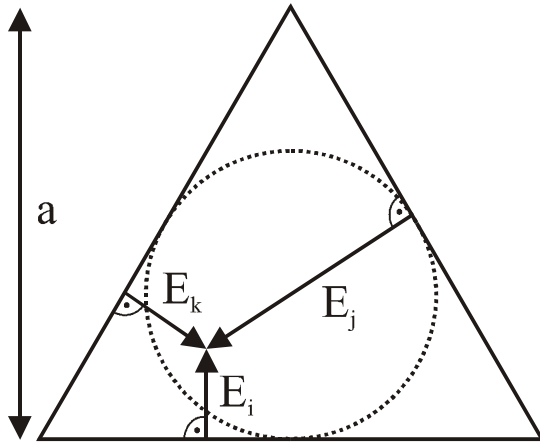
$$\begin{aligned} x_{\text{Dalitz}}(E_i, E_j, E_k) &= \frac{1}{a \cdot \sqrt{3}} \cdot (E_i - E_j) = \frac{1}{a \cdot \sqrt{3}} \cdot (E_{1,\text{rec}} - E_{2,\text{rec}}) = x_{\text{Dalitz}}(E_{1,\text{rec}}, E_{2,\text{rec}}, E_{\text{sum},e}) \\ y_{\text{Dalitz}}(E_i, E_j, E_k) &= \frac{1}{a} \cdot E_k - \frac{1}{3} = \frac{1}{a} \cdot E_{\text{sum},e} - \frac{1}{3} = y_{\text{Dalitz}}(E_{1,\text{rec}}, E_{2,\text{rec}}, E_{\text{sum},e}) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Der Normierungsfaktor  $a$  stellt die Gesamtenergie der drei Teilchensysteme dar, und der Nullpunkt der Verteilung wurde in diesem Fall, bewirkt durch den Kehrwert aus der Qua-

dratwurzel von drei und dem Summanden von einem Drittel, in den Schwerpunkt des gleichseitigen Dreiecks (Kantenlänge 1) gelegt:

$$a = E_i + E_j + E_k = E_{1,rec} + E_{2,rec} + E_{sum,e} \quad (3.39)$$

Andere Teilchenkombinationen sind leicht denkbar: ( $E_{a,e}$ ,  $E_{b,e}$  und  $E_{sum,rec}$ ) oder auch ( $E_{a,e}$ ,  $E_{b,e}$  und  $E_{dif,rec}$ ) etc.



**Abbildung 3.31:** Schematische Darstellung eines Dalitz-Diagramms. In einem gleichseitigen Dreieck sind die Energien der drei Fragmente als Höhen jeweils senkrecht über einer Seite aufgetragen. Wegen der Energieerhaltung müssen die Ereignisse innerhalb des Dreiecks liegen. Berücksichtigt man die Impulserhaltung, liegen die Ereignisse innerhalb des inneren Kreises. In diesem Spektrum kann man jedem Punkt auch eindeutig die Fragmentkonfiguration, d.h. die Anordnung der vektoriellen Impulse zuordnen. Das Dalitz-Diagramm erhält die Phasenraumdichte. D.h. bei im Phasenraum gleichverteilten Fragmentimpulsen, die außerdem Energie und Impulssatz erfüllen, ist die Punktdichte im Dalitz-Plot gleichmäßig.

Neben kollektiven Größen besteht aber auch die Möglichkeit, aus dem Laborsystem zu internen Koordinaten zu wechseln, wodurch man zum Beispiel in der Lage ist, die innere Teilchendynamik eines Elektronenpaares bzw. eines Dielektrons in Anwesenheit eines Zweiteilchen-Coulomb-Potentials (dessen Ausrichtung durch die internukleare Achse bekannt ist) darzustellen. Die beiden Elektronen a und b spannen durch ihre Gesamtimpulsvektoren immer eine ausgezeichnete Ebene im Laborsystem auf <sup>73</sup> (siehe Abbildung 3.32). In diesem Fall stellt der Gesamtimpulsvektor  $p_{a,e}$  eines Elektrons (mit a indiziert) die Referenzachse (Abszisse = x-Achse) des internen Koordinatensystems dar. Diese Achse ist gegenüber den drei Raumrichtungen des Laborsystems durch die drei Winkel  $\theta_x$ ,  $\theta_y$  und  $\theta_z$  geneigt:

$$\cos \theta_x = \frac{p_{a,xe}}{p_{a,e}}, \quad \cos \theta_y = \frac{p_{a,ye}}{p_{a,e}}, \quad \cos \theta_z = \frac{p_{a,ze}}{p_{a,e}} \quad (3.40)$$

Die Summe der Projektionen der Impulskoordinaten des raumfesten Systems  $p_{b,xe}$ ,  $p_{b,ye}$  und  $p_{b,ze}$  des zweiten Elektrons b auf die neue x-Achse der internen Elektronenebene (indiziert durch das Kürzel „int“) ergibt den Impulsanteil  $^{int}p_{b,xe}$  des zweiten Teilchens b, der auf die Emissionsrichtung des ersten Teilchens a entfällt. Die vektorielle Addition der Differenzen aus den Impulskoordinaten des zweiten Teilchens und den Rückprojektionen des Impulsan-

<sup>73</sup> Streng genommen ergibt sich bei gleicher oder genau entgegengesetzter Emissionsrichtung lediglich eine ausgezeichnete Achse im Raum. Diese Fälle sind jedoch durch spezielle (kinematische) Auswahlregeln stark unterdrückt (siehe Kapitel 2 und 4).

teils entlang der neuen x-Richtung auf die jeweiligen Achsen, fasst den verbleibenden Impuls des zweiten Teilchens in einer senkrechten Koordinate  $^{int}p_{b,ye}$  zusammen:

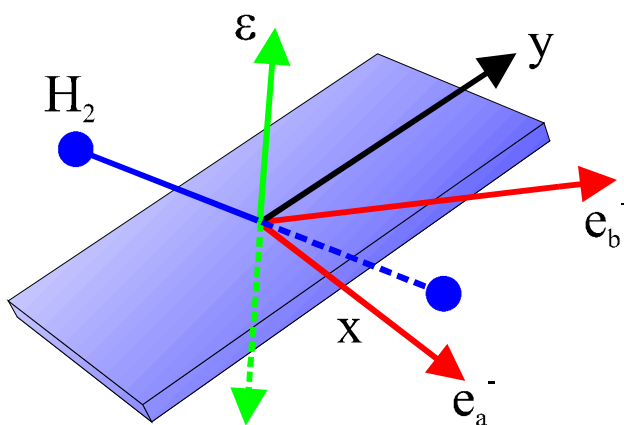
$$^{int}p_{a,x} = p_{a,e}$$

$$^{int}p_{a,y} = 0$$

$$^{int}p_{b,x} = p_{b,x} \cdot \cos \theta_x + p_{b,y} \cdot \cos \theta_y + p_{b,z} \cdot \cos \theta_z$$

$$^{int}p_{b,y} = \sqrt{(p_{b,x} - ^{int}p_{b,x} \cdot \cos \theta_x)^2 + (p_{b,y} - ^{int}p_{b,x} \cdot \cos \theta_y)^2 + (p_{b,z} - ^{int}p_{b,x} \cdot \cos \theta_z)^2} \quad (3.41)$$

Diese Ebene und ihre internen Koordinaten sind, bedingt durch die Festlegung des Gesamtimpulsvektors eines Elektrons als neue Referenzachse, losgelöst von jeglicher Ausrichtung zur ausgezeichneten Richtung des Laborsystems, welche durch den elektromagnetischen Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts repräsentiert wird.



**Abbildung 3.32:** Schematische Darstellung der internen Elektronenebene: Das Referenzelektron  $e_a$  und das zweite Elektron  $e_b$  (rote Pfeile) spannen eine gemeinsame (x-y-)Ebene auf (blaues Rechteck), welche die Basis eines neuen Koordinatensystems („int“-Koordinaten) darstellt.

int-coordinates

In Anbetracht der experimentellen Vorarbeiten und den damit verbundenen Rechnungen bei der Untersuchung der Photodoppelionisation, bei denen die beiden Elektronen immer in einer Ebene nachgewiesen oder berechnet wurden, in der auch die Polarisationsachse  $\epsilon$  des einstrahlenden Lichts lag, ist es nötig, die interne Elektronenebene auf eben solche Fälle zu beschränken, um einfache Vergleichsmöglichkeiten zu realisieren. Eine derartige Darstellung ist historisch aus den Untersuchungen der Doppelionisation von Heliumatomen entstanden (siehe z.B. [Sch93+94, Hue94, Daw95, Lab95]). Dies stellt aber kein Problem für den vollständigen Datensatz dieser Messungen dar: Es ist genauso möglich ein elektronisches Referenzsystem zu definieren, bei dem die longitudinale Impulskomponente  $p_{a,z} = p_{a,\parallel\epsilon}$  des ersten Elektrons (a) entlang des Feldvektors  $\epsilon$  und dessen Transversalimpuls  $p_{a,\perp\epsilon}$  senkrecht dazu eine Ebene bestimmen, auf welche die Impulskomponenten der restlichen Fragmente (integral oder für bestimmte Schnitte) projiziert werden können (siehe Abbildung 3.33). Dies ist mit Hilfe der azimuthalen Zwischenwinkel des zweiten Elektrons (b) und der beiden Rückstöße (1 und 2) in Referenz zur Impulskomponente des ersten Elektrons (a) in der transversalen Ebene

möglich. Um die Richtung der Molekülachse zu bestimmen, reicht es aus, lediglich ein nukleares Fragment zu betrachten (z.B. Teilchen 1):

$$\Delta\phi_{e,e} = \phi_{a,e} - \phi_{b,e} , \quad \Delta\phi_{e,rec} = \phi_{a,e} - \phi_{1,rec} \quad (3.42)$$

Damit ergeben sich die neuen Impulskoordinaten des ersten Elektrons (a) in der Elektron-Polarisationsvektor-Ebene ( $e_a$ - $\epsilon$ -Koordinatensystem, indiziert durch einen Stern „\*“) wie folgt:

$$\left. \begin{array}{l} {}^*p_{a,x_e} = p_{a,\perp e} \\ {}^*p_{a,y_e} = 0 \\ {}^*p_{a,z_e} = p_{a,z_e} \end{array} \right\} {}^*p_{a,e} = \sqrt{p_{a,\perp e}^2 + p_{a,z_e}^2} \quad (3.43)$$

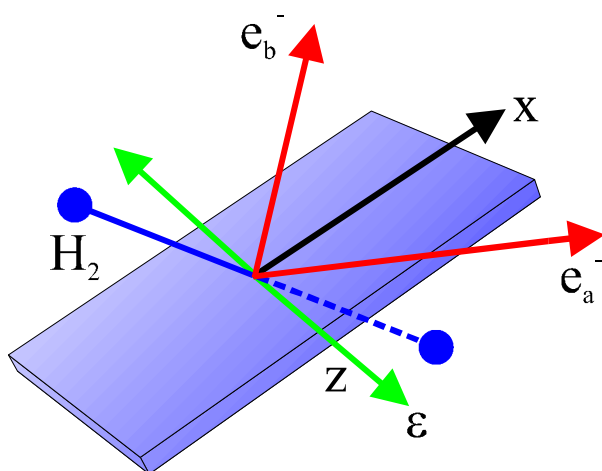
Durch eine Projektion der Transversalimpulskomponente des zweiten Elektrons (b) mit den entsprechenden Winkelfunktionen auf die neue Referenzachse (Ordinate)  ${}^*p_{a,x_e}$  bzw. auf eine Achse senkrecht dazu, erhält man die neuen Komponenten  ${}^*p_{b,x_e}$  und  ${}^*p_{b,y_e}$  des zweiten Elektrons, während die longitudinale Richtung  $p_{b,z_e}$  als eine Komponente (Abszisse) des gedrehten Koordinatensystems unverändert bleibt. Quantitativ heißt das:

$$\left. \begin{array}{l} {}^*p_{b,x_e} = p_{b,\perp e} \cos \Delta\phi_{e,e} \\ {}^*p_{b,y_e} = p_{b,\perp e} \sin \Delta\phi_{e,e} \\ {}^*p_{b,z_e} = p_{b,z_e} \end{array} \right\} {}^*p_{b,e} = \sqrt{(p_{b,\perp e} \cos \Delta\phi_{e,e})^2 + (p_{b,\perp e} \sin \Delta\phi_{e,e})^2 + p_{b,z_e}^2} \quad (3.44)$$

Ganz analog dazu ergeben sich die gedrehten Koordinaten eines Rückstoßions (Teilchen 1) in Referenz zur  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene:

$$\left. \begin{array}{l} {}^*p_{1,x_{rec}} = p_{1,\perp rec} \cos \Delta\phi_{e,rec} \\ {}^*p_{1,y_{rec}} = p_{1,\perp rec} \sin \Delta\phi_{e,rec} \\ {}^*p_{1,z_{rec}} = p_{1,z_{rec}} \end{array} \right\} {}^*p_{1,rec} = \sqrt{(p_{1,\perp rec} \cos \Delta\phi_{e,rec})^2 + (p_{1,\perp rec} \sin \Delta\phi_{e,rec})^2 + p_{1,z_{rec}}^2} \quad (3.45)$$

In diesen Koordinaten kann man nun zum Beispiel die Impulsverteilung in der  ${}^*x$ - ${}^*z$ -Ebene für einen Schnitt entlang der  ${}^*y$ -Achse betrachten. Es ist aber ebenso möglich, aus den Verhältnissen der Impulsgrößen in diesem gedrehten Koordinatensystem die Polar- und Azimutalwinkel für die einzelnen Teilchen zu berechnen. Die Polarwinkel  ${}^*\theta$  werden wieder in Referenz zur Polarisationsrichtung ( $\epsilon$  ist parallel zur longitudinalen Achse  $p_{\parallel} = {}^*p_{a,z_e}$  ausgerichtet) angegeben, die Azimutalwinkel  ${}^*\phi$  liegen in der Ebene senkrecht dazu (und wären im Falle eines Schnittes dann entsprechend eingeschränkt).



**Abbildung 3.33:** Schematische Darstellung der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene: Das Referenzelektron  $e_a^-$  (roter Pfeil) spannt mit dem elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$  (grüner Doppelpfeil) des linear polarisierten Lichts eine gemeinsame ( $x$ - $z$ -)Ebene auf (blaues Rechteck), welche die Basis eines neuen Koordinatensystems („\*“-Koordinaten) darstellt.

### \*-coordinates

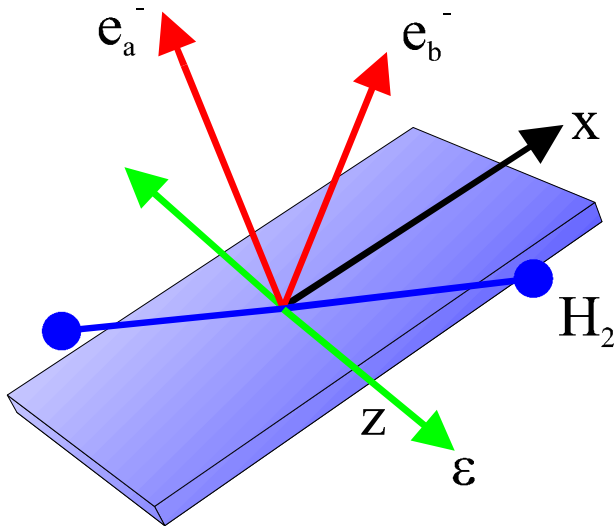
Aufgrund der Definition der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene beträgt der im Folgenden berechnete Azimutalwinkel des ersten (Referenz-) Elektrons (Teilchen a) natürlich immer  ${}^*\phi_{a,e} = 90^\circ$ , da dieses Elektron niemals außerhalb der Referenzebene vorzufinden ist:

$$\begin{aligned}
 {}^*\theta_{a,e} &= \arctan\left(\frac{{}^*P_{a,x\varepsilon}}{{}^*P_{a,z\varepsilon}}\right) & {}^*\theta_{b,e} &= \arctan\left(\frac{{}^*P_{b,x\varepsilon}}{{}^*P_{b,z\varepsilon}}\right) & {}^*\theta_{1,\text{rec}} &= \arctan\left(\frac{{}^*P_{1,x\text{rec}}}{P_{1,z\text{rec}}}\right) \\
 {}^*\phi_{a,e} &= \arccos\left(\frac{{}^*P_{a,y\varepsilon}}{{}^*P_{a,e}}\right) = 90^\circ & {}^*\phi_{b,e} &= \arccos\left(\frac{{}^*P_{b,y\varepsilon}}{{}^*P_{b,e}}\right) & {}^*\phi_{1,\text{rec}} &= \arccos\left(\frac{{}^*P_{1,y\text{rec}}}{P_{1,\text{rec}}}\right)
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Ein noch genaueres oder schärferes Ergebnis kann man unter Umständen erzielen, wenn man dazu übergeht, auch in diesen Spektren auf Relativmessungen also auf Zwischenwinkel oder Winkeldifferenzen zurückzugreifen. Zum Beispiel kann man somit für die Polarwinkelverteilungen des zweiten Elektrons in Referenz zur Emissionsrichtung des ersten Elektrons in dieser Ebene den Zwischenwinkel  ${}^*\Delta\theta_{e,e}$  definieren:

$${}^*\Delta\theta_{e,e} = {}^*\theta_{a,e} - {}^*\theta_{b,e} \tag{3.47}$$

Natürlich sind in Verbindung mit dem Rückstoßion auch andere Zwischenwinkel denkbar. Man muss sich in seiner Beschreibungsweise auch nicht auf eine „elektro-photonische“ Referenzebene (das  $e_a$ - $\varepsilon$ -System) beschränken. Es ist ebenso möglich mit Hilfe der Stellung der Molekülachse mol, also mit dem Differenzvektor der Coulomb-Explosion  $p_{\text{dif,rec}}$  oder gar mit dem Impulsvektor eines einzelnen Rückstoßions  $p_{1,\text{rec}}$  und der Orientierung des elektromagnetischen Feldvektors  $\varepsilon$  der Synchrotronstrahlung, nach dem obigen Schema eine ausgezeichnete Ebene ( $\text{rec}_{\text{dif}}\text{-}\varepsilon$ - oder  $\text{rec}_1\text{-}\varepsilon$ -Ebene bzw. mol- $\varepsilon$ -Ebene) zu definieren, auf welche die Impulse der restlichen Fragmente projiziert werden können (siehe Abbildung 3.34).



**Abbildung 3.34:** Schematische Darstellung der mol- $\epsilon$ -Ebene: Die Molekülachse (blaue Hantel) des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  spannt mit dem elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  (grüner Doppelpfeil) des linear polarisierten Lichts eine gemeinsame (x-z-)Ebene auf (blaues Rechteck), welche die Basis eines neuen Koordinatensystems („#“-Koordinaten) darstellt.

## #-coordinates

Es ist zudem möglich, die im Allgemeinen zueinander gekippte „ion-photonische“ und die interne elektronische Ebene, repräsentiert durch den Summen- oder Differenzvektor  $p_{\text{sum},e}$  oder  $p_{\text{dif},e}$  des Dielektrons, miteinander in Beziehung zu setzen, indem man den elektronischen Summen- oder Differenzvektor auf die rec<sub>1</sub>- $\epsilon$ -Ebene projiziert. Dafür sind eine ganze Reihe von azimutalen Zwischenwinkeln im Laborsystem notwendig, wie etwa:

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{e,\text{rec}} &= \phi_{a,e} - \phi_{1,\text{rec}} & \Delta\phi_{\text{rec},\text{esum}} &= \phi_{1,\text{rec}} - \phi_{\text{sum},e} \\ \Delta\phi_{e,\text{rdif}} &= \phi_{a,e} - \phi_{\text{dif},\text{rec}} & \Delta\phi_{\text{rec},\text{edif}} &= \phi_{1,\text{rec}} - \phi_{\text{dif},e} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Und aus den Verhältnissen der Impulskomponenten in den jeweils gedrehten Koordinaten (\*) leiten sich dann die entsprechenden Polar- bzw. ihre Zwischenwinkel ab:

$$\begin{aligned} {}^*\theta_{a,e}, {}^*\theta_{b,e}, {}^*\theta_{1,\text{rec}} & \quad {}^*\Delta\theta_{e,\text{rec}} = {}^*\theta_{b,e} - {}^*\theta_{1,\text{rec}} & \quad {}^*\Delta\theta_{\text{rec},\text{esum}} = {}^*\theta_{1,\text{rec}} - {}^*\theta_{\text{sum},e} \\ (\text{siehe oben}) & \quad {}^*\Delta\theta_{e,\text{rdif}} = {}^*\theta_{b,e} - {}^*\theta_{\text{dif},\text{rec}} & \quad {}^*\Delta\theta_{\text{rec},\text{edif}} = {}^*\theta_{1,\text{rec}} - {}^*\theta_{\text{dif},e} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Fassen wir im Folgenden für die Molekülfragmentation von Deuterium  $D_2$  den Einstellwinkel des Rückstoßions im Endzustand (in welchem Koordinatensystem auch immer) als Polar- bzw. als Azimutalwinkel der starren internuklearen Achse zum Zeitpunkt der Photodoppelionisation auf (also  $\theta_{\text{mol}} = \theta_{1,\text{rec}}$  oder  ${}^*\theta_{\text{mol}} = {}^*\theta_{1,\text{rec}}$  und  $\phi_{\text{mol}} = \phi_{1,\text{rec}}$  oder  ${}^*\phi_{\text{mol}} = {}^*\phi_{1,\text{rec}}$ ), so lässt sich zum Beispiel für eine fixe Coulomb-Explosionsenergie ein zur kinematisch vollständigen Beschreibung geeigneter vierfach differentieller Wirkungsquerschnitt QDCS schreiben als:

$$\text{QDCS} = \frac{d^4\sigma}{d\Omega_{a,e} d\Omega_{b,e} d\Omega_{\text{mol}} dE_{\text{frac},e}} \quad \text{bzw.} \quad {}^*\text{QDCS} = \frac{d^4{}^*\sigma}{d{}^*\Omega_{a,e} d{}^*\Omega_{b,e} d{}^*\Omega_{\text{mol}} dE_{\text{frac},e}}$$

Hierbei wurden die Polar- und Azimutalwinkelsegmente  $d\theta$  und  $d\phi$  zu einem Raumwinkelement  $d\Omega$  zusammengefasst. Diese Einschränkung basiert auf den experimentellen Möglichkeiten bei Messungen mit dispersiven Elektronenspektrometern, in denen kleine Öffnungsblenden für eine genaue Bestimmung des Polarwinkels durch die spezifische, fixe Ausrichtung der Elektronenebene eine Erschließung der azimutalen Winkel sehr aufwendig gestaltet. In der Literatur ist daher die Notation solcher mehrfach differentieller Wirkungsquerschnitte nicht immer einheitlich. Während viele Autoren (siehe unter anderem [Sch93]) das obige Beispiel als einen vierfach differentiellen Wirkungsquerschnitt bezeichnen, indizieren andere Wissenschaftler (z.B. [Kor93]) alle Raumsegmente einzeln und würden im obigen Fall von einem sieben- bzw. sechsfach differentiellen Wirkungsquerschnitt sprechen. Wir schließen uns der Mehrzahl der Autoren an und wählen die Bezeichnung QDCS (von engl. „Quadruple Differential Cross Section“ QDCS), sprechen also von vierfach differentiellen Wirkungsquerschnitten, wenn auch die Anzahl der freien Variablen eigentlich größer ist. Die elektronische Energie  $E_{\text{frac},e}$  steht hier stellvertretend für die kinetische Energie eines Elektrons  $E_{a,e}$  über die sich die Energie des zweiten Elektrons  $E_{b,e}$  anhand der konstanten elektronischen Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$  ergibt ( $E_{b,e} = E_{\text{sum},e} - E_{a,e}$ ). In anderen Worten steht  $E_{\text{frac},e}$  für die Aufteilung der Elektronenenergie (engl. „energy-sharing“):

$$E_{\text{frac},e} = \frac{E_{a,e}}{E_{a,e} + E_{b,e}} = \frac{E_{a,e}}{E_{\text{sum},e}} \quad (3.50)$$

Durch die Kontrolle über die gesamte kinetische Energie der beiden nuklearen Fragmente  $E_{\text{sum,rec}} = 2 \cdot E_{\text{COUL}} = E_{\text{mol}}$  ist generell sogar der interne Freiheitsgrad des internuklearen Abstandes  $\Delta R(t)$ , im Prinzip auch der Vibrations- und Rotationszustand, zumindest aber die Nullpunktbewegung des Grundzustandes zugänglich (siehe auch Kapitel 2.3.4). So besteht letztendlich die Möglichkeit einen fünfach differentiellen Wirkungsquerschnitt (engl. „Five-fold Differential Cross Section“ FDCS) in gedrehten Koordinaten (\*) anzugeben:

$${}^* \text{FDCS} = \frac{d^5 {}^* \sigma}{d^* \Omega_{a,e} d^* \Omega_{b,e} d^* \Omega_{\text{mol}} dE_{\text{frac},e} dE_{\text{mol}}} \quad \text{mit } E_{\text{mol}} = V(\Delta R) = \frac{q_1 \cdot q_2}{\Delta R(t)}$$

Die äquivalente Übersetzung der vierfach differentiellen Winkelverteilungen in differentielle Wirkungsquerschnitte für einen Schnitt im Impulsraum (hier angegeben durch  $d^* \phi_{b,e}$ ) der gedrehten kartesischen Koordinaten ( $e_a$ - $\varepsilon$ -System) lautet demnach:

$${}^* \text{FDCS} = \frac{d^5 {}^* \sigma}{d^* p_{b,x\varepsilon} d^* p_{b,z\varepsilon} d^* \phi_{b,e} d^* \theta_{a,e} d^* \Omega_{\text{mol}}}$$

Das Volumenelement im Impulsraum  $d^* p_{b,x\varepsilon} \cdot d^* p_{b,z\varepsilon}$  entspricht dabei dem Produkt aus den Segmenten des Polarwinkels (nach der obigen Definition der gedrehten Koordinaten) und der Energie bzw. der Energieaufteilung  $d^* \theta_{b,e} \cdot dE_{\text{frac},e}$ . Damit ist der vierfach differentielle Wirkungsquerschnitt der Winkelverteilung im Impulsraum um eine zusätzliche Komponente erweitert worden. Der Informationsgewinn liegt in der kinetischen Energie der emittierten Elek-



tronen  $E_{b,e}$ : Die zuvor definierte Polarwinkelverteilung für eine feste Energieaufteilung befindet sich in einem solchen Diagramm auf einem Kreis mit festem Impuls  $^*p_{b,e}$  um den Ursprung. Der fünfmal differenzielle Wirkungsquerschnitt bezüglich der Impulskordinaten (gedreht oder auch nicht) stellt damit praktisch einen „Fingerabdruck der Kinematik“ des Endzustandes dar. Er lässt sich, wie oben angesprochen, durch die Kontrolle über die eventuell vorhandenen Vibrationszustände oder zumindest über die Verteilung der internuklearen Abstände des Grundzustandes (Nullpunktsschwankungen) des Moleküls ausdehnen auf einen sechsmal differenziellen Wirkungsquerschnitt HDCS (engl. „Hexa-fold Differential Cross Section“ HDCS; so gewählt, um Verwechslungen mit dem einfach differenziellen Wirkungsquerschnitt „Single Differential Cross Section“ SDCS auszuschließen):

$$^* \text{HDCS} = \frac{d^6 \sigma}{d^* p_{b,x,e} d^* p_{b,z,e} d^* \phi_{b,e} d^* \theta_{a,e} d^* \Omega_{\text{mol}} dE_{\text{mol}}}$$

Neben all diesen hochdifferenziellen Wirkungsquerschnitten sind natürlich auch weitaus integralere Häufigkeitsverteilungen zugänglich, die durchaus von Interesse sind. Allein für die Energieverteilung der Fragmente ergibt sich eine ganze Palette von Spektren, die ein-, zwei- oder dreifach differenziell in ihren Koordinaten sind:

$$\text{SDCS} = \frac{d\sigma}{dE_{a,e}}, \quad \text{DDCS} = \frac{d^2\sigma}{dE_{a,e} dE_{b,e}} \quad \text{oder auch} \quad \text{DDCS} = \frac{d^2\sigma}{dE_{\text{sum},e} dE_{\text{sum},\text{rec}}},$$

$$\text{TDCS} = \frac{d^3\sigma}{dE_{a,e} dE_{b,e} d\Omega_{\text{mol}}} \quad \text{etc.}$$

Hierbei steht „S“ für *Single* (engl. Wort für „einfach“), „D“ für *Double* (engl. Bezeichnung für „doppelt“ oder „zweifach“) und „T“ für *Tripple* (engl. Begriff für „dreifach“) und DCS wie gehabt für *Differential Cross Section*, also differentieller Wirkungsquerschnitt.

Die Wirkungsquerschnitte des Heliumatoms sind generell um die Komponente der molekularen Eigenschaften zu reduzieren. Auf bis hierher noch nicht genannte Wirkungsquerschnitte oder Darstellungsformen in speziellen Koordinatensystemen des Dielektrons oder auch Dinukleons etc. wird bei deren Gebrauch in der Präsentation der Daten in Kapitel 5 dann noch kurz eingegangen. Sie leiten sich jedoch sehr leicht aus den hier beispielhaft aufgeführten „Wahrscheinlichkeitsamplituden“ und Referenzsystemen ab.

### ...Überleitung...

Innerhalb des letzten Kapitels konnte der Übergang von den aufgenommenen Rohdaten mit Hilfe von Umrechnungsfunktionen, Kalibrationsvorschriften, sowie den Datenfiltern der Auswerteroutine zu Impulsen im Laborsystem und schließlich zu internen oder gedrehten Koordinatensystemen und den daraus resultierenden ein- oder mehrfach differenziellen Wir-

kungsquerschnitten aufgezeigt werden. In den Häufigkeitsverteilungen dieser erzeugten Spektren spiegelt sich nun die ganze Physik der Reaktion wider, die es zu erkennen und zu interpretieren gilt. Um der Form und der Stärke dieser Verteilungen eine Bedeutung beimessen zu können, müssen wir uns nun zunächst darüber im Klaren werden, welche theoretischen Vorhersagen wir anstellen können. Im folgenden Kapitel wollen wir uns die möglichen Ansätze zur Beschreibung einer Photodoppelionisation eines einfachen homonuklearen Moleküls erarbeiten, um im daran anschließenden Kapitel einen Vergleich der theoretischen und experimentellen Daten zu ermöglichen.

# Kapitel 4

## Theoretische Grundlagen



## 4 Theoretische Grundlagen

*„Die moderne Physik ist für die Physiker viel zu schwer.“*  
der deutsche Mathematiker David Hilbert

### Der quantitative Zugang

Die Beschreibung der dynamischen Verhältnisse bereits weniger wechselwirkender Teilchen stellt, wie wir schon angesprochen haben, eine große Herausforderung dar. Wir werden sehen, dass sowohl der Anfangs- als auch der Endzustand einer vollständigen Fragmentation eines Wasserstoffmoleküls nur in einer genäherten Form beschrieben werden kann. Die spezifischen Vereinfachungen finden sich dabei sogar in der quantenmechanischen Beschreibung der Störung des molekularen Systems wieder. Die Absorption eines Photons als die induzierende Größe des Übergangs von einem stabilen, gebundenen Zustand des Moleküls in einen ungebundenen, fragmentierten Status von vier wechselwirkenden, geladenen Teilchen im Kontinuum der möglichen Endzustände, stellt dabei wohl die puristischste Art einer Doppelionisation dar. Durch die spezielle Beschaffenheit und die Eigenschaften eines Photons bringt ein einzelnes Lichtpartikel verhältnismäßig wenige Parameter (Energie, Drehimpuls und Parität) in die Reaktion mit ein, die während der ganzen Evolution des Vierteilchenensembles erhalten bleiben müssen und so die möglichen Endzustände beschränken. Neben den offensichtlichen Coulomb-Wechselwirkungen sind es vor allem die Erhaltungssätze und die Austauschkräfte (Pauli-Prinzip) zwischen den quantenmechanischen Mikroobjekten, welche die Freiheitsgrade der Reaktion limitieren. Im folgenden Kapitel wird versucht, all diesen Aspekten Rechnung zu tragen und so viel wie möglich Interaktionen zwischen allen beteiligten Teilchen zu jedem Zeitpunkt der Reaktion in die theoretische Beschreibung mit einzubeziehen, um die experimentellen Ergebnisse so präzise wie möglich vorherzusagen oder zu verifizieren.

Zu diesem Zweck ist das Kapitel der theoretischen Grundlagen in wenige Teile gegliedert:

Zunächst soll versucht werden, den stabilen Grundzustand eines einfachen Moleküls wie das des homonuklearen Wasserstoffs theoretisch zu beschreiben und herauszuarbeiten, welche Schwierigkeiten und Kompromisse damit verbunden sind. In diesen Abschnitt fallen Schlagworte wie: Atom- und Molekülorbitale, stationäre Schrödinger-Gleichung, LCAO-Methode, Heitler-London- Hund-Mullikan-Bloch-Modell, Hartree-Fock-Verfahren, Born-Oppenheimer Näherung, Variationsverfahren, Multikonfigurationsmethode, usw.

Im nächsten Schritt wird eine Transformationsvorschrift erarbeitet, die den Übergang von dem Anfangs- in den Endzustand beschreiben soll. Dazu werden kurz die Grundlagen der zeitabhängigen Störungstheorie erläutert, die Fermis-Goldene-Regel, das Übergangsmatrixe-

lement und die Bornsche-Reihe hervorbringen. Es wird der Dipoloperator des elektromagnetischen Feldes und die mit ihm verbundene Dipolnäherung vorgestellt werden. Um denkbare Mechanismen und Erklärungen der Photodoppelionisation mittels nur eines einzelnen Photons abzuleiten, wird kurz auf die Viel-Teilchen-Störungs-Theorie eingegangen, die Denkweisen in TS1-, SO- oder GSC-Prozessen ermöglicht. Als eine weitere Näherung im Formalismus der Störungstheorie, angewendet auf ein diatomares Molekül, wird das Modell der Coulomb-Explosion in die Idee der Transformation bzw. des elektronischen Übergangs integriert. Bei der Vorstellung dieser Methoden lehnen wir uns an die Lehrbücher [Hak87+95, Bet90, Gre92 und Sch92] an.

Im letzten Teil der reinen quantenmechanischen Beschreibung des Problems der Photodoppelionisation wird dann auf die Konstruktion des möglichen Endzustandes der Reaktion eingegangen werden. Es werden 4C und 5C-Wellenfunktionen an dieser Stelle präsentiert. Zum Abschluss wird auf die mehr oder weniger strikten Auswahlregeln der Photodoppelionisation eines diatomaren Moleküls eingegangen, welche einige kinematische Endzustände im Impulsraum des körperfesten Molekülsystems auszuschließen vermögen.

Zu guter Letzt wird ein alternativer Zugang zur Beschreibung der Photodoppelionisation eines Wasserstoffmoleküls vorgestellt und ein semiklassisches Modell (Wannier-Theorie) besprochen, welches in der Beschreibung der Doppelionisation von Heliumatomen recht erfolgreich ist, wie es in der Einleitung bereits angeklungen ist.

### 4.1 Der Anfangszustand des Wasserstoffmoleküls

Für die mathematische Beschreibung von quantenmechanischen Wellenfunktionen, wie wir sie jetzt einführen werden, um das Wasserstoffmolekül quantitativ zu beschreiben, gelten einige wichtige Punkte:

- Eine Wellenfunktion  $\psi$  heißt gerade ( $\psi_g$ ) wenn sie gegenüber einer Vertauschung der Elektronen-Ortskoordinaten symmetrisch ist (dieser Punkt wird in einem der nächsten Schritte noch einmal genauer ausgeführt). Ist sie der Vertauschung gegenüber antisymmetrisch, so nennt man sie eine ungerade Wellenfunktion  $\psi_u$ .
- In einer mathematischen Formulierung lautet das Pauli-Prinzip: Eine elektronische (oder fermionische) Wellenfunktion  $\psi$  muss in allen Koordinaten, also der Gesamtheit von Orts- und Spinkoordinaten, antisymmetrisch sein. Das bedeutet, bei der Vertauschung zweier Indizes ändert  $\psi$  ihr Vorzeichen.
- Addiert man zwei Spin  $\frac{1}{2}$ -Operatoren, so kann der resultierende Gesamtspin  $S$  die Werte 1 und 0 haben. Bei  $S = 1$  kann die  $z$ -Komponente  $S_z$  die Werte  $\pm\hbar$  und 0 annehmen. Man erhält die Triplettzustände:

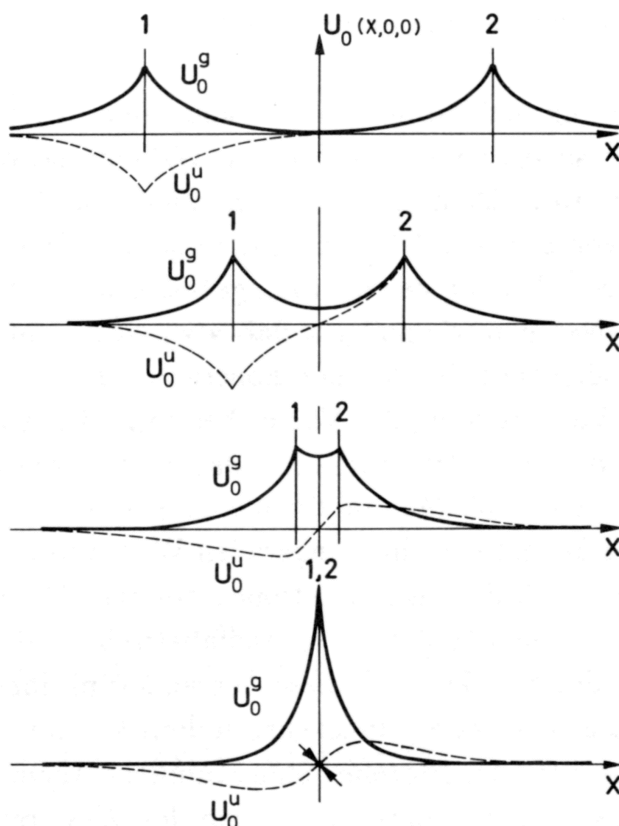
$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle.$$

Diese sind symmetrisch. Den antisymmetrischen Zustand

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

bezeichnet man als Singulettzustand. Er ist zu den Zuständen des Triplets orthogonal. Er hat den Gesamtspin  $S = 0$  und die  $z$ -Komponente  $S_z = 0$ .

Analytisch lässt sich das Problem der quantenmechanischen Beschreibung des Wasserstoffmoleküls nur näherungsweise lösen, da es sich um ein Vier-Körper-Coulomb-Problem handelt und selbst Drei-Körper-Probleme schon nicht mehr ohne entsprechende Annahmen und Einschränkungen exakt mathematisch behandelt werden können. Für die Beschreibung des ungestörten, stationären Grundzustandes des diatomaren, homonuklearen Moleküls haben sich zwei Ansätze bewährt: Das erste Modell ist charakterisiert durch seine Molekülorbitale (MO). Bei diesem Ansatz werden mit Elektronen besetzte Einteilchenwellenfunktionen zu gemeinsamen „Molekülbahnen“ zusammengefasst, sprich linear miteinander kombiniert. Das zweite Modell geht von in sich abgeschlossenen Atomen aus, mit eigenen „Elektronenbahnen“, die sich durch Annäherung der (beiden) Kerne überlappen (siehe Abbildung 4.1). Man spricht auch von der Theorie der Atomorbitale (AO). Diese Methode liefert im Prinzip genauere Resultate und gibt, durch ihren Ansatz bedingt, den Grenzfall eines unendlichen Kernabstandes besser wieder.



**Abbildung 4.1:** (oben) Das von zwei Protonen im Abstand  $R$  verursachte Doppelpotential des Wasserstoffmoleküls mit den zwei Energieniveaus der geraden (bindenden) und ungeraden (antibindenden)  $1s\sigma$ -Wellenfunktionen, (unten) Darstellung der beiden Wellenfunktionen  $\psi^+$  und  $\psi^-$  mit gerader und ungerader Parität (aus [May94a]).

## 4.1.1 Molekülorbitaltheorie:

### 4.1.1.1 Die lineare Kombination von Atomorbitalen (LCAO)

① Kurzinformation zu den Molekülorbitalen:

- Es werden Einteilchenatomorbitale zur Beschreibung des Moleküls herangezogen
- Eine lineare Kombination von Atomorbitalen führt zu den Molekülorbitalen
- Als Basissatz dieser Entwicklung dienen häufig Wellenfunktionen vom Gaussian- oder Slater-Typus

Die Überlappung von Einteilchenwellenfunktionen oder auch Atomorbitaltheorie ist, wie wir noch sehen werden, sehr gut geeignet, die Bindungsverhältnisse und auch die Geometrien vieler Verbindungen zu erklären. Allerdings gibt es wie bei jedem Modell auch Grenzen der Anwendbarkeit. So ist sie nicht in der Lage Molekülspektren zu erklären. Diese entstehen bei der Anregung von Molekülen zum Beispiel durch die Photoabsorption. Bei einer molekularen Bindung müssen sich demnach neue Orbitale aus den bekannten Atomorbitalen bilden. Deshalb wurde eine neue Theorie entwickelt, die sogenannte Molekülorbitaltheorie, die Molekülorbitale durch die Kombination von Atomorbitalen generiert (engl. „Linear Combination of Atomic Orbitals“; LCAO-Theorie), bei denen den Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Molekül zukommt und deren Besprechung hier vorangestellt sei. Für die mathematische Beschreibung setzt dies einige Näherungen voraus:

1. In einem Mehrelektronensystem mit N Elektronen kann die Gesamtwellenfunktion  $\psi$  als Produkt von Wellenfunktionen der Einzelelektronen im Molekül dargestellt werden:  $\psi = \psi(1) \cdot \psi(2) \cdot \dots \cdot \psi(N)$ . Diese Produktwellenfunktionen stellen die sogenannten Molekülorbitale dar. Das Quadrat jeder dieser Gesamtwellenfunktionen beschreibt wiederum die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an einem bestimmten Ort des Moleküls.
2. In der Nähe eines Atomkerns sieht die Wellenfunktion des Molekülorbitals nahezu wie die eines Atomorbitals aus, und da man die Zustände eines Atoms gemeinhin gut kennt, kann die Molekülorbitaltheorie Moleküle mit sehr kurzem internuklearen Abstand gut beschreiben. Das heißt, man konstruiert N Molekülorbitale durch Kombination von N Atomorbitalen. Dies darf nicht mit der Orbitalüberlappung wie bei der Atomorbital-Theorie verwechselt werden. Bei der LCAO-Methode summiert man die Beiträge der Atomorbitale mit einer entsprechenden Gewichtung. Im einfachsten Fall benutzt man nur die Atomorbitale der Valenzschale, also der äußersten besetzten Schale und erhält somit den kleinstmöglichen Basissatz. Für mittlere Bindungslängen kann die MO-Theorie, durch die lineare Kombination der atomaren Zustände, die Energieeigenwerte des Systems noch angemessen wiedergeben.

Das einfachste Beispiel ist das Wasserstoffmolekül  $H_2$ . Es besteht aus zwei Wasserstoffatomen A und B, welche je ein Elektron im 1s-Orbital besitzen, die jetzt miteinander kombiniert werden. Die allgemeine Form für die Wellenfunktion eines zweiatomigen Moleküls unter alleiniger Verwendung der 1s-Orbitale lautet:  $\psi = c_A \cdot \phi_{1s}(A) + c_B \cdot \phi_{1s}(B)$ .  $c_A^2$  und  $c_B^2$  geben die Beiträge der Atomorbitale A und B zum Molekülorbital an. Diese sind bei homonuklearen



Molekülen vom Betrag her gleich groß, es gilt  $c_A^2 = c_B^2$ . Allerdings können sich  $c_A$  und  $c_B$  im Vorzeichen unterscheiden. Demnach gibt es beim Wasserstoffmolekül zwei Möglichkeiten die 1s-Orbitale zu kombinieren:

$$\text{a.) } \psi_+ = N_{\text{SYM}} \cdot [\phi_{1s}(\text{A}) + \phi_{1s}(\text{B})] \quad (4.1)$$

$$\text{b.) } \psi_- = N_{\text{ANTI}} \cdot [\phi_{1s}(\text{A}) - \phi_{1s}(\text{B})] \quad (4.2)$$

Im Fall a.) kommt es zu konstruktiven Interferenzen der Wellenfunktionen und so zu einer Erhöhung der Elektronendichte zwischen den Kernen, wodurch sich ein bindendes Molekülorbital ausbildet (siehe Abbildung 4.2 mitte). Im Fall b.) sorgen destruktive Interferenzen der Wellenfunktionen für eine Erniedrigung der Elektronendichte zwischen den Atomkernen; es bildet sich aufgrund der repulsiven Coulomb-Kraft der Kerne ein antibindendes Molekülorbital aus (siehe Abbildung 4.2 unten). Im Gegensatz zu  $\psi_+$  besitzt  $\psi_-$  eine Knotenebene. Wie in der Atomorbitaltheorie steigt die Energie der Elektronen mit der Anzahl der Knotenebenen, und wie in der Atomorbitaltheorie werden auch bei der Molekülorbitaltheorie zuerst die energetisch tiefliegenden Orbitale besetzt (bindende wie antibindende Orbitale !).

1s ± 1s

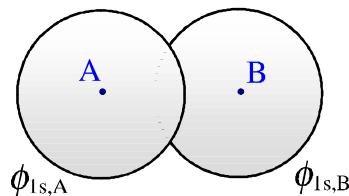
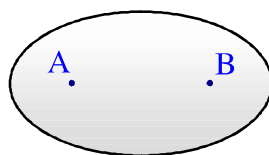


Diagram showing the superposition of the two 1s atomic orbitals



1s  $\sigma$   
(1 $\sigma_g$ )

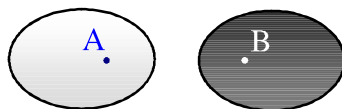


Bonding molecular orbital

$$\psi_+ = c_+ \phi_{1s,A} + c_+ \phi_{1s,B} = c_+ (\phi_{1s,A} + \phi_{1s,B})$$

or

1s  $\sigma^*$   
(1 $\sigma_u$ )



Antibonding molecular orbital

$$\psi_- = c_- \phi_{1s,A} - c_- \phi_{1s,B} = c_- (\phi_{1s,A} - \phi_{1s,B})$$

**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung einer konstruktiven (bindenden) und destruktiven (antibindenden) Überlagerung von zwei 1s-Atomorbitalen zu einem Wasserstoffmolekül.

Die Normierungskonstanten  $N_{\text{SYM}}$  und  $N_{\text{ANTI}}$  haben die Form

$$N_{\text{SYM}} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S)}} \quad \text{und} \quad N_{\text{ANTI}} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1-S)}} \quad (4.3)$$

und hängen vom sogenannten Überlappungsintegral  $S$  ab, welches angibt, in wie weit sich die Funktionen  $\varphi_{1s}(A)$  und  $\varphi_{1s}(B)$  der beiden Atome im ganzen Raum überlappen. Es gilt

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{1s}^*(A) \varphi_{1s}(B) dV \quad \text{bzw.} \quad S = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{1s}(A) \varphi_{1s}(B) dV, \quad (4.4)$$

da sowohl  $\varphi_{1s}(A)$  als auch  $\varphi_{1s}(B)$  reelle  $1s$ -Wasserstoffwellenfunktionen sind und somit die konjugiert komplexe Wellenfunktion wieder eine reale Funktion darstellt;  $\varphi^*(A) = \varphi(A)$  und  $\varphi^*(B) = \varphi(B)$ . Führt man einmal die Integration mit den bekannten Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms (am besten in elliptischen Koordinaten) aus, so erhält man das Überlappungsintegral  $S$  als Funktion des Abstandes  $r_{AB}$  der beiden Atome A und B:

$$S = \left( 1 + r_{AB} + \frac{r_{AB}^2}{3} \right) \cdot e^{-r_{AB}} \quad (4.5)$$

Die Überlappung der Atomorbitale führt also zu einer vermehrten oder verminderten Konzentration von Elektronen, die durch das Überlappungsintegral  $S$  quantitativ beschrieben werden kann.

Ist das Überlappungsintegral  $S$  gleich Null, so sind die Wellenfunktionen  $\varphi(A)$  und  $\varphi(B)$  zueinander orthogonal. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Orbitale  $\varphi(A)$  und  $\varphi(B)$  eine verschiedene Symmetrie aufweisen (etwa ein unterschiedliches Verhalten bei einer Spiegelung an einer Symmetrieebene. Weitere Informationen zu Symmetrieeigenschaften folgen im nächsten Abschnitt). Mögliche Kombinationen für eine erfolgreiche und unmögliche Linearkombination von Atomorbitalen vom  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Typ sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

$\varphi(A)$	kombiniert mit $\varphi(B)$	kombiniert aber <i>nicht</i> mit
$s$	$s, p_z, d_{z^2}$	$p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$
$p_z$	$s, p_z, d_{z^2}$	$p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$
$p_x \#$	$p_x, d_{xz}$	$s, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}$
$d_{xz} \#$	$p_x, d_{xz}$	$s, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}$
$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$
$d_{z^2}$	$s, p_z, d_{z^2}$	$p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$

**Tabelle 4.1:** Kombinationen für eine erfolgreiche und unmögliche Linearkombination von Atomorbitalen vom  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Typ aufgrund der Symmetriebedingungen. #: Mögliche Kombination für  $p_x$  und  $d_{yz}$  erhält man durch den Austausch von  $x$  und  $y$  in jeder der beiden Zeilen.

Hier im Fall des Wasserstoffmoleküls haben wir für eine erfolgreiche Linearkombination von Atomorbitalen  $1s$ -Wasserstoffwellenfunktionen für eine Überlappung ausgesucht. Es ist aber

im Allgemeinen wichtig, erstmal einen geeigneten Typus von Wellenfunktion für eine Linearkombination zu wählen. Die Wahl geeigneter Basissätze ist von ganz entscheidender Bedeutung für die Qualität der quantenmechanischen Rechnung. Unter einem atomaren Basissatz versteht man dabei einen Satz orthonormaler Einteilchenwellenfunktionen, welche die räumlichen Orbitale eines Atoms beschreiben. Die Einteilchenbasis setzt sich daraus als Linearkombination, der um die jeweiligen Atomkerne zentrierten atomaren Basissätze, zusammen. Dies ist sinnvoll, da auch in einem Molekül die inneren Schalen der darin enthaltenen Atome stark um die jeweiligen Atomkerne lokalisiert sind. (Im Molekül ist die räumliche Ausdehnung der inneren Schalen sogar geringer als bei einem Einzelatom. Deshalb werden die atomaren Basissätze oftmals entsprechend reskaliert). Andererseits müssen auch genügend delokalisierte Orbitale vorhanden sein, um die internuklearen Regionen durch die Basis beschreiben zu können. Das ist insofern ein Problem, als man sich bei der numerischen Berechnung eines Moleküls auf eine endliche Anzahl der unendlich vielen Basisfunktionen beschränken muss. Für LCAO-Rechnungen werden meist zwei Typen von Funktionen benutzt: Sogenannte „Slater-Type-Orbitale“ (STO) und „Gaussian-Type-Orbitale“ (GTO). Die Slater-Typ-Funktionen sind das Produkt einer Kugelfunktion  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  und einer Radialfunktion  $R_{nl}(r)$ , wobei die Radialfunktion die Gestalt

$$R_{nl}(r) = N \cdot \alpha \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\alpha r} \quad (4.6)$$

hat.  $N$  bezeichnet eine Normierungskonstante,  $r$  den Abstand des Elektrons zu Kern,  $n$  und  $l$  sind die Quantenzahlen des Energieniveaus und des Drehimpulses und  $\alpha$  ist ein Orbitalexponent. Die Slater-Typ-Orbitale zeigen die richtige Ortsabhängigkeit, und deshalb braucht man nur sehr wenige dieser Orbitale um ein Atomorbital gut zu beschreiben. Die meisten semiempirischen Verfahren zur Berechnung von Vielelektronensystemen benutzen die Orbitale des Slater-Typs. Die Orbitale von der Art des Gaussian-Typus sind hingegen das Produkt einer Kugelflächenfunktion  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  und einer radialen Gauß-Funktion  $\rho_n(r)$ :

$$\rho_n(r) = N_G \cdot \beta \cdot r^n \cdot e^{-\beta r^2}; \quad (4.7)$$

wobei  $N_G$  ebenfalls eine Normierungskonstante und  $\beta$  einen Orbitalexponenten darstellt. Diese Orbitale haben die falsche Ortsabhängigkeit, und man braucht eindeutig mehr dieser Orbitale für eine gute Beschreibung eines Atomorbitals. Für Ab-initio-Rechnungen werden dennoch meist Gaussian-Type-Orbitale benutzt, weil das Produkt zweier s-symmetrischer Orbitale dieses Typs auch wieder ein s-symmetrisches Gaussian-Type-Orbital ist. Das Produkt zweier Slater-Typ-Orbitale hingegen hat eine kompliziertere Form, sodass die Berechnung des Integrals länger dauert. Dies liegt vor allem an den Elektron-Elektron-Wechselwirkungsintegralen. Wenn die Orbitale alle um verschiedene Atomkerne zentriert sind, müssen bis zu Vierzentrenintegrale ausgewertet werden, die analytisch nicht vereinfacht werden können und zeitaufwendige numerische Integrationen erforderlich machen. Deswegen werden in Basissätzen auch oft mehrere Gauß-Funktionen mit konstanten Linearkoeffizienten miteinander verknüpft, um die Zahl der zu optimierenden Koeffizienten zu verringern. Oftmals ist es sogar möglich, über effiziente Rekursionsrelationen die molekularen Integrale auf analytisch bekannte Integrale zurückzuführen. Dennoch zeigen die Gaussian-Type-Orbitale die falsche

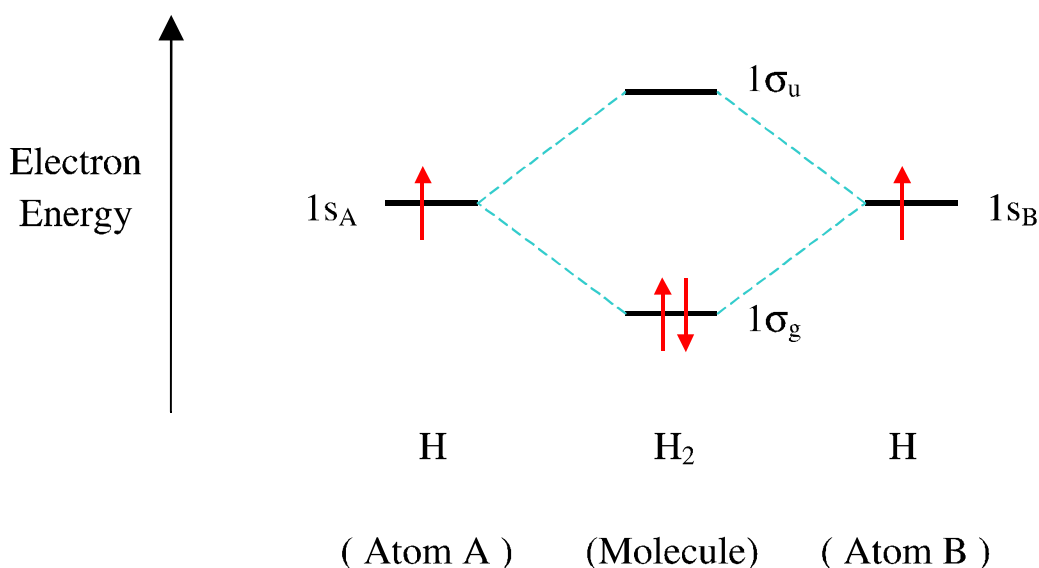
Ortsabhängigkeit. In Kernnähe ( $r \rightarrow 0$ ) geht die Ableitung dieser Orbitale gegen Null, sodass kein sogenannter „Cusp“ entsteht. Der Cusp (engl. für „Scheitelpunkt“) beschreibt den Grenzfall eines sehr kernnahen Elektrons, das keinerlei Abschirmung des Kernpotentials durch ein weiteres Elektron erfährt. Die Ableitung der Wellenfunktion nach dem Ort im Limes der Ortskoordinaten muss also die Kernladungszahl  $Z$  ergeben:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -Z \quad (4.8)$$

Gerade solche Randbedingungen können für die Dynamik des Grundzustandes und auch für Korrelationen eine entscheidende Rolle spielen und sich unter Umständen in differentiellen Wirkungsquerschnitten bemerkbar machen.

Im für die Coulomb-Wechselwirkung wichtigen langreichweitigen Bereich ( $r \rightarrow \infty$ ) fallen die Gauß-Funktionen auch zu schnell ab. Deshalb sind erheblich mehr (bis etwa doppelt so viele) gaußartige Funktionen als slaterartige Funktionen erforderlich, um Molekülorbitale mit derselben Genauigkeit darzustellen. Solche Überlegungen spielen vor allem immer dann eine Rolle, wenn es sich um sehr große Moleküle mit vielen Elektronen handelt. Im Falle des Wasserstoffmoleküls und seiner Orbitale sind die Unterschiede weit weniger dramatisch.

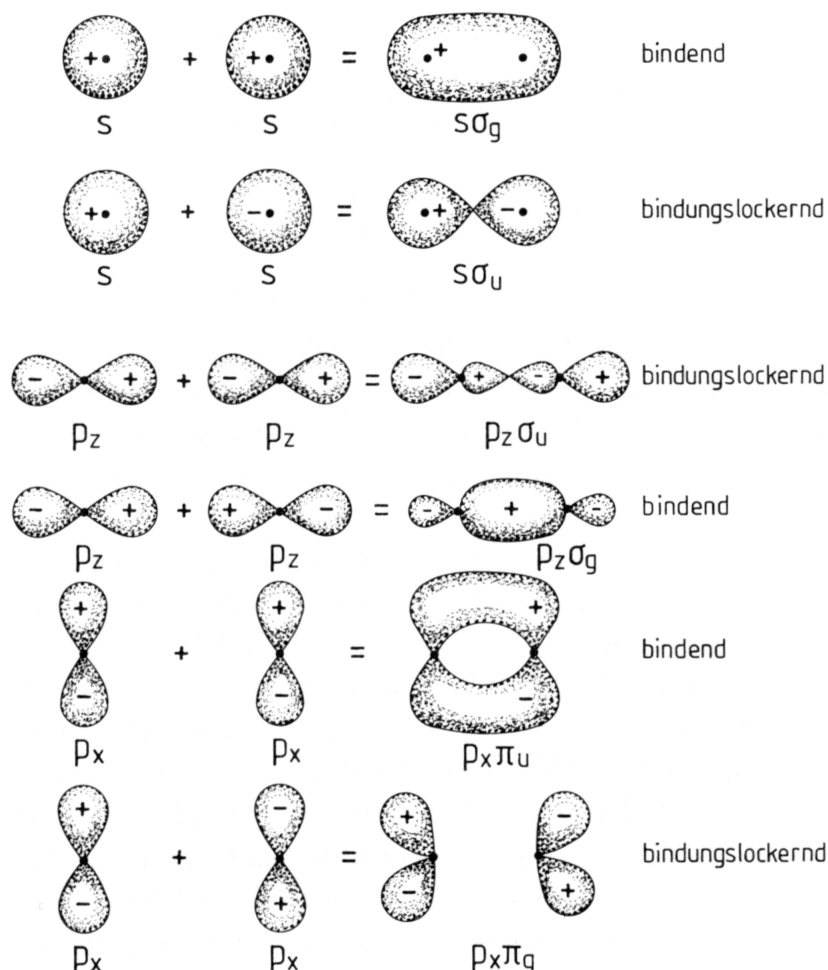
Damit im Wasserstoffmolekül beide Elektronen das bindende symmetrische Orbital besetzen können und sich somit eine molekulare Bindung ausbildet, müssen die Spins antiparallel sein (siehe Abbildung 4.3). Im Fall von parallelen Spins müsste das zweite Elektron nach dem Pauli-Prinzip eine antisymmetrische Wellenfunktion haben und sich somit im antibindenden Orbital aufhalten, was aber nicht zu einer Bindung des Moleküls führen würde. Bevor ein mathematisches Gegenmodell am Beispiel des Wasserstoffmoleküls vorgestellt wird, soll an dieser Stelle noch kurz auf die Kennzeichnung dieser neuen Orbitale eingegangen werden.



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung einer konstruktiven (bindenden  $1\sigma_g$ ) und einer destruktiven (antibindenden  $1\sigma_u$ ) Überlagerung von zwei  $1s$ -Atomorbitalen zu einem Wasserstoffmolekül im Potentialbild.

## 4.1.1.2 Die Kennzeichnung von Molekülorbitalen

Die Symbole, die man zur Kennzeichnung der Molekülorbitale verwendet, besitzen eine gewisse Ähnlichkeit mit denjenigen für Atomorbitale bzw. sind aus ihnen abgeleitet worden. Die Symbole s, p, d, ... bei den Atomen stehen im Zusammenhang mit  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , ... und beziehen sich auf die Symmetrie des Molekülorbitals: Zum Beispiel bleibt ein  $\sigma$ -Molekülorbital bei einer Rotation um die Molekülachse immer unverändert, mit anderen Worten, es hat eine axiale Symmetrie (siehe Abbildung 4.4). Ein  $\pi$ -Orbital hingegen, welches durch eine Knotenebene in zwei vom Vorzeichen her unterschiedliche Teile getrennt ist, ändert bei einer Drehung um  $180^\circ$  um die Molekülachse das Vorzeichen. Bei einem  $\delta$ -Orbital liegen sogar zwei Knotenebenen vor, die das Molekülorbital vierteln; hier ändert sich das Vorzeichen des Orbitals bereits, wenn es um  $90^\circ$  gedreht wird. Die Symmetrie der Orbitale bzw. der molekularen Wellenfunktionen wird im Fall linearer Moleküle bezüglich der Spiegelung an einer beliebigen Ebene, welche die Kerne enthält daher durch einen nach- und hochgestellten Index „ $\pm$ “ gekennzeichnet.



**Abbildung 4.4:** Konstruktive (bindende) und destruktive (antibindende) Linearkombinationen von s- und p-Atomorbitalen zu  $s\sigma$ - und  $p\sigma$ - bzw.  $p\pi$ -Molekülorbitalen (aus [Bet90]).

Eine physikalische Eigenschaft der  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , ...-Orbitale betrifft den elektronischen Drehimpuls um die jeweilige Bindungsachse. Die Kern- oder Bindungsachse bricht die Rotationssymmetrie des Moleküls, und so ist lediglich die Projektion des elektronischen Drehimpulses des betreffenden Zustandes auf die körperfeste Molekülachse eine Erhaltungsgröße und damit

eine gute Quantenzahl (wir kennzeichnen diese durch den griechischen Buchstaben  $\Lambda$ ). Die Projektionen nehmen Werte von  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$  in Einheiten des Drehimpulses  $\hbar$  an. Wie bei den s, p, d, f, ...-Orbitalen des Atoms ist das Verhalten bei einer Rotation um eine Achse mit einer entsprechenden Drehimpulskomponente verknüpft. Je größer die Anzahl der azimutalen Knoten ist, desto größer ist der Drehimpuls. Der Betrag der Projektion des Gesamtbahndrehimpulses der Elektronen auf die Kernverbindungsachse wird generell mit großen griechischen Buchstaben gekennzeichnet und lautet dementsprechend:  $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

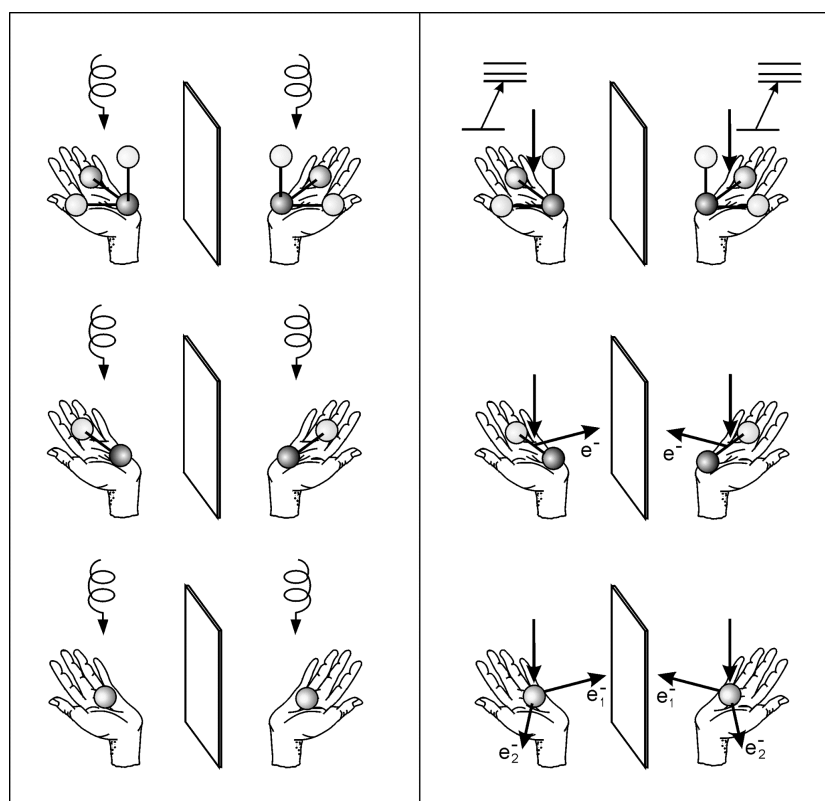
Die Indizes „g“ oder „u“ (für „gerade“ oder „ungerade“; im Englischen „e“ oder „o“ für „even“ oder „odd“) sind ebenfalls Symmetriesymbole, die sich auf ein Symmetriezentrum beziehen, welches ein Molekül besitzen kann. Wird zum Beispiel ein Molekül mit einem Symmetriezentrum der Operation einer Inversion (also einer Spiegelung am Ursprung) unterworfen, so bleibt dieses im Raum unverändert. Bei einer Inversion wird jeder Punkt mit einem entsprechenden anderen Punkt, der diametral bezüglich des Symmetriezentrums liegt, vertauscht. Wird eine Wellenfunktion bei einer solchen Operation nicht verändert (das Vorzeichen bleibt also erhalten), so hat sie, wie wir ja wissen, den Charakter „gerade“; ändert sich aber dabei ihr Vorzeichen, so ist sie vom Charakter „ungerade“. Ganz allgemein ist eine Symmetrieoperation eine Vorschrift zu einer geometrischen Transformation und ist verknüpft mit einem Symmetrieelement. Bei allen Symmetrieoperationen bleibt mindestens ein Punkt im Raum unbewegt. Je nach Anzahl der Symmetrieelemente, die ein Molekül enthalten kann, ist es Mitglied einer oder mehrere Punktgruppen:

Symmetrieelement	Symmetrieoperation	Symbol der Punktgruppe
n-fache Symmetrieachse	Drehung um $2\pi/n$	$C_n$
Spiegelebene	Spiegelung	$\sigma$
Inversionszentrum	Inversion	I
n-fache Drehspiegelachse	Drehung um $2\pi/n$ gefolgt von Spiegelung senkrecht zur Rotationsachse	$S_n$
Ganzes System	Einheitsoperation; keine Änderung	E

**Tabelle 4.2:** Symmetrieelemente und die zugeordneten Operationen, die in Punktgruppen zusammengefasst werden können.

Man beachte, dass, wenn ein Molekül eine Drehspiegelachse enthält, es nicht chiral ist, das heißt, das Bild und das Spiegelbild entsprechen sich (können zur Deckung gebracht werden, siehe Abbildung 4.5). Die Symmetrie und die Zugehörigkeit zu den entsprechenden Punktgruppen spielt in der Molekülphysik eine wichtige Rolle. Viele Moleküle weisen Symmetrieachsen oder -Punkte auf; durch Anwendung einer Symmetrieoperation ändert sich jedoch das Molekül nicht. Wendet man jedoch solche Symmetrieoperationen auf entartete Zustände an, so kommt es zu einer linearen Transformation innerhalb dieser Zustände. Die Koeffizienten dieser Transformation können durch eine Matrix dargestellt werden. Hat man einen geeigne-

ten Basissatz von Eigenzuständen gewählt, so lässt sich die Matrix zu einer einfachen Blockstruktur reduzieren (solange, bis die Spur der Matrix erhalten bleibt). Es müssen dann nur die Wellenfunktionen eines Moleküls berechnet werden, die zu der entsprechenden reduzierten Matrix gehören. Diese Symmetriebedingungen sind also hilfreich, um sich bei der LCAO-Methode unnötigen Rechenaufwand zu ersparen. Die Atomorbitale transformieren sich dabei im Allgemeinen nicht nach den irreduziblen Darstellungen der Molekülgruppe, sondern bilden nur die Basis für eine reduzierbare Darstellung. Man kann in der Atomorbitalbasis also die obigen Auswahlregeln nicht direkt nutzen. Es ist daher üblich den Projektionsoperatorformalismus zu verwenden, um symmetrieadaptierte Linearkombinationen von Atomorbitalen zu erzeugen. Diese bilden per Konstruktion eine Basis für eine irreduzible Darstellung der Molekülgruppe. Die Matrix des Hamilton-Operators ist dann in dieser Basis blockdiagonal.



**Abbildung 4.5:** Händigkeit des Anfangszustandes (links) und des Endzustandes (rechts). Absorption eines chiralen Photons durch Anregung eines chiralen Moleküls (oben), Einfachionisation eines ausgerichteten Atoms (mitte), Doppelionisation eines sphärisch symmetrischen Atoms (unten); aus [Ach99].

Die oben angesprochenen Eigenschaften eines Moleküls werden häufig durch die spektroskopische Notation für lineare Moleküle in folgender Form zusammengefasst:

$$N \quad 2|S|+1 \quad \Lambda_{g,u}^{+,-}$$

Die Zahlen  $N = 1, 2, 3 \dots$  die vor dem Symmetriesymbol  $\Lambda$  stehen, zählen die Molekülorbitale einer bestimmten Symmetrie in energetischer Reihenfolge ab. Die Gesamtkonfiguration der Elektronen (Termsymbole) setzt sich aus den einzelnen Elektronenkonfigurationen zusammen. Die Termsymbole werden also durch große griechische Buchstaben  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  (= Projektion des Gesamtdrehimpulses  $\Lambda$  auf die Kernverbindungsachse mol; siehe oben), einem tiefgestellten Index „g“ oder „u“ (bei Molekülen mit einem Symmetriezentrum, also homonuklearen Molekülen) und einem vorgestellten hohen Index, der die Spinmultiplizität  $2|S|+1$

für den Gesamtspin wiedergibt (Singulett:  $|S| = 0$ , Dublett:  $|S| = 1/2$ , Triplett:  $|S| = 1, \dots$ ), gekennzeichnet. Der Vorzeichenindex „±“ bei  $\Sigma$ -Zuständen bezieht sich auf das Verhalten der Wellenfunktion bezüglich einer Spiegelung an einer beliebigen Ebene, welche die Kerne enthält. Für die Gesamtdrehimpulse  $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$  liegen immer beide Symmetrien „+“ und „-“ vor; daher wird eine solche zusätzliche Symmetrieangabe in den meisten Fällen nur bei  $\Sigma$ -Zuständen vorzufinden sein. Abschließend seien hier einmal einige Beispiele für die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes bei zweiatomigen homonuklearen Molekülen aufgelistet, wobei „kk“ den Abschluss der beiden ungestörten k-Schalen kennzeichnet:

Molekül	Elektronenkonfiguration	Anzahl der Valenzelektronen		(bind-antibind)/2 = Bindungsordnung	Bindungsenergie in eV	Term-symbol
		bind.	antibind.			
$H_2^+$	$1\sigma_g$	1	0	$1/2$	2.793	$^2\Sigma_g^+$
$H_2$	$1\sigma_g^2$	2	0	1	4.748	$^1\Sigma_g^+$
$He_2^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u$	2	1	$1/2$	2.470	$^2\Sigma_u^+$
$He_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 = kk$	2	2	0	0.001	$^1\Sigma_g^+$

**Tabelle 4.3:** Symmetrie des Grundzustandes, Bindungsenergie, Bindungsordnung, Anzahl der Valenzelektronen und die Elektronenkonfigurationen (von rechts nach links) zweier einfacher homonuklearer diatomarer Moleküle.

Die vierte Spalte in der obenstehenden Tabelle 4.3 beschreibt die Bindungsordnung (BO) eines Moleküls. Sie ist gleich der Differenz der Anzahl der Elektronen in den bindenden Orbitalen und der Anzahl der Elektronen in den antibindenden Orbitalen, geteilt durch den Faktor 2. Im Allgemeinen gilt, dass Bindungen umso stärker sind, je höher die Bindungsordnung ist. Ein Maß für die Bindungsstärke ist die Dissoziationsenergie (siehe fünfte Spalte der Tabelle).

## 4.1.2 Atomorbitaltheorie:

### ① Kurzinformation zu den Atomorbitalen:

- Zwei benachbarte Wasserstoffatome überlappen zu einem Molekül
- Die elektronische Wechselwirkung wird berücksichtigt
- Die Kern-Kern-Wechselwirkung spielt keine Rolle (bleibt konstant)
- Das Überlappintegral, die Coulomb- und Austauschenergie bestimmen den Bindungszustand

### 4.1.2.1 Die Heitler-London-Methode

Als ein quantitatives Gegenbeispiel für die Methode der linearen Überlagerung von Atomorbitalen (von der Art der LCAO) zu einer Vielteilchenwellenfunktion sei nun der Ansatz nach



Walter Heitler und Fritz London (der unter anderem auch in Frankfurt am Main studierte) vorgestellt. Die Heitler-London-Methode verwendet dabei als nullte Näherung für die Wellenfunktion des Wasserstoffmoleküls das Produkt aus zwei Wasserstoffeigenfunktionen. Der Ausgangspunkt sind also zwei isolierte Wasserstoffatome, die einander angenähert werden. Die bei der Annäherung auftretenden Kräfte werden als Störung betrachtet. Die beiden Elektronen des bindenden Zustandes sind aber durch diese Präparation an jeweils einem Kern gebunden. Bei einem allgemeinen Ansatz nach der LCAO-Theorie ergeben sich aber generell auch Terme, bei denen beide Elektronen an einem Kern zentriert sein können. In diesem Sinn unterscheiden sich diese beiden Philosophien bei der Präparation des Grundzustandes des Moleküls. Ein Ansatz nach Heitler-London trägt somit implizit der elektronischen Wechselwirkung (oder Korrelation; wir kommen auf diesen Begriff später noch einmal zurück) Rechnung, da solche Beiträge stark unterdrückt sein sollten.

Die Schrödinger-Gleichung für die Elektronen im Coulomb-Potential der Kerne heißt

$$\mathbf{H}\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \psi = E\psi \quad (4.9)$$

Wobei hier die Indizes 1 und 2 die beiden Elektronen und die Kleinbuchstaben a und b die beiden Kerne (willkürlich) bezeichnen. Kombinationen aus Indizes und Kleinbuchstaben im Index des Abstands  $r$  bezeichnen Elektron-Elektron-, Elektron-Kern- und Kern-Kernabstände. Der Kernabstand  $r_{ab}$  wird als konstant angenommen, sodass sich die beiden Elektronen in einem fixen Zweizentren-Coulomb-Potential bewegen. Der Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$  wird nun in drei Summanden aufgeteilt, wobei  $\mathbf{H}_{a1}$  und  $\mathbf{H}_{b2}$  einer (willkürlich getroffenen) Zuordnung des Elektrons 1 zum Kern a und des Elektrons 2 zum Kern b entsprechen. Die Terme, die zeigen, dass es sich doch um ein Wasserstoffmolekül und nicht um zwei Wasserstoffatome handelt, befinden sich im dritten Summanden  $\mathbf{W}_{a1,b2}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{a1} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}} \\ \mathbf{H}_{b2} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}} \\ \mathbf{W}_{a1,b2} &= \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Es gilt also

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2} + \mathbf{W}_{a1,b2} \quad (4.11)$$

Der Term  $\mathbf{W}_{a1,b2}$  wird als Störung betrachtet und verschwindet für große Kernabstände  $r_{ab}$ . Die Ausgangsgleichung geht dann über in eine Beschreibung zweier getrennter Wasserstoffatome:

$$(\mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2})u = Eu \quad (4.12)$$

Eine Lösung hierfür ist ein Produkt aus den Wasserstoffeigenfunktionen  $\psi_a$  und  $\psi_b$ , die der Gleichung

$$\mathbf{H}_{a1}\psi_a = E_0\psi_a \quad (4.13)$$

und der entsprechenden für  $\psi_b$  genügen. Geht man von zwei Wasserstoffatomen im Grundzustand aus, so kann man für die Energie  $E = 2E_0$  annehmen. Eine Lösung der neu formulierten Schrödinger-Gleichung ist also

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_{a1}) \cdot \psi_b(\mathbf{r}_{b2}) \quad (4.14)$$

Dieses Ergebnis kann jedoch nicht korrekt sein, weil ja eine willkürliche Zuordnung der Elektronen zu den Kernen vorgenommen wurde. Ebenso kann sich Elektron 1 bei Kern b und Elektron 2 bei Kern a aufhalten. Zwar ändern sich dadurch die Operatoren in:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{a2} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a2}} \\ \mathbf{H}_{b1} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{b1}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\mathbf{W}_{a2,b1} = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}$$

Der Störungsterm verschwindet aber wiederum bei unendlich großen Kernabständen  $r_{ab} \rightarrow \infty$ , sodass

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_b(\mathbf{r}_{b1}) \cdot \psi_a(\mathbf{r}_{a2}) \quad (4.16)$$

eine Lösung für den verbleibenden Teil der Schrödingergleichung ist. Eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, die eine derartige Austauschentartung berücksichtigt, ist eine Linearkombination aus den Wellenfunktionen der beiden Ansätze:

$$a \cdot u + b \cdot v = a \cdot \psi_a(\mathbf{r}_{a1}) \cdot \psi_b(\mathbf{r}_{b2}) + b \cdot \psi_b(\mathbf{r}_{b1}) \cdot \psi_a(\mathbf{r}_{a2}) \quad (4.17)$$

Dies wird als nullte Näherung zur Lösung des Wasserstoffmolekülproblems verwendet. Dazu muss beachtet werden, dass die Orthogonalität der Funktionen  $u$  und  $v$  nur im Grenzfall zweier isolierter Atome gegeben ist. Bei Annäherung überlappen sich die beiden Wellenfunktionen und für das Integral  $|S|^2$  gilt:

$$|S|^2 = \int u^* v dV_1 dV_2 = \underbrace{\int \psi_a^*(r_{a1}) \psi_b(r_{b1}) dV_1}_{=S} \underbrace{\int \psi_a(r_{a2}) \psi_b^*(r_{b2}) dV_2}_{=S^*} \neq 0 \quad (4.18)$$

Ähnlich wie in der LCAO-Theorie gibt  $S$  dabei den Grad der Überlappung der nicht-orthogonalen Wellenfunktionen an. Geht der Kernabstand  $r_{ab}$  gegen unendlich, so geht  $S$  gegen 0. Bei verschwindendem Kernabstand  $r_{ab}$  liegen die beiden Wellenfunktionen der Einzeltome völlig übereinander und es gilt  $S = 1$ .

Nun wird die Wirkung der Störungsterme  $W_{a1,b2}$  und  $W_{a2,b1}$  betrachtet: Sie verändern die Energie und die Wellenfunktion des Wasserstoffmoleküls bezüglich den zwei isolierten Wasserstoffatomen. Um dies zu beschreiben betrachtet man den Ansatz für die Energie  $E$

$$E = 2E_0 + \varepsilon \quad (4.19)$$

wobei  $E_0$  wieder die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms ist. Die Wellenfunktion  $\psi$  wird um einen Summand erweitert; man macht folgenden Ansatz:

$$\psi = a \cdot u + b \cdot v + \phi \quad (4.20)$$

Produkte aus den Störungstermen  $\mathbf{W}$ ,  $\varepsilon$  und  $\phi$  werden im Folgenden vernachlässigt, weil von kleinen Störungen, gemäß den Ansprüchen der Störungstheorie, ausgegangen wird. Setzt man nun all diese Ansätze wieder in die Schrödinger-Gleichung ein, ergibt sich nach einer Sortierung von  $u$ ,  $v$  und  $\phi$ :

$$\begin{aligned} a (\mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2} + \mathbf{W}_{a1,b2}) u + b (\mathbf{H}_{a2} + \mathbf{H}_{b1} + \mathbf{W}_{a2,b1}) v + (\mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2}) \phi \\ = 2 \cdot E_0 (a \cdot u + b \cdot v) + \varepsilon (a \cdot u + b \cdot v) + 2 \cdot E_0 \cdot \phi \end{aligned} \quad (4.21)$$

Dabei wurden, wie angesprochen, die Produkte  $\mathbf{W}_{a1,b2} \cdot \phi$  und  $\varepsilon \cdot \phi$  vernachlässigt. Aus dieser Gleichung lässt sich nun die Schrödinger-Gleichung der ungestörten Wasserstoffatome

$$a (\mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2}) u + b (\mathbf{H}_{a2} + \mathbf{H}_{b1}) v = 2 \cdot E_0 a \cdot u + 2 \cdot E_0 b \cdot v \quad (4.22)$$

herauskürzen und es verbleibt somit:

$$a (\mathbf{W}_{a1,b2} - \varepsilon) u + b (\mathbf{W}_{a2,b1} - \varepsilon) v + (\mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2} - 2E_0) \phi = 0 \quad (4.23)$$

Berücksichtigt man wieder die willkürliche Indizierung der Elektronen in den Hamilton-Operatoren, so ergibt sich eine zweite Gleichung:

$$a (\mathbf{W}_{a1,b2} - \varepsilon) u + b (\mathbf{W}_{a2,b1} - \varepsilon) v + (\mathbf{H}_{a2} + \mathbf{H}_{b1} - 2E_0) \phi = 0 \quad (4.24)$$

Für  $a = b = 0$  stellen diese beiden Gleichungen homogene Differentialgleichungen dar, die von  $\phi = u$  im ersten bzw.  $\phi = v$  im zweiten Fall gelöst werden.

Multipliziert man nun das komplex konjugierte der vorletzten Gleichung mit  $u$  und integriert über die beiden Atomorbitale  $dV_1 dV_2$ , so zeigt sich, dass sich der letzte Term

$$\int [(\mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2} - 2E_0) \phi^*] u \, dV_1 dV_2 \quad (4.25)$$

durch zweimalige Differentiation in

$$\int \phi^* \underbrace{(\mathbf{H}_{a1} + \mathbf{H}_{b2} - 2E_0) u}_{=0 \text{ da } u \text{ L\"os. hom. Gl.}} \, dV_1 dV_2 = 0 \quad (4.26)$$

überführen lässt. Die komplex konjugierte und mit  $u$  multiplizierte Gleichung lautet nach der Integration also

$$\int [a(\mathbf{W}_{a1,b2} - \varepsilon)u + b(\mathbf{W}_{a2,b1} - \varepsilon)v]^* u \, dV_1 dV_2 = 0 \quad (4.27)$$

Wendet man die analoge Argumentation auf die zweite, obige Gleichung multipliziert mit  $v$  an, so erhält man:

$$\int [a(\mathbf{W}_{a1,b2} - \varepsilon)u + b(\mathbf{W}_{a2,b1} - \varepsilon)v]^* v \, dV_1 dV_2 = 0 \quad (4.28)$$

Nun führt man die zur Störung gehörende Coulomb-Energie

$$Q = \int |u|^2 \mathbf{W}_{a1,b2} \, dV_1 dV_2 = \int |v|^2 \mathbf{W}_{a2,b1} \, dV_1 dV_2 \quad (4.29)$$

und die Austauschenergie

$$A = \int u^* v \mathbf{W}_{a1,b2} \, dV_1 dV_2 = \int v^* u \mathbf{W}_{a2,b1} \, dV_1 dV_2 \quad (4.30)$$

ein. Die Integrale sind jeweils identisch, weil sie sich nur in der Indizierung unterscheiden. Die Terme der Coulomb-Energie beschreiben die Wechselwirkungsenergien der beiden Elektronenladungsverteilungen mit dem jeweils anderen Kern und untereinander. Die Austauschenergie stellt ein Maß für das nach potentiellen Energien gewichtete Überlappungsquadrat der Wellenfunktionen dar. Sie kommt durch das Aufeinandertreffen von der Quantenmechanik (Pauli-Prinzip) und der Coulomb-Wechselwirkung zustande.

Unter Verwendung der Größen  $Q$ ,  $A$  und  $S^2$  lassen sich die beiden umgeformten Lösungen in einer viel übersichtlicheren Weise darstellen. Formt man sie nämlich um in

$$\begin{aligned}
 & a \left[ \underbrace{\int |u|^2 \mathbf{W}_{a1,b2} dV}_{=Q} - \underbrace{\epsilon \int u^* u dV}_{=1} \right] + b \left[ \underbrace{\int v^* u \mathbf{W}_{a2,b1} dV}_{=A} - \underbrace{\epsilon \int v^* u dV}_{=S^2} \right] = 0 \\
 & a \left[ \underbrace{\int u^* v \mathbf{W}_{a1,b2} dV}_{=A} - \underbrace{\epsilon \int u^* v dV}_{=S^2} \right] + b \left[ \underbrace{\int |v|^2 \mathbf{W}_{a2,b1} dV}_{=Q} - \underbrace{\epsilon \int v^* v dV}_{=1} \right] = 0
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

wobei  $dV \equiv dV_1 dV_2$ , so ergibt sich das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon - Q) a + (\epsilon \cdot S^2 - A) b &= 0 \\
 (\epsilon \cdot S^2 - A) a + (\epsilon - Q) b &= 0
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

Aus diesem Gleichungssystem lassen sich jetzt die Koeffizienten  $a$  und  $b$  der nullten Näherung des Wasserstoffmolekülproblems berechnen. Dazu muss die Determinante des Systems verschwinden und man erhält

$$(\epsilon - Q)^2 = (\epsilon \cdot S^2 - A)^2 \tag{4.33}$$

Diese Gleichung hat zwei Lösungen

$$\epsilon_1 = \frac{Q-A}{1-S^2} \quad \text{und} \quad \epsilon_2 = \frac{Q+A}{1+S^2} \tag{4.34}$$

welche die Verschiebung der Energie infolge der Störung darstellen. Aus dem Einsetzen der Lösungen in das obige Gleichungssystem folgt für die Koeffizienten  $a$  und  $b$ :

$$a = -b \text{ für } \epsilon_1 \quad \text{und} \quad a = b \text{ für } \epsilon_2 \tag{4.35}$$

Es ergibt sich also eine symmetrische Lösung  $u + v$  mit der Energie

$$E_s = 2 \cdot E_0 + \frac{Q+A}{1+S^2} \tag{4.36}$$

und eine antisymmetrische Lösung  $u - v$  mit

$$E_a = 2 \cdot E_0 + \frac{Q-A}{1-S^2} \tag{4.37}$$

Damit die Energien  $E_s$  und  $E_a$  berechnet werden können, müssen die Coulomb-Energie  $Q$ , die Austauschenergie  $A$  und die Überlappung  $S^2$  mit der Wellenfunktion des Grundzustandes

eines isolierten Wasserstoffatoms bestimmt werden. Verwendet man beispielsweise den Störungsoperator  $\mathbf{W}_{a_2,b_1}$  aus Gleichung 4.15, so lauten die Integrale:

$$\begin{aligned}
 Q &= -e^2 \int \frac{|\Psi_a(r_{a1})|^2}{r_{b1}} dV_1 - e^2 \int \frac{|\Psi_b(r_{b2})|^2}{r_{a1}} dV_2 \\
 &\quad + e^2 \int \frac{|\Psi_a(r_{a1})|^2 |\Psi_b(r_{b2})|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 \\
 A &= -e^2 \int \frac{\Psi_a^*(r_{a1}) \Psi_b(r_{b1})}{r_{b1}} dV_1 S^* - e^2 \int \frac{\Psi_a(r_{a2}) \Psi_b^*(r_{b2})}{r_{a2}} dV_2 S^* \\
 &\quad + e^2 \int \frac{\Psi_a^*(r_{a1}) \Psi_b^*(r_{b2}) \Psi_a(r_{a1}) \Psi_b(r_{b1})}{r_{12}} dV_1 dV_2 \\
 S^2 &= \int \Psi_a^*(r_{a1}) \Psi_b(r_{b1}) dV_1
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

Die Berechnung dieser Integrale soll an dieser Stelle übersprungen werden <sup>74</sup>.

Sieht man die Kerne als Punktmassen in einem festen Abstand  $r_{ab}$  an, dann ist die Bindungsenergie  $E_{\text{Bind}}$  gegeben durch

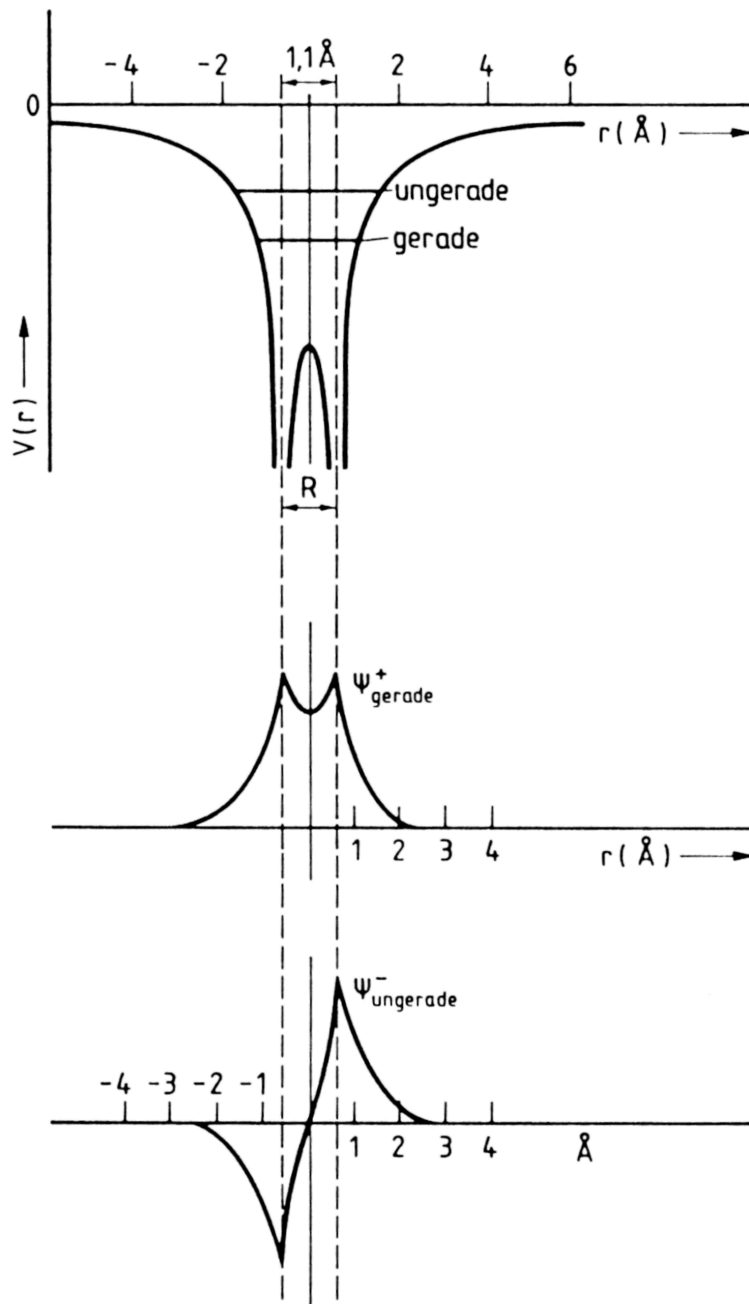
$$E_{\text{Bind}} = \epsilon_{1,2} + \frac{e^2}{r_{ab}} . \tag{4.39}$$

Betrachtet man  $Q + e^2/r_{ab}$ , also nur Coulomb-Energien, so zeigt diese Funktion in Abhängigkeit von  $r_{ab}$  eine schwache Bindung ab einem Kernabstand von etwa 1.4 Bohr-Radien ( $= 0.742 \text{ \AA}$ ). Nun berücksichtigt man zusätzlich noch die Austauschenergie  $A$  und den Faktor  $1/(1 \pm S^2)$ . Es ergeben sich zwei Fälle: Im symmetrischen Zustand kommt es durch die Addition des negativen und betragsmäßig größeren Terms  $A/(1+S^2)$  zu  $Q/(1+S^2) + e^2/r_{ab}$  zu einer Absenkung der Bindungsenergie; ein gebundener Zustand ist möglich. Die Bindungsenergie nimmt ihr Minimum von  $E_{\text{Bind}} = -3.14 \text{ eV}$  bei einem Kernabstand  $r_{ab} = 0.87 \text{ \AA}$  an. Im antisymmetrischen Zustand wird aufgrund der Addition von  $|A|$  niemals eine negative Bindungsenergie erreicht. Der Zustand ist antibindend, es kommt zu einer Abstoßung (vgl. Abbildung 4.6).

Das Pauli-Prinzip fordert eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion. Daher muss die Spinfunktion zum nicht-bindenden antisymmetrischen Zustand symmetrisch sein. Wie oben aufgeführt ist dies der Triplettzustand (siehe 4.1). Der Singulettzustand ist demnach bindend. Physikalisch ist das Bindungsverhalten, wie wir bereits erwähnt haben, dadurch zu erklären, dass die Singulett-Funktion eine große Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den

<sup>74</sup> In der Originalarbeit von Heitler und London [Hei27] schätzten sie das Integral für die Austauschenergie  $A$  nur ab, eine vollständige Auswertung gelang Y. Sugiura [Sug27] etwas später. Beim Vergleich der Formel für  $A$  und  $Q$  mit weiterer Literatur ist Vorsicht geboten: Einige Autoren, so auch Heitler, London und Sugiura verwenden eine leicht abgeänderte Definition von  $A$  und  $Q$ , indem sie z.B. die Coulomb-Abstoßung der Kerne  $e^2/r_{ab}$  in die Coulomb-Energie  $Q$  integrieren.

Atomkernen hat, wodurch die Coulomb-Abstoßung abgeschwächt wird. Die Triplet-Funktion hat dagegen einen Knoten in der Ebene, die senkrecht auf der Kernverbindungsline steht.



**Abbildung 4.6:** (oben) Das von zwei Protonen im Abstand  $R$  verursachte Doppelpotential des Wasserstoffmoleküls mit den zwei Energieniveaus der geraden (bindenden) und ungeraden (antibindenden)  $1s\sigma$ -Wellenfunktionen, (unten) Darstellung der beiden Wellenfunktionen  $\psi^+$  und  $\psi^-$  mit gerader und ungerader Parität (aus [May94a]).

Abschließend kann man feststellen, dass die Heitler-London Methode zwar qualitativ eine quantenmechanische Begründung der kovalenten Bindung ist, quantitativ aber noch nicht ausreicht, was sich im berechneten Kernabstand  $r_{\text{ab}} = 0.87 \text{ \AA}$  und der theoretischen Bindungsenergie  $E_{\text{Bind}} = -3.14 \text{ eV}$  gegenüber den experimentell ermittelten Werten von ca.  $r_{\text{ab}} = 0.74 \text{ \AA}$  und  $E_{\text{Bind}} = -4.52 \text{ eV}$  ausdrückt. Dies hat mehrere Gründe: Zum einen geht der störungstheoretische Ansatz davon aus, dass die Störungen klein sind, wovon aber bei verschwindend kleinen Abständen  $r_{\text{ab}} \rightarrow 0$  keine Rede mehr sein kann. Des Weiteren geht die

Wellenfunktion für diesen Fall nicht in die Wellenfunktion des Heliumatoms über. Weiterhin wurden im Verlauf der Rechnung immer wieder Produkte kleiner Terme vernachlässigt und auch die Kernbewegung wurde nicht berücksichtigt.

#### 4.1.2.2 Die Hund-Mullikan-Bloch Theorie

Eine der Heitler-London Theorie verwandte Methode ist die des Hund-Mullikan-Bloch Ansatzes. Dieses Modell gibt zwar noch schlechtere Werte für die Bindungsenergie aus, jedoch ist es in der Molekülphysik weit verbreitet, weil es die reale Elektronendichteverteilung im Molekül besser beschreibt. Dies ist besonders für spektroskopische Untersuchungen von besonderem Interesse, weil man in diesem Fall meist nur Einelektronenübergänge betrachtet, die man theoretisch zu beschreiben wünscht. Zu diesem Zweck vernachlässigt man zunächst die Tatsache, dass im Fall des Wasserstoffmoleküls zwei Elektronen vorhanden sind und beschreibt die Bindung des Wasserstoffmoleküls, einem Elektron im zwei-Zentren-Coulomb-Potential (dies entspricht einem Dreikörper-Coulomb-Problem). Die Lösung des entsprechenden Eigenwertproblems der Schrödinger-Gleichung mit einem speziell angepassten Hamilton-Operator stellt eine gerade Wellenfunktion  $\psi_g$  von der Form  $\psi_g(\mathbf{r}) = N \cdot [\psi_a(\mathbf{r}) + \psi_b(\mathbf{r})]$  dar (siehe Abbildung 4.7). Die Idee ist nun, beide Elektronen in den bindenden Zustand des Wasserstoffmoleküls einzusetzen. Dazu löst man die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right), \quad (4.40)$$

wie er auch beim Heitler-London Ansatz benutzt wird, mit einer Testfunktion der Form:

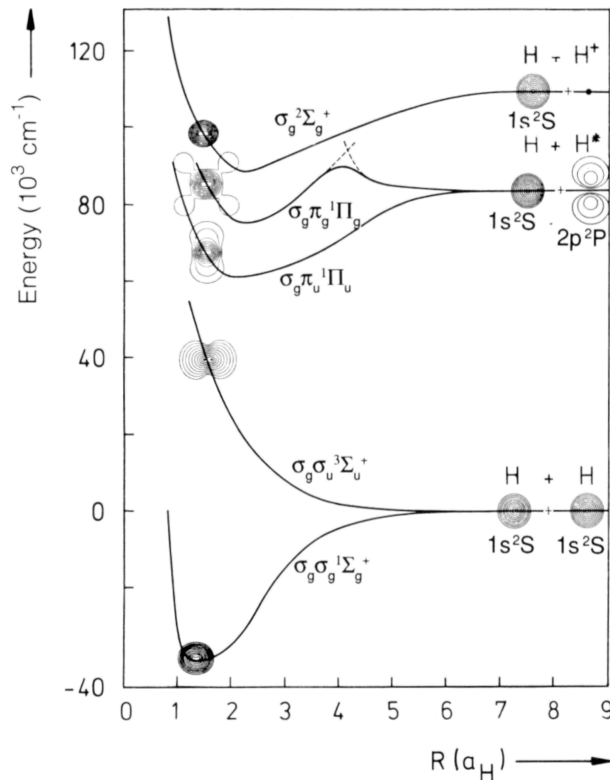
$$\Psi = \psi_g(\mathbf{r}_{a1}) \cdot \psi_g(\mathbf{r}_{b2}) \cdot N ; \text{ wobei } r_1 = r_2 \text{ für die Zustände a und b.}$$

Die Funktion N bezeichnet die Spinfunktion des Gesamtzustandes, die in diesem Fall, um dem Pauli-Prinzip Genüge zu tun, eine antiparallele Spinkonfiguration beinhalten soll. Damit ist die Spinfunktion von antisymmetrischer Struktur und setzt sich zusammen aus:

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}} [\eta_s(1) \cdot \eta_{s'}(2) - \eta_s(2) \cdot \eta_{s'}(1)]; \quad (4.41)$$

mit den verschiedenen Spinzuständen  $s (= \uparrow)$  und  $s' (= \downarrow)$ . Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ist somit antisymmetrisch, da das Produkt aus der symmetrischen Ortswellenfunktion und der antisymmetrischen Spinfunktion wieder einen fermionischen (antisymmetrischen) Gesamt-(Zwei-Teilchen)zustand generiert.





**Abbildung 4.7:** Berechnete Potentialkurven und elektronische Dichteverteilungen des Grundzustandes und von angeregten Zuständen des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  und -Moleküls  $H_2^+$  nach der Hund-Mullikan-Methode. Der internukleare Abstand skaliert in Bohr'schen Radien ( $a_H = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ); aus [Hak95].

Alle so denkbaren Lösungsansätze, die durch eine Linearkombination von Einteilchenwellenfunktionen zu einer problemangepassten Mehrteilchenwellenfunktion bzw. einem Molekülorbital nach der Idee der LCAO-Methode führen, lassen sich ineinander durch Mischen der atomaren Zustände überführen. So lassen sich die drei Ansätze (ohne Normierungsfaktoren)

#### Heitler-London

- $\psi_g = [\psi_a(r_{a1}) \cdot \psi_b(r_{b2}) + \psi_b(r_{b1}) \cdot \psi_a(r_{a2})]$

#### Heitler-London mit ionischem Anteil

- $\psi_g = [\psi_a(r_{a1}) \cdot \psi_b(r_{b2}) + \psi_b(r_{b1}) \cdot \psi_a(r_{a2})] + c \cdot [\psi_a(r_{a1}) \cdot \psi_a(r_{a2}) + \psi_b(r_{b1}) \cdot \psi_b(r_{b2})]$

#### Hund-Mullikan-Bloch

- $\psi_g = [\psi_a(r_{a1}) + \psi_b(r_{b1})] \cdot [\psi_a(r_{a2}) + \psi_b(r_{b2})]$

jetzt durch eine allgemeine, übergeordnete Wellenfunktion ersetzen, bei der jedem Zustand a ein Bruchteil  $d$  ( $d \leq 1$ ) von Zustand b zugeordnet wird (siehe Abbildung 4.8):

$$\psi_a \rightarrow \psi_a + d \cdot \psi_b \quad \text{und} \quad \psi_b \rightarrow \psi_b + d \cdot \psi_a$$

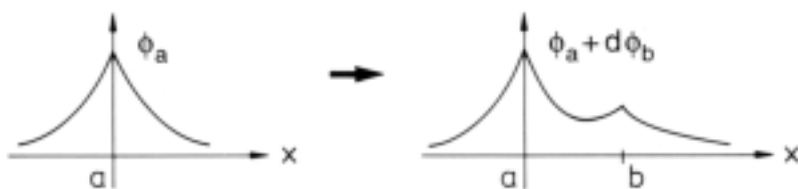
Die allgemeine Wellenfunktion ist jetzt von der Form:

$$\Psi_g = [\psi_a(r_{a1}) + d \cdot \psi_b(r_{b1})] \cdot [\psi_b(r_{b2}) + d \cdot \psi_a(r_{a2})] + [\psi_a(r_{a2}) + d \cdot \psi_b(r_{b2})] \cdot [\psi_b(r_{b1}) + d \cdot \psi_a(r_{a1})]$$

Dies lässt sich vereinfachen zu:

$$\Psi_g = (1 + d^2) \cdot [\psi_a(r_{a1}) \cdot \psi_b(r_{b2}) + \psi_b(r_{b1}) \cdot \psi_a(r_{a2})] + 2d \cdot [\psi_a(r_{a1}) \cdot \psi_a(r_{a2}) + \psi_b(r_{b1}) \cdot \psi_b(r_{b2})]$$

Hat der Faktor  $d$  den Wert Null, so erhält man die Wellenfunktion des Heitler-London Modells. Für den Fall  $d = 1$  ergibt sich ein Hund-Mullikan-Bloch Zustand und auch der erweiterte Heitler-London-Ansatz mit einem ionischen Anteil ist in der übergreifenden Wellenfunktion enthalten, was man leicht sieht, wenn man die Konstante  $c$  durch  $2d/(1+d^2)$  ersetzt. Dies ist nicht der Weisheit letzter Schluß, sondern man kann im nächsten Schritt nun zusätzlich auch angeregte Zustände den Testwellenfunktionen beimischen und eine neue universale Gesamtwellenfunktion des Molekülorbitals generieren.



**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung der Beimischung einer Wellenfunktion des Atoms  $b$  zur Wellenfunktion des Atoms  $a$ :  $\phi_a \rightarrow \phi_a + d\phi_b$  (aus [Hak95]).

### 4.1.3 Die stationäre Schrödinger-Gleichung

① Kurzinformation zur stationären Schrödinger-Gleichung, der Born-Oppenheimer-Methode und dem Variationsverfahren:

- Vernachlässigung der kinetischen Energie der Kerne im Hamilton-Operator der Schrödinger-Gleichung
- Produktansatz der Wellenfunktion aus einem elektronischen und einem nuklearen Anteil
- Bestimmung der elektronischen Wellenfunktion und der Energieeigenwerte über das Variationsprinzip

Wir wollen an dieser Stelle noch einmal zurückkommen auf den Anfang der Beschreibung des molekularen Systems, mit dem Ziel, eine allgemeinere Methode zur Behandlung von Vielteilchenproblemen einzuführen. Dies wird, wie wir sehen werden, nur durch gewisse Einschränkungen, physikalischen Abschätzungen und Näherungsverfahren gelingen und läuft zum Schluß auf iterative Verfahren hinaus, die aber gerade aufgrund der immer höheren Computerrechenleistung recht häufig und erfolgreich angewendet werden.

Ganz allgemein stellt ein Molekül ein gebundenes System aus  $N_e$  Elektronen und  $N_N$  Atomkernen dar. Die charakteristische Längenausdehnung liegt im Bereich einiger Ångström

( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$ ) und ist vergleichbar mit den de-Broglie-Wellenlängen der Elektronen im Molekül. Die Berechnung eines ungestörten, stabilen Zustandes des Systems erfordert deshalb eine quantenmechanische Behandlung, die nicht umgänglich ist. Im nicht relativistischen Fall gilt die stationäre Schrödinger-Gleichung als prozessbeschreibende Eigenwertgleichung:

$$\mathbf{H}_{\text{Mol}}|\Psi_{\text{Mol}}\rangle = E_{\text{Mol}}|\Psi_{\text{Mol}}\rangle \quad (4.42)$$

Der Hamilton-Operator  $\mathbf{H}_{\text{Mol}}$  setzt sich dabei aus den Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen  $\mathbf{T}_e$  und der Atomkerne  $\mathbf{T}_N$ , der abstoßenden Elektron-Elektron-  $\mathbf{V}_{ee}$  und Kern-Kern-Wechselwirkung  $\mathbf{V}_{NN}$  und dem anziehenden Elektron-Kern-Potential  $\mathbf{V}_{eN}$  zusammen. Diese hängen von den Ortsvektoren der Elektronen  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N_e$ ) und der Atomkerne  $\mathbf{R}_j$  ( $j = 1, 2, \dots, N_N$ ) ab. Somit besteht der Hamilton-Operator  $\mathbf{H}_{\text{Mol}}$  des molekularen Systems aus fünf Anteilen:

- 1.)  $\mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}$  ; kinetische Energie der Elektronen
- 2.)  $\mathbf{T}_N = \sum_{j=1}^{N_N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2M_j}$  ; kinetische Energie der Kerne
- 3.)  $\mathbf{V}_{ee} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i<j)}}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  ; repulsive Elektron-Elektron Wechselwirkung
- 4.)  $\mathbf{V}_{NN} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i<j)}}^{N_N} \frac{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$  ; repulsive Kern-Kern Wechselwirkung
- 5.)  $\mathbf{V}_{eN} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_N} \frac{Z_j \cdot e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$  ; attraktive Elektron-Kern Wechselwirkung

$$\Rightarrow \mathbf{H}_{\text{Mol}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{eN} \quad (4.43)$$

Hierbei ist  $m_e$  die Elektronenmasse,  $M_j$  die Masse und  $Z_j$  die Kernladungszahl des  $j$ -ten Atomkerns; magnetische Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Nur aufgrund des letzten Termes  $\mathbf{V}_{eN}$ , der die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen beschreibt, kommt es überhaupt zu gebundenen Zuständen. Außer im Falle des allereinfachsten Moleküls, das in der Natur vorkommt, das Wasserstoffmolekülion  $\text{H}_2^+$ , welches ein Dreikörperproblem darstellt, ist eine exakte analytische Lösung eines derartig komplizierten mathematischen Ansatzes nicht möglich. Dies gelingt beim Wasserstoffmolekülion aber auch nur im

Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung, einer Näherungsmethode, die oft bei molekularen Fragestellungen in Betracht gezogen wird. Komplexere Systeme sind meist nur numerisch zu behandeln.

#### 4.1.4 Born-Oppenheimer Näherung und Variationsmethode

Die adiabatische oder Born-Oppenheimer Näherung beruht auf der Tatsache, dass Elektronen im Vergleich zu den Atomkernen eine um mindestens drei Größenordnungen kleinere Masse besitzen ( $M_{\text{Proton}} = 1836 \cdot m_{\text{Elektron}}$ ). Man kann also erwarten, dass sich die Elektronen und die Kerne auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen im Molekülverband bewegen. Hieraus ergibt sich der Ansatz, eine neue Schrödinger-Gleichung zu formulieren, mit der die Wellenfunktionen der Elektronen bei festgehaltenen Positionen der Kerne berechnet werden können. Das ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Elektronen schnell genug jeder Umordnung der Atomkerne folgen können und die resultierende Wellenfunktionen sich instantan (adiabatisch) den neuen Koordinaten anpassen, sodass der jeweilige Zustand der Kerne im Hinblick auf den Zustand der Elektronen als quasistationär angesehen werden kann. Dadurch ist es möglich, in der Beschreibung der Elektronen die Koordinaten der Kerne als Konstanten, allenfalls als Parameter anzusehen. Bei diesem entkoppelten Ansatz bewegen sich die Elektronen dann nur noch in einem mittleren Potential der Kerne; die genauen Details, wie etwa der zeitabhängige Abstand der Elektronen zu den einzelnen Nukleonen usw. verlieren an Bedeutung. Eine derartige Beschreibung ist im Sinne des quantenmechanischen Formalismus immer dann zulässig, wenn dieses mittlere Potential nur eine schwache Störung des Systems bewirkt. Formal wird dazu der Operator der kinetischen Energie der Atomkerne  $\mathbf{T}_N$  im Hamilton-Operator  $\mathbf{H}_{\text{Mol}}$  einfach vernachlässigt. Die Koordinaten der Atomkerne sind jetzt nur noch Parameter in der Schrödinger-Gleichung, weil keine Differentialoperatoren mehr vorkommen, die auf diese Koordinaten wirken könnten. Somit ist der nukleare Potentialkern  $\mathbf{V}_{\text{NN}}$  nur noch eine additive Konstante im Hamilton-Operator  $\mathbf{H}_{\text{Mol}}$ :

$$\mathbf{H}_{\text{Mol}}|\varphi_e\rangle = (\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{\text{NN}})|\varphi_e\rangle = E_e|\varphi_e\rangle \quad (4.44)$$

Es ergibt sich für jeden elektronischen Zustand eine Lösung  $|\varphi_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N,n})\rangle$  mit einem Energieeigenwert  $E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N,n})$ , der die Position der Kerne als Parameter besitzt. Folglich bildet die Energie der Elektronen im Raum der Kernkoordinaten eine Hyperfläche. Diese Energie wirkt somit als effektives Potential  $\mathbf{V}_{e,\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N,n}) = E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N,n})$ , in dem sich die Atomkerne bewegen; dazu gleich mehr. Für die Kerne ergibt sich damit aber erst einmal folgende Schrödinger-Gleichung:

$$(\mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{e,\text{eff}})|\chi_N\rangle = E_{\text{Mol}}|\chi_N\rangle \quad (4.45)$$

Die Lösungen dieser Eigenwertgleichung bzw. die Kernwellenfunktionen  $|\chi_N\rangle$  kann man näherungsweise als Produkt aus den Anteilen der Translation und der Rotation (im Allgemeinen insgesamt 6 Freiheitsgrade) und  $3N_N - 6$  zueinander orthogonalen Vibrationsmoden beschrei-

ben (im Fall eines linearen Moleküls kommt lediglich ein Vibrationszustand hinzu; siehe Kapitel 2.3.4 und 3.2). Unter der Voraussetzung, dass die Energieeigenwerte der Rotationszustände sehr viel kleiner als die Eigenwerte der Vibrationszustände sind, wirkt sich die Kopplung zwischen den Zuständen nur als eine sehr kleine Störung aus, wodurch ein solcher Separationsansatz gerechtfertigt ist. Da sich das Potential im Bereich des Minimums näherungsweise durch eine parabolische Funktion beschreiben lässt, ergeben sich für die niedrig liegenden Vibrationszustände die bekannten Wellenfunktionen und Energien des harmonischen Oszillators, wie wir das ja auch schon in Kapitel 2.3.4 gesehen haben. Die Energieniveaus der Eigenzustände der Atomkerne lassen sich insgesamt als Summe der Rotationsenergie und der Beiträge der  $3N_N - 6$  Vibrationsmoden nähern. Der Bezugspunkt ist die Elektronenenergie  $E_{e,\min}$  im Minimum der Potentialkurve:

$$E_{\text{Mol}} = E_{e,\min} + \left( \sum_{j=1}^{3N_N-6} E_{\text{Vib},j} \right) + E_{\text{Rot}} + \text{Korrekturen} \quad (4.46)$$

Die Lösungen für das gesamte Molekül ergeben sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung als direktes Produkt der elektronischen und der nuklearen Wellenfunktionen, die Lösungen der beiden angesprochenen Separationsansätze darstellen:

$$|\Psi_{\text{Mol}}\rangle = |\varphi_e\rangle \cdot |\chi_N\rangle \quad (4.47)$$

Nach dem Einsetzen dieses Produktansatzes in die Ausgangs Schrödinger-Gleichung 4.42 kann gefolgert werden, dass der Ansatz dann eine geeignete Näherung für das Molekül darstellt, wenn die Wellenfunktionen der Elektronen nicht stark von der Position der Kerne abhängen. Dann sind die eventuell vorzunehmenden Korrekturen mit dem Quotienten aus der Elektronenmasse durch die Kernmasse untersetzt. Dies ist im Fall niedriger Vibrations- und Rotationsanregungen im Bereich der Minima in der Potential-Hyperfläche gegeben. Bei schwach gebundenen Molekülen (die Elektronen befinden sich in hochangeregten Rydberg-Zuständen) oder bei hohen Rotations- oder Vibrationsenergien kann die Born-Oppenheimer-Näherung jedoch versagen.

Für die Elektronen kann man jetzt also, nach dem eben Gesagten, folgenden problemangepassten Operator (siehe auch Hartree-Fock Modell) definieren:

$$\mathbf{W} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} \quad (4.48)$$

Dies gilt für elektronische Wellenfunktionen des Typs  $|\varphi_e(\mathbf{r}_{e1}, \dots, \mathbf{r}_{en})\rangle$ . Dabei sind die elektronischen Wellenfunktionen sowie die oben angesprochenen Kernwellenfunktionen eigentlich immer Produkte aus einer Ortswellen- und einer Spinfunktion. Bei einer Teilchenvertauschung müssen die Produktwellenfunktionen ihr Vorzeichen wechseln; das verlangt das Pauli-Prinzip. Die Argumente der Kerne werden wie besprochen lediglich als Parameter aufgefasst  $\mathbf{W} = \mathbf{W}(\mathbf{R}_{N1}, \mathbf{R}_{N2} \dots \mathbf{R}_{Nn})$  und sind deswegen keine Variablen der elektronischen Wellenfunktionen  $\varphi_e$ . Nach dem Variationsprinzip ist das Infimum gegeben durch

$$\mathbf{W}(\mathbf{R}) = \inf_{\|\varphi_e\|=1} (\varphi_e, \mathbf{W}\varphi_e) \quad \text{oder auch} \quad \langle \varphi_e^* | \mathbf{W} | \varphi_e \rangle = \text{Min.}! \quad (4.49)$$

Man bezeichnet es als das elektronische Potential, welches die Hyperflächen charakterisiert. Es hängt aber nicht von den Kernspins ab, sondern nur vom Kernabstand  $R = r_{AB}$ , wie man sich leicht klar macht. Dabei wurde vom Variationsprinzip einer Eigenwertgleichung Gebrauch gemacht, bei dem man solange die Wellenfunktion (in diesem Fall  $\varphi_e$ ) approximiert, bis der berechnete Erwartungswert  $E_M$  gleich dem Eigenwert  $E$  ist, der mit der exakten Wellenfunktion berechnet wurde (oder den man durch eine Messung genau kennt). Dabei wird die Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{W}\varphi_e = E\varphi_e \quad (4.50)$$

einfach mit dem konjugiert komplexen der Wellenfunktion  $\varphi_e^*$  multipliziert und über das entsprechende Volumenelement integriert. Durch einfaches Umstellen erhält man dann:

$$E = E_M = \frac{\int \varphi_e^* \mathbf{W} \varphi_e \, dV_1 \dots dV_N}{\int \varphi_e^* \varphi_e \, dV_1 \dots dV_N} \quad (4.51)$$

Berücksichtigt man die Normierung der Wellenfunktionen, so ist der Erwartungswert gleich dem Eigenwert, wenn man die exakte Testwellenfunktion gefunden hat. Das Variationsprinzip sagt aus, dass der gefundene Wert  $E_M$  immer größer oder gleich dem Minimalwert der Grundzustandsenergie ist; er ist niemals niedriger als der Wert  $E$  der Eigenfunktion. Je niedriger also der mit den Testwellenfunktionen berechnete Erwartungswert ist, desto genauer stimmt die Wellenfunktion mit der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung überein.

Nachdem man das Infimum über alle elektronischen Wellenfunktionen aufgesucht hat, vereinfacht sich somit der Gesamt-Hamilton-Operator des Problems zu  $\mathbf{H}_{\text{Mol}}$ :

$$\mathbf{H}_{\text{Mol}} = \mathbf{T}_{\text{NN}} + \mathbf{V}(\mathbf{R}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{V}(\mathbf{R}) = \frac{1}{R} + \mathbf{W}(\mathbf{R}) \quad (4.52)$$

Im Falle des Wasserstoffmoleküls liegen nun nur noch zwei Kerne vor, die sich nach dem Coulomb-Gesetz abstoßen und durch die gemeinsame Elektronenhülle beisammen gehalten werden, insgesamt also durch das Potential  $V = V(\mathbf{R})$ .

Für den Fall  $R \rightarrow \infty$ , also für unendliche Kernabstände  $r_{AB}$  liegen zwei isolierte Wasserstoffatome vor, sodass  $V(\infty) = -1 \cdot E^*$ ; wobei  $E^*$  die Grundzustandsenergie der beiden Atome darstellt (also  $2 \cdot \frac{1}{2} \text{ a.u.} = 1 \text{ a.u.} = 27.2 \text{ eV}$ ). Wenn der Kernabstand verschwindet  $R \rightarrow 0$ , hat man mit  $\mathbf{W}$  den Hamilton-Operator des Heliumatoms vor sich. Seine Grundzustandsenergie beträgt  $W(0) = -2.904 \cdot E^*$ . Das Potential  $V(\mathbf{R})$  setzt sich aus der fallenden Funktion  $1/R$  und der wachsenden Funktion  $W(\mathbf{R})$  zusammen.  $V(\mathbf{R})$  hat bei  $R_0 = 0.74 \text{ \AA}$  ein Minimum und repräsentiert den mittleren Kernabstand  $r_{AB}$ . Um  $R_0$  herum kann man gemäß

$$V(R) = V_0 + \frac{\mu}{2} \cdot \omega^2 \cdot (R - R_0)^2 + \dots \quad (4.53)$$

entwickeln; wobei  $\mu$  wieder die reduzierte Masse der Kerne repräsentiert, also im Fall des Wasserstoffatoms einfach  $\mu = m_p/2$  beträgt. Der Wert  $\hbar\omega$  lässt sich zu 0.54 eV berechnen. Dies geschieht, indem man eine umfangreiche Klasse von handhabbaren, elektronischen Probewellenfunktionen wählt und  $W(R)$  approximiert. Dann lässt sich das Minimum von  $V(R)$  bestimmen und zudem die Krümmung am Minimum der Potentialkurve, welche den Wert von  $\hbar\omega$  liefert.

Wenn die beiden Kerne sehr weit voneinander entfernt sind, dann handelt es sich um isolierte, neutrale Wasserstoffatome im Grundzustand mit radialsymmetrischer Ladungsverteilung. Der von der Ladung herrührende Beitrag zum Potential verschwindet also exponentiell mit dem Abstand. Sind die Kerne nur weit, aber nicht zu weit entfernt, dann induzieren die Wasserstoffatome wechselseitige Dipolmomente. Man kann zeigen, dass das Potential  $V(R)$  bei  $R \rightarrow \infty$  anzieht und wie  $R^{-6}$  abfällt. Der Abfall  $R^{-7}$  ist typisch für die sogenannte Van-der-Waals-Kraft, die zwischen Atomen und Molekülen wirkt, und die wir bereits in Kapitel 2.3.3 angesprochen hatten. Für verschwindend kleine Kernabstände  $R \rightarrow 0$  dominiert natürlich die Coulomb-Abstoßung der positiv geladenen Teilchen. Die effektive Kraft, die auf die Kerne eines Wasserstoffmoleküls wirkt, leitet sich also aus einem Potential ab, das eine Überlagerung aus  $1/r$ - (Einzel-)Potentialen darstellt. Einzelpotentiale dieser Art hat man immer dann zu überlagern, wenn man von Punktquellen wie etwa Massepunkten (Gravitation  $\propto 1/r^2$ ) oder Punktladungen (Coulomb-Kraft  $\propto 1/r^2$ ) zu ausgedehnten (Quell-)Feldverteilungen (Masse- und Ladungsverteilungen) übergeht, die aus der Überlagerung von  $1/r^2$ -Kräften herrühren. Dies ist ein gutes Beispiel dafür, dass Kraftfelder rotationsfrei sind, sich also aus Potentialen herleiten lassen. Diese Aussage ist richtig für die Gravitationskraft zwischen Massepunkten und für die Coulomb-Kraft zwischen Punktladungen. Alle anderen Kraftfelder sind Überlagerungen dieser primären Kraftfelder und haben demnach ebenfalls ein Potential. Selbst die van-der-Waals-Kräfte sind demnach, trotz ihres starken räumlichen Abfalls, verkappte einfache Coulomb-Kräfte.

### 4.1.5 Das Hartree-Fock Verfahren

① Kurzinformation zum Hartree-Fock-Verfahren:

- Die Vielteilchenwellenfunktion des Moleküls wird aus dem Produkt von Einteilchenwellenfunktionen in Form einer Slaterdeterminante generiert
- Vernachlässigung der kinetischen Energie der Kerne im Hamilton-Operator
- Neben der kinetischen Energie der Elektronen bestimmen elektronische Paarwechselwirkungen und die Austauschenergie den Bindungszustand
- Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird nicht direkt berücksichtigt
- Lösen der Schrödinger-Gleichung durch ein iteratives Verfahren (SCF) nach der Variationsmethode

Wie wir wissen ist eine geschlossene, analytische Lösung eines drei/vier/ $N_{N>2}$ -Teilchen Coulomb-Problems nicht möglich, und man ist dazu gezwungen, zu variieren und zu iterieren, will man ein brauchbares Ergebnis aus den bestehenden Lösungsansätzen der Schrödinger-Gleichung ableiten. Einen weiteren Ansatz sich einer Lösung zu nähern, besteht in der Hartree-Fock-Methode, deren Grundlage oder Basis die Produkte von Einteilchenwellenfunktionen in Form der Slater-Determinante sind. Die Wellenfunktion in Form einer Slater-Determinante wird zur Lösung von Vielteilchenproblemen eingesetzt. Wie wir gesehen haben spaltet der Hamilton-Operator der Schrödinger-Gleichung in einzelne Summanden auf; in diesem Fall kann ganz allgemein die (Gesamt-)Wellenfunktion aller Elektronen als Produkt von  $N$  Wellenfunktionen  $N$  einzelner Elektronen geschrieben werden. Dabei spaltet jede Einteilchenwellenfunktion  $\varphi_k$  nach den unterschiedlichen Spinwellenfunktionen  $\eta_s$  auf. Sie selbst setzt sich also aus dem Produkt von Ortswellen-  $\psi_q$  und Spinfunktion  $\eta_s$  zusammen. Für das  $j$ -te Elektron gilt:

$$\varphi_k(j) = \psi_q(r_j) \cdot \eta_s(j) \quad (4.54)$$

Setzt man diese Wellenfunktionen als Argumente einer Slater-Determinante ein, ist die Gesamtwellenfunktion in ihren Raum- und Spinkoordinaten von antisymmetrischer Struktur, wie es das Pauli-Prinzip verlangt:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.55)$$

Der Spaltenindex repräsentiert den möglichen Zustand  $k$  in dem sich ein Elektron befindet, die Zeilennummer in Klammern gibt die Nummer  $j$  des Elektrons an.

Der Hamilton-Operator des Hartree-Fock-Modells ist wieder ganz auf die gemeinsame Bewegung der Elektronen ausgelegt, welche sich im festen  $N_N$ -Teilchen Coulomb-Potential der Atome mit fixem Kernabstand und dem elektronischen Potential selbst bewegen. Der Operator der Schrödinger-Gleichung  $\mathbf{H}$ , aus dem sich, wie wir oben gesehen haben, das elektronische Potential ableiten ließ (siehe 4.1.4), hat die folgende Form:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i<j)}}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_N} \frac{Z_j \cdot e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (4.56)$$

Bildet man jetzt den Erwartungswert des Operators über den Raum der Atomorbitale  $V_1$  bis  $V_N$ , so erhält man den Mittelwert der kinetischen Energien  $E_M$  der Elektronen im molekularen Verband:

$$E_M = \int \Phi^* \mathbf{H} \Phi dV_1 \dots dV_N \quad (4.57)$$



Führt man die Integration mit der Vielteilchenwellenfunktion in der Form der Slater-Determinante, die Raum- und Spinkoordinaten beinhaltet und durch den Quantenzustand <sup>75</sup> k gekennzeichnet wird, durch, erhält man ein Resultat der Gestalt:

$$E_M = \sum_k H_{k,k} + \sum_{k,k'} (V_{kk',kk'} - V_{kk',k'k}) \quad (4.58)$$

Dabei repräsentiert

$$H_{k,k} = \int \varphi_k^* \mathbf{H}(\mathbf{r}) \varphi_k \, dV \quad (4.59)$$

den Energieerwartungswert eines einzelnen Elektrons im Zustand k und beschreibt damit die mittlere kinetische Energie eines Elektrons im Kernpotential für den jeweiligen Zustand q. Denn die Integration wird über den Ortsraum ausgeführt, sodass sich unter Verwendung des Produktwellenansatzes für die Einteilchenwellenfunktion  $\varphi_k$  der Ausdruck reduzieren lässt auf:

$$H_{q,q} = \int \psi_q^* \mathbf{H}(\mathbf{r}) \psi_q \, dV \quad (4.60)$$

Die beiden anderen Summanden beschreiben die Wechselwirkungen, denen ein Elektron im molekularen Verband unterliegt. Sie teilen sich ein in:

$$V_{kk',kk'} = \iint \varphi_k^*(1) \cdot \varphi_{k'}^*(2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \varphi_k(1) \cdot \varphi_{k'}(2) \, dV_1 \, dV_2 \quad (4.61)$$

Dieser Term repräsentiert die Coulomb-Energie der Paarwechselwirkung des Elektrons (1) im Zustand k mit dem Elektron (2) im Zustand k', über die dann später über alle möglichen Paarzustände summiert werden muss. Der zweite Beitrag setzt sich zusammen aus:

$$V_{kk',k'k} = \iint \varphi_k^*(1) \cdot \varphi_{k'}^*(2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \varphi_{k'}(1) \cdot \varphi_k(2) \, dV_1 \, dV_2 \quad (4.62)$$

Dieser Term wird die Austauschenergie genannt, die kein klassisches Analogon kennt.

Bei beiden Termen kennzeichnet das Doppelintegral die Integration über die Orts- und Spinkoordinaten, und diese Integrationen bestimmen auch, unter welchen Bedingungen und Kombinationen diese Paarwechselwirkungen zum Tragen kommen und eine Bindung ermöglichen oder nicht. Dies sieht man sofort, wenn man gemäß des Produktwellenansatzes die Terme

<sup>75</sup> Der Zustand k stellt jetzt selbst einen ganzen Satz von Quantenzahlen  $(q, s) = (n, l, m, s)$  dar; wobei in q die Eigenschaften des Ortsraumes zusammengefasst wurden. Allgemein gelten die üblichen Notationen der Atomphysik: n = Energieeigenwert, l = Drehimpulsquantenzahl, m = Projektion des Drehimpulses auf die ausgezeichnete atomare Achse und s = Spinquantenzahl.

nach Integralen über Orts- und Spinkoordinaten sortiert. Für den ersten Term ergibt sich mit dem entsprechenden Matrixelement für die Spinfunktionen:

$$V_{kk',kk'} \equiv V_{qq',qq'} \langle \eta_s(1) \eta_s(1) \rangle \langle \eta_{s'}(2) \eta_{s'}(2) \rangle \quad (4.63)$$

mit dem Raumanteil

$$V_{qq',qq'} = \int \psi_q^*(r_1) \cdot \psi_{q'}^*(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi_q(r_1) \cdot \psi_{q'}(r_2) dV_1 dV_2 \quad (4.64)$$

Da die Spinfunktionen normiert sind, gilt ganz allgemein  $\langle \eta_s \eta_s \rangle = 1$ , sodass nur der Raumanteil übrig bleibt und die klassisch erwartete Abstoßung zweier gleichnamiger Ladungen im Ortsraum (Coulomb-Abstoßung) reflektiert.

Für den zweiten Wechselwirkungsterm erhält man:

$$V_{kk',k'k} \equiv V_{qq',q'q} \langle \eta_s(1) \eta_{s'}(1) \rangle \langle \eta_s(2) \eta_{s'}(2) \rangle \quad (4.65)$$

mit

$$V_{qq',q'q} = \int \psi_q^*(r_1) \cdot \psi_{q'}^*(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi_{q'}(r_1) \cdot \psi_q(r_2) dV_1 dV_2 \quad (4.66)$$

Hier ist das Spin-Matrixelement immer null, es sei denn, die Spinzustände  $m$  und  $m'$  sind gleich. Die zusätzliche, repulsive Wechselwirkung der Austauschenergie tritt also immer dann auf, wenn Elektronen den gleichen Spin haben. Dies ist die quantenmechanische Formulierung einer Tatsache, der wir uns schon lange bewusst waren.

Um die Bindungsverhältnisse in einem Molekül zu verstehen, wird zunächst ein molekularer Zustand konstruiert, bei dem die Spins antiparallel ausgerichtet sind (wie es beim Wasserstoffmolekül der Fall ist). Dies kennzeichnet gerade den Abschluss einer Energieschale, weswegen man von der Hartree-Fock-Methode für eine geschlossene Schale (engl. „closed shell“) spricht. Der Energieerwartungswert lässt sich dann schreiben als:

$$E_M = 2 \cdot \sum_q H_{q,q} + \sum_{q,q'} (4 \cdot V_{qq',qq'} - 2 \cdot V_{qq',q'q}) \quad (4.67)$$

Der Faktor 2 vor der kinetischen Energie respektiert die beiden Einstellmöglichkeiten der Spins ( $\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$ ). Auch die Coulomb-Abstoßung ist aufgrund der beiden möglichen Spineinstellungen zweifach zu zählen, und die Zweifachsumme verdoppelt diese Zahl zum Faktor 4. Der Term der Austauschenergie trägt überhaupt nur bei, wenn unterschiedliche Spinzustände vorliegen; parallele Spinausrichtungen brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Deswegen steht lediglich der Faktor 2 vor diesem Teil der Paarwechselwirkung. Diesen Erwartungswert gilt es jetzt nach dem Variationsprinzip zu minimieren

$$\langle \phi_e^* | \mathbf{H} | \phi_e \rangle = \text{Min.}! ; \quad (4.68)$$

wobei sowohl die Ortswellen- als auch die Spinfunktionen natürlich den Normierungsbedingungen unterliegen:

$$\int \psi_q^* \psi_q dV = 1 \quad \text{und} \quad \langle \eta_s | \eta_s \rangle = 1 \quad (4.69)$$

Dies ist übrigens immer dann der Fall, wenn die Spalten oder Zeilen der Slater-Determinante voneinander linear unabhängig sind. Die Zustände sind dann sogar alle orthogonal zueinander.

Das Variieren bezüglich des Ortswellenanteils  $\psi_q$  ist formal gleichbedeutend mit dem Differenzieren nach  $\psi_q$  und dem außer Acht lassen der Integration über die korrespondierenden elektronischen Koordinaten, sodass man als Ergebnis erhält:

$$\mathbf{H}(1)\psi_q(1) + 2 \sum_{q'} \int |\psi_{q'}(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dV_2 \psi_q(1) - \sum_{q'} \int \psi_{q'}^*(2) \psi_q(2) \frac{e^2}{r_{12}} dV_2 \psi_{q'}(1) = \epsilon_q \psi_q(1); \quad (4.70)$$

wobei  $r_{12}$  den räumlichen Abstand zwischen Elektron 1 und 2 bezeichnet und  $\epsilon_q$  dem Lagrange-Faktor, welcher der Normierungsbedingung in den Raumkoordinaten Rechnung trägt. Dies stellt praktisch die Schrödinger-Gleichung des Molekülsystems dar mit  $\psi_q$  als Lösungswellenfunktion. Der erste Term spiegelt dabei die kinetische und die potentielle Energie der Elektronen im Feld der räumlich fixierten Atomkerne dar. Der Term  $e \cdot |\psi_{q'}(2)|^2$  stellt die Ladungsdichte von Elektron 2 im Zustand  $q'$  dar, sodass der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkungsenergie des Elektrons 1 mit der Ladungsdichteverteilung des Elektrons 2 für alle Zustände  $\Sigma_{q'}$  charakterisiert. Im dritten Term spürt das Elektron 1 die „Austausch-Dichte“ der Zustände des zweiten Elektrons  $e \cdot \psi_{q'}^*(2) \psi_q(2)$ , die zum Beispiel verhindern kann, dass sich bestimmte Bindungszustände im Molekül ausbilden oder zumindest zu unterschiedlichen Potentialkurven führen. Das Elektron 1 im Zustand  $q$  hat dann die Energie des Parameters  $\epsilon_q$ , der praktisch den Eigenwert dieser neuen Schrödinger-Gleichung darstellt. Dieser Satz von Gleichungen unterscheidet sich jedoch zur normalen Schrödinger-Gleichung dadurch, dass er nicht-lineare Anteile in  $\psi_q, \psi_{q'}$  enthält.

Der Satz von Gleichungen kann gelöst werden durch ein Iterationsverfahren, das sich selbstbestimmendes-Feld Methode nennt (engl. „Self-Consistent-Field“ method; SCF). Anlehnend an das Variationsverfahren muss dazu zunächst eine Testwellenfunktion  $\psi_q$  vorhanden sein, von der man ausgehen kann, dass sie ziemlich exakt der wirklichen Wellenfunktion entspricht. Mit diesen Testfunktionen bestimmt man die Ladungs- und die Austausch-Dichte (also die *Felder*, die sich die Elektronen *selbst* untereinander aufbauen und mit denen sie wechselwirken). Die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichungen, also die Argumente nach den Integralen, dem Operator  $\mathbf{H}$  und dem Eigenwert  $\epsilon_q$  sind die zu bestimmenden Wellenfunktionen. Der ganze Satz von Gleichungen, der somit eine Linearisierung erfährt, wird nun gelöst und das Ergebnis als neue, verbesserte Testwellenfunktion wieder in die Ladungs- und Austauschdichten eingesetzt und ein erneuter Iterationsschritt gestartet. Dieses Verfahren wird solange durchgeführt, bis die berechnete Wellenfunktion praktisch identisch mit der

Testwellenfunktion ist. Diese Methode liefert also einen Satz von ähnlichen Wellenfunktionen, die sich selbst bestimmen, woher der Name „selbst-bestimmendes-Feld“-Methode herührt.

Man kann das Hartree-Fock Verfahren auch anwenden auf molekulare Verbindungen von Elektronen, die einen unterschiedlichen energetischen Zustand besitzen und damit zu keinem Schalenabschluß führen. Man konstruiert dann eine Vielteilchenwellenfunktion in Slater-Determinanten-Form bei der man zulässt, dass manche Einteilchenproduktwellenfunktionen in ihren räumlichen Eigenschaften (Quantenzahlensatz  $q$ ) übereinstimmen, aber dass sie sich dabei in ihrer Spinfunktion ( $m$ ) unterscheiden. Dadurch steht ein größerer Basissatz an Einteilchenwellenfunktionen zur Verfügung. Die Slater-Determinante bleibt aber von Null verschieden, da ihre Spalten oder Zeilen durch den unterschiedlichen Spin linear unabhängig voneinander sind. Wenn man dann, wie oben den Erwartungswert des Hamilton-Operators  $\mathbf{H}$  bildet, erhält man ein ganz ähnliches Resultat wie zuvor. Wieder gibt es den Term  $H_{kk}$  der kinetischen und potentiellen Energie, der den Energieerwartungswert eines Elektrons im Zustand  $k$  beschreibt, das sich im Kernpotential bewegt. Der Term der Coulomb-Wechselwirkung besteht dann aus einer Doppelsumme, die über die Ladungsdichten in allen möglichen Orts- ( $n, l, m$ ) und Spinzuständen ( $s$ ) und all ihren Kombinationen summiert. Der Term der Austauschenergie spaltet sich jedoch auf in zwei Summanden, die jeweils nur über gleiche oder unterschiedliche Raumpaarzustände summieren, welche die gleiche interne Spinorientierung, also  $\uparrow\uparrow$  oder  $\downarrow\downarrow$  haben. Nach der Variation des Erwartungswerts erhält man die entsprechenden Hartree-Fock-Gleichungen für offene Schalen (engl. „open shells“), die nach der oben besprochenen SCF-Methode iteriert werden können.

Man kann das Hartree-Fock Approximationsverfahren für den allgemeineren Fall der offenen Schalen noch um einen Schritt erweitern, indem man eine Vielteilchenwellenfunktion in Slater-Determinanten-Form konstruiert, die auch gleichzeitig eine Eigenfunktion des Gesamtspins des molekularen Zustands repräsentiert. Man spricht dann von der sogenannten „eingeschränkten selbst-bestimmendes-Feld-Methode für offene Schalen“ (engl. „Restricted SCF Method for Open Shells“). Führt man eine solche Vielteilchenwellenfunktion ein, die der Erhaltung des Gesamtspins (als eine gute Quantenzahl) Rechnung trägt und bildet den Energieerwartungswert, erhält man einen Ausdruck, der die totale (kinetische + potentielle + Coulomb + Austausch) Wechselwirkung innerhalb der abgeschlossenen Schale, die totale Wechselwirkung der beiden Elektronen zwischen den nun effektiv offenen Schalen und die Dichtewechselwirkungen (Coulomb- + Austauschenergie) zwischen diesen beiden Schalen widerspiegelt. Dieser (zugegebenermaßen aufwendige) Energieerwartungswert muss nun wieder nach dem Variationsprinzip minimiert werden, um die entsprechenden Hartree-Fock Gleichungen zu erhalten.

Die auf der Hartree-Fock Methode basierenden Verfahren weisen aber einen Mangel auf, der von prinzipieller Natur ist: Der zu Anfangs beschriebene Hamilton-Operator 4.56 ist nicht separierbar, das heißt, die exakte Gesamtwellenfunktion kann durch einen Produktansatz nur näherungsweise wiedergegeben werden. Ein Produktansatz beschreibt stets ein System unabhängiger Teilchen, was durch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, wie sie im Hamilton-Operator berücksichtigt wird, nicht gegeben ist. Man müsste im Prinzip das Hartree-Fock Näherungsverfahren um diesen Aspekt der intermolekularen Wechselwirkungen erwei-

tern. Der nächste Schritt ist also sicher eine räumliche Überlappung zweier Elektronen explizit und nicht nur indirekt über das Pauli-Prinzip auszuschließen. Denn solch eine direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist bis jetzt nicht Bestandteil in der Präparation des ungestörten Anfangszustandes eines Moleküls. Die Energie des Systems würde um den Betrag der Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektronenpaarzustandes mit den gleichen Raum- und Spinkoordinaten in Anwendung auf die Wellenfunktion verringert werden. Solange man aber mit den bis jetzt besprochenen Wechselwirkungen auskommen kann und möchte (und dies ist sicher einfach auch eine Frage der zur Verfügung stehenden Computerrechenleistung), definiert man eine sogenannte Korrelations-Energie, die der Differenz zwischen der exakten, nicht relativistischen Energie des Systems (die man versuchen kann zu messen) und der Energie des Näherungsverfahrens entspricht. In ihrem Betrag verbergen sich also alle Wechselwirkungsprozesse, die durch eine Approximation im Sinne von Hartree-Fock nicht erfasst sind oder respektiert werden können. Dieser Parameter stellt somit ein oberflächliches Maß für die Güte einer Theorie dar. Oberflächlich deswegen, weil dieser Wert noch lange nichts über die Details der Dynamik bzw. über die richtige oder falsche theoretische Bewertung von dynamischen Aspekten bezüglich der berücksichtigten Wechselwirkungen des Näherungsverfahrens auszusagen vermag, weil er ja nur eine Energiebilanz ausgleicht. Diese Bewertung lässt also immer noch einen erheblichen physikalischen Spielraum bei der Beschreibung eines molekularen Systems zu. Dennoch ist das Näherungsverfahren nach Hartree-Fock eine sehr erfolgreiche Rechenmethode, die in der Atom- und Molekülphysik weit verbreitet ist.

Im Allgemeinen berücksichtigt der Ansatz einer Slater-Determinante also lediglich das Pauli-Prinzip, nicht aber die wegen der Wechselwirkung untereinander auftretende Korrelation der Elektronen. In einem neuen Verfahren (siehe nächsten Abschnitt 4.1.6) wird dagegen die Gesamtwellenfunktion als eine Linearkombination von Slater-Determinanten angesetzt, wodurch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung besser berücksichtigt wird.

### 4.1.6 Die (Multi-)Konfigurations Methode (M)CI

① Kurzinformation zum (Multi-)Konfigurationsverfahren:

- Entwicklung der Vielteilchenwellenfunktion durch eine komplette Basis von Slater-Determinanten (CI)
- dadurch Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Im nächsten Schritt folgt eine lineare Kombination aller möglichen Slater-Determinanten (MCI) auf der Basis von LCAO Molekülorbitalen
- Bestimmung der elektronischen Wellenfunktion und der Energieeigenwerte über das Variationsprinzip

Die Configuration-Interaction (CI) Methode oder auch Konfigurations-Wechselwirkung ist konzeptionell das einfachste Verfahren, um dynamische Wechselwirkungen bzw. Korrelationen zu berücksichtigen. Sie beruht, wie auch das Hartree-Fock-Verfahren auf dem Variationsprinzip, diagonalisiert aber den exakten Vielelektron-Hamilton-Operator nicht nur für *eine*

Slaterdeterminante, sondern in einer Basis, die aus zusätzlichen Slater-Determinanten gebildet wird. Diese Basis ist eine Entwicklung der exakten Vielteilchen-Grundzustandswellenfunktion eines Moleküls nach Anregungstermen. Geht also quasi das Elektron aus dem Orbital  $a$  in das Orbital  $u$  über, so spricht man von einer Einfachanregung; entsprechend definiert man Zweifach- und Dreifachanregungen etc. Damit ergibt sich die Vielteilchenwellenfunktion zu:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,u} c_a^u |\Psi_a^u\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ u<v}} c_{ab}^{uv} |\Psi_{ab}^{uv}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ u<v<w}} c_{abc}^{uvw} |\Psi_{abc}^{uvw}\rangle + \dots \quad (4.71)$$

Der erste Summand beinhaltet keine Anregung, der zweite die Anregung eines Elektrons von Orbital  $a$  nach  $u$ , der dritte Term entspricht einer Zweifachanregung usw. Bei der Configuration-Interaction-Methode bleiben aber die in der Hartree-Fock-Rechnung bestimmten Molekülorbitale unverändert, das heißt, lediglich die Entwicklungskoeffizienten  $c_0$ ,  $c_a^u$  etc. werden variiert. Jede Slaterdeterminante steht für eine andere elektronische Konfiguration des Moleküls, aus deren Wechselbeziehung sich die Eigenzustände als Linearkombinationen ergeben (daher auch der Name „Configuration-Interaction“).

Eine Kombination aus den eben besprochenen Ansätzen des Hartree-Fock-Verfahrens, der Configuration-Interaction und oftmals auch der LCAO-Methode zur Beschreibung von molekularen Zuständen, also aus der Atom- und Orbitaltheorie, besteht in der sogenannten Multi-Konfigurations Methode, die das Problem der Korrelation, zumindest teilweise, umgehen soll. Die Grundannahme dabei ist, dass im Gegensatz zum Hartree-Fock Verfahren die antisymmetrischen Einteilchenproduktwellenfunktionen  $\phi_k$  aus Raum- und Spinanteil bereits bekannt seien und Basiszustände einer beliebigen Anzahl von Slater-Determinanten  $\Psi_{k_1, \dots, k_N}$  darstellen. Dann ist es ganz allgemein möglich, eine beliebige Wellenfunktion  $\psi$  als Linearkombination aller möglichen Slater-Determinanten Funktionen zu konstruieren, welche die Form hat:

$$\Psi = \sum_{k_1 < k_2 < \dots < k_N} C_{k_1, k_2, \dots, k_N} \cdot \Psi_{k_1, k_2, \dots, k_N} \quad (4.72)$$

Die Zustände  $k$ , die sowohl durch Raum- als auch durch Spinquantenzahlen charakterisiert seien, sind dabei aufsteigend geordnet, sodass die Wellenfunktion im Falle einer Permutation der Indizes  $k_1$  bis  $k_N$  höchstens ihr Vorzeichen (aufgrund entsprechender Symmetriebedingungen) ändert, ansonsten aber unverändert bleibt, was ihrer Vollständigkeit Ausdruck verleiht. Zur Rekapitulation: Im Hartree-Fock-Verfahren wurde also jeder Zustand des Moleküls durch eine einzige Slater-Determinante beschrieben, deren Orbitale variationell bezüglich der Energie optimiert wurden. Dabei wurden allerdings Korrelationseffekte nur bedingt berücksichtigt, wie wir ja wissen. Um diesen Rechnung zu tragen, erforderte es die Verwendung mehrerer elektronischer Konfigurationen des Moleküls, wie sie in der Configuration-Interaction mit einbezogen wurden. In der Configuration-Interaction blieben aber die Konfigurationen unverändert, und es wurde lediglich eine energetisch optimale Mischung dieser Konfigurationen bestimmt. Die aus den kanonischen Hartree-Fock-Orbitalen gebildeten Konfigurationen sind aber nicht die beste Wahl für das Configuration-Interaction-Verfahren. Stattdessen sollten die Konfigurationen beispielsweise besser aus den entsprechenden natürlichen Orbita-

len generiert werden. Die Grundidee der Multi-Configuration-Interaction-Methode besteht nun darin, die optimalen Orbitale zu finden, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften durch eine Wellenfunktion mit wenigen Konfigurationen darstellen zu können. Das Kriterium, um diese Orbitale zu erzeugen, ist natürlich die Minimalisierung der Energie. Welche Wellenfunktionen, sprich natürliche Orbitale, dann zum Einsatz kommen, werden wir gleich sehen.

Zunächst muss man diese neu konstruierte Wellenfunktion  $\psi$ , die eine Linearkombination aller möglichen Slater-Determinanten darstellt, in die Schrödinger-Gleichung  $\mathbf{H}\psi = E\psi$  einsetzen, und es gilt nun, die Koeffizienten  $C_{k_1, k_2, \dots, k_N}$  zu kennen. Dazu bildet man wieder den Erwartungswert des Hamilton-Operators (durch Multiplizieren mit  $\psi^*$  und Integrieren über alle elektronischen Koordinaten) und minimiert nach dem Variationsprinzip. Man erhält als Ergebnis des N-Teilchenproblems, die sich in den Zuständen  $k_1$  bis  $k_N$  befinden können, nun die neue Schrödinger-Gleichung(en):

$$\sum_{j=1}^N \sum_{k'_j} H_{kj, k'_j} C_{k_1, \dots, k'_j, \dots, k_N} + \sum_{i,j=1}^N \sum_{k'_i, k''_j} V_{ki, kj, k'_i, k''_j} C_{k_1, \dots, k'_i, \dots, k''_j, \dots, k_N} = E \cdot C_{k_1, \dots, k_N} \quad (4.73)$$

Der Beitrag der kinetischen Energie der Elektronen im Kernpotential hat dabei die Form:

$$H_{kk'} = \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{k'} dV \langle \eta_s | \eta_{s'} \rangle ; \quad (4.74)$$

wobei die Spinfunktionen  $\eta_s$  und  $\eta_{s'}$  den Orthogonalitätsbedingungen unterliegen. Der Ausdruck für die Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $V_{kk', k''_k''}$  lautet:

$$V_{kk', k''_k''} = \int \psi_k^*(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{k'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{k''}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{k''}(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \langle \eta_s | \eta_{s'} \rangle \langle \eta_{s''} | \eta_{s''} \rangle \quad (4.75)$$

Für die Koeffizienten  $C_{k_1, \dots, k'_j, \dots, k_N}$  der neuen Schrödinger-Gleichung gelten aufgrund der speziell präparierten (sortierten) Zustände  $k_1$  bis  $k_N$ , dass ihre Werte gleich Null sind, falls zwei oder mehrere Zustände  $k_j$  identisch sind. Die Vorzeichen der Koeffizienten ändern sich gemäß der Permutation der Indizes  $k_j$ . Der Satz von Schrödinger-Gleichungen stellt ein homogenes lineares Gleichungssystem dar, welches numerisch gelöst werden kann, sofern die Anzahl der Koeffizienten bzw. die Anzahl der Slater-Determinanten nicht unendlich ist. Der Zusammenhang zur LCAO-Theorie besteht nun darin, dass oftmals die obigen Matrixelemente  $H_{kk'}$  und  $V_{kk', k''_k''}$  mit Wellenfunktionen  $\psi_k$  berechnet werden, die sich aus Linearkombinationen von Atomorbitalen  $\phi_j$  mit beliebigen Koeffizienten zusammensetzen und welche die oben angesprochenen natürlichen Orbitale repräsentieren. Diese Koeffizienten können beim ersten Iterationsschritt bestimmt werden, z.B. beim Berechnen der Hartree-Fock Gleichungen. Die Matrixelemente selbst sind dann gegeben durch Linearkombinationen aus Integralen über Atomorbitale. Diese Integrale werden dann auch Mehrfachzentren-Integrale genannt, wodurch sie den Molekülorbitalen Rechnung tragen:

$$\int \phi_j^* H \phi_j dV \quad \text{und} \quad \int \phi_j^*(r_{j1}) \cdot \phi_{j'}^*(r_{j1}) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \phi_{j''}(r_{j'1}) \cdot \phi_{j'''}(r_{j''1}) dV_1 dV_2 \quad (4.76)$$

Danach ist das lineare Gleichungssystem zu lösen, d.h., die Koeffizienten  $C_{k1, \dots, k'1, \dots, k''j, \dots, kN}$  und die korrespondierenden Eigenwerte zu berechnen.

Die mit der Multi-Konfigurations-Methode ermittelten Zustände verbessern nicht nur die Energie, sondern erlauben die Diskussion physikalischer und chemischer Prozesse, die mit Veränderungen der Wellenfunktionen verknüpft sind, mittels molekularer Orbitale. Dabei hat sich diese Methode insbesondere für die Berechnung von Wechselwirkungspotentialen und von akkuraten Wellenfunktionen, die aufgrund der multikonfiguralen Darstellung bereits nichtdynamische Korrelationseffekte weitgehend beinhalten, als recht effektiv erwiesen.

### 4.1.7 Weitere alternative Beschreibungen des Grundzustandes

① Kurzinformation zu Hylleraas Anfangszuständen:

- Berücksichtigung der elektronischen Wechselwirkungen durch spezielle elektronische Raumkoordinaten
- Entwicklung der Wellenfunktionen in höheren Potenzen dieser Koordinaten
- Bestimmung der elektronischen Wellenfunktion und der Energieeigenwerte über die Ritzsche Methode

Um die so entscheidende Elektron-Elektron-Wechselwirkung explizit in den Anfangszustand zu integrieren, werden gerne Wellenfunktionen konstruiert, welche die spezifischen elektronischen Raumkoordinaten oft ungeachtet einer physikalischen Bedeutsamkeit oder Anschauung direkt enthalten. Dazu werden die elliptischen Koordianten

$$s = |r_1| + |r_2|, \quad t = |r_2| - |r_1|, \quad u = |r_1 - r_2| \quad (4.77)$$

definiert, nach denen die sogenannte Hylleraas-Wellenfunktion nahezu in beliebigen Potenzen der Koordinaten s, t und u entwickelt werden kann. Als Beispiel sei hier eine 6-parametriges Wellenfunktion angegeben (siehe [Bro70]):

$$\psi^{\text{Hyl}} = N \cdot e^{-\beta s} \left( 1 + p_1 u + p_2 t^2 + p_3 s + p_4 s^2 + p_5 u^2 \right) \quad (4.78)$$

Die Parameter  $\beta$ ,  $p_1$  bis  $p_5$  und der Normierungsfaktor N sind dabei Koeffizienten, deren Werte sich aus der bestmöglichen Anpassung des Energieeigenwertes an die bekannte Grundzustandsenergie eines zu entwickelnden Zustandes über ein Variationsverfahren ergeben. Dieser Ansatz der „verschränkten“ Wellenfunktion kann leicht auf noch höhere Ordnungen und entsprechend viele Parameter erweitert werden. Das anzuwendende Variationsverfahren beruht dabei dann explizit auf der Ritzschen Methode, bei der man n linear unabhängige Funktionen



$f_i$  mit den richtigen Randbedingungen und, wenn möglich, unter den physikalisch problemangepassten Nebenbedingungen auswählt. Dann setzt man für die Wellenfunktion  $\psi$  die Entwicklung an:

$$\psi = \sum_{i=1}^n p_i \cdot f_i \quad (4.79)$$

Die Konstanten  $p_i$  werden als Variationsparameter aufgefasst, das heißt, die Entwicklung der Wellenfunktion in dieser Art und Weise ist ein spezieller Variationsansatz, der die Parameter  $p_i$  linear enthält. Die Funktionen  $f_i$  sind dabei im Allgemeinen weder normiert noch orthogonal. Man definiert deswegen einfach folgende Beziehungen:

$$\int f_i^* f_j dV = S_{ij} = S_{ji}^* \quad \text{und} \quad \int f_i^* H f_j dV = H_{ij} = H_{ji}^* \quad (4.80)$$

Setzt man also den obigen Ansatz für die Wellenfunktion in die stationäre Schrödinger-Gleichung ein und bildet den Erwartungswert durch Multiplikation mit dem konjugiert komplexen der Wellenfunktion und eine Integration über das Volumenelement  $dV$  und benutzt die eben definierten Beziehungen, so erhält man für die Koeffizienten  $p_j$  folgende Bestimmungsgleichung:

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - E \cdot S_{ij}) \cdot p_j = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, n \quad (4.81)$$

Diese Gleichung stellt ein Gleichungssystem für die Koeffizienten  $p_j$  dar, und es gibt nur nicht-triviale Lösungen, wenn die Determinanten der Koeffizientenmatrix null ist:

$$\text{Det}(H_{ij} - E \cdot S_{ij}) = 0 \quad (4.82)$$

Aus diesem verallgemeinerten Eigenwertproblem ergeben sich dann  $n$  Eigenwerte und  $n$  Eigenfunktionen

$$E_i, \quad p_1^i, \dots, p_n^i, \quad \psi_i = \sum_{j=1}^n p_j^i \cdot f_j, \quad i = 1, \dots, n \quad (4.83)$$

Die Wellenfunktionen  $\psi_i$  sind dann orthogonal bzw. können bei einer Entartung orthogonal gewählt werden. Bei passender Wahl der  $f_i$  (richtige Randbedingungen, Vollständigkeit) konvergieren für  $n \rightarrow \infty$  die Eigenwerte  $E_i$  bzw. die Wellenfunktionen  $\psi_i$  gegen die  $n$  tiefsten Energiewerte bzw. Eigenfunktionen. Sind die ausgewählten Funktionen  $f_i$  aber bereits orthonormiert, dann gilt für das Skalarprodukt

$$S_{ij} = \delta_{ij} \quad \text{und damit} \quad \text{Det}(H_{ij} - E \cdot \delta_{ij}) = 0. \quad (4.84)$$

Dann muss also nur noch die Matrix  $H_{ij}$  diagonalisiert werden.

Auf diese Weise hat Hylleraas bereits 1930 mit einer 8-parametrischen Funktion auf Basis von 1s-Wasserstoffwellenfunktionen die Grundzustandsenergie von Helium berechnet. Nachdem elektronische Rechner zur Verfügung standen, hat Pekeris 1962 die Rechnungen auf bis zu ca. 1000 (!) Parameter ausgedehnt. Er erhielt folgenden Wert:

$$E_0 = -5.8074488 \cdot E^* = -79.005 \text{ eV};$$

wobei  $E^*$  die Grundzustandsenergie ( $= \frac{1}{2}$  a.u.) eines Wasserstoffatoms darstellt. Er errechnete also einen Betrag, der etwas tiefer als der experimentelle Wert ist. Dies liegt daran, dass in dem von ihm verwendeten Hamilton-Operator zum Beispiel die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht berücksichtigt wurde. Durch immer komplexere Operatoren und immer mehr Parameter im Ansatz der Wellenfunktion kann sich so dem experimentellen Wert sicher immer besser genähert werden. Dies ist jedoch keine Garantie für eine gute Beschreibung der Dynamik und aller anderen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls. In wie weit solche Ansätze dann überhaupt noch einen physikalischen Sinn enthalten, stellt sich oftmals erst bei der Untersuchung hoch differentieller Wirkungsquerschnitte heraus. Hier ist ganz klar die Experimentalphysik aufgefordert derartige Spektren durch geeignete Messungen zu erzeugen, ansonsten verliert sich jede physikalische Anschauung in eine unüberschaubare Menge von bloßen Entwicklungskoeffizienten nahezu willkürlich angepasster Funktionen.

## 4.2 Die Transformationsvorschrift

### 4.2.1 Die Photoabsorption nach der zeitabhängigen Störungstheorie

① Kurzinformation zur zeitabhängigen Störungstheorie:

- Zeitabhängige Wellenfunktionen als Produkt aus einem elektronischen und nuklearen Anteil
- Die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten werden rekursiv bestimmt
- Das Matrixelement in Fermis-Goldener-Regel kann im allgemeinen Fall die Gestalt einer Bornschen-Reihe annehmen
- Die Schrödinger-Gleichung wird durch einen Molekül-, Strahlungsfeld- und Störoperator formuliert
- Die Störung durch das Strahlungsfeld kann in der Dipolnäherung berechnet werden

Bisher haben wir versucht, den ungestörten Anfangszustand eines Wasserstoffmoleküls quantenmechanisch mittels der stationären Schrödinger-Gleichung und geeigneten Wellenfunktionen zu erfassen. Je nach Anspruch und Hauptziel der Untersuchungen kann man Anfangswellenfunktionen wählen, die einem LACO-Ansatz, der Heitler-London-Methode, dem

Hartree-Fock-Modell usw. oder einer Kombination aus verschiedenen Aspekten all dieser Theorien entsprechen. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, auf die es uns bei diesen ganzen Untersuchungen besonders ankommt, sind, wie wir gesehen haben, nur mehr oder minder gut erfasst worden. Auch für den Endzustand der Reaktion gibt es, wie wir noch sehen werden, unterschiedliche Philosophien in Bezug auf die Wichtung der Wechselwirkung der geladenen Teilchen untereinander und damit auch verschiedene dynamische Verhaltensmuster der Fragmente. Nachdem wir aber zunächst einen stabilen Grundzustand generiert haben, gilt es also diesen jetzt wieder im Zuge einer Photoabsorption zu (zer-)stören. Die quantitative Beschreibung dieses Prozesses geschieht im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie der Quantenmechanik, die auf der Tatsache kleiner Störungen des Systems beruht. Von einer kleinen Störung spricht man immer dann, wenn die Störung nur einen kleinen Anteil an der Gesamtenergie des Systems ausmacht, das heißt, wenn sich die Energieeigenwerte des ungestörten atomaren oder molekularen Systems durch die Störung nicht wesentlich verschieben. Im Fall der Photoabsorption wird die Störung durch den eingebrachten Impuls bzw. die Energie des Photons qualifiziert. In Ion-Atom-Stößen ist hingegen das Verhältnis aus der Ladung  $q$  zur Geschwindigkeit  $v$  des Projektils das geeignete Maß für die Störung. Die eben genannte Voraussetzung ist aber nicht für alle Teilaspekte des ungestörten Vielteilchenproblems gewährleistet. Gerade die angesprochene Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist von einer sehr geringen Größenordnung, sodass man gezwungen sein wird, über störungstheoretische Ansätze niedriger Ordnung hinaus zu gehen, um zumindest die Energieeigenwerte präzise zu beschreiben.

Bei der zeitabhängigen Störungstheorie wird nun der Hamilton-Operator der prozessbeschreibenden, zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung in zwei Summanden aufgespalten:

$$i\hbar \cdot \dot{\psi} = \mathbf{H}\psi = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}^S)\psi \quad (4.85)$$

Die Zustandsfunktionen  $\psi$  dieser Eigenwertgleichung sind hierbei Wellenfunktionen, die sich zunächst noch aus elektronischen und nuklearen Anteilen zusammensetzen und entsprechend von einem ganzen Satz elektronischer und nuklearer Koordinaten (inklusive dem Spin etc.) abhängen. Wir werden später sehen, oder wissen auch schon bereits aus den Verfahren zur Beschreibung des molekularen Grundzustandes nach Heitler-London oder Hartree-Fock, wie man dieses rechentechnische Problem durch geeignete Näherungen bzw. physikalische Abschätzungen angemessen beschreiben kann.

Der Operator  $\mathbf{H}$  besteht nun zum einen aus einem Anteil  $\mathbf{H}_0$ , der den ungestörten Zustand des Systems beschreibt und zum anderen aus einem Term  $\mathbf{H}^S$ , der die Störung (S) des Atoms oder Moleküls (hier induziert durch ein Photon) quantifiziert. Beide Operatoren  $\mathbf{H}_0$  und  $\mathbf{H}^S$  selbst sollen keine explizite Zeitabhängigkeit aufweisen (Schrödinger-Bild)<sup>76</sup>, und die Störung an

<sup>76</sup> Die Zeitabhängigkeit der Störung kommt im allgemeinen Ausdruck des Übergangsmatrixelementes des Störoperators  $\mathbf{H}^S$  zur Geltung, der die zeitabhängigen Wellenfunktionen  $\psi^0(t)$  der Eigenwertgleichung des ungestörten Zustandes des Systems enthält:

$$\mathbf{H}_0 \psi_{\nu}^0 = i\hbar \dot{\psi}_{\nu}^0 \Rightarrow H_{\mu k}^S = \int \psi_{\mu}^{*0} \mathbf{H}^S \psi_k^0 dV$$

sich soll klein sein <sup>77</sup>. Die Wellenfunktion  $\psi$  hingegen ist zeitabhängig, wird aber nach den ungestörten, stationären Wellenfunktionen  $\phi_k$ , die Lösungen der stationären Eigenwertgleichung  $\mathbf{H}_0\phi_k = E_k\phi_k$  darstellen, entwickelt:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t) \cdot \phi_k(\mathbf{r}) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (4.86)$$

Die Zeitabhängigkeit des Systems kommt in den zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten  $c_k(t)$  zum Ausdruck. Setzt man diesen Ansatz in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ein und bildet den Erwartungswert, erhält man ein System aus gekoppelten Integralgleichungen aus denen man die Koeffizienten rekursiv bestimmen kann. Das Betragsquadrat dieser Parameter gibt die Wahrscheinlichkeit an, das System nach der Zeit  $t_{\text{Störung}}$  in einem gewissen Zustand anzutreffen. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit  $W$  von einem Anfangszustand  $k$  in einen Endzustand  $\mu$ , der durch ein Quasikontinuum, also durch eine Summe über alle möglichen Endzustände  $\Omega$  dargestellt sein kann, lässt sich im Grenzwert (unendlich) langer Störungszeiten  $t_{\text{Störung}}$  aus diesen Koeffizienten ableiten und ist als die bereits in Kapitel 2.3.4 angesprochene Fermis-Goldene Regel bekannt:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \sum_{\mu \in \Omega} \delta(E_\mu - E_k) \left| H_{\mu k}^S(0) \right|^2 \quad (4.87)$$

Die Delta-Funktion im Ausdruck dieser Übergangsrates trägt der Energieerhaltung bei der Absorption oder Emission eines Photonenquantes Rechnung. Das Matrixelement  $H_{\mu k}^S$  vermittelt die Übergangswahrscheinlichkeit von einem ungestörten Anfangszustand in einen Endzustand des Systems (der ein gebundener Zustand des ungestörten Systems sein kann oder aber, wie gesagt, im Quasikontinuum des Atoms oder Moleküls vorzufinden ist) induziert durch den Störoperator  $\mathbf{H}^S$ :

$$H_{\mu k}^S(0) = \int \phi_\mu^* \mathbf{H}^S \phi_k dV = \langle \phi_\mu | \mathbf{H}^S | \phi_k \rangle = M_{fi} \quad (4.88)$$

Ganz allgemein und von universeller Bedeutung kann ein solches Matrixelement aber auch durch eine Summe über alle möglichen Zwischenzustände I, II, ... repräsentiert werden:

$$M_{fi} = \langle \phi_\mu | \mathbf{H}^S | \phi_k \rangle + \sum_I \frac{\langle \phi_\mu | \mathbf{H}^S | \phi_I \rangle \langle \phi_I | \mathbf{H}^S | \phi_k \rangle}{(E_k - E_I + i\eta)} + \sum_{II} \frac{\langle \phi_\mu | \mathbf{H}^S | \phi_{II} \rangle \langle \phi_{II} | \mathbf{H}^S | \phi_k \rangle}{(E_k - E_{II} + i\eta)} + \dots \quad (4.89)$$

Dies ist die sogenannte Bornsche-Reihe, entwickelt in Potenzen des Wechselwirkungs- oder Störpotentials;  $\eta$  legt dabei die Integrationsrichtung fest (nach der Berechnung des Matrix-

<sup>77</sup> Die Störung der Form  $\mathbf{H}^S = \epsilon \mathbf{W}$  soll oder muss klein sein, sodass  $\mathbf{H} \approx \mathbf{H}_0$ ; dies ist nötig damit die zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion am Anfang ( $t = 0$ ) den rein ungestörten Zustand des Systems repräsentieren. Die Beimischung im Verlauf der Störung entwickelt sich nur langsam mit der Zeit, sodass  $c_n(t) \approx c_n(0) = 1$ . Der Kleinheitsparameter  $\epsilon$  gewährleistet diese notwendige Bedingung.

mentenes  $M_{fi}$ , also der Ausführung der Integration, muss der Übergang  $\eta \rightarrow 0$  durchgeführt werden). Wir führen den Gebrauch der Bornschen-Reihe gleich noch näher aus.

Zurückkehrend auf die Prozessgleichung der Photoabsorption durch das Molekül in Form der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, stellt sich der Gesamt-Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$  dar als eine Summe aus dem eigentlich bekannten Hamilton-Operator des Moleküls  $\mathbf{H}_{e/N}$  selbst, dem Hamilton-Operator für das Strahlungsfeld  $\mathbf{H}_L$  und dem Störoperator  $\mathbf{H}^S$ :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{e/N} + \mathbf{H}_L + \mathbf{H}^S \quad (4.90)$$

Den molekularen Hamilton-Operator haben wir schon ganz zu Anfang kennengelernt. Er beschreibt die Bewegung beider Elektronen im Zweizentren-Coulomb-Potential des diatomaren, homonuklearen Moleküls. Deswegen kann man auch zunächst einmal die Schrödinger-Gleichung in Bezug auf die Kernkoordinaten  $R_1$  und  $R_2$  in folgender Form notieren:

$$\mathbf{H}_{e/N} \Phi(R_1, R_2) = \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} + \frac{e^2}{|R_1 - R_2|} + W(R_1 - R_2) \right] \Phi(R_1, R_2) = E \cdot \Phi(R_1, R_2) \quad (4.91)$$

Dabei ist die Funktion  $W(R_1, R_2) = W(R_1 - R_2)$  die Lösung einer Eigenwertgleichung, bei der sich ein Elektron im gemeinsamen Potential beider Kerne bewegt, was als Parameter vom internuklearen Kernabstand  $\Delta R$  abhängt;  $W \rightarrow W(\Delta R)$ :

$$\left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|r - R_1|} - \frac{e^2}{|r - R_2|} \right) \psi(r, R_1, R_2) = W \cdot \psi(r, R_1, R_2) \quad (4.92)$$

Dieser Zusammenhang, der in die Schrödinger-Gleichung in Kernkoordinaten eingeht, unterstreicht auch noch einmal, dass die Bindung des Moleküls trotz der repulsiven Coulomb-Kraft, die zwischen beiden Kernen herrscht ( $\propto 1/|R_1 - R_2|$ ), durch eine bindende Energie  $W$  vermittelt wird, die aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit *beiden* Kernen zustande kommt (daher der Name kovalente oder Elektronenpaarbindung). Die problemangepassten Koordinaten des Systems sind jedoch Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, die sogenannten Jacobi-Koordinaten (siehe z.B. [Gre92]):

$$\begin{aligned} R_S &= \frac{m_1 R_1 + m_2 R_2}{m_1 + m_2} & m_S &= m_1 + m_2 \\ \Delta R &= R_1 - R_2 & \mu &= \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

Mit ihrer Hilfe und der Quantisierungsvorschrift des Impulsvektors  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ , lässt sich die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffmoleküls umschreiben auf:

$$\mathbf{H}_{e/N} \Omega(R_S, \Delta R) = \left( -\frac{\hbar^2 \Delta_S^2}{2m_S} - \frac{\hbar^2 \Delta_r^2}{2\mu} + V(\Delta R) \right) \Omega(R_S, \Delta R) = E \cdot \Omega(R_S, \Delta R) \quad (4.93)$$

Das Potential  $V(\Delta R)$  in der obigen Gleichung beschreibt dabei die Energie der beiden Elektronen im Feld der beiden Kerne und die Coulomb-Wechselwirkungsenergie der beiden Nucleonen untereinander und lässt sich somit auch schreiben als:

$$V(\Delta R) = \frac{e^2}{\Delta R} + W(\Delta R) \quad (4.94)$$

Die Wellenfunktion  $\Omega$ , also die Eigenfunktion der Schrödinger-Gleichung ausgedrückt in internen Variablen des Systems, hängt von den Schwerpunkts-  $R_S$  und Relativkoordinaten  $\Delta R$  ab und lässt sich damit durch eine Produktwellenfunktion ersetzen:

$$\Omega(R_S, \Delta R) = e^{iK_S R_S} \cdot \chi(\Delta R) \quad (4.95)$$

Auch der Energieeigenwert lässt sich aufspalten. Er setzt sich aus einer kinetischen Energie für die Bewegung des Schwerpunkts und einem Anteil für die Relativbewegung  $E'$  zusammen:

$$E = E' + \frac{\hbar^2 K_S^2}{2m_S} \quad (4.96)$$

In die Energie der internen Bewegung  $E'$  gehen nun alle Aspekte und Beiträge (elektronische, vibronische und die Rotationsenergie) ein, die wir in Kapitel 2.3.4 schon kennengelernt haben.

$$E' = V(R_e) + \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar\omega + \frac{J \cdot (J+1) \hbar^2}{2\Theta} ; \quad (4.97)$$

wobei  $\Theta$  wieder das Trägheitsmoment des Moleküls darstellt,  $n$  den Vibrations-,  $J$  den Rotationsmodus und  $R_e$  den mittleren Abstand der Kerne im Grund- oder Gleichgewichtszustand des molekularen Systems.

Der Hamilton-Operator des elektromagnetischen Feldes  $\mathbf{H}_L$  ist von ganz einfacher Natur, beschreibt er doch ein Feld von entkoppelten, harmonischen, quantenmechanischen Oszillatoren:

$$\mathbf{H}_L = \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} \mathbf{b}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{b}_{\lambda} \quad (4.98)$$

Dieser Operator zählt mit Hilfe des Teilchenzahloperators  $\mathbf{b}_{\lambda}^{\dagger} \mathbf{b}_{\lambda}$  die Anzahl der anwesenden Feldquanten  $\hbar\omega_{\lambda}$  ab und summiert sie zu einer Gesamtenergie auf, die im elektromagnetischen Strahlungs- bzw. Störfeld vorhanden ist. Die Erzeuger- und Vernichterooperatoren  $\mathbf{b}_{\lambda}^{\dagger}$  und  $\mathbf{b}_{\lambda}$  gehorchen dabei den für Bosonen (Achtung: Minuszeichen !) bekannten Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{b}_\lambda \mathbf{b}_\nu^+ - \mathbf{b}_\nu^+ \mathbf{b}_\lambda &= \delta_{\lambda\nu} \\
 \mathbf{b}_\lambda \mathbf{b}_\nu - \mathbf{b}_\nu \mathbf{b}_\lambda &= 0 \\
 \mathbf{b}_\lambda^+ \mathbf{b}_\nu^+ - \mathbf{b}_\nu^+ \mathbf{b}_\lambda^+ &= 0
 \end{aligned}
 \tag{4.99}$$

Sie gehen als zeitabhängige Amplituden in das Vektorpotential  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  der elektromagnetischen Strahlung ein, welches im einfachsten Falle die Form eines ebenen, monochromatischen externen Feldes hat:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_\lambda \boldsymbol{\varepsilon}_\lambda \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 \cdot V \cdot \omega_\lambda}} \left( \mathbf{b}_\lambda e^{ik_\lambda r} + \mathbf{b}_\lambda^+ e^{-ik_\lambda r} \right);
 \tag{4.100}$$

wobei  $\boldsymbol{\varepsilon}_\lambda$  der Polarisationsvektor und  $k_\lambda$  der Wellenvektor des Zustandes ist, auf den das Photonfeld der Frequenz  $\omega_\lambda$  wirkt.  $\varepsilon_0$  ist die dielektrische Konstante und  $V$  stellt das Volumen dar, in dem sich die Lichtwelle ausbreitet; natürlich unter Berücksichtigung der Periodizitätsbedingungen bzw. der Normierung. Liegt ein Photonfeld mit  $n_\lambda$  Photonen im Zustand  $\lambda$  vor, wird ganz allgemein dieser Zustand beschrieben durch:

$$\Phi_\lambda = \frac{1}{\sqrt{n_\lambda!}} \cdot (\mathbf{b}_\lambda^+)^{n_\lambda} \Phi_0;
 \tag{4.101}$$

wobei  $\Phi_0$  den Vakuumzustand beschreibt, bei dem noch kein reales Photon im Strahlungsfeld vorhanden ist, sondern erst durch ( $n_\lambda$ -maliges; für  $n$  Photonen) Anwenden des Erzeugeroperators  $\mathbf{b}_\lambda^+$  generiert werden muss. Das Matrixelement  $M_{\text{rad}}$  für die Absorption von  $n$  Lichtquanten ist dann einfach gegeben durch:

$$M_{\text{rad}} = \langle \Phi_f | \mathbf{b}_\lambda | \Phi_\lambda \rangle = \sqrt{n_\lambda}.
 \tag{4.102}$$

Es hinterlässt nach seiner Anwendung ein um  $n$  Photonen reduziertes (Synchrotron-) Strahlungsfeld der Form

$$\Phi_f = \frac{1}{\sqrt{(n_\lambda - 1)!}} \cdot (\mathbf{b}_\lambda^+)^{n_\lambda - 1} \Phi_0.
 \tag{4.103}$$

Die Wellenfunktionen  $\Phi_\lambda$  und  $\Phi_f$  sind dabei natürlich Eigenfunktionen des ungestörten Hamilton-Operators des elektromagnetischen Felds  $\mathbf{H}_L$ .

Das Vektorpotential  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  beschreibt nicht nur die Existenz und die Veränderung des anliegenden Strahlungsfelds, sondern geht auch ganz allgemein in den (Stör-)Feldoperator  $H^*$  der elektromagnetischen Strahlung ein, der an ein geladenes Teilchen (z.B. ein Elektron), in Anwesenheit eines (beliebigen) Potentials  $V$  (es bilanziert die Impulserhaltung), ankoppelt:

$$\mathbf{H}^* = \frac{1}{2m_0} \cdot (\mathbf{p} - e \cdot \mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad (4.104)$$

Das Potential  $V$  und das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  sind dabei Funktionen der elektronischen Koordinaten bzw. der Koordinaten des geladenen Teilchens. Multipliziert man den Klammerausdruck aus und berücksichtigt den für elektromagnetische Felder allgemein gültigen Zusammenhang  $\text{div}\mathbf{A} = 0$  (Coulomb-Eichung<sup>78</sup>), so erhält man:

$$\mathbf{H}^* = \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V \right) - \left( \frac{e}{m_0} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - \frac{e^2}{2m_0} \cdot \mathbf{A}^2 \right) \quad (4.105)$$

Der erste Klammerausdruck stellt die kinetische und potentielle Energie des Teilchens dar und ist gegeben durch den beliebig präparierten Anfangszustand. Der zweite Klammerausdruck jedoch beschreibt die Wechselwirkung des Strahlungsfeldes mit dem geladenen Teilchen und stellt damit den gesuchten Wechselwirkungsoperator  $\mathbf{H}^S$  dar, der einen Übergang des molekularen Systems vermitteln kann. Dabei repräsentiert der zweite Summand in der Klammer einen Zwei-Photonen-Prozess, der zu einem Ionisationsquerschnitt durch Compton-Streuung beiträgt, die bei höheren Photonenenergien ( $\geq 1$  keV) besonders in Erscheinung tritt. Wenn die Intensität des Lichts nicht zu groß ist (und davon können wir hier bei der zur Verfügung stehenden Synchrotronstrahlungsquelle ausgehen; eine quantitative Abschätzung findet man in [Sch97]), kann man den Term in quadratischer Ordnung des Vektorpotentials vernachlässigen. Als Wechselwirkungsoperator zwischen dem Photonenfeld und dem Elektron der Masse  $m_0 = m_e$  bleibt demnach übrig:

$$\mathbf{H}^S = -\frac{e}{m_e} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} \quad (4.106)$$

Oftmals führt man noch den Polarisationsvektor  $\mathbf{P}$  des Lichts ein<sup>79</sup>, der mit dem Vektorpotential  $\mathbf{A}$  trival verknüpft ist über:

$$\varepsilon_0 = \mathbf{P} \varepsilon_0 = i\omega \cdot \mathbf{A} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{A} = -i \cdot |\mathbf{A}| \mathbf{P} = -iA_0 \mathbf{P} \quad (4.107)$$

Mit diesem Zusammenhang, der obigen Definition des Vektorpotentials und dem Impulsoperator  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  ergibt sich letztendlich der sogenannte Dipoloperator für die Wechselwirkung eines von außen eingestrahlten Photons mit einem Atom oder Molekül:

$$\mathbf{H}^S = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} \cdot A_0 \sum_{\lambda} e^{ik_{\lambda} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{P} \cdot \nabla_{\lambda} \quad (4.108)$$

<sup>78</sup> Beziehungsweise gilt nach der Coulomb-Eichung in Verbindung mit dem Vektorpotential  $\mathbf{A}$  der Zusammenhang:  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar\nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ ; wobei  $\mathbf{p}$  den Impulsoperator bezeichnet und woraus folgt:  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ .

<sup>79</sup> Der Polarisationsvektor  $\mathbf{P}_{\lambda}$  wird oftmals eingeführt durch  $\mathbf{P}_{\lambda} = \mathbf{A}_{\lambda}/|A_0|$ , was zu der mathematischen Verknüpfung  $\mathbf{P} = i\mathbf{P}_{\lambda}$  führt.



Aus Kapitel 2.3.4 wissen wir bereits, dass im Falle der hier zulässigen Dipolnäherung von den entwickelten, ebenen Wellen des Strahlungsfeldes in Form der Exponentialfunktion  $e^{ikr}$  nur der jeweils erste Term mit dem Wert 1 beiträgt, sodass ein (Dipol-)Matrixelement, welches auf Eigenfunktionen  $\psi_f$  und  $\psi_i$  des Störoperators  $\mathbf{H}^S$  wirkt, mit folgender Gestalt verbleibt:

$$M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{H}^S | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \nabla | \psi_i \rangle = T_v \quad (4.109)$$

Aufgrund des Nabla-Operators  $\nabla$ , also der Ableitung nach den Raumkoordinaten, wird diese Form des Matrixelements  $T_v$  („T“ steht für den englischen Begriff „Transition“, also „Übergang“) Geschwindigkeitsform (Index „v“) genannt. Neben dieser Art der Darstellung gibt es zwei weitere Darstellungsmöglichkeiten, die sogenannte Längenform (l) und die Beschleunigungsform (a). Alle Formen können ineinander, bei gleichzeitiger Anwendung einer Eichtransformation für die entsprechenden Wellenfunktionen, überführt werden und sind so äquivalent. Dies gilt aber streng genommen nur dann, wenn die exakten Anfangs- und Endzustandwellenfunktionen eines Problems bekannt sind. Wie wir aber gesehen haben, können Mehr- bzw. Vielteilchensysteme nur durch genäherte Wellenfunktionen beschrieben werden. So kommt es, dass die drei Darstellungsformen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Dies kommt daher, weil

- die **Längenform**  $T_l = \langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle$  große Werte von r stark wichtet,
- die **Geschwindigkeitsform**  $T_v = \langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} | \psi_i \rangle$  Änderungen von r besonders wichtet,
- die **Beschleunigungsform**  $T_a = \langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \frac{1}{r^2} | \psi_i \rangle$  kleine Werte von r nachhaltig wichtet.

Eine gute Beschreibung der Zustände drückt sich also durch die Tatsache aus, dass sich nur geringfügig unterschiedliche Ergebnisse in den verschiedenen Darstellungsformen ergeben. Andersherum gesehen kann man allein durch die Wahl der Darstellung zum Beispiel sehr kernnahe Aspekte des elektronischen Übergangs (in der Beschleunigungsform) oder aber auch Eigenschaften der sehr weit außen gebundenen Elektronen und deren Promotionen (in der Längenform) gezielt untersuchen.

Anhand der verschiedenen Darstellungsformen sieht man aber schon, dass nur einige wenige Matrixelemente des Dipoloperators von Null verschieden sind. Dies kann man in gewissen Auswahlregeln zusammenfassen:

- Der Dipoloperator verkoppelt nur Drehimpulseigenzustände, die sich um den Wert 1 unterscheiden ( $\Delta L = \pm 1$ ).
- Der Gesamtdrehimpuls J darf sich maximal um den Wert 1 unterscheiden ( $\Delta J = -1, 0, 1$ ).
- Die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Quantisierungsachse M darf sich ebenfalls um maximal 1 unterscheiden ( $\Delta M = -1, 0, 1$ ).
- Es gibt keine Kopplung, wenn beide Zustände den gleichen Gesamtdrehimpuls haben und beide Projektionen Null sind (nicht gleichzeitig:  $\Delta L = 0, M = 0$  und  $\Delta M = 0$ ).

Wir werden später noch einmal genauer auf diese und andere wichtige Auswahlregeln zurückkommen.

## 4.2.2 Die Many-Body-Perturbation-Theorie (MBPT)

① Kurzinformation zur Viel-Teilchen-Störungstheorie (MBPT):

- Beschreibung einer Photodoppelionisation in der Dipolnäherung erfordert eine direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann als zweite Störung in das Matrixelement mit einbezogen werden: Dies führt zu einer Störungstheorie höherer Ordnung
- Diese Vorgehensweise bringt Stufenprozesse von der Art SO, TS1 und GSC hervor
- Alternativ kann die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als separate Störung betrachtet werden, die elektronische Wellenfunktionen erfordert, welche sensitiv auf Coulomb-Abstoßungen sind

Unabhängig in welcher Darstellungsform das Übergangsmatrixelement gebildet wird, der Dipoloperator bleibt ein sogenannter Einteilchenoperator<sup>80</sup>. Das heißt, dass die Störung  $\mathbf{H}^S$  in Form einer Photoabsorption generell immer auf einen Einteilchenzustand bzw. auf ein Produkt aus solchen unabhängigen Zustandsfunktionen angewendet werden kann. Der Operator in all seinen bekannten Darstellungen kann dabei immer nur auf den Koordinatensatz ( $r$ ) eines Teilchens (*entweder* Teilchen 1 *oder* 2) gleichzeitig angewendet werden. Eine Störung auf einen Produktzustand unabhängiger Teilchen spaltet sich demnach also auf in die beiden möglichen Terme:

$$\langle f_2 f_1 | \mathbf{H}^S | i_1 i_2 \rangle = \langle f_2 | i_2 \rangle \langle f_1 | \mathbf{H}^S | i_1 \rangle \quad (4.110)$$

und

$$\langle f_2 f_1 | \mathbf{H}^S | i_1 i_2 \rangle = \langle f_2 | \mathbf{H}^S | i_2 \rangle \langle f_1 | i_1 \rangle \quad (4.111)$$

Beide Ergebnisse sind überhaupt nur dann von Null verschieden, wenn im ersten Fall der Anfangszustand  $i_2$  gleich dem Endzustand  $f_2$  bzw. wenn im zweiten Fall der Anfangszustand  $i_1$  identisch mit dem Endzustand  $f_1$  ist. Sind aber Anfangs- und Endzustand verschieden ( $i \neq f$ ), das heißt beide Zustände  $i_{1/2}$  und  $f_{1/2}$  sind Eigenfunktionen des hermiteschen Hamilton-Operators  $\mathbf{H}^S$  aber haben ungleiche Eigenwerte, verschwindet das Skalarprodukt  $\langle f_{1/2} | i_{1/2} \rangle = 0$ , sprich die Eigenfunktionen des Anfangszustandes ist orthogonal zum Endzustand. Demnach löst der Dipoloperator für unabhängige Teilchenzustände nur Einfachionisationen aus, bei denen das zweite Elektron seinen Anfangszustand nicht verändert. Eine suk-

---

<sup>80</sup> Dies ist in der Tat ein Streitpunkt, da der Dipoloperator zum Beispiel in der Längenform letztendlich die Gestalt  $\mathbf{H}^S \propto \mathbf{P} \cdot (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots)$  annimmt und somit die Eigenschaften eines Vielteilchenoperators verkörpert. An diesem Endergebnis lässt sich nicht rütteln! In der Herleitung des Dipoloperators hatten wir jedoch explizit Zwei-Photonen-Prozesse ausgeschlossen.

zessive Änderung beider Zustände ist, wie wir gesehen haben, nur in höherer Ordnung des Wechselwirkungsoperators  $\mathbf{H}^S$  ( $\propto A^2$ ; siehe oben Gleichung 4.104) möglich und tritt erst bei hohen Intensitäten (etwa bei einem Laserfeld; siehe z.B. [Sta01+02]) in Erscheinung. Demnach ist jede erfolgreiche Doppel- oder Mehrfachionisation eine direkte Folge von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen  $\mathbf{V}_{ee}$ , die bis jetzt nicht explizit im Störoperator  $\mathbf{H}^S$  auftauchen, sondern Teil des bekannten Hamilton-Operators des Moleküls  $\mathbf{H}_{e/N}$  selbst sind. Nun gibt es im Grunde zwei Philosophien, diesen Sachverhalt zu behandeln: Zum einen kann man versuchen den elektronischen Wechselwirkungsanteil  $\mathbf{V}_{ee}$  als exakt zu lösenden Teil des Moleküloperators  $\mathbf{H}_{e/N}$  mathematisch zu behandeln, zum anderen kann man aber auch den elektronischen Wechselwirkungsanteil  $\mathbf{V}_{ee}$  abspalten und als eine zweite Störung mit in die Störungsrechnung einbeziehen. Im letzteren Fall ist man dann dazu gezwungen, Störungstheorie in höherer, sprich zweiter Ordnung im Sinne der Bornschen Reihe zu betreiben. Man spricht dann auch von der sogenannten Viel-Teilchen-Störungs-Theorie (engl. „Many-Body-Perturbation-Theorie“ MBPT; siehe [Brü55 sowie Gol57]), bei der die erste Ordnung immer noch die Störung durch das außen anliegende elektromagnetische Feld darstellt. Die zweite Ordnung repräsentiert nun aber eine Kombination aus einer Photoabsorption  $\mathbf{H}^S$  und einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $\mathbf{V}_{ee}$ , bei der Zwischenzustände bevölkert werden, bevor beide Elektronen einen Kontinuumszustand einnehmen. Die beiden Operatoren bzw. ihre Matrixelemente können im Prinzip in drei unterschiedlichen Kombinationen vertreten sein:

$$1.) \quad M_{\text{TS1}} = \sum_{\mathbf{I}} \frac{\langle f_2 f_1 | \mathbf{V}_{ee} | \mathbf{I} i_2 \rangle \langle \mathbf{I} i_2 | \mathbf{H}^S | i_1 i_2 \rangle}{(E_{12} - E_{\mathbf{I}} + i\eta)}$$

$$2.) \quad M_{\text{SO}} = \sum_{\mathbf{I}} \frac{\langle f_2 | \mathbf{V}_{ee} | \mathbf{I} \rangle \langle \mathbf{I} f_1 | \mathbf{H}^S | i_1 i_2 \rangle}{(E_{12} - E_{\mathbf{I}} + i\eta)}$$

$$3.) \quad M_{\text{GSC}} = \sum_{\mathbf{I}} \frac{\langle f_2 | \mathbf{H}^S | \mathbf{I} \rangle \langle \mathbf{I} f_1 | \mathbf{V}_{ee} | i_1 i_2 \rangle}{(E_{12} - E_{\mathbf{I}} + i\eta)}$$

Die erste Kombination beschreibt einen Prozess, bei dem zunächst das eingestrahelte Photon mit einem Elektron wechselwirkt und dieses in einen Zwischenzustand  $\mathbf{I}$ , der ein angeregter oder bereits ein niedriger Kontinuumszustand des Systems sein kann, promoviert (siehe Abbildung 4.9). Das angeregte oder freie Elektron wechselwirkt dann mit dem zweiten, gebundenen Elektron via Coulomb-Abstoßung, sodass beide schließlich einen Kontinuumszustand  $f_1$  und  $f_2$  bevölkern. Die Ionisation des zweiten gebundenen Teilchens erfolgt also durch einen Elektronenstoß. Es handelt sich somit um einen Zwei-Stufen-Prozess der Art  $(\gamma, e, 2e)$  mit einer Projektilwechselwirkung und trägt daher den englischen Namen „Two-Step-1“ Prozess (TS1). Dabei ist es aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen prinzipiell egal, welches der beiden Elektronen zunächst durch die Photoabsorption promoviert werden soll und dann mit dem anderen Elektron wechselwirkt, sodass bei all den hier aufgelisteten Prozessen entsprechende Terme aufgrund der Austauschbarkeit zu erwarten sind, die bei der Berechnung der Übergangsamplituden berücksichtigt werden müssen.

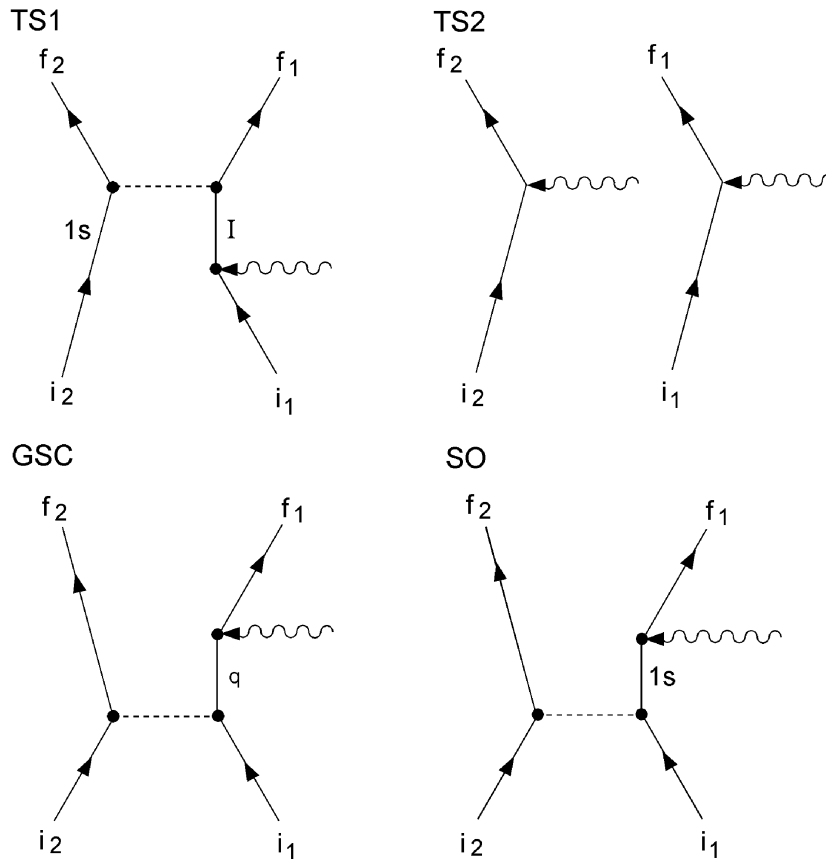
Die beiden Kombinationen 2.) und 3.) sind vom Prinzip her sehr ähnlich und werden in der Literatur nicht immer unterschieden. Hier sollen sie aber getrennt voneinander besprochen werden: Im Fall des sogenannten SO- oder Shake-Off-Prozesses (engl. für Abschüttelungsprozess) absorbiert ein Elektron durch das Photon so viel Energie, dass es instantan und adiabatisch in einen hohen Kontinuumszustand promoviert wird (siehe Abbildung 4.9). Das verbleibende Elektron selbst befindet sich noch immer in einem Eigenzustand des ungestörten Gesamtsystems, jedoch nun in einem anderen (unabgeschirmten) Potential als ursprünglich (Zwischenzustand I). Der ungestörte Eigenzustand des Systems kann einen gewissen Überlapp mit den Kontinuumszuständen dieses Zwischenzustandes besitzen, sodass eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit für das zweite Elektron besteht und schließlich beide Elektronen ionisiert werden können. Dieser Stufen-Mechanismus hat kein klassisches Bild, da er ja nicht durch einen gewöhnlichen (e,2e)-Stoßprozess begleitet wird, sondern eine Konsequenz quantenmechanischer Formalismen darstellt. Die Interpretation dieser Art der Ionisation wird in der Literatur als „Sudden Approximation“ diskutiert (siehe [Åbe76]). Der Shake-Off Prozess ist von seiner Grundidee im Vergleich zu dem TS1-Prozess nicht sehr verschieden, jedoch kann hier die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Anfangszustand ausgeschaltet werden, ohne dabei die Möglichkeit einer Doppelionisation auszuschließen.

Die dritte Kombination stellt die sogenannte Grundzustands-Korrelation (engl. „Ground-State-Correlation“ GSC) dar. Bei diesem Zwei-Stufen-Prozess nimmt zunächst ein Elektron durch die Wechselwirkung mit dem anderen Elektron einen Kontinuumszustand ein, während das andere in einem Zwischenzustand verbleibt, bis auch dieses durch die Photoabsorption ionisiert wird (siehe Abbildung 4.9). In diesem Modell wird der Energieerhaltungssatz verletzt, da zunächst eine Autoionisation stattfindet und dem System damit Energie entzieht, bevor das von außen eingestrahlte Energiequant die Energiebilanz wieder ausgleicht. Ein solcher Prozess ist nur innerhalb eines kleinen Zeitfensters  $\Delta t$  erlaubt, welches von der Heisenbergschen-Unschärferelation  $\Delta t \leq \hbar/\Delta E$  zugelassen wird. In dieser Tatsache verborgen liegt auch die Gemeinsamkeit der beiden Kombinationsmöglichkeiten 2.) und 3.): Beide Prozesse müssen sehr schnell vonstatten gehen, und als Resultat wird im Endzustand der Reaktion immer ein sehr schnelles, energiereiches und ein sehr langsames, energiearmes Elektron vorliegen. Beiden Mechanismen liegt ein quantenmechanischer Zusammenhang zu Grunde, und dadurch unterscheiden sie sich deutlich von dem klassischen Bild des TS1. Hinsichtlich der Bedeutung der elektronischen Wechselwirkung im Anfangszustand sind sie jedoch sehr unterschiedlich.

Eine zusätzliche, denkbare, gleichartige Kombination aus  $V_{ee}$  und  $V_{ee}$  ist aufgrund der Energieerhaltung nicht möglich (eine zweifache Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist ohne zugeführte Energie von außen durch ein eingestrahltes Photon über  $H^S$  nicht erlaubt). Eine Kombination aus zwei Operatoren  $H^S$  und  $H^S$  würde eine sukzessive Wechselwirkung *eines* Photons mit den beiden unabhängigen Elektronen beschreiben und damit eine Aufteilung des Lichtquants bedeuten, was ebenfalls nicht erlaubt ist <sup>81</sup>.

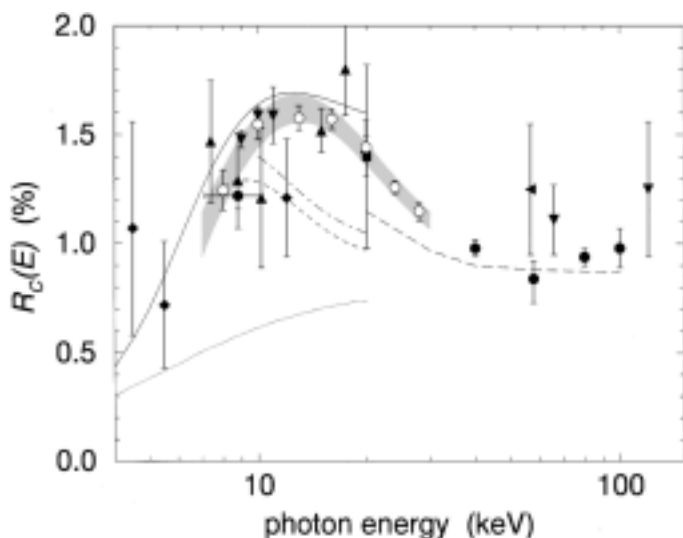
---

<sup>81</sup> Ist das Projektil ein massebehaftetes Teilchen wie etwa ein Elektron oder Proton, stellt diese Art der Doppelionisation aber durchaus eine zulässige Option dar. Dieses Szenario repräsentiert einen Zwei-Stufen-Prozess mit zweimaliger Wechselwirkung eines Projektils und ist daher als TS2-Prozess (engl. „Two-Step-2“ Process) in der Literatur bekannt.



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung der Mehrstufenprozesse TS1, TS2, GSC und SO im Sinne der zweiten Ordnung der Vielteilchenstörungstheorie (MBPT) in Form von Feynman-Diagrammen (aus [Spi96b]).

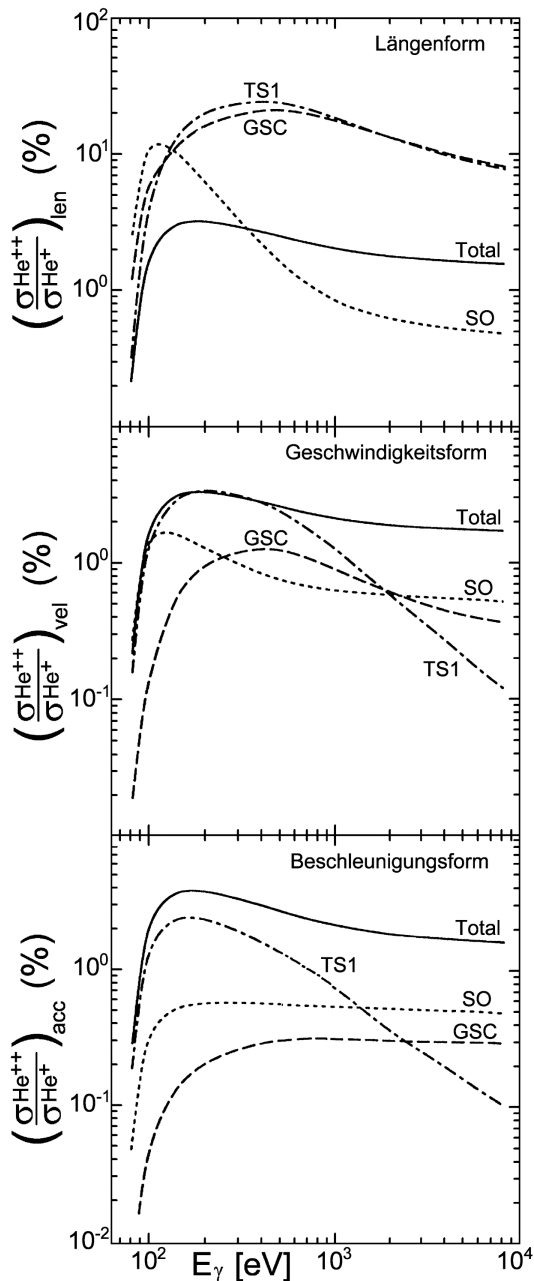
Wie schon angedeutet, wird das „abgeschüttelte“ Elektron des Shake-Off-Prozesses (SO) und das autoionisierte Elektron des Grundzustands-Korrelations-Modells (GSC) eher niederenergetisch sein, wohingegen das Elektron der Photoabsorption einen hochenergetischen Kontinuumszustand bevölkert. Beim klassischen TS1-Prozess hingegen liegt ein konservativer (e,2e)-Stoßprozess zugrunde, bei dem gleiche Energieaufteilungen wahrscheinlicher sind. Dies gilt vor allem bei sehr niederenergetischen Elektronen nahe an der Schwellenenergie des Ionisationsprozesses und ist sonst im Sinne einer Rutherford-Streuung an die vierte Potenz des Impulsübertrags gebunden. Trägt das stoßende „Projektile“-Elektron durch die Photoabsorption zuviel Energie und ist damit zu schnell, sinkt die Wahrscheinlichkeit bzw. der Wirkungsquerschnitt für einen Elektron-Elektron-Stoß, bei dem soviel Energie auf das zweite Elektron übertragen wird, dass es über die Potentialbarriere des bindenden Atoms oder Moleküls gelangt. Die Mechanismen der Viel-Teilchen-Störungs-Theorie (MBPT) zeigen somit eine deutliche Abhängigkeit von der Energie des eingestrahlt Photons (oder allgemein des Impuls- oder Energieübertrags des Projektils) auf. Diesen Zusammenhang studiert man am besten am Verhältnis der Doppel- zur Einfachionisation  $\sigma^{++}/\sigma^+$ , wie man es zum Beispiel beim Heliumatom schon häufiger untersucht hat (siehe Abbildung 4.10 und auch [Spi96a+b, McG97, Sam90, Sam92, Krä99]). Man findet theoretisch wie experimentell einen Anstieg bei kleinen Photonenenergien und ein Maximum zwischen 100 und 500 eV, bevor das Verhältnis wieder bis etwa auf die Hälfte seines Maximalwertes abfällt und schließlich als Konstante der Photonenenergie diesen Betrag beibehält.



**Abbildung 4.10:** Das Verhältnis  $R = \sigma^{He^{++}}/\sigma^{He^+}$  der Doppel- zu Einfachionisationswirkungsquerschnitte induziert durch Photonen der Energie  $E_\gamma$  für die Ionisation von Heliumatomen. Die experimentellen Datenpunkte verschiedener Autoren werden abschnittsweise durch folgende theoretische Ansätze beschrieben: Durchgezogene Linie = MBPT, kurz & lang gestrichelte Kurve = 3C, strichpunktierte Linie = CI, gepunktete Kurve = IA. Für weiterführende Informationen siehe [Krä99].

Der TS1-Prozess, als eine Faltung des Wirkungsquerschnitts für eine Photoabsorption mit einer Einfachionisation eines Ions via (e,2e)-Stoß, reproduziert den unteren Verlauf des Doppel- zu Einfachionisationsverhältnisses bis zu Photonenergien, bei denen ein konstantes Verhältnis einsetzt, sehr gut; die beiden anderen Prozesse spielen eine untergeordnete Rolle (siehe Abbildung 4.11). Ab diesem Wert dann aber dominieren die beiden quantenmechanischen Prozesse SO und GSC das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte, und der klassische TS1-Mechanismus kann den realen Verlauf nicht mehr verifizieren. Das Erreichen eines hohen energetischen Grenzwertes ist dabei für das Shake-Off-Modell und die Grundzustands-Korrelations-Methode verständlich: Beide Theorien beinhalten nämlich die quantenmechanischen Eigenschaften des Targets in der Übergangswahrscheinlichkeit eines gebundenen Elektrons in einen Kontinuumszustand, die in einem gewissen Rahmen völlig unabhängig von der Photoabsorption sind. Die Photoabsorption kann diesen Übergang lediglich induzieren (SO) oder begleitet ihn lediglich und greift nur über die Energiebilanz in diesen Stufenprozess ein (GSC). Ist also ein gewisser Energieschwellenwert überschritten (abhängig vom bindenden Potential des Atoms oder Moleküls), können diese Mechanismen in Erscheinung treten. Eine weitere Steigerung der Photonenenergie hat jedoch keinen Einfluss mehr auf das Verhältnis von Doppel- zu Einfachionisation, sondern steigert lediglich die kinetische Energie des schnellen Elektrons im Endzustand der Reaktion. Jedoch sind diese anschaulichen Erklärungen und das Denken in den hier vorgestellten Mechanismen abhängig von der oben angesprochenen Darstellungsform der Matrixelemente (siehe 4.2.1). Die energetischen Verläufe weichen doch sehr deutlich voneinander ab, und man muss zum Beispiel den Beitrag des TS1-Prozesses in der Längenform zum Gesamtwirkungsquerschnittsverhältnisses ganz anders wichten als in der Darstellung der Beschleunigungsform. Es zeigen sich sogar destruktive Interferenzeffekte zwischen den Amplituden der beitragenden Mechanismen und unterstreichen somit noch einmal deutlich den quantenmechanischen Charakter der zu Grunde liegenden Störungstheorie. Die erdachten Mechanismen verleiten dazu, die Amplituden von Matrixelementen klassischen physikalischen Abläufen zuzuordnen und die Realität in vereinfachte klassische Bilder zu übersetzen, was sie aber ganz offensichtlich nicht ist (auch der TS1-Prozess nicht). Dennoch ist aber gerade diese Zuordnung und die Argumentation in hilfreichen, allgemein verständlichen Modellen mit ein Hauptziel einer leistungsstarken Physik (zumindest in meinen Augen). Die moderne Physik ist ganz offensichtlich eine fragile Grat-

wanderung zwischen klassischer Anschauung und streng mathematischen Formalismen, bei der bei vielen Physikern der Wunsch besteht eine gewisse Balance einzuhalten <sup>82</sup>.



**Abbildung 4.11:** Das Verhältnis  $R = \sigma^{He^{++}}/\sigma^{He^+}$  der Doppel- zu Einfachionisationswirkungsquerschnitte induziert durch Photonen der Energie  $E_\gamma$  für die Ionisation von Heliumatomen, aufgeschlüsselt nach den verschiedenen Beiträgen der Vielteilchenstörungstheorie (MBPT): (oben) Berechnet in der Längenform, (mitte) in der Geschwindigkeitsform und (unten) in der Beschleunigungsform (aus [McG97]).

<sup>82</sup> „Geburtstag der Quantentheorie“:

„...ist es aber höchst bemerkenswert, dass, obwohl der Anstoß zu jeder Verbesserung und Vereinfachung des physikalischen Weltbildes immer durch neuartige Beobachtungen, also durch Vorgänge in der Sinnenwelt, geliefert wird, dennoch das physikalische Weltbild sich in seiner Struktur immer weiter von der Sinnenwelt entfernt, dass es seinen anschaulichen, ursprünglich ganz anthropomorph gefärbten Charakter immer mehr einbüßt, dass die Sinnesempfindungen in steigendem Maße aus ihm ausgeschaltet werden... , dass damit sein Wesen sich immer weiter ins Abstrakte verliert, wobei rein formale mathematische Operationen eine stets bedeutendere Rolle spielen“.

Max Planck am 14. Dezember 1900, Freitag abend um halb sieben im großen Hörsaal des Physikalischen Instituts Berlins, Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (aus [Büh97]).

Unabhängig von der Interpretation der Ergebnisse und der Denkweise in mehr oder minder brauchbaren Mechanismen stellt die Viel-Teilchen-Störungs-Theorie eine sehr erfolgreiche Methode zur Beschreibung des vielfachen elektronischen Übergangs von gebundenen Zuständen in das kontinuierliche Spektrum freier Elektronen dar. Sofern man den Grundzustand aus freien Teilchen ohne eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung konstruiert, stellt die MBPT sogar bis jetzt, durch den komplexen Aufbau des Übergangsmatrixelements bis in die zweite Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie, die einzige Möglichkeit dar, eine Doppelionisation theoretisch zu beschreiben. Eine andere Möglichkeit besteht darin, wie oben schon erwähnt, die elektronische Wechselwirkung  $V_{ee}$  nicht in die störungstheoretische Betrachtung, sprich in das Übergangsmatrixelement mit zu integrieren, sondern diesen Operator als Teil des atomaren oder molekularen Hamilton-Operators  $H_{e/N}$  in einer Eigenwertgleichung (Schrödinger-Gleichung) auf eine Zustandsfunktion wirken zu lassen, die entsprechende Koordinaten der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beinhaltet. Damit ist man aber gezwungen, Grundzustandwellenfunktionen zu konstruieren, die der Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen Rechnung tragen. Auf der anderen Seite vereinfacht sich dadurch die Berechnung des Übergangsmatrixelements erheblich, da dies jetzt nur noch nach der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung entwickelt werden muss. Geeignete, problemangepasste Vereinfachungen und Näherungen ermöglichen es, dieses Matrixelement in eine handhabbare Form zu überführen. Wir wollen im Folgenden auf diese Option näher eingehen und betrachten dazu das Matrixelement nun wieder in der bekannten, konkreten Form der Geschwindigkeitsdarstellung:

$$M_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{P} \cdot \nabla | \psi_i \rangle = T_v \quad (4.112)$$

Diese Form der Darstellung wurde dabei bewusst gewählt und trägt den bereits angesprochenen Problemen und Unterschieden der verschiedenen Darstellungsformen Rechnung. Würde man nämlich zum Beispiel das Matrixelement in der Längenform benutzen, würden unter Umständen Terme auftreten, die dem Überlapp zwischen den Wellenfunktionen eines ungebundenen und eines gebundenen Elektrons im atomaren Fall entsprechen, also in etwa folgende Form hätten:

$$\int e^{-ik \cdot r} \frac{\Delta R}{2} e^{-r} dr \quad (4.113)$$

Als Eigenfunktionen desselben Hamilton-Operators mit jedoch unterschiedlichen Eigenwerten müssen derartige Beiträge aber verschwinden, da sie orthogonal zueinander sind, und das Skalarprodukt damit den Wert Null annimmt. Nähert man aber diese Funktionen nur bis zu einem gewissen Maße an die exakten Wellenfunktionen an, und das muss man, wie wir eben besprochen haben, sicherlich mit einkalkulieren, so bleibt dieses Integral endlich. Wird der Dipoloperator in der Geschwindigkeitsform benutzt treten solche Terme nicht auf, und man umgeht dieses Problem, wie fragwürdig das Ergebnis dann auch immer sein mag.



### 4.2.3 Die Photodoppelionisation in Verbindung mit der Coulomb-Explosion

① Kurzinformation zur Photodoppelionisation in Verbindung mit der Coulomb-Abstoßung der Kerne:

- Berechnung des Übergangsmatrixelementes auf der Basis eines Produktwellenansatzes im elektronischen und Kernwellenanteil
- Die zu vernachlässigende Kernbewegung bewirkt, dass das Matrixelement und der Wirkungsquerschnitt im Wesentlichen eine Funktion des elektronischen Übergangs ist
- Beschreibung des Übergangs in Koordinaten des Molekülsystems ermöglicht eine Unterscheidung nach  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Anteil
- Eine Entwicklung des elektronischen Endzustandes in Kugelflächenfunktionen ist sinnvoll

Nachdem wir nun die Form des Übergangsmatrixelements kennen, gilt es dieses zu berechnen. Wie aufwendig und erfolgreich dieses Unterfangen sein kann, hängt im Wesentlichen von den noch zu wählenden, möglichen und erlaubten Anfangs- und Endzuständen  $\psi_i$  und  $\psi_f$  des Moleküls im Zuge der Photoabsorption, Dissoziation und Coulomb-Explosion ab. Die Wellenfunktionen  $\psi_k$  setzen sich für das Molekül, wie auch bei einem Atom aus einem elektronischen  $\varphi_k$  und nuklearem Anteil  $\chi_k$  zusammen. Während man bei der quantenmechanischen Beschreibung von Atomen den Kern als fest lokalisierte Punktmasse betrachten konnte, können die Kerne im Molekül, wie wir bereits wissen, neben Translationen auch Vibrationen und Rotationen ausführen. Die Geschwindigkeit der Kerne  $v_N$  ist jedoch viel kleiner als die Geschwindigkeit der Elektronen  $v_e$ . Näherungsweise gilt:

$$v_N = \left( \frac{m_e}{m_N} \right)^{\frac{3}{4}} v_e \quad (4.114)$$

Das heißt, im Falle eines Wasserstoffmoleküls bewegen sich die Elektronen rund 280 Mal schneller als die Kerne, im Falle des Deuteriummoleküls sind die Elektronen sogar ca. 470-fach schneller. Außerdem ist die Auslenkung der Kerne  $R_N$  weit geringer als der Molekülradius  $a$ . Es gilt nämlich (siehe [Sch90]):

$$R_N = \left( \frac{m_e}{m_N} \right)^{\frac{1}{4}} a \quad (4.115)$$

Diese Relationen verdeutlichen noch einmal, dass man die Kernbewegung in guter Näherung beim Übergang vom gebundenen Zustand in den Vier-Teilchen-Endzustand vernachlässigen kann. Das Matrixelement der Molekülfragmentation muss demnach im Großen und Ganzen keiner Änderung der Gesamtkernwellenfunktion Rechnung tragen. Der momentane, nukleare Bewegungszustand wird zum Zeitpunkt der Photoabsorption also praktisch „eingefroren“ und

nur noch als Parameter des elektronischen Übergangs mitgeführt. Nach erfolgter Absorption des Photons und dem Übergang der Elektronen in einen Endzustand des Quasikontinuums wird die nukleare Bewegung wieder „aufgetaut“ und die Kerne entwickeln sich dann, unter den nun geänderten elektronischen Bedingungen, zu ihrem Endzustand hin. Im Endzustand einer Photodoppelionisation eines Wasserstoffmoleküls sind die Kerne dann aber Eigenzustände des Zwei-Körper-Coulomb-Problems im nicht mehr durch die Elektronen abgeschirmten, abstoßenden  $1/R_N$ -Coulomb-Potential der Kerne. Das Matrixelement für den Übergang vom Anfangs- in den Endzustand in der Dipolnäherung (Geschwindigkeitsform) lautet dann also:

$$M_{fi} = \langle \varphi_f \chi_f | \mathbf{P} \cdot \nabla | \varphi_i \chi_i \rangle; \quad (4.116)$$

wobei der Dipoloperator  $\mathbf{P} \cdot \nabla$  wegen der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen zu verschiedenen Energien, nach dem Franck-Condon-Prinzip (siehe [Fra25 und Con28]) nur von den elektronischen Koordinaten abhängt. Dadurch ist es erlaubt, das Übergangsmatrixelement nach dem elektronischen und dem nuklearen Anteil zu separieren:

$$M_{fi} = \langle \chi_f | M_{\text{Elek}}(\mathbf{R}_N) | \chi_i \rangle; \quad (4.117)$$

wobei die Integration in diesem Ausdruck nur noch über die Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_N$  durchgeführt werden muss, da die Integration über die elektronischen Koordinaten schon im elektronischen Matrixelement enthalten ist:

$$M_{\text{Elek}} = \langle \varphi_f | \mathbf{P} \cdot \nabla | \varphi_i \rangle \quad (4.118)$$

Die Trennung von elektronischem und nuklearem Überlappintegral erleichtert wesentlich eine Berechnung des Übergangsmatrixelements  $M_{fi}$ , denn aus Kapitel 2.3.4 wissen wir bereits, dass für eine Coulomb-Explosion des Wasserstoffmoleküls, in Verbindung mit dem Franck-Condon-Prinzip nach der Reflexions-Näherung, die Wellenfunktion durch eine Deltafunktion ausgedrückt werden kann, die dafür sorgt, dass die Kerne ihre ursprüngliche, relative Ausrichtung  $\Delta R$  (den eingefrorenen Zustand) beibehalten bzw. der wahrscheinlichste Übergang an den klassischen Umkehrpunkten der jeweiligen Schwingung  $R_{\text{KLASS}}$  vonstatten geht:

$$\chi_f \propto \delta(R - R_{\text{KLASS}}) \quad (4.119)$$

Ebenfalls aus Kapitel 2.3.4 wissen wir, dass dann die Kerne aufgrund der repulsiven Coulomb-Explosion einen Relativimpuls  $K_N$  erhalten, der mit dem relativen Abstand verbunden ist über:

$$K_N = \sqrt{\frac{2\mu_{AB}}{\Delta R}} \quad \text{bzw. gilt dann} \quad \Delta R = \frac{2\mu_{AB}}{K_N^2}; \quad (4.120)$$

wobei  $\mu_{AB} = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$  wieder die reduzierte Masse der Kerne darstellt – weiterhin gilt  $R = \Delta R$ . Somit darf man die Kernwellenfuntion schreiben als:

$$\chi_f \propto \delta\left(R - 2\mu_{AB} / K_N^2\right) \quad (4.121)$$

Damit wird das Gesamtübergangsmatrixelement  $M_{fi}$  nun im Wesentlichen eine Funktion des elektronischen Matrixelements  $M_{Elek}$ , welches an einer fest vorgegebenen Kernposition den Übergang beschreibt:

$$M_{fi} \propto M_{Elek} \left( \frac{2\mu_{AB}}{K^2} \cdot \mathbf{K}_N \right) \quad (4.122)$$

Der Wirkungsquerschnitt der Photodoppelionisation differentiell in den Impulsen der Elektronen  $k$  und dem Relativimpuls der Kerne  $K_N$  ergibt sich nach [Wal00b] zu:

$$\frac{d\sigma}{dK_N dk} = \frac{2\pi^2 \alpha}{\omega} |M_{fi}|^2 \propto |M_{Elek}|^2 ; \quad (4.123)$$

wobei  $\alpha = e^2/(\hbar c)$  die Feinstrukturkonstante und  $\omega$  die Frequenz des Photons ist.

Es gilt also nun, das elektronische Matrixelement  $M_{Elek}$  für einen Übergang in entsprechend geeigneten Koordinaten zu bestimmen. Die beste Beschreibung der elektronischen Veränderung erfolgt sicher im Molekülsystem in Bezug auf die internukleare Achse des homonuklearen, diatomaren Verbandes. Diese Dreh-Spiegelachse bricht ja die Rotationsymmetrie, und so ist der Drehimpuls der Elektronen keine Erhaltungsgröße mehr, sondern jetzt stellt nur noch die Projektion des elektronischen (Gesamtbahn-)Drehimpulses sowie die Projektion des Gesamtdrehimpulses (= Bahndrehimpuls + Spin) der Elektronen auf diese ausgezeichnete Achse, die in diesem Fall von gleichem Betrag sind, da der Gesamtspin ( $\uparrow\downarrow$ ) gleich Null ist, eine gute Quantenzahl dar. Die Entwicklung der Zustände bzw. die Darstellung des Dipoloperator erfolgt also in räumlichen, elliptischen Koordinaten, das heißt in einem Koordinatensystem, dessen Koordinatenflächen konfokale Rotationsellipsoide, konfokale Rotationshyperboloide und die Ebenen, welche die Verbindungsgerade der Atomkerne enthalten, darstellen. Ist die Projektion des Gesamtdrehimpuls  $M$  auf die internukleare Achse gleich Null, so spricht man von einem  $\Sigma$ -Zustand, ist die Projektion gleich Eins, so erhält man einen  $\Pi$ -Zustand (für  $M = 2$  ergibt sich ein  $\Delta$ -Zustand usw.). Die Parität des Grundzustandes des Wasserstoffmoleküls ist, wie wir schon erwähnt haben, von gerader Symmetrie, sodass sich die beiden Elektronen vor der Photodoppelionisation in einem  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand befinden. Bedenkt man, dass in den Dipoloperator, der nur von den elektronischen Koordianten abhängt, die elektronische Parität  $(-1)^l = -1$  eingeht, so trägt dieser Operator eine negative elektronische Parität. Zusammen mit der positiven elektronischen Parität des  $^1\Sigma_g^+$ -Anfangszustandes ergibt sich also insgesamt eine negative elektronische Parität. Damit das Matrixelement nicht verschwindet, muss auch der spätere Endzustand diese Symmetrie erfüllen, also von ungerader Parität sein

<sup>83</sup>. Ein Zwei-Zentren-Anfangszustand, der all diese Kriterien erfüllt, kann dann im körperfesten System beschrieben werden durch:

$$\varphi_i = \sum_{l''=\text{gerade}} |l''m''\rangle_* = \sum_{l''=\text{gerade}} |l''0\rangle_* \quad (4.124)$$

Es wird nur über die geraden Drehimpulsquantenzahlen summiert, da es sich wie gesagt um einen Zustand gerader Parität handelt. Da ein  $\Sigma$ -Zustand vorliegt, und hier der Gesamtdrehimpuls gleich dem Gesamtbahndrehimpuls ist, hat  $m$  wie  $M$  den Wert Null. Die Zustände in den körperfesten Koordinaten  $|l''m''\rangle_*$  haben zwar die gleichen Drehimpulseigenwerte wie die orthonormalen Drehimpulseigenfunktionen  $|l m\rangle$ , sind aber nicht mehr orthonormal zueinander, was durch den „\*“ ausgedrückt werden soll.

Der elektronische Endzustand  $\varphi_f$  stellt einen Kontinuumszustand im Feld zweier Kerne mit festem („eingefrorenem“) Abstand  $\Delta R$  bzw. dem fixen Relativimpuls  $K_N$  dar und hängt neben diesem internuklearen Parameter von den Elektronenimpulsen  $k_1$  und  $k_2$  ab. Die Wellenfunktionen des elektronischen Endzustandes werden deswegen durch eine Entwicklung nach bipolaren Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  im Impulsraum des Molekülsystems beschrieben:

$$|\varphi_f(k_1, k_2, K_N)\rangle = \sum_{lm} Y_{lm}^{(l_1 l_2)*}(k_1, k_2) |l'm'_{(l_1 l_2)lm}\rangle \quad (4.125)$$

Die Variablen  $k_1$  und  $k_2$  sind wie gesagt Koordinaten des körperfesten Systems, und die neuen, indizierenden, vermeintlichen Quantenzahlen  $l_1, l_2, l$  und  $m$  haben keinen Bezug zu den Eigenwerten des elektronischen Drehimpulses  $l'$  und  $m'$ , sondern entstehen lediglich durch die Entwicklung der asymptotischen Impulse  $k_1$  und  $k_2$  in den Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$ . Durch die Erhaltung der Symmetrie der Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die internukleare Achse im Orts- und Impulsraum gilt jedoch  $m = m'$ , und so ergibt sich der Endzustand zu:

$$|\varphi_f(k_1, k_2, K_N)\rangle = \sum_{lm} Y_{lm}^{(l_1 l_2)*}(k_1, k_2) |l'm_{(l_1 l_2)lm}\rangle \quad (4.126)$$

Wählt man den Polarisationsvektor  $\mathbf{P}$  als laborfeste Achse, stellt den Dipoloperator im Molekülsystem mit Hilfe von Wignerschen Drehmatrizen dar [Bri62] und nutzt das Wigner-Eckart-Theorem <sup>84</sup>, so ergibt sich das elektronische Matrixelement  $M_{\text{Elek}}$  in der Form:

$$M_{\text{Elek}} = a_{\Sigma}(k_1, k_2, K_N, \Delta R) \cdot \cos \Theta_{\Delta R} + a_{\Pi}(k_1, k_2, K_N, \Delta R) \cdot \sin \Theta_{\Delta R} \quad (4.127)$$

<sup>83</sup> Diese Bedingung gilt aber nur für ein homonukleares Molekül, da ansonsten die Symmetrie im Falle einer Spiegelung am Massenschwerpunkt gebrochen wird. Diese Tatsache kommt auch in der Auswahlregel von Laporte zum Ausdruck, die genau dann gilt, wenn das elektronische Zentrum eine Inversionssymmetrie hat: Das elektrische Dipolmatrixelement ist null, es sei denn, die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes besitzen eine unterschiedliche Parität.

<sup>84</sup> Nach dem Wigner-Eckart-Theorem sind die Matrixelemente in der Basis der gemeinsamen Eigenzustände von  $M$  und  $J^2$  proportional zu den Clebsch-Gordon-Koeffizienten (die sich in den folgenden Koeffizienten  $a_{\Sigma}$  und  $a_{\Pi}$  wiederfinden).

Das Winkelement des Kosinus' ist bestimmt durch das Skalarprodukt zwischen dem Polarisationsvektor  $\mathbf{P} = \varepsilon$  und dem Vektor des internuklearen Abstandes  $\Delta R$ , also  $\cos\Theta_{\Delta R} = \varepsilon \cdot \Delta R$ . Der Winkel  $\Theta_{\Delta R}$  bezeichnet also den Zwischenwinkel zwischen der Molekülachse und dem Polarisationsvektor  $\varepsilon$  des linear polarisierten Lichts. Die Koeffizienten  $a_{\Sigma}$  und  $a_{\Pi}$  sind leider keine einfachen Zahlen mehr, sondern komplexe Gebilde der Form:

$$a_{\Sigma} = \sum_{l_1 l_2 l} Y_{l_0}^{l_1 l_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) g_{l_0}^{l_1 l_2} \quad (4.128)$$

$$a_{\Pi} = \sum_{l_1 l_2 l} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ Y_{l_1}^{l_1 l_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) g_{l_1}^{l_1 l_2} - Y_{l_{-1}}^{l_1 l_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) g_{l_{-1}}^{l_1 l_2} \right]; \quad (4.129)$$

wobei die Faktoren der Kugelflächenfunktionen gegeben sind durch:

$$g_{lm}^{l_1 l_2} = \sum_{l' l''} \langle l' m | 1 m l'' 0 \rangle \langle l'_{(l_1 l_2)} l m | (P \cdot \nabla)^l | l'' \rangle_* \quad (4.130)$$

Die Faktoren  $\langle l' m | 1 m l'' 0 \rangle$  sind Clebsch-Gordan-Koeffizienten (also Kombinationsvorschriften für die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  bei einem entsprechenden Basiswechsel<sup>85</sup>), und die reduzierten Matrixelemente  $\langle l'_{(l_1 l_2)} l m | (P \cdot \nabla)^l | l'' \rangle_*$  sind skalare Koeffizienten und beschreiben den Übergang eines Zustandes mit einem elektronischen Drehimpuls  $l''$  in einen Zustand mit elektronischem Drehimpuls  $l'$ .

Für verschwindende Winkel  $\Theta_{\Delta R}$  zwischen der internuklearen Achse und dem Polarisationsvektor  $\varepsilon$  werden  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u$ -Dipolübergänge induziert; beträgt der Zwischenwinkel  $90^\circ$  so treten  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u$ -Dipolübergänge auf. Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  führen zu gemischten  $\Sigma/\Pi$ -Dipolübergängen. Der Dipoloperator als „Herzstück“ des Übergangsmatrixelements der Photoabsorption, angewendet auf einen Anfangszustand des Wasserstoffmoleküls mit wohldefinierter, gerader Parität lässt also aufgrund seiner Symmetrieeigenschaft (negativ) nur sehr wenige Endzustände im Kontinuum des Impulsraumes (mit den Koordinaten  $k_1, k_2, K_N$ ) zu.

<sup>85</sup> Basiswechsel: Ist die Transformation von der Art othogonal  $\rightarrow$  orthogonal (= unitär), so berechnen sich für feste  $j_1$  und  $j_2$  die Zustände  $|JM\rangle$  zu:

$$|JM\rangle = \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_1 & J \\ m_1 & m_1 & M \end{pmatrix} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad \text{mit} \quad \begin{pmatrix} j_1 & j_1 & J \\ m_1 & m_1 & M \end{pmatrix} := \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM \rangle \quad \text{Clebsch-Gordan-Koeffizient}$$

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind nur für  $m_1 + m_2 = M$  verschieden von Null. Sie sind Elemente einer unitären Matrix und bis auf einen Phasenwechsel eindeutig.

## 4.3 Der Endzustand des Wasserstoffmoleküls

① Kurzinformation zu möglichen Endzuständen:

Unkorrelierte Endzustände:

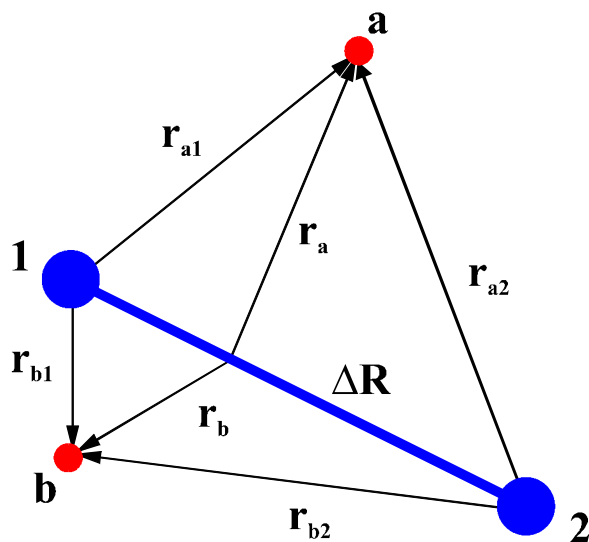
- Darstellung eines Übergangs von einem Heitler-London-Anfangszustand in wechselwirkungsfreie Endzustände generiert aus ebenen Wellen
- Analytische Lösung des Matrixelements in der Geschwindigkeitsform
- Interferenzterm als Funktion des elektronischen Relativimpulses bringt Oszillationen im Wirkungsquerschnitt hervor

Korrelierte Endzustände:

- Berücksichtigung aller paarweisen Wechselwirkungen bis auf die Kern-Kern-Interaktion ( $4C + ee\text{-}WW \rightarrow 5C$ )
- Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung macht höhere Drehimpulsbeiträge möglich
- Es sind Abweichungen für die asymptotischen Endzustände zu erwarten
- Aus den Symmetriebedingungen des Übergangs ist die Berechnung von kinematischen Auswahlregeln möglich

### 4.3.1 Der unkorrelierte Endzustand

Bisher haben wir gelernt, in welcher Art und Weise und mit welchen Mitteln man einen geeigneten Anfangszustand des ungestörten Moleküls präparieren kann, und wie eine Störung im Sinne einer Photoabsorption mittels eines Matrixelements einen Übergang zu einem zulässigen Endzustand induzieren kann. Für den Endzustand können unterschiedliche Funktionstypen gewählt werden, die verschiedenen und vor allem verschieden vielen Wechselwirkungen im Ausgangskanal der Reaktion Rechnung tragen. Es ist zu beachten, dass sowohl für die Anfangs- wie auch für die Endzustandswellenfunktionen ein Koordinatensatz zu wählen ist, der dem des Übergangsmatrixelements gleicht; also in diesem Fall müssen die Funktionen in Koordinaten des körperfesten Molekülsystems beschrieben werden (siehe Abbildung 4.12).



**Abbildung 4.12:** Die verwendeten Ortskoordinaten eines beliebigen diatomaren Moleküls mit den Kernen 1 und 2 (hier  $1 \neq 2$ ) im Abstand  $\Delta R$  mit den zwei Elektronen  $a$  und  $b$ . Der Schwerpunkt der Kerne ist praktisch der Schwerpunkt des gesamten Moleküls und gleichzeitig der Ursprung der Elektronenkoordinaten  $r_a$  und  $r_b$  (nach [Wal00b]).

Die Kombination aus dem Anfangs- und Endzustand ist dann entscheidend für die theoretischen Resultate hinsichtlich der totalen und (mehrfach-)differentiellen Wirkungsquerschnitte, vor allem in Bezug auf die Koordinaten der Impulse. Nur die Wechselwirkungen, die in den Anfangs- und Endzuständen enthalten sind, können auch die Dynamik des Prozesses der Photodoppelionisation beeinflussen. Wir haben gesehen, dass, solange man im Bild unabhängiger Einteilchenanfangszustände argumentiert, eine Doppelionisation gar nicht möglich ist, da der Dipoloperator zur gleichen Zeit nur auf jeweils einen Teilchenzustand wirken kann, und damit das Übergangsmatrixelement nur dann nicht verschwindet, wenn das zweite Elektron seinen (gebundenen) Zustand beibehält. Eine Doppelionisation ist also nur aufgrund von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen überhaupt möglich. In dieser Tatsache verborgen liegt die Möglichkeit eines sensiblen Tests hinsichtlich der Wahl der angemessenen Anfangs- und Endzustände. Das Ziel der physikalischen Untersuchungen muss es also sein, möglichst vollständige experimentelle Ergebnisse mit Theorien zu vergleichen, die einen verschiedenen Grad an elektronischer Kopplung enthalten. Das schrittweise Einschalten von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und die Interpretation der Ergebnisse stellen die Herausforderung in der theoretischen Beschreibung des Problems der vollständigen Photoionisation von einfachen, mehrelektronischen Atomen und Molekülen dar  $(\gamma, n-e)_{n \geq 2}$ .

Ein einfacher Ansatz, eine vollständige Molekülfragmentation zunächst mit minimaler Elektronenkopplung sowohl im Anfangs- wie im Endzustand zu beschreiben, ist, einen Übergang zwischen einem Grundzustand vom Heitler-London-Typ zu einem Endzustand konstruiert nach unabhängigen, ebenen Partialwellen zu erzwingen (siehe auch [Coh66]). Man verzichtet darauf, den Grundzustand nach der LCAO-Methode zu beschreiben, da in diesem Modell beide Elektronen als Teilchenpaar eines gemeinsamen Molekülorbitals auch räumlich an einem Kern gemeinsam zentriert sein können (ein solcher Ansatz wäre für das Dreikörper-Coulomb-Problem des Wasserstoffmoleküls  $H_2^+$  aber eine angemessene Beschreibung; siehe hierzu [Wal00b]). Die Heitler-London-Methode, als eine Überlappung von unabhängigen Atomorbitalen, schließt solche Beiträge aus und impliziert somit die Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen als angemessene Grundzustandswechselwirkung. Eine einfache  $^1\Sigma_g^+$ -Wellenfunktion des Grundzustandes lautet demnach:

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S^2)}} \cdot [\Psi_a(r_{a1}) \cdot \Psi_b(r_{b2}) + \Psi_b(r_{b1}) \cdot \Psi_a(r_{a2})]; \quad (4.131)$$

mit  $S$  als dem bekannten Überlappintegral (siehe z.B. oben Gleichung 4.5) und den  $1s$ -Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms:

$$\Psi_a(r_{aj}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-ir_{aj}} \quad \text{und} \quad \Psi_b(r_{bj}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-ir_{bj}} \quad \text{mit } j = (1, 2) \quad (4.132)$$

Man kann dann das Matrixelement des elektronischen Übergangs  $M_{\text{Elek}}$  in der Geschwindigkeitsform ( $T_v$ ) direkt analytisch berechnen und erhält den Zusammenhang:

$$T_v \propto \varepsilon \cdot (k_a + k_b) \cdot \cos(1/2(k_a - k_b) \cdot \Delta R) \quad (4.133)$$

Der erste Faktor stellt das Skalarprodukt des Polarisationsvektors  $\varepsilon$  und des Summenimpulses der beiden Elektronen im Kontinuum  $k_{\text{Jacob}} = (k_a + k_b)$  dar, was dem Ergebnis für eine Photodoppelionisation von Helium mit unkorrelierten Wellenfunktionen (den ebenen Partialwellen des Endzustandes) gleichkommt (siehe z.B. [Wal00b] oder [Ach99]) und hier als Grenzfall für einen verschwindenden Kernabstand  $\Delta R \rightarrow 0$  enthalten ist. Das Photon wird demnach durch das elektronische Massezentrum aufgenommen, und die Winkelverteilung, also der Wirkungsquerschnitt differentiell in den elektronischen Impulsen  $k_{1/2}$  und dem Relativimpuls der Kerne  $K_N$ , der proportional zum Betragsquadrat des elektronischen Matrixelements ist (siehe oben Gleichung 4.123), entspricht der eines Heliumatoms (siehe [Wal00b]), modifiziert mit dem Interferenzterm  $[\cos(\frac{1}{2} \cdot (k_a - k_b) \cdot \Delta R)]$ , der von den Relativimpulsen der Elektronen im Kontinuum  $K_{\text{Jacob}} = (k_a - k_b)/2$  und des Parameters des Kernabstandes  $\Delta R$  abhängt. Dass der Interferenzterm durch den Relativimpuls der beiden Elektronen bestimmt wird, ist eine direkte Folge der Tatsache, dass sich die beiden Elektronen im Heitler-London-Anfangszustand an verschiedenen Kernen aufhalten. Der Interferenzterm sorgt für Oszillationen im Wirkungsquerschnitt bzw. in der Winkelverteilung, was zum Teil auf eine Folge des Kernabstandes bzw. überhaupt auf die bloße Anwesenheit einer Kernachse zurückzuführen ist. Man erkennt also schon in diesem einfachen Ansatz die Wirkung des Zweizentren-Coulomb-Potentials und die Abhängigkeit der Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}}$  der beiden Elektronen im Endzustand, die, falls sie gleich ist  $k_a = k_b$ , über den Einfluss der Kernachse hinweg die Winkelverteilung dominiert und dem Wirkungsquerschnitt der Photodoppelionisation von Heliumatomen gleicht.

Integriert man über alle Richtungen der molekularen Achse  $\Delta R$ , ergibt sich nach [Wal00b] ein Wirkungsquerschnitt der Form:

$$\frac{d\sigma}{dk_a dk_b} \propto (\varepsilon \cdot k_{\text{Jacob}})^2 \left[ 1 + \frac{\sin(2K_{\text{Jacob}} \cdot \Delta R)}{2K_{\text{Jacob}} \cdot \Delta R} \right] \quad (4.134)$$

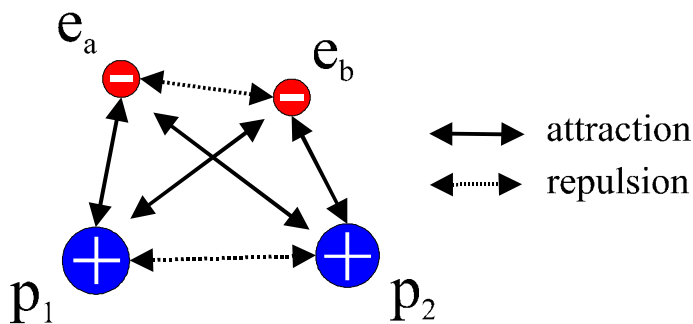
Daran sieht man noch einmal, dass sich immer dann Interferenzen im Wirkungsquerschnitt bemerkbar machen, wenn erstens die Gesamtenergie der beiden Elektronen im Endzustand der Reaktion (repräsentiert durch das Skalarprodukt des Polarisationsvektors  $\varepsilon$  mit dem Gesamtimpuls der beiden Elektronen  $k_{\text{Jacob}}$ ) entsprechend groß ist ( $\geq 100$  eV nach [Wal00b]), und zweitens, wenn die molekulare Achse in der Ebene der beiden Elektronen zum Liegen kommt (dies gibt das Skalarprodukt aus dem Relativimpuls der beiden Elektronen  $K_{\text{Jacob}}$  und dem Vektor der internuklearen Achse  $\Delta R$  an).

### 4.3.2 Der korrelierte Endzustand

Anstatt einen wechselwirkungsfreien elektronischen Endzustand anzusetzen, der aber bereits schon deutlich durch die Anwesenheit einer Kernachse beeinflusst wird, kann man jetzt dazu übergehen, nach und nach alle attraktiven und repulsiven Einflüsse aufgrund der langreich-



weitigen Coulomb-Kräfte der geladenen Teilchen auf die Elektronen mit einzubeziehen (siehe Abbildung 4.13).



**Abbildung 4.13:** Schematische Darstellung der möglichen attraktiven (durchgezogene Doppelpfeile) und repulsiven (gestrichelte Doppelpfeile) Wechselwirkungen, die bei einem Zustand aus vier geladenen Teilchen, wie dem des Wasserstoffmoleküls, bestehend aus zwei Protonen ( $p_1$  und  $p_2$ ) und zwei Elektronen ( $e_a$  und  $e_b$ ), auftreten können.

Dazu konstruiert man zunächst einen Zweiteilchenzustand nicht wechselwirkender Elektronen im Zweizentren-Potential der anwesenden Kerne als Produktzustand zweier sogenannter 2C Wellenfunktionen der Art:

$$\psi_{a,2C}(r_a)_{\Delta R} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} C_{aA} \cdot C_{aB} \cdot e^{ik_a r_a} \quad \text{bzw.} \quad \psi_{b,2C}(r_b)_{\Delta R} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} C_{bA} \cdot C_{bB} \cdot e^{ik_b r_b} \quad (4.135)$$

Die 2C-Wellenfunktionen leiten sich dabei ab von den 3C-Wellenfunktionen des Brauner-Briggs-Klar-Modells (BBK, siehe [Bra89]), die drei Teilchen im Kontinuum beschreiben und dabei die Coulomb-Kräfte zwischen den Teilchen durch paarweise Coulomb-Faktoren  $C_{ij}$  mit einbeziehen, so wie man es unter anderem von der Beschreibung des Heliumatoms her kennt (siehe [Kla90 und Mau92]). Die 2C-Wellenfunktion beinhaltet also nur den Anteil der 3C-Funktion, der von den Elektronenkoordinaten abhängt. Die Coulomb-Faktoren  $C_{ij}$  stellen dabei, wie wir gleich noch sehen werden, aber keineswegs nur einfache Konstanten dar. Für das Wasserstoffmolekül würde man jetzt aus der Analogie heraus konsequenterweise 3C-Wellenfunktionen konstruieren, die eine Kern-Kern-Wechselwirkung mit beinhalten; durch den Produktansatz wäre dabei der Born-Oppenheimer-Näherung schon Genüge getan. Jedoch reicht es aufgrund des oben vereinfachten Matrixelements aus (siehe Gleichung 4.117), den rein elektronischen Anteil in die Rechnung mit einzubeziehen und den Kernabstand  $\Delta R$  als fixen Parameter bzw. den Kernabstand festzuhalten (impliziert durch den Index  $\Delta R$ ). Der Produktzustand der eben eingeführten 2C-Wellenfunktionen ergibt dann eine Beschreibung des Endzustandes gegliedert nach Elektron-Kern-Wechselwirkungen in der Form einer 4C-Wellenfunktion:

$$\psi_{4C}(r_a, r_b)_{\Delta R} = \frac{1}{(2\pi)^3} C_{aA} \cdot C_{aB} \cdot C_{bA} \cdot C_{bB} \cdot e^{ik_a r_a + ik_b r_b} \quad (4.136)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Endzustand der Reaktion wird durch einen weiteren, abstoßenden Zwei-Teilchen-Coulomb-Störungsfaktor berücksichtigt, sodass man schließlich eine Wellenfunktion vor sich hat, die alle elektronischen Wechselwirkungen auf die gleiche Weise mit einbezieht. Es ergibt sich schließlich die 5C-Wellenfunktion:

$$\Psi_{5C}(r_a, r_b)_{\Delta R} = \frac{1}{(2\pi)^3} C_{ab} \cdot C_{aA} \cdot C_{aB} \cdot C_{bA} \cdot C_{bB} \cdot e^{ik_a r_a + ik_b r_b} \quad (4.137)$$

Die Rechnung mit derartigen Wellenfunktionen ist außerordentlich komplex. Zumal die Coulomb-Faktoren  $C_{ij}$  ( $i, j \in [a, b, A, B]$ , mit  $i \neq j$ ) nicht einfache Koeffizienten darstellen, sondern ihrerseits von der Coulomb-Zustandsdichte  $N_{ij}$  und den konfluenten hypergeometrischen Funktionen  ${}_1F_1$  abhängen:

$$C_{ij} = N_{ij} \cdot {}_1F_1 \quad (4.138)$$

Die Ortsabhängigkeit des Coulomb-Faktors  $C_{ij}$  drückt sich allein in den hypergeometrischen Funktionen  ${}_1F_1$  aus, die neben dem Sommerfeld-Parameter  $\alpha_{ij} = Z_i \cdot Z_j \cdot 2\mu_{ij} / (k_i - k_j)$  oder allgemeiner  $\alpha_{ij} = Z_i \cdot Z_j \cdot \mu_{ij} / K_{ij}$  als ein Maß für die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung, mit  $Z$  als Ladungszustand und  $\mu_{ij}$  als reduzierte Masse, auch von den relativen Abständen  $r_{ij} = r_i - r_j$  bzw. vom Relativimpuls  $K_{ij}$  abhängen (siehe [Abr72 und Erd84]). Die Coulomb-Zustandsdichte  $N_{ij}$  hängt nur noch vom Sommerfeld-Parameter ab und hat die Form:

$$N_{ij} = e^{-\pi\alpha_{ij}/2} \cdot \Gamma(1 - i\alpha_{ij}) ; \quad (4.139)$$

wobei  $\Gamma$  die komplexe Gamma-Funktion ist (siehe [Abr72]). Die Berechnung des elektronischen Matrixelements unter Verwendung der 5C-Endzustandswellenfunktion erfordert die Integration von 6-dimensionalen Integralen und wird mittels der sogenannten Monte-Carlo-Integration<sup>86</sup> durchgeführt. Als Ergebnis erhält man einen 10-dimensionalen Parameterraum, aufgespannt durch die Vektoren der Elektronenimpulse  $k_a$  und  $k_b$ , des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  im Endzustand der Reaktion und des Polarisationsvektors  $\epsilon$  des Lichts. Die komplexe Struktur der 5C-Wellenfunktion darf dabei nicht unterschätzt werden. Sie hat zwar rein äußerlich lediglich die Form einer 4C-Wellenfunktion, multipliziert mit einem weiteren repulsiven Faktor  $C_{ab}$ , jedoch führt dieser multiplikative Faktor für manche Fälle zu gänzlich anderen Winkelverteilungen, was durch Beimischungen höherer Drehimpulskomponenten erklärt werden kann (siehe [Wal00b]). Dennoch ist dieser Ansatz der Beschreibung des Endzustandes nicht unbedingt ausreichend, um den Einfluss der nuklearen Fragmente auf die asymptotisch weit entfernten Elektronen korrekt zu beschreiben. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, dass

<sup>86</sup> Ist eine analytische Berechnung eines Integrals ausgeschlossen, werden hochdimensionale Integrale durch numerische Näherungsverfahren bestimmt. Die sogenannten Monte-Carlo Methoden basieren alle auf der simplen Beobachtung, dass für das Integral:

$\int_0^1 f(x) dx$  schon  $f(x_i)$  eine unabhängige Schätzung ist;

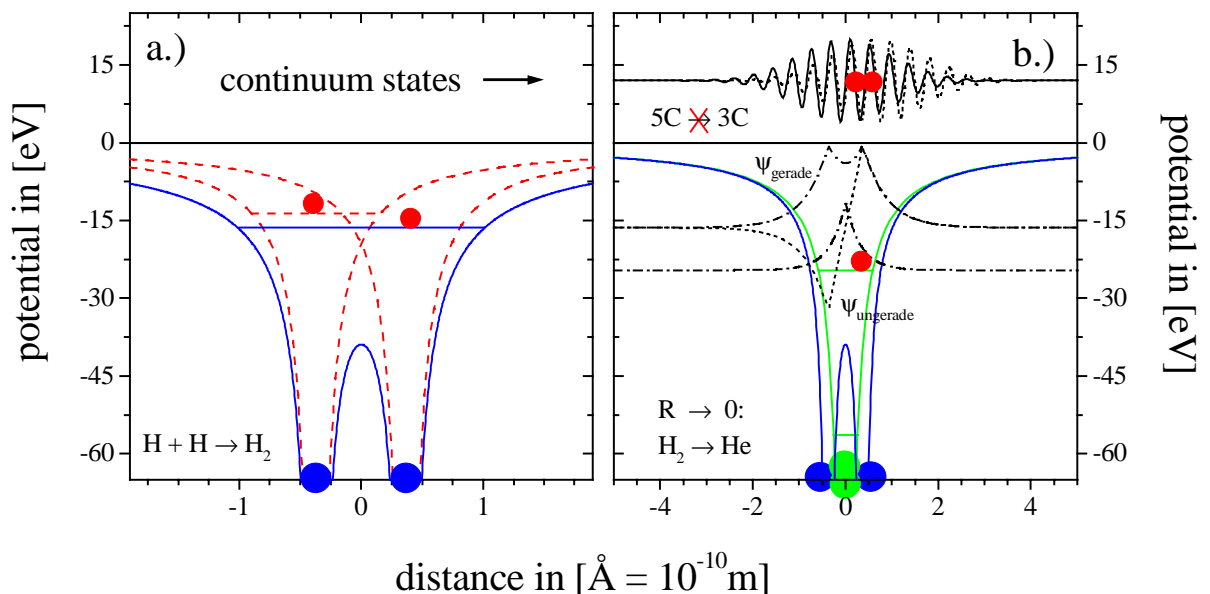
sofern  $x_i$  zufällig und gleichverteilt aus dem Intervall  $[0;1]$  gewählt wird. Bei  $n$  Versuchen erhält man dann:

$$\int_0^1 f(x) dx = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i).$$

Der Fehler dieser Schätzung ist unabhängig von der Dimension des Integrals und verhält sich wie:  $\frac{1}{\sqrt{n}}$

die 5C-Theorie im Limit vereinigter Kerne ( $\Delta R \rightarrow 0$ ) nicht in die 3C-Theorie eines atomaren Systems übergeht (vgl. Abbildung 4.14). Für große Entfernungen ist eine derartige Beschreibungsweise aber durchaus sinnvoll, da sich die beiden Elektronen nun eher in einem effektiven Potential der zwei Kernladungen bewegen, und damit ein sehr »heliumähnliches« System vorliegt. Durch die strenge Differenzierung der Wechselwirkungen eines Elektrons mit den beiden Kernen wird also für kleine Entfernungen (etwa auf den Orbitalen der Molekülbahnen) die Dynamik der Elektronen gut beschrieben, für sehr große Abstände aber stellt eine zweifache, paarweise Wechselwirkung eines Elektrons mit den beiden Kernen keine gute Näherung der Realität mehr dar. So kann es passieren, dass der Einfluss der einzelnen Kerne gegenüber der kollektiven Wechselwirkung überbewertet wird und die attraktive Wirkung der Nukleonen die differentiellen Wirkungsquerschnitte der Elektronen verfälscht.

Andererseits sind aber für den Übergang vom Anfangs- in den Endzustand, welcher durch das Matrixelement quantifiziert wird, vor allem die Wellenfunktionen in der Nähe der Kerne entscheidend. Während die molekularen Anfangszustände für geringer werdende Kernabstände zunehmend einen atomaren Charakter annehmen, muss an dieser Stelle ein Unterschied zwischen der 5C- und 3C-Endzustandswellenfunktion vorliegen. Welcher das ist, und wie groß dieser sein darf, ist noch nicht detailliert untersucht worden.



**Abbildung 4.14:** (a) Überlagerung zweier atomarer Wasserstoff-Coulomb-Potentiale zu einem Wasserstoffmolekül. (b) Für kleine internukleare Abstände  $\Delta R$  oder große Entfernungen der Elektronen zum Ionenrumpf des Moleküls geht das Kerngerüst in ein heliumähnliches Potential über. Die 5C-Wellenfunktion beschreibt diesen Effekt jedoch nicht: Schematische Darstellung.

### 4.3.3 Die Auswahlregeln des Übergangs

Nachdem wir sowohl die verschiedenen, möglichen Anfangs- und Endzustände einer Photoionisation bzw. einer vollständigen Fragmentation von molekularem Wasserstoff kennengelernt haben, und uns auch die Gestalt des Dipoloperators vertraut ist, sollen jetzt hier die

Konsequenzen der Kombination dieser Elemente zu einem Übergangsmatrixelement vorgestellt werden, die sich in gewissen Auswahlregeln manifestieren.

Wir wissen, dass durch eine Kopplung eines Atoms oder Moleküls an äußere (Stör-)Felder, wie etwa der elektromagnetischen Strahlung eines Photonenfeldes, Übergänge der Elektronen im Atom oder im molekularen Verband in angeregte oder freie Zustände induziert werden. Diese Übergänge treten allerdings nur dann auf (wenigstens in erster Näherung der zeitabhängigen Störungstheorie), wenn das zugehörige Matrixelement des Störfeldes nicht verschwindet. Verschwindet es, so ergeben sich Übergangsverbote oder damit gleichbedeutend Auswahlregeln. Elektrische Dipolstrahlung vermag dabei am einfachsten Zustände anzuregen, und stellt auch die bevorzugt emittierte Strahlung eines Atoms oder Moleküls selbst dar, da diese Art der Strahlung durch eine sehr einfache Schwingung in der Ladungsverteilung des Systems zu erzeugen ist. Beliebiger kompliziertere Schwingungen der Ladungen lassen sich mathematisch als eine Reihe nach Multipolordnungen  $f$  entwickeln, nämlich nach den Schwingungen eines elektrischen  $2^f$ -Pols. Diese Sonderfälle sollen jedoch außer Acht gelassen werden, genauso wie die genauere Besprechung von Auswahlregeln aufgrund von Spin-Bahn- und Drehimpulskopplungen.

Für die elektronischen Übergänge eines Moleküls, gekennzeichnet durch die elektronische Quantenzahl  $\Lambda$  (als Betrag der Projektion  $M$  des elektronischen Gesamtdrehimpulses  $L$  auf die internukleare Achse des Moleküls) und unterschieden nach den Termen  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  usw., gelten im Allgemeinen für die klassische Linienspektroskopie dieselben bekannten Auswahlregeln wie beim Atom. Die emittierte oder absorbierte Strahlung ist ja ebenfalls Dipolstrahlung, und damit lässt sich das Dipolmatrixelement von der Art  $\langle \varphi_f | D | \varphi_i \rangle$  (mit dem Dipoloperator  $D$  in irgendeiner mathematischen Form; z.B. in der Längensform) nach dem Radial- und Winkelanteil der Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen  $\varphi_i$  und  $\varphi_f$  separieren. Nur das Integral über den Winkelanteil, entwickelt nach den Kugelflächenfunktionen  $Y_{LM}$ , zeigt sich für die Auswahlregeln verantwortlich und daher gilt:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (4.140)$$

Sie besagt, dass  $\Sigma$ -Terme nur mit  $\Sigma$ - oder  $\Pi$ -Termen,  $\Pi$ -Terme nur mit  $\Sigma$ -,  $\Pi$ - und  $\Delta$ -Termen,  $\Delta$ -Terme nur mit  $\Pi$ -,  $\Delta$ - und  $\Phi$ -Termen kombiniert werden dürfen usw. Hier ist die Spin-Bahn-Kopplung schon integriert und so kann sich auch der Spin ändern, da die elektronischen Zustände Linearkombinationen aus Bahndrehimpulsen und Spinzuständen sind. Die Lichtwelle greift jedoch immer nur am Bahndrehimpuls an. Mit einem Spinzustand allein kann man kein Dipolmoment erzeugen. Die Stärke des Übergangs hängt also vom Anteil der Bahndrehimpulswellenfunktion an der gesamten Wellenfunktion ab (was sich zum Beispiel in den Clebsch-Gordon-Koeffizienten ausdrückt).

Für die Rotationsquantenzahl  $J$  des Moleküls erwarten wir die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$ , da auch zur Rotation die Kugelflächenfunktionen gehören. Dies trifft tatsächlich zu, wenn zwei  $\Sigma$ -Terme miteinander kombiniert werden, deren Elektronenquantenzahlen  $\Lambda = 0$  sind. Wenn aber ein  $\Pi$ -,  $\Delta$ - usw. Term beteiligt ist, das heißt, wenn die elektronische Quantenzahl  $\Lambda$  von Null verschieden ist, sind auch Rotationsübergänge mit  $\Delta J = 0$  erlaubt. Dementsprechend fassen wir unter Vorbehalt zusammen:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (4.141)$$

Konkret für das Wasserstoffmolekül bedeutet dies also, dass sich für den Übergang  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u$  die nukleare Drehimpulsquantenzahl um den Wert 1 ändern muss und beim  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u$ -Übergang die Rotationsquantenzahl unverändert bleiben kann, sodass dem eingebrachten Drehimpuls des Photons sowohl durch eine Änderung des nuklearen Drehimpulses als auch durch eine entsprechende elektronische Drehimpulsänderung Genüge getan wird. Wie wir gesehen haben, kann das Matrixelement des Dipoloperators der Photodoppelionisation eines Wasserstoffmoleküls als eine Summe von zwei Übergängen ( $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u$  und  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u$ ) beschrieben werden, die eine Ionisation „in Richtung“ ( $\Sigma$ ) des Polarisationsvektors  $\epsilon$  und „senkrecht dazu“ ( $\Pi$ ) repräsentiert. Obwohl man, wie wir wissen, die nukleare Bewegung während des elektronischen Übergangs (Franck-Condon-Prinzip und Born-Oppenheimer-Näherung) vernachlässigen kann, hat, wie wir noch sehen werden, die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses Auswirkungen auf die nukleare Wellenfunktion und kann nicht übersehen werden, wenn gleich der elektronische Endzustand repulsiv ist und zu einer totalen Fragmentation des Moleküls führt.

Verhältnismäßig schwierig sind die Auswahlregeln für die Schwingungsquantenzahlen  $n$ . Wenn die Potentialkurven der beiden Elektronenterme bei ungefähr gleichem Kernabstand ihr Minimum haben, sind nach dem Franck-Condon-Prinzip Schwingungsübergänge der Art

$$\Delta n = 0 \quad (4.142)$$

bevorzugt. Das Franck-Condon-Prinzip ist aber kein striktes Auswahlkriterium, sodass neben den angesprochenen Übergängen noch wesentlich schwächere Übergänge mit  $\Delta n = \pm 1$  vorkommen können. Da im Fall der hier untersuchten Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen der Endzustand ein ungebundenes Vier-Teilchen-System darstellt, sind diese Übergänge jedoch irrelevant.

Bei Reaktionen, die zu mehreren, freien Teilchen im Kontinuum der Endzustände führen, mag es zunächst erstaunen, dass Auswahlregeln auf der Basis von Eigenschaften wie Parität und Drehimpuls eine Rolle für die Besetzung des Phasenraums spielen können. Im Endzustand der Reaktion stellt ja weder die Parität noch der Drehimpuls eine »gute« Quantenzahl dar. Die Auswahlregeln beziehen sich aber auf den Mehrteilchenzustand des Systems. Im Folgenden zeigen wir, dass in diesem Fall die Auswahlregeln zu einigen Knotenflächen im  $3n$ -dimensionalen Impulsraum des  $n$ -Teilchensystems führen. Die eingeschränkten Größen sind dann direkt die Impulse der einzelnen Teilchen im Endzustand der Reaktion bzw. es sind verschiedene Impulskombinationen, die, aufgrund der Anwendung von bestimmten Symmetrioperationen auf die charakteristischen Quantenzahlen der Zustände, nicht zum Wirkungsquerschnitt der Doppelionisation beitragen dürfen. Diese Regeln sind begründet auf die wohldefinierte Symmetrie des Anfangszustandes und der bekannten Symmetrie des Dipoloperators. Die Symmetrie des Endzustandes ergibt sich dann zwangsläufig und ist, wie die Symmetrieeigenschaften des Anfangszustandes auch, in der Wellenfunktion des Endzustandes mit enthalten. Wie wir gesehen haben, wird zum Beispiel der Zustand zweier gebundener Elek-

tronen in Form einer gemeinsamen Wellenfunktion beschrieben (siehe oben 4.1). Beim Übergang zu diesem Kollektiv (dem Dielektron) verliert das einzelne Elektron seine Identität. Die beiden Mikropartikel sind vertauschbar, ohne dass sich eine physikalische Observable des Gesamtsystems dabei ändert. Für Fermionen leitet sich aus dieser Tatsache die Antisymmetrie der Wellenfunktion bei Vertauschung der beiden Teilchen ab.

Wir fassen an dieser Stelle noch einmal einige wichtige Regeln tabellarisch zusammen, die bei elektronischen Übergängen, die durch eine Photoabsorption oder -emission induziert werden, zu beachten sind:

Allg.	Beispiel
$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$	$\Sigma \leftrightarrow \Pi, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Delta \leftrightarrow \Pi$
$\Delta S = 0$	Singulett $\leftrightarrow$ Singulett, Triplett $\leftrightarrow$ Triplett
$+\leftrightarrow +$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$
$-\leftrightarrow -$	$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
$g \leftrightarrow u$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+, \Delta_g \leftrightarrow \Pi_u$

**Tabelle 4.4:** Allgemeine Auswahlregeln und einige Beispiele für erlaubte Übergänge bei der Photoabsorption bzw. -emission.

Derartige Symmetrieeigenschaften in Verbindung mit einer Kopplung an äußere Störfelder unter Berücksichtigung aller Erhaltungssätze führt zu ganz bestimmten Auswahlregeln für elektronische Übergänge, die auch die Kinematik des Endzustandes beeinflussen. Diese Eigenschaften kommen weiterhin zum Ausdruck in den Quantenzahlen der Parität, des Spins, des Drehimpulses und Kombinationen aus ihnen oder deren Komponenten entlang einer ausgezeichneten Achse. Derartige Auswahlregeln wurden bereits für den Fall der Photodoppelionisation von Heliumatomen von F. Maulbetsch und J.S Briggs (siehe [Mau95a]) erarbeitet und für den Fall von N-Elektronen im Feld eines einzelnen Ions von A.W. Malcherek und J.S. Briggs (siehe [Mal97b]) erweitert. M. Walter und J.S. Briggs (siehe [Wal00b+c]) haben diese Regeln auf den totalen Fragmentationsprozess von Wasserstoffmolekülen angewendet, angepasst und entsprechend ergänzt. Im Folgenden seien ihre Ergebnisse kurz zusammengestellt und besprochen.

Im Fall des diatomaren Moleküls schränken die Auswahlregeln die Elektronenimpulse  $k_a$  und  $k_b$  sowie die Orientierung der internuklearen Achse, gekennzeichnet durch den Relativvektor  $K_N$ , ein, die auch direkt die Koordinaten des diskutierten Übergangsmatrixelements der Photodoppelionisation repräsentieren. Zur Erinnerung: Die beiden Kernimpulse  $K_A$  und  $K_B$  wurden dabei mit ihren entsprechenden nuklearen Massen  $M_A$  und  $M_B$  zusammengefasst zu:

$$K_N = \frac{M_B}{M_A + M_B} K_A - \frac{M_A}{M_A + M_B} K_B \quad (4.143)$$

Das Matrixelement der allgemeineren Form 4.117, in dem schon nach dem nuklearen und elektronischen Anteil separiert wurde, kann in Summen tripolarer Kugelflächenfunktionen  $Y_{LM}(k_a, k_b, K_N)$  geschrieben werden und hat somit die Form:

$$M_{fi} = \langle \chi_f | M_{\text{Elek}}(\mathbf{R}_N) | \chi_i \rangle = \sum_{LM} \sum_{l_a l_b l_N} Y_{LM}^{l_a l_b l_N}(k_a, k_b, K_N) \cdot \Lambda_{l_a l_b l_N} ; \quad (4.144)$$

wobei  $\Lambda_{l_a l_b l_N}$  ein Matrixelement darstellt, was den Übergang eines sphärisch symmetrischen Zustandes in einen Eigenzustand  $|LM\rangle$  des totalen Drehimpulses  $L$  und dessen Projektion auf die internukleare Achse  $M$  durch den Dipoloperator darstellt. Durch diese Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen ergeben sich Drehimpulsquantenzahlen  $l_a$ ,  $l_b$  und  $l_N$ , die den Impulsvektoren  $k_a$ ,  $k_b$  und  $K_N$  zugeordnet sind.  $L = l_a + l_b + l_N$  bezeichnet wie angesprochen die Summe aller drei Drehimpulsquantenzahlen und  $M$  die Projektion auf die molekulare Achse  $\Delta R$ . Über diesen Zusammenhang ergibt sich die Relation zur fundamentalen Symmetrioperation der Gesamtparität  $(-1)^\pi$  mit der Quantenzahl  $\pi \in [1, 2]$  bzw. mit dem Charakter „ungerade“ und „gerade“, welche das Verhalten der Zustandswellenfunktion unter einem Vorzeichenwechsel der relevanten Koordinaten  $k_a \rightarrow -k_a$ ,  $k_b \rightarrow -k_b$ ,  $K_N \rightarrow -K_N$  beschreibt:

$$(-1)^\pi = (-1)^{l_a + l_b + l_N} = (-1)^L \quad (4.145)$$

Diese Relation ist gültig, da das Matrixelement als Summe aus Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(r)$  entwickelt wurde, und diese Funktionen der Symmetriebedingung  $Y_{lm}(-r) = (-1)^l \cdot Y_{lm}(r)$  genügen. (Bitte beachten Sie, dass dies keineswegs zur Folge hat, dass die Quantenzahl der Parität  $\pi$  gleich der Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $L$  ist. Das heißt nur, dass sowohl  $L$  als auch  $\pi$  beide entweder „gerade“ oder „ungerade“ sind !)

Neben der Parität und des Drehimpulses spielt die Symmetrie des Spins eine weitere, wichtige Rolle. Dies gilt sowohl für den Gesamtspin des Elektronenpaares  $S_e$  als auch für den Gesamtkernspin, hier mit  $S_N$  abgekürzt. Durch die Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen in den asymptotischen Impulsen der Elektronen und Kerne (bzw. der relativen Impulse  $K_N$ ) erhält man eine Beschränkung der Koeffizienten bzw. der Quantenzahl des nuklearen Drehimpulses  $l_N$ . Dies gilt aber nur für homonukleare, diatomare Moleküle, weil nur hier eine Symmetrie gegeben ist, die einen Teilchenaustausch in den Impulskoordinaten der Kerne  $K_A \leftrightarrow K_B$  einer Transformation der Form  $K_N \rightarrow -K_N$ , also einer Vorzeicheninversion im Relativimpuls der Kerne, gleichkommen lässt. Ansonsten wird die Symmetrie im Falle einer Spiegelung am Massenschwerpunkt gebrochen. Wegen dieser Ununterscheidbarkeit der Molekülkerne, die unabhängig davon ist, ob es sich um Kerne mit fermionischem oder bosonischem Charakter handelt, sind nur gewisse Drehimpulse  $l_N$  zugelassen, die über den Gesamtspin  $S_N$  der beiden Kerne vorgegeben sind in der Form:

$$(-1)^{l_N} = (-1)^{S_N} \quad (4.146)$$

(Auch hier bedeutet dies nicht, dass die beiden Exponenten  $l_N$  und  $S_N$  gleich sein müssen, sondern beide zugleich lediglich gerade oder ungerade Zahlen sind.) Somit unterscheidet die-

se Symmetriebedingung zwischen homonuklearen Molekülen ( $H_2$ ) und deren Isotopen ( $D_2$ ) und Molekülen mit gemischten Isotopen wie etwa HD. Für Moleküle mit gemischten Isotopen entfällt eine derartige Bedingung, und die Drehimpulsquantenzahl  $l_N$  kann jeden Wert unabhängig vom Gesamtkernspin  $S_N$  annehmen. Dieser Zusammenhang ergänzt die Diskussion um den Einfluss der verschiedenen Isotope auf die molekularen Eigenschaften aus Kapitel 2.3.4.

Dieselbe Argumentation trifft auf das Verhalten der Elektronen zu. Gerade sie sind ununterscheidbare Mikroobjekte, und wenn man den relativen Impuls des Elektronenpaares  $K_e$  genauso über Jacobi-Koordinaten ausdrückt, wie man es bei den beiden Kernen vorgenommen hat, erhält man die äquivalente Beziehung:

$$(-1)^{l_e} = (-1)^{S_e} \quad (4.147)$$

In diesem Ausdruck ist dann die Quantenzahl  $l_e$  jene Drehimpulsquantenzahl der Elektronen, die dem Relativimpuls  $K_e = \frac{1}{2} \cdot (k_a - k_b)$  des Elektronenpaares (a,b) über die entsprechenden Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m_e}(K_e)$  zugeordnet wird. Damit ist auch dieser Drehimpuls  $l_e$  durch den Gesamtspin der Elektronen  $S_e$  gebunden bzw. beschränkt. Dieser Tatsache übergeordnet ist die von den Auswahlregeln unabhängige, empirische Beobachtung, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Spinumkehr (engl. „spin flip“) beim Übergang in den Endzustand des Elektrons, aufgrund des geringen Einflusses magnetischer Multipolanteile ( $\approx$  Dipolstrahlung), verschwindend gering ist. Die Erhaltung dieser quantenmechanischen Eigenschaft begrenzt die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems.

Im Folgenden werden jetzt die Auswahlregeln nicht in den Jacobi-Koordinaten des Elektronenpaares formuliert, sondern in den gewöhnlichen „freien“ Impulsen des Endzustandes  $k_a$  und  $k_b$ , da dadurch die Auswahlregeln leichter nachzuvollziehen sind. Daher spielt nur die „normale“ Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $l = l_a + l_b$  [mit den oben eingeführten Definitionen der Quantenzahlen  $l_a$  und  $l_b$  als Koeffizienten der Kugelflächenfunktionen  $Y_{LM}(k_a, k_b, K_N)$ ] des elektronischen Molekülzustandes eine Rolle; welche Konsequenzen das hat, werden wir gleich noch sehen.

Alle bekannten Auswahlregeln, die nun im Falle der totalen Fragmentation eines Wasserstoffmoleküls bzw. dessen Isotopen mittels einer einfachen Photonenabsorption zum Tragen kommen, sind in der folgenden Tabelle 4.5 schematisch aufgelistet. Dabei fassen die eckigen Klammern ([...]) immer die Koordinaten zusammen, die in einer Ebene liegen oder eine Quantisierungsachse auszeichnen und in Bezug zur Quantenzahl  $M$  stehen. Die runden Klammern ((...)) weisen der entsprechenden Koordinate oder Größe einen bestimmten Wert bzw. Wertebereich zu, und die geschweiften Klammern ({...}) fassen die Summanden einer Summe von Quantenzahlen zusammen. Das Ergebnis dieser Summe (gerade = „+“ und ungerade = „-“) ist in der entsprechenden Spalte (Nr. 12) angegeben. Die Richtung der Quantisierungsachse und damit auch die Projektion  $M$  des Gesamtdrehimpulses  $L$  auf diese Achse wird über den Winkel zwischen der durch die ausgewählten Koordinaten aufgespannten Ebene oder Achse (dies sind die Elemente  $\in$  innerhalb der eckigen Klammern) und der Richtung der ausgezeichneten Achse  $M$  angegeben. Das Zeichen „ $\perp$ “ bedeutet, dass die ausgezeichnete Quantisierungsachse senkrecht zur aufgespannten Ebene oder Achse (in eckigen Klammern angegeben) ausgerichtet ist, das Zeichen „||“ signalisiert, dass die Quantisierungsachse in die-



ser Ebene zum Liegen kommt oder parallel zu dieser Achse steht. Steht die molekulare Achse ebenfalls senkrecht zu einer ausgezeichneten (Elektronen-)Ebene, so wird auch dies durch das entsprechende Zeichen „ $\perp$ “ für den Vektor  $K_N$  gekennzeichnet. Die Polar-  $\sim\theta_a$  und Azimutalwinkel  $\sim\phi_a$  des einen Elektrons  $a$  (und damit entsprechend auch die des anderen Elektrons  $b$ ) werden gegen die *körperfeste* (Kern-)Achse (polarer Winkel) vermessen oder geben den Winkel um diese Achse an (azimutaler Winkel); sie sind mit dem Index „ $\sim$ “ gekennzeichnet.

Die Auswahlregeln sind in Gruppen unterteilt bzw. graphisch in der Tabelle 4.5 voneinander abgesetzt. Die erste Gruppe (A1 und J1) bezieht sich auf den allgemeinen Fall von vier ununterscheidbaren Teilchen im Endzustand der Reaktion. Diese zwei Regeln finden nach A. Malcherek und J. Briggs für  $N$ -Elektronen in Anwesenheit einer Quantisierungsachse Anwendung. Sie können erweitert werden um die Regeln B1, B2, C, D und E, die zwar keine Abhängigkeit von der molekularen Achse zeigen, aber die Symmetrien der reinen Zweielektronen-Wellenfunktionen berücksichtigen, ganz so, wie man sie auch im Fall des Heliumatoms vorfindet. Im nächsten Schritt berücksichtigt man die durch den Relativimpuls der Kerne  $K_N$  festgelegte Quantisierungsachse des Moleküls, und man erhält die Auswahlregeln A2 und J2, die sich hier aber lediglich auf den Endzustand der Elektronen (nicht der Kerne) im Kontinuum der elektronischen Zustände beziehen. Im Falle einer Coulomb-Explosion der verbleibenden nuklearen Fragmente einer Photodoppelionisation eines diatomaren Moleküls kann man, wie wir gesehen haben, den Kernanteil aus dem Übergangsmatrixelement leicht abseparieren, und man erhält ein Matrixelement, das sich aus  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u$  und  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u$ -Dipolübergängen zusammensetzt. Die Koeffizienten dieses Matrixelements können nach bipolaren Kugelflächenfunktionen entwickelt werden (siehe oben Gleichung 4.125). Die nuklearen Koordinaten ( $K_N$  und  $\Delta R$ ) werden lediglich als Parameter mitgeführt und geben in diesem Fall für die Auswahlregeln F, G, H und I die Quantisierungsachse an. Natürlich bleiben in diesen Fällen jetzt wirklich nur elektronische Übergänge übrig, die man beurteilen kann und die entweder kinematisch verboten oder erlaubt sind. All die Kombinationen, die unwahrscheinlich oder verboten sind, werden in den Auswahlregeln zusammengefasst. Die Gruppierung dieser Regeln nach dem spezifischen Spezialisierungsgrad [Vielelektronensystem  $\rightarrow$  Heliumatom  $\rightarrow$  unterscheidbare Teilchenpaare  $\rightarrow$  Coulomb-explodierendes Molekül] ist in der darauf folgenden Tabelle 4.6 noch einmal zusammengefasst.

Folgende Kombinationen tragen also nicht zum Wirkungsquerschnitt einer  $N$ -fachen ( $N \geq 2$ ) Ionisation eines diatomaren Moleküls bei. Bitte beachten Sie dabei noch einmal, dass das Symbol  $K_N$  nicht immer als eine Quantisierungsachse zu verstehen ist. Für die Regeln A1 und J1 ist eine Quantisierungsachse senkrecht und parallel zur gemeinsamen Ebene gemeint; im Fall von B1 definieren die beiden Elektronen die Quantisierungsachse. In den Auswahlregeln A2, J2, F, G, H und I stellt die Molekülorientierung in Form von  $K_N$  wirklich die Quantisierungsachse dar; für die Regeln F, G, H und I sind dann die körperfesten Koordinaten (indiziert mit „ $\sim$ “) einzusetzen. Die Regeln A1, A2, J1, J2, B1 und B2 gelten für jede beliebige Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen (angedeutet durch den Index „ $\wedge$ “). Eine ausgeschriebene Form dieser wichtigen Auswahlregeln befindet sich in Anhang B:

Name	$k_a$	$k_b$	$K_N$	$\angle_{(\text{Ebene}, M)}$	M	L	$S_e$	$\pi$	$\pi_e$	I	Summe	$\sim\theta_a$	$\sim\phi_a$
A1	$[\epsilon]$	$\epsilon$	$[\epsilon]$	$\perp$	$(= 0)$			$\{\epsilon\}$			-		
J1	$[\epsilon]$	$\epsilon$	$[\epsilon]$	$\parallel$	$(= 0)$	$\{\epsilon\}$		$\{\epsilon\}$			-		
B1	$[\epsilon (\pm k_b)]$	$[\epsilon (\pm k_a)]$		$\parallel$	$(\neq 0)$								
B2	$[\epsilon (\pm k_b)]$	$[\epsilon (\pm k_a)]$							$\{\epsilon \quad \epsilon\}$		-		
C	$[\epsilon (-k_b)]$	$[\epsilon (-k_a)]$					$\{\epsilon\}$	$\{\epsilon\}$			-		
D	$[\epsilon (k_b)]$	$[\epsilon (k_a)]$					$(= 1)$						
E	$[\epsilon (k_b)]$	$[\epsilon (k_a)]$					$\{\epsilon\}$	$\epsilon$	$\epsilon$	$= (0,1)$	-		
A2	$[\epsilon]$	$[\epsilon]$	$\perp$	$\parallel$	$(= 0)$			$\{\epsilon\}$			-		
J2	$[\epsilon]$	$[\epsilon]$	$[\epsilon]$	$\parallel$	$(= 0)$			$\{\epsilon \quad \epsilon\}$	$\epsilon$	$\epsilon$	-		
F	$[\epsilon (k_b)]$	$[\epsilon (k_a)]$	$[\epsilon]$	$\parallel$	$(= 0)$		$\{\epsilon\}$	$\epsilon$	$\epsilon$		- +	$= 180^\circ - \sim\theta_b$	
G	$[\epsilon (k_b)]$	$[\epsilon (k_a)]$	$[\epsilon]$	$\parallel$	$(= 0)$		$(= 1)$	$\{\epsilon\}$	$\epsilon$	$\epsilon$	+	$= \sim\theta_b$	
H	$[\epsilon (k_b)]$	$[\epsilon (k_a)]$	$[\epsilon]$	$\parallel$	$\{\epsilon\}$		$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$		-	$= 180^\circ - \sim\theta_b$	$= \sim\phi_b$
I	$[\epsilon (k_b)]$	$[\epsilon (k_a)]$	$[\epsilon]$	$\parallel$	$\{\epsilon\}$		$\epsilon$				-	$= \sim\theta_b$	$= 180^\circ \pm \sim\phi_b$
	[ Ebene oder Achse ]				{ Summand(en) }							Polar- & Azimutal- Winkelbedingung	

**Tabelle 4.5:** Auswahl- und Propensityregeln für die  $N$ -fache ( $N \geq 2$ ) Photoionisation eines diatomaren Moleküls (siehe Text für eine genauere Erklärung).

Für diese Regeln gelten einige, hier anzumerkende Beschränkungen: Wie wir gesehen haben, sind manche Quantenzahlen nicht frei wählbar bzw. bedingen einander. Dies betrifft insbesondere die Quantenzahlen des elektronischen Gesamtdrehimpulses  $I$  und die elektronische Gesamtparität  $\pi_e$ . Die elektronische Parität  $\pi_e$  wird nämlich bestimmt über

$$(-1)^\pi = (-1)^{l_a + l_b + l_N} = (-1)^{\pi_e + l_N} \quad \text{bzw.} \quad \text{gilt} \quad (-1)^{\pi_e} = (-1)^{\pi - l_N}, \quad (4.148)$$

und der Gesamtdrehimpuls der Kerne  $l_N$  ist im Fall von homonuklearen Molekülen beschränkt durch den Gesamtspin der Kerne  $S_N$ . Damit weisen aber einige Auswahlregeln eine Abhängigkeit zum Isotopengemisch des Moleküls auf. Nur für die homonuklearen Verbände des Wasserstoffmoleküls ist der Gesamtspin  $S_N$  und damit der Gesamtdrehimpuls der Kerne  $l_N$  wohl definiert. Für unterscheidbare Kerne trifft dies nicht mehr zu, und damit sind die Auswahlregeln C, A2 und H (sie sind in der nachfolgenden Tabelle 4.6 eingerahmt hervorgehoben) nur im Fall von homonuklearem Wasserstoff anwendbar.

In die Auswahlregeln B2, E, J2, F und G (sie sind in der nachfolgenden Tabelle 4.6 grau hinterlegt) geht der Gesamtdrehimpuls der beiden Elektronen  $I$  ein. Wir wissen jedoch, dass der Gesamtdrehimpuls der Elektronen keine gute Quantenzahl (sprich eine Erhaltungsgröße) darstellt, sondern nur noch die Projektion  $M$  des Gesamtdrehimpulses auf die Kernachse. Dies

ist bedingt durch die Symmetriebrechung des Raumes durch die internukleare Achse des Moleküls. Diese Regeln sind von daher nicht streng anwendbar, können aber immer dann zum Einsatz kommen, wenn ein einzelner, ganz bestimmter Drehimpulswert  $l$  die elektronischen Zustände des Kontinuum dominiert. Die Einschränkung der Anwendbarkeit dieser Regeln für ein Molekül im Gegensatz zu einem Atom wie etwa dem Heliumatom (bei dem der Gesamtdrehimpuls  $l$  aufgrund der Isotropie des kugelsymmetrischen Raumes eine gute Quantenzahl darstellt) wurde schon von T. Reddish und J. Feagin (siehe [Red99]) erkannt. Gelten Auswahlregeln in einer weniger strengen Form bzw. weisen sie mehr einen empfehlenden Charakter in einem spezifizierten Wertebereich auf, so spricht man auch von sogenannten Propensity-Regeln.

Die Auswahlregel D trifft für Triplett-Zustände zu und repräsentiert die Coulomb-Abstoßung gleichnamiger Ladungen und gleichzeitig das Pauli-Prinzip für Kontinuumszustände, da praktisch alle „Quantenzahlen“ für  $k_a = k_b$  und Triplett-Zustände gleich sind. In Kombination mit dem Pauli-Prinzip schildert die Regel C den zweiten Teil des bereits in Kapitel 2.3.4 angesprochenen kinematischen Auswahlkriteriums.

Die Auswahlregeln seien jetzt an dieser Stelle noch einmal nach ihrer Gruppenzugehörigkeit tabelliert. Die eingeschränkte Anwendbarkeit ist graphisch durch eine Hinterlegung oder einen Rahmen gekennzeichnet:

N-Elektronensystem	Helium-Atom	Elektronen- & Kernpaarsystem	Coulomb-Explosion eines Moleküls
A1 und J1	B1, <b>B2</b> , <b>C</b> , D und <b>E</b>	<b>A2</b> und <b>J2</b>	<b>F</b> , <b>G</b> , <b>H</b> und I

**Tabelle 4.6:** Die Auswahlregeln können in Gruppen zusammengefasst nach dem spezifischen Spezialisierungsgrad geordnet werden. Die graue Hinterlegung und der Rahmen weisen auf eine eingeschränkte Anwendbarkeit einiger Regeln hin (siehe Text für eine genauere Erklärung).

Die angesprochenen Isotopeneffekte machen sich aber in einer Theorie, bei der alle elektronischen Wechselwirkungen (sowohl die mit den Kernen als auch jene mit den Elektronen selbst) im Endzustand einer Fragmentation berücksichtigt werden, so wie es im Fall einer 4C- oder 5C-Wellenfunktion geschieht, erst bei Elektronengeschwindigkeiten  $v_e$  bemerkbar, die in der Größenordnung der Geschwindigkeit der Kerne  $v_N$  nach der Coulomb-Explosion liegen. Der Einfluss der Kernmassen bzw. der Isotope ist deswegen so gering, da er normalerweise weder in der elektronischen Grundzustandswellenfunktion noch in dem Dipoloperator des Übergangsmatrixelements selbst eine Rolle spielt. Lediglich in den Coulomb-Faktoren der Endzustandswellenfunktion sind die Kernmassen über den Relativimpuls der Elektronen und Kerne  $K_{eN}$  im Sommerfeld-Parameter  $\alpha_{eN}$  (siehe oben Gleichung 4.138, ff.) der Elektron-Kern-Wechselwirkung enthalten. Der Relativimpuls  $K_{eN}$  zwischen einem Elektron der Masse  $m_e$  ( $= 1$  a.u.) und dem Impuls  $k_e = m_e \cdot v_e$  und einem Kern der Masse  $M_N$  und dem Impuls  $k_N = M_N \cdot v_N$  lautet dabei:

$$K_{eN} = \frac{M_N}{M_N + m_e} \cdot k_e - \frac{m_e}{M_N + m_e} \cdot k_N = \frac{M_N}{M_N + 1} \cdot (v_e - v_N) \quad (4.149)$$

Ein Beitrag der Kernmassen über den Sommerfeld-Parameter im Coulomb-Faktor ist also über diesen Relativimpuls implizit gegeben, und der Sommerfeld-Parameter ist umso größer, je kleiner dieser Relativimpuls bzw. je niedriger die Geschwindigkeit der Elektronen ist. Die Kerne nehmen aufgrund ihrer hohen Masse trotz der kinetischen Energie von ca. 9.5 eV aus der Coulomb-Explosion nur Geschwindigkeiten von lediglich ca. 0.015 a.u. auf. Solch eine niedrige Geschwindigkeit würde eine kinetische Energie der Elektronen von einigen wenigen meV entsprechen. Demnach sind bei Elektronenenergien im Bereich von einigen 10 eV keine Isotopeneffekte zu erwarten. Eine fehlende Austauschsymmetrie der Kerne, wie sie bei heteronuklearen Molekülen vorliegt (HD), kann von den Elektronen also scheinbar nur dann „bemerkt“ werden, wenn die Elektronengeschwindigkeiten vergleichbar niedrige Werte wie die Kerngeschwindigkeiten annehmen, das heißt, die Elektronen dürfen nicht schneller sein als die Coulomb-explodierenden Kerne. In diesem Fall jedoch ist die Grenze der durchgeführten Näherungen (Born-Oppenheimer-Approximation und Coulomb-Explosionsmodell) schon erreicht und somit die theoretischen Ansätze nicht mehr in dieser Form vereinfachbar.

### 4.3.4 Ein semiklassisches Verfahren: Wannier-Theorie

① Kurzinformation zum Wannier-Modell:

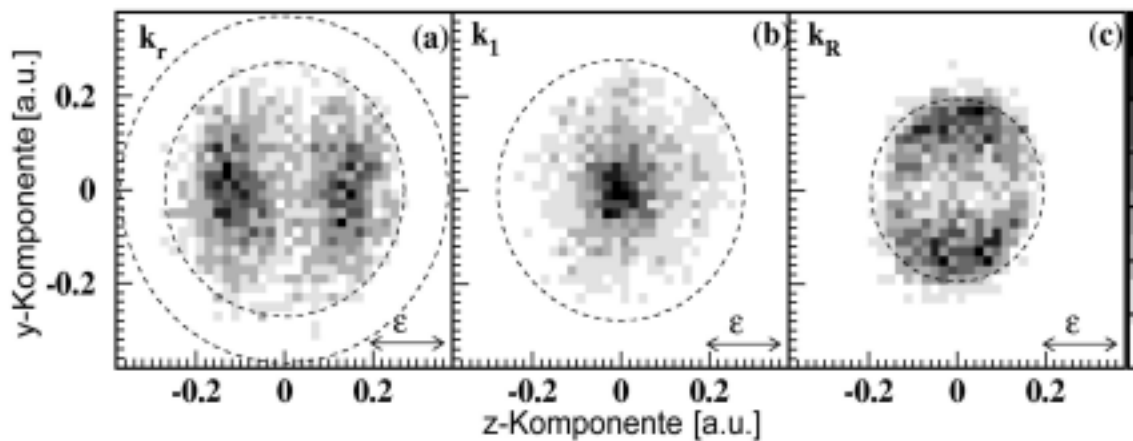
- Semiklassisches Modell in Anlehnung an die Beschreibung des Heliumatoms ohne explizite Berechnung des Übergangsmatrixelements ( $M_{fi} = \text{konst.}$ )
- Anregungsamplituden von  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zuständen in körperfesten Koordinaten des Molekülsystems bestimmen den Anfangszustand
- Die Dynamik des Prozesses wird nach einer klassischen Anschauung in den Endzustand transferiert; eine Berechnung in Jacobi-Koordinaten erscheint sinnvoll
- Die Übergangsamplitude und der Wirkungsquerschnitt wird durch ein bzw. zwei Gaußsche-Korrelationsfaktoren genähert

Neben den eben besprochenen, rein quantenmechanischen Ansätzen im Kontext der zeitabhängigen Störungstheorie gibt es, wie in der Einleitung bereits angesprochen, den Versuch, das Mehrteilchen-Coulomb-Problem im Kontinuum der freien Zustände durch ein halbklassisches<sup>87</sup> Verfahren zu beschreiben. Dieser theoretische Ansatz für die Ionisation von einfachen atomaren und molekularen Systemen leitet sich aus der allgemeinen Beschreibung der Fragmentation eines Mehrteilchensystems nahe an seiner energetischen Aufbruchschwelle, die sich Wannier-Theorie nennt, ab (siehe [Wan53]). Für die Beschreibung einer Photodoppelionisation von Heliumatomen wurde er bereits sehr erfolgreich adaptiert (siehe z.B. [Fea95+96]). Man versucht dabei, die kinematischen Verhältnisse des Elektronenpaares im

---

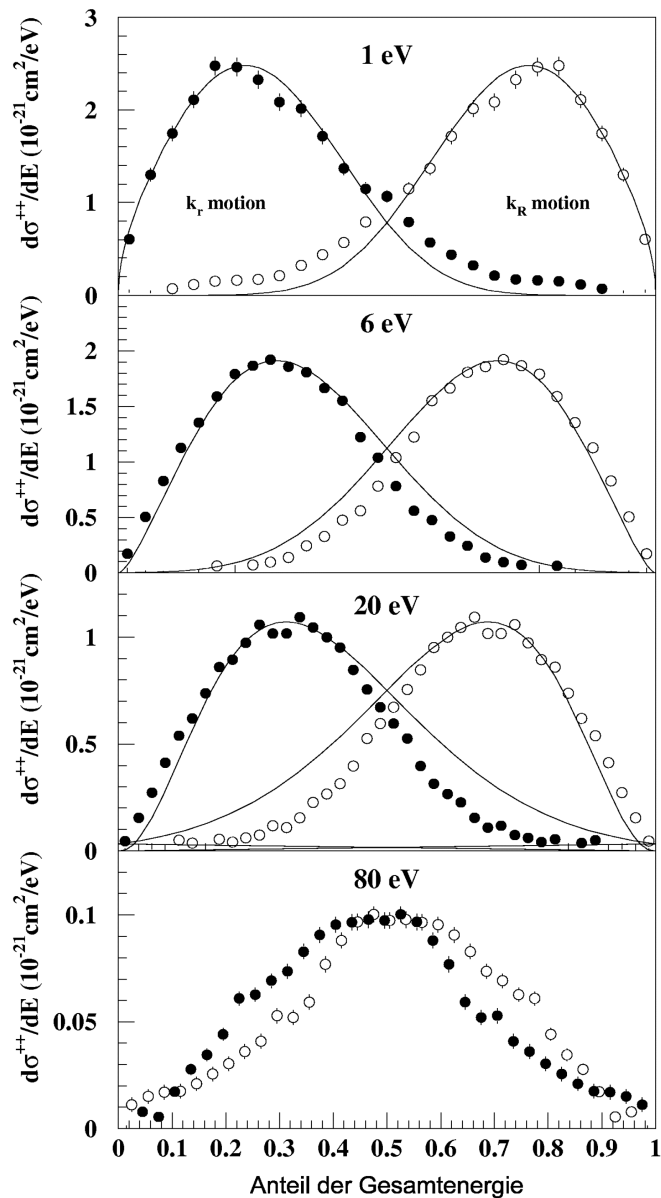
<sup>87</sup> Die Qualifizierung „semiklassisch“ bezieht sich hier auf die Tatsache, dass das Übergangsmatrixelement im gültigen Energiebereich als konstant angesehen werden kann und nun die Zustandsdichte des Phasenraums des ungebundenen Viel-Teilchen-Systems diskutiert wird. Letztere lässt sich durch die klassisch wahrscheinlichste Konfiguration (etwa die Bewegung der Teilchen in Sattelpunktpotentialen) entsprechend gut einschränken bzw. quantifizieren.

Endzustand, in Anwesenheit von mindestens einem weiteren geladenen Teilchen, zu modellieren. Der Grundgedanke in diesen Überlegungen basiert auch hier darauf, dass man sich auf Beträge niedrigster kinetischer Energien aller Teilchen beschränkt und damit eine Photoionisation betrachtet, die gerade die nötige Energie zur Fragmentation des atomaren (oder molekularen) Verbands aufweisen kann, jedoch neben der Überwindung der energetischen Potentiale nur eine geringe Aufnahme von kinetischer Energie zulässt. In diesem Fall ist dann die Annahme gerechtfertigt, dass in die Bewegung des Schwerpunktes des Elektronenpaares oder Dielektrons weit weniger Energie eingeht, als in die Relativbewegung der sich abstoßenden Elektronen. Das heißt, der Schwerpunkt des Dielektrons verharrt im Grenzfall in Ruhe, und die beiden Elektronen kompensieren gegenseitig ihre Impulse  $k_a$  und  $k_b$ , was einer Emission unter  $180^\circ$  (engl. „back-to-back emission“) bzw. dem Fall  $k_a = -k_b$  gleichkommt. Obwohl diese Dynamik im Fall scharfer Impulse kinematisch, sowohl für das Dielektron des Heliumatoms wie das des Wasserstoffmoleküls, in Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  verboten ist, da der Endzustand der beiden Elektronen nach der Absorption eines Photons ungerade Parität hat (siehe Auswahlregel C), konnte man experimentell bereits diese einfache Modellvorstellung des Dreiteilchenaufbruchs bestätigen (siehe Abbildung 4.15).



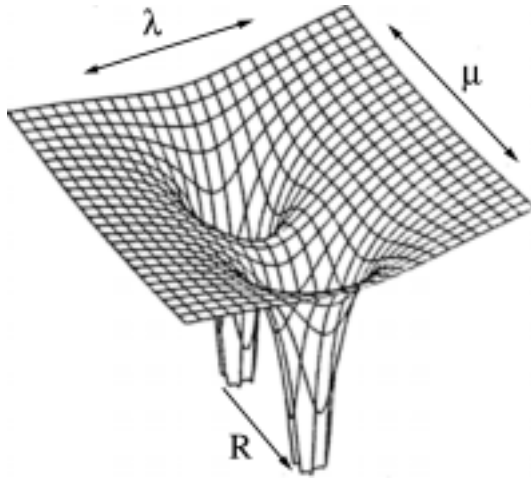
**Abbildung 4.15:** Elektronenimpulsverteilung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit einer Photonenenergie von 80 eV. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts weist entlang der Abszisse: (a) Verteilung des Schwerpunktsimpulses des Dielektrons  $k_r$ . Der äußere, gestrichelte Kreis markiert die maximale Überschussenergie von 1 eV, der innere Kreis repräsentiert gerade die Hälfte. (b) Impulsverteilung eines einzelnen Elektrons. Der gestrichelte Kreis markiert die maximal mögliche Energie. (c) Relativimpuls des Elektronenpaares  $k_R$ . Der gestrichelte Kreis markiert hier ebenfalls die maximal mögliche Energie (aus [Dör96b]).

R. Dörner et al. konnten zeigen, dass für abnehmende Überschussenergien des Photons in Relation zur Photodoppelionisationsschwelle, der Anteil der Relativenergie der beiden Elektronen an der gesamten kinetischen Energie höher ist als die Energie des Schwerpunktes des Dielektrons (siehe Abbildung 4.16 bzw. [Dör96b]).



**Abbildung 4.16:** Anteil der kinetischen Energie des Schwerpunkts des Dielektrons (volle Kreise) sowie dessen Relativenergie (offene Kreise) an der Gesamtenergie der Elektronen bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen für vier verschiedene elektronische Summen- bzw. Photonenenergien. Die Kurven stellen das Resultat der Wannier-Theorie in vierter Ordnung, normiert auf die experimentellen Datenpunkte, dar (aus [Dör96b]).

Im Fall des Heliumatoms formt sich durch die entgegengesetzte Emission der beiden Elektronen ein Potentialrücken aus, auf dessen Sattelpunkt das doppelt geladene Rückstoßion weitgehend ruht oder nur langsam senkrecht zur Relativbewegung der Elektronen entkommen kann (vgl. Abbildung 4.17). Eine erfolgreiche Beschreibung der Doppelionisation nach dem Wannier-Modell ist also immer dann möglich, wenn der hauptsächliche, energetische Anteil des Ionenendzustandes der Reaktion im Bereich des Sattelpunktpotential der Elektronen liegt. Die ionische Bewegung vollzieht sich vorzugsweise entlang der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des Lichts, während das Elektronenpaar vorwiegend senkrecht zu dieser Bewegung aufbricht. Der anschauliche Grund, warum sich das Ion bei der Doppelionisation nicht entlang der Verbindungsgeraden bewegt, liegt auf der Hand: Das Rückstoßion kann in diesem Fall ein freies Elektron einfangen und bevölkert damit lediglich den Endzustand der Einfachionisation.



**Abbildung 4.17:** Das effektive Potential eines Zweizentren-Coulomb-Potentials mit einem festgehaltenen Abstand  $R$  und den spheroidalen Koordianten  $\mu = (r_a - r_b)/R$  und  $\lambda = (r_a + r_b)/R$  (aus [Wal00a]).

In Bezug zur Quantenmechanik ist es also aufgrund dieser Annahmen gar nicht nötig, ein Übergangsmatrixelement zu berechnen, sondern man nimmt einfach an, dass die Hauptbeiträge zur Beschreibung der Dynamik des Endzustandes in die Endzustandswellenfunktion integriert werden können. Die Wellenfunktion des Endzustandes wird, um den eben besprochenen, besonderen kinematischen Verhältnissen Rechnung zu tragen, nicht in den Impulskordinaten der Elektronen entwickelt, sondern entweder nach A.K. Kazansky und V.N. Ostrovsky in den Ortskoordinaten (siehe [Kaz93 und Kaz95a+b]) oder nach J.M. Feagin (siehe [Fea95 und Fea96]) in molekularen oder körperfesten Koordinaten bzw. in den schon bekannten Jacobi-Koordinaten des Impulsschwerpunkts des Dielektrons  $k_{\text{Jacob}} = (k_a + k_b)$  und dem Relativimpuls der beiden Elektronen  $K_{\text{Jacob}} = (k_a - k_b)/2$ . Wir folgen an dieser Stelle der Formulierung nach J. Feagin, da sich diese Koordianten sowohl auf das Heliumatom als auch leicht auf das Wasserstoffmolekül anwenden lassen. Beiden Theorien ist jedoch gemeinsam, dass sie Zwischenzustände  $\psi_{LM}$  (Wannier-Zustände oder -Komponenten) konstruieren, die nicht nach bi- oder tripolaren Kugelflächenfunktionen entwickelt werden, sondern nach (Wignerschen) Drehmatrizen  $D_{MK}$ , die Funktionen der Euler-Winkel  $(R, \rho, z)$  sind und auf die elektronische Ebene ( $\Delta r = r_a - r_b$ ) wirken. Sie beschreiben eine Drehung vom Laborsystem (L), in dem der Polarisationsvektor die ausgezeichnete Achse vorgibt, in das körperfeste Atom- oder Molekülsystem, in der die oben besprochene Wannier-Kinematik relativ einfach verstanden werden kann. Die Wannier-Wellenfunktionen haben dann die Form (siehe auch [Fea96]):

$$\psi_{LM} = \sum_{M' \geq 0} a_{M'} \cdot F_{M'}(R) \cdot \phi_{M'}(R, \rho, z) \cdot \left[ D_{MM'}(\Delta r) + \pi(-1)^{L+M} D_{M',-M}(\Delta r) \right] \quad (4.150)$$

Hier repräsentiert die Quantenzahl  $L$  den elektronischen Gesamtdrehimpuls und  $K$  die Projektion dieses Gesamtdrehimpulses auf die interelektronische Achse  $[L \cdot \Delta r] = M$ . Die Funktionen  $F_M(R)$  und  $\phi_M(R, \rho, z)$  beschreiben die elektronische Relativbewegung und die Bewegung des Schwerpunkts des Dielektrons im Atom- oder Molekülsystem. Die Koeffizienten  $a_M$  geben die Beimischungen der Drehimpulszustände an. Für die Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen wird nun versucht, die anregenden Amplituden des Polarisationsvektors  $\epsilon$  entlang der Molekülsymmetrieachsen zu bestimmen und die Reaktion des Moleküls als einen heliumartigen Übergang im körperfesten System zu beschreiben. Mit solch einem Ansatz lau-

tet das Übergangsmatrixelement  $\mu_\alpha$  in der Längenform mit einem Polarisationsvektor  $\epsilon_\alpha$  gemäß den körperfesten Koordinaten des Moleküls  $x$ ,  $y$  und  $z$  ( $z$  sei parallel zur internuklearen Achse) in genäherter Form:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha &\equiv \langle \mathbf{k}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} | \epsilon_\alpha \cdot \mathbf{r} | \mathbf{i} \rangle = \sum_{\eta \text{LM}} \langle \mathbf{k}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} | \eta \text{LM} \rangle \langle \eta \text{LM} | \epsilon_\alpha \cdot \mathbf{r} | \mathbf{i} \rangle \\ &\approx \langle \mathbf{k}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} | \psi_{\text{LM}} \rangle \langle \psi_{\text{LM}} | \epsilon_\alpha \cdot \mathbf{r} | \mathbf{i} \rangle \end{aligned} \quad (4.151)$$

Es wird hier, wie man sieht, angenommen, dass das Photon vom Schwerpunktsystem des Elektronenpaares absorbiert wird<sup>88</sup>, und dass man aus diesem Grund die Summe über alle Zwischenzustände ( $\eta$  bezeichnet hier kollektiv alle anderen Quantenzahlen) durch die Wannier-Komponenten ersetzen kann. Der erste Faktor in dieser Gleichung  $\langle \mathbf{k}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} | \psi_{\text{LM}} \rangle$  stellt den Überlapp der Drehimpulszustände mit dem Endzustand in Jacobi-Koordinaten dar und ist damit der relevante Term für die interessanten Winkelverteilungen; er sei hier mit  ${}^w\psi_{\text{LM}}(\mathbf{k}_{\text{Jacob}}, \mathbf{K}_{\text{Jacob}})$  abgekürzt. Der zweite Faktor, die sogenannte innere Anregungsamplitude  $c_{\alpha K} = \langle \psi_{\text{LM}} | \mathbf{P} \cdot \mathbf{r} | \mathbf{i} \rangle$  hängt nur von der Anregungsenergie des Dipoloperators ab und ist vollkommen unabhängig von den elektronischen Jacobi-Koordinaten bzw. hat keinen Einfluss auf sie. Die Rotationssymmetrie des diatomaren, homonuklearen Moleküls verlangt es, dass die Komponenten  $c_{xK}$  und  $c_{yK}$  senkrecht zur Molekülachse  $\Delta R$  gleich sind und in der Amplitude  $c_{xK} = c_{yK} = c_{\text{PK}}$  zusammengefasst werden können, welche die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses  $L$  auf eine Richtung senkrecht zur ausgezeichneten, molekularen Verbindungslinie  $|\mathbf{L} \cdot \Delta \mathbf{R}|$  angeben und somit die Anregung von  $\Pi$ -Zuständen kennzeichnet. Die Amplitude  $c_{zK} = c_{\Sigma K}$  steht für die Komponente entlang der molekularen Achse und repräsentiert die Anregung von  $\Sigma$ -Zuständen. Die Anfangszustände können also aus diesen beiden molekularen Zuständen bestehen und entsprechend den Amplituden  $c_{\Sigma K}$  und  $c_{\text{PK}}$  gemischt werden. Diese Koeffizienten werden meist nie direkt ausgerechnet, sondern nur im Verhältnis angegeben.

Der Überlapp des Wannier-Zwischenzustandes mit dem Endzustand der Reaktion in Jacobi-Koordinaten wird auch im Fall des Wasserstoffmoleküls nach dem durch die Photoabsorption zulässigen Helium  ${}^1\text{P}$ -Zustand entwickelt. Die Änderung der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die ausgezeichnete Achse des Molekülsystems darf  $\Delta M = 0, \pm 1$  betragen. Nimmt man für die Endzustände in Jacobi-Koordinaten  $|\mathbf{k}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \rangle$  entkoppelte, ebene Wellen an, stellen die Überlappintegrale einfach nur die Fourier-transformierte Darstellung der Wannierzustände dar. Im nächsten Schritt werden die Überlappintegrale nach bipolaren, harmonischen Funktionen  $\Gamma_{\text{LM}}(\mathbf{k}_{\text{Jacob}}, \mathbf{K}_{\text{Jacob}})$ , die sich aus zwei Kugelflächenfunktionen in den Koordinaten  $\mathbf{k}_{\text{Jacob}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{Jacob}}$  zusammensetzen und mit den totalen Drehimpulsen  $L$  und  $M$  gekoppelt wurden, entwickelt.

$${}^w\psi_{\text{LM}}(\mathbf{k}_{\text{Jacob}}, \mathbf{K}_{\text{Jacob}}) = \sum_{l_k, l_K} \Lambda_{l_k l_K} \cdot \Gamma_{\text{LM}}(\mathbf{k}_{\text{Jacob}}, \mathbf{K}_{\text{Jacob}}) \quad (4.152)$$

<sup>88</sup> Dies ist eine direkte Folge der Beschreibung des Übergangsmatrixelements bzw. des Dipoloperators in der Längenform. Auf die kontrovers diskutierte Streitfrage, ob der Dipoloperator einen reinen Einteilchen- oder doch auch einen Mehrteilchenoperator darstellt, wurde bereits bei der Besprechung der Viel-Teilchen-Störungstheorie (MBPT) verwiesen.



Der eigentlich winkelunabhängige Faktor  $\Lambda_{l_k l_K}$  ergibt sich aus der radialen Transformation der internen Anfangswellenfunktion  $F_M(\mathbf{R}) \cdot \phi_M(\mathbf{R}, \rho, z)$  und wird in geschlossener Form bis zur vierten Ordnung der drei körperfesten Koordinaten  $R$ ,  $\rho$  und  $z$  mit  $L = 0$  berechnet<sup>89</sup>. Die Summe über die Drehimpulszustände  $l_k$  und  $l_K$ , also die Quantenzahlen relativ zu den Impulsvektoren des körperfesten Systems  $\mathbf{k}_{\text{Jacob}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{Jacob}}$ , ist nötig, da sie keine guten Quantenzahlen darstellen. So ergibt sich der Überlapp schließlich für die erlaubten Fälle  $m = 0$  und  $m = 1$  des Endzustandes mit  $L = 1$  für den Übergang zum  $^1\text{P}$ -Zustand des Heliumatoms:

$$\begin{aligned} {}^W \Psi_{L=1, M}(\mathbf{k}_{\text{Jacob}}, \mathbf{K}_{\text{Jacob}}) &\approx \Lambda_{l_k l_K} \cdot (-\varepsilon_\alpha \cdot \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}}) & M = 0 \\ &\approx \Lambda_{l_k l_K} \cdot (\varepsilon_\alpha \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}} - \varepsilon_\alpha \cdot \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}}) & M = 1 \end{aligned} \quad (4.153)$$

$\varepsilon_\alpha$  ist eine Komponente des Polarisationsvektors entlang der körperfesten Achsen  $\alpha = x, y$  und  $z$ , wobei  $z$  die Richtung der internuklearen Verbindungslinie markiert. Mit diesem Wissen hat das Übergangsmatrixelement dann die folgende einfache Form:

$$\mu_\alpha \approx \Lambda_{l_k l_K} (c_{\alpha 1} \cdot \varepsilon_\alpha \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}} - (c_{\alpha 0} + c_{\alpha 1}) \cdot \varepsilon_\alpha \cdot \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}}) \quad (4.154)$$

Mit den oben eingeführten Konventionen für die Koeffizienten  $c_\alpha$  kann man die Übergangsamplitude  $f(\Delta\mathbf{R}) = \varepsilon \cdot \boldsymbol{\mu}$  im Laborsystem (also in Referenz zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$  in raumfesten Koordinaten) durch eine entsprechende Rotation angeben:

$$\begin{aligned} f(\Delta\mathbf{R}) &= \Lambda_{l_k l_K} [c_{\text{II}1} \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}} - (c_{\text{II}0} + c_{\text{II}1}) \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}} \\ &\quad + \varepsilon \cdot \Delta\mathbf{R} \cdot (\Delta c_1 \cdot \Delta\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}} - (\Delta c_0 + \Delta c_1) \cdot \Delta\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \mathbf{K}_{\text{Jacob}} \cdot \mathbf{k}_{\text{Jacob}})] \end{aligned} \quad (4.155)$$

Hierbei wurde die Differenz der Amplituden  $c_{\Sigma M}$  und  $c_{\text{II} M}$  definiert als  $\Delta c_M = c_{\Sigma M} - c_{\text{II} M}$ . In diesem Ausdruck stehen immer noch die Impulse in systeminternen Jacobi-Koordinaten. Mit den Wannier-Impuls-Funktionen

<sup>89</sup> Die Berechnung dieser Wellenfunktion bis zur vierten Ordnung der internen Koordinaten auf dem Wannier-Sattel in Anwesenheit einer molekularen Achse ist sehr kompliziert. Es ist auch ausreichend, die interne Wellenfunktion durch den sogenannten Gaußschen-Korrelationsfaktor  $G(E, \theta_{ab})$  zu approximieren, wie er in zweiter Ordnung Wannier-Theorie für Helium hergeleitet wird:

$$\left| \Lambda(E_a, E_b, \theta_{ab}) \right|^2 \equiv G(E, \theta_{ab}) \approx \exp \left( -4 \ln 2 \frac{(\pi - \theta_{ab})^2}{\theta_{1/2}^2(E)} \right)$$

Dabei stellen  $E_a$  und  $E_b$  die kinetischen Energien der beiden Elektronen dar und  $\theta_{ab}$  ist der Zwischenwinkel der beiden Elektronenimpulse.  $E$  gibt die Gesamtsumme der kinetischen Elektronenenergien an, und  $\theta_{1/2}$  bezeichnet den halben Öffnungswinkel des elektronischen Zwischenwinkels. Die Gauß-artige Wellenfunktion ist eine Konsequenz der harmonischen Zieh- und Drehbewegung des verkoppelten Elektronenpaares in Relation zum ioni-schen Ladungsschwerpunkt; ein Aspekt, der sowohl im atomaren Helium wie beim Wasserstoffmolekül eine Rolle spielt. Bei Bedarf lässt sich die Wellenfunktion auch in zwei Anteile  $G_\Sigma$  und  $G_\Pi$  zerlegen mit verschiedenen halben Breiten für Anregungen parallel und senkrecht zur molekularen Achse. Wir kommen auf deren Verwendung gleich noch einmal zurück.

$$k_{\text{Jacob}} = (k_a + k_b) = 2 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot E + \sqrt{E_a E_b} \cdot \cos \theta_{ab}}$$

und

(4.156)

$$K_{\text{Jacob}} = \frac{1}{2} \cdot (k_a - k_b) = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot E - \sqrt{E_a E_b} \cdot \cos \theta_{ab}}$$

lässt sich die Übergangsamplitude  $f(\Delta R)$  überführen in eine Amplitude  $f(K_N)$ , die nun von den Elektronenimpulsen  $k_a$  und  $k_b$ , den Elektronenenergien  $E_a$  und  $E_b$ , der gesamten kinetischen Elektronenenergie  $E = E_a + E_b$ , dem gemeinsamen Zwischenwinkel  $\theta_{ab}$ , der über das Skalarprodukt  $\theta_{ab} = \cos^{-1}(k_a \cdot k_b)$  definiert ist und dem Polarisationsvektor  $\varepsilon$  abhängt:

$$f(K_N) = g_{\Pi}(a, b) \cdot \varepsilon \cdot k_a + g_{\Pi}(b, a) \cdot \varepsilon \cdot k_b$$

$$+ \varepsilon \cdot K_N \cdot [(g_{\Sigma}(a, b) - g_{\Pi}(a, b)) \cdot K_N \cdot k_a + (g_{\Sigma}(b, a) - g_{\Pi}(b, a)) \cdot K_N \cdot k_b]$$
(4.157)

Hier wurde die Energie und Winkelabhängigkeit in die heliumartigen Anregungsamplituden  $g_{\alpha}(i, j)$  integriert, welche die Anregungen parallel ( $\Sigma$ -Zustände) zur molekularen Achse (hier repräsentiert durch  $K_N$ ) und senkrecht ( $\Pi$ -Zustände) zur internuklearen Verbindungslinie beschreiben. Sind diese Amplituden gleich ( $g_{\Sigma} = g_{\Pi} = g$ ), handelt es sich also um eine isotrope Anregung, ergibt sich der Fall der Photodoppelionisation eines reinen Heliumatoms. Die Übergangsamplitude des Wasserstoffmoleküls nimmt aber auch dann die äquivalente Beschreibungform des Heliumatoms an, wenn das Molekül so im Laborsystem ausgerichtet ist, dass der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  entweder genau parallel ( $g_{\Sigma} = g$ ; Anregung reiner  $\Sigma$ -Zustände) oder genau senkrecht ( $g_{\Pi} = g$ ; Anregung reiner  $\Pi$ -Zustände) zur molekularen Achse orientiert ist. Das heißt, obwohl die Symmetrie des Raumes durch die internukleare Achse offensichtlich gebrochen ist, sagt die Wannier-Theorie eine azimutal symmetrische Emissionscharakteristik um den Polarisationsvektor voraus, solange nur entweder die molekulare Achse genau parallel oder senkrecht zum Feldvektor  $\varepsilon$  des Lichts orientiert ist. Dieser Sachverhalt konnte schon experimentell durch R. Dörner et al. (siehe [Dör98b]) verifiziert werden. Um die Winkelverteilungen zwischen Theorie und Experiment besser vergleichen zu können, lässt sich die Übergangsamplitude auch leicht umschreiben auf die polaren  $\theta_i$  und azimutalen  $\phi_i$  Winkel zwischen der molekularen Achse ( $\theta_N, \phi_N$ ) und den Elektronenimpulsen ( $\theta_{a,b}, \phi_{a,b}$ ) in Referenz zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$ :

$$f(\Delta R) \approx \cos^2 \theta_N \cdot [g_{\Sigma}(a, b) \cdot \cos \theta_a + g_{\Sigma}(b, a) \cdot \cos \theta_b]$$

$$+ \sin^2 \theta_N \cdot [g_{\Pi}(a, b) \cdot \cos \theta_a + g_{\Pi}(b, a) \cdot \cos \theta_b]$$

$$+ \sin \theta_N \cdot \cos \theta_N$$

$$\times [(g_{\Sigma}(a, b)) - (g_{\Pi}(a, b)) \cdot \sin \theta_a \cos(\phi_a - \phi_N) + (g_{\Sigma}(b, a)) - (g_{\Pi}(b, a)) \cdot \sin \theta_b \cos(\phi_b - \phi_N)]$$

Der Asymmetrieparameter der Elektronen  $\beta_e$  ist nur schwer durch eine numerische Integration über diese derartig komplizierten Winkelabhängigkeiten [vor allem der Amplituden  $g_{\alpha(i,j)}$ ] herzuleiten<sup>90</sup>, wohingegen der Parameter der emittierten Rückstoßionen  $\beta_N$  sich einfach über den Zusammenhang (siehe [Fea98])

$$\beta_N = 2 \cdot \frac{D_{\Sigma}^2 - D_{\Pi}^2}{D_{\Sigma}^2 + 2 \cdot D_{\Pi}^2} \quad \text{mit} \quad D_{\alpha}^2 = |c_{\alpha 0}|^2 + 2 \cdot |c_{\alpha 1}|^2 \quad (4.158)$$

definiert. Nach der Integration des Quadrats der Übergangsamplitude  $|f(\Delta R)|^2$  über die Elektronenimpulse  $k_a$  und  $k_b$ , geht der  $\beta_N$ -Asymmetrieparameter in die bekannte Form des differentiellen Wirkungsquerschnitts ein:

$$\frac{d\sigma}{d(\Delta R)} \propto 1 + \beta_N P_2(\varepsilon \cdot \Delta R); \quad (4.159)$$

wobei  $P_2$  das Legendre-Polynom zweiter Ordnung in den Koordinaten  $\varepsilon \cdot \Delta R$  darstellt.

Um den differentiellen, elektronischen Wirkungsquerschnitt, der proportional dem Quadrat der obigen Übergangsamplitude  $|f(\Delta R)|^2$  ist, zu beschreiben, ersetzt man die Amplituden  $g_{\alpha(i,j)}$  wie beim Heliumatom in erster Ordnung durch einen gemeinsamen Gaußschen Korrelationsfaktor  $G$ , dessen elektronischer Zwischenwinkel  $\theta_{ab}$  von der Summenenergie der beiden Elektronen  $E = E_a + E_b$  im Kontinuum abhängt und in Realität dessen halbe Breite  $\theta_{1/2}(E)$  durch einen simplen Fitparameter ( $\sigma = \text{FWHM}^{91}[\theta_{1/2}(E)]$ ) Eingang in den Korrelationsfaktor findet. Wir schreiben ihn in der Form:

$$G(E, \theta_{ab}) = \exp\left(-4 \ln 2 \frac{(\pi - \theta_{ab})^2}{\theta_{1/2}^2(E)}\right). \quad (4.160)$$

Die Anregungsamplituden  $g_{\alpha(i,j)}$  treten nun nicht mehr in absoluter Form in Erscheinung, sondern gehen nur über ihr relatives Verhältnis  $\eta = g_{\Pi}/g_{\Sigma} = c_{\Pi 1}/c_{\Sigma 1}$ , was auch gleich dem Verhältnis der beiden Entwicklungskoeffizienten in der obigen Übergangsmatrix ist (!), in den Ausdruck der Übergangsamplitude  $f(\Delta R)$  ein. Wenn man dabei die Energie- und Zwischenwinkelabhängigkeit aus den Anregungsamplituden isoliert (siehe [Red99, Fea02]) und in separate kinematische Faktoren der Art

<sup>90</sup> Der interne  $_{\kappa}\beta_e$ -Parameter der Elektronen (der  $\beta_e$ -Parameter in Koordinaten des elektronischen Relativimpulses  $K_{\text{Jacob}}$ ) spielt für die Beschreibung der Photodoppelionisation von Heliumatomen eine wichtige, charakterisierende Rolle: In Abhängigkeit von der Photonenenergie werden verschiedene elektronische Drehimpulszustände besetzt, die durch die Quantenzahl  $m_e$  beschrieben werden, die eine Projektion des Drehimpulses auf die *inter-elektronische* Achse  $K_{\text{Jacob}}$  darstellt. Dieses Verhalten kann nahe an der Doppelionisationsschwelle (bis zu 20 eV; siehe [Weh91, Dör96b]) durch die Propensity-Regel  $|m_e| = 1$  beschrieben werden, die dem  $_{\kappa}\beta_e$ -Parameter  $_{\kappa}\beta_e = -1$  entspricht (siehe [Gre82]). Für hohe Energien (siehe [Ten94, Kna02a]) gilt diese Regel nicht mehr; der Drehimpuls des Photons wird fast ausschließlich auf das hochenergetische Elektron übertragen. Eine Diskussion für eine Photonenenergie von 100 eV befindet sich in [Kna02b].

<sup>91</sup> FWHM ist das englische Akronym für „Full Width Half Maximum“, welches die volle Breite des Abszissenintervalls bei halber Höhe des Funktionsmaximums bezeichnet.

$$h_{ij} = \sqrt{\frac{2E_i}{E}} \cdot \left(1 - \frac{E_i - E_j}{2k_R^2}\right) \quad \text{mit } i \neq j \in [a, b] \quad \text{und} \quad 2k_R^2 = E - 2\sqrt{E_a E_b} \cos\theta_{ab} \quad (4.161)$$

abspaltet, lässt sich die Übergangsamplitude  $f(\Delta R)$  in einfachen Winkeln des Laborsystems, mit dem elektrischen Polarisationsvektor  $\varepsilon$  des Lichts (z-Achse) als eine Referenzachse ausgedrückt, schreiben als:

$$f(\Delta R) \propto \sqrt{E} \sqrt{G} [\eta (h_{ab} \cos\theta_a + h_{ba} \cos\theta_b) + (1-\eta) \cos\theta_N (h_{ab} \cos\theta_{N1} + h_{ba} \cos\theta_{N2})] \quad (4.162)$$

Für eine Transformation in das körperfeste Koordinatensystem mit den polaren  $\theta_i$  und azimutalen  $\phi_i$  Winkeln zwischen der molekularen Achse  $\Delta R$  ( $\theta_N, \phi_N$ ) und den Elektronenimpulsen  $k_{a,b}$  ( $\theta_{a,b}, \phi_{a,b}$ ) in Referenz zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$  stehen die Beziehungen

$$\begin{aligned} \cos\theta_{ab} &= \cos\theta_a \cos\theta_b + \sin\theta_a \sin\theta_b \cos(\phi_a - \phi_b) \\ \cos\theta_{N1} &= \cos\theta_N \cos\theta_a + \sin\theta_N \sin\theta_a \cos(\phi_a - \phi_N) \\ \cos\theta_{N2} &= \cos\theta_N \cos\theta_b + \sin\theta_N \sin\theta_b \cos(\phi_b - \phi_N) \end{aligned} \quad (4.163)$$

zur Verfügung. Im nächsten Schritt kann man, falls notwendig, wieder nach einer unterschiedlichen Anregungsamplitude  $g_{\alpha(i,j)}$  unterscheiden, die sich nun in verschiedenen Gaußschen Korrelationsfaktoren  $G_{\Sigma}$  und  $G_{\Pi}$  ausdrücken, in denen der elektronische Zwischenwinkel  $\theta_{1/2}$  von unterschiedlichem Wert sein kann. Die Übergangsamplitude  $f(\Delta R)$  nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} f(\Delta R) \propto \sqrt{E} & \left[ \eta \sqrt{G_{\Pi}} (h_{ab} \cos\theta_a + h_{ba} \cos\theta_b) \right. \\ & \left. + (\sqrt{G_{\Sigma}} - \eta \sqrt{G_{\Pi}}) \cdot \cos\theta_N (h_{ab} \cos\theta_{N1} + h_{ba} \cos\theta_{N2}) \right] \end{aligned} \quad (4.164)$$

Das Quadrat dieser Übergangsamplitude  $|f(\Delta R)|^2$  sollte zumindest für den Fall einer gleichen elektronischen Energieaufteilung  $E_a = E_b = E/2$  (dies entspricht  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$ ) und  $h_{ij} = 1$  den winkelabhängigen, dreifachdifferentiellen Wirkungsquerschnitt (TDCS) der Elektronenemission beschreiben können. Für geringe asymmetrische Energieaufteilungen hofft man ebenfalls auf eine Übereinstimmung.

Abschließend können wir sagen: Das Wannier-Modell ist für die Beschreibung der Photodopelionisation von Heliumatomen sehr erfolgreich und das mittlerweile auch für kinetische Elektronengesamtenergien von 10 bis 20 eV. Die Beschreibung des Wasserstoffmoleküls stellt also eine einfache Erweiterung dieser Theorie dar: Neben der im Allgemeinen gültigen Born-Oppenheimer-Näherung und der axialen-Rückstoß-Näherung (engl. „axial-recoil-approximation“), geht vor allem die Annahme ein, dass sich der molekulare Zustand eines Elektrons durch eine sphärisch symmetrische Wellenfunktion in körperfesten (Kugel-) Koordinaten beschreiben lässt (basierend auf dem 95.6 %-igen Anteil des  $^1S$ -Zustandes am molekularen Grundzustand des Wasserstoffmoleküls; siehe [Red99]) anstatt durch eine angemessene

Beschreibung in Zylinderkoordinaten des homonuklearen, diatomaren Systems. Diese Annahme ist dahingehend nicht ganz ungerechtfertigt, da sich die Elektronen im Endzustand in dem angesprochenen Energiebereich (10 eV über der Schwelle) etwa 60 mal schneller bewegen als die Kerne, und daher die Nukleonen nur wenig Einfluss auf die korrelierte elektronische Dynamik ausüben können. Nichts desto Trotz wird nach Anregungen entlang und senkrecht zur molekularen Achse unterschieden, deren Amplituden aber nur von den elektronischen Zwischenwinkeln der Impulse abhängen, in denen die Orientierung der internuklearen Achse explizit aber nicht eingeht. Das mag eine erfolgreiche Beschreibung der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen ermöglichen, solange keine Drehimpulsmultipole in den Winkelverteilungen der emittierten Elektronen eine Rolle spielen. Das Resultat ist die angesprochene, azimutale Emissionssymmetrie der Elektronen um den Polarisationsvektor  $\epsilon$  im Falle einer genau parallelen oder senkrechten Ausrichtung des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  zur molekularen Achse. Die Photoionisation des Wasserstoffmoleküls findet in dieser Theorie dadurch, dass das Photon am Schwerpunkt des gebundenen Dielektrons angreift, also in einem einzigen Schritt statt.

Die Wannier-Theorie in höherer Ordnung ist nunmehr in der Lage, wie oben gezeigt, die Übergangsamplitude  $f(\Delta R)$  unabhängig von der Aufteilung der kinetischen, elektronischen Energie (engl. „energy-sharing“) und für den spezifischen Fall des Wasserstoffmoleküls anzugeben. In niedrigeren Ordnungen ist lediglich eine Vorhersage für den speziellen Fall gleicher kinetischer Energie der Elektronen ( $E_a = E_b$ ) möglich und wird auch oft lediglich in einem parametrischen Ansatz ausgedrückt, in dem der bereits angesprochene Gaußsche Korrelationsfaktor beinhaltet ist. Dieser Ansatz ist aber durchaus ausreichend, um die Winkelverteilung der beiden emittierten Elektronen bei gleicher Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  im Fall des Heliumatoms zu verifizieren. Im Fall des Wasserstoffmoleküls ist zumindest ein anderer Wert des oder der Korrelationsfaktor(s)en zu wählen.

Es bleibt nachzutragen, dass der totale Wirkungsquerschnitt der Photodoppelionisation im Bereich der Energieschwelle proportional zur elektronischen Summenenergie  $E_{\text{sum},e}^W$  ist, wobei  $W$  hier den sogenannten Wannier-Exponenten repräsentiert, der mit dem Wert  $W = 1.056$  angegeben wird (siehe z.B. [Fea95, Dör98b]).

## 4.4 Das Resümée der theoretischen Grundlagen

① Kurzinformation zum Resümée:

Abschließende Diskussion der Photodoppelionisation im Kontext von: LCAO-, Heitler-London-, Hylleraas-Anfangszuständen, Hartree-Fock-Verfahren, (Multi)-Konfigurationsmethode, (Vielteilchen-)Störungstheorie, 5C-Endzustand, Wannier-Modell, Beschreibung für zwei abgeschirmte Coulomb-Teilchen (2SC), gekoppelte Kanalrechnungen (CCC)

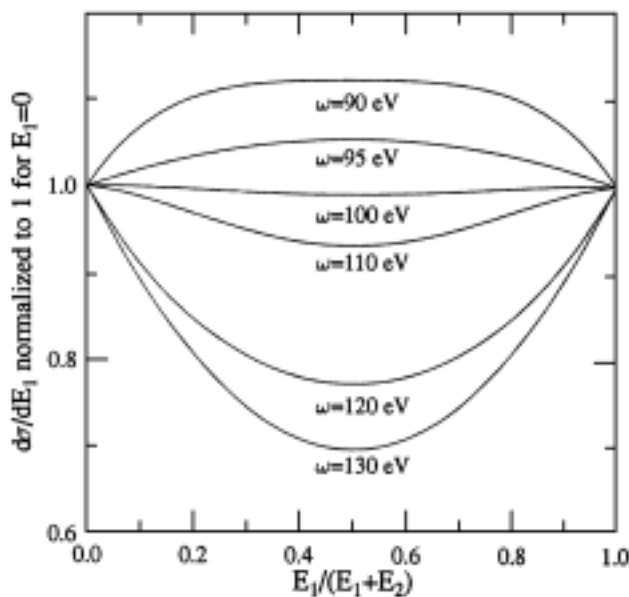
Zusammenfassend lässt sich feststellen:

Zur Beschreibung der Photodoppelionisation von Wasserstoff- (oder Deuterium-) Molekülen liegen sehr wenige, in sich geschlossene Theorien vor. Dabei wird der Übergang vom ungestörten, gebundenen Anfangszustand in das Endprodukt vier freier aber wechselwirkender Teilchen gar nicht mal ausschließlich durch streng quantenmechanische Zusammenhänge quantifiziert. Die semiklassische Wannier-Theorie kommt ohne den strengen Formalismus der Störungstheorie aus, indem sie fordert, dass die Dynamik des Endzustandes vollständig entkoppelt von den (bis jetzt unbekannt) dynamischen Gesetzmäßigkeiten (die sich in den sogenannten Korrelationen verbergen müssen) des verschränkten Anfangszustandes ist. Bei der streng quantenmechanischen Theorie der 5C-Wellenendzustandsfunktionen spielt es sehr wohl eine Rolle, wie stark die gebundenen Zustände einer gegenseitigen Wechselbeziehung unterliegen; der Dipoloperator des Matrixelementes vermittelt zwischen dem Anfangs- und Endzustand und selektiert auch nach dem Überlapp in diesen dynamischen Wechselbeziehungen der beiden Zustände. Dieser Ansatz ist von der Idee geprägt, dass sich die „korrelierte Bewegungsstruktur“ (siehe Einleitung) der ungestörten und gebundenen vier Teilchen als die Wurzel (oder das Saatkorn) in der Dynamik der freien aber wechselwirkenden Teilchen des Endzustandes ausprägt. Wie wir gesehen haben, gibt es die unterschiedlichsten Konstruktionen von Anfangszuständen, die teils anwendungsbezogen (z.B. LCAO), teils atomphysikalisch motiviert (z.B. Heitler-London) oder gar aus rein mathematischen (Konvergenz-) Kriterien (z.B. Hylleraas) abgeleitet werden. Diese Ansätze unterscheiden sich mitunter ganz gewaltig, und in ihnen steckt ein großes Potential zur Beschreibung von wechselwirkungsbedingten Bewegungszuständen. Bis dato gibt es nur für die Beschreibung der Doppelionisation von Heliumatomen (induziert nicht nur durch Photonen, sondern auch zum Beispiel durch Elektronen) Verfahren, die sich ganz auf die Eigenschaften des Grundzustandes stützen. Hierbei kommt den elektronischen Wechselwirkungen im Hinblick auf die Dynamik des Endzustandes keine Bedeutung zu. Sie werden sogar vollends ausgeschlossen und die Teilchen als unabhängiges Produkt zweier ebenen Wellen in einem abgeschirmten Kernpotential beschrieben, die sich in einem geschwindigkeitsabhängigen, effektiven Coulomb-Potential bewegen:

$$\Phi_{2SC} = N e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_a} \cdot e^{i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_b} F(Z_a) \cdot F(Z_b) \quad \text{mit} \quad Z_{a,b} = Z - \Delta_{a,b}(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) \quad (4.165)$$

Dieser Ansatz stellt praktisch die Umkehrung der halbklassischen Wannier-Theorie dar und wird in der Literatur mit 2SC-Methode (engl. für „2-Screened-Coulomb-waves“) bezeichnet

(siehe beispielhaft Abbildung 4.18 und [Pro93, Pon95a und Pon96]). Die Funktion  $F$  repräsentiert dabei die unterschiedliche Abschirmung, welche die beiden Elektronen aufgrund verschiedener Impulse im Kernpotential erfahren. Die Verantwortung für die Dynamik des Endzustands wird jetzt also vollends den Eigenschaften des Anfangszustandes übereignet. Leider aber ist die Beschreibung der passenden Anfangszustände nicht direkt physikalisch motiviert, sondern ergibt sich lediglich aus der Randbedingung, dass für Teilchen, die sich unendlich weit voneinander entfernt haben, die Annahme des nichtwechselwirkenden Endzustandes sicherlich zutreffend ist. In diesem Moment ( $r \rightarrow \infty$ ) konvergiert die Normierung auf ein Ortsraumvolumenintegral gegen eine Integration über eine Oberfläche. Allein diese Konvergenzbedingung bestimmt in aufwendigen, numerischen, gekoppelten Kanalrechnungen (engl. „close-coupling“) der Übergangsmatrix die Gestalt der Anfangszustände.

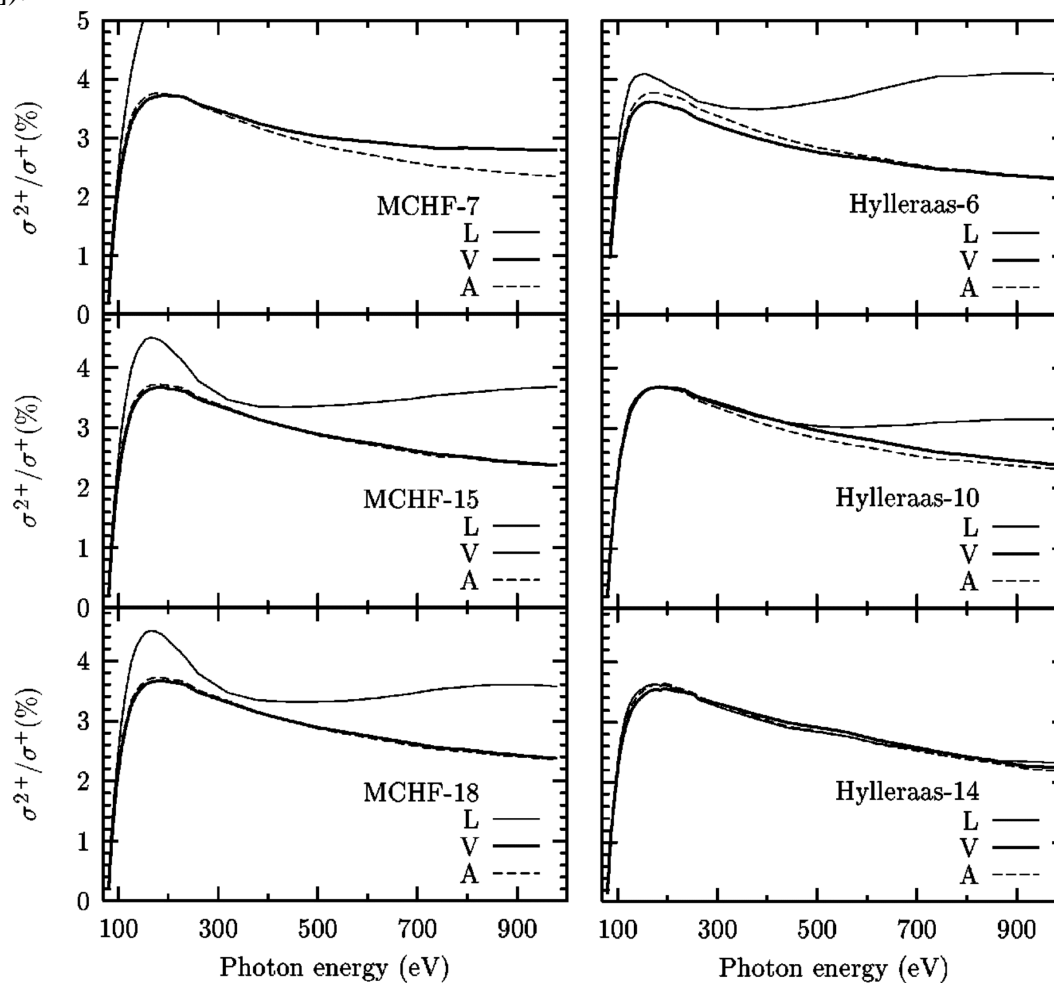


**Abbildung 4.18:** Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen einer Photodoppelionisation von Heliumatomen für vier verschiedene Elektronensummenenergien nach einer 2SC-Rechnung aus [Pro93].

Diese Abstrahierung in Gestalt von formalen Konvergenzkriterien findet in der Theorie der sogenannten konvergierenden Kanalrechnungen (engl. „Convergent Close Coupling“ CCC-Methode) seine Fortsetzung (siehe [Bra93a, Fur95, Fur97, Khe96, Khe98a, Khe98c]). Dieser Ansatz ist frei von physikalisch bedingten Anfangs- und Endzuständen: Man entwickelt dabei in der Basis von Wellenfunktionen der Konfigurationsmethode (CI) oder des Hartree-Fock-Typs, meist aber nach der Art von Hylleraas ein Matrixelement, das somit als ein formaler Projektionsoperator den Raum der Anfangs- und Endzustände erschließt (siehe die Unterschiede in Abbildung 4.19). Die Basis wird so lange erweitert, bis nach erneuter Hinzunahme von Zwischenzuständen und Diagonalisierung der Matrix keine Verbesserung der Konvergenz nach Art der gekoppelten Kanalrechnung festzustellen ist. Formal wird dabei die Übergangsmatrix  $T$  als ein Zweistufenprozess nach der Art der Vielteilchenstörungstheorie (MBPT) konzipiert. Der Zwischenzustand  $|k_j \psi_j^+\rangle$  eines einfach geladenen Heliumions  $\text{He}^{1+}$  dient als Basissatz für die Projektion auf die Anfangs-  $|k_i \psi_i\rangle$  und Endzustände  $|k_f \psi_f\rangle$  durch die Anwendung des Dipoloperator  $\mathbf{P} \cdot \nabla$  und des Operators  $\mathbf{T}_{\text{CCC}}$ . Dieser enthält im Wesentlichen den atomaren Hamilton-Operator mit der Ladung  $Z = 2$ , während das erste Elektron, was sich bereits im Kontinuum befindet, asymptotisch nur die Ladung  $Z = 1$  verspürt, da das Kernpotential durch die Ladung des verbleibenden Elektrons abgeschirmt wird:

$$T \propto \sum_j \langle k_f \psi_f | \mathbf{T}_{\text{CCC}} | k_j \psi_j^+ \rangle \langle k_j \psi_j^+ | \mathbf{P} \cdot \nabla | k_i \psi_i \rangle. \quad (4.166)$$

Die beiden Elektronen werden damit sehr ungleich behandelt; den Endzustand des Dielektrons erhält man durch das Diagonalisieren des Ein-Elektron-Matrixelementes mit dem Operator  $\mathbf{T}_{\text{CCC}}$  auf der linken Seite des Übergangsmatrixelementes in einer Basis von  $j$  Pseudozuständen des Helium-*Ions*. Das heißt, dass lediglich ein Elektron in das Kontinuum freier Zustände emittiert werden kann, das zweite Elektron besetzt nur die diskreten Eigenzustände positiver Energie des Pseudozwischenzustandes (nähere Informationen bezüglich der 2SC- und CCC-Theorie entnehmen sie bitte [Ach99, Bri00 und Referenzen darin]).

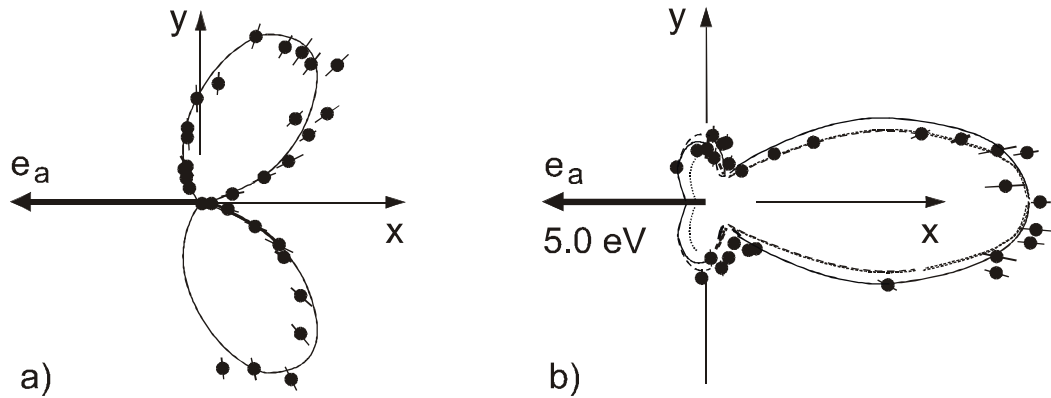


**Abbildung 4.19:** Das Verhältnis  $R = \sigma^{\text{He}^{++}}/\sigma^{\text{He}^+}$  der Doppel- zu Einfachionisationswirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Photonenenergie für die Ionisation von Heliumatomen nach einer CCC-Rechnung: (linke Spalte) Berechnung auf der Basis eines Multikonfigurations-Hartree-Fock Anfangszustandes, (rechte Spalte) Kalkulation auf der Basis eines Anfangszustandes vom Hylleraas-Typ. Die Anzahl der verwendeten Parameter sind in den einzelnen Spektren angegeben. Alle Rechnungen wurden jeweils in der Längen- (L), Geschwindigkeits- (V) und Beschleunigungsform (A) durchgeführt (aus [Khe98a]).

Beide, fast rein numerische Ansätze (2SC und CCC) sind in der Beschreibung von absoluten und differentiellen Wirkungsquerschnitten (DDCS und TDCS) bei der Doppelionisation von Heliumatomen außerordentlich erfolgreich (siehe beispielhaft Abbildung 4.20) und heben



sich auch oftmals deutlich von den Ergebnissen anderer theoretischer Beschreibungsversuche ab (und das nicht nur bei gleicher Elektronenenergieaufteilung), »wenngleich aber auch mit einem unguuten Gefühl verbunden« (siehe das folgende Zitat) !?



**Abbildung 4.20:** Polarwinkelverteilung eines Elektrons  $e_b$  bei der Doppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht (der elektrische Feldvektor der Strahlung ist entlang der Horizontalen orientiert) für einen Emissionswinkel des Referenzelektrons  $e_a$  von  $180^\circ$  mit folgender Energieaufteilung: (a)  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10$  eV (Fall „equal“), (b)  $E_{a,e} = 5$  eV,  $E_{b,e} = 47.9$  eV (Fall „slow“). Eingezeichnet sind folgende Theoriekurven: (a) Anpassung der Datenpunkte im Sinne der Wannier-Theorie mit einem Gaußschen Korrelationsfaktor von  $\theta_{FWHM} = 91^\circ$ , (b) 3C-Rechnung (durchgezogene Linie) und CCC-Theorie (gestrichelte Linie); aus [Dör02].

Für das Wasserstoffmolekül oder allgemein für Mehrzentren-Coulomb-Potentiale konnten bis jetzt derartige Ansätze noch nicht realisiert werden, da die sphärische Symmetrie des bindenden Potentials eine Konvergenz erst ermöglicht. Es ist demnach nicht zu erreichen, die Stellung bzw. gar die Existenz einer Molekülachse *explizit* in die Rechnung mit einzubeziehen. Jedoch lässt sich ähnlich wie in der Wannier-Theorie ein Anfangszustand eines Heliumatoms präparieren, der neben sphärisch symmetrischen  $s^2$ -Zuständen auch einen gewissen Anteil (ca. 10 Prozent) von atomaren  $p^2$ -Zuständen also Dipolverteilungen aufweist<sup>92</sup>, die je nach Stellung der „virtuellen Molekülachse“ orientiert bzw. vorhanden sind. Streuungen der Elektronen an den Nukleonen und den damit verbundenen Drehimpulsbeiträgen in den elektronischen Endzuständen sind somit zwar unmöglich, sie können aber in den (s, p, d, f...) Anfangszuständen berücksichtigt werden und als solche in den Winkelverteilungen des Endzustandes direkt identifiziert werden (aus [Khe02]). Letztendlich lässt sich dann zur Beschreibung des differentiellen Wirkungsquerschnitts die Übergangsamplitude  $f(\Delta R)$  aus der oben vorgestellten Wannier-Theorie (siehe 4.3.4) anwenden, in der die Anregungsamplituden  $g_\Sigma$  und  $g_\Pi$  auf die molekulare Quantisierungsachse projiziert werden:

$$\begin{aligned}
 f(\Delta R) \approx & \cos^2 \theta_N \cdot [g_\Sigma(a, b) \cdot \cos \theta_a + g_\Sigma(b, a) \cdot \cos \theta_b] \\
 & + \sin^2 \theta_N \cdot [g_\Pi(a, b) \cdot \cos \theta_a + g_\Pi(b, a) \cdot \cos \theta_b] \\
 & + \sin \theta_N \cdot \cos \theta_N \\
 & \times [(g_\Sigma(a, b)) - (g_\Pi(a, b)) \cdot \sin \theta_a \cos(\phi_a - \phi_N) + (g_\Sigma(b, a)) - (g_\Pi(b, a)) \cdot \sin \theta_b \cos(\phi_b - \phi_N)]
 \end{aligned}$$

<sup>92</sup> Im nächsten Schritt ist die Implementierung von d- und f-Orbitalen usw. denkbar.

Jedoch werden hier die Anregungsamplituden  $g_{\Sigma}$  und  $g_{\Pi}$  der  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zustände nicht durch Gaußsche Korrelationsfaktoren einfach angepasst, sondern durch quantenmechanische ab initio Verfahren direkt berechnet ! Unweigerlich rufen sich aber bei einer derartigen „physikalischen“ Beschreibungsweise der Natur Plancks Worte (siehe weiter oben Fussnote 82 oder auch [Büh97]) ins Gedächtnis zurück:

*„...ist es aber höchst bemerkenswert, dass (...) die Sinnesempfindungen in steigendem Maße aus ihm [dem ursprünglich ganz anthropomorph gefärbten Charakter der Beschreibung der Natur; der Autor] ausgeschaltet werden... , dass damit sein Wesen sich immer weiter ins Abstrakte verliert, wobei rein formale mathematische Operationen eine stets bedeutendere Rolle spielen.“*

Ich glaube, Max Planck und auch Albert Einstein hätten sich kaum vorstellen können, wie weit sich eine derartige Abstrahierung der Naturbeschreibung fortsetzen lässt, und wie viele Physiker nach 100 Jahren Quantentheorie schon bereit sind, dieses Opfer in Kauf zu nehmen, nur weil letztendlich eine massive Anzahl von Anpassungsparametern (= puren Fit-Koeffizienten) eine (überraschenderweise = ?) bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt !? Andererseits muss man vielleicht, wenn man einmal die Quantenmechanik (auch mit ihren Schwächen) generell als die einzige Alternative zur Beschreibung der Abläufe in der Welt der Mikroobjekte akzeptiert hat, bereit sein, diesen Schritt in letzter Konsequenz zu gehen !? <sup>93</sup> Die Theorie mit der „Zauberformel“ nach Schrödinger und Heisenberg scheint gerade dieses zu fordern und verschlingt am Ende ihre Mütter und Väter, um sie durch numerische Verfahren zu ersetzen...!? ☹

### **...Überleitung...**

In diesem Kapitel konnten wir also den theoretischen Zugang der Untersuchung der Photodoppelionisation von einfachsten Molekülen (und auch Atomen) in seinen verschiedenen Ansätzen kennenlernen. Mit Hilfe von Wellenfunktionen, Matrixelementen und Übergangsamplituden können differentielle Wirkungsquerschnitte berechnet werden, die im folgenden Kapitel mit den experimentellen Daten verglichen werden können. Anhand der Übereinstimmungen oder Unterschiede lassen sich die Qualitäten oder Fehler der verschiedenen quantitativen Zugänge herausarbeiten. Die Hoffnung ist es, die eventuell erfolgreichen Ansätze, die jedoch alle eine recht hohe Komplexität aufweisen, auf möglichst einfache physikalische Bilder zu reduzieren, um ein umfassendes Verständnis für den grundlegenden Prozess der Photodoppelionisation aufzubauen.

---

<sup>93</sup> „Es ist nicht notwendig, die abstrakten Vorstellungen einer physikalischen Theorie konkret auszudrücken, und ist auch noch keinem gelungen“. P. Messiah

# Kapitel 5

## Ergebnisse und Diskussion

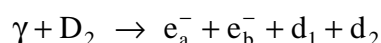


## 5 Ergebnisse und Diskussion

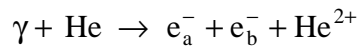
*„In der Wissenschaft geht es im Wesentlichen nicht um einen komplizierten mathematischen Formalismus oder eine ritualisierte Abfolge von Experimenten. Viel eher liegt ihr eine Art gewitzte Aufrichtigkeit am Herzen, die dem Bedürfnis entspringt, wirklich wissen zu wollen, was zum Teufel eigentlich los ist!“* Saul-Paul Sirag

### Die Strategie

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir uns mit den physikalischen Fragestellungen und der daraus abgeleiteten Motivation zur Durchführung dieses Experiments der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen beschäftigt (siehe Kapitel 1). Die dafür nötigen Überlegungen und apparativen Einrichtungen wurden eingehend vorgestellt (vgl. Kapitel 2). Die Probleme bei der experimentellen Realisierung dieser schwierigen Aufgabenstellung wurden dabei mehrfach angesprochen (Kapitel 2 und 3). Nach der Überwindung aller technischer Herausforderungen und der Verarbeitung und Kalibration der aufgenommenen Rohdaten, bringt nun die Spektroskopie des zweifachen Ionisationsprozesses dieses einfachen, homonuklearen, diatomaren Moleküls mit einem Abbildungsverfahren nach der COLTRIMS-Methode letztendlich die asymptotischen Impulse der Fragmente des Endzustandes der Reaktion als Messgrößen des Laborsystems hervor. Wie wir gesehen haben, lassen sich zudem alle Impulskomponenten durch einfache (Lagrange-) Transformationen in unterschiedliche raum- und körperfeste Koordinatensysteme überführen (siehe die getroffenen Definitionen in Kapitel 3.2). Dies dient dazu, die verschiedenen Aspekte und Besonderheiten des Wirkungsquerschnitts herauszuarbeiten. Für die Beurteilung der Physik werden aus den Impulsen auch Energien und Winkel abgeleitet, die zueinander in Beziehung gesetzt werden können, um die Dynamik der Viertelchenbewegung zu verstehen. Absolut normierte Wirkungsquerschnitte können dabei jedoch nicht präsentiert werden, da weder der sich zeitlich ändernde Photonenfluss der Synchrotronstrahlungsquelle, noch die Dichte der Überschallgasexpansion genau genug bekannt war (siehe [Sch95] für eine erfolgreiche Durchführung eines Absolutnormierungsverfahrens). Auf eine Normierung durch Literaturwerte (z.B. nach [Rou86, Duj87, Rou88 und Kos89]) wurde letztendlich ganz verzichtet, da die absolute Skala für die dynamischen Verhältnisse der Reaktion nicht relevant ist. Teilweise sind jedoch die Spektren innerhalb einer vorgestellten Serie zueinander normiert worden, um die relativen Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Reaktionskanäle offenzulegen. Im Mittelpunkt der hier durchgeführten Messreihen steht dabei die Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen  $D_2$ :

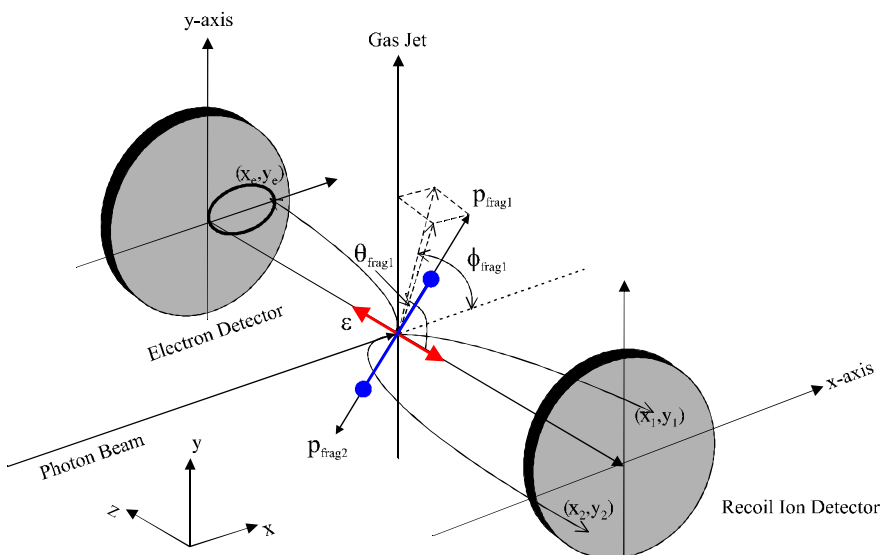


Die gefundenen Ergebnisse können in einem gewissen Rahmen den Verteilungen aus der Heliumkalibrationsmessung gegenübergestellt werden. Dies dient insbesondere zur Beurteilung der Zuverlässigkeit und der Qualität der gewonnenen Wirkungsquerschnitte der Molekülfragmentation und soll aber vor allem natürlich die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Photoabsorbtionsprozesse hervorbringen. Zusätzlich können auch zu einem besseren Vergleich teilweise sehr detaillierte Ergebnisse aus vorangegangenen Messungen zur Heliumdoppelionisation mittels Photonen



(zum Beispiel [Brä98]) herangezogen werden; sie sind mit entsprechenden Literaturhinweisen gekennzeichnet.

Aus Kapitel 3.2 wissen wir, dass für die vollständige kinematische Beschreibung der Molekülfragmentation von Deuterium mittels linear polarisiertem Licht im Rahmen der Dipolnäherung letztendlich sieben unabhängige, externe Freiheitsgrade übrig bleiben, sodass für eine fixe Coulomb-Explosionsenergie vierfach differentielle Wirkungsquerschnitte (engl. „Quadruple Differential Cross Section“; QDCS) die Reaktion im Prinzip bereits komplett beschreiben können [z.B. durch  $d\sigma^4 / (d\Omega_{a,e} d\Omega_{b,e} d\Omega_{\text{mol}} dE_{\text{frac},e})$ ]. Diese Beschreibung kann um die Information der nuklearen Nullpunktsschwankung des Grundzustandes  $^1\Sigma_g^+$ , der über die Reflexions-Approximation die Summenenergie der beiden ionischen Fragmente gleichkommt, entsprechend erweitert werden. Für das Heliumatom reicht aufgrund der geringen Energieaufnahme des ca. 7000 mal schwereren Alphateilchens  $\text{He}^{2+}$  oftmals ein dreifach differentiieller Wirkungsquerschnitt (engl. „Tripple Differential Cross Section“; TDCS) zur vollständigen Beschreibung aus [dementsprechend  $d\sigma^3 / (d\Omega_{a,e} d\Omega_{b,e} dE_{\text{frac},e})$ ]. Im nun folgenden Kapitel werden wir uns diesen hochdifferentiellen Wirkungsquerschnitten in Form von Polar- und Azimutalwinkelverteilungen Schritt für Schritt nähern. An dieser Stelle sei daran erinnert, dass die polaren Winkel in der Ebene des Polarisationsvektors  $\varepsilon$  definiert wurden, und die azimutalen Winkel in der Ebene vorzufinden sind, die senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$  des Lichts orientiert ist (siehe Abbildung 5.1 und vgl. Kapitel 3.2).



**Abbildung 5.1:** Schematische Beschreibung der Polar- ( $\theta$ ) und Azimutalwinkel ( $\phi$ ) in den Koordinaten des Laborsystems des Experiments in Referenz zum elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$  des linear polarisierten Lichts.

Beginnen wollen wir aber mit der Präsentation von ein-, zwei- und dreifachdifferentiellen Verteilungen in den Koordinaten der Energien und Impulse der Fragmente. Dieses scheinbar retardierende Moment dient vor allem einer Überprüfung und einer kritischen Beurteilung der gemessenen Daten. Zudem bergen diese Spektren eine Fülle an Informationen, die sich den Winkelverteilungen gar nicht oder nur schwer entnehmen lassen. Die elektronischen Winkelverteilungen in Referenz zu einer polaren Emissionsrichtung, also in einer Ebene die den Polarisationsvektor  $\varepsilon$  des eingestrahlteten Photons beinhaltet (hier die Abzugsrichtung des Spektrometers  $z$ ), wird referenziert werden durch die zwei internen Koordinatensysteme  $(\mathbf{e}_a - \varepsilon)$  und  $\text{rec}_1 - \varepsilon$  bzw.  $\text{rec}_{\text{diff}} - \varepsilon$  oder auch  $\text{mol} - \varepsilon$ , bei dem entweder ein Referenzelektron ( $\mathbf{e}_a$ ) oder die Molekülachse ( $\text{rec}_1$  bzw.  $\text{rec}_{\text{diff}} = \text{mol}$ ) eine Bezugsebene mit dem Feldvektor  $\varepsilon$  der Synchrotronstrahlung aufspannt. Es werden die polaren Winkelverteilungen der übrigen Fragmente ( $(\mathbf{e}_b \text{ und } \text{mol})$  bzw.  $(\mathbf{e}_a \text{ und } \mathbf{e}_b)$ ) in einem Schnitt entlang dieser Ebene gezeigt werden. Hierbei wird generell eines der beiden Partikel (entweder  $\text{mol}$  oder  $\mathbf{e}_a$ ) unter einem gewissen Winkel zur Polarisationsachse fixiert, während der Polarwinkel des Referenzteilchens ( $\mathbf{e}_a$  oder  $\text{mol}$ ) variiert. Die dargestellten Datenpunkte zeigen dann immer die Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons ( $\mathbf{e}_b$ ) in Beziehung zur Polarisationsrichtung  $\varepsilon$  des Photons in einem Schnitt entlang der jeweiligen Referenzebene (bitte beachten Sie: Dies ist *keine* Projektion auf die ausgezeichnete Ebene und damit *keine* Integration über die jeweiligen Azimutalwinkel, sondern ein Ausschnitt aus dem Phasenraum entlang dieser Ebene<sup>94</sup>). Dies kommt vor allem in den animierten Wirkungsquerschnitten (Filmen; siehe den beigelegten Datenträger in Form einer Compact Disc bzw. das entsprechende Unterverzeichnis) zum Ausdruck, die einen eindrucksvollen Überblick über den gesamten Raumwinkelbereich von  $4\pi$  geben können.

Aufgrund der in Kapitel 3.1.5 diskutierten Schwierigkeiten bezüglich der Effizienz des elektronischen Vielteilchennachweises mit den verwendeten Detektoren, deckt keine der beiden durchgeführten Messreihen den vollen Raumwinkelbereich von  $4\pi$  alleine ab. Ereignisse mit Emissionswinkeln des ersten Elektrons  $\mathbf{e}_a$  unterhalb von  $\pm 30^\circ$  bzw. oberhalb von  $\pm 150^\circ$  gegen die Polarisationsachse  $\varepsilon$  stammen aus der ersten Messung, Wirkungsquerschnitte mit Emissionswinkeln von  $\pm 30^\circ$  bis  $\pm 150^\circ$  des ersten Elektrons  $\mathbf{e}_a$  wurden im zweiten Experiment lückenlos vermessen. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen wurden nahtlos aneinandergesetzt. Man muss jedoch beachten, dass sich die beiden Experimente hinsichtlich ihrer Photonen- bzw. Überschussenergie um ca. 4 eV unterscheiden, sodass im Mittel die Elektronen in dem kleineren Winkelbereich etwa  $E = 2$  eV mehr an kinetischer Energie besitzen als jene im restlichen Raumwinkelsegment. Die damit verbundene, leicht unterschiedliche Geschwindigkeit ( $v \propto E^{-1/2}$ ) der Elektronen lässt jedoch keine wesentlich andere Dynamik bzw. Winkelverteilung etc. erwarten.

In der nun folgenden Präsentation und Diskussion der gewonnenen Ergebnisse wollen wir die differentiellen Verteilungen dabei in den Kontext des vorangegangenen Theorie-Kapitels stellen (vgl. Kapitel 4). Wir haben gesehen, dass zur Zeit generell nur sehr wenige theoretische Ansätze zur Beschreibung der Photodoppelionisation von Wasserstoff- oder Deuteriummole-

<sup>94</sup> Im Falle einer simplen Projektion würde die Kontrolle über die Winkel senkrecht zur Referenzebene verloren gehen, was einer Integration und damit einem Verlust an Information gleichkäme. Nur durch einen Schnitt bzw. eine dünne Scheibe entlang der Referenzebene ist eine hochdifferentielle Darstellung gewährleistet.

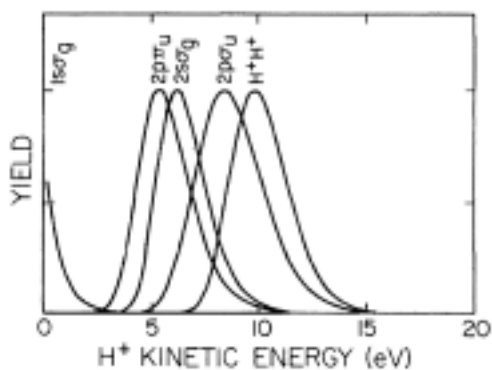
külen vorliegen. Wir werden aber sehr oft die Parametrisierung des differentiellen Wirkungsquerschnitts nach der semiklassischen Methode von der Art der Wannier-Theorie zum Vergleich heranziehen können. Sie lässt sich sehr leicht (sogar von Experimentalisten ☺) anwenden und an die Datenpunkte skalieren.

Beginnen wollen wir nun aber die Diskussion mit der Präsentation der Energien und Impulse der Fragmente und deren Aufteilung und Austausch untereinander. Auf die experimentelle Auflösung der jeweiligen Messgrößen werden wir dabei an gegebener Stelle eingehen und sie später noch einmal alle zusammenfassen.

## 5.1 Die Energien der Fragmente

### 5.1.1 Die Energieverteilung der Rückstoßionen

Ist, wie in diesem Fall, die eingebrachte Energie  $E_\gamma$  durch das Photon größer als die Summe aus der Dissoziationsenergie  $D = -4.52$  eV des Moleküls und zweimal der einfachen Ionisationsenergie der einzelnen Wasserstoff- oder Deuteriumatome von  $2 \cdot V_{AT} = -2 \cdot 13.6$  eV, so muss nur noch die kinetische Energie der Elektronen und Rückstoßionen aufgebracht werden, um eine vollständige Fragmentation des Moleküls zu ermöglichen. Während die Elektronen Energien von Null bis zu einem gewissen, vorgegebenen Maximalwert kontinuierlich einnehmen können, besitzen die beiden geladenen nuklearen Fragmente im Mittel einen gewissen, gleich großen Betrag, der in guter Näherung den Schwerpunkt einer quadrierten und leicht verzerrten Gaußschen Normalverteilung repräsentiert (siehe auch Kapitel 2.3.4; Stichwort „Reflexions-Approximation“). Nur Dissoziationsprozesse sind in der Lage kinetische Energien von 0 bis beispielsweise 2.5 eV hervorzubringen (siehe Abbildung 5.2). Dies entspricht einer Dissoziation des  $1s\sigma_g$ -Zustandes in den Endzustand  $H^+ + H(n=1)$ . Für den Zerfall aus dem nächst höheren  $2p\sigma_u$ -Zustand in denselben Endzustand ergeben sich im Mittel schon 8.25 eV an ionischer Energie. Für die Dissoziation in den Endzustand  $H^+ + H(n=2)$  kommen die zwei Zustände  $2p\pi_u$  mit 5.39 eV und  $2p\sigma_g$  mit 6.35 eV an ionischer Energie in Frage (aus [Woo77]).



**Abbildung 5.2:** Energieverteilungen der ionischen Fragmente für verschiedene Dissoziations- bzw. Fragmentationsprozesse von Wasserstoffmolekülen berechnet nach der Reflexions-Approximation (nach [Woo77]).

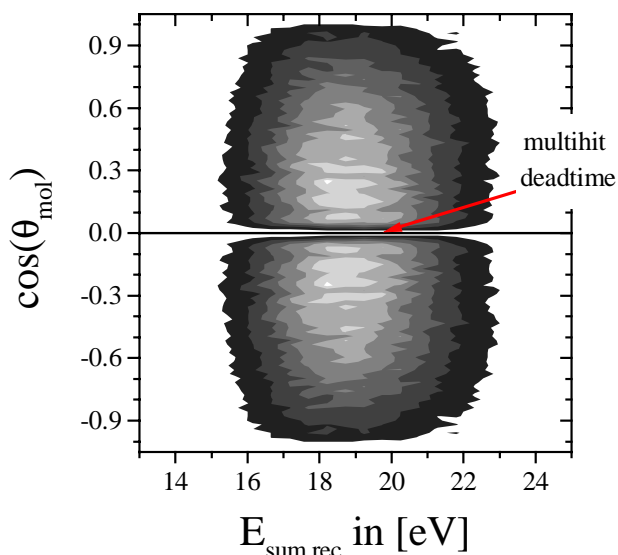


Im Falle zweier geladener Rückstoßionen  $H^+ + H^+$  im Endzustand der Reaktion erhalten die homonuklearen Ionen mit der Ladung  $q_1$  und  $q_2$  die gleiche Energie  $E_{\text{COUL}}$  der Coulomb-Explosion  $V(r) = 2 \cdot E_{\text{COUL}}$ , die eine Funktion des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  zum Zeitpunkt der Ionisation ist:

$$V(r) = 2 \cdot E_{\text{COUL}} = \frac{q_1 \cdot q_2}{\Delta R} = E_{\text{sum,rec}} \quad (5.1)$$

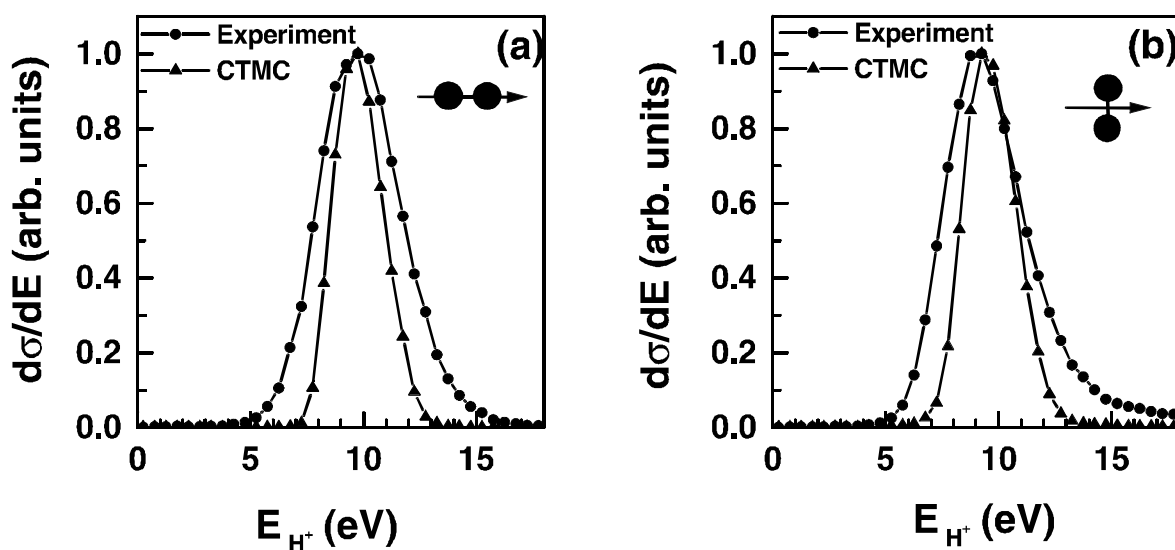
Für eine mittlere Bindungslänge von ca.  $0.742 \text{ \AA}$  erwartet man daher eine kinetische Energie von etwa  $E_{\text{COUL}} = 9.7$  bis  $9.8 \text{ eV}$ . Diese Messung ergab einen Wert von  $E_{\text{COUL}} = 9.4 \text{ eV}$  mit einer Halbwertsbreite von  $\text{FWHM} = 4.6 \text{ eV}$ . Dies ist innerhalb der Genauigkeit der Kalibration ein befriedigendes Ergebnis und stimmt auf der anderen Seite mit Ergebnissen von [Duj87] ( $70 \text{ eV}$  Photonenenergie), [Dör98b] ( $58.8 \text{ eV}$  Photonenenergie), [Ali97] (Stoßprozesse mit  $200 \text{ keV He}^{1+}$ -Ionen) und [Woo77] ( $1000 \text{ keV He}^{1+}$ -Projekte) *genau* überein, während [Afa01+02] einen Wert von  $9.5 \text{ eV}$  (Stoßprozesse mit  $50 \text{ keV } {}_3\text{He}^{2+}$ -Ionen) ermitteln konnte. Es ist höchst bemerkenswert, dass so viele unabhängige Messungen immer einen etwas geringeren Wert als theoretisch erwartet hervorbringen. Die geringe Abweichung zu dem Ergebnis einer reinen Coulomb-Explosion, bei der sich zwei „nackte“ Ionen nach ihren gegebenen Ladungszuständen  $q_1$  und  $q_2$  und ihrem derzeitigen internuklearen Abstand  $\Delta R$  abstoßen (siehe auch Abbildung 5.5), könnte (abgesehen von einer Kalibrationsungenauigkeit) in einem endlichen Abstand eines Elektrons oder Dielektrons zum Ionenrumpf des Moleküls zum Zeitpunkt der Fragmentation begründet sein. Der geringe Abschirmungseffekt der negativen Ladung(en) könnte das Explosionspotential entsprechend herabsetzen und würde damit letztendlich eine Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung erzwingen. Angesichts des hohen Geschwindigkeitsunterschieds der Elektronen gegenüber den Rückstoßionen ( $70$  bis  $50 : 1$ ) erscheint dies jedoch unwahrscheinlich. Die Anwendbarkeit dieser Approximation wird damit nicht in Frage gestellt. Die Bewegungen der Teilchenpaare bzw. ihre Impulse können weiterhin als voneinander entkoppelt angesehen werden. Es drängt sich aber die Annahmen auf, dass der Ionisationsprozess nicht gleich wahrscheinlich für alle internuklearen Abstände  $\Delta R$  ist. Die Übergangsrate bzw. das elektronische Matricelement wäre demnach eine Funktion der Moleküldurchmessers  $\Delta R$  und entsprechend zu wichten. Dies müsste dann bei der Anwendung der Reflexionsnäherung entsprechend berücksichtigt werden. Der internukleare Abstand  $\Delta R$  kann weiterhin als einfacher Parameter im elektronischen Matricelement behandelt werden, jedoch müsste nun ein ganzes Ensemble von mögliche Übergängen als Funktion des Abstandes  $\Delta R$  berechnet werden, die entsprechend gewichtet und überlagert werden müssen. Wir kommen gleich noch einmal auf die Reflexionsapproximation zurück.

Die Energiebeiträge aufgrund eines Impulsübertrags durch das Projektil treten bei  $0.022 \text{ a.u.}$  Impuls (dies entspricht einem Photon mit etwa  $80 \text{ eV}$ ) nicht merklich in Erscheinung. Eine Abhängigkeit der ionischen Summenenergie  $E_{\text{sum,rec}} = 2 \cdot E_{\text{COUL}}$  von der Orientierung der Molekülachse war deshalb auch nicht zu erwarten und konnte auch nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 5.3).



**Abbildung 5.3:** Kosinus des Einstellwinkels der Molekülachse  $\theta_{\text{mob}}$  gemessen in Referenz zum elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Lichts in Abhängigkeit von der kinetischen Summenenergie der beiden Deuteronen bei der Molekülfragmentation von  $D_2$ . Der Einbruch in der Verteilung für eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse ist der Totzeit des MCP-Ionendetektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) zur Ortsauslese zuzuschreiben. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

Interessanterweise sind selbst bei Doppelionisationsprozessen mittels doppelt geladener Heliumionen bei einer Projektilenergie von immerhin 50 keV (dies entspricht einer Geschwindigkeit von  $v_p = 0.81$  a.u. für  ${}^3\text{He}^{2+}$ -Ionen) auch keine derartigen Effekte vorgefunden worden, obwohl klassische CTMC-Rechnungen (von engl. „Classical-Trajectory-Monte-Carlo“ calculations; siehe z.B. [Web98]) diese vorausgesagt haben (siehe Abbildung 5.4 und [Afa01+02]).



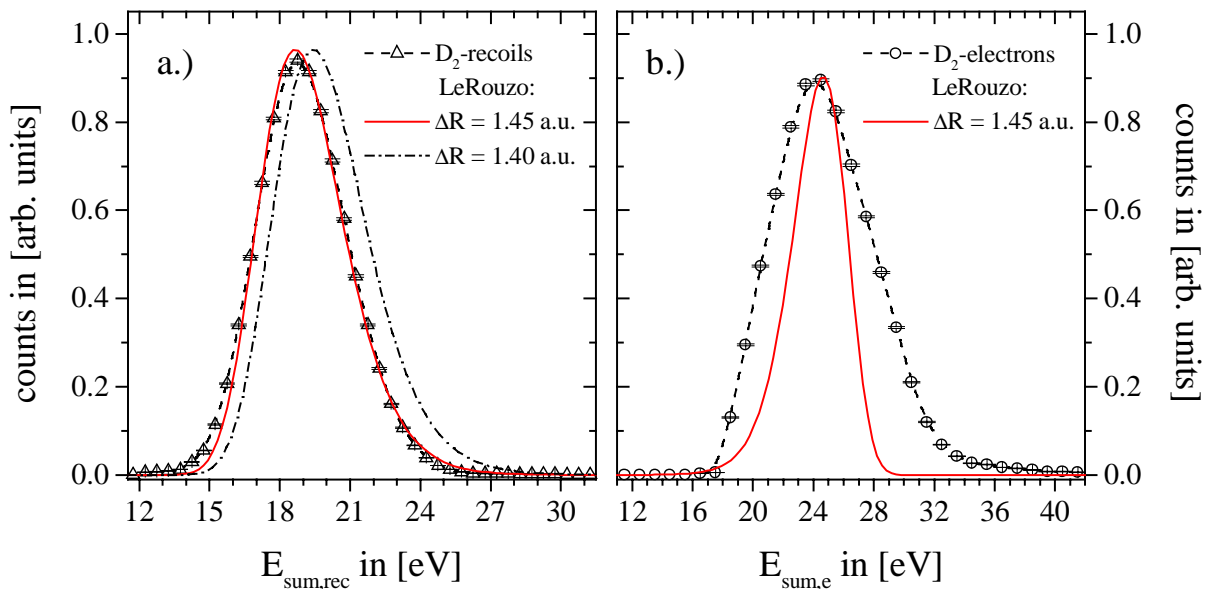
**Abbildung 5.4:** Energieverteilung eines ionischen Fragments bei der Doppelionisation von Wasserstoffmolekülen, induziert durch doppelt geladene Heliumionen  ${}^3\text{He}^{2+}$  bei einer Projektilenergie von 50 keV: (a) Für eine parallele Orientierung der Molekülachse zur Projektilstrahlrichtung, (b) für eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse in Referenz zum Projektilstrahl. Die Kreise repräsentieren die experimentellen Daten, die Dreiecke sind das Ergebnis einer CTMC-Rechnung (aus [Afa01]).

Es scheint, als würde die kinetische Energie der Nukleonen, unabhängig von der Art der Doppelionisation, allein durch den vertikalen Franck-Condon-Übergang bestimmt sein. Die ionische Energieaufteilung  $E_{\text{frac,rec}}$  zeigt ein eindeutiges Maximum bei 0.5, was schon aus der Impulserhaltung (Coulomb-Explosion schwerer Fragmente bei einer elektronischen Anregungs-

energie von ca. 25 eV) folgt. Die Differenz der kinetischen Energien der nuklearen Fragmente ergibt einen Wert von 0 eV, und sie weist dabei durch die Reflexion am  $1/\Delta R$ -Potential die Form einer leicht verzerrten Gaußschen Normalverteilung (FWHM = 1.6 eV) auf (siehe Abbildung 5.5a). Dies unterstützt die getroffene Annahme eines senkrechten Franck-Condon-Übergangs und der axialen-Rückstoß Näherung in Kombination mit einer Coulomb-Explosion auf der Basis der Born-Oppenheimer Näherung, nach der sich die Impulse der verschiedenen Teilchenpaare überwiegend selbst kompensieren. Eine entsprechende Anpassungsfunktion verifiziert die Datenpunkte sehr gut. Zugleich gibt uns der Betrag der Halbwertsbreite der Energiedifferenz die Energieauflösung der ionischen Bewegung an:  $\Delta E_{\text{rec}} = \pm 0.8$  eV. Dieser Wert stellt die Auflösung für eine mittlere Energie von 9.4 eV dar. Die Energieauflösung an sich ist jedoch abhängig von der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der Fragmente. Aufgrund der Geometrie und der Funktionsweise des Spektrometers aber, ist die Impulsauflösung in erster Näherung eine Konstante. Der Zusammenhang zwischen der Energie- und der Impulsauflösung  $\Delta E$  und  $\Delta p$  ist gegeben durch (siehe [Ali97]):

$$\Delta E = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{kin}}}{m}} \cdot \Delta p \quad (5.2)$$

Dies stimmt sehr gut mit einer Impulsauflösung von  $\Delta p = \pm 2.1$  a.u. überein, die man aus der Halbwertsbreite (FWHM = 4.2 a.u.) der Differenz  $p_{\text{dif,rec}}$  der beiden nuklearen Gesamtimpulse  $p_1$  und  $p_2$  gewinnen kann. Wir kommen auf diesen Zusammenhang gleich noch einmal zurück.

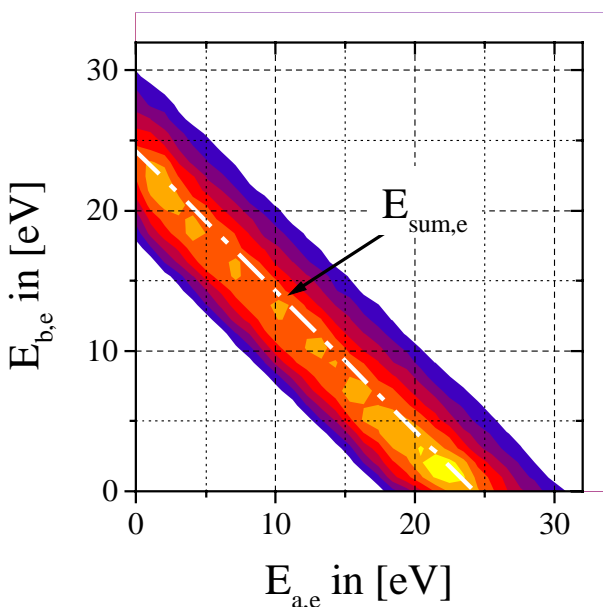


**Abbildung 5.5:** (a) Summenenergie der nuklearen Fragmente bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ . Die durchgezogene (rote) Kurve zeigt die Anpassung der Datenpunkte im Sinne der Reflexions-Approximation nach [Rou88 und Woo77] für einen internuklearen Abstand von  $\Delta R = 1.45$  a.u. Die strichpunktierte Linie zeigt die zu erwartende Verteilung für einen Abstand von  $\Delta R = 1.4$  a.u. (b) Summenenergie der Elektronen. Die Anpassung der Datenpunkte auf der Basis der Reflexions-Approximation ist durch die unzureichende Energieauflösung entsprechend verbreitert.

## 5.1.2 Die Energieverteilung der Elektronen

Für die kinetische Gesamtenergie der Elektronen  $E_{\text{sum,e}}$  bleibt von der Photonenenergie  $E_\gamma$  nach dem Abzug der Dissoziationsenergie von  $D = -4.52$  eV, der zweifachen Bindungsenergie eines Elektrons im Wasserstoff- bzw. Deuteriumatom mit  $2 \cdot V_{\text{AT}} = -27.2$  eV sowie der oben bereits angesprochenen Coulomb-Explosionsenergie von  $2 \cdot E_{\text{COUL}} = E_{\text{sum,rec}} = 18.8$  eV, welche bereits für die Bewegungsenergie der Ionen verbraucht wurde, lediglich die Überschussenergie des Absorptionsprozesses von  $E_{\text{sum,e}} = E_\gamma - 50.6$  eV übrig. In der hier vorliegenden Versuchsreihe liegt der Hauptbeitrag der elektronischen Summenenergie bei  $E_{\text{sum,e}} = 24.5$  eV mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von etwa 6.8 eV (siehe Abbildung 5.5b). Die leicht auslaufende Flanke zu etwas höheren Energien ist den wenigen Ereignissen der ersten Messung mit einer etwas höheren Photonenenergie zuzuschreiben (79.8 gegenüber 75.5 eV).

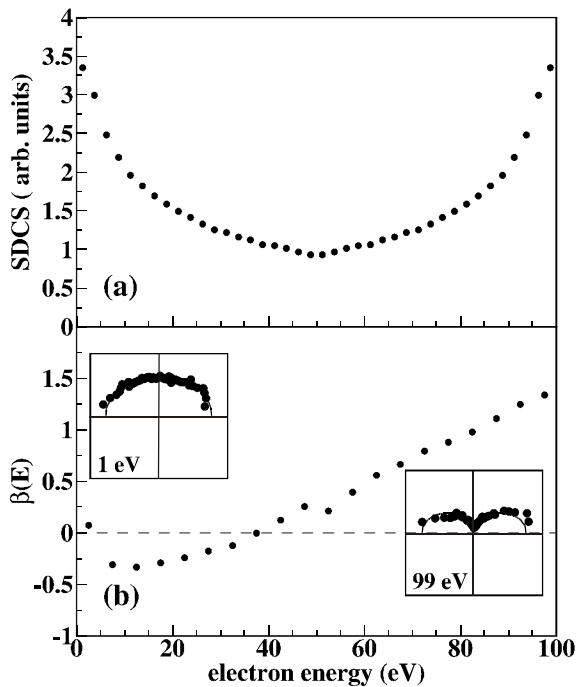
Der funktionale Zusammenhang der beiden Teilchenenergien weist nicht wie im Fall der Rückstoßionen aufgrund der Coulomb-Explosion eine scharfe Differenz, sondern eine konstante Summe auf, was sich bei einer Auftragung der beiden Energien in einem gemeinsamen Spektrum durch eine Diagonale mit der Steigung  $-1$  widerspiegelt (siehe Abbildung 5.6). Die oben angesprochene Breite von ca.  $\pm 3.4$  eV gibt demnach die elektronische Energieauflösung wieder. Die Breite dieser Verteilung ist damit aber deutlich größer als die oben vorgestellte Summenenergieverteilung der Rückstoßionen (vgl. Abbildung 5.5), die bei unendlich guter Auflösung praktisch das Spiegelbild der Elektronensummenenergie darstellen würde.



**Abbildung 5.6:** Kinetische Energie des zweiten Elektrons  $e_b$  als Funktion der Energie des ersten Elektrons  $e_a$  bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Die weiße strichpunktierte Linie markiert die konstante mittlere Summenenergie der Elektronen von  $E_{\text{sum,e}} = 24.5$  eV. Es wurde über alle Stellungen der Molekülachse integriert. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

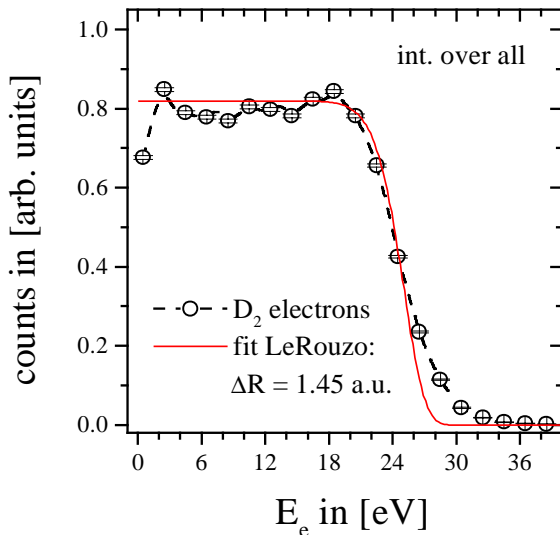
Die Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = E_{a,e} / (E_{a,e} + E_{b,e})$  zwischen den beiden Elektronen lässt für diese Überschussenergie eine flache bis leicht parabelförmige Verteilung erkennen (vgl. Abbildung 5.9). Sie stimmt mit der elektronischen Energieverteilung bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen überein, welche durch H. Le Rouzo und C.D. Cappello (siehe [Rou91]) auch quantitativ für verschiedene Photonenenergien beschrieben werden kann. Die beiden Autoren entwickeln dabei den ungestörten Anfangszustand des Heliumatoms in Partialwellen und beschreiben den Endzustand der Photodoppelionisation mit Hilfe eines symmetrisierten Pro-

dukts von Einteilchen-Coulomb-Wellen. Die Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  entwickelt sich nach ihrer Vorhersage mit zunehmender Photonenenergie zu immer ungleicheren Bruchteilen hin. Dieser Effekt konnte jüngst in unserer Arbeitsgruppe (siehe [Kna02b]) in sehr guter Übereinstimmung mit dieser und einer 3C-Theorie von M. Brauner et al. (siehe [Bra89]) experimentell bestätigt werden. Sie zeigt die stetige Annäherung an eine isotrope Verteilung des zweiten, emittierten Elektrons, wie sie im Sinne eines Shake-Off-Prozesses (SO; siehe Kapitel 4.2.2) zu erwarten wäre (siehe Abbildung 5.7).



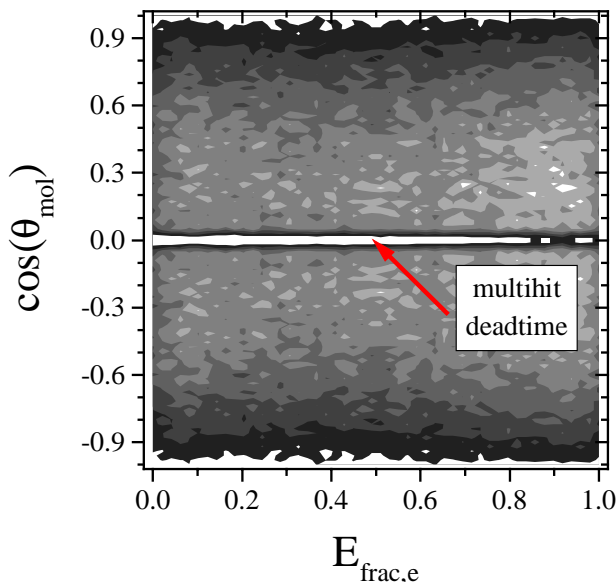
**Abbildung 5.7:** (a) Elektronenenergieverteilung bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht der Energie 179 eV. (b) Asymmetrieparameter  $\beta_e$  eines Elektrons als Funktion seiner Energie. Die eingefügten Spektren zeigen die zugeordneten Polarwinkelverteilungen für 1 und 99 eV (aus [Kna02b]).

Die Energieverteilung  $E_{a,e}$  eines Elektrons, integriert über alle Winkel, alle nuklearen Energien und allen Orientierungen der Molekülachse, zeigt, obwohl es im Fall der Molekülfragmentation keine scharfe Energieschwellen gibt (weder eine obere noch eine untere, da hier über alle ionischen Energien summiert wird und Schwelleneffekte bereits für doppelt und einfach angeregte Zustände von  $H_2$  und  $H_2^+$  zu erwarten sind, siehe auch [Kos89]), keine abweichende Form von der elektronischen Energieverteilung bei der Heliumdoppelionisation auf (siehe Abbildung 5.8). Ihre Verteilung befindet sich im Einklang mit einer früheren COLTRIMS-Messung unserer Arbeitsgruppe bei  $E_\gamma = 58.8$  eV. Alle zulässigen Energiewerte sind in erster Näherung gleichwahrscheinlich (beschrieben durch eine lineare Anpassungsfunktion). Für hohe elektronische Energiebeiträge bestimmt aber aufgrund der Energieerhaltung die Energieverteilung der Rückstoßionen die abfallende Flanke des Spektrums. Diese lässt sich mit Hilfe der Born-Oppenheimer Näherung und der Axialen-Rückstoß Approximation durch einen einfachen Modellansatz nach H. Le Rouzo und R.M. Wood (siehe nächsten Abschnitt und [Rou86, vor allem Rou88, Woo77]) quantifizieren (vgl. [Dör98b]). Die Abweichungen in der abfallenden Flanke sind durch die endliche Auflösung des Elektronenspektrometers bedingt und den geringen Anteil an höher energetischen Elektronen aus der ersten Messung.



**Abbildung 5.8:** Energieverteilung eines Elektrons bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit einer Photonenenergie von  $E_\gamma = 79.8$  eV (Messung 98) und  $E_\gamma = 75.5$  eV (Messung 99) und linearer Polarisierung (siehe Text). Es wurde über alle möglichen Energieaufteilungen und Orientierungen der Molekülachse integriert. Die punktierte Linie beschreibt die Energieverteilung auf der Basis der Reflexions-Näherung (nach [Woo77 und Rou88]) für einen internuklearen Abstand von  $\Delta R = 1.45$  a.u.

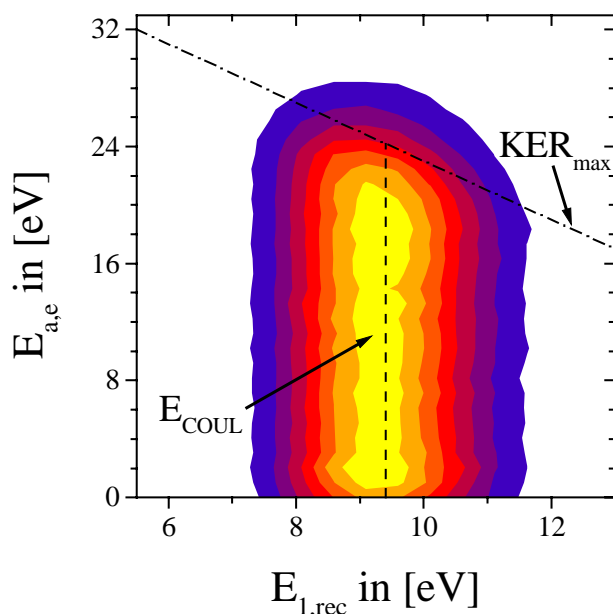
I.G. Kaplan und A.P. Markin (siehe [Kap69]) sagten für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen einen Interferenzeffekt voraus, der sich auf die Emission zweier Kugelwellen aus den zwei ununterscheidbaren Zentren des homonuklearen Moleküls stützt und sich in der Winkelverteilung  $\theta_e$  eines schnellen Photoelektrons bemerkbar machen soll, ähnlich wie es bei einem Doppelspaltexperiment der Fall ist (siehe auch [Coh66]). Andererseits kann man dann auch eine Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für verschiedene Orientierungen der Molekülachse (parallel und senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts) erwarten. Ein solcher Effekt macht sich vor allem dann bemerkbar, wenn die kinetische Energie des Elektrons bzw. die zugeordnete de Broglie-Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/(2m_e \cdot E_{\text{kin}})^{1/2}$  in der Größenordnung des intramolekularen Spaltabstandes  $\Delta R \approx 1$  Å liegt. Für eine Elektronenenergie von ca. 20 eV, wie sie hier in diesem Versuch zur Verfügung steht, ist die Wellenlänge aber noch etwa vier mal so groß wie die Bindungslänge von Wasserstoffmolekülen mit etwa 0.74 Å. Ein solcher Interferenzeffekt ( $\sin\theta_e = n \cdot \lambda / \Delta R$ ; mit  $n = 1, 2, 3, \dots$ ) ist demnach äußerst gering bzw. unwahrscheinlich und konnte in der Energieverteilung unter Berücksichtigung aller Unwägbarkeiten (Statistik, Normierung der beiden Messreihen, Kalibrationsfehler etc.) auch nicht nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.9).



**Abbildung 5.9:** Kosinus des Einstellwinkels der Molekülachse  $\theta_{\text{mol}}$  gemessen in Referenz zum elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Lichts bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ , in Abhängigkeit von der Energieaufteilung der Elektronen  $E_{\text{frac},e} = E_{a,e} / (E_{a,e} + E_{b,e})$ . Der Einbruch in der Verteilung für eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse ist der Totzeit des MCP-Ionendetektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) zur Ortsauslese zuzuschreiben. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

### 5.1.3 Die Energieaufteilung zwischen Deuteronen und Elektronen

Nachdem wir nun die kinetischen Einzel-, Summen- und Differenzenergien der verschiedenen Fragmente kennen, ist es im Hinblick auf die Dynamik des Ionisationsprozesses von großem Interesse zu klären, ob und wie die Energieaufteilungen der beiden Teilchenpaare voneinander abhängen. Dabei weist sich die Energieverteilung eines Elektrons in weiten Teilen als unabhängig von der Energie eines nuklearen Fragments aus (siehe Abbildung 5.10). Einzig die Gesamtenergieerhaltung der Reaktion schränkt die zulässigen Energiewerte eines Elektrons ein. Dies hat umso mehr erkennbare Konsequenzen, je weniger Überschussenergie  $E_{\text{sum,e}}$  überhaupt zur Verfügung steht bzw. je näher die Photonenenergie an der Schwellenenergie der Photodoppelionisation liegt (vgl. [Dör98b]).

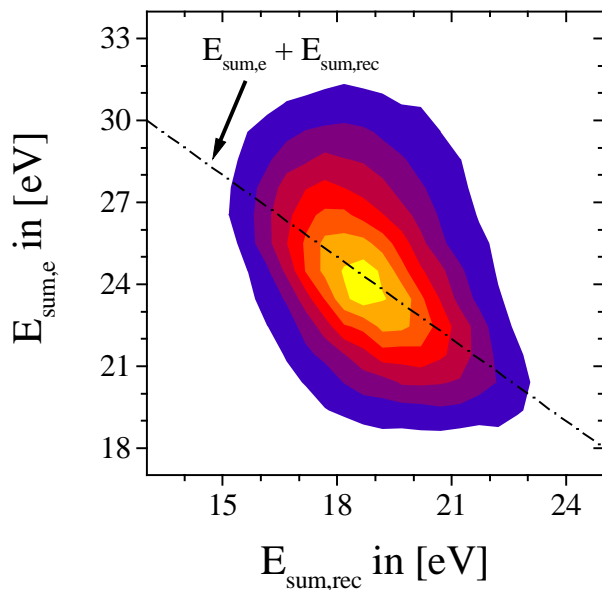


**Abbildung 5.10:** Kinetische Energie eines Elektrons  $E_{a,e}$  als Funktion der Energie eines Deuterons aus der Coulomb-Explosion (mit einer mittleren Energie von  $E_{\text{COUL}} = 9.4 \text{ eV}$ ) bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ . Die strichpunktierte Linie zeigt die maximal mögliche Gesamtenergie an; die Verteilung oberhalb der Geraden ist bedingt durch die endliche Auflösung. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

Die Energieerhaltung legt auch den einfachen funktionalen Zusammenhang zwischen den Summenenergien  $E_{\text{sum,rec}}$  und  $E_{\text{sum,e}}$  der beiden Teilchenpaare fest:

$$E_{\text{sum,e}} = -1 \cdot E_{\text{sum,rec}} + V ; \quad (5.3)$$

wobei sich der Achsenabschnitt  $V$  in der linearen Gleichung aus den zu überwindenden molekularen und atomaren Potentialen in Relation zu der eingebrachten Photonenenergie von  $E_\gamma = 75.5 \text{ eV}$  zu ca.  $44 \text{ eV}$  ermitteln lässt:  $V = E_\gamma + D + 2 \cdot V_{\text{AT}} = 43.7 \text{ eV}$ . Dementsprechend finden sich in einem gemeinsamen zweidimensionalen Spektrum der beiden Summenenergien  $E_{\text{sum,rec}}$  und  $E_{\text{sum,e}}$  alle zulässigen Ereignisse auf dieser Diagonalen wieder. Die experimentellen Ergebnisse können dies bestätigen (siehe Abbildung 5.11).



**Abbildung 5.11:** *Summenenergie der Elektronen  $E_{\text{sum},e}$  als Funktion der Summenenergie  $E_{\text{sum},\text{rec}}$  der nuklearen Fragmente bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Die strichpunktierte Linie kennzeichnet die konstante kinetische Summenenergie von  $E_{\text{sum},e} + E_{\text{sum},\text{rec}} = 43$  eV. Es wurde über alle Stellungen der Molekülachse integriert. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.*

Somit erhält man für geringe Elektronensummenenergien von  $18 \text{ eV} < E_{\text{sum},e} < 22 \text{ eV}$  eine nukleare Summenenergie von  $E_{\text{sum},\text{rec}}$  von  $20.2 \text{ eV}$ , für das mittlere elektronische Energieintervall von  $23 \text{ eV} < E_{\text{sum},e} < 26 \text{ eV}$  ergibt sich eine Gesamtenergie der Rückstoßionen von  $E_{\text{sum},\text{rec}} = 18.6 \text{ eV}$ , und für das schnellere Dielektron mit  $27 \text{ eV} < E_{\text{sum},e} < 31 \text{ eV}$  ermittelt man eine totale Energie der Nukleonen von  $E_{\text{sum},\text{rec}} = 17.6 \text{ eV}$  (siehe Abbildung 5.12 links). Der integrale Wert von  $E_{\text{sum},\text{rec}} = 18.8 \text{ eV}$  (keine Beschränkung auf die elektronische Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$ , siehe oben Abbildung 5.5) lässt sich über eine Art Gaußsche, internukleare Abstandsverteilung des  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustandes und einer Spiegelung an der repulsiven Potentialkurve des  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ -Zustandes (Reflexions-Approximation, siehe Abbildung 5.12 rechts) reproduzieren und befindet sich in dieser Beziehung im Einklang mit den Resultaten von R. Dörner et al. bei einer niedrigeren Photonenenergie von  $58.8 \text{ eV}$  (linear polarisiertes Licht) und der theoretischen Beschreibung nach H. Le Rouzo und R.M. Wood (siehe [Woo77 und Rou88]). Nach der Reflexions-Näherung wird nämlich die Energieverteilung der nuklearen Fragmente  $N(E_{\text{COUL}})$  beschrieben durch:

$$N(E_{\text{COUL}}) = |M_{\text{fi}}|^2 \cdot S^2 \cdot \chi^2(x) \quad (5.4)$$

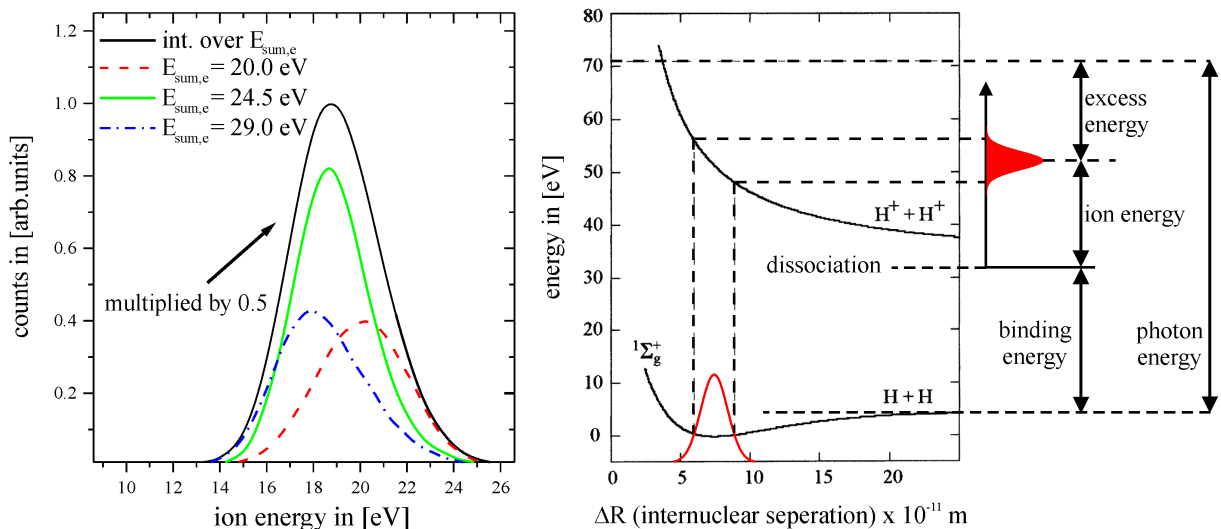
Hierbei stellt  $M_{\text{fi}}$  das elektronische Übergangsmatrixelement und  $S$  einen Normierungsfaktor des repulsiven  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ -Zustandes dar (siehe [Coo36]).  $\chi(x)$  repräsentiert die normierte Eigenfunktion des Grundzustandes des Wasserstoffs- oder Deuteriummoleküls. R.M Wood et al. geben diesen Anteil  $\chi(x)$  in der Form

$$\chi(x) = \left(\frac{\kappa}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{\kappa \cdot x^2}{2}} \quad (5.5)$$

an. Dabei beschreibt die Variable  $x \propto 1/E_{\text{COUL}}$  den Abstand der Kerne in Referenz zum nuklearen Gleichgewichtsabstand  $\Delta R$  zum Zeitpunkt der Photodoppelionisation, und der Parameter  $\kappa$  kennzeichnet die spezifische Federkonstante des harmonischen Oszillatorpotentials für



das Deuteriummolekül (er ist damit eine Funktion der Masse und es gilt:  $\kappa = 91.05 \text{ \AA}^{-2}$  für  $D_2$  und  $\kappa = 63.52 \text{ \AA}^{-2}$  für  $H_2$ ; aus [Her50 und Sto57]). Der Parameter des Gleichgewichtsabstandes  $\Delta R$  gibt somit in guter Näherung das Maximum der Verteilung an: Da  $M_{fi}$  und  $S$  in Abhängigkeit von der Energie  $E_{COUL}$  nahezu konstant bleiben (vgl. die obige Diskussion der ionischen Summenenergie  $E_{sum,rec}$ ), liefert diese Anpassungsfunktion einen mittleren (integralen) Gleichgewichtsabstand von  $\Delta R_{int} = 1.45 \text{ a.u.}$ ; dies entspricht einer Abweichung von 4 % ( $= 0.03 \text{ \AA}$ ) vom Literaturwert von  $0.74 \text{ \AA}$  ( $= 1.4 \text{ a.u.}$ ). Die obigen, absteigenden nuklearen Summenenergien  $E_{sum,rec}$  als Funktion der Elektronensummenenergie  $E_{sum,e}$  können in Sinne der Reflexions-Näherung dann folgenden Werten zugeordnet werden:  $\Delta R_{20.2 \text{ eV}} = 1.416 \text{ a.u.}$ ,  $\Delta R_{18.6 \text{ eV}} = 1.466 \text{ a.u.}$  und  $\Delta R_{17.6 \text{ eV}} = 1.513 \text{ a.u.}$  Idealerweise müssten hier scharfe Verteilungen zu erkennen sein, deren Maxima die Häufigkeit des jeweiligen Abstandes unter der einhüllenden (leicht verzerrten) Gauß-Glocke widergeben. Die Breite der Kurven spiegelt hier das endliche Intervall der jeweiligen Summenenergie der Elektronen  $E_{sum,e}$  und die Auflösung der Messapparatur wider.



**Abbildung 5.12:** (links) Vier verschiedene Summenenergieverteilungen der beiden Rückstoßionen (rechts gekennzeichnet durch „ion energy“), die sich aufgrund der unterschiedlichen Elektronensummenenergien  $E_{sum,e}$  (rechts durch „excess energy“ markiert) bei der Photodoppelionisation von  $D_2$  mit linear polarisiertem Licht (siehe rechts „photon energy“) einstellen. (rechts) Die ionischen Energien können über die Reflexions-Näherung im Potentialdiagramm des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  unterschiedlichen internuklearen Abständen  $\Delta R$  zugeordnet werden (siehe auch Text).

Die Energieaufteilung zwischen den beiden Teilchenpaaren zeigt von ihrem funktionalen Zusammenhang natürlich keine Abhängigkeit von der Molekülorientierung. Die Ereignisse müssen sich *immer* auf der Diagonalen der Energieerhaltung befinden. Wir können uns aber fragen, wie das Dielektron dem Zweizentrenpotential des Wasserstoffmoleküls entkommt. Stößt es sich an einem Nukleon ab, oder wird es vom Schwerpunktsystem der beiden Rückstoßionen emittiert? Im ersten Fall würden das Elektronenpaar und das nächstbenachbarte Nukleon, sagen wir  $Ion_1$ , ihre Impulse kompensieren und ihre kinetischen Energien untereinander aufteilen, während das verbleibende Rückstoßion  $Ion_2$  keine Impuls- bzw. Energieänderung erfahren würde. Im zweiten Fall würde das Dielektron seinen Impuls auf beide Ionen übertragen und je nach Emissionsrichtung  $Ion_1$  verlangsamen und  $Ion_2$  beschleunigen oder

umgekehrt. Um nach einem derartigen Effekt zu suchen, bietet sich die Auftragung der beteiligten Energien in einem sogenannten Dalitz-Diagramm an (siehe Kapitel 3.2). Die kinetischen Energien  $E_{1,\text{rec}}$ ,  $E_{2,\text{rec}}$  und  $E_{\text{sum,e}}$  der drei relevanten Teilchen  $\text{Ion}_1$ ,  $\text{Ion}_2$  und dem Dielektron  $e_{\text{sum}}$  finden Eingang in die folgenden Koordinaten des Dalitz-Spektrums <sup>95</sup>:

$$\begin{aligned} x_{\text{Dalitz}}(E_{1,\text{rec}}, E_{2,\text{rec}}, E_{\text{sum,e}}) &= \frac{1}{a \cdot \sqrt{3}} \cdot (E_{1,\text{rec}} - E_{2,\text{rec}}) \\ y_{\text{Dalitz}}(E_{1,\text{rec}}, E_{2,\text{rec}}, E_{\text{sum,e}}) &= \frac{1}{a} \cdot E_{\text{sum,e}} - \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (5.6)$$

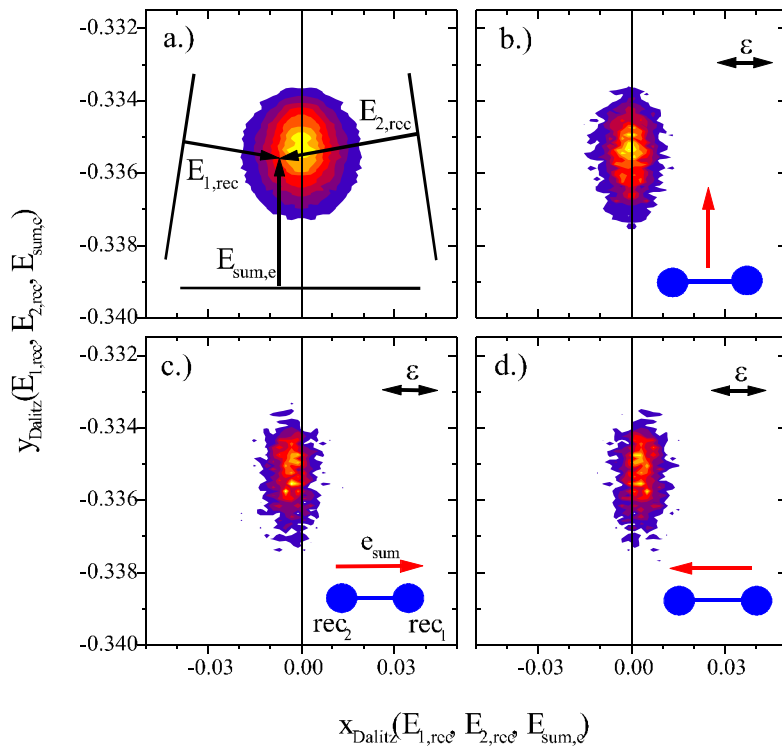
Hierbei wurde auf die Summenenergie  $a$  der drei wechselwirkenden Fragmente normiert:

$$a = E_{1,\text{rec}} + E_{2,\text{rec}} + E_{\text{sum,e}} \quad (5.7)$$

Der Faktor eins durch Wurzel aus drei und der Summand minus ein Drittel sorgen dafür, dass im Fall einer gleichen Energieaufteilung der Schwerpunkt der Verteilung im Ursprung des Diagramms zum Liegen kommt; die Maximal- oder Summenenergie  $a$  liegt auf einem Kreis mit dem Radius  $1/3^{-1/2}$ . Die im Folgenden diskutierten Spektren (siehe Abbildung 5.13) stellen lediglich einen kleinen Ausschnitt aus dem Dalitz-Diagramm dar (man beachte die Skalen), welches generell die Form eines gleichseitigen Dreiecks aufweist. Die Skalen der Abszissen sind jedoch so stark verringert worden, dass die beiden Schenkel eines jeden Diagramms in Referenz zur Basis nahezu senkrecht stehen. Dieses Dalitz-Spektrum lässt sich zunächst a) für alle Einstellungen des Impulsvektors des Dielektrons  $k_{\text{Jacob}} = (k_a + k_b)$  in Referenz zur Molekülachse erstellen: Der Abstand von der Basis des Dreiecks zum Schwerpunkt der Verteilung von ca. 0.23 gibt den Anteil der kinetischen Energie des Dielektrons an und entspricht  $E_{\text{sum,e}} = 24.5$  eV (siehe Abbildung 5.13a). Der Abstand von den beiden Schenkeln zum Maximum der Verteilung beträgt 0.16 und ist äquivalent zu einer ionischen Energie von  $E_{\text{rec}} = 9.4$  eV, also der Energie eines jeden Rückstoßions. Die kinetische Energie des ersten Rückstoßions  $\text{Ion}_1$  ist dabei gegeben durch den Abstand der Verteilung zum linken Schenkel des Dreiecks in Form eines Lots (beachten Sie das mögliche Vorzeichen der Differenz der Energien  $E_{1,\text{rec}}$  und  $E_{2,\text{rec}}$  in der Koordinate  $x_{\text{Dalitz}}$ ; siehe oben Gleichung 5.6). Entsprechend gibt das Lot des rechten Schenkels zum Mittelpunkt der Verteilung den Beitrag des zweiten Rückstoßions  $\text{Ion}_2$  an der Energieerhaltung an; denn nichts anderes ist hier im Prinzip aufgetragen. Die Verteilung hat die Form eines langgezogenen schmalen Streifens, dessen Breite lediglich  $\pm 0.01$  (FWHM = 0.021) beträgt und damit im Wesentlichen die nukleare Energieauflösung von 1.6 bzw.  $\pm 0.8$  eV widerspiegelt. Die Verteilung entspricht der Auftragung der Ionendifferenzenergie  $E_{\text{dif,rec}}$  in Abhängigkeit von der Elektronensummenenergie  $E_{\text{sum,e}}$ . Beide weisen sich, wie wir bereits gesehen haben, durch eine relativ scharfe Form aus.

---

<sup>95</sup> Eine derartige Untersuchung macht natürlich nur dann Sinn, wenn das zweite Rückstoßion gleichzeitig und unabhängig vermessen wird und nicht durch das erste nukleare Fragment initialisiert wird. Dies trifft aber nur für die zweite Messung und damit für immerhin 89 % der Ereignisse zu. Demnach fehlen aber 11 % des Phasenraums ( $30^\circ > \theta_{a,e} < 180^\circ$ ) für diese spezielle Untersuchung. Wir werden aber weitere Hinweise für die globale Richtigkeit unserer Schlussfolgerungen finden, die nicht vom Raumwinkel abhängen werden.



**Abbildung 5.13:** Energieaufteilung zwischen den beiden Deuteronen  $rec_1$ ,  $rec_2$  und dem Dielektron  $e_{sum}$ , dargestellt in einem Dalitz-Diagramm [siehe Text und Schema in (a)] für: (a) Beliebige Ausrichtung des Impulsvektors  $k_{Jacob}$  des Dielektrons in Referenz zur Molekülachse  $mol$ , (b) senkrechte Emission des Dielektrons, (c) Aussendung des Dielektrons in Richtung des ersten Deuterons  $rec_1$  und (d) Emission des Dielektrons in Richtung des zweiten Deuterons  $rec_2$ . Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts und die Molekülachse weisen in b, c und d immer entlang der Abszisse. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear (Messung 99).

Im Folgenden sei nun die Molekülachse  $mol$  immer parallel zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  ausgerichtet. Dieser spezielle Fall wurde ausgewählt, da die Gesamtimpulsauflösung von  $\pm 0.48$  a.u. entlang des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$ , welcher in die Abzugsrichtung (z-Richtung) des Spektrometers weist, um den Faktor vier bis sieben besser ist, als in den beiden anderen Raumrichtungen. Wir gehen bei der Besprechung der Impulsauflösung der einzelnen Fragmente noch einmal näher auf diesen Sachverhalt ein. Wir können nun unterscheiden nach: b) Einer Emission des Dielektrons senkrecht zur Molekülachse:  $k_{Jacob} = (k_a + k_b) \perp mol$ . c) Einer Emission des Dielektrons unter  $0^\circ$  bis  $37^\circ$  gegen die Emissionsrichtung von  $Ion_1$ :  $k_{Jacob}(1) \parallel mol$ . d) Einer Emission des Dielektrons unter  $143^\circ$  bis  $180^\circ$  gegen die Emissionsrichtung von  $Ion_1$ , oder, was im Prinzip das Gleiche ist, nach einer Emission des Dielektrons unter  $0^\circ$  bis  $37^\circ$  gegen die Emissionsrichtung von  $Ion_2$ :  $k_{Jacob}(2) \parallel mol$ . Für den Fall b) lässt sich keine Änderung der Energieverteilung feststellen (siehe Abbildung 5.13b). Im Fall c) kommt es jedoch zu einer Veränderung der nuklearen Energieaufteilung, während die dielektronische Energie konstant bleibt: Durch eine leichte Verschiebung der Verteilung zur linken Seite des Spektrums hin, vergrößert sich der Abstand des Maximums zum rechten Schenkel des Dreiecks und verringert sich gleichzeitig in Referenz zum linken Schenkel (vgl. Abbildung 5.13c). Demnach hat das erste nukleare Fragment  $Ion_1$  nun etwas weniger kinetische Energie als zuvor und das zweite nukleare Fragment  $Ion_2$  entsprechend ein wenig mehr:  $E_{1,rec} < E_{2,rec}$ . Dies ist nicht verwunderlich, da der Impulsvektor des Dielektrons in diesem Fall in Richtung des ersten Rückstoßions ( $Ion_1$ ) weist. Das Elektronenpaar hat demnach das Molekül in Richtung von  $Ion_2$  gestoßen und dabei das zweite nukleare Fragment etwas beschleunigt und das erste leicht abgebremst. Der Fall d) zeigt das komplementäre Verhalten. Weist der Summenimpuls des Elektronenpaares  $k_{Jacob}(2)$  in Richtung des zweiten nuklearen Fragments  $Ion_2$ , erhält das erste Rückstoßion  $Ion_1$  geringfügig mehr Energie, und das zweite wird entsprechend abgebremst:

$E_{1,\text{rec}} > E_{2,\text{rec}}$  (siehe Abbildung 5.13d). Das Dielektron stößt sich also nicht von einem nuklearen Fragment wie etwa dem nächsten ionischen Nachbarn ab, sondern geift an den Schwerpunkt des Moleküls an. Die beiden Systeme Dielektron und Rückstoßionenpaar tauschen dabei aber keine Energie aus, sondern verteilen sie intern nur um (an der Summenenergie der Elektronen  $E_{\text{sum,e}}$  ändert sich, wie wir gesehen haben, gar nichts). Diese Tatsache wird nochmals unterstützt durch die Beobachtung, dass eine mögliche, unterschiedliche Besetzung entlang der oben erwähnten Diagonalen im Spektrum der totalen Energieerhaltung (siehe Abbildung 5.11)  $E_{\text{sum,e}} = -1 \cdot E_{\text{sum,rec}} + V$  für eine Ausrichtung der molekularen Achse senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  der Synchrotronstrahlung im Vergleich zu einer Orientierung parallel zum elektrischen Feldvektor nicht zu erkennen ist. Beide Teilchenpaare erhalten immer denselben Anteil an kinetischer Summenenergie. Der Anteil der ionischen Schwerpunktsbewegung am Energiehaushalt der nuklearen Fragmente ist jedoch sehr gering. Die nuklearen Fragmente beziehen ihre Energie fast ausschließlich aus der Coulomb-Explosion und ihre Beträge sind daher nahezu gleich:  $E_{\text{COUL},1} = E_{\text{COUL},2}$ . Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in der Auftragung der nuklearen Summenenergie  $E_{\text{sum,rec}} = 2 \cdot E_{\text{COUL}}$  in Abhängigkeit von der Orientierung der Molekülachse wider: Die Summenenergie  $E_{\text{sum,rec}}$  als eine Funktion des Kosinus des polaren Emissionswinkels  $\theta_{1,\text{rec}} = 180^\circ + \theta_{2,\text{rec}} = \theta_{\text{mol}}$  des Rückstoßions  $\text{Ion}_1$  als Repräsentant der Stellung der internuklearen Achse weist keine erkennbare Änderung auf (vgl. Abbildung 5.3).

Um genauer quantifizieren zu können, welcher Bruchteil der kinetischen Gesamtenergien  $E_{\text{sum,rec}}$  und  $E_{\text{sum,e}}$  jeweils in die interne Aufbruchsbewegung des Teilchenpaares eingeht und wieviel Energie dementsprechend der Schwerpunktsbewegung zukommt, generiert man am einfachsten die Energiebruchteile  $E_{\text{frac,kJacob}}$  und  $E_{\text{frac,KJacob}}$ , welche den jeweiligen Jacobi-Impulsen  $k_{\text{Jacob}} = (k_{a/1} + k_{b/2})$  (Schwerpunktsimpuls des Teilchenpaares) und  $K_{\text{Jacob}} = (k_{a/1} - k_{b/2})/2$  (Relativimpuls der beiden Teilchen) zugeordnet sind (siehe [Fea96]):

$$E_{\text{frac,kJacob}} = \frac{k_{\text{Jacob}}^2}{2(m_{a/1} + m_{b/2}) \cdot E_{\text{sum,Jacob}}} \quad \text{und} \quad E_{\text{frac,KJacob}} = \frac{K_{\text{Jacob}}^2}{2\mu_{ab/12} \cdot E_{\text{sum,Jacob}}} . \quad (5.8)$$

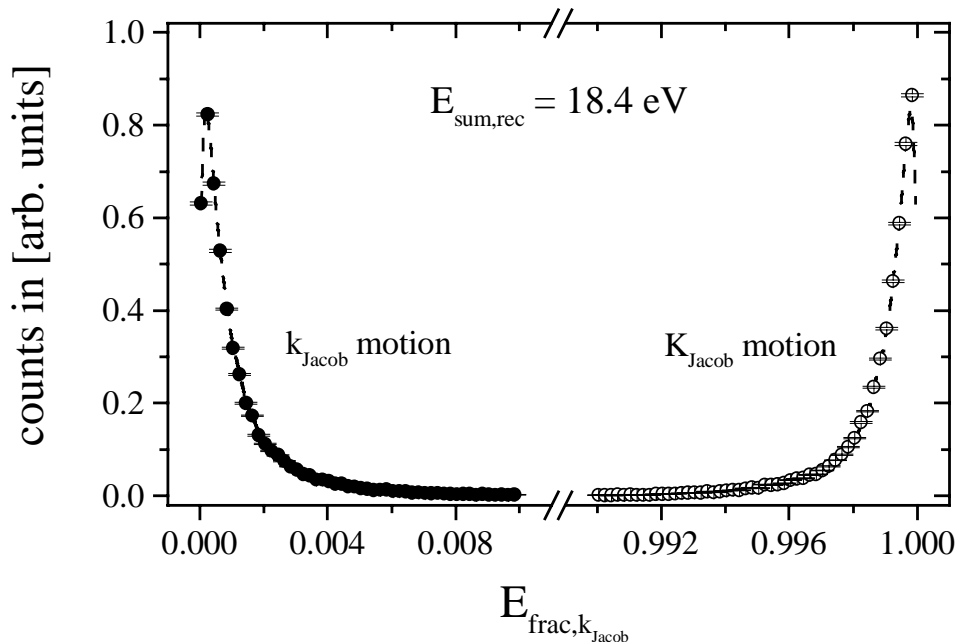
Die kinetische Gesamtenergie  $E_{\text{sum,Jacob}}$  des Teilchenpaares über der Schwelle der Photodoppelionisation, auf die in den obigen Ausdrücken normiert wird, ist gegeben durch:

$$E_{\text{sum,Jacob}} = \frac{k_{\text{Jacob}}^2}{2 \cdot (m_{a/1} + m_{b/2})} + \frac{K_{\text{Jacob}}^2}{2 \cdot \mu_{ab/12}} = E_{\text{sum,e;rec}} . \quad (5.9)$$

Für die gesamte und die reduzierte Masse ( $m_{1,\text{rec}} + m_{2,\text{rec}}$ ) und  $\mu_{12}$  ergibt sich im Fall der homonuklearen Rückstoßionen des Deuteriummoleküls:

$$m_{1,\text{rec}} + m_{2,\text{rec}} = 2 \cdot m_{\text{rec}} \quad \text{und} \quad \mu_{12} = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)} = \frac{1}{2} \cdot m_{\text{rec}} . \quad (5.10)$$

Für die Gesamtmasse des Dielektrons erhält man dementsprechend einfach  $m_{a,e} + m_{b,e} = 2$ , und für die reduzierte Masse des Elektronenteilchenpaares ergibt sich der Wert  $\mu_{ab} = 1/2$ . Trägt man diese Energiebruchteile einmal auf, so erkennt man, dass im Fall der ionischen Fragmente lediglich 0.1 % der kinetischen Gesamtenergie der Nukleonen  $E_{\text{sum,rec}}$  in die Schwerpunktsbewegung eingeht; fast die ganze Energie (99.9 %) wird demnach in die interne Aufbruchsbewegung der Coulomb-Explosion umgesetzt (siehe Abbildung 5.14). Dies ist eine direkte Folge der Impulserhaltung.



**Abbildung 5.14:** Anteil der kinetischen Energie des Schwerpunkts bei der Coulomb-Explosion des Deuteronenpaares (volle Kreise), sowie dessen Relativenergie (offene Kreise), gemessen an der Gesamtenergie der Rückstoßionen  $E_{\text{sum,rec}}$  bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ .

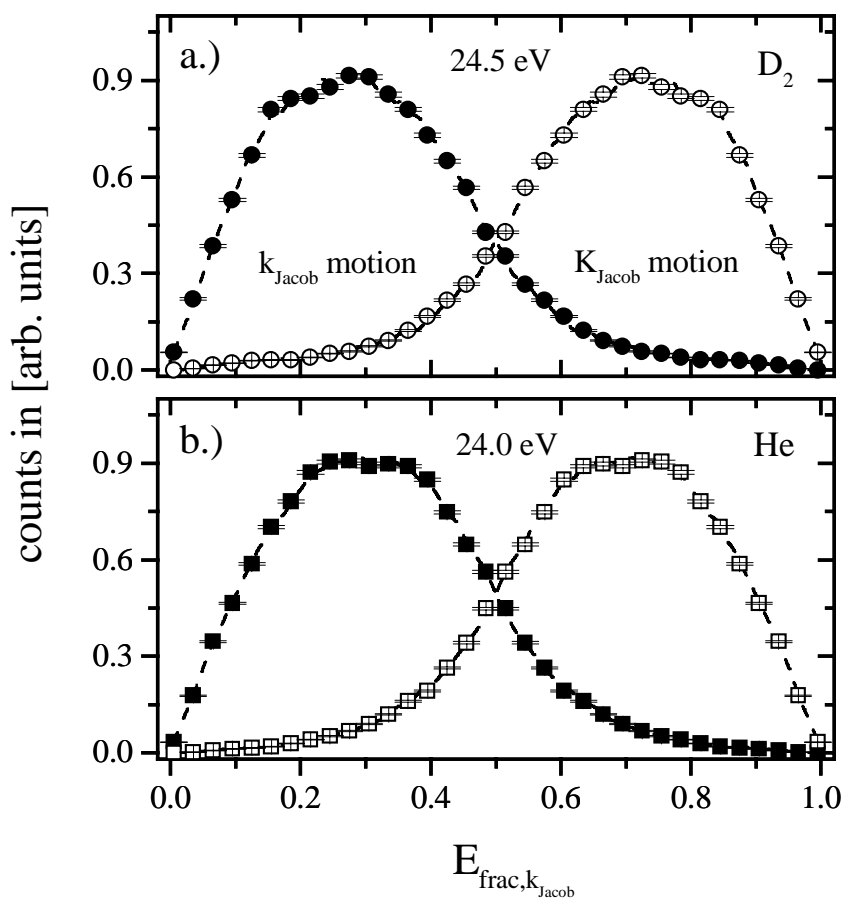
Bei den Elektronen stellt sich dieser Sachverhalt ein wenig anders dar: Das Experiment lässt erkennen, dass in die dielektronische Schwerpunktsbewegung ein Bruchteil von  $E_{\text{frac,kJacob}} = 0.275$  bzw. 27.5 % von der kinetischen Gesamtenergie der Elektronen  $E_{\text{sum,e}}$  eingeht. Der Hauptanteil von 72.5 % wird jedoch (wie bei den Rückstoßionen) in der interelektronischen Bewegung verbraucht, also im Aufbruch des elektronischen Paarzustandes (vgl. Abbildung 5.15a). Die annähernd gleichen Werte bzw. Maxima lassen sich auch bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen vorfinden (30 und 70 %) und reihen sich nahtlos in die bekannten Ergebnisse für die Ionisation von Heliumatomen von R. Dörner et al. ein (siehe Abbildung 5.15b und [Dör96b]). Mit zunehmender Photonenenergie entfällt demnach ein immer größer werdender Anteil auf die Schwerpunktsbewegung des Dielektrons. Dabei kennzeichnet der Bereich  $0.5 \leq E_{\text{frac,kJacob}} \leq 1$  das Szenario, bei der beide Elektronen nahezu in dieselbe Richtung emittiert werden, was jedoch aufgrund der Coulomb-Abstoßung stark unterdrückt ist. Es ist nicht klar, ob und bei welcher Photonenenergie  $E_\gamma$  diese Grenze erreicht wird. Bei  $E_\gamma = 180$  eV wird jedoch das zweite, langsame Elektron bereits isotrop emittiert, während das erste und schnelle Elektron die Emissionscharakteristik einer Dipolverteilung aufweist (siehe Abbildung 5.7 und [Kna02b]). Nach den bis heute bekannten Werten lässt

sich über eine lineare Regression (das Bestimmtheitsmaß beträgt jedoch nur  $R^2 = 0.92$ ) für die Doppelionisation von Heliumatomen eine elektronische Summenenergie von ca.  $E_{\text{sum},e} = 120$  eV für diese kritische Grenze von  $E_{\text{frac},k_{\text{Jacob}}} = 0.5$  in Relation zur Schwellenenergie ermitteln.

$E_{\text{sum},e}$ [eV]	$E_{\text{frac},k_{\text{Jacob}}}$	Quelle
1	0.23	[Dör96b]
6	0.252	[Dör96b]
20	0.275	[Dör96b]
24	0.3	diese Arbeit
80	0.46	[Dör96b]
100	0.42	[Kna02b]

**Tabelle 5.1:** Anteil der Schwerpunktsenergie  $E_{\text{frac},k_{\text{Jacob}}}$  an der möglichen Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$  der beiden Elektronen bei der Doppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht.

Andersherum gesehen: Mit einer fallenden Photonenenergie friert die Schwerpunktsbewegung langsam aus, und die Elektronen werden nahezu entgegengesetzt emittiert. Das verbleibende Rückstoßion  $\text{He}_2^{2+}$  entkommt auf dem Sattel des elektronischen Zweizentrenpotentials.

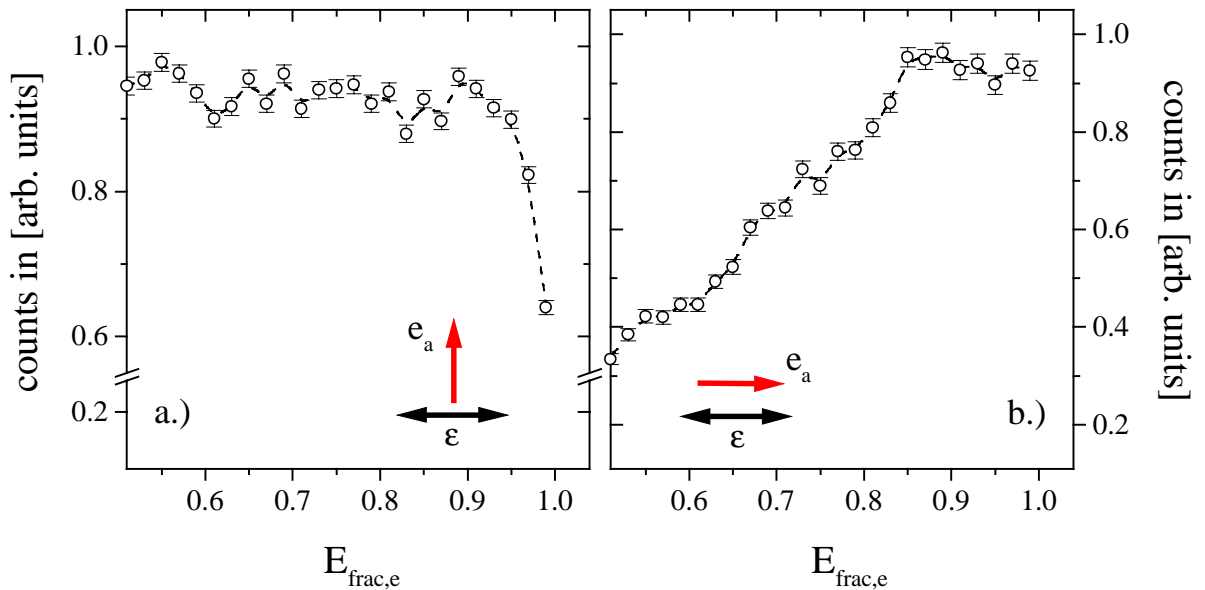


**Abbildung 5.15:** Anteil der kinetischen Energie des Schwerpunkts des Dielektrons (volle Kreise) sowie dessen Relativenergie (offene Kreise) an der Gesamtenergie der Elektronen bei der Photodoppelionisation von: (a) Deuteriummolekülen mit einer elektronischen Summenenergie von 24.5 eV, (b) Heliumatomen mit einer Gesamtenergie der Elektronen von 24 eV.

Dies kommt der Dynamik eines Dreiteilchenaufbruchs mit geringer kinetischer Energie der einzelnen Fragmente nach dem semiklassischen Modellansatz gleich. Dementsprechend gut beschreibt für diese niedrigen Energien die Wannier-Theorie die experimentell gefundenen Energieaufteilungen (siehe [Fea96]), während eine quantenmechanische 3C-Theorie deutliche Abweichungen in der Form und im Wert erkennen lässt (siehe [Wal00b]). Die 3C-Theorie unterschätzt die Schwerpunktsbewegung des Dielektrons signifikant, was sich auf eine divergierende Coulomb-Zustandsdichte  $N_{ij}$  im Coulomb-Faktor  $C_{ab}$  der Wellenfunktion  $\Psi_{3C}(r_a, r_b)_{\Delta R}$  zurückführen lässt (vgl. Kapitel 4.3.2):

$$N_{ab} \propto e^{-\pi \cdot \alpha_{ab} / 2}. \quad (5.11)$$

Der Sommerfeldparameter  $\alpha_{ab} = Z_a \cdot Z_b \cdot 2\mu_{ab} / (k_a - k_b)$  als ein Maß für die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung, mit  $Z_{i,j}$  als Ladungszustand,  $\mu_{ab}$  als reduzierte Masse des elektronischen Teilchenpaares und den Impulsen  $k_{a,b}$  der beiden einzelnen Elektronen nimmt nämlich nahe an der Schwellenenergie ( $k_{a,b} \rightarrow 0$ ) sehr hohe Werte an und sorgt dafür, dass die innerelektronische Abstoßung über die Schwerpunktsbewegung des Dielektrons dominiert.



**Abbildung 5.16:** Energieaufteilung der Elektronen  $E_{frac} = E_{a,e} / (E_{a,e} + E_{b,e})$  für: (a) Emission des Referenzelektrons  $e_a$  senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts, (b) Aussendung des Referenzelektrons entlang der Polarisationsrichtung ( $\pm 30^\circ$ ). Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert.

Bei der Molekülfragmentation von Deuteriummolekülen lässt die Aufteilung der kinetischen Gesamtenergie der Elektronen  $E_{frac,e}$  untereinander eine geringfügige Abhängigkeit in Bezug zur Orientierung der Molekülachse erkennen. Wir kommen gleich bei der Diskussion des  $\beta$ -Parameters im Anschluss an diesen Abschnitt auf diesen Sachverhalt zu sprechen. Eine stärkere Abhängigkeit weist die elektronische Energieaufteilung  $E_{frac,e}$  in Relation zum polaren Emissionswinkel  $\theta_{a,e}$  eines Elektrons auf. Während für eine Emissionsrichtung senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  die Energieaufteilung  $E_{frac,e}$  eine flache Struktur aufweist (siehe Abbildung 5.16a), findet man für kleine Polarwinkel  $\theta_{a,e}$  des „ersten“ Elektrons eine sichtlich

asymmetrische Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} \neq 0.5$  vor (vgl. Abbildung 5.16b). Dies gibt einen ersten Hinweis auf die Art der Ankopplung des Photons an den Grundzustand und dem vorhandenen Ionisationsmechanismus; wir werden dies anhand von Winkelverteilungen noch deutlicher herausarbeiten und diskutieren können. Doch bevor wir uns dem widmen, sollen an dieser Stelle zunächst die generellen Symmetrieeigenschaften der Molekülfragmentation vorgestellt werden.

## 5.2 Der Asymmetrie-Parameter

Wie wir bereits aus Kapitel 2 wissen, charakterisiert der Anisotropieparameter  $\beta$  die Winkelverteilung eines Fragment(paa)re)s. Er geht bei einer streng linearen Polarisation des einstrahlten Lichts <sup>96</sup> im Rahmen der Dipolnäherung in den differentiellen Wirkungsquerschnitt folgendermaßen ein (vgl. Kapitel 2.3.4):

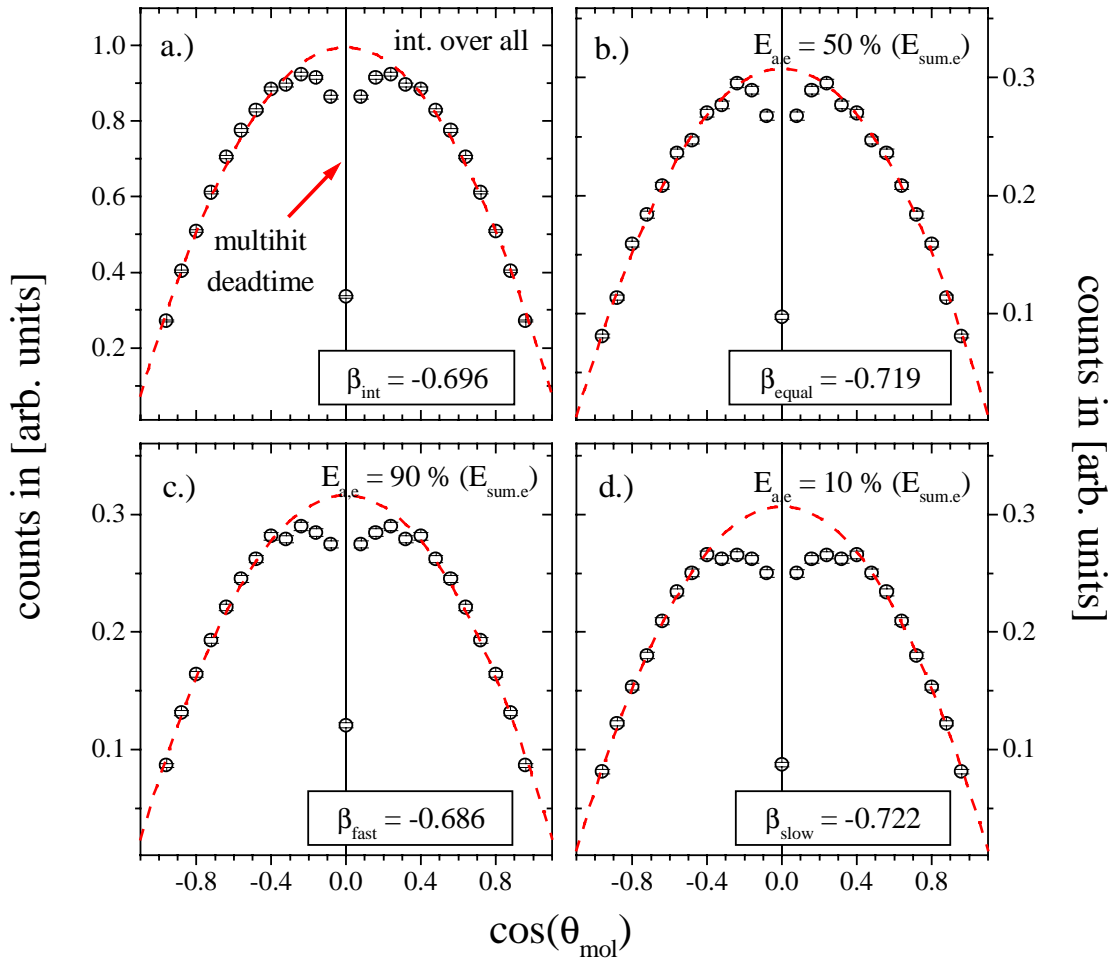
$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\sigma(E)}{4\pi} \cdot [1 + \beta(E) \cdot P_2(\cos\vartheta)] = \frac{\sigma(E)}{4\pi} \cdot \left[ 1 + \beta(E) \cdot \left( \frac{3}{2} \cos^2\vartheta - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (5.12)$$

Hierbei ist  $\sigma(E)$  der totale Wirkungsquerschnitt der Photoionisation,  $d\Omega$  das Raumwinkelelement in der Richtung des spezifizierten Emissionswinkels  $\vartheta$ ,  $E$  bezeichnet die Energie des Lichtquants und  $P_2$  stellt ein Legendre-Polynom zweiten Grades als Funktion des Winkels  $\vartheta$  dar. Der  $\beta$ -Parameter kann Werte im Bereich von  $[-1, +2]$  annehmen: Für  $\beta = -1$  erhält man eine  $\sin^2\vartheta$ -Struktur (im Falle eines Moleküls Selektion reiner  $\Pi$ -Zustände) mit einem Maximum der Verteilung, welches senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  ausgerichtet ist. Für  $\beta = 0$  ist die Verteilung isotrop und für  $\beta = 2$  liegt eine  $\cos^2\vartheta$ -Verteilung (reine  $\Sigma$ -Zustände) vor mit einem Maximum entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$ . Durch den ionischen Asymmetrieparameter  $\beta$  erhält man somit Aufschluss über die Symmetrieeigenschaften des Moleküls. Diese können jedoch abhängig von der elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  (vgl. Kapitel 3.2) sein, da zum Beispiel die besprochenen Auswahlregeln den Endzustand der Elektronen im Phasenraum für eine gleiche Energieaufteilung bedeutend einschränken können (vgl. mit Kapitel 2.3.4 und 4.3.3). Die Symmetrie und Besetzung dieser elektronischen Endzustände spiegelt sich also in der Winkelverteilung der Rückstoßionen wider. Eine Auftragung des Polarwinkels der Rückstoßionen  $\theta_{\text{rec}}$ , besser noch von dessen Kosinus gegen die elektronische Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  ist für die Untersuchung dieser Symmetrieeigenschaften daher sinnvoll (siehe Abbildung 5.17). Daraus lassen sich die jeweiligen  $\beta$ -Parameter leicht extrahieren.

---

<sup>96</sup> Aus Kapitel 3 wissen wir bereits, dass der Monochromator des Strahlrohres 7.0.1 der Synchrotronanlage ALS eine 99 prozentige ( $\pm 1$  %) lineare Polarisation gewährleistet. Eine komplizierte Parametrisierung des differentiellen Wirkungsquerschnittes (vgl. Kapitel 2) muss demnach nicht vorgenommen werden.

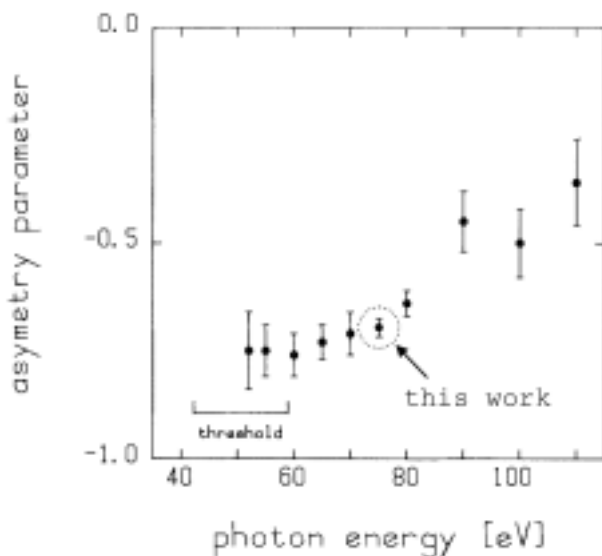




**Abbildung 5.17:** Kosinus des Einstellwinkels der Molekülachse  $\theta_{mol}$  in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  bei der Molekülfragmentation von  $D_2$  mit linear polarisiertem Licht für: (a) Alle möglichen Energieaufteilungen zwischen den Elektronen, (b) gleiche Energieaufteilung (Fall „*equal*“), (c) ein schnelles Referenzelektron  $e_a$  (asymmetrische Energieaufteilung: Fall „*fast*“) und (d) ein langsames Referenzelektron  $e_a$  (Fall „*slow*“). Der Einbruch in den Verteilungen für eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse ist der Totzeit des MCP-Ionendetektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrathanode (DLD80, siehe [ROE02]) zuzuschreiben. Die gestrichelte, rote Linie zeigt eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts durch einen jeweils anderen Asymmetrieparameter  $\beta$ .

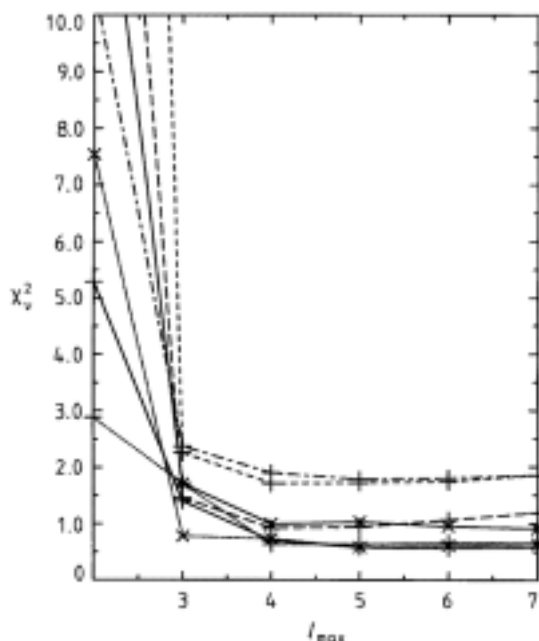
Der  $\beta$ -Parameter integriert über alle unterschiedlichen Energieaufteilungen  $E_{frac,e}$ , was einer Projektion auf die Abszisse für den kompletten energetischen Wertebereich entspricht, beträgt  $\beta_{int} = -0.696 \pm 0.019$  (siehe Abbildung 5.17a). Der Einbruch bei einem polaren Emissionwinkel von  $99^\circ$  in der graphischen Darstellung ist der Totzeit in der Verarbeitung von Folgeereignissen des Rückstoßionendetektors (DLD80; siehe Kapitel 2.6.2 & 3.1.5 und [ROE02]) zuzuschreiben. Für die Anpassung der Fitfunktion wurde dieser Bereich außer Acht gelassen; dies stellt jedoch nur einen marginalen Mangel dar. Im Vergleich mit interpolierten Literaturwerten von H. Kossmann et al. ( $\beta_{Koss} = -0.69$ , siehe Abbildung 5.18 und [Kos89]) ergibt sich nur eine unwesentliche Abweichung von ca. 1 %, was innerhalb der Ablesefehlergrenzen liegt. Dieser Wert legt die Dominanz der  $\Pi$ -Wellenfunktionen für die Endzustände der Fragmentation in diesem Photonenenergiebereich offen, was bedeutet, dass die Rückstoßionen vorzugsweise senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts emittiert werden. Dieser Trend steigert sich nach H. Kossmann et al. mit abnehmender Photonenenergie bis zum

Schwellenbereich der Doppelionisation. Der Wert fällt bis auf  $-0.76$ , während er für hohe Photonenenergien ( $> 100$  eV) gegen Null zu streben scheint (dies entspricht einer isotropen Verteilungsform).



**Abbildung 5.18:** Asymmetrieparameter  $\beta$  eines ionischen Fragments bei der Photodoppelionisation von molekularem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Nullpunktsbewegung im Grundzustand des Moleküls sorgt bei der Doppelionisation für einen ausgedehnten Übergangsbereich, der ebenfalls eingezeichnet ist. Der Datenpunkt bei 75.5 eV (gestrichelter Kreis) stammt aus dieser Messung, Die restlichen Werte sind [Kos89] entnommen.

Es ist anzumerken, dass im Gegensatz zu Atomen hier im Fall der Moleküle ein durchaus ausgedehnter Schwellenbereich existiert, und dass damit diese Symmetrieeigenschaften sowohl die freien, energetisch schwachen Kontinuumszustände der Doppelionisation des Moleküls als auch die gebundenen, doppelthochangeregten Zustände des  $H_2^+$ -Ions gleichermaßen beeinflussen. Die elektronischen Drehimpulse  $l_a$  und  $l_b$  des  $\Pi$ -Zustandes können damit im Prinzip recht hohe Werte annehmen, die Summe ihrer Projektionen auf die Quantisierungsachse  $\Lambda$  muss jedoch  $M = 1 \cdot \hbar$  betragen, um der  $\Pi$ -Symmetrie zu genügen.

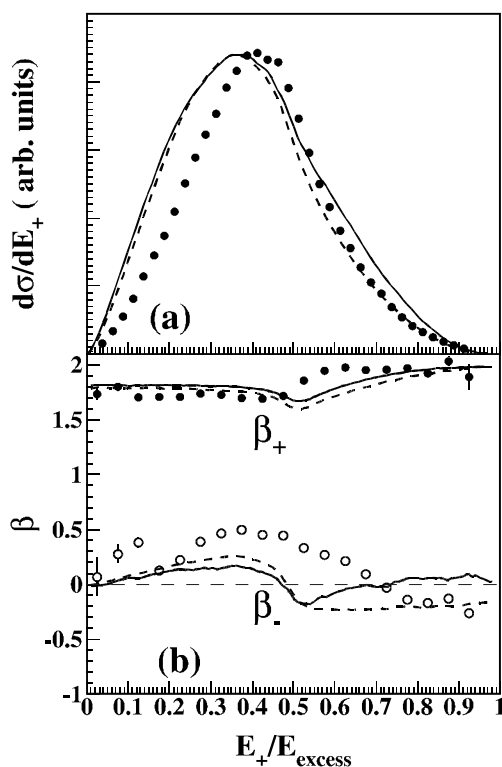


**Abbildung 5.19:**  $\chi^2$ -Test für die Anpassung von Legendre-Polynomen an die elektronische Winkelverteilung der Photodoppelionisation von Heliumatomen ( $\times$ ) für eine Elektronensummenenergie von 4 eV (volle Kurve) und 18.6 eV (gepunktete Kurve) sowie Neonatomen ( $+$ ) für 12.6 eV (volle Linie), 24 eV (gepunktete Kurve), 40.6 eV mit  $S = 0.55$  (kurz gestrichelte Linie) und  $S = 0.99$  (gestrichelte Linie) und 43 eV (strichpunktierte Kurve). Eine zufriedenstellende Anpassung setzt für Drehimpulse  $l_{max} = 3$  bis 4 ein (aus [Mal97d]).

Nach L. Malegat et al. (siehe [Mal97c und vor allem Mal97d]), welche die dreifach differentiellen Wirkungsquerschnitte  $TDCS = d\sigma^3 / (d\Omega_{a,e} d\Omega_{b,e} dE_{frac,e})$  der Photodoppelionisation von

Helium letztendlich nach Legendre-Polynomen entwickelt haben, sind in einem Photonenenergiebereich von 4 bis 43 eV über der Doppelionisationsschwellenenergie aber lediglich Beiträge von maximal  $l_{\max} = 3$  bis 4 zu berücksichtigen (siehe Abbildung 5.19).

Im Fall der Photodoppelionisation von Heliumatomen in einem vergleichbaren Energiebereich  $E_\gamma$  (80 bis 105 eV) ist dabei aber eine gänzlich andere ionische Bewegung vorzufinden. Man ermittelt hier einen positiven  $\beta$ -Parameter, was einer Emission des Rückstoßions  $\text{He}^{2+}$  entlang der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des eingestrahnten Lichts gleichkommt (siehe [Dör96b und auch Dör98a]). Aus der Wannier-Theorie (siehe Kapitel 4.3.4 und [Wan53, Hue91, Kaz93, Kaz94, Kaz95b, Fea95, Fea96]) wissen wir bereits, warum dies so sein muss: Da die Elektronen vorzugsweise senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Photons emittiert werden, kann das nukleare Fragment dem Dielektron nämlich nur senkrecht zu dessen Potentialrücken, auf dem Sattelpunkt der beiden elektronischen Potentiale entkommen. Anderenfalls würde das Rückstoßion ein Elektron wieder einfangen und damit keinen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt der Doppelionisation leisten. Diese gekoppelte Bewegung des Alphateilchens mit dem Dielektron lässt nahe an der Schwellenenergie der Doppelionisation den einfachen Schluss zu, dass ein einzelnes Photon als ein Einteilchendipoloperator an die Ladungsverteilung aus dem Elektronenpaar und dem Ion angreift.



**Abbildung 5.20:** (a) Energieverteilung des dielektronischen Schwerpunktsystems bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit einer Photonenenergie von 179 eV und linear polarisiertem Licht (in Bruchteilen der elektronischen Summenenergie). (b) Asymmetrieparameter  $\beta_+$  und  $\beta_-$  des dielektronischen Schwerpunkt- und Relativsystems (entsprechend den zugeordneten Jacobi-Impulsen  $K_{\text{Jacob}}$  und  $k_{\text{Kacob}}$ ) als Funktion der Schwerpunktenergie. Die eingezeichneten Kurven zeigen das Ergebnis einer 3C-Theorie: Durchgezogene Linie = Längenform, gestrichelte Linie = Geschwindigkeitsform (aus [Kna02b]).

Für höhere Photonenenergien jedoch (z.B. 100 eV über der Schwellenenergie) ist ein anderer Ionisationsmechanismus denkbar: Hier koppelt das Photon an den Dipol aus dem Ion und einem *einzelnen* Elektron an. Das Photoelektron absorbiert somit nahezu die ganze Energie des Lichtquants, und das zweite Elektron kann durch einen Shake-Off Prozess emittiert werden. Eine Beschreibung des elektronischen Endzustandes in Koordinaten des Dielektrons (Jacobi-Koordinaten; siehe Kapitel 3.2) nach Art der Wannier-Theorie ist demnach nicht angebracht.

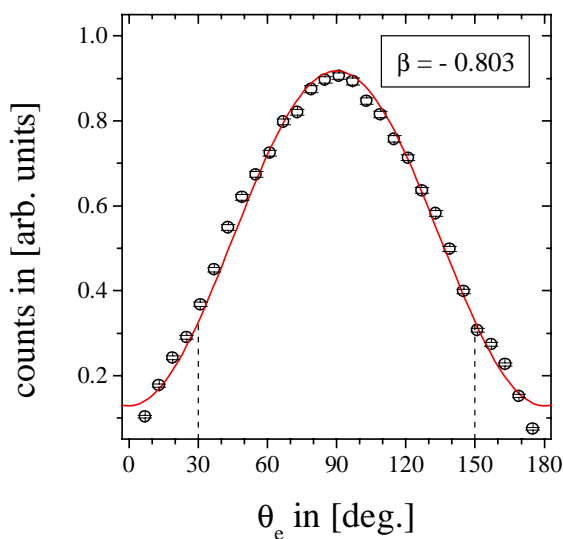
Dieses Modell nach J. Samson et al. (siehe [Sam90+92]) konnten wir bereits experimentell innerhalb unserer Arbeitsgruppe um Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking und Prof. Dr. R. Dörner bestätigen (siehe Abbildung 5.20 und [Kna02b]). Bei mittleren Photonenergien können beide Mechanismen nebeneinander vorliegen; sowohl die Schwerpunktsbewegung des Dielektrons als auch die Ein-Elektron-Wechselwirkung kann dann einen entscheidenden Beitrag leisten.

Kommen wir aber zurück zur Fragmentation von Deuteriummolekülen: Für die Bedingung auf eine gleiche elektronische Energieaufteilung ( $0.4 < E_{\text{frac,e}} < 0.6$ ) lässt sich ein Anisotropieparameter von  $\beta_{\text{equal}} = -0.719 \pm 0.015$  ermitteln (siehe Abbildung 5.17b). Nach T. Reddish und J. Feagin (siehe [Red99]) lässt sich aus dem  $\beta$ -Parameter das Verhältnis  $\eta$  der Anregungsamplituden  $g_{\alpha(i,j)}$  also  $g_{\Sigma}$  und  $g_{\Pi}$  oder auch der Entwicklungskoeffizienten  $c_{\Sigma I}$  und  $c_{\Pi I}$  (vgl. Kapitel 4.3.4) der beiden Zustände mit einer  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Symmetrie angeben über:

$$|\eta|^2 \equiv \left| \frac{g_{\Pi}}{g_{\Sigma}} \right|^2 = \left| \frac{c_{\Pi I}}{c_{\Sigma I}} \right|^2 \cong \frac{2-\beta}{2 \cdot (1+\beta)}. \quad (5.13)$$

(**Beachte:** Im Nenner von Gleichung 27 in [Red99] fehlt auf der linken Seite der Faktor 2 vor dem  $|\eta|^2$ ). Für gleiche Gesamtenergiebruchteile der Elektronen ( $0.4 < E_{\text{frac,e}} < 0.6$ ) ergibt sich damit ein relativer Beitrag der  $\Pi$ -Amplitude der  $|\eta_{\text{equal}}| = 2.2$  mal so hoch ist wie der Anteil des  $\Sigma$ -Zustandes am Endzustand der Reaktion. In [Sch98] findet sich für eine elektronische Summenenergie  $E_{\text{sum,e}}$  von 20 eV ein Wert von  $|\eta_{\text{equal}}| = 2.16$ . In [Red99] findet man für die gleiche Energie den Wert  $|\eta_{\text{equal}}| = 2.1$  vor. Für eine ungleiche elektronische Energieaufteilung, bei der das Referenzelektron  $e_a$  schnell ist ( $0.8 < E_{\text{frac,e}} < 1.0$ ; engl. „fast“), lässt sich ein Asymmetrieparameter von  $\beta_{\text{fast}} = -0.686 \pm 0.020$  bestimmen (siehe Abbildung 5.17c). Daraus erkennt man schon, dass der Anteil der  $\Pi$ -Symmetrie in diesem Fall weniger dominant ist, was sich in einer etwas gleichförmigeren Verteilung widerspiegelt. Das Verhältnis der Anregungsamplituden nach der obigen Formel lautet damit  $|\eta_{\text{fast}}| = 2.069$ . Für den umgekehrten Fall der Energieaufteilung zwischen den Elektronen ( $0.0 < E_{\text{frac,e}} < 0.2$ ; das Referenzelektron  $e_a$  ist hier langsam, engl. „slow“), ergibt sich ein  $\beta$ -Parameter von  $\beta_{\text{slow}} = -0.722 \pm 0.009$  und ein Amplitudenverhältnis von  $|\eta_{\text{slow}}| = 2.212$  (siehe Abbildung 5.17d). Das Vorzeichen des Quotienten  $\eta$  kann bedingt durch die Quadratwurzel prinzipiell sowohl positive wie negative Werte annehmen. Nach T. Reddish und J. Feagin (siehe [Red99]) kommt diesem Parameter für die Fragmentation von Deuteriummolekülen ein negatives Vorzeichen zu: Also  $\eta_{\text{fast}} = -2.069$ ,  $\eta_{\text{equal}} = -2.16$  und  $\eta_{\text{slow}} = -2.212$ . Die Amplituden  $c_{\Sigma I}$  und  $c_{\Pi I}$  sind in der Regel komplexe Größen, und damit kann auch das Verhältnis  $\eta$  einen komplexen Zahlencharakter annehmen. Das Vorzeichen weist somit in Bezug auf eine kohärente Überlagerung der emittierten Elektronenwellen auf eine Phasenverschiebung der beiden Endzustände mit  $\Sigma$  und  $\Pi$ -Symmetrie hin. Diese Werte finden Eingang in die Anpassung der semiklassischen Wannier-Theorie nach T. Reddish und J. Feagin (aus [Red99 und Fea02]) an die noch vorzustellenden, elektronischen Winkelverteilungen. Als freie Parameter verbleiben im Sinne dieser Parametrisierung der Wirkungsquerschnitte demnach dann nur noch die mittleren Zwischenwinkel  $\theta_{1/2,G_{\Sigma}}$  und  $\theta_{1/2,G_{\Pi}}$  der Gaußschen Korrelationfaktoren  $G_{\Sigma}$  und  $G_{\Pi}$  (siehe Kapitel 4.3.4), sowie ein multiplikativer (Normierungs-) Faktor zur Skalierung der absoluten, hier aber willkürlichen Höhe (engl. „arbitrary units“) der Spektren (siehe auch Anhang C).

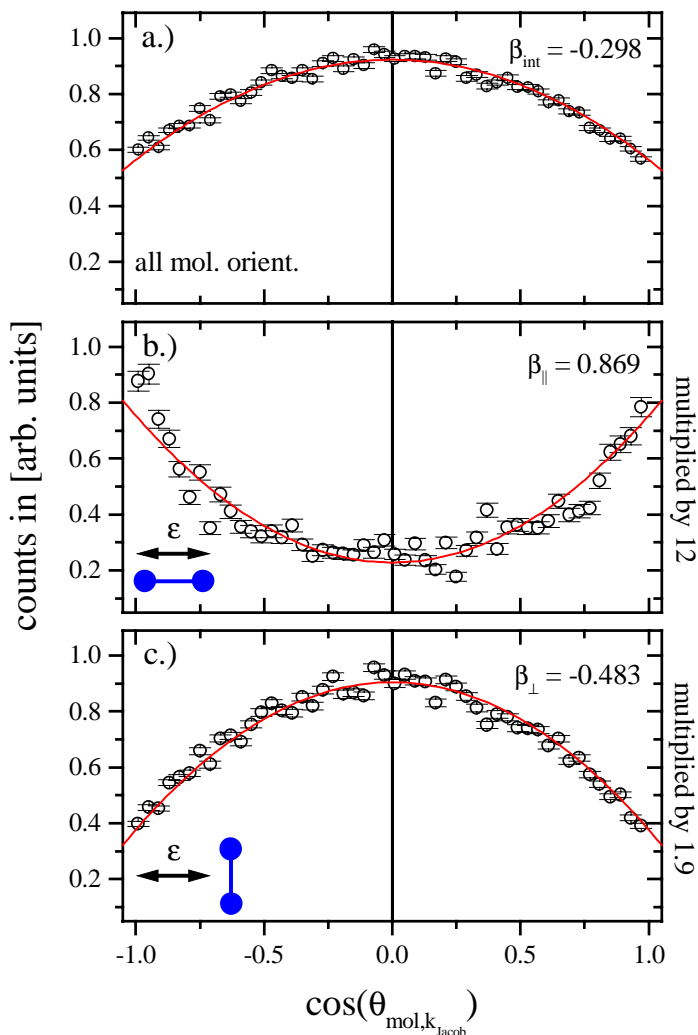
Für die Winkelverteilung eines Elektrons sei an dieser Stelle lediglich der einfachdifferentialle Wirkungsquerschnitt des Polarwinkels  $\theta_{a,e}$  angegeben; der zugeordnete Asymmetrieparameter beträgt  $\beta_e(\theta_{a,e}) = -0.803 \pm 0.009$  (siehe Abbildung 5.21). Wir kommen auf den  $\beta$ -Parameter eines einzelnen Elektrons  $\beta_e$  bei der späteren Besprechung der azimutalen Winkelverteilung noch einmal zurück. Bitte beachten Sie, dass, wie bereits mehrfach angesprochen, die Ereignisse der Molekülfragmentation unterhalb  $30^\circ$  und oberhalb  $150^\circ$  aus der ersten Messung (gepulstes Ionenspektrometer) und die Ergebnisse im Zwischenbereich ( $30^\circ$  bis  $150^\circ$ ) aus der zweiten Messung (statischer Feldbetrieb, Auslese des Elektronendetektors mit der Hex-Anode) stammen. Die beiden Datensätze wurden für einen stetigen Anschluss entsprechend skaliert. Man erkennt, dass das Elektron vorzugsweise unter  $90^\circ$  gegen den elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  emittiert wird.



**Abbildung 5.21:** Polarwinkelverteilung eines Elektrons bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen. *Beachte:* Die Datenpunkte unter- und oberhalb der gestrichelten Linien stammen aus einer Messung mit einer Photonenenergie von  $E_\gamma = 79.8$  eV (Messung 98), die Mehrzahl der Ereignisse aber stammen aus einer Messung mit einer Energie von  $E_\gamma = 75.5$  eV (Messung 99). Die durchgezogene, rote Kurve repräsentiert eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts durch einen Asymmetrieparameter  $\beta$  von  $-0.8$ .

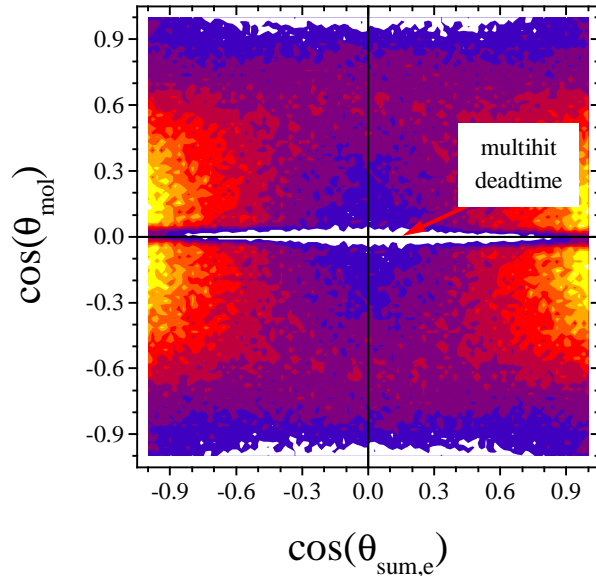
Für das Verständnis der Dynamik des Fragmentationsprozesses des Moleküls weit wichtiger ist der Winkel zwischen der Emissionsrichtung des Dielektrons, dies entspricht der Schwerpunktsbewegung des Elektronenpaares, ausgedrückt durch die bekannte Jacobi-Koordinate  $k_{\text{Jacob}} = (k_a + k_b)$  (siehe oben oder auch Kapitel 3.2), und der Molekülachse mol. Sollte die Ausrichtung der Molekülachse eine entscheidende Rolle für die Emissionscharakteristik des Dielektrons spielen, müsste sich ein fester Zwischenwinkel ermitteln lassen. Integriert über alle Ausrichtungen der molekularen Achse in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts, hat der Kosinus dieses Zwischenwinkels  $\theta_{\text{mol},k_{\text{Jacob}}}$  die Form einer Parabel mit leicht negativer Steigung (siehe Abbildung 5.22a). Daraus lässt sich ein negativer  $\beta$ -Parameter ableiten ( $\beta_{\text{int}} = -0.298 \pm 0.006$ ): Der Schwerpunktsimpuls des Dielektrons tendiert dazu, rechtwinklig zur Molekülachse ausgerichtet zu sein, was deutlich macht, dass anders gesehen, wie beim Helium die nuklearen Fragmente senkrecht zum Potential des Dielektrons entkommen. Der Schwerpunkt des Moleküls läuft auf dem Sattel des Zweizentrenpotentials des Elektronenpaares aus. Der Effekt verstärkt sich, wenn man nur Moleküle betrachtet, die senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  der einfallenden Synchrotronstrahlung ausgerichtet sind (Abbildung 5.22c:  $\beta_\perp = -0.483 \pm 0.008$ ). Dieser Sachverhalt ändert sich jedoch, sobald die Molekülachse parallel zum elektrischen Feldvektor des Photons orientiert ist !? Der Kosinus des Zwischenwinkels  $\theta_{\text{mol},k_{\text{Jacob}}}$  weist dann die Form einer Parabel mit positiver Steigung auf, woraus sich

nun ein positiver Asymmetrieparameter ableiten lässt (Abbildung 5.22b:  $\beta_{\parallel} = 0.869 \pm 0.034$ ). Das Dielektron wird nun in Richtung der Molekülachse emittiert, und wir wissen nun, dass es dabei an den Schwerpunkt des Moleküls angreifen kann. Daraus kann man jetzt schon erkennen, dass die Elektronen zwar bevorzugt senkrecht zur Molekülachse emittiert werden, dass jedoch dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts ein weitaus größere Bedeutung als eine ausgezeichnete Richtung zukommt, als der internuklearen Achse des Wasserstoffmoleküls. Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts treibt den Schwerpunkt des Dielektrons aus dem Zweizentrenpotential des Moleküls.



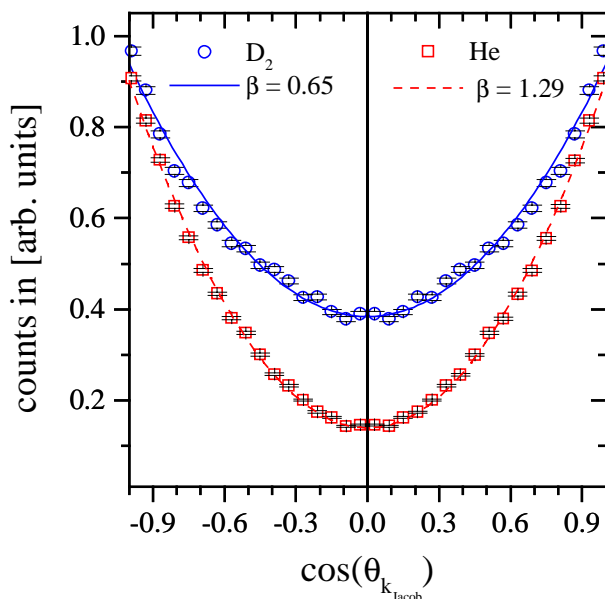
**Abbildung 5.22:** Kosinus des Winkels  $\theta_{mol,k_{Jacob}}$  zwischen der Molekülachse  $mol$  und dem Impulsvektor des Dielektrons  $k_{Jacob}$  bei der Photo-doppelionisation von  $D_2$  für: (a) Alle Ausrichtungen der Molekülachse, (b) parallele Orientierung der internuklearen Achse in Referenz zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts ( $\pm 24.5^\circ$ ) und (c) senkrechte Stellung der Molekülachse ( $\pm 24.5^\circ$ ). Die durchgezogene (rote) Linie repräsentiert eine Beschreibung der Verteilung durch den jeweiligen Asymmetrieparameter  $\beta$ . Die drei Spektren sind zueinander skalierbar.

Um dies noch einmal deutlicher zu machen, trägt man am besten die Stellung der Molekülachse  $mol$  in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  gegen die polare Emissionsrichtung des Dielektrons  $\theta_{k_{Jacob}}$  auf (siehe Abbildung 5.23: Hier wird der Kosinus der beiden Winkel gezeigt; der schmale, unbesetzte, horizontale Streifen ist wieder der Totzeit des Rückstoßionendetektors zuzuordnen). Man erkennt im Mittelpunkt des Spektrums (0,0) eine sehr schwach besetzte, kreisförmige Zone: Demnach läuft das Dielektron nur äußerst selten rechtwinklig zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts aus, jedoch niemals dann, wenn auch die Molekülachse senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  ausgerichtet ist.



**Abbildung 5.23:** Kosinus des Einstellwinkels der Molekülachse in Referenz zum elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Lichts bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen in Abhängigkeit vom Kosinus des Polarwinkels des Dielektrons. Der Einbruch in der Verteilung für eine senkrechte Emission der nuklearen Fragmente ist der Totzeit des MCP-Ionendetektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) zuzuschreiben. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

Der bevorzugte Emissionswinkel  $\cos(\theta_{k,\text{Jacob}})$  des Elektronenpaares, der einer Projektion auf die Abszisse dieses Spektrums entspricht, wird eindeutig durch eine Verteilung in Form einer Parabel mit positiver Steigung repräsentiert (siehe Abbildung 5.24). Dies entspricht einem positiven  $\beta$ -Parameter, also einer Emission *entlang* der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des Lichts ( $\beta_{\text{D}_2} = 0.65 \pm 0.007$ ). Die interne Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  weist für diese Prozesse eine flache Verteilung auf, während für die wenigen Fälle einer senkrechten Emission eine asymmetrische Energieaufteilung wahrscheinlicher ist. Die bevorzugte Emission des Schwerpunktes des Elektronenpaares entlang der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  ist auch im Fall der Photodoppelionisation von Heliumatomen in der Kalibrationsmessung vorzufinden (vgl. auch [Fea84+96]). Dort ist sie in einem direkten Vergleich etwa doppelt so stark ausgeprägt ( $\beta_{\text{He}} = 1.29 \pm 0.007$ ). In welcher Weise dabei die Elektronen gegeneinander emittiert werden und welchen Einfluss die Molekülachse und die Auswahlregeln auf die polaren Zwischenwinkel haben, werden wir in einem der nächsten Abschnitte erarbeiten. Zunächst aber wollen wir einen Einblick in die Impulsverteilungen der Fragmente bzw. der beiden Teilchenpaare nehmen.



**Abbildung 5.24:** Kosinus des Emissionswinkels des Dielektrons, gemessen in Referenz zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen (blaue Kreise) und Heliumatomen (rote Quadrate). Die Kurven zeigen eine Anpassung der Datenpunkte durch eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts mit unterschiedlichen Asymmetrieparametern  $\beta$ .

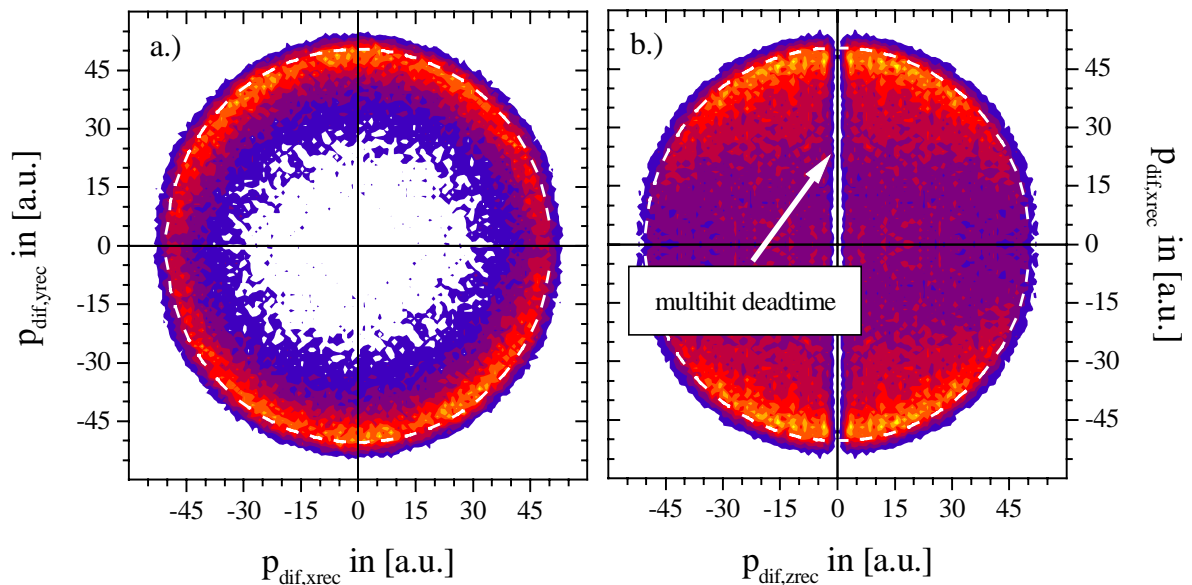
## 5.3 Die Impulse der Fragmente

### 5.3.1 Die Impulsverteilung der Rückstoßionen

Das Photon als ein Einteilchenoperator koppelt bei der Doppelionisation eines einfachen, diatomaren, homonuklearen Moleküls entweder an den Dipol aus dem Ladungsschwerpunkt der Nukleonen und dem Dielektron an, oder aber es überträgt seine Energie an das „Antennensystem“ aus einem einzelnen Elektron und einer positiven Einzelladung oder dem Ladungsschwerpunkt des Ionenrumpfes. Das zweite Elektron löst dann am Wahrscheinlichsten den molekularen Verband entweder durch eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf [etwa nach der Art eines (e,2e)-Stoßes] oder aber Korrelationseffekte des ungestörten Grundzustandes (was immer man darunter zu verstehen hat) führen zu einer Promotion des verbleibenden Elektrons in einen freien Kontinuumszustand. Was immer auch während dieses Ionisationsprozesses in der bindenden Elektronenhülle des Moleküls abläuft, nach der Emission der beiden Elektronen ist die kovalente Bindung zerstört, und es stehen sich zwei gleich geladene Protonen bzw. Deuteronen gegenüber. Die beiden repulsiven Ionen werden, wie wir ja wissen, in Form einer Coulomb-Explosion instantan emittiert und ihre Trajektorien und Energien sind dementsprechend determiniert. In einem der letzten Abschnitte haben wir schon den Energiehaushalt der Rückstoßionen näher untersucht, und wir konnten feststellen, dass über 99 % der kinetischen Energie in die interne Aufbruchsbewegung der nuklearen Fragmente umgesetzt werden. Demnach ist die Beschreibung der ionischen Bewegung im Impulsraum des Endzustandes in internen Jacobi-Koordinaten nicht unbedingt notwendig. Eine Darstellung der Impulse in den Laborkoordinaten würde im Wesentlichen das gleiche Ergebnis liefern. Dennoch, um die beiden verschiedenen Teilchenpaare Dielektron und Rückstoßionenverband leicht miteinander vergleichen zu können, definieren wir auch hier Jacobi-Koordinaten von der Art des Relativ- und des Schwerpunktsimpulses  $K_{\text{Jacob}} = \frac{1}{2} \cdot (k_1 - k_2)$  und  $k_{\text{Jacob}} = (k_1 + k_2)$ , aufgeschlüsselt nach den einzelnen Raumrichtungen x, y und z des Laborsystems (die z-Richtung beinhaltet dabei den kompletten Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts). Eine Auftragung der Relativimpulskomponenten in x und y von  $K_{\text{Jacob}}$ , integriert über die Koordinate in der z- bzw. Flugzeitrichtung, zeigt die Form einer Scheibe mit einem transversalen Radius von  $p_{\perp, \text{rec}} = (2m_{\text{rec}} \cdot E_{1, \text{rec}})^{-1/2} = 50.4$  a.u. Die Coulomb-Explosion präsentiert sich in den drei Raumdimensionen als eine kugelförmige Sphäre, die jedoch eine unterschiedliche Besetzung aufweist, was sich in der Form eines erkennbaren Rings abzeichnet (vgl. Abbildung 5.25a). Dies unterstützt die Darstellung der Relativimpulskomponenten in  $K_{x, \text{Jacob}}$  und  $K_{z, \text{Jacob}}$ , integriert über die Raumkoordinate in y. Selbst in dieser integralen Form sind die beiden Pole der oberen und unteren Halbebene deutlich stärker besetzt (siehe Abbildung 5.25b). Der Ionenrumpf des Moleküls fragmentiert also vorwiegend rechtwinklig zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons und illustriert in dieser Darstellung die bereits gefundenen Werte des  $\beta$ -Parameters auf sehr anschauliche Weise. Auch hier lässt sich die Auswirkung der Totzeit des Ionendetektors in Folge der Verwendung einer Standardverzögerungsdrahtanode zur Ortsauslese (DLA80; siehe [ROE02]) leicht erkennen. Durch die Dimensionierung des Spek-



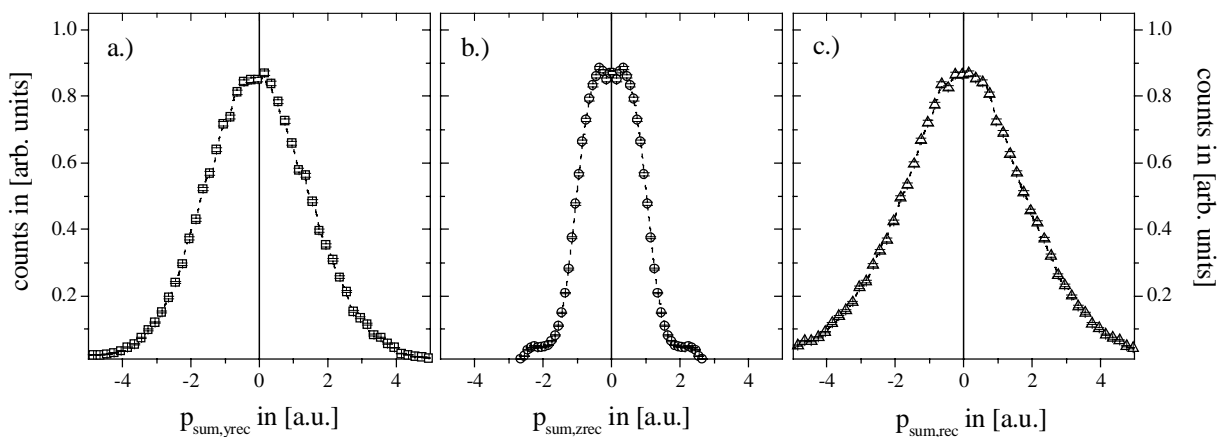
trometers aber fällt der schmale, blinde Streifen im Phasenraum des Endzustandes kaum ins Gewicht.



**Abbildung 5.25:** Impulsverteilung der ionischen Fragmente in Jacobi-Koordinaten bedingt durch die Coulomb-Explosion bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ : (a) Auftragung der  $y$ -Komponente des Differenzimpulses  $p_{\text{dif},y\text{rec}} = K_{y,\text{Jacob}}$  in Abhängigkeit von der  $x$ -Komponente  $p_{\text{dif},x\text{rec}} = K_{x,\text{Jacob}}$ . Über die  $z$ -Richtung (Abzugsrichtung des Spektrometers) wurde integriert. (b) Impulsverteilung in  $x$ -Richtung als Funktion der  $z$ -Komponente (Integration über die  $y$ -Richtung). Der Einbruch in der Verteilung um  $p_{\text{dif},z\text{rec}} = 0$  ist der Totzeit des MCP-Ionendetektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode (DLD80, siehe [ROE02]) zur Ortsauslese zuzuschreiben. Die weiß gestrichelte Kreislinie markiert den mittleren Impuls der Coulomb-Explosion (50.4 a.u.). Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

Die Darstellung des Schwerpunktsimpulses  $k_{\text{Jacob}}$  des Ionenpaares, realisiert in einer Auftragung der räumlichen Komponenten  $y$  und  $z$ , zeigt eine runde Verteilung mit dem mittleren Radius von ca.  $\text{FWHM} = 1.5$  a.u. (hier nicht gezeigt). In der  $z$ -Komponente ist andeutungsweise eine Doppelstruktur mit zwei Maxima bei ca.  $+0.4$  a.u. und  $-0.4$  a.u. zu erkennen (siehe Abbildung 5.26b). Warum diese dort zu erwarten ist, wird uns bei der Besprechung der elektronischen Impulsverteilungen deutlich werden (siehe unten 5.3.2). Die Bewegung des nuklearen Schwerpunktsystems (CM) ist, wie wir bereits wissen und hier erneut sehen können, aber annähernd null; die mittlere Geschwindigkeit des Schwerpunkts beträgt lediglich etwa  $v_{\text{CM}} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  a.u. Die Abweichung des Bewegungsmusters von einer Kreisform liegt dabei in der unterschiedlichen Impulsauflösung des Spektrometers begründet, welche durch die hier aufgetragenen Summenimpulse vornehmlich repräsentiert wird: Die gesamte Breite der Flugzeitverteilung ( $z$ -Richtung) der Rückstoßionen steht in einem besseren Verhältnis zu den mittleren Impulsen von  $\pm 50.4$  a.u. der Coulomb-Explosion als die Detektorradien der beiden anderen Ortsrichtungen ( $x$ - und  $y$ -Komponente) zum mittleren Impuls der nuklearen Fragmente. So kommt es, dass der Summenimpuls entlang der Abzugsrichtung eine mittlere Breite von etwa  $\text{FWHM} = \pm 1.0$  a.u. aufweist. Durch die Option, das Impulsspektrometer in zeitfokussierender Geometrie auszulegen, könnte dieser Wert weiter minimiert werden (siehe z.B.

[Mer94+96, Ali97, Web98, Afa01]). Jedoch würde sich eine Verlängerung der Abzugsrichtung entsprechend negativ auf die beiden anderen Raumrichtungen auswirken (siehe Kapitel 2.5). In den zwei verbleibenden Raumdimensionen  $x$  und  $y$  erhält man eine Impulsauflösung von ca.  $\pm 1.3$  a.u. für die  $y$ -Richtung (vgl. Abbildung 5.26a) und etwa  $\pm 3.3$  a.u. für die  $x$ -Komponente. Die in etwa doppelt so schlechte Auflösung entlang der Einfallsrichtung des Projektilstrahls ( $x$ -Achse) ist dem Durchmesser des Überschallgastargets von etwa 1 mm zuzuschreiben. Entlang den beiden anderen Raumrichtungen  $y$  und  $z$  konnte der Überlapp des Synchrotronlichts mit dem Molekülgasstrahl und damit die Targetzone durch Blenden und Kollimatoren auf einen Durchmesser von etwa 0.3 mm minimiert werden. Der Einsatz einer elektrooptischen Linse in der  $x$ - $y$ -Ebene kann prinzipiell für eine Verbesserung der Impulsauflösung in der Detektorebene des Spektrometers sorgen (siehe z.B. [Mer94+96, Web98, Afa01]). Jedoch müssten dann auch hier die Dimensionen sowohl in den beiden Raumrichtungen  $x$  und  $y$  als auch entlang der Abzugsrichtung ( $z$ -Achse) deutlich vergrößert werden, was die bereits angesprochenen Nachteile (vgl. Kapitel 2.5 und 3.1.4) mit sich führen würde. Für den Gesamtimpuls der ionischen Fragmente  $\Delta p_{\text{rec}}$  lässt sich aber schließlich eine Auflösung von  $\pm 2.1$  a.u. ermitteln (siehe Abbildung 5.26c).



**Abbildung 5.26:** (a) Summe der Rückstoßimpulsanteile  $p_{1,y\text{rec}}$  und  $p_{2,y\text{rec}}$  der Deuteronen in  $y$ -Richtung des Laborsystems (Richtung des Überschallgasstrahls) bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ . (b) Summenimpuls der nuklearen Fragmente in  $z$ -Richtung (Abzugsrichtung des Spektrometers). (c) Summe der beiden Gesamtimpulse  $p_{1,\text{rec}}$  und  $p_{2,\text{rec}}$  der beiden Rückstoßionen der Coulomb-Explosion.

Die Breite der Impulsverteilung in Abbildung 5.26a+c spiegelt damit im Wesentlichen die Auflösung des Spektrometers in der  $x$ - und  $y$ -Richtung wider. Aufgrund der Impulserhaltung ist die wirkliche Impulsverteilung des Schwerpunktes der Rückstoßionen ein exaktes Spiegelbild der beiden Elektronen. Diese wurden direkt mit guter Auflösung spektroskopiert (siehe Abbildung 5.27).

Der hier gefundene mittlere Schwerpunktsimpuls von nahezu Null steht im Gegensatz zu Doppelionisationsprozessen von Wasserstoffmolekülen, induziert durch ionische Projektile, wie etwa durch doppelt geladene Heliumionen ( ${}^3\text{He}^{2+}$ ) bei einer Energie von 25 keV/u (siehe [Afa01+02]). Im letzteren Fall ergab sich ein mittlerer Transversalimpuls des nuklearen Schwerpunktsystems von  $p_{\perp,\text{rec}} = 4$  a.u., was darauf hinweist, dass das Projektil Impuls mit dem Molekül austauscht. Aber auch hier fragmentieren die Nukleonen vorzugsweise senk-

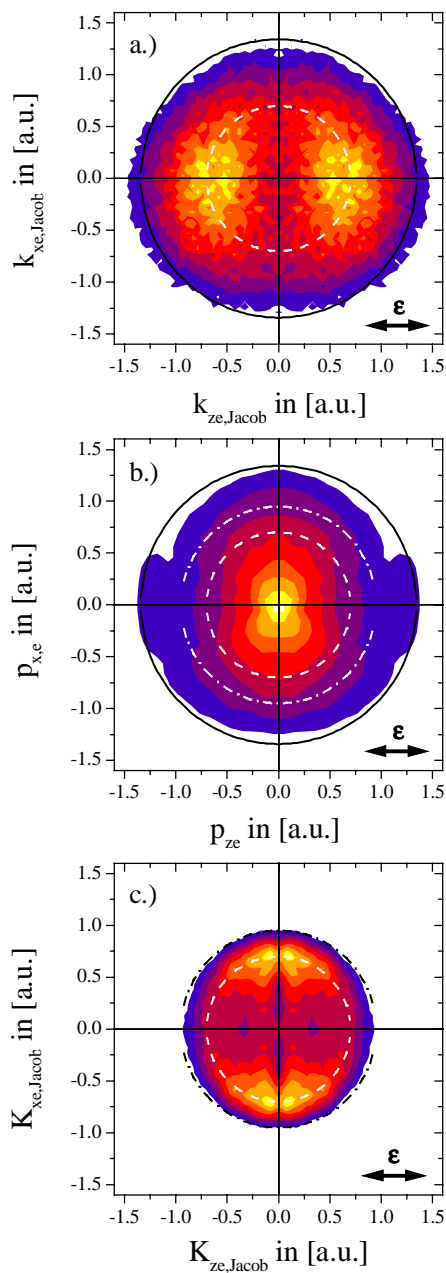
recht zur ausgezeichneten (Symmetrie-) Achse, welche in diesem Fall durch die Projektionsstrahlrichtung repräsentiert wird. Der aufgrund der Impulserhaltung für die Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen maximal mögliche Schwerpunktsimpuls beträgt hingegen lediglich 1.34 a.u. (bei einer mittleren Rückstoßionenenergie von 9.4 eV).

### 5.3.2 Die Impulsverteilung der Elektronen

Im Folgenden wollen wir nun die relevanten, asymptotischen Impulse der Elektronen bzw. des Elektronenpaares im Endzustand der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen näher untersuchen. Aus der obigen Betrachtung der Energieaufteilung innerhalb des Elektronenpaares haben wir schon gelernt, dass für eine Photonenenergie von ca.  $E_\gamma = 75.5$  eV etwa 72.5 % der maximal zur Verfügung stehenden kinetischen Elektronenenergie von  $E_{\text{sum,e}} = 24.5$  eV in die Relativbewegung der beiden Elektronen eingeht, während die restlichen 27.5 % der Summenenergie der Schwerpunktsbewegung des Dielektrons zugewiesen werden. Diese Bruchteile unterscheiden sich zu denen der Rückstoßionen doch ganz erheblich, und dementsprechend sind auch andere Impulsverteilungen zu erwarten. Durch die Aufteilung der kinetischen Summenenergie der Elektronen im Verhältnis von etwa 1:3 sind Schwerpunkts- und Relativkoordinaten im Sinne der Jacobi-Impulse  $k_{\text{Jacob}} = (k_1 + k_2)$  und  $K_{\text{Jacob}} = \frac{1}{2} \cdot (k_1 - k_2)$  geeignete Größen, um den Impulsraum des Endzustandes der Reaktion zu beurteilen: Eine Auftragung des Schwerpunktsimpulses  $k_{\text{Jacob}}$  des Dielektrons in den Laborraumrichtungen  $x$  und  $z$ , wobei die  $z$ - oder Abzugsrichtung parallel zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des eingestrahlten Photons ausgerichtet ist, integriert über die dritte Koordinate in  $y$  und alle Orientierungen der Molekülachse  $\text{mol}$ , zeigt eine nierenförmige Verteilung (siehe Abbildung 5.27a). Die Impulsverteilung wird begrenzt durch den äußeren Kreis, dessen Radius 1.34 a.u. beträgt und den zulässigen Impuls zur Maximalenergie von  $E_{\text{sum,e}} = 24.5$  eV angibt. Konstante Energien liegen aufgrund der Beziehung  $E = p^2/(2m)$  im Impulsraum immer auf einem Ring. Der innere Kreis schneidet das Häufigkeitsmuster und markiert mit einem Radius von ca. 0.7 a.u. genau die 27.5 % der Summenenergie  $E_{\text{sum,e}}$ , die der Schwerpunktsbewegung zur Verfügung stehen. Die Impulsverteilung des Dielektrons lässt sofort erkennen, dass eine Emission des Schwerpunkts des Elektronenpaares entlang der Polarisationsrichtung des Lichts am wahrscheinlichsten ist. Für die Photodoppelionisation von Heliumatomen konnten M. Pont und R. Shakeshaft zeigen, dass dies bereits aus dem  $^1P^0$ -Charakter des elektronischen Endzustandes folgen muss (siehe [Mau95b] und Referenzen darin). Dieser dielektronische Impuls muss natürlich durch die Kerne kompensiert werden, was oben (siehe Abbildung 5.26b) auch andeutungsweise in der angesprochenen Doppelstruktur zum Ausdruck kommt.

Zum Vergleich weist die Impulsverteilung eines einzelnen Elektrons  $p_{a,e}$  entlang den Laborraumrichtungen  $x$  und  $z$ , integriert über die nicht gezeigte  $y$ -Richtungen und alle Einstellungen der Molekülachse, die Form einer kreisförmigen Scheibe auf, die im Ganzen gesehen eine kugelförmige Sphäre im Impulsraum darstellt. Aus diesem Grund zeigt die Verteilung ein Maximum bei Impuls Null (vgl. Abbildung 5.27b). Der begrenzende, äußere Kreis mit einem Radius von 1.34 a.u. kennzeichnet wieder die zulässige Maximalenergie  $E_{\text{sum,e}}$ , und der mittlere Kreis mit einem Radius von 0.95 a.u. repräsentiert die Ereignisse mit der halben kineti-

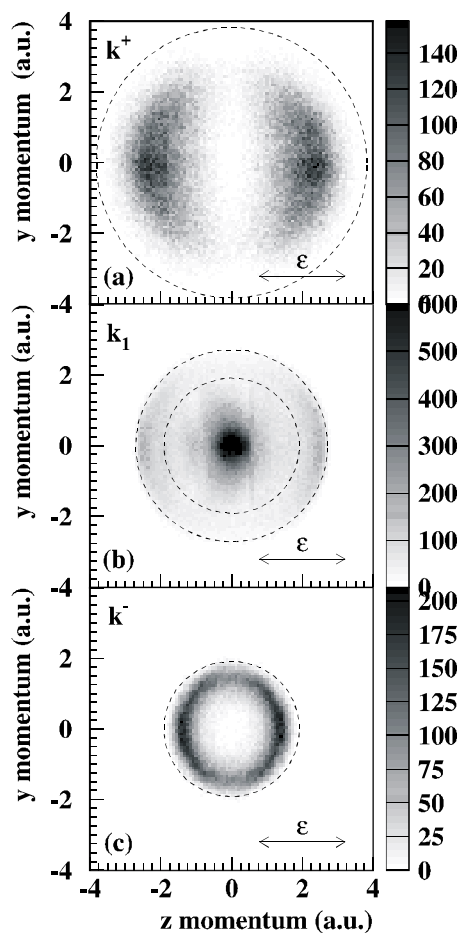
schen Summenenergie  $E_{\text{sum,e}}/2$  bzw. die Prozesse mit gleicher kinetischer Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$  innerhalb des Elektronenpaares. Der innere Kreis mit 0.7 a.u. repräsentiert wieder die kinetische Energie des Schwerpunktsystems.



**Abbildung 5.27:** Elektronenimpulsverteilung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung bei der Photo-doppelionisation von Deuteriummolekülen mit einer Photonenenergie von ca. 75.5 eV. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts weist entlang der Abszisse. (a) Verteilung des Schwerpunktsimpulses des Dielektrons  $k_{\text{Jacob}}$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert die maximale Überschussenergie von ca. 24.5 eV. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert die mittlere Energie der Schwerpunktsbewegung. (b) Impulsverteilung eines einzelnen Elektrons  $p_e$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert wieder die maximal mögliche Energie. Der mittlere, strichpunktiierte, weiße Kreis markiert die Ereignisse mit gleicher Energieaufteilung. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert wieder die mittlere Energie der Schwerpunktsbewegung. (c) Relativimpuls des Elektronenpaares  $K_{\text{Jacob}}$ : Der äußere, strichpunktiierte Kreis markiert hier ebenfalls die maximal mögliche Energie. Der innere, gestrichelte, weiße Kreis repräsentiert in etwa die Hälfte der zulässigen Differenzenergie. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

Die Auftragung des Relativimpulses  $K_{\text{Jacob}}$  entlang den Raumrichtungen x und z, wieder bei gleichzeitiger Integration über die verbleibende Raumrichtung y und alle Ausrichtungen der internuklearen Achse mol, zeigt ebenfalls eine nierenförmige Verteilung. Jedoch diesmal eine, die im Vergleich zum Summenimpuls  $k_{\text{Jacob}}$  des Dielektrons um  $90^\circ$  gedreht wurde: Die Relativbewegung weist also senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des einfallenden Lichts (siehe Abbildung 5.27c). Der äußere Kreis markiert mit einem Radius von 0.95 a.u. die halbe Summenenergie der Elektronen  $E_{\text{sum,e}}/2$  und repräsentiert damit die maximal zulässige Differenzenergie des Elektronenpaares von  $(K_{\text{Jacob}})^2 = 12.25$  eV. Der innere Kreis mit einem Radius von ca. 0.67 a.u. schneidet das Maximum der Verteilung und markiert mit etwa 6.1 eV gerade die

Hälfte der zulässigen Differenzenergie  $(K_{\text{Jacob}})^2 = E_{\text{sum,e}}/2$ . Dies unterstreicht die gleiche Energieaufteilung der beiden Elektronen und erklärt, warum die Verteilung des Relativimpulses  $K_{\text{Jacob}}$  ein um  $90^\circ$  gedrehtes Abbild des Schwerpunktsimpulses  $k_{\text{Jacob}}$  ist: Nur wenn die Impulsvektoren  $k_a$  und  $k_b$  der beiden einzelnen Elektronen gleich große Beträge aufweisen, ist im Vektordiagramm der Differenzimpuls  $K_{\text{Jacob}}$  rechtwinklig zum Summenvektor  $k_{\text{Jacob}}$  angeordnet. Dass sich die hier gezeigte Relativimpulsverteilung bei einer Photodoppelionisation nicht zwangsläufig ergeben muss, zeigt eine Messung am Heliumatom bei einer Photonenenergie von  $E_\gamma = 179$  eV. Während die Verteilung des elektronischen Schwerpunkts- und des Einzelimpulses  $k_{\text{Jacob}}$  und  $p_a$  unseren Ergebnissen entspricht (vgl. Abbildung 5.28a+b), zeigt das Muster des Relativimpulses  $K_{\text{Jacob}}$  eine nierenförmige Gestalt, welche die gleiche Ausrichtung wie der Schwerpunktsimpuls  $k_{\text{Jacob}}$  aufweist (siehe Abbildung 5.28c und [Kna02b]). In der Tat findet man hier eine vorwiegend asymmetrische Energieaufteilung vor, sodass der Summen- und der Differenzimpuls des Elektronenpaares nahezu in die selbe Richtung weist. An diesem Punkt entfällt die Notwendigkeit der Darstellung in Jacobi-Koordinaten, ähnlich wie es bei den Rückstoßionen der Molekülfragmentation der Fall ist. Jedoch diesmal, weil die Relativ- und die Schwerpunktsbewegung annähernd gleich groß sind.



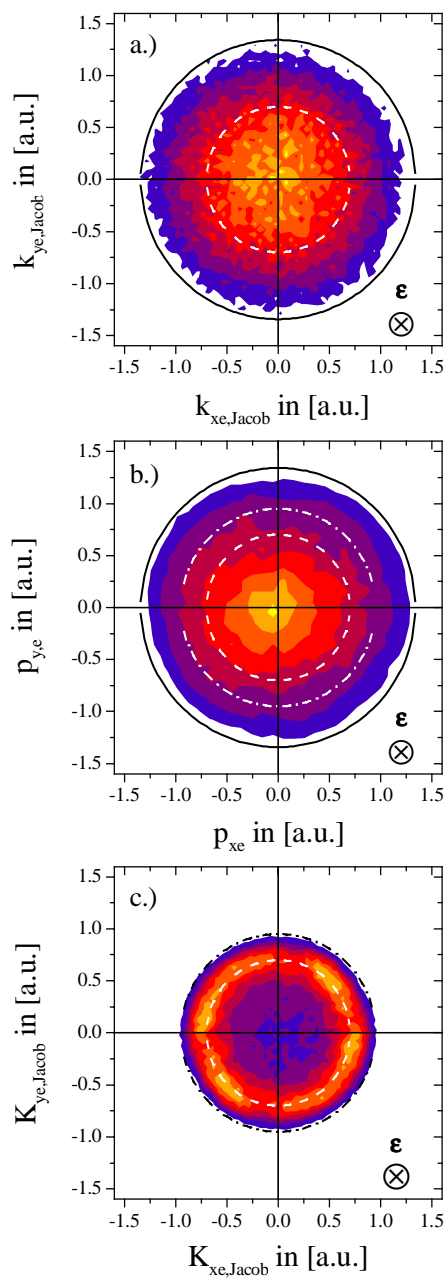
**Abbildung 5.28:** (a) Schnitt aus der dreidimensionalen Impulsverteilung des dielektronischen Schwerpunkts  $k_+$  bei der Doppelionisation von Heliumatomen für eine Photonenenergie von 179 eV und linear polarisiertem Licht (der elektrische Feldvektor weist entlang der Abszisse), (b) Impulsverteilung eines einzelnen Elektrons in den Koordinaten  $k_1$  des Laborsystems, (c) Verteilung des Relativimpulses  $k_-$  des Elektronenpaares. Der gestrichelte Kreis markiert immer den maximal möglichen Impuls in den jeweiligen Koordinaten. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear (aus [Kna02b]).

Für Überschussenergien von  $E_{\text{sum,e}} = 1, 6, 20$  und  $24$  eV stimmen aber die Impulsmuster der Photodoppelionisation von Heliumatomen prinzipiell mit den hier präsentierten elektronischen Verteilungen der Fragmentation von Deuteriummolekülen überein (siehe auch Anhang E Abbildung A.7 und Abbildung A.8). Im Falle des Heliumatoms kann man, da der Schwer-

punktsimpuls des Dielektrons aufgrund der Impulserhaltung auch direkt die Bewegung des Rückstoßkerns  $\text{He}^{2+}$  widerspiegelt, aus diesen Impulsmustern folgende Modellvorstellung ableiten: Der Prozess der Photodoppelionisation scheint in zwei Stufen vor sich zu gehen. Zunächst greift das Photon als Einteilchenoperator an den Dipol aus einem der beiden Elektronen und dem Kern an, was zu einer Einfachionisation des Atoms führt (siehe Kapitel 3.1.4). Sodann stößt das freie Elektron in einem zweiten Schritt mit dem noch gebundenen Elektron und promoviert dieses in einen Kontinuumszustand. Aufgrund dieses (e,2e)-Stoßes geht jedoch die diskrete Impulsverteilung der Einfachionisation des Photoelektrons verloren, was sich in den Einzelspektren mit ihrer Kugelsymmetrie deutlich abzeichnet. Das Alphateilchen als ein träger Stoßpartner und unbeteiligter „Zuschauer“ der zweiten Prozessstufe weist aber durch sein nierenförmiges Impulsmuster noch die durch das Photon induzierte Dipolverteilung auf – es hat praktisch den Fingerabdruck der Störung im Impulsraum eingefroren. Nach der Viel-Teilchen-Störungs-Theorie (engl. „Many-Body-Perturbation-Theorie“ MBPT; siehe Kapitel 4.2.2) entspricht dieses Zweistufenmodell von der Art einer Photon-Elektron-Elektron-Wechselwirkung ( $\gamma, e, 2e$ ) dem bereits vorgestellten „Two-Step-1“ Prozess (TS1), der gerade in einem Energiebereich von etwa 20 bis 60 eV über der Doppelionisationsschwelle nach T. Ichihara et al. (siehe [Ich91]) den dominierenden Beitrag für eine erfolgreiche Zweifachionisation leisten kann (diese Modellvorstellung trifft auch für zirkular polarisiertes Licht zu). Übertragen auf den Fall der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen, scheint demnach der gleiche Prozess denkbar. Nur greift hier das Photon scheinbar an den Dipol aus einem Elektron und dem Ladungsschwerpunkt des Moleküls an, bevor in einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung das zweite Elektron in das Kontinuum freier Zustände promoviert wird. Der Schwerpunkt des Moleküls nimmt den Rückstoß des Dielektrons auf, der gemessen an der kinetischen Energie der Coulomb-Explosion, sehr gering ist. Demnach wäre es gerechtfertigt, die beiden Kerne des Moleküls als ein Dinukleon oder Quasi-Alphateilchen aufzufassen und dem Wasserstoffmolekül einen starken Heliumcharakter zuzuweisen. Die eben aufgezeigten Impulsverteilungen geben einen ersten Hinweis auf die Gültigkeit dieser oft gemachten Annahme, wie sie zum Beispiel bei der Wannier-Theorie vorzufinden ist. Im gleichen Atemzug erkennen wir aber die Notwendigkeit und Bedeutung einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Laufe des Photodoppelionisationsprozesses.

Werfen wir noch einen Blick auf die Jacobi-Impulsverteilungen in der Ebene senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons. Der Schwerpunktsimpuls  $k_{\text{Jacob}}$  des Dielektrons in den Raumkoordinaten  $x$  und  $y$ , diesmal integriert über die  $z$ - bzw. Polarisationsrichtung  $\epsilon$  und alle Orientierungen der Molekülachse, hat nun die Form einer Scheibe (siehe Abbildung 5.29a). Wir wissen aus der vorangegangenen Diskussion, dass wir im Prinzip von oben auf zwei hintereinander angeordnete Kugelhalbschalen oder Nieren (dies entspricht der Seitenansicht von Abbildung 5.27a) blicken. Der äußere Kreis mit einem Radius von 1.34 a.u. markiert wieder die maximal zulässige Gesamtenergie von  $E_{\text{sum,e}} = 24.5$  eV, während der innere Kreis mit einem Radius von 0.7 a.u. die mittlere Energie der Schwerpunktsenergie von ca. 6.5 eV (dies entspricht etwa 27.5 % von  $E_{\text{sum,e}}$ ) reflektiert. Die Darstellung des Einzelimpulses  $p_{a,e}$  in den Raumkoordinaten  $x$  und  $y$  weist dieselbe kreisförmige Verteilung wie zuvor in den Dimensionen  $x$  und  $z$  auf, was die tatsächliche Kugelsymmetrie dieser Größe unterstreicht (siehe Abbildung 5.29b). Der äußere Kreis markiert erneut die zulässige Maximalenergie  $E_{\text{sum,e}}$ , und der mittlere Kreis repräsentiert wieder eine einheitliche Energieaufteilung

zwischen den beiden Elektronen  $E_{\text{frac},e} = 0.5$ . Der innere Kreis mit 0.7 a.u. repräsentiert wieder die kinetische Energie des Schwerpunktsystems. Der Relativimpuls  $K_{\text{Jacob}}$  der beiden Elektronen entlang den Raumrichtungen  $x$  und  $y$ , integriert über die Impulskomponente  $z$  entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$  und über alle Ausrichtungen der Molekülachse  $\text{mol}$ , nimmt die Gestalt eines Kreisringes an (siehe Abbildung 5.29c). Der begrenzende äußere Kreis gibt mit einem Radius von 0.95 a.u. gerade wieder die maximal zulässige Differenzenergie von  $(K_{\text{jacob}})^2 = E_{\text{sum},e}/2 = 12.275 \text{ eV}$  an. Der kleine Kreis mit einem Radius von ca. 0.67 a.u. symbolisiert die gleiche Energieaufteilung der maximal zulässigen Differenzenergie. Die ringförmige Impulsverteilung repräsentiert gerade die Seitenansicht von Abbildung 5.27c und damit die Draufsicht auf einen kurzen Zylinder. Generell erkennt man aus der Sequenz der letzten drei Spektren gut die Rotationssymmetrie um die Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des Lichts.



**Abbildung 5.29:** Elektronenimpulsverteilung in der Ebene senkrecht zur Polarisationsrichtung  $\epsilon$  bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit einer Photonenenergie von ca. 75.5 eV. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts weist entlang der Flächennormalen der Spektren. (a) Verteilung des Schwerpunktsimpulses des Dielektrons  $k_{\text{Jacob}}$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert die maximale Überschussenergie von ca. 24.5 eV. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert die mittlere Energie der Schwerpunktsbewegung. (b) Impulsverteilung eines einzelnen Elektrons  $p_e$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert wieder die maximal mögliche Energie. Der mittlere, strichpunktierte, weiße Kreis markiert die Ereignisse mit gleicher Energieaufteilung. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert wieder die mittlere Energie der Schwerpunktsbewegung. (c) Relativimpuls des Elektronenpaares  $K_{\text{Jacob}}$ : Der äußere, strichpunktierte Kreis markiert hier ebenfalls die maximal mögliche Energie. Der innere, gestrichelte, weiße Kreis repräsentiert in etwa die Hälfte der zulässigen Differenzenergie. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

### 5.3.3 Einschub: Die Auflösung der Messgrößen

Die Impulsauflösung der Elektronen in den einzelnen Komponenten des Raumes lässt sich aufgrund der gleichzeitig vorhandenen Relativ- und Schwerpunktsbewegung weder den Impulsdifferenzen noch den -summen entnehmen. Sie lässt sich aber anhand der Flugzeit- und Ortsverteilungen bei gleichzeitiger Kenntnis der Detektoreichfaktoren ( $1/k = 0.6 \text{ ns/mm}$ ; siehe Kapitel 3.1.2) und der TDC-Auflösung ( $0.5 \text{ ns}$  für den LeCroy TDC 3377) bestimmen bzw. in einem sinnvollen Rahmen abschätzen: Bei einer vollen Flugzeitbreite von lediglich  $22 \text{ ns}$  für eine Verteilung von annähernd  $\pm 2 \text{ a.u.}$  Impuls entlang der Abzugsrichtung und der TDC-Auflösung von  $\Delta t = \pm 0.25 \text{ ns}$  erhält man eine longitudinale Impulsauflösung entlang der z-Achse des Spektrometers von  $\Delta p_{\parallel,e} = \Delta p_{z,e} = \pm 0.045 \text{ a.u.}$  Bei einer kreisförmigen Ortsverteilung mit einem Radius von  $R = 25 \text{ mm}$  für  $p_{\perp,e} = 1.75 \text{ a.u.}$  Impuls entlang den Raumrichtungen x und y erhält man eine Auflösung von

$$\Delta p_{\perp,e} = \frac{p_{\perp,e}}{R \cdot \Delta t \cdot k} = \pm 0.03 \text{ a.u.} \quad (5.14)$$

Jedoch ist die radiale Impulsauflösung  $\Delta p_{\perp,e}$  stark vom Radius  $R$  der Gyrationbahn abhängig, und dieser ist wiederum eine Funktion der Flugzeit  $t_e$  im Verhältnis zur Gyrationperiode  $t_C$  (siehe Kapitel 2.5.1 und [Kol01]) bei einem festen Impuls  $p_{\perp,e}$ . Demnach ist die Auflösung für Vielfache  $n = 1, 2, 3, \dots$  der halben Gyrationperiode  $n \cdot t_C / 2$  und den damit maximal möglichen Radien am besten, während sie für Vielfache der ganzen Gyrationperiode  $n \cdot t_C$ , also in der Knotenstruktur des Wigglespektrums ( $R$ - $t_e$ -Diagramm; siehe Kapitel 3.1.3) am schlechtesten ist. Die transversale Auflösung für einen *mittleren* Radius von  $R = 12.5 \text{ mm}$  beträgt nach obiger Formel immerhin noch  $\Delta p_{\perp,e} = \pm 0.058 \text{ a.u.}$  Damit ergibt sich für die Impulsauflösung eines Elektrons ein Wert von  $\Delta p_{a,e} = \pm 0.094 \text{ a.u.}$  Dieser Wert stimmt gut mit der oben (siehe 5.1.1) bereits ermittelten Energieauflösung nach der Formel

$$\Delta E_{a,e} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{kin}}}{m}} \cdot \Delta p_{a,e} \quad (5.15)$$

von  $\Delta E_{a,e} = \pm 3.6 \text{ eV}$  für eine Energie von  $E_{\text{kin}} = 24.5 \text{ eV}$  überein und bestätigt die Breite des zugehörigen elektronischen Summenimpulses  $p_{\text{sum},e}$  von  $\text{FWHM} = 2.1 \text{ a.u.}$ , was einer Impulsauflösung von  $\Delta p_{a,e} = \pm 0.105 \text{ a.u.}$  entspricht. Die angegebenen Impulsaufösungen für die longitudinale und transversale Richtung von  $\Delta p_{\parallel,e} = \pm 0.045 \text{ a.u.}$  und  $\Delta p_{\perp,e} = \pm 0.058 \text{ a.u.}$  weisen sich also als eine zutreffende Abschätzung aus.

Aus den Impulsaufösungen der einzelnen Teilchen kann man nun auch auf die Unsicherheit in den noch vorzustellenden Winkelverteilungen schließen. Dabei sei an dieser Stelle nur zwischen den Polar- und Azimutalwinkeln des Laborsystems unterschieden. Die Winkelauflösungen in den gedrehten und transformierten Koordinaten ändert sich aber nicht wesentlich. Die polaren und azimutalen Winkel  $\theta$  und  $\phi$  werden einfach aus den Impulskomponenten eines Fragments über die trigonometrischen Winkelfunktionen abgeleitet (siehe auch Kapitel 3.2), sodass gilt:



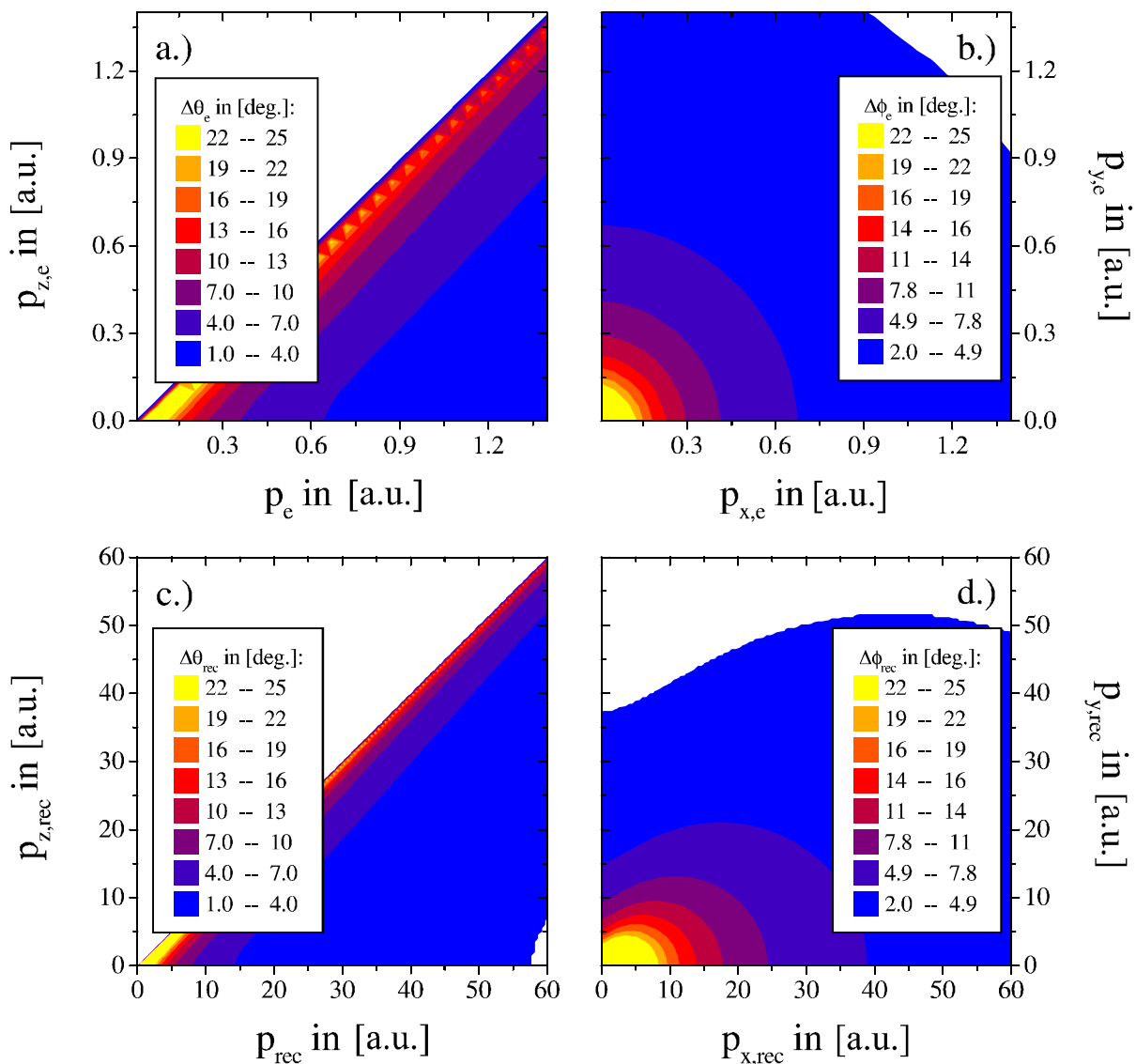
$$\theta = \arccos\left(\frac{p_z}{p}\right) \quad \text{und} \quad \phi = \arctan\left(\frac{p_x}{p_y}\right). \quad (5.16)$$

Die Unsicherheit  $\Delta\theta$  und  $\Delta\phi$  in den beiden Winkeln schätzen wir anhand der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ab und erhalten die beiden folgenden Funktionen mit den Unsicherheiten  $\Delta p_x$ ,  $\Delta p_y$ ,  $\Delta p_z$  und  $\Delta p$  in den Impulskomponenten  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  und dem Gesamtimpuls  $p$ :

$$\begin{aligned} \Delta\theta(p_z, p) &= \sqrt{\left(\frac{-\Delta p_z}{p} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{p_z}{p}\right)^2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p \cdot p_z}{p^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{p_z}{p}\right)^2}}\right)^2} \\ \Delta\phi(p_x, p_y) &= \sqrt{\left(\frac{\Delta p_x}{p_y} \cdot \left(1-\left(\frac{p_x}{p_y}\right)^2\right)^{-1}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta p_y \cdot p_x}{p_y^2} \cdot \left(1-\left(\frac{p_x}{p_y}\right)^2\right)^{-1}\right)^2} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Beide Funktionen divergieren für kleine Impulswerte  $p_z$ ,  $p$  und  $p_x$ ,  $p_y$ . Insbesondere sind geringe Polarwinkel  $\theta$  entlang der Diagonalen gleicher Impulse  $p_z = p$  mit einem größeren Fehler behaftet. Diese Unsicherheit fällt jedoch annähernd quadratisch mit steigenden Impulswerten  $p_z$  und  $p$  ab. Jenseits dieser Diagonalen liegt die Auflösung der Elektronen im Polarwinkel  $\theta_e$  zwischen  $\pm 2^\circ$  und  $\pm 13^\circ$ , sodass wir im Mittel einen maximalen Fehler von ca.  $\Delta\theta_e(p_z, p) = \pm 7^\circ$  annehmen können. Die Auflösung in den Azimutalwinkeln ist generell für identisch kleine Impulskoordinaten  $p_x$  und  $p_y$  entlang den Detektorraumrichtungen  $x$  und  $y$  nur sehr grob. Im Fall der Elektronen ergibt sich für gleiche Impulse  $p_x = p_y$  in einem Intervall von 0.2 bis 2.0 a.u. eine Winkelauflösung  $\Delta\theta_e$  zwischen  $\pm 20^\circ$  und  $\pm 2^\circ$ , die aber potentiell für größere Impulskomponenten in  $x$  und  $y$  besser wird ( $\propto p_{x,y}^{-6/5}$ ), sodass wir hier einen mittleren Fehler von etwa  $\Delta\phi_e(p_x, p_y) = \pm 9^\circ$  angeben können (vgl. Abbildung 5.30a+b).

Dieselben funktionalen Zusammenhänge gelten auch für den Fall der Rückstoßionen. Obwohl für die nuklearen Fragmente die einzelnen Impulsaufösungen rund zwanzig Mal schlechter sind als für die Elektronen, begünstigt hier die hohe kinetische Energie der Coulomb-Explosion und der sphärisch symmetrische Aufbruch der Ionen die polaren und azimutalen Winkelaufösungen  $\Delta\theta_{\text{rec}}$  und  $\Delta\phi_{\text{rec}}$ . Da der Gesamtimpuls  $p_{\text{rec}}$  eines Rückstoßiones im Mittel bei konstant 50.5 a.u. liegt, ist die maximale, mittlere Unsicherheit im Polarwinkel der Molekülachse lediglich zwischen  $\pm 1^\circ$  und  $\pm 5^\circ$  angesiedelt; wir fassen dies zu einer mittleren Auflösung von  $\Delta\theta_{1,\text{rec}}(p_z, p) = \pm 3^\circ$  zusammen (vgl. Abbildung 5.30d). Wie im Fall der Elektronen wird für kleine Polarwinkel und den damit verbundenen geringen Impulswerten  $p_x$  und  $p_y$  in der Detektorebene die Azimutalwinkelauflösung  $\Delta\phi$  entsprechend schlecht. Für identische Impulswerte in den Laborkoordinaten  $x$  und  $y$  von etwa  $p_{x,\text{rec}} = p_{y,\text{rec}} = 5$  a.u. beträgt sie lediglich  $\pm 22^\circ$ , bei  $p_{x,\text{rec}} = p_{y,\text{rec}} = 10$  a.u. ist die Winkelauflösung aber immerhin schon besser als  $\pm 10^\circ$ , und bei  $p_{x,\text{rec}} = p_{y,\text{rec}} = 25$  a.u. beträgt sie schließlich  $\pm 5^\circ$ . In Anbetracht dieses funktionalen Zusammenhangs bestimmen wir daher den maximalen, mittleren Auflösungsfehler des Azimutalwinkels der Rückstoßionen zu  $\Delta\phi_{\text{rec}}(p_z, p) = \pm 12^\circ$  (siehe auch Abbildung 5.30d).



**Abbildung 5.30:** (a) Polarwinkelauflösung eines Elektrons (z-Achse) als Funktion des Gesamtimpulses  $p_e$  (Abszisse) und der Impulskomponente  $p_{z,e}$  (Ordinate) entlang des elektrischen Feldvektors des linear polarisierten Lichts für eine Impulsauflösung von  $\Delta p_e = \pm 0.105$  a.u. und  $\Delta p_{z,e} = \pm 0.045$  a.u. (b) Azimutalwinkelauflösung eines Elektrons (z-Achse) als Funktion der Transversalimpulse  $p_{x,e}$  (Abszisse) und  $p_{y,e}$  (Ordinate) für eine Impulsauflösung von  $\Delta p_{x,e} = \Delta p_{y,e} = \pm 0.058$  a.u. (c) Polarwinkelauflösung eines Deuterons als Funktion des Gesamtimpulses  $p_{rec}$  und der Impulskomponente  $p_{z,rec}$  für eine Impulsauflösung von  $\Delta p_{rec} = \pm 2.1$  a.u. und  $\Delta p_{z,rec} = \pm 1.0$  a.u. (d) Azimutalwinkelauflösung eines Deuterons als Funktion der Transversalimpulse  $p_{x,rec}$  und  $p_{y,rec}$  für eine Impulsauflösung von  $\Delta p_{x,rec} = \pm 1.3$  a.u. und  $\Delta p_{y,rec} = \pm 3.3$  a.u. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

An dieser Stelle seien nun die Auflösungen der Elektronen und Rückstoßionen in den Impulsen, Energien und Winkeln noch einmal tabellarisch aufgelistet:

Größe	Elektron	Rückstoßion
$\Delta p_x$	$\pm 0.058$ a.u.	$\pm 1.3$ a.u.
$\Delta p_y$	$\pm 0.058$ a.u.	$\pm 3.3$ a.u.
$\Delta p_z$	$\pm 0.045$ a.u.	$\pm 1.0$ a.u.
$\Delta p$	$\pm 0.100$ a.u.	$\pm 2.1$ a.u.
$\Delta E$	$< \pm 3.6$ eV	$\pm 0.8$ eV
$\Delta \theta$	$\pm 7^\circ$	$\pm 3^\circ$
$\Delta \phi$	$\pm 9^\circ$	$\pm 12^\circ$

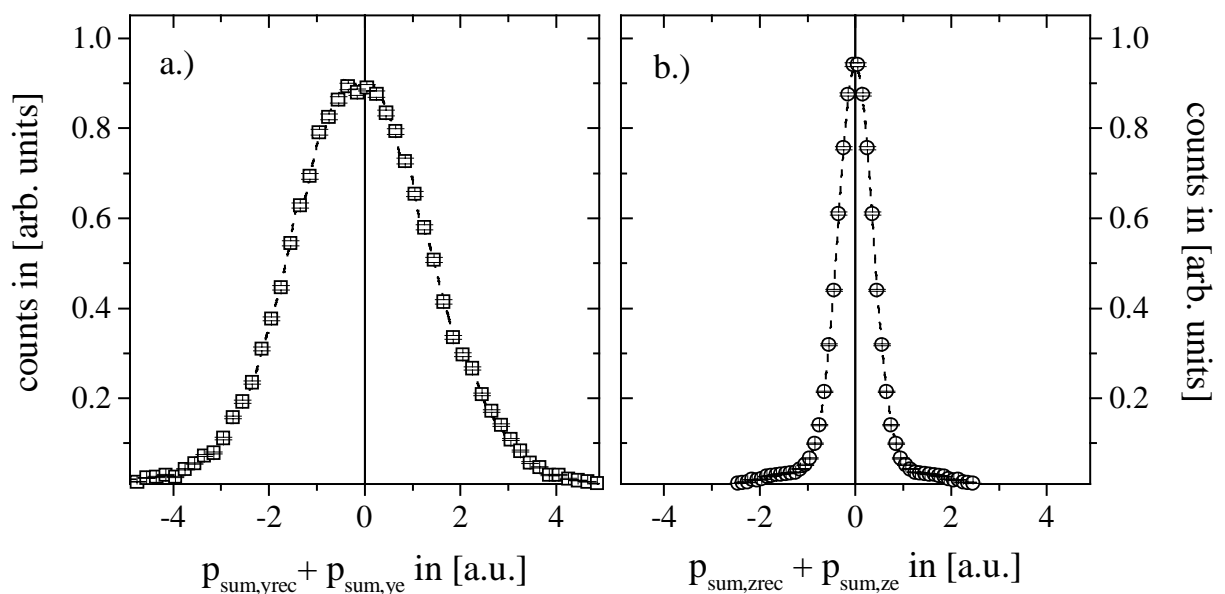
**Tabelle 5.2:** Mittlere Impuls-, Energie- und Winkelauflösung der Elektronen und Rückstoßionen.

Im nächsten Schritt können wir nun auch die Gesamtimpulserhaltung der vier Teilchen der Molekülfragmentation entlang der drei Laborraumrichtungen x, y und z angeben. Die Summe der Impulskomponenten muss eine möglichst scharfe und symmetrische Verteilung um den Wert Null ergeben (vgl. Abbildung 5.31a+b). Für die drei Raumrichtungen wurden folgende Werte ermittelt:

$$\Delta p_x = \pm \frac{1}{2} \cdot \text{FWHM} (p_{a,xe} + p_{b,xe} + p_{1,xrec} + p_{2,xrec}) = \pm 3.275 \text{ a.u.}$$

$$\Delta p_y = \pm \frac{1}{2} \cdot \text{FWHM} (p_{a,ye} + p_{b,ye} + p_{1,yrec} + p_{2,yrec}) = \pm 1.8 \text{ a.u.} \quad (5.18)$$

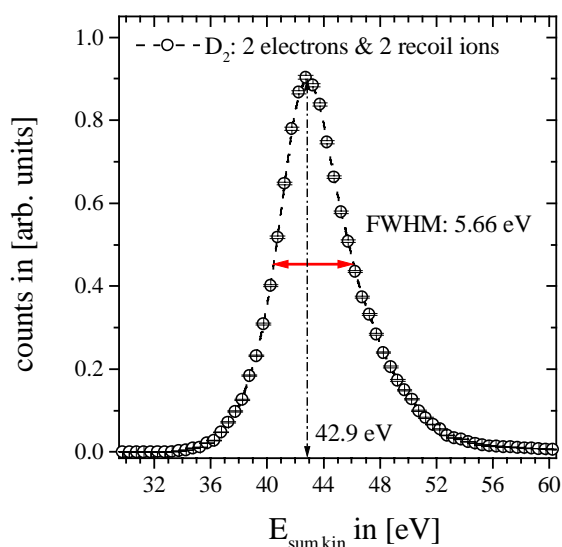
$$\Delta p_z = \pm \frac{1}{2} \cdot \text{FWHM} (p_{a,ze} + p_{b,ze} + p_{1,zrec} + p_{2,zrec}) = \pm 0.45 \text{ a.u.}$$



**Abbildung 5.31:** (a) Summe der Rückstoßionenimpulskomponenten  $p_{1,yrec}$  und  $p_{2,yrec}$  der Deuteronen in y-Richtung des Laborsystems (Richtung des Überschallgasstrahls) bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ . (b) Summenimpuls der nuklearen Fragmente in z-Richtung (Abzugsrichtung des Spektrometers). (c) Summe der beiden Gesamtimpulse  $p_{1,rec}$  und  $p_{2,rec}$  der beiden Rückstoßionen der Coulomb-Explosion.

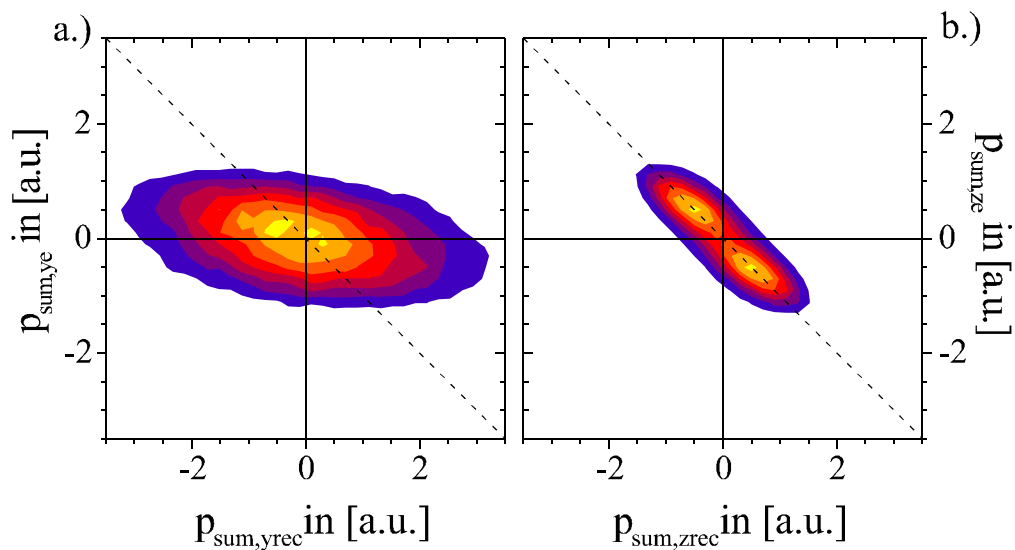
Die teilweise beträchtlichen Unterschiede in den angegebenen Werten gehen vor allem auf die etwas größeren und ungleichen Auflösungen der Rückstoßionen in den drei verschiedenen Raumrichtungen zurück; ihr Zustandekommen hatten wir bereits in einem der vorangegangenen Abschnitte (siehe oben 5.3.1 bzw. Abbildung 5.26) besprochen. Die Gesamtimpulsauflösung des Experimentes lässt sich jetzt leicht aus der Verteilung der Summe der Impulse der einzelnen Teilchen  $p_{\text{sum}} = p_{a,e} + p_{b,e} + p_{1,\text{rec}} + p_{2,\text{rec}}$  zu  $\Delta p_{\text{sum}} = \pm 3.8$  a.u. bestimmen.

Die Summe der kinetischen Energien  $E_{\text{sum}} = E_{a,e} + E_{b,e} + E_{1,\text{rec}} + E_{2,\text{rec}}$  aller Fragmente zeigt ein Maximum bei  $E_{\text{sum}} = 42.9$  eV (siehe Abbildung 5.32). Bei unendlich guter Impulsauflösung des Spektrometers würde die Form der Verteilung einfach eine scharfe Linie an dieser Stelle aufweisen. Die Breite der Energieverteilung wird, wie wir oben gesehen haben (vgl. Abbildung 5.5b), maßgeblich von der Elektronenenergie bestimmt; der Schwerpunkt dieser in etwa gaußartigen Verteilung liegt bei ca.  $E_{\text{sum},\emptyset} = 43.376$  eV. Die Energieerhaltung bei einer eingebrachten Photonenenergie von  $E_{\gamma} = 75.5$  eV, einer Dissoziationsenergie des Moleküls von  $D = -4.52$  eV und der zweifachen Bindungsenergie eines Elektrons im Potentialtopf eines einzelnen Wasserstoffatoms von  $2 \cdot V_{\text{AT}} = -27.2$  eV fordert eigentlich einen Wert von  $E_{\text{sum}} = E_{\gamma} + D + 2 \cdot V_{\text{AT}} = 43.78$  eV. Der experimentelle Wert weicht damit vom theoretisch berechneten um ca. 0.4 eV ab. Die Breite der Energieverteilung beträgt  $\text{FWHM} = 5.66$  eV, woraus sich schließlich eine totale Energieauflösung von  $\Delta E_{\text{sum}} = \pm 2.83$  eV ermitteln lässt.



**Abbildung 5.32:** Summe der kinetischen Energien aller Fragmente bei der Photodoppelionisation von  $D_2$ , induziert durch linear polarisiertes Licht der Energie  $E_{\gamma} = 75.5$  eV. Das Maximum der Verteilung beträgt 42.9 eV, während der Schwerpunkt bei 43.38 eV liegt. Der theoretisch zu erwartende Wert liegt bei 43.78 eV.

Aus den aufgelisteten Beträgen wird deutlich, warum wir oben (siehe 5.1.3) die leicht unterschiedliche Energieaufteilung im Dalitz-Diagramm hinsichtlich einer Elektronen-Rückstoßionen-Interaktion nur differentiell nach der z- bzw. Abzugsrichtung des Spektrometers untersucht haben (vgl. Abbildung 5.33a und b). Im Mittelpunkt des Interesses steht im Folgenden aber ohnehin die interne Wechselwirkung des gekoppelten Elektronenpaares. Hier liegt in allen drei Dimensionen eine gute Auflösung vor. Für eine differentielle Untersuchung der in sich verschränkten Elektronenverteilungen im Hinblick auf die Moleküleigenschaften und die verschiedenen -Orientierungen der internuklearen Achse werden wir vorwiegend auf die Energien und Winkel der Rückstoßionen zurückgreifen, für die ebenfalls eine gute Auflösung vorliegt.

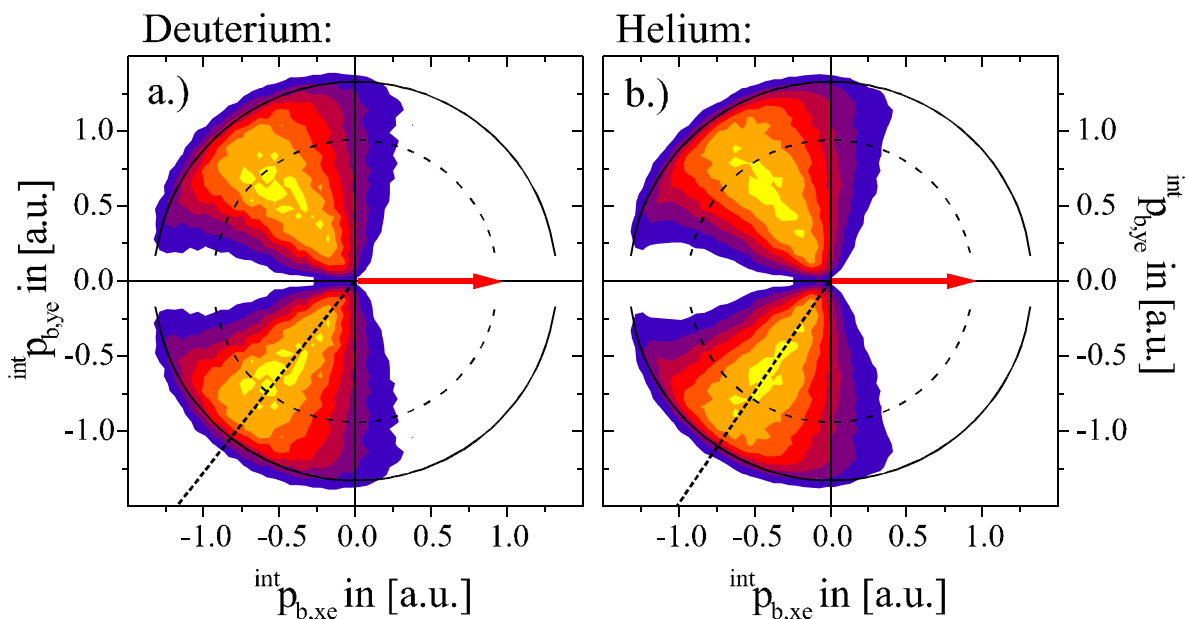


**Abbildung 5.33:** (a)  $y$ -Komponente (Richtung des Überschallgasstrahls) des Summenimpulses der Elektronen in Abhängigkeit von der  $y$ -Komponente des Gesamtimpulses der Deuteronen für die Molekülfragmentation von  $D_2$ . Die gestrichelte Linie markiert die Impulserhaltung. (b) wie (a) nur für die  $z$ -Komponente (Abzugsrichtung des Spektrometers) des Laborsystems. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

### 5.3.4 Die Elektronenimpulse in Anwesenheit einer ausgezeichneten Achse

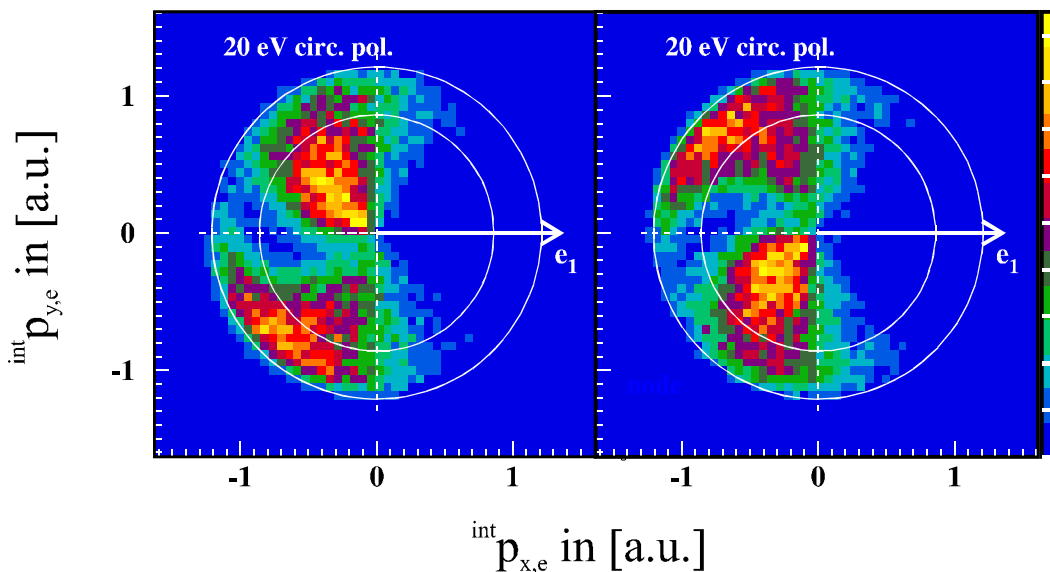
Beginnen wollen wir die Untersuchung und Diskussion der gekoppelten, elektronischen Bewegung im Endzustand der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen im Impulsraum des Dielektrons: Die Impulsvektoren  $\mathbf{p}_{a,e}$  und  $\mathbf{p}_{b,e}$  der beiden emittierten Elektronen  $a$  und  $b$  spannen im Laborsystem immer eine beliebig orientierte, interne Ebene mit den Dimensionen  $^{int}x$  und  $^{int}y$  auf (siehe Kapitel 3.2 für die genaue Definition dieser neuen Koordinaten). Um den Einfluss der Orientierung der Molekülachse in Referenz zu dieser dielektronischen Ebene global abschätzen zu können, ist im Folgenden über alle möglichen Einstellwinkel des Polarisationsvektors  $\epsilon$  integriert worden. Die Ebene sei so gewählt, dass die Emissionsrichtung des ersten Elektrons (nennen wir es „a“) entlang der neuen Abszisse  $^{int}p_{a,xe}$  fixiert ist ( $^{int}p_{a,ye}$  sei Null). Dies ist angedeutet durch einen Pfeil, dessen Länge jedoch keine Restriktion hinsichtlich der kinetischen Energie von Teilchen  $a$  darstellt. Die Auftragung der internen Impulskomponenten  $^{int}p_{b,xe}$  und  $^{int}p_{b,ye}$  des zweiten Elektrons „b“ entlang den beiden Richtungen  $^{int}x$  und  $^{int}y$  lässt die Energie- und Richtungsverteilung dieses Fragments in Referenz zum ersten Elektron erkennen. Zunächst sei die Relativbewegung des Dielektrons aus der Fragmentation von Wasserstoffmolekülen der internen Bewegung des Elektronenpaares aus der Photodoppelionisation von Heliumatomen gegenübergestellt. Zu diesem Zweck vergleichen wir die interne Impulsverteilung, integriert über alle Einstellungen der Molekülachse in Relation zum ausgezeichneten, ersten Elektron  $e_a$  mit dem entsprechenden Impulsmuster der Heliumkalibrationsmessung (siehe Abbildung 5.34a+b). Im Fall der Photodoppelionisation von Heliumato-

men beinhaltet die interne Elektronenebene aufgrund der Impulserhaltung immer auch die Emissionsrichtung des Rückstoßions  $\text{He}^{2+}$ . Im Fall der Moleküle muss dies nicht so sein; hier dürfen sich die beiden Ionen auch außerhalb der Ebene des Dielektrons aufhalten: Beide Verteilungen weisen jedoch auf den ersten Blick die gleiche Form auf. In beiden Fällen ist eine Emission der beiden Elektronen in die selbe Halbebene aufgrund der Coulomb-Abstoßung gleichnamiger Ladungen stark unterdrückt. Gleichzeitig ist eine entgegengesetzte Aussendung unter einem Zwischenwinkel von  $\text{int}\theta_{\text{ab}} = 180^\circ$  für eine gleiche Energieaufteilung ebenfalls stark im zweifach differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma^2/(d\text{int}p_{\text{b,xe}} d\text{int}p_{\text{b,xe}})$  reduziert bzw. verboten. Dies trifft vor allem im Fall gleicher Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$ , markiert durch den inneren Kreis mit einem Radius von 0.95 a.u. (dies entspricht  $E_{\text{sum,e}}/2$ ), der die Verteilung in zwei kinematisch getrennte Regionen teilt, zu. Der äußere Kreis begrenzt die zulässige Verteilung und gibt mit einem Radius von 1.342 a.u. die Maximalenergie  $E_{\text{sum,e}}$  eines Elektrons an. Die Emission in unterschiedliche Halbebenen und die Knotenstruktur innerhalb der Verteilung bei gleicher Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$  repräsentiert die Auswahlregeln D und C aus Kapitel 4.3.3, welche den internen, dielektronischen Endzustand der Reaktion dominieren. Dieses Impulsmuster ist in gewisser Weise ganz charakteristisch für eine Photodoppelionisation mit *linear* und *zirkular* polarisiertem Licht, sofern man über alle Orientierungen des Polarisationsvektors oder allgemeiner über alle möglichen Einfallsrichtungen des Photonenstrahls integriert.



**Abbildung 5.34:** Elektronenimpulsverteilung in der internen Ebene („int“-Koordinaten), aufgespannt durch die beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von (a) Deuteriummolekülen und (b) Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht. Über die Stellung der Molekülachse und die Ausrichtung zum elektrischen Feldvektor des Lichts wurde integriert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Richtung des Pfeils emittiert. Der äußere Kreis markiert die maximal zulässige Elektronenenergie von (a) 24.5 eV und (b) 24 eV. Der innere Kreis repräsentiert jeweils die Ereignisse mit gleicher elektronischer Energieaufteilung. Die fein gestrichelten Geraden im unteren linken Quadranten markieren die wahrscheinlichste Emissionrichtungen für das jeweilige Target. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear. Die Spektren sind nicht zueinander normiert worden.

Für *zirkular* polarisiertes Licht lässt sich jedoch ein weiterer Effekt in der elektronischen Impulsverteilung beobachten: Im Falle einer Doppelionisation mit *zirkular* polarisiertem Licht erkannten J. Berakdar und H. Klar (siehe [Ber92]) nämlich, dass ein zirkularer Dichroismus (engl. „Circular Dichroism“; CD) schon dann in Erscheinung treten kann, wenn die Richtung des einlaufenden Photons und die beiden Elektronen ein Dreieck aufspannen. Dies ist genau dann der Fall, wenn die drei Teilchen nicht koplanar in einer Ebene liegen und die Elektronen eine ungleiche kinetische Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} \neq 0.5$  aufweisen. Diese Bedingungen sind ausreichend, um über den Drehsinn des einlaufenden Photons (also über die Unterscheidung zwischen links und rechts zirkular polarisiertem Licht) ein unterschiedliches Emissionsmuster hervorzurufen. Für eine vergleichbare Summenenergie von  $E_{\text{sum,e}} = 20$  eV zeigt der differentielle Wirkungsquerschnitt in den internen Impulskoordinaten  $d\sigma^2/(d^{\text{int}}p_{b,x,e} d^{\text{int}}p_{b,y,e})$  eine asymmetrische Verteilung (siehe [Ach01, Dör98c]): Für links zirkular polarisiertes Licht findet man in der oberen Halbebene vorwiegend langsame Elektronen und in der unteren Halbebene trifft man vornehmlich schnelle Elektronen an. Für rechts zirkular polarisiertes Licht verhält es sich genau entgegengesetzt (siehe Abbildung 5.35). Die Coulomb-Abstoßung (Auswahlregel D) gleichnamiger Ladungen und die Knotenstruktur aufgrund der Paritätserhaltung (Auswahlregel C) bestimmten jedoch auch hier weiterhin die Population des Phasenraumes.



**Abbildung 5.35:** Elektronenimpulsverteilungen senkrecht zur Projektionsrichtung bei der Photodoppelionisation von Helimatomen mit links- (links) und rechts-polarisiertem (rechts) Licht. Das Referenzelektron  $e_1$  wird in Richtung des Pfeils emittiert. Der äußere Kreis markiert die maximal zulässige Elektronenenergie von 20 eV. Der innere Kreis repräsentiert Ereignisse mit gleicher elektronischer Energieaufteilung. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene ist linear skaliert (nach [Ach01 bzw. Dör02]).

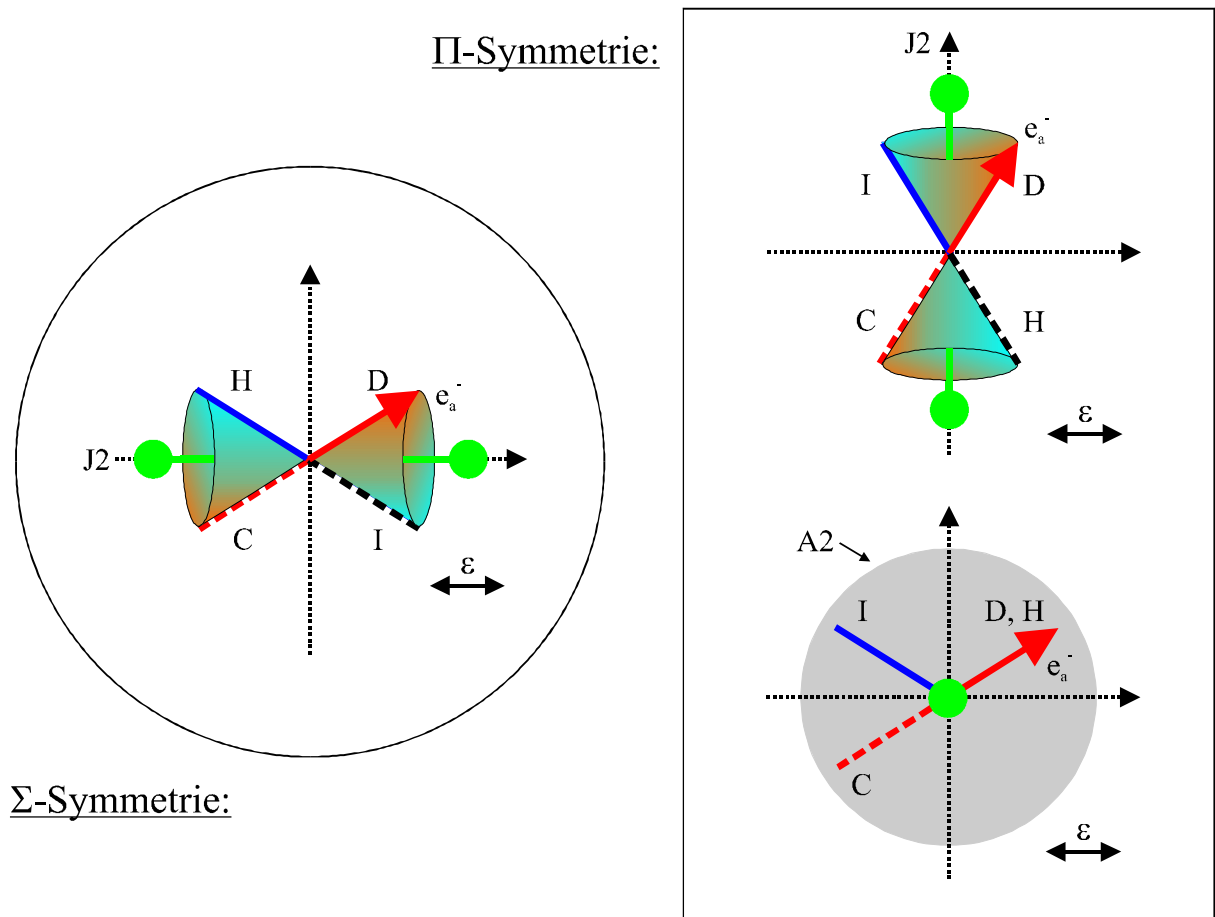
Da die Impulsverteilungen bis jetzt alle dieselben Merkmale bezüglich der Emission eines Dielektrons in Folge einer Photoabsorption aufweisen, erwähnen wir an dieser Stelle noch einmal (in einer weniger strengen und zusammengefassten Form) die wichtigsten Auswahlregeln, wie sie im Falle der Heliumdoppelionisation schon häufig verifiziert wurden und auch ganz offensichtlich bei der Fragmentation von Deuteriummolekülen in einer erweiterten Form eine entscheidende Rolle spielen (vgl. Kapitel 4.3.3 bzw. Anhang B).

### Wichtige Auswahlregeln:

- 1.) Für alle möglichen Aufteilungen der kinetischen Energie können nicht beide Elektronen senkrecht zur Polarisationsachse  $\epsilon$  emittiert werden; gleiche polare Emissionswinkel von  $\theta_a = \theta_b = 90^\circ$  sind nicht zulässig: Auswahlregel A1 + J1. Im Fall der Molekülfragmentation stellt die internukleare Verbindungslinie mol die Quantisierungsachse dar, und es wirken die abgeleiteten Auswahlregeln A2 + J2 in Bezug zu dieser ausgezeichneten Richtung.
- 2.) Für gleiche Energieaufteilungen ist aufgrund der Paritätserhaltung eine Aussendung unter einem polaren Zwischenwinkel von  $\theta_{ab} = 180^\circ$  (engl. „back-to-back emission“) nicht erlaubt: Auswahlregel C
- 3.) Die repulsive Wirkung gleichnamiger Ladungen (Coulomb-Abstoßung) lässt im Falle gleicher Energieaufteilung eine Emission in dieselbe Richtung  $\theta_a = \theta_b$  nicht zu: Auswahlregel D
- 4.) a: Für identische Energiebruchteile und linear polarisiertes Licht (eine Quantisierungsrichtung ist notwendig; sie kann aber auch im Fall der Molekülfragmentation durch die internukleare Achse ersetzt werden) ist eine Aussendung beider Elektronen auf dem Konus  $\theta_a = 180^\circ - \theta_b$  in Bezug zur Quantisierungsachse ( $\epsilon$  oder  $K_N$  bzw.  $\Delta R$ ) nicht erlaubt: Auswahlregel H in Verbindung mit C (Paritätserhaltung der elektronischen Wellenfunktion), die als eine Linie ein Teil des Konus´ darstellt (vgl. Abbildung 5.36). Diese Regeln gelten in der Halbebene des Raumes, die entgegengesetzt zur Emissionsrichtung des festgehaltenen Referenzelektrons  $e_a$  weist. Die Verbotszone auf dem Konus rotiert mit dem Drehsinn des Referenzelektrons  $e_a$  um die Quantisierungsachse ( $\phi_{a,e} = \phi_{b,e}$ ; dies entspricht einer Spiegelung an der Ebene, die senkrecht zur Quantisierungsachse orientiert ist, in die abgewandte Halbebene).  
  
b: Ebenfalls für eine gleiche elektronische Energieaufteilung ist eine Emission der Elektronen auf einem Konus  $\theta_{a,e} = \theta_{b,e}$  in Bezug zur Quantisierungsachse ( $\epsilon$  oder  $K_N$  bzw.  $\Delta R$ ) verboten: Auswahlregel I in Verbindung mit D (Coulomb-Abstoßung), die hier als eine Gerade mit dem Konus zusammenfällt (siehe wieder Abbildung 5.36). Diese Regeln gelten in der Halbebene des Raumes, welche die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  beinhaltet. Die Verbotszone auf dem Konus rotiert gegenphasig in Bezug zum Drehsinn des Referenzelektrons um die Quantisierungsachse ( $|\phi_{a,e} - \phi_{b,e}| = 180^\circ$ ; dies entspricht einer Spiegelung an der Ebene, welche die Quantisierungsachse beinhaltet, in die Halbebene des Referenzelektrons).

Achtung: Die angegebenen Winkel beziehen sich auf das System der jeweiligen Quantisierungsachse; im molekularen Fall also auf die internukleare Verbindungslinie. Die polaren und azimutalen Winkel sind dann losgelöst von der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  als Referenzachse des Laborsystems. Wir kennzeichnen dies an gegebener Stelle durch den vorangestellten Index „~“, also in der Form:  $\sim\theta_{a,e}$  und  $\sim\phi_{a,e}$ .



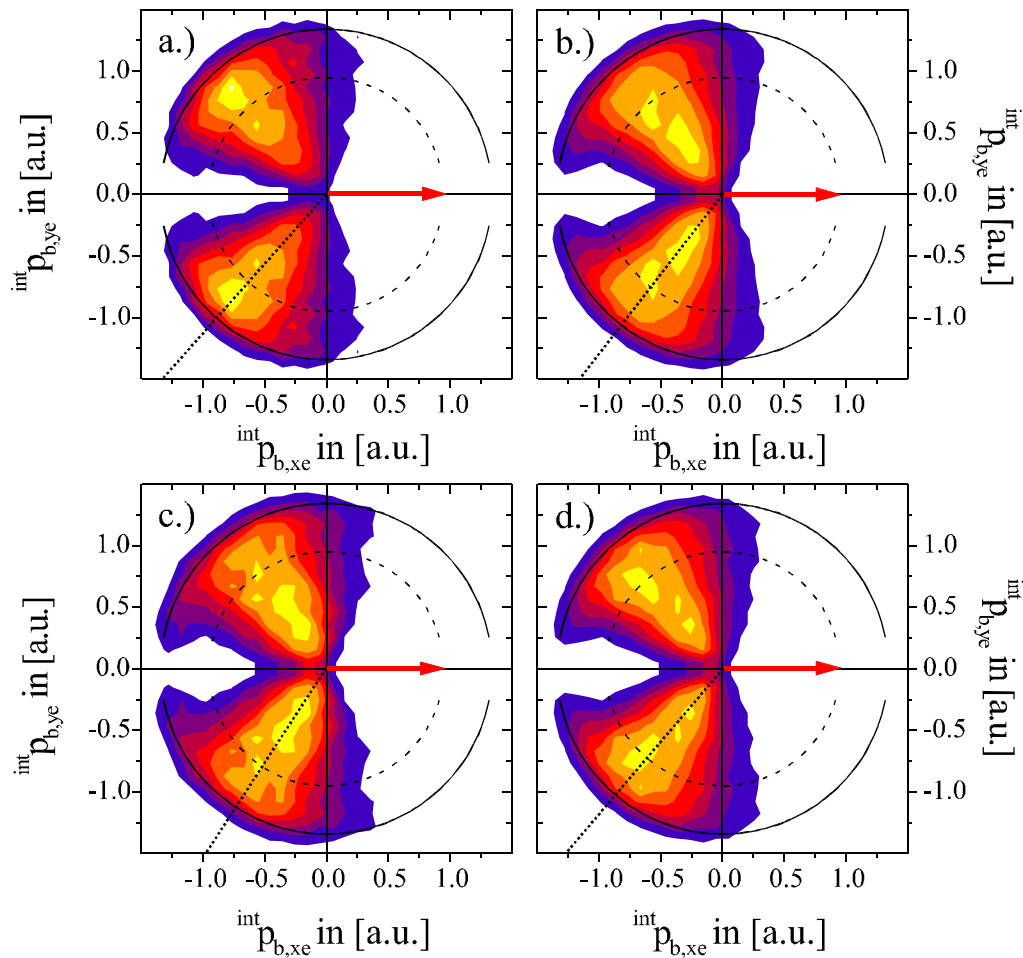


**Abbildung 5.36:** Schematische Darstellung der Knotenlinien und -flächen bedingt durch die wichtigsten körperfesten Auswahlregeln für Endzustände mit einer  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Symmetrie. Das Referenzelektron  $e_a$  wird entlang der Pfeilrichtung emittiert. Die Auswahlregeln I und H wirken auf Kegeloberflächen um die Molekülachse und schließen die Regel C und D teilweise mit ein. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts weist entlang der Horizontalen.

Neben den genannten Gemeinsamkeiten der beiden Spektren zeigt aber die Impulsverteilung des emittierten Elektrons  $e_b$  aus der Molekülfragmentation im Vergleich zum Impulsmuster des „zweiten“ Elektrons  $e_b$  aus der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht auch erkennbare Unterschiede: Es fällt auf, dass der interne Zwischenwinkel der beiden Elektronen  ${}^{\text{int}}\theta_{ab}$  bei der Doppelionisation von Wasserstoffmolekülen ein wenig geringer ist, als dies bei der Ionisation von Heliumatomen der Fall ist (siehe Abbildung 5.34). Die beiden flachen „Keulen“ des Impulsmusters liegen deswegen ein wenig näher beisammen. Des Weiteren ist das Intensitätsminimum im Bereich der Knotenstruktur um den Punkt gleicher Energieaufteilung (Schnittpunkt des inneren Kreises mit der Abszisse; Auswahlregel C) schmaler. Dies sind erste Hinweise auf die Beobachtungen von T.J. Reddish et al. (siehe [Red97]) in den Winkelverteilungen des „zweiten“ Elektrons in Referenz zu einem gegenüber der Polarisationsachse  $\epsilon$  fixierten, „ersten“ Photoelektronen bei gleicher Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$ . Die Veränderung des Zwischenwinkels und der sogenannte Auffülleffekt (siehe auch Kapitel 1.4.2) erstreckt sich nun nach dem Impulsbild über alle Energieverteilungen, fällt aber direkt im Bereich des Knotens am stärksten ins Gewicht.

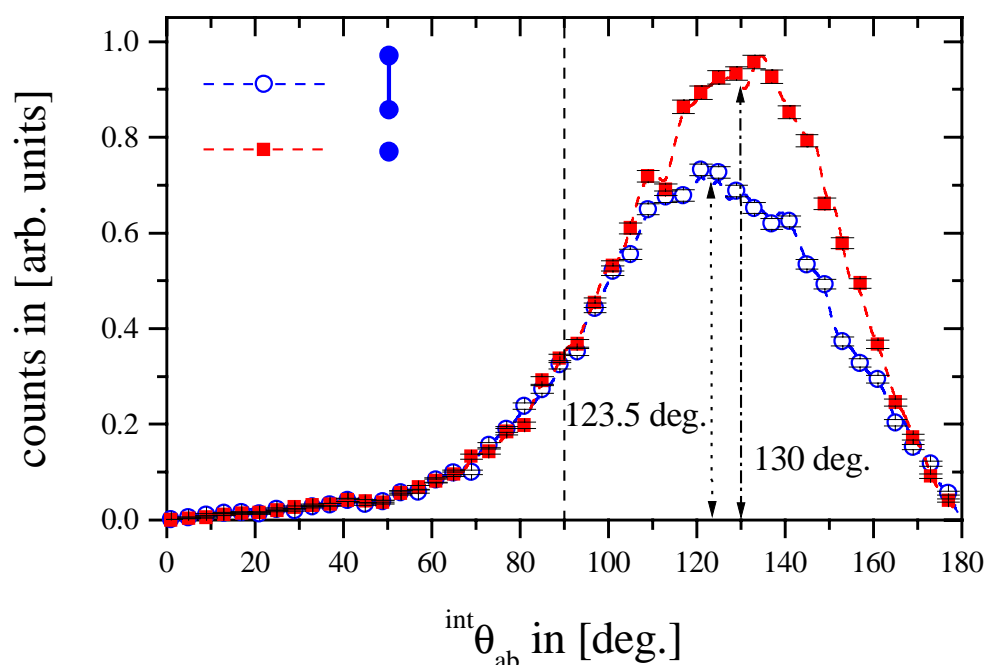
Im Folgenden wollen wir nun die Impulsverteilungen nach der Stellung der Molekülachse, angegeben durch den internen polaren Winkel  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}}$  in Referenz zum „ersten“ Elektron  $e_a$ ,

differenzieren. Sowohl für eine parallele  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 0^\circ$  [Fall a.)] als auch für eine senkrechte Orientierung  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  [Fall b.)], letztere integriert über alle azimutalen Einstellwinkel  ${}^{\text{int}}\phi_{\text{mol}}$  der Molekülachse um die Achse des fixierten Elektrons  $e_a$ , ist nahezu derselbe elektronische Zwischenwinkel  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{ab}}$  vorzufinden (siehe Abbildung 5.37a+b). Im Fall der parallelen Ausrichtung scheint sich die Verteilung im Bereich der Knotenstruktur zu höheren Energien ein wenig eher wieder zu schließen !? Allgemein gesehen kann das zweite Elektron  $e_b$  hier etwas höhere kinetische Energien aufweisen, während bei senkrechter Orientierung alle Energieverteilungen annähernd gleichwahrscheinlich sind.



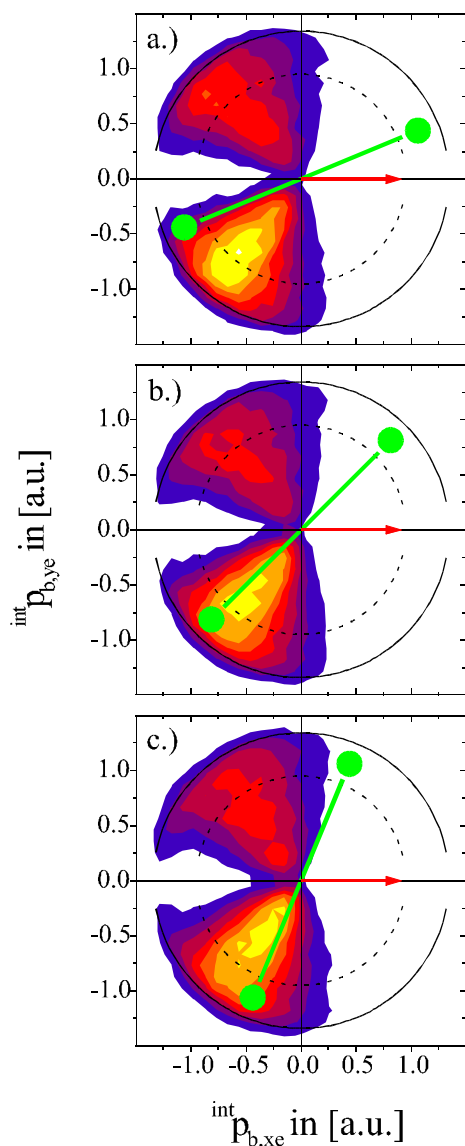
**Abbildung 5.37:** Elektronenimpulsverteilung in der internen Ebene („int“-Koordinaten) aufgespannt durch die beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Über die Ausrichtung zum elektrischen Feldvektor wurde integriert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Richtung des Pfeils emittiert. Der äußere Kreis markiert die maximal zulässige Elektronenenergie von 24.5 eV. Der innere Kreis repräsentiert jeweils die Ereignisse mit gleicher elektronischer Energieaufteilung. Die Molekülachse weist (a) entlang der Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  ( ${}^{\text{int}}\Delta\theta_{\text{mol}} = \pm 30^\circ$ ), (b) in die Ebene senkrecht zum Referenzelektron  $e_a$  ( ${}^{\text{int}}\Delta\theta_{\text{mol}} = \pm 30^\circ$ ), (c) senkrecht zum Referenzelektron  $e_a$  aber entlang der Ordinate des Spektrums ( ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 30^\circ$ ,  ${}^{\text{int}}\Delta\phi_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ ) und (d) entlang der Flächennormalen PL des Spektrums ( ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 30^\circ$ ,  ${}^{\text{int}}\phi_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ). Die fein gestrichelten Geraden im unteren linken Quadranten markieren die wahrscheinlichste Emissionsrichtungen für die jeweilige Ausrichtung des Moleküls. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear. Die Spektren sind nicht zueinander normiert worden.

Der letztere Fall, also die Elektronenimpulsverteilung bei rechtwinkliger Ausrichtung der Molekülachse zeigt zudem eine Veränderung wenn man nun noch zusätzlich fordert, dass das Molekül in der internen Elektronenebene zum Liegen kommt [Abbildung 5.37c:  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$ ,  ${}^{\text{int}}\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ , Fall c.)] oder aber senkrecht zu ihr orientiert ist [Abbildung 5.37d:  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$ ,  ${}^{\text{int}}\phi_{\text{mol}} = 90^\circ$ , Fall d.); die Molekülachse weist nun aus der Zeichenebene heraus]: Denn liegt die internukleare Verbindungsline in der Elektronenebene [Fall c.)], so erhält man elektronische Zwischenwinkel  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{ab}}$ , die etwas geringer sind als im integralen Fall b.). Weist die Molekülachse aus der Elektronenebene heraus [Fall d.)], so erhält man einen etwas größeren Winkel zwischen den beiden Elektronen (siehe Abbildung 5.38). Dies deutet darauf hin, dass sich hier im Fall d.) die repulsive Wirkung der beiden gleichnamigen Ladungen auf der Sattelpunktsebene des dinuklearen Molekülpotentials am deutlichsten ausprägen kann. Der Differenzimpuls der beiden Elektronen  $K_{\text{Jacob}}$  ist jetzt am größten, da kein „störendes“ attraktives Kernpotential in der gemeinsamen Ebene vorzufinden ist. Dieser Fall kann bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen nicht vorkommen, da aus Impulserhaltungsgründen alle drei Teilchen immer in einer Ebene liegen müssen. Fragmentiert hingegen der nukleare Verband auch in der Ebene der Elektronen [Fall a.) und c.)], so zeigt sich der Einfluss der attraktiven Wirkung der beiden Rückstoßionen: Im Fall a.) erhöht sich so der elektronische Zwischenwinkel  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{ab}}$ , im Fall c.) wird er durch die Abschirmung herabgesetzt und sorgt so für eine sehr »heliumähnliche« Impulsverteilung. Fall b.) erscheint als eine Überlagerung aus Fall c.) und d.). Wir kommen auf diesen Einfluss der Kerne in der elektronischen Ebene gleich noch einmal bei der Besprechung der Azimutalwinkelverteilung zurück.



**Abbildung 5.38:** Der Zwischenwinkel  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{ab}}$  der beiden Elektronen in der gemeinsamen, internen Ebene für eine senkrechte Orientierung der Molekülachse in Referenz zum ersten Elektron  $e_a$ : Die offenen (blauen) Kreise repräsentieren die Winkelverteilung für einen Aufbruch des Kernverbandes in der internen Elektronenebene ( ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 30^\circ$ ,  ${}^{\text{int}}\phi_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ). Die vollen (roten) Quadrate zeigen die Winkelverteilung für eine Stellung der internuklearen Achse senkrecht zur Elektronenebene ( ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 30^\circ$ ,  ${}^{\text{int}}\Delta\phi_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ ). Nach Abbildung 5.37c+d.

Aufgrund der körperfesten Auswahlregeln H und I hängt die Besetzung dieser internen Impulsverteilung  ${}^{\text{int}}\mathbf{p}_{b,x,ye}$  aber auch sehr deutlich von der Ausrichtung der internuklearen Achse, gemessen gegen die Stellung des Referenzelektrons  $e_a$ , (roter Pfeil) ab. Zur Illustration dieser Tatsache variiert man die Orientierung der Molekülachse  $\text{mol}$  in der elektronischen Ebene von einer waagerechten (vgl. Abbildung 5.37a) zu einer senkrechten (siehe Abbildung 5.37c) Stellung in drei Zwischenschritten ( ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 22.5^\circ, 45^\circ$  und  $67.5 \pm 25^\circ$  siehe Abbildung 5.39):



**Abbildung 5.39:** Elektronenimpulsverteilung in der internen Ebene („int“-Koordinaten) aufgespannt durch die beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Über die Ausrichtung zum elektrischen Feldvektor wurde integriert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Richtung des Pfeils emittiert. Der äußere Kreis markiert die maximal zulässige Elektronenenergie von 24.5 eV. Der innere Kreis repräsentiert jeweils die Ereignisse mit gleicher elektronischer Energieaufteilung. Die Stellung der Molekülachse in der internen Ebene variiert wie eingezeichnet: (a)  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 22.5^\circ$ , (b)  $45^\circ$  und (c)  $67.5 \pm 25^\circ$ . Der azimutale Akzeptanzwinkel der Molekülachse beträgt  ${}^{\text{int}}\Delta\phi_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ . Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear. Die Spektren sind nicht zueinander normiert worden.

Wie wir oben gesehen haben (vgl. Abbildung 5.18), werden in der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen vorwiegend Endzustände mit einer  $\Pi$ -Symmetrie populiert, sodass in dieser Art der Auftragung (Integration über die Stellung des Polarisationsvektors  $\epsilon$ ) vor allem die Auswahlregel I den Phasenraum bei gleicher elektronischer Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  beschneidet. Die Regel I wirkt auf einem Konus um die Molekülachse  $\text{mol}$  mit einem Öffnungswinkel von  $2 \cdot {}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}}$ . Sie schließt dabei die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  (roter Pfeil) mit ein (eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  in die Halbebene des Raumes, welche das Referenzelektron  $e_a$  enthält, ist damit auf diesem Konus untersagt). Daher wird eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  in die obere Halbebene der gezeigten Spektren bei

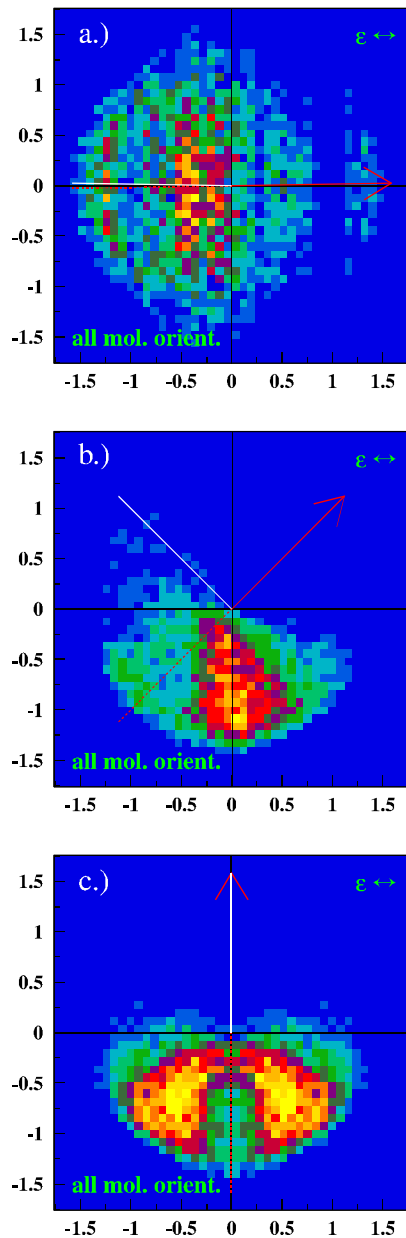
einem ansteigenden Einstellwinkel der Molekülachse  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}}$  zunächst immer unwahrscheinlicher. Für eine nahezu senkrechte Orientierung der internuklearen Achse ( ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} \approx 90^\circ$ ) fällt jedoch in dieser Darstellung der Konus der Auswahlregel I und auch H mit der Regel C zusammen, die auf der rückwärtigen Verlängerung der Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  wirkt ( $\theta_{ab} = 180^\circ$ , Verbot der „back-to-back emission“ bei gleicher Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$ ). Eine Emission in die obere Halbebene ist damit nun wieder genauso wahrscheinlich wie eine Aussendung in die untere Ebene.

Es fällt aber auf, dass auch schon für einen geringen Einstellwinkel der Molekülachse von  ${}^{\text{int}}\theta_{\text{mol}} = 22.5^\circ$  die obere Halbebene sichtlich schwach besetzt ist (siehe Abbildung 5.39a). Auch dies kann dadurch begründet werden, dass vorwiegend Endzustände mit einer  $\Pi$ -Symmetrie populiert werden: Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts ist für alle hier dargestellten Ereignisse mit großer Wahrscheinlichkeit nahezu rechtwinklich zur Molekülachse ausgerichtet. Auch die Emissionsrichtung des Dielektrons würde für gleiche elektronische Energieaufteilungen in der oberen Halbebene des Spektrums nahezu senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  orientiert sein, während sie in der unteren Halbebene eher entlang des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  und rechtwinklich zur Stellung der Molekülachse  $\text{mol}$  ausgerichtet ist. Aus der oben geführten Diskussion (siehe 5.2) wissen wir bereits, dass gerade der letzte Fall ganz allgemein in der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen deutlich bevorzugt wird (siehe z.B. Abbildung 5.23) und damit hier eine Population der oberen Halbebene eher unwahrscheinlich ist.

Die interne Impulsverteilung  ${}^{\text{int}}p_{b,x;ye}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  reagiert zudem sensitiv auf die Ausrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons. Wir wissen bereits, dass der Schwerpunkt des Elektronenpaares vorzugsweise entlang der Polarisationsachse  $\epsilon$  emittiert wird bzw., dass der polare Emissionswinkel des Dielektrons  $\theta_{\text{kJacob}}$  am Wahrscheinlichsten  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  beträgt. Gleichzeitig bleibt der elektronische Schwerpunkt dabei nicht in Ruhe, sondern er nimmt im Mittel ca. 30 % der zur Verfügung stehenden kinetischen Energie der Elektronen  $E_{\text{sum,e}}$  auf. Zudem ist der azimutale Zwischenwinkel der Elektronen  $\Delta\phi_e = \phi_{a,e} - \phi_{b,e}$  senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  von keinerlei Auswahlregel betroffen, und die Winkelverteilung  $\Delta\phi_e$  ist aufgrund der Elektron-Elektron-Abstoßung bei  $180^\circ$  lokalisiert. Aus diesen Fakten wird deutlich, dass die beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  mit dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  vorwiegend in einer gemeinsamen Ebene liegen. Daher beschränken wir bei der Auftragung der internen Impulsverteilung  ${}^{\text{int}}p_e$  die Ausrichtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  des Lichts auf die bereits bekannte dielektronische Ebene. Da aber der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons die treibende Kraft der Doppelionisation darstellt, kommt der Polarisationsachse  $\epsilon$  eine ganz besondere Bedeutung zu. Im Folgenden ist daher, und dies gilt auch für die allermeisten Winkelverteilungen, die wir im Anschluss noch besprechen wollen, der Polarisationsvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts, sofern nicht anders angezeigt, immer horizontal, also parallel zur Abszisse eines jeden Spektrums ausgerichtet, um die Bedeutsamkeit dieser ausgezeichneten Richtung hervorzuheben. Der Betrachter blickt dabei so gut wie immer in Richtung der Projektionstrahlachse  $\gamma$ .

Trägt man im Sinne dieser Konvention die interne Impulsverteilung  ${}^{\text{int}}p_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  für einen festen Polarisationswinkel  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  auf, so reagiert die Häufigkeitsverteilung der beiden ebenen Keulen sensibel auf

die Größe dieses Referenzwinkels  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e}$  (der Akzeptanzwinkel  ${}^{\text{int}}\Delta\theta_{a,e}$  beträgt  $\pm 12^\circ$ ). Im Folgenden sei über alle Einstellungen der Molekülachse in Bezug zu der Polarisations-Elektron-Ebene ( $\varepsilon$ - $e_a$ - $e_b$ ) integriert. Man erkennt bei einer Variation des Polarwinkels des ersten Elektrons  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e}$ , dass sich die Impulsverteilung  ${}^{\text{int}}p_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  mitdreht (siehe Abbildung 5.40). Eine Kombination aus den Auswahlregeln, hier exemplarisch angedeutet durch die rot gestrichelte (Auswahlregel C) und die weiße Linie (Auswahlregel H) und der internen Dynamik des Dielektrons, ist für die Besetzung der beiden flachen Keulen verantwortlich. So kommt es, dass für einen Einstellwinkel von  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e} = 45^\circ$  das Impulsmuster des zweiten Elektrons  $e_b$  eine entsprechend asymmetrische Form aufweist; eine Emission entlang der Polarisationsachse  $\varepsilon$  ist stark unterdrückt. Beträgt der Referenzwinkel des ersten Elektrons schließlich  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e} = 90^\circ$  sind wieder beide Schleifen gleich prominent. Jedoch unterscheidet sich diese Form auch in gewisser Weise von dem Fall einer parallelen Emission des ersten Elektrons  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e} = 0^\circ$ : Bei einer senkrechten Aussendung ist eine durchgängige Knotenlinie für einen elektronischen Zwischenwinkel von  ${}^{\text{int}}\theta_{ab} = 180^\circ$  zu erkennen, die unabhängig von der Energieaufteilung der beiden Elektronen ist. Für diesen Einstellwinkel fallen die Auswahlregeln J1 (und durch die endlichen Akzeptanzwinkel auch A1) mit den Auswahlregeln H + I und zugleich auch mit der Auswahlregel D sowie C zusammen (siehe oben 5.3.4 „Wichtige Auswahlregeln“ bzw. Kapitel 4.3.3 oder auch Anhang B). Sowohl die Emission in die gleiche Halbebene [J1, (A1), I, D] als auch die Aussendung der beiden Elektronen unter  ${}^{\text{int}}\theta_{ab} = 180^\circ$  [J1, (A1), H, C] sind damit stark eingeschränkt. Dies trifft im gleichen Maße für die Photodoppelionisation von Heliumatomen zu (siehe Anhang E Abbildung A.9), und dies mag auch der Grund sein, warum sich für diesen Fall  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e} = 90^\circ$  die elektronischen Zwischenwinkel  ${}^{\text{int}}\theta_{ab}$  nicht so deutlich unterscheiden, wie das bei  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e} = 45^\circ$  und  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e} = 0^\circ$  der Fall ist, während der Auffüllereffekt scheinbar noch prominent ist (siehe auch [Bri00] zu einem besseren Vergleich). Für einen Referenzwinkel von  ${}^{\text{int}}\theta_{a,e} = 0^\circ$  fällt die Auswahlregel H direkt mit der Auswahlregel C zusammen (und zugleich I direkt mit D). Diese Regeln beziehen sich jedoch auf eine gleiche Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  der Elektronen. Auf Grund dessen ist hier eine „echte“ Nullstelle im Sinne eines ausgedehnten Punktes im Impulsbereich von 0.95 a.u. vorhanden und keine durchgängige Knotenlinie wie im Fall senkrechter Emission des Referenzelektrons  $e_a$ . Diese Nullstelle ist hier nur andeutungsweise zu erkennen. Dies liegt zum einen an einer schlechten Statistik (dieser Fall ist von Natur aus einfach sehr unwahrscheinlich) und zum anderen überdecken Knotenstrukturen des Wigglespektrums (vgl. Kapitel 2.5.1 und 3.1.3), die hier als senkrechte Streifen zu erkennen sind (siehe auch das Ergebnis der Heliumkalibrationsmessung in Anhang E Abbildung A.9), die wirkliche Verteilung.



**Abbildung 5.40:** Impulsverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert. Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = \text{int.}$ ,  $^*\phi_{mol} = \text{int.}$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$ , (b)  $45^\circ$  und (c)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp-PL\\_mom.avi](#)). Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen ( $z$ -Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.

Im nächsten Schritt der Untersuchung der Photodoppelionisation von einem einfachen Deuteriummolekül sollten nun beide möglichen Referenzachsen ( $\epsilon$  und mol) gleichzeitig berücksichtigt werden. Der Wirkungsquerschnitt der Doppelionisation muss dazu entsprechend mehrfach differentiell aufgetragen werden. Die zu erwartenden Änderungen der inneren Bewegungsstruktur eines Dielektrons sind jedoch, nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen, sehr gering, sodass wir gezwungen sind, äußerst detailliert die Emissionscharakteristik der beiden Elektronen zu untersuchen. Mit der Auftragung der inneren Impulsverteilung des Dielektrons in einer gemeinsamen Ebene mit dem Polarisationsvektor des Lichts haben wir uns bereits deutlich dem Untersuchungsschema von T.J. Reddish und J.P. Wightman (siehe [Red97, Wig98]) genähert. Es zeigt sich, dass für eine derart detaillierte Untersuchung Azimutal- und Polarwinkelverteilungen den einfachsten Zugang zum Verständnis der inneren Dynamik eines Dielektrons in Anwesenheit eines Zweizentren-Potentials darstellen. Im Folgenden wollen wir daher die Diskussion der gemessenen Daten im Hinblick auf die Anwesenheit zweier ausgezeichneter Richtungen in einer Präsentation der Winkelverteilungen fort-

setzen (die Darstellung im Impulsraum kann bei Bedarf Anhang E Abbildung A.10, Abbildung A.11 und Abbildung A.12 entnommen werden).

### 5.4 Die Winkelverteilungen der Fragmente

Im Folgenden wollen wir nun die azimutale ( $\phi$ ) und die polare ( $\theta$ ) Winkelverteilung der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen besprechen. Diese mitunter sehr hochdifferenziellen und teilweise kinematischen vollständigen Wirkungsquerschnitte stellen die einfachste Möglichkeit dar, einen detaillierten und aufschlussreichen Einblick in die innere Dynamik des Dielektrons in Anwesenheit eines Zweizentren-Coulomb-Potentials zu erlangen. Polare Winkel  $\theta$  sind dabei für uns immer Einstellwinkel des asymptotischen Impulsvektors eines Teilchens, die gegen die Orientierung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  des Lichts gemessen werden. Azimutale Winkel  $\phi$  sind Winkel in der Ebene senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Photons (siehe auch Kapitel 3.2). Die Polarwinkel  $\theta$  haben nach ihrer mathematischen Definition eigentlich einen Wertebereich von  $[0^\circ, 180^\circ]$ , während die Azimutalwinkel  $\phi$  Werte zwischen  $-180^\circ$  und  $+180^\circ$  aufweisen können. Wir werden im Folgenden aber auch Polarwinkel  $\theta$  zeigen, die von  $180^\circ$  bis  $360^\circ$  laufen und damit insgesamt gesehen einen Vollkreis beschreiben. Eine derartige Auftragung macht dann Sinn, wenn man den Polarwinkeln  $\theta$  zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  azimutale Winkel  $\phi$  zwischen  $-90^\circ$  und  $+90^\circ$ , und den Beträgen  $180^\circ < \theta \leq 360^\circ$  entsprechend Werte von  $90^\circ < \phi < -90^\circ$  zuweist. Die Winkelverteilung im Raum wird damit durch die Besetzung auf zwei Halbkugelschalen beschrieben. Die vorzustellenden Spektren weisen sich dabei durch einen einfachen und leicht verständlichen Informationsgehalt aus: Die Länge eines jeden Vektors vom Ursprung des Spektrums zum jeweiligen Datenpunkt gibt die relative Häufigkeit dieses Einstellwinkels ( $\theta$  oder  $\phi$ ) in Referenz zur Abszisse des Spektrums an. Der Winkel  $0^\circ$  befindet sich auf der Abszisse des rechten (ersten) oberen Quadranten, der Winkel  $360^\circ$  erstreckt sich entsprechend bis in den rechten (vierten) unteren Quadranten; die Winkelverteilung wird also gegen den Uhrzeigersinn aufgetragen. Eine alternative Winkelauftragung sieht  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  für die oberen Quadranten und  $0^\circ$  bis  $-180^\circ$  für die unteren Quadranten vor. Die Spektren sind nicht absolut normiert, jedoch sind die relativen Wahrscheinlichkeiten innerhalb einer Sequenz richtig wiedergegeben (siehe oben 5 „Die Strategie“). Die vorzustellenden Datenpunkte repräsentieren immer die Winkelverteilung des „zweiten“ Elektrons  $e_b$  in Referenz zu einer bestimmten Einstellung des „ersten“, emittierten Elektrons  $e_a$ . Zu jedem Spektrum müssen wir zusätzlich zumindest die elektronische Energieaufteilung des Teilchenpaares  $E_{\text{frac},e}$  und die Stellung der Molekülachse  $\Omega_{\text{mol}}$  (auch aufgeschlüsselt nach den azimutalen und polaren Winkeln  $\phi_{\text{mol}}$  und  $\theta_{\text{mol}}$ ) angeben. Die Serien der Spektren können also unterschieden werden nach der Aufteilung  $E_{\text{frac},e}$  der kinetischen Energie zwischen den beiden Elektronen  $E_{\text{sum},e}$ : Bekommt das erste Elektron  $e_a$  lediglich zehn Prozent der kinetischen Gesamtenergie der Elektronen  $E_{\text{sum},e}$ , so bezeichnen wir es als langsam (engl. „slow“). Für den Fall gleicher Energieaufteilung hat das Referenzelektron  $e_a$  und auch das zweite Elektron  $e_b$  genau die Hälfte der Gesamtenergie  $E_{\text{sum},e}$ . Wir führen dafür das Kürzel „equal“ ein (von engl. „equal energy sharing“ für „gleiche Energieaufteilung“). Hat das Referenzelektron  $e_a$  neunzig Prozent der elektronischen Gesamtenergie  $E_{\text{sum},e}$ ,



so kennzeichnen wir es als ein schnelles Elektron mit dem Kürzel „fast“ (engl. für „schnell“). Zur besseren Übersicht sind die Energieaufteilungen und ihre tatsächlichen Akzeptanzbereiche hier einmal tabellarisch aufgelistet. Die Energieangaben sowie das Kürzel beziehen sich dabei immer auf das Referenzelektron  $e_a$ :

kin. Energie des Referenzelektrons $e_a$	Energetischer Akzeptanzbereich	Kürzel
10 % von $E_{\text{sum},e}$	$0.0 < E_{\text{frac},e} < 0.2$	slow
50 % von $E_{\text{sum},e}$	$0.4 < E_{\text{frac},e} < 0.6$	equal
90 % von $E_{\text{sum},e}$	$0.8 < E_{\text{frac},e} < 1.0$	fast

**Tabelle 5.3:** Die zulässige Energie des Referenzelektrons  $e_a$  im Endzustand der Reaktion wird von nun an nach den obigen Vereinbarungen spezifiziert.

Wie oben bereits erwähnt, orientieren wir in den allermeisten Fällen den Polarisationsvektor  $\epsilon$  des ionisierenden Photons, als *die* ausgezeichnete (Quantisierungs-) Achse der Reaktion parallel zur Abszisse der Spektren. Beginnen wollen wir aber mit der Untersuchung der azimuthalen Winkelverteilung und damit mit der einzigen Ausnahme von dieser oben eingeführten Konvention ! Denn in diesem Fall orientieren wir die Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des Lichts senkrecht zur Beobachtungsebene, also entlang der Flächennormalen PL (von engl. „Perpendicular Line“) des Spektrums: Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des Synchrotronlichts weist in bzw. im periodischen Wechsel (mit einer Frequenz von 19354.52 THz bei einer Energie von ca. 80 eV) gegen die Beobachtungsrichtung des Betrachters.

### 5.4.1 Die Azimutalwinkelverteilungen

An dieser Stelle wollen wir an die Ergebnisse von R. Dörner et al. (siehe [Dör98b]) anknüpfen. Den Autoren gelang es erstmals, die Winkelverteilung in Abhängigkeit von der Orientierung der Molekülachse zu untersuchen. Jedoch war lediglich eines der beiden Elektronen messtechnisch erfasst worden; über die Richtung des zweiten Elektrons  $e_b$  und die elektronische Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  wurde in ihren Darstellungen integriert. Bei der Auftragung des Polar- und Azimutalwinkels fanden sie im Einklang mit der halbklassischen Wannier-Theorie für eine Photonenenergie von  $E_\gamma = 58.8$  eV (also ca. 8.3 eV kinetischer Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$  der Elektronen) eine symmetrische Verteilung um die Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des eingestrahlten Lichts (siehe auch Kapitel 1.4.2). Die Winkelverteilung reagierte dabei sensitiv auf die Einstellung der Molekülachse, solange diese in der Ebene des Elektrons und der Polarisationsrichtung ( $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene) orientiert wurde. Für eine parallele Ausrichtung zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts kann ausschließlich die  $\Sigma$ -Komponente des elektronischen Endzustandes angeregt bzw. bevölkert werden, was sich in einer länglichen Verteilung mit einem  $\beta$ -Parameter von  $\beta_e = 0.4 \pm 0.1$  widerspiegelte. Für eine Ausrichtung senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  (aber in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene) können nur Übergänge zu Zuständen mit einer  $\Pi$ -Symmetrie induziert werden; die Verteilung war jetzt mit einem  $\beta$ -Parameter von  $\beta_e = 0.14 \pm 0.08$  deutlich isotroper. Sind der Polarisationsvektor  $\epsilon$  und die Molekülachse mol

aber nicht mehr in einer Ebene orientiert, so folgt die elektronische Azimutalwinkelverteilung in der Molekülebene nicht mehr der internuklearen Achse. Sie weist nun eine kugelsymmetrische Verteilung um die Achse des elektrischen Feldvektors  $\varepsilon$  auf. Wir wollen dieses Verhalten bei einer elektronischen Summenenergie von  $E_{\text{sum,e}} = 24.5$  eV überprüfen und näher untersuchen. Dabei interessiert uns vor allem der Einfluss der Molekülachse, sodass wir uns hier zunächst auf die azimutale Ebene (die Ebene senkrecht zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$ ) beschränken wollen. Zu diesem Zweck tragen wir den Zwischenwinkel  $\Delta\phi_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  in Referenz zur Molekülachse  $\text{mol}$  in dieser Ebene auf. Die Molekülachse weist in den folgenden Spektren entlang der Abszisse. Die internukleare Achse selbst wurde mit einem Polarwinkel von  $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 30^\circ$  gegen den Polarisationsvektor  $\varepsilon$ , der entlang der Flächennormalen PL orientiert ist, ausgerichtet. Der polare Einstellwinkel  $\theta_{b,e}$  des gezeigten, „zweiten“ Elektrons  $e_b$  beträgt  $\theta_{b,e} = 90^\circ \pm 10^\circ$ . Zudem können wir noch nach der elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}}$  und dem Polarwinkel  $\theta_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$  differenzieren: Wir wollen mit dem Szenario gleicher Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  beginnen (der Fall „equal“)  $E_{\text{frac,e}} = 0.5 \pm 0.1$ . Für die Einstellung des Referenzwinkels  $\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  unterscheiden wir nach den drei folgenden Fällen:

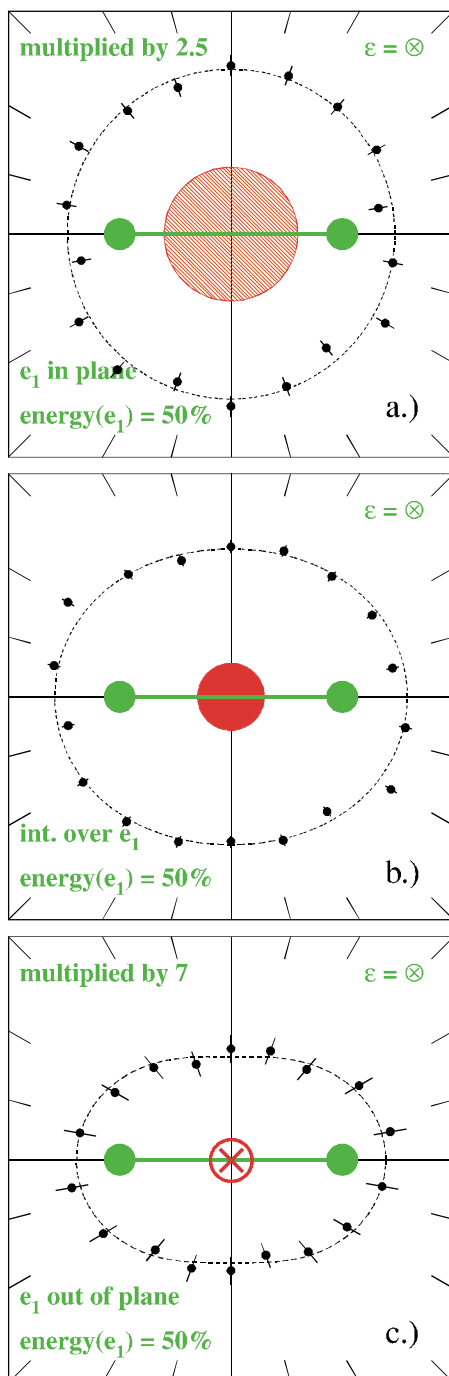
Ausrichtung von $e_a$ in Referenz zu $\varepsilon$	Akzeptanzbereich des Polarwinkels $\Delta\theta_{a,e}$	Akzeptanzbereich des Azimutalwinkels $\Delta\phi_{a,e}$	Zeichen
senkrecht	$\Delta\theta_{a,e} = \pm 30^\circ$ um $\theta_{a,e} = 90^\circ$	$\Delta\phi_{a,e} = \pm 180^\circ$ um $\varepsilon$	$\perp$
integral	$\Delta\theta_{a,e} = \pm 180^\circ$ um $\theta_{a,e} = 0^\circ$	$\Delta\phi_{a,e} = \pm 180^\circ$ um $\varepsilon$	int.
parallel	$\Delta\theta_{a,e} = \pm 30^\circ$ um $\theta_{a,e} = 0^\circ$	$\Delta\phi_{a,e} = \pm 180^\circ$ um $\varepsilon$	$\parallel$

**Tabelle 5.4:** Ausrichtung des Impulsvektors  $\mathbf{p}_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$ , gemessen an der Stellung des elektrischen Feldvektors  $\varepsilon$  des linear polarisierten Lichts.

Hinsichtlich des azimutalen Winkels  $\phi_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$  werden also, wie man sehen kann, keine Einschränkungen vorgenommen; er kann jede Ausrichtung in der Ebene des Spektrums einnehmen.

Liegen jetzt die beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  in einer gemeinsamen Ebene, die rechtwinklig zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$  orientiert ist (wie im Fall „senkrecht“), so finden wir eine isotrope Azimutalwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  vor (siehe Abbildung 5.41a). Auch wenn der Asymmetrieparameter eigentlich für den Polarwinkel spezifiziert worden ist, wollen wir im Folgenden, zur besseren Übersicht, die Azimutalwinkelverteilungen durch den  $\beta$ -Parameter nach dem obigen Ausdruck beschreiben. Der  $\beta$ -Parameter hat in diesem Fall einen Wert von  $\beta_{b,e} = -0.004 \pm 0.01$  und unterstreicht damit die kreisförmige Verteilung um den elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$ ; die Molekülachse lässt keinen Einfluss erkennen. In Bezug auf die in Kapitel 4.3.3 formulierten Auswahlregeln (nach [Wal00b+c]) sprechen aber generell eine

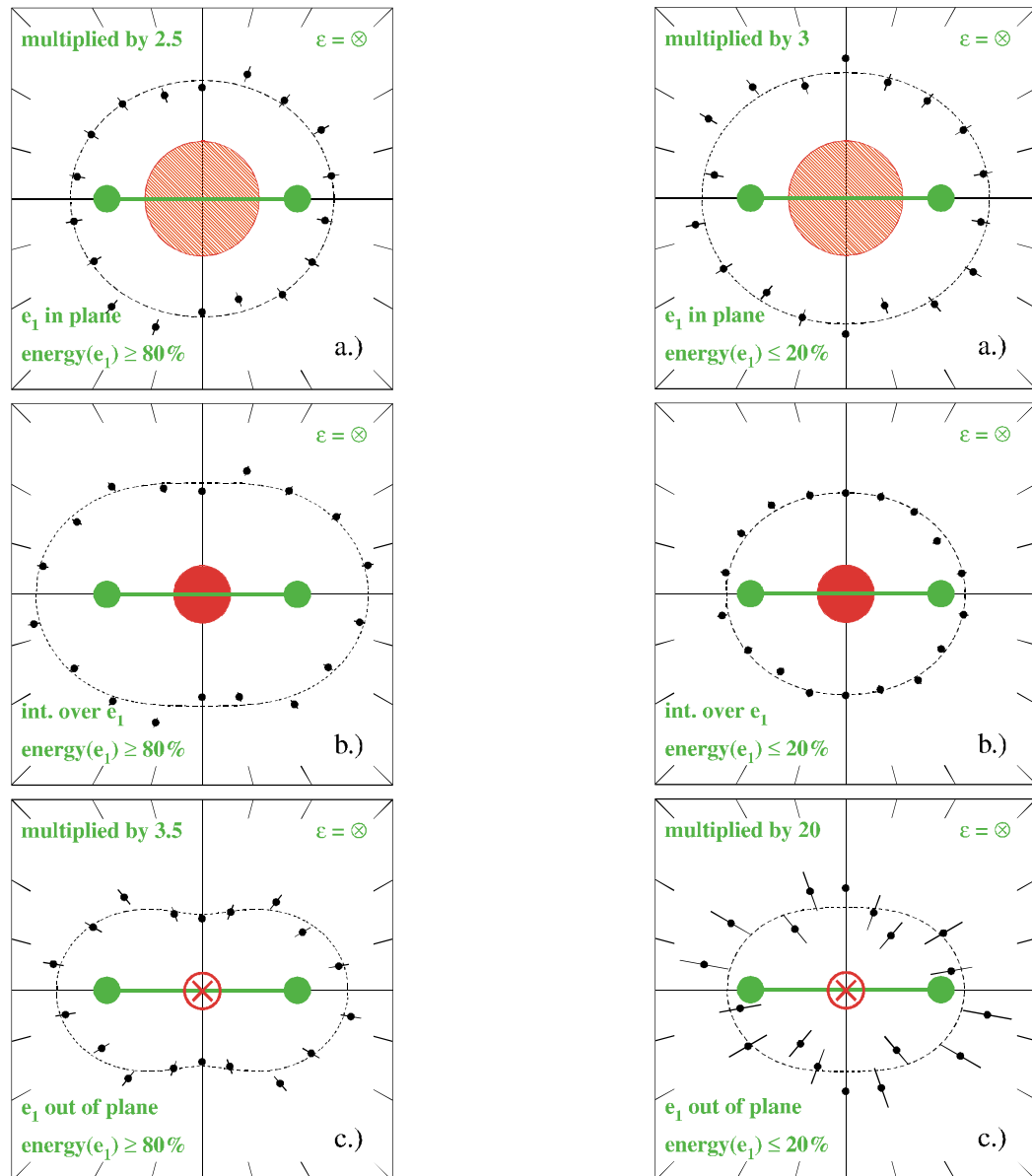
ganze Reihe von Argumenten (A1, J1, A2, J2, F, G, H, I), die auch teilweise unabhängig von der elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  sind (A1, J1 und A2, J2), gegen die Tatsache, dass sich die beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  überhaupt in einer gemeinsamen Ebene aufhalten dürfen, die senkrecht zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$  angeordnet ist. Die endlichen polaren Akzeptanzwinkel der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  von  $\Delta\theta_{a,e} = \pm 30^\circ$  und  $\Delta\theta_{b,e} = \pm 10^\circ$  und die Integration über die azimuthalen Winkel des Referenzelektrons  $\Delta\phi_{a,e} = \pm 180^\circ$  sorgen dafür, dass in dieser Ansicht keine Beschneidungen des Phasenraumes erkennbar sind. Sie sind jedoch generell vorhanden und wir werden später bei der Untersuchung der Polarwinkelverteilung diesen Fall noch einmal genauer studieren und diese Darstellung als die Seitenansicht einer „geschlitzten“ Struktur identifizieren.



**Abbildung 5.41:** Azimutalwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der Ebene senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$  des linear polarisierten Lichts bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen. Die Molekülachse liegt waagerecht, während der Polarisationsvektor (grünes Kreuz) entlang der Flächennormalen PL aus dem Spektrum herausweist. Das Referenzelektron  $e_a$  hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“) und liegt (a) in der Azimutalebene (rot schraffierter Kreis), (b) erfährt keine Einschränkung der Emissionsrichtung (roter Kreis), (c) wird entlang des elektrischen Feldvektors des Lichts emittiert (rotes Kreuz). Kenndaten:  $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 20^\circ$ ,  $\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ , (a)  $\theta_{a,e} = 90 \pm 30^\circ$ , (b) int. und (c)  $0^\circ \pm 30^\circ$ ,  $\phi_{a,e} = \text{int.}$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 10^\circ$ . Linie: Charakterisierung mit Hilfe des  $\beta$ -Parameters (gestrichelt)

Heben wir nun im Folgenden die Einschränkung des Referenzwinkels  $\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  auf (der Fall „int.“) und lassen eine beliebige Ausrichtung dieses Elektrons zu, so erkennen wir die Änderung der kreisrunden Form der Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  zu einer ovalen Struktur hin; der  $\beta$ -Parameter beträgt  $\beta_{b,e} = 0.121 \pm 0.005$  (vgl. Abbildung 5.41b). Dieser Fall entspricht in gewisser Weise den Untersuchungen von R. Dörner et al. (siehe [Dör98b]). Bei der hier fast drei mal höheren Schwellenenergie  $E_{\text{sum},e}$  lässt sich aber im Gegensatz zu den Beobachtungen von R. Dörner et al. eine Orientierung der emittierten Elektronen in Richtung der Molekülachse erkennen. Dies ist prinzipiell nicht ausgeschlossen, da wir uns ja mit einer höheren Photonenergie  $E_\gamma$  weiter von einer verschwindend kleinen elektronischen Summenenergie weg und zum Rand des Gültigkeitsbereiches der halbklassischen Wannier-Theorie hin bewegen. In den folgenden Untersuchungen werden wir aber noch sehen, dass die Wannier-Theorie eine Vielzahl von unterschiedlichen Erscheinungen für diese Photonenergie  $E_\gamma$  gut beschreiben kann. Richten wir das Referenzelektron  $e_a$  entlang der Polarisationsachse  $\varepsilon$  des Photons aus, verstärkt sich dieser Effekt: Der  $\beta$ -Parameter beträgt nun  $\beta_{b,e} = 0.287 \pm 0.05$  und lässt eine deutlich ovale Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  erkennen (siehe Abbildung 5.41c). In diesem speziellen Fall hat die Größe des Relativimpulses  $K_{\text{Jacob}}$  des Dielektrons zu jedem Azimutalwinkel des zweiten Elektrons  $e_b$  einen festen Wert, und damit ist der Abstoßungseffekt der beiden Elektronen konstant (die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen hängt ja nach Kapitel 4.3.2 vom sogenannten Sommerfeldparameter  $\alpha_{ab} = Z_a \cdot Z_b \cdot \mu_{ab} / K_{\text{Jacob}}$  ab). Damit haben wir die Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander minimiert. Die interne Dynamik des Dielektrons trägt in dieser Darstellung im Rahmen unserer Akzeptanzbereiche nicht zur Struktur des Wirkungsquerschnitts bei. Da auch der elektrische Feldvektor  $\varepsilon$  des Lichts als Antrieb der Ionisation parallel zum Referenzelektron  $e_a$  ausgerichtet ist, kann allein die Molekülachse als ein Streupotential ihren Einfluss auf die Emissionscharakteristik des zweiten Elektrons  $e_b$  geltend machen.

Wechseln wir zu dem Fall asymmetrischer Energieaufteilung, bei der das Referenzelektron  $e_a$  in etwa 90 % der kinetischen Summenenergie der Elektronen  $E_{\text{sum},e}$  erhält (Fall „fast“), so findet die eben besprochene Evolution des  $\beta$ -Parameters noch weit dramatischer statt (siehe Abbildung 5.42 links). Ist das erste Elektron  $e_a$  hingegen langsam und erhält nur in etwa 10 % der Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$  (Fall „slow“), so ist die Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  in der azimutalen Ebene isotroper als im Fall gleicher Energieaufteilung (Fall „equal“) – die Molekülachse macht sich dann weit weniger stark bemerkbar (vgl. Abbildung 5.42 rechts).



**Abbildung 5.42:** Azimutalwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der Ebene senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$  des linear polarisierten Lichts bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen. Die Molekülachse liegt waagrecht, während der Polarisationsvektor (grünes Kreuz) entlang der Flächennormalen PL aus dem Spektrum herausweist. Links: Das Referenzelektron  $e_a$  ist schnell (Fall „fast“) und liegt (a) in der Azimutalebene (rot schraffierter Kreis), (b) erfährt keine Einschränkung der Emissionsrichtung (roter Kreis), (c) wird entlang des elektrischen Feldvektors des Lichts emittiert (rotes Kreuz). Rechts: Das Referenzelektron  $e_a$  ist langsam (Fall „slow“). Kenndaten:  $\theta_{mol} = 90^\circ \pm 20^\circ$ ,  $\phi_{mol} = 0^\circ$ , (a)  $\theta_{a,e} = 90 \pm 30^\circ$ , (b) int. und (c)  $0^\circ \pm 30^\circ$ ,  $\phi_{a,e} = \text{int.}$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 10^\circ$ . Linie: Charakterisierung mit Hilfe des  $\beta$ -Parameters (gestrichelt)

Wir fassen die Ergebnisse für die verschiedenen Energieaufteilungen zu einer besseren Übersicht hier noch einmal in Form des  $\beta$ -Parameters tabellarisch zusammen.

$\beta$ -Parameter der Azimutalwinkelverteilung von Elektron  $e_b$ :

Ausrichtung von $e_a$ in Referenz zu $\epsilon$	10 % von $E_{\text{sum},e}$ „slow“	50 % von $E_{\text{sum},e}$ „equal“	90 % von $E_{\text{sum},e}$ „fast“
senkrecht: $\perp$	$\beta_{b,e} = 0.093 \pm 0.015$	$\beta_{b,e} = -0.004 \pm 0.01$	$\beta_{b,e} = 0.073 \pm 0.010$
integral: int.	$\beta_{b,e} = 0.115 \pm 0.006$	$\beta_{b,e} = 0.121 \pm 0.005$	$\beta_{b,e} = 0.283 \pm 0.007$
parallel: $\parallel$	$\beta_{b,e} = 0.261 \pm 0.134$	$\beta_{b,e} = 0.287 \pm 0.050$	$\beta_{b,e} = 0.473 \pm 0.040$

**Tabelle 5.5:** Die azimutale Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  für die jeweilige Energie und Ausrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  lässt sich durch die obigen Asymmetrieparameter  $\beta$  beschreiben.

Wird das Referenzelektron  $e_a$  entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$  emittiert, und liegt die Molekülachse mit dem zweiten Elektron  $e_b$  in einer Ebene, macht sich die internukleare Achse also vor allem dann bemerkbar, wenn ein langsames zweites Elektron  $e_b$  emittiert wird. Ist es schnell, so passiert es den Sattel des nuklearen Zweizentren-Potentials ohne dabei eine große Ablenkung in Richtung der attraktiven Kerne zu erfahren.

Wir werden später zu einem anderen Fall wechseln, bei dem sowohl die Molekülachse  $mol$  als auch der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  in einer Ebene mit dem emittierten, zweiten Elektron  $e_b$  liegt, während das Referenzelektron  $e_a$  nach wie vor senkrecht zu dieser Ebene orientiert ist. Dann wird eine reine Dipolverteilung, induziert durch das linear polarisierte Photon, mit einer fokussierenden Linse (gemeint sind die attraktiven Nukleonen) je nach Stellung der Molekülachse entsprechend gestreckt, umgelenkt oder aufgestreut. Um diese konkurrierenden Einflüsse studieren zu können, müssen wir aber Polarwinkelverteilungen generieren. Würde man dann zusätzlich noch die Stellung der Molekülachse parallel zum Referenzelektron  $e_a$  ausrichten, würde theoretisch, einzig der Einfluss des Polarisationsvektors  $\epsilon$  in der Winkelverteilung zu erkennen sein (siehe auch [Wal99]).

Die Untersuchung der Bedeutsamkeit der Molekülachse  $mol$  und des Polarisationsvektors  $\epsilon$  im Hinblick auf die Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  wollen wir im nun folgenden Abschnitt vorstellen. In all den jetzt zu besprechenden Spektren ist dazu der Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts wieder entlang der Abszisse des jeweiligen Winkelspektrums ausgerichtet. Wir übernehmen die oben vorgestellten Akzeptanzbereiche der elektronischen Energieaufteilung (siehe Tabelle 5.3: „slow, equal und fast“); die mitunter spezielle Ausrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  und der Molekülachse  $mol$  wird an entsprechender Stelle neu definiert werden.

## 5.4.2 Die Polarwinkelverteilungen

Die Polarwinkelverteilungen der Elektronen stehen seit der Untersuchung der Photodoppelionisation von Heliumatomen und Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen im Mittelpunkt des Interesses der Forschung. Die Bedeutsamkeit dieser Kenngröße  $\theta$  ist nicht verwunderlich, da schließlich die Richtung des periodisch schwingenden Feldvektors  $\epsilon$  des eingestrahlten Photons, ungeachtet dessen an welchen Ladungsdipol dieser auch immer angreifen mag, dem Ionisationsprozess eine wichtige Referenz- und Quantisierungsachse aufprägt. Das Photon ist die Ursache der Ionisation und wird, selbst wenn es wie in diesem Fall keinen merklichen Impuls übertragen kann, im Emissionsspektrum der Fragmente über alle Energiebereiche  $E_\gamma$  durch den ihm eigenen Dipolcharakter seine Spuren hinterlassen.

### 5.4.2.1 Dreifach differentielle Wirkungsquerschnitte: TDCS

Beginnen wollen wir die Diskussion der Polarwinkelverteilung der Elektronen mit einem Blick auf die Heliumkalibrationsmessung, die mit derselben Apparatur durchgeführt und unter denselben Gesichtspunkten in der Auswerterroutine gefiltert und sortiert wurde wie die Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen. Aufgrund des bereits angesprochenen Sonderstatus' des Polarisationsvektors  $\epsilon$  des eingestrahlten Photons sind die folgenden Verteilungen in einem Koordinatensystem erzeugt worden, welches durch die Ebene des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  und des Referenzelektrons  $e_a$  (das „erste“ Elektron) definiert wird: Dies sei die sogenannte  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene, die aus den spezifischen Impulsvektoren  $^*p_{a,x} = p_{a,\perp}$ ,  $^*p_{a,y} = 0$  und  $^*p_{a,z} = p_{a,z}$  des ersten Elektrons generiert wird (siehe Kapitel 3.2). Die Ausrichtung des Feldvektors  $\epsilon$  des linear polarisierten Synchrotronlichts weist entlang der Horizontalen, während sich der Polarwinkel des Referenzelektrons  $^*\theta_{a,e}$ , angedeutet durch den roten Pfeil, dessen Länge jedoch generell keine Restriktion hinsichtlich der kinetischen Energie dieses Teilchens darstellt, schrittweise ändert  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ, 20^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$ <sup>97</sup>. Der Akzeptanzbereich des Polarwinkels  $^*\theta_{a,e}$  beträgt  $\Delta^*\theta_{a,e} = \pm 12^\circ$ . Dargestellt werden die Polarwinkelverteilungen  $^*\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  in dieser speziellen  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene. Die Häufigkeiten der Winkel  $^*\theta_{b,e}$  sind entsprechend mit dem jeweiligen Kosinus gewichtet und somit an das Raumwinkelelement angepasst worden, sodass ein relativer (kein absoluter !) Vergleich der Spektren hinsichtlich ihrer Amplituden zulässig ist. Der erlaubte Azimutalwinkelbereich und damit der Winkelbereich senkrecht zur ausgezeichneten Ebene beträgt  $\Delta^*\phi_{b,e} = \pm 11.5^\circ$ . Dies gibt bildlich gesprochen die reale Höhe oder Schichtdicke des Schnittes entlang der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene an (siehe oben Kapitel 5: „Die Strategie“ sowie 3.2). Wie bereits in der Darstellung der Impulsverteilungen eingeführt, markiert im Allgemeinen die rot gestrichelte Linie die Auswahlregel C und die blaue Linie die Auswahlregel H und/oder I. In speziellen Fällen repräsentieren diese Geraden weitere Auswahlregeln, die dann extra genannt werden.

Es ist instruktiv mit dem Fall gleicher Energieaufteilung zu beginnen, da hier die meisten experimentellen Vergleichsdaten vorliegen, und auch die theoretische Vorhersage der semiklas-

<sup>97</sup> Wir folgen der traditionellen Zählweise der Literatur und der obigen Definition und messen in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  und geben die Winkel entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn an.

sischen Wannier-Theorie für die Photodoppelionisation von Heliumatomen sehr verlässliche Resultate liefert (siehe Abbildung 5.44). Die gestrichelte, schwarze Linie repräsentiert dementsprechend eine Parametrisierung des Wirkungsquerschnitts nach A. Huetz et al. (siehe [Hue91] bzw. vergleiche Kapitel 4.3.4) in der Form:

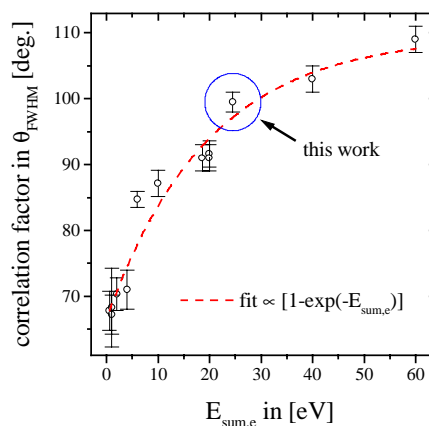
$$\text{TDCS}_{\text{equal}} \propto (\cos^* \theta_{a,e} + \cos^* \theta_{b,e})^2 \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \cdot \frac{(180^\circ - \theta_{ab})^2}{\theta_{1/2}^2(E)}\right). \quad (5.19)$$

Wir benutzen für die Heliumionisation (gestrichelte Linie) einen Normierungswert im Gaußschen Korrelationsfaktor von  $\theta_{1/2} = 99.4^\circ \pm 1.5$  (FWHM), der sich gut mit einem exponentiellm Trend in den Literaturwerten vereinbaren lässt (siehe z.B. [Sch95, Red97, Sch98, Wig98, Bri00, etc.] und nachstehende Tabelle 5.6, sowie Abbildung 5.43) und finden innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen (siehe 5.3.3 bzw. Tabelle 5.2) eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Datenpunkten über alle hier dargestellten Winkel  $\theta_{a,e} = 0^\circ, 20^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$  des Referenzelektrons  $e_a$ . Bedenken Sie bitte, dass der systematische Fehler im Mittel  $\pm 7^\circ$  betragen kann und für kleine Polarwinkel eher größer wird. Die Zählraten entlang der Knotenlinien können als ein weiteres Maß für die Winkelauflösung angesehen werden. Hier sind noch einmal die bekannten Gaußschen Korrelationsfaktoren für die Heliumdoppelionisation mittels linear polarisierten Photonen in Abhängigkeit von der kinetischen Summenenergie der Elektronen  $E_{\text{sum},e}$  tabellarisch zusammengestellt:

Photodoppelionisation von Helium		
Elektronische Summenenergie $E_{\text{sum},e}$ [eV]	Gaußscher Korrelationsfaktor FWHM [deg.]	Referenz
0.6 eV	$67.8^\circ \pm 3$	[Daw95]
1 eV	$68.3^\circ \pm 6$	[Dör98a]
1 eV	$67.2^\circ \pm 3$	[Daw95]
2 eV	$70.3^\circ \pm 2.5$	[Daw95]
4 eV	$71.0^\circ \pm 3$	[Mal97c+d]
6 eV	$84.7^\circ \pm 1.2$	[Dör98a]
10 eV	$87.13^\circ \pm 2$	[Sch93]
18.6 eV	$91.0^\circ \pm 2$	[Mal97c+d]
20 eV	$91.6^\circ \pm 2$	[Dör98a]
20 eV	$91.0^\circ \pm 2$	[Sch95]
24.5 eV	$99.5^\circ \pm 1.5$	diese Arbeit
40 eV	$103.0^\circ \pm 2$	[Cve00]
60 eV	$109.0^\circ \pm 2$	[Daw01]

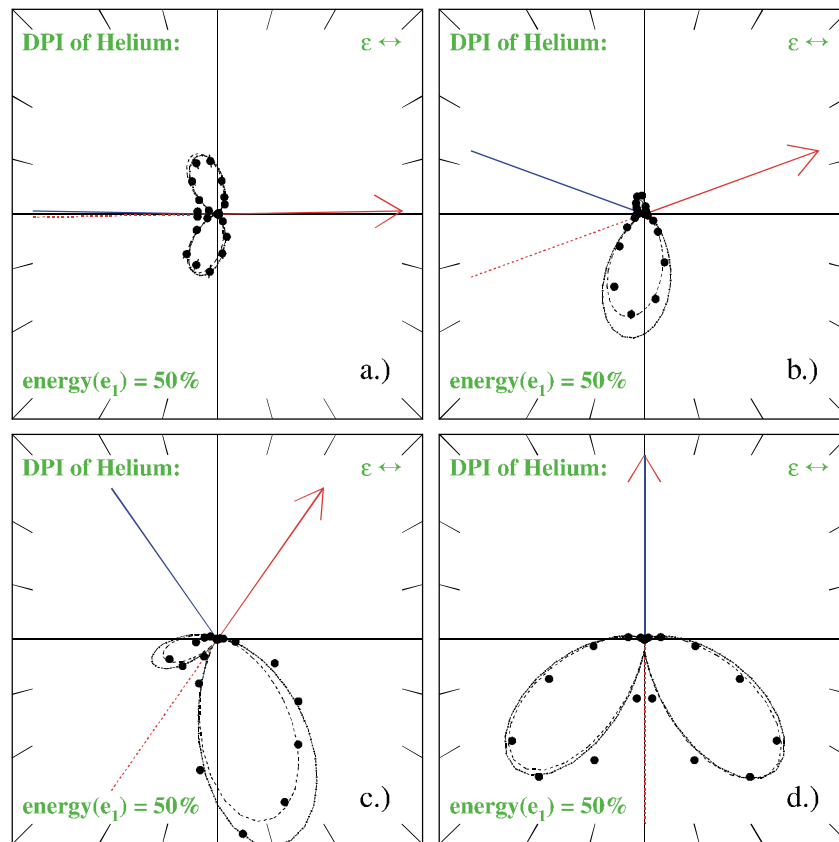
**Tabelle 5.6:** Gaußscher Korrelationsfaktor  $\theta_{FWHM}$  in Abhängigkeit von der elektronischen Summenenergie im Endzustand der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht.

**Abbildung 5.43:** Graphische Darstellung der nebenstehenden Tabelle 5.6.





Die experimentellen Datenpunkte werden zudem durch eine CCC-Theorie nach A. Kheifets und I. Bray unterstützt (strichpunktierte Linie), welche hier jedoch keine endlichen Akzeptanzbereiche der Azimutal- und Polarwinkel  $^*\phi_e$  und  $^*\theta_e$  berücksichtigt.



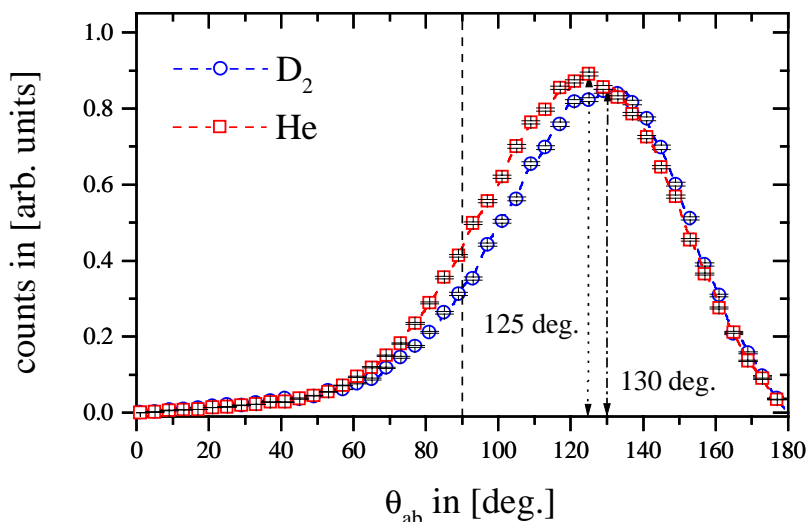
**Abbildung 5.44:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $^*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Kenndaten: (a)  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [He\\_e\\_eps\\_equal.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (strichpunktiert), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Zum besseren Vergleich der Daten der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen (bei einer Integration über alle Stellungen der internuklearen Achse) mit der Kalibrationsmessung, wurde nun die (gestrichelte) Theoriekurve der Zweifachionisation von Heliumatomen mit in die Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  eingezeichnet (skaliert an das jeweilige Maximum der Daten der Ionisation der Deuteriummoleküle, siehe Abbildung 5.46). Die strichpunktierte Linie zeigt dabei eine entsprechende Anpassung an die Datenpunkte der Molekülfragmentation. Somit fällt der größere, mittlere Zwischenwinkel  $^*\theta_{ab}$  der beiden Elektronen leicht ins Auge; er ist mit ca.  $130^\circ$  gegenüber den Heliumdaten um etwa  $5^\circ$  größer (siehe auch Abbildung 5.45). Die obige, einfache Parametrisierung im Sinne der halbklassischen Wannier-Theorie mit einem Normierungswert des Gaußschen Korrelationsfaktors von  $\theta_{1/2} = 89.7^\circ \pm 2$  verifiziert diese Tatsache und knüpft an die Literaturwerte an (siehe z.B. [Red97, Sch98, Wig98, Red99]; siehe nachstehende Tabelle 5.7).

Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen		
Elektronische Summenenergie $E_{\text{sum,e}}$ [eV]	Gaußscher Korrelationsfaktor FWHM [deg.]	Referenz
20 eV	$78^\circ \pm 3$	[Red97]
20 eV	$77^\circ \pm 2$	[Sch98]
20 eV	$78^\circ \pm 3$	[Wig98]
20 eV	$76^\circ \pm 3$	[Red99]
24.5 eV	$89.7^\circ \pm 2$	diese Arbeit

**Tabelle 5.7:** Gaußscher Korrelationsfaktor  $\theta_{\text{FWHM}}$  in Abhängigkeit von der elektronischen Summenenergie im Endzustand der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht.

Das Verhältnis der Normierungswerte  $r_{\text{E}_\gamma} = \theta_{1/2}(\text{He})/\theta_{1/2}(\text{D}_2)$  beträgt nach den Literaturwerten für eine elektronische Summenenergie  $E_{\text{sum,e}}$  von 20 eV gemittelt etwa  $r_{20 \text{ eV}} = 1.18$ , während diese Arbeit bei einer Summenenergie von 24.5 eV den Wert  $r_{24.5 \text{ eV}} = 1.11$  hervorbringt. Das Verhältnis der Zwischenwinkel  $^*\theta_{\text{ab}}$  aus der Heliumdoppelionisation und der Molekülfragmentation ist mit einer Abweichung von 6 % damit aber ungefähr gleich geblieben.



**Abbildung 5.45:** Verteilung des Zwischenwinkels der beiden Elektronenimpulse bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen (blaue Kreise) und Heliumatomen (rote Quadrate), induziert durch linear polarisiertes Licht. Es wurde über alle möglichen Energieaufteilungen und Stellungen der Molekülachse integriert.

Die durchgezogene Linie zeigt nun die Parametrisierung im Sinne der Wannier-Theorie vierter Ordnung nach T. Reddish und J. Feagin (siehe [Red99] und Kapitel 4.3.4 sowie Anhang C), welche prinzipiell die Stellung der Molekülachse ( $^*\theta_{\text{mol}}$ ) zum Zeitpunkt der Ionisation berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \text{TDCS} \propto E_{\text{sum,e}} & \left[ \eta \sqrt{G_{\Pi}} \left( h_{\text{ab}} \cos^* \theta_{\text{a,e}} + h_{\text{ba}} \cos^* \theta_{\text{b,e}} \right) \right. \\ & \left. + \left( \sqrt{G_{\Sigma}} - \eta \sqrt{G_{\Pi}} \right) \cdot \cos^* \theta_{\text{mol}} \left( h_{\text{ab}} \cos^* \theta_{\text{mol,a}} + h_{\text{ba}} \cos^* \theta_{\text{mol,b}} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (5.20)$$

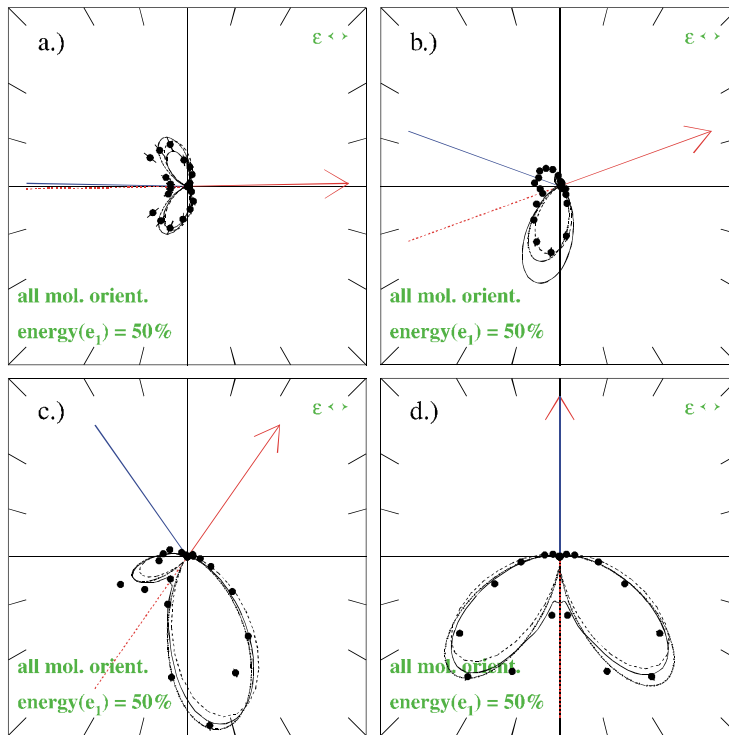
Dabei bezeichnen  $G_{\Sigma}$  und  $G_{\Pi}$  die Gaußschen Korrelationsfaktoren der beiden möglichen Endzustände mit einer  $\Sigma$  und  $\Pi$ -Symmetrie:

$$G_{\Sigma} = \exp\left(-4 \ln 2 \cdot \frac{(180^\circ - \theta_{ab})^2}{\theta_{1/2, G_{\Sigma}}^2(E)}\right) \quad \text{und} \quad G_{\Pi} = \exp\left(-4 \ln 2 \cdot \frac{(180^\circ - \theta_{ab})^2}{\theta_{1/2, G_{\Pi}}^2(E)}\right) \quad (5.21)$$

Neben den Polarwinkeln der Elektronen  $\theta_{a,e}$  und  $\theta_{b,e}$  und der Molekülachse  $\theta_{mol}$  spielen die Zwischenwinkel  $\theta_{mol,a}$  und  $\theta_{mol,b}$  der Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  zur nuklearen Verbindungsline mol eine entscheidende Rolle. Die Vorfaktoren  $h_{ab}$  und  $h_{ba}$  berücksichtigen die unter Umständen asymmetrische Energieaufteilung der Elektronen untereinander:

$$h_{ij} = \sqrt{\frac{2E_{i,e}}{E}} \cdot \left(1 - \frac{E_{i,e} - E_{j,e}}{2k_R^2}\right) \quad \text{mit} \quad i \neq j \in [a, b] \quad \text{und} \quad 2k_R^2 = E_{sum,e} - 2\sqrt{E_{a,e}E_{b,e}} \cos \theta_{ab}$$

Der Parameter  $\eta$  repräsentiert das oben bereits erwähnte Verhältnis der Anregungsamplituden  $g_{\Sigma}$  und  $g_{\Pi}$  der  $\Sigma$  und  $\Pi$ -Endzustände und wird aus dem Anisotropieparameter  $\beta$  abgeleitet (siehe 5.2). Beide Parametersorten  $\eta$  und  $\beta$  sind sensitiv auf die elektronische Energieaufteilung  $E_{frac,e}$ .



**Abbildung 5.46:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $E$ -Ebene ( $*$ -Koordinaten) bei der Photoionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Kenndaten:  $\theta_{mol} = int.$ ,  $\phi_{mol} = int.$ , (a)  $\theta_{a,e} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp-PL\\_equal.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), CCC(He) nach [Khe98c] (strichpunktiert), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Auch wenn hier über alle Stellungen der Molekülachse integriert wird, und damit im Prinzip das gleiche Ergebnis wie nach der Parametrisierung nach H. Le Rouzo zu erwarten ist, berücksichtigt dieser Ansatz das Integrationsintervall in der Energieaufteilung ( $\pm 10\%$ ) und den Übergang in zwei Endzustände verschiedener Symmetrie und zudem die Zwischenwinkel der Elektronen in Referenz zur Symmetrieachse des Moleküls. Allen experimentell bedingten Akzeptanzbereichen werden damit in dieser theoretischen Beschreibung Rechnung getragen.

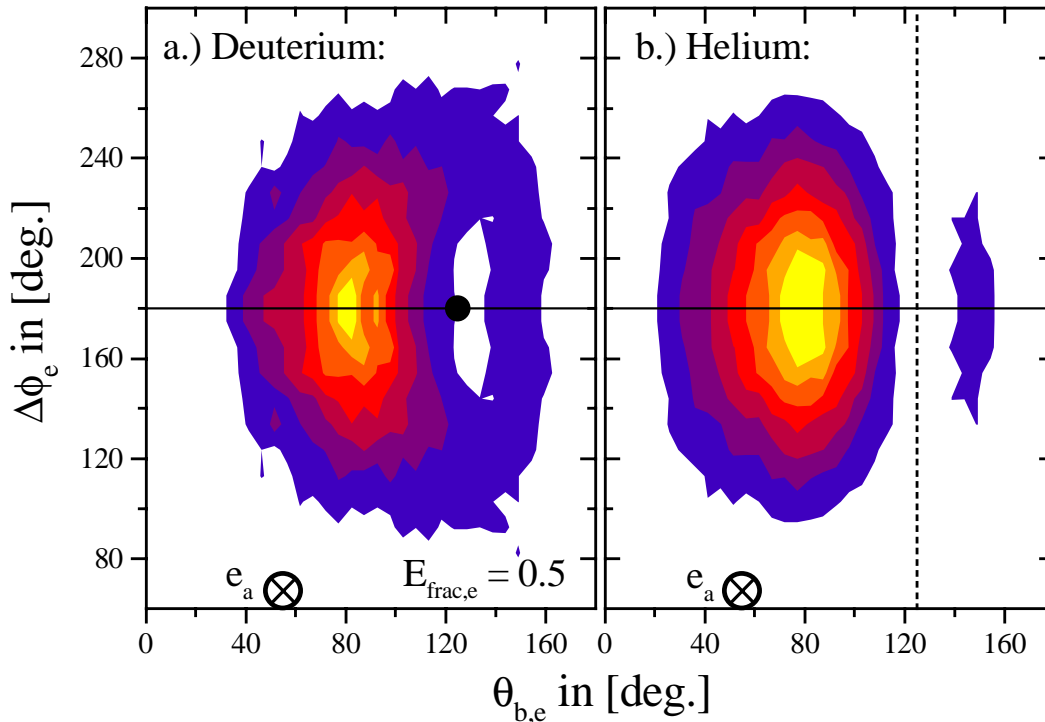
Der theoretische Ansatz nach T. Reddish und J. Feagin spiegelt dann auch gut das Auffüllen der Knotenstruktur im Vergleich zur Photodoppelionisation von Heliumatomen wider. Solange über die Stellung der Molekülachse integriert wird, und die Polarisationsachse  $\epsilon$  des einstrahlenden Photons als die ausgezeichnete Quantisierungsachse des Systems betrachtet wird, ist das Auffüllen der rot gestrichelten Knotenlinie (Auswahlregel C) folgendermaßen zu verstehen. Sowohl die Auswahlregel C (Paritätserhaltung) als auch die Regel F ( $k_{\text{Jacob}} \cdot \epsilon = 0$ , der Schwerpunkt des Dielektrons wird niemals senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  emittiert) gelten nur bei gleicher Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen. Die Auswahlregel F vermag aber kleinere Integrationsintervalle (wie  $\pm 10\%$  in der Energie) oder endliche Akzeptanzbereiche in den Öffnungswinkeln (siehe oben „Kenndaten“ in Abbildung 5.44) im Fall der Photoionisation von Heliumatomen abzufangen und für eine scharfe Knotenstruktur zu sorgen, da die Regel F auf einem Konus  $\theta_{b,e} = 180^\circ - \theta_{a,e}$  gültig ist, der auf der blauen Linie beginnt und die Auswahlregel C (rot, gestrichelte Linie) mit einschließt. Im Fall der Photoionisation der Moleküle stellt nun aber die internukleare Achse die ausgezeichnete Quantisierungsrichtung dar. Die Auswahlregel F bezieht sich hier auf die körperfesten Koordinaten, über die an dieser Stelle aber integriert wurde (siehe zu diesem Punkt auch die obige Diskussion der Abbildung 5.39). Von der Regel F des Laborsystems (mit dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  als Quantisierungsachse) bleibt praktisch nur noch die Auswahlregel C als eine scharfe Knotenlinie übrig, die aber nur im Fall exakt gleicher elektronischer Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  den Knoten der Verteilung scharf herauspräparieren könnte. Dies ist hier durch die endlichen Akzeptanzbereiche nicht zu gewährleisten und führt zu einem Auffüllen des Knotens. J. Feagin erkannte schon früher (siehe [Fea98]), dass in seiner Erweiterung der Übergangsamplitude der Photodoppelionisation des Heliumatoms auf das Deuteriummolekül (siehe Kapitel 4.3.4)

$$f(K_N) \propto \text{HELIUMATOM} + \epsilon \cdot K_{\text{mol}} \cdot ([g_\Sigma(a,b) - g_\Pi(a,b)] \cdot K_{\text{mol}} \cdot k_{a,e} + [g_\Sigma(b,a) - g_\Pi(b,a)] \cdot K_{\text{mol}} \cdot k_{b,e}) \quad (5.22)$$

die „atomare Auswahlregel F“ durch den molekularen Zusatzterm fällt und nur noch für direkt entgegengesetzte Impulse der Elektronen  $k_{a,e} = -k_{b,e}$  gültig ist. Sie untersagt jetzt lediglich die Aussendung der beiden Elektronen unter einem polaren Zwischenwinkel von  $\theta_{ab} = 180^\circ$  („back-o-back emission“).

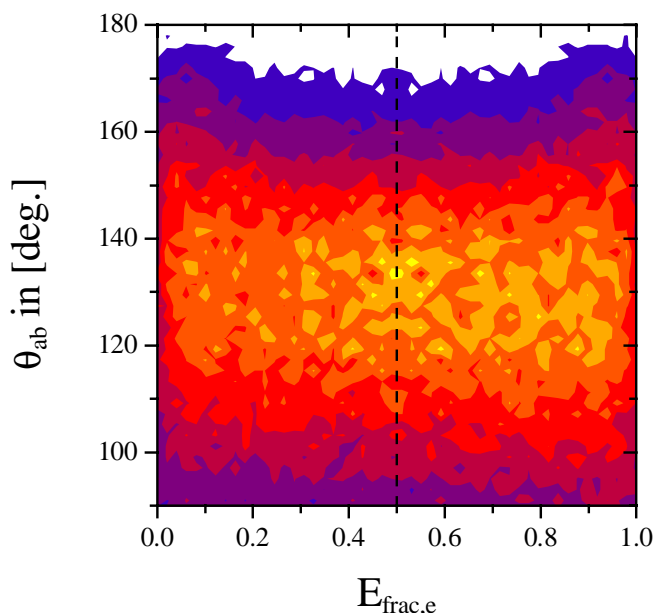
Diese Erklärung lässt sich gut überprüfen wenn man einmal die Seitenansicht der obigen Polarwinkelverteilung (z.B. Abbildung 5.46c) des zweiten Elektrons  $e_b$  darstellt (siehe Abbildung 5.47). Dies geschieht dadurch, dass wir den azimutalen Zwischenwinkel  $\Delta\phi_e$  der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  als Funktion vom Polarwinkel  $\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  für einen festen Referenzwinkel  $\theta_{a,e} = 55^\circ \pm 12^\circ$  des ersten Elektrons  $e_a$  und gleiche elektronische Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5 \pm 0.1$  (Fall „equal“) auftragen. Der Azimutalwinkel  $\Delta\phi_e$  beschreibt quasi die Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  gegen die  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$ ), während der Polarwinkel  $\theta_{b,e}$  die Emission gegen die Polarisationsrichtung  $\epsilon$  charakterisiert. Für die Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen ist in dieser Darstellung die Wirkungsweise der Auswahlregel C in einer Aufsicht auf diese Knotenlinie, die parallel zur Flächennormalen des Spektrums angeordnet ist, gut zu erkennen [siehe Abbildung 5.47a: Schwarzer Punkt auf  $(125^\circ, 180^\circ)$ ]. Dieser Punkt sorgt folglich für ein eindeutiges Minimum in der zweidimensionalen Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$ .

Die Knotenfläche  $F$  (gestrichelte Linie in Abbildung 5.47), wie sie bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen in dieser Darstellung als (breite) Linie zu erkennen ist (siehe Abbildung 5.47b und [Dör98a]), ist somit bis auf den Punkt (endlicher Ausdehnung) wirkungslos.



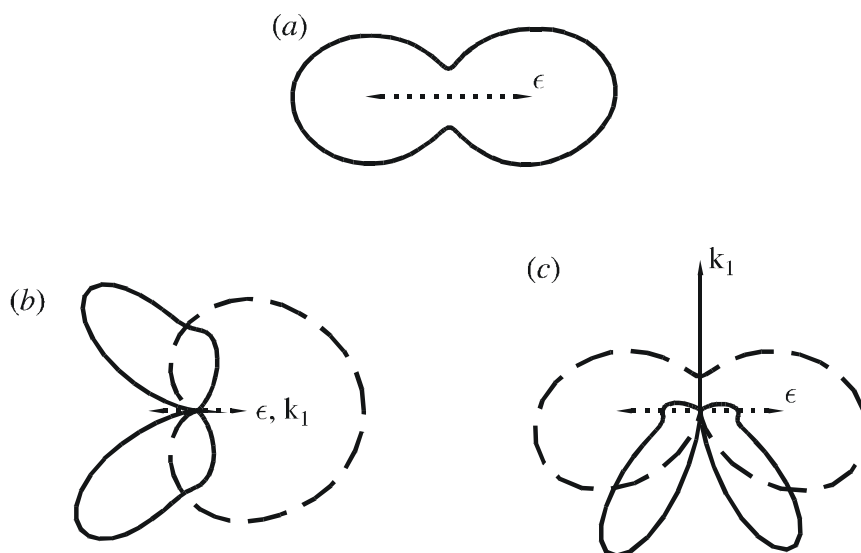
**Abbildung 5.47:** Vierfach differentieller Wirkungsquerschnitt  $d^4\sigma/d\theta_{a,e}d\theta_{b,e}dE_{\text{frac},e}d\Delta\phi_e$  für die Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen (a) und Heliumatomen (b) für eine elektronische Summenenergie von  $E_{\text{sum},e} = 24.5$  eV bei gleicher Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5 \pm 0.1$  (Fall „equal“). Die Abszisse repräsentiert den Polarwinkel  $\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$ , die Ordinate stellt den Azimutalwinkel zwischen den beiden Elektronen  $\Delta\phi_e$  dar. Der Referenzwinkel  $\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  beträgt  $55^\circ \pm 12^\circ$ , indiziert durch das Symbol „ $\otimes$ “. Der schwarze Punkt in (a) repräsentiert die Auswahlregel C, die gestrichelte Linie in (b) die Auswahlregel F (siehe Text). Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen (z-Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.

Die Auswahlregeln C und F gelten beide für den Fall einer gleichen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$ , und sie verhindern eine Emission der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  unter einem Zwischenwinkel von  $\theta_{ab} = 180^\circ$ . Für andere Energieaufteilungen ist eine „back-to-back“-Emission aber durchaus erlaubt, wie wir bei der Besprechung der Impulsverteilungen in der internen Elektronenebene bereits feststellen konnten (vgl. Abbildung 5.34). Für den Fall der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen ist dies in Abbildung 5.48 noch einmal für den Zwischenwinkel der beiden Elektronen  $\theta_{ab}$  dargestellt. Trägt man nämlich diesem Zwischenwinkel  $\theta_{ab}$  gegen die elektronische Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  auf, so erkennt man, dass nur für eine gleiche Energieaufteilung Winkel von  $180^\circ$  nicht vorkommen. Das Maximum der Verteilung ändert sich als Funktion der elektronischen Energieaufteilung indess nicht; die Winkelverteilung wird lediglich geringfügig breiter. Das gleiche Verhalten ist auch bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen zu beobachten (hier nicht gezeigt).



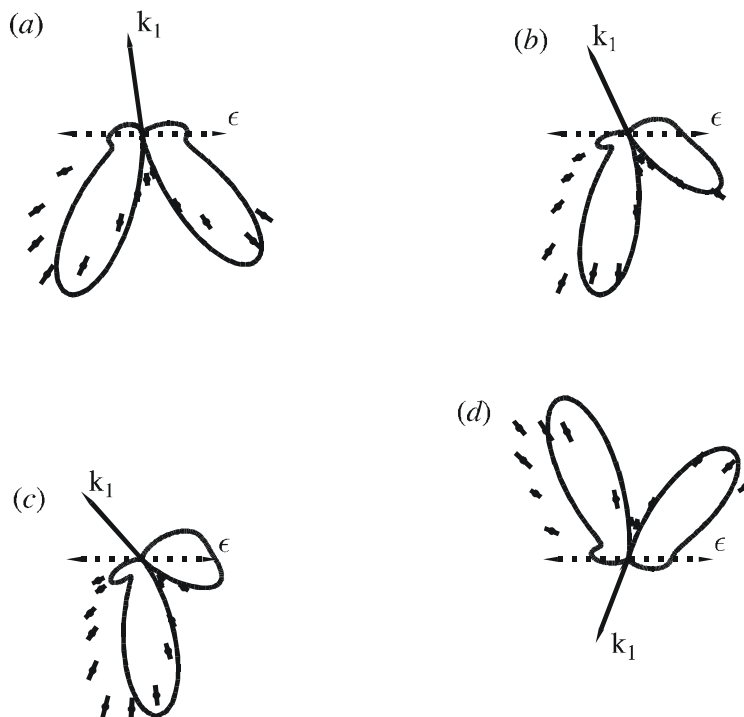
**Abbildung 5.48:** Verteilung des Zwischenwinkels  $\theta_{ab}$  der beiden Elektronen bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen als Funktion der elektronischen Energieaufteilung  $E_{frac,e}$ . Es wurde über alle möglichen Stellungen der Molekülachse integriert. Die Häufigkeitsverteilung (z-Achse) des Spektrums skaliert linear.

Die Wannier-Theorie vierter Ordnung quantifiziert damit die polare Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  der Photodoppelionisation bei einem veränderlichen Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  und gleichzeitiger Integration über die Stellung der Molekülachse in zufriedenstellender Weise (wir werden sie fortan öfter zum Vergleich heranziehen). Eine 4C- oder 5C-Rechnung hat da bedeutend mehr Probleme die experimentell gefundenen Datenpunkte zu beschreiben: Für die Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ, 90^\circ, 98^\circ, 115^\circ, 132^\circ$  und  $259^\circ$  (siehe Abbildung 5.49 und Abbildung 5.50 bzw. [Wal99 und Wal00b]) herrscht offensichtlich keine gute Übereinstimmung.



**Abbildung 5.49:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen bei gleicher Energieaufteilung  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10$  eV (Fall „equal“) der Elektronen. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist horizontal orientiert. Über die Stellung der Molekülachse  $R$  wurde in dieser Darstellung integriert: (a) Das Referenzelektron  $e_a$  wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert, (b und c) das Referenzelektron  $e_a$  wird emittiert wie eingezeichnet. Die durchgezogene Kurve stellt eine 5C-, die gestrichelte Linie eine 4C-Rechnung dar (aus [Wal99]).

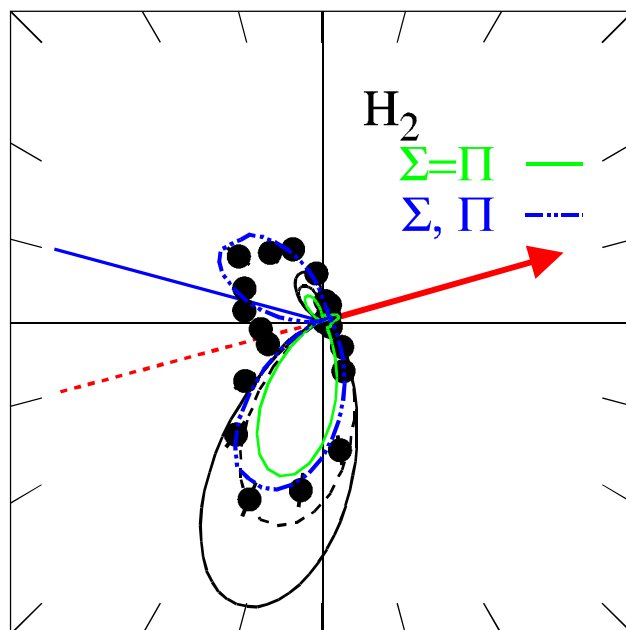
Die Unterstrukturen in den einzelnen keulenförmigen Winkelverteilungen, die in den Messdaten nicht vorzufinden sind, lassen auf höhere Drehimpulsüberträge des auseinanderlaufenden, nuklearen Zweizentrenpotentials auf das emittierte Elektron  $e_b$  schließen. In Kapitel 4 haben wir bereits angesprochen, dass die 5C-Theorie den asymptotischen Endzustand für nahezu unendlich große Abstände der Elektronen zu den beiden Rückstoßkernen durch die strenge Differenzierung der Wechselwirkungen der Elektronen ( $e_a$ ,  $e_b$ ) mit den beiden Nukleonen ( $\text{Ion}_1$ ,  $\text{Ion}_2$ )  $C_{a,1}$ ,  $C_{a,2}$ ,  $C_{b,1}$  und  $C_{b,2}$  falsch wiedergibt. Die Wechselwirkung mit den *einzelnen* Ionen wird damit gegenüber der Schwerpunktsbewegung des Dielektrons in Referenz zum Ladungsschwerpunkt des Nukleonenpaares überbewertet, was sich in den Unterstrukturen der polaren Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bemerkbar macht.



**Abbildung 5.50:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen bei gleicher Energieaufteilung  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10$  eV (Fall „equal“) der Elektronen. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist horizontal orientiert. Über die Stellung der Molekülachse  $R_N$  wurde in dieser Darstellung integriert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird emittiert wie eingezeichnet: (a)  ${}^*\theta_{a,e} = 98^\circ$ , (b)  ${}^*\theta_{a,e} = 115^\circ$ , (c)  ${}^*\theta_{a,e} = 132^\circ$  (Datenpunkte alle aus [Red97, Wig98]) und (d)  ${}^*\theta_{a,e} = 149^\circ$  (aus [Sch98]). Die durchgezogene Kurve stellt eine 5C-Rechnung dar (nach [Wal99]).

In den Messdaten ist, wie wir bereits besprochen haben, bei der Betrachtung der Polarwinkelverteilung der Elektronen aus der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen der schon bekannte Auffülleffekt entlang der rot gestrichelten Knotenlinie (Auswahlregel C) zu erkennen; ein wichtiges Detail, das die 5C-Theorie so nicht voraussagt (dies mag an der Berücksichtigung infinitesimal kleiner Akzeptanzbereiche liegen). Aber auch auf der blau eingezeichneten Linie (Auswahlregel H bzw. I) erscheinen gerade im Bereich zwischen  $10^\circ$  und  $30^\circ$  (bzw.  $150^\circ$  und  $170^\circ$ ) für den Referenzwinkel  ${}^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  deutlich mehr Ereignisse. Dieser Trend konnte bis jetzt in den Experimenten gar nicht oder nur andeutungsweise beobachtet werden (siehe [Red97 und auch Red99]). **Beachte:** Der Stokes-Parameter in dieser Messung beträgt aber lediglich  $\sim S_1 = 0.67 \pm 0.03$ ). Generell wächst die zweite, obere Keule der Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Molekülfragmentation schneller an. Die Verteilung erscheint damit in Referenz zur roten Knotenlinie weniger asymmetrisch als dies bei der Ionisation des Heliumatoms der Fall ist. Die semiklassische Wannier-Theorie vermag die Verteilung für einen Referenzwinkel von  ${}^*\theta_{a,e} = 15^\circ$  nicht zu beschreiben; die Form der Kurve gleicht sehr der Polarwinkelverteilung der Photodoppelionisation von Heliumatomen (siehe Abbildung 5.51). Vorläufige Resultate einer CCC-Theorie

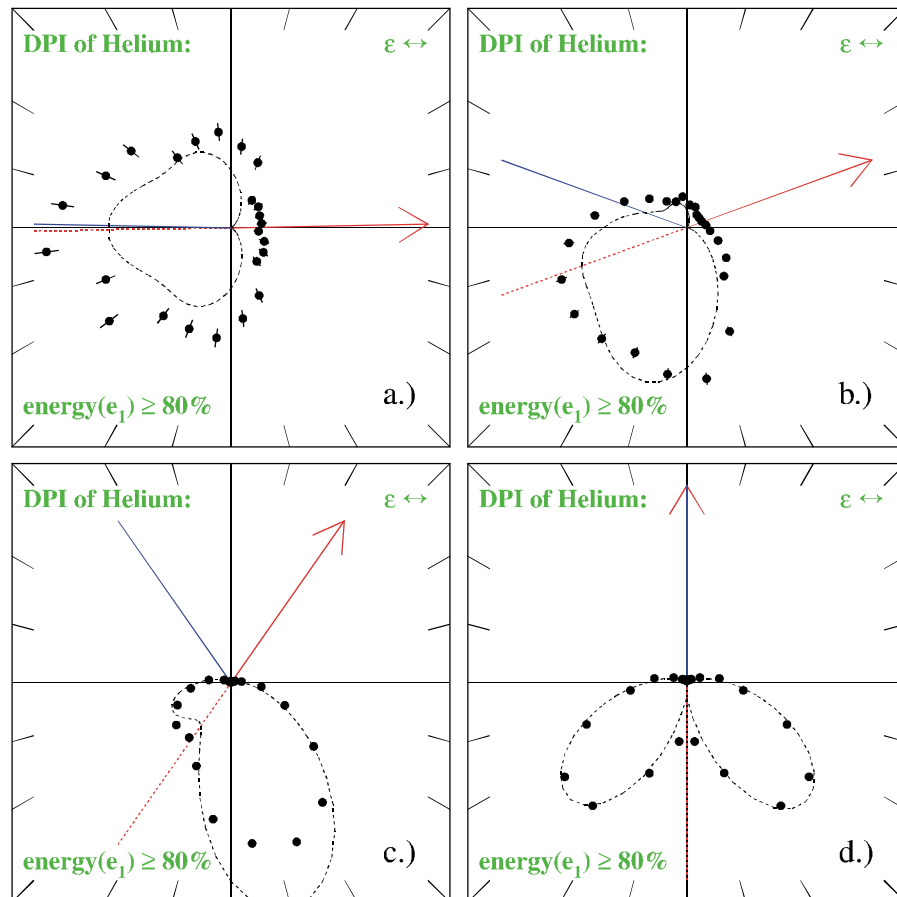
für die Doppelionisation eines Deuteriummoleküls nach A. Kheifets et al. (aus [Khe02] für eine gleiche Energieaufteilung bei einer elektronischen Summenenergie von 20 eV) können hingegen die experimentellen Daten dann gut beschreiben, wenn die Anregungsamplituden von  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Zuständen explizit getrennt und *ab initio* berechnet werden (die endlichen Öffnungswinkel des Experiments wurden hierbei noch gar nicht berücksichtigt). Diese werden zwar in der Wannier-Theorie auch separat über die Gaußschen Korrelationsfaktoren genähert, jedoch liefert die Anpassung (Fit) über den vollen Raumwinkel von  $4\pi$  für diesen Fall einen zu geringen  $\Sigma$ -Anteil. In etwa gleich große Beiträge der beiden möglichen Molekülsymmetrien ergeben auch für die CCC-Theorie eine sehr heliumähnliche Verteilung. Wir kommen gleich noch einmal auf diesen interessanten Fall zurück.



**Abbildung 5.51:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  für einen Referenzwinkel des ersten Elektrons von  $\theta_{a,e} = 15^\circ$  (roter Pfeil). Es wurde über alle Stellungen der Molekülachse integriert. Die rückwärtige Verlängerung der Pfeilrichtung (rot gestrichelt) kennzeichnet die Auswahlregel D. Die blaue Gerade repräsentiert die Auswahlregel H bzw. I. Die durchgezogene, schwarze Kurve beschreibt den Wirkungsquerschnitt im Sinne der Wannier-Theorie (nach [Red99]). Die gestrichelte, schwarze Linie repräsentiert die Heliumkalibrationsmessung (skaliert an das Maximum der Verteilung). Die strichpunktierte, blaue Linie ist das Ergebnis einer CCC( $H_2$ )-Rechnung (nach [Khe02]) für eine *ab initio* Bestimmung der  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Amplitude. Für die durchgezogene, grüne Kurve wurden in der CCC-Theorie die beiden Anregungsamplituden gleich gewichtet.

Das etwas stärkere Auffüllen der Knotenlinie(n) ist auch im Fall ungleicher Energieaufteilung (sowohl für den Fall eines schnellen Referenzelektrons  $e_a$  „fast“ als auch für das Szenario eines langsamen ersten Elektrons  $e_a$  „slow“) gut zu erkennen (siehe Abbildung 5.55 und Abbildung 5.56). Auch hier stimmen die Polarwinkelverteilungen der Elektronen aus der Heliumdoppelionisation in vielen Winkelbereichen gut mit den Literaturwerten und mit der hier eingezeichneten CCC-Theorie für das Heliumatom (nach A. Kheifets und I. Bray; gestrichelte Linie) überein und stärken das Vertrauen in die gemessenen Datenpunkte (vgl. Abbildung 5.52).

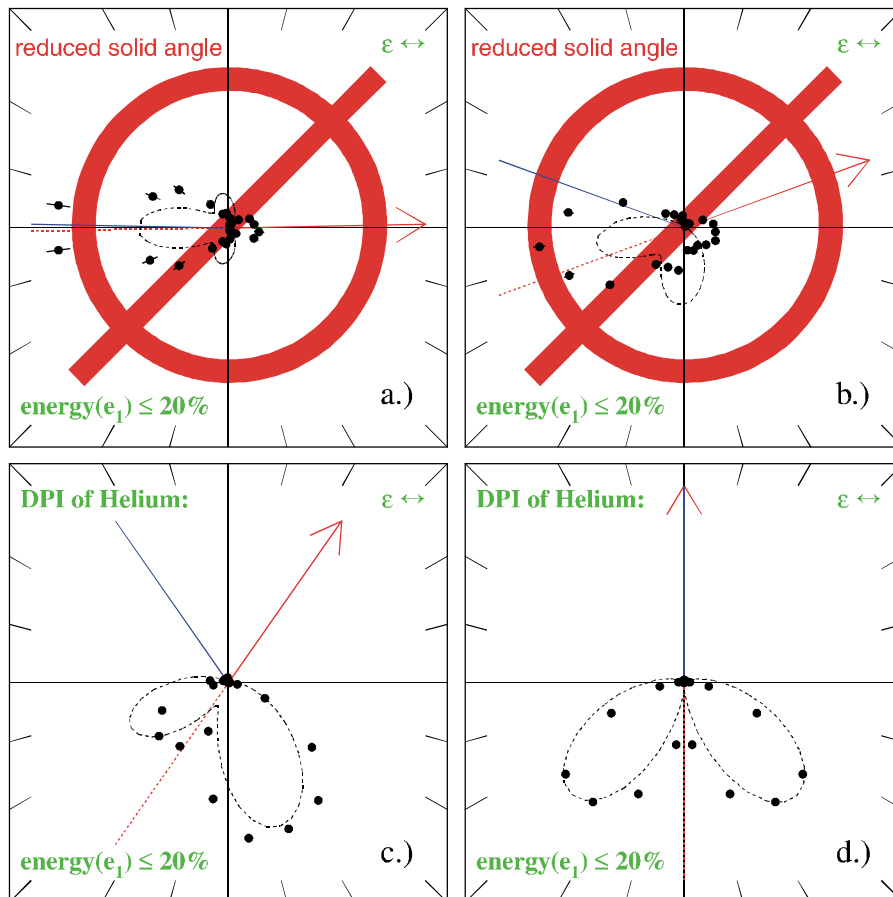




**Abbildung 5.52:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene ( $*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Kenndaten: (a)  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [He\\_e\\_eps\\_fast.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

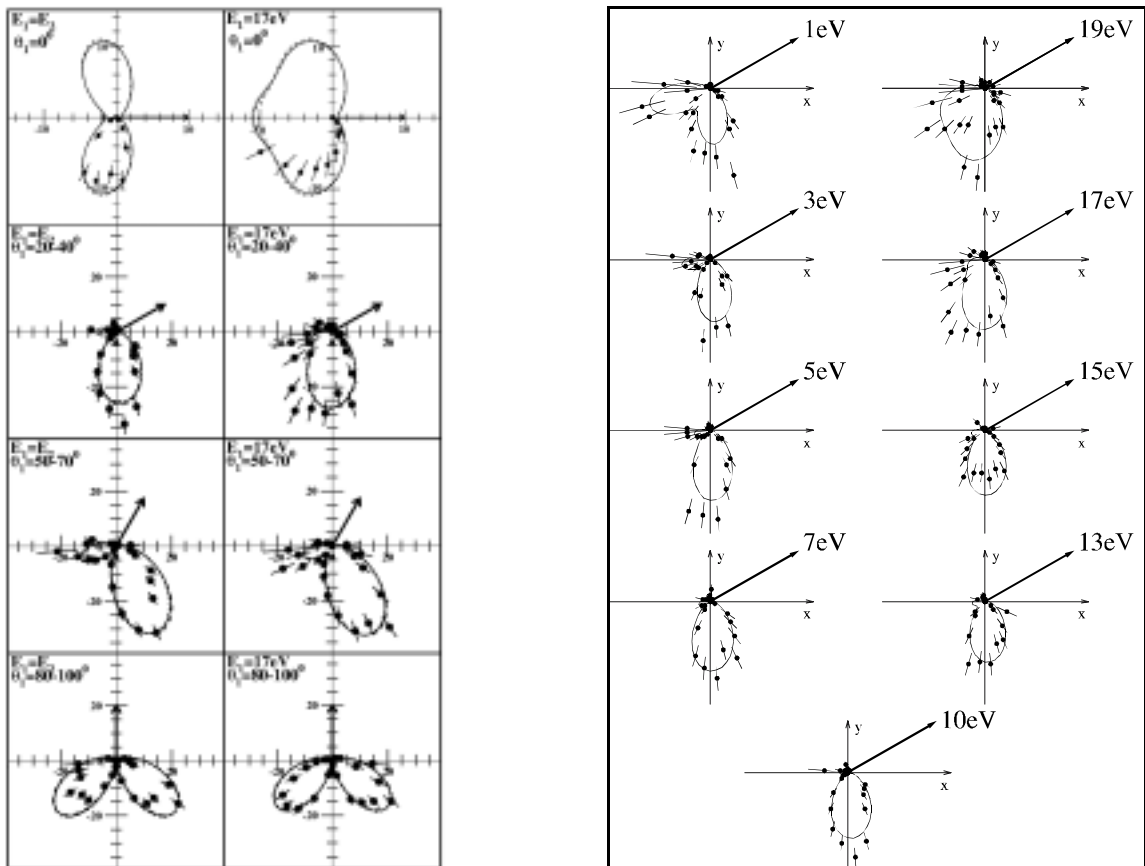
Jedoch erkennt man im Polarwinkelintervall von  $\Delta^*\theta_{a,e} = \pm 25^\circ$  des Referenzelektrons  $e_a$  um die Polarisationsrichtung  $\varepsilon$  markante Abweichungen für den Fall einer Emission eines langsamen, ersten Elektrons  $e_a$  („slow“) von den Theoriewerten. Das Experiment reproduziert nur die Emission von schnellen Elektronen  $e_b$  entlang der Polarisationsachse; die Emission senkrecht dazu wird unterschätzt (siehe Abbildung 5.53a+b). Dies ist eine Folge des Totzeitproblems des Elektronendetektors (DLD80, siehe [ROE02]) der ersten Messung, der diesem Teil des präsentierten Datensatzes entstammt. Warum dies so ist, ist leicht verständlich: Ein langsames erstes Elektron  $e_a$  und ein schnelles zweites Elektron  $e_b$  bedeutet nämlich eine kurze Flugzeitdifferenz  $\Delta\text{TOF}_e$ , da die Polarisationsachse  $\varepsilon$  mit der Abzugsrichtung  $z$  des Spektrometers zusammenfällt. Werden die Elektronen nun zusätzlich noch unter einem kleinen Zwischenwinkel gegeneinander emittiert, so sind auch die Ortsdifferenzen auf dem Detektor sehr gering. Aus Kapitel 2.6.2 und 3.1.5 wissen wir bereits, dass Folgeereignisse im Totzeitkreis des Detektors, was sich für gleichzeitig auftretende, kleine Orts- und Zeitdifferenzen ausbildet, nicht registriert werden können. Für größer werdende Referenzwinkel des ersten Elektrons  $e_a$  wachsen die Ortsdifferenzen aufgrund der vornehmlich entgegengesetzten Emissionsrichtung der beiden Elektronen an und können trotz einer geringer werdenden Flugzeitdiffe-

renz registriert werden. Für Referenzwinkel von unter  $\pm 25^\circ$  gegen die Polarisationsachse ist also der Raumwinkel der Messung eingeschränkt und wird in der Besprechung der Photodoppelionisation von Heliumatomen und Deuteriummolekülen ausgeklammert. Dies betrifft aber nur diese Art der asymmetrischen Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen („slow“). Für das umgekehrte Szenario liegen im Schnitt die größten elektronischen Flugzeitdifferenzen vor und verursachen keine Schwierigkeiten bei der Detektion von Folgeereignissen. Dasselbe gilt für den Fall gleicher Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  mit mittleren Differenzflugzeiten  $\Delta\text{TOF}_e$ .



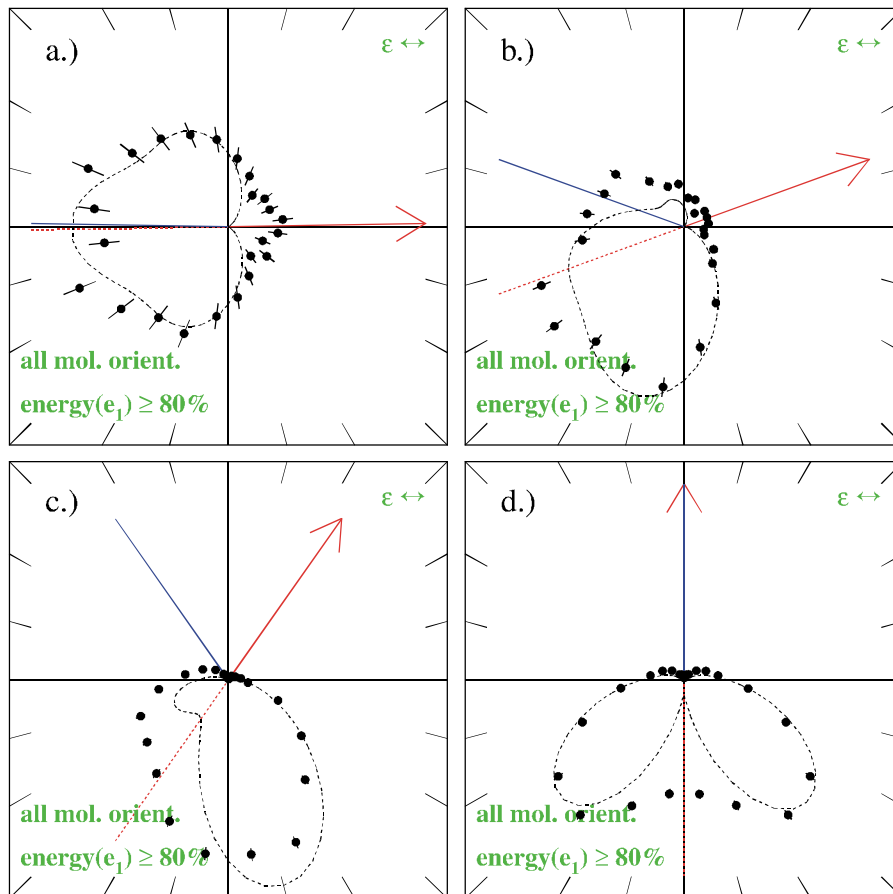
**Abbildung 5.53:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Kenndaten: (a)  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [He\\_e\\_eps\\_slow.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt). Fall (a) und (b) machen den eingeschränkten Nachweisraumwinkel aufgrund der Vielteilchennachweistzeit des MCP-Detektors (DLD80 in Messung 98, siehe [ROE02]) deutlich.

Neben dieser Einschränkung lässt ein Abgleich mit den aus der Literatur bekannten Wirkungsquerschnitten aber auf eine sehr verlässliche Messung schließen (siehe z.B. Abbildung 5.54 bzw. [Ach99 und Brä99]) und bestärkt das Vertrauen in die hier vorgestellten bzw. noch zu präsentierenden Winkelverteilungen der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen.



**Abbildung 5.54:** Dreifach differentieller Wirkungsquerschnitt (TDCS) für die Doppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht und einer Photonenenergie von 99 eV. Linke Seite: Die Elektronenreferenzwinkel und die Energieaufteilung variieren wie eingezeichnet. (linke Spalte) Gleiche elektronische Energieaufteilung (Fall „*equal*“), (rechte Spalte) das Referenzelektron ist schnell (Fall „*fast*“). Die Kurven zeigen eine CCC-Rechnung nach I. Bray und A. Kheifets in der Geschwindigkeits- (durchgezogene Linie) und in der Längsform (gestrichelte Linie). Der Polarisationsvektor weist entlang der Horizontalen (aus [Ach99]). Rechte Seite: Das erste Elektron hat einen festen Referenzwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 30^\circ$ . Der Polarisationsvektor ist parallel zur  $x$ -Achse ausgerichtet. Die Energieaufteilung variiert wie angegeben. Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis einer CCC-Theorie (nach [Khe98c]). Die Datenpunkte sind [Brä98] entnommen worden (aus [Bri00]).

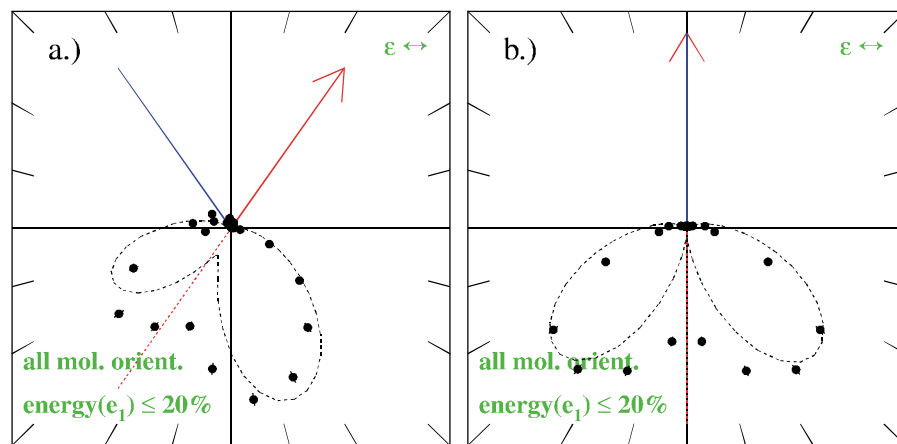
Die wenigen in der Literatur vorhandenen Messungen und Fälle für eine ungleiche Energieaufteilung der Elektronen bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen (siehe Kapitel 1.4.2 bzw. [Sec02] mit  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ ) können demnach nicht überprüft werden. Auffällig ist aber für den Fall eines schnellen Referenzelektrons („*fast*“) die nahezu raumsymmetrische Winkelverteilung der Elektronen im Vergleich mit den doch wohl strukturierten Polarwinkeln des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Zweifachionisation von Heliumatomen mit einem Referenzwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$  für das erste Elektron  $e_a$  (vgl. Abbildung 5.52a und Abbildung 5.55a). Wir können damit das gefundene Ergebnis von D.P. Seccombe et al. (der Fall „*slow*“) zwar nicht direkt bestätigen, aber für die umgekehrte Energieaufteilung („*fast*“) ist ein ähnliches Emissionsmuster für das zweite Elektron  $e_b$  zu beobachten.



**Abbildung 5.55:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = \text{int.}$ ,  $^*\phi_{mol} = \text{int.}$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp-PL\\_fast.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Für den Fall einer rechtwinkligen Emission des Referenzelektrons  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  muss laut der Auswahlregeln A1 und J1 (siehe oben „Wichtige Auswahlregeln“ bzw. Abbildung 5.36) eine durchgängige Knotenlinie (entlang der rot gestrichelten Linie) zu erkennen sein, die unabhängig von der Energieaufteilung der beiden Elektronen ist (siehe z.B. Abbildung 5.55d und Abbildung 5.56b). Im Hinblick auf unsere Kalibrationsmessung trifft das im Rahmen der experimentellen Auflösung für die Photodoppelionisation von Heliumatomen auch zu. Die Winkelverteilung der Elektronen bei der Molekülfragmentation lässt jedoch für eine ungleiche Energieaufteilung ein deutliches Auffüllen dieses Knotenbereichs erkennen. Dies macht jetzt schon die Bedeutung des nuklearen Zweizentrenpotentials deutlich, welches eine neue Quantisierungsachse vorgibt, die nicht mehr fest im Raum des Laborsystems (so wie der Polarisationsvektor  $\epsilon$ ) orientiert ist. Damit gelten in dieser Darstellung nur die reduzierten Auswahlregeln A2 und J2 (mit einer festen Quantisierungsachse in Bezug zu der elektronischen Ebene), und nur sie können Knoten im differentiellen Wirkungsquerschnitt hervorbringen. Der Fall eines schnellen Referenzelektrons „fast“ zeigt nahezu eine identische Verteilung wie die zwei korrespondierenden Spektren im Fall „slow“ (siehe Abbildung 5.56), bei dem das erste Elek-

tron sehr wenig kinetische Energie aufweist, und beide zeigen hier den gleichen mittleren, elektronischen Zwischenwinkel  $^*\theta_{ab}$  auf, der sonst im Fall „slow“ deutlich größer als im Fall „fast“ ist (vgl. [Sec02] bzw. Kapitel 1.4.2 mit  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ ). Die langsamen Elektronen werden also generell deutlich isotroper emittiert als dies für schnelle Elektronen möglich ist. Es hat für den Fall einer rechtwinkligen Emission  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  den Anschein, als wäre der mittlere Zwischenwinkel  $^*\theta_{ab}$  zunächst in etwa mit dem der Heliummessung vergleichbar, jedoch führt der starke Auffülleffekt zu deutlich mehr Ereignissen entlang der Knotenlinie und vergrößert damit wieder den Zwischenwinkel merklich. Dies ist uns bei der Betrachtung der elektronischen Impulsverteilung schon einmal aufgefallen.



**Abbildung 5.56:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Über die Stellung der Molekülachse wurde integriert. Kennndaten:  $^*\theta_{mol} = \text{int.}$ ,  $^*\phi_{mol} = \text{int.}$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  und (b)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp-PL\\_slow.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Die mitunter starke Besetzung entlang der verschiedenen Knotenlinien sind also deutliche Hinweise auf den Einfluss der Molekülachse, die selbst in dieser integralen Darstellung zum Ausdruck kommen. Die internukleare Achse stellt damit für bestimmte Orientierungen eine wichtige, (zusätzliche) ausgezeichnete Richtung des molekularen Endzustandes dar. Diese neue Quantisierungsachse tritt an die Stelle der ausgezeichneten Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$ . Nur so ist es zu erklären, dass eigentlich verbotene Bereiche im Sinne des ortsfesten Laborsystems bevölkert werden können: Das Quantisierungssystem der internuklearen Achse sorgt also vor allem für eine Drehung des relevanten Koordinatensystems und lässt die aus der Heliumdoppelionisation bekannten und zu erwartenden Nullstellen im Raum rotieren bzw. reduziert diese (siehe Auswahlregel F bzw. Abbildung 5.39 und die dazugehörige Diskussion). Umgekehrt gesehen: Unter Umständen vermag die Ausrichtung des nuklearen Zweizentrenpotentials aber auch die Dynamik der Elektronenbewegung entscheidend zu beeinflussen! Die Orientierung der Molekülachse kann einen heliumähnlichen Potentialverlauf hervorrufen aber auch beispielsweise einen Sattel erzeugen, wo sonst im Fall eines Einzentrenpotentials ein attraktiver Kern vorzufinden ist. So ähnlich der differentielle Wirkungsquerschnitt des molekularen Systems dem des atomaren generell auch sein mag, haben wir damit aber bereits

einige Unterschiede feststellen können, die wir der Orientierung der Molekülachse zuschreiben können. Im Folgenden wollen wir daher nach der Stellung der internuklearen Achse zum Zeitpunkt der Photodoppelionisation differenzieren. Wir verbleiben aber bei dieser Diskussion zunächst in der durch den Polarisationsvektor  $\epsilon$  und dem Referenzelektron  $e_a$  ausgezeichneten  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene.

### 5.4.2.2 Vierfach differentielle Wirkungsquerschnitte: QDCS

Für die Darstellung des vierfach differentiellen Wirkungsquerschnitts QDCS wird der oben besprochene dreifach differentielle Wirkungsquerschnitt TDCS (siehe 5.4.2.1) einfach um die Ausrichtung der Molekülachse  $^*\Omega_{\text{mol}}$  erweitert:

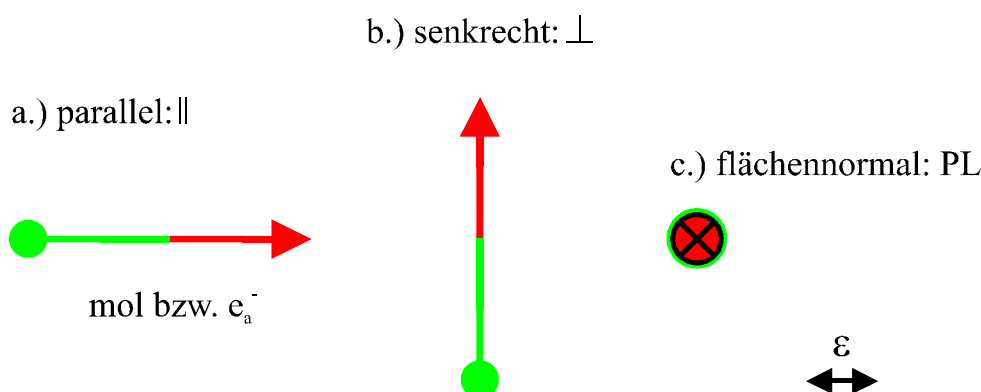
$$^*\text{QDCS} = \frac{d^4 \sigma}{d^* \Omega_{a,e} d^* \Omega_{b,e} d^* \Omega_{\text{mol}} dE_{\text{frac},e}}.$$

Wir benutzen wieder das gedrehte Koordinatensystem, in dem der Polarisationsvektor  $\epsilon$  und das Referenzelektron  $e_a$  eine gemeinsame  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene definieren. Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des eingestrahlten Photons bleibt entlang der Horizontalen ausgerichtet. Die Akzeptanzbereiche des Polarwinkels des ersten Elektrons  $\Delta^* \theta_{a,e} = \pm 12^\circ$  und des Azimutalwinkels des zweiten Elektrons  $\Delta^* \phi_{b,e} = \pm 11.5^\circ$  bleiben dieselben wie oben in 5.4.2.1; auch die Energieaufteilungen werden nicht verändert (siehe Tabelle 5.3). Die Ausrichtung der Molekülachse  $\text{mol}$  wird zu Gunsten einer besseren Statistik zunächst nur sehr grob durch einen großen Akzeptanzbereich festgelegt. Wir sprechen von einer parallelen, senkrechten oder flächennormalen Ausrichtung der internuklearen Achse  $\text{mol}$  in den Spektren der Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in folgenden Fällen:

Ausrichtung von $\text{mol}$ in Referenz zu $\epsilon$	Akzeptanzbereich des Polarwinkels $\Delta^* \theta_{\text{mol}}$	Akzeptanzbereich des Azimutalwinkels $\Delta^* \phi_{\text{mol}}$	Zeichen
parallel	$\Delta^* \theta_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ um $\theta_{\text{mol}} = 0^\circ$	$\Delta^* \phi_{\text{mol}} = \pm 180^\circ$ um $\epsilon$	$\parallel$
senkrecht	$\Delta^* \theta_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ um $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$	$\Delta^* \phi_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ um $\epsilon$ gemessen an der Ordinate	$\perp$
flächennormal	$\Delta^* \theta_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ um $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$	$\Delta^* \phi_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$ um $\epsilon$ gemessen an der Flächennormalen	$\otimes$

**Tabelle 5.8:** Ausrichtung der Molekülachse  $\text{mol}$  in bzw. zu der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene in Referenz zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts.

Diese Konvention kennen wir im ja schon aus der Besprechung der Azimutalwinkelverteilung der Elektronen, und sie gilt prinzipiell für jedes Fragment der Reaktion (siehe auch Abbildung 5.57). So auch zum Beispiel für das Referenzelektron  $e_a^-$ :



**Abbildung 5.57:** Skizze zur Veranschaulichung einer (a) parallelen Ausrichtung des Referenzelektrons  $e_a^-$  (roter Pfeil) bzw. der Molekülachse mol (grüne Hantel) gemessen zur Stellung des Polarisationsvektors  $\epsilon$ , (b) für eine senkrechte Orientierung und (c) einer Ausrichtung entlang der Flächennormalen PL, die aus der Zeichenebene hinausweist. Der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts zeigt immer entlang der Horizontalen.

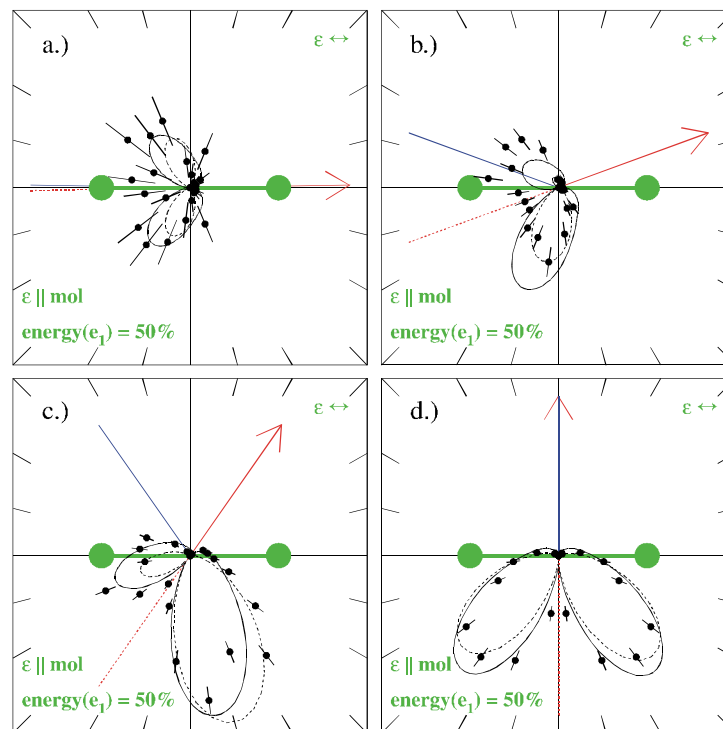
#### 5.4.2.2a Gleiche Energieaufteilung: Fall „equal“

Wir betrachten zunächst den Fall gleicher kinetischer Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  („equal“) und variieren wie oben (vgl. 5.4.2.1) den Polarwinkel des Referenzelektrons  $e_a$  in vier Schritten  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ, 20^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$  bei einer festen Ausrichtung der Molekülachse gegenüber dem Polarisationsvektor  $\epsilon$ . Wir beginnen mit einer parallelen Ausrichtung der internuklearen Achse (||) zu dem festen Raumvektor  $\epsilon$  und erkennen für einen Emissionswinkel des ersten Elektrons  $e_a$  von  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$  zunächst keine Abweichungen von der integralen Darstellung und der Photodoppelionisation von Heliumatomen (siehe oben Abbildung 5.44). Jedoch fällt die Besetzung der zweiten, oberen Keule für die nächsten Einstellungen von  $^*\theta_{a,e} = 10^\circ$  bis  $30^\circ$  nicht derart stark ab wie im Fall des Heliumatoms, sondern die beiden Schleifen bleiben annähernd gleich besetzt (siehe Abbildung 5.58). Wir erkennen nun, woher die Abweichungen der oben gezeigten Polarwinkelverteilungen bei gleichzeitiger Integration über alle Stellungen der Molekülachse von den Heliumdaten bei einem Referenzwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 20^\circ$  bzw.  $15^\circ$  herrühren (vgl. Abbildung 5.46). Gleichzeitig scheint die obere Keule eine Nullstelle entlang der blauen Knotenlinie aufzuweisen, wodurch nun annähernd drei Schleifen zu erkennen sind. Diese Form erinnert stark an die gemessene Verteilung von S.A. Collins et al. (siehe Kapitel 1.4.2 bzw. [Col01]), welche eine ganz ähnliche Struktur aufweist, obwohl bei diesem Experiment über die Stellung der Molekülachse integriert wurde. Für größer werdende Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  gehen die beiden Unterstrukturen in einer gemeinsamen, oberen Keule auf, und auch das Verhältnis der beiden Hauptschleifen gleicht sich dem integralen Fall an, bis bei einem Einstellwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  des ersten Elektrons  $e_a$  gar keine Unterschiede mehr festzustellen sind. Die parallele Ausrichtung der Molekülachse entspricht dabei einem Übergang in einen Endzustand der Reaktion, der eine reine  $^1\Sigma_u^+$

Symmetrie aufweist. Aus Kapitel 4.2.3 ist uns bekannt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. das elektronische Matrixelement eine Funktion der Einstellwinkel der Molekülachse  $^*\theta_{\text{mol}}$  zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist:

$$M_{\text{Elek}} = a_{\Sigma} \cdot \cos ^*\theta_{\text{mol}} + a_{\Pi} \cdot \sin ^*\theta_{\text{mol}} \quad (5.23)$$

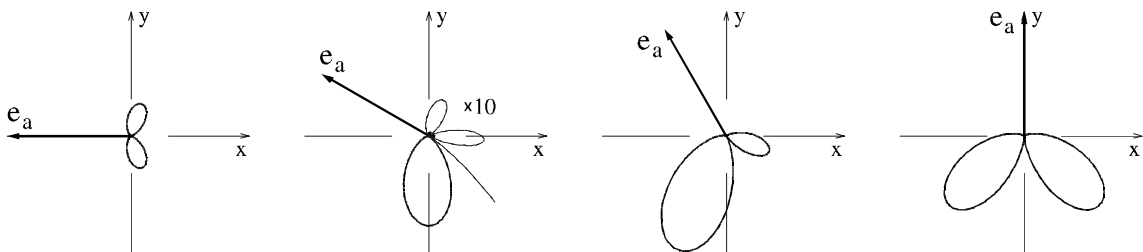
Im Fall der Doppelionisation können also zwei Endzustände mit unterschiedlicher Symmetrie der elektronischen Gesamtwellenfunktion mit den Amplituden  $a_{\Sigma}$  und  $a_{\Pi}$  bevölkert werden, bzw. es tritt eine kohärente Mischung der beiden Anteile der  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Symmetrie auf. Zu diesem Szenario gibt es kein Analogon bei der Photodoppelionisation des Heliumatoms: Dort findet man ausschließlich den Übergang von einem  $^1S_g$ - in einen  $^1P_u$ -Zustand vor. Für das Wasserstoffmolekül bedeutet das aber, dass sich für den Übergang  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u$  ( $M = \Lambda = 0$ ; parallele Ausrichtung der Molekülachse), induziert durch ein einzelnes Photon mit dem Drehimpuls  $1 \cdot \hbar$ , die nukleare Drehimpulsquantenzahl um den Wert 1 ändern muss und beim  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u$ -Übergang (senkrechte und flächennormale Orientierung der internuklearen Achse) der Rotationsquantenzahl unverändert bleiben kann.



**Abbildung 5.58:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $^*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist parallel zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet (vgl. mit Abbildung 5.60 und Abbildung 5.61). Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Kenndaten:  $^*\theta_{\text{mol}} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{\text{mol}} = \text{int.}$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para\\_equal.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{\text{FWHM}} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)



Bildlich gesprochen sorgt der elektrische Feldvektor  $\epsilon$  des Photons im Fall einer parallelen Ausrichtung des Moleküls dafür, dass die Elektronen entlang des nuklearen Zweizentrenpotentials emittiert und gestreut werden und somit ihren Drehimpuls übertragen. Im Fall eines Zustandes mit  $\Sigma$ -Symmetrie zeigt die elektronische Gesamtwellenfunktion keine Beimischung von Drehimpulsen, die von Null verschieden sind. Im Fall einer  $\Pi$ -Symmetrie können auch höhere Drehimpulse der einzelnen Elektronen erwartet werden. Für diese spezielle, parallele Orientierung des Moleküls fallen aber die beiden Quantisierungsachsen der Systeme Atom und Molekül zusammen. Damit liegt *im Sinne der Auswahlregeln* ein sehr »heliumähnliches« Szenario vor (viele molekulare Auswahlregeln sind ja im körperfesten System definiert; „~“). Dies fällt auch insbesondere dadurch auf, dass zum Beispiel die blaue Knotenlinie H des molekularen Falles mit der Auswahlregel F der Heliumionisation zusammenfällt bzw. dass die wirkliche Knotenlinie F eine Sehne auf dem Konus der Auswahlregel H darstellt. Die oben bereits angesprochene Auswahlregel F verbietet bei gleicher elektronischer Energieaufteilung die Emission des dielektronischen Schwerpunktes rechtwinklig zum Polarisationsvektor  $\epsilon$ . Die Anwesenheit der Knotenlinie F unterstützt die Beobachtung einer Aufteilung der oberen Keule in zwei Hälften entlang der blauen Geraden (siehe auch Rechnungen im Sinne einer Wannier-Theorie für die PDI von Heliumatomen in Abbildung 5.59 bzw. [Bri00]).

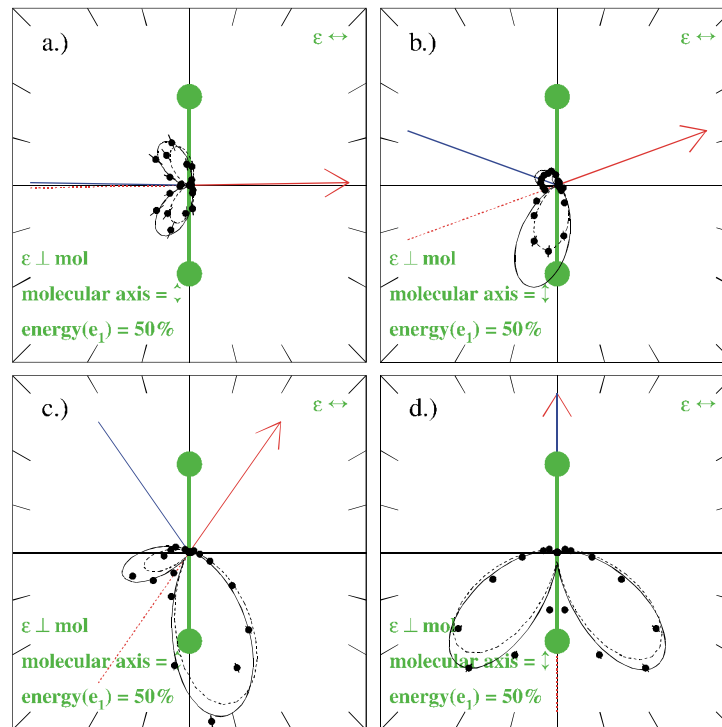


**Abbildung 5.59:** Dreifach differentielle Wirkungsquerschnitte (TDCS) der Photodoppelsonionisation von Heliumatomen für linear polarisiertes Licht, berechnet im Sinne der Wannier-Theorie für vier verschiedene Referenzwinkel:  $^*\theta_{a,e} = 180^\circ, 150^\circ, 120^\circ$  und  $90^\circ$ . Der Polarisationsvektor liegt in der  $x$ - $y$ -Ebene parallel zur  $x$ -Achse. Die gesamte elektronische Anregungsenergie hat einen Wert von 20 eV. Die Wirkungsquerschnitte sind relativ zueinander normiert. Bestimmte Regionen sind um den Faktor 10 vergrößert dargestellt (gestrichelte Kurve); aus [Bri00].

Gleichzeitig liegt aber wie gesagt mit dieser Molekülorientierung ein ausgedehntes Zweizentrenpotential vor. Streuungen an einem nuklearen Potential oder auch eine unterschiedliche Phasendifferenz zwischen den beiden kohärent zu addierenden Elektronenwellen treten in dieser Geometrie am deutlichsten in Erscheinung und können für eine Bevölkung der oberen Halbebene für kleine Referenzwinkel sorgen. Viel wahrscheinlicher jedoch ist eine Bevölkung entlang der Knotenlinie aufgrund der großen, zugelassenen Akzeptanzwinkel. Vor allem der weite, polare Öffnungskegel der Molekülachse (siehe oben Tabelle 5.8) sorgt bereits für eine Beimischung von  $\Pi$ -Zuständen, die vor allem auch dann auffällt, wenn der Referenzwinkel des Elektrons  $e_a$  Werte erreicht hat, bei denen der Konus der Auswahlregel H entsprechend so weit geöffnet ist, dass nun die Auswahlregeln C und H in deutlich verschiedene polare Richtungen (C:  $^*\theta_{b,e} = -^*\theta_{a,e}$  und H:  $^*\theta_{b,e} = 180^\circ - ^*\theta_{a,e}$ ) weisen. Diese Annahme wird unterstützt durch die Wannier-Theorie vierter Ordnung nach T. Reddish und J. Feagin (siehe [Fea98, Red99]): Berücksichtigen wir die entsprechenden Akzeptanzwinkel, erkennen wir

eine Bevölkerung entlang der Knotenlinie. Vernachlässigen wir diese Integration, so erhalten wir eine scharfe Verteilung, die der Form der Photodoppelionisation von Helium gleicht (hier nicht gezeigt).

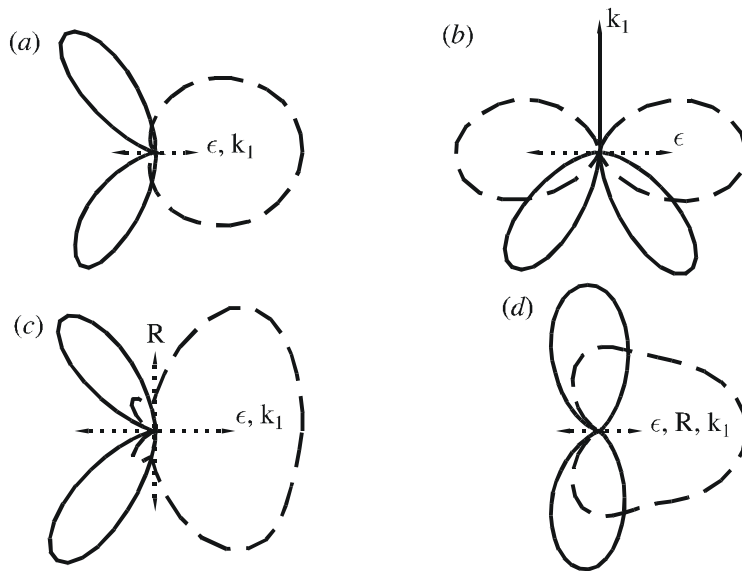
Die senkrechte Orientierung (siehe Abbildung 5.60) sowie die Ausrichtung der Molekülachse parallel zur Flächennormalen PL (vgl. Abbildung 5.62) zeigen im Prinzip keine Unterschiede hinsichtlich der Form der Verteilung untereinander auf und gleichen bis auf den vergrößerten elektronischen Zwischenwinkel  $^*\theta_{ab}$  und dem Auffülleffekt sehr den Polarwinkelverteilungen der Photodoppelionisation des kugelsymmetrischen Heliumatoms.



**Abbildung 5.60:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$  und (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$ , (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perp\\_equal.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Dies bestätigt zum Beispiel auch die 5C-Theorie nach M. Walter et al. (siehe Abbildung 5.61 bzw. [Wal99+00b]). Jedoch können wir für einen elektronischen Referenzwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$  keine Änderung des Zwischenwinkels  $^*\theta_{ab}$  der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  feststellen, wie er im Vergleich mit einer Ausrichtung der Molekülachse entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$  in [Wal99] vorhergesagt wird. Die Daten lassen jedoch auch erkennen, dass für alle Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  eine Fragmentation bei einer senkrechten Orientierung der Molekülachse häufiger vorkommt als bei einer Ausrichtung der internuklearen Achse entlang der Flächennormalen PL (die Amplitude ist in etwa doppelt so groß). Dieser Effekt ist uns schon bei der Untersuchung der Azimutalwinkelverteilung  $\phi_{b,e}$  aufgefallen (sie-

he oben 5.4.1), dessen Fall „parallel“, bei dem das Referenzelektron  $e_a$  und der Polarisationsvektor  $\epsilon$  in die gleiche Richtung zeigen, sich jetzt als eine Seitenansicht dieser speziellen Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  ausweist (in der obigen Abbildung 5.41 der Azimutalwinkelverteilung  $\phi_{b,e}$  ist die interne Ebene lediglich horizontal ausgerichtet; mehr dazu gleich).



**Abbildung 5.61:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen bei gleicher Energieaufteilung  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10 \text{ eV}$  (Fall „equal“) der Elektronen. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist horizontal orientiert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird emittiert wie eingezeichnet: (a und b) Die Molekülachse  $R$  ist entlang der Flächennormalen des Spektrums ausgerichtet, (c und d) die Molekülachse  $R$  liegt wie eingezeichnet in der Ebene. Die durchgezogene Kurve stellt eine 5C-, die gestrichelte Linie eine 4C-Rechnung dar (aus [Wal99]).

Mit einem Blick auf die polare Spektrenserie mit einer Orientierung der Molekülachse entlang der Flächennormale PL wird aber auch die Ähnlichkeit des bindenden, molekularen Potentialverlaufs mit dem atomaren Fall deutlich (siehe Abbildung 5.62). Für diese Stellung der internuklearen Achse kann das Molekül scheinbar zu einem heliumähnlichen, effektiven Potential zusammengefasst werden, auch wenn die elektronischen Zwischenwinkel  $^*\theta_{ab}$  im Mittel etwas größer sind <sup>98</sup>. Durch diese spezielle Stellung der Molekülachse herrscht in der Beobachtungsebene (die  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene) die gleiche Rotationssymmetrie um den Ursprung vor wie im Fall eines nuklearen Einzentrenpotentials (Heliumatom) auch. Im Sinne einer Beschreibung eines Molekülzustandes durch quasiatomare Zustände mit einer  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Symmetrie, hat die Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion in Referenz zum angreifenden Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts in diesem Fall demnach keine andere räumliche Struktur wie die des Heliumatoms. Liegt das Molekül mit in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene, scheint dies auch der Fall zu sein, da sich die Form der Verteilungen bis auf die Amplitude nicht unterscheidet (siehe Abbildung 5.60). Die Symmetrie des molekularen Endzustandes weist aber in beiden Fällen einen  $^1\Pi_u$ -

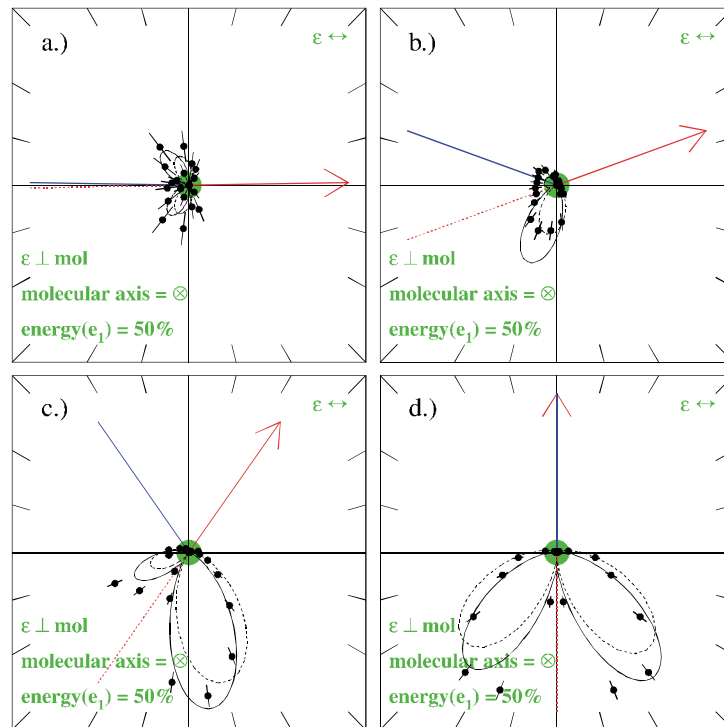
<sup>98</sup> M. Walter et al. vermuten (siehe [Wal99+00b]), dass die beiden Elektronen durch das ausgerichtete Zweizentrenpotential weniger abgeschirmt werden als dies beim Heliumatom der Fall ist. Aus diesem Grund sollen sich die beiden Elektronen stärker voneinander abstoßen können, was sich in einem vergrößerten mittleren Zwischenwinkel  $^*\theta_{ab}$  bemerkbar machen muss. Demnach ist es einleuchtend, dass M. Walter et al. einen kleineren elektronischen Zwischenwinkel  $^*\theta_{ab}$ , für eine Ausrichtung der Molekülachse parallel zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  und einem Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  von  $0^\circ$ , erwarten. Wie bereits erwähnt, können wir diese Vorhersage im Rahmen des statistischen Fehlers der Datenpunkte jedoch nicht bestätigen. Vielleicht sorgt ein Fokussierungseffekt nach Art von [Poo84] der attraktiven Nukleonen bei den Elektronen dafür, dass dieser kleinere Zwischenwinkel wieder „aufgebogen“ wird und sich damit erneut vergrößert, womit schließlich kein Unterschied mehr zu den anderen Molekülorientierungen zu erkennen ist !?

Charakter auf; eine Übertragung von Drehimpuls auf die molekulare Achse wäre also möglich. Durch die Ausrichtung der Molekülachse rechtwinklig zu aber in der Ebene mit dem Polarisationsvektor  $\varepsilon$  entfällt die Wirksamkeit der Auswahlregel H (blau eingezeichnete Linie), da diese nur für  $\Sigma$ -Zustände anwendbar ist (siehe Abbildung 5.62). Die Regel H wäre nun auch sonst auf dem Konus der rot gestrichelten und der Verlängerung der blauen Linie in der vom Referenzelektron  $e_a$  abweisenden Halbebene zu erkennen, da sich die Quantisierungsachse ja um  $90^\circ$  gedreht hat. Stattdessen greift nun aber die Auswahlregel I entlang der blauen Linie (der Konus geht um die Molekülachse und beinhaltet die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$ ). Hier wird deutlich, dass beide Auswahlregeln für das körperfeste Koordinatensystem (indiziert durch „ $\sim$ “) definiert wurden, sodass sich bei einer senkrechten Ausrichtung der Molekülachse auch die Quantisierungsachse um  $90^\circ$  in der Ebene dreht (vgl. auch Abbildung 5.60). Eine Population entlang der Knotenlinie, wie für einen Referenzwinkel von ca.  $\theta_{a,e}^* = 20^\circ$  zu sehen ist, ist demnach eigentlich nicht zulässig. An dieser Stelle wollen wir wieder annehmen, dass die großen Akzeptanzwinkel der Molekülachse  $\Delta^*\theta_{mol}$  und  $\Delta^*\phi_{mol}$  und des zweiten Elektrons  $\Delta^*\phi_{b,e}$  (siehe z.B. oben „Kenndaten“ in Abbildung 5.60) für ein Zulaufen dieser Nullstelle verantwortlich gemacht werden können; wir werden später noch einmal darauf zurückkommen und dies bestätigen.

Im Fall einer Ausrichtung der internuklearen Achse entlang der Flächennormalen PL muss die Quantisierungsachse erneut um  $90^\circ$  gedreht werden (diesmal aus der Zeichenebene heraus, siehe Abbildung 5.62). Die Auswahlregel I gilt aber weiterhin entlang der blauen Linie. Dies kommt durch die gegenphasige Wechselbeziehung der beiden Elektronen in den azimutalen Winkeln des körperfesten Molekülsystems zustande:  $|\tilde{\phi}_{a,e} - \tilde{\phi}_{b,e}| = 180^\circ$ . Diese Stellung der Quantisierungsachse gibt nun nämlich einen Blick auf die azimutalen Winkel des *körperfesten* Systems frei; die polaren Winkel  $\tilde{\theta}$  des Molekülsystems weisen aus der Zeichenebene hinaus bzw. in sie hinein. Die gezeichneten Datenpunkte des zweiten Elektrons  $e_b$  repräsentieren damit hier die, in der Diskussion der Azimutalwinkel festgehaltenen, Referenzelektronen  $e_a$  und umgekehrt. Durch diese Ausrichtung fällt die Auswahlregel H in dieser Ansicht mit der Regel D und der Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  (roter Pfeil) zusammen; D und die Emissionsrichtung weisen dabei wirklich in dieselbe Richtung. Die Auswahlregel H weist nach wie vor in die Richtung  $\tilde{\theta}_{b,e} = 180^\circ - \tilde{\theta}_{a,e}$ , also in die Zeichenebene hinein oder hinaus (beachten Sie das „ $\sim$ “-Symbol).

Nach wie vor beherrscht auch der Endzustand mit einer  $\Pi$ -Symmetrie den Phasenraum. Die Auswahlregel A2, welche unabhängig von der elektronischen Energieaufteilung gilt, bewirkt, dass zudem  $\Sigma$ -Zustände in dieser Ebene, abgesehen von den zulässigen Akzeptanzwinkeln, nicht vorkommen können. Dies erklärt nun auch die geringere Amplitude in den hier gezeigten Polarwinkelverteilungen gegenüber einer senkrechten Molekülausrichtung in der elektronischen Ebene, wie sie uns weiter oben schon aufgefallen ist (vgl. Abbildung 5.60 und Abbildung 5.62). In beiden Fällen sind zwar  $\Sigma$ -Zustände ausgeschlossen, aber wir haben schon bei der Diskussion der Azimutalwinkel festgestellt, dass der Stellung der Molekülachse eine messbare Bedeutung zukommt, die sich in einem Anisotropieparameter  $\beta_e$  bemerkbar macht, der von Null verschieden ist. Liegen beide Elektronen nahezu in einer Ebene mit der molekularen Achse, was eigentlich verboten ist (Regel A1, A2 und J2), jedoch gewährleistet wird durch endliche, aber genügend geringe Akzeptanzbereiche, so erhält man einen  $\beta_e$ -Parameter von circa 0.04 (siehe oben Tabelle 5.5) und damit eine isotrope Verteilung um die

Achse des Polarisationsvektors  $\epsilon$ . Doch durch die im Vergleich zum obigen Fall nahezu doppelt so großen zulässigen Öffnungswinkel gilt für diese Betrachtung eher der  $\beta_e$ -Parameter der integralen Darstellung von etwa 0.13 bis 0.4 und damit eine ovale Form mit einem Aphel in Richtung der Kerne vom Symmetriezentrum des Moleküls aus gesehen. Diesen Gedanken werden wir gleich noch einmal aufgreifen.



**Abbildung 5.62:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist entlang der Flächennormalen PL des Spektrums ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_PL\\_equal.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Für einen Referenzwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  des ersten Elektrons  $e_a$  fallen in der Konfiguration einer Ausrichtung der Molekülachse entlang der Flächennormalen PL (siehe Abbildung 5.62d) die Auswahlregeln I, H und D auf eine gemeinsame Linie zusammen (blau), und gleichzeitig tritt weiterhin die Auswahlregel C entlang der rot gestrichelten Linie in Erscheinung, die eine Emission unter einem Zwischenwinkel von  $^*\theta_{ab} = 180^\circ$  verhindert.

Letztendlich bewirken die Auswahlregeln A1, C, H und J2 für den senkrechten Fall (siehe Abbildung 5.60) und A1, A2 und C für die Orientierung der Molekülachse entlang der Flächennormalen (siehe Abbildung 5.62), sowie die Auswahlregeln C und I für die parallele Ausrichtung der internuklearen Achse in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$ , dass für einen Emissionswinkel von  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  des ersten Elektrons  $e_a$  die Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in allen drei Fällen (auch teils unabhängig von der elektronischen Energieaufteilung durch A1, A2 und J2) sehr eingeschränkt ist und nahezu die gleiche Form aufweist (ab-

gesehen von der relativen Häufigkeit). Wir kommen gleich noch einmal auf diesen Fall zurück. Dies gilt für die Halbebene, die gegen die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  weist. Gegen eine Aussendung der beiden Elektronen in dieselbe Richtung bei einem Referenzwinkel von  ${}^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  des ersten Elektrons  $e_a$  sprechen für den senkrechten Fall die Regeln A1, D, I und J2, für den Fall einer Ausrichtung der Molekülachse entlang der Flächennormalen die Auswahlregeln A1, A2, D, I und H und im Fall einer parallelen Ausrichtung der internuklearen Achse in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  die Regeln D und H. Das Gleiche lässt sich auch für einen Referenzwinkel von  ${}^*\theta_{a,e} = 0^\circ$  zusammenstellen. Zur besseren Übersicht seien hier die Wirkungsbereiche für diese Spezialfälle einmal tabellarisch aufgelistet. Eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  ist dann durch die folgenden Auswahlregeln für die angegebenen Spezialfälle in die jeweiligen Halbebenen verboten:

Ausrichtung der Molekülachse mol in Referenz zu $\epsilon$	Emission in die Halbebene des Referenzelektrons $e_a$		Emission gegen die Halbebene des Referenzelektrons $e_a$	
	${}^*\theta_{a,e} = 0^\circ$	${}^*\theta_{a,e} = 90^\circ$	${}^*\theta_{a,e} = 0^\circ$	${}^*\theta_{a,e} = 90^\circ$
parallel $\parallel$	D, I, J2	D, H	C, H, J2	C, I
senkrecht $\perp$	D, H	A1, D, I, J2	C, I	A1, C, H, J2
flächennormal $\otimes$	A2, D, H	A1, A2, D, H, I	A2, C, I	A1, A2, C
Markierung	roter Pfeil	roter Pfeil + blaue Linie	rot gestrichelte + blaue Linie	rot gestrichelte Linie

**Tabelle 5.9:** Die zusammengestellten Auswahlregeln verbieten eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  in oder gegen die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  in Abhängigkeit von der Stellung der Molekülachse und dem Emissionswinkel des ersten Elektrons  $e_a$  gegen den elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts.

Die Wannier-Theorie vierter Ordnung nach T. Reddish und J. Feagin kann die elektronischen Winkelverteilungen für alle hier vorgestellten Molekülorientierungen bei den allermeisten Referenzwinkeln  ${}^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  ausreichend gut beschreiben. Merkliche Abweichungen treten dabei vor allem für Referenzwinkel  ${}^*\theta_{a,e}$  im Bereich zwischen  $10^\circ$  und  $30^\circ$  auf. Die Ursache dieser Diskrepanzen bleibt zunächst ungeklärt.

Bis jetzt haben wir die Stellung der Molekülachse recht grob im Raum orientiert, indem wir die Akzeptanzbereiche der polaren und azimutalen Winkel sehr groß gefasst haben, um eine hinreichend gute Statistik in den besprochenen Spektren zu erzielen. Um den Einfluss der Stellung der internuklearen Achse etwas genauer zu untersuchen, werden wir im Folgenden das Referenzelektron  $e_a$  unter einem festen Polariswinkel mit einer Akzeptanz von  $\Delta {}^*\theta_{a,e} = \pm 10^\circ$  für die Winkel  ${}^*\theta_{a,e} = 20^\circ$  und  ${}^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  und einer Akzeptanz von  $\Delta {}^*\theta_{a,e} = \pm 5^\circ$  für die rechtwinklige Emission von  ${}^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  fixieren, während wir die Molekülachse mol in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene und auch senkrecht zu dieser rotieren lassen. Dabei wird der polare oder auch der azimutale Öffnungswinkel der Molekülachse  $\Delta {}^*\theta_{\text{mol}} = \Delta {}^*\phi_{\text{mol}} = \pm 12^\circ$  betragen dürfen. Wir behalten die oben (siehe Tabelle 5.3) definierten, elektronischen Energieaufteilungsbereiche von  $\Delta E_{\text{frac},e} = \pm 0.1$  bei und lassen einen etwas größeren Azimutalwinkel des zweiten Elektrons

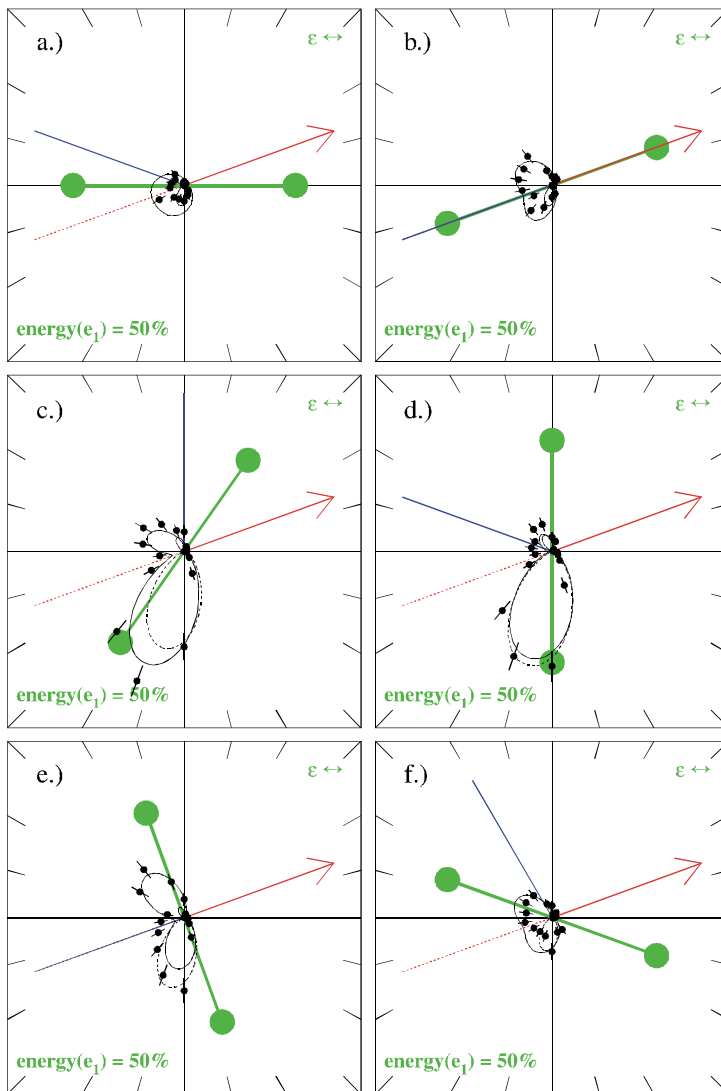
$\Delta^* \phi_{b,e} = \pm 30^\circ$  zu. Falls keiner Variation unterworfen, bleibt der azimutale Öffnungswinkelbereich der Molekülachse bei  $\Delta^* \phi_{b,e} = \pm 45^\circ$  in Referenz zur  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene. Eine schärfere Restriktion der Öffnungswinkel ist leider nicht möglich; schon unter diesen Bedingungen leidet die Statistik der Datenpunkte, wie wir an einigen redundanten Spektren in Bezug zu den eben präsentierten Winkelverteilungen erkennen werden.

Wir fixieren zunächst unser Referenzelektron  $e_a$  unter einem Polarwinkel von  $^* \theta_{a,e} = 20^\circ$  gegen den Polarisationsvektor  $\varepsilon$  des einfallenden Lichts und varrieren die Einstellung der Molekülachse in sechs Schritten:  $^* \theta_{mol} = 0^\circ, 20^\circ, 55^\circ, 90^\circ, ^* \theta_{a,e} + 90^\circ$ , und  $180^\circ - ^* \theta_{a,e}$  (siehe Abbildung 5.63). Der Fall einer parallelen Einstellung der Molekülachse  $^* \theta_{mol} = 0^\circ$  in Bezug zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist redundant mit einem oben bereits besprochenen Spektrum (siehe Abbildung 5.58b). In dieser Darstellung ist die Statistik leider nicht so gut, sodass die Nullstelle entlang der rot gestrichelten Knotenlinie (Auswahlregel C) nicht zu erkennen ist. Jedoch fällt erneut die nahezu symmetrische Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  um die Achse der Auswahlregeln C und D deutlich auf. Auch die Nullstelle entlang der blauen Linie (Auswahlregel H) ist stärker ausgewaschen als vorher. Wir können annehmen, dass diese nur zu erkennen ist, wenn wir die azimutalen Öffnungswinkel der Molekülachse  $\Delta^* \phi_{mol}$  und vor allem den des zweiten Elektrons  $\Delta^* \phi_{b,e}$  sowie die Energieaufteilung  $E_{frac,e}$  schärfer fassen können. Die Auswahlregel H verlangt eigentlich gleiche azimutale Winkel  $\tilde{\phi}_{a,e} = \tilde{\phi}_{b,e}$ ; durch das Öffnen des elektronischen Akzeptanzbereiches auf  $\Delta^* \phi_{b,e} = \pm 30^\circ$  haben wir dieser Bedingung entgegengewirkt. Auch die Auswahlregeln C und J2 sind sehr sensitiv auf diesen azimutalen Winkel, da wir nun durch die Integration über den größeren elektronischen Akzeptanzbereich polare Zwischenwinkel  $^* \theta_{ab}$  einschließen, die im Schnitt deutlich näher bei  $180^\circ$  liegen. In diesem Moment wird die Dicke der elektronischen Ebene zudem sehr groß, sodass die vier Teilchen weit weniger oft genau in einer Ebene liegen können (die Regel J2 greift dann nicht mehr).

Für einen einfachen Vergleich ist die Wannier-Theoriekurve des atomaren Falles von Helium eingezeichnet (skaliert an das Maximum der Verteilung in der unteren Halbebene des Spektrums) und die halbklassische Rechnung nach J. Feagin (siehe [Red99], Kapitel 4.3.4 und Anhang C) im Sinne einer Wannier-Theorie vierter Ordnung, die eine Stellung der Molekülachse und die jeweilige, elektronische Energieverteilung berücksichtigt (siehe auch Anhang C); die Integration über die zulässigen Akzeptanzbereiche (siehe „Kenndaten“ in der Bildunterschrift von Abbildung 5.63) sorgt dabei für das Auffüllen der Knotenlinien.

Diese annähernd symmetrische Emission bleibt in etwa bis zu einem polaren Einstellwinkel der Molekülachse von  $^* \theta_{mol} = 40^\circ$  erhalten. Von da ab wird die Verteilung immer ähnlicher dem elektronischen Emissionsmuster der Photodoppelionisation von Heliumatomen. Bei einem molekularen Polarwinkel von  $^* \theta_{mol} = 90^\circ$  ist dies fast erreicht (reiner  $\Pi$ -Endzustand), jedoch ist die Besetzung der oberen Schleife immer noch zu erkennen. Während der Rotation der Molekülachse bis zu dieser Position, ist eine auffällige Besetzung entlang der blauen Knotenlinie H zu erkennen. Für die rechtwinklige Orientierung geht sie, wie schon oben gesehen (vgl. Abbildung 5.36), in die Auswahlregel I über. Im Zwischenbereich ist diese Knotenlinie nicht relevant, und eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  unter diesen Polarwinkeln, wie er im Fall des Heliumatoms für einen derartigen Referenzwinkel des ersten Elektrons  $e_a$  nie vorkommt, ist möglich. Hier wird erneut deutlich, dass durch die Variation der Stellung der Molekülachse vor allem die relevante Quantisierungsachse und die Symmetrieachse im Raum

rotiert, wodurch nun Emissionswinkel entlang der blauen Linie vorkommen dürfen. Der Grund ist einfach, dass für derartige molekulare Zwischenwinkel  $^*\theta_{\text{mol}}$  eine Überlagerung aus  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Endzuständen des elektronischen Phasenraums besetzt werden können, die den Auswahlregeln H bzw. I des Laborsystems nicht unterliegen. Im Phasenraum des elektronischen Endzustandes bei der Photodoppelionisation des Heliumatoms hingegeben ist außer dem Endzustand der  $^1P_u$ -Symmetrie ja gar kein anderer Zustand populierbar und damit die Nullstelle immer präsent.



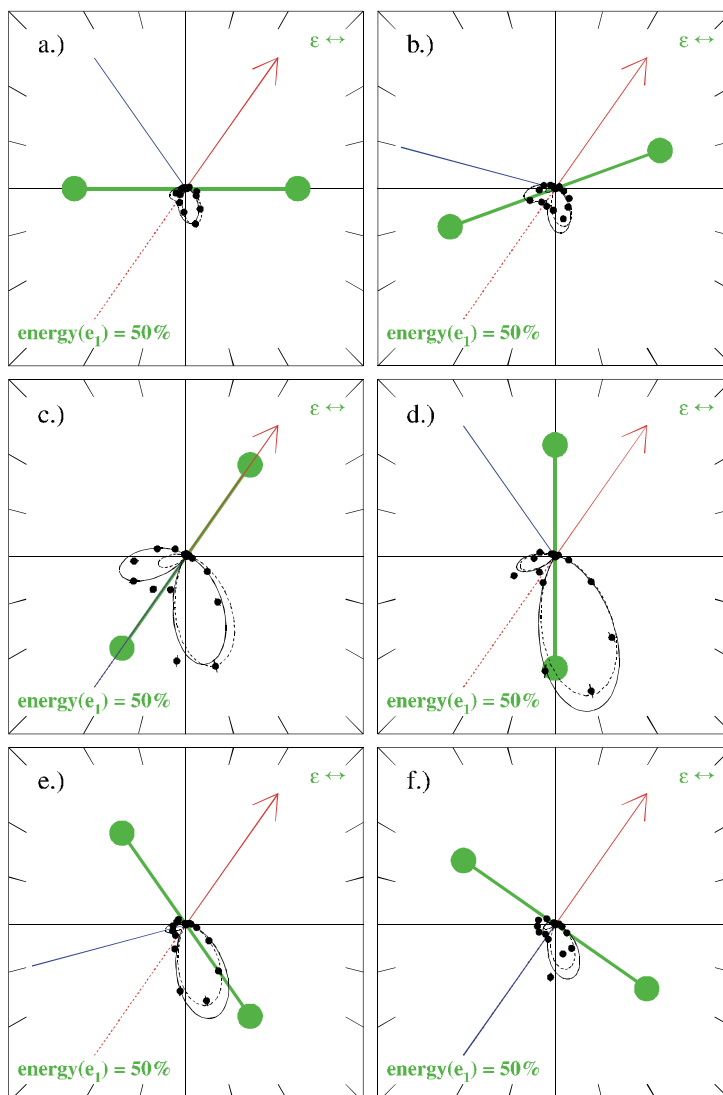
**Abbildung 5.63:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $^*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $^*\theta_{\text{mol}} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$ , (d)  $90^\circ$ , (e)  $110^\circ$  und (f)  $160^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 20^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_equal20.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{\text{FWHM}} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Die Wannier-Theorie vierter Ordnung unterstützt diese einfache Erklärung und überschätzt teilweise sogar die Emission entlang der blauen Knotenlinie im Vergleich zu einer Emission in die untere Halbebene ( $^*\theta_{\text{mol}} = ^*\theta_{a,e} + 90^\circ$ ). Für diesen speziellen Fall, einem molekularen Einstellwinkel, der rechtwinklig zum Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  angeordnet ist  $^*\theta_{\text{mol}} = ^*\theta_{a,e} + 90^\circ$ , ist für die experimentellen Datenpunkte wieder eine auffallend symmetrische Verteilung der beiden Schleifen um die Emissionsrichtung  $^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$  zu erkennen. In diesem Moment liegt die Quantisierungsachse mol nun auch wieder rechtwinklig zur Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$ , und die körperfesten Auswahlregeln  $\tilde{H}$ ,  $\tilde{C}$  und  $\tilde{J}_2$  fallen nun wieder zusammen und verbieten eine Emission entlang der rot gestrichelten Linie. Für größer werdende Polarwinkel des Moleküls  $^*\theta_{\text{mol}}$  ist sogar eine bevor-



zugte Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  in die obere Halbebene, entlang der blauen Linie festzustellen. Ab einem molekularen Einstellwinkel von etwa  ${}^*\theta_{\text{mol}} = 180^\circ - {}^*\theta_{a,e}$  bildet sich diese Asymmetrie aber wieder zurück.

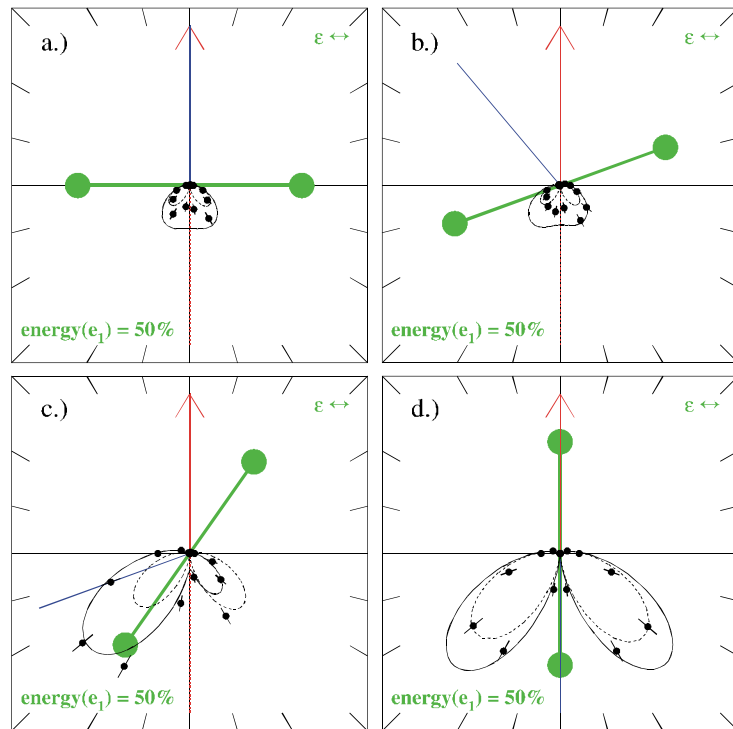
Für einen festen Referenzwinkel von  ${}^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  für das erste Elektron  $e_a$  ist ein derart eindrucksvolles Wechselspiel zwischen den beiden keulenförmigen Polarwinkelverteilungen des zweiten Elektrons  $e_b$  bei einer Rotation der Molekülachse in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene nicht zu beobachten (siehe Abbildung 5.64). Die untere Schleife bleibt im Durchschnitt immer doppelt so stark besetzt, und damit erscheint die Winkelverteilung weit weniger sensitiv auf die Einstellung der Molekülachse. Zu einem gleichen Anwachsen der beiden Verteilungen bei einer parallelen Einstellung der Molekülachse in Bezug zum Referenzelektron  $e_a$  kommt es nicht, da für molekulare Polarwinkel  ${}^*\theta_{\text{mol}}$  nahe der  $90^\circ$  der starke  $\Pi$ -Charakter des Endzustandes der Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  schon wieder eine heliumähnliche Form aufzwingt. Für  ${}^*\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  ist die Verteilung der Molekülfragmentation fast kongruent mit der elektronischen Verteilung bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen. Dennoch sind für sehr viele Einstellwinkel der Molekülachse auch Emissionen entlang der nuklearen Verbindungslinie zu beobachten. Diese sind hier aber nicht unbedingt auf eine attraktive Wirkung des nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potentials zurückzuführen.



**Abbildung 5.64:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  ${}^*\theta_{\text{mol}} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$ , (d)  $90^\circ$ , (e)  $125^\circ$  und (f)  $145^\circ \pm 12^\circ$ ,  ${}^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  ${}^*\theta_{a,e} = 55^\circ \pm 10^\circ$ ,  ${}^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  ${}^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_equal55.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{\text{FWHM}} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Man erkennt aus der Betrachtung der elektronischen Winkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  für die beiden eben besprochenen Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e} = 20^\circ$  und  $55^\circ$ , dass für eine Ausrichtung der Molekülachse unter  $^*\theta_{mol} = 90^\circ$  die Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons sehr dem elektronischen Emissionsmuster der Photodoppelionisation von Heliumatomen gleicht. Für beliebige, polare Zwischenwinkel der Molekülachse  $^*\theta_{mol}$  im Intervall von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  nimmt die Verteilung  $^*\theta_{b,e}$  wieder den leicht erhöhten elektronischen Zwischenwinkel  $\theta_{ab}$  an, der das Emissionsmuster der Molekülfragmentation von der des Heliumatoms unterscheidet.

Für einen elektronischen Referenzwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  kann man noch einmal den Einfluss der Stellung der Molekülachse gut erkennen (siehe Abbildung 5.65). Für einen molekularen Polarwinkel von  $^*\theta_{mol} = 0^\circ$  werden nur  $\Sigma$ -Zustände besetzt (Auswahlregeln: C, H und J2). Die Nullstelle ist aufgrund des endlichen Akzeptanzwinkels so gut zu sehen. Dies unterstützt auch die halbklassische Wannier-Theorie, die alle Integrationen über die zugelassenen Akzeptanzwinkel berücksichtigt. Es fällt aber deutlich auf, dass bis zu einem Einstellwinkel der Molekülachse von etwa  $^*\theta_{mol} = 30^\circ$  die Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  nahezu senkrecht zur internuklearen Verbindungslinie mol verläuft, und damit die symmetrische Verteilung um die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  gebrochen wird. In diesem Bereich werden vorwiegend nur  $\Sigma$ -Zustände des elektronischen Phasenraums des Endzustandes bevölkert. Über den Einstellwinkel von  $^*\theta_{mol} = 45^\circ$  hinaus werden nun aber zusätzlich immer mehr  $\Pi$ -Zustände angeregt, die kohärent zu überlagern sind. In diesem Fall versucht die Emissionsrichtung des zweiten Elektrons  $e_b$  der Ausrichtung der molekularen Achse zu folgen, was aber nicht bedeuten muss, dass dies aufgrund der attraktiven Wirkung des nuklearen Potentials zustande kommt. Dies könnte die Wannier-Theorie auch gar nicht quantifizieren, da die Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Nukleon hier gar keine Rolle spielt. Die Emission senkrecht zur Molekülachse stirbt aus. Aufgrund der elektronischen Coulomb-Abstoßung werden die Elektronen aber nur in die Richtung des Nukleons hin ausgesendet, welches weiter vom Referenzelektron  $e_a$  entfernt ist; eine Emission in dieselbe Halbebene ist nicht möglich. Ab einem Polarwinkel des Moleküls von ca.  $^*\theta_{mol} = 60^\circ$  wächst die zweite Keule senkrecht zur Molekülachse wieder an, um für einen molekularen Einstellwinkel von  $^*\theta_{mol} = 90^\circ$  wieder einen sehr heliumähnlichen Charakter aufzuweisen; in diesem Moment werden wieder nur noch Endzustände mit einer  $\Pi$ -Symmetrie populiert. Die Wannier-Theorie vierter Ordnung unterstützt die experimentelle Beobachtung quantitativ; es herrscht eine gute qualitative Übereinstimmung der Verteilungsformen der Theorie mit dem Experiment. Für einen rechtwinkligen Einstellwinkel des Moleküls  $^*\theta_{mol} = 0^\circ$  ist jedoch eine deutliche Abweichung in den Amplituden im Bereich des Knotens zu erkennen; die experimentellen Daten zeigen eine schärfere Nullstelle als die Theorie, welche die endlichen Akzeptanzwinkel berücksichtigt. Dennoch ist hier diese einfache halbklassische Theorie als sehr erfolgreich zu erachten. Die 5C- und 4C-Rechnungen liefern bis auf den letzten Sonderfall ( $^*\theta_{mol} = 90^\circ$ ) deutlich andere Ergebnisse (siehe [Wal99 und Wal00b]) und können die Datenpunkte damit nicht annähernd reproduzieren.



**Abbildung 5.65:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $^*\theta_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$ , (d)  $90^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_equal90.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Wir erkennen, dass, wie wir schon weiter oben festgestellt haben (vgl. 5.2), im Allgemeinen die  $\Pi$ -Symmetrie den Endzustand dominiert; die meisten Auswahlregeln verbieten Übergänge in Zustände mit  $M$  bzw.  $\Lambda = 0$ . Das System ist nur dann in der Lage, in größerem Maße reine  $\Sigma$ -Zustände zu bevölkern, wenn die Molekülachse nahezu parallel zum elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$  des Lichts ausgerichtet ist. Wenn die Molekülachse circa  $45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  gegen die Emissionsrichtung des Referenzelektrons geneigt ist, erscheint die Emission der Elektronen  $e_b$  asymmetrisch und erfolgt entlang des attraktiven, nuklearen Potentials aber nur in die Halbebene, die dem ersten Elektron abgewandt ist. Dieses Verhalten tritt nur dann in Erscheinung, wenn die Stellung der Molekülachse nicht mit der Ausrichtung des Polarisationsvektors  $\varepsilon$  zusammenfällt. Ist dies der Fall, so antwortet das System mit einem Übergang in einen Endzustand mit  $\Sigma$ -Symmetrie, der aufgrund der Auswahlregeln entsprechend eingeschränkt ist. In den Zwischenbereichen des molekularen Einstellwinkels vermischen die beiden Endzustände verschiedener Symmetrie. In welchem Maße bzw. unter welchem Verhältnis dies geschieht, lässt sich anhand dieser differentiellen Darstellung der elektronischen Polarwinkel nicht für die Gesamtwellenfunktion ablesen. Wir werden später eine andere Auftragungsweise wählen, in der dies möglich sein wird. An dieser Stelle vermag nur die Theorie Aufschluss über die Population der Endzustände geben. Die Mischung der Anregungsamplituden  $g_\Sigma$  und  $g_\Pi$  wird dabei von der Wannier-Theorie scheinbar gut beschrieben. Für die drei Referenzwinkel

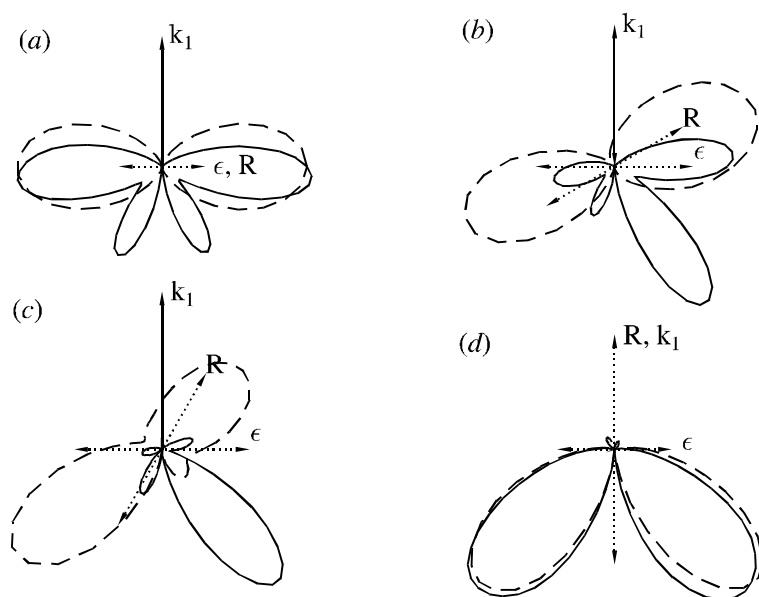
\* $\theta_{a,e} = 20^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$  erhalten wir bei annähernd gleicher Energieaufteilung der Elektronen folgende Fitparameter  $\theta_{1/2}(E)$  für die Gaußschen Korrelationsfaktoren  $G_\Sigma$  und  $G_\Pi$ :

Referenzwinkel $^*\theta_{a,e}$	FWHM $\theta_{1/2,G_\Sigma}(E)$	FWHM $\theta_{1/2,G_\Pi}(E)$	Verhältnis $(\Sigma/\Pi)^{-1}$
$20^\circ$	$196.62^\circ \pm 9.4^\circ$	$145.2^\circ \pm 2.2^\circ$	0.74
$55^\circ$	$27.37^\circ \pm 6.5^\circ$	$133.64^\circ \pm 1.1^\circ$	4
$90^\circ$	$138.49^\circ \pm 9.3^\circ$	$132.0^\circ \pm 1.8^\circ$	0.95

**Tabelle 5.10:** Gaußsche Korrelationsfaktoren der  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Anregungsamplituden und deren Verhältnisse für drei verschiedene Polarwinkel des Referenzelektrons  $e_a$  nach einer Anpassung aus [Red99].

Für einen mittleren Winkel von  $55^\circ$  ist die Amplitude für einen Übergang in einen  $\Sigma$ -Zustand viermal höher als eine Besetzung eines Endzustandes mit  $\Pi$ -Symmetrie.

Eine theoretische Beschreibung im Sinne einer 4C- oder 5C-Theorie für beliebige Einstellwinkel der Molekülachse, die von  $0^\circ$  oder  $90^\circ$  verschieden sind, liegt bis dato nur für sehr wenige Fälle vor. In [Wal99] erwarten die Autoren M. Walter und J. Briggs für einen molekularen Polarwinkel von  $^*\theta_{mol} = 30^\circ$  und  $^*\theta_{mol} = 60^\circ$  und einem elektronischen Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  des ersten Elektrons  $e_a$  vor allem eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  rechtwinklig zur Molekülachse in die Halbebene, die dem Referenzelektron  $e_a$  abgeneigt ist (siehe Abbildung 5.66). Zudem weisen drei zusätzliche, kleinere, keulenförmige Verteilungen entlang und rechtwinklig zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts auf höhere Drehimpulse des zweiten Elektrons  $e_b$  hin. Die experimentellen Datenpunkte widersprechen diesen Vorhersagen deutlich. Im Experiment ist eine verstärkte Emission entlang der Molekülachse zu erkennen. Die Aussendung der Elektronen  $e_b$  senkrecht dazu ist, ausgenommen in den Fällen einer parallelen, senkrechten und auch flächennormalen Orientierung der internuklearen Achse niemals stärker als halb so groß. Außer den zwei keulenförmigen Verteilungen sind keine weiteren Strukturen, die auf höhere Drehimpulsüberträge zurückschließen lassen würden, auszumachen. Erneut können wir damit feststellen, dass die 4C- oder 5C-Theorie die Interaktion der Elektronen mit den einzelnen Rückstoßionen aus den schon genannten Gründen (siehe oben Abbildung 5.49, ff. oder auch Kapitel 4.3.2) überbewertet. Auch der Fall einer parallelen Ausrichtung der Molekülachse in Referenz zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts weicht trotz der teilweise mäßigen Statistik des Experiments (eine geeignetere Darstellung mit höherer Signifikanz wurde aber bereits oben besprochen: Vgl. Abbildung 5.58) erheblich von den Messdaten ab. In der theoretischen Vorhersage sind dominierende Beiträge entlang der internuklearen Achse zu erkennen, die im Experiment in keiner Weise auftauchen.



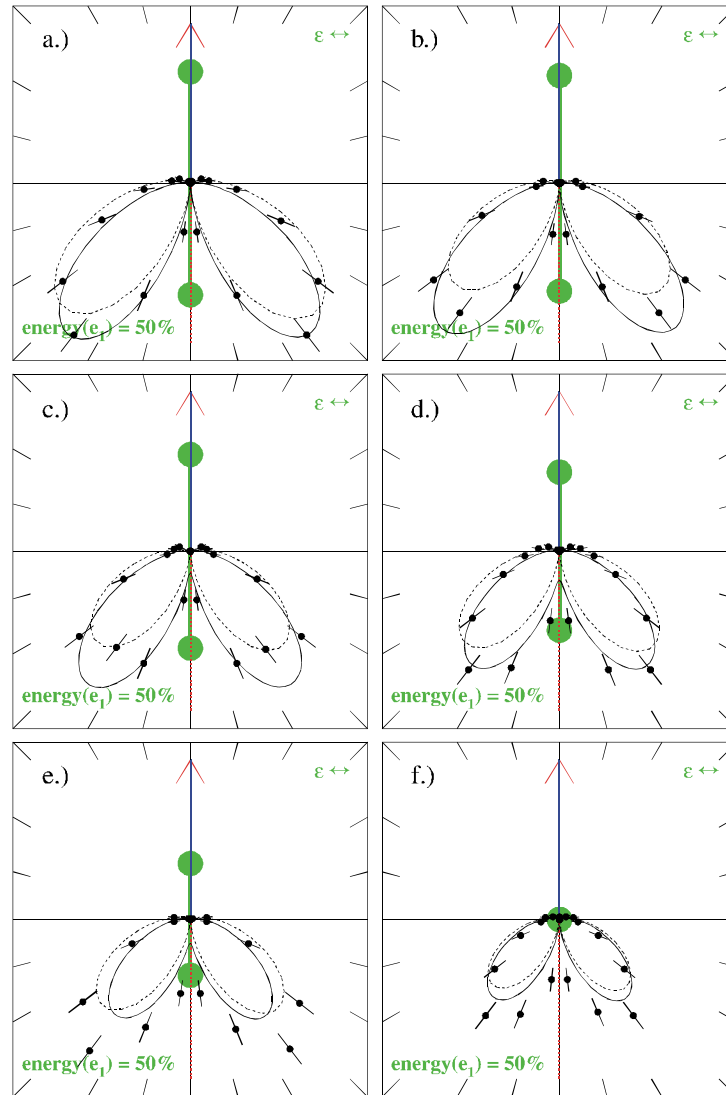
**Abbildung 5.66:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen bei gleicher Energieaufteilung  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10$  eV (Fall „equal“) der Elektronen. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist horizontal orientiert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird emittiert wie eingezeichnet. Die Stellung der Molekülachse  $R$  variiert in  $30^\circ$ -Schritten. Die durchgezogene Kurve stellt eine 5C-, die gestrichelte Linie eine 4C-Rechnung dar (aus [Wal99]).

Die 5C-Theorie scheint aber immer dann verlässlich zu sein, wenn die spezifische Anordnung der vier Fragmente im Endzustand der Reaktion einer oder mehreren Auswahlregel(n) unterliegt. Den Einfluss dieser Übergangsverbote kann man gerade für den letzten Fall noch einmal exemplarisch untersuchen: Der molekulare Polarwinkel soll dafür also noch einmal  $^*\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  betragen; da wir nun den Einstellwinkel der Molekülachse  $^*\phi_{\text{mol}}$  in der azimutalen Ebene mit  $\Delta^*\phi_{\text{mol}} = \pm 12^\circ$  variieren lassen wollen, müssen wir für eine annehmbare Statistik den polaren Akzeptanzbereich der internuklearen Achse wieder auf  $\Delta^*\theta_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$  vergrößern. Den polaren Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  von  $90^\circ$  des ersten Elektrons  $e_a$  halten wir dabei wieder mit einer Unsicherheit von  $\Delta^*\theta_{a,e} = \pm 5^\circ$  fest. Die gezeigte Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  hat wie in den Fällen zuvor einen azimutalen Akzeptanzbereich von  $^*\Delta\phi_{b,e} = \pm 30^\circ$ . Wir betrachten nun die elektronische Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $^*\theta_{b,e}$  in der Ebene des Referenzelektrons  $e_a$  und des Polarisationsvektors  $\epsilon$  ( $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene) während die Molekülachse  $\text{mol}$  in der Ebene senkrecht dazu rotiert: Wir drehen somit die Achse in fünf Schritten aus der Referenzebene ( $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene) heraus und betrachten die Stellungen  $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ, 18^\circ, 36^\circ, 54^\circ, 72^\circ$  und  $90^\circ$  (siehe Abbildung 5.67). Dies stellt praktisch erneut eine Art Seitenansicht der oben vorgestellten, elektronischen Azimutalwinkelverteilung  $\phi_{b,e}$  dar (vgl. Abbildung 5.41). Nur das hier das oben gezeigte Elektron  $e_b$  in Referenz zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts praktisch fixiert wurde (damit symbolisiert der rote Pfeil diesmal eigentlich das zweite Elektron  $e_b$ , die Datenpunkte spiegeln das Referenzelektron in der Diskussion der Azimutalwinkel wider<sup>99</sup>) und die Molekülachse rotiert. Durch diese Drehung fährt man praktisch den dazugehörigen und oben (siehe Kapitel 5.4.1) eingeführten  $\beta_e$ -Parameter in der Azimutalebene ab (vgl. Tabelle 5.5); er beträgt ca.  $\beta_e = 0.13$  bis  $0.4$  und ist abhängig von der elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$ . Wir erkennen nun auch, dass wir bei der Diskussion der Azimutalwinkel durch die Integration über alle möglichen Stellungen des ersten Elektrons  $e_a$  in der Molekülebene die keulenförmige Verteilung in der Seitenansicht als eine kreisrunde Scheibe wahrgenommen haben (denken Sie sich eine Seitenansicht dieser Verteilung und lassen das Referenzelektron  $e_a$  rotieren; Sie erhalten eine kreisrunde Verteilung

<sup>99</sup> Die Elektronen sind aber generell natürlich ununterscheidbar, und so ändert die willkürlich festgelegte Bezeichnung  $e_a$  und  $e_b$  (erstes  $\leftrightarrow$  zweites Elektron) natürlich die Physik des Prozesses nicht.

lung). Des Weiteren wird uns auch klar, dass die Scheibe aufgrund der Auswahlregeln (vor allem C, D, H, I und J2) in Form einer Nut geschlitzt war.

Verändern wir nun die Stellung der Molekülachse: Die Symmetrie der beiden keulenförmigen Verteilungen um die Achse des Referenzelektrons  $e_a$  bleibt dabei natürlich erhalten. Generell gilt hier die Auswahlregel C, die losgelöst von der molekularen Achse eine Emission der beiden Elektronen unter einem Zwischenwinkel von  $180^\circ$  untersagt. Diese Auswahlregel gilt aber streng genommen nur für eine symmetrische Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$  der beiden Elektronen. Da wir gezwungenermaßen den energetischen Akzeptanzbereich nur mit einer Auflösung von  $\Delta E = \pm 10\%$  festsetzen können, ist auch der Einfluss der anderen Auswahlregeln für die Schärfe der Nullstelle verantwortlich, die abhängig sein können von der Stellung der internuklearen Achse. Bei der Drehung der Molekülachse aus der Referenzebene  $e_a$ - $\varepsilon$  hinaus, in der auch das zweite Elektron  $e_b$  liegt, rotiert nun auch die Quantisierungsachse  $mol$ , und damit unterliegt die Gültig- und Anwendbarkeit der Auswahlregeln entlang der Achse des Referenzelektrons  $e_a$  wieder einer gewissen Evolution. Sind alle vier Fragmente in einer gemeinsamen Ebene ( $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ ), so greifen (zusätzlich zu der Auswahlregel C) die Auswahlregeln J2, F und H gleichzeitig entlang der rot gestrichelten Knotenlinie, und die Regeln D, I und G entlang der blauen Linie. Während die letzten fünf Verbote oder Propensityregeln eine gleiche, elektronische Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5$  („equal“) voraussetzen, ist die Regel J2 auf diese Kenngröße nicht sensitiv, und daher ist hier die Nullstelle recht scharf zu erkennen. Mit einem zunehmenden Azimutalwinkel der Molekülachse  $^*\phi_{\text{mol}}$  füllt sich die Nullstelle langsam ein wenig auf, da jetzt nur noch die Auswahlregeln C und J2 entlang der rot gestrichelten Linie wirken. Die anderen, körperfesten Regeln drehen sich mit der internuklearen Achse mit. Das leichte Auffüllen der Knotenlinie ist dem endlichen, azimutalen Öffnungswinkel der Molekülachse  $\Delta^*\phi_{\text{mol}}$  zuzuordnen, die für den Fall  $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$  nicht ins Gewicht fällt. Wir kommen bei der Besprechung einer ungleichen elektronischen Energieaufteilung gleich noch einmal auf diesen Zusammenhang zurück. Im Idealfall ( $\Delta^*\phi_{\text{mol}}$  klein) ist sie für eine Orientierung der Molekülachse entlang der Flächennormalen PL  $^*\phi_{\text{mol}} = 90^\circ$  genauso scharf ausgebildet wie für den Fall einer senkrechten Stellung  $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ . Bei einer molekularen Ausrichtung entlang der Flächennormalen PL gilt, abgesehen von den Auswahlregeln D, H und G für die Emission in dieselbe Halbebene, die Regel C, I und nun auch die Auswahlregeln A1, A2, die wie J2 unabhängig von der elektronischen Energieaufteilung sind und die Endzustände mit einer  $\Sigma$ -Symmetrie *relativ zur Quantisierungsachse mol* ausschließen. Da sich die Quantisierungsachse nun gedreht hat und entlang der Flächennormalen orientiert ist, stellen die erlaubten Endzustände (mit  $M$  bzw.  $\Lambda > 0$ ) die reinen  $\Pi$ -Zustände ohne die  $\Sigma$ -Zustände dar. Dies führt aber zu dem gleichen Ergebnis wie im Fall  $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ , da beide Zustände rotations-symmetrisch um den Polarisationsvektor  $\varepsilon$  sind. Auch die Gültigkeit der Auswahlregel I ist hierbei eigentlich auf den Fall gleicher, elektronischer Energieaufteilung beschränkt, den wir nicht hundertprozentig präparieren können. Im Rahmen der statistischen Fehler ist in den Messdaten aber auch hier dieselbe Knotenstruktur zu erkennen wie im Fall einer senkrechten Ausrichtung in der elektronischen Ebene. Die Amplitude der restlichen keulenförmigen Doppelstruktur hat sich jedoch aufgrund des  $\beta_e$ -Parameters merklich verringert (der Faktor entspricht in etwa  $2/3$ ). Das Molekül ionisiert damit, wie man erkennen kann, (abgesehen von der Auswahlregel J2) mit der Tendenz in einer gemeinsamen Ebene zu fragmentieren, welche den Polarisationsvektor  $\varepsilon$  des eingestrahnten Lichts beinhaltet.



**Abbildung 5.67:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Die Molekülachse weist immer senkrecht zum elektrischen Feldvektor, wobei der Azimutalwinkel variiert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\phi_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $15^\circ$ , (c)  $30^\circ$ , (d)  $45^\circ$ , (e)  $60^\circ$  und (f)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 5^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perp\\_PL\\_equal90.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Die Gültigkeit der Messdaten kann damit gut erklärt werden, und ein zwischenzeitliches Zulaufen der hier theoretisch beherrschenden Nullstelle C muss uns nicht beunruhigen oder das Vertrauen in das Experiment mindern. Gleichzeitig macht dies deutlich, dass oftmals verschiedene Auswahlregeln für bestimmte Szenarien zwar die gleichen verbotenen Bereiche im Phasenraum des Endzustandes bedingen, diese aber unterschiedlich scharf bzw. sensibel auf die Kenngrößen der Energieaufteilung  $E_{frac,e}$  und der Molekülorientierung  $^*\phi_{mol}$  und  $^*\theta_{mol}$  etc. sind.

### 5.4.2.2b Ungleiche Energieaufteilung: Fall „slow“ und „fast“

Der Fall einer ungleichen energetischen Energieaufteilung zwischen den beiden emittierten Elektronen ( $0.0 < E_{\text{frac},e} < 0.2$ : „slow“ und  $0.8 < E_{\text{frac},e} < 1.0$ : „fast“) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen wird von theoretischer Seite her bis jetzt nahezu völlig ausgeklammert. Die Wannier-Theorie vierter Ordnung nach T. Reddish und J. Feagin (siehe [Red99]) berücksichtigt zwar prinzipiell in der Parametrisierung des differentiellen Wirkungsquerschnittes (siehe oben Gleichung 5.20 und Kapitel 4.3.4) die Verteilung der elektronischen Gesamtenergie  $E_{\text{sum},e}$  auf die einzelnen Elektronen  $E_{a,e}$  und  $E_{b,e}$  durch die Faktoren

$$h_{ij} = \sqrt{\frac{2E_{i,e}}{E}} \cdot \left( 1 - \frac{E_{i,e} - E_{j,e}}{2k_R^2} \right) \quad \text{mit } i \neq j \in [a,b] \quad \text{und} \quad 2k_R^2 = E_{\text{sum},e} - 2\sqrt{E_{a,e}E_{b,e}} \cos^* \theta_{ab}.$$

Jedoch ist diese Art der Beschreibung nur für leicht unterschiedliche Energieaufteilungen brauchbar und trägt letztendlich lediglich dem endlichen Energieintervall ( $\pm 10\%$ ) im Fall gleicher Energiebruchteile ( $0.4 < E_{\text{frac},e} < 0.6$ : „equal“) Rechnung. Selbst eine Beschreibung der Photodoppelionisation von Heliumatomen ist ja im Sinne der Wannier-Theorie für sehr ungleiche Energieaufteilungen praktisch nicht möglich<sup>100</sup>. Ein solches Szenario verstößt nämlich gegen eine wichtige Grundannahme des Modells, bei der der Schwerpunkt des Dielektrons im Grenzfall in Ruhe verharrt und in die Bewegung des Schwerpunkts des Elektronenpaares oder Dielektrons weit weniger Energie eingeht, als in die Relativbewegung der sich abstoßenden Elektronen. Dies ist bei ungleich großen Impulsvektoren der Elektronen im Endzustand nicht mehr gewährleistet<sup>101</sup>. Eine einfache Parametrisierung fällt daher nicht leicht. A. Huetz et al. beschreiben im Fall der Photoionisation des Heliumatoms das Übergangsmatrixelement mit Hilfe von geometrischen und dynamischen Konstituenten (siehe [Hue91 und Bri00]). Die geometrischen Faktoren sind dabei eine Konsequenz der Symmetrie des Anfangszustandes, den Auswahlregeln und dem Grad der Polarisierung des eingestrahlten Lichts. Die Dynamik der geladenen Teilchen wird nun in annehmbarer Weise komplett durch zwei komplexe Amplituden  $a_g$  und  $a_u$  beschrieben, die eine Funktion der Energie, des Abstandes und des Zwischenwinkels der Elektronen sind. Die geraden und ungeraden Amplituden  $a_g$  und  $a_u$  sind symmetrisch und antisymmetrisch hinsichtlich des Austausches ihrer kinetischen Energien  $E_e$ . Im Fall einer gleichen Energieaufteilung zwischen den Elektronen  $E_{a,e} = E_{b,e}$  hat die ungerade Amplitude  $a_u$  den Wert Null, und die Parametrisierung des Wirkungsquerschnittes vereinfacht sich deutlich. Ist die Energieaufteilung aber asymmetrisch, müssen im Fall des Moleküls dann sogar vier Amplituden  $a_{\Sigma}^g$ ,  $a_{\Pi}^g$ ,  $a_{\Sigma}^u$  und  $a_{\Pi}^u$  berücksichtigt werden, und zudem hängt der Wirkungsquerschnitt von den paarweisen, relativen Phasen dieser komplexen Werte ab; von einer einfachen Parametrisierung kann dann nicht mehr die Rede sein. Diese Theorie lässt sich aber für den Fall eines langsamen Referenzelektrons  $e_a$  emittiert unter

---

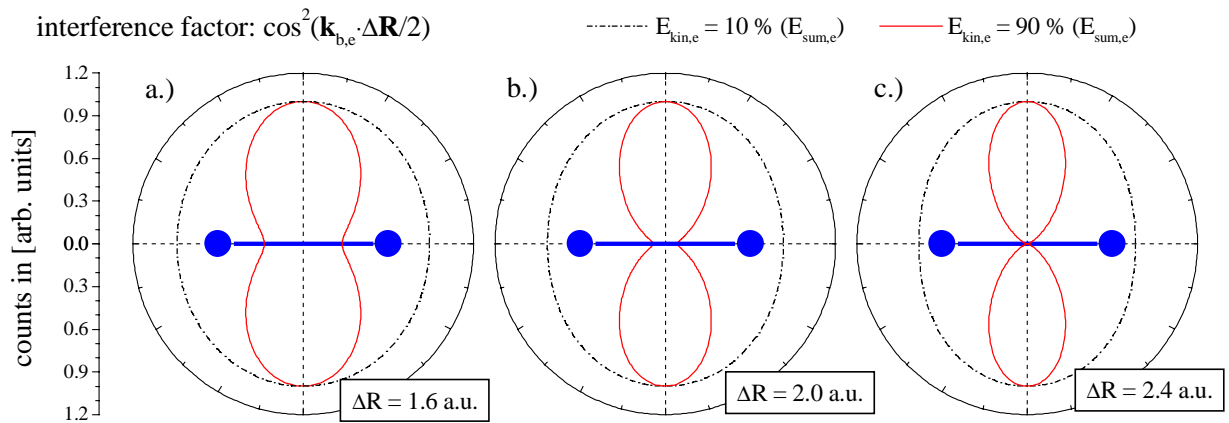
<sup>100</sup> Eine Ausnahme stellt die Parametrisierung von S. Cvenaovic und T. Reddish dar (siehe [Cve00]). Sie beinhaltet das Ergebnis der Wannier-Theorie praktisch als Grenzfall gleicher Energieaufteilung, ist als solche aber nicht in dieser Hinsicht physikalisch motiviert.

<sup>101</sup> Einen eindrucksvollen Grenzfall hatten wir weiter oben schon kennen gelernt. In der experimentellen Arbeit von A. Knapp et al. wurde das Heliumatom mit einer Energie von 100 eV über der Doppelionisationsschwelle fragmentiert; eine Beschreibung in Jacobi-Koordinaten verliert dabei an Bedeutung (siehe [Kna02b]).



$0^\circ$  gegen die Polarisationsachse  $\epsilon$  gut an die experimentellen Daten von D. Seccombe et al. anpassen (siehe [Sec02]).

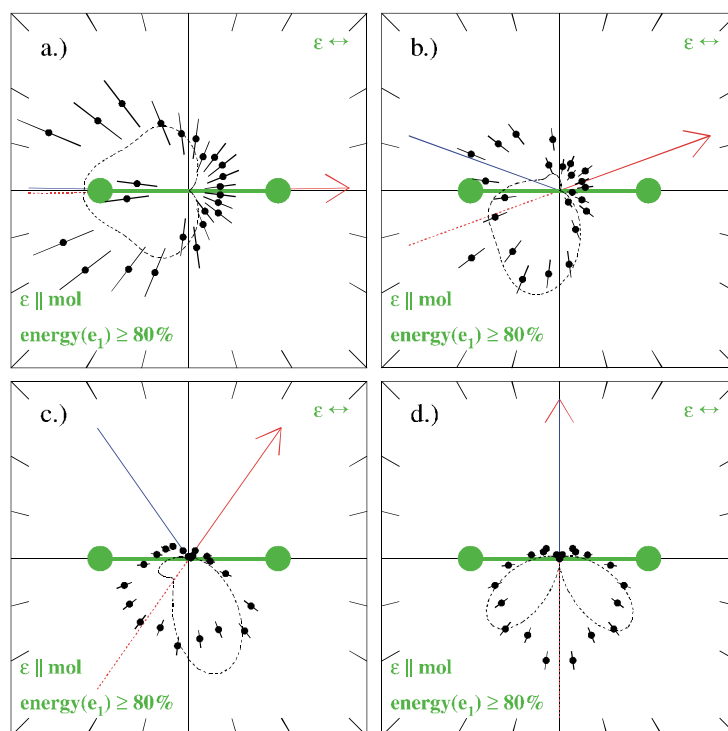
Von Seiten der 4C- oder 5C-Theorie liegen hinsichtlich einer asymmetrischen Energieaufteilung für den hier besprochenen Summenenergiebereich  $E_{\text{sum},e}$  der beiden Elektronen keinerlei Vorhersagen vor. Für eine Summenenergie von 100 eV über der Schwelle und einer sehr ungleichen Energieaufteilung ( $E_{a,e} = 1$  eV und  $E_{b,e} = 99$  eV; wir tangieren hier bereits den sogenannten „Shake-Off-Bereich“ SO, siehe Kapitel 4.2.2) sagen M. Walter et al. einen deutlichen Einfluss der Stellung der Molekülachse vorher. Für derart schnelle Elektronen  $e_b$  treten deutliche Interferenzerscheinungen im Fall einer parallelen Ausrichtung des Moleküls in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des eingestrahlenen Lichts in Erscheinung, die sich in Form von Oszillationen im Wirkungsquerschnitt der Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  bemerkbar machen. Diese Oszillationen variieren mit dem molekularen Interferenzterm  $[\cos(\frac{1}{2} \cdot (k_a - k_b) \cdot \Delta R)]$  des differentiellen Wirkungsquerschnittes, der von den Relativimpulsen der Elektronen im Kontinuum  $K_{\text{Jacob}} = (k_a - k_b)/2$  und dem Parameter des Kernabstandes  $\Delta R$  abhängt (siehe Abbildung 5.68 bzw. Kapitel 4.3.1 oder auch [Wal00b]). Für geringere Elektronenenergien sind diese Einflüsse entsprechend kleiner.



**Abbildung 5.68:** Interferenzfaktor einer auslaufenden, ebenen Welle (Elektron  $e_b$ ) aus einem homonuklearen, diatomaren Molekül oder Molekülon ( $H_2$ ,  $D_2$  oder auch  $H_2^+$  bzw.  $D_2^+$ ) für drei verschiedene internukleare Abstände  $\Delta R$ : (a)  $\Delta R = 1.6$  a.u., (b)  $\Delta R = 2.0$  a.u. und (c)  $\Delta R = 2.4$  a.u. Die strichpunktierte Kurve repräsentiert ein langsam auslaufendes Elektron (10% von  $E_{\text{sum}}$ ). Die durchgezogene, rote Linie stellt ein schnelles Elektron (90% von  $E_{\text{sum}}$ ) dar. Die maximal zur Verfügung stehende Elektronenenergie beträgt  $E_{\text{sum}} = 24.5$  eV (nach [Wal00b]).

Für den Fall einer ungleichen elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} \neq 0$  verlieren die meisten der Auswahlregeln ihre Wirksamkeit. Lediglich die Regeln A1, A2 und J2, die sich auf Zustände mit einer  $\Sigma$ -Symmetrie in Referenz zur jeweiligen Quantisierungsachse beziehen, sind nicht sensitiv auf die Energie der Teilchen. Sie treten immer dann in Erscheinung, wenn die molekulare Achse mol mit der elektronischen Ebene (bzw. hier der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene) zusammenfällt (A1, J2) oder genau senkrecht (A2) zu ihr angeordnet ist. Wir übernehmen für die folgende Besprechung die obigen Akzeptanzbereiche der polaren und azimuthalen Winkel der Fragmente und halten zunächst die Molekülachse entlang der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des Lichts fest (Fall „parallel“); mit  $\Delta^* \theta_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$  und  $\Delta^* \phi_{\text{mol}} = \pm 180^\circ$  um  $\epsilon$ . Der Emissionswinkel  $^*\theta_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$  rotiert mit einem Öffnungswinkel von  $\pm 12^\circ$  gegen diese

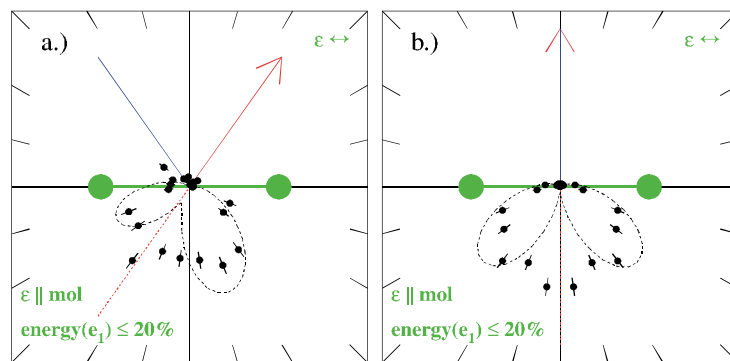
Achse, und das zweite Elektron  $e_b$  hat wieder einen zulässigen, azimuthalen Winkelbereich, der aus der Ebene herausführt von  $\Delta^* \phi_{b,e} = \pm 11.5^\circ$  (siehe Abbildung 5.69). Für einen elektronischen Referenzwinkel von  $^* \theta_{a,e} = 1^\circ$  ist für den Fall eines schnellen, ersten Elektrons  $e_a$  (Fall „fast“) die Wirkungsweise der Auswahlregel J2 zu erkennen. Für diese Molekülorientierung werden nur Endzustände mit einer  $\Sigma$ -Symmetrie besetzt. Eine Emission in eine gemeinsame Ebene der vier Teilchen (diese ist in diesem Fall entlang der Flächennormalen PL und der Abszisse ausgerichtet) ist jedoch untersagt. Wird nun der Emissionswinkel  $^* \theta_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$  vergrößert  $^* \theta_{a,e} = 20^\circ$  und  $55^\circ$ , so verlieren alle Nullstellen schnell an Bedeutung, und es kommt zu einer wenig strukturierten Aussendung des zweiten Elektrons  $e_b$  in die entgegengesetzte Halbebene des ersten Elektrons  $e_a$  mit einer erkennbaren Symmetrie um die Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$ .



**Abbildung 5.69:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist parallel zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Kenndaten:  $^* \theta_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^* \phi_{mol} = int.$ , (a)  $^* \theta_{a,e} = 55^\circ$  und (b)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^* \phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^* \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para\\_fast.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Für einen polaren Einstellwinkel des ersten Elektrons  $e_a$  von  $^* \theta_{a,e} = 90^\circ$  tritt die Auswahlregel A2 in Kraft. Hier werden die Endzustände mit einer  $\Sigma$ -Symmetrie bevölkert, wobei eine Emission in die gemeinsame Elektronenebene, die senkrecht zur parallel ausgerichteten Molekülachse orientiert ist, verboten ist (diese Ebene wird in diesem Fall durch die Flächennormale PL und die Ordinate des Spektrums aufgespannt). Die Nullstelle ist in dieser Darstellung nicht zu erkennen. Dies liegt eindeutig an dem großen, zulässigen Azimutalwinkelbereich  $\Delta^* \phi_{mol}$  der Molekülachse mol. Im Fall einer parallelen Emission des ersten Elektrons  $^* \theta_{a,e} = 1^\circ$

entlang der Molekülachse ist dies nicht aufgefallen, weil die vier Teilchen unabhängig vom azimutalen Winkel der Molekülachse  $^*\phi_{\text{mol}}$  immer in einer Ebene lagen. Jetzt sorgt aber schon eine leichte Verkippung der Molekülachse dafür, dass die elektronische Ebene (aus  $e_a$  und  $e_b$ ) nicht mehr genau senkrecht zur Quantisierungsachse mol ausgerichtet ist, wie es die Auswahlregel A2 fordert. Das Gleiche trifft auch für die umgekehrte elektronische Energieaufteilung (der Fall „slow“) zu; elektronische Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  unter  $25^\circ$  werden dabei aufgrund des reduzierten Raumwinkels (siehe oben Abbildung 5.53) für diesen Energiebereich nicht gezeigt (siehe Abbildung 5.70). Wir werden später aber diese Auswahlregel in Kombination mit einer noch allgemeineren Regel (B1) eindrucksvoll bestätigen können.

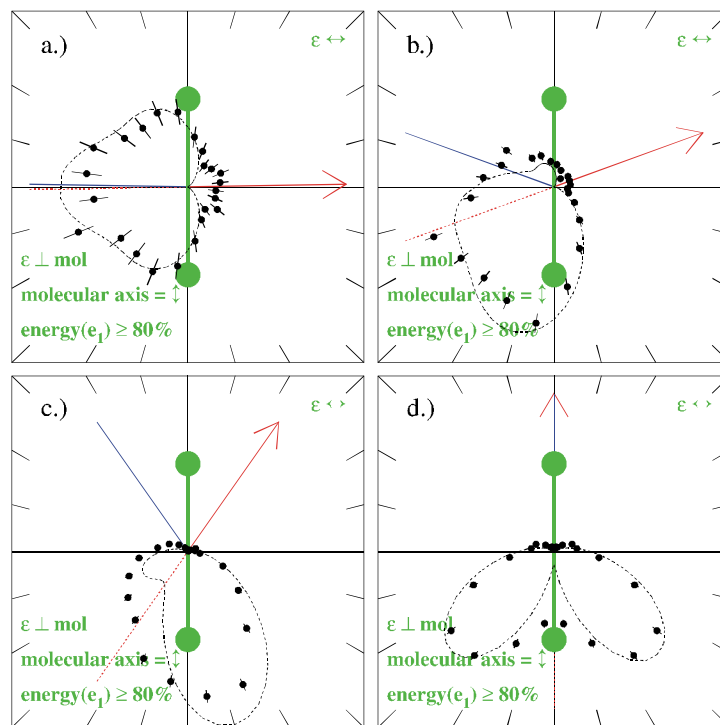


**Abbildung 5.70:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $^*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist parallel zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Kenndaten:  $^*\theta_{\text{mol}} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{\text{mol}} = \text{int.}$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  und (b)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para\\_slow.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Ändern wir die Ausrichtung der Molekülachse in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene, indem wir die internukleare Achse um  $90^\circ$  drehen (Fall „senkrecht“), so werden nun im idealen Fall infinitesimal kleiner Akzeptanzbereiche ausschließlich Endzustände mit einer  $\Pi$ -Symmetrie populiert; die Auswahlregeln A2 und J2 kommen somit nicht zum Tragen. Dementsprechend unstrukturiert präsentiert sich die Polarwinkelverteilung des langsamen, zweiten Elektrons  $e_b$  („fast“) für einen Referenzwinkel des ersten Elektrons  $e_a$  von  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$ , die leicht entlang der Richtung der Molekülachse verbreitert ist (siehe Abbildung 5.71). Vergrößert man den Emissionswinkel  $^*\theta_{a,e}$  des ersten Elektrons  $e_a$ , so „folgt“<sup>102</sup> die Winkelverteilung der Stellung der molekularen Achse in die untere Halbebene, bis bei einem Emissionswinkel von  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  des Referenzelektrons  $e_a$  die Auswahlregel A1 wieder eine Nullstelle für einen elektronischen Zwischenwinkel von  $^*\theta_{ab} = 180^\circ$  erzwingt. Dies ist jetzt die einzige Beschränkung, die für diese Orientierung der Molekülachse (senkrecht oder flächennormal) die Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  kontrolliert. Eine Emission aller vier Fragmente in eine Ebene, die senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des eingestrahelten Photons ausgerichtet ist, ist also generell verboten. Dies ist auch unmittelbar einleuchtend, da der Gesamtdrehimpuls der vier Teilchen immer senkrecht zu ihrer gemeinsamen Ebene orientiert sein muss. Da es sich hier nun um einen

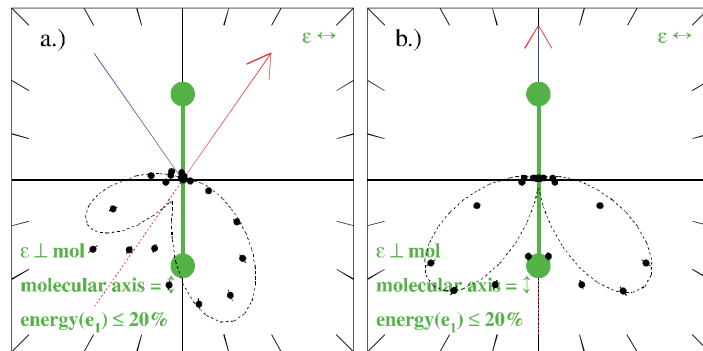
<sup>102</sup> Das Wort „folgt“ soll hier nicht im Sinne einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Nukleonen und Elektronen verstanden werden.

Endzustand mit einer  $\Pi$ -Symmetrie handelt, beträgt der Wert dieses Drehimpulses  $M = \Lambda = 1 \cdot \hbar$ . Der Drehimpuls muss vom Photon eingebracht werden. Dies ist zwar vom Betrag her gewährleistet, jedoch steht die Richtung des Photonendrehimpulses senkrecht auf dem elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts und ist damit parallel zur gemeinsamen Ebene der vier Teilchen ausgerichtet. Aufgrund der gekreuzten Anordnung der Drehimpulsvektoren kann die Drehimpulserhaltung somit nicht erfüllt werden. Wir werden später sogar sehen, dass schon eine Emission von zwei Elektronen senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  ungeachtet der Stellung der Molekülachse und der elektronischen Energieaufteilung strikt untersagt ist.



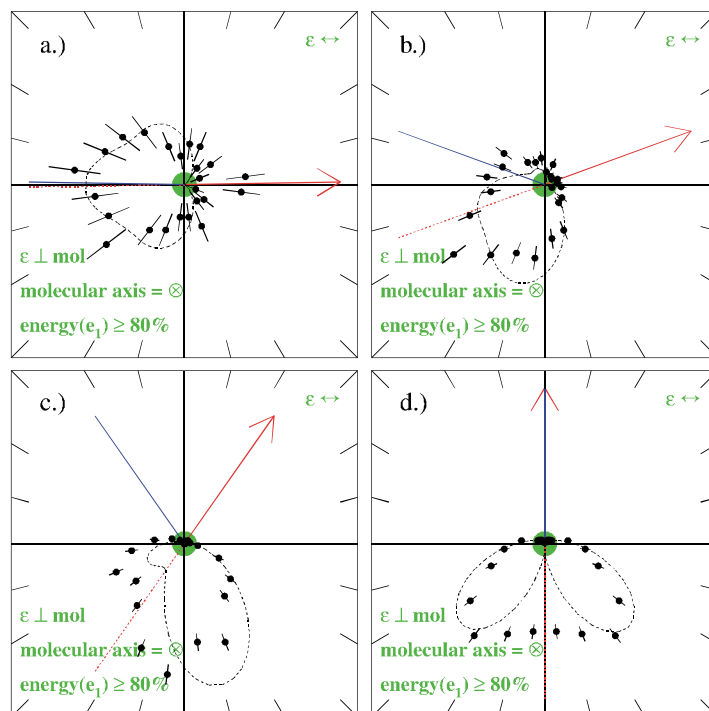
**Abbildung 5.71:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Kenndaten:  $^* \theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^* \phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^* \theta_{a,e} = 55^\circ$  und (b)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^* \phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^* \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perp\\_fast.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Für die umgekehrte elektronische Energieaufteilung („slow“) ist prinzipiell der gleiche Effekt zu beobachten (vgl. Abbildung 5.72). Es fällt jedoch auf, dass die Winkelverteilung des dargestellten, schnellen, zweiten Elektrons  $e_b$  weniger stark der Molekülachse folgt als zuvor das langsame Elektron  $e_b$  im Fall „fast“. Man erkennt etwas deutlicher die Doppelstruktur in Form von zwei ineinander geschobenen Keulen. Diese Keulen sind dann für einen elektronischen Referenzwinkel von  $^* \theta_{a,e} = 90^\circ$  wieder eindeutig voneinander getrennt.



**Abbildung 5.72:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  und (b)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perp\\_slow.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

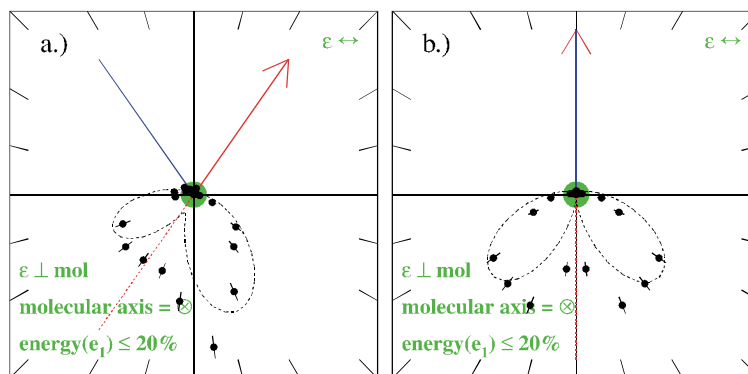
Drehen wir aus dieser Ansicht die Molekülachse um  $^*\phi_{mol} = 90^\circ$  aus der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene heraus, so erkennen wir im Fall eines schnellen Referenzelektrons  $e_a$  mit einem Emissionswinkel von  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$ , dass nun die Elektronen  $e_b$  weit weniger deutlich entlang der Ordinate des Spektrums emittiert werden (siehe Abbildung 5.73).



**Abbildung 5.73:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist entlang der Flächennormalen PL des Spektrums ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  und (b)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_PL\\_fast.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Dieser Effekt ist uns schon aus der obigen Diskussion bekannt, und wir schreiben ihm dem azimutalen  $\beta_e$ -Parameter der Elektronenverteilung zu. Die hier gezeigte Auftragung entspricht der Seitenansicht entlang der Ordinate, der zuvor vorgestellten Polarwinkelverteilung (Fall „senkrecht“) mit gleicher elektronischer Energieaufteilung („fast“).

Bei einer Vergrößerung des elektronischen Referenzwinkels  $^*\theta_{a,e}$  zeigt der Fall mit einer Ausrichtung der Molekülachse entlang der Flächennormalen PL aber die selbe Evolution der Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  wie der Fall mit einer senkrechten Stellung der internuklearen Achse in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Referenzebene. Entsprechendes gilt für die umgekehrte elektronische Energieaufteilung („slow“, siehe Abbildung 5.74). In beiden Fällen werden jetzt wieder Endzustände mit einer  $\Pi$ -Symmetrie besetzt.

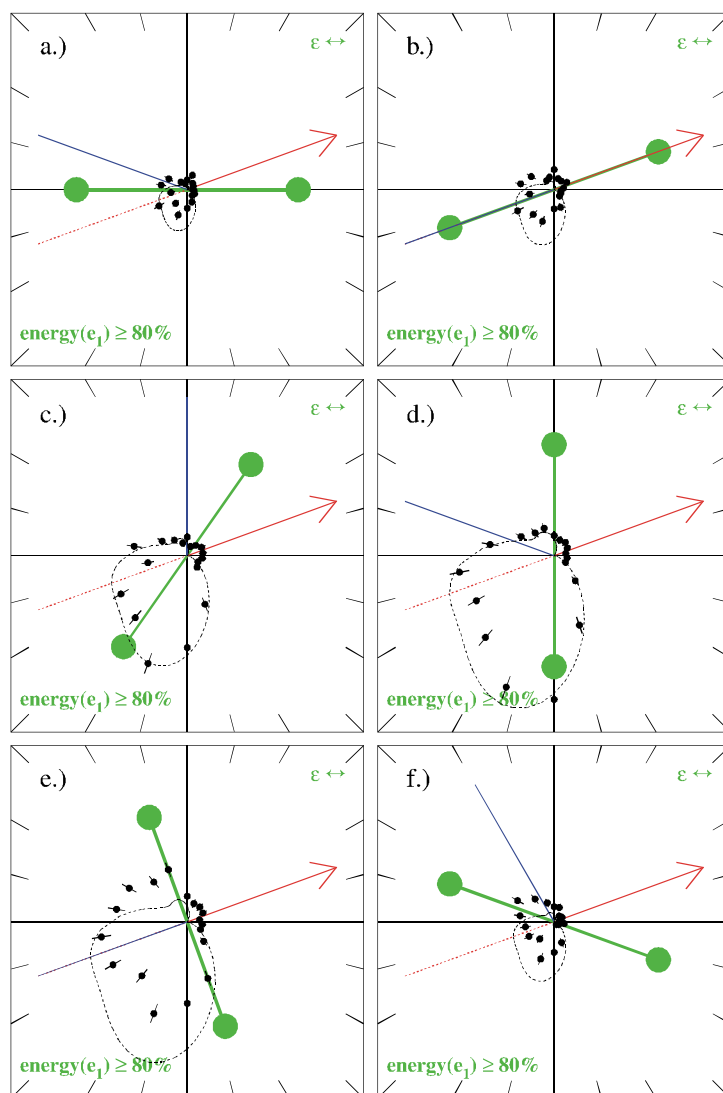


**Abbildung 5.74:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $^*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist entlang der Flächennormalen PL des Spektrums ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  und (b)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_PL\\_slow.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Beobachten wir nun die gemischten molekularen Endzustände mit verschiedenen Anteilen einer  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Symmetrie, indem wir wie oben (vgl. z.B. Abbildung 5.64) das Referenzelektron  $e_a$  bei bestimmten Polarwinkeln  $^*\theta_{a,e} = 20^\circ$ ,  $55^\circ$  (mit  $\Delta^*\theta_{a,e} = \pm 10^\circ$ ) und  $90^\circ$  (mit  $\Delta^*\theta_{a,e} = \pm 5^\circ$ ) fixieren und die Molekülachse mol mit einem zulässigen, polaren Öffnungswinkel von  $\Delta^*\theta_{mol} = \pm 12^\circ$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene rotieren lassen. Der azimutale Akzeptanzbereich der Molekülachse beträgt dabei erneut  $\Delta^*\phi_{mol} = \pm 12^\circ$ , und der azimutale Öffnungswinkel  $^*\phi_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_{b,e}$  weist wieder mit maximal  $\Delta^*\phi_{b,e} = \pm 30^\circ$  aus der  $e_a$ - $\epsilon$ -Referenzebene hinaus. Wie oben in Abschnitt 5.4.2.2a auch werden einige Spektren redundant mit den eben bereits vorgestellten Polarwinkelverteilungen sein.

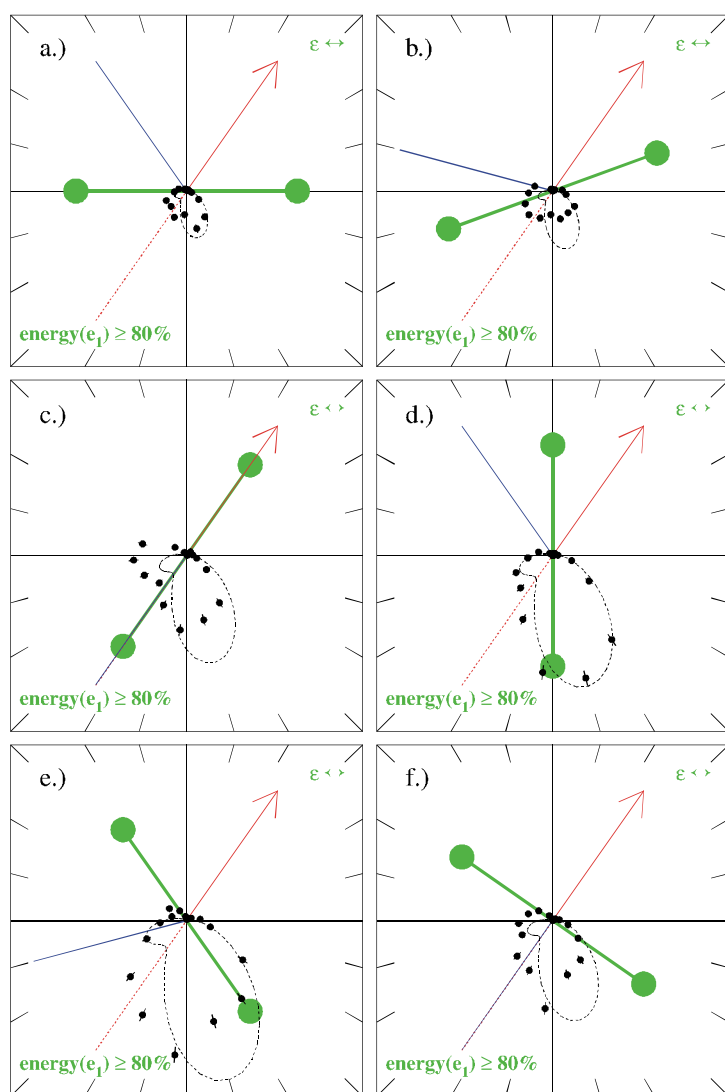
Fixieren wir nun zunächst das schnelle Referenzelektron  $e_a$  (Fall „fast“) bei einem Emissionwinkel von  $^*\theta_{a,e} = 20^\circ$  gegen den elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  (siehe Abbildung 5.75). Liegt das Molekül parallel zum Polarisationsvektor  $\epsilon$ , ist keine erkennbare Nullstelle auszumachen. Weder die Auswahlregel C (rot gestrichelte Linie) noch H (blaue Linie) schränken die Emission des langsamen, zweiten Elektrons  $e_b$  ein, und so weist die Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  eine wenig strukturierte Form auf. Dies ändert sich, wenn die Molekülachse mol entlang der Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  weist:  $^*\theta_{mol} = ^*\theta_{a,e}$ . Die Auswahlregeln A1 und J2

verhindern entlang der rot gestrichelten Linie eine Besetzung von  $\Sigma$ -Zuständen in Referenz zur Molekülachse (J2) und zu einer Quantisierungsachse senkrecht dazu (A1). Dies betrifft wieder die gemeinsame Ebene aller vier Teilchen, die zu diesem Spektrum entlang der Flächennormalen PL orientiert ist. Diese Nullstelle verliert ihre Wirksamkeit und wird immer stärker aufgefüllt, sobald die Stellung der Molekülachse größere Einstellwinkel annimmt:  $^*\theta_{\text{mol}} > ^*\theta_{\text{a,e}}$ . Das langsame, zweite Elektron  $e_b$  hat die Tendenz der Molekülachse zu folgen und weist aufgrund der Coulomb-Abstoßung in die Halbebene, die dem Referenzelektron  $e_a$  abgewiesen ist. Für einen molekularen Einstellwinkel von  $^*\theta_{\text{mol}} = ^*\theta_{\text{a,e}} + 90^\circ$  (siehe Abbildung 5.75e) liegt die internukleare Achse senkrecht zu einer möglichen, elektronischen  $e_a$ - $e_b$ -Ebene. Die für diese Konstellation zuständige Auswahlregel A2 beschränkt jedoch nur Endzustände mit einer  $\Sigma$ -Symmetrie; für eine nahezu senkrechte Ausrichtung der Molekülachse in Referenz zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$  werden aber nahezu nur  $\Pi$ -Zustände populiert. Für noch größere molekulare Polarwinkel  $^*\theta_{\text{mol}}$  folgen nun die meisten langsamen Elektronen dem nuklearen Potential der Molekülachse in die obere Halbebene des Spektrums. Die Emission der Elektronen weist dabei weiterhin in die dem Referenzelektron  $e_a$  abgewandte Halbebene. Die Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{\text{b,e}}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  für die umgekehrte Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen (Fall „slow“) wollen wir aufgrund des eingeschränkten Raumwinkels für einen elektronischen Referenzwinkel  $^*\theta_{\text{a,e}}$  von unter  $25^\circ$  nicht diskutieren.



**Abbildung 5.75:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene ( $*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $^*\theta_{\text{mol}} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$ , (d)  $90^\circ$ , (e)  $110^\circ$  und (f)  $160^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{\text{a,e}} = 20^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{\text{a,e}} = 0^\circ$ ,  $E_{\text{a,e}} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum,e}}$ ,  $E_{\text{sum,e}} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{\text{b,e}} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_fast20.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Für einen Referenzwinkel des ersten Elektrons  $e_a$  von  $^*\theta_{a,e} = 55^\circ$  findet man im Fall eines langsamen, zweiten Elektrons  $e_b$  (Fall „fast“) eine ganz ähnliche Evolution der Polarwinkelverteilung vor, wenn die Molekülachse immer größere Einstellwinkel  $^*\theta_{mol}$  annimmt (siehe Abbildung 5.76). Die Auswahlregel J2 verhindert im Fall einer parallelen Ausrichtung der internuklearen Achse in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  und damit bei einer Bevölkung von Endzuständen mit einer  $\Sigma$ -Symmetrie die Emission entlang der Molekülachse mit geraden, elektronischen Gesamtdrehimpulsen  $l_e = 0, 2, 4, \dots$ . Die Tendenz der Molekülachse zu folgen, und dabei den größt möglichen Abstand zum Referenzelektron  $e_a$  beizubehalten, ist weiterhin vorhanden. Für einen molekularen Einstellwinkel von  $^*\theta_{mol} = ^*\theta_{a,e}$  bzw. einer parallelen Ausrichtung der internuklearen Achse mit einer möglichen elektronischen  $e_a$ - $e_b$ -Ebene erzwingen wieder die Auswahlregeln A1 und J2 eine Nullstelle (rot gestrichelte Linie) in der Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$ .

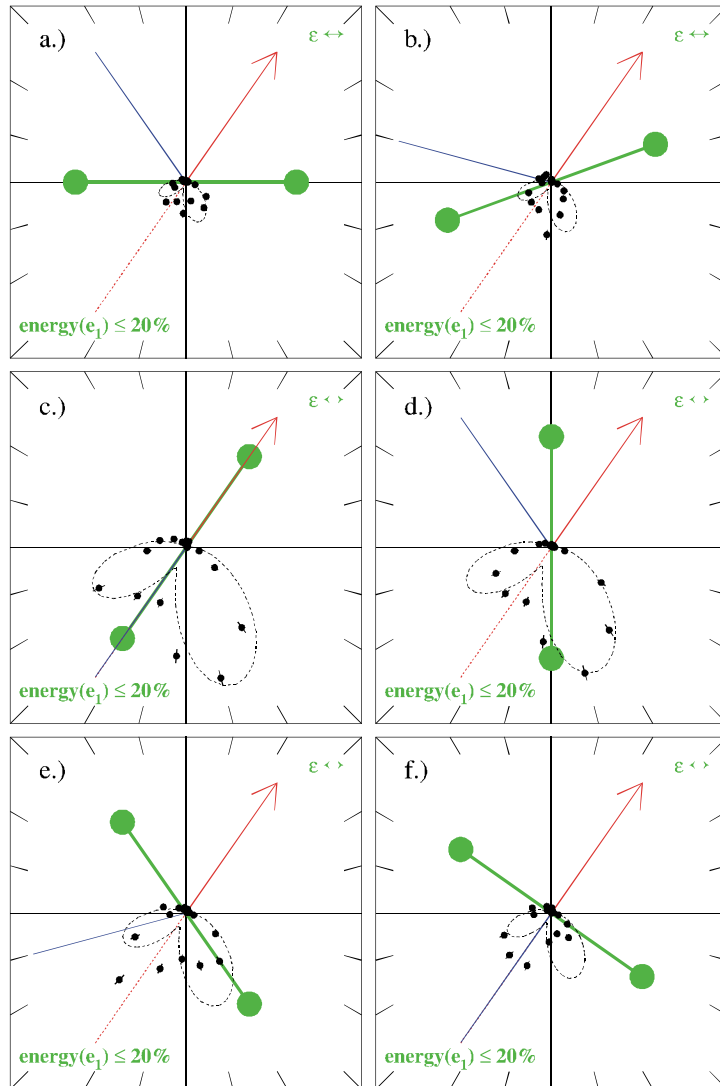


**Abbildung 5.76:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( $*$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $^*\theta_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$ , (d)  $90^\circ$ , (e)  $125^\circ$  und (f)  $145^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 55^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_fast55.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Das eben Gesagte gilt auch für eine umgekehrte, elektronische Energieaufteilung (Fall „slow“). Jedoch zeigt hier das schnelle Elektron  $e_b$  in vielen Fällen verstärkt die Tendenz, rechtwinklig zur Molekülachse emittiert zu werden (siehe Abbildung 5.77). Dies wird zum Beispiel besonders deutlich für den Fall eines molekularen Einstellwinkels von



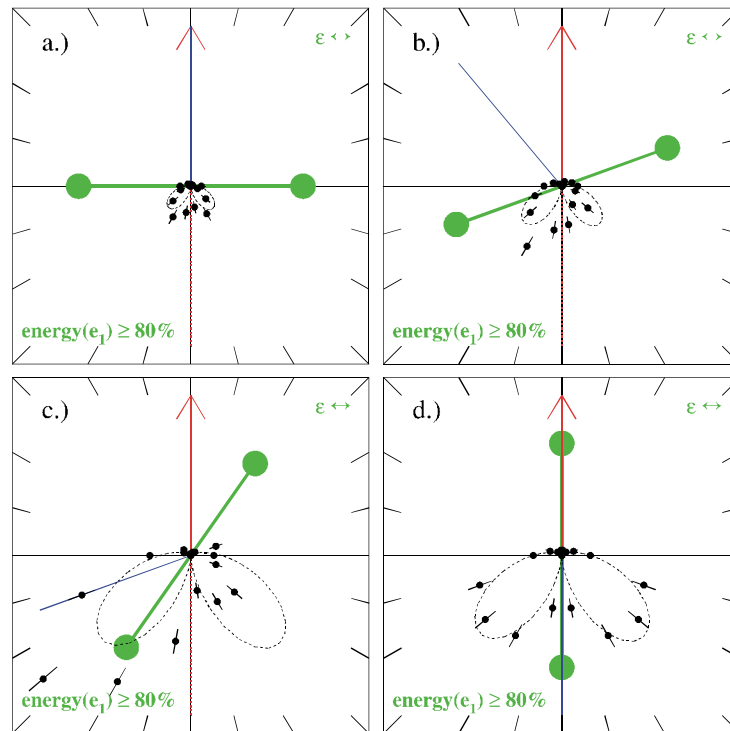
${}^*\theta_{\text{mol}} = {}^*\theta_{a,e} + 90^\circ$ : Die Emission des schnellen Elektrons  $e_b$  entlang der Molekülachse ist stark unterdrückt, und eine Aussendung des Teilchens unter einem elektronischen Zwischenwinkel von  ${}^*\theta_{ab} = 180^\circ$  entlang der rot gestrichelten Linie ist viel wahrscheinlicher. Dabei muss es sich unter Berücksichtigung der Auswahlregel A2 bei diesen Fällen um reine  $\Pi$ -Zustände handeln und/oder nach der Regel J2 um  $\Sigma$ -Zustände, die einen ungeraden elektronischen Gesamtdrehimpuls  $l_e = 1, 3, \dots$  aufweisen.



**Abbildung 5.77:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ( ${}^*$ -Koordinaten) bei der Photo-doppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenn-daten: (a)  ${}^*\theta_{\text{mol}} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$ , (d)  $90^\circ$ , (e)  $125^\circ$  und (f)  $145^\circ \pm 12^\circ$ ,  ${}^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  ${}^*\theta_{a,e} = 55^\circ \pm 10^\circ$ ,  ${}^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  ${}^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_slow55.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Für eine Ausrichtung der Molekülachse parallel zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des einstrahlenden Photons und einem elektronischen Referenzwinkel von  ${}^*\theta_{a,e} = 90^\circ$  gilt nun die Auswahlregel A2, da es sich um die Bevölkung von Endzuständen mit einer reinen  $\Sigma$ -Symmetrie handelt; eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  unter einem elektronischen Zwischenwinkel von  ${}^*\theta_{ab} = 180^\circ$  entlang der rotgestrichelten Linie ist untersagt. Die großen azimutalen Akzeptanzbereiche  $\Delta^*\phi_{\text{mol}}$  und  $\Delta^*\phi_{b,e}$  der Molekülachse mol und des zweiten Elektrons  $e_b$  und die geringe statistische Signifikanz verhindern jedoch in dieser Darstellung ein deutliches Abzeichnen dieser Knotenlinie (vgl. Abbildung 5.78). Lassen wir nun wieder die molekulare Achse in der Ebene rotieren, so erkennen wir im Fall eines schnellen Referenze-

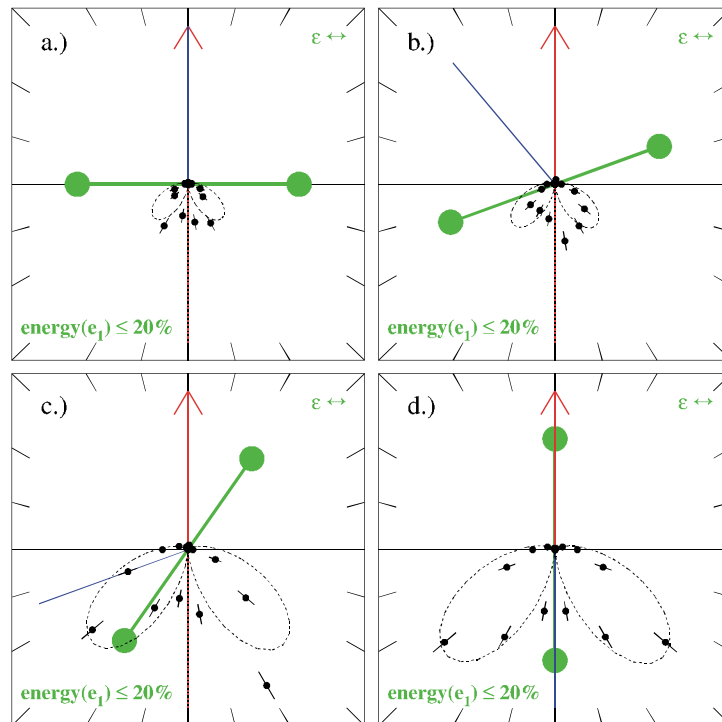
lektrons  $e_a$  (Fall „fast“), wie das langsame, zweite Elektron  $e_b$  entlang der internuklearen Verbindungslinie emittiert wird.



**Abbildung 5.78:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $^*\theta_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_fast90.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

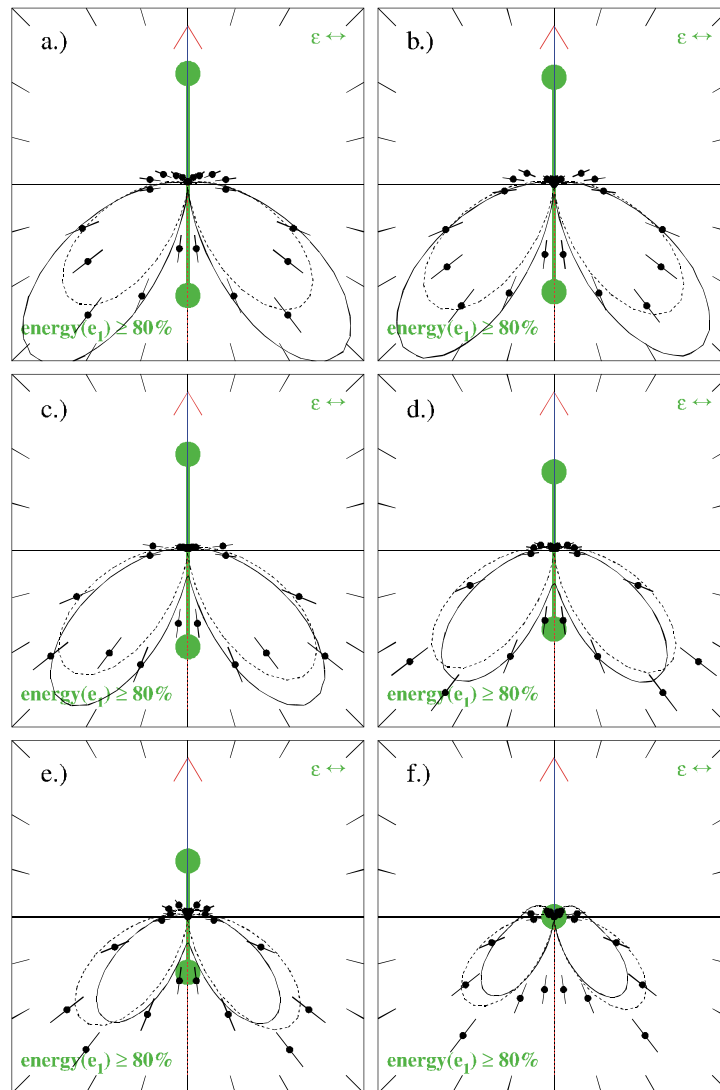
Ist das Referenzelektron  $e_a$  langsam (Fall „slow“), so wird wie oben (vgl. Abbildung 5.77) das schnelle, zweite Elektron  $e_b$  vornehmlich rechtwinklig zur Molekülachse ausgesendet (siehe Abbildung 5.79). Dieser Trend hält jedoch nicht über so große polare Einstellwinkel der Molekülachse an (bis etwa  $^*\theta_{mol} = 40^\circ$ ) wie im Fall eines schnellen Referenzelektrons  $e_a$  („fast“) die Aussendung entlang der internuklearen Verbindungslinie (bis etwa  $^*\theta_{mol} = 70^\circ$ ). Dies liegt an der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen und an der Tatsache, dass generell ein polarer, elektronischer Zwischenwinkel von  $^*\theta_{ab} = 90^\circ$ , der auf einen reinen ( $e,2e$ )-Stoß ungebundener Teilchen hinweist, bei der Photodoppelionisation von Atomen und Molekülen in den meisten Fällen deutlich unterdrückt ist. Dadurch bildet sich die Emission schneller Elektronen  $e_b$  rechtwinklig zur Molekülachse im Fall eines langsamen Referenzelektrons  $e_a$  für einen ansteigenden Einstellwinkel der internuklearen Achse schnell zurück. Hat dieser Einstellwinkel den Wert  $^*\theta_{mol} = 90^\circ$  in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  erreicht und fällt dadurch mit einer möglichen elektronischen  $e_a$ - $e_b$ -Ebene zusammen, so erhält man ungeachtet der elektronischen Energieaufteilung  $E_{frac,e}$  eine symmetrische Verteilung um die rot gestrichelte Linie, welche die vermeintliche elektronische Ebene kennzeichnet. Da es sich um die

Bevölkerung reiner  $\Pi$ -Zustände handelt, schränkt nur die Auswahlregel A1 die Emission der Elektronen entlang der  $e_a$ - $e_b$ -Ebene ein.



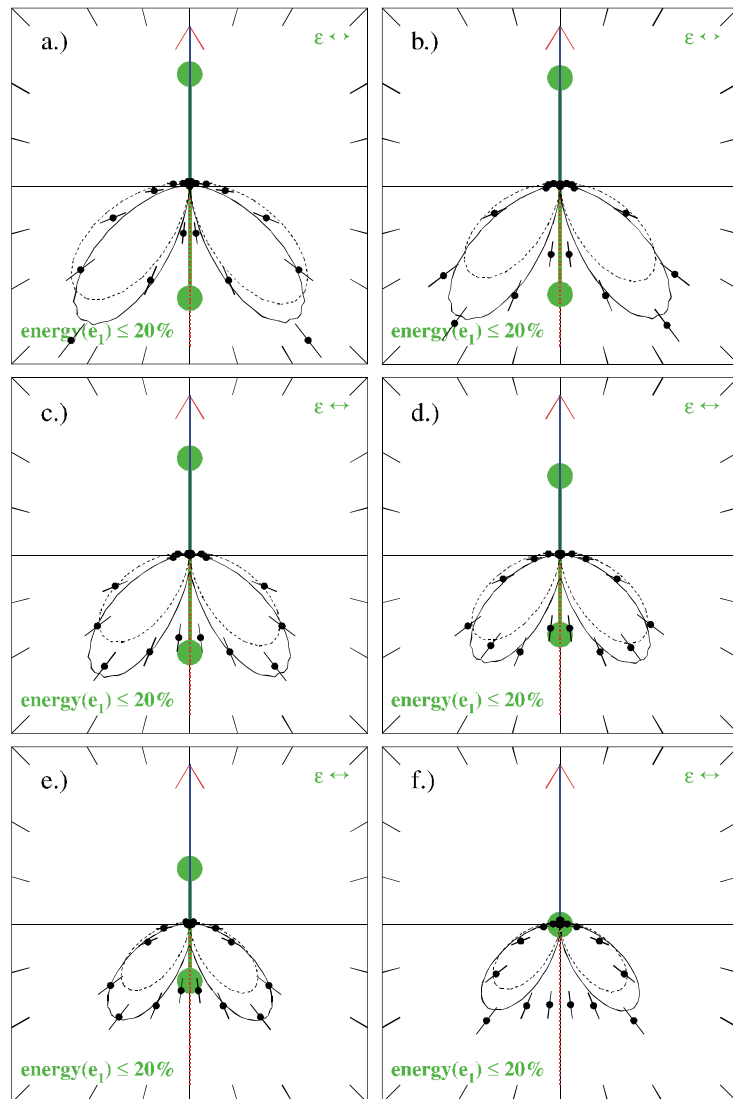
**Abbildung 5.79:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $^*\theta_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 10^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para-perp\\_slow90.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (gestrichelt)

Die Regel A1 gilt für alle azimutalen Einstellwinkel der Molekülachse  $^*\phi_{mol}$ ; solange alle vier Teilchen ( $\text{Ion}_1$ ,  $\text{Ion}_2$ ,  $e_a$  und  $e_b$ ) in einer gemeinsamen Ebene zum Liegen kommen würden, bildet sich eine Nullstelle in der Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  aus. Lassen wir also für einen festen elektronischen Referenzwinkel  $^*\theta_{a,e}$  von  $90^\circ$  des ersten Elektrons und einem fixen Polarwinkel der Molekülachse  $^*\theta_{mol}$  von ebenfalls  $90^\circ$  das Molekül in der azimutalen Ebene  $^*\phi_{mol}$  rotieren, so bleibt die symmetrische Winkelverteilung und die Knotenstruktur bei den verschiedenen elektronischen Energieaufteilungen („fast“ und „slow“) gleich und erhalten (siehe Abbildung 5.80 und Abbildung 5.81), wie schon im Fall einer symmetrischen Energieverteilung (Fall „equal“; siehe oben Abbildung 5.67).



**Abbildung 5.80:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Die Molekülachse weist immer senkrecht zum elektrischen Feldvektor, wobei der Azimutalwinkel variiert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\phi_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $15^\circ$ , (c)  $30^\circ$ , (d)  $45^\circ$ , (e)  $60^\circ$  und (f)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 5^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perp-PL\\_fast90.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

Was sich bei dieser Drehung der Molekülachse jedoch ändert (vgl. Abbildung 5.81), ist für den Fall eines langsamen Referenzelektrons  $e_a$  („slow“) das Verhältnis der Häufigkeiten der bevorzugten elektronischen Zwischenwinkel von ca.  $^*\theta_{ab} = 137^\circ$  in Relation zur Amplitude entlang der Knotenlinie (rot gestrichelt). Wir wissen bereits, dass dies eine Folge des elektronischen Anisotropieparameters  $\beta_e$  in der azimutalen Ebene ist und verstehen nun auch, warum für den Fall eines schnellen Referenzelektrons  $e_a$  das eben beschriebene Verhältnis konstant bleibt: Ein schnelles Elektron  $e_a$  in der Azimutalebene spürt den Einfluss der attraktiven Kernpotentiale der internuklearen Verbindungslinie weniger stark als dies ein langsames Elektron  $e_a$  vermag. Dies konnten wir bereits oben in Abschnitt 5.4.1 feststellen.



**Abbildung 5.81:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Die Molekülachse weist immer senkrecht zum elektrischen Feldvektor, wobei der Azimutalwinkel variiert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\phi_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $15^\circ$ , (c)  $30^\circ$ , (d)  $45^\circ$ , (e)  $60^\circ$  und (f)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 90^\circ \pm 5^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 30^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perp-PL\\_slow90.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (durchgezogen), Gauß(He) nach [Hue91] ( $\theta_{FWHM} = 99.5^\circ \pm 1.5^\circ$ , gestrichelt)

In den bisher gezeigten Darstellungen ist eine Emission beider Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  in eine gemeinsame Ebene, die senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  ausgerichtet ist und mit der Molekülachse zusammenfällt, generell aufgrund der Auswahlregel A1, J1 und J2 untersagt. Dies gilt unabhängig von der elektronischen Energieaufteilung  $E_{frac,e}$  und für jeden beliebigen, molekularen Einstellwinkel  $^*\theta_{mol}$  in der gemeinsamen Ebene aller vier Teilchen.

Die Auswahlregel B1 verbietet sogar darüber hinaus prinzipiell die Emission der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  unter einem Zwischenwinkel von  $180^\circ$  (die sogenannte „back-to-back-emission“; engl. für entgegengesetzte Emission), ungeachtet der Stellung der Molekülachse. Die Gültigkeit der Auswahlregel B1 ist alleine auf die Symmetrie der dielektronischen Wellenfunktion des Endzustandes begründet und gilt sowohl für die Photodoppelionisation von

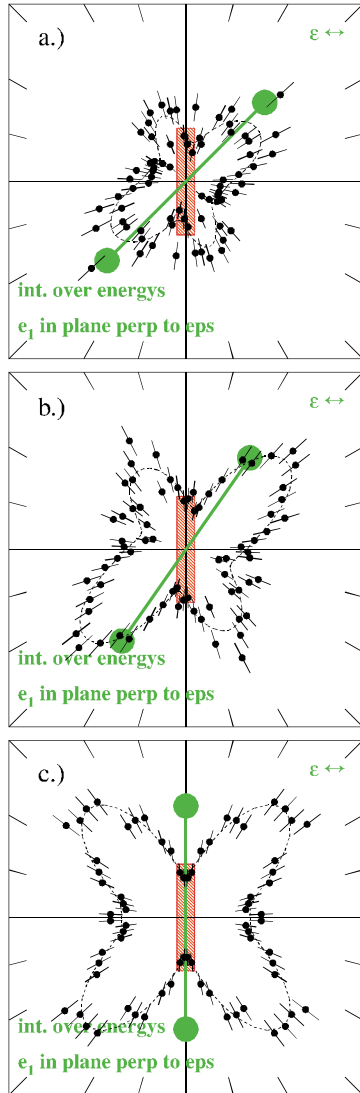
Heliumatomen als auch für die Fragmentation von Deuteriummolekülen mittels Photonen. Um dies zu überprüfen, integrieren wir über alle möglichen elektronischen Energieaufteilungen  $E_{\text{frac,e}}$  und wechseln in das Referenzsystem, welches aus der Molekülachse mol und dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  gebildet wird: Der Relativimpuls der Rückstoßionen spannt nun mit dem elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts eine gemeinsame mol- $\epsilon$ -Ebene (indiziert mit dem Symbol „#“) auf, in der die internukleare Achse mit einem polaren Öffnungswinkel von  $\Delta^{\#}\theta_{\text{mol}} = \pm 10^\circ$  rotieren kann. Der Polarwinkel  $^{\#}\theta_{\text{a,e}}$  des Referenzelektrons  $e_a$  um die Polarisationsachse  $\epsilon$  beträgt in dieser Darstellung  $^{\#}\theta_{\text{a,e}} = 90^\circ \pm 10^\circ$  und weist alle erdenklichen Azimutalwinkel  $^{\#}\phi_{\text{a,e}}$  auf. Das zweite Elektron  $e_b$  hat einen zulässigen, azimutalen Akzeptanzbereich von ca.  $\Delta^{\#}\phi_{\text{b,e}} = \pm 9^\circ$ , der aus der besagten mol- $\epsilon$ -Referenzebene hinausweist. Die Polarwinkelverteilung  $^{\#}\theta_{\text{b,e}}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  wird hier exemplarisch für drei Einstellwinkel der Molekülachse  $^{\#}\theta_{\text{mol}} = 45^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$  vorgestellt (siehe Abbildung 5.82). Eine Präsentation für kleinere, molekulare Polarwinkel  $^{\#}\theta_{\text{mol}}$  ist aufgrund der geringen statistischen Signifikanz nicht aussagekräftig. Wir erkennen jedoch gut für jede Stellung der Molekülachse die Knotenebene, welche entlang der Flächennormalen PL und der Ordinate des Spektrums ausgerichtet ist, und die dadurch zustande kommt, dass wir über den Azimutalwinkel  $^{\#}\phi_{\text{a,e}}$  des Referenzelektrons  $e_a$  integrieren. Betrachten wir den Differenzimpuls der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  als diejenige Quantisierungsachse, welche senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  orientiert ist. Dann ist für die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses  $M = \pm 1$  die Emission unter einem Zwischenwinkel von  $180^\circ$  sogar verboten, wenn die elektronische Energieaufteilung asymmetrisch ist. Anschaulich gesprochen bedeutet die Absorption eines Photons mit einem Drehimpuls von  $1 \cdot \hbar$  und die Beschleunigung des Elektrons entlang bzw. entgegen des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$ , dass unter keinen Umständen eine elektronische Streuung zu einer Emission beider Elektronen unter einem Winkel von  $90^\circ$  gegen die Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des Lichts führen kann, während die beiden Teilchen entgegengesetzt emittiert werden. Wenngleich diese Nullstelle unabhängig von der Orientierung der molekularen Achse  $^{\#}\theta_{\text{mol}}$  ist, reagiert die Polarwinkelverteilung  $^{\#}\theta_{\text{b,e}}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  jedoch auf die Ausrichtung des attraktiven, nuklearen Zweizentren-Potentials, indem die Emission entlang der Molekülachse leicht favorisiert wird. Aus der obigen Diskussion der Daten wissen wir, dass dabei das zweite Elektron  $e_b$  immer in die zum Referenzelektron  $e_a$  entgegengesetzte Halbebene emittiert wird. Die dargestellte Polarwinkelverteilung ist punktsymmetrisch zum Ursprung des Spektrums und stellt eine keulenförmige Struktur im Raum von der Art einer d-Wellenfunktion mit  $l = 2$  und  $m = 1$  dar. Beträgt der polare Einstellwinkel der Molekülachse  $^{\#}\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$ , wirken zudem noch die oben (vgl. „Wichtige Auswahlregeln“ bzw. Abbildung 5.36) bereits besprochenen Auswahlregeln A1, J1 und J2. Die eingezeichnete, gestrichelte Kurve repräsentiert eine kohärente Überlagerung von Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(^{\#}\phi_{\text{b,e}}, ^{\#}\theta_{\text{b,e}})$  mit beschränkten elektronischen Drehimpulsen  $l \in [1, 4]$  und  $m \in [0, 1]$ <sup>103</sup>. Die ausgewähl-

---

<sup>103</sup> Die Summation der verschiedenen Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  erfolgt dabei getrennt nach geraden und ungeraden Anteilen der elektronischen Drehimpulse  $l$  in den Amplituden  $A_{\text{gerade}}$  und  $A_{\text{ungerade}}$  in Abhängigkeit von der Stellung der Molekülachse  $^{\#}\theta_{\text{mol}}$ :

$$A_{\text{gerade}} = (a_{10} \cdot Y_{10})_{l=0,2,4} \cdot \cos^{\#}\theta_{\text{mol}} + [a_{11} \cdot (Y_{11} + Y_{11}^*)]_{l=2,4} \cdot \sin^{\#}\theta_{\text{mol}}$$

ten Drehimpulsbeiträge sind hierbei durchaus ausreichend, um die experimentellen Datenpunkte gut zu beschreiben.



**Abbildung 5.82:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rot schraffiertes Rechteck) wird in die Ebene senkrecht zum elektrischen Feldvektor emittiert. Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $\# \theta_{mol} = 45^\circ$ , (b)  $55^\circ$  und (c)  $90^\circ \pm 10^\circ$ ,  $\# \phi_{mol} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = 90 \pm 10^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = \text{int.}$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 9^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_para-perp\\_perp-PL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Kugelflächenfunktionen (gestrichelt)

Wir stellen fest, dass, solange beide Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  in einer gemeinsamen Ebene liegen, wird die Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  durch die vielen Auswahlregeln, die oft gleichzeitig zu denselben Knotenlinien oder -Ebenen im differentiellen Wirkungsquerschnitt führen, bestimmt. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn beide Elektronen gemeinsam mit dem elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts in einer Ebene liegen, aber auch für elektronische Referenzwinkel, die senkrecht zur Polarisationsachse  $\epsilon$  stehen. Zusätzlich lässt sich teilweise deutlich der Einfluss der Molekülorientierung als eine zusätzliche Quantisierungsachse des körperfesten Molekülsystems erkennen. Die Symmetrien der elektronischen Wellenfunk-

$$A_{\text{ungerade}} = (a_{10} \cdot Y_{10})_{l=1,3} \cdot \cos \# \theta_{mol} + [a_{11} \cdot (Y_{11} + Y_{11}^*)]_{l=1,3} \cdot \sin \# \theta_{mol}$$

Der vierfach differentielle Wirkungsquerschnitt QDCS ist damit proportional zu:

$$\text{QDCS} \propto \left( |A_{\text{gerade}}|^2 + |A_{\text{ungerade}}|^2 \right) \cdot \sin \# \theta_{mol}$$

tionen in Referenz zur molekularen Achse und dem elektrischen Feldvektor bestimmen damit in Verbindung mit der elektronischen Wechselwirkung gleichnamig geladener Teilchen die Dynamik des Endzustandes in Anwesenheit des molekularen Zweizentrenpotentials. Um den Einfluss der Molekülachse weiter zu verdeutlichen, muss es uns gelingen die elektronische Interaktion zu minimieren. Wir können sie weitgehendst ausschalten bzw. konstant halten, indem wir das Referenzelektron  $e_a$  ganz aus der Ebene der beiden dominanten Symmetrieachsen, gebildet aus dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts und der Molekülachse  $mol$ , herausklappen und den Einfluss des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  auf ein ausgerichtetes „Quasi-Ein-elektronentarget“ anhand der Winkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in dieser Ebene studieren. Wir fragmentieren damit praktisch den allereinfachsten molekularen Verband den man sich vorstellen kann, das Molekulation  $H_2^+$  bzw.  $D_2^+$ .

### 5.4.2.3 Der Einfluss des ausgerichteten Zweizentrenpotentials

Die Photodoppelionisation des Deuteriummoleküls promoviert die beiden gebundenen Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  in Anwesenheit eines nuklearen Zweizentrenpotentials in einen freien Kontinuumszustand des Systems. Wie frei ist aber dabei eigentlich die Kinematik der beiden Elektronen in Anbetracht der langsamen, attraktiven Kerne? Wir haben gesehen, dass diese, solange die beiden Elektronen in einer gemeinsamen Ebene emittiert werden, die entweder mit einer Quantisierungsachse des Gesamtsystems ( $\epsilon$  und/oder  $mol$ ) zusammenfällt oder senkrecht zu ihr steht, von den Auswahlregeln und der inneren Dynamik des Dielektrons bestimmt wird. In diesen Emissionscharakteristiken wird der dynamische Einfluss der ausgerichteten Nukleonen auf das Elektronenpaar somit stark überdeckt, und das nukleare Zweizentrenpotential abstrahiert einfach zu einer neuen (zusätzlichen) Quantisierungsachse. Aus diesem Grund erscheinen die elektronischen Polarwinkelverteilungen in der gemeinsamen Ebene mit dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  sehr »heliumähnlich«. Die Photodoppelionisation von Heliumatomen ist aber ein sphärisches Problem. Die ausgerichtete Molekülachse hingegen bricht die räumliche Kugelsymmetrie, und die Stellung des treibenden Krafvektors bzw. die Richtung der Polarisationsachse  $\epsilon$  in Referenz zur Orientierung des nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potentials ist eine Kenngröße, die es bei der Ionisation von Heliumatomen so gar nicht gibt. Die quantenmechanische CCC- und die semiklassische Wannier-Theorie betrachten ihren direkten, dynamischen Einfluss als vernachlässigbar gering und beschreiben den molekularen Anfangs- und Endzustand in Anwesenheit eines effektiven, kugelsymmetrischen Potentials. Wir haben bei der Besprechung der Azimutalwinkelverteilung der Elektronen (siehe oben Abschnitt 5.4.1) für diesen Photonenenergiebereich jedoch schon die attraktive Wirkung der Kerne verifizieren können. In diesem Fall hatten wir die Kernachse in einer Ebene senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  angeordnet und damit die Nukleonen weitgehend aus der »Schusslinie« der beschleunigten Elektronen gebracht. In der folgenden Untersuchung wollen wir das nukleare Zweizentrenpotential dem Elektron „direkt in den Weg stellen“ und dabei seine Orientierung variieren. Die interelektronische Dynamik schalten wir dadurch aus bzw. minimieren sie soweit wie möglich, indem wir fordern, dass die Emission des Referenzelektrons  $e_a$  entlang einer wohlbekanntenen Richtung *senkrecht* zum zweiten Elektron  $e_b$  und der Moleküle-

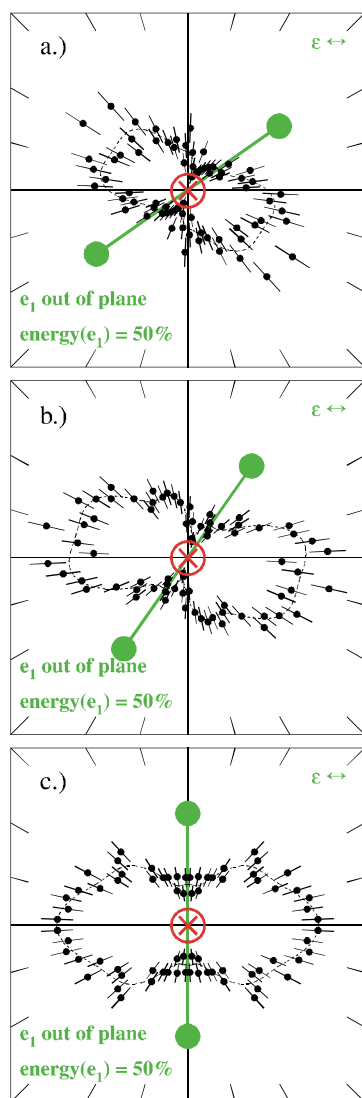


bene weist. Wir „beleuchten praktisch das nukleare Zweizentrenpotential von innen“, indem wir ein Elektron  $e_b$  vom Zentrum der Photoabsorption auf die ausgerichteten Kerne zustarten lassen. Dabei können wir annehmen, dass das Referenzelektron  $e_a$ , welches jetzt rechtwinklig zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts emittiert wird, mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit das Photon absorbiert hat. Vielmehr wird das Elektron  $e_b$ , welches in der molekularen Ebene verbleibt und beschleunigt wird, hauptsächlich der Ansprechpartner des Polarisationsvektors  $\epsilon$  gewesen sein.

Der molekulare Endzustand muss auch für diese Kinematik von ungerader Symmetrie sein ( $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+, ^1\Pi_u$ ). Der Endzustand bei der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen ist dann ungerade, wenn er im Sinne eines Produktzustandes aus einem geraden und einem ungeraden Einelektronenzustand gebildet werden kann. Die Wellenfunktion mit ungeradem Charakter weist dabei in der Mitte der internuklearen Verbindungslinie einen Knoten und damit eine verminderte Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf. Sofern wir also annehmen, dass dem zweiten Elektron  $e_b$  der Drehimpuls des Photons ( $1 \cdot \hbar$ ) und dessen Parität (ungerade) aufgeprägt wird und das Referenzelektron  $e_a$  aus dem Symmetriezentrum des Moleküls emittiert wird, ist die Wellenfunktion des Referenzelektrons  $e_a$  von geradem Charakter. Das zweite Elektron  $e_b$ , welches in der Ebene des Moleküls  $mol$  und des Polarisationsvektors  $\epsilon$  emittiert wird, kann demnach vornehmlich durch eine Wellenfunktion mit ungerader Parität beschrieben werden. Die Absorption des Photons in unmittelbarer Nähe zu einem der Kerne scheint dabei plausibel, sofern man sich die elektronische Impulsverteilung des molekularen Anfangszustandes (das sogenannte Compton-Profil) als eine Überlagerung der atomaren Impulsverteilungen konstruiert.

Im Folgenden betrachten wir also die Polarwinkelverteilung  $^{\#}\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $mol$ - $\epsilon$ -Referenzebene (indiziert mit dem Symbol „ $\#$ “), welche durch die Molekülachse  $mol$  und die Richtung des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons aufgespannt wird. Der polare Einstellwinkel der Molekülachse  $^{\#}\theta_{mol}$  in dieser Ebene hat einen zulässigen Öffnungswinkel von  $\Delta^{\#}\theta_{mol} = \pm 24^\circ$ . Der azimutale Akzeptanzbereich  $\Delta^{\#}\phi_{b,e}$  für das zweite Elektron  $e_b$ , der aus der Referenzebene herausführt, beträgt ca.  $\Delta^{\#}\phi_{b,e} = \pm 37^\circ$ . Das Referenzelektron  $e_a$  ist entlang der Flächennormalen  $PL$  fixiert und hat, gemessen gegen diese spezielle Achse, einen Öffnungswinkel von ca.  $\pm 26^\circ$ .

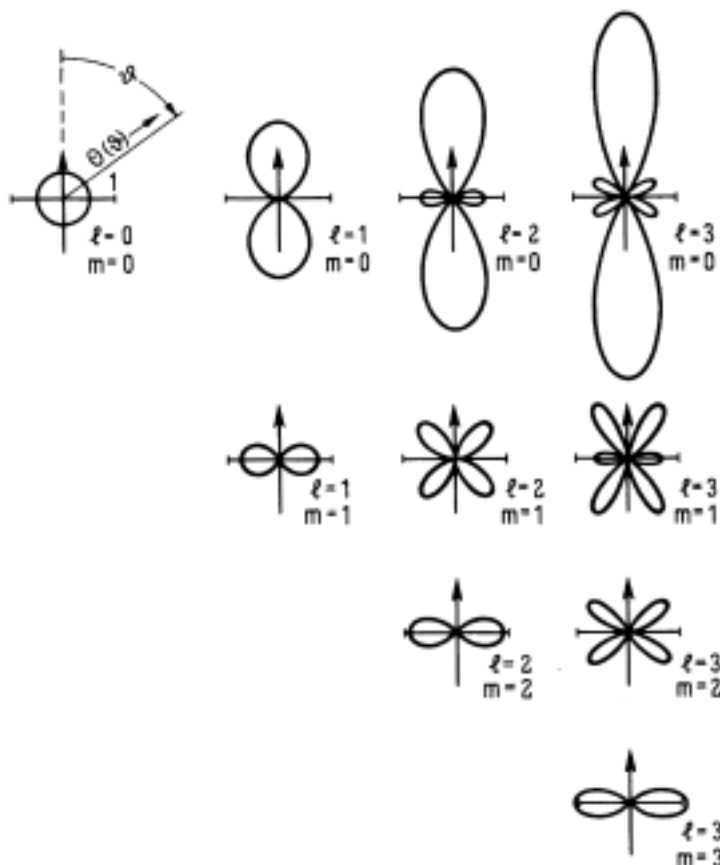
Beginnen wir nun mit dem Fall einer gleichen, elektronischen Energieaufteilung  $E_{frac,e} = 0.5$  (Fall „equal“) und lassen die Molekülachse  $mol$  verschiedene Einstellwinkel  $^{\#}\theta_{mol} = 35^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$  gegen die Ausrichtung des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  annehmen (siehe Abbildung 5.83). Eine Orientierung parallel zum Polarisationsvektor  $^{\#}\theta_{mol} = 0^\circ$  ist wegen der geringen statistischen Signifikanz nicht aussagekräftig; eine Fragmentation des Moleküls für eine derartige Ausrichtung ist ja generell sehr unwahrscheinlich, wie wir dem nuklearen  $\beta$ -Parameter entnehmen können (siehe oben Abschnitt 5.2). Die Population von Endzuständen mit einer  $\Sigma$ -Symmetrie ist, integral gesehen, sehr selten. Für einen molekularen Polarwinkel von  $^{\#}\theta_{mol} = 35^\circ$  erkennen wir eine dipolähnlich gestreckte Verteilung, die unter einem Winkel von ca.  $60^\circ$  gegen die Molekülachse geneigt ist. Im Vergleich zur vorherigen Darstellung (siehe oben Abbildung 5.82), bei der über alle Azimutalwinkel  $^{\#}\phi_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$  und alle möglichen Energieaufteilungen  $E_{frac,e}$  integriert wurde, können wir feststellen, dass die Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  entlang der Molekülachse komplett ausgestorben ist.



**Abbildung 5.83:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene (#-Koordinaten) bei der Photo-doppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $\# \theta_{mol} = 35^\circ$ , (b)  $55^\circ$  und (c)  $90^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\# \phi_{mol} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = PL \pm 26^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_perp\\_equalPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Kugelflächenfunktionen (gestrichelt)

Die multiple Keulenstruktur wird deutlicher, wenn wir zu einem Einstellwinkel von  $\# \theta_{mol} = 55^\circ$  für die Molekülachse übergehen. Die Nullstelle in der elektronischen Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$ , die sich aufgrund der oben überprüften Auswahlregel B1 (siehe Abbildung 5.82) für eine genau entgegengesetzte Emission der beiden Elektronen unabhängig von der Molekülorientierung ausbildet, betrifft in diesem Spektrum nicht die ganze Ordinate, da hier das Referenzelektron  $e_a$  ja entlang der Flächennormalen PL emittiert wird. Die Nullstelle beschränkt sich hier auf einen Punkt bzw. auf den Durchmesser des Öffnungskegels des Referenzelektrons  $e_a$  um die Flächennormale. Die Aufteilung der beiden Keulen hat sich zu Gunsten der Dipolstruktur in Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  entwickelt. Der Zwischenwinkel der Hauptachse dieser Verteilung zur internuklearen Verbindungslinie mol hat sich nun vergrößert auf ungefähr  $70^\circ$ . Für eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse in Referenz zum ersten Elektron  $e_a$  und dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  ergibt sich nun eine um die molekulare Quantisierungsachse symmetrische Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$ , welche die Form einer kohärenten Überlagerung einer Dipolverteilung entlang der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  und einer vierfach keulenförmigen Unterstruktur aufweist. Letztere Struktur konnten wir in einer reinen Form betrachten, als wir über alle Azimutalwinkel  $\# \phi_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$  und alle elektronischen Energieaufteilungen  $E_{frac,e}$  integriert hatten (siehe oben Abbildung 5.82); eine überlagerte Dipolstruktur war dabei aber nicht ansatzweise zu erken-

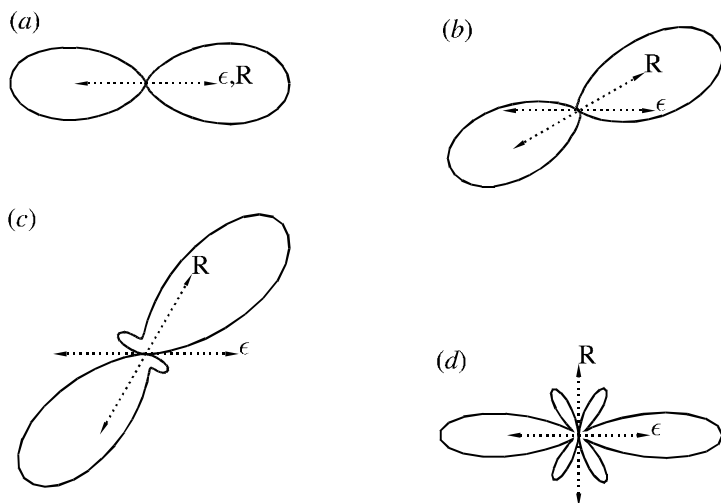
nen. In Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  ausgedrückt, repräsentiert diese nun zusätzliche Verteilung in Form der vierfachen Keule die Struktur einer d-Wellenfunktion mit dem elektronischen Drehimpuls  $l = 2$  und  $m = 1$ . Die gesamte Verteilung erinnert somit an eine f-Welle mit  $l = 3$  und  $m = 0$  und dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  als Quantisierungsachse; die Amplitude der Dipolkeule ist dafür jedoch im Verhältnis zu der keulenförmigen Unterstruktur (d-Welle) zu gering. Es handelt sich hier also nicht nur um einen bestimmten einzelnen Drehimpulsbeitrag, sondern um eine kohärente Summation aus mehreren Anteilen. In diesen und den folgenden Spektren sind einmal, wie oben bereits eingeführt, die kohärenten Überlagerungen von Kugelflächenfunktionen mit  $l \in [1, 4]$  und  $m \in [0, 1]$  mit eingezeichnet (gestrichelte Linie). Diese einfache Anpassungsfunktion ist für die allermeisten Fälle in der Lage, die experimentelle Verteilung zu beschreiben. Aber gerade für den Fall einer senkrechten Orientierung der Molekülachse  $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  stellt man fest, dass der d-Wellenanteil der Datenpunkte unter Umständen etwas prominenter ist, als dies eine theoretische Beschreibung dieser Art zu reproduzieren vermag (gerade im Vergleich mit Abbildung 5.85d). Die Größe der statistischen Fehler lässt hier einen gewissen Interpretationsspielraum zu, der sich nur durch eine erneute Messung mit höherer statistischer Signifikanz auflösen lässt. Für eine bessere Erklärung der Spektren werden wir deswegen aber nach wie vor zwischen diesen hier erkennbaren, reinen Substrukturen differenzieren (im Sinne von Abbildung 5.84).



**Abbildung 5.84:** Betragsquadrate der Kugelflächenfunktionen in Form von Polardiagrammen. Sie repräsentieren die Winkelabhängigkeit der räumlichen Wahrscheinlichkeitsdichte eines Zentralpotentials (aus [May94a]).

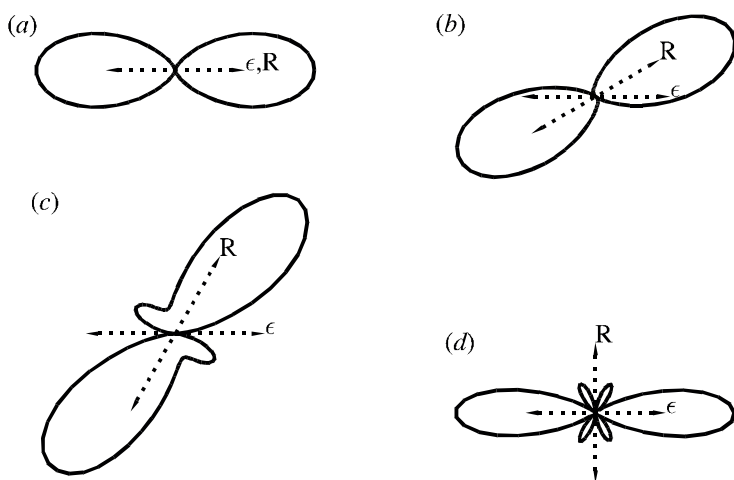
Die Form der Gesamtstruktur wird von der 5C-Theorie nach M. Walter et al. (siehe Abbildung 5.85 bzw. [Wal99, Wal00b]) für die senkrechte Orientierung der Molekülachse in etwa vorhergesagt (siehe Abbildung 5.85d; die theoretische Verteilung nimmt eine Form zwischen einer f-Wellenfunktion und den experimentellen Daten an). Die Autoren erwarten elek-

tronische Drehimpulse bis  $l = 3$  im Gegensatz zum atomaren Fall des Heliums, bei dem nur Drehimpulskomponenten mit  $l = 1$  beitragen können.



**Abbildung 5.85:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Photo-doppelionisation von Wasserstoffmolekülen  $H_2$  bei gleicher Energieaufteilung  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10 \text{ eV}$  (Fall „equal“) der Elektronen im Sinne einer 5C-Rechnung. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist horizontal orientiert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert. Die Stellung der Molekülachse  $R$  variiert in  $30^\circ$ -Schritten (aus [Wal99]).

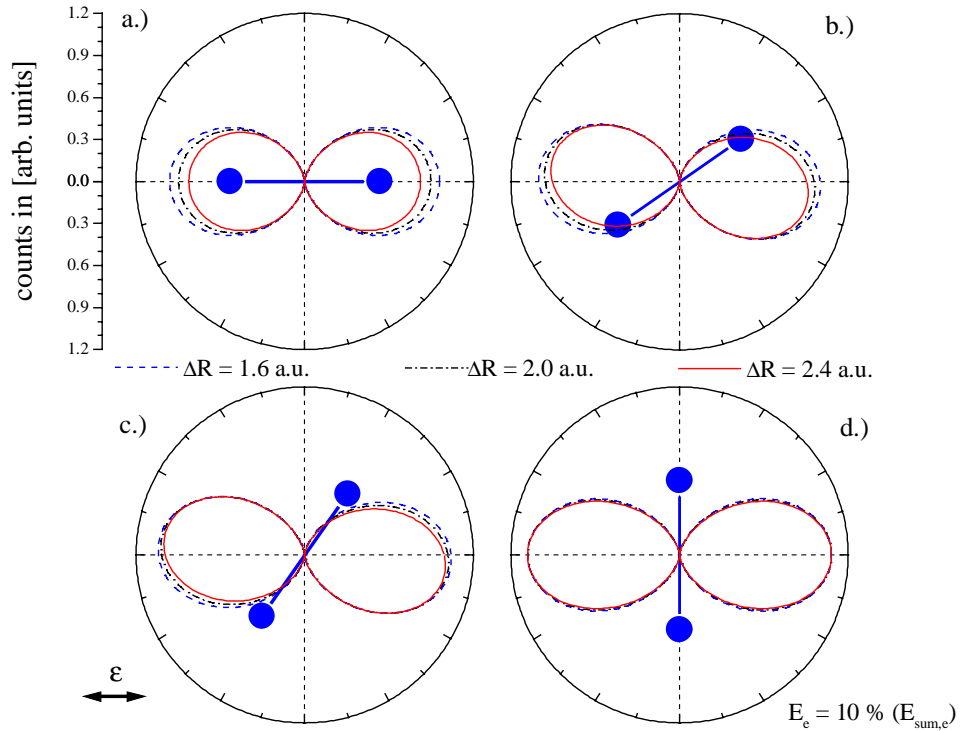
Sie lassen gleichzeitig erkennen, dass die keulenförmige Unterstruktur der Dipolverteilung im Fall einer Einfachionisation des Wasserstoffmoleküls  $H_2^+$  nur halb so prominent ist (tatsächliche f-Wellenstruktur) wie jetzt im Fall der Doppelionisation von Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen (vgl. vor allem Abbildung 5.85d mit Abbildung 5.86d). Entweder unterdrückt die elektronische Wechselwirkung, die zu einer Aussendung des Referenzelektrons  $e_a$  entlang der Flächennormalen PL führen muss, die Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  entlang der Polarisationsachse  $\epsilon$ , oder aber der in etwa doppelt so große, mittlere internukleare Abstand  $\Delta R$  des Moleküls  $H_2^+$  hat einen entscheidenden Einfluss auf die Proportionen der Verteilung. Zudem kann auch die Wellenfunktion des gewählten Anfangszustandes die Verteilung entscheidend beeinflussen. Wir werden diesen Gedanken später noch einmal aufgreifen.



**Abbildung 5.86:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  bei der Photo-doppelionisation von Wasserstoffmolekülen  $H_2^+$  bei gleicher Energieaufteilung  $E_{a,e} = E_{b,e} = 10 \text{ eV}$  (Fall „equal“) der Elektronen im Sinne einer 5C-Rechnung. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts ist horizontal orientiert. Das Referenzelektron  $e_a$  wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert. Die Stellung der Molekülachse  $R$  variiert in  $30^\circ$ -Schritten (aus [Wal99]).

Abgesehen von dem Spezialfall einer senkrechten Ausrichtung der Molekülachse  $mol$  in Referenz zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$ , kann die 4C- oder 5C-Theorie jedoch die experimentell gefundenen Polarwinkelverteilungen  $^{\#}\theta_{b,e}$  in der  $mol$ - $\epsilon$ -Ebene nicht reproduzieren. Nach M.

Walter et al. (siehe Wal99, Wal00b)] erfolgt die Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  für molekulare Einstellwinkel von  $\# \theta_{\text{mol}} = 0^\circ$  bis ca.  $60^\circ$  immer hauptsächlich entlang der internuklearen Verbindungslinie mol (siehe Abbildung 5.85b+c). Wieder überschätzt diese hochkorrelierte Präparation des elektronischen Endzustandes den Einfluss der attraktiven Kerne. Eine Beschreibung des Einelektronenendzustandes am Beispiel des Molekülions  $\text{H}_2^+$  in einfachen ebenen Wellen gibt hingegen den richtigen Trend wieder (siehe Abbildung 5.87).



**Abbildung 5.87:** Polarwinkelverteilung einer langsam auslaufenden, ebenen Welle (10 % von  $E_{\text{sum}}$ ) aus einem homonuklearen, diatomaren Molekül oder Molekülion ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  oder auch  $\text{H}_2^+$  bzw.  $\text{D}_2^+$ ) für vier verschiedene Einstellwinkel der Molekülachse: (a)  $\theta_{\text{mol}} = 0^\circ$ , (b)  $\theta_{\text{mol}} = 35^\circ$ , (c)  $\theta_{\text{mol}} = 55^\circ$  und (d)  $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$ . Die Winkelverteilung wird für drei verschiedene internukleare Abstände  $\Delta R$  dargestellt:  $\Delta R = 1.6$  a.u. (blau, gestrichelt),  $\Delta R = 2.0$  a.u. (schwarz, strichpunktiert) und  $\Delta R = 2.4$  (rot, durchgezogen). Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts  $\epsilon$  ist entlang der Horizontalen orientiert. Die maximal zur Verfügung stehende Elektronenenergie beträgt  $E_{\text{sum}} = 24.5$  eV (nach [Wal00b]).

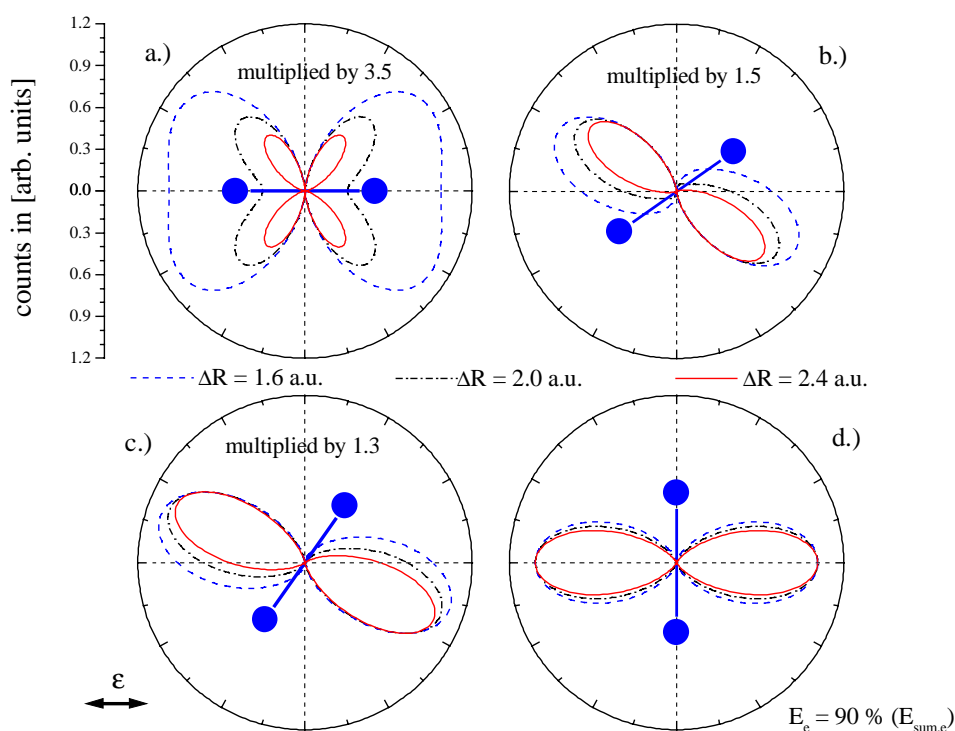
Dieser Trend zeigt eine gescherte und leicht gegen die Polarisationsachse  $\epsilon$  gedrehte Verteilung auf, was sich aufgrund des Interferenzfaktors im differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\text{TDCS} \propto (\mathbf{\epsilon} \cdot \mathbf{k}_{b,e})^2 \cdot \cos^2(\mathbf{k}_{b,e} \cdot \Delta \mathbf{R} / 2)$ <sup>104</sup>, abgeleitet aus dem Matrixelement  $T_v$  (in der Geschwindigkeitsform  $v$ )

<sup>104</sup> Eine adäquate Übersetzung dieser Parametrisierung, welche die spezifischen Polarwinkel  $\# \theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  in Referenz zur Polarisationsachse  $\epsilon$  und den Zwischenwinkel  $\# \theta_{e,\text{mol}}$  des emittierten Elektrons  $e_b$  mit der internuklearen Verbindungslinie mol in der mol- $\epsilon$ -Referenzebene beinhaltet, lautet:

$$\text{TDCS} \propto 2E_{b,e} \cdot \cos^2(\# \theta_{b,e}) \cdot \cos^2 \left( \cos(\# \theta_{e,\text{mol}}) \cdot \frac{E_{b,e}}{2\sqrt{2} \cdot E_{\text{COUL}}(\Delta R)} \right).$$

$$T_v \propto \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (\mathbf{k}_{a,e} + \mathbf{k}_{b,e}) \cdot \cos\left(\frac{1}{2}(\mathbf{k}_{a,e} - \mathbf{k}_{b,e}) \cdot \Delta\mathbf{R}\right) \quad (5.24)$$

mit  $k_{a,e} = 0$  (siehe Kapitel 4.3.1 oder [Wal99, Wal00b]), bemerkbar macht. Eine einfache, ebene 1s-Welle gestreut an dem molekularen Zweizentrenpotential, die dann als eine p-Welle ausläuft, kann natürlich keine höheren Drehimpulsbeiträge mit sich führen, und deswegen erscheint die elektronische Polarwinkelverteilung  $^{\#}\theta_{b,e}$  immer in der Form einer gestauchten oder gestreckten Dipolverteilung. Zusätzliche Unterstrukturen höherer Drehimpulse sind bei diesen Energien sicher nur bei einer kohärenten Überlagerung von p, d und f-Partialwellenfunktionen etc. zu erwarten. Die Wichtung der jeweiligen Beiträge der verschiedenen Anteile ist aber physikalisch nicht bekannt und muss dann dem Experiment entnommen bzw. an dieses angepasst werden [Rol02].



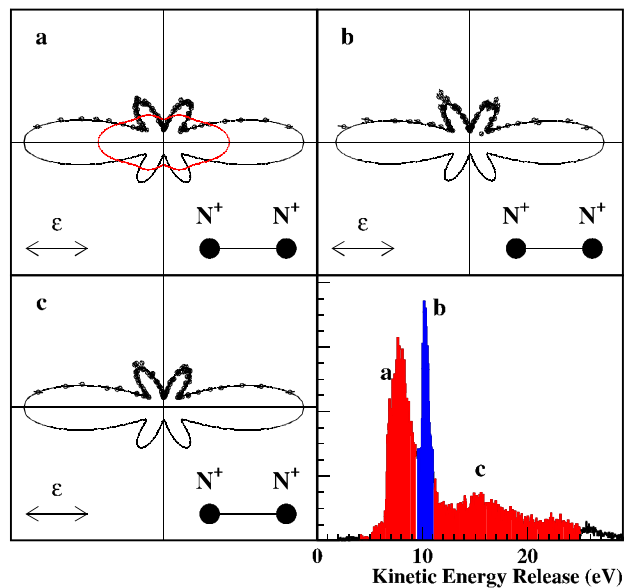
**Abbildung 5.88:** Polarwinkelverteilung einer schnell auslaufenden, ebenen Welle (90 % von  $E_{sum}$ ) aus einem homonuklearen, diatomaren Molekül oder Molekülion ( $H_2$ ,  $D_2$  oder auch  $H_2^+$  bzw.  $D_2^+$ ) für vier verschiedene Einstellwinkel der Molekülachse: (a)  $\theta_{mol} = 0^\circ$ , (b)  $\theta_{mol} = 35^\circ$ , (c)  $\theta_{mol} = 55^\circ$  und (d)  $\theta_{mol} = 90^\circ$ . Die Winkelverteilung wird für drei verschiedene internukleare Abstände  $\Delta R$  dargestellt:  $\Delta R = 1.6$  a.u. (blau, gestrichelt),  $\Delta R = 2.0$  a.u. (schwarz, strichpunktiert) und  $\Delta R = 2.4$  (rot, durchgezogen). Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts  $\boldsymbol{\varepsilon}$  ist entlang der Horizontalen orientiert. Die maximal zur Verfügung stehende Elektronenenergie beträgt  $E_{sum} = 24.5$  eV (nach [Wal00b]).

Die Rechnung mit ebenen Wellen als Endzustand der Reaktion zeigt also nur den Effekt der Wechselwirkung mit dem Photon (der Faktor  $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}_{a,e}$ ) und den Einfluss des Zweizentren-Charakters im Anfangszustand [Interferenzfaktor  $\cos(\mathbf{k}_{a,e} \cdot \Delta\mathbf{R}/2)$ ] auf die elektronische Winkelverteilung  $^{\#}\theta_{b,e}$  des Endzustandes (siehe auch Abbildung 5.88 für schnellere Elektronen).

Hierbei wird der internukleare Abstand über den Kehrwert der Coulomb-Explosionsenergie  $E_{COUL}$  angegeben.

Jedoch enthalten derartige Rechnungen nicht den Einfluss der Streuung des emittierten Elektrons  $e_b$  durch die Kernfelder im Endzustand, wie sie die 5C-Theorie in einer besonders deutlichen Form vorhersagt und überbewertet.

Ein mögliches, hochstrukturiertes Diffraktionsmuster oder eine derartig starke Fokussierung (von der Art [Poo84]) entlang der Molekülachse, wie bei vergleichbar einfachen, diatomaren Stickstoff- oder Kohlenmonoxidmolekülen  $N_2$  (siehe Abbildung 5.89) oder CO (siehe Anhang E Abbildung A.13, Abbildung A.14 und z.B. auch [Lan01, Web01b, Jah02a und Web02]) ist für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülonen oder bei der Photodoppelionisation von Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen nicht zu beobachten.

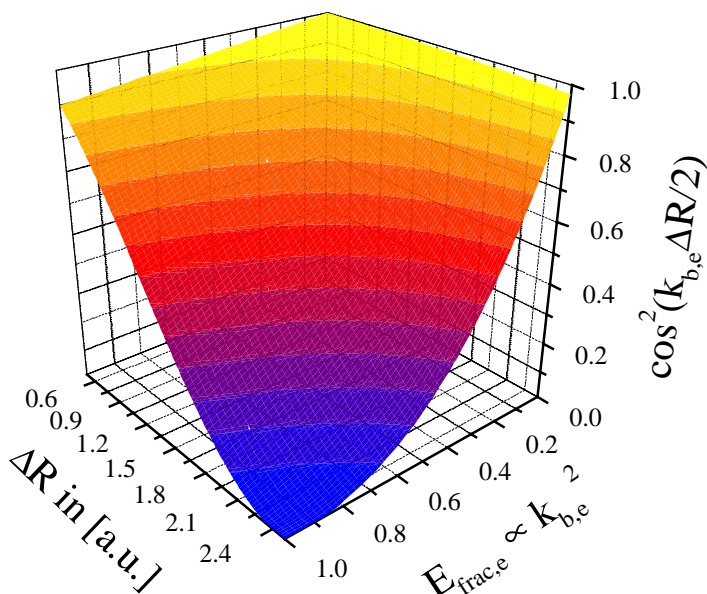


**Abbildung 5.89:** Polarwinkelverteilung eines Elektrons bei der Doppelionisation von Stickstoffmolekülen  $N_2 \rightarrow N^+ + N^+$  (via Auger-Zerfall), induziert durch linear polarisiertes Licht für verschiedene kinetische Gesamtenergien, wie unten rechts angezeigt. Der elektrische Feldvektor des Lichts und die Molekülachse sind entlang der Horizontalen orientiert. Die schwarze Kurve repräsentiert die Anpassung der Datenpunkte durch Legendrepolynome mit  $l = 0, 2, 4, 6, 8$ . Die graue Linie stellt die zu erwartende Verteilung für eine willkürliche Stellungen der Molekülachse dar. *Achtung:* Die Spektren sind nicht zueinander normiert (aus [Web01b]).

Dies mag hier vielleicht deswegen nicht vorzufinden sein, weil die Elektronen nicht von einem lokalisierten Zentrum (einem Kern) auslaufen, sondern aus einem großen Raumbereich entlang der molekularen Achse. Andererseits zeigen Berechnungen und Messungen an NO, dass auch die Einfachionisation von weniger stark gebundenen und damit ähnlich delokalisierten Elektronen zu einem vergleichbar stark ausgerichteten Emissionsmuster entlang der Molekülachse führen können (siehe [Luc02]). Dies weist im Vergleich zur Photoionisation von Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen vor allem auf die deutlich höhere Potentialtiefe der beiden Streuzentren Stickstoff N und Sauerstoff O hin.

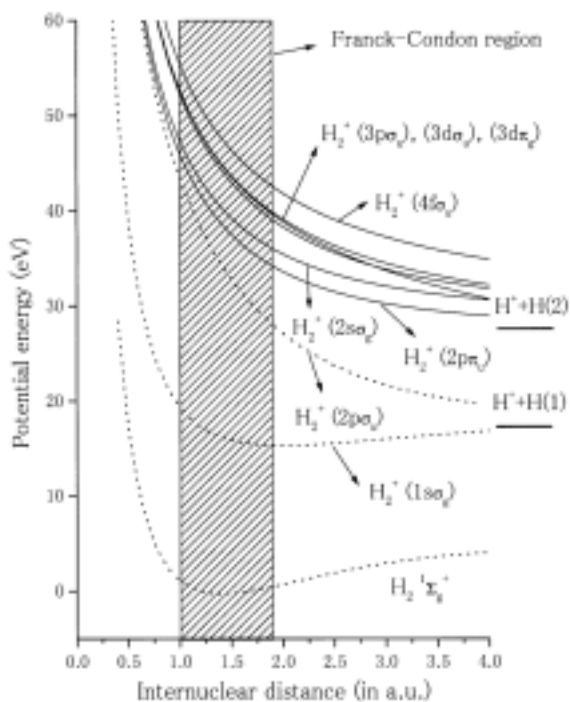
Auf alle Fälle lässt der Interferenzfaktor des Wirkungsquerschnitts  $\cos^2(\mathbf{k}_{b,e} \cdot \Delta \mathbf{R} / 2)$ , um den der atomare Fall praktisch erweitert wurde, erkennen, dass es neben dem polaren Relativwinkel  $\theta_{e,mol}$  zwischen der Molekülachse mol und dem Elektron  $e_b$  auf die Energie des Elektrons  $k_{b,e}^2 = 2E_{b,e}$  und den internuklearen Abstand des Moleküls  $\Delta R$  bzw. das Potential ankommt (vgl. auch Abbildung 5.68). Je größer die Energie des emittierten Elektrons  $e_b$  ist, und je größer die Abstände der beiden Nukleonen untereinander sind, desto mehr Struktur weist der Interferenzterm auf (siehe auch Abbildung 5.90). Ab einer elektronischen Energie von  $E_{b,e} = 100$  eV und höher lässt sich dann selbst für eine ebene Welle eine derart strukturierte Polarwinkelverteilung erzielen, von der Art wie wir es jetzt schon vorfinden. Bei dieser Energie liegt die Wellenlänge aber bereits in- oder unterhalb der Größenordnung des molekularen

Spaltabstandes  $\Delta R$  (wir kommen auf diesen Sachverhalt im folgenden Unterkapitel 5.4.2.4 noch einmal zurück).



**Abbildung 5.90:** Interferenzfaktor ( $z$ -Achse) einer auslaufenden, ebenen Welle (Elektron  $e_b$ ) aus einem homonuklearen, diatomaren Molekül oder Molekulation ( $H_2$ ,  $D_2$  oder auch  $H_2^+$  bzw.  $D_2^+$ ) in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand  $\Delta R$  (Ordinate) und der Elektronenenergie (Abszisse)  $E_{frac,e} = E_{a,e}/(E_{a,e} + E_{b,e})$ . Die maximal zur Verfügung stehende Elektronenenergie beträgt  $E_{sum} = 24.5$  eV (nach [Wal00b]).

Für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen bei festgehaltener Molekülachse liegen bereits experimentelle Ergebnisse von K. Ito et al. und J. Eland et al. (siehe [Ito00 und Ela00]) vor. In einem Photonenenergiebereich von 20 bis 76 eV verbleibt das Molekulation dabei entweder im ionischen Zustand  $2s\sigma_g$  oder im angeregten Zustand  $2p\pi_u$  (siehe Abbildung 5.91), da der molekulare Gesamtzustand vorwiegend eine  $\Pi_u$ -Symmetrie aufweist (ca. 87 % im Vergleich zum alternativen Endzustand  $\Sigma_u$ ).

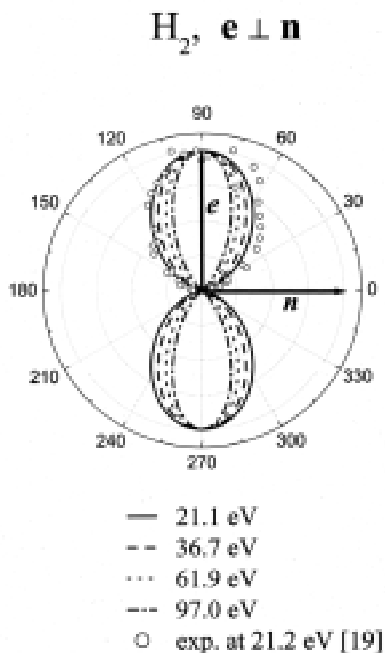


**Abbildung 5.91:** Potentialkurven des Wasserstoffmolekulations  $H_2^+$ . Der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls und die beiden niedrigsten ionischen Zustände sind als gepunktete Kurven eingezeichnet. Auf der rechten Seite ist das jeweilige Dissoziationslimit angegeben (aus [Ito00]).



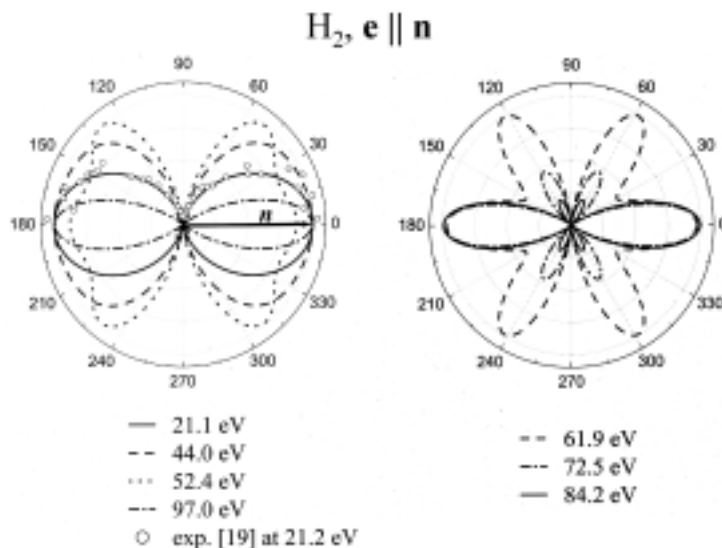
Die Polarwinkelverteilungen des emittierten Elektrons lassen erkennen, dass der Stellung der Molekülachse eine untergeordnete Rolle zukommt. Die Emission der Elektronen wird vornehmlich durch die Ausrichtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  bestimmt; der p-Wellencharakter des elektronischen Endzustandes ist sehr dominant. Die Struktur der Winkelverteilung entwickelt sich jedoch mit zunehmender Photonenenergie von einer scharfen Dipolkeule (für 20 eV) über eine nahezu isotrope Verteilung (bei 41 eV) wieder zu einer ausgeprägten Dipolstruktur (76 eV). Die Autoren argumentieren, dass im mittleren Energiebereich (etwa zwischen 40 und 45 eV, an der Schwelle des  $2p\pi_u$ -Zustandes) die Besetzung des angeregten  $2p\pi_u$ -Zustandes am wahrscheinlichsten ist, wofür die direkte Interaktion mit dem Photon als Träger der ungeraden Parität verantwortlich sein muss. Das emittierte Photoelektron wird dann das Molekül über eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Form einer s-Welle verlassen, die zu der besagten isotropen Verteilung führt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch gern von sogenannten Form-Resonanzen (von engl. „shape-resonance“). Sie treten immer dann auf, wenn sich die Endzustandswellenfunktionen einer bestimmten Symmetrie ( $\sigma$ ,  $\pi$ , etc.) bzw. deren Überlagerungen (mit entsprechender Symmetrie) besonders gut in das jeweilige Potential einpassen lassen. Bei der Ionisation von Wasserstoffmolekülen ist bis jetzt aber keine Form-Resonanz bekannt (ein gutes Beispiel für eine f-shape-Resonanz bei der Einfachionisation von Stickstoffmolekülen  $N_2$  findet sich in [Web01b]). Jedoch liegt es auf der Hand, dass sich manche Wellen besser einpassen lassen als andere. Dies ist natürlich abhängig von der jeweiligen Energie bzw. Wellenlänge der auslaufenden Elektronen und dem internuklearen Abstand des Zweizentren-Coulomb-Potentials. Die experimentell gefundenen Ergebnisse lassen sich in diesem Sinne gut in Einklang bringen mit einer theoretischen Beschreibung in Form einer Random-Phase-Approximation (RPA)<sup>105</sup> nach S. Semenov und N. Cherepkov (siehe Abbildung 5.92, aus [Sem98, Che02 und Ela00+02]).

<sup>105</sup> Die Theorie der Random-Phase-Approximation leitet sich eigentlich aus der Beschreibung eines hochdichten Elektronengases in Festkörpern ab. Übertragen auf die Photoionisation eines Atoms oder Moleküls, beschreibt sie die kohärente Überlagerung aller möglichen Einteilchenzustände mit willkürlicher Phase im Sinne der Störungstheorie höherer Ordnung (Bornsche Reihe). In einem solchen Ansatz werden durch eine Linearisierung der Schrödinger-Gleichung die Wechselwirkungen zwischen Paaren von angeregten Zuständen (Doppelanregungen) vernachlässigt, da sie viel unwahrscheinlicher als Einfachanregungen sind. Die möglichen Wechselwirkungen zwischen angeregten Zuständen werden also nicht berücksichtigt bzw. eliminieren sich selbst aufgrund ihrer willkürlichen („random“) Phasenlage (siehe [Cha75, Amu90]). Die Integrodifferentialgleichungen dieser Linearisierung werden im Ansatz von S. Semenov und N. Cherepkov (siehe [Sem98]) durch eine Basis von Hartree-Fock-Wellenfunktionen für die diskreten und freien Zustände numerisch berechnet. Die HF-Wellenfunktionen werden ihrerseits auf der Basis von Kugelflächenfunktionen entwickelt. Der internukleare Abstand des Moleküls bleibt bei diesem Übergang im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung konstant. Eine Näherung im Sinne der Random-Phase-Approximation ist somit ausschließlich für eine Einfachionisation, also einen Einteilchprozess anwendbar, nicht jedoch für eine Doppel- oder Mehrfachionisation.



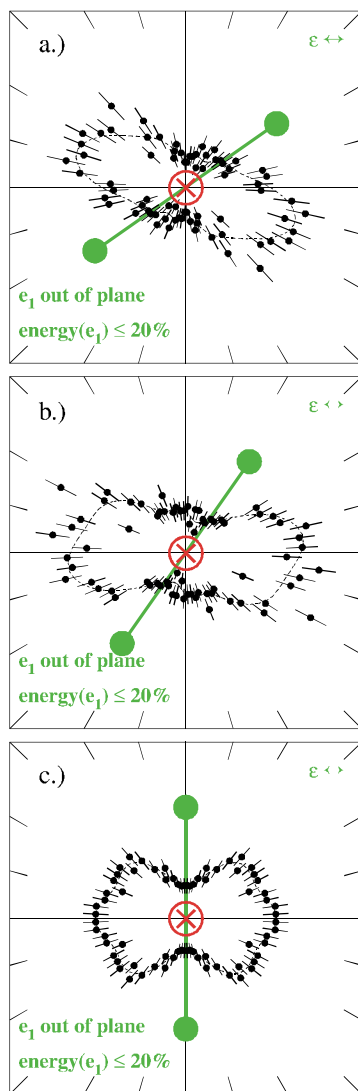
**Abbildung 5.92:** Polarwinkelverteilung eines Elektrons verschiedener Energie bei der Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen, induziert durch linear polarisierte Photonen und quantifiziert durch die Random-Phase-Approximation (RPA, aus [Che02]). Die Molekülachse  $n$  ist entlang der Horizontalen orientiert. Der elektrische Feldvektor Lichts  $e$  steht senkrecht zur Molekülachse  $n$ . Die offenen Kreise stellen Datenpunkte eines Experiments dar (aus [Ela02]).

Je nach Stellung der Molekülachse und der Energie der Elektronen dominieren Kugelflächenfunktionen in Form von p- oder f-Wellen die Elektronenwinkelverteilungen (vgl. Abbildung 5.93). Es zeigt sich auch, dass die zulässigen (experimentell bedingten) Öffnungswinkel für die Stellung der Molekülachse und des Polarisationsvektors durchaus als sehr kritisch betrachtet werden müssen: Bereits für Akzeptanzwinkel von  $\pm 10^\circ$  konnten Abweichung von 40 bis 60 Prozent zwischen den Ergebnissen der Theorie und des Experiments beobachtet werden (aus [Che02]) !



**Abbildung 5.93:** Polarwinkelverteilung eines Elektrons verschiedener Energie bei der Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen, induziert durch linear polarisierte Photonen und quantifiziert durch die Random-Phase-Approximation (RPA, aus [Che02]). Die Molekülachse  $n$  sowie der elektrische Feldvektor des Lichts  $e$  sind entlang der Horizontalen orientiert. Die offenen Kreise stellen Datenpunkte eines Experiments dar (links, aus [Ela02]). Im Energiebereich zwischen 60 und 90 eV (rechts) ist der prominente f-Wellenanteil aufgrund des Cooper-Minimums des „p-Übergangs“ gut zu erkennen (das Übergangsmatrixelement für einen p-Übergang ist hier null).

Um den Einfluss der elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  auf die Winkelverteilung bei der Photodoppelionisation zu studieren, wollen wir im Folgenden das Molekül nun einmal mit langsamen und einmal mit schnellen Elektronen  $e_b$  von „innen beleuchten“ und mit dem Fall einer gleichen Energieaufteilung vergleichen: Im Experiment reagiert dabei die Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  des Elektrons  $e_b$  in der mol- $\varepsilon$ -Ebene bereits auf geringe Unterschiede in der kinetischen Energie  $E_{b,e}$ . Ziehen wir zum Vergleich den Fall asymmetrischer Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.1$  (der Fall „slow“) heran, bei dem das Referenzelektron  $e_a$ , welches entlang der Flächennormalen PL der mol- $\varepsilon$ -Referenzebene orientiert ist, nur 10 % der kinetischen Gesamtenergie  $E_{\text{sum},e}$  der Elektronen erhält (siehe Abbildung 5.94).

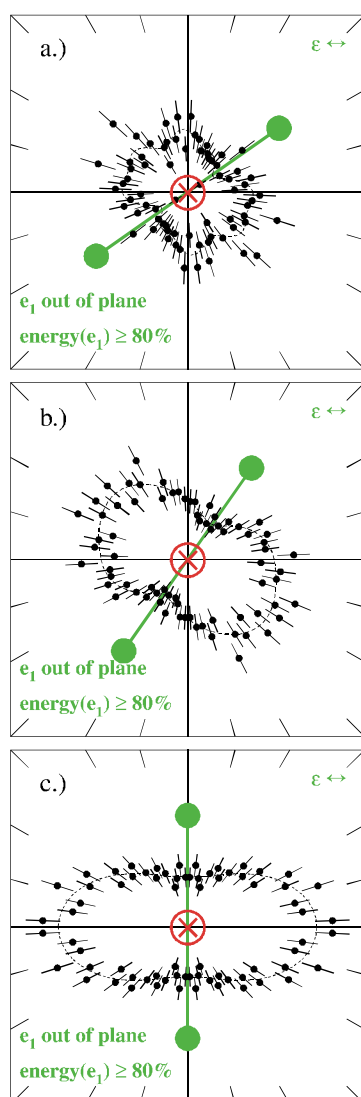


**Abbildung 5.94:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\varepsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $\# \theta_{\text{mol}} = 35^\circ$ , (b)  $55^\circ$  und (c)  $90^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\# \phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = \text{PL} \pm 26^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_para-perp\\_slowPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Kugelflächenfunktionen (gestrichelt)

Das Elektron  $e_b$ , welches in der molekularen Ebene gestreut wird, hat nun ca.  $E_{b,e} = 22 \text{ eV}$  an kinetischer Energie gegenüber zuvor  $12.25 \text{ eV}$  im Fall einer gleichen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  (der Fall „equal“) und ist entsprechend schneller  $[v_{b,e} = (2 \cdot E_{b,e}/m_e)^{1/2}]$ . Die multiple Keulenstruktur der elektronischen Winkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$ , die der Dipolverteilung überlagert ist, baut sich für zunehmende molekulare Polarwinkel  $\# \theta_{\text{mol}} = 35^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$  schneller auf, als im Falle eines langsameren Elektrons. Der Anteil der Dipolverteilung entlang des elektrischen Feldvektors  $\varepsilon$  nimmt dabei rasch ab, und für eine senkrechte Orientierung der Molekülachse  $\# \theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  bei der nur noch Endzustände mit einer  $\Pi$ -Symmetrie populiert werden,

bleibt nahezu nur noch der d-Wellenanteil ( $l = 2, m = 1$ ) übrig. Die gesamte Verteilung erinnert jetzt wieder ein wenig an eine f-Welle ( $l = 3, m = 1$ ), diesmal mit der Molekülachse als Quantisierungsachse. Aufgrund dieser scharfen Struktur ist auch die Wirksamkeit der Auswahlregeln A1, J1 und J2 (bzw. B1) gut zu erkennen, die eine Knotenebene hervorrufen, welche entlang des Referenzelektrons  $e_a$  (parallel zur Flächennormalen PL) und der Molekülachse mol (parallel zur Ordinate) orientiert ist.

Ist das Elektron  $e_b$ , welches in der mol- $\epsilon$ -Referenzebene gestreut wird, langsam, so kehrt sich diese Entwicklung der Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  mit einem zunehmenden molekularen Einstellwinkel  $\# \theta_{mol}$  gegenüber dem Polarisationsvektor  $\epsilon$  nahezu um. Wir wechseln jetzt also zu dem Fall eines schnellen Referenzelektrons  $e_a$  (Fall „fast“), welches nun im Schnitt ca. 90 % der elektronischen Gesamtenergie  $E_{sum,e}$  zugewiesen bekommt (siehe Abbildung 5.95).



**Abbildung 5.95:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Der Polarwinkel der Molekülachse variiert. Kenndaten: (a)  $\# \theta_{mol} = 35^\circ$ , (b)  $55^\circ$  und (c)  $90^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\# \phi_{mol} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = PL \pm 26^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_para-perp\\_fastPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Kugelflächenfunktionen (gestrichelt)

Das gestreute Elektron  $e_b$  in der molekularen mol- $\epsilon$ -Ebene ist damit etwa dreimal langsamer als im vorherigen Fall und hat eine kinetischer Energie von ca.  $E_{b,e} = 2.5 \text{ eV}$ . Die Emission des langsamen Elektrons  $e_b$  ist weniger scharf strukturiert und ist nun vor allem über alle Einstellwinkel der Molekülachse  $\# \theta_{mol}$  rechtwinklig und symmetrisch um diese Quantisierungsachse verteilt. Der Einfluss des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  ist kaum noch zu erkennen und

weitet nun nicht mehr das elektronische Emissionsmuster in Richtung der Polarisationsachse  $\varepsilon$  auf. Unterstrukturen, die auf höhere Drehimpulsbeiträge schließen lassen würden, sind kaum auszumachen, und für eine senkrechte Orientierung der Molekülachse in der Referenzebene, bei der wieder Zustände reiner  $\Pi$ -Symmetrie bevölkert werden, erhält man eine Dipolverteilung in Form einer p-Welle mit  $l = 1$  und  $m = 1$  wenn wir die internukleare Verbindungslinie mol als Quantisierungsachse erachten.

Auch die eben gezeigten, elektronischen Polarwinkelverteilungen  $^{\#}\theta_{b,e}$  mit einer asymmetrischer Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} \neq 0.5$  (siehe Abbildung 5.94 und Abbildung 5.95) unterscheiden sich damit in frappierender Weise zu dem obigen Fall, bei dem wir über den Azimutalwinkel  $^{\#}\phi_{a,e}$  des Referenzelektrons  $e_a$  und die Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen integriert hatten, während wir die Molekülachse in der mol- $\varepsilon$ -Ebene rotieren ließen, um die Wirkung der Auswahlregel B1 zu studieren (siehe oben Abbildung 5.82). Durch diese Integrationen hielten wir den Relativimpuls  $K_{\text{Jacob}}$  der Elektronen weder der Richtung noch dem Betrag nach konstant. Deswegen dominierte die interelektronische Wechselwirkung die Polarwinkelverteilung  $^{\#}\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  in Form einer d-Wellenfunktion ( $l = 2$ ,  $m = 1$ ), welche in geringer Weise mit der Stellung der Molekülachse geschert und in der Amplitude entsprechend gedämpft wurde. Die Gültigkeit der Auswahlregel B1 für die dielektronische Wellenfunktion war daher durchaus zu erwarten und konnte ja auch bestätigt werden. Durch die Kontrolle über den elektronischen Relativimpuls  $K_{\text{Jacob}}$  in der hier dargestellten Weise, konnten wir die elektronische Wechselwirkung weitgehend ausschalten und eine gänzlich andere Physik untersuchen, die vom Einfluss des elektrischen Feldvektors  $\varepsilon$  und der Stellung der Molekülachse beeinflusst wird.

Wir fassen diese Beobachtungen in vier Punkten zusammen:

1. Je höher der Impuls des gestreuten Elektrons  $e_b$  ist, desto höher ist scheinbar auch sein Drehimpuls  $l$ <sup>106</sup>.
2. Je mehr Energie  $E_{b,e}$  dem gestreuten Elektron  $e_b$  in der mol- $\varepsilon$ -Ebene zugewiesen wird, desto öfter wird es entlang des elektrischen Feldvektors  $\varepsilon$  des eingestrahlten Photons emittiert.
3. Je kleiner der polare Einstellwinkel  $^{\#}\theta_{\text{mol}}$  der Molekülachse mol in Referenz zum Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist, desto deutlicher wird die Symmetrieachse der elektronischen Polarwinkelverteilung  $^{\#}\theta_{b,e}$  gegen den elektrischen Feldvektor  $\varepsilon$  geneigt (dies ist in gewissem Maße abhängig von der Energie des Elektrons  $e_b$ ; siehe Punkt 2).
4. Die bestimmenden „Kraftrichtungen“ der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen sind in absteigender Reihenfolge a) die Ausrichtung des elektronischen Relativimpulses  $K_{\text{Jacob}}$ , b) die Orientierung des elektrischen Feldvektors  $\varepsilon$  und c) die Stellung der Mo-

<sup>106</sup> Achtung: Diese Beobachtung basiert allein auf der Charakterisierung der eben besprochenen Winkelverteilungen (siehe Abbildung 5.83, ff.) bzw. den Wirkungsquerschnitten, welche die Betragsquadrate der Amplituden der verschiedenen, kohärent zu addierenden Drehimpulszustände repräsentieren. In einem Vergleich der Spektren untereinander weisen schmalere und höher strukturierte Verteilungen im Sinne von Abbildung 5.84 auf höhere Drehimpulszustände hin. Eine genaue Analyse der Drehimpulsbeiträge der Anpassung durch Kugelflächenfunktionen ( $l \in [1, 4]$  und  $m \in [0, 1]$ ), wie sie in den gezeigten Spektren vorgenommen wurde, ist nicht durchgeführt worden !

lekülachse mol; die Auswahlregeln wirken für diese „Emissionsmomente“ unterschiedlich stark (im allgemeinen Sinne).

Über anschauliche Gründe dieser Emissionsregeln kann nur spekuliert werden. Dies fällt vor allem deswegen nicht leicht, da wir nicht klären können, mit welchem Mechanismus die Doppelionisation überhaupt stattfindet. Man kann zum Beispiel annehmen, dass ein einzelnes Elektron das Photon absorbiert und entlang der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  emittiert wird. Das elektrische Feld des Photons ist dabei so gering, dass dabei das Elektron nicht beschleunigt wird. Der Impuls des Elektrons rührt vom Compton-Profil des Grundzustandes her. Hat nun dieses Elektron zunächst nach Abzug aller Potentialschwelen ( $D$ ,  $2 \cdot V_{AT}$  und  $2 \cdot E_{COUL}$ ) die gesamte, verbliebende Anregungsenergie  $E_{sum,e}$  des Photons aufgenommen, so muss der Energieübertrag auf das zweite Elektron in einer internen, dielektronischen Wechselwirkung vor sich gehen. Dabei nimmt man an, dass die Kerne im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung in überwiegendem Maße als reine Zuschauer der Reaktion verbleiben und lediglich den räumlichen Potentialverlauf vorgeben, indem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung stattfindet. Dies entspricht der Vorstellung eines TS1-Prozesses der Vielteilchenstörungstheorie, denn nur dieser würde in diesem Energiebereich gegenüber einem SO- oder GSC-Prozess auch eine Rolle spielen (siehe Kapitel 4.2.2). Verbleibt das schnelle Elektron in der mol- $\epsilon$ -Ebene, so ist im Hinblick auf den hier vorliegenden azimuthalen Akzeptanzbereich des Elektrons  $\Delta^{\#}\phi_e$  und dem endlichen Öffnungskegel des entlang der Flächennormalen emittierten Referenzelektrons  $e_a$  ein nahezu freier, peripherer ( $e,2e$ )-Stoß denkbar, der das zweite, (ruhende) Elektron entlang der Flächennormalen PL aussendet. Für eine Emission des schnellen Elektrons senkrecht zur mol- $\epsilon$ -Ebene müsste die Trajektorie des beschleunigten Elektrons um nahezu  $90^\circ$  umgebogen werden, was durch sehr nahe bzw. sehr zentrale Stöße gewährleistet werden muss (Stichwort „Dreikörperstoß“: Elektron-Kern Stöße mit einer sukzessiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung). Das schnelle Elektron führt dann den gesamten Drehimpuls aus der Ebene heraus, wodurch keine Unterstrukturen im Emissionsmuster des langsamen Elektrons zu erkennen sind. Die Impulsbilanz muss aber jetzt vom Nukleonenpaar des Moleküls ausgeglichen werden. Das langsame Elektron läuft dann vorwiegend auf dem Sattel des nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potentials aus und ist daher sensitiv auf die Stellung der Molekülachse. Dies ist ein sehr einfaches, klassisches Bild, was nicht den Anspruch erheben kann, die Details der Fragmentation des Deuteriummoleküls korrekt und widerspruchsfrei wiederzugeben. Solche klassischen Bilder versagen ja auch schon bei der Beschreibung der Photodoppelionisation von Heliumatomen. Die wirklich ablaufenden Prozesse sind viel komplizierter, und eine Kopplung der dielektronischen Wellenfunktion an das nukleare Zweizentren-Coulomb-Potential ist sicher ein ganz wichtiger Aspekt (Stichwort „shape-resonance“, siehe oben S. 449). Um dies zu verdeutlichen, werden wir im nächsten Schritt den internen Freiheitsgrad des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  des Molekülsystems kontrollieren.

#### 5.4.2.4 Der Einfluss des internuklearen Abstandes

Die Fragmentation eines ruhenden Atoms oder Moleküls durch ein Photon stellt im Sinne der Transformationsvorschrift der Störungstheorie (siehe Kapitel 4.2, ff.) eine Abbildung des ungestörten Zustandes in den Phasenraum der möglichen Endzustände durch ein geeignetes Matrixelement dar. Die gemessenen Wirkungsquerschnitte der elektronischen Winkelverteilungen können demnach bei der Photodoppelionisation im Rahmen der Dipolnäherung generell von zwei Parameter(sätze)n abhängen: a.) Zum einen ist die Anfangswellenfunktion mit ihren statischen Eigenschaften wie Energie, Drehimpuls, Parität etc. dafür verantwortlich, welche Endzustände unter Wahrung der Erhaltungssätze besetzt werden können. b.) Zum anderen bestimmt die Art, die Ausrichtung und die Größe des nuklearen Streupotentials die auslaufende Welle des Dielektrons und damit den Endzustand der Reaktion.

Im Fall der hier untersuchten Molekülfragmentation liegt ein diatomares, homonukleares Deuteriummolekül vor, das sich im energetischen, vibronischen und rotonischen Grundzustand befindet. Der geeignete Parameter, der es uns erlaubt die beiden eben genannten Punkte a.) und b.) zu untersuchen, stellt der internukleare Abstand  $\Delta R$  dar. Die Änderung dieser Größe  $\Delta R$  ist sowohl verantwortlich für die Variation des Anfangszustandes als auch für ein anderes Zweizentren-Coulomb-Potential, was die beiden auslaufenden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  im Endzustand der Reaktion beeinflusst. Wir müssen also versuchen, Kontrolle über den internuklearen Abstand  $\Delta R$  zu erlangen, während wir die anderen möglichen Freiheitsgrade der Reaktion, wie die elektronische Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}}$ , den Emissionswinkel des Referenzelektrons  $\theta_{a,e}$  und die Stellung der Molekülachse  $\theta_{\text{mol}}$  fixieren wollen.

Im Folgenden wollen wir also dazu übergehen, zusätzlich zum Referenzelektron  $e_a$ , welches entlang der Flächennormalen PL der mol- $\epsilon$ -Ebene mit einem Winkel von etwa  $\pm 26^\circ$  gegen diese Achse fixiert wurde, die Molekülachse mol unter einem festen Polarwinkel  $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  mit einem Akzeptanzbereich von ca.  $\pm 24^\circ$  gegen den Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts in der mol- $\epsilon$ -Ebene festzuhalten. Der azimutale Akzeptanzbereich  $\Delta\phi_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$ , der aus der mol- $\epsilon$ -Referenzebene herausführt, darf wie oben (siehe Abschnitt 5.4.2.3) wieder  $\Delta\phi_{b,e} = \pm 37^\circ$  betragen. Wenn wir den Abstand der beiden Kerne  $\Delta R$  des Moleküls zum Zeitpunkt der Photodoppelionisation kontrollieren wollen, so können wir dies unter Zuhilfenahme der Reflexions-Approximation über die Einschränkung der kinetischen Energie der Rückstoßionen  $2 \cdot E_{\text{COUL}}$  im Endzustand vornehmen, die sie im Laufe der Fragmentation aufgrund der Coulomb-Explosion erhalten haben. Der internukleare Abstand  $\Delta R$  ist direkt proportional zum Kehrwert der kinetischen Energie der nuklearen Fragmente der Ladung  $q_{1,\text{rec}}$  und  $q_{2,\text{rec}}$  (siehe auch Kapitel 2.3.4):

$$\Delta R = \frac{q_{1,\text{rec}} \cdot q_{1,\text{rec}}}{2 \cdot E_{\text{COUL}}} = \frac{1}{2 \cdot E_{\text{COUL}}} \quad (5.25)$$

Man beachte aber, dass wir in diesem Fall keine unterschiedlichen Vibrationsniveaus des ungestörten Molekülzustandes abfragen – diese könnten wir mit den hohen Spannungen des Impulsspektrometers ohnehin nicht auflösen (siehe auch Kapitel 2.5.2). Das Molekül befindet sich durch die Präparation des Targets mittels einer Überschallgasexpansion im Vibrations-/Rotationsgrundzustand mit einer  $^1\Sigma_g^+$ -Symmetrie. Mögliche Vibrationen  $n > 0$  und Rotatio-

nen  $J > 0$  sind aufgrund einer internen Temperatur von ca.  $9.3^\circ \text{K}$  (siehe Kapitel 2.3.4) nicht angeregt. Aber selbst im Grundzustand besitzen die Nukleonen eine gewisse mittlere kinetische Energie von  $\hbar\omega/2$ , die von Null verschieden ist. Damit ist der nukleare Abstand der Kerne  $\Delta R$  nicht durch einen fixen Wert gegeben, sondern unterliegt aufgrund der Quantenmechanik einer gewissen Verteilung, repräsentiert durch eine Gaußsche Glockenkurve (siehe z.B. oben Abbildung 5.12b). Innerhalb dieses nicht konstant gewichteten Energieintervalls lassen sich damit jetzt Ortsdifferenzen im Picometerbereich abfahren (der maximale Hub beträgt in etwa 43 pm):

kin. Energie $2 \cdot E_{\text{COUL}}$ in [eV]	nuklearer Abstand $\Delta R$ in [ $\text{\AA}$ ]
$E_{\text{min}} = 14.0 \text{ eV}$	$\Delta R_{\text{max}} = 1.028 \text{ \AA}$
$E_{\text{mittel}} = 19.4 \text{ eV}$	$\Delta R_{\text{mittel}} = 0.742 \text{ \AA}$
$E_{\text{max}} = 24.0 \text{ eV}$	$\Delta R_{\text{min}} = 0.599 \text{ \AA}$

**Tabelle 5.11:** Kinetische Summenenergie der beiden Deuteronen  $E_{\text{sum,rec}} = 2 \cdot E_{\text{COUL}}$  und der damit verbundene internukleare Abstand  $\Delta R$  zum Zeitpunkt der Photodoppelionisation.

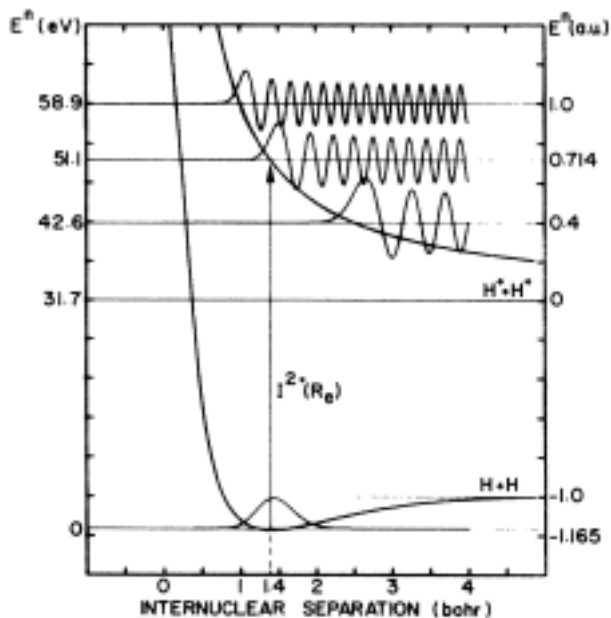
Diese Nullpunktsschwankung bedeutet also, dass auch der Grundzustand vibriert, indem der nukleare Abstand veränderlich ist ! Für die Elektronen aber sei im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung der Abstand eines jeden Moleküls im Grundzustand für sich gesehen zu jeder Zeit konstant. Er hat nur im Vergleich mit Molekülen derselben Sorte, die sich im gleichen Zustand befinden, nicht immer denselben Wert. Dies besagt die Quantenmechanik, welche generell die statistische Verteilung oder Häufigkeit eines bestimmten Zustandes beschreibt (siehe in diesem Zusammenhang auch Kapitel 1.1). Die Frage ist nun, ob die Elektronen im Kontinuum der Endzustände überhaupt sensitiv auf diese Größe reagieren bzw. nach diesem internen Freiheitsgrad unterschieden werden können ? Quantitativ wird dies beschrieben durch das sogenannte Franck-Condon-(Überlapp)Integral:

$$\int \chi_f(\Delta R) \cdot \chi_i(\Delta R) dV_{\text{nucl}} \quad (5.26)$$

Es beschreibt nach dem Franck-Condon-Prinzip auf der Basis der Born-Oppenheimer-Näherung den senkrechten Übergang vom Anfangszustand mit der nuklearen Vibrationsfunktion  $\chi_i$ , assoziiert mit der elektronischen Grundzustandsenergie  $E_i$ , in den möglichen Endzustand  $\chi_f$  mit der Energie  $E_f$  für einen festen internuklearen Abstand  $\Delta R$ , der lediglich als Parameter in den nuklearen Anteil der Wellenfunktionen  $\chi$  eingeht. Der internukleare Abstand  $\Delta R$  bleibt bei diesem Übergang also unverändert. Die Integration erfolgt über das ganze Molekülvolumen  $V_{\text{nucl}}$ . Die Form der Wellenfunktion des Endzustandes und damit auch das Überlappintegral ist nun direkt abhängig von der Potentialform des repulsiven  $\text{H}^+ + \text{H}^+$ -Zustandes ( $\propto \Delta R^{-1}$ ). Auch hier muss die Endzustandswellenfunktion in das repulsive Potential „eingepasst“ werden (dies entspricht quasi einer Rutherford-Streuung eines Elektrons am Atom). Klassisch gesehen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Potentialkurve am größten und unendlich scharf, da hier das Teilchen seine ganze kinetische Energie verliert und sich der Geschwindigkeit Null nähert. In der Quantenmechanik sorgt aber die Unschärferela-



tion dafür, dass die Wellenfunktion nicht divergiert und dem Teilchen sogar im Potential selbst eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit zukommt (Stichwort „Tunneleffekt“). Relevant für den elektronischen Übergang bzw. für das Integral der Wellenfunktion sind dabei die ersten ein, zwei Maxi- und Minima der Wellenfunktion an der Potentialkurve; die folgenden Extrema mitteln sich bei der Integration weitgehend heraus. Die Wellenfunktion ist in diesem Bereich nun umso „schärfer“ je steiler der repulsive Potentialverlauf im Franck-Condon-Übergangsbereich und je schneller das Elektron im Endzustand der Reaktion ist. Diese endliche Breite des Überlappintegrals gibt damit an, wie sensitiv der Endzustand auf den internuklearen Abstand reagiert. Für das Wasserstoffmolekül lässt sich aus den Wellenfunktionen nach H. Le Rouzo (siehe Abbildung 5.96 bzw. [Rou88]) eine Auflösung von etwa 1 : 3 für schnelle und 1 : 2 für langsame Protonen ablesen. Das heißt, der Umkehrschluss von der Summenenergieverteilung  $E_{\text{sum,rec}}$  der ionischen Fragmente im Endzustand der Reaktion auf den internuklearen Abstand  $\Delta R$  des im Sinne der Quantenmechanik „verschmierten“ Grundzustandes ist mit der eben genannten Auflösung möglich.



**Abbildung 5.96:** Potentialkurven des molekularen Grundzustandes ( $1^1\Sigma_g^+$ ) des Wasserstoffmoleküls  $H_2$  und des doppelionisierten  $H^+ + H^+$ -Zustandes. Die Dissoziationsenergie ist durch eine Gerade gekennzeichnet. Die linke Ordinate skaliert in [eV] vom Grundzustand aus. Die rechte Ordinate ist in [Hartree] über dem Dissoziationslimit angegeben. Es ist die nukleare Grundzustandswellenfunktion dargestellt und zusätzlich wurden drei nukleare Kontinuumswellenfunktionen eingezeichnet (aus [Rou88]).

Einem Elektron im Kontinuum der Endzustände wird dabei im körperfesten System eine Wellenfunktion der Art

$$\Psi_f = \frac{1}{\Delta R} \phi_f \cdot \chi_f \quad (5.27)$$

zugeordnet. Dieser Produktansatz beinhaltet den Kernwellenanteil  $\chi_f$  und den elektronischen Beitrag  $\phi_f$ . Die nukleare Wellenfunktion kann dabei in einer klassischen Anschauung (mit dem klassischen internuklearen Abstand  $\Delta R = R_{\text{KLASS}}$ ) nach dem Franck-Condon-Prinzip durch eine Deltafunktion genähert werden, die dafür sorgt, dass sich der Kernabstand beim Übergang in den Endzustand nur äußerst geringfügig ändert (siehe auch Kapitel 2.3.4):

$$\chi_f \propto \frac{1}{E_f} \cdot \delta(R - R_{\text{KLASS}}) \quad (5.28)$$

Der elektronische Anteil  $\phi_f$  ist eine Funktion der Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  und den sphärischen Coulomb-Wellenfunktionen  $F_l$  nach höheren Ordnungen der Drehimpulse  $l$ :

$$\phi_f(r)_{\Delta R} \propto \frac{1}{r \cdot E_f} \cdot \sum_{lm} F_l \cdot c_{lm}(\Delta R) \cdot Y_{lm}; \quad (5.29)$$

hierbei beschreibt  $r$  die elektronischen Ortskoordinaten und  $c_{lm}$  die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten, die auf die Größe des Zweizentren-Coulomb-Potentials  $\Delta R$  als Parameter sensitiv sind.

Die Verteilung bzw. Wichtung der Ereignisse in Form einer Gaußschen Glockenkurve zwingt uns dazu, die Breite des Ausschnitts  $\Delta E_{\text{mol}}$  aus dem Energieintervall der nuklearen Summenenergie  $E_{\text{sum,rec}} = 2 \cdot E_{\text{COUL}}$  zu variieren, um eine genügend hohe statistische Signifikanz für die Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  aufrecht zu erhalten. Wir nehmen dies in einer linearen Form vor und wählen als Referenzenergie die Mitte des zulässigen Energieintervalls  $E_{1/2} = (E_{\text{min}} + E_{\text{max}})/2$ :

$$\Delta E_{\text{mol}} = \pm \left( 0.5 + \frac{E_{1/2} - 2 \cdot E_{\text{COUL}}}{3} \right) \text{eV} \quad (5.30)$$

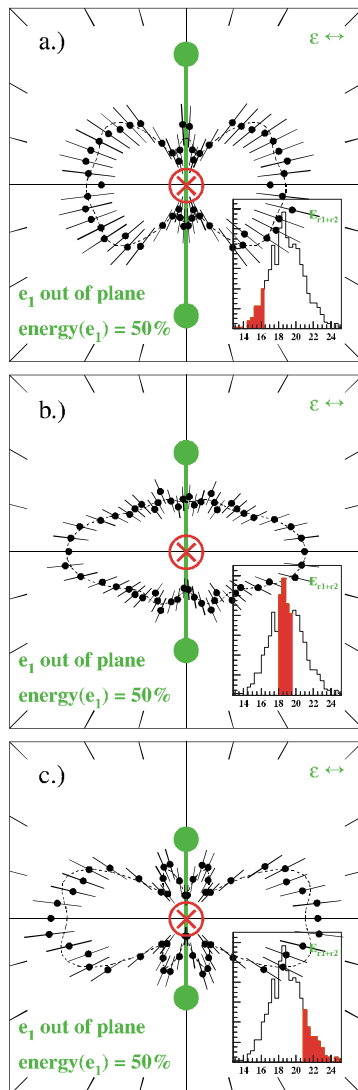
Die Summenenergie  $E_{\text{sum,rec}} = E_{\text{mol}}$  der beiden Rückstoßionen hat demnach einen minimalen Akzeptanzbereich von  $\Delta E_{\text{mol}} = \pm 0.5 \text{ eV}$  für mittlere und maximal eine Breite von etwa  $\Delta E_{\text{mol}} = \pm 2.2 \text{ eV}$  für sehr hohe oder niedrige Explosionsenergien  $E_{\text{mol}} = 2 \cdot E_{\text{COUL}}$ . Das jeweilige Energieintervall wird in der Darstellung der elektronischen Winkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  durch eine rot markierte Fläche in einem Spektrum der Coulomb-Explosionenergie  $2 \cdot E_{\text{COUL}}$  rechts unten eingeblendet.

Wir beginnen damit nun die Besprechung des fünfach differentiellen Wirkungsquerschnitts FDACS (siehe auch Kapitel 3.2) der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen  $D_2$ :

$$\# \text{FDACS} = \frac{d^5 \# \sigma}{d\# \Omega_{a,e} d\# \Omega_{b,e} d\# \Omega_{\text{mol}} dE_{\text{frac,e}} dE_{\text{mol}}}$$

Ist, wie in diesem Fall, die Molekülachse mit  $\# \theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  genau senkrecht zur Polarisationsrichtung  $\epsilon$  orientiert, so ist die Polarwinkelverteilung des Elektrons symmetrisch zur internuklearen Verbindungslinie. Unter diesen Symmetriebedingungen können wir statt den etwas komplizierteren Kugelflächenfunktionen auch einfach Legendre-Polynome an die Datenpunkte anpassen. Wir berücksichtigen Polynome bis zum neunten Grad.

Zunächst wollen wir nun auch noch eine symmetrische Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  zwischen den beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  wählen (siehe Abbildung 5.97). Für große internukleare Abstände  $\Delta R$  respektive kleine Coulomb-Explosionsenergien  $2 \cdot E_{\text{COUL}}$  ist eine Emission des Elektrons  $e_b$  entlang der Polarisationsachse  $\epsilon$  nicht scharf ausgeprägt. Eine einfache Doppelkeulenstruktur in Form einer reinen Dipolverteilung mit  $l = 1$  und  $m = 1$  (wir betrachten die internukleare Verbindungslinie als Quantisierungsachse) ist so gut wie nicht vorhanden; der Beitrag von d- oder f-Wellen in Form von vierfach gekreuzten Keulenformen mit  $l = 2$  bzw.  $l = 3$  und  $m = 1$  bzw.  $m = 2$  ist zu erkennen.

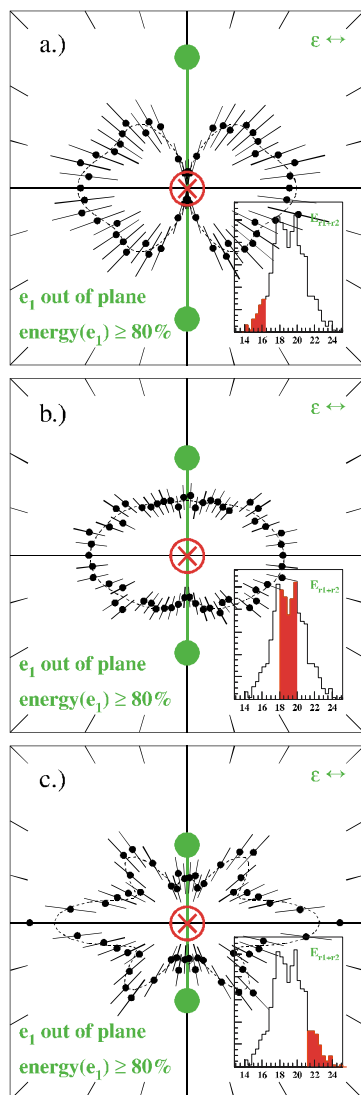


**Abbildung 5.97:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene (#-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Die Molekülachse steht senkrecht. Die Summenenergie  $E_{\text{sum},\text{rec}}$  bzw. der internukleare Abstand  $\Delta R$  variiert wie eingezeichnet. Kenndaten:  $\# \theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\# \phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = PL \pm 26^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_90dR\\_equalPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Legendre-Polynome (gestrichelt)

Das merkliche Auffüllen der Nullstelle entlang der Knotenebene, die aus der Emissionsrichtung des Referenzelektrons entlang der Flächennormalen und der molekularen Achse parallel zur Ordinate des Spektrums aufgespannt wird (Auswahlregel A1 und B1), ist in erster Linie nicht dem statistischen Fehler zuzuordnen, sondern vielmehr dem zulässigen Öffnungskegel des Referenzelektrons  $e_a$  von  $\pm 26^\circ$ , der die mögliche elektronische  $e_a$ - $e_b$ -Ebene gegen die Polarisationsachse  $\epsilon$  aus einer senkrechten Ausrichtung verkippt und darüber hinaus dem polaren Akzeptanzbereich der Molekülachse  $\Delta \# \theta_{\text{mol}} = \pm 24^\circ$ . Für große nukleare Abstände ist eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  in Richtung der attraktiven Nukleonen wahrscheinlicher als dies für kleine Abstände zu beobachten ist. Die Nullstelle in der Polarwinkelverteilung

$\# \theta_{b,e}$  bildet sich immer schärfer aus und gleichzeitig wächst eine Emission entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$  an. Für einen kleinen nuklearen Abstand von im Mittel ca.  $0.67 \text{ \AA}$  lässt sich gut die Überlagerung der p- und d- bzw. f-Wellenfunktion erkennen.

Eine ähnliche Evolution ist im Fall eines schnellen Referenzelektrons  $e_a$  (Fall „fast“) zu erkennen (siehe Abbildung 5.98). Das gestreute, langsame Elektron  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Referenzebene zeigt für große internukleare Abstände des Zweizentren-Coulomb-Potentials eine verhältnismäßig geringe Emissionswahrscheinlichkeit entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$ . Die mittleren Breiten der multiplen Keulenstrukturen sind relativ groß. Dies weist wie im atomaren Fall auf die Beimischung niedriger Drehimpulscomponenten ( $l \leq 1$ ) hin.

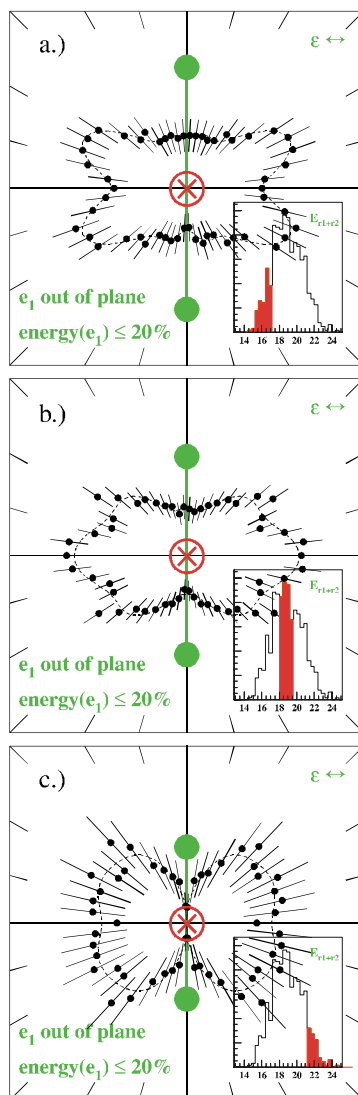


**Abbildung 5.98:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Die Molekülachse steht senkrecht. Die Summenenergie  $E_{sum,rec}$  bzw. der internukleare Abstand  $\Delta R$  variiert wie eingezeichnet. Kenndaten:  $\# \theta_{mol} = 90^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\# \phi_{mol} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = PL \pm 26^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_90dR\\_fastPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Legendre-Polynome (gestrichelt)

Die Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  des langsamen Elektrons  $e_b$  reagiert zunächst relativ schwach auf eine Veränderung des Potentialabstandes  $\Delta R$ . Erst für sehr geringe Abstände von ca.  $0.66 \text{ \AA}$  ist eine scharfe, schmale Verteilung entlang des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  auszumachen, die einer Emission auf einem schmalen, molekularen Potentialsattel entspricht. Neben den jetzt schmalen und gut zu erkennenden d- oder vielmehr f-Wellen ( $l > 1$ ; die Keulen in der den Nukleonen zugewandten Halbebene haben mit  $70^\circ$  einen etwas geringeren Zwischenwinkel als  $90^\circ$ , wie man es bei d-Wellenfunktionen erwarten kann), ist wieder das Auf-

füllen der Knotenebene auszumachen, was wir erneut dem relativ großen Öffnungskegel des Referenzelektrons  $e_a$  und dem polaren Akzeptanzbereich der Molekülachse  $\Delta\theta_{\text{mol}} = \pm 24^\circ$  zuschreiben. Das langsame Elektron  $e_b$  reagiert damit sehr stark auf geringe nukleare Abstände.

Drehen wir nun die Energieaufteilungen um und weisen dem Referenzelektron  $e_a$ , welches entlang der Flächennormalen PL emittiert wird lediglich 10 % der kinetischen Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$  der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  zu (Fall „slow“, siehe Abbildung 5.99). Dann wird das höher energetische Elektron  $e_b$  in der mol- $\varepsilon$ -Referenzebene gestreut. Die Polarwinkelverteilung  $\theta_{b,e}$  dieses Elektrons reagiert sehr empfindlich auf den nuklearen Abstand des Zweizentren-Coulomb-Potentials und es ist schwer, einen eindeutigen Trend auszumachen.



**Abbildung 5.99:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\varepsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Die Molekülachse steht senkrecht. Die Summenenergie  $E_{\text{sum},\text{rec}}$  bzw. der internukleare Abstand  $\Delta R$  variiert wie eingezeichnet. Kenndaten:  $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ ,  $\theta_{a,e} = \text{PL} \pm 26^\circ$ ,  $\phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\theta_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_90dR\\_slowPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Legendre-Polynome (gestrichelt)

Es scheint als könnte man während der Verringerung des Molekülabstandes  $\Delta R$  verschiedene Resonanzen abfahren: Der Beitrag von p-Wellen ( $l = 1$ ,  $m = 1$ ) wechselt teilweise in einer schnellen Abfolge und überdeckt die Anteile der d- und f-Wellenfunktion bzw. legt sie teilweise wieder frei: Einer d-Struktur mit  $l = 2$  und  $m = 1$  folgt eine f-Welle mit  $l = 3$  und  $m = 1$ . Aber generell sind im Vergleich zum vorherigen Fall („fast“) die p-Anteile weit weniger prominent, und es bilden sich bevorzugt Strukturen in Form einer d- oder f-Welle mit  $l = 2$

und  $m = 1$  bzw. mit  $l = 3$  und  $m = 2$  (die Quantisierungsachse ist nach wie vor die internukleare Verbindungslinie) aus <sup>107</sup>.

Durch das Erhöhen der elektronischen Energie  $E_{b,e}$  bzw. durch die Verringerung der zugeordneten Wellenlänge  $\lambda_{b,e} = [2\pi^2/(E_{b,e} \cdot m_e)]^{-1/2}$  des Elektrons  $e_b$  konnten wir in Verbindung mit einer Variation des Kernabstandes  $\Delta R$  viel effektiver das nukleare Zweizentren-Coulomb-Potential abtasten. Eine dreimal so kleine Wellenlänge  $\lambda_{b,e}$  gegenüber dem vorherigen Fall eines langsamen Elektrons  $e_b$  (Fall „fast“) ist dabei deutlich sensitiver auf die Gegebenheiten des bindenden Potentials. Ein Wechsel von einem klassischen Teilchenbild, bei dem das langsame Elektron  $e_b$  auf einem Potentialsattel ausgesendet wird, in das quantenmechanische Wellenbild, bei dem das Einpassen einer stehenden Welle in ein Zweizentren-Potential und die damit verbundenen Phasendifferenzen der kohärent zu addierenden Drehimpulsanteile eine Rolle spielen, vollzieht sich über die drei verschiedenen elektronischen Energieaufteilungen („fast“  $\rightarrow$  „equal“  $\rightarrow$  „slow“) fließend. Dabei ist uns durch die obige Abschätzung des Franck-Condon-Überlappintegrals bewusst, dass der Einfluss des nuklearen Anteils der Wellenfunktion des Anfangszustandes nur mit einer Auflösung von bestenfalls 1:3 nachgewiesen werden kann. Eine vergleichbare experimentelle oder theoretische (z.B. RPA) Untersuchung der Polarwinkelverteilung eines Elektrons als Funktion seiner Energie *und* des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen liegt leider noch nicht vor (nach [Che02]).

Statt die Winkelverteilung nach den einzelnen Energieaufteilungen der Elektronen zu differenzieren und in unterschiedlichen Spektren darzustellen, kann man versuchen, dazu überzugehen, die kinematischen Verhältnisse in ein einzelnes Spektrum zu übertragen, welches von der Orientierung der Molekülachse abhängt (siehe z.B. Anhang E Abbildung A.14) oder nur noch eine Funktion des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  ist. Will man die verschiedenen, möglichen Energieaufteilungen für eine bestimmte Molekülausdehnung auf einen Blick quantifizieren, so gelingt dies prinzipiell in den elektronischen Impulskoordinaten der mol- $\epsilon$ -Referenzebene. Wir tragen also die elektronische Impulskomponente  $\#p_{b,x\epsilon}$ , welche in dieser Ebene senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist, gegen die Impulskomponente  $\#p_{b,z\epsilon}$ , die parallel zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts ausgerichtet ist, auf. Wir übernehmen die azimutalen und polaren Akzeptanzbereiche und Öffnungskegel der Molekülachse und des zweiten Elektrons ( $\Delta\# \theta_{\text{mol}} = \pm 24^\circ$  bzw.  $\# \theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\Delta\# \phi_{b,e} = \pm 37^\circ$ ) und heben die Restriktion bezüglich der elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e}$  auf. Den Öffnungskegel des Referenzelektrons  $e_a$  um die Flächennormale PL des Spektrums fassen wir wieder mit einem Akzeptanzbereich von ca.  $\pm 26^\circ$  zusammen und glätten die statistischen Fluktuationen des Wirkungsquerschnitts dieser hochdifferenziellen elektronischen Impulsverteilung für eine einfachere Beschreibung mit einer multiquadratischen Anpassungsfunktion (engl. „smooth“). Der Wirkungsquerschnitt wird durch eine lineare Farbcodierung repräsentiert. Dabei wurde immer auf das Maximum skaliert, sodass in diesem Fall keine relative Normierung der Spektren vorliegt !

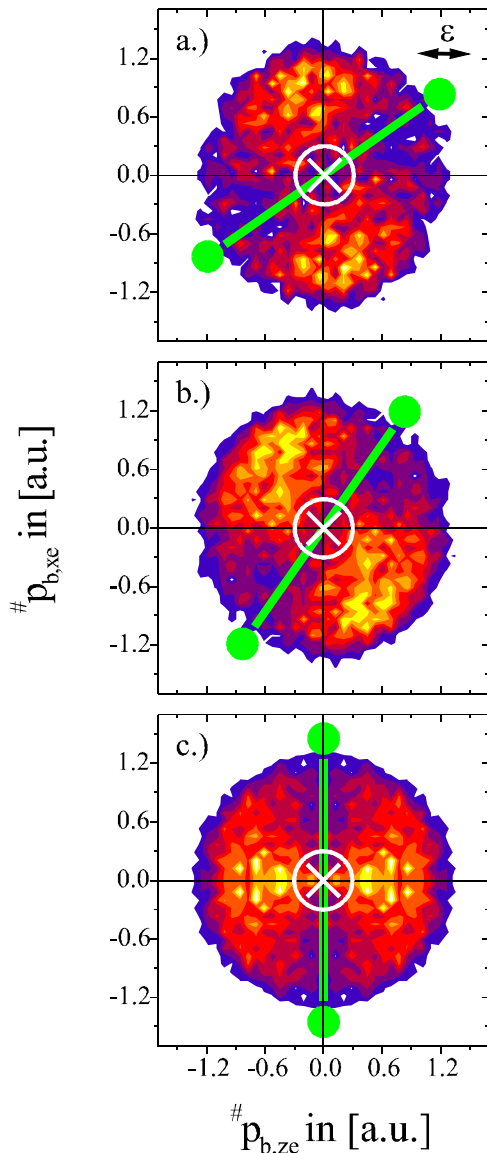
---

<sup>107</sup> Diese Beobachtungen lassen sich besser nachvollziehen bei der Betrachtung des animierten Wirkungsquerschnitts in Gestalt eines Films. Dieser lässt sich neben vielen anderen dem beigefügten Datenträger (in Form einer Compact Disc) entnehmen: Siehe [Movies/mol\\_eps\\_90dR\\_slowPL.avi](#)

Zunächst integrieren wir über alle nuklearen Abstände  $\Delta R$  und lassen verschiedene Stellungen der Molekülachse  $\theta_{\text{mol}} = 35^\circ, 55^\circ$  und  $90^\circ$  zu (siehe Abbildung 5.100 und vgl. auch Anhang E Abbildung A.14). Wir erhalten somit den fünfach differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\# \text{FDCS}$  (engl. „Five-fold Differential Cross Section“ FDCS) im Impulsraum des zweiten Elektrons  $e_b$ :

$$\# \text{FDCS} = \frac{d^5 \# \sigma}{d^{\#} p_{b,x,e} d^{\#} p_{b,z,e} d^{\#} \phi_{b,e} d^{\#} \theta_{a,e} d^{\#} \Omega_{\text{mol}}}$$

Wir erkennen nun deutlich die bevorzugten Emissionsrichtungen des zweiten Elektrons  $e_b$  für die verschiedenen elektronischen Energien  $E_{b,e}$  auf einen Blick. Für größer werdende Einstellwinkel der Molekülachse  $\theta_{\text{mol}}$  werden zunehmend niederenergetische Zustände entlang der Polarisationsachse  $\epsilon$  bevölkert, so wie wir das oben bereits in der Polarwinkelverteilung  $\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  beobachten konnten (siehe z.B. Abbildung 5.95).

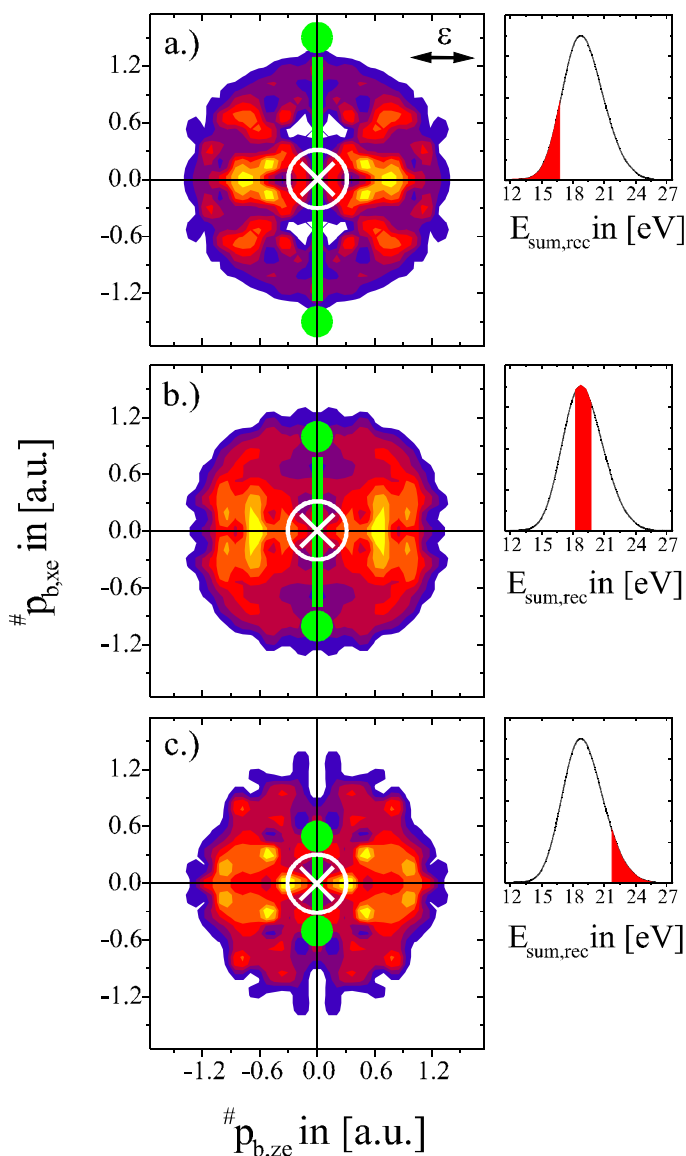


**Abbildung 5.100:** Impulsverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der Ebene ( $\Delta^{\#} \phi_{b,e} = \pm 37^\circ$ ) senkrecht zum Projektstrahl, aufgespannt durch die (grüne) Molekülachse ( $\Delta^{\#} \theta_{\text{mol}} = \pm 24^\circ$ ) und den elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts (parallel orientiert zur Abszisse). Das Referenzelektron  $e_a$  wird entlang der Flächennormalen PL ( $\pm 26^\circ$ , weißes Kreuz) emittiert. Der Polarwinkel der Molekülachse beträgt: (a)  $\theta_{\text{mol}} = 35^\circ$ , (b)  $\theta_{\text{mol}} = 55^\circ$  und (c)  $\theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_para-perp\\_momPL.avi](#)). Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen (z-Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.

Nun fixieren wir die Molekülachse genau senkrecht zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des Lichts und variieren den internuklearen Abstand  $\Delta R$  bzw. die Coulomb-Explosionsenergie der nuklearen Fragmente. Wir definieren damit einen sechsfach (!) differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\# \text{HDCS}$  (engl. „Hexa-fold Differential Cross Section“ HDCS) der Form

$$\# \text{HDCS} = \frac{d^6 \# \sigma}{d^{\#} p_{b,xe} d^{\#} p_{b,ze} d^{\#} \phi_{b,e} d^{\#} \theta_{a,e} d^{\#} \Omega_{\text{mol}} dE_{\text{mol}}}.$$

Konstante elektronische Energien  $E_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  und damit verbundene feste Energieaufteilungen  $E_{\text{frac},e}$  liegen in dieser Darstellung auf konzentrischen Kreisen um den Ursprung der Verteilung:  $\# p_{b,e}^2 = 2m_e \cdot E_{b,e}$ . Die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  des Lichts verläuft wieder entlang der Abszisse des Spektrums. Wir erkennen die Knotenebene entlang der molekularen Achse, die sich aufgrund der Auswahlregeln A1, J1 und J2 bei einer Stellung der Molekülachse von  $\# \theta_{\text{mol}} = 90^\circ$  gegen die Polarisationsrichtung ausbildet (siehe Abbildung 5.101).



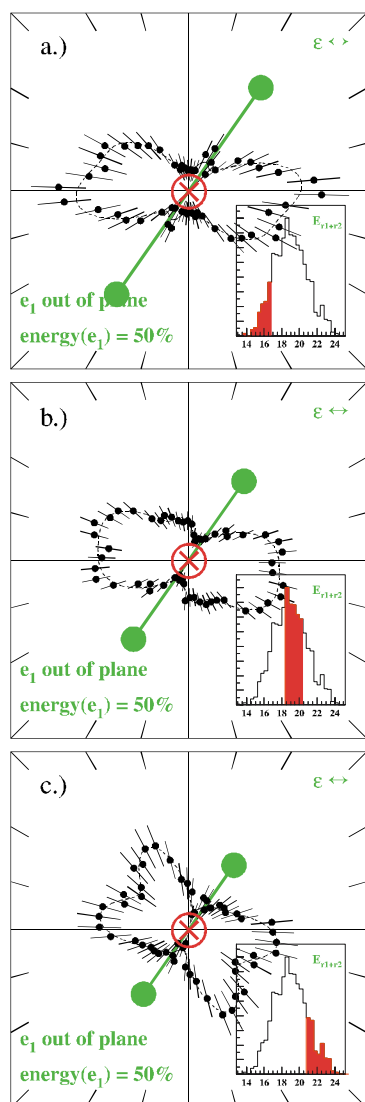
**Abbildung 5.101:** Impulsverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der Ebene ( $\Delta^{\#} \phi_{b,e} = \pm 37^\circ$ ) senkrecht zum Projektionsstrahl, aufgespannt durch die (grüne) Molekülachse ( $\Delta^{\#} \theta_{\text{mol}} = \pm 24^\circ$ ) und den elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des linear polarisierten Lichts (parallel orientiert zur Abszisse). Das Referenzelektron  $e_a$  wird entlang der Flächennormalen PL ( $\pm 26^\circ$ , weißes Kreuz) emittiert. Der internukleare Abstand  $\Delta R$  verkleinert bzw. die Summenenergie der Kerne vergrößert sich von (a) über (b) nach (c) wie eingezeichnet (siehe auch [mol\\_eps\\_perpdR\\_momPL.avi](#)). Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen (z-Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.



Während für große internukleare Abstände  $\Delta R$  eine breite, feinstrukturierte Impulsverteilung über nahezu alle energetischen Bereiche zu erkennen ist, polarisiert die Form zunehmend für geringer werdende Molekülausdehnungen. Mittlere und kleine elektronische Energiebereiche verlieren schnell ihre Struktur im Raum. Ihr Wirkungsquerschnitt war zuvor in multiplen Formen um die Polarisationsrichtung  $\varepsilon$  verteilt. Für kleine internukleare Abstände bilden sich diskrete Inseln im Impulsmuster des zweiten Elektrons  $e_b$  aus, die jetzt vor allem die hohen-energetischen Elektronen  $e_b$  betreffen und mit den scharfen (Doppel-)Keulenstrukturen der Polarwinkelverteilungen  $\# \theta_{b,e}$  in Verbindung gebracht werden können. Obwohl dieses hochdifferentielle Impulsspektrum praktisch den Fingerabdruck der Dynamik der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen darstellt, in dem alle Informationen bezüglich der Energie- und Winkelverteilung der Elektronen nahezu auf einen Blick vereint sind, ist diese Darstellung doch wenig instruktiv. Die Feinheiten und funktionalen Abhängigkeiten lassen sich besser in den Winkelverteilungen verstehen, wenngleich sie aus der eben vorgestellten Impulsdarstellung lediglich abgeleitet sind und eine Reduktion an Information darstellen.

Wir kehren damit zur Präsentation der elektronischen Polarwinkelverteilungen  $\# \theta_{b,e}$  in der mol- $\varepsilon$ -Ebene zurück und wollen klären, ob es bei unseren experimentellen Beobachtungen und den damit verbundenen einfachen Schlussfolgerungen wirklich auf die Geometrie des Zweizentren-Coulomb-Potentials ankommt. Dazu halten wir die Molekülachse mol nun noch einmal unter einem anderen, möglichst von  $0^\circ$  und  $90^\circ$  verschiedenen Polarwinkel  $\# \theta_{mol}$  fest und variieren erneut den internuklearen Abstand  $\Delta R$  für verschiedene elektronische Energieaufteilungen  $E_{frac,e}$ . Ein molekularer Einstellwinkel von  $\# \theta_{mol} = 55^\circ$  gegenüber der Polarisationsachse  $\varepsilon$  stellt einen geeigneten Kompromiss aus genügend statistischer Signifikanz und einer unterschiedlichen Population von Endzuständen gemischter Symmetrie gegenüber dem vorherigen Fall, bei dem nur  $\Pi$ -Zustände bevölkert wurden, dar. Dementsprechend können wir die zuvor definierten energetischen Akzeptanzbereiche  $\Delta E_{mol}$ ,  $\Delta E_{b,e}$  und Öffnungswinkel  $\Delta \# \theta_{mol}$ ,  $\Delta \# \phi_{b,e}$  etc. der Molekülachse, Rückstoßionen und Elektronen beibehalten. Beginnen wir wieder mit einer symmetrischen Energieaufteilung  $E_{frac,e} = 0.5$  der Elektronen (Fall „equal“) und einem großen mittleren internuklearen Abstand  $\Delta R$  von ca.  $0.92 \text{ \AA}$  (siehe Abbildung 5.102). Man erkennt eine punktsymmetrische Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  um den Schwerpunkt der Molekülachse mol, die eine Überlagerung von drei Doppelkeulenstrukturen unterschiedlicher Breite und Amplitude darstellen könnte. Der Hauptanteil des Emissionsmusters wird durch eine Dipolkeule (p-Welle mit  $l = 1$  und  $m = 1$ ; wobei hier wieder die internukleare Verbindungslinie als Quantisierungsachse gemeint ist) repräsentiert, welche entlang des Polarisationsvektors  $\varepsilon$  ausgerichtet ist. Die kohärent überlagerte Streuwelle besteht aus einer mittelgroßen Doppelkeule und einer um  $90^\circ$  dazu gedrehten kleineren Zweifachkeule, die kleiner und schmaler ist. Ohne diese kleinen Zusatzkeulen würde die experimentelle Verteilung in guter Näherung die Streuung einer ebenen 1s-Wasserstoffwellenfunktion mit niedrigstem Drehimpulsbeitrag darstellen (eine auslaufende p-Welle). Durch die zu beobachtende Unterstruktur müssen aber höhere elektronische Drehimpulse  $l$  involviert sein. Die Auswahlregeln A1, J1 und J2 verbieten dabei eine Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  entlang der Molekülachse, weil in diesem Moment alle vier Fragmente in einer gemeinsamen Ebene (ausgerichtet entlang der Molekülachse mol und dem Referenzelektron  $e_a$ , welches parallel zur Flächennormalen PL des Spektrums orientiert ist) liegen. Aufgrund

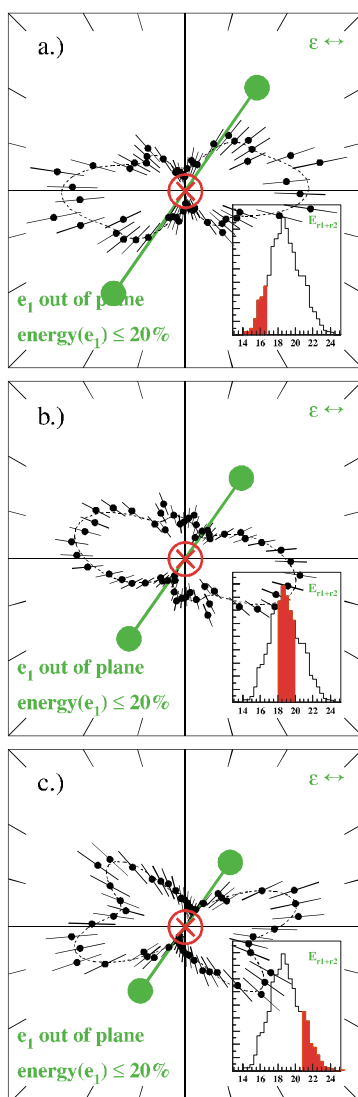
des oben vereinbarten, zulässigen polaren Akzeptanzwinkels der Molekülachse mol von  $\Delta^{\#}\theta_{\text{mol}} = \pm 24^\circ$  und dem Öffnungskegel des Referenzelektrons  $e_a$  von  $\pm 26^\circ$ , gemessen gegen die Flächennormale PL des Spektrums, ist die scharfe Nullstelle im differentiellen Wirkungsquerschnitt entlang der Knotenebene etwas aufgefüllt. Dass diese Unterstruktur aber kein Artefakt einer schlechten Statistik darstellt, zeigt sich, wenn der nukleare Abstand verringert wird: Der Anteil der Dipolstruktur verringert sich, und mit dieser Reduktion gleichen sich die zwei Doppelkeulen der Unterstruktur in ihrer Breite und Amplitude an. Verringert man nun noch einmal den Abstand auf einen mittleren Wert von ca.  $0.66 \text{ \AA}$ , so ist der p-Wellenanteil komplett verschwunden, und zurück bleibt eine um die molekulare Quantisierungsachse symmetrisch gekreuzte Doppelkeulenstruktur von der Gestalt einer f-Wellenfunktion mit  $l = 3$  und  $m = 2$ . Beachten Sie bitte, dass es sich für diesen Einstellwinkel der Molekülachse ( $^{\#}\theta_{\text{mol}} = 55^\circ$ ) bei der eingezeichneten Anpassungsfunktion (gestrichelte Linie) nun wieder um kohärente Überlagerungen von Kugelflächenfunktionen mit  $l \in [1, 4]$  und  $m \in [0, 1]$  handelt.



**Abbildung 5.102:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $\text{mol-}\epsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Der Polarwinkel der Molekülachse beträgt  $55^\circ$ . Die Summenenergie  $E_{\text{sum,rec}}$  bzw. der internukleare Abstand  $\Delta R$  variiert wie eingezeichnet. Kenndaten:  $^{\#}\theta_{\text{mol}} = 55^\circ \pm 24^\circ$ ,  $^{\#}\phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ ,  $^{\#}\theta_{a,e} = \text{PL} \pm 26^\circ$ ,  $^{\#}\phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum,e}}$ ,  $E_{\text{sum,e}} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^{\#}\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_55dR\\_equalPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Kugelflächenfunktionen (gestrichelt)

Die gleiche Entwicklung der Polarwinkelverteilung  $^{\#}\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  in Abhängigkeit von einem sich verringernden internuklearen Abstandes  $\Delta R$  lässt sich auch dann beobachten, wenn das Referenzelektron  $e_a$ , welches entlang der Flächennormalen PL orientiert ist,

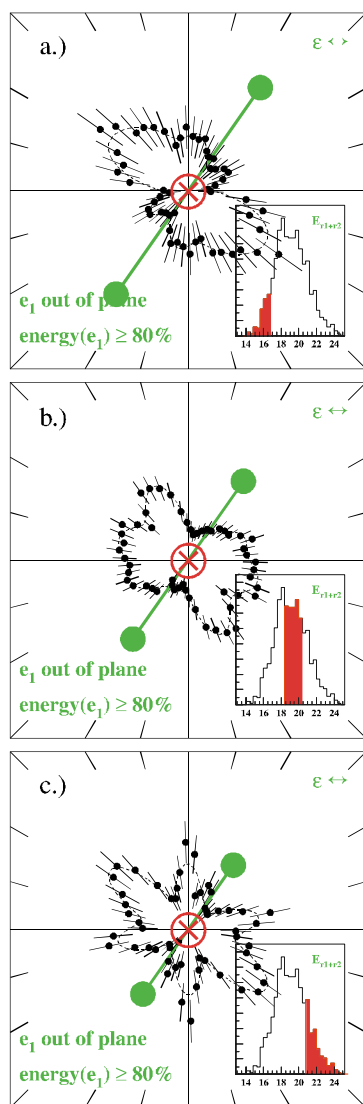
nur ca. 10 % der kinetischen Gesamtenergie  $E_{\text{sum},e}$  der beiden Elektronen erhält (Fall „slow“, siehe Abbildung 5.103). Hier ist auch für große nukleare Abstände  $\Delta R$  der f-Wellencharakter der gesamten Verteilungsform  $\# \theta_{b,e}$  mit  $l = 3$  und  $m = 1$ , die bildlich gesprochen durch den Einfluss des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  entlang der molekularen Quantisierungsachse mol in Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  gescherzt wurde, zu erkennen. Der prägende Einfluss des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  bleibt für die schnellen Elektronen  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene über alle Molekülausdehnungen erhalten. Mit sinkendem internuklearem Abstand bleibt schließlich auch hier eine Verteilung in Form einer f-Welle übrig, die jedoch aufgrund des immer noch währenden Einflusses der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  lediglich eine Punktsymmetrie um den Schwerpunkt des Moleküls und keine Spiegelsymmetrie um die molekulare Quantisierungsachse mol aufweist, wie es zuvor im Fall einer gleichen elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  beobachtet werden konnte.



**Abbildung 5.103:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photo-doppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und ist langsam (Fall „slow“). Der Polarwinkel der Molekülachse beträgt  $55^\circ$ . Die Summenenergie  $E_{\text{sum},\text{rec}}$  bzw. der internukleare Abstand  $\Delta R$  variiert wie eingezeichnet. Kenn-daten:  $\# \theta_{\text{mol}} = 55^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\# \phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = \text{PL} \pm 26^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_55dR\\_slowPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Kugelflächenfunktionen (gestrichelt)

Im nächsten Schritt untersuchen wir die Prozesse, bei denen das Referenzelektron  $e_a$ , welches immer noch entlang der Flächennormalen PL der mol- $\epsilon$ -Ebene emittiert wird, ca. 90 % der kinetischen Summenenergie von  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$  erhält (Fall „fast“, siehe Abbildung 5.104). Dadurch wird jetzt ein langsames zweites Elektron  $e_b$  im nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potential des Deuteriummoleküls gestreut. Bereits für große mittlere internukleare Abstände

von ca.  $\Delta R = 0.92 \text{ \AA}$  ist im Vergleich zu den Winkelverteilungen mit einer entgegengesetzten Elektronenenergieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.1$  (Fall „slow“, siehe oben Abbildung 5.103a) eine deutlich symmetrischere Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  um die Molekülachse zu erkennen. Der Einfluss des elektrischen Feldvektors  $\varepsilon$  macht sich also nur noch wenig bemerkbar; die elektronische Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  wird mehr durch den Ionisationsmechanismus und die Ausrichtung des nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potentials bestimmt.



**Abbildung 5.104:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der mol- $\varepsilon$ -Ebene ( $\#$ -Koordinaten) bei der Photo-doppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  (rotes Kreuz) wird entlang der Flächennormalen PL des Spektrums emittiert und ist schnell (Fall „fast“). Der Polarwinkel der Molekülachse beträgt  $55^\circ$ . Die Summenenergie  $E_{\text{sum},\text{rec}}$  bzw. der internukleare Abstand  $\Delta R$  variiert wie eingezeichnet. Kenn-daten:  $\# \theta_{\text{mol}} = 55^\circ \pm 24^\circ$ ,  $\# \phi_{\text{mol}} = 0^\circ$ ,  $\# \theta_{a,e} = \text{PL} \pm 26^\circ$ ,  $\# \phi_{a,e} = 90^\circ \pm 26^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $\# \phi_{b,e} = 0^\circ \pm 37^\circ$  (siehe auch [mol\\_eps\\_55dR\\_fastPL.avi](#)). Theorie: Anpassung durch Kugelflächenfunktionen (gestrichelt)

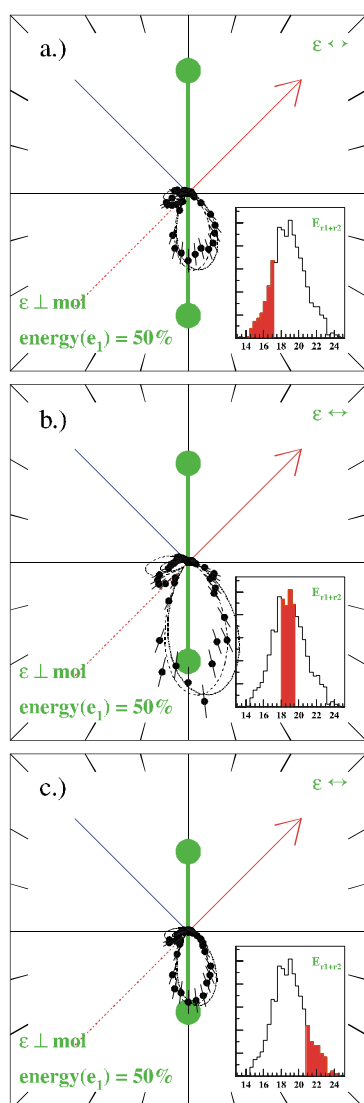
Für einen molekularen Polarwinkel  $\# \theta_{\text{mol}}$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  in Relation zur Polarisationsrichtung  $\varepsilon$  und der damit verbundenen Mischung von molekularen Endzuständen mit einer  $\Sigma$ - und  $\Pi$ -Symmetrie, reagiert auch das langwelligere, langsame Elektron  $e_b$  scheinbar empfindlicher auf die Geometrie des bindenden Potentials. So geht bei einer Verringerung des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  die elektronische Polarwinkelverteilung  $\# \theta_{b,e}$  von einer kohärenten Überlagerung aus einer p- ( $l = 1$ ,  $m = 1$ ) mit einer d-Welle ( $l = 2$ ,  $m = 1$ ) für große Abstände zunächst über in eine leicht geschernte Verteilung von der Art einer reinen d-Wellenfunktion ( $l = 2$ ,  $m = 1$ ; die Quantisierungsachse sei in allen Fällen die internukleare Verbindungsline) in Form von zwei gekreuzten Doppelkeulen. Für kleine nukleare Abstände von etwa  $0.66 \text{ \AA}$

ist dann eine Winkelverteilung des langsamen Elektrons  $e_b$  von der Gestalt einer dreifach strukturierten f-Welle zu erkennen ( $l = 3, m = 1$ ). Damit wird erneut deutlich, dass über die Stellung der Molekülachse verschiedene Mixturen aus Drehimpulszuständen des Endzustandes (mit  $\Sigma$ - und/oder  $\Pi$ -Symmetrie) der Reaktion bevölkert werden können, und dass sich daraus der Drehimpulsbeitrag eines einzelnen Elektrons  $l$  entsprechend erhöhen oder erniedrigen kann. Die Konkurrenz der beiden treibenden Kräfte in der Dynamik des Endzustandes bzw. die simultane Wirkung des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  und des ausgerichteten, attraktiven Kernpotentials des Moleküls auf das zweite Elektron  $e_b$  in der mol- $\epsilon$ -Ebene ist hier wieder deutlich zu erkennen.

Zum Abschluss dieser Beobachtungen wollen wir nun noch untersuchen, inwieweit der innere Freiheitsgrad des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  des Zweizentren-Coulomb-Potentials die dielektronische Wechselwirkung beeinflussen kann. Dazu betrachten wir, wie schon zuvor, die Emission des zweiten Elektrons  $e_b$  der Photodoppelionisation in einer  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene, welche durch das Referenzelektron  $e_a$  und den Polarisationsvektor  $\epsilon$  aufgespannt wird. Wir verlangen, dass die Molekülachse mol in dieser Ebene zum Liegen kommt und kehren damit zu den oben definierten Polarkoordinaten vom Anfang zurück (sie wurden indiziert mit einem „\*“; siehe oben 5.4.2.1). Im Sinne eines einfachen Überganges und einer guten Statistik der Datenpunkte, untersuchen wir die Fälle einer senkrechten Orientierung der Molekülachse  $^*\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 45^\circ$  in Referenz zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons. Im Mittel populieren wir damit Endzustände mit einer reinen  $\Pi$ -Symmetrie. Der azimuthale Öffnungswinkel  $\Delta^*\phi$ , der aus der Referenzebene hinausweist, darf für die Molekülachse  $\Delta^*\phi_{\text{mol}} = \pm 45^\circ$  betragen, und für das zweite Elektron  $e_b$  sei wieder nur ein Akzeptanzbereich von  $\Delta^*\phi_{b,e} = \pm 11.5^\circ$  zulässig. Wir legen die Emissionsrichtung des Referenzelektrons in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene in Form des Polarwinkels von  $^*\theta_{a,e} = 45^\circ \pm 12^\circ$  fest und kontrollieren nun schrittweise die Summenenergie der beiden Rückstoßionen  $E_{\text{sum,rec}} = 2 \cdot E_{\text{COUL}}$  bzw. den internuklearen Abstand  $\Delta R$  des Deuteriummoleküls.

Wir beginnen die kurze Diskussion traditionell wieder (- ☺ -) für eine gleiche elektronische Energieaufteilung  $E_{\text{frac,e}} = 0.5 \pm 0.1$  (Fall „equal“, siehe Abbildung 5.105). Die Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  weist für größere Abstände von im Mittel ca.  $0.85 \text{ \AA}$  (dies entspricht in etwa dem ersten Drittel des durchfahrbaren internuklearen Abstandes von großen hin zu kleinen Ortsdifferenzen) eine dreifache Keulenstruktur auf. Die Hauptverteilung weist entlang der Molekülachse, was aber kein Indiz für die attraktive Wirkung des nuklearen Coulomb-Potentials darstellen muss, wie wir oben bereits erkannt haben (siehe S. 418). Die Auswahlregel C zwingt im Fall einer gleichen Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  der Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  eine Nullstelle entlang der rot gestrichelten Linie auf. Eine Emission unter einem Zwischenwinkel von  $180^\circ$  (engl. „back-to-back-emission“) ist also untersagt. Sodann schließt sich eine kleinere, keulenförmige Verteilung an, welche in die untere Halbebene weist. Dies stellt die typische Struktur einer Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  dar, wie wir sie aus den obigen Diskussionen und aus der Literatur her kennen. Die dritte, zusätzliche keulenförmige Struktur hat eine relativ geringe Amplitude und weist in die obere Halbebene des Spektrums, genauer gesagt in den linken oberen Quadranten und damit immer noch in eine entgegengesetzte Emissionsrichtung in Relation zum Referenzelektron  $e_a$ . Sie ist hier nur andeutungsweise zu erkennen und fällt erst bei

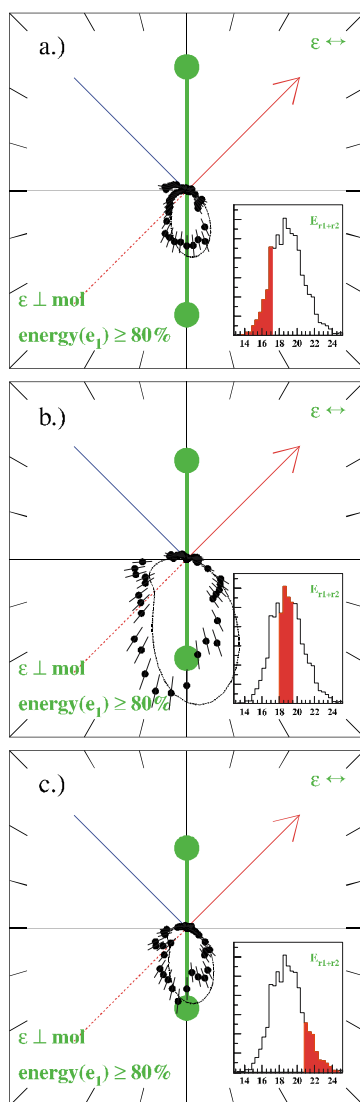
einem langsamen Referenzelektron  $e_a$  auf (siehe Abbildung 5.106b). Diese Unterstruktur weist dabei aber nicht ganz entlang des Polarisationsvektors  $\varepsilon$ , sondern diese ausgezeichnete Achse  $\varepsilon$  stellt vielmehr eine Knotenlinie dar, die sich jedoch aufgrund keiner bekannten Auswahlregel bildet. Die Auswahlregel I entlang der blau eingezeichneten Line, welche zusammen mit der Regel D in Richtung des roten Pfeils einen Konus um die senkrecht orientierte Molekülachse darstellt, begrenzt die Ausdehnung der kleinen Keule und schließt praktisch mit dem Polarisationsvektor  $\varepsilon$  die Verteilung in der oberen Halbebene ein. Für mittlere und kleine internukleare Abstände  $\Delta R$  ist diese Unterstruktur kaum wahrnehmbar bzw. verschwindet, und es verbleibt die bekannte Form in Gestalt von einer Hauptkeule, welche durch die Wirkungsweise der Auswahlregel C eine begleitende Unterstruktur aufweist. Die Struktur der Hauptkeule(n) der Polarwinkelverteilung ändert sich als Funktion des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  jedoch nicht.



**Abbildung 5.105:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Die Molekülachse steht senkrecht. Das Referenzelektron  $e_a$  wird unter  $45^\circ$  emittiert (roter Pfeil) und hat die gleiche Energie wie das zweite Elektron  $e_b$  (Fall „equal“). Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 45^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.5 \pm 0.1) \cdot E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perpdR\\_equal45.avi](#)). Theorie: Wannier( $D_2$ ) nach [Red99] (gestrichelt), CCC(He) nach [Khe98c] (strichpunktiert)

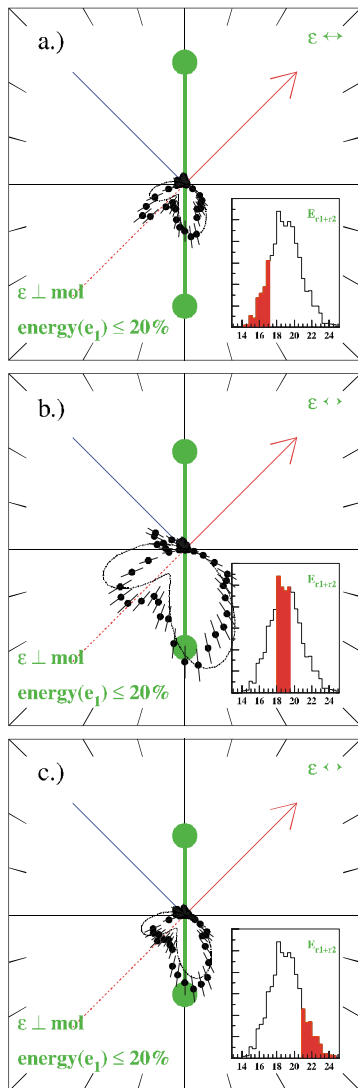
Wechseln wir nun zu dem Fall einer asymmetrischen Energieaufteilung  $E_{frac,e} \neq 0.5$  und weisen zunächst dem Referenzelektron  $e_a$  im Mittel ca. 90 % der kinetischen Summenenergie  $E_{sum,e}$  der beiden Elektronen zu (Fall „fast“, siehe Abbildung 5.106). Die Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene spiegelt nun die Emissionscharakteristik

eines langsamen Elektrons mit einer großen Wellenlänge  $\lambda_{b,e} = [2\pi^2/(E_{b,e} \cdot m_e)]^{1/2} = 7.833 \text{ \AA}$  wider, die etwa zehn Mal so lang ist, wie der mittlere internukleare Abstand  $\Delta R$ . Wir erkennen auch die Hauptkeule der Winkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$ , die entlang der Molekülachse mol ausgerichtet ist. Die Wirkung der Auswahlregel C in Richtung der rückwärtigen Verlängerung der Emissionsrichtung des ersten Elektrons  $e_a$  (rot gestrichelte Linie) schränkt hier im Fall einer ungleichen Energieaufteilung das Emissionsmuster, wie wir ja auch schon weiter oben gesehen haben (siehe z.B. Abbildung 5.48), generell nicht ein. Für große bis mittlere internukleare Abstände  $\Delta R$  kann wieder das Auftreten einer zusätzlichen, kleinen keulenförmigen Verteilung beobachtet werden, die zunächst gut in der oberen Halbebene und dann für mittlere Abstände in der unteren Halbebene zu erkennen ist. Eine Emission direkt entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$  ist jedoch offensichtlich nie möglich. Auch für kleine mittlere nukleare Abstände von ca.  $0.66 \text{ \AA}$  ist diese begleitende Substruktur noch auszumachen, und ihre Stellung hat sich weiter in die Richtung der rot gestrichelten Linie entwickelt. Die Ausrichtung der Symmetrieachse dieser keulenförmigen Verteilung ist demnach eine Funktion des internuklearen Abstandes, während die Orientierung der Hauptstruktur entlang der Molekülachse mol konstant bleibt.



**Abbildung 5.106:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Die Molekülachse steht senkrecht. Das Referenzelektron  $e_a$  wird unter  $45^\circ$  emittiert (roter Pfeil) und ist schnell (Fall „fast“). **Kenndaten:**  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 45^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.9 \pm 0.1) E_{sum,e}$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perpdR\\_fast45.avi](#)). **Theorie:** CCC(He) nach [Khe98c] (strichpunktiert)

Im Fall der umgekehrten elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.1 \pm 0.1$  hat das Referenzelektron  $e_a$  im Mittel ca. 10 % der kinetischen Summenenergie  $E_{\text{sum},e}$  der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  zugewiesen bekommen (siehe Abbildung 5.107). Die Wellenlänge des schnellen Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Referenzebene beträgt  $\lambda_{b,e} = 2.117 \text{ \AA}$  und ist damit in etwa dreimal so groß wie der mittlere nukleare Abstand  $\Delta R$  des Deuteriummoleküls. Neben der bekannten Hauptstruktur entlang der Ausrichtung der Molekülachse ist für große mittlere Abstände des Zweizentren-Coulomb-Potentials eine schmale keulenförmige Verteilung entlang der entgegengesetzten Emissionsrichtung des Referenzelektrons  $e_a$  (rot gestrichelte Linie) in der Polarwinkelverteilung  $^*\theta_{b,e}$  des kurzwelligen Elektrons  $e_b$  auszumachen.



**Abbildung 5.107:** Polarwinkelverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\varepsilon$  ist horizontal ausgerichtet. Die Molekülachse steht senkrecht. Das Referenzelektron  $e_a$  wird unter  $45^\circ$  emittiert (roter Pfeil) und ist langsam (Fall „slow“). Kenndaten:  $^*\theta_{\text{mol}} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{\text{mol}} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\theta_{a,e} = 45^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{a,e} = (0.1 \pm 0.1) \cdot E_{\text{sum},e}$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perpdR\\_slow45.avi](#)). Theorie: CCC(He) nach [Khe98c] (strichpunktiert)

Für abnehmende internukleare Abstände  $\Delta R$  fällt das Verhältnis der maximalen Amplituden der beiden Verteilungen von 1 : 1 ( $\Delta R = \text{groß}$ ) über 1 : 0.75 ( $\Delta R = \text{mittel}$ ) bis auf 1 : 0.5 ( $\Delta R = \text{klein}$ ). Die Breite der rückwärtigen Keule bleibt dabei immer in etwa halb so groß wie die Breite der Hauptstruktur. Eine („back-to-back“) Emission entlang der rot gestrichelten Linie ist für die beiden Elektronen durch die Auswahlregel C nicht verboten, da diese nur für den Fall einer gleichen elektronischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} = 0.5$  angewendet werden kann. Die Substruktur in Form einer zusätzlichen, keulenförmigen Verteilung in die obere Halbebene ist für große und kleine internukleare Abstände  $\Delta R$  nicht vorhanden bzw. stark



unterdrückt. Für mittlere Abstände von etwa  $\Delta R = 0.72 \text{ \AA}$  ist sie jedoch gut zu erkennen; eine Emission entlang der Polarisationsrichtung  $\varepsilon$  ist jedoch wieder erkennbar ausgeschlossen.

Wir stellen fest, dass auch in dieser Polarwinkeldarstellung, in der die dielektronische Wechselwirkung sicher überwiegt und lediglich von Auswahlregeln eingeschränkt werden kann, der Einfluss des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  zum Zeitpunkt der Photodoppelionisation eine merkbare Rolle spielt und das Emissionsmuster des zweiten Elektrons  $e_b$  modifizieren kann. Es traten ein bis zwei neue, zusätzliche keulenförmige Verteilungen auf. Bis jetzt haben wir in den Spektren der elektronischen Polarwinkelverteilung in der  $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene die begleitende(n) Keulenstruktur(en) zusammen mit der Hauptverteilung entlang der Molekülachse immer als eine gemeinsame Struktur mit einer Nullstelle aufgefasst<sup>108</sup>. Für den Fall einer asymmetrischen Energieaufteilung  $E_{\text{frac},e} \neq 0.5$  waren diese scharfen Substrukturen immer noch zu erkennen, aber teilweise auch prominenter als im Fall einer gleichen elektronischen Energieaufteilung, obwohl keine bekannte Auswahlregel das Emissionsmuster einzuschränken vermochte. Ihre Amplituden und ihre Ausrichtungen unterlagen dem internuklearen Abstand  $\Delta R$ . Ihre geringere Breite weist auf höhere Drehimpulsbeiträge hin. Für langsame Referenzelektronen  $e_a$  (Fall „slow“) ist eine bevorzugt rückwärtige Emission der beiden Elektronen („back-to-back-emission“) zu erkennen. Ist das Referenzelektron  $e_a$  schnell (Fall „fast“), so entkommt ein Teil der langsamen Elektronen  $e_b$  im Sinne der halbklassischen Wannier-Theorie in Richtung des Sattels des nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potentials, jedoch nie direkt entlang des Polarisationsvektors  $\varepsilon$ .

Im Wellenbild gesprochen, hat die zum jeweiligen internuklearen Abstand  $\Delta R$  korrespondierende Phase der elektronischen Wellenfunktionen bzw. das Überlappintegral  $S$  nach der LCAO-Theorie (siehe Kapitel 4.1.1.1)

$$S(^{1s}\phi_e) = \left(1 + \Delta R + \frac{\Delta R^2}{3}\right) \cdot e^{-\Delta R} \quad (5.31)$$

der beiden 1s-Wasserstoffwellenfunktionen  $^{1s}\phi_{a,e}$  und  $^{1s}\phi_{b,e}$  des bindenden Wasserstoffmolekülorbitals  $\psi_+$

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (1+S)}} \left(^{1s}\phi_{a,e} + ^{1s}\phi_{b,e}\right), \quad (5.32)$$

welches eine Funktion des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  ist, einen deutlichen Einfluss auf die Kinematik des Endzustandes der Molekülfragmentation. Mit dem internuklearen Abstand  $\Delta R$  variiert aber nicht nur das Überlappintegral  $S$  bzw. die elektronische Dichteverteilung der beiden atomaren Grundzustandswellenfunktionen, sondern auch die Coulomb-

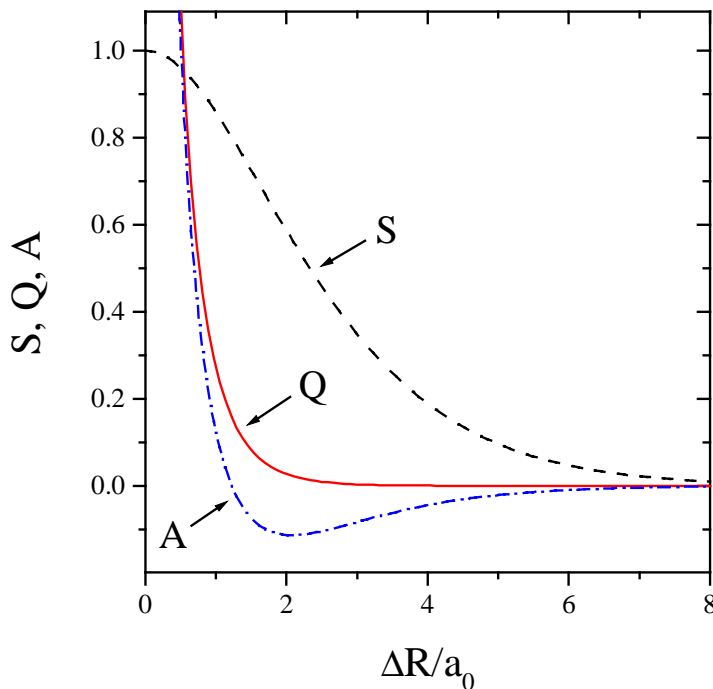
$$Q(^{1s}\phi_e) = \left(1 + \frac{1}{\Delta R}\right) \cdot e^{-2\Delta R} \quad (5.33)$$

<sup>108</sup> Man denke an die oben besprochene Auswahlregel F, die bereits bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen eine tripolare Keulenstruktur hervorrief (siehe auch [Bri00]).

und die Austauschenergie (siehe auch Kapitel 4.1.2.1)

$$A({}^1s\phi_c) = \frac{S}{\Delta R} - (1 + \Delta R) \cdot e^{-\Delta R} = \left( \frac{1}{\Delta R} - \frac{2}{3} \cdot \Delta R \right) \cdot e^{-\Delta R} \quad (5.34)$$

des Molekülzustandes (siehe Abbildung 5.108). Aus den funktionalen Abhängigkeiten erkennt man auch, dass nahezu über alle Abstände  $\Delta R$  die elektronische Dichteverteilung  $S$  über die anderen Energiebeiträge  $Q$  und  $A$  dominiert.



**Abbildung 5.108:** Werteverlauf des Überlappungsintegral  $S$  (schwarze, gestrichelte Linie), des Coulomb-Integrals  $Q$  (rot, durchgezogen) und des Austauschintegrals  $A$  (blau, strichpunktiert) als Funktion des molekularen Abstandes  $\Delta R$  in Vielfachen des Bohrschen Radius'  $a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

Dennoch erhält man für jeden unterschiedlichen Abstand  $\Delta R$  einen etwas anderen Beitrag der verschiedenen Anteile zur Energiekurve des Grundzustandes des Moleküls (nach Heitler-London; siehe Kapitel 4.1.2.1):

$$E(\Delta R) = \frac{1}{1+S^2} \cdot (Q+A) + \frac{q^2}{\Delta R} \quad (5.35)$$

Für kleine Molekülabstände  $\Delta R$  hat das Überlappintegral  $S$  den Wert 1, und damit geht das Molekülorbital in die atomare Wellenfunktion über, die dem des Heliumatoms gleicht. Vielleicht deswegen sind auffällige Unterschiede zwischen der Photodoppelionisation von Heliumatomen und Deuteriummolekülen in der eben besprochenen Darstellung vor allem für große internukleare Abstände  $\Delta R$  zu beobachten; das Verhältnis der einzelnen Energiebeiträge gleicht sich mit zunehmendem Abstand  $\Delta R$  langsam einander an.

Dies sind die Eigenschaften des ungestörten Grundzustandes  ${}^1\Sigma_g^+$ , welche die Wechselwirkungsanteile der Teilchen in einer vereinfachten Form beschreiben und die innerhalb eines geeigneten Matrixelements auf Endzustandswellenfunktionen mit entsprechend hohen Einzeldrehimpulsen ( $l \in [1,3]$ ,  $m \in [0,3]$ ) projiziert werden müssen. Man kann davon ausgehen, dass diese Entwicklung für weite Teile der gezeigten Spektren eine geeignete und ausreichende

Beschreibung darstellt. Die Eigenschaften des stationären Zustandes des Moleküls würden nach dieser Interpretation gegenüber der dynamischen Entwicklung des Vier-Teilchen-Systems dominieren.

Vor allem die Wirkungsquerschnitte und die eben durchgeführten Diskussionen der beiden letzten Abschnitte 5.4.2.3 und 5.4.2.4 legen eine solche Vermutung sehr nahe. Wir erkennen, dass der Formalismus ebener auslaufender Wellen die teilweise sehr hochstrukturierten Datenpunkte für die hier vorliegenden elektronischen Energien und internuklearen Abstände nicht beschreiben kann (siehe Abbildung 5.87, Abbildung 5.88 und Abbildung 5.90: Nur höhere Energien und größere Abstände zeigen eine merkliche Abhängigkeit von der Stellung der Molekülachse, wie wir sie im Experiment beobachten konnten). Eine Rechnung mit 5C-Wellenfunktion macht deutlich, dass eine starke Kopplung der vier freien Teilchen im Endzustand der Reaktion zu einer völlig anderen Tendenz in den Winkelverteilungen führt als es das Experiment zeigt (siehe z.B. Abbildung 5.85 und Abbildung 5.86: Die Verteilung folgt der Stellung der Molekülachse). Dem Anfangszustand des Moleküls scheint daher eine entscheidende Rolle zuzukommen.

Dies manifestiert sich in der Tatsache, dass eine halbklassische Rechnung von der Art einer Wannier-Theorie, welche die Wechselwirkung des Dielektrons mit dem nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potential völlig außer Acht lässt, teilweise eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt. Immer dann, wenn höhere elektronische Einzeldrehimpulsanteile auftreten, muss diese Rechnung natürlich versagen, da sie ja praktisch im Limit vereinigter Kerne quantifiziert wurde und einen Drehimpulsaustausch von Elektronen und Kernen gar nicht zulässt. In Endzuständen im Sinne einer 5C-Wellenfunktion werden hingegen die Zwei-Teilchen-Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und den Nukleonen deutlich überschätzt, was aber auch in einem geringeren Rahmen eine Folge des gewählten Anfangszustandes sein kann (siehe 4.3.2).

### **...Überleitung...**

In diesem Kapitel haben wir nun die Ergebnisse der beiden Experimente, die im Rahmen dieser Untersuchung der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen durchgeführt wurden, besprechen können. Wir haben uns dabei über die Präsentation von Energien und Impulsen der einzelnen Teilchen und Teilchenpaare Schritt für Schritt den polaren und azimuthalen Winkelabhängigkeiten des Vier-Teilchen-Problems im Endzustand des Fragmentationsprozesses genähert. Diese mitunter hochdifferentiellen Wirkungsquerschnitte sind oft kompliziert und nicht immer leicht zu verstehen. Bei der Besprechung aller hier gezeigten Daten haben wir uns daher von dem einleitenden Zitat dieses Abschnitts führen lassen, um uns einen Überblick darüber zu verschaffen „...*was zum Teufel eigentlich los ist*“ ☺. Das ganze Forschungsprojekt war auf diesen Anspruch ausgelegt, und wir mussten teilweise auf eine hohe Auflösung und gute Statistik zu Gunsten eines vollen Raumwinkels im Phasenraum des Endzustandes verzichten. Die gefundenen Ergebnisse sind jedoch äußerst detailreich und vollständig, und wir wollen die gewonnenen Resultate nun noch einmal im folgenden Kapitel kurz zusammenfassen und die Besprechung mit einem Ausblick beschließen.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

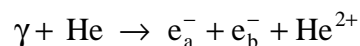
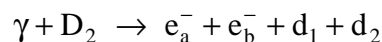


## 6 Zusammenfassung und Ausblick

*„Ich glaube es gibt 15 747 724 136 275 002 577  
605 653 961 181 555 044 717 914 527 116 709  
366 231 425 076 185 631 031 296 Protonen im  
Universum und die gleiche Anzahl von Elektro-  
nen“.* ☺ Sir Arthur Eddington

### 6.1 Das Resümée

Nachdem wir nun im vorangegangenen Kapitel 5 die experimentellen Ergebnisse vorgestellt haben und sie im Kontext der theoretischen Grundlagen und der aktuellen Beschreibungsweisen des molekularen Endzustandes (siehe Kapitel 4.3) diskutieren konnten, wollen wir die wichtigsten Resultate dieser Forschungsarbeit hier noch einmal kurz zusammenfassen. Darüber hinaus soll an dieser Stelle auch noch einmal auf den technologischen Aspekt dieser Messreihen eingegangen werden, da wir gerade anhand dieser Messungen die Leistungsfähigkeit des neuen hexagonalen Detektors eindrucksvoll unter Beweis stellen konnten. Diese neue „Wunderwaffe“ zum Nachweis von Viel-Teilchen-Ereignissen trägt ein großes Potential in sich und wird in Zukunft in vielen, weiteren Experimenten in dieser Form zum Einsatz kommen. Seine Effizienz wird bis dato aber vor allem noch durch eine unzureichende elektronische Auslese eingeschränkt. Aber selbst schon in diesem Status und in der Kombination mit einer Messung in einem gepulsten Spektrometermodus konnte die totale Fragmentation von Deuteriummolekülen mittels einzelner Photonen äußerst erfolgreich untersucht und der Photodoppelionisation von Heliumatomen gegenüber gestellt werden:



Somit war es erstmals möglich für dieses fundamentale Molekülsystem, differentielle Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Orientierung der internuklearen Achse im Raum zu generieren und die Dynamik des Vier-Teilchen-Aufbruchs zu studieren. Dabei war diese Messung nicht wie traditionelle Experimente mit dispersiven Elektronenspektrometern hinsichtlich des Raumwinkels und der elektronischen Energieaufteilung im Phasenraum des Endzustandes beschränkt. Bis auf den Spin konnte jeder Freiheitsgrad des Endzustandes erfasst werden, womit wir nun tatsächlich ein kinematisch vollständiges Experiment an der Hand haben. Zudem war es möglich, mittels der Reflexions-Methode Kontrolle über den internuklearen Abstand  $\Delta R$  als einen Freiheitsgrad des ungestörten, molekularen Anfangszustandes zu erlangen und somit bis zu sechsfach (!) differentielle Wirkungsquerschnitte zu vermessen. Die hier durchgeführten Experimente stellen damit im Hinblick auf die langjährige

Untersuchung der Photodoppelionisation von Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen (erste Messungen gehen auf das Jahr 1984 zurück) einen großen Fortschritt dar und können durch ihre Vollständigkeit Hinweise für neue, hochaufgelöste Untersuchungen geben, die auch mit einer klassischen Messmethode und großen Raumwinkelbegrenzungen spektakuläre physikalische Einblicke in diesen Prozess garantieren. Es ist uns damit gelungen den Ansprüchen der Motivation dieser Arbeit gerecht zu werden, indem wir uns einen großen Überblick über die Dynamik des Fragmentationsprozesses verschafft haben. Diese experimentelle Arbeit ist den theoretischen Beschreibungen damit in vielen Bereichen weit voraus, und eine umfassende Erklärung der gefundenen Ergebnisse steht noch aus. Viele der in den differentiellen Wirkungsquerschnitten gemessenen Strukturen konnten jedoch auch ohne eine komplizierte Rechnung diskutiert werden.

Die wichtigsten physikalischen Größen, die zum Quantifizieren der experimentellen Daten herangezogen wurden, waren die Energien und Impulse der einzelnen Fragmente, des Dielektrons und des Nukleonenpaares. Obwohl dabei in den Impulsmustern die ganze Struktur der Dynamik auf einmal abgebildet werden kann, stellen doch die „traditionellen“ Azimutal- und Polarwinkelverteilungen nach wie vor die geeignetesten Größen dar, die Kinematik der Reaktion in anschaulicher Weise zu untersuchen. Dennoch liefern auch ein- und mehrfachdifferentielle Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Energie und dem Impuls wertvolle Hinweise auf die dynamischen Verhältnisse des Fragmentationsprozesses. So konnten wir zum Beispiel für die Coulomb-Explosion die kinetische Energie der nuklearen Fragmente mit  $E_{\text{COUL}} = 9.4 \text{ eV}$  vermessen und erhielten damit im Vergleich zum theoretisch erwarteten Energiegehalt einen um  $0.4 \text{ eV}$  kleineren Wert (wie auch [Duj87, Dör98b, Ali97, Woo77 und Afa01+02]). Diese etwas niedrigere Energie muss entweder etwas größeren mittleren nuklearen Abständen  $\Delta R$  (vielleicht auch aufgrund einem nicht zu vernachlässigendem Anteil von van-der-Waals-Kräften) oder elektronischen Abschirmungseffekten zum Zeitpunkt der Doppelionisation zugeordnet werden. Die erste Alternative ist äußerst unwahrscheinlich: Die Potentialkurve des molekularen Grundzustandes und der damit verbundene internukleare Abstand  $\Delta R$  ist doch sehr genau bekannt. Die zweite Annahme erscheint da plausibler und repräsentiert letztendlich eine geringe Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung. Dies sei in dem Sinne zu verstehen, dass zwar weiterhin die Bewegungen bzw. die Impulse der Teilchenpaare voneinander entkoppelt sind, aber sich die kinetischen Energien der Fragmente aufgrund der endlichen Geschwindigkeit der Elektronenemission gegenseitig beeinflussen (zeitabhängige Potentiale).

Eine weitere, alternative Erklärung stellt eine Ionisationswahrscheinlichkeit dar, die vom internuklearen Abstand  $\Delta R$  abhängig ist:  $M_{\text{fi}}(\Delta R) \neq \text{const.}$  Für eine korrekte Beschreibung des Übergangs vom gebundenen in das fragmentierende System ist es demnach unangemessen nur ein einzelnes elektronisches Matrixelement  $M_{\text{fi}}$  mit einem festen molekularen Abstandsparameter ( $\Delta R$ ) zu berechnen. Es ist vielmehr ratsam ein ganzes Ensemble von möglichen Übergängen zu kalkulieren, die mit der Gauß-Verteilung des nuklearen Grundzustandes gewichtet und überlagert werden müssen. Dies könnte wahrscheinlich die geringen Abweichungen von einer „freien“ Coulomb-Explosion korrekt beschreiben.

Für diesen Photonenenergiebereich von ca.  $E_{\gamma} = 75.5 \text{ eV}$  ist damit aber die Reflexionsmethode immer noch anwendbar und auch die Axiale-Rückstoß-Approximation noch voll gültig. Es



fließen mindestens 99.9 % der kinetischen Energie der Rückstoßionen in deren Relativbewegung, der Schwerpunkt verharrt praktisch in Ruhe. Auch wenn ca. 27.5 % der Summenenergie der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  in die Schwerpunktsbewegung des Dielektrons eingehen, führt dies zu keiner merklichen Bewegung des Schwerpunkts des nuklearen Anteils des Deuteriummoleküls. Wie bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen bewegt sich der Schwerpunkt des Elektronenpaares bzw. das Dielektron vornehmlich entlang der Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons; zudem erfolgt die Emission senkrecht zur Stellung der Molekülachse  $mol$ . Das Dielektron stößt sich immer vom Schwerpunkt des nuklearen Verbandes ab. Eine Interaktion mit nur einem Rückstoßion und einem damit verbundenem hohen Drehimpulsübertrag auf die Molekülachse ist nicht beobachtet worden. Eine Dipolverteilung des elektronischen und nuklearen Schwerpunktes ist dabei nur in Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  zu erkennen. Die Rückstoßionen des Moleküls selbst werden überwiegend senkrecht zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  des Lichts ausgesendet; die Winkelverteilung der nuklearen Fragmente stimmt dabei mit einem interpolierten Asymmetrieparameter ( $\beta$ ) von H. Kossmann et al. (siehe [Kos89]) gut überein. Integral gesehen werden somit vorwiegend molekulare Endzustände mit einer  ${}^1\Pi_u$ -Symmetrie populiert. Der Einfluss der Molekülachse auf das Emissionsmuster der Elektronen, die allgemein gesehen vorwiegend in senkrechter Richtung gegen die Polarisationsachse  $\epsilon$  emittiert werden, ist im Sinne eines attraktiv wirkenden Zweizentren-Coulomb-Potentials generell sehr gering. Er ist aber auffallend stärker als bei einer niedrigen Photonenenergie beobachtet wurde (siehe [Dör98b]) und bricht für diesen Fall damit die von R. Dörner et al. beobachtete und J. Feagin vorhergesagte Symmetrie um die Polarisationsrichtung  $\epsilon$  des Lichts bei einer Photonenenergie von 58.8 eV. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn die Elektron-Elektron-Wechselwirkung konstant bzw. minimal gehalten werden kann und langsame Elektronen in der Ebene des Moleküls emittiert werden; dann erkennt man sogar die Tendenz eines planaren Molekülaufbruchs. Dies kann im Sinne einer halbklassischen Wannier-Theorie nicht mehr erklärt werden. Da jedoch die interne Dynamik des Dielektrons das Emissionsmuster der beiden Elektronen  $e_a$  und  $e_b$  weitgehend dominiert, ist diese Art der semiklassischen Beschreibung der differentiellen Wirkungsquerschnitte sehr erfolgreich.

Die elektronischen Impuls- und Polarwinkelverteilungen für ein in Relation zum Polarisationsvektor  $\epsilon$  fixiertes Referenzelektron  $e_a$  haben eine große Ähnlichkeit zu den korrespondierenden Emissionsmustern der Photodoppelionisation von Heliumatomen. Die Polarwinkelverteilungen der Elektronen bei der Molekülfragmentation zeigen den typischen Auffülleffekt entlang der Knotenlinie und den erhöhten elektronischen Zwischenwinkel. Wie J. Feagin vermutete (siehe [Fea98]), kann der Auffülleffekt der Anregung molekularer Endzustände verschiedener Symmetrie und der damit verbundenen Reduktion einer atomaren Auswahlregel (F), die nun anstatt auf einem ganzen Konus auf einer einzelnen Linie (C) wirkt, zugeordnet werden. Der elektronische Zwischenwinkel zeigt bei festem Referenzwinkel eine Abhängigkeit von der Stellung der Molekülachse und damit von der „Mixtur“ der beiden Endzustände in Form einer  ${}^1\Sigma_u^+$ - und  ${}^1\Pi_u$ -Symmetrie. Für eine Besetzung reiner  $\Pi$ -Zustände ist eine sehr heliumähnliche Verteilung zu erkennen. Diese Mischung der Zustände wird von der Wannier-Theorie nur so lange gut beschrieben, wie eine gleiche Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen vorherrscht. Da allgemein gesehen jedoch alle elektronischen Energieaufteilungen etwa gleichwahrscheinlich sind, werden große dynamische Bereiche der Reakti-

on nicht theoretisch erfasst. Eine quantenmechanische Rechnung im Sinne einer 5C-Theorie nach M. Walter et al. (siehe [Wal99]) hat aber generell Probleme, die elektronische Polarwinkelverteilung zu beschreiben. Die überschätzt den Einfluss der Wechselwirkung der Elektronen mit den einzelnen Nukleonen des Zwei-Zentren-Potentials deutlich. So konnte auch die starke Änderung des elektronischen Zwischenwinkels bei der Besetzung von reinen  $\Sigma$ -Zuständen nicht beobachtet werden. Sie ist aber sehr erfolgreich in der Quantifizierung der wichtigen Auswahlregeln, welche die Kinematik der internen Bewegung des Dielektrons restriktiv beeinflussen. Die meisten der vorhergesagten Beschränkungen des differentiellen Wirkungsquerschnitts konnten in diesem Experiment überprüft und verifiziert werden.

Die vorläufigen Resultate einer CCC-Theorie nach A. Kheifets et al. (aus [Khe02]) zeigen eine vielversprechende Übereinstimmung mit den Messdaten für eine willkürlich ausgerichtete Molekülachse. Diese ist für manche Fälle (kleine elektronische Referenzwinkel) sogar auffallend besser, als es für die semiklassische Wannier-Theorie beobachtet werden konnte !

Für eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse in Referenz zum Polarisationsvektors  $\epsilon$  des eingestrahnten Photons und damit für eine Bevölkung von molekularen Endzuständen mit einer  $\Pi$ -Symmetrie ist die elektronische Polarwinkelverteilung in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene gemeinhin ähnlich dem Emissionsmuster bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen. Abweichungen treten vor allem dann auf, wenn der polare Einstellwinkel der Molekülachse klein (zwischen  $10^\circ$  und  $30^\circ$ ) ist, und damit der reine  $\Sigma$ -Anteil in der kohärenten Überlagerung der Endzustände noch recht hoch ist.

Innerhalb dieses Experiments konnten für eine *ungleiche* elektronische Energieaufteilung erstmals differentielle Wirkungsquerschnitte unter einem großen Raumwinkelbereich vermessen werden (Beschränkungen mussten lediglich im Fall „slow“ hingenommen werden). Im Vergleich zu den Ergebnissen von S. Collins und D. Secombe et al. (siehe [Coll01 und Sec02]; für einen elektronischen Referenzwinkel von  $0^\circ$ ) konnte hier sogar die jeweilige Stellung der Molekülachse ermittelt werden. In diesem Fall schränken nur sehr wenige Auswahlregeln den  $n$ -fach differentiellen Wirkungsquerschnitt ( $n \geq 4$ ) der Reaktion ein, was experimentell gut bestätigt werden konnte. Die Frage, ob für dieses Szenario die quantenmechanische 5C-Theorie die experimentellen Ergebnisse beschreiben kann, bleibt mangels zugänglicher Resultate von Seiten der Theorie her vorerst unbeantwortet.

Hält man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen konstant bzw. minimiert man sie in geeigneter Weise, so kann man praktisch die Fragmentation eines  $H_2^+$ -Molekülions mit anschließender Coulomb-Explosion der Kerne vermessen. Wir finden in der mol- $\epsilon$ -Ebene keine Fokussierungseffekte der Molekülachse vor, wie man das im Fall einer Einfachionisation von vergleichbar einfachen diatomaren Molekülen wie Stickstoff  $N_2$  und Kohlenmonoxid CO beobachten kann (siehe [Lan01, Web01b, Jah02a und Web02]). Vielmehr kann man oft eine Emission eines langsamen Elektrons entlang des Sattels des Zwei-Zentren-Potentials beobachten. Zudem erkennt man multiple Keulenstrukturen im differentiellen Wirkungsquerschnitt, die auf die Stellung der Molekülachse und vor allem auf die Elektronenenergie sensitiv sind. Für einen Großteil der Ergebnisse kann auch hier die 5C-Theorie die kohärente Überlagerung von Zuständen mit höherem Drehimpuls (d- und f-Wellenanteile sind erkennbar) nicht korrekt wiedergeben, wengleich sie hohe Drehimpulsbeiträge beinhaltet. Selbst eine

ebene Welle als Endzustand der Reaktion kann demgegenüber zumindest oftmals den Hauptbeitrag der Winkelverteilung besser quantifizieren. Für die einzelnen Elektronen spielen Drehimpulsbeiträge bis  $l = 3$  eine wichtige Rolle; dies deckt sich mit der Parametrisierung des differentiellen Wirkungsquerschnitts bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen nach L. Malegat et al., die Drehimpulsbeiträge zwischen  $l = 3$  bis 4 einbezogen (siehe [Mal97c+d]). Dies lässt erneut die große Ähnlichkeit der Photodoppelionisation von Wasserstoffmolekülen und Heliumatomen erkennen. Eine Übereinstimmung der Einzeldrehimpulse der Elektronen für die beiden Systeme war so nicht unbedingt zu erwarten, gerade wenn man bedenkt, dass der elektronische Gesamtdrehimpuls für das Wasserstoffmolekül im Gegensatz zum atomaren Fall gar keine gute Quantenzahl mehr darstellt. In der Freiheit dieser Größe liegt vielleicht auch der Schlüssel zur Beschreibung der besprochenen Winkelverteilungen. Denn wir haben am Ende des letzten Kapitels 5.4.2.4 festgestellt, dass dem Anfangszustand des Moleküls dabei scheinbar eine entscheidende Bedeutung zukommen muss. Eine Berechnung der Winkelverteilung im Sinne der CCC-Theorie könnte hierüber schnell Aufschluss geben.

Während bei der Fragmentation des Molekülions  $H_2^+$  langsame Elektronen oft eine Emission entlang des Sattels des nuklearen Zweizentren-Potentials erkennen lassen, nehmen schnelle Elektronen meistens relativ hohe Drehimpulsbeiträge auf und erfahren eine Beschleunigung entlang des Polarisationsvektors  $\epsilon$ . Wieder erkennt man für kleine Einstellwinkel der Molekülachse relativ zum elektrischen Feldvektor  $\epsilon$  große Effekte und vor allem den Einfluss der beiden ausgezeichneten Achsen des Systems (die Molekülorientierung und die Wirkungsweise des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$ ).

Die elektronische Winkelverteilung der Quasi-Molekülonen-Fragmentation weist zudem eine deutliche Abhängigkeit vom internuklearen Abstand  $\Delta R$  auf. Für große Abstände ist eine erhöhte Emission der Elektronen in Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  wahrzunehmen bzw. ein dominierende Wirkung des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  zu erkennen. Für kleine Abstände richtet sich die Emission vorwiegend entlang der Molekülachse aus. In einem Teilchenbild gesprochen, ist damit die Breite des Sattels des nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potentials von entscheidender Bedeutung für die Ausrichtung des Emissionsmusters und darüber hinaus auch für seine Struktur. Höhere Drehimpulsbeiträge und damit d- und f-Wellenanteile machen sich für kleine internukleare Abstände deutlicher bemerkbar.

Dieses Verhalten dreht sich nahezu um, sobald die interelektronische Wechselwirkung wieder eingeschaltet wird und damit die Vier-Teilchen-Dynamik der Molekülfragmentation im Mittelpunkt der Untersuchung steht. Diese wird vorwiegend von der inneren Dynamik des Dielektrons beeinflusst. Die Polarwinkelverteilung in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene ist nun weit weniger sensibel auf den internuklearen Abstand  $\Delta R$  des Moleküls. Eine ungewöhnliche, dreifache Keulenstruktur kann hier vornehmlich für große internukleare Abstände beobachtet werden. Ist zudem das zweite Elektron  $e_b$  gegenüber dem Referenzelektron langsam, so kann man einen erhöhten Anteil an Emissionen unter einem elektronischen Zwischenwinkel von  $180^\circ$  („back-to-back-emission“) erkennen. Die begleitende Substruktur in Richtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  variiert in ihrer Amplitude und Ausrichtung mit dem internuklearen Abstand  $\Delta R$ ; eine Emission direkt entlang des elektrischen Feldvektors  $\epsilon$  scheint dabei jedoch verboten zu sein.

Wir konnten also mit Hilfe der hier durchgeführten Experimente an einige bekannte Details der Photodoppelionisation von Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen anknüpfen und diese

hochdifferentiell auflösen und erklären und uns gleichzeitig eine ganze Reihe neuer Erkenntnisse erarbeiten, deren vollständige Interpretation noch aussteht. Es bleibt abzuwarten, ob der Formalismus der quantenmechanischen 5C-Theorie verbessert werden kann. Vielleicht hilft eine Berechnung in der Längsform, die kernnahe Aspekte des elektronischen Übergangs weniger stark wichtet; vielleicht ist aber auch die Wahl eines Anfangszustandes vom Heitler-London-Typ nicht unbedingt geeignet, da sie die elektronische Dichteverteilung herabsetzt. Vom jetzigen Standpunkt aus betrachtet, scheint eine Verbesserung dringend erforderlich zu sein, zumal auch die halbklassische Wannier-Theorie keinen entscheidenden Beitrag zur Parametrisierung von Wirkungsquerschnitten mit einer asymmetrischen Energieaufteilung zwischen den Elektronen mehr leisten kann. Der Stand unseres theoretischen Wissens um die Photofragmentation dieses einfachen Vierteilchensystems ist damit sehr unbefriedigend. Gut verstanden sind lediglich die Auswahlregeln der Photodoppelionisation eines diatomaren, homonuklearen Moleküls. Die bisher anspruchsvollste Theorie (5C) ist aber oftmals im Widerspruch zu vielen der gemachten Beobachtungen.

Zudem steht eine Berechnung der Polarwinkelverteilung eines Elektrons für die Einfachionisation von Molekülen (im Speziellen von Deuteriummolekülen) für die Variation des internuklearen Abstandes  $\Delta R$  im Sinne einer Random-Phase-Approximation (RPA) noch aus. Sie wird aber in näherer Zukunft realisiert werden können (nach [Che02]). Mit ihrer Hilfe wird es insbesondere leicht möglich sein, den Einfluss des Akzeptanzwinkelbereichs der Stellung der Molekülachse und des Polarisationsvektors etc. auf die Form der Verteilung abzuschätzen. Die zulässigen Öffnungswinkel sind hier in dieser Messung bisweilen doch recht groß.

In näherer Zukunft werden aber weitere Ergebnisse auf der Basis einer CCC-Theorie vorliegen (nach [Khe02]). Diese können ähnlich wie die Wannier-Theorie sehr erfolgreich oder gar „besser“ (im Sinne von Kapitel 1.1) als diese sein, wie vorläufige Ergebnisse bereits gezeigt haben (siehe Abbildung 5.51). Den Einfluss des nuklearen Zweizentren-Coulomb-Potentials jenseits der Rolle einer Quantisierungsachse berücksichtigt sie dabei jedoch nicht. In diesem Moment werden aber auch ungleiche Energieaufteilungen leicht quantifizierbar sein. Hierin verbirgt sich ein großes Potential wengleich dieser Art der Berechnung kein anschauliches Modell hinterliegt.

Neben den physikalischen Ergebnissen warten die durchgeführten Experimente zudem mit technologischen Erfolgen auf. Das Erlangen dieser ganzen »Datenflut« wäre ohne die Abbildungstechnik der Rückstoßionenimpulsspektroskopie (COLTRIMS) in diesem Umfang gar nicht möglich gewesen. Das vollständige Vermessen einer Molekülfragmentation stellte eine technologische Herausforderung dar, der mit einer Pulsung des Spektrometers und dem Einsatz einer neuen Detektortechnik zur Verarbeitung von Vielteilchenereignissen begegnet wurde. Eine derart flexible Technik kann aber immer noch verbessert werden, und die hier gemachten Erfahrungen sollen natürlich dazu beitragen, zukünftige physikalische und technologische Herausforderungen anzunehmen. Aus denen im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich durchgeführten Experimente wird dabei mehr als deutlich, dass ein Abbildungssystem, wie das der Rückstoßionenimpulsspektroskopie mit der Leistungsfähigkeit der verwendeten Detektoren eng verknüpft ist. Vor allem die aktive Größe und die Fähigkeit Vielteilchenereignisse zu bearbeiten sind wichtige Eigenschaften der Teilchendetektoren. Die Verwendung großflächigerer Detektoren ist heute aber schon möglich und lediglich ein finanzielles Problem.

Mittlerweile sind Vielkanalplattendetektoren MCP's mit 120 mm Durchmesser und die dafür entsprechenden Anoden lieferbar (siehe [ROE02]). Sogar eine hexagonale Anode ist mittlerweile erhältlich; ihre Dimension ist dementsprechend groß und ein Umbau der Vakuumkammer (Spektrometertisch und Skimmerhalter; siehe Kapitel 2.4.4) daher empfehlenswert, will man nicht zu viel an Targetdichte einbüßen. Der Einsatz eines 1.5-fach größeren Ionendetektors würde bedeuten, dass lediglich 60 % der ursprünglichen Absaugspannung von ca. 20 V/cm nötig ist, um die Deuteronen mit einem mittleren Impuls von ca. 50.5 a.u. unter einem vollen Raumwinkel nachzuweisen. Verwendet man statt Deuteriummolekülgasstrahlen wirklich molekularen Wasserstoff, präpariert durch eine Überschallgasexpansion, so muss man nun lediglich Rückstoßionen mit etwa 36 a.u. Impuls detektieren. Da die Trajektorien im elektrischen Feld massenunabhängig sind, ergibt dessen Einsatz zwar keine weitere Reduktion der Spektrometerspannung, jedoch verbessert sich die Auflösung der ionischen Impulse, die um den Faktor  $50.5/36 = 1.4$  erhöht werden könnte. Ein entsprechend leistungsfähiges Strahlrohr mit hoher Brillanz (wie etwa die Beamline 4.0 der ALS-Synchrotronstrahlungsquelle) könnte den Verlust an Targetdichte (etwa Faktor 3 bis 4 gegenüber molekularen Deuteriumgastargets) durchaus ausgleichen. Die Absenkung der Absaugspannung und der Einsatz von molekularem Wasserstoff erhöht also die Flugzeiten und die Auftrefforte auf den Detektoren bzw. die jeweiligen Differenzen und begünstigt damit das Experiment positiv. Dies trifft natürlich auch auf die Elektronen zu: Ihre mittlere Flugzeit wird sich im statischen Feldbetrieb entsprechend um den Faktor Wurzel aus 2.5 verlängern. Möchte man die komplette elektronische Flugzeitverteilung innerhalb einer Gyrationperiode des magnetischen Feldes begrenzen (um den Verlust von Ereignissen in den Knotenstrukturen zu vermeiden), so muss das Magnetfeld auch um diesen Faktor erniedrigt werden. Dies hat aber zur Folge, dass die Elektronen in etwa 1.6-fach größere Gyrationradien in Anspruch nehmen. Ein entsprechend größerer Detektor mit 60 mm aktivem Radius wäre also auch hier durchaus von Vorteil.

Das Hauptproblem jedoch stellt die bis dato zur Verfügung stehende Verstärkerelektronik, die damit verbundene Signalbreite und die Totzeit des TDC's dar. Aus Kapitel 3.1.5 wissen wir, dass bei der in diesem Experiment benutzten Elektronik für Flugzeitdifferenzen von 10 bis 12 ns mit Ortsunterschieden unterhalb von 10 bis 12 mm der Detektor mit der Ortsauslese in Form einer hexagonalen Anode (genauer gesagt seine elektronische Auslese) blind für Folgeereignisse ist und die physikalischen Wirkungsquerschnitte um diese nicht zu rekonstruierenden Nachweiseffizienz drastisch verringert. Reduziert man also die Absaugspannung des Spektrometers, so sollte man darauf achten, dass die mittlere Flugzeitdifferenz entweder komplett unterhalb oder weit oberhalb dieses kritischen Totpunktes liegt. Um dies für die Elektronen zu gewährleisten, ist zum einen die Benutzung einer schnelleren und besseren elektronischen Auslese unerlässlich (sie befindet sich zur Zeit in der Testphase).

Des Weiteren könnte man an einem entsprechenden Strahlrohr niederenergetischere Elektronen untersuchen und zum anderen bietet es sich an, wie im ersten Experiment die Abzugsspannung wieder auf ca. 3 V/cm zu reduzieren und die Extraktionsspannung für die Rückstoßionen zu pulsen. Dies sollte nun auch mit weit weniger Schwierigkeiten (Geschwindigkeit und aufzubringende Leistung) verbunden sein, da nun für die Detektion der nuklearen Fragmente nur noch in etwa die halbe Absaugspannung (etwa 450 V) notwendig ist. Eine koinzidente Messung von zwei Rückstoßionen und beiden Elektronen würde eine sehr saubere Präparation der Daten in der Auswerteroutine ermöglichen. Die Kombination der beiden hier

vorgestellten experimentellen Zugänge bzw. Philosophien stellt somit eine äußerst vielversprechende Möglichkeit dar, den Impulsraum des Endzustandes einer Molekülfragmentation zu erfassen.

*„Durch die Erkenntnis befreit sich der Mensch weitgehend aus den Fesseln seiner Hoffnungen und Wünsche und gewinnt jene demütige Geisteshaltung gegenüber der Erhabenheit der Vernunft, die sich in der Wirklichkeit verkörpert und ihm in ihren letzten Tiefen unzugänglich ist.“ (Albert Einstein)*

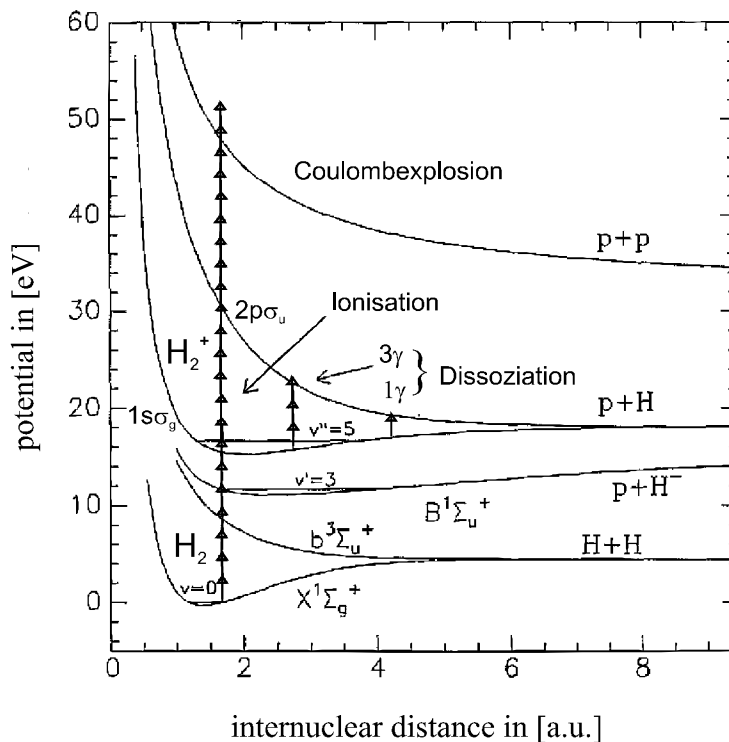
### 6.2 Der Ausblick

Das Wasserstoff- oder Deuteriummolekül als einfachstes diatomares, homonukleares molekulares System mit zwei Elektronen stellt weiterhin ein ganz fundamentales Untersuchungsobjekt dar. Gerade in Verbindung mit der Photoabsorption von einzelnen (Synchrotron) oder gar mehreren Photonen (Laser, FEL) und des eben vorgestellten möglichen Impulsspektrometers lassen sich grundlegende Fragen der molekularen Symmetrieeigenschaften und der Drehimpulskopplung experimentell untersuchen:

Wie bereits kurz erwähnt, stellt eine Messung der Photodoppelionisation von Heliumatomen (siehe [Vie96 und Ach99]) oder Wasserstoffmolekülen mit zirkular polarisiertem Licht einen noch strengeren Test der atomaren Dynamik dar, als er mit linear polarisiertem Licht möglich ist. Dies ist zum einen dadurch begründet, dass durch den Wegfall der ausgezeichneten Raumachse, repräsentiert durch die starre Ausrichtung des Polarisationsvektors  $\epsilon$ , weniger Auswahlregeln die Kinematik der Reaktion bestimmen. Zum anderen erhält man durch die zirkulare Polarisation des Lichts gleichzeitig Information über die Ausrichtung des Spins des einlaufenden Photons. Damit ist die Kinematik der Reaktion dann tatsächlich vollständig determiniert. Der Drehsinn des Photons (der ausgerichtete Drehimpuls als ein axialer Vektor) und die definierte Ausbreitungsrichtung des Photons (der Impuls als ein polarer Vektor) zwingen dem Lichtteilchen und damit dem Anfangszustand eine Händigkeit bzw. Chiralität auf. Nach der Absorption eines zirkular polarisierten Photons durch ein Wasserstoffmolekül tritt die Chiralität des Endzustandes genau dann in Erscheinung, wenn es eine ausgezeichnete Emissionsrichtung der Elektronen bezüglich der Propagationsrichtung und der Molekülachse gibt. Der Drehsinn der Photonen muss sich also in einer asymmetrischen, elektronischen Winkelverteilung des Endzustandes bemerkbar machen. Die Messung des zirkularen Dichroismus gibt somit Aufschluss über die Art und Weise wie der Drehimpuls des Photons an die elektronische Bewegung des Anfangszustandes koppelt.

Auf diese fundamentale Fragestellung zielt auch die nächste, mögliche Versuchsreihe ab: In den bisher vorgestellten Experimenten koppelt immer ein einzelnes Photon mit hinreichend großer Energie und mit einem Drehimpulsbeitrag von  $1 \cdot \hbar$  an ein Elektron des ungestörten Grundzustandes des Moleküls. Nach M. Göppert-Mayer ist aber bereits seit 1931 bekannt (siehe [Göp31]), dass eine gleichzeitige Absorption von zwei oder mehreren Photonen prinzi-

piell möglich ist und somit höhere Drehimpulszustände populiert und auch ionisiert werden können (siehe Abbildung 6.1).

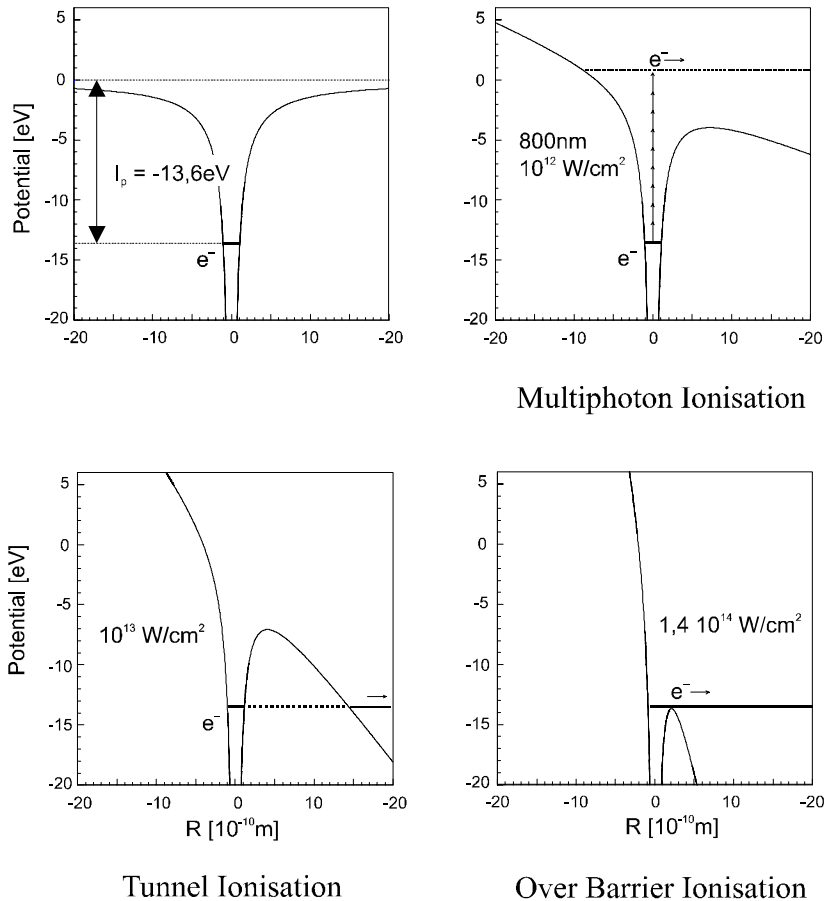


**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Multi-photonenabsorption im Potentialdiagramm des Wasserstoffmoleküls  $H_2$ . Die eingezeichneten Pfeile entsprechen der Absorption von 22 Photonen mit einer Wellenlänge von 532 nm (aus [Sta01]).

Man spricht heute von dem Begriff der Multiphotonen Ionisation (von engl. „Multi Photon Ionisation“; MPI) wenn gerade die Ionisationsschwelle des Atoms erreicht bzw. die Dissoziationsenergie eines Moleküls durch eine entsprechende Anzahl von Photonen aufgebracht wurde. Erhält ein bereits ionisiertes, freies Elektron darüber hinaus zusätzlich kinetische Energie im Endzustand der Reaktion, so spricht man von der sogenannten „Ionisation jenseits der Schwelle“ (von engl. „Above Threshold Ionisation“; ATI): Die Absorption von zusätzlichen Energiequanten muss aber zu einem Zeitpunkt geschehen, währenddessen das Elektron noch unter dem Einfluss des oder der Kernpotential(e) steht. Ansonsten würde ein derartiger Prozess die Gesetzmäßigkeit der Impuls- und Drehimpulserhaltung verletzen. Die Anzahl der zusätzlich aufgenommenen Feldquanten, die sich im Energiespektrum des freien Elektrons als deutliche, spitze Verteilungen (sogenannte „ATI-Peaks“) widerspiegeln, sind also eng verknüpft mit einem Drehimpulsübertrag an das Atom oder Molekül. Die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse bzw. die  $n$ -Photonen Ionisationsrate  $\Gamma_n$  ist jedoch stark an die Intensität der Lichtquelle (eines Lasers oder FEL's)  $I$  gebunden:  $\Gamma_n \propto I^n$ . Durch den exponentiellen Zusammenhang sind somit bereits außerordentlich hohe Intensitäten erforderlich (etwa  $10^{12} \text{ W/cm}^2$ ), um Ionisationsprozesse mit moderaten elektronischen Energien wie in diesem Versuch von etwa 13 eV im Endzustand der Reaktion in Gang zu bringen.

Die Mechanismen aber, die freie Elektronen hervorbringen können, sind selbst von der Intensität des elektromagnetischen Störfeldes abhängig (siehe Abbildung 6.2): So wächst mit zunehmender Intensität die durch das Licht induzierte elektrische Feldstärke am Targetort sehr stark an, bis es vergleichbar mit dem bindenden atomaren Feld des oder der Kern(e) ist und

das Potential entsprechend moderieren kann. Ist die Coulomb-Potentialbarriere durch den Einfluss des Störfeldes hinreichend dünn geworden, kann eine Tunnelionisation einsetzen (dies ist der Fall bei Intensitäten von etwa  $10^{13} \text{ W/cm}^2$ ). Wird die Intensität weiter gesteigert (auf etwa  $10^{14} \text{ W/cm}^2$ ), wird damit die Potentialschwelle schließlich soweit herabgesetzt, dass das elektronische Wellenpaket ungehindert aus dem bindenden Potential herauslaufen kann (man spricht von der sogenannten „Over Barrier Ionisation“; OBI).

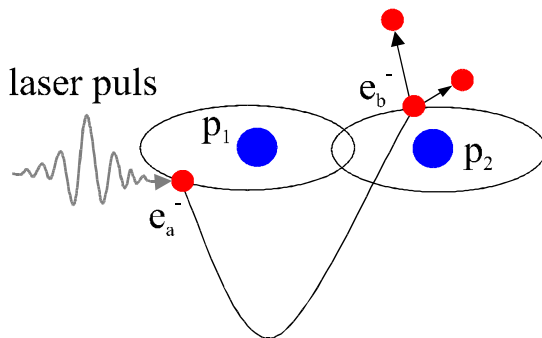


**Abbildung 6.2:** Skizze der dominanten Ionisationsmechanismen für die jeweils angegebene Intensität eines Laserfeldes mit 800 nm Wellenlänge am Beispiel eines Wasserstoffatoms. Dargestellt ist das bindende Coulomb-Potential, dem ein elektrostatisches Feld verschiedener Intensität überlagert wird (aus [Sta01]).

Bei hohen Lichtintensitäten aber kann ein freies Elektron aufgrund seiner Schwingungsbewegung im anliegenden elektromagnetischen Störfeld eine merkliche Energie aufnehmen. Diese sogenannte ponderomotive Energie kann prinzipiell sogar ausreichen, um ein weiteres gebundenes Elektron durch Stoßionisation ( $e,2e$ ) oder durch einen Anregungsprozess bei gleichzeitiger Aufnahme von zusätzlichen Energiequanten in einen Kontinuumszustand zu promovieren. Dieser von P. Corkum vorgeschlagene Doppelionisationsmechanismus mit dem englischen Namen „Recollision oder Rescattering“ (siehe [Cor93]) wurde für den Fall des Heliumatoms 1999 von unserer Arbeitsgruppe bereits experimentell verifiziert; dabei wurden sowohl die Impulse der Photoelektronen (siehe [Web00b]) als auch die der Ionen (siehe [Web00c und Web00d]) mit Hilfe der COLTRIMS-Methode vermessen (siehe auch [Wec01b]). Die ionischen Impulsverteilungen konnten sodann von A. Becker und F.H.M. Faisal quantenmechanisch unter Berücksichtigung der notwendigen Elektron-Elektron-Wechselwirkung quantifiziert werden (siehe [Bec00]); K. Sacha und B. Eckardt konnten die Elektronenimpulsverteilungen mit einem erweiterten, klassischen Rekollisions-Modell gut reproduzieren (siehe [Sac00 und Sac01]). Für den Fall der Moleküle gibt es aber bislang noch kei-



ne eindeutigen Beweise dafür, ob es auch hier Doppelionisationsmechanismen gibt, die dem atomaren Rekollisionsmodell entsprechen (siehe Abbildung 6.3). Bislang sind lediglich zwei Hinweise auf ein entsprechendes Analogon bekannt (siehe [Dun00 und Sta01+02]).

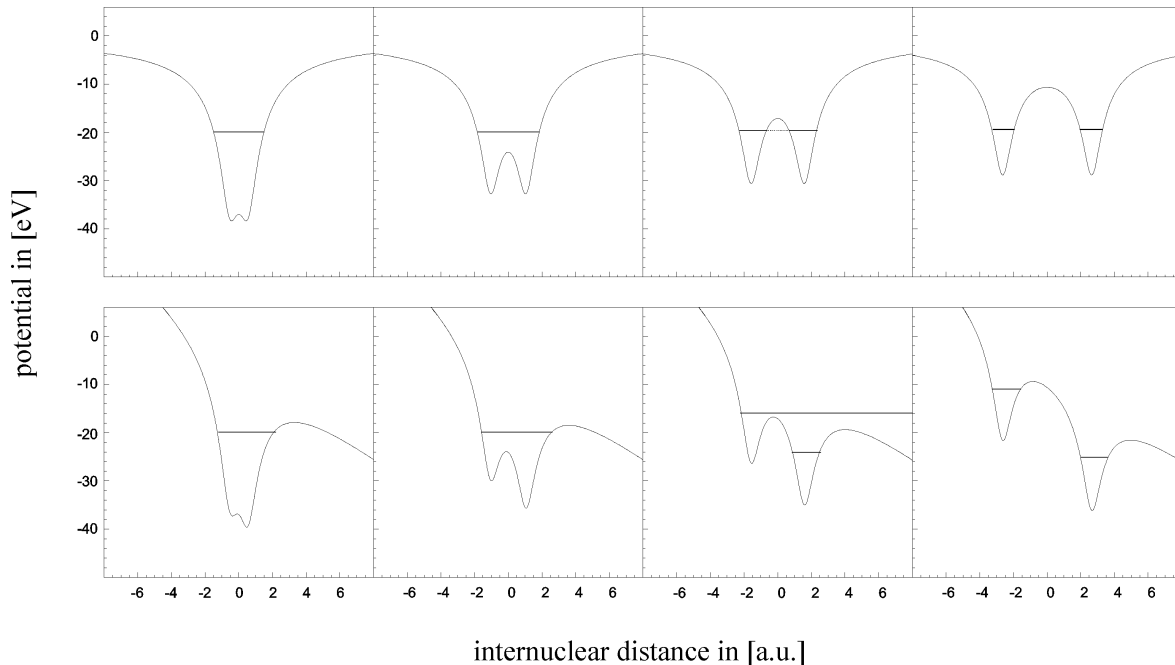


**Abbildung 6.3:** Schematische Darstellung der Photodoppelionisation eines Wasserstoffmoleküls, induziert durch ein starkes Laserfeld mit genügend hoher Intensität im Sinne des semiklassischen Rekollisions-Modells (nach [Sta01]).

In Bezug auf die Frage nach Ionisationsmechanismen in starken Laser-Feldern ist die Physik, gekoppelt an die Erzeugung von geeigneten Kurzzeit-Laser-Pulsen, ohnehin erst 10 bis 15 Jahre alt. Auch wenn das Deuteriummolekül bereits Ziel derartiger Untersuchungen war (siehe z.B. [Hou97]), beschränkt sich der heutige Wissensstand lediglich auf die einfache Dissoziation von Molekülen. Dies rührt daher, dass durch die Population der zahlreichen Molekülzustände viele verschieden Endzustände mit geladenen aber auch ungeladenen Fragmenten mit einer großen Bandbreite von kinetischen Energien vorliegen können. Die Besetzung des repulsiven Zustands der Coulomb-Explosion ist hingegen mit der gleichzeitigen Absorption von sehr vielen Photonen (mindestens 34 für „gebräuchliches“ Laserlicht mit einer Wellenlänge von 800 nm; siehe Abbildung 6.1) verbunden und damit sehr unwahrscheinlich. Der dominante Fragmentationskanal bei Laserintensitäten von bis zu  $5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  ist die Bildung eines molekularen Ions im  $1s\sigma_g$ -Grundzustand durch eine Multiphotonenabsorption, gefolgt von der Promotion in den  $2p\sigma_u$ -Zustand, von dem aus das Molekülion  $\text{H}_2^+$  in ein Proton und ein ungeladenes Wasserstoffatom dissoziiert. Die Photonen können jedoch bei genügend hoher Intensität auch, sofern die Molekülachse parallel zur Polarisationsrichtung des Laserlichts angeordnet ist, einen Einfluss auf die molekulare Schwingung (Vibration) nehmen und den Grundzustand des Moleküls dahingehend deformieren, dass durch die Aufnahme von Photonen Zustände besetzt werden, die um  $n$  Schwingungsquanten  $\hbar\omega$  gegenüber dem ungestörten Zustand verschoben sind; man spricht in diesem Fall von sogenannten „dressed states“. Durch diese Art der Photonenkopplung ergeben sich dann unter Umständen Kreuzungen von Molekülzuständen über die, falls derartige Übergänge an dieser Stelle nicht verboten sind, Vibrationszustände dissoziieren können. Je höher die Lichtintensität dabei ist, desto niedrigere Schwingungszustände können den antibindenden Potentialverläufen folgen und fragmentieren. A. Zavriyev et al. kamen 1993 zu der Auffassung, einen derartigen Prozess beobachtet zu haben, bei dem durch die Population eines derartigen „dressed state“ mit anschließender Multiphotonenabsorption des Elektrons die Protonen eines Wasserstoffmolekülions auf der repulsiven Coulomb-Kurve mit einem entsprechend großen internuklearen Abstand bis zu 5 eV kinetische Energie erhielten (siehe [Zav93]).

Im Hinblick auf höhere Kernabstände ist auch ein auf Moleküle angewandtes und erweitertes Tunnelionisationsmodell denkbar, welches besonders bei höheren internuklearen Abständen durch den starken Einfluss des Laserfeldes auf die bindende Potentialform ein Entkommen

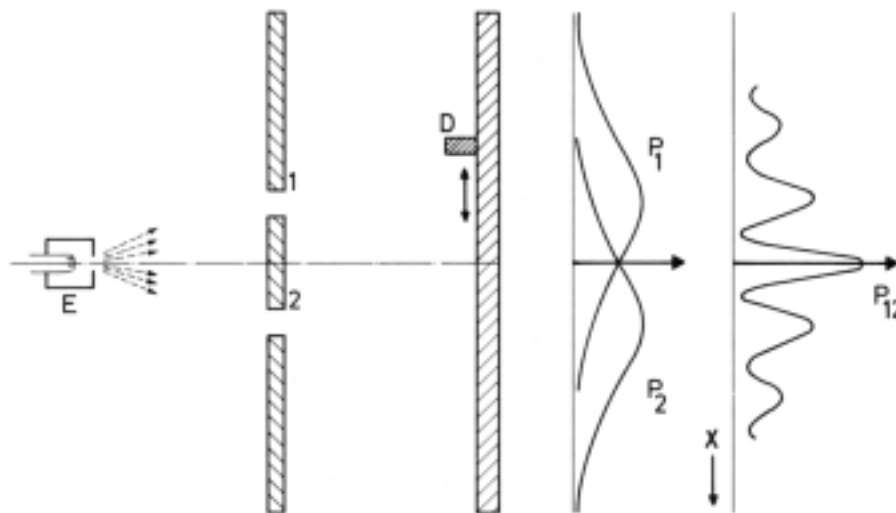
eines Elektrons aus einem Wasserstoffmolekulation durch Tunneln ermöglicht, und in dessen Anschluss eine Coulomb-Explosion stattfindet (siehe Abbildung 6.4). Tatsächlich sind seit den Neunziger Jahren Hinweise für ein solches Szenario bekannt (siehe [Cor91, Die92, Str92 Fra93 und Zav93]).



**Abbildung 6.4:** Den bindenden Molekulpotentialen des Wasserstoffmolekulations  $H_2^+$  mit verschiedenen internuklearen Abständen  $\Delta R$  (obere Reihe) wird ein elektrostatisches Feld, das einer Intensität von  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  entspricht, überlagert (aus [Sta01]).

Bis jetzt aber konnte man sich von experimenteller Seite her all diesen verschiedenen Effekten und offenen Fragen lediglich über die Flugzeitspektroskopie, also über den Zugang von nur einer einzigen Impulskomponente her nähern. Die anisotrope Wechselwirkung des Laserfeldes entlang der Molekülachse begünstigte bis dato derartige Messungen. Es ist jedoch bis heute ungeklärt, ob die Dissoziation nur solche Moleküle betrifft, die ohnehin schon entlang der Polarisationsrichtung des Laserfeldes ausgerichtet sind, oder ob die Moleküle im Laufe der Fragmentation aktiv gedreht werden (vgl. [Fri95 und Cor99]). Dies könnte bei Molekülen mit einem vorhandenen Dipolmoment leicht der Fall sein; bei einem Wasserstoffmolekül hingegen ist ein derartiger Prozess nicht zu erwarten. Dennoch: Eine Vermessung des kompletten Impulsraumes mit Hilfe eines Abbildungsverfahrens wie das der Rückstoßionenimpulsspektroskopiemethode ist von großem Interesse. Gerade durch die Möglichkeit die internuklearen Abstände zum Zeitpunkt der Ionisation festzustellen und leicht zwischen einfachen Dissoziationen und Coulomb-Explosionen unterscheiden zu können, ermöglicht es der COLTRIMS-Methode die offenen Fragen, betreffend der Molekülfragmentation in starken Laserfeldern, zu beantworten. Auch ein Einsatz an einem Free-Electron-Laser (FEL) wäre von allerhöchstem Interesse, um sich diesen grundlegenden Fragestellungen zu nähern. Das oben vorgeschlagene Spektrometer (siehe Abschnitt 6.1) wäre für eine derartige Messung prädestiniert und könnte, je nach Fragestellung, auch ohne ein derartiges hohes elektrisches Abzugsfeld betrieben werden.

Um weitere fundamentale Fragen bezüglich der molekularen Dynamik bei der Photoionisation untersuchen zu können, ist jedoch ein entscheidender Eingriff in die Polarisation oder die Quantengröße des Lichts (und deren Anzahl) zunächst gar nicht nötig. Denn im Hinblick auf die vier Motivationspunkte für die Untersuchung der Photodoppelionisation an Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekülen mit Hilfe eines einzelnen Photons in der Einleitung dieser naturwissenschaftlichen Abhandlung, müssen wir erkennen, dass bis jetzt nur auf etwa die Hälfte dieser grundlegenden Fragestellungen eine Antwort gegeben werden konnte: Wie oben bereits erwähnt (siehe Abschnitt 6.1), ist es gelungen den Einfluss der Auswahlregeln auf die vier- und mehrfach differentiellen Wirkungsquerschnitte [Punkt a) der Motivation; siehe Kapitel 1.2] und die Drehimpulskopplung der Elektronen an das Dinukleon [Punkt b)] hinreichend genau zu untersuchen, sowie die Gültigkeit einer semiklassischen Methode (von der Art einer Wannier-Theorie) für den speziellen Photonenenergiebereich dieser Messungen [ein Teil von Punkt d)] genauer zu überprüfen. Die Frage aber nach Interferenzeffekten eines Elektrons am „Doppelspalt des Zweizentrenpotentials“ des Moleküls [Punkt c)], sowie die Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung [Punkt d)] kann aufgrund des hier gewählten Energiebereichs der Photonen von ca. 80 eV nicht beantwortet werden. Für die Detektion von Interferenzeffekten am Doppelspalt muss nämlich die Wellenlänge des Elektrons in der Größenordnung des Spalt- bzw. des internuklearen Abstandes liegen. Für eine Spaltgröße von etwa  $1 \text{ \AA}$  bzw. 100 pm muss das Elektron also demnach eine kinetische Energie von ungefähr  $E_{\text{kin}} = 2\pi^2/(\lambda^2 \cdot m_e) = 150 \text{ eV}$  besitzen. Darauf aufbauend sind Photonenergien von ca. 200 eV notwendig, um derartige Phänomene am Wasserstoffmolekül untersuchen zu können (siehe Abbildung 6.5).

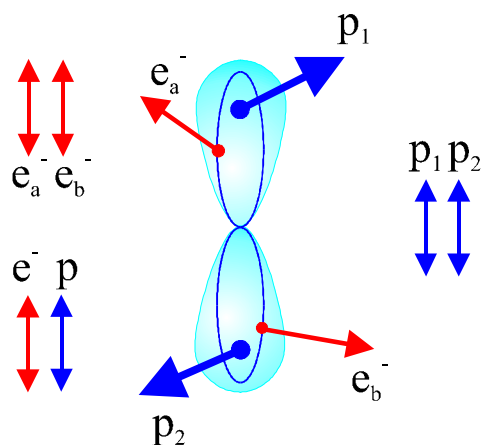


**Abbildung 6.5:** Auch die Beugung von Elektronen führt, sofern der Durchgang durch den Spalt 1 oder 2 nicht beobachtet wird, auf das bekannte Interferenzmuster des Wellenbildes, welches anhand der Intensitätsverteilung  $P_{12}$  im Detektor D registriert werden kann (aus [Fey71]).

Für die Detektion derartig schneller Elektronen muss man unter Umständen jedoch Einschränkungen im zugänglichen Raumwinkel des Spektrometers in Kauf nehmen (zur Zeit ist ein Rückstoßionenimpulsspektrometer am Institut für Kernphysik Frankfurt in der Testphase, das solche Elektronen mit  $4\pi$  und eine Auflösung von ca. 0.5 eV nachweisen kann; siehe

[Sch02b]). Man könnte sich dabei auf den Nachweis der Elektronen entlang des elektrischen Abzugsfeldes in Richtung des Elektronendetektors beschränken ( $\leq 2\pi$ ) und solche Stellungen der molekularen Achse auswählen, die senkrecht zum Polarisationsvektor des Lichts und der Abzugsrichtung des Spektrometers orientiert sind. Wie wir gesehen haben, ist der differentielle Wirkungsquerschnitt für derartige Fälle hinreichend groß. Die Bestimmung der kinetischen Energie der Rückstoßionen lässt dabei, wie wir wissen, gleichzeitig eine direkte Kontrolle des jeweiligen Spaltabstandes zu. Dabei bietet einzig das Wasserstoff- oder Deuteriummolekül die Möglichkeit einen derartigen Interferenzeffekt zu untersuchen. Andere diatomare und homonukleare Moleküle wie etwa Stickstoff  $N_2$  oder Sauerstoff  $O_2$  lassen kein Diffraktionsmuster erwarten, da sich aufgrund der Parität der kohärent zu überlagernden Wellenfunktionen der möglichen Zustände der Elektronen die Maxi- und Minima gerade wieder aufheben. In heteronuklearen Molekülen wie zum Beispiel dem Kohlenmonoxid  $CO$  liegen ohnehin zwei unterscheidbare Streuzentren vor, sodass hier kein Interferenzeffekt in Erscheinung treten kann (siehe auch Abbildung 6.5).

Um den direkten Einfluss der Rückstoßionen auf die Bewegung der Elektronen studieren zu können, ist der umgekehrte Weg zu beschreiten. Die Geschwindigkeit der Elektronen im Endzustand der Reaktion muss zu diesem Zweck im Bereich der nuklearen Geschwindigkeiten liegen (siehe Abbildung 6.6). Diese wird durch die Coulomb-Explosion der Nukleonen vorgegeben. Durch den großen Massenunterschied der beiden Teilchensorten ergeben sich durch die Coulomb-Explosionsenergien von ca. 10 eV für das Deuteriummolekül nun lediglich Elektronenenergien im Endzustand der Reaktion von etwa 3 meV und für das halb so schwere Wasserstoffmolekül sind es somit ca. 6 meV.

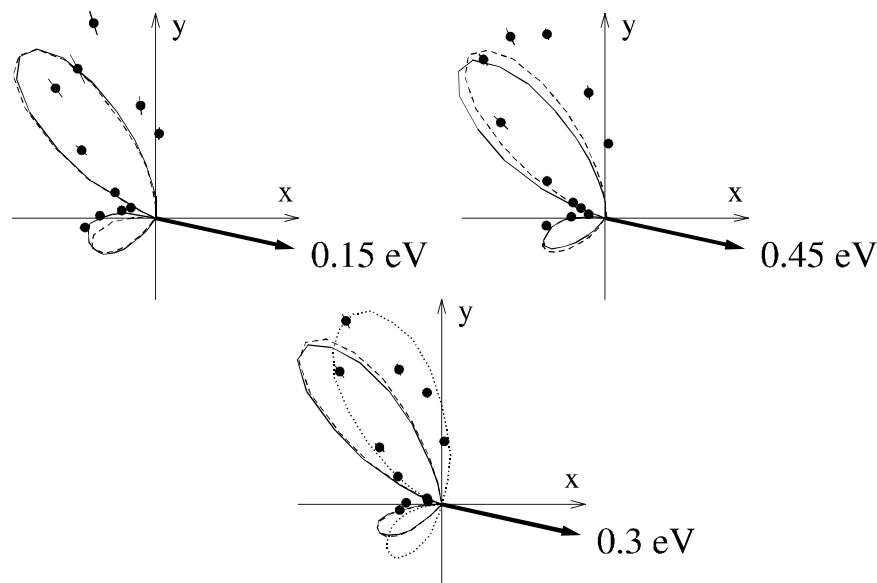


**Abbildung 6.6:** Schematische Darstellung der realen Bewegungsabläufe im Wasserstoffmolekül. Im Gegensatz zur Born-Oppenheimer-Näherung liegen sechs paarweise Relativbewegungen zwischen den zwei Elektronen ( $e_a^-$  und  $e_b^-$ ) und den beiden Protonen ( $p_1$  und  $p_2$ ) vor.

Für derartig niedrige kinetische Energien sind entsprechend geringe Photonenenergien auszuwählen. Der Wirkungsquerschnitt für eine Doppelionisation fällt jedoch nahe an der Schwelle dramatisch ab [siehe z.B. [Duj87 und Kos89]. Wir wissen auch, dass nach der Wannier-Theorie der Wirkungsquerschnitt im Bereich der Schwelle mit  $E_{\text{sum,e}}^{1.056}$  (in [kbar]) skaliert, wobei  $E_{\text{sum,e}}$  die kinetische Summenenergie der Elektronen im Kontinuum darstellt]; demnach erscheinen nur elektronische Energien von 1.0 bis 0.1 eV realisierbar. In diesem Energiebereich sind die Elektronen dann immerhin nur noch 20 bis 13 (Deuteriummolekül) bzw. 6- bis 4-mal (Wasserstoffmolekül) so schnell wie die nuklearen Fragmente (anstatt 70- bis 50-mal wie in diesen Versuchsreihen bei ca. 13 eV kinetischer Elektronenenergie), was

sich in den Bewegungsmustern bereits äußern könnte. Es sind Effekte jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung und Isotopeneinflüsse (man denke an die Verwendung von HD als ein Vergleichstarget) zu erwarten (vgl. Abbildung 6.6). Einen ersten Hinweis auf eine mögliche, geringfügige Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung haben wir bereits oben diskutiert (siehe Kapitel 5.1.1 und Abschnitt 6.1).

Experimentelle Daten und theoretische Beschreibungen für ein vergleichbares Szenario bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen liegen bereits schon vor (siehe Abbildung 6.7 bzw. [Daw95]).



**Abbildung 6.7:** Dreifach differenzielle Wirkungsquerschnitte (TDCS) der Photodoppelionisation von Heliumatomen für annähernd linear polarisiertes Licht ( $S = 0.82$ ) und einem festen Referenzwinkel von  $\theta_{a,e} = -12.4^\circ$ . Der Polarisationsvektor ist parallel zur  $x$ -Achse ausgerichtet. Die gesamte elektronische Anregungsenergie beträgt lediglich  $0.6 \text{ eV}$ . Die Energieaufteilung variiert wie angegeben. Die durchgezogene und gestrichelte Kurve ist das Ergebnis einer 3C-Theorie (in der Geschwindigkeits- und Längenform). Die gepunktete Linie beschreibt das Resultat einer 2SC-Rechnung (nach [Mau95a]). Die experimentellen Datenpunkte gehen auf [Daw95] zurück. Achtung: Die Wirkungsquerschnitte sind nicht zueinander normiert (aus [Bri00]).

Um aber derartig niederenergetische Elektronen mit dem Abbildungsverfahren noch sinnvoll auflösen zu können, ist ein entsprechend geringes elektrisches Abzugsfeld von ca.  $1 \text{ V/cm}$  und darunter notwendig. Die Elektronen legen nun für den Fall, dass sie entgegen der Richtung des Elektronendetektors starten, eine sehr kurze Wegstrecke im Spektrometer zurück, bis sie wieder umkehren, sodass der Rückstoßionendetektor in äußerst kurzer Distanz zur Reaktionszone positioniert werden kann und damit ein hoher Anteil des Raumwinkels messtechnisch zugänglich ist. Aber auch hier ist das Pulsen des elektrischen Absaugfeldes aufgrund der großen Flugzeitunterschiede (die Flugzeit skaliert mit der Wurzel aus der Teilchenmasse) durchaus denkbar. Auf ein magnetisches Gyrationfeld kann jedoch ohne Weiteres verzichtet werden; ein geeignetes Strahlrohr an einer Synchrotronstrahlungsquelle mit außerordentlich hoher Brillanz ist jedoch unabdingbar. Ionisiert man zusätzlich noch mit zirkular polarisiertem Licht, beschränken weit weniger Auswahlregeln den Endzustand der Reaktion, sodass

eine reine Vierteilchendynamik das Bewegungsmuster der Elektronen und Rückstoßkerne bestimmt.

Es gibt also noch sehr viel zu tun, und eine Menge Arbeit liegt noch vor uns...! ☺

In dieser Arbeit wurde also das Abbildungsverfahren der Rückstoßionenimpulsspektroskopie (COLTRIMS) erfolgreich zur Analyse der inneren Dynamik eines Dielektrons in einem einfachen molekularen System herangezogen. Bislang wurden mit Hilfe dieser vielversprechenden und sehr erfolgreichen, atomphysikalischen Technik nur einige wenige molekulare Targets ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) spektroskopiert (siehe [Ali97, Dör98, Lan01, Web01b, Jah02a, Mur02 und Sta02]). Dabei kamen als Projektile sowohl leichte Ionen, einzelne Photonen als auch Laserlicht zum Einsatz. Bisher lagen vor allem Einelektronenprozesse im Blickpunkt des Interesses. Neben der Messung von F. Afaneh [Afa01] ist diese Arbeit die Einzige, welche die Untersuchung der totalen Fragmentation eines einfachen Moleküls im Impulsraum zum Ziel hatte. In den hier durchgeführten und präsentierten Versuchsreihen konnte jetzt zum allerersten Mal jede Impulskomponente der einzelnen Fragmente vermessen werden. Bis auf den Spin war damit jeder relevante Freiheitsgrad der Reaktion zugänglich. Vor allem der Einsatz eines neuen, vierteilchennachweisfähigen Detektorsystems macht dabei dieses Experiment so erfolgreich – durch seinen Einsatz in Verbindung mit der einfachen, flexiblen Technik des Abbildungsverfahrens (statisch oder gepulst) und der Targetpräparation mittels kalter, wohllokalisierter Überschallgasstrahlen werden in näherer Zukunft weitere, vor allem komplexere Moleküle experimentell zugänglich sein (z.B.  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  etc.; aus [Osi02]). Die Rückstoßionenimpulsspektroskopie ist dabei in der Lage ein Abbild der dynamischen Vierteilchenreaktionen der atomaren und molekularen Welt hochaufgelöst wiederzugeben. Mit Hilfe dieses Reaktionsmikroskops, das sich sicherlich in den verschiedenen naturwissenschaftlichen Anwendungsbereichen noch weiter etablieren kann, wird man hoffentlich bald in der Lage sein, zwischen der Summe der Teilchen und dem Ganzen differenzieren zu können und die Bedeutung von Korrelationseffekten für das Gesamtsystem näher zu verstehen.

### **...Überleitung...**

Die wissenschaftliche Diskussion bzw. die Abhandlung über die Emission und die innere Dynamik eines Dielektrons in Ein- und Zweizentrenpotentialen endet an dieser Stelle. Im letzten Kapitel bzw. Abschnitt dieser Arbeit ist das Literaturverzeichnis dieses Büchleins zu finden. Zuvor werden im Anhang zusätzliche Zeichnungen, Pläne und Spektren etc. präsentiert, welche die Ausführungen in den vorhergehenden Kapiteln illustrieren bzw. ergänzen können. Die animierten, hochdifferentiellen Wirkungsquerschnitte in Form von Filmen können dem beige-fügten Compact-Disc-Datenträger (Verzeichnis „Movies“) entnommen werden. Auf die einzelnen Abbildungen und Filme wurde an den entsprechenden Stellen verwiesen. Die Arbeit schließt mit einer Danksagung und einem „Nachruf“ ☺.



# Kapitel 7

Anhang A, B, C, D und E





# 7 Anhang

## 7.1 Anhang A

### 7.1.1 Zusammenhang zwischen der Flugzeit und dem Startimpuls:

Es gilt aus den vorgegebenen Feldgeometrien einen Zusammenhang zwischen den Anfangsgeschwindigkeiten bzw. -Impulsen entlang der Absaugrichtung und den Flugzeiten der Teilchen herzuleiten. Dies sei hier exemplarisch für den Aufbau des zweiten Experiments der Versuchsreihe (1999) vorgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Elektronenspektrometer mit einer Flugzeitfokussierung erster Ordnung nach M.C. Wiley und I.H. McLaren und ein Rückstoßionenspektrometer mit zwei Beschleunigungstrecken. Der mathematische Zusammenhang im Rückstoßionenzweig kann leicht auf des Elektronenspektrometer des ersten Versuchs (1998) übertragen werden, bei dem im Sinne einer Verallgemeinerung der Zeitfokussierungsbedingung in erster Ordnung fokussiert wurde (siehe Kapitel 2.5.1). Der Zusammenhang zwischen den Flugzeiten der Rückstoßionen und deren Anfangsgeschwindigkeiten im Falle eines gepulsten Extraktionsfeldes (Versuch 1998) ist hinten angestellt.

#### 7.1.1.1 Der Elektronenzweig des Spektrometers

Die Bewegungsgleichungen für ein Elektron in einem Flugzeitspektrometer mit einer Beschleunigungsstecke  $s_1$  (vom Targetort bis zum Gitter der feldfreien Region), einer Driftstrecke  $s_2$  und einer Nachbeschleunigungsregion der Länge  $s_3$  für den effizienten Teilchennachweis am Detektor lauten:

$$s_1 = v_0 \cdot t_1 + \frac{1}{2} a_1 \cdot t_1^2$$

$$s_2 = v_1 \cdot t_2$$

$$s_3 = v_1 \cdot t_3 + \frac{1}{2} a_3 \cdot t_3^2$$

Dabei bezeichnen  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  die Flugzeiten in den einzelnen Feldregionen.  $a_1$  und  $a_3$  stellen die Beschleunigungen dar, die das Elektron (oder allgemein das geladene Teilchen) in den elektrischen Feldern  $E_1$  und  $E_3$  erfährt (das Feld in der Driftregion beträgt definitionsgemäß  $E_2 = 0$ ). Die Geschwindigkeit  $v_1$  in und direkt nach der feldfreien Driftstrecke kann durch  $v_1 = v_0 + a_1 \cdot t_1$  beschrieben werden. Eine sinnvolle Lösung für die Flugzeit  $t_1$  innerhalb der ersten Beschleunigungsstrecke  $s_1$  lautet:

$$t_1 = \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot s_1}}{a_1}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Substitution für  $v_1$  ein, die in die Länge der Driftstrecke  $s_2$  und der Nachbeschleunigung  $s_3$  linear eingeht, so erhält man für die Flugzeiten  $t_2$  und  $t_3$  in diesen Sektionen die Lösungen:

$$t_2 = \frac{s_2}{\sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot s_1}}$$

$$t_3 = -\frac{\sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot s_1} - \sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot s_1 + 2a_3 \cdot s_3}}{a_3}$$

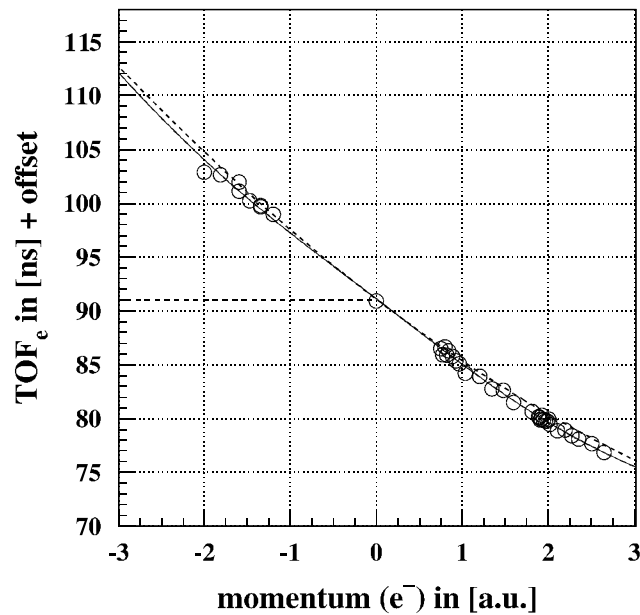
Die Gesamtflugzeit TOF (engl. „Time-Of-Flight“) des Teilchens ist einfach die Summe aus den drei Flugzeiten in den verschiedenen Sektionen des Spektrometers  $\text{TOF} = t_1 + t_2 + t_3$ . Somit ergibt sich folgende Relation zwischen der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  und der Gesamtflugzeit TOF eines Teilchens im Spektrometer:

$$\text{TOF} = \frac{-a_3 \cdot v_0 + (a_3 - a_1) \cdot \sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot s_1} + a_1 \sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot s_1 + 2a_3 \cdot s_3}}{a_1 \cdot a_3} + \frac{s_2}{\sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot s_1}}$$

Dieser Ausdruck lässt sich im Allgemeinen nicht nach  $v_0$  auflösen. Aus den Kalibrationsmessungen kennt man aber die Zuordnung diskreter Impulswerte zu den Gesamtflugzeiten der Teilchen im Spektrometer  $\text{TOF} \propto p_0$ . Man kann diesen funktionalen Zusammenhang nun aber leicht durch eine Funktion zweiter Ordnung der Art  $\text{TOF} = c_1 \cdot p_0^2 + c_2 \cdot p_0 + c_3$  annähern, sodass man die folgende 3-parametrische ( $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$ ) Fitfunktion für die approximative Bestimmung der Startgeschwindigkeit  $v_0^*$  erhält:

$$v_0^* = \frac{p_0^*}{m} = -\frac{1}{2m} \cdot \frac{c_2}{c_1} + \frac{1}{m} \cdot \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 - \frac{(c_3 - \text{TOF})}{c_1}}.$$

Damit ist es möglich, die Startgeschwindigkeit  $v_0^*$  in einer ersten Näherung aus der Gesamtflugzeit TOF zu berechnen. Setzt man diesen Näherungswert in die vollständige obige Bewegungsgleichung ein, ergibt sich die zugeordnete genäherte Flugzeit  $\text{TOF}^*$  (siehe auch Abbildung A.1). Durch ein sogenanntes Newtonsches Iterationsverfahren kann man nun die genäherte Startgeschwindigkeit  $v_0^*$  so lange ändern (etwa  $v_0^* = v_0^* + 0.05$ ), bis die Differenz  $\Delta t$  von gemessener und berechneter Flugzeit null ist bzw. unter einen kritischen Wert gesunken ist: Zum Beispiel kann die Abbruchbedingung  $\Delta t = (\text{TOF} - \text{TOF}^*) < 0.1 \text{ ns}$  lauten, man kann aber auch eine feste Anzahl von Iterationsschritten vorgeben.



**Abbildung A.1:** Flugzeit der Elektronen  $TOF_e$  (Datenpunkte) aus der Einfachionisation von Heliumatomen durch linear polarisierte Photonen verschiedener Energien als Funktion ihrer Startimpulse in Abzugsrichtung des Spektrometers  $p_{z,e}$ . Die gestrichelte waagerechte Linie markiert die Flugzeit mit dem Startimpuls Null. Die gestrichelte Kurve durch die Datenpunkte zeigt die 3-parametrische Annäherungsfunktion. Sie gibt den Startwert des Newtonschen Iterationsverfahren aus. Die durchgezogene Kurve repräsentiert die Flugzeit der Elektronen im Spektrometer auf der Grundlage der Bewegungsgleichungen.

Die Beschleunigungen der Spektrometerfelder berechnen sich wie gewohnt durch:

$$a_{1/3} = \frac{q}{m} \cdot E_{1/3} = \frac{q}{m} \cdot \frac{U_{1/3}}{d_{1/3}};$$

wobei  $q$  den Ladungszustand und  $m$  die Masse des Teilchens bezeichnet.  $U_{1/3}$  repräsentiert die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, Gittern und/oder MCP's mit den Abständen  $d_{1/3}$ , welche die elektrischen Beschleunigungszonen definieren. Auf entsprechende Umrechnungen der Einheiten ist zu achten (siehe Einleitung).

Im Folgenden ist ein Auszug aus der Unteroutine des FORTRAN-Algorithmus' der Datensortieroutine eingefügt, der das Newtonsche Iterationsverfahren zeigt:

```

c*****
subroutine electron(xe, ye, tofe_abs, pex, pey, pez, n)

implicit none

common /zero/ qr,A,b1,b2,a3,a1,s1,s2,s3,x1,x2,
+      t_wig,omega,B_field,E_field,
+      tr_zero,te_zero,te_zerop,tr_null,te_null,te_nullp,
+      xreich,yreich,rteich,
+      xeeich,yeeich,eteich,xepeich,yepeich,etpeich,
+      xr_0,yr_0,xr_0,yr_0,xep_0,yep_0

....

c-----
c Impuls in TOF-Richtung (Newtonsches Iterationsverfahren)
c Zertifiziert fuer eine Beschleunigungstrecke s1, eine Driftstrecke s2 und eine Nachbeschleunigung s3
c-----
c FUER ABSOLUTE FLUGZEITEN (QUADRATISCHE NAEHERUNG):

c1          = 0.373723          ! parameter c1 = contribution of p**2
c2          = -6.09412         ! c2 = contribution of p [ns/a.u.] = calibrationfactor

```

## Kapitel 7. Anhang

---

c3 = 91.0845 ! c3 = offset [ns] = time of electron for pze = 0

w =  $0.25 * ((c2/c1)**2) - (c3 - eTOF) / c1$

If (w .ge. 0.) Then

p0 =  $-0.5 * (c2/c1) - (\text{sqrt}(0.25 * ((c2/c1)**2) - (c3 - eTOF) / c1))$

Else

p0 =  $2. * (eTOF - (c3 - 0.25/c1 * (c2**2)))**2 - 0.5 * (c2/c1)$

Endif

c-----  
 c Abfangen von „educated guess“ p0: Do it only for reasonable values of p0...

If (abs(p0) .le. 10.) Then

continue

Else

pex = 10000. \* n

pey = 20000. \* n

pez = 30000. \* n

Return

Endif

c-----  
 v0 =  $p0 / me / \text{vau} * 100./1.E9$  ! in [cm/ns]; (vau = 4.5698E-7 a.u.·s/m)  
 c-----

DO i = 1,5

v1 =  $1.01 * v0$

test1TOF =  $(0.5 * (-2.*v0 + 2.*\text{sqrt}(v0**2 + 2.*a1*s1)) / a1) + (s2 / (\text{sqrt}(v0**2 + 2.*a1*s1)))$   
 +  $+ (-(\text{sqrt}(v0**2 + 2.*a1*s1) - \text{sqrt}(v0**2 + 2.*a1*s1 + 2.*a3*s3)) / a3)$  ! in [ns]

test2TOF =  $(0.5 * (-2.*v1 + 2.*\text{sqrt}(v1**2 + 2.*a1*s1)) / a1) + (s2 / (\text{sqrt}(v1**2 + 2.*a1*s1)))$   
 +  $+ (-(\text{sqrt}(v1**2 + 2.*a1*s1) - \text{sqrt}(v1**2 + 2.*a1*s1 + 2.*a3*s3)) / a3)$  ! in [ns]

dt =  $eTOF - \text{test1TOF}$

If ( (v1-v0) .ne. 0.) Then

dtdv0 =  $(\text{test2Tof} - \text{test1Tof}) / (v1 - v0)$  ! Steigung der Funktion dt/dvo im Bereich von v0

Else

dtdv0 = 0.

v0 = 0.

Endif

If ( (dtdv0) .ne. 0.) Then

v0 =  $v0 + 0.8 * dt / \text{dtdv0}$  ! Korrektur des „educated guess“ des v0's

Else

goto 1111

Endif

ENDDO

1111 continue

pez =  $v0 * 0.01/1.E-9 * \text{vau} * me$  ! in [a.u.]; (vau = 4.5698E-7 a.u.·s/m)

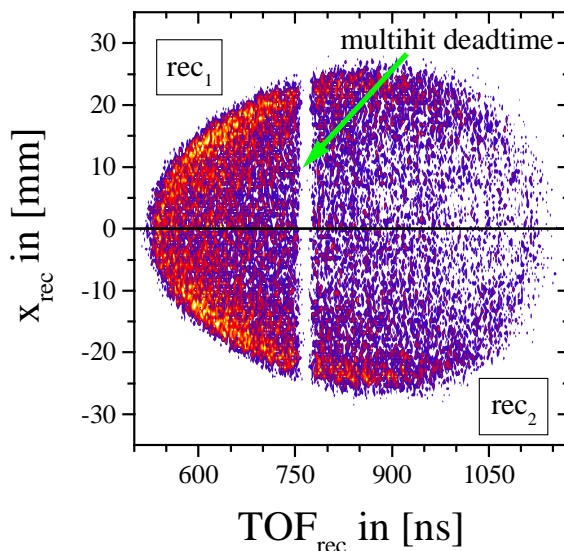
c-----  
 Return  
 End  
 c\*\*\*\*\*

### 7.1.1.2 Der Rückstoßionen-zweig des Spektrometers

Hier wird dieselbe Vorgehensweise wie oben bei den Elektronen bei der Zuweisung der Impulse zu den Flugzeiten der Rückstoßionen angewandt (vgl. 7.1.1.1). Zum Beispiel ergibt sich für das ungepulste Spektrometer, bestehend aus zwei aneinandergereihten Beschleunigungstrecken (die Nachbeschleunigung vor dem Detektor wurde außer Acht gelassen) im Rückstoßionen-zweig folgender Zusammenhang (vergleiche den Elektronenzweig):

$$\text{TOF} = \frac{a_2 \cdot v_0 + (a_2 - a_1) \cdot \sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot x_1} + a_1 \sqrt{v_0^2 + 2a_1 \cdot x_1 + 2a_2 \cdot x_2}}{a_1 \cdot a_2},$$

hierbei bezeichnet  $a_1$  die Beschleunigung im Abzugsfeld um die Reaktionszone, was auch die Elektronen (mit entsprechender Masse) erfahren (siehe auch Abbildung A.2).  $a_2$  kennzeichnet die zweite Beschleunigungszone,  $x_1$  und  $x_2$  repräsentieren die zurückgelegten Strecken in den beiden Feldern. Das geänderte Vorzeichen in  $v_0$  berücksichtigt die unterschiedliche Flugrichtung der Rückstoßionen gegenüber den Elektronen gemäß dem unterschiedlichen Ladungsvorzeichen. Der Startimpuls kann mit einer gleichartigen 3-parametrischen Näherungsfunktion ( $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  haben entsprechend andere Werte) aus der Flugzeit berechnet werden. Das Newtonsche Iterationsverfahren hat im Prinzip, abgesehen von dem unterschiedlichen funktionalen Zusammenhang zwischen der Startgeschwindigkeit und der Gesamtflugzeit, dieselbe Gestalt wie im Fall der Berechnung für die Elektronen.



**Abbildung A.2:** Eine Ortskomponente des Rückstoßionendetektors ( $x$ ) in Abhängigkeit von der Flugzeit. Der weiße Streifen in der Mitte der Verteilung ist der Totzeit des MCP-Detektors mit einer quadratischen Verzögerungsdrahtanode zuzuschreiben. Das verzerrte Abbild der kugelsymmetrischen Coulomb-Explosion der Kerne weist auf die nichtlineare Umrechnungsfunktion der Ionenflugzeit in die jeweilige Impulskomponente der  $z$ -Richtung hin. Die  $z$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

Mit Hilfe der sogenannten Steigzeit  $dt$  in einem homogenen (elektrischen) Feld, welche die Zeit beschreibt, die ein Teilchen, das mit der Startgeschwindigkeit  $v_0$  entgegen die Feldrichtung emittiert wurde, benötigt, um wieder zum Ausgangspunkt zurückzukehren, lässt sich die Flugzeitdifferenz  $\Delta\text{TOF}_= = \text{TOF}(2) - \text{TOF}(1) = dt$  zweier Teilchen mit entgegengesetzter Startgeschwindigkeit bzw. mit entgegengesetztem aber gleich großem Impuls beschreiben. Da die Differenzflugzeit lediglich durch den Anfangsimpuls in der ersten Beschleunigungstrecke bestimmt wird, lässt sich die Startgeschwindigkeit  $v_0$  dann ausdrücken durch:

$$v_0 = \frac{1}{2} a_1 \cdot dt = \frac{1}{2} a_1 \cdot \Delta\text{TOF}_=$$

Somit ist man in der Lage, die Gesamtflugzeit eines Teilchens als eine Funktion der Differenzflugzeit gleicher Impulse zu schreiben. Durch einfaches Einsetzen in die obige Formel ergibt sich:

$$\text{TOF} = \frac{a_1 \cdot a_2 \cdot \Delta\text{TOF}_= + (a_2 - a_1) \cdot \sqrt{a_1^2 \cdot \Delta\text{TOF}_=^2 + 8a_1 \cdot x_1} + a_1 \sqrt{a_1^2 \cdot \Delta\text{TOF}_=^2 + 8a_1 \cdot x_1 + 8a_2 \cdot x_2}}{2 \cdot a_1 \cdot a_2}$$

Unter Berücksichtigung der richtigen Vorzeichen der Emissionsrichtungen der Anfangsgeschwindigkeiten  $v_0$ , die sich auch im Vorzeichen der Flugzeitdifferenz  $\Delta\text{TOF}_=$  niederschlagen, ergibt sich die konstante Gesamtsummenflugzeit  $\text{TOF}_{\text{SUM}}$  der beiden Rückstoßionen 1 und 2 der Coulomb-Explosion aus der Addition der beiden Flugzeiten  $\text{TOF}(1)$  und  $\text{TOF}(2)$  zu:

$$\text{TOF}_{\text{SUM}} = \text{TOF}(1) + \text{TOF}(2) = \frac{(a_2 - a_1) \cdot \sqrt{a_1^2 \cdot \Delta\text{TOF}_=^2 + 8a_1 x_1} + a_1 \sqrt{a_1^2 \cdot \Delta\text{TOF}_=^2 + 8a_1 x_1 + 8a_2 x_2}}{a_1 \cdot a_2}$$

Anhand dieser Summenflugzeit kann man über eine relative Zeitmessung ( $dt = \Delta\text{TOF}_=$ ) die Ereignisse in der Flugzeitverteilung herauspräparieren, die mit entgegengesetztem aber gleich großem Impuls am Targetort gestartet sind. Dies trifft auf die Rückstoßionen der Coulomb-Explosion sehr gut zu, und man hat nun einen einfachen Filter an der Hand, um die echten koinzidenten ionischen Fragmente zu selektieren. Man beachte, dass es sich hier also um zwei gleiche Teilchen handeln muss. Selbst wenn es die physikalische Reaktion zulassen würde, dass zwei unterschiedliche Teilchen (charakterisiert durch deren verschiedene effektive Ladungen  $q/m$ ) den gleichen Startimpuls erhalten, würden die beiden Teilchensorten im Abzugsfeld des Spektrometers eine unterschiedliche Beschleunigung  $a_1$  erfahren, womit der Ausbruch der Steigzeit zu falschen Differenzflugzeiten führen würde !

### 7.1.1.3 Die gepulste Extraktion

Im Fall eines sich zeitlich verändernden elektrischen Abzugfeldes wird die Endgeschwindigkeit der Ionen  $v(t)$  unterteilt nach der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  (induziert durch die Molekülfragmentation) und den Geschwindigkeiten  $v_l$ ,  $v_m$  und  $v_h$  (bedingt durch die Beschleunigungen  $a_l$ ,  $a_m$  und  $a_h$  in den drei zeitlich anliegenden Feldern). Die Gesamtflugzeit  $\text{TOF}$  wird unterschieden nach den Zeiten  $t_l$ ,  $t_m$  und  $t_h$  in denen ein gewisses Feld vorherrscht (vgl. Abbildung A.3). Die Zeit  $t_l$ , bis zu der das niedrige Extraktionsfeld (repräsentiert durch  $a_l$ ) anliegt, setzt sich zusammen aus der Elektronenflugzeit, nach der das Auslösesignal für die Pulsung des Spektrometers gestartet wird und aus der Signallauf- und Verarbeitungszeit der elektronischen Bausteine, bis dieses Signal dann auch umgesetzt wird. Die Zeit, die vergeht, bis schließlich das Hochspannungsfeld ( $a_h$ ) anliegt, und für die man eine mittlere Beschleuni-

gung  $a_m$  zu Grunde legt, wird durch  $t_m$  verkörpert. Bis das Ion am Detektor eintrifft vergeht schließlich die Zeit  $t_h$ . Die einzelnen Geschwindigkeiten unterliegen in den entsprechenden Zeitabschnitten, gebildet aus den Differenzen von  $t_l$ ,  $t_m$  und  $t_h$ , dann folgenden Zusammenhängen:

$$v_0 = p_0/m$$

$$v_l = v_0 + a_l \cdot t_l$$

$$v_m = v_0 + t_l \cdot (a_l - a_m) + a_m \cdot t_m$$

$$v_h = v_0 + t_l \cdot (a_l - a_m) + t_h \cdot (a_m - a_h) + a_h \cdot t_h$$

Hierbei bezeichnet  $p_0$  den Anfangsimpuls bzw. den Impuls eines Ions nach der Ionisation und  $m$  dessen Masse. Die gesamte zurückgelegte Flugstrecke  $s$  im Spektrometer vom Targetort aus ergibt sich über eine abschnittsweise Integration der einzelnen zeitlichen Teilabschnitte  $dx = v(t) \cdot dt$ :

$$s = \int_0^s dx = \int_0^{t_l} v_l dt + \int_{t_l}^{t_m} v_m dt + \int_{t_m}^{t_h} v_h dt$$

Löst man diesen Ausdruck nach der Integration nach der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  auf, so erhält man:

$$v_0 = \frac{s}{t_h} + \frac{1}{2} \cdot \frac{t_l^2}{t_h} \cdot (a_l - a_m) + \frac{1}{2} \cdot \frac{t_m^2}{t_h} \cdot (a_m - a_h) + t_l \cdot (a_m - a_l) + t_m \cdot (a_h - a_m) - \frac{1}{2} \cdot a_h \cdot t_h$$

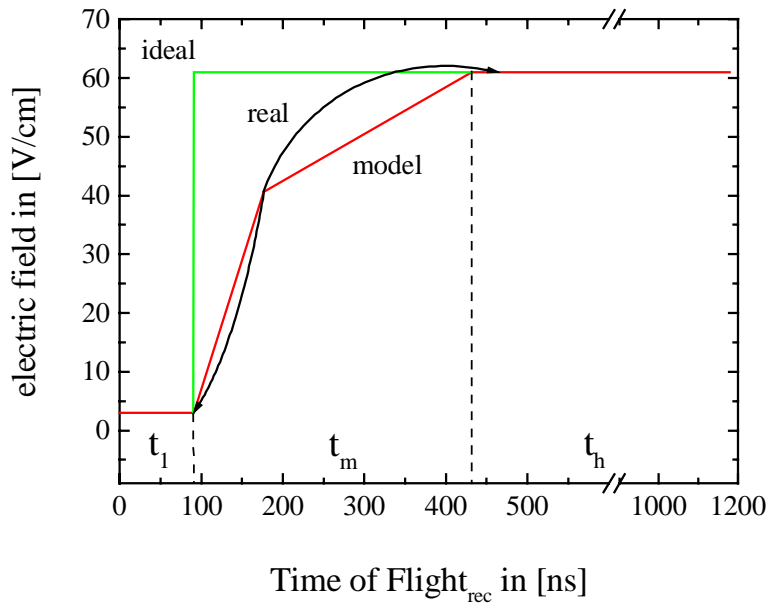
Das hohe Absaugfeld (engl. „high-field“) liegt bis zum Eintreffen der Ionen auf dem Detektor nach dem Durchqueren der Flugstrecke  $s$  an:  $\text{TOF} = t_h$ . Für die Gesamtflugzeit TOF ergibt sich daher der Zusammenhang zur Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  durch folgenden Ausdruck:

$$\text{TOF} = t_h = -\frac{1}{a_h} \left[ v_0 + t_l \cdot (a_l - a_m) + t_m \cdot (a_m - a_h) - \sqrt{k} \right];$$

wobei die Abkürzung  $k$  steht für:

$$k = 2 \cdot a_m \cdot v_0 \cdot (t_m - t_l) + a_m \cdot (a_m - a_h) \cdot (t_m^2 + t_l^2) + 2 \cdot a_h \cdot s + 2 \cdot t_l \cdot t_m \cdot (a_l - a_m) \cdot (a_m - a_h) \\ + a_l \cdot t_l^2 (a_l + a_h) + 2 \cdot v_0 \cdot (a_l \cdot t_l - a_h \cdot t_m) - 2a_l \cdot a_m t_l^2 + v_0^2.$$

Die jeweilige Beschleunigung  $a$  des elektrischen Feldes  $E = U/d$  (hierbei liegt die Spannung  $U$  über dem Spektrometerteilabschnitt  $d$  an) hängt dabei bekannter Maßen von der spezifischen Ladung  $q/m$  ab:  $a = E \cdot q/m$ .



**Abbildung A.3:** Schematische Darstellung des sich zeitlich verändernden Potentialverlaufs bei der Pulsung des (Ionen-)Spektrometers. Der reale Feldverlauf (Ordinate) wird durch zwei (lineare) Schritte in Abhängigkeit von der Flugzeit der Rückstoßionen (Abszisse) ausreichend gut nachgebildet.



## 7.2 Anhang B

### 7.2.1 Die Auswahlregeln

→ Entnommen aus [Wal00b] bzw. aus [Wal00c]:

---

Für N-Elektronen gelten die von A.W. Malcherek und J.S. Briggs gefundenen Auswahlregeln in Anwesenheit eines Ions (siehe [Mal97b]). Sie lassen sich auch im molekularen Fall anwenden (hier sei  $N = 2$ ). Die Größe  $M$  bezeichnet die Projektion des Gesamtdrehimpulses  $L$  aller Teilchen im Endzustand der Reaktion auf die angegebene Quantisierungsachse. Die Abkürzung  $\pi$  steht für die Parität des gesamten Endzustandes. Die Elektronenimpulse lauten  $k_{a,e}$  und  $k_{b,e}$  und der Relativimpuls der Kerne ist gegeben durch  $K_N$ ; der Index „^“ weist daraufhin, dass diese Regeln unabhängig von der elektronischen Energieaufteilung gelten:

---

#### § Auswahlregel A1 :

*Liegen  $\hat{k}_{a,e}$ ,  $\hat{k}_{b,e}$  und  $K_N$  in einer Ebene, dann tragen die Endzustände mit  $\pi = \text{ungerade}$  und  $M = 0$  in Bezug auf die Quantisierungsachse senkrecht zu dieser Ebene nicht zum Wirkungsquerschnitt bei.*

#### § Auswahlregel J1 :

*Liegen  $\hat{k}_{a,e}$ ,  $\hat{k}_{b,e}$  und  $K_N$  in einer Ebene, dann tragen die Endzustände mit  $(\pi + L) = \text{ungerade}$  und  $M = 0$  in Bezug auf eine Quantisierungsachse in der Ebene nicht zum Wirkungsquerschnitt bei.*

---

Legt man den Relativimpuls  $K_N$  der Nukleonen als Quantisierungsachse fest, so kommen die Auswahlregeln A1 und J1 in der auf die Elektronenkonfiguration reduzierten Form zur Geltung. Die Parität des N-Elektronenzustandes wird mit  $\pi_e$ , der elektronische Drehimpuls mit  $l_e$  und der Gesamtspin der Elektronen mit  $S_e$  bezeichnet:

---

**§ Auswahlregel A2 :**

*Liegen  $\hat{k}_{a,e}$  und  $\hat{k}_{b,e}$  in einer Ebene senkrecht zu  $K_N$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt für Zustände mit  $\pi_e = \text{ungerade}$  und  $M = 0$ .*

**§ Auswahlregel J2 :**

*Liegen  $\hat{k}_{a,e}$  und  $\hat{k}_{b,e}$  in einer Ebene mit  $K_N$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt für Zustände  $(\pi_e + l_e) = \text{ungerade}$  und  $M = 0$ .*

---

---

Man erhält keinen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen für die folgenden, von der molekularen Orientierung unabhängigen Konfigurationen:

---

**§ Auswahlregel B1 :**

*Ist  $\hat{k}_{a,e} = \pm \hat{k}_{b,e}$  ( $\pm$  kennzeichnet die parallele und antiparallele Emission) und  $M \neq 0$  in Bezug zu der durch  $k_{a,e}$  und  $k_{b,e}$  definierten Quantisierungsachse, so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*

**§ Auswahlregel B2 :**

*Ist  $\hat{k}_{a,e} = \pm \hat{k}_{b,e}$  und  $(\pi_e + l_e) = \text{ungerade}$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*

**§ Auswahlregel C :**

*Ist  $k_{a,e} = -k_{b,e}$  und  $(\pi_e + S_e) = \text{ungerade}$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*

**§ Auswahlregel D :**

*Ist  $k_{a,e} = k_{b,e}$  und  $S_e = 1$  (dies entspricht einem Triplett-Zustand), so verschwindet der Wirkungsquerschnitt (dies repräsentiert das Pauli-Prinzip).*

**§ Auswahlregel E :**

*Ist  $k_{a,e} = k_{b,e}$  und  $(\pi_e + S_e + l_e) = \text{ungerade}$ , sowie  $l_e = 0, 1$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*

---



---

Man erhält keinen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen für die folgenden, von der molekularen Orientierung abhängigen Konfigurationen bei denen der Relativimpuls der Nukleonen  $K_N$  die Quantisierungsachse des Endzustandes darstellt; die körperfesten Größen sind durch den Index „ $\sim$ “ gekennzeichnet:

---



---

**§ Auswahlregel F :**

*Ist  $k_{a,e} = k_{b,e}$  und  $\sim\theta_{a,e} = 180^\circ - \sim\theta_{b,e}$ ,  $(\pi_e + S_e) = \text{ungerade}$ ,  $(\pi_e + l_e) = \text{gerade}$ , sowie  $M = 0$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*

**§ Auswahlregel G :**

*Ist  $k_{a,e} = k_{b,e}$  und  $\sim\theta_{a,e} = \sim\theta_{b,e}$ ,  $S_e = 1$ ,  $(\pi_e + l_e) = \text{gerade}$ , sowie  $M = 0$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*

**§ Auswahlregel H :**

*Ist  $k_{a,e} = k_{b,e}$  und  $\sim\theta_{a,e} = 180^\circ - \sim\theta_{b,e}$ ,  $\sim\phi_{a,e} = \sim\phi_{b,e}$ ,  $(\pi_e + S_e + M) = \text{ungerade}$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*

**§ Auswahlregel I :**

*Ist  $k_{a,e} = k_{b,e}$  und  $\sim\theta_{a,e} = \sim\theta_{b,e}$ ,  $|\sim\phi_{a,e} - \sim\phi_{b,e}| = 180^\circ$ ,  $(\pi_e + M) = \text{ungerade}$ , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.*



## 7.3 Anhang C

### 7.3.1 Die Anpassungsfunktion im Sinne der semiklassischen Wannier-Theorie

Die nachfolgende FORTRAN-Funktion wird aus dem Analyse-Program PAW aufgerufen. Es werden zehn Parameter übergeben. Diese beinhalten den Akzeptanzbereich des Polarwinkels des Referenzelektrons  $\theta_{a,e}$  (t1min bis t1max), den Azimutalwinkelbereich des zweiten Elektrons  $\Delta\phi_{b,e}$  (phiemin bis phiemax) und des Rückstoßions bzw. der Molekülachse  $\Delta\phi_{mol}$  (phirmin bis phirmax) senkrecht zur  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene, die kinetische Gesamtenergie der Elektronen  $E_{sum,e}$  (esum in [eV]), die Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen  $E_{frac,e}$  (elfracmin bis elfracmax) sowie das Verhältnis  $\eta$  der Anregungsamplituden  $g_\alpha(i,j)$  also  $g_\Sigma$  und  $g_\Pi$  der beiden Zustände  $\Sigma$  und  $\Pi$  (rc). Die zweidimensionale Funktion FEAGIN(x,y).FOR besitzt drei Anpassungsparameter par(3): Die absolute Amplitude, angegeben in willkürlichen Einheiten, (abs\_ampl) und die beiden Gaußschen Korrelationsfaktoren  $G_\Sigma$  und  $G_\Pi$ , in denen der feste mittlere elektronische Zwischenwinkel  $\theta_{1/2}$  von unterschiedlichem Wert sein kann. Hierbei wird die Wichtung des Zwischenwinkels  $\theta_{ab}$  anstatt mit der vollen Breite bei halbem Maximum (FWHM) mittels des Parameters Sigma  $\sigma$  (sig\_s und sig\_p) charakterisiert, welcher den Vorfaktor im Exponent der Exponentialfunktion der Parametrisierung (siehe Kapitel 4.3.4) schon teilweise enthält:  $\sigma = FWHM(\theta_{1/2}) / (2 \cdot \ln 2)$ . Die Variable „x“ bezeichnet die Stellung der Molekülachse  $\theta_{mol}$  und die Variable „y“ stellt den Polarwinkel  $\theta_{b,e}$  des zweiten Elektrons  $e_b$  dar. Da mitunter für eine schärfere Ausbildung der Strukturen der polare elektronische Zwischenwinkel  $\theta_{ab}$  statt  $\theta_{b,e}$  für die Variable „y“ aufgetragen wurde, muss dann entsprechend der Referenzwinkel des ersten Elektrons  $\theta_{a,e}$  addiert werden (siehe die „optionale“ Zuweisung der Variablen t2:  $t2 = y \cdot 3.1415/180 + t1$ ). Die Koordinaten des Laborsystems sind in die entsprechenden Komponenten der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene zu übersetzen; die Integration über die zulässigen Akzeptanzbereiche erfolgt numerisch. Zum Schluss muss die Stellung des Referenzelektrons  $e_a$  berücksichtigt werden, indem die Verteilung auf das jeweilige Raumwinkelelement normiert wird.

```

c*****
function feagin(x,y)
common/pawpar/par(3)
vector xinput                                ! makes the paw vector xinput common to this function

c-----
t1min      = xinput(1)                       ! theta angles to integrate over for first electron
t1max      = xinput(2)                       ! theta angles to integrate over for first electron
phiemin    = xinput(3)                       ! phi angles to integrate over for sec electron
phiemax    = xinput(4)                       ! phi angles to integrate over for sec electron
phirmin    = xinput(5)                       ! phi angles to integrate over for recoil
phirmax    = xinput(6)                       ! phi angles to integrate over for recoil
esum       = xinput(7)                       ! sumenergy of both electrons e1+e2
elfracmin  = xinput(8)                       ! sumenergy-fraction of first electron

```

## Kapitel 7. Anhang

---

```
efracmax = xinput(9)          ! sumenergy-fraction of first electron
rc        = xinput(10)       ! mit rc=cp/cs=-2.20038 fuer equal und -2.0688 fuer fast
```

c-----

```
a          = 0.
Cs         = 1.
Cp         = cs * rc
```

```
abs_ampl  = par(1)          ! Fitparameter der absoluten Counthoehe
sig_s     = par(2) / 180. * 3.1415 ! Fitfactor: Gaussbreite der sigma-Wellenfunktion
sig_p     = par(3) / 180. * 3.1415 ! Fitfactor: Gaussbreite der pi-Wellenfunktion
```

```
if ((sig_s.eq.0).or.(sig_p.eq.0)) goto 100
```

c-----

```
nloop     = 3
```

```
do n      = 1, nloop       ! integrate phir
do i      = 1, nloop       ! integrate t1
do j      = 1, nloop       ! integrate phie
do m      = 1, nloop       ! integrate efrac
```

```
t1        = (t1min + abs(t1min-t1max) / (nloop-1) * (i-1)) * 3.1415/180.
t2        = y * 3.1415/180. + t1
phie      = (phiemin + abs(phiemin-phiemax) / (nloop-1) * (j-1)) * 3.1415/180.
tr        = x * 3.1415/180.
phir      = (phirmin + abs(phirmin-phirmax) / (nloop-1) * (n-1)) * 3.1415/180.
```

c ----- Fallunterscheidung fuer y:

```
if (y.ge.-180.and.y.lt.0.) then
t2        = t2 - ((180.) * 3.1415/180.)
phie      = phie - ((180.) * 3.1415/180.)
endif
```

if (y.ge.0.and.y.le.180.) then

```
t2        = t2
phie      = phie
endif
```

c ----- Fallunterscheidung fuer x:

```
if (x.ge.-180.and.x.lt.0.) then
tr        = tr - ((180.) * 3.1415/180.)
phir      = phir - ((180.) * 3.1415/180.)
endif
```

if (x.ge.0.and.x.lt.180.) then

```
tr        = tr
phir      = phir
endif
```

if (x.ge.180..and.x.le.360.) then

```
tr        = tr - ((180.) * 3.1415/180.)
phir      = phir - ((180.) * 3.1415/180.)
endif
```

if (x.gt.360..and.x.le.540.) then

```
tr        = tr
phir      = phir
endif
```

c ----- Ende der Fallunterscheidung

```

e1frac      = e1fracmin + abs(e1fracmin-e1fracmax) / (nloop-1) * (m-1)
e1          = e1frac * esum
e2          = (1.0-e1frac) * esum

te1         = t1
te2         = acos(cos(t2) * cos(phie))
tr1         = acos(cos(tr) * cos(phir))
t12         = acos(cos(phie) * (cos(t1) * cos(t2) + sin(t1) * sin(t2)))
dtr1        = acos(cos(phir) * (sin(t1) * sin(tr) + cos(t1) * cos(tr)))
dtr2        = acos(cos(phie) * cos(phir) * (sin(t2) * sin(tr) + cos(t2) * cos(tr)) + (sin(phie) * sin(phir)))

k           = esum - 2. * abs(sqrt(e1 * e2)) * cos(t12)
if (k.eq.0) goto 99
h12         = abs(sqrt(2. * e1/esum)) * (1.- ((e1-e2) / k))
h21         = abs(sqrt(2. * e2/esum)) * (1.- ((e2-e1) / k))

sqr_g_s     = exp(-0.5 * ((abs(t12) - 3.1415) / sig_s)**2)
sqr_g_p     = exp(-0.5 * ((abs(t12) - 3.1415) / sig_p)**2)

count       = abs_ampl*((sqr_g_p * cp * (h12 * cos(te1) + h21 * cos(te2))
+ ((cs * sqr_g_s) - (cp * sqr_g_p))* cos(tr1) * (h12 * cos(dtr1) + h21 * cos(dtr2))))**2 * esum)

a           = count + a

99          continue

enddo
enddo
enddo
enddo

100         continue

a           = a * abs(sin(te1))

feagin      = a / (nloop**4)

c-----
Return
End

c
c FWHM = 2 * 1.386 * SIGMA
c*****

```





## 7.4 Anhang D

### 7.4.1 Abkürzungen und Indizes

Im Folgenden werden häufig gebrauchte (engl.) Indizes, Wörter und Abkürzungen tabellarisch zusammengefasst:

#### 7.4.1.1 Indizes

Indizes	Bedeutung
$\perp$	senkrecht, transversal
$\otimes$	flächennormal
*	(gedrehte) Koordinaten der $e_a$ - $\varepsilon$ -Ebene
$\parallel$	parallel
a, b	Elektron a oder b
cm	Schwerpunktskoordinaten von engl. „center-of-mass“
dif	die Differenz der jew. Koordinate betreffend
e	Elektron
frac	Bruchteil
int	interne Koordinaten/Ebene
Jacob	Jacobi-Koordinaten
kin	die kinetische Energie betreffend
mol	Molekül, Molekülachse
p	Projektile
rec	Rückstoßion von engl. „recoil-ion“
sum	die Summe der jew. Koordinate betreffend
$\gamma$	Photon
#	gedrehte Koordinaten der mol- $\varepsilon$ -Ebene
N	Nukleon oder nuklearer Anteil
1, 2	Rückstoßion 1 oder 2

#### 7.4.1.2 Abkürzungen

Abkürzungen	Bedeutung
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
$\tilde{S}_1$	Stokes-Parameter
a.u.	atomare Einheiten von engl. „atomic units“
ADC	Analog zu Digital Konverter von engl. „Analog-to-Digital-Converter“

arb. units	willkürliche Einheiten
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
COLTRIMS	Rückstoßionenimpulsspektroskopie von engl. COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy
D	Dissoziationsenergie
$d_{1/2}$	Deuteron 1 oder 2
DDCS	zweifach differentieller Wirkungsquerschnitt; Double Differential Cross Section
E	Energie allgemein
e	Elementarladung
$e_{a/b}$	Elektron a oder b
$E_{\text{COUL}}$	Coulomb-Explosionsenergie eines Rückstoßions
$E_{\gamma}$ oder $V_{\gamma}$	eingestrahlte Energie des Photons bzw. Störpotential
FDCS	fünffach differentieller Wirkungsquerschnitt; Fivefold...
FEL	Freier Elektronen Laser (von engl. „Free-Electron-Laser“)
FWHM	volle Breite bei halbem Maximum der Verteilung (engl. „Full Width Half Maximum“)
HDCS	sechsfach differentieller Wirkungsquerschnitt; Hexafold...
$K_{\text{Jacob}}$	Impuls in Jacobikoordinaten: Bewegung des Schwerpunkts
$K_{\text{Jacob}}$	Impuls in Jacobikoordinaten: Interne Bewegung des Teilchenpaares
m	Masse
mol	Molekül, Molekülachse
p	Impuls
$p_{1/2}$	Proton 1 oder 2
PDI	PhotoDoppelionisation
PL	Flächennormale von engl. „perpendicular line“
QDCS	vierfach differentieller Wirkungsquerschnitt; Quadruple...
r	radiale Vektorkomponente
SDCS	einfach differentieller Wirkungsquerschnitt; Single...
t, TOF	allg. Zeit, Flugzeit im Speziellen von engl. „Time-Of-Flight“
TDC	Zeit zu Digital Konverter von engl. „Time-to-Digital-Converter“
TDCS	dreifach differentieller Wirkungsquerschnitt; Tripple...
v	Geschwindigkeit
$V_{\text{AT}}$	Bindungsenergie eines Wasserstoffatoms
x	kartesische Koordinaten im Laborsystem: Projektilstrahlrichtung
y	kartesische Koordinaten im Laborsystem: Targetstrahlrichtung
z	kartesische Koordinaten im Laborsystem: Flugzeitrichtung des Spektrometers
$\alpha$	Feinstukturkonstante
$\alpha_{ij}$	Sommerfeld-Parameter
$\beta$	Anisotropieparameter
$\epsilon$	Polarisationsvektor des Lichts

## 7.4.1.3 Fremdwörter

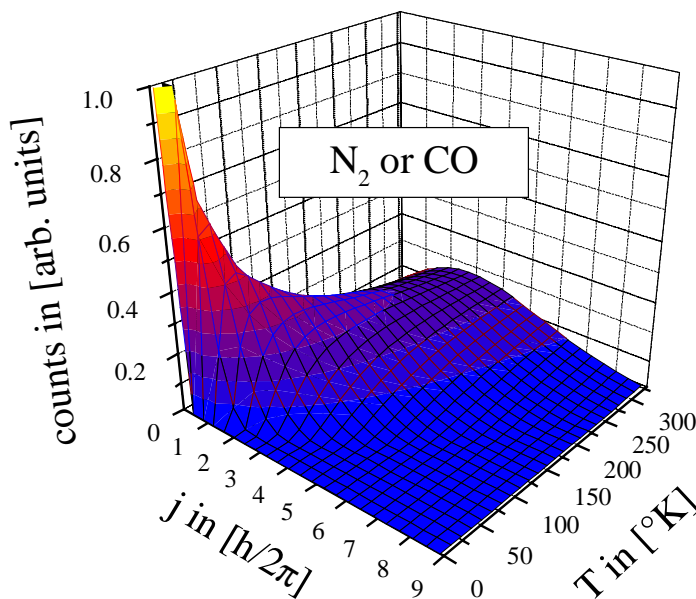
Ausgesuchte Fremdwörter	Bedeutung
arbitrary units (arb. units)	willkürliche Einheiten
atomic units (a.u.)	atomare Einheiten
count	Beitrag, Zählereignis
drift	feldfreie Region des Impulsspektrometers
equal	gleich
event	Ereignis
fast	schnell
fit(-function)	Anpassungs(-funktion)
jet, gasjet	Strahl, Gasstrahl
offset	Verschiebung um einen konstanten Wert
peak	Maximum der Häufigkeitsverteilung
slow	langsam
target	die zu untersuchende Probe
TOF	Flugzeit vom Englischen „Time-Of-Flight“
wiggle spectrum	Knotenspektrum: Detektorort als Funktion der Flugzeit



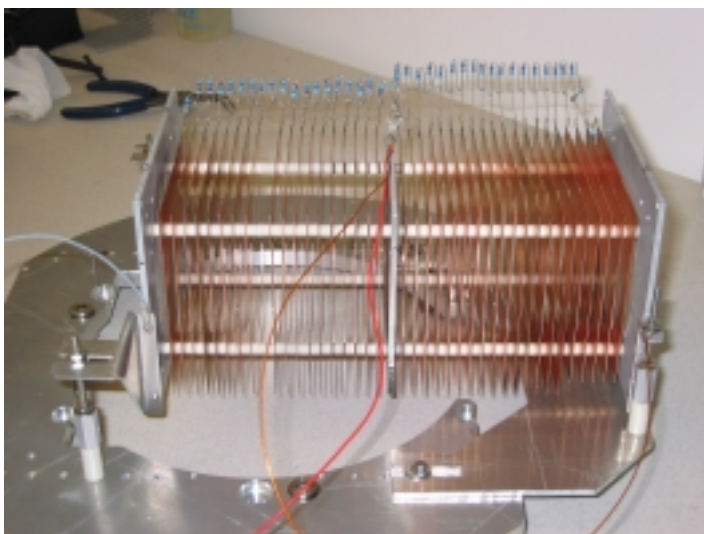
## 7.5 Anhang E

### 7.5.1 Ausgesuchte Spektren

In diesem Abschnitt werden einige ausgewählte Spektren präsentiert, auf die an angegebener Stelle verwiesen wurde (Kapitel 3, 4 und 5) und welche die Ausführungen und Diskussionen entsprechend ergänzen können:



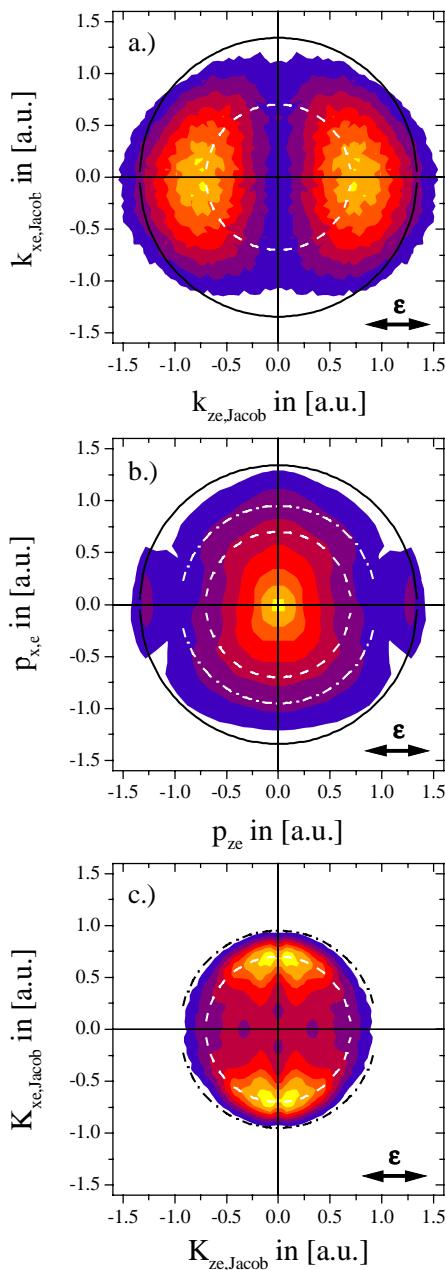
**Abbildung A.4:** Besetzung  $P$  von Rotationszuständen  $j$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  in Stickstoff- bzw. Kohlenmonoxidmolekülen  $N_2$  und  $CO$  mit der Rotationskonstanten  $B = 1.93 \text{ cm}^{-1}$  (nach [Hak95]).



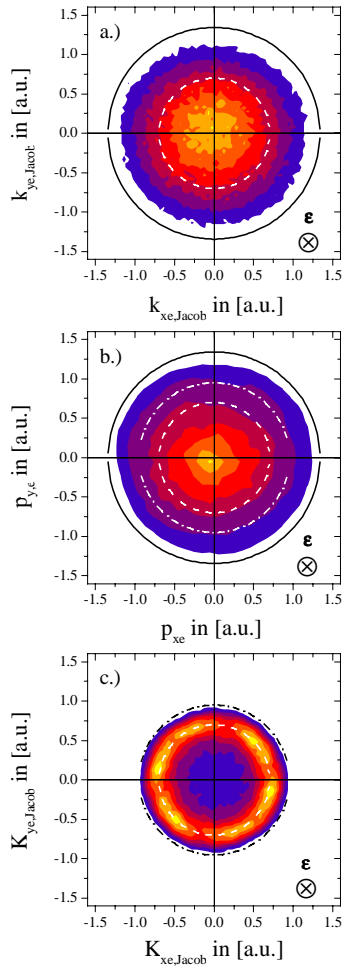
**Abbildung A.5:** Photographie des Impulsspektrometers, welches elektrisch isoliert auf einer Aluminiumplatte montiert ist, die über dem Skimmer der zweiten Jetstufe positioniert wird. Zu erkennen sind die Kupferelektroden, die über zwei Widerstandsketten miteinander verbunden sind (linke Sektion: Ionen- und Elektronenzweig, rechte Seite: Zweite Beschleunigungstrecke des Elektronenspektrometers). Der Projektionsstrahl tritt zwischen den beiden Elektroden, die den doppelten Abstand aufweisen (linke Sektion, Mitte) in das Spektrometer ein (Messung 98).



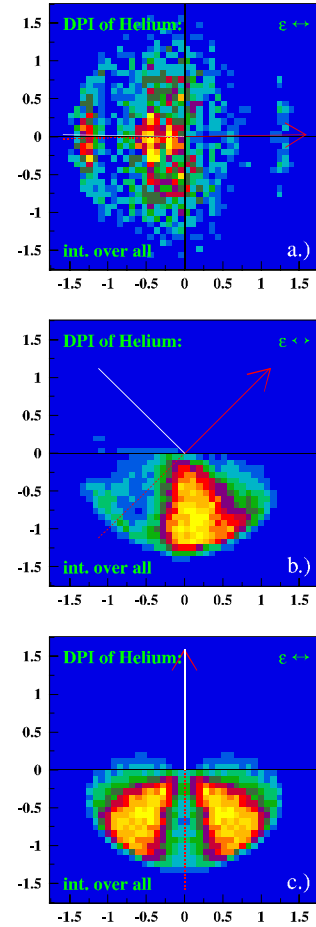
**Abbildung A.6:** Photographie des experimentellen Aufbaus an der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL). Zu erkennen ist die Hälfte der differentiellen Pumpstufe (rechts), die Quell- und die Experimentierkammer, die zusammen auf einem Aluminiumgestell montiert sind und die Helmholtz-Spulen tragen, sowie das Projektstrahlvernichtungsrohr (links) und die Steuer- und Messgeräte der Turbopumpen und Hochvakuummesszellen.



**Abbildung A.7:** Elektronenimpulsverteilung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit einer Photonenenergie von ca. 103 eV. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts weist entlang der Abszisse. (a) Verteilung des Schwerpunktsimpulses des Dielektrons  $k_{Jacob}$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert die maximale Überschussenergie von ca. 24 eV. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert die mittlere Energie der Schwerpunktbewegung. (b) Impulsverteilung eines einzelnen Elektrons  $p_e$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert wieder die maximal mögliche Energie. Der mittlere, strichpunktierete, weiße Kreis markiert die Ereignisse mit gleicher Energieaufteilung. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert wieder die mittlere Energie der Schwerpunktbewegung. (c) Relativimpuls des Elektronenpaares  $K_{Jacob}$ : Der äußere, strichpunktierete Kreis markiert hier ebenfalls die maximal mögliche Energie. Der innere, gestrichelte, weiße Kreis repräsentiert in etwa die Hälfte der zulässigen Differenzenergie. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

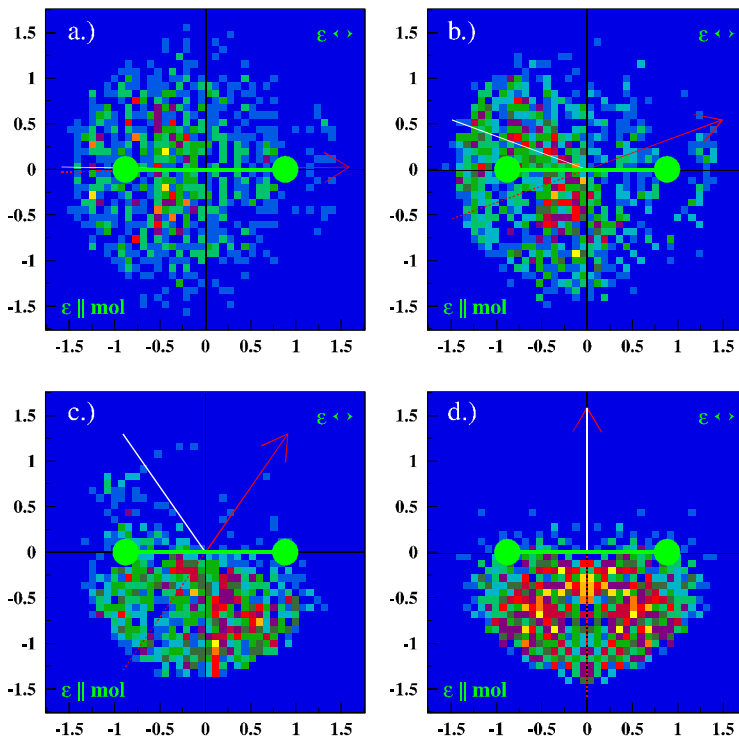


**Abbildung A.8:** Elektronenimpulsverteilung in der Ebene senkrecht zur Polarisationsrichtung bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit einer Photonenenergie von ca. 103 eV. Der elektrische Feldvektor des linear polarisierten Lichts weist entlang der Flächennormalen der Spektren. (a) Verteilung des Schwerpunktsimpulses des Dielektrons  $k_{\text{Jacob}}$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert die maximale Überschussenergie von ca. 24 eV. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert die mittlere Energie der Schwerpunktsbewegung. (b) Impulsverteilung eines einzelnen Elektrons  $p_e$ : Der äußere, schwarze, durchgezogene Kreis markiert wieder die maximal mögliche Energie. Der mittlere, strichpunktierte, weiße Kreis markiert die Ereignisse mit gleicher Energieaufteilung. Der innere, weiße, gestrichelte Kreis repräsentiert wieder die mittlere Energie der Schwerpunktsbewegung. (c) Relativimpuls des Elektronenpaares  $K_{\text{Jacob}}$ : Der äußere, strichpunktierte, Kreis markiert hier ebenfalls die maximal mögliche Energie. Der innere, gestrichelte, weiße Kreis repräsentiert in etwa die Hälfte der zulässigen Differenzenergie. Die z-Achse senkrecht zur Zeichenebene skaliert linear.

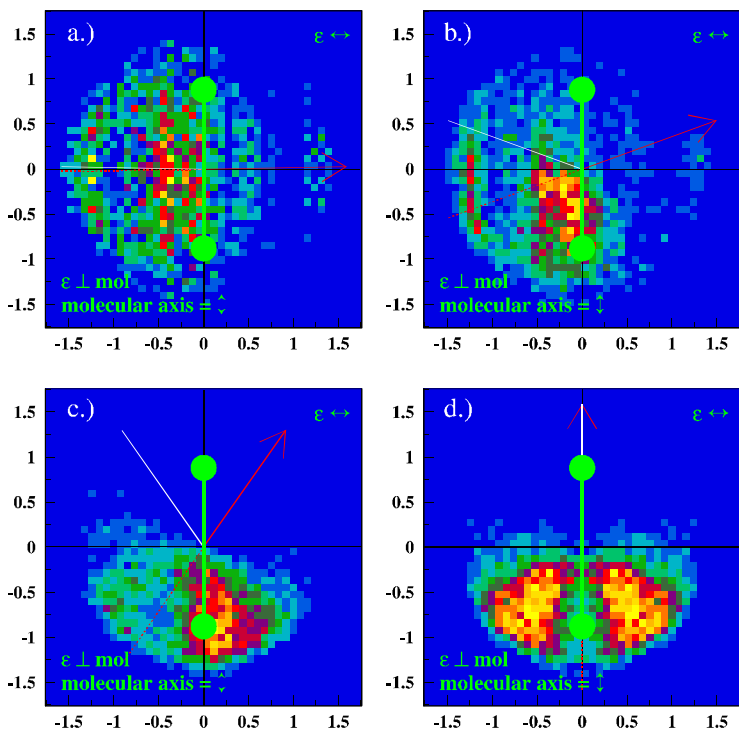


**Abbildung A.9:** Impulsverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Heliumatomen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert. Kenndaten: (a)  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$ , (b)  $45^\circ$  und (c)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{\text{sum},e} = 24$  eV,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [He\\_e\\_eps\\_mom.avi](#)).

Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen (z-Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.

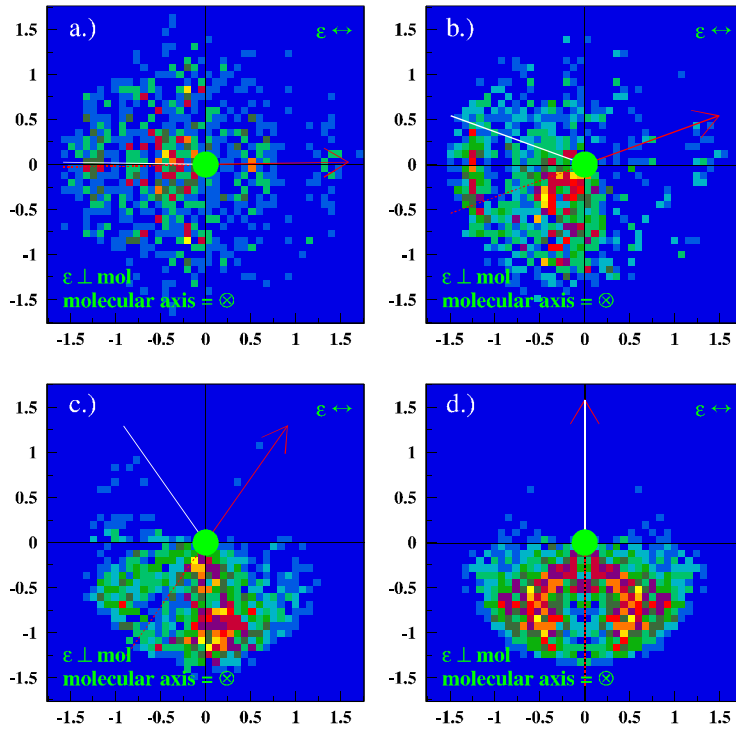


**Abbildung A.10:** Impulsverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist parallel zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = \text{int.}$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_para\\_mom.avi](#)). Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen ( $z$ -Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.

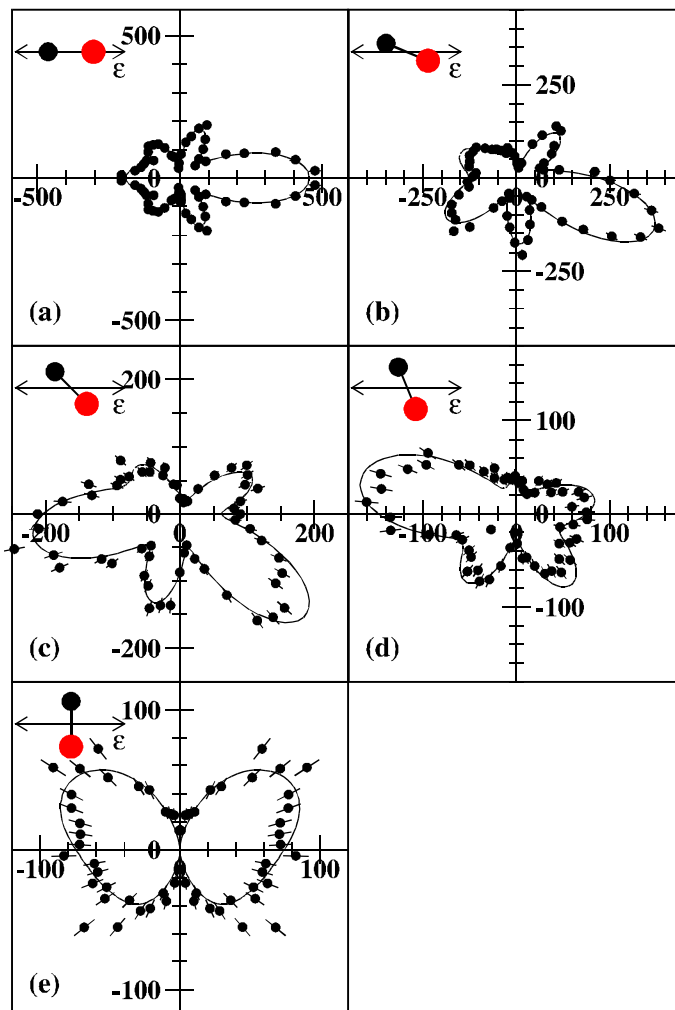


**Abbildung A.11:** Impulsverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Lichts ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 0^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{sum,e} = 24.5 \text{ eV}$ ,  $^*\phi_{b,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_perp\\_mom.avi](#)). Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen ( $z$ -Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.

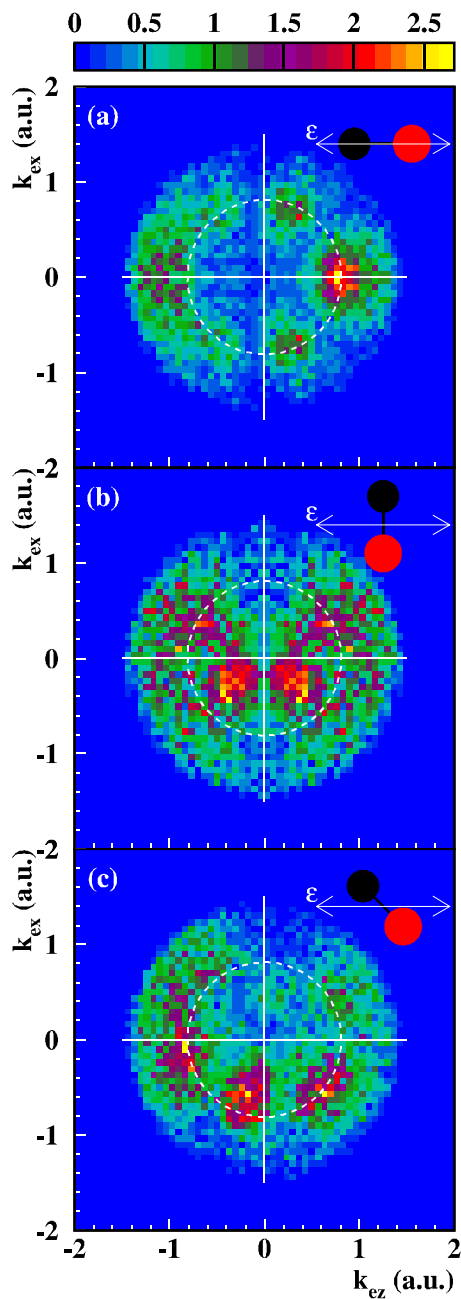




**Abbildung A.12:** Impulsverteilung des zweiten Elektrons  $e_b$  in der  $e_a$ - $\epsilon$ -Ebene (\*-Koordinaten) bei der Photodoppelionisation von Deuteriummolekülen mit linear polarisiertem Licht. Der Polarisationsvektor  $\epsilon$  weist entlang der Horizontalen. Die Molekülachse ist entlang der Flächennormalen PL des Spektrums ausgerichtet. Das Referenzelektron  $e_a$  wird in Pfeilrichtung (rot) emittiert. Kenndaten:  $^*\theta_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ ,  $^*\phi_{mol} = 90^\circ \pm 45^\circ$ , (a)  $^*\theta_{a,e} = 1^\circ$ , (b)  $20^\circ$ , (c)  $55^\circ$  und (d)  $90^\circ \pm 12^\circ$ ,  $^*\phi_{a,e} = 0^\circ$ ,  $E_{sum,e} = 24.5$  eV,  $^*\phi_{p,e} = 0^\circ \pm 11.5^\circ$  (siehe auch [e\\_eps\\_PL\\_mom.avi](#)). Achtung: Die Häufigkeitsverteilungen (z-Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.



**Abbildung A.13:** Polarwinkelverteilung der Elektronen einer Einfachionisation von CO-Molekülen, induziert durch linear polarisierte Photonen. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt 10.2 eV (entsprechend der „shape-resonance“ des  $1s\sigma \rightarrow \epsilon l\sigma$ -Übergangs). Die Orientierung des Polarisationsvektors  $\epsilon$  und die Lage der Molekülachse (schwarz = C, grau = O) kann den Spektren entnommen werden: (a)  $1s\sigma \rightarrow \epsilon l\sigma$ -Übergang, (d)  $1s\sigma \rightarrow \epsilon l\pi$ -Übergang, (b und c) kohärente Überlagerung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Zuständen. Die durchgezogenen Kurven repräsentieren die Anpassung der Datenpunkte nach Kugelflächenfunktionen ( $l \in [0, 4]$ ,  $m \in [0, \pm 1]$ ). Die starke Variation der Amplituden von (a) bis (d) verdeutlicht die Dominanz des  $1s\sigma \rightarrow \epsilon l\sigma$ -Übergangs (aus [Lan01]).



**Abbildung A.14:** Elektronenimpulsverteilung senkrecht zur Projektionstrahlrichtung bei der Einfachionisation von CO-Molekülen, induziert durch linear polarisierte Photonen. Die maximal mögliche kinetische Energie der Elektronen beträgt 30 eV. Die Orientierung des Polarisationsvektors  $\varepsilon$  und die Lage der Molekülachse (schwarz = C, rot = O) kann den Spektren entnommen werden: (a)  $1s\sigma \rightarrow \varepsilon\sigma$ -Übergang. Die Energie der „shape-resonance“ ist durch den gestrichelten Kreis gekennzeichnet, (b)  $1s\sigma \rightarrow \varepsilon\pi$ -Übergang, (c) kohärente Überlagerung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Zuständen (aus [Lan01]). Die Häufigkeitsverteilungen ( $z$ -Achse) der Spektren skalieren linear. Sie sind jedoch nicht zueinander normiert worden.

# Kapitel 8

## Literaturverzeichnis



## Literaturverzeichnis

Im folgenden Abschnitt ist das Literaturverzeichnis dieser naturwissenschaftlichen Abhandlung vorzufinden. In den Literaturverweisen, die im Text durch eckige Klammern ([...]) eingefasst sind, kennzeichnen die ersten drei Buchstaben den Nachnamen des (Erst-) Autors eines Buches, einer Textstelle oder einer Veröffentlichung in einer naturwissenschaftlichen Zeitschrift oder auch unter Umständen die Anfangsbuchstaben einer Firma; die folgenden zwei Ziffern stellen die Jahreszahl des Veröffentlichungsdatums dar (Zahlen  $\leq 02$  beziehen sich auf das 21ste Jahrhundert). Diese Art der Indizierung soll ein einfaches Wiedererkennen häufig benutzter und damit im Rahmen dieser Arbeit besonders wichtiger Referenzen erleichtern. Sofern sich Informationen auf das Internet beziehen, wird an dieser Stelle lediglich die Adresse der Startseite der jeweiligen Bezugsquelle angegeben. Dies trägt der ständigen Aktualisierung des World Wide Web Rechnung.

### A:

- [Åbe76] T. Åberg, „*Photoionization and other Probes of Many Electrons Interactions*“, Editor: F.J. Wuilleumier, Plenum Press New-York, (1976), S. 49 ff.
- [Abr72] M. Abramowitz und I.A. Stegun, „*Handbook of Mathematical Functions*“, Editor: I.A. Stegun, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, (1972)
- [Ach01] M. Achler, V. Mergel, L. Spielberger, Y. Azuma, R. Dörner und H. Schmidt-Böcking, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, (2001), S. L965-L981
- [Ach99] M. Achler, Dissertation, „*Untersuchung von Symmetrieeffekten in der Photodoppelionisation von Helium mit zirkular polarisiertem Licht*“, (1999): Logos-Verlag Berlin, ISBN 3-89722-218-3  
IKF D-687/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Act00] *Activity Report: Advanced Light Source*, Lawrence Berkeley National Laboratory USA/CA, (2000), LBNL-47783
- [Act98] *Activity Report: Advanced Light Source*, Lawrence Berkeley National Laboratory USA/CA, (1997/98), LBNL-43078
- [Act99] *Activity Report: Advanced Light Source*, Lawrence Berkeley National Laboratory USA/CA, (1999), LBNL-45613
- [Afa01] F. Afaneh, Dissertation, „*Momentum Images of Continuum Electrons from the Molecular Ionization and Dissociation of H<sub>2</sub> Induced by Slow He<sup>2+</sup> Ions*“, (2001), IKF D-726/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.

- [Afa02] F. Afaneh, R. Dörner, L. Schmidt, Th. Weber, K.E. Stiebing, O. Jagutzki, K.A. Müller und H. Schmidt-Böcking, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, (2002), S. L229-235
- [Ali97] I. Ali, Dissertation, „*Ein ortsempfindliches Multi-Hit-Detektor-System zum Nachweis der Fragmente aus der Dissoziation von Molekülen in dem Stoßprozeß mit Ionen, Elektronen und Photonen*“, Shaker-Verlag Aachen, (1997), ISBN 3-8265-2649-X
- [Amu90] M.Ya. Amusia, P.G. Burke und H. Kleinpoppen, *Physics of Atoms and Molecules: „Atomic Photoeffect“*, Plenum Press, New-York/ London, (1990), S. 99ff
- [Arn02] W. Arnold, private Mitteilung; „*Der Einsatz ultra-schneller Verstärkertechnik zur Auslese eines MCP's und einer Delayline-Anode*“, (2002)
- B:** -----
- [Bat53] D.R. Bates, K. Ledsham und A.L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc. A (London)*, **246**, (1953), S. 215
- [Bec00] A. Becker und F.H.M. Faisal, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, (2000), S. 3456
- [Ber92] J. Berakdar und H. Klar, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, (1992), S. 1175
- [Bes02] Informationen zum SASE-FEL Projekt der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH (BESSY II), Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, <http://www.bessy.de>
- [Bet90] K. Bethge und G. Gruber, „*Physik der Atome und Moleküle*“, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, (1990), ISBN 3-527-26933-9
- [Boe92] U. Boesl, R. Weinkauf und E.W. Schlag, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, **112**, (1992), S. 121-166
- [Bra89] M. Brauner, J.S. Briggs und H. Klar, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **22**, (1989), S. 2265-2287
- [Bra92] I. Bray und A.T. Stelbovics, *Phys. Rev. A*, **46**, (1992), S. 6995–7011
- [Bra93a] I. Bray und A.T. Stelbovics, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, (1993), S. 746–749
- [Bra93b] I. Bray, I.E. McCarthy, J. Wigley und A.T. Stelbovics, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, (1993), S. L831–L836
- [Brä97] H. Bräuning et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, (1997), S. L649
- [Brä98] H. Bräuning, R. Dörner, C.L. Cocke, M.H. Prior, B. Krässig, A.S. Kheifets, I. Bray, A. Bräuning-Demian, K. Carnes, S. Dreuil, V. Mergel, P. Richard, J. Ullrich und H. Schmidt-Böcking, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, (1998), S. 5419-5160
- [Bri00] J.S. Briggs und V. Schmidt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, (2000), Topical Review, S. R1-R48

- [Bri62] D.M. Brink und G.R. Satchler, „*Angular Momentum*“, Clarendon Press, Oxford, (1962)
- [Bro70] R.L. Brown und R.J. Gould, *Phys. Rev.*, **D1**, (1970), S. 2252
- [Bro91] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew, „*Taschenbuch der Mathematik*“, Teubner-Verlagsgesellschaft Stuttgart/Leipzig, (1991), ISBN 3-8154-2000-8
- [Brü55] K.A. Brückner, *Phys. Rev.*, **100**, (1955), S. 36
- [Bru89] G. Brusdeylins, J.P. Toennies und R. Vollmer, *XII Symposium on Molecular Beams*, Book of Abstracts, Perugia, (1989), S. 86
- [Büh97] T. Bürhe, „*Newtons Apfel*“ *Sternstunden der Physik*, Beck'sche Reihe, (1997), ISBN 3-406-4202-8, S. 111
- [Byr67] F.W. Byron und C.J. Jochnai, *Phys. Rev.*, **164**, (1967), S. 1

## C:

-----

- [Cha67] P.J. Chantry und G.J. Schulz, *Phys. Rev.*, **156**, (1967), S. 134
- [Cha76] T.N. Chang und U. Fano, *Phys. Rev. A*, **13**, (1976), S. 263-281
- [Che02] N. Cherepkov, private Mitteilung; „*Differentielle Wirkungsquerschnitte für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen mittels linear polarisiertem Licht, quantifiziert durch die Random-Phase-Approximation*“, (2002), auf dem Wege der Veröffentlichung
- [Coh66] H.D. Cohen und U. Fano, *Phys. Rev.*, **150**, (1966), S. 30-33
- [Col01] S.A. Collins, A. Huetz, T.J. Reddish, D.P. Seccombe und K. Soejima, *Phys. Rev. A*, **64**, (2001), S. 062706-1 bis 4
- [Con28] E.U. Condon, *Phys. Rev.*, **32**, (1928), S. 858
- [Coo36] A. Coolidge, H. James und R. Present, *J. Chem. Phys.*, **4**, (1936), S. 193
- [Cor91] C. Cornaggia, J. Lavancier, D. Normand, J. Morellec, P. Agostini, J.P. Chambaret und A. Antonetti, *Phys. Rev. A*, **44**, (1991), S. 4499
- [Cor93] P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, (1993), S. 1994
- [Cor99] P.B. Corkum und Ch. Ellert, *Phys. Rev. A*, **59**, (1999), S. R3170
- [Cve00] S. Cvejanovic und T.J. Reddish, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, (2000), S. 4691-4709
- [Cza01] A.O. Czasch, Ausleseroutine der quadratischen und hexagonalen Verzögerungsdraht-Anode: „*Resort6*“, (2001), <http://www.roentdek.com>

### D:

---

- [Dah95] D.A. Dahl, *SIMION 3D: „User’s Manual“*, Idaho National Engineering Laboratory/USA, **Version 6.0**, (1995)
- [Dal53] R.H. Dalitz, *Phil. Mag.*, **44**, (1953), S. 1068
- [Daw01] C. Dawson, S. Cvejanovic, D.P. Seccombe, T.J. Reddish, F. Maulbetsch, A. Huetz, J. Mazeau und A.S. Kheifets, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, (2001), S. L525-533
- [Daw95] G. Dawber, L. Avaldi, A.G. McConkey, H. Rojas, M.A. MacDonald und G.C. King, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, (1995), S. L271
- [Deh78] J. Dehmer und D. Dill, *Phys. Rev. A*, **18**, (1978), S. 164
- [DEI02] Produktinformation der Firma „Directed Energy Inc.“ DIE, Fort Collins USA/CO 80526, „*DEI HV 1000 High Voltage Pulse Generator*“, (2002),  
<http://www.dirnrg.com/Products/specs/hv1000.htm>
- [Die92] P. Dietrich und P.B. Corkum, *J. Chem. Phys.*, **97**, (1992), S. 3187
- [Dör00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer und H. Schmidt-Böcking, *Physics Reports*, **330**, (2000), S. 96-192
- [Dör02] R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, V. Mergel, T. Weber, L. Spielberger, O. Jagutzki, A. Knapp, H.P. Bräuning, „*From Atoms to Molecules*“ aus: „*Many-Particle Quantum Dynamics in Atomic and Molecular Fragmentation*“, Editoren: V.P. Shevelko und J. Ullrich, Springer Verlag, (2002), auf dem Wege der Veröffentlichung
- [Dör96a] R. Dörner, T. Vogt, V. Mergel, H. Khemliche, S. Kravis, C.L. Cocke, J. Ullrich, M. Unverzagt, L. Spielberger, M. Damrau, O. Jagutzki, I. Ali, B. Weaver, K. Ullmann, C.C. Hsu, M. Jung, E.P. Kanter, B. Sonntag, M.H. Prior, E. Rotenberg, J. Denlinger, T. Warwick, S.T. Manson und H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996), S. 2654
- [Dör96b] R. Dörner, J.M. Feagin, C.L. Cocke, H. Bräuning, O. Jagutzki, M. Jung, E.P. Kanter, H. Khemliche, S. Kravis, V. Mergel, M.H. Prior, H. Schmidt-Böcking, L. Spielberger, J. Ullrich, M. Unverzagt und T. Vogt, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996), S. 1024  
[Siehe auch Erratum in, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, (1997), S. 2031]
- [Dör98a] R. Dörner, H. Bräuning, J.M. Feagin, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, T. Vogt, H. Khemliche, M.H. Prior, J. Ullrich, C.L. Cocke und H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. A*, **57**, (1998), S. 1074-1090
- [Dör98b] R. Dörner, H. Bräuning, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Achler, R. Moshhammer, J.M. Feagin, T. Osipov, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger, J.H. McGuire, M.H. Prior, N. Berrah, J.D. Bozek, C.L. Cocke und H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, (1998), S. 5776-5779



- [Dör98c] R. Dörner, V. Mergel, H. Bräuning, M. Achler, T. Weber, Kh. Khayyat, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, Y. Azuma, M.H. Prior, C.L. Cocke und H. Schmidt-Böcking, „*Atomic processes in Plasmas*“, AIP conference proceedings, Editor: E. Oks und M. Pindzola, (1998), S. 443
- [Duj87] G. Dujardin, M.J. Besnard, L. Hellner und Y. Malinovitsch, *Phys. Rev. A*, **35**, (1987), S. 5012-5019
- [Dun00] D. Dundas, J.F. McCann, J.S. Parker und K.T. Taylor, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. B*, **33**, (2000), S. 3621
- [Dun63] G.H. Dunn und L.J. Kieffer, *Phys. Rev.*, **132**, (1963), S. 2109

**E:**

- [Ein88] A. Einstein, „*Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie*“, Vieweg-Verlag Braunschweig/Wiesbaden, (1988, dreiundzwanzigste Auflage), ISBN 3-528-16059-4
- [Ela00] J.H.D. Eland, M. Takahshi und Y. Hikosaka, *Royal Soc. of Chem.: Faraday Discuss.*, **115**, (2000), S. 119-126
- [Ela02] J.H.D. Eland und Y. Hikosaka, private Mitteilung; „*Differentielle Wirkungsquerschnitte für die Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen nach einer Messung mit linear polarisiertem Licht*“, (2002), auf dem Wege der Veröffentlichung mit [Che02]
- [Erd84] A. Erdélyi, „*Higher Transcendental Functions*“, Editor: A. Erdélyi, McGraw Hill Book Company, Inc., (1953)
- [Ert99] E. Ertürk, Diplomarbeit, „*Heliumionisation durch Elektronenstoß: (e,2e)- und (e,3e)-Untersuchungen durchgeführt mittels Rückstoßionenimpulsspektroskopie*“, (1999), IKF D-688/Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.

**F:**

- [Fea02] J.M. Feagin, private Mitteilung: „*Beschreibung energieabhängiger TDCS's in Bezug auf [Red99]*“, (2002)
- [Fea84] J.M. Feagin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **17**, (1984), S. 2433
- [Fea95] J.M. Feagin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, (1995), S. 1495
- [Fea96] J.M. Feagin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, (1996), S. L551
- [Fea98] J.M. Feagin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, (1998), S. L729-L736
- [Fey71] R.P. Feynman, „*Vorlesungen über Physik*“, Band III, Quantenmechanik, R. Oldenbourg Verlag, München/Wien, (1971)

## Literaturverzeichnis

---

- [Fle01] X. Flechard, H. Nguyen, E. Wells, I. Ben-Itzak und B.D. De Paola, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, (2001), S. 123203-1 bis 4
- [Fra25] J. Frank, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, (1925), S. 536
- [Fra87] G.W. Fraser, J.F. Pearson und J.E. Lees, *Nucl. Instr. Meth. A*, **254**, (1987), S. 447
- [Fra93] L.J. Frasinski und K Codling, *J. Phys. B: At, Mol. Opt. Phys.*, **26**, (1993), S. 783
- [Fri95] B. Friedrich und D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, (1995), S. 3625
- [Fur95] D.V. Fursa und I. Bray, *Phys. Rev. A*, **52**, (1995), S. 1279
- [Fur97] D.V. Fursa und I. Bray, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, (1997), S. 757

## G:

---

- [Ger24] W. Gerlach und O. Stern, „Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld“, *Annalen der Physik*, IV. Folge, (1924), Band **74**
- [Ger93] C. Gerthsen und H. Vogel, „*Physik*“, Springer-Verlag Berlin, (1993, siebzehnte Auflage), ISBN 3-540-56638-4
- [Gol57] J. Goldstone, *Proc. Royal. Soc. A*, **239**, (1957), S. 237
- [Göp31] M. Göppert-Mayer, *Annalen der Physik*, **9**, (1931), S. 273
- [Gre82] C.H. Greene und A.R.P. Rau, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, (1982), S. 533-537
- [Gre92] W. Greiner, „*Band 4, Quantenmechanik Teil 1, Einführung*“, Verlag Harri Deutsch Frankfurt, (1992; fünfte Auflage), ISBN 3-8171-1206-8
- [Gro72] R. Grove et al., „Phase compensated electromagnetic Delaylines for wire chamber readout“, *Nucl. Instr. Meth.*, **99**, (1972), S. 381

## H:

---

- [Hak87] H. Haken und H.C. Wolf, „*Atom- und Quantenphysik*“, Springer-Verlag Berlin, (1987, dritte Auflage), ISBN 3-540-17921-6
- [Hak95] H. Haken und H.C. Wolf, „*Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*“, Springer-Verlag Berlin, (1995, nach der zweiten dt. Originalauflage), ISBN 3-540-58363-7
- [HAM96] Hamamatsu Photonics, *Datenblatt*, **F4655-12**, (1996)

- [Hat02] M. Hattaß, A. Czasch, S. Schößler, T. Jahnke, Th. Weber, O. Hohn, T. Jalowy, A. Morozov, F.U. Hillebrecht, J. Kirschner, R. Dörner und H. Schmidt-Böcking, *IKF-Jahresbericht*, **IKF-62**, (2001), S. 22-23
- [Hei27] W. Heitler und F. London, „Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik“, *Zeitschrift für Physik*, **44**, (1927), S. 455
- [Hem97] O. Hemmers et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, (1997), S. L727
- [Her50] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: „Spectra of Diatomic Molecules“*, Van Nostrand Reinhold Company, Princeton, N. J., (1950)
- [Hou97] H. Hou, S.J. Gulding, C.T. Rettner, A.M. Wodtke imd D.J. Auerbach, *Science*, **277**, (1997), S. 80
- [Hue00] A. Huetz und J. Mazeau, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, (2000), S. 530-533
- [Hue91] A. Huetz, P. Selles, D. Waymel und J. Mazeau, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **24**, (1991), S. 1917
- [Hue94] A. Huetz, P. Lablanquie, L. Andric, P. Selles und J. Mazeau, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, (1994), S. L13

**I:**

- [Ich91] T. Ichihara, K. Hino und J.H. McGuire, *Phys. Rev. A*, **44**, (1991), S. R6980
- [Ito00] K. Ito, J. Adachi, R. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima und A. Yagishita, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, (2000), S. 527-533

**J:**

- [Jac67] J.D. Jackson, „*Classical Electrodynamics*“, J. Wiley, New York, (1967)
- [Jag94] O. Jagutzki, Dissertation, „*Entwicklung eines Rückstoßionenimpulsspektrometer zur Untersuchung der Dynamik im Heliumatom*“, (1994), IKF D-558/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Jag96] O. Jagutzki et al., „*Imaging Spectrometry IV*“, SPIE Proceedings, Vol. **3438**, (1998), S. 322-334
- [Jah02a] T. Jahnke, Th. Weber, A.L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Ahrenholz, A.T. Young, R. Diez Muino, D. Rolles, F.J. Garcia de Abajo, C.S. Fadley, M.A. Van Hove, S.K. Semenov, N.A. Cherepkov, J. Rösch, M.H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C.L. Cocke und R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, (2002), S. 073002-4
- [Jah02b] T. Jahnke, Diplomarbeit, „*Entwicklung und Aufbau eines Gastargets aus metastabilen, spinpolarisierten He\**“, (2002), Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.: Auf dem Wege der Veröffentlichung

- [Jal02] T. Jalowy, R. Neugebauer, M. Hattabaß, C.R. Ponciano, L.S. Farenzena, E.F. da Silvera, H.Schmidt-Böcking und K.O. Groeneveld, *IKF-Jahresbericht*, **IKF-62**, (2001), S. 55 und 56 (sowie Referenzen darin)

### **K:**

-----

- [Kap69] I.G. Kaplan und A.P. Markin, *Sov. Phys. Doklady*, **14**, (1969), S. 36
- [Kaz93] A.K. Kazanski und V.N. Ostrovski, *Phys. Rev. A*, **48**, (1993), S. R871
- [Kaz94] A.K. Kazanski und V.N. Ostrovski, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, (1994), S. 447
- [Kaz95a] A.K. Kazanski und V.N. Ostrovski, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, (1995), S. 1453
- [Kaz95b] A.K. Kazanski und V.N. Ostrovski, *Phys. Rev. A*, **51**, (1995), S. 3712
- [Kaz95c] A.K. Kazanski und V.N. Ostrovski, *Phys. Rev. A*, **52**, (1995), S. 1775
- [Kha98] Kh. Khayyat, Dissertation, „*Differentielle Wirkungsquerschnitte in Antiprotonen- und Protonen-Helium-Stößen*“, (1998):  
Shaker-Verlag Aachen, ISBN3-8265-4133-2  
IKF D-675/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Kha99] Kh. Khayyat, T. Weber, R. Dörner, M. Achler, V. Mergel, L. Spielberger, O. Jagutzki, U. Meyer, J. Ullrich, R. Moshhammer, W. Schmitt, H. Knudsen, U. Mikkelsen, P. Aggerholm, E. Uggerhoej, S.P. Moeller, V.D. Rodriguez, S.F.C. O'Rourke, R.E. Olson, P.D. Fainstein, J.H. McGuire und H. Schmidt-Böcking, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, (1999), S. L73-79
- [Khe02] A.S. Kheifets, private Mitteilung: „*Beschreibung eines Wasserstoffmoleküls mit Hilfe von CCC-Rechnungen*“, (2002)
- [Khe96] A.S. Kheifets und I. Bray, *Phys. Rev. A*, **54**, (1996), S. R995–R998
- [Khe98a] A.S. Kheifets und I. Bray, *Phys. Rev. A*, **57**, (1998), S. 2590–2595
- [Khe98b] A.S. Kheifets und I. Bray, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, (1998), S. L447–L453
- [Khe98c] A.S. Kheifets und I. Bray, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, (1998), S. 4588
- [Kla90] H. Klar, *Zeitschrift für Physik*, **D16**, (1990), S. 231-236
- [Kna00] A. Knapp, Diplomarbeit, „*Heliumdoppelionisation durch Elektronenstoß: Aufbau einer (e,3e)-Apparatur*“, (2000), IKF D-716/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Kna02a] A. Knapp, A. Kheifets, I. Bray, Th. Weber, A.L. Landers, S. Schössler, T. Jahnke, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, T. Osipov, J. Rösch, M.H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C.L. Cocke und R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, (2002), S. 0330044-1 bis 4

- [Kna02b] A. Knapp, M. Walter, Th. Weber, A.L. Landers, S. Schössler, T. Jahnke, M. Schöffler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, T. Osipov, J. Rösch, M.H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C.L. Cocke, J. Feagin und R. Dörner, *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, (2002), S. L521-L526
- [Knu95] E.L. Knuth, F. Schünemann und J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **102**, (1995), S. 6258-6271
- [Kol01] H. Kollmus, Dissertation, „*Kinematisch vollständige Untersuchung der simultanen Ionisation von Projektil und Target in Stößen von 3.6 MeV/u C<sup>2+</sup> mit Helium*“, (2001), IKF D-730/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Kol97] H. Kollmus, Diplomarbeit, „*Entwicklung eines ortauflösenden „multihit“ Elektronendetektorsystems zur Untersuchung der Vielfachionisation im Schwerionenstoß*“, (1997), IKF D-653/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Kor93] M.A. Kornberg und J.E. Miraglia, *Phys. Rev. A*, **48**, (1993), S. 3714
- [Kos89] H. Kossmann, O. Schwarzkopf, B. Kämmerling und V. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, (1989), S. 2040-2043
- [Krä00] A. Krämer, Dissertation, „*Untersuchungen zur Stoßdynamik von schweren, hochgeladenen Ionen am Jettarget des ESR Speicherrings – Die Entwicklung eines H<sub>2</sub>-Cluster-Targets*“, (2000): GSI 2000-09  
IKF D-706/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Krä99] B. Krässig, R.W. Dunford, D.S. Gemmel, S. Hasegawa, E.P. Kanter, H. Schmidt-Böcking, W. Schmitt, S.H. Southworth, Th. Weber und L. Young, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, (1999), S. 53-56

## L:

-----

- [Lab95] P. Lablanquie, J. Mazeau, L. Andric, P. Selles und A. Huetz, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, (1995), S. 2192
- [Lan01] A. Landers, Th. Weber, I. Ali, A. Cassimi, M. Hattass, O. Jagutzki, A. Nauert, T. Osipov, A. Staudte, M.H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C.L. Cocke und R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001), S. 013002
- [Lar1] G. Larson, „*The Far Side Gallery*“, Andrews, McMeel & Parker, A Universal Press Syndicate Company, Kansas City/ New-York, ISBN: 0-8362-2062-5
- [Lar2] G. Larson, „*The Far Side Gallery 2*“, Andrews, McMeel & Parker, A Universal Press Syndicate Company, Kansas City/ New-York, ISBN: 0-8362-2085-4
- [Lar3] G. Larson, „*The Far Side Gallery 3*“, Andrews, McMeel & Parker, A Universal Press Syndicate Company, Kansas City/ New-York, ISBN: 0-8362-1831-0
- [Lar97] L. Lara-Limon, Diplomarbeit, „*Weiterentwicklung der Ortsauslese von Mikrokanalplatten-Detektoren mit der Delayline-Methode*“, (1997), IKF D-659/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.

- [Ley92] Leybold AG Vakuumtechnik, Bonn, „Kaltköpfe für Kryorefrigeratoren“, (1992)
- [Luc02] R.R. Lucchese, A. Lafosse, J.C. Brenot, P.M. Guyon, J.C. Houver, M. Lebech, G. Raseec und D. Dowek, *Phys. Rev. A*, **65**, (2002), S. 020702-1 bis 4
- M:** -----
- [Mal96] A.W. Malcherek, F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *Phys. Rev. A*, **29**, (1995), S. 4127
- [Mal97a] A.W. Malcherek, J.M. Rost und J.S. Briggs, *Phys. Rev. A*, **55**, (1997), S. R3979
- [Mal97b] A.W. Malcherek und J.S. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, (1997), S. 4419-4433
- [Mal97c] L. Malegat, P. Selles und A. Huetz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30** (1997), S. 251-261
- [Mal97d] L. Malegat, P. Selles, P. Lablanquie, J. Mazeau und A. Huetz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30** (1997), S. 263-276
- [Mär85] T.D. Märk und G.H. Dunn, „*Electron Impact Ionisation*“, Springer-Verlag Berlin, (1985)
- [Mau92] F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, (1992), S. 2004-2006
- [Mau93a] F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, (1993), S. 1679
- [Mau93b] F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, (1993), S. L647
- [Mau94] F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, (1994), S. 4095
- [Mau95a] F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, (1995), S. 551-564
- [Mau95b] F. Maulbetsch, M. Pont, J.S. Briggs und R. Shakeshaft, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, (1995), S. L341-L347
- [Maz97] J. Mazeau, P. Lablanquie, P. Selles, L. Malegat und A. Huetz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, (1997), S. L293
- [McG97] J.H. McGuire, „*Electron Correlation Dynamics in Atomic Collisions*“, Cambridge University Press, Cambridge, (1997)
- [MCP02] Siehe aktuelle Produktbeschreibungen der Firmen Valvo GmbH, Galileo, Burle und Hamamatsu Photonics, „*Microchannel Plates – Assembly and Selection Guide*“, (2002)
- [Mei02] G. Meijer, „*Cold Molecules*“, *Physik Journal; Jahrgang I*, **5**, (2002), S. 41-46
- [Mer01] V. Mergel, R. Dörner, Kh. Khayyat, M. Achler, T. Weber, O. Jagutzki, L. Cocke, H. Schmidt-Böcking und H.J. Lüdde, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001), S. 2257-2260

- [Mer94] V. Mergel, Diplomarbeit, „*Dynamik von Elektronentransferreaktionen am Stoßsystem  $p + He$   $H + He$  untersucht mit hochauflösender Rückstoßionenimpulsspektroskopie*“, (1994), IKF D-561/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Mer96] V. Mergel, Dissertation, „*Dynamische Elektronenkorrelationen in Helium*“, Shaker-Verlag Aachen, (1996):  
ISBN 3-8265-2067-X  
IKF D-646/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Mer98] V. Mergel et al., *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998), S. 5301
- [Mey94a] T. Mayer-Kuckuk, „*Atomphysik*“, Teubner Studienbücher, (1994, vierte Auflage), ISBN 3-519-33042-3
- [Mey94b] T. Mayer-Kuckuk, „*Kernphysik*“, Teubner Studienbücher, (1994, sechste Auflage), ISBN 3-519-03223-6
- [Mil88] D.R. Miller, „*Free Jet Sources*“ in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Editor: G. Scoles, Oxford University Press, Oxford/ New-York, (1988), S. 14 ff.
- [Mis72] M. Misakian und J.C. Zorn, *Phys. Rev. A*, **6**, (1972), S. 2180
- [Mor96] C.E. Mortimer, „*Chemie*“, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New-York, (1996, sechste Auflage), ISBN 3-13-484306-4
- [Mos94] R. Moshhammer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, (1994), S. 3371-3374
- [Mos96a] R. Moshhammer, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich und H. Schmidt-Böcking, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **108**, (1996), S. 425
- [Mos96b] R. Moshhammer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996), S. 1242
- [Mur02] Y. Muramatsu, K. Ueda, N. Saito, H. Chiba, A. Czasch, T. Weber, R. Moshhammer, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, M. Lavollee, K. Kobozuka und I. Koyano, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, (2002), S. 133002

**N:**

- [NIS01] National Institute for Standards in Technology NIST, „*Atomic Spectra Database Data (ASD Data)*“, (2001), <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/display.ksh>

**O:**

- [Osi02] T. Osipov, private Mitteilung; „*Fragmentation von einfachen Kohlenwasserstoffen mittels einzelner Photonen untersucht mit der Rückstoßionenimpulsspektroskopie*“, (2002), Dissertation in Vorbereitung

### P:

---

- [PAW97] CERN Program Library, *PAW version 2.09/14*, (1997)
- [Per96] S. Perkowitz, „*Eine kurze Geschichte des Lichts – Die Erforschung eines Mysteriums*“, Deutscher Taschenbuch Verlag, (1996)
- [Pet71] R. Peterkop, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **4**, (1971), S. 513
- [Poe01] M. van der Poel, C.V. Nielsen, M.A. Gearba und N. Andersen, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, (2001), S. 123201-1 bis 4
- [Pon95a] M. Pont und R. Shakeshaft, *Phys. Rev. A*, **51**, (1995), S. R2676
- [Pon95b] M. Pont und R. Shakeshaft, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, (1995), S. L571
- [Pon96] M. Pont, R. Shakeshaft, F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *Phys. Rev. A*, **53**, (1996), S. R3671
- [Poo84] H.C. Poon und S.Y. Tong, *Phys. Rev. B*, **30**, (1984), S. 6211-6213
- [Pri98] M. Prior, private Mitteilung: „*Ortsfokussierung eines Impulsspektrometers realisiert durch zwei Beschleunigungstrecken*“, (1998)
- [PRO02] Produktinformation der Firma Proxitronic Bensheim, „*Gekapselte Bildverstärker (Image Intensifier)*“, (2002), <http://www.proxitronic.de>
- [Pro93] D. Proulx und R. Shakeshaft, *Phys. Rev. A*, **48**, (1993), S. R875

### R:

---

- [Rau71] A.R.P. Rau, *Phys. Rev. A*, **4**, (1971), S. 207
- [Red97] T.J. Reddish, J.P. Wightman, M.A. MacDonald und S. Cvejanovic, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, (1997), S. 2438-2441
- [Red99] T.J. Reddish und J.M. Feagin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, (1999), S. 2473-2486
- [Res99] T.N. Rescigno et al., *Science*, **286**, (1999), S. 2474-2479
- [ROE02] Produktinformation der Firma Roentdek, „*Delayline Anode for MCP-Readout*“, (2002), <http://www.roentdek.com>
- [Rol02] D. Rolles, private Mitteilung: „*Berechnung der Polarwinkelverteilung eines Einelektronenendzustandes im Wasserstoffmoleküllion mit variablen Kernabständen in Form von ebenen s, p, d, f-Wellen*“, (2002)
- [Rou86] H. Le Rouzo, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **19**, (1986), S. L677-L682



- [Rou88] H. Le Rouzo, *Phys. Rev. A*, **37**, (1988), S. 1512-1523
- [Rou91] H. Le Rouzo und C. Dal Cappello, *Phys. Rev. A*, **43**, (1991), S. 318-329
- S:** -----
- [Sac00] K. Sacha und B. Eckhardt, *Los Alamos National Laboratory e-print*, (2000), physics/0010031
- [Sac01] K. Sacha und B. Eckhardt, *Phys. Rev. A*, **63**, (2001), S. 043414
- [Sam90] J.A.R. Samson, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, (1990), S. 2863
- [Sam92] J.A.R. Samson, R.J. Bartlett und Z.X. He, *Phys. Rev. A*, **46**, (1992), S. 7277
- [Sch00] L. Schmidt, Dissertation, „Effekte molekularer Symmetrien in der Elektronenemission bei langsamen  $He^{2+}$ -He-Stößen“, (2000), IKF D-712/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Sch02a] H. Schmidt-Böcking, V. Mergel, R. Dörner, C.L. Cocke, O. Jagutzki, L. Schmidt, Th. Weber, H.J. Lüdde, E. Weigold, J. Berakdar, H. Cederquist, H.T. Schmidt, R. Schuch und A.S. Kheifets, *Phys. Rev. Lett.*, (2002), eingereicht zur Veröffentlichung
- [Sch02b] M.S. Schöffler, J. Titze, L.P.H. Schmidt, O. Jagutzki und H. Schmidt-Böcking, *IKF-Jahresbericht*, **IKF-62**, (2001), S. 24
- [Sch90] F. Schwabl, „*Quantenmechanik*“, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, (1990)
- [Sch92] V. Schmidt, „*Photoionization of Atoms using Synchrotron Radiation*“, *Rep. Proc. Phys.*, **55**, (1992), S. 1483
- [Sch93] O. Schwarzkopf, B. Krässig, J. Elmiger und V. Schmidt, *Phys. Rev. Lett*, **70**, (1993), S. 3008
- [Sch94] O. Schwarzkopf, B. Krässig, V. Schmidt, F. Maulbetsch und J.S. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, (1994), S. L347-L350
- [Sch95] O. Schwarzkopf und V. Schmidt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, (1995), S. 2847; siehe auch: **29**, (1996), S. 1877
- [Sch96] S.J. Schaphorst, A. Jean, O. Schwarzkopf, P. Lablanquie, L. Andric, A. Huetz, J. Mazeau und V. Schmidt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, (1996), S. 1901
- [Sch97] V. Schmidt, „*Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation*“, Cambridge University Press, (1997), ISBN 0-521-55053-X
- [Sch98] N. Scherer, H. Lörch und V. Schmidt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, (1998), S. L817-L822
- [Sch99] W. Schmitt, Dissertation, „*Kinematisch vollständige Experimente zur Einfachionisation von Helium durch hochenergetische Schwerionen*“, (1999), IKF D-683/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.

- [Sco88] G. Scoles, D. Bassi, U. Buck und D. Lainé, „*Atomic und Molecular Beam Methods*“, Volume 1, Oxford University Press, New-York/Oxford, (1988), S. 31
- [Sec02] D.P. Seccombe, S.A. Collins, T.J. Reddish, P. Selles, L. Malegat, A.K. Kazansky und A. Huetz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, (2002), S. 3767-3780
- [Sel87] P. Selles, J. Mazeau und A. Huetz, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **20**, (1987), S. 5183-5193
- [Sem98] S.K. Semenov und N.A. Cherepkov, *Chem. Phys. Lett.*, **291**, (1998), S. 375-380
- [Sha71] T.E. Sharp, *Atomic Data*, **2**, (1971), S. 119
- [Sie88] O.H.W. Siegmund, J. Vallerger und B. Wargelin, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **35**, (1988), S. 348
- [Sob88] S.E. Sobottka und M.B. Williams, „Delay Line Readout of Microchannel Plates“, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **35**, (1988), S. 348
- [Soe96] K. Soejima, M. Shimbo, A. Danjo, K. Okuno, E. Shigemasa und A. Yagishita, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, (1996), S. L367
- [Spi01] U. Spillmann, Diplomarbeit, „*Entwicklung einer 2-dimensional ortauflösenden Delayline-Anode nach Art der Bildladungsauslese zum Teilchennachweis in offenen MCP-basierenden und gekapselten Detektorsystemen*“, (2001), Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.: Auf dem Wege der Veröffentlichung
- [Spi96a] L. Spielberger, O. Jagutzki, B. Krässig, U. Meyer, Kh. Khayyat, V. Mergel, Th. Tschentscher, Th. Buslaps, H. Bräuning, R. Dörner, T. Vogt, M. Achler, J. Ullrich, D.S. Gemmel und H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996), S. 4685
- [Spi96b] L. Spielberger, Dissertation, „*Erforschung von Korrelationseffekten in atomaren Mehrteilchensystemen: Doppel- und Einfachionisation von Helium induziert durch hochenergetische Photonen*“, (1996):  
Shaker Verlag, ISBN 3-8265-2607-4  
IKF D-640/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Spi99] L. Spielberger, H. Bräuning, A. Muthig, J.Z. Tang, J. Wang, Y. Qui, R. Dörner, O. Jagutzki, Th. Tschentscher, V. Honkimäki, V. Mergel, M. Achler, Th. Weber, Kh. Khayyat, J. Burgdörfer, J.H. McGuire und H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. A*, **59**, (1999), S. 371
- [Sta01] A. Staudte, Diplomarbeit, „*D<sub>2</sub> in ultrakurzen, hochintensiven Laserpulsen*“, (2001), IKF D-722/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Sta02] A. Staudte, C.L. Cocke, M.H. Prior, A. Belkacem, C. Ray, H. Chong, T.E. Glover, R.W. Schoenlein, U. Saalman, *Phys. Rev. A*, **65**, (2002), S. 060703(R)
- [Ste46] W.E. Stephens, *Phys. Rev.*, **69**, (1946), S. 691
- [Sto57] B.P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, **35**, (1957), S. 730
- [Str92] D.T. Strickland, Y. Beaudoin, P. Dietrich und P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, (1992), S. 2755

- [Sug27] Y. Sugiura, „Über die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand“, *Zeitschrift für Physik*, **45**, (1927), S. 484

**T:**

- [Tel85] J. Tellinghuisen, „*Advances in Chemical Physics*“, edited by K. Lawley, Wiley-Interscience New-York, (1985), S. 229-369
- [Ten94] Z.J. Teng und R. Shakeshaft, *Phys. Rev. A*, **49**, (1994), S. 3597
- [Toe77] J.P. Toennies und K. Winkelmann, *J. Chem. Phys.*, **66**, (1977), S. 3965
- [Tur01] J.W. Turkstra, R. Hoekstra, S. Knoop, D. Meyer, R. Morgenstern und R.E. Olson, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, (2001), S. 123202-1 bis 4

**U:**

- [Ull97] J. Ullrich, R. Moshammer, R. Dörner, O. Jagutzki, V. Mergel, H. Schmidt-Böcking und L. Spielberger, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, (1997), S. 2917
- [Unv96] M. Unverzagt et al., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996), S. 1043

**V:**

- [Vie96] J. Viefhaus, L. Avaldi, G. Snell, M. Wiedenhöft, R. Hentges, A. Rüdell, F. Schäfers, D. Menke, U. Heinzmann, A. Engelns, J. Berakdar, H. Klar und U. Becker, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996), S. 3975
- [Vog96] T. Vogt, Diplomarbeit, „*Bestimmung des vollständig-differentiellen Wirkungsquerschnitts für Doppelphotoionisation von Helium mittels Rückstoßionenimpulsspektroskopie*“, (1996), IKF D-651/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.

**W:**

- [Wal00a] M. Walter, J.S. Briggs und J.M. Feagin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, (2000), S. 2907-2927
- [Wal00b] M. Walter, Dissertation, „*Photo(doppel)ionisation von Helium und einfachen Molekülen*“, (2000), Fakultät der Physik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- [Wal00c] M. Walter und J.S. Briggs, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, (2000), S. 1630-1633
- [Wal99] M. Walter und J.S. Briggs, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, (1999), S. 2487-2501
- [Wan53] G.H. Wannier, *Phys. Rev.*, **90**, (1953), S. 817

## Literaturverzeichnis

---

- [Web00a] Th. Weber, Kh. Khayyat, R. Dörner, V. Mergle, O. Jagutzki, L. Schmidt, F. Afaneh, A. Gonzalez, C.L. Cocke, A.L. Landers und H. Schmidt-Böcking, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, (2000), S. 3331-3344
- [Web00b] T. Weber, H. Giessen, M. Weckenbrock, G. Urbasch, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Vollmer und R. Dörner, *Nature*, **405**, (2000), S. 658-661
- [Web00c] T. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, F. Afaneh, G. Urbasch, M. Volmer, H. Giessen und R. Dörner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, (2000), S. L127
- [Web00d] T. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, F. Afaneh, G. Urbasch, M. Volmer, H. Giessen und R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000), S. 443-446
- [Web01a] Th. Weber, Kh. Khayyat, V.D. Rodriguez, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Schmidt, K.A. Müller, F. Afaneh, A. Gonzalez und H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001), S. 224-227
- [Web01b] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, A. Landers, C.L. Cocke, T. Osipov, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, I. Ali, R. Diez Muino, D. Rolles, F.J. Garcia de Abajo, C.S. Fadley, M.A. Van Hove, A. Cassimi, M.H. Prior, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, (2001), S. 3669
- [Web02] Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, E. Ahrenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. De Fanis, R. Diez Muino, H. Schmidt-Böcking, C.L. Cocke, M.H. Prior und R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.*, (2002), eingereicht zur Veröffentlichung
- [Web98] Th. Weber, Diplomarbeit, „*Impulstransfer in Proton-Heliumstößen untersucht mit hochauflösender Rückstoßionenimpulsspektroskopie*“, (1998), IKF D-672/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.; siehe auch zweite Auflage 1999: <http://hsb.uni-frankfurt.de>
- [Wec01a] M. Weckenbrock, Diplomarbeit, „*Erforschung von Korrelationseffekten bei Multiphoton-Ionisation*“, (2001), IKF D-727/ Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt a.M.
- [Wec01b] M. Weckenbrock, M. Hattass, A. Czasch, O. Jagutzki, L. Schmidt, T. Weber, H. Roskos, T. Löffler, M. Thomson und R. Dörner, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, (2001), S. L449-L455
- [Weh91] R. Wehlitz, F. Heiser, O. Hemmers, B. Langer, A. Menzel und U. Becker, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, (1991), S. 3764
- [Wei78] M. Weissbluth, „*Atoms and Molecules*“, Academic Press, New-York/San-Francisco/London, (1978)
- [Wie97] L.M. Wiese, O. Yenen, B. Thaden und D.H. Jaecks, *Phs. Rev. Lett.*, **79**, (1997), S. 4982-4985
- [Wig98] J.P. Wightman, S. Cvejanovic und T.J. Reddish, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, (1998), S. 1753-1764
- [Wil55] W.C. Wiley und I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, (1955), S. 1150-1157
- [Wiz79] J.L. Wiza, „*Microchannel Plate Detectors*“, *Nucl. Instr. Meth.*, **162**, (1979), S. 587-601

[Woo77] R.M. Wood, A.K. Edwards, M.F. Steuer, *Phys. Rev. A*, **4**, (1977), S. 1433

[Wut82] M. Wutz, H. Adam and W. Walcher, „*Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*“, Vieweg-Verlag Braunschweig/ Wiesbaden, (1982)

**Z:** -----

[Zar63] R.N. Zare und D.R. Herschbach, *Proceedings IEEE*, **51**, (1963), S. 173

[Zar72] R.N. Zare, *Mol. Photochem.*, **4**, (1972), S. 1

[Zav93] A. Zavriyev, P.H. Bucksbaum, J. Squier und F. Salane, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, (1993), S. 1077



# Kapitel 9

Danksagung, Lebenslauf und  
„...schließlich...“





# Danksagung

## Teil 1: Die offizielle Seite

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bedanken bei allen, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Bethge und Herrn Prof. Dr. Stock danke ich für die Aufnahme in das Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt a.M. und die Bereitstellung meines Arbeitsplatzes.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking und Herrn Prof. Dr. Reinhard Dörner für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Betreuung meiner Arbeit(en) während meiner ganzen Studienzeit (Diplom und Doktor) am Institut für Kernphysik.

Ein herzlicher Dank richtet sich an Dr. Mike Prior für die immens große Unterstützung bei allen Experimenten an der ALS. Für die tolle Hilfestellung rund um die experimentelle Arbeit bin ich auch Prof. Dr. Lew Cocke, Dr. Allen Landers und Timur Osipov sehr dankbar. Des Weiteren bedanke ich mich beim ganzen Personal der ALS für die wirklich exzellente Hilfe bei der Ausführung der Experimente, besonders bei Eli Rothenberg, Georg Miggs, Ron Slater, James Nomura u.v.m.

Vielen Dank „meinen“ Theoretikern Dr. Michael Walter, Dr. Jim Feagin und Dr. Anatoli Kheifets für die gute Zusammenarbeit, die vielen Tips und eine äußerst kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Schmidt-Böcking/Dörner für die gute Teamarbeit und das freundschaftliche Verhältnis. Jeder hat somit mehr oder minder zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Kurt Stiebing danke ich herzlich für die Bereitstellung von Computerressourcen, ohne die ein sinnvolles Auswerten der Daten nicht möglich gewesen wäre.

Mein Dank richtet sich an das ganze Personal des Instituts für Kernphysik, besonders aber an Herrn Latka, Herrn Eschenbrenner stellvertretend für die Verwaltung, unsere Sekretärin Frau Bloching, die technische Zeichnerin Claudia Freudenberger, Herrn Rüschemann stellvertretend für die Elektronikwerkstatt. Besonderer Dank für wirklich extrem gute Arbeit gilt auch Herrn Schneider und Herrn Dilfer stellvertretend für die Beschleunigermanschaft und Herrn Zanger und Herrn Theisinger stellvertretend für die Feinmechanik.

An dieser Stelle möchte ich mich auch sehr herzlich bei der Graduiertenförderung des Landes Hessens für die finanzielle Unterstützung und ganz speziell bei Frau Knobloch für Ihr außerordentliches Engagement bedanken. Vielen Dank für Ihren Einsatz...!

## Teil 2: Die weniger offizielle(n) Seite(n)

---

Ein liebes Dankeschön geht weiterhin an die Hermann-Willkomm-Stiftung, die so manche wichtige Forschungsreise finanziell unterstützt und somit erst möglich gemacht hat.

## Teil 2: Die weniger offizielle(n) Seite(n)

Physiker sind ja bekanntlich ein »stink-faul« Volk. Diese Eigenschaft sollten sie sogar besitzen, um erfolgreich einen Reduktionismus, wie er allen Naturwissenschaften nun einmal zu Grunde liegt, betreiben zu können. Der Wunsch nach vereinfachenden Schemata und festen Kategorien sollte sich aber möglichst auf die Beschreibung der Natur und ihren Erscheinungen beschränken – der Mensch bleibe da außen vor ! So liegt es mir sehr am Herzen, im Umgang mit meinen Mitmenschen jeden als eine individuelle Persönlichkeit zu achten und zu schätzen und jegliches „Schubladen-Denken“ zu vermeiden. Am Liebsten würde ich deswegen an dieser Stelle jedem, der zu dieser Arbeit beigetragen hat, ganz persönlich und individuell danken. Nun – unsere Arbeitsgruppe ist da sehr groß; das ist auch gut so und macht die Schmidt-Böcking & Dörner-Crew so erfolgreich. Deswegen möchte ich mich hier ein bisschen auf die Leute beschränken, denen eine Eigenschaft gemein ist, und die ich so besonders in den Jahren meiner Diplom- und Doktorarbeit hier am IKF schätzen gelernt habe: Es sind alles erwachsene Menschen, die bewusst gerne Kind sind und das hier in der Physik (auf der großen IKF-Spielwiese) als ein anspruchsvolles Hobby ausleben. In dieser ungezwungenen Arbeitsatmosphäre habe ich mich sehr wohlfühlt, und sie ist das Geheimnis der so erfolgreichen Teamarbeit. Mein ganz spezieller Dank ist dann vor allem an die Kollegen gerichtet, die unmittelbar einen großen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Mein Dank gilt daher (von A bis Z ☺):

*Achim Czasch*, für all die Arbeit und Hilfe mit der Rekonstruktionsroutine des Hex-Anoden-Detektors (äh nein – wir wollten sie ja »Melone« nennen ☺); ohne Dich wär da nicht viel gelaufen (das gilt auch für's Experiment an der ALS) ! Von Deinem Talent, komplexe mathematische Ideen in computertechnischen Software-Code umzuwandeln, hab' ich viel gelernt. Viel Glück, Spaß und Erfolg für all Deine großen Vorhaben jenseits und nach der Physik – da wartet eine spannende Welt auf Dich („Babylon by bus“)...

*Alkis Müller*, für die Lösung so manchen kniffligen Problems in Sachen Fortran-Code, PAW-Bedienung, VAX- und ALPHA-Benutzung usw. Bei Dir gab es immer sofort kompetente Hilfe, und selbst wenn die Komponenten mal wieder eine Macke hatten, konntest Du immer noch eine ausgetüftelten »Work-Around« finden („...geht nicht, gibt's nicht...“). Meist hab' ich dabei noch Dinge gelernt, die ich gar nicht wissen wollte ☺. Danke für die ganze Geduld Alkis – ohne Dich wär ich so manches mal total aufgeschmissen gewesen. Laß Dich nicht unterkriegen...!

*Horst Schmidt-Böcking*, dem Chef des ganzen Kindergartens. Danke für die ganzen Freiheiten und die immer währende Hilfsbereitschaft. Von Deinem Engagement und Deiner Motivation lebt die ganze Gruppe. Deinen Mut »einfach mal zu spinnen«, fest an eine Sache zu glauben und die Risikobereitschaft anzuecken nehm' ich einfach mit in alle Bereiche des Lebens ☺.

Für die „137°-Elektronen“ und allen weiteren „verrückten Ideen“ drück‘ ich Dir fest die Daumen und sage vielen herzlichen Dank – alles Gute Horst ...!

*Jürgen Nickles*, meinem langjährigen Zimmergenossen (auf der „Achse des Grauens“ ☺). Danke, dass Du meine Launen so gut ertragen hast – wie schnell man seinen Frust vor dem Rechner weg hat, musstest Du jetzt aber leider selbst schmerzlich erfahren (GARFIELD lässt grüßen). Uns steht da noch ne Kiste Bier zu – „...»ei verbibbschd«...“ die müssen wir ja noch unbedingt leer machen ! Alles Gute für Dich und hab immer viel Spaß beim Kajakfahren – wenn möglich ohne Bänderriß und blaues Auge Jürgen (besser is das)...! Dein „Sche-teromschbahrwehbär“... ;-)

*Klaus Ullmann*, für die Zeit und das Engagement bei all meinen Problemen mit der Windows-Welt. „...hier ist das Kabel, da steht Dein Rechner und der Compiler ist auch schon drauf...“ Das war Support vom Feinsten – ohne Deine sachverständige Hilfe würde mir die Kiste heute noch dreimal am Tag abschmieren. Vielen Dank auch für all die Reise-Tipps (»what to see and where to go«) – die waren immer Gold wert. Viel Spaß auf allen Trekki-Konferenzen und virtuellen Flügen rund um die Welt... ☺

*Lothar Schmidt*, dem »MacGyver« unserer Arbeitsgruppe. Dein umfassendes Wissen vom „Siebglied bis zum Hidden-Crossing-Modell“ machte Dich zu *dem* kompetenten Gesprächspartner. Deine Argumente hatten immer Hand und Fuß, auch wenn sie oft sehr pessimistisch klangen (laß Dir das bloß nicht immer vorhalten ☺). Ich wünschte ich hätte mehr mit Dir zusammen experimentieren können und mir noch so manchen Kniff abschauen können. Alles Gute für Dich und Deine Familie („...Du – ich hab‘ da ne Freundin, wir ziehen zusammen, wir hamm uns verlobt; die Andrea kriegt ein Kind, wir werden heiraten...“). Und das alles innerhalb von drei Monaten: Typisch Lothar ☺ !

*Ottmar Jagutzki*, für all die Tips und Tricks in Sachen MCP-Detektoren, Diplom- und Doktorarbeit, sowie das Survival-Training am IKF ☺. Vielen Dank für den Prototyp der Hex-Anode und das Feintuning der Elektronik und vor allem für so manches Bier im »Tripple-Rock« in Berkeley ! Mit Dir zu basteln hat immer großen Spaß gemacht („...so – und jetzt seid Ihr dran !“). Sieh‘ zu, dass Du immer einen Schritt schneller bist als all die Bären und Berglöwen, die Du bei Deinen Streifzügen durch die Natur so antriffst...!

*Reinhard Dörner*, für die ganze Geduld und das immer offene Ohr für alle physikalischen Fragen und Probleme. So gut wie nie blieb da eine Antwort aus – und wenn doch einmal, war es ein sicheres Zeichen dafür, dass ich tief in der Tinte saß ☺. Am Ende hat sich dann ein besonders großer Erfolg eingestellt, und Dein Anteil an dieser Arbeit ist immens. Ich freu‘ mich sehr für Dich, dass es in Sachen »C4« derart gut ausgegangen ist – ich kenne keinen, der es mehr verdient hätte. Physik ist das eine, die (anderen) schönen Dinge im Leben sind aber mindestens genauso wichtig; diesen Prioritäten bist Du immer beneidenswert treu geblieben. Jetzt stehen neue Aufgaben vor der Tür: Viel Glück für Dich und Deine kleine Familie...!

*Till Jahnke* (meinem „Seelenverwandten“), für den ganzen moralischen Beistand, denn der war wirklich wichtig: Uns beiden kann man da ja aber eigentlich gar nicht helfen – „...ha in your face!“ Danke für so manchen durchzechten Abend in der Cocktailbar. So ließ sich das Leben mit seinen ganzen langen Tiefen („...ich nenne es den Jahnke-Effekt“) ertragen. Alles Gute wünscht Dir lieber Till Deine „Ar#\$\*geige“ ☺ ☺ (zwei Smilies für Dich – das kommt dann so richtig fett... „haha“) – viel Spaß beim »rabbit«-prototyping... ;-)

Und für die ganz besonders freundschaftliche Atmosphäre und den ganzen »Spaß« am IKF, auf allen Strahlzeiten, Konferenzen und allen Aktivitäten jenseits der Physik bedanke ich mich ganz recht herzlich bei *André Staudte, Markus Schöffler* (ihm sind all die „Smilies“ hier gewidmet ☺), *Matthias Weckenbrock, Mirko Hattfuß, Oliver Hohn, Sven Schössler, Thorsten Jalowy, Uwe Spillmann, Walter Deodorico, Wolfgang Arnold...*

Herzlichen Dank auch den ehemaligen Gruppenmitgliedern *Angela Bräuning-Demian, Khalidoun Khayyat, Lutz Spielberger, Matthias Achler und Volker Mergel*. Ihr habt nach Eurem Weggang in der Gruppe ein »große Lücke« hinterlassen, die so nie mehr richtig gefüllt werden konnte. Mit Euch ging leider auch ein ganz besonderer Teamgeist, den ich über all die Jahre so manches mal schwer vermisst habe, und der sich nie mehr so eingestellt hat. Vielen Dank für die tolle Zusammenarbeit – von Euch habe ich sehr viel gelernt, nicht nur in Sachen Physik (und das zählt am Ende mindestens genauso viel ☺). Viel Glück Euch allen...!

Physik ist ein internationales Geschäft, und das macht es für mich damit so außerordentlich attraktiv. In meiner ganzen Zeit am IKF hatte ich mehrmals die Gelegenheit die »bunte Farbpalette« der Physikergemeinschaft auf der ganzen Welt kennenlernen zu dürfen. Nie bin ich auf Schranken oder Vorurteile gestoßen – die Physik hat uns alle verbunden; fremde Herkunft, Hautfarbe oder Religion waren stets eine Bereicherung. Und so geht mein Dank für die gemeinsame Zusammenarbeit und vor allem für die nichtphysikalischen Gespräche an viele Kollegen im In- und Ausland, mit denen mich bisweilen ein außerordentlich freundschaftliches Verhältnis verbindet:

*Alesandro Gonzales, Allen Landers, Amine Cassimi, Bertold Krässig, „Bob Martin“ ☺, Carsten Siebert, Daniel Fregenal, Don Gemmel, Dorin Ionescu, Eduardo Montenegro, Elke Ahrenholz, Elliot Kanter, Eric Wells, Harald Giessen, Holger Kollmus, Helge Knudsen, Jim Feagin, Jim McGuire, Joachim Ullrich, Juan Fiol, Julian Lower, Kiyoshi Ueda, Lew Cocke, Linda Young, Michael Walter, Mike Prior, Norio Saito, Oliver Hemmers, Pablo Fainstein, Rýdvan Ünal, Robert Moshammer, Sascha Gaertner, Sergio Suarez, Steve Southworth, Thomas Stöhlker, Timur Osipov, Toni Young...*

Zuletzt aber zu allermeist bedanke ich mich bei meiner Familie, die mit großer Geduld und Liebe dieses Studium der Physik und das damit verbundene Ergebnis ermöglicht und unterstützt hat. Vielen Dank für die ganze moralische Unterstützung<sup>109</sup>.

---

109

More very special thanks for the mental support goes to: My „Blockhead“ ’95, At the Drive In, Rage Against The Machine, Metallica, Rollins Band, Snot, Danzig, Iggy Pop, Smashing Pumpkins, Monsternagnet, Cure, Bad Religion, Seaweed, System of a Down, Queens of the Stone Age, Bob Marley, A Perfect Circle, Pennywise, Godsmack, Foo Fighters, New Model Army, Nirvana, Violent Femmes, Jimi Hendrix, Faith No More, No means No, Alien Ant Farm, Tool, EMF, Ministry, Kyuss, Prong, Bush, Red Hot Chilipeppers, Fugazi, Pixies, U2, The Cult, Pearl Jam, Led Zeppelin, Doors, Beastie Boys, Deftones and many more...

„...der Nachruf...“



## *...und schließlich...*

...möchte ich hier das Ende dieser wissenschaftlichen Arbeit mit einem „Nachruf“ abrunden, der nicht nur die Faszination an der Physik selbst, sondern auch die sozialen Umstände und vor allem die Arbeitsatmosphäre, unter denen diese und eine ganze Reihe anderer Untersuchungen entstanden sind, hervorheben soll:

Denn wem das Glück zugewandt ist, dem präsentiert sich die moderne Wissenschaft als ein spielerisches Hobby, dessen Sparte oder Teilbereich, der oder dem man sich verschrieben hat auf fast allen Kontinenten der Erde nachkommen kann. Aber egal wo man auch forscht, für ein erfolgreiches Gelingen wissenschaftlicher Arbeiten ist dabei der Zugang zu Physikern und Forschungseinrichtungen in aller Welt mittlerweile nahezu unerlässlich geworden. Die internationale Zusammenarbeit und der Erfahrungsaustausch mit Gleichgesinnten an Beschleunigeranlagen und Instituten in aller Welt stellt dabei aber nicht nur eine außerordentliche Bereicherung in beruflicher und privater Hinsicht dar, sondern macht vor allem auch noch ausgesprochen viel Spaß ☺. Nicht immer liegen jedoch derartige physikalische Einrichtungen an landschaftlich reizvollen Orten – im Gegenteil: Allein schon aus Kosten- und Sicherheitsgründen befinden sich nicht selten Wissenschaftszentren in abgelegenen Vororten oder auf tristem Niemandsland. Nichts davon trifft jedoch auf die Synchrotronbeschleunigeranlage der Advanced-Light-Source (ALS) in Berkeley/CA (USA) zu, an der die eben besprochenen Experimente und eine handvoll mehr, an denen ich teilnehmen durfte, durchgeführt wurden. Dieser Ort voller Tradition und Faszination am Ernest Lawrence-Berkeley-National-Laboratory (LBNL) in unmittelbarer Nähe zu San-Francisco zeichnet sich durch eine besonders inspirierende Arbeits- und Lebensatmosphäre aufgrund der unübertroffenen Kombination aus Kultur, Land- und Wissenschaft aus.

Experimentieren an hochmodernen Beschleunigeranlagen ist dabei immer mit einer Menge Maschinenlärm, fahlem Neonlicht, Hitze, langen Tag- und Nachtschichten sowie mit psychischer und physischer Kraftanstrengung verbunden. Wer aber im Frühjahr (sagen wir im März als einen typischen Monat mit zwei Wochen Double-Bunch-Modus ☺) die Gelegenheit hatte an einem Experiment an der ALS teilzunehmen, konnte, wenn es die gegebenen Umstände zuließen, für einen Moment den Schraubenschlüssel beiseite legen und auf der „Tim-Renner-Gedächtnisrasse“ in unmittelbarer Nähe zur Westseite der ALS, die auf einem Berg stehend zu Füßen des „Grizzly-Peaks“ die ganze Bay-Area überblickt, ganz unvergleichliche und unbeschreiblich schöne Sonnenuntergänge zwischen den Pfeilern der »Golden-Gate-Bridge« beobachten (der Startschuß fällt zwischen 17:00 und 18:00 Uhr – nicht verpassen !). Diese kurzen Pausen entschädigten für all die eben genannten Unannehmlichkeiten und motivierten die Arbeit des ganzen restlichen Jahres zu Hause in Frankfurt, um im nächsten Frühjahr vielleicht wieder ein Experiment an derselben Stelle durchführen zu können/dürfen. Ich bin mir

sicher, dass auf dieser Terasse schon ganz viele meiner Kollegen ähnlich besinnliche Momente (egal zu welcher Tageszeit oder bei welcher Gelegenheit) erleben konnten wie ich. All das macht es zu einem noch spezielleren Ort als er ohnehin schon für mich ist.

Nun – ich weiß gar nicht viel über Tim Renner zu sagen, außer dem, was man der kleinen Messingtafel selbst an der Seite der Holzterasse entnehmen kann. Aber wem Freunde und Kollegen einen solchen Platz widmen, der anderen „auserwählten Wissenschaftlern“ so viele Augenblicke der Entspannung und Inspiration schenkt, der muss jemand ganz besonderes gewesen sein und prägt sich in das Gedächtnis vieler Menschen ein. Ich bin mir nicht sicher was ich am Ende lieber in meinen Wunschträumen erreichen möchte: Den Nobelpreis für Physik oder eben die Widmung einer solche Terasse, die nach mir benannt wird und an einem so faszinierenden Ort wie der ALS in Berkeley zu Hause ist ☺.

Der Gedenktafel auf der kleinen Holzterasse lässt sich folgende Inschrift entnehmen:

*“Dedicated to the memory of  
(1950 – 1998)  
A scientist whose insight, warmth, and humanity  
will be deeply missed and whose spirit  
will live forever”*



**Abbildung 9.1:** Blick von der „Tim-Renner-Gedächtnisterasse“ auf Berkeley (rechts unten), die Marina und die Golden-Gate-Bridge.

*“Wissenschaft kann die letzten Rätsel der Natur nicht lösen. Sie kann es deswegen nicht, weil wir selbst ein Teil der Natur und damit auch ein Teil des Rätsels sind, das wir lösen wollen.” Max Planck*

...und das ist auch gut so ☺.



...über den Autor



# Lebenslauf

## Personalien:

Name	Thorsten Weber
Geburtsdatum	28. Juni 1972
Geburtsort	61250 Usingen/Ts.
Vater	Christian Weber
Mutter	Brigitte Weber, geb. Daum
Geschwister	Silke Flöter, geb. Weber
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch

## Ausbildung:

1978 – 1984	Besuch der Adolf-Reichwein Schule, Neu-Anspach
1984 – 1991	Besuch des Christian-Wirth-Gymansiums, Usingen Abitur (2.0) im Juni 1991
08/1991 – 10/1992	Wehrersatzdienst: Rettungssanitäter beim Malteser Hilfsdienst Usingen
ab WS 1992/93	Studium der Physik an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität, Frankfurt am Main
11/11/94	Vordiplom (1.75)
ab WS 1996/97	Beginn der Diplomarbeit zum Thema: „ <i>Impulstransfer in Proton Heliumstößen untersucht mit hochauflösender Rückstoßionenimpulsspektroskopie</i> “, durchgeführt am Institut für Kernphysik der J.W. Goethe Universität, Frankfurt am Main bei Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking
18/12/98	Hauptdiplom, „wegen überragender Leistungen mit Auszeichnung bestanden“
01/99	Beginn der Promotionsarbeit am Institut für Kernphysik Frankfurt bei Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking
1/2/99 – 31/2/00	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der J.W. Goethe Universität, Praktikumsbetreuung
1/4/00 – 31/2/02	Stipendium nach dem Hessischen Gesetz zur Förderung von Nachwuchswissenschaftlern
seit 1/4/02	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der J.W. Goethe Universität

Forschungsaufenthalte:

August 96	2 Wochen	CERN, Genf (Schweiz)
Mai 97	2 Wochen	GANIL, Caen (Frankreich)
Juli 97	7 Wochen	ARGONNE, Chicago (USA)
September 97	1 Woche	Summerschool, Erice (Italien)
August 98	3 Wochen	ALS, Berkeley (USA)
Februar 99	3 Wochen	ALS, Berkeley (USA)
Juni 99	8 Wochen	Philips-Universität, Marburg
Dezember 99	4 Wochen	CAB, Bariloche (Argentinien)
Februar 00	3 Wochen	ALS, Berkeley (USA)
April 00	4 Wochen	SPring8, Harima (Japan)
Juli 00	3 Wochen	ALS, Berkeley (USA)
Februar 01	4 Wochen	ALS, Berkeley (USA)
September 01	1 Woche	BESSY II, Berlin
Januar 02	1 Woche	BESSY II, Berlin
Februar 02	4 Wochen	ALS, Berkeley (USA)
Juni 02	2 Wochen	HASYLAB, Hamburg

Konferenzbesuche:

97/98/99	jew. 1 Woche	EAS-Tagung, Riezlern (Österreich)
97/98/99	jew. 1 Woche	DPG-Tagung
August 99	1 Woche	X-99, Chicago (USA)
Mai 00	1 Woche	Many Part. Dyn. In Coulomb-Sys., Bad-Honnef
November 00	1 Woche	CAARI, Denton (USA)
April 01	1 Woche	ECAMP, Berlin
Mai 01	1 Woche	DAMOP XXII, London (Kanada)
Juli 01	1 Woche	ICPEAC, Santa Fe (USA)
Juli 01	1 Woche	ISIAC, Ensenada (Mexico)
Juli 02	1 Woche	EPII, Metz (Frankreich)



---

Thorsten Weber

Institut für Kernphysik Frankfurt der  
Johann Wolfgang Goethe - Universität  
August-Euler-Straße 6  
60486 Frankfurt am Main

[weber@hsb.uni-frankfurt.de](mailto:weber@hsb.uni-frankfurt.de)

<http://hsb.uni-frankfurt.de>

---