

Fragmentationsdynamik von CO₂

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN

VORGELEGT BEIM FACHBEREICH PHYSIK
DER GOETHE-UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN
IN FRANKFURT AM MAIN

VON
Nadine Neumann
AUS BERLIN

FRANKFURT AM MAIN, APRIL 2010
(D30)

VOM FACHBEREICH PHYSIK DER
GOETHE-UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN ALS DISSERTATION ANGENOMMEN.

Dekan: Professor D.-H. Rischke

1. Gutachter: Professor R. Dörner

2. Gutachter: Professor H. Schmidt-Böcking

Datum der Disputation:

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	5
2.1. Atom- & Molekülbindungen	5
2.2. Molekülgeometrie	12
2.2.1. Valenzstruktur-Theorie	13
2.2.2. LCAO-Methode	15
2.3. Das Kohlenstoffdioxid-Molekül	19
3. Wechselwirkungen zwischen Ionen, Atomen und Molekülen	31
3.1. Elastische Streuung	34
3.2. Inelastische Streuung und Reaktionen	36
3.3. Ion-Molekül Reaktionen	41
4. Zerfallsmechanismen	45
4.1. Abgestimmte Zerfälle	45
4.1.1. Coulomb-Explosion	47
4.2. Sequentielle Zerfälle	48
4.3. Relaxationsmechanismen	48
4.3.1. Autoionisation	49
4.3.2. Auger-Prozess	50
4.4. Historischer Überblick	52
5. Experiment	57
5.1. Messprinzip	58
5.2. Elektron-Zyklotron-Resonanz Ionenquelle	61
5.2.1. Ionenstrahl	62
5.3. Gastarget	65
5.4. Detektoren	69
5.5. Spektrometer	73
5.6. Datenaufnahme	78
6. Datenanalyse	81
6.1. Berechnung der Auftrefforte und Flugzeiten	81
6.2. Impulse	84
6.3. Kalibrierung	90
6.4. Histogramme	95
6.4.1. PIPICO-Spektrum	96
6.4.2. Dalitz-Diagramm	98
6.4.3. Newton-Diagramm	101

7. Ergebnisse und Interpretation	105
7.1. Identifikation der Reaktionskanäle	107
7.2. differentielle Messergebnisse	120
7.3. Identifikation der Reaktionsmechanismen	123
7.4. Streuwinkelverteilungen	131
7.5. Energieabhängigkeit der Stoßprozesse	137
8. Zusammenfassung und Ausblick	143
A. Charakteristika des Experiments	147
B. Atomare Einheiten	151
C. Simulation eines vollständig sequentiellen Prozesses	153
D. Experimentelle Newton-Diagramme	155
Abbildungsverzeichnis	159
Tabellenverzeichnis	169
Literatur	171
Index	183
Danksagung	187
Lebenslauf	191

1. Einleitung

*„Achte auf das Kleine in der Welt,
das macht das Leben reicher und zufriedener.“*

Carl Hilty

Das Leben ist ein Zusammenschluss von miteinander in Wechselwirkung stehenden Einheiten, die sich über mehrere Stufen zu höheren Einheiten zusammenschließen. Die kleinste Einheit, der Grundbaustein des täglichen Lebens, ist ein Atom. Von diesem sind hauptsächlich seine statischen Eigenschaften wie die Größe, die Ladung und die Masse bekannt. Die höheren Einheiten hingegen sind vielschichtige Systeme, die nie ruhen, sondern immer in Bewegung sind. Die Bewegung solcher Systeme wird dabei über komplexe Kommunikationswege koordiniert, die jedoch aufgrund ihrer Mannigfaltigkeit nur zu einem geringen Grad zu entschlüsseln sind. Bildet sich ein solch komplexes System, so gilt: „Das Ganze ist mehr als nur die Summe aller Teilchen.“¹ Was aber ist nun das gewisse Etwas, das aus den kleinen Einheiten ein großes Ganzes macht?

Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass zwei oder mehrere Atome durch Coulombkräfte wechselseitig aufeinander wirken können und sich dabei zu unterschiedlich großen Molekülen zusammenschließen. Ein Molekül, der Wortursprung geht auf das lateinische Wort *molecula* für »kleine Masse« zurück, ist somit die kleinste Einheit einer chemischen Bindung. Seine Bildung wird durch verschiedene Wechselwirkungen und den damit verbundenen Kräften beeinflusst. Solche Wechselwirkungen können zum Beispiel die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den atomaren Elektronen oder aber die Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen größeren Molekülen sein. Sowohl die „atomaren“ als auch die „molekularen“ Bindungen weisen eine Gemeinsamkeit auf: sie sind immer in Bewegung, verändern sich zeitlich und sind dabei perfekt aufeinander synchronisiert.

¹Aristoteles, griechischer Philosoph * 384 v. Chr.; † 322 v. Chr.

Die uns umgebende Welt ist also nicht statisch, sondern verändert sich ständig. Um sie erklären beziehungsweise besser verstehen zu können, ist es erforderlich, die antreibenden Kräfte, also die Dynamik des Systems zu untersuchen. Der Begriff der *Dynamik* stammt von dem Adjektiv **dynamisch** für »energiegeladen, voll innerer Spannung« ab und beschreibt die Lehre von der Bewegung bzw. der Kraft, die das System antreibt.

Nun ist aber jedes System ein in sich abgeschlossenes System, welches ohne äußere Einwirkungen in einen Gleichgewichtszustand übergeht. Wird es jedoch durch eine äußere Störung beeinflusst, so führen die wirkenden Kräfte dieses System in einen anderen Zustand über. In welche Richtung dabei die Zustandsänderung verläuft hängt von der Art der Störung ab. Ein solch neuer Zustand kann dabei bedeuten, dass sich das System „nur“ umgruppiert oder aber, dass es sich im Vergleich zu seinem Anfangszustand so stark verändert, indem es neue Ladungszustände und atomare Zusammensetzungen annimmt. Durch Beobachtung und Analyse der Reaktionen kann man sowohl auf die Form und die Ladung eines Systems wie auch auf die Wechselwirkungen und somit auf die Informationswege, die zu den neuen Zuständen führen, schließen. Es ist offensichtlich, dass durch die Mannigfaltigkeit der Kräfte und mit steigender Anzahl der beteiligten Teilchen die Analyse der Dynamik und die mit ihr verbundenen Korrelationen zwischen den Teilchen zunehmend komplexer und komplizierter werden. Um die molekularen Strukturen, die Bindungsverhältnisse und die physikalischen Eigenschaften komplexer Mehrteilchensysteme dennoch vollständig beschreiben zu können, kann man sich auf die Erkenntnisse der Atomphysik und der Quantenmechanik stützen. Trotz neuester Computertechniken und dem Wissen aus jahrzehntelanger Forschung gelingt es der Wissenschaft bis heute nicht gelungen, ein System mit mehr als zwei Teilchen vollständig zu beschreiben. Allerdings besteht die uns umgebende Welt nur in den allerseltensten Fällen aus einem Zweiteilchensystem. Vielmehr ist es die komplexe Materie, die unser Leben ausmacht. Es ist also wünschenswert genügend genaue Aussagen über das Bindungsverhalten bzw. die Struktur dieser komplexen Materie treffen zu können. Derartige Untersuchungen sind die Hauptaufgabe der Molekülphysik, die sowohl auf das Wissen der Atomphysik als auch auf das der Quantenchemie stützt.

Auch in interdisziplinären Naturwissenschaften, wie zum Beispiel der Molekularbiologie², gewinnt die Molekülphysik immer mehr an Einfluss um die Vorgänge in noch größeren Molekülen wie den Aminosäureketten in Proteinen oder innerhalb der DNS oder der RNA zu untersuchen. Solche Aminosäureketten bestehen aus bis zu tausenden kleinerer Aminosäuregruppen, die mindestens aus einem (-COOH) und einem (-NH₂) Molekülfragment bestehen. Auch hier stellt sich die Frage, welche Dynamik und welche Korrelationen liegen diesen Molekülbewegungen zugrunde und wie gelingt es dem Protein Informationen zu transportieren, so dass weitere biochemische Reaktionen aktiviert werden können?

²Die Molekularbiologie befasst sich mit der molekularen Struktur der **DNS** (*Disoxyribonukleinsäure*) und der **RNA** (*Ribonukleinsäure*) und untersucht die Interaktion dieser mit Proteinen.

Um diese Fragen beantworten und tatsächlich derart große und komplexe molekulare Systeme wie die DNS entschlüsseln und verstehen zu können, muss man zunächst die zugrunde liegenden molekularen Strukturen, die aktiv und passiv beteiligten Moleküle, ihre Wechselwirkungen und ihre Funktionen erfassen. Dafür eignen sich besonders gut kleinere Moleküle wie zum Beispiel das zweiatomige H_2 -Molekül. Bereits in den achtziger Jahren wurden erste theoretische und experimentelle Untersuchungen zu den Zerfällen von kleinen, diatomaren Molekülen wie dem H_2 - oder D_2 -Molekül durchgeführt. Dabei zeigte sich dass der Aufbruch des Moleküls sehr gut durch eine Coulomb-Explosion beschrieben werden kann. Dagegen zeigten die Untersuchungen von größeren diatomaren Molekülen, wie dem N_2 -Molekül, Abweichungen, die mit der Modellvorstellung einer Coulomb-Explosion nicht vollständig erklärt werden konnten. Diese Abweichungen zwischen der Modellvorstellung und dem Experiment wurden dabei der größeren Elektronenzahl zugeschrieben, deren abstoßende Kräfte dann bei der Weiterentwicklung des Coulomb-Explosion Modells berücksichtigt wurden. Somit konnten vor allem die direkten Aufbrüche von Mehrteilchensystemen sehr gut beschrieben werden. Mehratomige Moleküle zerfallen jedoch nicht nur direkt, ähnlich einer Coulomb-Explosion, sondern auch sequentiell, d.h. in zwei oder mehreren voneinander unabhängigen Schritten. Theoretisch kann man diese Reaktionsmechanismen anhand ihrer Zerfallszeiten differenzieren. Experimentell jedoch können die mit diesen Prozessen verbundenen Reaktionsdynamiken erst seit der Entwicklung koinzidenter Messtechniken in den letzten zwei Dekaden untersucht werden. Trotz dieser innovativen Messmethoden gibt es jedoch bis heute nur wenige experimentelle Untersuchungen zu diesen höchst komplexen Zerfallsprozessen und den ihnen zugrunde liegenden Fragestellungen nach den Reaktionsdynamiken in drei- oder mehratomigen Molekülen.

In dieser Arbeit sollen zum ersten Mal die korrelierten Bewegungen sowie die Reaktionsdynamiken an einem dreiatomigen CO_2 -Molekül kinematisch vollständig untersucht werden. Speziell die Frage nach einem Schlüsselparameter, mit welchem gezielt einzelnen Zerfallsmechanismen aktiviert werden können, soll anhand des 3-Teilchenaufbruchs $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ untersucht werden. Die Störung des CO_2 -Moleküls erfolgte dabei durch einen langsamen Ionenstoß und die aus der Reaktion entstandenen Fragmente wurden mit der Multikoinzidenzspektroskopie (COLTRIMS) kinematisch vollständig vermessen.

2. Theorie

„Das Ganze ist mehr als nur die Summe aller Teilchen.“

Was aber genau macht diesen Unterschied aus? Warum verbinden sich Atome zu größeren Molekülen? Und wie kommt eine solche Bindung überhaupt zustande?

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Frage danach, wie und wann sich Atome zu Molekülen verbinden und welche Art von Bindungen existiert. Im weiteren Verlauf wird dann auf die Molekülgeometrie eingegangen, welche stark mit den verschiedenen Bindungsformen korreliert. Im letzten Abschnitt wird detailliert das zu untersuchende System, das Kohlenstoffdioxid-(CO₂)-Molekül, beschrieben und seine chemischen sowie seine physikalischen Eigenschaften erläutert.

2.1. Atom- & Molekülbindungen

Zwei oder mehrere Atome können sich aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften durch unterschiedliche Bindungsformen zu Molekülen und Clustern zusammenschließen. Dies geschieht immer dann, wenn der gebundene Zustand energetisch günstiger als der ungebundene Zustand ist. Unterschieden wird dabei zwischen Ionenbindungen, metallischen Bindungen und kovalenten Bindungen, sowie Van-der-Waals gebundenen Systemen. Ionenbindungen treten vorwiegend bei Bindungen zwischen Metall- und Nichtmetallatomen auf, während die metallischen Bindungen nur bei Verbindungen von Metallatomen vorkommen. Gehen dagegen nichtmetallische Atome eine Bindung ein, so spricht man von einer kovalenten Bindung. Bei kovalenten Bindungen spielt vor allem die Wechselwirkung der Außenelektronen der Elektronenhüllen, die sogenannten Valenzelektronen, eine tragende Rolle. Neben solchen atomaren Bindungen existieren auch Bindungen zwischen Molekülen oder Clustern, welche über die schwache Van-der-Waals Wechselwirkung miteinander verbunden sind.

Bei den Bindungspartnern eines CO₂-Moleküls handelt es sich ausschließlich um Atome eines Nichtmetalls. Daher wird in diesem Kapitel nicht näher auf metallischen Bindungen eingegangen. Zusätzliche Informationen über metallischen Bindungen können in [Mor96] nachgelesen werden.



Abb. 2.1.: Darstellung der kovalenten Bindung an Kohlenstoffdioxid mit der Valenzstrich- bzw. Lewis-Formel.

Ionenbindungen bestehen aus Verbindungen von metallischen Atomen mit nichtmetallischen Atomen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist Natriumchlorid (NaCl). Das metallische Natriumatom gibt ein Valenzelektron an das nichtmetallische Chloratom ab. Dabei entsteht ein negativ geladenes Chloridion, auch Anion genannt, und ein positiv geladenes Natriumion, auch Kation genannt. Beide Ionen haben nach dem Elektronenaustausch eine Edelgaskonfiguration und erfüllen somit die Oktettregel¹. Die treibende Kraft für eine solche Ionenbindung ist die elektrostatische Anziehung zwischen dem positiv geladenen Natriumion und dem negativ geladenen Chloridion.

Auch bei der kovalenten Bindung, manchmal auch als Atombindung oder Elektronenpaarbindung bezeichnet, spielen die Valenzelektronen eine große Rolle. Jedoch anders als bei der Ionenbindung tauschen hier die Bindungspartner die Elektronen nicht aus, sondern teilen sich ein oder mehrere Elektronenpaare. Diese Elektronenpaare bestehen aus je einem Valenzelektron von jeweils einem Atom. Durch eine derartige Bindung erfüllen beide Atome die angestrebte Edelgaskonfiguration. In Abbildung 2.1 ist die kovalente Bindung am CO₂-Molekül mit der Valenzstrichformel erläutert. „Ungebundene“ Elektronen werden durch Punkte symbolisiert und „gebundene“ Elektronen, also die Elektronenpaare, werden durch Striche dargestellt. Die beiden Sauerstoffatome gehören der 6. Hauptgruppe an, besitzen demnach 6 Valenzelektronen. Das Kohlenstoffatom gehört zur 4. Hauptgruppe und besitzt 4 Valenzelektronen. Durch die Bildung von je 2 Elektronenpaaren zwischen einem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom entstehen zwei Doppelbindungen, die als durchgezogene Striche dargestellt werden. Sowohl die beiden Sauerstoffatome sowie das Kohlenstoffatom werden durch diese kovalenten Doppelbindungen von je 8 Elektronen umgeben und erfüllen die Oktettregel. Neben dieser anschaulichen Beschreibung kann eine kovalente Bindung aber auch über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen um den Kern beschrieben werden. Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen wird durch das Betragsquadrat der Einzelelektronenwellenfunktion interpretiert, das Atomorbital². Nähern sich zwei Atome einander an, überlappen sich ihre Orbitale derart, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen

¹Der Chemiker Gilbert N. Lewis führte 1916 eine Theorie zur Kennzeichnungen von Molekülstrukturen mittels Strichformeln ein. Dabei betonte er, dass es für jedes Atom das Ziel sei eine Edelgaskonfiguration zu erreichen, also für Wasserstoff eine Zwei-Elektronenkonfiguration und für alle anderen Atome eine Acht-Elektronenkonfiguration. Dieses Bestreben wird als Oktettregel bezeichnet.

²Atomorbitale werden durch die vier Quantenzahlen (n: Hauptquantenzahl = Hauptenergieniveau, l: Nebenquantenzahl = Bahndrehimpuls, m: Magnetquantenzahl, s: Spinquantenzahl) klassifiziert und haben abhängig von den Nebenquantenzahlen charakteristische Formen.

zwischen den Kernen dichter wird. Die erhöhte negative Ladungsdichte in diesem Bereich schirmt die abstoßende Coulombkraft der positiven Kernen ab und es kommt zu einer Bindung zwischen den Atomen. Die Beschreibung von Atombindungen mittels Atomorbitalen bzw. mit Einzelelektronenwellenfunktionen ist möglich, erfordert jedoch das Heranziehen der Quantenmechanik. Sobald das zu untersuchende System allerdings mehr als ein Elektron besitzt ist eine vollständige Lösung der Wellenfunktionen schon nicht mehr möglich und es müssen Näherungsverfahren, wie die Born-Oppenheimer-Näherung (siehe Unterkapitel 2.2) angewendet werden.

Zusätzlich zu den erwähnten atomaren Bindungen können sich Atome und Moleküle auch durch die schwache Van-der-Waals Wechselwirkung zu größeren Molekülen bzw. Clustern verbinden. Eine solche, nicht-kovalente, Bindung tritt oft nur zwischen unpolaren beziehungsweise ungeladenen Bindungspartnern, vornehmlich Bindungspartner mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration, auf und fällt mit etwa der sechsten Potenz des Abstandes ab [Mor96, Jah05, Kre09] (siehe Lennard-Jones-Potential S. 11). Aufgrund der geringen Reichweite der schwachen Van-der-Waals Wechselwirkung müssen die Bindungspartner sehr nah zusammenkommen um eine solche Van-der-Waals Bindung einzugehen. Damit die Atome und Moleküle sich jedoch weit genug aneinander annähern können, muss ihre Eigenbewegung aufgrund thermischer Energie bzw. ihre kinetische Energie so gering wie möglich sein, d. h. ihre Temperatur sollte so gering wie möglich sein. Die Van-der-Waals Bindung ist aufgrund der äußerst schwachen Wechselwirkung um einen Faktor 1000 kleiner als die ionische oder die kovalente Bindung und liegt in einem potentiellen Energiebereich von wenigen meV.

Das chemische Verhalten von Atomen hängt also in erster Linie von Ihrer Kernladung und Ihrer Elektronenkonfiguration sowie ihrem internuklearen Abstand³ ab. Dieser internukleare Abstand kann indirekt über die abstoßende bzw. die anziehende Kraft der beteiligten Atome bestimmt werden. Die Abhängigkeit der abstoßenden Kraft vom Abstand ist für ein gegebenes Atompaar immer gleich, variiert jedoch mit der Art der Bindung. Bewegen sich also zwei ungebundene Atome unter Ausbildung einer chemischen Bindung aufeinander zu, so erfahren diese eine zunehmend anziehende Kraft: der positiv geladene Kern des einen Atoms wirkt stark anziehend auf die negative Ladung der Elektronenhülle des anderen Atoms. Bei dieser Annäherung nimmt die potentielle Energie des Systems, welche im ungebundenen Zustand Null beträgt, ab. Nähern sich die Atome noch weiter einander an, dann durchdringen sich ihre Elektronenhüllen derart, dass ihre negative Ladung die positiven Kernladungen kaum noch abschirmt und somit die abstoßenden Kräfte zwischen den positiven Kernen überwiegen. In diesem Fall müsste dem System für ein weiteres Annähern der Atome Energie zugeführt werden und auch die potentielle Energie des Systems nimmt wieder zu. Eine derartige Abhän-

³Entfernung zwischen gebundenen Atomen oder Molekülen

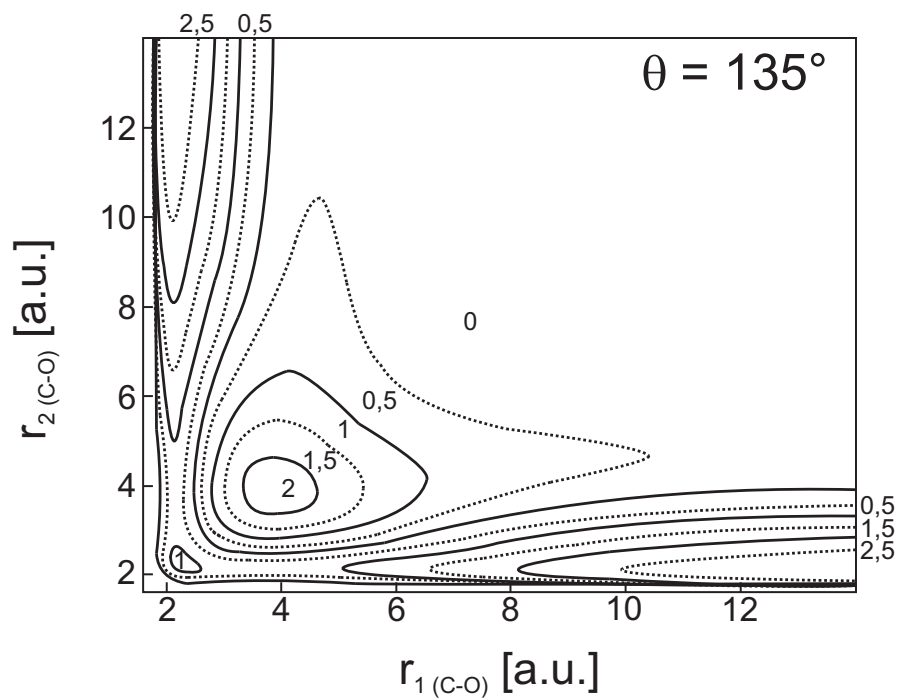


Abb. 2.2.: Korrelationsdiagramm eines CO_2^{2+} -Moleküls. Für einen festen Molekülwinkel $\theta = 135^\circ$ ist die potentielle Energie des Systems durch Konturlinien in Abhängigkeit von den beiden internuklearen Abständen $r_1(\text{C-O})$ und $r_2(\text{C-O})$ dargestellt [Sha07]. Die Konturlinien weisen jeweils eine Energiedifferenz zueinander von 0,5 eV auf.

gigkeit der potentiellen Energie von dem internuklearen Abstand kann in einem sogenannten „Korrelationsdiagramm“ dargestellt werden. In diesem wird die potentielle Energie für verschiedene Abstände zwischen den Atomen gezeigt (vgl. Abb. 2.3). Bei einem Zusammenschluss von mehreren Atomen zu größeren Molekülen hängt die potentielle Energie nicht mehr nur vom internuklearen Abstand des Systems, sondern auch vom Molekülwinkel zwischen den Bindungspartnern ab. Die potentielle Energie wird dann entsprechend abhängig vom internuklearen Abstand und dem Molekülwinkel in Potentialflächen bzw. Potentialhyperflächen dargestellt. Da jedoch die Berechnung und Darstellung solcher Hyperflächen äußerst kompliziert sind, findet man in der Literatur häufig nur eingeschränkte Korrelationsdiagramme, in denen zum Beispiel der Zusammenhang zweier internuklearer Abstände bei einem festen Molekülwinkel dargestellt ist. Abbildung 2.2 zeigt ein solches Diagramm für ein CO_2^{2+} -Molekül [Sha07]. Auf den beiden Achsen sind die internuklearen Abstände zwischen dem C-Atom und jeweils einem O-Atom, für einen festen molekularen Winkel zwischen den C-O Bindungen von $\theta = 135^\circ$, gezeigt. Die Energie des Systems wird in diesem Diagramm durch die Konturlinien, welche sich jeweils um 0,5 eV variieren, symbolisiert. In einem gebundenen Zustand halten die Atome einen Abstand zueinander ein, der dem Energieminimum der Potentialkurve entspricht und hier bei ca. 2,2 a.u. liegt. Des Weiteren kann man in Abb. 2.2 ein Potentialmaximum von 2 eV bei internuklearen Abständen der C-O Bindungen von etwa 4 a.u. erkennen.

Zur Beschreibung des Potentialverlaufs im Bereich des Potentialminimums eignet sich, analog zum harmonischen Oszillator in der klassischen Physik [Hak80], der quantenmechanische, harmonische Oszillator. Wird die klassische Geschwindigkeit eines Masseteilchens durch den quantenmechanischen Impuls p eines Atoms ausgedrückt, so ergibt sich für die Gesamtenergie bzw. für die Hamilton-Funktion H des Systems:

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \vec{x}^2}{2}, \quad (2.1)$$

mit m = Masse des Teilchens im Potential, ω = Schwingungsfrequenz des Oszillators und x = Ort des Teilchens im Potential. Mit dem Hamiltonoperator kann man folgende Schrödinger-Gleichung aufstellen

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad (2.2)$$

deren Lösung die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ mit den dazugehörigen Eigenwerten E_n liefert. Da die potentielle Energie eines Systems unmittelbar von dem internuklearen Abstand der Bindungs-

partner abhängt, können die ermittelten Eigenzustände direkt den molekularen Schwingungen und der Rotation des Systems zugeordnet werden. Diatomare Moleküle können zum Beispiel entlang ihrer molekularen Verbindungsachse schwingen und in allen drei Raumrichtungen zu Rotationen um den Molekülschwerpunkt angeregt werden. Dabei liegen die Energien der Rotationen normalerweise etwa drei Größenordnungen unter denen der Vibrationen. Vergleiche zwischen experimentellen Daten [Web04] und den mit Hilfe des harmonischen Oszillators berechneten, äquidistanten Schwingungsmoden, zum Beispiel für Wasserstoffmoleküle, weisen bereits im Grundzustand des Moleküls signifikante Unterschiede auf. Die Beschreibung des Potentialverlaufs mit Hilfe eines harmonischen Potentials eignet sich also nur bedingt. Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die Beschreibung durch einen anharmonischen Oszillator, zum Beispiel für diatomare Moleküle in einem Morse-Potential, erfolgt. Hier wird das stärkere Ansteigen des Potentials beim Annähern der Atome und das schwächere Abfallen, wenn sich die Atome voneinander entfernen, realistischer wiedergegeben. Der Verlauf eines Morse-Potentials lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$V(R) = E_{Diss} \left[1 - e^{-a(R-R_0)^2} \right] \quad (2.3)$$

E_{Diss} beschreibt hier die Dissoziationsenergie und

$$a = \sqrt{\frac{\mu_{mol}}{2 E_{Diss}}} \omega_e \quad (2.4)$$

stellt einen molekülspezifischen Parameter mit μ_{mol} als reduzierte Masse des Moleküls und ω_e als Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators dar. Setzt man dieses anharmonische Potential in den Hamiltonoperator ein und berechnet über die Schrödinger-Gleichung wieder die Energieeigenwerte der Schwingungszustände, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$E_n(\nu) = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega^2}{4 E_{Diss}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.5)$$

Im Gegensatz zu den zuvor berechneten Eigenzuständen werden die potentiellen Energien jetzt durch einen zusätzlichen, quadratischen Term beschrieben, der den Abstand zwischen den benachbarten Schwingungszuständen derart verändert, dass diese nicht mehr äquidistant sind. Diese Abweichung macht sich besonders stark bei höher liegenden Schwingungszuständen bemerkbar. In Abbildung 2.3 ist ein Vergleich zwischen dem harmonischen und dem anharmonischen Potentialverlauf in Abhängigkeit des internuklearen Abstandes skizziert.

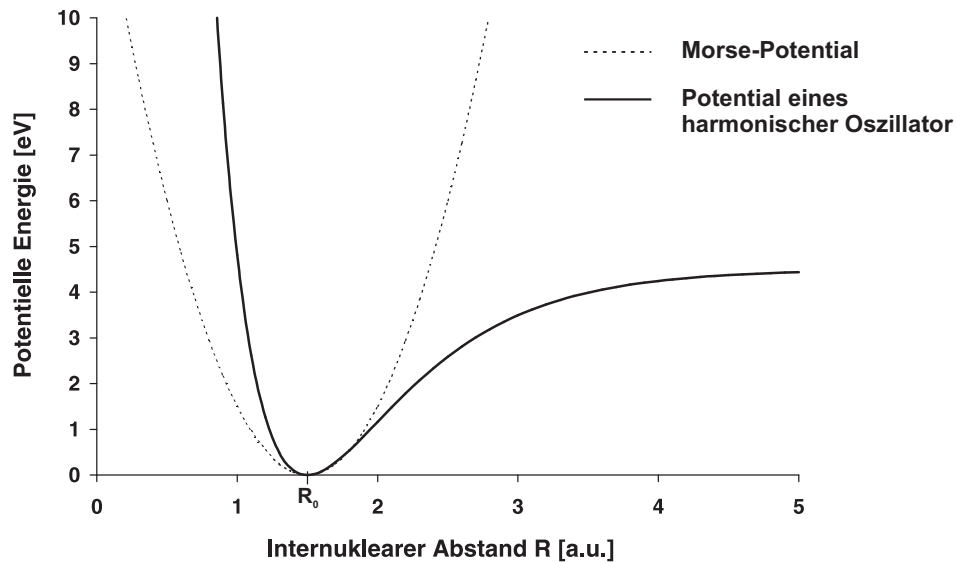


Abb. 2.3.: Verlauf des Morse-Potentials gemäß Gleichung 2.3 für diatomare Moleküle, hier speziell für das H_2 Molekül mit einem internuklearen Gleichgewichtsabstand von $R_0 \approx 1,5 \text{ a.u.}$ und einer Dissoziationsenergie $E_{Diss} \approx 4,5 \text{ eV}$ [Sha71]. Zum Vergleich ist der Verlauf eines harmonischen Oszillators eingezeichnet.

Während die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen sehr gut durch ein Morse-Potential beschrieben werden kann, wird die Wechselwirkung bei der nicht-kovalenten Bildung von mehrtomigen Molekülen und Clustern besser durch ein Lennard-Jones-Potential⁴ beschrieben. Der Verlauf des Lennard-Jones-Potentials ähnelt dabei stark dem des Morse-Potentials und wird durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt:

$$V(R) = \left[\frac{\alpha}{R^{12}} - \frac{\beta}{R^6} \right] \quad (2.6)$$

α und β hängen von den beiden miteinander wechselwirkenden Atomen ab, R steht auch hier für den internuklearen Abstand der Atome. Der R^{-6} -Term beschreibt die anziehende Dipolwechselwirkung bzw. die anziehende Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Bindungspartnern, während der R^{-12} -Term die repulsive Wechselwirkung darstellt und nur als leichte Korrektur berücksichtigt wird. Das Lennard-Jones-Potential eignet sich also sehr gut um die Wechselwirkung zwischen ungeladenen, nicht chemisch miteinander verbundenen Systemen, z. Bsp. bei Clustern, zu beschreiben.

⁴nach dem englischen Mathematiker und theoretischen Physiker John E. Lennard-Jones benannt.

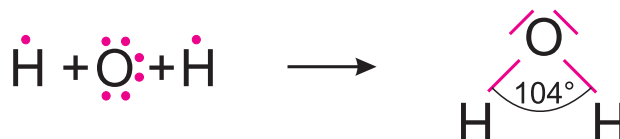


Abb. 2.4.: Valenzstrichformel für H_2O unter Berücksichtigung der VSEPR-Theorie.

2.2. Molekülgeometrie

Mit der weiter oben vorgestellten Oktettregel lässt sich oftmals die Bildung von Molekülen sehr gut erklären. Allerdings gibt es auch Ausnahmen, wie zum Beispiel das NO -Molekül oder auch das NO_2 -Molekül, bei denen die Oktettregel basierend auf den Lewis-Formeln zur Beschreibung der Bindung nicht ausreicht. Zudem lässt die Oktettregel keine Rückschlüsse auf die Geometrie des molekularen Systems zu. Um über die Molekülbindung und die daraus resultierende Molekülgeometrie dennoch eine Aussage treffen zu können, bedient man sich der sogenannten Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie⁵, die besagt, dass die Molekülgeometrie in erster Linie nur von der Zahl der Elektronenpaare in der Valenzschale abhängt [Mor96]. Da in der Valenzschale die Ladungsschwerpunkte aller Elektronenpaare gleich weit von dem Atomkern entfernt sind, ordnen sich die Elektronenpaare aufgrund ihrer Abstoßung auf einer Kugeloberfläche um den Kern mit größtmöglichem Abstand an. Zum Beispiel besitzt ein Quecksilberatom zwei Elektronen in der Valenzschale, die sich jeweils an einer Bindung zu einem HgCl_2 -Molekül - die Chloratome besitzen je 7 Valenzelektronen - beteiligen. Durch die Abstoßung zwischen den zwei bindenden Elektronenpaaren ordnen sich diese so weit wie möglich voneinander entfernt an, das HgCl_2 -Molekül nimmt also eine lineare Geometrie ein. Hierbei gilt, dass die bindenden Elektronenpaare sich immer stärker als die antibindenden Elektronenpaare voneinander abstoßen. Dies erklärt z.B. auch die gewinkelte Struktur des H_2O -Moleküls. Hier besitzt das Sauerstoffatom 6 Elektronen in der Valenzschale, von denen zwei eine Bindung mit dem Elektron je eines Wasserstoffatoms eingehen. Somit verbleiben zwei antibindenden Elektronenpaare am Sauerstoffatom, welche sich derart voneinander und von den beiden bindenden Elektronenpaaren abstoßen, dass ein Winkel zwischen den O-H Bindungen von 104° entsteht (Abb. 2.4).

Bei der Beschreibung von Molekülen und ihrer Struktur mittels der Quantenmechanik existieren bereits für ein System mit mehr als zwei Teilchen keine analytisch exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung mehr. Die quantenmechanische Beschreibung von größeren Systemen ist daher nur mit Näherungsverfahren möglich. Solche Vereinfachungen wie zum Beispiel die

⁵Wird auch als VSEPR-Theorie nach dem englischen Ausdruck „*valence-shell electron-pair repulsion theory*“ bezeichnet und wurde um 1950 von den beiden britischen Chemikern R.J. Gillespie und R.S. Nyholm entwickelt.

Born-Oppenheimer-Näherung⁶ werden in fast jeder Theorie angenommen, da bereits das einfachste Molekül, das H_2^+ -Molekül, aus mindestens zwei Atomen und einem Elektron besteht. Die Born-Oppenheimer-Näherung ist ein adiabatisches Näherungsverfahren bei der aufgrund der großen Massenunterschiede zwischen den leichten Elektronen und den viel schwereren Kernen angenommen wird, dass die Bewegung der Kerne viel langsamer (*adiabatisch*) als die der Elektronen ist. Durch diese Annahme kann die molekulare Gesamtwellenfunktion in einen Elektronen- und einen Kern-Anteil separiert werden:

$$\Omega(R, r) = \Psi(R, r) \Theta(R) . \quad (2.7)$$

$\Omega(R, r)$ ist die Gesamtwellenfunktion des Moleküls, $\Psi(R, r)$ ist der elektronisch Anteil der Wellenfunktion und $\Theta(R)$ ist die Kernwellenfunktion. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung erfolgt nun in zwei Schritten. Zunächst werden für eine feste Kernkonfiguration die Elektronenwellenfunktion und die Energien der Elektronen aus der Schrödinger-Gleichung berechnet und die angenommen Energie des festen Kerngerüstes hinzuaddiert. Dieser Schritt wird für verschiedene Kernkonfigurationen wiederholt bis die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Anordnung der Kerne gefunden ist. In dem so bestimmten Potential wird dann in einem zweiten Schritt die Bewegung der Kerne berechnet.

Neben der Born-Oppenheimer-Näherung gibt es noch andere, oft angewendete, quantenmechanische Näherungen zur Beschreibung von Molekülen wie zum Beispiel die Valenzstruktur-Theorie⁷ und die Linearkombination von Atomorbitalen⁸. Auf beide Näherungsverfahren wird in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen.

2.2.1. Valenzstruktur-Theorie

Quantenmechanisch betrachtet wird ein bindendes Elektronenpaar in einem Molekül durch eine Wellenfunktion beschrieben. Dadurch besitzen die Elektronen jeweils eine bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an jedem der an der Bindung beteiligten Atome. Betrachtet man zum Beispiel das Wasserstoffatom, so könnten die Elektronen in einer Messung sowohl bei dem einen als auch bei dem anderen Atom gefunden werden. Sind die beiden Atome jedoch weit genug voneinander entfernt, so lässt sich der Zustand des Wasserstoffmoleküls durch folgende Wellenfunktionen beschreiben:

⁶benannt nach M. Born und J.R. Oppenheimer

⁷auch als Heitler-London-Theorie nach W. Heitler und F. London bezeichnet

⁸wird oft mit der englischen Bezeichnung LCAO-Theorie '*linear combination of atomic orbitals*' abgekürzt.

$$\Psi = \Psi_{H1sA}(1) \Psi_{H1sB}(2) \quad (2.8)$$

$$\Psi = \Psi_{H1sA}(2) \Psi_{H1sB}(1) \quad (2.9)$$

A und B bezeichnen die beiden Wasserstoffatome und 1 und 2 die beiden Elektronen. Gleichung 2.8 beschreibt den Zustand, wenn sich Elektron 1 am Atom A und Elektron 2 am Atom B aufhalten, während Gleichung 2.9 den Zustand beschreibt, in dem sich Elektron 1 am Atom B und Elektron 2 am Atom A aufhalten. Da beide Zustände mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten, muss der tatsächliche, molekulare Zustand des Wasserstoffatoms Ψ durch eine lineare Überlagerung der beiden Einzelzustände beschrieben werden.

$$\Psi = \Psi_{H1sA}(1) \Psi_{H1sB}(2) \pm \Psi_{H1sA}(2) \Psi_{H1sB}(1) \quad (2.10)$$

Beide Lösungen dieser Linearkombination existieren. Die Atome gehen jedoch nur dann eine Bindung ein, wenn die beiden Einzelwellenfunktionen konstruktiv interferieren und die Elektronen somit eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen besitzen. Eine derart konstruktive Überlagerung beim Wasserstoffmolekül führt zu einer sogenannten σ -Bindung. Der griechische Buchstabe⁹ gibt dabei an, welchen Wert die Projektion des Drehimpulses ($L_z = 0, 1, 2, \dots$ entspricht $\sigma, \pi, \delta, \dots$) auf die Molekülachse annimmt. Interferieren die Wellenfunktionen dagegen destruktiv miteinander, so sinkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen auf Null, die positiven Kerne werden durch die Coulomb-Wechselwirkung voneinander abgestoßen und es kommt zu keiner Bindung.

Zusätzlich können Molekülorbitale auch durch ihre Symmetrieeigenschaft bezüglich der Molekülachse bzw. bezüglich des Schwerpunktes bezeichnet werden. Weist die Wellenfunktion eine Symmetrie bei der Spiegelung an der Molekülachse auf, so wird das mit einem + bzw. mit einem - symbolisiert. Ändert sich dagegen die Parität eines Zustandes, d. h. ändert sich die Symmetrie der Wellenfunktion bei einer Punktspiegelung am Molekülschwerpunkt, dann werden die Zustände als *gerade* und *ungerade* charakterisiert. Hierbei ist anzumerken, dass eine Änderung der Parität eines Zustandes neben einige wenigen Ausnahmen (siehe Abschnitt 2.3) nur bei zweiatomigen, homonuklearen Molekülen auftritt. Am Fall des Wasserstoffions bedeutet das also, dass die positive Überlagerungen der Einzelwellenfunktionen zu einem bindenden Zustand mit einer geraden Parität und die negative Überlagerung zu einem antibindenden Zustand mit ungerader Parität führt.

⁹ analog zur Notation in Atomen: $l = 0, 1, 2, \dots$ entspricht s, p, d, ...

Hybridisierung

Die Valenzstruktur-Theorie nach W. Heitler und F. London weist jedoch einige Mängel bei der Beschreibung von Molekülgeometrien auf. Die reine Betrachtung der Atomorbitale genügt also nicht aus, um die Geometrie des Moleküls vollständig beschreiben zu können. Um dieses Problem zu lösen wurde die sogenannte Hybridisierung¹⁰ eingeführt. Sie ist lediglich eine mathematische Umformulierung der Einzelwellenfunktionen, so dass sich neue, untereinander völlig gleichartige Wellenfunktionen ergeben. Eines der bekanntesten Beispiele an welchem die Hybridisierung zum Beschreiben der Molekülstruktur angewendet werden muss ist bei der Bildung von CH_4 . Das Kohlenstoffatom besitzt je zwei 2s- und zwei 2p-Elektronen wodurch sich nach der Valenzstruktur-Theorie nur zwei Bindungen, bestehend aus je einem der beiden 2p-Elektronen, ausbilden würden. Tatsächlich aber geht das Kohlenstoffatom vier Bindungen ein. Um dies zu erreichen, wird eines der beiden 2s-Elektronen unter Aufwendung von Energie in einen 2p-Zustand gehoben, so dass das Kohlenstoffatom folgende Konfiguration $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ aufweist. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn durch den gebundenen Endzustand wesentlich mehr Energie frei wird als für diese Anregung erforderlich ist. Durch die konstruktive und destruktive Interferenz der 2s und 2p Orbitale ergeben sich vier neue, äquivalente Linearkombinationen der Wellenfunktionen, die sogenannten Hybridorbitale. Jedes Hybridorbital entsteht durch die Kombination von einem s- und drei p-Orbitale, weshalb es als sp^3 -Hybridorbital bezeichnet wird. Jedes dieser vier sp^3 Hybridorbitale besitzt ein ungebundenes Elektron, welches mit je einem H1s Elektron eine Bindung eingeht. Aufgrund der abstoßenden Kräfte zwischen den Elektronen ordnen sich die vier identischen Bindungen so an, dass eine tetraedrische Struktur des CH_4 entsteht.

2.2.2. LCAO-Methode

Ein weiteres Verfahren um Molekülorbitale zu beschreiben bietet die LCAO-Methode (kurz von 'linear combination of atomic orbitals'). Hier werden die Molekülorbitale durch Wellenfunktionen delokalierter Elektronen über den gesamten Molekülraum angenommen. Die Ausführung dieser Methode wird zunächst an dem einfachsten Molekül, dem H_2^+ -Ion, gezeigt und lehnt dabei an [Atk94, Hak03] an. Die LCAO-Methode behandelt die Anwesenheit des zweiten H-Atoms in dem Wasserstoffmolekülion als eine Störung des ersten H-Atoms. Die Schrödinger-Gleichung für das Elektron im H_2^+ -Ion sieht dann wie folgt aus:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi + V \Psi = E \Psi \quad \text{mit } V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right) \quad (2.11)$$

¹⁰hybrid (aus dem Lateinischen *Hybrida*): gemischt, von zweierlei Herkunft

r_{A1} und r_{B1} bezeichnen die Abstände des Elektrons zum jeweiligen Atomkern. Die Einzelelektronenwellenfunktion Ψ , die eine Lösung der obigen Schrödinger-Gleichung ist, wird als Molekülorbital bezeichnet. Ihr Quadrat Ψ^2 gibt die Elektronenverteilung im Molekül wieder. Um die Einzelelektronenwellenfunktion zu bestimmen, werden die Born-Oppenheimer-Näherung und folgende Prämisse angenommen: Befindet sich das Elektron näher an Kern A, so wird der Term $\frac{1}{r_{B1}}$ signifikant kleiner als der Term $\frac{1}{r_{A1}}$, so dass sich für das Potential V folgender Ausdruck ergibt

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}}. \quad (2.12)$$

Durch diese Vereinfachung ähnelt die Schrödinger-Gleichung nun derjenigen, für ein Elektron in einem Wasserstoffatom, deren Lösungen exakt bestimmt werden können. Für die niedrigste Energie entspricht die Lösung einem 1s-Atomorbital $\Psi_{1s}(A)$ um Atom A bzw. $\Psi_{1s}(B)$ um Atom B. Im molekularen Fall bedeutet dies: Befindet sich das Elektron sehr nah an Atom A, so ähnelt das Molekülorbital dem Atomorbital $\Psi_{1s}(A)$, beziehungsweise befindet sich das Elektron sehr nah an Atom B, so ähnelt das Molekülorbital dem Atomorbital $\Psi_{1s}(B)$. Intuitiv, ähnlich der Methode bei der Valenzstruktur-Theorie, legen die Lösungen nahe, dass die Gesamtwellenfunktion Ψ als eine lineare Kombination der Einzelwellenfunktionen geschrieben werden kann

$$\Psi = N \{ \Psi_{1s}(A) \pm \Psi_{1s}(B) \}. \quad (2.13)$$

N steht hier für einen Normierungsfaktor.

Aus Gleichung 2.13 wird ersichtlich, dass durch konstruktive und destruktive Interferenz zwei Molekülorbitale im H_2^+ -Ion gebildet werden, das bindende und das antibindende Molekülorbital. Beide Orbitale sind rotationssymmetrisch um die Molekülachse und werden somit als σ -Orbitale bezeichnet. Das bindende σ -Orbital entsteht durch die konstruktive Überlagerung der beiden Atomorbitale und liegt energetisch niedriger als die beiden einzelnen Atomorbitale. Die Verteilung des Elektrons ergibt sich dann zu

$$\Psi^2 = N^2 \{ \Psi_{1s}(A)^2 + \Psi_{1s}(B)^2 + 2 \Psi_{1s}(A) \Psi_{1s}(B) \}. \quad (2.14)$$

Die ersten beiden quadratischen Terme geben die Wahrscheinlichkeitsdichte wieder, wenn das Elektron jeweils an Atom A oder Atom B gebunden ist. Der dritte Term ist ein zusätzlicher Mischterm, der die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons zwischen den Kernen beschreibt.

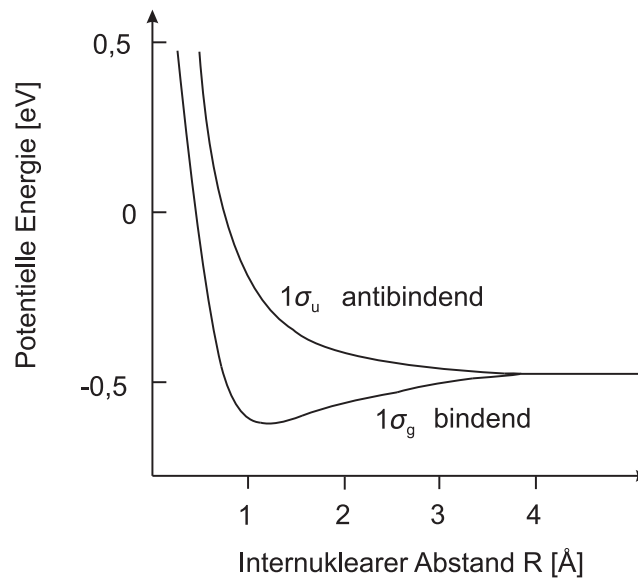


Abb. 2.5.: Die Potentialkurven des H_2^+ Moleküls zeigen die Abhängigkeit der potentiellen Energie des Moleküls vom internuklearen Abstand und geben an, ob sich das Elektron in einem bindenden oder antibindenden Orbital befindet. Modifizierte Abbildung aus [Kre09].

Es ist klar ersichtlich, dass bei Annäherung der beiden Kerne die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons im internuklearen Bereich ansteigt. Gleichzeitig nimmt auch die potentielle Energie des 1σ -Orbitals ab bis der Gleichgewichtsabstand und somit das Energieminimum erreicht sind. Interferieren die beiden Atomorbitale jedoch destruktiv miteinander

$$\Psi^2 = N^2 \left\{ \Psi_{1s}(A)^2 + \Psi_{1s}(B)^2 - 2 \Psi_{1s}(A) \Psi_{1s}(B) \right\}, \quad (2.15)$$

so ist der dritte Term, der Mischterm, dafür verantwortlich, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons zwischen den Kernen auf Null abfällt und somit ein Knotenpunkt entsteht. In diesem Fall würde die Kern-Kern-Abstoßung nicht durch die negative Ladungsdichte zwischen den Kernen abgeschirmt, so dass die potentielle Energie des antibindenden $2\sigma^*$ -Orbitals (antibindende Orbitale werden mit einem Asterisk kenntlich gemacht) mit abnehmendem internuklearen Abstand ansteigt. In Abbildung 2.5 sind die Potentialkurven für den bindenden und den antibindenden Zustand des H_2^+ -Ions in Abhängigkeit des internuklearen Abstands skizziert. Die unterschiedlichen Energien der Molekülorbitale im Gleichgewichtszustand können schematisch in Energieleveldiagrammen, ähnlich denen in Abbildung 2.6, dargestellt werden. Im Grundzustand des Wasserstoffmoleküls kann das 1σ -Orbital mit den beiden $1s$ -Elektronen, unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips, bevölkert werden. Da im H_2 -Molekül keine weiteren Elektronen zum Bevölkern anderer Orbitale zur Verfügung stehen, bleibt das antibindende $2\sigma^*$ -Orbital leer. Der Grundzustand des H_2 -Moleküls besitzt somit eine $1\sigma^2$

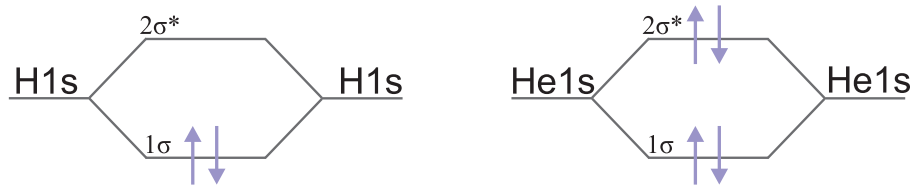


Abb. 2.6.: Energielevelldiagramm des Wasserstoff- und Heliummoleküls. links: Im Grundzustand des H_2 können beide $1s$ -Elektronen das 1σ -Orbital populieren. Die Grundzustandskonfiguration ist somit $1\sigma^2$ und bindend. Das antibindende $2\sigma^*$ ist nicht bevölkert. rechts: Im chemisch gebundenen Heliummolekül bevölkern jeweils zwei $1s$ -Elektronen mit antiparallelem Spin das antibindende wie auch das bindende Orbital. Da antibindende Orbitale immer etwas antibindender als bindende Orbitale bindend sind, ist es für die beiden Heliumatome energetisch günstiger, wenn sie als Einzelatome bestehen bleiben. Eine Ausnahme bildet hier das He_2 -Cluster.

Konfiguration. Geht man nun einen Schritt weiter und betrachtet das Heliummolekül, so kann zunächst wieder das bindende, energetisch günstiger liegende 1σ -Orbital mit zwei $1s$ -Elektronen mit antiparallelem Spin bevölkert werden. Anders als beim Wasserstoffmolekül bleiben beim Heliummolekül noch zwei Elektronen übrig, die dann das antibindende $2\sigma^*$ -Orbital bevölkern können. Da antibindende Orbitale immer ein wenig antibindender sind als bindende Orbitale bindend, ist es für die beiden Heliumatome energetisch von Vorteil keine chemische Bindung einzugehen. Anders verhält es sich dagegen bei der Bildung eines He_2 -Clusters. Hier gehen die beiden Heliumatome über die Van-der-Waals Wechselwirkung eine schwache Bindung bei einem vergleichsweise großen internuklearen Abstand ($r > 70 \text{ \AA}$) ein [?, Gri00].

Wie auch bei Atomorbitalen und Molekülorbitalen von Einelektronensystemen werden auch die Zustände von Mehrelektronensystemen durch ihre verschiedenen Symmetrieeigenschaften bezüglich der Molekülachse und des Molekülschwerpunktes beschrieben. Hierbei gilt: ähnlich wie vollbesetzte Atomorbitale werden auch vollbesetzte Molekülorbitale nicht berücksichtigt [Hak03].

$$X^{(2\Sigma + 1)}\Lambda_{g,u}^{+,-} \quad (2.16)$$

X steht für die Hauptquantenzahl des Mehrelektronensystems und kann entweder durch Zahlen $1, 2, 3, \dots$ oder mit Großbuchstaben X, A, B, \dots beschrieben werden. $(2\Sigma + 1)$ gibt die Multiplizität des Gesamtelektronenspins Σ an und wird je nach Wert als Singulett ($(2\Sigma + 1) = 1$), Doublett ($(2\Sigma + 1) = 2$), Triplett ($(2\Sigma + 1) = 3$), etc. bezeichnet. Λ steht für die Projektion des Gesamtdrehimpuls auf die molekulare Verbindungsachse, wobei $\Lambda = \pm \frac{L_z}{\hbar}$ ist. Je nachdem welche Werte der Gesamtbahndrehimpuls $L = 1, 2, 3, \dots$ annimmt wird die Projektion des

Gesamtdrehimpulses hier durch große, griechische Buchstaben $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ beschrieben. Mit + und - wird wieder die Symmetrie der Wellenfunktion bei Spiegelung an einer Ebene durch die Molekülachse und mit g und u (*gerade* und *ungerade*) bei einer Punktspiegelung am Molekülschwerpunkt charakterisiert.

2.3. Das Kohlenstoffdioxid-Molekül

Kohlenstoffdioxid, häufig auch als Kohlendioxid bezeichnet, ist unter Normalbedingungen ein farbloses und geruchloses Gas. Es besteht aus zwei Sauerstoffatomen und einem Kohlenstoffatom und besitzt eine molare Masse von 44,01 g/mol und somit eine molekulare Masse von 44 amu. Der Schmelzpunkt des Kohlenstoffdioxids liegt bei $-56,57\text{ }^{\circ}\text{C}$, der Siedepunkt existiert unter Normalbedingungen nicht. Allerdings sublimiert Kohlenstoffdioxid bei $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, d.h. bei dieser Temperatur geht es von einem festen in einen gasförmigen Aggregatzustand über. CO_2 -Gas spielt in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens eine große Rolle. Am Erwähnenswertesten ist hier wohl der Vorgang der Photosynthese, bei welchem Pflanzen der Umgebung Kohlendioxid entziehen, Sauerstoff produzieren und diesen dann wieder an die Umgebung abgeben. Im umgekehrten Prozess, dem Sauerstoff-Kohlendioxid-Zyklus, wird durch Verbrennung von Brennstoffen, Zerfall organischer Materie oder Atmung von Mensch und Tier der Atmosphäre Sauerstoff entzogen und Kohlenstoffdioxid zugeführt. Zwischen diesen beiden Prozessen besteht seit Jahrhunderten ein natürliches Gleichgewicht, welches erst in den letzten Jahrzehnten empfindlich durch steigende CO_2 -Emissionen menschlichen Ursprungs gestört wurde. Speziell durch die Abholzung des Regenwalds bzw. die globale Entwaldung und der gleichzeitig zunehmenden Verbrennung fossiler Brennstoffe reichert sich Kohlenstoffdioxid in der Erdatmosphäre an und wirkt dort als ein Treibhausgas. Treibhausgase in der Erdatmosphäre wirken ähnlich wie das Glasdach eines Treibhauses: Unter Normalbedingungen kann die kurzwellige Sonnenstrahlung die Erdatmosphäre fast ungehindert durchdringen, wird anschließend in langwelligere Wärmestrahlung (Infrarotstrahlung: $\lambda = 780\text{ nm} - 1\text{ nm}$) umgewandelt, von der Erdoberfläche reflektiert und zum größten Teil in das Weltall abgestrahlt. Treibhausgase, speziell Kohlenstoffdioxid, in der Erdatmosphäre haben die Eigenschaft die reflektierte, langwelligere Wärmestrahlung zu absorbieren und teilweise als auf die Erdoberfläche gerichtete Wärmestrahlung zu emittieren, wodurch die Erdoberfläche zusätzlich zum natürlichen Sonnenlicht erwärmt wird.

Es ist offensichtlich, dass genaue Kenntnisse der Eigenschaften, der Reaktionsfähigkeit und der Geometrie von Kohlenstoffdioxid notwendig sind, sowohl biologische (Photosynthese, Zellatmung, etc.), chemische (Bildung von Harnstoffen, etc.) als auch physikalische Prozesse (Spektroskopie, Vorgänge in interstellaren Medien, etc.) verstehen und erklären zu können [Cam98, Mor96, Whi91].

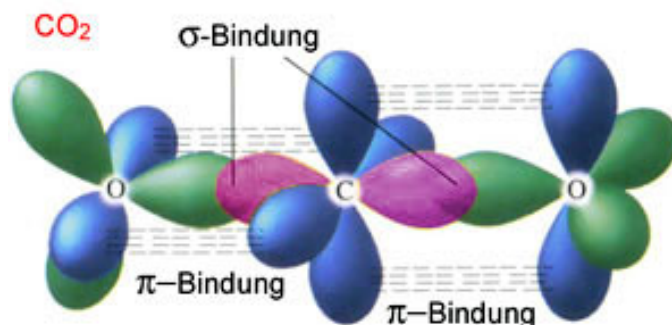


Abb. 2.7.: Hybridorbital des CO_2 -Moleküls. Entnommen aus [Bio09].

Über die Geometrie des CO_2 -Moleküls können wieder die Atomorbitale Aufschluss bringen: Im Kohlenstoffatom ist das $2s$ -Orbital mit zwei Elektronen und die $2p_x$ -, $2p_z$ -Orbitale mit je einem Elektron besetzt. Im Sauerstoffatom sind das $2s$ - und $2p_x$ -Orbital mit je zwei Elektronen und die $2p_y$ -, $2p_z$ -Orbitale mit je einem Elektron besetzt. In dieser Konfiguration würden nur die zwei $2p$ -Orbitale des C-Atoms und die insgesamt vier $2p$ -Orbitale der O-Atome für eine Bindung zur Verfügung stehen. Analog zur Bildung von CH_4 , kann auch hier eines der $2s$ -Elektronen des Kohlenstoffatoms in ein $2p$ -Orbital angeregt werden, wenn die benötigte Energie zum Anregen des $2s$ -Elektrons wesentlich geringer ist als die bei der Bindung frei werdende Energie. Sowohl das C-Atom als auch die beiden O-Atome besitzen dann je vier einfach besetzte Atomorbitale ($2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbital), die sich durch geeignete Linearkombinationen zu 12 Molekülorbitalen überlagern können. Da jedes Molekülorbital nach dem Pauli-Prinzip mit je zwei Elektronen besetzt werden kann, insgesamt jedoch nur 16 Valenzelektronen zur Verfügung stehen, werden nur die untersten¹¹ acht der möglichen 12 Molekülorbitale besetzt.

Eine wesentlich bessere Beschreibung erfolgt aber auch hier durch die Hybridisierung der Atomorbitale. Dabei kombiniert das $\text{O}2s$ -Orbital mit zwei $\text{O}2p$ -Orbitalen im Sauerstoffatom zu insgesamt drei sp^2 -Hybridorbitalen. Im Kohlenstoffatom hybridisiert das $\text{C}2s$ -Orbital mit dem $\text{C}2p_x$ -Orbital zu zwei sp -Hybridorbitalen. Durch die Überlappung eines der sp^2 -Hybridorbitale der O-Atome mit je einem sp -Hybridorbital des C-Atoms entstehen σ -Bindungen. Die restlichen $2p$ -Orbitale des Kohlenstoffatoms und der Sauerstoffatome bilden π -Bindungen und ergeben die charakteristische C-O Doppelbindung des Kohlendioxids. In Abbildung 2.7 sind die Hybridorbitale und die Bindungen des CO_2 -Moleküls gezeigt. Die restlichen sp^2 -Hybridorbitale, die nicht an der σ -Bindung beteiligt sind, ordnen sich derart an, dass sie sich gegenseitig so gering wie möglich beeinflussen. Es wird deutlich, dass Kohlenstoffdioxid ein lineares Molekül mit einem Bindungswinkel zwischen den C-O Doppelbindungen von 180°

¹¹Der Begriff „unten“ bezieht sich auf die Reihenfolge der besetzten Molekülorbitale, angeordnet nach zunehmender Energie. Das energieärmste Molekülorbital ist somit das Unterste bzw. Tiefste.

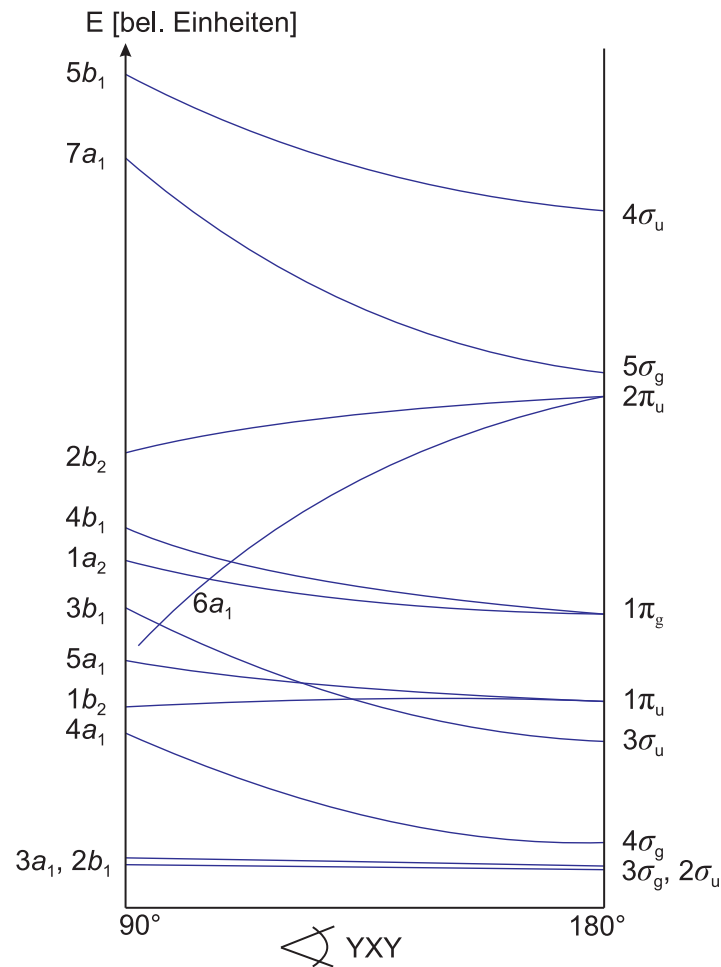


Abb. 2.8.: Walsh-Diagramm nach [Dem05]: Die Energien der Molekülorbitale eines beliebigen XY_2 -Moleküls sind in Abhängigkeit des Bindungswinkels dargestellt. g und u bezeichnen die Parität des Zustands und a_1 , a_2 , b_1 und b_2 kennzeichnen die C_{2v} -Symmetrie der Molekülorbitale nach Mulliken (siehe weiter unten).

ist, sowie, dass eine Verdrehung des Moleküls entlang der internuklearen Achse aufgrund der π -Bindungen nicht möglich ist.

Bei polyatomaren, linearen Molekülen können, wie bei zweiatomigen, homonuklearen Molekülen, Symmetrieeigenschaften bezüglich der molekularen Verbindungsachse angegeben werden. Zum Beispiel sind die Werte der Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse für die untersten vier Orbitale $\Lambda = 0$. Es handelt sich also um σ -Orbitale, welche bei einer Punktspiegelung aller Elektronenkoordinaten am Ladungsschwerpunkt eine gerade oder ungerade Symmetrie aufweisen, also $1\sigma_g^+$, $1\sigma_u^+$, $2\sigma_g^+$ und $2\sigma_u^+$ -Orbitale bilden. Da eine Änderung des Bindungswinkels in einem Molekül gleichbedeutend mit der Änderung der potentiellen Energie des Systems ist, lassen sich Korrelationsdiagramme aufstellen, aus denen direkt die Molekülgeometrie abgelesen werden kann. Ein solches Diagramm ist das sogenannte Walsh-Diagramm in Abbildung 2.8. Hier sind die energieabhängigen Atom- und Molekülorbitale in

Abhängigkeit des Bindungswinkels für ein beliebiges Molekül der Form XY_2 angegeben. Die Energien der σ_g - und σ_u -Orbitale weisen bei einem Bindungswinkel von 180° den kleinsten Wert auf, das Molekül bevorzugt also die lineare Konfiguration. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 2.8 eine bevorzugte, gewinkelte Molekülkonfiguration bei einer Besetzung der π -Orbitale, deutlich sichtbar beim $2\pi_u$ -Orbital. Existiert eine Mischung aus σ - und π -Orbitalen, so müssen die Energien der Einzelorbitale zu einer Gesamtenergie addiert werden. Der Bindungswinkel, bei welchem diese Gesamtenergie minimal wird, gibt dann den Bindungswinkel im Grundzustand des Moleküls an. Für ein CO_2 -Molekül lässt sich demnach aus dem Walsh-Diagramm eine bevorzugte, lineare Konfiguration ablesen [Dem05].

Eine weitere Eigenschaft von Molekülen ist ihre Polarität, hervorgerufen durch polare Atombindungen oder auch ionische Verbindungen. Bindungen zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronegativität zeichnen sich durch eine ungleichmäßige Verteilung der Bindungselektronen zwischen den Partnern aus. Die Dipolmomente solcher polarisierter Atombindungen addieren sich vektoriell. Im Fall des linearen CO_2 -Moleküls addieren sich die Dipolmomente zu einem Gesamtdipolmoment von Null, Kohlenstoffdioxid ist somit unpolar. Bei dem gewinkelten H_2O -Molekül addieren sich die Dipolmomente zu einem Gesamtdipolmoment ungleich Null, folglich besitzt das Wassermolekül eine Polarität.

Symmetrieeigenschaften

Neutrales, lineares Kohlenstoffdioxid im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ liegt in einer Singulett S Konfiguration mit einem Gleichgewichtsabstand der C-O Bindungen von 1.15 \AA vor. Durch Anregung eines Elektrons ergeben sich die tiefsten, angeregten Zustände Σ_u^- , Σ_u^+ , Δ_u ($1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3 2\pi_u^1$ - Konfiguration) und Π_g ($\dots 1\pi_g^3 5\sigma_g^1$ - Konfiguration) [Spi92] und es werden Schwingungszustände des Moleküls populiert, welche in Abschnitt 2.1 den Eigenzuständen in einem anharmonischen Potentials zugeordnet wurden. Die Anzahl der Schwingungsmoden richtet sich dabei nach der Anzahl der Freiheitsgrade. Ein polyatomares Molekül mit N_{atom} Atomen besitzt $3N_{atom}$ Freiheitsgrade. Von diesen werden drei Freiheitsgrade der Bewegung des Moleküls im Raum und drei Freiheitsgrade der Drehung des Moleküls um die Rotationsachsen zugeordnet. Somit verbleiben

$$3N_{atom} - 6 \tag{2.17}$$

Freiheitsgrade für die Schwingungsmoden des Moleküls. Handelt es sich bei dem Molekül um ein lineares Molekül, so entfällt die Rotation um die molekulare Verbindungsachse und es

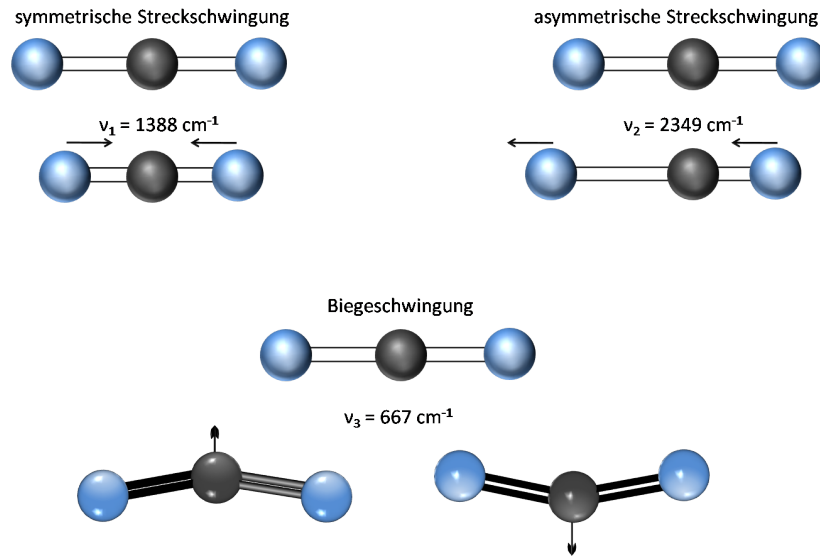


Abb. 2.9.: Schwingungsmoden des CO_2 -Moleküls. rechts - symmetrische Streckschwingung; links - asymmetrische Streckschwingung; unten - Biegeschwingung; Die Biegeschwingung ist zweifach entartet, sie tritt in zwei zueinander und zur Molekülachse senkrecht stehenden Ebenen auf.

verbleiben

$$3N_{atom} - 5 \quad (2.18)$$

Freiheitsgrade. Neben Vibrations- und Rotationsschwingungen existieren bei polyatomaren Molekülen auch sogenannte Biegeschwingungen.

	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	n_{sym}	n_{anti}	$n_{bending}$
symmetrische Streckschwingung	1388	1	0	0
asymmetrische Streckschwingung	2349	0	1	0
Biegeschwingung	667	0	0	1

Tab. 2.1.: Vibronische Schwingungsmoden des CO_2 Moleküls.

Ein CO_2 -Molekül besteht aus 3 Atomen und besitzt nach Gleichung 2.18 vier Schwingungszustände ($3 \times 3 - 5 = 4$): die zweifach entartete Biegeschwingung (Abbildung 2.9 c)) in Ebenen jeweils senkrecht zueinander und senkrecht zur Molekülachse, sowie die symmetrische Streckschwingung (Abbildung 2.9 a)) und die asymmetrische Streckschwingung (Abbildung 2.9 b)) entlang der internuklearen Achse. Während der asymmetrischen Streckschwingung und der Biegeschwingung ändert sich das Gesamtdipolmoment des CO_2 -Moleküls zu einem

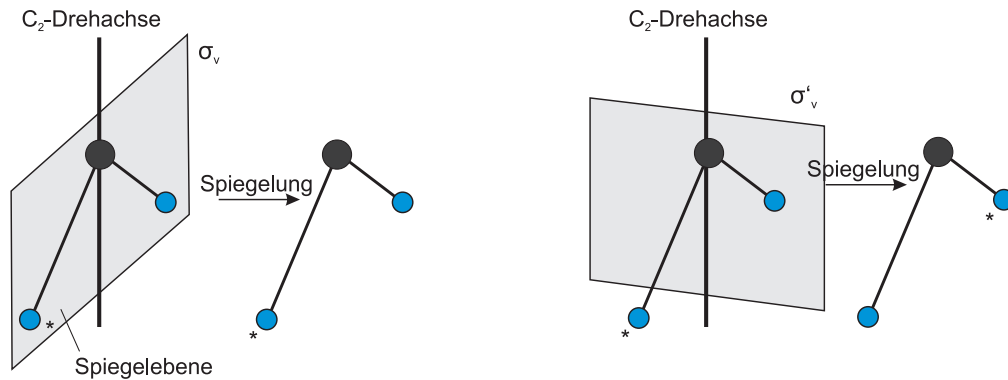


Abb. 2.10.: Symmetrieebenen und Symmetrieachsen des CO_2 -Moleküls nach [Agg09]. C_2 ist die Drehachse durch den Molekülschwerpunkt. Nach einer zweifachen Drehung um diese Achse ist der Zustand des Moleküls ununterscheidbar zu seinem Anfangszustand. Das CO_2 -Molekül besitzt zwei zur Molekül- bzw. zur Drehachse C_2 vertikale Spiegelebenen σ_v und σ'_v und gehört zur Symmetriegruppe C_{2v} .

Wert ungleich Null, so dass die Modi sehr gut mit der Infrarotspektroskopie gemessen werden können. Im Gegensatz dazu beträgt das Gesamtdipolmoment bei der symmetrischen Streck-schwingung weiterhin Null. Dieser Schwingungszustand kann somit mit der IR-Spektroskopie nicht ausreichend gut bzw. gar nicht spektroskopisch untersucht werden. Hierfür eignet sich wesentlich besser die Raman-Spektroskopie, bei welcher im Gegensatz zur IR-Spektroskopie Licht mit einer festen Wellenlänge zur Untersuchung verwendet wird. In Tabelle 2.1 sind die experimentell gewonnenen Wellenzahlen $\tilde{\nu} = \nu/c_0$ für die jeweiligen Schwingungszustände des angeregten, neutralen CO_2 -Moleküls dargestellt [Kuh99]. ν ist die Schwingungsfrequenz des Zustands und c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit. n_{sym} , n_{anti} und $n_{bending}$ bezeichnen die Quantenzahlen der verschiedenen Schwingungszustände.

Durch das Anregen der Schwingungszustände kann sich also die Struktur und folglich auch der Symmetriecharakter des CO_2 -Moleküls ändern. Zwar bleibt die Geometrie sowohl bei der symmetrischen wie auch bei der asymmetrischen Schwingung linear, allerdings ändern sich bei letzterer die Symmetrieeigenschaften des Moleküls. Führt das Molekül eine Biegeschwingung aus, so ist es offensichtlich, dass sich die Geometrie und somit auch der Symmetriecharakter des Moleküls ändern. Bei physikalischen Untersuchungen an Atomen und Molekülen ist es daher von besonderem Interesse, Aufschlüsse über mögliche Dissoziationskanäle und deren Abhängigkeit vom molekularen Anfangszustand zu erhalten. Da aber speziell nichtlineare und größere polyatomare Moleküle mehrere Symmetrieebenen und -charakteristika aufweisen, ist eine Klassifikation der Moleküle nach Symmetrieebenen unumgänglich. Mit Symmetrieebenen werden dabei Vorgänge bezeichnet, die einen Gegenstand oder in diesem Fall ein Molekül mit sich selbst zur Deckung bringen, wie zum Beispiel eine n-fache Spiegelung an einer Ebene $\sigma_{\nu,h,d}$ oder auch eine n-fache Drehung um eine Symmetrieachse C_n mit $n=1, 2, 3, \dots$. Der tiefgestellte Index n gibt die Häufigkeit der Drehung um den Winkel $2\pi/n$ um diese Achse

an, damit das Molekül ununterscheidbar von seiner Ausgangslage ist. Der Index ν für *vertikal*, h für *horizontal* und d für *diagonal* zeigt die Lage der Spiegelebene zur Haupt- bzw. Drehachse C_n an. Das gewinkelte CO_2 -Molekül besitzt eine Drehachse C_2 und zwei Spiegelebenen σ_ν und gehört damit zur Symmetriegruppe $C_{2\nu}$. Die Drehachse C_2 ist die Winkelhalbierende und geht durch den Molekülschwerpunkt. Die beiden Spiegelebenen liegen jeweils senkrecht zur Drehachse und senkrecht zueinander, sowie sie beinhalten die Haupt- bzw. Molekülachse und liegen demnach vertikal zu dieser. Das lineare CO_2 -Molekül dagegen wird der Symmetriegruppe $C_{\infty\nu}$ zugeordnet.

	Übergang	Energie [eV]
IE _I	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 2\Pi_g$	13,8
IE _{II}	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 4\Pi_u$	12,1
IE _{III}	$3B_2 \rightarrow 4\Pi_u$	10,7
IE _{IV}	$2\Pi_g \rightarrow 1\Sigma_g^+$	25,8
IE _V	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 1\Sigma_g^+$	39,4
IE _{VI}	$3B_2 \rightarrow 3\Sigma_g^+$	30,4
IE _{VII}	$4\Pi_u \rightarrow 3\Sigma_g^+$	19,7
IE _{VIII}	$3A_2 \rightarrow 3\Sigma_g^+$	31,9
IE _{IX}	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 4\Pi_u$	17,4
IE _X	$3A_2 \rightarrow 2\Pi_g$	8,0
IE _{XI}	$3B_2 \rightarrow 2\Pi_g$	6,5
IE _{XII}	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 3\Sigma_g^+$	37,2
IE _{XIII}	$3A_2 \rightarrow 1\Sigma_g^+$	33,8
IE _{XIV}	$3B_2 \rightarrow 1\Sigma_g^+$	32,2
IE _{XV}	$4\Pi_u \rightarrow 1\Sigma_g^+$	21,8
IE _{XVI}	$2\Pi_g \rightarrow 3\Sigma_g^+$	23,8
EE _I	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 3A_2$	5,4
EE _{II}	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 3B_2$	6,9
EE _{III}	$2\Pi_g \rightarrow 4\Pi_u$	4,0
EE _{IV}	$1\Sigma_g^+ \rightarrow 3\Sigma_g^+$	2,0

Tab. 2.2.: Ionisationsenergien für Grund- und Anregungszustände von CO_2 , CO_2^+ und CO_2^{2+} entnommen aus [Jal01]

In der Literatur werden die ersten angeregten Zustände des CO_2 -Moleküls mit $3A_2$ oder $3B_2$ bezeichnet. Diese Schreibweise gibt bereits Aufschluss über den Symmetriecharakter des Moleküls und wurde von dem US-amerikanischen Physiker R.S. Mulliken eingeführt. Die hochgestellten Zahlen vor dem Buchstaben stehen wieder für den Wert der Multiplizität und die Großbuchstaben A und B bringen zum Ausdruck, ob bei der Rotation der Wellenfunktion um die C_n -Achse eine Vorzeichenänderung der Funktion eintritt. Durch die Indizes g und u bzw. 1 und 2 wird angedeutet, ob die Wellenfunktion bezüglich der Inversion *gerade* oder *ungerade*

beziehungsweise symmetrisch (1) oder antisymmetrisch (2) zur Drehachse ist. Verhält sich die Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich einer horizontalen Spiegelachse σ_h , so wird dies durch ein Apostroph bzw. zwei Apostrophen hinter dem Buchstaben kenntlich gemacht.

Zustand	dissoziativer Übergang		Energie [eV]
3A_2	CO_2^*	$\rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^-$	18,74
		$\rightarrow \text{CO}^- + \text{O}^+$	15,43
		$\rightarrow \text{C}^{2+} + 2 \text{O}^-$	56,04
		$\rightarrow \text{C}^{2-} + 2 \text{O}^+$	45,26
3B_2	CO_2^*	$\rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^-$	16,97
		$\rightarrow \text{CO}^- + \text{O}^+$	13,95
		$\rightarrow \text{C}^{2+} + 2 \text{O}^-$	54,54
		$\rightarrow \text{C}^{2-} + 2 \text{O}^+$	43,76
${}^2\Pi_g$	CO_2^+	$\rightarrow \text{CO} + \text{O}^+$	6,06
		$\rightarrow \text{O}_2 + \text{C}^+$	16,12
		$\rightarrow \text{O}_2^+ + \text{C}$	10,18
		$\rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$	6,08
${}^4\Pi_u$	CO_2^+	$\rightarrow \text{CO} + \text{O}^+$	2,06
		$\rightarrow \text{O}_2 + \text{C}^+$	12,12
		$\rightarrow \text{O}_2^+ + \text{C}$	6,18
		$\rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$	2,08
${}^3\Sigma_g$	CO_2^{2+}	$\rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2+}$	17,70
		$\rightarrow \text{O}_2 + \text{C}^{2+}$	12,20
		$\rightarrow \text{CO}^{2+} + \text{O}$	7,54
		$\rightarrow \text{O}_2^{2+} + \text{C}$	10,23
		$\rightarrow \text{O}_2^+ + \text{C}^+$	3,38
		$\rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$	-3,41

Tab. 2.3.: Zerfallskanäle der Grund- und Anregungszustände von CO_2 , CO_2^+ und CO_2^{2+} nach Jalbout [Jal01]

Welchen Verlauf die Reaktionen nehmen, d.h. welche möglichen Dissoziationskanäle existieren und welche Endzustände nach der Reaktion populiert werden, kann aus Korrelationsdiagrammen entnommen werden. Allerdings werden die Potentialflächen mit zunehmender Anzahl von zerfallenden Zuständen sehr schnell unübersichtlich und sind in der Literatur kaum oder gar nicht vorhanden. Oft kann man jedoch anhand der Dissoziations- und der Ionisationsenergien der verschiedenen molekularen Zustände eine Auflistung der möglichen Reaktionskanäle kreieren und daraus wahrscheinliche Molekülgeometrien, Schwingungszustände und populierte Endzustände bestimmen. In den Tabellen 2.2 und 2.3 sind einige dieser Eigenschaften für die Grund- und Anregungszustände des CO_2 , CO_2^+ und CO_2^{2+} angegeben. Die Anregungs- und Ionisationsenergien (EE_{I-IV} bzw. IE_{I-XVI}) beziehen sich dabei auf die in Abbildung 2.11 dargestellten Ionisations- bzw. Anregungspfade nach [Jal01].

Zum Beispiel lässt die negative Energie des dissoziativen Zerfalls von CO_2^{2+} in $\text{CO}^+ + \text{O}^+$ darauf schließen, dass durch die zweifache Ionisation eine stark repulsive Potentialfläche populiert wird und somit eine Energie von 3,4 eV gewonnen wird. Für das zweifach geladene CO_2 -Molekül ist es somit energetisch am günstigsten eine Bindung zwischen dem C und dem O aufzulösen und somit auf der Energiefläche *den Berg herunterzurollen*. Im Gegensatz dazu fällt nach Tabelle 2.3 auf, dass für eine Dissoziation des CO_2^{2+} in ein neutrales Sauerstoffmolekül O_2 und ein zweifach geladenes Kohlenstoffatom C^{2+} eine Energie von 12,2 eV aufgewendet werden muss. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Fall ist daher deutlich geringer als für den Zerfall in $\text{CO}^+ + \text{O}^+$. Dies wird auch bei Betrachtung der geometrischen Beschaffenheit des CO_2^{2+} klar. Das zweifach ionisierte Kohlenstoffdioxid befindet sich in einem $^3\Sigma_g$ -Zustand, es ist also linear. Die Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen des Kohlenstoffatoms und den Sauerstoffatomen sind somit größer als die zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen C und O ist demnach höher als diejenige zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Eine wesentlich höhere Wahrscheinlichkeit für den Aufbruchskanal $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{C}^{2+} + \text{O}_2$ würde erreicht werden, wenn das CO_2^{2+} nicht als lineares sondern als gewinkeltes Molekül vorliegen würde. In diesem Fall, würde der Überlapp zwischen den Atomorbitalen der Sauerstoffatome wesentlich größer sein und eine O-O Bindung wäre mit abnehmendem Bindungswinkel wahrscheinlicher. Es ist offensichtlich, dass die Geometrie des CO_2 -Moleküls einen großen Einfluss auf die möglichen Reaktionskanäle und der Häufigkeit des Auftretens dieser hat. Leider existieren in der Literatur keine Datensätze zu möglichen Zerfallskanälen des dreifach ionisierten CO_2 -Moleküls. Mögliche und wahrscheinliche Reaktionskanäle können jedoch anhand der Werte aus obigen Tabellen 2.2, 2.3 und Abbildungen 2.11 determiniert werden.

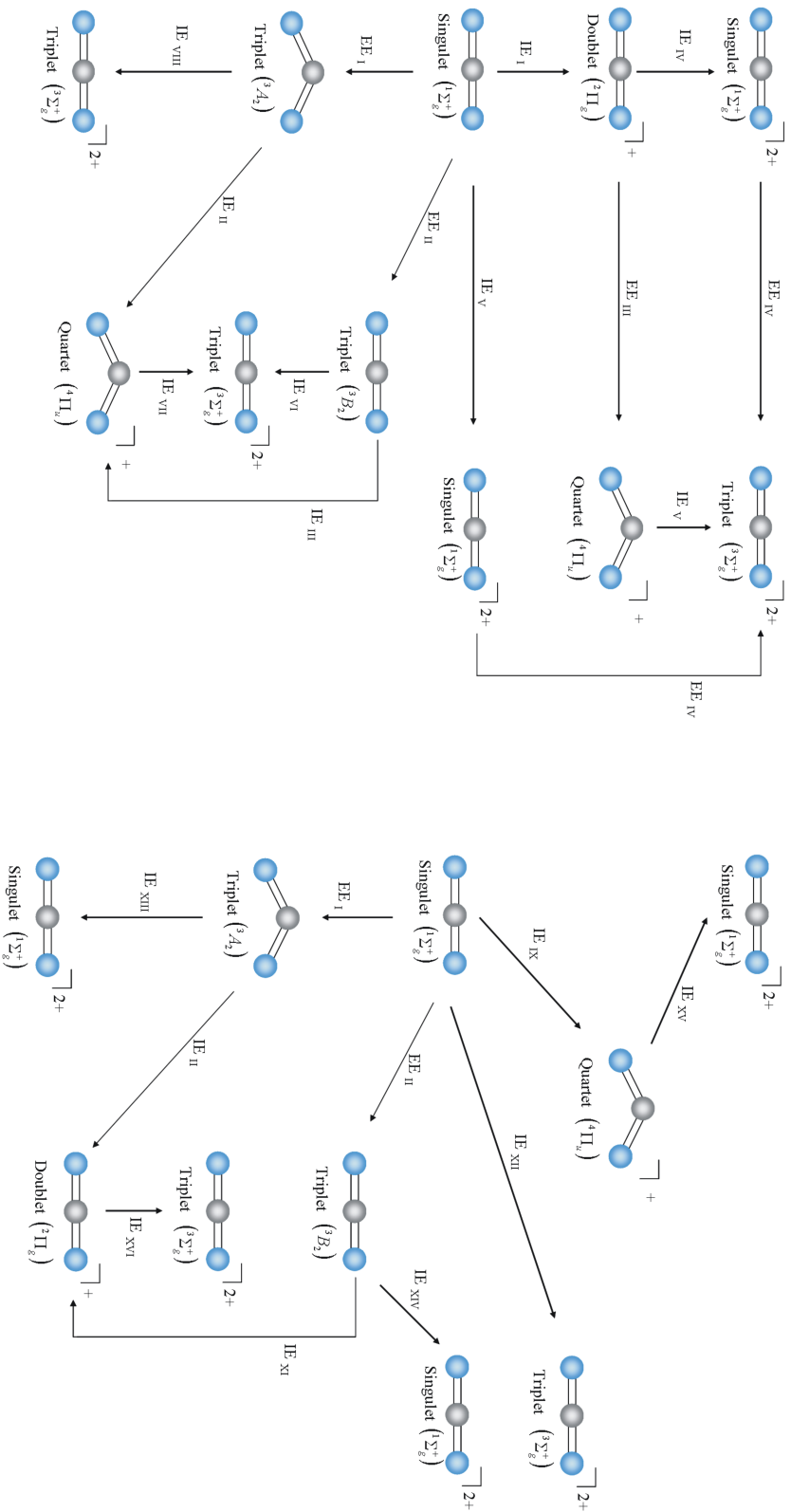


Abb. 2.11.: Grund- und angeregte Zustände von CO_2 , CO_2^+ und CO_2^{2+} . Genaue Werte sind in Tabelle 2.2 dargestellt und entnommen aus [Jal01].

3. Wechselwirkungen zwischen Ionen, Atomen und Molekülen

Um die Dynamik chemischer Reaktionen zwischen Atomen und Molekülen sowie in größeren Molekülverbunden zu analysieren eignen sich insbesondere Atom-Atom, Atom-Molekül oder Ion-Molekül Stoßexperimente hervorragend. Speziell in der Atom- und Molekülphysik dienen solche Stoßexperimente zur Bestimmung von differentiellen und totalen Wirkungsquerschnitten, um an Hand dieser, Aussagen über die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Stoßpartnern treffen zu können.

Trifft ein homogener, gut kollimierter Strahl mit monoenergetischen Teilchen A (im weiteren als Projektil bezeichnet) auf ein dünnes Target¹ der Teilchensorte B, so können je nach Energie bzw. Geschwindigkeit der Projektile verschiedene Prozesse stattfinden. Vor allem sogenannte „crossed-beams“ Experimente² eignen sich aufgrund des geringen, wohl definierten Überlappvolumens zwischen Ionen- und Gasstrahl außerordentlich gut um die Prozesse qualitativ und quantitativ zu untersuchen. Unterschieden wird bei derartigen Experimenten zwischen der sogenannten elastischen, inelastischen und reaktiven Streuung.

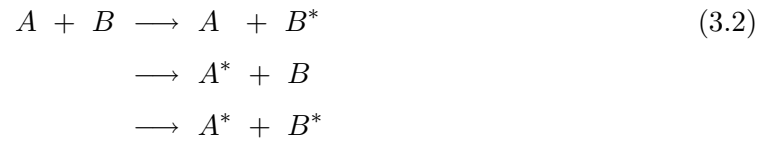
Bei der *elastischen Streuung* wechselwirken zwei Teilchen A und B ohne Austausch von Ladungen oder Änderung ihrer internen Struktur in der Form



Ändern sich jedoch die internen Quantenzustände von einem oder beiden Stoßpartnern, so bezeichnet man diesen Prozess als eine *inelastische Streuung*:

¹Englisch: Ziel; Bei Stoßexperimenten werden die zu untersuchenden Stoßpartner als Zielteilchen, also mit Target, bezeichnet.

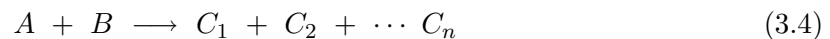
²aus dem Englischen für „gekreuzte Strahlen“



Reagiert der Teilchenverbund (A+B) dagegen über einen Ladungsaustausch oder eine Ionisation derart, dass zwei neue Teilchen der Sorte C und D



oder mehrere Teilchen der Sorte C_n



entstehen, so wird der Stoßprozess als eine *Reaktion* bezeichnet.

Sowohl bei der inelastischen Streuung wie auch bei reaktiven Stoßprozessen werden *Kanäle* geöffnet, die durch die Art der Fragmentation von (A+B) charakterisiert sind. Solche Kanäle kennzeichnen die Reaktionswege, die zu den möglichen Endzuständen eines Stoßprozesses führen, wobei man allgemein zwischen „offenen“ und „geschlossenen“ Kanälen unterscheidet. Als offene Kanäle werden diejenigen Fragmentationswege bezeichnet, die aufgrund der Erhaltungssätze (z.B. Energie- oder Impulserhaltung) auch erlaubt sind. Existieren dagegen Kanäle, die aufgrund der Erhaltungsgesetze nicht erlaubt sind, so werden sie als geschlossene Kanäle bezeichnet.

Ein Maß darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Streuprozesse oder eine Reaktion eintritt, erhält man über den Wirkungsquerschnitt. Treffen nach Gleichung 3.3 N_A Teilchen der Sorte A innerhalb einer Fläche F auf n_B Teilchen der Sorte B und reagieren mit diesen zu insgesamt N_C Teilchen der Sorte C, so gilt

$$N_C = \frac{N_A}{F} \cdot n_B \cdot \sigma^C, \quad (3.5)$$

wobei σ^C den Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion angibt. Sind neben dem oben beschrieben

Kanal noch weitere Kanäle geöffnet, so ergibt sich der totale Wirkungsquerschnitt σ_{total} aus der Summe aller Einzelwirkungsquerschnitte der jeweiligen Streuprozesse:

$$\sigma_{total} = \sum_{i=1}^l \sigma_{elastisch, i} + \sum_{j=1}^m \sigma_{inelastisch, j} + \sum_{k=1}^n \sigma_{reaktion, k} \cdot \quad (3.6)$$

Die Dimension des Wirkungsquerschnitts entspricht einer Fläche und wird oftmals in Einheiten des ersten Bohr'schen Bahnradius³ angeben. In Experimenten kann jedoch häufig nicht der totale Querschnitt einer Reaktion vermessen werden, sondern es wird der differenzielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ in Polarkoordinaten, abhängig vom Teilchenstrom in Richtung (θ, ϕ) durch ein Raumelement $d\Omega$, vermessen.

Bereits seit den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden atomare Stoßprozesse experimentell untersucht und mittels theoretischer Näherungen beschrieben. Dabei unterscheiden sich die zahlreichen theoretischen Modelle in den Energie- bzw. Geschwindigkeitsbereichen in welchen die Stoßprozesse stattfinden: Unterschieden wird zwischen langsamen, mittelschnellen und schnellen Stößen bzw. zwischen Stößen niedriger, mittlerer und großer Stoßenergie. Unter Stößen „höherer“ Energien versteht die Theorie solche mit Geschwindigkeiten v die größer als eine atomare Einheit, also größer als die Geschwindigkeit v_0 eines Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms, sind. Gleichermaßen werden langsame Stöße durch $v < v_0$ und mittelschnelle Stöße durch $v \approx v_0$ charakterisiert. Die Angabe der Stoßenergie bezieht sich dabei auf die Energie des Projektils im Schwerpunktsystem des Target und des Projektils und nicht auf die kinetische Energie des Projektils im Laborsystem. Allerdings kann mit der Anfangsenergie E_{kin} des Projektils im Laborsystem und dessen Masse M in Einheiten der Protonenmasse über folgende einfache Beziehung

$$v [a.u.] = 0,2 \cdot \sqrt{\frac{E_{kin}(keV)}{M}} \quad (3.7)$$

die Geschwindigkeit des Projektils in atomaren Einheiten bestimmt werden. Es sei hier angemerkt, dass Stoßenergien $E > 1$ keV nicht gleichbedeutend mit schnellen Stoßgeschwindigkeiten sind: Ein Proton mit einer Energie von $E = 10$ keV besitzt nach Gleichung 3.7 eine Geschwindigkeit $v = 0,6$ a.u..

³ $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} m$; die Einheit des Wirkungsquerschnitts ist somit $a_0^2 = 2,80 \cdot 10^{-17} cm^2$ oder $\pi a_0^2 = 8,79 \cdot 10^{-17} cm^2$

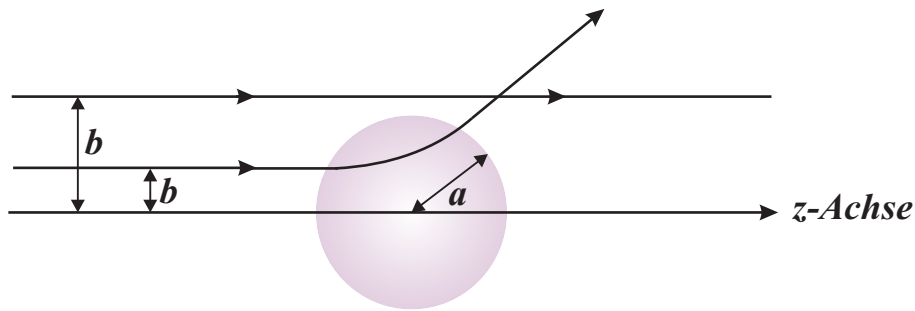


Abb. 3.1.: Klassische Streuung von Projektilen mit Stoßparameter b an einem Streupotential mit Reichweite a . Ist $b > a$ werden die Projektile nicht von dem Streupotential beeinflusst somit auch nicht gestreut.

3.1. Elastische Streuung

Um die experimentell beobachtete Abhängigkeit des Streuwinkels von der Stoßgeschwindigkeit erklären zu können, genügte die anfänglich rein geometrische Betrachtung elastischer Stöße nicht mehr aus, so dass zu Beginn des 20. Jahrhunderts bereits die Kräfte zwischen den Stoßpartnern in die Überlegungen mit einbezogen wurden. Das wohl bekannteste Experiment hierfür ist der Rutherford'sche Streuversuch zu Beginn der 20er Jahre. Rutherford nahm an, dass die Projektiltrajektorie aufgrund der Wirkung der Coulomb-Kraft zwischen Target und Projektil eine Hyperbelbahn beschreibt und eine tatsächliche Berührung zwischen Target und Projektil nur in den seltensten Fällen stattfindet. Durch geometrischen Überlegungen können der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ sowie der Stoßparameter b einer solchen elastischen Streuung in Abhängigkeit der Energie und des Streuwinkels wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_T Z_P e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (3.8)$$

$$b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_T Z_P e^2}{2E_0} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) . \quad (3.9)$$

Z_T und Z_P sind die Ladungen jeweils von Target und Projektil und θ ist der Streuwinkel, der üblicherweise in der Einheit mrad angegeben wird. E_0 ist die Anfangsenergie des Projektils und muss, wenn θ im Schwerpunktsystem angegeben wird, ebenfalls als Schwerpunktsenergie E^{CM} angegeben werden.

Die Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern kann durch ein Lennard-Jones-Potential (R^{-6} -Verlauf) angenähert werden. Für ein solch gegebenes Streupotential zeigt Abbil-

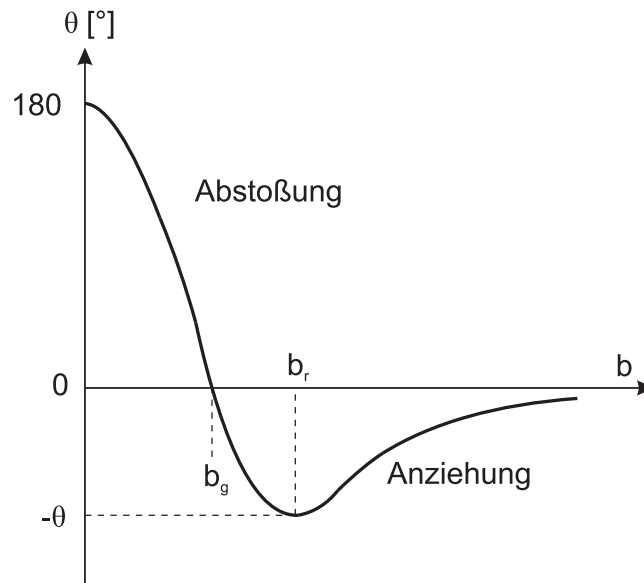


Abb. 3.2.: Nach [Neu84] modifizierte Darstellung des Streuwinkels θ als Funktion des Stoßparameters b für eine Streuung durch ein Potential mit einem Verlauf r^{-6} . Bei $b = 0$ wird das Teilchen unter $\theta = 180^\circ$ in entgegen gesetzter Richtung wieder zurück gestreut. Mit wachsendem b wird die Ablenkung geringer. Am Punkt $b = b_g$ kann keine Ablenkung beobachtet werden, die Stoßpartner beeinflussen sich nicht. Wird b noch größer, so wird θ negativ bis bei $b = b_r$, der Betrag von θ ein Maximum erreicht hat und die Anziehung am größten ist. Bei noch größeren Stoßparametern nimmt die Anziehung wieder ab.

Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit des Streuwinkels θ vom Stoßparameter b . Am Punkt b_g erfährt das Projektil keine Ablenkung, während es am Punkt b_r die größte Anziehung durch das Target erfährt.

Bei der theoretischen Beschreibung von elastischen Stößen werden sogenannte quantenmechanische Streutheorien angewendet, das heißt die klassischen Teilchen werden durch Wellenpakete ersetzt. Folgen die Wellenpakete den klassischen Bahnen, so interferieren die einfallenden Wellen mit den gestreuten Wellen. Ziel der quantenmechanischen Rechnungen ist dabei die Bestimmung der Streufunktion $f(\theta)$ um aus dieser die Streuintensitäten $I(\theta) = |f(\theta)|^2$ und somit die differentiellen Wirkungsquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\theta)$ zu bestimmen. Es hat sich gezeigt, dass es bei der Beschreibung von elastischen Streuvorgängen im Wesentlichen auf das Verhältnis der de Broglie-Wellenlänge λ_B zur Reichweite des Streupotentials a ankommt. Ist $a \gg \lambda_B$ kann der Wellencharakter vernachlässigt werden, so dass eine klassische Beschreibung der Vorgänge völlig ausreichend ist. Gilt dagegen $a > \lambda_B$, so ist der quantenmechanisch berechnete totale Wirkungsquerschnitt der Reaktion größer ($\sigma_{tot} \approx 2\pi a^2$) wie der mittels klassischer Rechnung erhaltene totale Wirkungsquerschnitt. Für den Fall, dass $a \ll \lambda_B$ ist, ist die klassische Mechanik nicht mehr anwendbar und der totale Wirkungsquerschnitt σ_{total} geht für große λ_B gegen einen Grenzwert $4\pi a^2$ [Neu84].

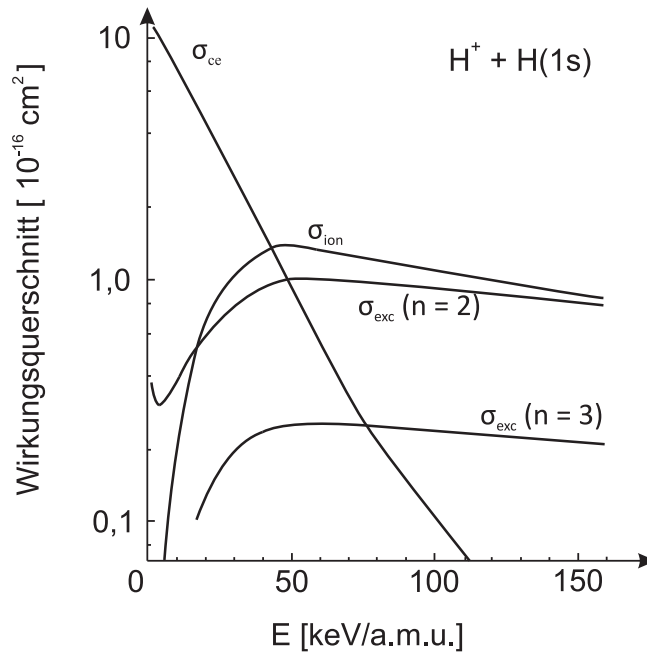


Abb. 3.3.: Schematischer Verlauf der totalen Wirkungsquerschnitte von Anregungs-, Ionisations- und Elektroneneinfangprozesse an der Reaktion $H^+ + He(1^1S)$ entnommen aus [Bra03]. σ_{ion} ist der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation; $\sigma_{exc}(n)$ ist der Wirkungsquerschnitt für die Anregung in das n te Level; σ_{ce} ist der Wirkungsquerschnitt des Ladungsaustausches in gebundene Zustände des Wasserstoffs.

3.2. Inelastische Streuung und Reaktionen

Auch bei inelastischen oder reaktiven Stoßprozessen gibt es eine Vielzahl theoretischer Modelle um die Übergangswahrscheinlichkeiten beim Stoß zu berechnen, wobei sich auch hier die Theorien wieder in ihrem Gültigkeitsbereich unterscheiden. Bei kleinen Stoßgeschwindigkeiten bzw. niedrigen Energien ($v \leq v_0$ bzw. $1 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$) besitzen die Targetelektronen die Möglichkeit sich auf den sich adiabatisch ändernden Zustand der Kernpotentiale des Targets und des Projektils einzustellen. Aufgrund der niedrigen Stoßenergien ist es aber häufig unklar welche Energie zur Ionisation der Elektronen aufgewendet wird. Bei schnellen, hochenergetischen Stößen ($v \gg v_0$ bzw. $E > 100 \text{ keV}$) kann dagegen über die kinetische Energie zwar genügend Energie in das Stoßsystem gebracht werden, jedoch stellt sich hier die Frage wie die Targetelektronen auf die große Geschwindigkeit des Projektils gebracht werden können, so dass sie von diesem zum Beispiel eingefangen werden können. In diesem Fall ist die Relativgeschwindigkeit zwischen dem Targetelektron und dem Projektil verschwindend klein bzw. möglichst Null (d.h. $v_p = v_{e^-}$) und man spricht dann von einem *velocity matching*⁴ zwischen den beiden Teilchen. Im Folgenden soll ein Überblick der möglichen klassischen und theoretischen Modelle für die unterschiedlichen Gültigkeitsbereiche angegeben werden.

⁴aus dem Englischen: *velocity matching* = Geschwindigkeitsanpassung

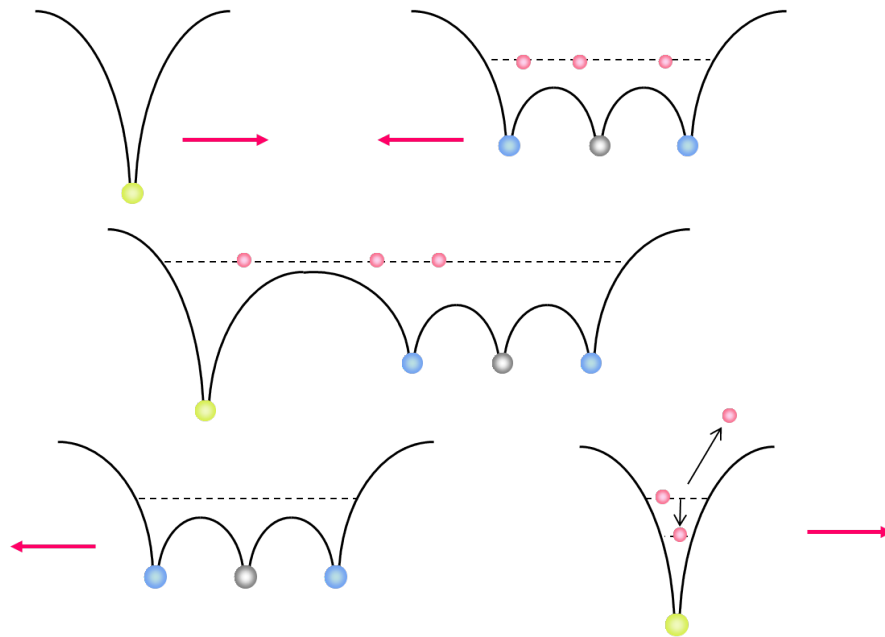


Abb. 3.4.: klassisches „Over-Barrier“-Modell; schematischer Verlauf des Elektroneneinfangs

Quasimoleküle - Das klassische „Over-Barrier“-Modell

($E < 100 \text{ keV}$ bzw. $v \leq v_0$)

Der Bereich kleiner Geschwindigkeiten wird durch die in den 60 Jahren eingeführte Erklärung quasi-molekularer Zustände (MO-Theorie) des Systems beim Stoß theoretisch sehr gut beschrieben [Fan65]. Da die Stoßzeit lange genug ist, bildet sich aus Target und Projektil kurzfristig ein sogenanntes Quasimolekül. Entfernen sich die beiden Stoßpartner wieder voneinander, wird das Quasimolekül „zerrissen“ und die Targetelektronen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im Projektil verbleiben. Ladungsaustauschprozesse, bei denen das Targetelektron nicht in das Kontinuum übergeht, werden in der Atom- und Molekülphysik als Elektroneneinfang⁵ oder auch Elektronentransfer bezeichnet. Vor allem bei kleinen Stoßgeschwindigkeiten ist der Elektroneneinfang ein dominanter Prozess mit hohen Wirkungsquerschnitten im Bereich 10^{-16} cm^2 (vgl. Abbildung 3.3).

Trotz der fortgeschrittenen Möglichkeiten atomare Stoßprozesse vollständig quantenmechanisch zu beschreiben, wird vor allem bei der Charakterisierung des Elektroneneinfangprozesses bei kleinen Geschwindigkeiten an Molekülen oftmals ein klassisches Modell, das „Over-Barrier“-Modell verwendet [Cra79, Bur86, Nie86]. Die Grundidee dieses Modells lehnt sich stark an die semiklassische Beschreibung durch ein Quasimolekül an [Sch00b]. In Abbildung 3.4 ist der schematische Verlauf für den Elektroneneinfang an einem CO_2 Molekül gezeigt. Bewegen sich die beiden Stoßpartner mit genügend langsamer Relativgeschwindigkeit aufeinander zu, so kann sich die Potentialbarriere zwischen Projektil und Targetmolekül absenken.

⁵Häufig wird auch der englische Begriff „electron capture“ für diesen Prozess verwendet.

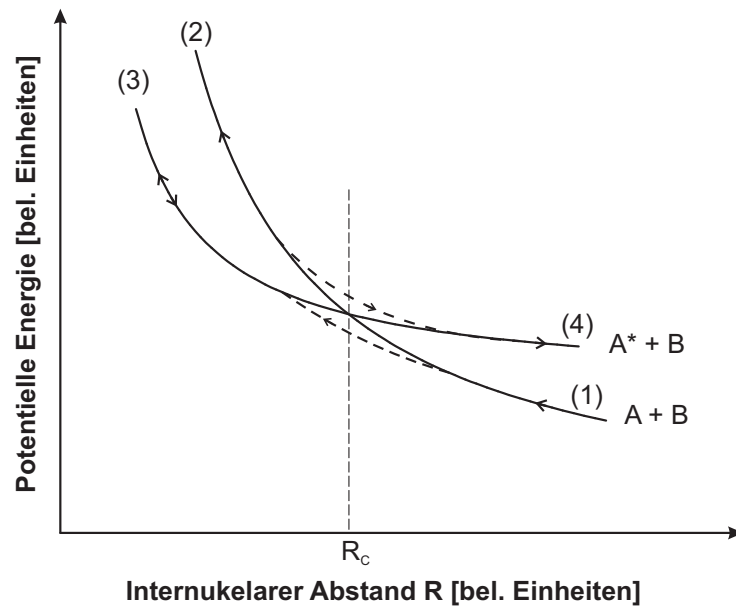


Abb. 3.5.: Schematische Darstellung der *vermiedenen* und *diabatischen* Kurvenkreuzung (siehe Text)

Bei einem kritischen Abstand R_C sinkt die Potentialbarriere so weit ab, dass ihr Energielevel ähnlich der Bindungsenergie des Elektrons im Target ist. Durch die langen Stoßzeiten kann sich das Elektron auf diese adiabatische Änderung einstellen, befindet sich somit in einem quasimolekularen Zustand und besitzt sowohl beim Target als auch beim Projektil eine nicht zu vernachlässigende Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Entfernen sich die Stoßpartner voneinander, steigt die Potentialbarriere zwischen den Kernen wieder an und das Elektron kann entweder beim Target verbleiben oder von dem Projektil „eingefangen“ werden. Der Transfer von einem oder mehreren Elektronen aus dem Target in das Projektil findet bei festen, charakteristischen Radien⁶ statt, die nach [Bar85] wie folgt berechnet werden können:

$$R_C = R_m = \frac{[2(q - m + 1)^{0,5} m^{0,5} + m]}{I_m} . \quad (3.10)$$

R_m ist der Einfangradius für das m te Elektron, wobei $m = 1, 2, 3, \dots, N$ ist. q ist die Ladung des Projektilions und I_m ist die Ionisationsenergie des m ten Elektrons im Target.

Nach der Einfangreaktion kann das Projektil die eingefangenen Elektronen durch Autoionisationsprozesse, zum Beispiel durch Auger-Prozesse, an das Kontinuum verlieren (siehe Kapitel **Relaxationsmechanismen** - Abschnitt 4.3).

⁶aus dem Englischen von „Capture Radii“

Neben solchen Ladungsaustauschreaktionen können auch Ionisations- und Anregungsprozesse durch die MO-Theorie sehr gut beschrieben werden. Als Beispiel sei hierfür der Übergang eines Systems (A+B) in einen angeregten Zustand (A*+B) aufgeführt und an Hand des typischen Verlaufs entlang der bildhaften Potentialkurven in 3.5 erläutert: A und B bewegen sich aufeinander zu und folgen dabei der Potentialkurve „A+B“ (1) bis zum Punkt R_C . Im Punkt R_C kreuzt die Kurve „A+B“ (2) die Potentialkurve des Zustands „A*+B“ (3), das System kann sich entweder weiter entlang der Kurve (2) bewegen - *diabatische Kurvenkreuzung* - oder in Richtung der Kurve (3) einschwenken und sich dann entlang dieser bewegen - *„vermiedene“ Kurvenkreuzung* - [Sol81, Mac94]. Aus beiden Zuständen kann das System beim Auseinanderlaufen wieder über eine vermiedene Kreuzung oder diabatische Kurvenkreuzung auf Kurve (4) in den Endzustand (A*+B) übergehen. Je nachdem über welchen Weg der Endzustand (A*+B) gebildet wird, können im Experiment unterschiedliche differenzielle Wirkungsquerschnitte gemessen werden.

Hohe Energien - große Geschwindigkeiten

($E > 100 \text{ keV}$ bzw. $v \gg v_0$)

Aus Abbildung 3.3 ist zu erkennen, dass die Wirkungsquerschnitte für Ionisations- und Anregungsprozesse mit zunehmender Stoßenergie zuerst ansteigen, im mittleren Energiebereich ein breites Maximum aufweisen und im hohen Energiebereich wieder flach abfallen. Der Abfall bei hohen Energien ($E \approx 1 \text{ MeV}$) lässt sich sehr gut mit der Bornschen Näherung beschreiben, welche von Max Born entwickelt und durch Hans A. Bethe erweitert [Bor28a, Bor28b, Bet30] wurde. Die Bornsche Näherung berücksichtigt nur kleine Störungen des Systems, findet also vornehmlich dann Anwendung, wenn das Streupotential wesentlich kleiner als die Stoßenergie des Systems ist. Geht man zu niedrigeren Stoßenergien müssen höhere Terme der Störungsreihen berücksichtigt werden. Vor allem die Stoßparameter-Methode und die Gekoppelte-Kanäle-Rechnung mit semiklassischer Näherung [Sch00b, Bra03] liefern die besten Ergebnisse bei der Beschreibung von Ion-Atom Stößen in hohen Energiebereichen.

Bei der semiklassischen Näherung werden die Trajektorien des Projektils klassisch betrachtet, während das Target und der Ionisationsprozess voll quantenmechanisch berechnet werden. Eine semiklassische Behandlung des Ionisationsprozesses ist auch hier wieder nur dann möglich, wenn die de Broglie-Wellenlänge des Projektils erheblich kleiner als die Reichweite des Streupotentials ist (vgl. Abschnitt 3.1). Die klassische Beschreibung schneller Stoßprozesse erfolgt über die Binäre-Stoß-Näherung [Sch06], bei der die Targetelektronen und die Kerne jedes Systems als unabhängige Streuzentren betrachtet werden. Die Wechselwirkung zwischen den „freien“ Targetelektronen und dem Projektil wird dann als Rutherfordstreuung angenommen.

Natürlich bestehen für jeden der hier aufgeführten Stoßprozesse und insbesondere für Ion-

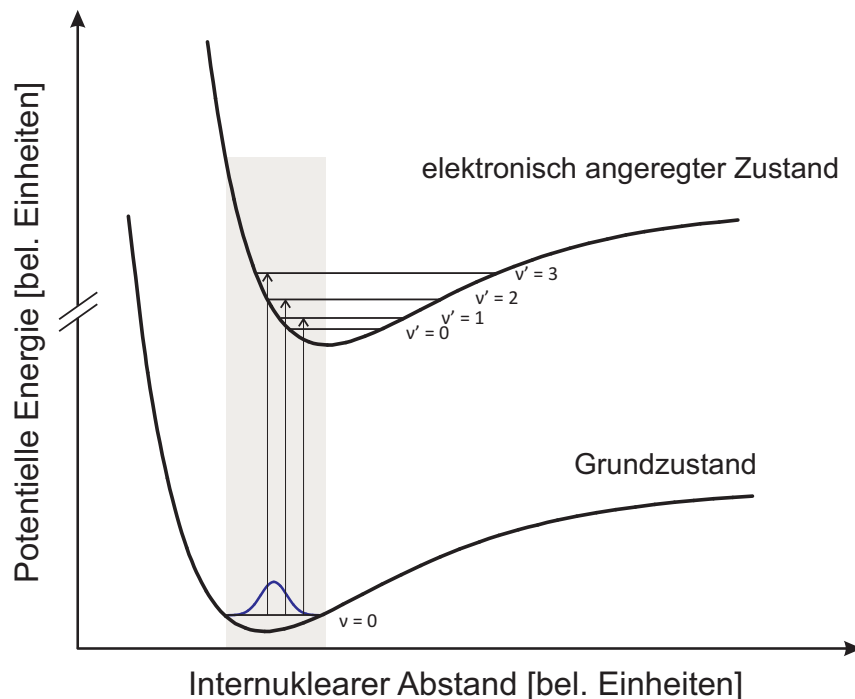


Abb. 3.6.: Darstellung des senkrechten Übergangs zwischen dem Grundzustand eines Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand. Der grau unterlegte Bereich ist der sogenannte Franck-Condon-Bereich. Durch die Spiegelung des Betragsquadrates der Grundzustandswellenfunktion an der Potentialkurve kann die KER-Verteilung des Moleküls bestimmt werden [Web04]. Für große Kernabstände bzw. kleine Moleküle mit wenigen Elektronen kann das Wechselwirkungspotential durch einen klassischen $\frac{1}{R}$ -Verlauf angenähert werden.

Atom Stöße im Bereich hoher Energien ein Vielzahl klassischer, semiklassischer und vollständig quantenmechanischer Modelle und Näherungen zu denen reichhaltig kompetente Berichte, kürzere Zusammenfassungen und Status-Berichte existieren. Diese werden hier nicht weiter betrachtet, der interessierte Leser sein jedoch auf folgende Werke verwiesen: Thomas-Prozess [Mer96, Sch06, Kim08], Classical-Trajectory-Monte-Carlo [Mer96, Sch00b], Oppenheimer-Brinks-Kramers Näherung [Mer96, Kim08].

Franck-Condon-Prinzip

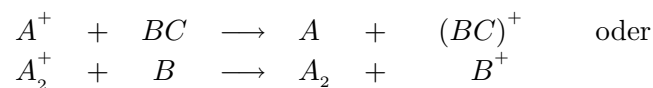
Bei einer inelastischen Streuung können die Atome bzw. Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen. Dabei wechseln die Elektronen innerhalb weniger Femtosekunden aus dem Grundzustand des Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand. Aufgrund der viel größeren Masse der Kerne im Vergleich zu den Elektronen ändert sich während des

Übergangs der Kernabstand im Molekül nicht⁷. Im Bild des Energie-Korrelationsdiagramms entspricht ein solcher elektronischer Übergang einem senkrechten Übergang (bei festem R) aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand (vgl. Abbildung 3.6). Nach dem Übergang spüren die Kerne ein verändertes, auf sie wirkendes Potential. Quantenmechanisch bedeutet dies, dass sich die Vibrationswellenfunktion bei dem Übergang verändert. Ein Übergang ist dabei umso wahrscheinlicher, je weniger sich die Vibrationswellenfunktion bei diesem verändert. In Abbildung 3.6 ist ein schraffierter Bereich, der Franck-Condon-Bereich, zu erkennen. Innerhalb dieses Bereiches ändert sich die Vibrationswellenfunktion nur minimal, d.h. die Übergänge sind hier am wahrscheinlichsten. Klassisch kann das Wechselwirkungspotential für kleine Moleküle bzw. große Molekülabstände der Kerne dabei durch einen $\frac{1}{R}$ -Verlauf angenähert werden, wodurch die kinetische Energie der Fragmente, der KER⁸, nur vom reziproken Wert des internuklearen Abstandes abhängt (siehe Kapitel 4.1.1, Seite 47). Weber *et al.* haben gezeigt, dass somit beim Deuterium Molekül die Verteilung des KERs aus der Spiegelung des Betragsquadrates der Grundzustandswellenfunktion an der entsprechenden Potentialkurve hergeleitet werden kann. Dieser Vorgang wird in der Literatur als *Reflection Approximation* bezeichnet [Web04].

Das Franck-Condon-Prinzip macht also eine Aussage darüber wie wahrscheinlich die Übergänge in elektronisch höher liegenden Zustände sind, d.h. wie stark die elektronisch angeregte Zustände populiert werden. Ähnlich zur Born-Oppenheimer-Näherung ist das Franck-Condon-Prinzip eine klassische Näherung, die auf den großen Massenunterschieden zwischen den schweren Kernen und den leichten Elektronen basiert.

3.3. Ion-Molekül Reaktionen

Die Besonderheit von Ion-Molekül Reaktionen liegt darin, dass vor allem Stoßvorgänge bei niedrigen Energien auf Elementarprozesse chemischer Reaktionen hinweisen können. Neben den im Abschnitt 3.2 („**Over-Barrier**“-Modell) angesprochenen Ladungsaustauschreaktionen der Art

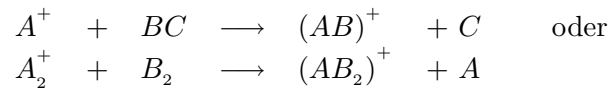


können auch sogenannte Molekülreaktionen der Form

stattfinden. Es hat sich gezeigt, dass theoretische Berechnung für Ladungsaustauschreaktionen speziell im Bereich kleiner Stoßenergien sehr gut auch auf Molekülreaktionen angewendet

⁷Die Schwingungsdauer eines Moleküls beträgt mehrere hundert Femtosekunden - liegt also im Bereich 10^{-13} s.

⁸aus dem Englischen: *Kinetic Energy Release*



werden können. Allerdings steigen die totalen Wirkungsquerschnitte bei sehr kleinen Stoßenergien ($E \leq 1 \text{ eV}$) stark an, was allein durch die Bildung eines Quasimoleküls nach der MO-Theorie nicht vollständig beschrieben werden kann. Je nach Stoßparameter kann es neben der Bildung eines Quasimoleküls auch zu einem Ion-Atom-Austausch oder einem Elektronen-Tunnel-Effekt kommen. Sowohl der Ladungsaustausch sowie der Ion-Atom-Austausch und der Elektronen-Tunnel-Effekt bei kleinen Energien werden durch eine Theorie, die von Langevin im Jahre 1903 [Lan03] entwickelt und durch Stevenson und Gioumoussis im Jahre 1958 [Gio58] vervollständigt wurde, sehr gut beschrieben. Dabei zeigt der totale Wirkungsquerschnitt eine reziproke Abhängigkeit von der Geschwindigkeit

$$\sigma \approx \frac{1}{v} . \quad (3.11)$$

Für Stoßparameter kleiner als

$$b^* = \left(\frac{2\alpha e^2}{E} \right)^{1/4} , \quad (3.12)$$

wobei α die Polarisierbarkeit der Moleküle angibt, ergibt sich durch diese Theorie, dass die Ionen von dem Targetmolekül eingefangen werden können. Beim Einfang bewegen sich die ionischen Projektile auf einer Spiralbahn auf das Targetteilchen so lange zu bis der Abstand zwischen Target und Projektil Null ist. Ist dagegen der Stoßparameter b größer als der kritische Wert b^* oder die Energie E sehr klein, erfahren die Projektile eine einfache Streuung.

4. Zerfallsmechanismen

Nachdem im vorherigen Kapitel auf die unterschiedlichen Ionisations-, Anregungs- und Ladungsaustauschprozesse eingegangen wurde, soll dieses Kapitel die möglichen Zerfallsmechanismen bei langsamen Ion-Molekül-Stößen behandeln.

Ob ein Molekül nach der Ionisation direkt dissoziiert oder zuvor noch genügend Zeit für eine Umorientierung der Molekülatome bzw. -fragmente besteht ist eine wichtige Fragestellung um die Dynamik in Molekülen oder größeren Molekülverbunden zu untersuchen. Eine wesentliche Unterscheidung wird dabei zwischen 1-Stufen und 2-Stufen-Prozessen bzw. zwischen sogenannten „abgestimmten“¹ und „sequentiellen“ Zerfällen getroffen.

4.1. Abgestimmte Zerfälle

Aufeinander abgestimmte Reaktionen sind solche, bei denen die Molekülbindungen in einer Reaktion der Form



innerhalb einer kurzen Zeitspanne von wenigen Pikosekunden aufbrechen. Bei der Beschreibung derartiger Zerfälle werden diese nochmals in „synchrone“ und „asynchrone“ Prozesse unterteilt. Dabei sind mit synchronen Prozessen jene gemeint, bei denen die Molekülbindungen simultan aufbrechen und dem Molekül keine Zeit bleibt sich umzugruppieren bzw. die Molekülgeometrie zu verändern.

Abbildung 4.1 zeigt die Definition der relevanten Aufbruchswinkel am Molekül ABC: θ_{mol} ist definiert als der Winkel zwischen den Bindungen A-C und A-B, θ_{CM} ist der Winkel zwischen den Impulsen \vec{p}_B und \vec{p}_C der Fragmente B und C im Schwerpunktsystem aller drei Teilchen und χ definiert den Winkel zwischen dem Impulsvektor \vec{p}_C des C-Fragments und der Molekülbindung A-B.

¹in der englischen Literatur als *concerted reaction* bezeichnet; *concerted* = aufeinander abgestimmt, gemeinschaftlich

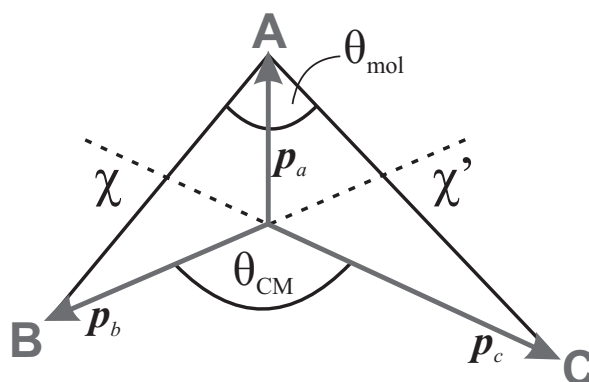


Abb. 4.1.: Definition der Winkel und Impulse im Schwerpunktsystem des Moleküls bei einem 3-Teilchenaufruch der Form $ABC \rightarrow A + B + C$ nach [Str90].

Das Kriterium der Gleichzeitigkeit (*synchroner* Zerfallsmechanismus) beschränkt sich nicht nur auf den simultanen Zerfall der Molekülbindungen sondern fordert zusätzlich, dass im Mittel alle Bindungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit aufbrechen. Bricht das Molekül $B-A-C$ also entlang der molekularen Achse auf, so müssten die beobachteten Impulsvektoren für das B- und C-Fragment sich nur in ihrer Richtung, jedoch nicht im Betrag unterscheiden. Mit anderen Worten, bei einem symmetrischen Molekül $B-A-B$, ähnlich dem Kohlenstoffdioxid, würden die beiden B-Fragmente im Mittel jeweils mit der gleichen Energie E_B detektiert werden. Im Gegensatz dazu würden die beiden Fragmente bei einem *asynchronen* Zerfall mit höherer Wahrscheinlichkeit unterschiedliche Energien bzw. Impulse besitzen, da die Bindungen des elektronisch angeregten Moleküls asymmetrisch zueinander schwingen. Bei der Schwingung verkürzt sich der Abstand einer der Bindungen, wodurch das Molekül eine asymmetrische Geometrie einnimmt. Diese kann über die Fragmentenergien bzw. die Impulse bei gleichzeitigem Aufbruch der Bindungen direkt nachgewiesen werden.

Eine wichtige Größe beim Unterscheiden zwischen synchronen und asynchronen Zerfällen ist demnach die Energie, die in den Impuls der Fragmente umgerechnet werden kann. Ist der Impuls für Fragment B und C identisch, so kann man von einer *synchronen* Reaktion sprechen, während bei einer Abweichung zwischen den Impulsen für B und C die Reaktion als ein *asynchroner abgestimmter* Zerfall eingestuft werden muss. Bei der Beschreibung der Synchronität eines Zerfalls wurde bisher berücksichtigt, dass das Molekül nach der Ionisation genügend Zeit besitzt um symmetrisch entlang der molekularen Achse zu schwingen. Alternativ kann es jedoch auch direkt, das heißt ohne Schwingungen der elektronischen angeregten Zustände, zerfallen. In diesem Fall spricht man von einem *rein synchronen* Zerfall. Sowohl der reine wie auch der abgestimmte synchrone Zerfall als auch der abgestimmte asynchrone Zerfall zählen zu sogenannten 1-Stufen-Prozessen und können sehr gut durch Annahme einer „Coulomb-Explosion“ beschrieben werden.

4.1.1. Coulomb-Explosion

Die Idee einen Aufbruch kurzlebiger ionischer Moleküle durch eine Coulomb-Explosion zu beschreiben wurde von Carlson *et al.* [Car66] erstmals im Jahre 1966 umgesetzt. Die repulsive Wechselwirkung der positiven Atome oder Fragmente bzw. der positiven Kerne nach der Ionisation führt dazu, dass sich diese voneinander abstoßen. Da die Abstoßung unter Einhaltung der Erhaltungssätze geschieht, werden sich die ionischen Fragmente, zum Beispiel eines diatomaren Moleküls, unter einem Winkel von 180° (sogenannter „back-to-back“-Aufbruch²) voneinander trennen. Bei heteronuklearen, dreiatomigen Molekülen wie dem CO_2 brechen die Fragmente aufgrund der Impulserhaltung in einer Ebene auf, während bei noch größeren Molekülen Aufbruchswinkel im vollen Raum beobachtet werden.

Die Coulomb-Explosion ist der Zerfall kurzlebiger Zustände, das heißt der internukleare Abstand zum Zeitpunkt der Ionisation ändert sich bis zum Zeitpunkt des Zerfalls nicht. Die bei der Aufspaltung frei werdende Energie wird von den Fragmenten als kinetische Energie aufgenommen. Der KER hängt durch die repulsive, coulombsche Wechselwirkung zwischen den Fragmenten direkt vom internuklearen Abstand R zwischen den Kernen wie folgt ab:

$$KER = E_{Pot} - E_{Diss} = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon_0 R}. \quad (4.1)$$

q_1 und q_2 sind jeweils die Ladungen der sich abstoßenden Fragmente und ϵ_0 ist die elektrische Konstante ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$). Für Moleküle, die in mehr als 2 Ionen fragmentieren, müssen die Wechselwirkungen zwischen allen Teilchen betrachtet werden und der KER ergibt sich dann aus der Summe aller kinetischen Einzelenergien der Fragmente zu:

$$KER = \sum_{i=1}^n E_{kin,i}. \quad (4.2)$$

Bei der Fragmentation erreichen die Ionen aufgrund der Coulomb-Abstoßung sehr hohe kinetische Energien und somit auch sehr hohe Geschwindigkeiten, wodurch der Prozess einem explosionsartigen Zerfall ähnelt, einer sogenannten *Coulomb-Explosion*.

Durch die Annahme das es sich bei den Ionen um Punktteilchen ohne räumliche Ausdehnung handelt kann das Verhalten der Teilchen im Coulomb-Potential gut durch einen quantenmechanischen harmonischen Oszillator beschrieben werden. Speziell bei diatomaren Molekülen und homonuklearen Clustern hat sich gezeigt, dass die berechneten Energien gut mit den

²aus dem Englischen für „Rücken-an-Rücken“

experimentellen Werten bei gegebener Abstandverteilung übereinstimmen [Web04, Kre09].

4.2. Sequentielle Zerfälle

Der Zerfall eines Moleküls ABC kann auch in zwei voneinander unabhängigen Schritten, *sequentiell*, stattfinden. Dabei stellt man sich einen sequentiellen Prozess wie folgt vor: Im ersten Schritt dissoziiert das Fragment C und das verbleibende Fragment AB besitzt die Möglichkeit um seinen Schwerpunkt zu Rotieren. Wenn sich die beiden Fragmente so weit voneinander entfernt haben, dass AB nahezu keine Wirkung der Coulomb-Kräfte des Fragments C mehr spürt, dissoziiert dieses in einem zweiten Schritt in die Fragmente A und B .

Um einen solchen Zerfall zu identifizieren und von einem 1-Stufen-Prozess zu unterscheiden ist der Winkel χ zwischen dem Impulsvektor \vec{p}_C und der Bindungsachse A-B eine wichtige Größe (vergleiche Darstellung 4.1). Würde es sich zum Beispiel um einen rein synchronen Zerfall handeln, so würden bei jedem Aufbruch das gleiche Triplet von Vektoren \vec{p}_A , \vec{p}_B und \vec{p}_C gebildet werden und die resultierende $\cos \chi$ -Verteilung würde einer δ -Funktion entsprechen. Bei einem sequentiellen Zerfall dagegen kann die Bindungsachse A-B im vollen Raum rotieren, so dass dann die $\cos \chi$ gleichmäßig verteilt ist, dass heißt im Bereich von $\cos \chi = -1$ bis $\cos \chi = 1$ einen konstanten Wert annimmt.

Vor der Entwicklung der COLTRIMS-Technik³ war eine kinematisch vollständige, koinzidente Messung aller Reaktionspartner nur bedingt möglich, so dass verschiedene Theorien entwickelt wurden um anhand der in den Fragmenten deponierten Energie ein Aussage über die Dynamik und die Zerfallsmechanismen bei Molekülen und größeren Molekülverbunden treffen zu können [Ela86, Str90]. Besonders die graphische Darstellung in Newton- und Dalitz-Diagrammen zeigte sich als äußerst wirkungsvoll beim Unterscheiden zwischen sequentiellen und abgestimmten sowie zwischen synchronen und asynchronen Prozessen und ermöglicht Aussagen zur Molekülgeometrie. In Kapitel 6, Abschnitt **Histogramme** wird auf diese Darstellungsformen genauer eingegangen und erläutert wie aus ihnen Rückschlüsse auf die Molekülgeometrie und die Zerfallsdynamik gezogen werden können.

4.3. Relaxationsmechanismen

In Kapitel 3.2 wurde gezeigt, dass durch inelastische Stoßprozesse Elektronen vom Targetmolekül in das Projektil transferiert werden können. Um ein Elektron in den tiefsten freien

³siehe Kapitel 5

Zustand, also recht nahe am Kern einzufangen, würden sehr hohe Energien benötigt werden. Zum Beispiel beträgt die Bindungsenergie des 3s Elektrons im $\text{Ar}(1s^2 2s^2 2p^6 3s)$ Grundzustand 143,46 eV [NIS08]. Da bei langsamen Elektroneneinfangreaktionen den Elektronen jedoch nur wenig Stoßenergie zur Verfügung steht beziehungsweise sich die Coulombbarriere zwischen den Stoßpartnern nur zu einem gewissen Maße absenkt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Elektronen in den energetisch tiefsten Zustand des Projektils eingefangen werden. Vielmehr werden sie in höher angeregte Zustände mit Energien ähnlich den Bindungsenergien des Elektrons im Targetmolekül eingefangen. Diese angeregten Zustände sind nicht stabil, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit $P(\tau_i)$ von der mittleren Lebensdauer τ_i des jeweiligen Zustands $N(\tau_i) = N_0 \cdot e^{-A \cdot \tau_i}$ abhängt.

Befindet sich das Molekül in einem angeregten Zustand, so kann es zum Beispiel unter spontaner Emission eines Photons in einen Zustand niedriger Energie übergehen. Eine solche Relaxation wird als *Fluoreszenz* bezeichnet. In abgeschlossenen Systemen wie Atomen oder Molekülen kann der angeregte Zustand aber auch über die Aussendung eines Auger-Elektron bzw. durch Autoionisationsprozesse relaxieren. Die Fluoreszenz und der Auger-Prozess/die Autoionisation sind rivalisierende Zerfallsmechanismen die von dem Grund- oder Gleichgewichtszustand nach der Emission der Röntgenphotonen oder Auger-Elektronen und der Kernladungszahl Z abhängen. Für Systeme mit einer Kernladungszahl $Z < 30$ überwiegt der Auger-Prozess, während Systeme mit $Z > 60$ und einem Gleichgewichtszustand nach der Relaxation in die innerste Schale (wenn das Elektron in die K -Schale übergeht) eine Fluoreszenzausbeute von über 90% ausweisen [Dem05].

4.3.1. Autoionisation

Werden ein oder mehrere Elektronen, zum Beispiel durch inelastische Stoßprozesse, in einen energetisch höheren Zustand des Atoms oder Moleküls angeregt bzw. in diesen eingefangen, können diese instabilen Zustände über spontane Emission von Photonen wieder in den Grund- oder Gleichgewichtszustand übergehen. Diese Form der Relaxation bezeichnet man als Fluoreszenz. Die ausgesendeten Photonen $h\nu$ weisen eine für das Atom oder Molekül charakteristische Wellenlänge auf, die mittels der Fluoreszenzspektroskopie untersucht wird. Der Gesamtspin S des System bleibt dabei erhalten, das heißt die Elektronen wechseln zwischen Zuständen mit gleichen Spin und es gilt $\Delta S = 0$.

Befinden sich die Elektronen in sehr hoch angeregten Zuständen E_i , so kann eines der Elektronen über ein „virtuelles“ Photon⁴ seine Energie an ein zweites, angeregtes Elektron abgeben. Dieses zweite Elektron wird durch die zusätzliche Energie in einen energetisch höheren Zustand ($E_2 \rightarrow E_k$) übergehen, während das erste Elektron durch Abgabe der Energie in einen

⁴Durch ein „virtuelles“ Photon können die elektrischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen phänomenologisch erfasst werden.

elektronisch tieferen Zustand ($E_1 \rightarrow E_l$) relaxiert. Da für das gesamte System die Energie erhalten bleiben muss und die Zustände diskrete Energien aufweisen, d.h. $E_2 \rightarrow E_k = E_1 \rightarrow E_l$, tritt diese Form der Relaxation eigentlich nie auf. Reicht hingegen die Energie des virtuellen Photons aus um das zweite Elektron zu ionisieren so kann die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie an das freie Elektron übertragen werden.

$$E_{kin} = E_1 - E_2 - E_{Bind} \quad (4.3)$$

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess steigt zunehmend wenn sich die Gesamtanregungsenergie des Systems gegenüber der Ionisationsenergie des einfach angeregten Elektrons vergrößert. Der sogenannte Prozess der *Autoionisation* tritt somit insbesondere nach Anregung der äußeren Elektronen eines Atoms bzw. Moleküls auf, wenn dem System genügend Anregungsenergie zugeführt wurde.

4.3.2. Auger-Prozess

Der Auger-Prozess wird auch als innerschalen Photoeffekt bezeichnet und tritt vornehmlich nach der Innerschalenanregung auf. Es handelt sich dabei um einen strahlungslosen Übergang angeregter Zustände in Atomen und Molekülen, der erstmals in den Jahren 1923 bis 1926 bei Experimenten zum Photoeffekt von Pierre V. Auger als solcher identifiziert [Aug25, Aug26] wurde. Bereits 1923 wurden jedoch strahlungslose Zerfälle angeregter Zustände von S. Roseland [Ros23] theoretisch vorhergesagt.

Wird einem atomaren System genügend Energie zugeführt, so dass eine Innerschalenanregung stattfinden kann, so geht ein Elektron der inneren Schale E_k in einen höher angeregten Zustand E_i über und hinterlässt eine Vakanz in der inneren Schale. Eine solche Anregung geschieht häufig durch Absorption hochenergetischer Photonen ($h\nu > 100$ eV) oder durch Elektronenstöße. Die freie Vakanz der inneren Schale kann in einem zweiten Schritt durch ein Elektron aus einem höher liegenden Energiezustand aufgefüllt werden und die entsprechende Energiedifferenz $\Delta E = E_i - E_k$ kann dann in Form eines Photons mit $h\nu = \Delta E$ abgestrahlt werden (Fluoreszenz). Die Energiedifferenz kann aber auch hier über virtuelles Photon an ein anderes Elektron übertragen werden, welches dann, wenn $\Delta E > E_{Bind}$ ist, das Atom verlassen kann. Diese Form der zweistufigen Autoionisation wird als *Auger-Effekt* bezeichnet. In den meisten Fällen ist die Energie des virtuellen Photons wesentlich größer als die Bindungsenergie des Auger-Elektrons, so dass die übrige Energie als kinetische Energie dem Auger-Elektron zugeführt wird. Es gilt:

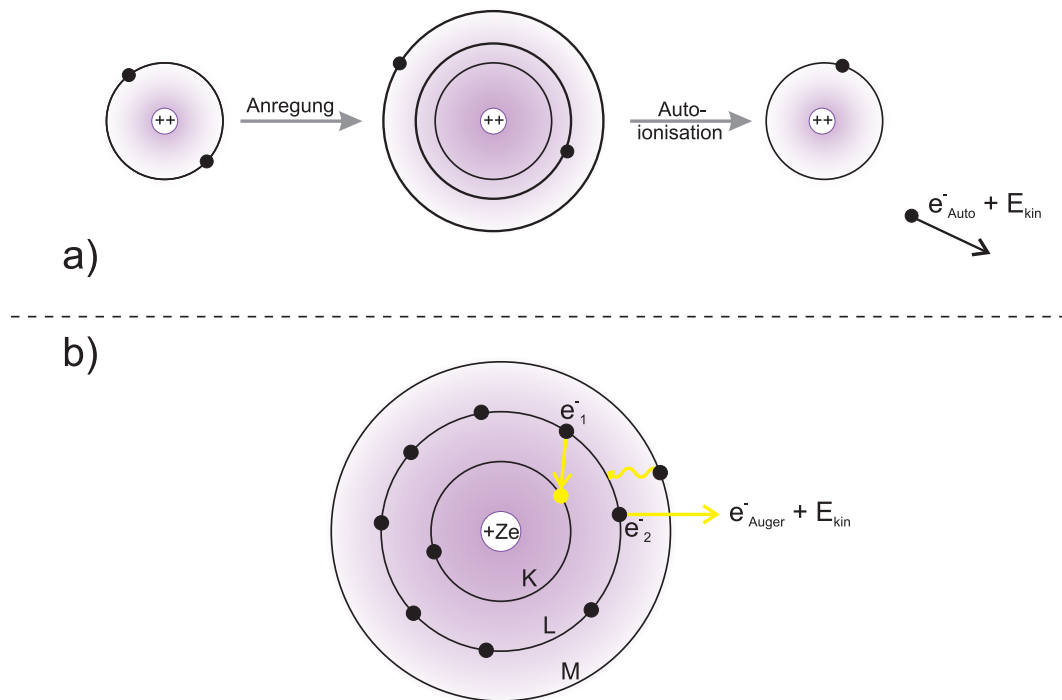


Abb. 4.2.: Autoionisationsprozesse nach Innerschalen- und Valenzelektronenanregung; a) Elektronische Autoionisation nach Doppelanregung der beiden Elektronen. b) Auger-Prozess: Nach der Innerschalenanregung eines Elektrons kann die entstandene Vakanz durch ein Elektron e_1^- einer höheren Schale aufgefüllt werden. Die überschüssige Energie kann durch ein virtuelles Photon an ein weiteres Elektron e_2^- abgegeben werden, welches dann das Atom verlassen kann.

$$E_{kin}^{Auger} = E_i - E_k - E_{Bind} . \quad (4.4)$$

Weitere Formen von strahlungslosen Zerfällen sind der Coster-Kronig- und der Super-Coster-Kronig-Zerfall. Die Abläufe ähneln dem Auger-Prozess, allerdings wird hier die entstandene Vakanz der inneren Schale durch ein Elektron aus einer Unterschale mit gleicher Hauptquantenzahl aufgefüllt. Wird nun das freiwerdende virtuelle Photon an ein Elektron einer anderen Hauptschale abgegeben, so nennt man diesen Prozess *Coster-Kronig-Prozess*. Wird hingegen das virtuelle Photon an ein Elektron in derselben Schale übertragen, so nennt man diesen Prozess *Super-Coster-Kronig-Prozess*.

Sowohl beim Auger- als auch beim (Super-)Coster-Kronig-Prozess müssen der Gesamtdrehimpuls, der Gesamtspin und die Parität des abgeschlossenen Systems bestehend aus dem Atom bzw. Molekül und Auger- oder Coster-Kronig-Elektron erhalten sein, das heißt: $\Delta S = 0$,

$\Delta J = 0$ und $\Delta L = 0$.

Besitzt das Atom nach dem strahlungslosen Zerfall noch genügend Anregungsenergie um ein zweites Elektron zu ionisieren, so kann es zu weiteren Auger-Zerfällen kommen. Man spricht dann von einer Auger-Kaskade.

4.4. Historischer Überblick

Untersuchungen zu der Reaktionsdynamik in Molekülen stellt seit mehreren Dekaden eine große Herausforderung der Atom- und Molekülphysik dar [Ela86, Str90, Bec94, Hsi95, Mau97, Sie02, Ado06, Che09]. Speziell ein genaues Verständnis über den Ablauf sowie die mögliche Selektion verschiedener Reaktionskanäle kann dazu beitragen Vorgänge in der mikroskopischen sowie makroskopischen Welt besser zu verstehen und zu beeinflussen. Dabei sind genaue Informationen über die Art und Weise wie ein Molekül sich chemisch rearrangiert beziehungsweise wie die Molekülbindungen nach einer Anregung oder Ionisation brechen und sich neu bilden von besonderem Interesse.

Vorangegangene Experimente zeigten, dass die Annahme einer reinen Coulomb-Explosion die Fragmentation von kleineren Molekülen, speziell von diatomaren Molekülen wie H_2 oder D_2 , exzellent beschreibt [Bec94]. Das Coulomb-Explosion Modell (CE-Modell) nimmt dabei die, nach einer Ionisation positiv geladenen Atomkerne, als Punktladungen an, die sich bei verschiedenen internuklearen Abständen aufgrund ihrer Coulomb-Wechselwirkung unterschiedlich stark voneinander abstoßen. Allerdings zeigt das CE-Modell bereits bei größeren diatomaren Molekülen, d.h. bei Molekülen bestehend aus Atomen mit mehreren Elektronen, wie zum Beispiel dem N_2 -Molekül oder bei heteronuklearen Molekülen wie dem H_2O -Molekül Insuffizienzen. Werner *et al.* zeigten, dass bei einem 3-Teilchenaufbruch von Wasser der Form $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{O}^+$ kleinere Bindungswinkel zwischen den H-O Bindungen gemessen, als diese durch das reine CE-Modell vorhergesagt wurden [Wer95, Wer97]. Für die inelastische Streuung von 5,9 MeV/u Xe^{18+} und Xe^{43+} Ionen an CO_2 -Molekülen zeigten Siegmann *et al.* das Versagen der reinen Coulomb-Explosion beim Vergleich der gemessenen KER-Verteilungen mit Verteilungen, welche nach dem CE-Modell vorhergesagt wurden. Sie erklärten dieses Versagen durch die Vielzahl der elektronischen Zustände im angeregten CO_2^{Q+} Molekül und der daraus resultierenden Elektronenwechselwirkung. Im Weiteren zeigten Siegmann *et al.* das die gemessene χ -Verteilung (vgl. Abbildung 4.1) ein Maximum bei etwa 90° aufweist, welches jedoch nach den Berechnungen mit dem CE-Modell bei $73,4^\circ$ liegen müsste. Das ausgeprägte Maximum der χ -Verteilung werteten sie als Indiz für einen rein simultanen Aufbruch der Molekülbindungen.

Bereits 1987 wurde das Modell der reinen Coulomb-Explosion von J. H. D. Eland [Ela86] weiterentwickelt, indem für kleine internukleare Abstände (1 - 2 Å) die repulsive Abstoßung der Valenzelektronen wesentlich hervorgehoben und die reine Coulomb-Abstoßung der Kerne nur bei großen internuklearen Abständen voll berücksichtigt wurde. In Kollaboration mit J. R. Sheahan zeigte Eland an kleineren, heteronuklearen Molekülen das dieses erweiterte CE-Modell speziell bei der Dissoziation von Nitrosylhalogeniden sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Allerdings merkten Eland und Sheahan dabei an, dass die Beschreibung mit dem CE-Modell nur für den Fall des direkten, simultanen Aufbruchs aller Molekülbindungen angewendet werden kann, jedoch nicht für den Fall sequentieller Zerfälle [Ela94].

Am neuesten an dem erweiterten CE-Modell war jedoch die Einführung des sogenannten „Ladungsaustausches“⁵ nach welchem die separierenden Fragmente bei kleinen internuklearen Abständen frei ihre Ladungen miteinander austauschen können. Damit ein solcher Ladungsaustausch bei der Dissoziation größerer Moleküle überhaupt ermöglicht werden kann, müssen eine Vielzahl von Potentialflächen bei diversen internuklearen Abständen vorhanden sein und zudem mehrfache Übergänge, durch Kreuzungen der Flächen, zwischen den elektronischen Zuständen zugelassen werden. In späteren experimentellen und theoretischen Betrachtungen zeigten S. Hsieh und J. H. D. Eland das, aufgrund des Ladungsaustausches zwischen den separierenden ionischen Fragmenten, Zustände zwischen den rein simultanen und den rein sequentiellen Aufbrüche existieren. Diese dissoziieren in einem Bereich des internuklearen Abstandes, in welchem sowohl die Coulomb-Explosion als auch der Ladungsaustausch zur Fragmentation beitragen [Hsi95, Hsi97]. Durch die Einteilung der Aufbruchmechanismen nach ihren Zerfallszeiten und der Beschreibung sowohl durch die Coulomb-Explosion als auch durch den Ladungsaustausch gaben Hsieh und Eland erstmals eine Erklärung für die von Strauss *et al.* [Str90] um 1990 theoretisch angenommenen Zwischenzustände, die aufeinander abgestimmten, synchronen und asynchronen Zerfälle bei 3-Teilchenaufbrüchen, ab.

Die Innovation koinzidenter Messtechniken Ende des 20. Jahrhunderts ermöglichte es, experimentellen Wissenschaftlern bessere Einsichten in die Reaktionsdynamik und die dazugehörigen Zeitskalen zu erhalten. Eine der ersten koinzidenten Messungen von 3-Teilchenaufbrüchen wurde 1997 von Hsieh und Eland durchgeführt. Sie kamen zu dem Schluss, dass weder das Ladungsaustausch-Modell noch die Coulomb-Explosion alle Zerfallsmechanismen gleichermaßen beschreiben kann und eine Differenzierung zwischen der Beschreibung der einzelnen Prozesse nur unabhängig voneinander stattfinden kann, solange das Bild vertikaler Franck-Condon Übergänge zwischen den Potentialflächen gültig ist.

Durch die Entwicklung der COLTRIMS-Technik konnten Adoui *et al.* demonstrieren, dass simultane und abgestimmte 3-Teilchenaufbrüche nicht nur bei der Ionisation durch hochener-

⁵in der englischsprachigen Literatur als „charge exchange model“ bezeichnet

getische Photonen, sondern auch in schnellen Ionenstößen (8 MeV/A Ni²⁸⁺-Projektile stoßen mit CO₂-Molekülen), beobachtet werden können [Ado01]. Sie verglichen ihre Ergebnisse mit Experimenten von Sanderson *et al.* [San99], die bei Stoßexperimenten mit langsamen, hochgeladenen 120 keV Ar⁸⁺-Ionen mit CO₂-Molekülen nur den direkten Zerfallsmechanismus beobachten konnten und führten die fehlenden, langsameren Zerfallmechanismen auf einen Zusammenbruch des Franck- Condon Übergangs bei langsamen Ionenstößen zurück. Eine eindeutige Aussage zum sequentiellen Reaktionsmechanismus konnten Adoui *et al.* anhand ihrer experimentellen Daten nicht treffen. Sie merkten jedoch an, dass ihre gemessene χ -Verteilung einen ausgeprägtes Maximum zwischen 90° und 180° aufweist und daher ein Indiz für einen auftretenden, sequentiellen Zerfall darstellt.

Es ist offensichtlich, dass die Frage nach der Reaktionsdynamik kleiner und großer, sowie homo- und heteronuklearer Moleküle sowohl die Theorie als auch die Experimente seit vielen Jahren antreibt und auch bis es zum heutigen Zeitpunkt eine Vielzahl offener Fragen übrig lässt. Nachdem durch den Fortschritt experimenteller Methoden die von der Theorie prognostizierten Zerfallsmechanismen bei größeren Molekülen eindeutig identifiziert werden konnten, stellt sich im folgenden die Frage wie und ob diese Zerfälle gezielt angeregt werden. Wäre dies möglich, so könnte man kontrolliert die verschiedenen Zerfallsmechanismen ansteuern, Aussagen über die Schwingungsmoden der Moleküle und deren Amplituden sowie Erkenntnisse zur Präparation des untersuchenden Systems gewinnen [Zha03, Che09].

5. Experiment

In dieser Arbeit wurden Stoßprozesse von hochgeladenen, langsamen Ionen mit CO₂-Molekülen kinematisch vollständig vermessen. Das CO₂-Molekül wird hierbei durch langsame Ar⁸⁺-Ionen über dreifachen Elektroneneinfang ionisiert und fragmentiert anschließend in C⁺ + O⁺ + O⁺. Die hochgeladenen Projektile werden in der Elektron-Zyklotron-Resonanz (EZR) Ionenquelle gebildet und aus dieser mit mehreren Kilovolt heraus beschleunigt.

In Mehrteilchenexperimenten, ähnlich der hier untersuchten Reaktion, ist es äußerst wichtig die messbaren Größen aller Teilchen innerhalb eines Zeitraums zu bestimmen, um die Fragmente dann eindeutig einem Ereignis zuordnen zu können. Speziell in koinzidenten Messungen kann eine derartige Zuordnung der gemessenen Größen sehr gut erfolgen, erfordert jedoch ein ordentliche, experimentelle Vorbereitung, angefangen bei der Targetpräparation über das Vakuumsystem und die Projektilstrahlführung bis hin zur Datenaufnahme und anschließender Datenanalyse.

An das Target werden dabei vor allem zwei Anforderungen gestellt, die bei der Targetpräparation zu berücksichtigen sind. Zum einen sind die während des Stoßes vom Projektil auf das Target übertragenen Impulse sehr klein, betragen also nur wenige atomare Einheiten, weshalb es wichtig ist, die mittlere thermische Energie der Atome bzw. Moleküle im Gasstrahl zu minimieren. Zum anderen liegen die Wirkungsquerschnitte für die hier untersuchten Reaktionen im Bereich von 10⁻¹⁶ cm², weshalb der erzeugte, kalte Gasstrahl zusätzlich gut lokalisiert sein und zudem eine hohe Dichte aufweisen sollte. Derartige Experimente werden häufig in sogenannten "crossed-beams" Experimenten realisiert, bei denen sich der Gas- und der Projektilstrahl in einem definierten Volumen, dem Reaktionsvolumen, in einem Winkel von 90° kreuzen. Damit das Reaktionsvolumen klein gehalten werden kann, wird der Projektilstrahl zusätzlich, bevor er auf das Gastarget trifft, kollimiert.

Der Projektilstrahl besteht aus langsamen, hochgeladenen Ionen, die mit einer hohen Wahrscheinlichkeit mit dem Restgas im Strahlrohr zu verschiedenen Ladungszustände reagieren. Um zu verhindern, dass diese Ladungszustände auf den Gasstrahl in der Targetzone treffen, ist vor der Reaktionszone eine elektrische Ablenkeinheit installiert, in welcher die für die Reaktion nicht benötigten Ladungszustände abgelenkt werden und somit nicht an dieser teilnehmen. Die reagierenden Projektilionen werden anschließend auf einen orts- und zeitauflösenden Detektor geleitet. Die durch die Ionisation entstandene Fragmentionen werden mit Hilfe eines homogenen elektrischen Feldes auf einen zweiten orts- und zeitauflösenden Detek-

tor gelenkt, mit dem sowohl die Auftrefforte als auch die Flugzeiten der Reaktionsteilchen gemessen werden. Um eine Aussage über die Geometrie und Dynamik des CO_2 -Moleküls während und nach der Reaktion treffen zu können ist es hilfreich alle Fragmente mit einer Raumwinkelakzeptanz von 4π zu detektieren. Hierfür eignet sich eine Messmethode, die bereits seit mehreren Jahren erfolgreich angewendet wird: die **COLTRIMS**- Technik (**COLD Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy**) [Dör00, Ull03, Jah04].

Nachfolgend werden die Eigenschaften des kalten Gastargets und des Projektils charakterisiert sowie die experimentelle Realisierung mittels des Spektrometers, der Detektoren, des Vakuumsystems und der elektronischen Datenaufnahme erläutert.

5.1. Messprinzip

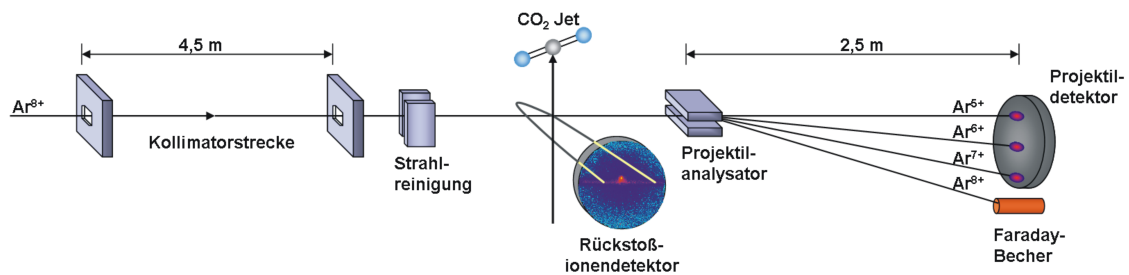


Abb. 5.1.: Skizze des experimentellen Aufbaus; Ar^{8+} Ionen treffen im Spektrometer auf einen kreuzenden CO_2 -Jet. Die Ladungszustände der Projektilionen aus Elektroneneinfangreaktionen werden im Analysator separiert und treffen auf den Projektildetektor. Mit einem homogenen elektrischen Feld werden die Rückstoßionen auf einen zweiten zeit- und ortsauflösenden Detektor projiziert.

In Abbildung 5.1 sind der Verlauf des Ionenstrahls und die essentiellen Komponenten des Aufbaus dargestellt. Die langsamen, hochgeladenen Ar^{8+} -Projektilionen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 16 kV aus der EZR-Ionenquelle heraus beschleunigt. Nach Gleichung 3.7 aus Kapitel 3 ergibt sich somit eine Geschwindigkeit der Projektilionen von 0,36 a.u.. Diese Geschwindigkeit kann in guter Näherung als konstant angenommen werden, so dass mit Kenntnis der Flugstrecke des Projektils von der Reaktionszone bis zum Detektor der zeitliche Reaktionsnullpunkt bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt 6.1). Nachdem die Ladungszustände des Ionenstrahls im Analysiermagneten separiert sind, durchläuft der Projektilstrahl eine Kollimationsstrecke von etwa 4,5 Metern. Anschließend treten die Projektilionen in die Experimentierkammer und das Spektrometer ein. Vor dem Eintritt in das Spektrometer muss der Ionenstrahl jedoch mit Hilfe einer elektrostatischen Ablenkung gesäubert werden. Dies bedeutet, dass die durch Stöße mit dem Restgas verursachten

Umladungen durch ein horizontales elektrisches Feld von dem Primärstrahl, den Ar^{8+} -Ionen, getrennt werden und somit zum größten Teil nicht an der Reaktion teilnehmen. In dem Spektrometer kreuzt der Ionenstrahl dann in einem Winkel von 90° den CO_2 -Gasstrahl, wobei der Kreuzungspunkt allgemein als Reaktionsvolumen bezeichnet wird. Um das Reaktionsvolumen so klein wie möglich zu halten, sollte der Ionenstrahl ausreichend gut kollimiert und die interne Temperatur der CO_2 -Moleküle im Gasstrahl so gering wie möglich sein. In dem späteren Abschnitt **Gastarget** - Seite 65 - wird auf die Möglichkeiten zur Targetkühlung näher eingegangen. Die Größe des Projektilstrahls nach der Kollimationsstrecke betrug $1 \times 1 \text{ mm}$.

Die an der Reaktion beteiligten Projektilionen werden durch ein zweites homogenes, elektrisches Feld hinter dem Spektrometer in vertikaler Richtung abgelenkt. Die dabei getrennten Ladungszustände treffen nach einer Strecke von ca. 2,5 Metern auf einen zeit- und ortsauflösenden Detektor. Mit Hilfe der elektrostatischen Ablenkeinheiten vor und hinter der Reaktionszone können die verschiedenen Ladungszustände getrennt voneinander auf dem Detektor abgebildet und somit, durch Messung aller beteiligten Teilchen in Koinzidenz und Wahl von bestimmten Bereichen auf dem Detektor, unterschiedliche Reaktionskanäle untersucht werden.

Bei Stößen langsamer, hochgeladener Ionen mit Molekülen ändert sich der Wirkungsquerschnitt zwischen einfachen, doppelten und dreifachen Elektroneneinfangreaktionen um drei bis vier Größenordnungen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass ein großer Anteil des Ar^{8+} -Ionenstrahls nicht reagiert und ohne weitere Maßnahmen mit einer hohen Intensität auf dem Projektildetektor auftreffen würde. Dies würde im Weiteren dazu führen, dass die wesentlich schwächeren Umladungsflecken aus den Elektroneneinfangreaktionen auf dem Detektor kaum beziehungsweise mit sehr geringer Statistik erfasst werden. Da der nicht an der Reaktion beteiligte Primärstrahl jedoch keine Aufschlüsse bezüglich der Reaktionskanäle liefert, wird er mit Hilfe der zweiten, vertikalen Ablenkeinheit in einen Faraday-Becher unterhalb des Projektildetektors gelenkt. Bei einem Faraday-Becher handelt es sich um einen Metallzylinder mit einem konstanten Potential in dem sich ein isolierter Aufhänger befindet. Trifft ein Ionenstrom auf den Aufhänger, so kann dieser durch Zufluss von Elektronen über einen hochohmigen Widerstand (10^9 - 10^{11} Ohm) neutralisiert werden. Dabei fällt an dem Widerstand eine Spannung ab, die mit einem Spannungsmessgerät gemessen werden kann und somit ein Maß für den Ionenstrom ist. Faraday-Becher ähnlich dem unterhalb des Detektors befinden sich auch an verschiedenen Stellen im Strahlrohr um die Lage des Strahls bezüglich der Strahlrohrmitte zu überprüfen.

Die bei der Reaktion entstandenen Rückstoßionen¹ (häufig auch mit dem englischen Begriff „recoil ion“ bezeichnet) werden durch ein überwiegend homogenes elektrisches Feld auf einen

¹Rückstoßionen kompensieren den Impuls bzw. den Rückstoß des Reaktionspartners, z.B. des Projektils.

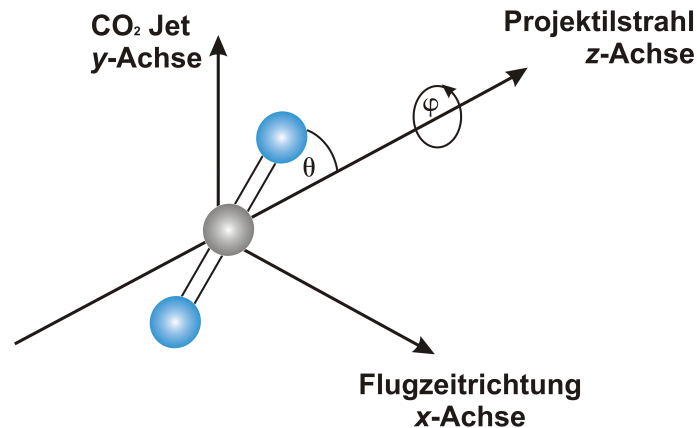


Abb. 5.2.: Skizze des laborfesten Koordinatensystem; Der Polarwinkel θ entspricht bei Stoßprozessreaktionen dem Streuwinkel und nimmt Werte von $0 - \pi$ an. Der Azimutwinkel φ liegt in der Ebene, die von der x - und y -Achse aufgespannt wird und läuft von $0 - 2\pi$.

senkrecht zur Strahlachse aufgestellten zeit- und ortsauflösenden Detektor projiziert. Die Flugbahn der Ionen wird dabei durch ihre Anfangsimpulse bestimmt und kann mit Kenntnis der Auftrefforte auf dem Detektor und der, aus den Zeitdifferenzen zwischen Projektilion und Recoilion bestimmten, Ionenflugzeit rekonstruiert werden (vgl. Abschnitt 6.1 und 6.2).

Laborfestes Koordinatensystem

In Abbildung 5.2 ist ein Überblick über die für das Experiment relevanten Koordinaten gegeben. Bei dem Laborsystem handelt es sich um ein rechtshändiges Koordinatensystem in welchem die x -Achse durch die Spektrometerachse in Richtung des Recoildetektors, die y -Achse durch Vorwärtsrichtung des Gasstrahls und die z -Achse durch die Richtung des Ionenstrahls zum Projektildetektor definiert sind. Für eine vollständige Beschreibung der Teilchentrajektorien werden oftmals die Impulse der Projektil- und Recoilionen nicht in kartesischen sondern in Polarkoordinaten ausgedrückt. Dabei liegt der Azimutwinkel φ in einer von der positiven x -Achse - Flugzeitrichtung der ionischen Fragmente - und der positiven z -Achse - Strahlrichtung - aufgespannten Ebene und nimmt Werte von Null bis 2π an. Der Polarwinkel θ liegt in der vorwärtsgerichteten Halbebene, aufgespannt durch die positive Strahlachse und der Gasstrahlrichtung und kann Werte im Bereich von Null bis π annehmen. Bei späteren Diskussionen wird die Transformation des soeben eingeführten Laborsystems in ein stoßinternes Koordinatensystem durchgeführt um vor allem die Physik während des Stoßes zwischen Ion und Molekül ausführlicher diskutieren zu können. Bei der Streuung des Projektils um den Winkel θ im stoßinternen Koordinatensystem wird der Winkel als Streuwinkel θ_{Streu} bezeichnet.

5.2. Elektron-Zyklotron-Resonanz Ionenquelle

Elektron-Zyklotron-Resonanz Ionenquellen (kurz EZR Ionenquelle genannt) werden vielfach auch als „Heißplasma“ Ionenquellen bezeichnet, bei denen die Heizung des Plasmas² über die *Elektron-Zyklotron-Resonanz* erfolgt. Dabei absorbieren die freien Elektronen, die durch Magnetfelder in dem Plasmavolumen eingeschlossen sind, resonant elektromagnetische Wellen und nehmen kinetische Energie auf. Die Zunahme der kinetischen Energie steigert ihre Fähigkeit, tiefer gebundene atomare Zustände durch Elektronenstöße bzw. sukzessive Einfachionisation zu ionisieren. Durch das angelegte Magnetfeld wirkt dann auf die freien Elektronen die Lorentzkraft, welche die Elektronen auf Spiralbahnen zwingt, so dass diese um die Magnetfeldlinien mit der sogenannten Larmorfrequenz ω_{Larmor} gyrieren. Damit die Elektronen resonant elektromagnetische Strahlung absorbieren können, wird das Plasma mit Mikrowellen (typische Wellenlängen: $\lambda = 1 \text{ mm} - 1 \text{ m}$) gespeist, deren Frequenz ω_{HF} gleich der Larmorfrequenz ω_{Larmor} ist. Mittels eines elektrischen Feldes, hervorgerufen durch eine Ziehelektrode mit angelegten Spannungen von mehreren Kilovolt, können vereinzelt Ionen aus dem nach außen neutral wirkenden Plasma entweichen. In der Realität befindet sich jedoch nicht die Ziehelektrode sondern die Plasmakammer auf einem Hochspannungspotential von typischerweise 10-20 kV und die Ionen werden in longitudinaler Richtung gegen ein Erdpotential beschleunigt und somit aus der Quelle extrahiert. Da bei einer EZR Ionenquelle das Plasmavolumen relativ groß im Vergleich zu anderen Ionenquellen ist, können hohe Ströme $< 250 \mu\text{A}$ hochgeladener Ionen erzielt werden.

In der EZR Ionenquelle des Frankfurter Instituts für Kernphysik wird das Plasma mit einer Mikrowelle der Frequenz $\nu_{HF} = 14,5 \text{ GHz}$ geheizt [Run98, Sch99, Sch00a, Sti96]. Nach folgendem Zusammenhang zwischen Larmorfrequenz ω_{Larmor} und Magnetfeld B

$$\omega_{HF} = \omega_{Larmor} = \frac{e}{m_e} \cdot B, \quad (5.1)$$

wobei mit e die Ladung und mit m_e in diesem Fall die Masse der Elektronen bezeichnet sind, ist eine magnetische Induktion von 0,52 Tesla nötig um die Elektronen in dem Plasma einzuschließen. In axialer Richtung wird der Plasmaeinschluss durch das magnetische Feld eines Helmholtzspulenpaares und in radialer Richtung mit einem Hexapolmagneten realisiert - vergleiche Abbildung 5.3. Das dadurch entstandene Gesamtmagnetfeld wird als magnetischer Spiegel bezeichnet. Über ein spezielles Ventil wird das Arbeitsgas dosiert in die Quelle eingeleitet. Da für die Erzeugung und Aufrechterhaltung von hochgeladenen Ionenstrahlen in einer EZR Ionenquelle nur geringe Mengen des Arbeitsgases benötigt werden, eignet sich

²Ein Plasma ist ein „teilweise“ ionisiertes Gas, das zu einem nennenswerten Anteil freie Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen enthält.

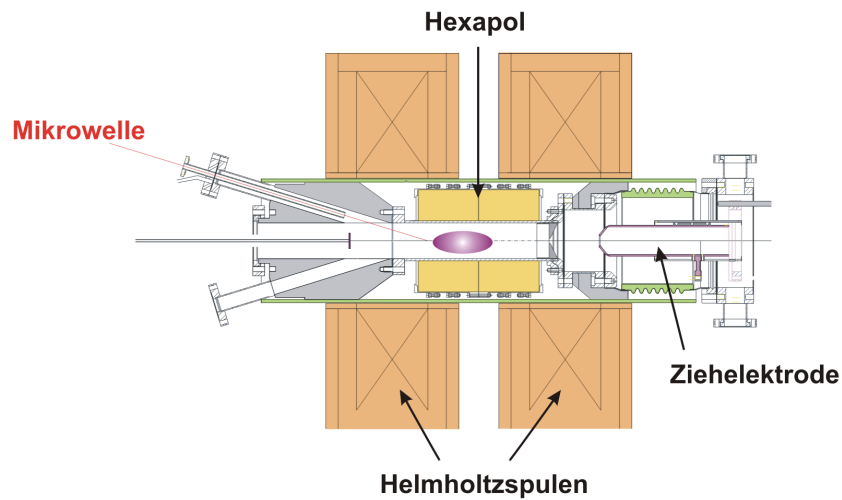


Abb. 5.3.: schematischer Aufbau der EZR Ionenquelle: Das resultierende Magnetfeld des Hexapolmagneten und der Helmholtzspulen schließt das Plasma in der Quellkammer ein. Mit eingestrahlter Mikrowelle der Frequenz $\nu_{HF} = 14,5$ GHz wird das Plasma geheizt. Die hochgeladenen Ionen werden mit der Ziehelektrode aus dem nach außen neutral wirkenden Plasma extrahiert.

diese vor allem zur Erzeugung seltener, exotischer Ionenstrahlen.

5.2.1. Ionenstrahl

Nach der Extraktion der Ionen aus der Quelle ist es wichtig den Ionenstrahl lenken und bündeln zu können, sowie die Stromstärke des Strahls zwischen Ionenquelle und Experimentierkammer zu überwachen.

Horizontale und vertikale Strahlage

Die radiale Lage des Strahls kann, je nachdem an welcher Position im Strahlgang man sich befindet, sowohl mit magnetischen als auch mit elektrischen Feldern verändert werden. Elektrische Felder werden in Plattenkondensatoren oder auch Deflektoren erzeugt. Dabei arbeiten Deflektoren nach einem ähnlichen Prinzip wie Plattenkondensatoren, besitzen allerdings durch ihre geometrische Form und Lage den Vorteil auch achsenferne Ionenstrahlen sowohl horizontal als auch vertikal abzulenken.

Im Gegensatz zu elektrischen Feldern haben magnetische Felder den Nachteil, dass sie impulstrennend wirken, weshalb sie in der Regel nur bei bereits ladungsseparierten Ionenstrahlen angewendet werden. Um im Strahlrohr ein weitestgehend homogenes Magnetfeld zu erzeugen, werden außerhalb des Strahlrohrs zwei mit einem Weicheisenkern verbundene Spulen angebracht. Je nachdem wie die Spulen miteinander verschaltet sind, können rein horizon-

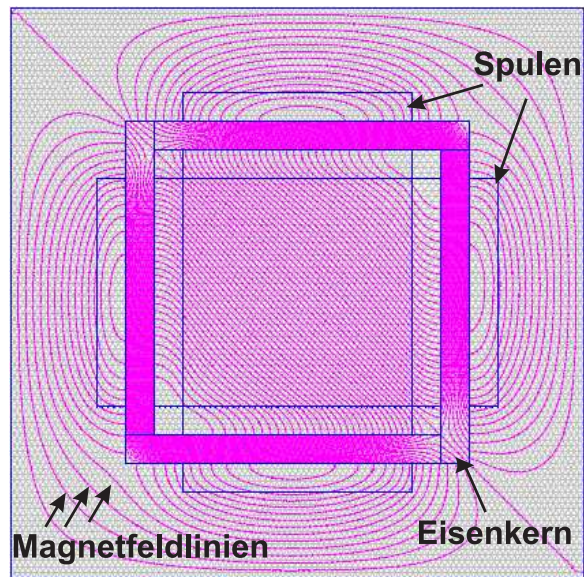


Abb. 5.4.: Schematische Abbildung eines magnetischen Steuerers. Die Spulen (blaue Kästen) sind derart miteinander verschaltet, dass ein annähernd diagonales Magnetfeld in der Mitte des Steuerers herrscht. Die simulierten, resultierenden Magnetfeldlinien, hier violett, verdichten sich innerhalb der Weicheisenkerne.

tal oder vertikal, sowie diagonal wirkende Magnetfelder im Strahlrohr erzeugt werden. Bei diesem Experiment wurden die Spulen derart verschaltet, dass das resultierende Magnetfeld im Strahlrohr diagonal ausgerichtet war und somit die radiale Strahllage in jeder Richtung verändert werden konnte. Abbildung 5.4 zeigt die simulierten Magnetfeldlinien sowie den schematischen Aufbau des verwendeten magnetischen Steuerers³.

Strahlfokussierung

Bewegt sich ein Ionenstrahl entlang einer longitudinalen Achse, so divergiert er radial um diese. Um der Divergenz entgegenzuwirken ist es notwendig den Teilchenstrahl an einer oder mehreren Stellen mit Einzellinsen zu fokussieren. Eine Einzellinse besteht aus drei aufeinanderfolgenden elektrisch voneinander getrennten Rohrsegmenten. Wird an dem mittleren Segment ein deutlich negativeres Potential als an den beiden äußeren Segmenten angelegt, so wirkt die Einzellinse in Analogie zu optischen Linsen fokussierend. Die äußeren Linsensegmente werden bei dieser Anordnung auf Erdpotential oder einem leicht positiven Potential gehalten. Durch Variation des mittleren Linsensegments kann die „Brennweite“ der Einzellinse verändert und der Strahlfokus in verschiedene „Brennebenen“ geschoben werden.

³englisch: *steerer* - der Steuerer

Ladungstrennung mit dem Analysiermagneten

Die Extraktion der Ionen aus der Quelle mit hohen elektrischen Spannungen gestattet es nicht, eine Trennung der Ladungen vorzunehmen, so dass der Strahl aus eine Mischung von Ionen mit unterschiedlichen Ladungszuständen und undefinierter Geschwindigkeit besteht. Die Trennung der Ladungszustände erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt in einem Dipolmagneten der Firma BRUKER [BRU09]. Dieser ist für einen Ablenkbereich von 90° - 137° doppelfokussierend. Passieren Ionen mit Ladung q und Geschwindigkeit \vec{v} das Magnetfeldes \vec{B} des Analysiermagneten, wirkt auf diese die Lorentzkraft

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (5.2)$$

und zwingt sie auf Kreisbahnen mit dem Radius r . Dabei wirkt dem Betrag der Lorentzkraft die geschwindigkeitsabhängige Zentripetalkraft F_z wie folgt entgegen:

$$F_z = \frac{m \cdot v^2}{r} = q \cdot v \cdot B \quad (5.3)$$

Hier bezeichnet m die Masse der Ionen.

Durch Verwendung der kinetischen Energie $E_{kin} = m \cdot v^2/2 = q \cdot U$ der Ionen, wobei U die Beschleunigungsspannung angibt, ergibt sich aus Gleichung 5.3 folgender Zusammenhang

$$\frac{m}{q} = \frac{r^2 \cdot B^2}{2U} \quad \text{bzw.} \quad r = \sqrt{\frac{2U}{B^2} \frac{m}{q}}. \quad (5.4)$$

Es wird ersichtlich, dass der Radius r der Kreisbahn im Analysiermagneten von dem Verhältnis $\sqrt{m/q}$ abhängt. Durch eine Variation des Spulenstroms und somit des Magnetfeldes ist es möglich, ein Ladungsspektrum⁴ des Ionenstrahls aufzunehmen. Dies erfolgt mit Faraday-Bechern, deren Messprinzip bereits in Abschnitt 5.1 erklärt wurde. Durch Optimierung des Ziehelektrodenmaterials und Modifikation der Quellschammergeometrie, zum Beispiel durch Ändern des Plasmavolumens, zeigte sich, dass die höchsten Ionenströme bei Beschleunigungsspannungen zwischen 10 und 20 kV für den Ladungszustand Ar^{8+} erzielt wurden [Sti96, Sch99]. Für die verwendete Quellkonfiguration ist in Abbildung 5.5 das Ladungsspektrum des Argonionenstrahls gezeigt. Der gemessene Ionenstrom für den Ar^{8+} -Zustand vor Eintritt in die Experimentierkammer betrug $110 \mu\text{A}$.

⁴Spektrum, welches den Strahlstrom in Abhängigkeit des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses wiedergibt.

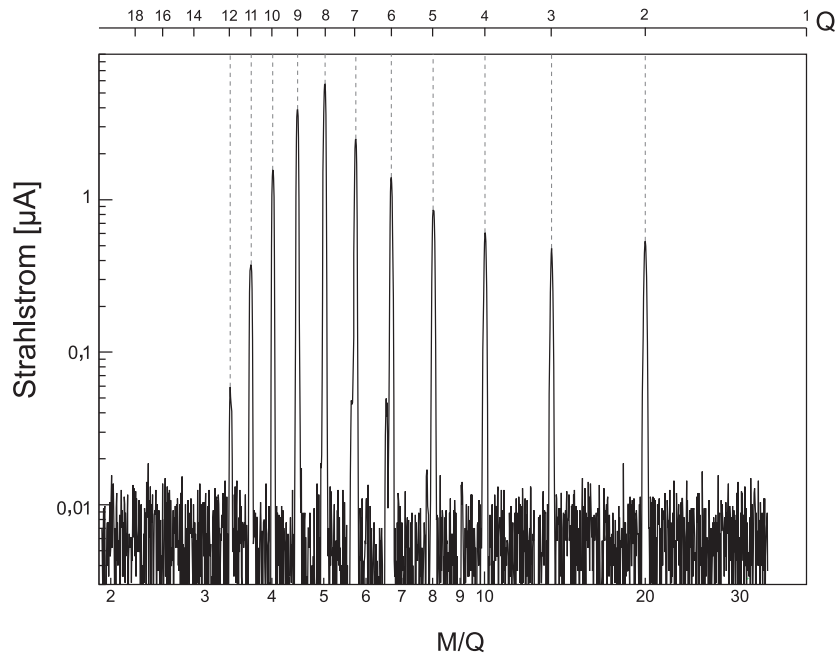


Abb. 5.5.: Ladungsspektrum des verwendeten Argonionenstrahl

5.3. Gastarget

Die CO_2 -Moleküle im Gasstrahl besitzen eine mittlere thermische Energie

$$E_{\text{therm}} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (5.5)$$

die sich bei Raumtemperatur ($T = 300\text{K}$; Boltzmann-Konstante $k_B = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$) zu 38 meV und somit zu einer thermischen Impulsverteilung im Gasstrahl von 15 a.u. ergibt. Die erwarteten Impulse der Ionen bei dieser Reaktion betragen 150 a.u. , wodurch sich durch die thermische Impulsverteilung beim Bestimmen der Fragmentimpulse eine Ungenauigkeit von 10% ergeben würde. Da es jedoch für die Impulsspektroskopie notwendig ist die aus der Reaktion resultierenden Ionenimpulse genau zu bestimmen, kann nach Gleichung 5.5 durch Absenken der Gastemperatur eine Minimierung der thermischen Energie erreicht werden und somit auch die Genauigkeit der Impulse der ionischen Fragmente verbessert werden.

Ein Absenken der Temperatur der Gasteilchen wird durch einen Überschallgasstrahl⁵ erzielt. Die Verwendung eines solchen Jets hat zusätzlich den Vorteil, dass die Gasteilchen räumlich begrenzt sind und in einer sehr hohen Dichte in der Reaktionszone auftreten. Strömt ein

⁵aus dem Englischen: *supersonic jet*; im deutschen Sprachgebrauch wird häufig nur der Begriff „Jet“ verwendet.

Gas mit einer Temperatur T_0 aus einem hohen Druckbereich p_0 durch eine Düse mit einem Durchmesser d_0 in einen niedrigeren Druckbereich p_1 , so expandiert das Gas adiabatisch⁶. Bei diesem Vorgang wird die Enthalpie des Gases, welche sich aus der thermischen Energie ($3/2 k_B T_0$) und der Kompressionsenergie ($k_B T_0$) zusammensetzt, in die kinetische Energie einer gerichteten Bewegung umgewandelt. Es gilt:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T_0 + k_B T_0 , \quad (5.6)$$

wobei hier k_B wieder die Boltzmann-Konstante, T_0 die Temperatur des Gases vor der Expansion und m die Masse der Gasteilchen sind [Mil88]. Aus Gleichung 5.6 folgt dann für die gerichtete Geschwindigkeit der Gasteilchen im Jet:

$$v_{jet} = \sqrt{\frac{5 k_B T_0}{m}} \quad (5.7)$$

In einem bei Zimmertemperatur ($T_0 = 300$ K) expandierenden CO_2 -Jet besitzen die Gasteilchen eine gerichtete Geschwindigkeit $v_{jet} = 530$ m/s und somit einen Impuls $p_{jet} = 19.6$ a.u. Da alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit aufweisen konvergiert deren Relativgeschwindigkeit gegen Null wodurch der Jet im Idealfall in longitudinaler Richtung unendlich kalt werden würde. Die oben aufgeführten Betrachtungen zur Erzeugung eines Überschallgasstrahl sind unter der Annahme gemacht worden, dass es sich bei dem Gas um ein ideales Gas⁷ handelt, welches im Idealfall in ein Volumen mit Druck $p = 0$ bar expandiert. Da in der Realität ein solcher Idealfall niemals erreicht wird, gelten die zuvor angeführten, thermodynamischen Betrachtungen nur näherungsweise. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die Gasteilchen in dem Expansionsvolumen⁸ mit einem Vakuum von 10^{-3} mbar aufgrund vorhandener Restgasteilchen sich nur in einer räumlich beschränkten Zone, der sogenannten „zone of silence“ (mehr dazu später), nahezu ohne Stöße bewegen [Mil88, Sch06], wodurch den Gasteilchen nun eine Relativgeschwindigkeit zugeordnet werden kann. Das Verhältnis der Jetgeschwindigkeit zur Relativgeschwindigkeit wird als *Speedratio* S bezeichnet und ergibt sich zu:

$$S := \frac{v_{jet}}{\sqrt{\frac{2k_B T_{jet}}{m}}} . \quad (5.8)$$

⁶Bei einer adiabatischen Zustandsänderung wird keine thermische Energie mit der Umgebung ausgetauscht.

⁷„Im Modell des idealen Gases werden alle Gasteilchen als ausdehnungslose Massepunkte angenommen, welche sich frei durch das ihnen zur Verfügung stehende Volumen bewegen können.“ [Wik07]

⁸im Folgenden als 1. Jetstufe bezeichnet

Hierbei ist T_{jet} die Temperatur des Gases nach der Expansion. Das Speedratio in den Einheiten [torr x cm²] hängt sowohl von dem Düsenvordruck p_0 als auch von dem Düsendurchmesser d_0 ab, so dass die Temperatur des Jets nach der Expansion sich ergibt zu:

$$T_{jet} = \frac{5 T_0}{2 S^2} \quad (5.9)$$

Da Kohlenstoffdioxid ein Gas ist, welches bereits unter niedrigem⁹ Druck sehr schnell Cluster¹⁰ bildet, konnte der Düsenvordruck nicht beliebig hoch gewählt werden, wodurch die finale Jettemperatur $T_{jet} = 37$ K beträgt. Daraus ergibt sich eine Impulsunschärfe in Jettrichtung von 6.9 a.u. .

Nachdem also die Gasteilchen in die erste Vakuumkammer expandiert sind, bildet sich die „zone of silence“ aus, deren Länge folgende Abhängigkeit vom Düsendurchmesser d_0 und den Drücken in der Quellkammer p_0 und der ersten Jetstufe p_1 zeigt:

$$l_z = \frac{2}{3} d_0 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (5.10)$$

Mit Hilfe eines Skimmers, das ist ein speziell geformter Hohlkegel mit einer Öffnung von $s = 0,3$ mm an der Kegelspitze, wird ein kleiner Teil der expandierten Gasteilchen aus der „zone of silence“ heraus präpariert. Im weiteren Verlauf divergiert dieser Strahlteil in einer zweiten Vakuumkammer¹¹ (Vakuum $\approx 10^{-6}$ mbar) bis er in einem festen Abstand von 27 mm auf eine zweite Blende mit einem Durchmesser von $b = 0,4$ mm trifft. Dort wird er erneut beschnitten, so dass er eine Divergenz von wenigen mrad aufweist. Einige Millimeter (genaue Angaben siehe Abbildung 5.6) oberhalb dieser zweiten Blende, in der Targetkammer, kreuzt der Gasstrahl den Projektilstrahl und trifft anschließend in dem sogenannten Jetdump¹² (Vakuum $\approx 10^{-8}$ mbar). Der Jetdurchmesser in der Reaktionszone beträgt ca. 1,1 mm. Mit einer Projektilgeschwindigkeit von 0.8 mm/ns ergibt sich eine Durchflugzeit der Projektile durch die Reaktionszone von 1,4 ns. Diese Zeit geht als Fehler in die gemessenen Flugzeiten der ionischen Fragmente ein.

⁹Üblicherweise werden Gasjets mit mehreren bar Vordruck betrieben, niedrig bezieht sich hier also auf wenige bar.

¹⁰aus dem Englischen: cluster = Ansammlung, Traube; ein Cluster ist eine Ansammlung von Atomen oder Molekülen deren Atomzahl n größer 3 ist.

¹¹im Folgendem als 2. Jetstufe bezeichnet

¹²englisch: *dump* = Depot, Lager

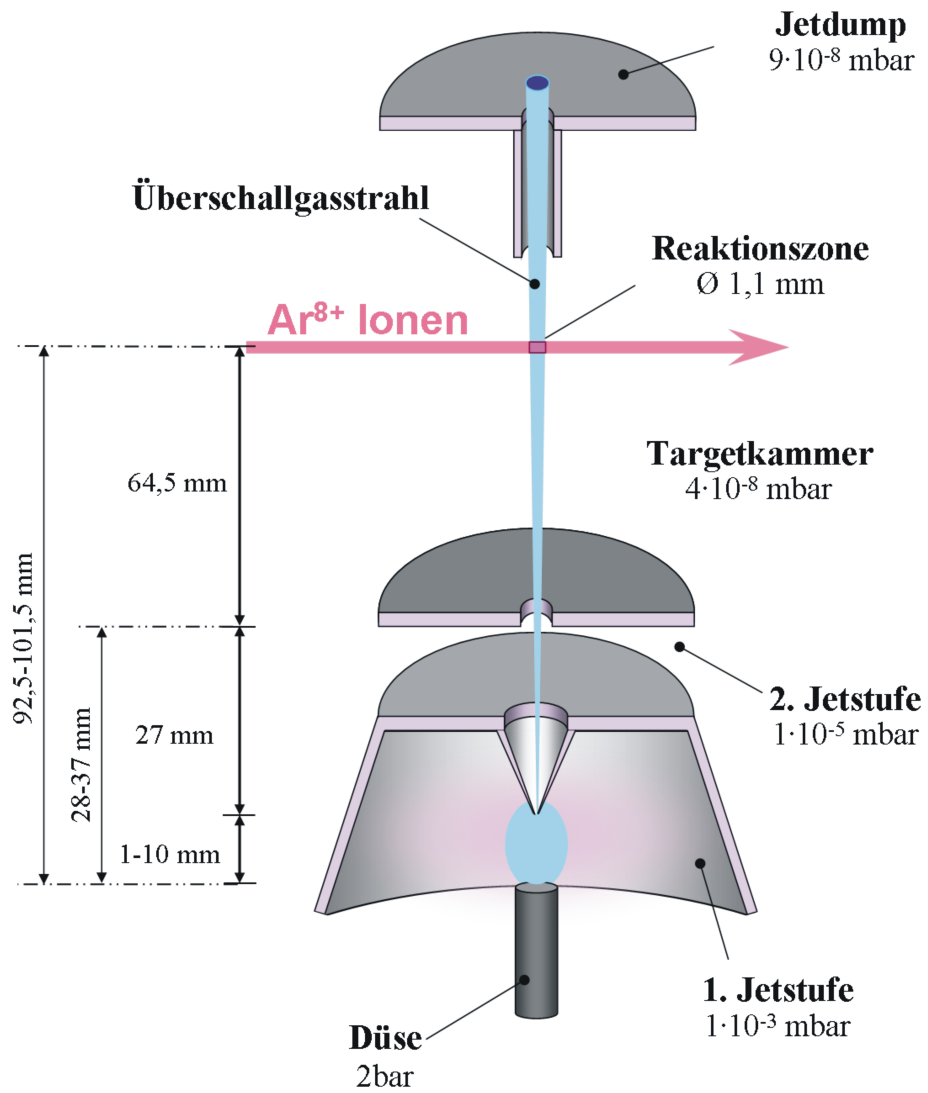


Abb. 5.6.: Skizze des verwendeten Jetsystems. Modifizierte Darstellung nach [Jah05].

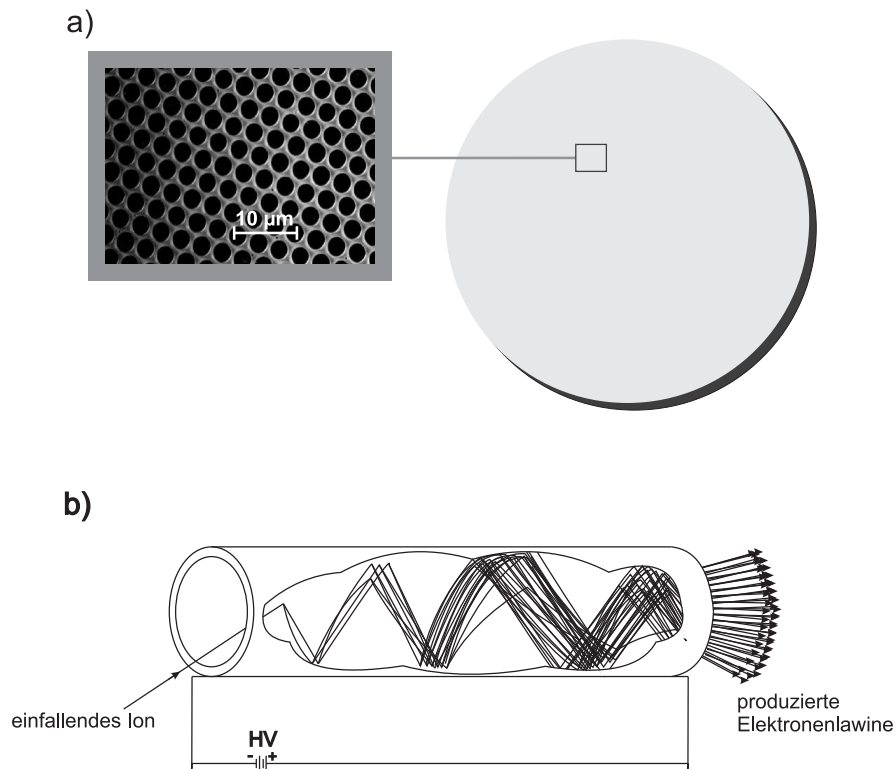


Abb. 5.7.: schematische Zeichnung einer Multikanalplatte mit Elektronenlawine. Abbildung teilweise entnommen aus [Pho06, Wiz79].

5.4. Detektoren

Um den hohen experimentellen Anforderungen der Impulsspektroskopie gerecht zu werden, sollten die Detektoren hohe Raten > 10 kHz gut verarbeiten können und eine zeitliche Auflösung unter 1 ns aufweisen. All dies wird sehr gut von Detektoren bestehend aus Mikrokanalplatten¹³ (MCP) und einer Verzögerungsdraht-Anode¹⁴ erfüllt. MCPs sind Sekundärelektronen-Vervielfacher für Photonen und geladene Teilchen und bestehen aus mehreren dünnen, parallel zueinander angeordneten Kanälen, welche mit einer metallischen Legierung mit geringer Austrittsarbeit für Elektronen beschichtet sind. Daher kann bei Eintritt eines Elektrons in einen Kanal dieses sehr leicht weitere Elektronen aus den Kanalwänden lösen. Die Kanäle sind in Winkeln von $0 - 19^\circ$ zur Oberfläche angeordnet und besitzen typischerweise einen Durchmesser von $10 - 100 \mu\text{m}$. Der Gesamtdurchmesser eines MCPs liegt je nach Typ zwischen 20 und 125 mm wobei jedoch nicht allein die Größe, sondern vielmehr das

¹³Im Englischen Micro-Channel-Plate genannt

¹⁴Der gebräuchlichere Name stammt von der englischen Bezeichnung für Verzögerungsdraht = Delayline

Verhältnis zwischen aktiver Fläche, also der Fläche aller Kanalöffnungen, und Gesamtfläche entscheidend ist. Dieses Verhältnis wird als *open area ratio* (OAR) bezeichnet und beträgt standardmäßig 50 bis 70 %. Ein weiteres Maß für die Effizienz von MCPs ist, neben dem OAR, das Verhältnis zwischen Länge und Durchmesser der Kanäle (L/D-Seitenverhältnis). Dies liegt üblicherweise bei einem Wert von 40:1 oder 60:1.

Damit alle Kanäle an der Vorder- und Rückseite des MCPs mit gleicher Spannung versorgt werden können, sind auch die MCP Oberflächen mit einem metallischen Material, häufig handelt es sich hierbei um eine Nickel-Chrom-Legierung¹⁵ beschichtet. Die in den Kanalwänden ausgelösten Sekundärelektronen werden durch die Potentialdifferenz zwischen der Vorder- und der Rückseite des MCPs zur Rückseite hin beschleunigt. Dabei bildet sich durch weitere Stöße der Elektronen mit den Kanalwänden eine Elektronenlawine aus (siehe hierzu Abbildung 5.7). Typischerweise liegt zwischen der Vorder- und der Rückseite eines MCPs eine Spannungsdifferenz von 800 - 1400 Volt an wodurch eine Ladungsverstärkung in der Größenordnung 10^3 mit einer Zeitauflösung von 100 ps erzielt wird. Bei der Verwendung von mehreren MCPs kann eine Verstärkung bis zu einem Faktor von 10^7 erreicht werden. Hier hat sich vor allem die Chevron-Anordnung bei Verwendung von zwei MCPs und die z-stack-Anordnung bei Verwendung von drei MCPs bewährt [Pho06, Wiz79]. Tritt die Elektronenlawine an der Rückseite der Mikrokanalplatte aus, wird sie durch ein elektrisches Feld mit (circa 50 - 200 V/cm) auf die Drahtebenen der Delayline-Anode transportiert. Die Delayline-Anode besteht aus zwei Drahtebenen, die in einem Winkel von 90° zueinander um eine Anodenplatte gewickelt sind, ohne dabei einen elektrischen Kontakt zueinander oder zur Anode zu besitzen (siehe Abb. 5.8). Eine Drahtebene besteht aus zwei zueinander parallel verlaufenden Drähten gleicher Länge mit einer Potentialdifferenz zwischen diesen von etwa 40 - 50 V. Wegen dieser Differenz induziert die aus dem MCP austretende negative Ladungswolke bevorzugt auf dem elektrisch positiveren Draht - dem Signaldraht - einen Spannungspuls, der sich dann in beide Richtungen des Drahtes ausbreitet. Externe Störsignale oder Rauschen hingegen bevorzugen keinen der beiden Drähte und sind somit in gleichem Maße auf dem Signal- und Referenzdraht zu finden. Durch Bildung der Differenz der Signale des Signal- und des Referenzdrahtes kann das „echte“ Signal vom Rauschen befreit werden. Aus der Laufzeitdifferenz der Spannungspulse an den Enden eines Signaldrahtes erhält man dann die Ortsinformation in einer Raumrichtung. Da der Detektor aus zwei zueinander um 90° gedrehten Drahtebenen besteht, können mit dieser Methode die Ortsinformationen in zwei Dimensionen erfasst werden. Aufgrund der räumlichen Verteilung der Elektronenlawine trifft diese jedoch an mehreren Stellen des Drahtes gleichzeitig auf und erzeugt somit einen Signalpuls mit einer typischen Breite von 10 - 15 ns. Treffen nun innerhalb dieser zeitlichen Breite zwei Teilchen am selben Ort auf den Detektor, so überlappen sich die Signalpulse derart, dass die Ereignisse nicht mehr getrennt

¹⁵Weitere Legierungen wie Cäsiumiodid (CsI), Kupferiodid (CuI), Magnesiumfluorid (MgF_2) oder Magnesiumoxid (MgO) können die Nachweiseffizienz für Elektronen und Photonen erhöhen.

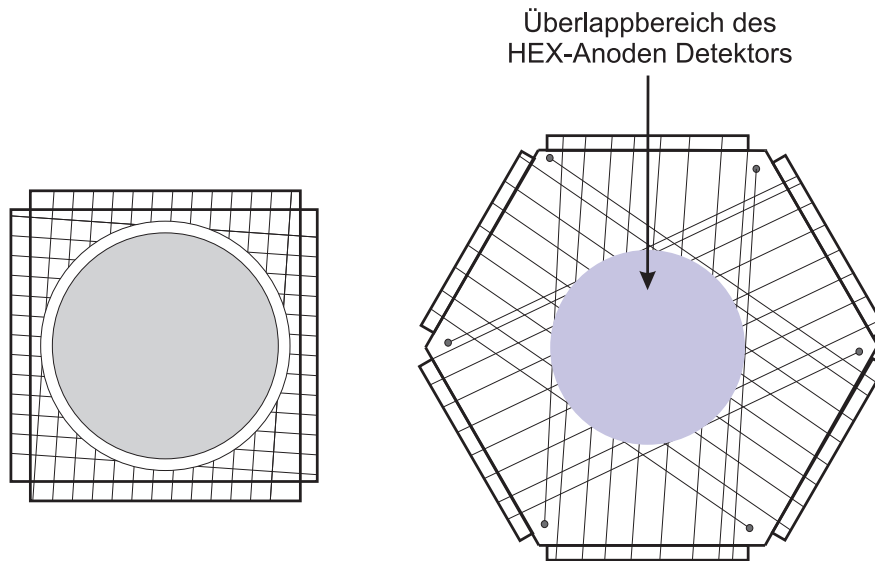


Abb. 5.8.: Schematische Abbildung einer Verzögerungsdraht-Anode; links: Vorderansicht einer quadratischen Anode mit MCP; rechts: Draufsicht einer hexagonalen Anode. Der markierte Teil charakterisiert den Überlappbereich einer HEX-Anode (siehe Text).

voneinander betrachtet werden können. Die Nachweiseffizienz des Detektors wird in diesem Bereich, dem sogenannten Totzeitstreifen, eingeschränkt.

Speziell bei Mehrteilchenexperimenten steigt die Wahrscheinlichkeit das mehrere Ereignisse innerhalb eines zeitlichen Fensters im Totzeitstreifen nachgewiesen werden müssen. Es ist daher notwendig die Totzeit des Detektors bzw. die Streifenbreite zu minimieren. Indem die Delayline-Anode um eine dritte Drahtlage erweitert wird (vgl. rechtes Schemata in Abb. 5.8), wobei die drei Drahtebenen dann in einem Winkel von je 60° zueinander verdreht sind [Jag03], wird die Nachweiseffizienz für kurz nacheinander auftreffende Teilchen erhöht (siehe Abb. 5.8. Eine solche hexagonale Anode wird aufgrund ihrer Form als „HEX“-Anode bezeichnet.

Totzeit des Detektors

Um die Totzeit des Detektors sichtbar zu machen, kann man den Abstand Δr im Auftreffort zweier aufeinanderfolgender Ereignisse gegen deren zeitlichen Abstand Δt auftragen. In Abbildung 5.9 ist ein sogenanntes Totzeitdiagramm für den Zweiteilchenaufbruch von CO_2 in $\text{CO}^+ + \text{O}^+$ dargestellt. Der Totzeitbereich wird durch die eingezeichnete Linie gekennzeichnet. Unterhalb dieser Linie, d. h. unterhalb von 15 mm und 12 ns wurden keine bzw. kaum zwei aufeinanderfolgende Ereignisse detektiert.

Die Größe und Form des Totzeitbereiches hängt zum einen von der Detektorgeometrie - bei

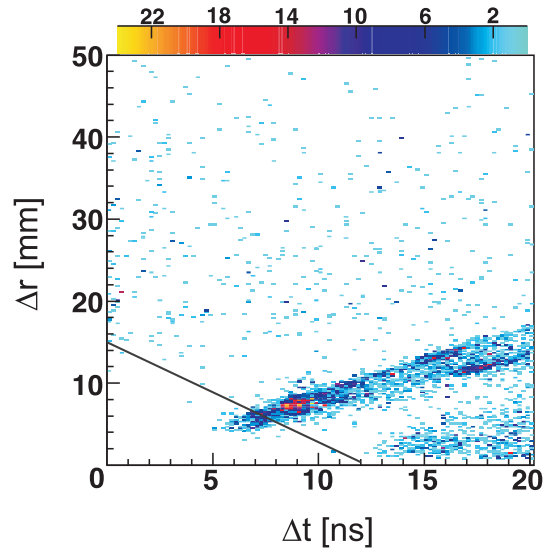


Abb. 5.9.: Totzeitdiagramm des Recoildetektors für den 2-Teilchenaufbruch von CO_2 in $\text{CO}^+ + \text{O}^+$. Der Totzeitbereich liegt unterhalb der eingezeichneten Linie im Bereich von 0-15 mm und 0-12 ns.

einer HEX-Anode ist der Totzeitstreifen kleiner und von anderer Form als bei einer QUAD-Anode (siehe hierzu auch [Web03a]) - und zum anderen von der Verarbeitung der Detektorsignale im Aufnahmesystem ab. In Kapitel 3.3.1 in [Fou08] ist ein Vergleich der Detektortotzeiten bei Verwendung verschiedener Aufnahmesystemen nachzulesen.

Sowohl bei der „QUAD“-Anode mit zwei Drahtebenen als auch bei der HEX-Anode mit drei Drahtebenen ist es wichtig, dass der geometrische Überlapp der Drahtebenen mit der Größe des verwendeten MCPs übereinstimmt. Für den Fall, dass die Elektronenlawine am Rand des Detektors auftritt, ist es sogar wünschenswert, wenn der Überlappbereich größer als das verwendete MCP ist. Folglich ändert sich die Größe speziell bei HEX-Anoden Detektoren progressiv mit zunehmendem MCP Durchmesser, wodurch der Einbau in vorhandene experimentelle Aufbauten erheblich erschwert wird. Zudem steigen vor allem die Materialkosten für einen derartigen Detektor überproportional mit der Größe, so dass oft die gewonnene Auflösung in keinem Verhältnis zum steigenden Gesamtpreis steht. Bei einem 80er HEX-Anoden Detektor beträgt der Überlappbereich nur 75 mm [Roe09], weshalb an den Rändern der Drahtebenen die Linearität bei der Abbildung des Ortes verloren geht. Diese Nicht-Linearität an den Detektorrändern kann in der späteren Offlineanalyse korrigiert werden. Die Ortsbilder eines HEX-Anoden Detektors mit und ohne Korrektur der Nicht-Linearität an den Detektorrändern sind in Abbildung 5.10 gezeigt [Cza09].

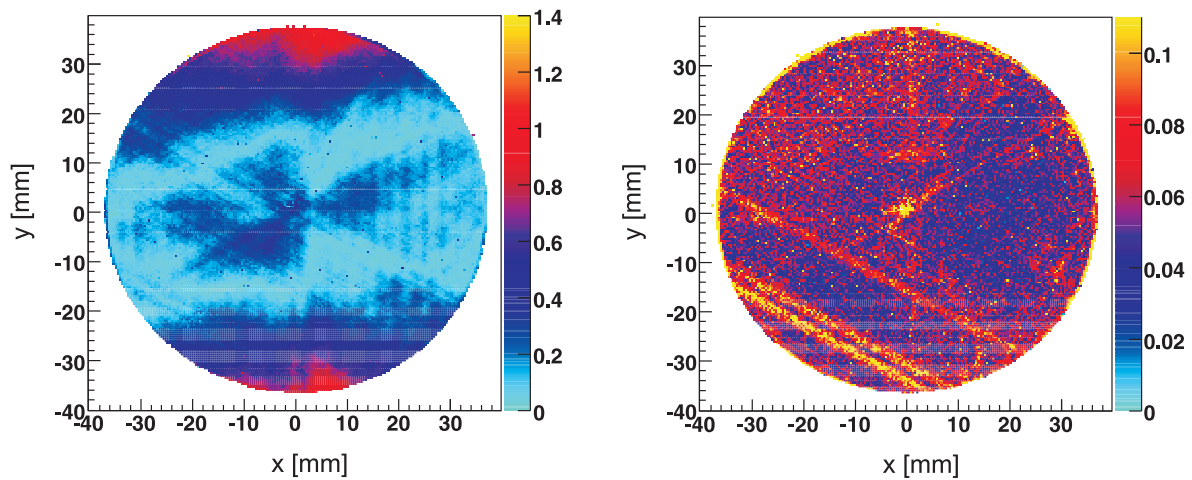


Abb. 5.10.: Ortsbilder eines HEX-Anoden Detektors mit (rechts) und ohne Korrektur (links) der Nicht-Linearität an den Detektorrändern [Cza09]. Farblich kodiert ist die Abweichung (in mm) zwischen den beiden Ortsberechnungen mit jeweils der UV und der UW-Drahtebene.

5.5. Spektrometer

Im Spektrometer werden die Rückstoßionen durch ein homogenes, elektrisches Feld auf den Detektor projiziert. Dabei unterscheidet sich die Form eines Impulsspektrometers in den verschiedenen COLTRIMS-Aufbauten kaum, variiert jedoch in Länge, Größe und Nachweiseffizienz für Rückstoßionen. In [Fou08] sind einige Beispiele erfolgreich verwendeter Spektrometer erläutert. Da es bei vielen Reaktionen von großem physikalischen Interesse ist auch die Impulse der Elektronen vollständig zu vermessen, wird häufig dem elektrischen Feld ein zusätzliches magnetisches Feld überlagert. Dieses zwingt die im Gegensatz zu den Rückstoßionen viel leichteren Elektronen auf Kreisbahnen um die Spektrometerachse, so dass auch die Elektronen mit einer Raumwinkelakzeptanz von 4π nachgewiesen werden können [Dör00, Sch00b, Ull03, Jah05]. Bei der hier beschriebenen Elektroneneinfangreaktion an CO_2 -Molekülen wurde auf die Detektion von Elektronen verzichtet, weshalb nachfolgend nur noch der flugzeitfokussierende Teil des Impulsspektrometers für die Rückstoßionen diskutiert wird.

Aufgrund der größeren Massen, besitzen ionische Fragmente aus Molekülreaktionen in der Regel wesentlich größere Anfangsimpulse als solche aus atomaren Reaktionen. Daher unterscheiden sich Molekülspektrometer von Atomspektrometern vor allem durch ihre Länge und die Höhe des angelegten elektrischen Feldes. Um Ionen mit einem hohen Startimpuls vollständig auf den Detektor projizieren zu können, bedarf es eines hohen elektrischen Feldes von mehreren Volt pro Zentimeter. Gleichzeitig bewirkt dieses jedoch, dass sich die Impulsauflösung des Spektrometers deutlich verschlechtert. In Gleichung 6.15 in Abschnitt 6.2 wird gezeigt, dass das elektrische Feld linear proportional zur Länge der Beschleunigungsstrecke ist. Um also hohe elektrische Felder in Molekülspektrometern zu vermeiden, müssen ihre Beschleunigungsstrecken so kurz wie möglich gehalten werden. Bei der individuellen Konstruktion eines

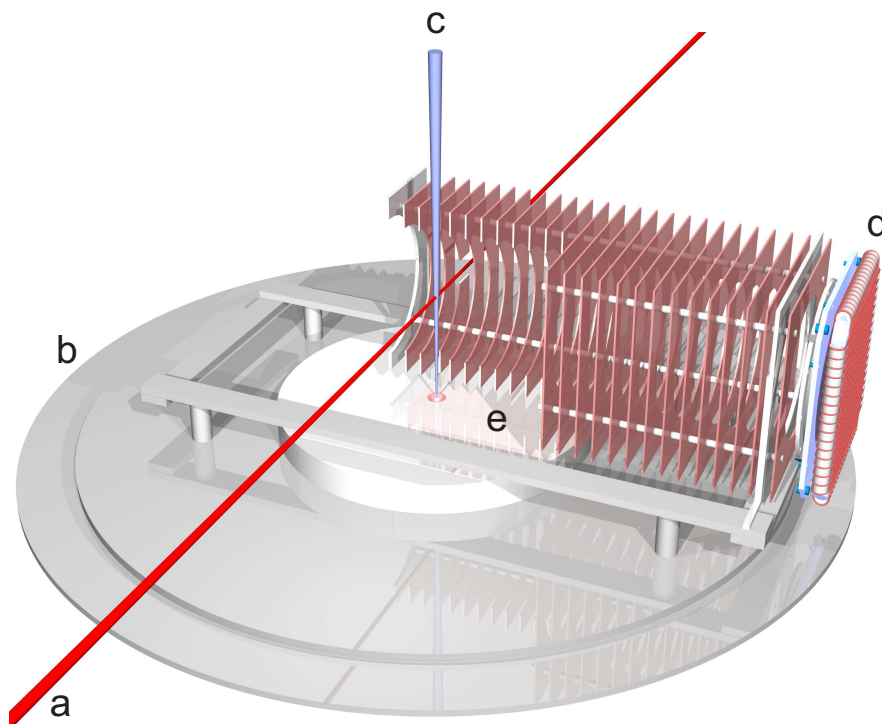


Abb. 5.11.: Modifizierte Abbildung des verwendeten Molekülspektrometers, entnommen aus [Cza04]. Im Spektrometer kreuzt der Ionenstrahl (a) den CO_2 -Jet (c) in der Reaktionszone. Die ionischen Fragmente werden mit einem homogenen elektrischen Feld von 39 V/cm im Spektrometer (e) beschleunigt ($s_B = 2,725 \text{ cm}$), driften dann durch eine feldfreie Strecke ($s_D = 5,45 \text{ cm}$) und werden mit einem elektrischen Feld zwischen Spektrometer und Detektor von 4750 V/cm zum Detektor (d) beschleunigt. Das Spektrometer befindet sich auf einer Bodenplatte (b) in der Experimentierkammer.

Spektrometers ist die Simulationssoftware SimIon [Sim] hilfreich. Mit ihr können durch Variation der elektrischen Felder und der Länge des Spektrometers die Trajektorien der ionischen Fragmente für verschiedene Ionenimpulse simuliert werden. Vorangegangene Experimente haben gezeigt, dass bei der untersuchten Reaktion Ionen mit einer Energie von bis zu 10 eV nachgewiesen werden müssen [Ado01, Sie02]. Dafür wurde eine flugzeitfokussierende Geometrie gewählt, das heißt, das Spektrometer besteht aus einer Beschleunigungsstrecke s_B und einer Driftstrecke s_D mit einem Längenverhältnis $s_D : s_B$ von $2 : 1$. Solch eine zeitfokussierende Geometrie wird als McLaren-Geometrie bezeichnet und besitzt den Vorteil, den aus der Unsicherheit im Startort, hervorgerufen durch die räumliche Targetausdehnung, resultierenden Messfehler zu verringern.

Das Spektrometer besteht aus mehreren, hintereinander gereihten, rechteckigen Kupferplatten ($11,5 \text{ cm} \times 11,5 \text{ cm} \times 0,05 \text{ cm}$) in deren Mitte sich eine Öffnung mit einem Durchmesser von $8,3 \text{ cm}$ befindet. Die Platten sind durch $100 \text{ k}\Omega$ Widerständen in Abständen von 5 mm miteinander verbunden, so dass sich, durch Anlegen einer Potentialdifferenz an den Enden

des Spektrometers, ein homogenes elektrisches Feld (hier 39 V/cm) ausbildet. Der geringe Abstand von 5 mm zwischen den einzelnen Spektrometerplatten ist zur Breite des äußeren Plattenrands (die Breite zwischen der kreisförmigen Öffnung und dem Plattenrand beträgt etwa 16 mm) vergleichsweise gering, wodurch möglichen Feldeingriffen von außen in die Spektrometermitte vorgebeugt wird. Um hohe Feldeingriffe von der Beschleunigungsstrecke in die Driftstrecke bzw. vom Detektor in das Spektrometer zu verhindern, werden die einzelnen Abschnitte durch ein feinmaschiges Metallgitter (Maschengröße 250 μm) mit einer Transmission von 80 % voneinander getrennt. Dabei wirken die einzelnen Maschen des Gitters auf die Rückstoßionen nachteilig als kleine elektrostatische Linsen und die Ortsauflösung wird somit auf die Größe der Gittermaschen beschränkt. Das verwendete Spektrometer besteht aus einer Beschleunigungsstrecke der Länge $s_B = 2,725$ cm und einer Driftstrecke der Länge $s_D = 5,45$ cm. Die Beschleunigungsstrecke wurde in entgegen gesetzter Richtung des Detektors um $s_{B2} = 3,275$ cm erweitert um zum einen ein homogenes elektrisches Feld innerhalb der Reaktionszone zu realisieren und zum anderen den Ionen genügend Raum zu geben, damit diese durch das elektrische Feld in Richtung des Detektors geleitet werden können (vergleiche Abbildung 5.11). Der Rückstoßionendetektor arbeitet mit Potentialdifferenzen zwischen den MCPs von mehreren 1000 Volt und weist an der Detektoroberfläche eine negative Spannung von 2200 Volt auf. Da das Ende des Spektrometers auf einigen 100 Volt liegt, erfahren die Rückstoßionen zwischen dem Spektrometer und dem Detektor eine Nachbeschleunigung. Das elektrische Feld in diesem Bereich liegt bei 4750 V/cm.

Auflösung

Als Auflösung bezeichnet man Fähigkeit physikalische Größen in einer Dimension getrennt voneinander betrachten zu können. In dem hier beschriebenen Experiment wird die Auflösung je nach Teilchen und Raumrichtung entweder über die Orts- oder Flugzeitunschärfe des Experiments bestimmt wird.

Für die Projektile ergibt sich die Auflösung in x - und y -Richtung über die Unsicherheit im Ort. Diese wird zum größten Teil durch die Ortsauflösung der Anode $\Delta x_{\text{Anode}} =$ von 0,3 mm [Cza09] und der Divergenz des Ionenstrahls bestimmt. Die Strahldivergenz liefert wohl den größten Beitrag zur experimentellen Auflösung der Projektionen und beträgt nach der zweiten Kollimatoröffnung (ca. 0,3 x 0,3 mm) etwa 100-150 mrad. Dies hat zur Folge, dass die tatsächliche Größe der Abbildung am Kollimator auf dem Abbildungsschirm bzw. dem Detektor wesentlich größer ist. Aus dem Wert für die Divergenz ergibt sich ein Wert für die Größe der Abbildung auf dem Detektor von 1,7 mm und somit folgt für die Ortsauflösung:

$$\Delta x_{\text{Projektil}} = \sqrt{\Delta x_{\text{Anode}}^2 + \Delta x_{\text{Strahl}}^2} = 1,73 \text{ mm} \quad (5.11)$$

$$\Delta y_{\text{Projektil}} = \sqrt{\Delta y_{\text{Anode}}^2 + \Delta y_{\text{Strahl}}^2} = 1,73 \text{ mm} .$$

Da physikalische Zusammenhänge jedoch vorwiegend durch Impulse und Energien beschrieben werden, bietet es sich an die experimentelle Auflösung in der Dimension des Impulses oder der Energie anzugeben. Aus der nahezu konstanten Geschwindigkeit und einfachen geometrischen Überlegungen ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Ort und Impuls:

$$x = z \cdot \frac{p_x}{p_z} \quad (5.12)$$

z beträgt 2,5 m und bezeichnet die Entfernung zwischen Reaktionszone und Projektildetektor, p_x und p_z sind die Projektilimpulse in x - und z -Richtung und x ist die Auslenkung auf dem Detektor in x -Richtung. Projektil mit einer kinetischen Energie von 3,2 keV/u besitzen einen Impuls in Strahlrichtung von $p_z = 4156$ a.u.. Besitzt das Projektil einen Impuls in x -Richtung von $p_x = 1$ a.u., so wird es nach Glg. 5.12 um $x = 0,6$ mm auf dem Detektor in diese Richtung ausgelenkt. Daraus ergibt sich ein Umrechnungsfaktor zwischen Ort und Impuls von $c_{\text{Projektil}} = 1,67$ a.u./mm. Die Impulsauflösung der Projektil in x - bzw. y -Richtung beträgt demnach:

$$\Delta p_{\text{Projektil}(x,y)} = c_{\text{Projektil}} \cdot \Delta x_{\text{Projektil}} = 1,67 \text{ a.u./mm} \cdot 1,73 \text{ mm} = 2,88 \text{ a.u.} . \quad (5.13)$$

Die Auflösung der Rückstoßionen hängt in x -Richtung von der Flugzeitunschärfe und in y - bzw. z - Richtung von der Ortsunschärfe ab. Dabei sind die limitierenden Faktoren in der Auflösung des Ortes die Größe der Maschen des Metallgitters im Spektrometer $\Delta y_{\text{Gitter}} = 0,25$ mm und die Nicht-Linearität des HEX-Anoden Detektors $\Delta y_{\text{Anode}} = 0,3$ mm [Cza09]. Zusätzlich muss auch hier die Unschärfe des Startortes in der Reaktionszone $\Delta y_{\text{Target}} \approx 1$ mm berücksichtigt werden, so dass sich die Ortsunschärfe in y - bzw. z -Richtung für die Rückstoßionen ergibt zu:

$$\begin{aligned}\Delta y_{\text{Rückstoßion}} &= \sqrt{\Delta y_{\text{Anode}}^2 + \Delta y_{\text{Gitter}}^2 + \Delta y_{\text{Target}}^2} = 1,07 \text{ mm} \\ \Delta z_{\text{Rückstoßion}} &= \sqrt{\Delta z_{\text{Anode}}^2 + \Delta z_{\text{Gitter}}^2 + \Delta z_{\text{Target}}^2} = 1,07 \text{ mm}\end{aligned}\tag{5.14}$$

Analog zu den obigen Überlegungen kann auch hier ein Umrechnungsfaktor zwischen Ort und Impuls bestimmt werden, der sich für ionische Kohlenstofffragmente mit Energien bis zu 10 eV zu $c_{\text{Rückstoßion}} = 3,67 \text{ a.u./mm}$ ergibt. Die Impulsunschärfe in y - bzw. z -Richtung für die Rückstoßionen beträgt somit 3,93 a.u..

In Flugzeitrichtung wird die Auflösung hauptsächlich durch die zeitliche Auflösung des MCPs von 0,2 ns und der Durchflugszeit des Projektils durch die Reaktionszone $\Delta x_{\text{Target}} = 1,4 \text{ ns}$ (s. Abschnitt 5.3) limitiert. Bei fester Spektrometergeometrie kann der Wurzelterm in Gleichung 6.21 zu einer Konstanten K zusammengefasst werden, so dass für die Flugzeit t_{ges} gilt:

$$t_{ges} = \frac{-v_0}{a} + K\tag{5.15}$$

Mit der Beschleunigung $a = \frac{q|\vec{E}|}{m}$ der ionischen Fragmente im elektrischen Feld \vec{E} folgt aus Gleichung 5.15 für die Impulse in Flugzeitrichtung

$$p_x \approx t_{ges} \cdot q |\vec{E}|\tag{5.16}$$

und daraus eine Impulsauflösung von

$$\Delta p_{\text{Rückstoßion}(x)} = \sqrt{\Delta t_{\text{MCP}}^2 + \Delta t_{\text{Target}}^2} \cdot q |\vec{E}| = 0,44 \text{ a.u.}\tag{5.17}$$

Somit beträgt die Auflösung für Rückstoßionen mit Energien von 10 eV in Flugzeitrichtung etwa 0,03 eV und in den Ortsrichtungen jeweils 0,3 eV. Die Impulsauflösung der Projektile in den Ortsrichtungen x und y beträgt jeweils 2,88 a.u.. Daraus ergibt sich eine Unschärfe im Streuwinkel von $\Delta \theta_{\text{Streu}} = 0,7 \text{ mrad}$.

5.6. Datenaufnahme

Die Detektorsignale werden am Ausgang der Vakuumkammer kapazitiv von der am Detektor anliegenden Hochspannung entkoppelt und mit einem schnellen Spannungsverstärker „Fast Amplifier“ (FA) so verstärkt, dass die ursprüngliche Form und Breite der Signale nicht verändert werden. Bei den verstärkten Signalen handelt es sich bereits um die Differenz der Signal- und Referenzpulse an den jeweilige Anodenenden (vgl. Abschnitt 5.4), die beim Durchlaufen von Pulstransformatoren gebildet wird. Die je nach Detektorart verbleibenden 4 - 6 Anodensignale sowie die Signale der MCPs werden nach der Verstärkung durch einen „Constant Fraction Discriminator“ (CF) in Standard-NIM-Pulse umgewandelt und für die weitere Verarbeitung in „Logical Fan in/Fan out“ (LF)-Modulen verzweigt. Die Zeitinformationen der NIM-Pulse können mit „Time to Digital Converter“ (TDC) erfasst und digitalisiert sowie anschließend mit einem Computer aufgenommen werden. Der verwendete TDC besitzt eine Zeitauflösung von 25 ps.

Damit von dem TDC-Modul bzw. dem Computer nur echte, aus der Reaktion stammende Ereignisse verarbeitet werden, wird eine Koinzidenzlogik verschaltet aus welcher ein Auslöser, der sogenannte „Trigger“¹⁶, resultiert, welcher die Aufnahme der Messung steuert. Für die Verschaltung einer solchen Koinzidenzlogik werden „Gate and Delay Generatoren“ (GD) und „Quad Coincidence“ (QC)-Module verwendet, welche die Signale zeitlich verzögern und Gatter mit zeitlicher Beschränkung öffnen, sowie die Signale über logische UND- bzw. ODER-Verknüpfungen (AND/OR) kombinieren. Bei der verwendeten Rückstoßion-Projektile-Koinzidenz wurde aus dem Zeitsignal der Rückstoßionen ein elektronisches Zeitfenster von 12 μs Länge geöffnet und das zeitlich früher eintreffende Projektilsignal um etwa 7 μs verzögert. Über eine logische UND-Verknüpfung der beiden Signale erhält man das Trigger-Signal, welches dann die Datenaufnahme aktiviert. Eine schematische Zusammenfassung der verwendeten Elektronikmodule sowie der Verschaltung aller Detektorsignale ist in dem Flussdiagramm in Abbildung 5.12 gegeben.

¹⁶engl. Trigger = der Auslöser

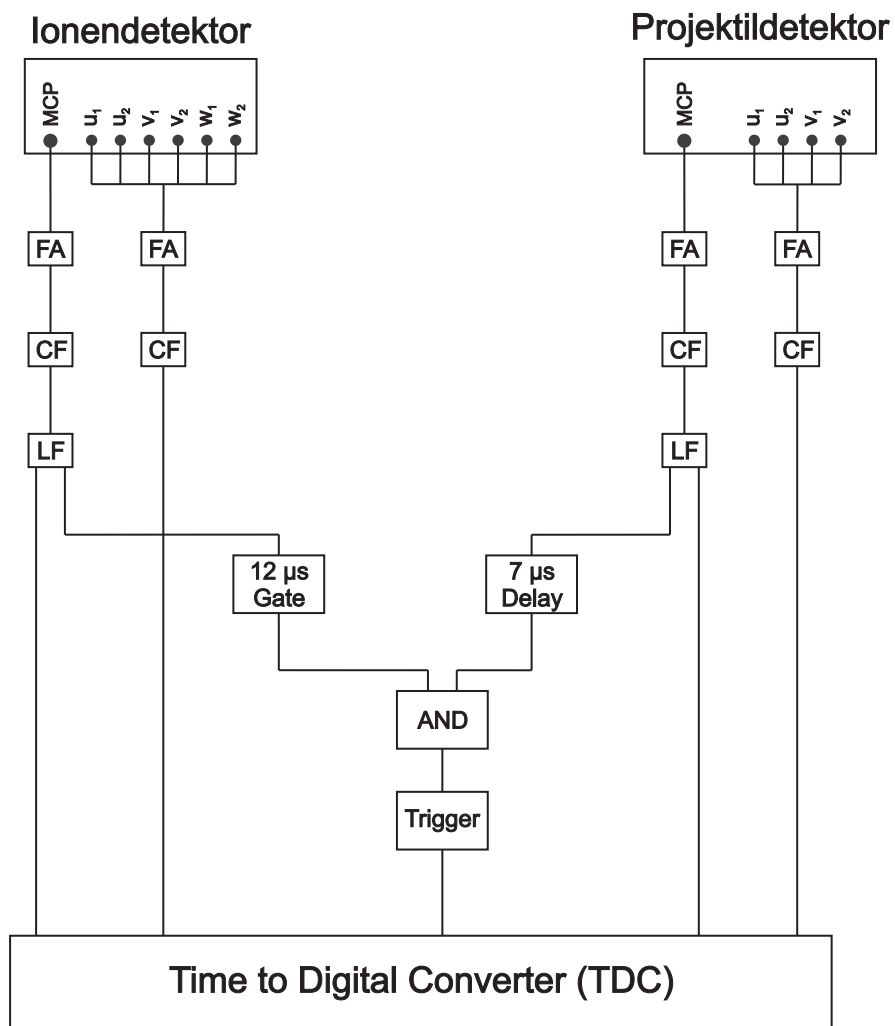


Abb. 5.12.: Flussdiagramm der verwendeten Datenaufnahme

FA: Fast Amplifier; CF: Constant Fraction Discriminator; LF: Logical Fan in/Fan out

6. Datenanalyse

Neben der Eigenschaft die Reaktionspartner koinzident messen zu können, besticht die seit mehreren Jahre häufig und erfolgreich angewendete COLTRIMS-Methode auch durch das Speichern der Rohdaten mittels des sogenannten „Listmode“-Verfahrens. Durch dieses Verfahren werden alle relevanten Messgrößen eines jeden Ereignisses aufgezeichnet und gespeichert und es besteht die Möglichkeit das Experiment zu einem späteren Zeitpunkt erneut am Computer durchlaufen zu lassen. Die Rohdaten in einem COLTRIMS-Experiment entsprechen dabei gemessenen Zeitdifferenzen. Hierbei handelt es sich zum einen um die gemessenen Flugzeiten der Teilchen und zum anderen um die Differenzen der Laufzeitsignale auf den Anodendrähten, welche gleichbedeutend mit den Auftrefforten der Teilchen auf dem Detektor sind. Über einfache Bewegungsgleichungen können mittels der Flugzeiten und der Orte die Anfangsimpulse der ionischen Fragmente und der Projektile berechnet und somit eine Aussage über Energie- und Winkelverteilung sowie über den Reaktionsmechanismus getroffen werden.

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie aus diesen gemessenen Zeitdifferenzen die Teilchenimpulse berechnet und wie durch die Kalibrierung der über die Detektoren und das Spektrometer angelegten Spannungen die Nullpunkte der Flugzeiten und Orte gewonnen werden. Um die Dynamik eines 3-Teilchenaufbruchs kinematisch vollständig untersuchen zu können, bedarf es spezieller Histogrammtypen, welche in dem letzten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt werden sollen. Im weiteren Verlauf beziehen sich die physikalischen Größen auf das bereits in dem Unterkapitel 5.5 vorgestellte Koordinatensystem. Die Spektrometerachse und somit die Richtung des elektrischen Feldes verläuft entlang der x -Achse, die Ausbreitung des Überschallgasjets entlang der y -Achse und die Strahlachse der Projektionen entlang der z -Achse. Folglich definieren die x - und y -Koordinaten die Ebene des Projektildetektors und die z - und y -Koordinaten die Ebene des Rückstoßionendetektors.

6.1. Berechnung der Auftrefforte und Flugzeiten

Trifft ein Teilchen auf einen Delaylinedetektor, so erzeugt es auf der Drahtanode einen Puls, der sich in beide Richtungen des Drahtes ausbreitet. Durch einfache Subtraktion der beiden Signallaufzeiten t_{x1}, t_{x2} bzw. t_{y1}, t_{y2} bis zum jeweiligen Drahtende kann der Auftreffort (x, y)

des Teilchens bestimmt werden.

$$x = (t_{x1} - t_{x2}) * x_{scale} \quad (6.1)$$

$$y = (t_{y1} - t_{y2}) * y_{scale} \quad (6.2)$$

x_{scale} und y_{scale} sind die Umrechnungsfaktoren zwischen den Signallaufzeiten in ns und der Position auf dem Detektor in mm. Aufgrund der Geometrie des Detektors sind die Drahtlagen unterschiedlich lang, wodurch sich die Umrechnungsfaktoren x_{scale} und y_{scale} voneinander unterscheiden. Um diese zu bestimmen, kann vor Beginn der Messung eine Lochblende mit bekannter Öffnung vor den Detektor montiert und diese dann mit einem radioaktiven Strahler zum Beispiel einer Alphaquelle beleuchtet werden [Web03b].

Handelt es sich nun nicht nur um ein zu detektierendes Teilchen sondern um mehrere, kurz nacheinander auftreffende Teilchen, dann können die Signale an den Drahtenden nicht mehr exakt jeweils dem einen oder dem anderen Detektionsereignis zugeordnet werden. Um trotzdem den Auftreffort eines jeden Teilchens bestimmen zu können wird die sogenannte Zeitsumme einer Drahtebene mit in die Berechnung einbezogen: Die Zeitsumme ist eine Konstante, die nur von der Länge des Anodendrahtes und der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Signal auf dem Anodendraht abhängt. Um also die Pulse eindeutig einem Ereignis zuordnen zu können, bildet man aus allen möglichen Puls kombinationen die Summe der Messzeiten und vergleicht diese mit der Zeitsumme. Die Kombination von Pulsen, die innerhalb einer Genauigkeit von typischerweise 2ns mit der erwarteten Zeitsumme übereinstimmt, wird dann demselben Teilchen zugeordnet. Mögliche Unsicherheiten bei der Berechnung der Zeitsumme können vermieden werden, indem diese hinsichtlich des Auftretens des Pulses auf dem MCP (t_{MCP}) bestimmt wird:

$$t_{sum} = t_{x,1} + t_{x,2} - 2 \cdot t_{MCP} . \quad (6.3)$$

Bei der Reaktion $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ müssen drei Ionen innerhalb weniger 100ns von dem Recoildetektor nachgewiesen werden. Um auch hier eine größtmögliche Detektionseffizienz zu erzielen, wurde für den Ionendetektor keine quadratische, sondern eine hexagonale Anode verwendet. Durch die zusätzliche, dritte Drahtebene kann die Totzeit der Anode minimiert und es können mehr Teilchen innerhalb kürzerer Zeit nachgewiesen werden. Wie bei

einer quadratischen Anode erfolgt hier die Berechnung der Auftrefforte (u, v, w) der Teilchen auf der jeweiligen Drahtlage indem die Messzeiten der einzelnen Signalpulse voneinander abgezogen werden.

$$u = (t_{u_1} - t_{u_2}) * u_{scale} \quad (6.4)$$

$$v = (t_{v_1} - t_{v_2}) * v_{scale} \quad (6.5)$$

$$w = (t_{w_1} - t_{w_2}) * w_{scale} \quad (6.6)$$

u_{scale} , v_{scale} und w_{scale} stehen hier wieder für die Umrechnungsfaktoren zwischen den Signallaufzeiten in ns und den Positionen auf dem Detektor in mm. Da jedoch bei einer HEX-Anode die Drahtlagen um einen Winkel von 60° zu einander gedreht sind, stimmen die Auftrefforte (u, v, w) des Teilchens auf dem Detektor nicht mit den wirklichen, laborfesten Koordinaten überein. Über einfache geometrische Überlegungen kann man jedoch aus der Position auf dem Detektor den Auftreffort des Teilchens bezüglich des laborfesten Koordinatensystems berechnen:

$$X_{uv} = u \quad (6.7)$$

$$Y_{uv} = \frac{1}{\sqrt{3}} (u - 2v) \quad (6.8)$$

$$X_{uw} = u \quad (6.9)$$

$$Y_{uw} = \frac{1}{\sqrt{3}} (2w - u) \quad (6.10)$$

$$X_{vw} = v + w \quad (6.11)$$

$$Y_{vw} = \frac{1}{\sqrt{3}} (w - v) \quad (6.12)$$

Aus Gleichung 6.7 bis 6.12 kann man erkennen, dass im Idealfall zur Berechnung der Auftrefforte des Teilchen in laborfesten Koordinaten die Informationen von zwei der drei Drahtlagen genügen. Aufgrund langer Signallaufzeiten vom Detektor über die Kabel bis hin zur Elektronik kann es jedoch vorkommen, dass Signale verloren gehen und somit die Orte nicht bestimmt werden können. Um dennoch die Auftrefforte jedes Detektorevents vollständig bestimmen zu können, erweist es sich als hilfreich, einen von A. Czasch [Cza01] entwickelten Algorithmus zu verwenden. Dieser nutzt die Redundanz der gemessenen Signallaufzeiten eines Events und rekonstruiert aus diesen die fehlenden Pulse.

Der Reaktionszeitpunkt kann experimentell nicht bestimmt werden. Da die Geschwindigkeit der aus der EZR beschleunigten Projektile aber als konstant angenommen werden kann, können die Flugzeiten der Reaktionsteilchen aus den gemessenen Flugzeitdifferenzen t_{diff} zwischen Rückstoß- und Projektionen rekonstruiert.

$$t_{diff} = t_{Recoil} - t_{Projekt} \quad (6.13)$$

Im nächsten Abschnitt 6.2 wird deutlich, dass die absoluten Flugzeiten der Rückstoßionen sowohl durch die Spektrometergeometrie wie auch durch die elektrischen Felder beeinflusst werden.

6.2. Impulse

Nachdem nun die Orte x , y auf dem Projektildetektor sowie y , z auf dem Recoildetektor und die Flugzeiten t der Fragmente bestimmt sind, können über einfache Bewegungsgleichungen die Startimpulse aller Reaktionsteilnehmer berechnet werden.

Das verwendete Spektrometer besteht aus einer elektrischen Beschleunigungsstrecke s_B und einer feldfreien Driftstrecke s_D . Die Gesamtflugzeit eines Ions setzt sich somit aus der Summe der beiden Teilflugzeiten t_B und t_D zusammen,

$$t_{ges} = t_B + t_D . \quad (6.14)$$

Die Bewegung eines Ions während der Beschleunigung im elektrischen Feld kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$s_B = v_0 t_B + \frac{1}{2} a t_B^2 \quad (6.15)$$

$$\text{bzw.} \quad v_B = v_0 + a t_B \quad (6.16)$$

v_0 bezeichnet die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen. a ist die Beschleunigung der Ionen aufgrund des elektrischen Feldes und berechnet sich über die am Spektrometer angelegte Span-

nung U_B , die Ladung q und die Masse m der Ionen und der Länge der Beschleunigungsstrecke

$$a = \frac{qU_B}{ms_B}. \quad (6.17)$$

Löst man Gleichung 6.15 nach der Zeit t_B auf und setzt diese in Gleichung 6.16 ein, kann die Geschwindigkeit v_B der Ionen am Ende der Beschleunigung bestimmt werden.

$$v_B = \sqrt{2as_B + v_0^2} \quad (6.18)$$

Nach der Beschleunigungsphase treten die Ionen mit dieser Geschwindigkeit v_B in die feldfreie Driftzone ein. Ihre Bewegung während der Driftphase kann durch eine gleichförmige Bewegung beschrieben werden.

$$v_B = \frac{s_D}{t_D} \quad (6.19)$$

Aus Gleichung 6.19 erhält man somit die Zeit t_D , die die Ionen in der feldfreien Driftstrecke verbringen. Mit der weiter oben gewonnenen Zeit t_B ergibt sich aus Gleichung 6.14 die Gesamtflugzeit der ionischen Fragmente zu

$$\begin{aligned} t_{ges} &= \frac{-v_0}{a} + \sqrt{\frac{2as_B + v_0^2}{a^2}} + \frac{s_D}{\sqrt{2as_B + v_0^2}} \\ &= \frac{-v_0}{a} + \sqrt{\frac{s_D}{a}} (j + j^{-1}) \end{aligned} \quad (6.20)$$

mit $j = \sqrt{\frac{2as_B + v_0^2}{as_D}}$. Unter der Voraussetzung dass die Anfangsenergie der Ionen wesentlich kleiner als die durch das elektrische Feld aufgenommene Energie ist, also das $E_{kin} \ll qU$, ist es von Vorteil ein Verhältnis von 1:2 zwischen der Beschleunigungs- und Driftstrecke zu wählen. Ein Spektrometer mit einer solchen 2:1 Geometrie wird als ein McLaren-Spektrometer [Wil55] charakterisiert und zeichnet sich durch seine Flugzeitfokussierung aus: Teilchen, die in größerer Entfernung zum Detektor starten, können durch das elektrische Feld mehr Energie aufnehmen und demnach eine größere Endgeschwindigkeit erreichen als solche, die etwas

näher am Detektor starten und demnach weniger Energie aufnehmen. In der kräftefreien Driftstrecke können die schnelleren Teilchen dann die langsameren einholen, so dass bei geeigneter Wahl von Beschleunigungs- zu Driftstrecke alle Teilchen mit unterschiedlichen Startorten zum selben Zeitpunkt am Detektor ankommen. Durch eine flugzeitfokussierende Geometrie, kann also die Unsicherheit im Startort minimiert werden. Berücksichtigt man diese geometrische Beschaffenheit des Spektrometers sowie die Näherung kleiner Energien ($E_{kin} \ll qU$) in Gleichung 6.20, so lässt sich die Gesamtflugzeit und daraus der Startimpuls p_x der Fragmente in Flugzeitrichtung folgendermaßen beschreiben:

$$t_{ges} = \frac{-p_x}{q\vec{E}} + 2\sqrt{\frac{s_D m}{q\vec{E}}} \quad (6.21)$$

$$\implies p_x = 2\sqrt{q\vec{E}s_D m} - q\vec{E}t_{ges} . \quad (6.22)$$

Da in senkrechter Richtung zur Flugzeit keine Kräfte auf die Ionen wirken, können die Komponenten p_y und p_z des Anfangsimpulses der ionischen Fragmente aus den Bewegungsgleichungen für eine gleichförmige Bewegung gewonnen werden. Aufgrund des gerichteten CO₂-Jets besitzen die CO₂-Moleküle einen zusätzlichen Impuls in y -Richtung, der beim Aufstellen der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden muss. Die Impulse der ionischen Fragmente in allen drei Raumrichtungen lauten dann:

$$p_x = 2\sqrt{q\vec{E}s_D m} - q\vec{E}t_{ges} \quad (6.23)$$

$$p_y = \frac{m \cdot y}{t_{ges}} - v_{jet} \cdot m \quad (6.24)$$

$$p_z = \frac{m \cdot z}{t_{ges}} \quad (6.25)$$

Schwerpunktsimpulse der ionischen Fragmente bei einem 2-Teilchenaufbruch

Häufig, so auch bei den hier vorgestellten Reaktionen, sind jedoch nicht die laborfesten Impulse sondern die Schwerpunktsimpulse der ionischen Fragmente bezüglich des Molekülschwerpunktes relevant. Mit ihnen können die Aufbruchenergien berechnet sowie die Orientierung

der Fragmente zueinander bestimmt werden. Im Schwerpunktsystem des Moleküls ergibt sich für den 2-Teilchenaufbruch eines Moleküls folgender Zusammenhang zwischen laborfesten Impulsen und Schwerpunktsimpuls (vergleiche [Jah05]):

$$\vec{p}_{CM} = c_1 \vec{p}_1 - c_2 \vec{p}_2 \quad (6.26)$$

Die Wahl der Konstanten c_1 und c_2 hängt davon ab ob die Beschreibung durch den Realtimpuls unabhängig vom Schwerpunkt¹ oder unabhängig vom Reaktionsort² sein soll.

Da das sehr langsame und hochgeladene Projektilion während der Reaktion einen verhältnismäßig großen Impuls auf den Schwerpunkt des CO_2 -Moleküls (bis zu 25 a.u.) überträgt, ist eine Bestimmung des Relativimpulses unabhängig vom Startort der Reaktion nicht möglich. Der Relativimpuls für die ebenfalls untersuchte Reaktion $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$ ergibt sich daher zu

$$\vec{p}_{rel} = \frac{m_O}{m_{CO} + m_O} \vec{p}_{CO} - \frac{m_{CO}}{m_{CO} + m_O} \vec{p}_O . \quad (6.27)$$

Schwerpunktsimpulse der ionischen Fragmente bei einem 3-Teilchenaufbruch

Die Orientierung der Ionen bei einem 3-Teilchenaufbruch, ähnlich der untersuchten Reaktion $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$, lassen sich am besten mit den Impulsen bezüglich des molekularen Schwerpunktes beschreiben. Die Impulse im Schwerpunktsystem $\vec{p}_{CM,i}$ besitzen den Vorteil unabhängig vom Impulsübertrag des Projektils zu sein und können über folgende Transformation aus den laborfesten Impulsen gewonnen werden:

$$\vec{p}_{CM,i} = \vec{p}_i - m_i V_{CM} \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (6.28)$$

$m_i V_{CM}$ ist der jeweilige Anteil des Schwerpunktsimpulses, der von den laborfesten Einzelimpulsen \vec{p}_i abgezogen werden muss. Der Impuls des Schwerpunkts im Schwerpunktsystem ist gleich Null.

Neben der Orientierung der Fragmente zueinander ist es auch von großem Interesse, welche Besetzungsniveaus im Molekül bzw. im Projektil populiert werden. Eine hilfreiche Größe

¹unabh. vom Schwerpunkt: $c_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ und $c_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$

²unabh. vom Reaktionsort: $c_1 = \frac{m_2 t_1}{m_1 t_2 + m_2 t_1}$ und $c_2 = \frac{m_1 t_2}{m_1 t_2 + m_2 t_1}$

hierfür ist die kinetische Energie der Fragmente, der KER. Er ergibt sich aus der Summe der Einzelenergien $E_{kin,i}$ der Ionen. Für den Fall einer Coulomb-Explosion entlang der Molekülachse eines diatomaren Moleküls, kann durch Kenntnis des KERs eine Verteilung des internuklearen Abstandes R [a.u.] angegeben werden (siehe hierzu auch Kapitel 4.1.1).

$$KER[a.u.] = \sum_{i=1}^n E_{kin,i} \approx \frac{1}{R^2} \quad (6.29)$$

Projektilimpulse

Eine Stoßreaktion ist ein abgeschlossenes System, d.h. die Gesamtenergie ist erhalten und somit ist die Summe aus Bindungs- bzw. Anregungsenergie und kinetischer Energie vor dem Stoß identisch mit der Summe der Energien nach dem Stoß

$$E^i = \sum_k (E_{Bind,k}^i + E_{kin,k}^i) = \sum_l (E_{Bind,l}^f + E_{kin,l}^f) = E^f . \quad (6.30)$$

I steht für initial (englisch für „Eingangs...“) und f für final (englisch für „End...“). Ordnet man Gleichung 6.30 nach den Bindungsenergien und den kinetischen Energien, so erhält man einen, speziell in der Stoß- und Kernphysik gern verwendeten, Ausdruck für den Q-Wert³ einer Reaktion:

$$Q = \sum_k E_{Bind,k}^i - \sum_l E_{Bind,l}^f = \sum_l E_{kin,l}^f - \sum_l E_{kin,l}^i . \quad (6.31)$$

Aufgrund der geringen Temperatur der Moleküle im Gasjet kann die kinetische Energie des Targets vor dem Stoß vernachlässigt werden, so dass nur die kinetische Energie des Projektils $E_{kin,P} = \frac{1}{2} m_P \vec{v}_P^2$ vor dem Stoß in die Rechnung eingeht:

$$E_{kin,l}^i = E_{kin,P}^i . \quad (6.32)$$

³Der Q-Wert ist ein Maß für den Energiegewinn bzw. -verlust einer Reaktion; besser bekannt aus der physikalischen Chemie als Reaktionsenthalpie [Mor96]

Für die kinetische Energie nach dem Stoß gilt somit folgender Zusammenhang:

$$\sum_l E_{kin,l}^f = \frac{1}{2} m_P \vec{v}_P^i{}^2 + Q \quad (6.33)$$

$$\Rightarrow \vec{p}_P^i = \sqrt{2 m_P \left(\sum_l E_{kin,l}^f - Q \right)} \quad (6.34)$$

Besitzen die Fragmente vor dem Stoß eine geringere kinetische Energie als nach dem Stoß, so nimmt der Q-Wert positive Werte an, d.h. $Q > 0$. Wie in Gleichung 6.31 zu erkennen ist, gibt der Q-Wert bei genügend guter Auflösung Aufschluss über die Differenz der Bindungsenergien vor und nach der Reaktion. Man kann also mittels des Q-Wertes, zum Beispiel bei Elektroneneinfangreaktionen, direkt ermitteln in welchen Zustand das Elektron ins Projektil eingefangen wurde.

Infolge der räumlichen Ausdehnung des Targets kann das Projektil sowohl zu Beginn als auch am Ende der Reaktionszone mit den Targetmolekülen reagieren und somit an unterschiedlichen Punkten seinen Ladungszustand ändern. Durch das sehr hohe elektrische Feld innerhalb des Spektrometers werden die Projektilionen aufgrund der unterschiedlichen Ladungszustände bereits vor Eintritt in die Analysiereinheiten verschieden stark abgelenkt, was zu einer horizontalen Aufweitung des Captureflecks⁴ auf dem Projektildetektor führt. Die Projektilionen erfahren im Spektrometer eine Kraft $\vec{K} = \Delta q \vec{E}$ und demzufolge eine Änderung ihres Impulses in Richtung des elektrischen Feldes $p_{x, \text{Projektil}}$. Damit die Impulserhaltung ($\sum \vec{p} = 0$) erfüllt ist, muss diese Impulsänderung von den Rückstoßionen ausgeglichen werden. Daher gilt:

$$\sum_k p_{x, \text{Rückstoßion}} - p_{x, \text{Projektil}} = K t = \Delta q E t_{\text{Target}} \quad (6.35)$$

Δq steht für die Änderung des Ladungszustandes q , E für das elektrische Feld im Spektrometer und t_{Target} ist die Durchflugzeit des Projektils durch den Gasstrahl. Die Projektilgeschwindigkeit ist konstant und die Durchflugzeit t_{Target} kann über die Targetausdehnung in Strahlrichtung z_{Target} und die Projektilgeschwindigkeit $v_{\text{Projektil}}$ ausgedrückt werden, so dass die Targetausdehnung über die Änderung der Impulse in Flugzeitrichtung wie folgt berechnet werden kann:

⁴aus dem Englischen: capture = Einfang

$$z_{Target} = \frac{\left(\sum_k p_{x, Rückstoßion} - p_{x, Projektil} \right) \cdot v_{Projektil}}{\Delta q E} \quad (6.36)$$

Die Berücksichtigung der oben berechneten Targetausdehnung bei Bestimmung der Projektilimpulse in Flugzeitrichtung kann zu einer Verbesserung in der Q-Wert-Auflösung führen. Da allerdings die relative Impulsänderung des Projektils weniger als 0,1 % beträgt ist es schwierig die Projektilimpulse mit genügend guter Auflösung direkt zu bestimmen. Die Projektilimpulse werden daher aus den Summenimpulsen der Rückstoßionen unter Verwendung der Impulserhaltung berechnet. Diese Methode besitzt jedoch den Nachteil, dass eine nachträgliche Verbesserung der Q-Wert-Auflösung in der Offlineanalyse unmöglich wird:

$$\vec{p}_{Projektil} = - \sum_m \vec{p}_{Rückstoßion, m} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (6.37)$$

6.3. Kalibrierung

In den letzten beiden Abschnitten wurde gezeigt, wie aus den gemessenen Zeitdifferenzen die Auftrefforte auf dem Detektor und die Flugzeiten der Reaktionsteilchen bestimmt werden. Des Weiteren wurde gezeigt, wie aus diesen Größen über einfache Bewegungsgleichungen die Impulse der Teilchen berechnet werden können. Um nun aber die absoluten physikalischen Größen, den Impuls und die Energie der Reaktionsteilchen, ermitteln zu können ist es notwendig den absoluten Nullpunkt der Flugzeit t_0 und des Reaktionsortes (x_0, y_0) zu kennen. Hierfür ist es erforderlich die experimentell zugänglichen Größen wie die Spektrometerspannung E und die Spektrometereometrie s_B, s_D zu kalibrieren.

In diesem Kapitel soll nun erklärt werden, wie die Umrechnungsfaktoren für die unterschiedlichen Detektoren x_{scale} und y_{scale} bzw. u_{scale} , v_{scale} und w_{scale} bestimmt werden können. Anschließend wird darauf eingegangen wie das elektrische Feld kalibriert wird und wie daraus der Flugzeitnullpunkt und der Reaktionsnullpunkt bestimmt werden können.

Kalibration der Skalenfaktoren

In Abschnitt 6.1 wurde bereits eine mögliche Methode zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren x_{scale} und y_{scale} mit Hilfe von Lochblenden erwähnt. Eine weitere Vorgehensweise kann über einen Vergleich der Daten mit denen einer bekannten Messung sein. Für eine der-

x_{scale}, y_{scale} $u_{scale}, v_{scale}, w_{scale}$	Umrechnungsfaktor zwischen den Signallaufzeiten in ns und der Position auf dem Detektor in mm
w_{Offset}	Offset der dritten Drahtlage einer HEX-Anode
E	elektrisches Feld am Spektrometer
s_B, s_D	Beschleunigungs- und Driftstrecke
t_0	absoluter Flugzeitnullpunkt
x_0, y_0	Reaktionsnullpunkt

artige Kalibrationsmessung wurde das CO₂-Gas gegen Stickstoffgas getauscht und ohne die Experimentparameter zu verändern der Einfach- und Doppelelektroneneinfang vermessen. In der späteren Offlineanalyse können die Impulse und die Energie der Stickstoffionen berechnet werden und mit bekannten Messungen [Hsi95, Web01, Sch08] verglichen werden. Anhand dieses Vergleiches können die Skalierungsfaktoren x_{scale} und y_{scale} derart bestimmt werden, dass die gemessenen Energien mit den Literaturwerten übereinstimmen.

Verwendet man statt einer quadratischen Anode eine hexagonale Anode, so ist der Auftreffort des Teilchens auf den Detektor aufgrund der dritten Drahtlage überbestimmt (siehe weiter oben). Aufgrund dieser Redundanz kann es vorkommen, dass die Orte von zwei Drahtlagen nicht mit dem Ort auf der dritten Drahtlage übereinstimmen. Diese Verschiebung kann jedoch behoben werden, indem man zu der dritten Drahtlage ein Offset w_{Offset} addiert, so dass ein Event, welches auf den ersten beiden Lagen mittig detektiert wurde, sich auch auf der dritten Drahtebene in der Mitte befindet.

$$w = (t_{w_1} - t_{w_2}) w_{scale} + w_{offset} \quad (6.38)$$

Um die Skalenfaktoren einer HEX-Anode zu bestimmen bietet sich eine weitere Methode an, welche in [Jah04] ausführlich beschrieben ist. Dabei setzt man den Wert u_{scale} auf einen Erfahrungswert⁵ und variiert die beiden anderen Werte, so dass die berechneten Detektororte für jede Layerkombination X_{uw} vs. Y_{uw} , X_{vw} vs. Y_{vw} am besten übereinstimmen.

Kalibration des elektrischen Feldes

Durch ein elektrisches Feld, welches am Spektrometer anliegt, werden die bei der Reaktion entstandenen Recoilionen auf den Detektor geleitet. Sowohl das elektrische Feld als auch die

⁵Bei einer HEX-Anode mit einem MCP-Durchmesser von 80 mm beträgt $u_{scale} \approx 0,4$.

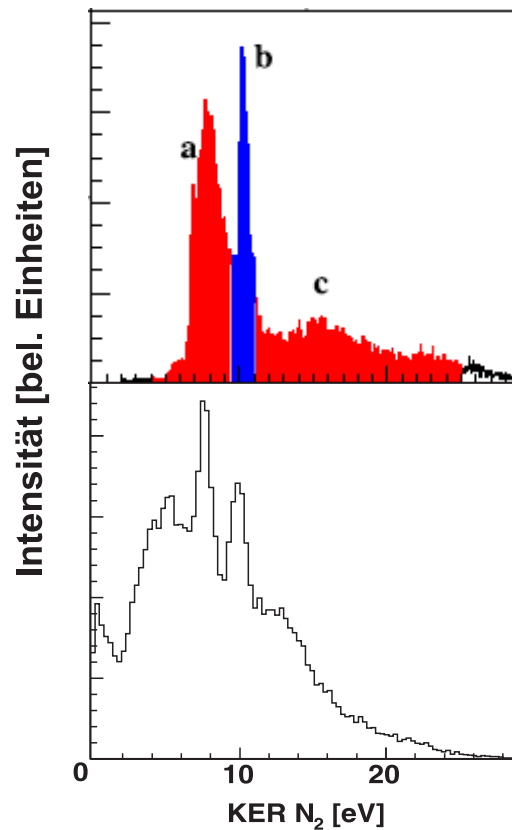


Abb. 6.1.: KER-Verteilungen für den Aufbruch eines N₂-Moleküls. oben: gemessene KER-Verteilung aus Weber *et al.* [Web01] unten: gemessene KER-Verteilung aus der N₂-Kalibrationsmessung.

Länge des Spektrometers sind experimentell zugänglich Größen. Die Länge des Spektrometers wird vor der Messung so genau wie möglich mit einem Messschieber vermessen und das angelegte elektrische Feld wird von dem Netzteil abgelesen. Es ist jedoch offensichtlich, dass beide Messmethoden nicht sehr genau sind. Wesentlich besser lassen sich auch hier die Größen über die Vergleichsmessung mit dem Stickstoffgas bestimmen. Aus den Impulsen der unter 180° coulombexplodierenden Stickstoffionen kann die kinetische Energie (KER) der Fragmente bestimmt werden und diese mit bekannten KER-Verteilungen vorangegangener Messungen verglichen werden.

Abbildung 6.1 zeigt einen Vergleich zwischen der gemessenen KER-Verteilung und einer KER-Verteilung von Weber *et al.* (Abbildung 5d in [Web01]). Durch Variation des elektrischen Feldes sowie der Strecken s_B und s_D werden die zwei charakteristischen Peaks der gemessenen KER-Verteilung so verschoben, dass ihre Positionen mit denen in der Literaturmessung übereinstimmen.

Kalibration des Flugzeitnullpunkts

Die Flugzeit eines Recoilions hängt nach Gleichung 6.21 neben den festen Größen wie Masse und Ladung nur noch vom Startimpuls, der Driftstrecke im Spektrometer und vom elektrischen Feld ab. Nachdem sowohl die Strecken s_B und s_D des Spektrometers wie auch das elektrische Feld E kalibriert wurden, kann im nächsten Schritt nun der absolute Flugzeitnullpunkt bestimmt werden.

Startet das Recoilion mit einem Anfangsimpuls $p_x = 0$ in Richtung so ergibt sich aus Gleichung 6.21:

$$t_{ges} = 2 \sqrt{\frac{s_D m}{q E}} \quad (6.39)$$

Ionen mit einem Startimpuls ungleich von Null landen entweder bei kleineren Flugzeiten ($p_x > 0$) oder bei größeren Flugzeiten ($p_x < 0$). Dadurch entsteht ein typischer Flugzeitpeak⁶, dessen Breite durch die Impulsverteilung bestimmt wird. In Gleichung 6.39 wird der lineare Zusammenhang zwischen der Flugzeit und dem Verhältnis aus Masse zu Ladung ($\sqrt{\frac{m}{q}}$) des Recoilions deutlich. Trägt man also die Flugzeit der Recoilionen am Mittelpunkt der Verteilung gegen das Verhältnis von Masse zu Ladung auf, so kann man durch Extrapolation der Datenpunkte den absoluten Flugzeitnullpunkt bestimmen (Abbildung 6.2). Der absolute Zeitnullpunkt t_0 befindet sich bei -2558,7 ns.

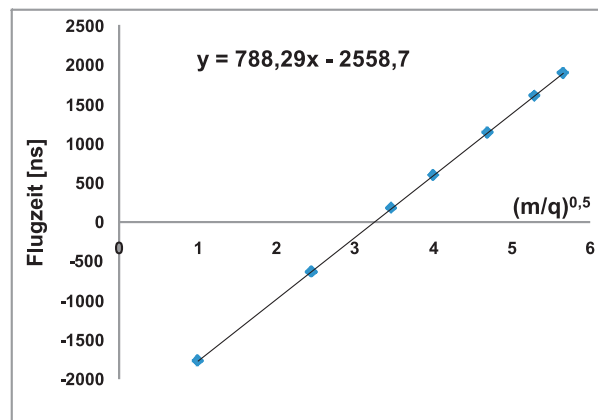


Abb. 6.2.: Bestimmung des Zeitnullpunkts; Durch den linearen Zusammenhang (vgl. Gng. 6.21) zwischen der Flugzeit und dem Masse zu Ladungsverhältnis der Recoilionen, die mit einem Startimpuls $p_x = 0$ bei der Reaktion entstehen, kann der absolute Zeitnullpunkt durch Extrapolation der Datenpunkte bestimmt werden.

⁶englisch: *peak* - Scheitelpunkt, Gipfel

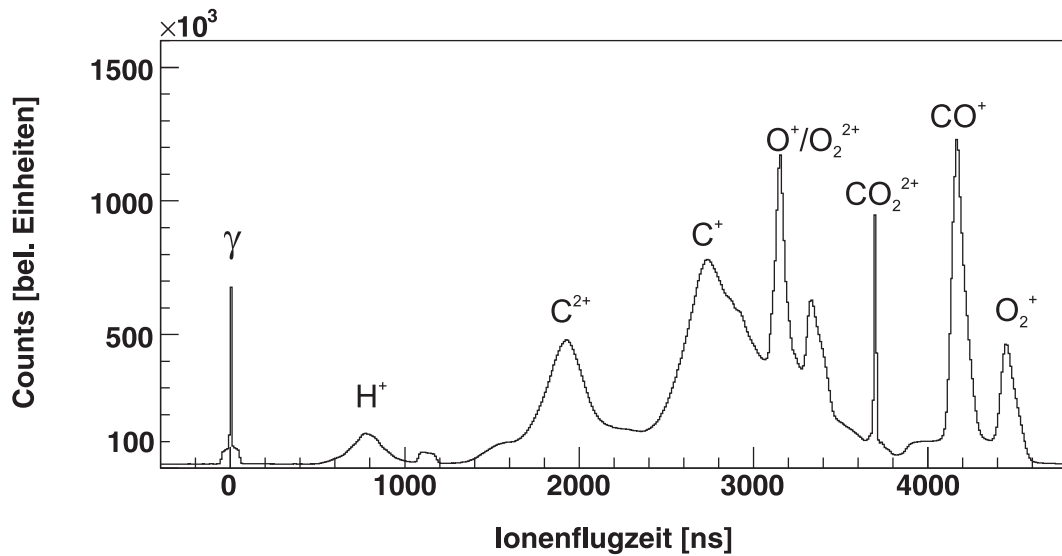


Abb. 6.3.: Flugzeitverteilung der Fragmente von CO_2 -Molekülen nach dem Elektroneneinfang durch Ar^{8+} nach der Kalibrierung des absoluten Nullpunktes. Der scharfe Flugzeitpeak bei 0 ns wird durch die sehr schnellen Photonen erzeugt, die fast simultan zur Reaktion auf dem Detektor auftreffen. Die H^+ Ionen entstehen durch Ionisation der Wassermoleküle im Restgas der Experimentierkammer.

Abbildung 6.3 zeigt das gemessene Flugzeitpektrum nach der Eichung des Flugzeitnullpunktes. Der scharfe Peak bei 0 ns entsteht durch die bei der Reaktion entstandenen, sehr schnellen Photonen, die fast simultan zur Reaktion auf dem Detektor auftreffen. Der breite Flugzeitpeak bei 800 ns wird durch Wasserstoffionen erzeugt. Diese entstehen aus Ionisationen der Projektile mit dem Wasser im Restgas der Experimentierkammer.

Kalibration des Reaktionsortes

Der Überlapp zwischen dem expandierenden Gasstrahl und dem divergierenden Ionenstrahl erzeugt ein Volumen, in welchem die Gasmoleküle mit dem Projektilionen reagieren. Des Weiteren besitzen die Gasmoleküle zusätzlich eine Geschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung des Jets, so dass die Reaktion nicht in der Mitte des Spektrometers stattfindet. Dies hat zur Folge, dass der gemessene Reaktionsort nicht exakt mit dem Mittelpunkt des Detektors übereinstimmt und somit die gemessene Physik möglicherweise fehlerhaft ist. Für die weiteren Betrachtungen ist es jedoch wichtig, dass der Detektormittelpunkt mit dem Reaktionsnullpunkt übereinstimmt, da sonst zum Beispiel die einzelnen Impulskugeln, welche durch den Aufbruch der Fragmente entstehen, ihren Mittelpunkt ebenfalls nicht bei „Null“ hätten und somit die berechneten Energien der Fragmente unter verschiedenen Polar- oder Azimutalwinkeln bezüglich der Strahlachse nicht identisch wären. Um also den „Mittelpunkt der Physik“ mit dem Detektormittelpunkt in Deckung zu bringen, bedient man sich zusätzlicher Eichparameter x_0 und y_0 . Diese können mit Hilfe zweier Spektren, welche die Energie der Rückstoßionen gegen

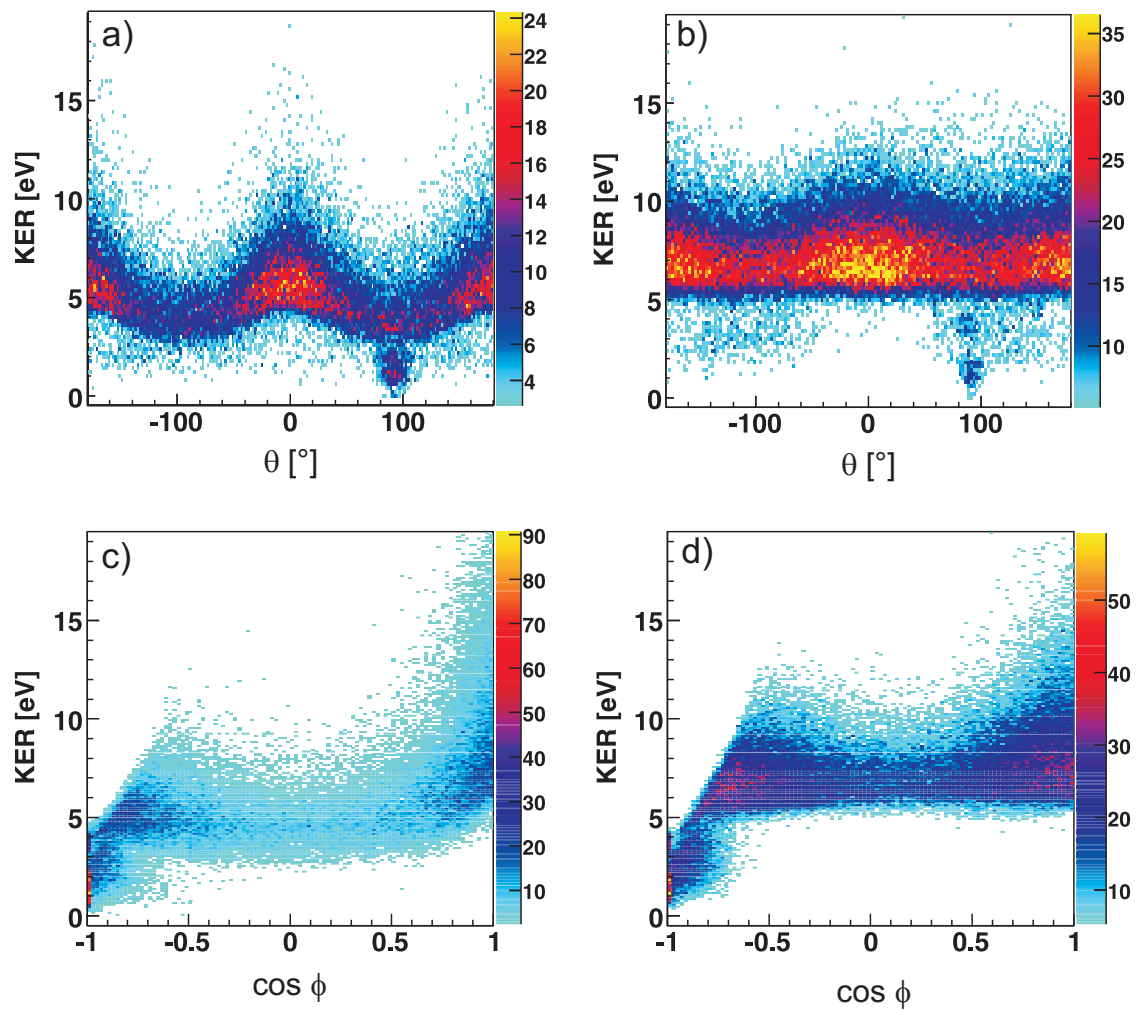


Abb. 6.4.: KER-Verteilung in Abhängigkeit des Polar (θ)- und Azimutalwinkels (ϕ). Die Spektren a) und c) stellen den Fall dar, wenn der „Mittelpunkt der Physik“ nicht genau mit dem Detektormittelpunkt übereinstimmt: je nach Emissionswinkel der Recoils ist der berechnete Wert der kinetischen Energie der Fragmente unterschiedlich. Spektren b) und d) zeigen die Abhängigkeit des KERs von den Winkeln nach der Eichung des Reaktionsortes, die Nullpunkte stimmen in diesem Fall überein.

den Polar- (θ) und Azimutalwinkel (ϕ) bezüglich der Projektilstrahlachse zeigen, bestimmt werden. Stimmen die Ortsnullpunkte nicht überein, so zeigen die Spektren eine Wellenstruktur (Abb. 6.4a), 6.4b)). Diese sollte jedoch nach der Kalibrierung verschwinden (Abb. 6.4c), 6.4d)).

6.4. Histogramme

In Abschnitt 5.6 wurde bereits auf die Wichtigkeit der koinzidenten Messung aller Reaktionspartner hingewiesen. Die verwendete COLTRIMS-Technik ist dabei der erste Schritt um

die dynamischen Vorgänge bei einer Reaktion vollständig zu vermessen und erfordert eine hohe Präzision während des Experiments und bei der Datenaufnahme. Um die physikalisch interessanten Informationen aus den gewonnenen Daten zu filtern werden je nach Experiment unterschiedlichste Darstellungsformen zur Interpretation der Daten gewählt. Nachfolgend sollen mehrere Darstellungsformen vorgestellt werden, die es ermöglichen die „falschen“ Koinzidenzen von den „echten“ Ereignissen zu trennen (PIPICO-Spektrum), das CO₂-Molekül zum Zeitpunkt des Aufbruches darzustellen (Dalitz-Diagramm) oder die Dynamik während dieses Aufbruches genauer zu untersuchen (Newton-Diagramm).

6.4.1. PIPICO-Spektrum

Durch die koinzidente Messtechnik wird bereits bei der Digitalisierung der Daten zwischen echten und falschen Ereignissen unterschieden, so dass die zu untersuchenden Daten zum größten Teil aus echten Ereignissen aus Reaktionen zwischen Projektilen und Teilchen aus dem Gasstrahl bestehen. Bei Stoßreaktionen zwischen langsamen Ar⁸⁺-Ionen (Projektilenergie: 3,2 keV/u → Geschwindigkeit: 0,8 mm/ns.) und CO₂-Molekülen werden mehrere Reaktionskanäle geöffnet, die in der späteren Analyse getrennt voneinander betrachtet werden müssen. Für die Separation der Reaktionskanäle eignet sich die Darstellung der Daten in einem sogenannten PIPICO⁷-Diagramm, in welchem die Flugzeit des ersten Rückstoßions gegen die Flugzeit des zweiten Rückstoßions aufgetragen wird. Die Unterscheidung zwischen ersten und zweiten Ion erfolgt durch das zeitlich versetzte Auftreffen auf dem Detektor.

Abbildung 6.5a) zeigt ein solches PIPICO-Spektrum mit den experimentell gewonnenen Rohdaten. Die Lage und Form der Linien im Spektrum lassen sich über die Impulserhaltung zwischen den Teilchen identifizieren. Weißt das Spektrum schmale Linien auf, so deutet diese darauf hin, dass der Aufbruchskanal vollständig durch die betrachteten Teilchen bestimmt ist. Inseln oder breite Linien dagegen sprechen dafür, dass bei dem Aufbruch ein drittes oder gar viertes Teilchen beteiligt war, wie zum Beispiel bei $\text{CO}_2^{3+} \longrightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$. Um die für die Analyse unwichtigen und störenden Untergrundereignisse, oder auch diejenigen Ereignisse bei denen ein Teilchen nicht detektiert wurde, zu beseitigen, genügt es in allen drei Raumrichtungen einen möglichst minimalen Summenimpuls (ideal: $\sum p_{x,y,z} = 0$) für den Aufbruch von CO₂^{q+} zu fordern (siehe Abbildung 6.5b)). Es ist klar ersichtlich, dass ein 2-Teilchen PIPICO-Spektrum ideal für Untersuchungen von Coulombexplosionen diatomarer Moleküle bzw. von 2-Teilchenaufbrüchen ist, jedoch bei Aufbrüchen in mehr als zwei Fragmente keine exakten Aussagen liefern kann. Um trotzdem die unterschiedlichen Reaktionskanäle eines Drei- oder Mehrteilchenaufbruchs identifizieren zu können kann der Aufbruch in einem

⁷PIPICO ist die Abkürzung für „photoion-photoion-coincidence“ und kommt ursprünglich aus der Synchrotronphysik, bei der Atome oder Moleküle mit Photonen ionisiert werden und somit Photoionen aus der Reaktion hervorgehen.

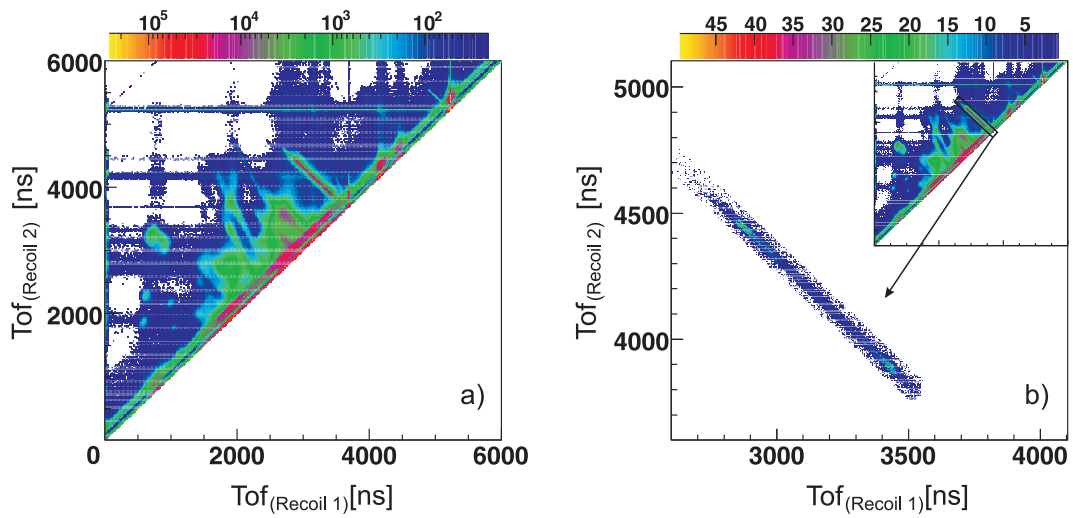


Abb. 6.5.: PIPICO-Spektrum für den Aufbruch von zwei Teilchen. Aufgetragen ist die Flugzeit des zweiten Rückstoßions gegen die Flugzeit des ersten Rückstoßions. Eine diagonale Gerade identifiziert einen vollständigen 2-Teilchenaufbruch. Größere und kleinere Inseln weisen auf Aufbrüche mit mehr als zwei Teilchen hin. Spektrum a) zeigt die Rohdaten, Spektrum b) zeigt den Kanal $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$ ohne „falsche Koinzidenzen“, nachdem diese durch die Forderung der Impulserhaltung in allen drei Raumrichtungen aussortiert wurden.

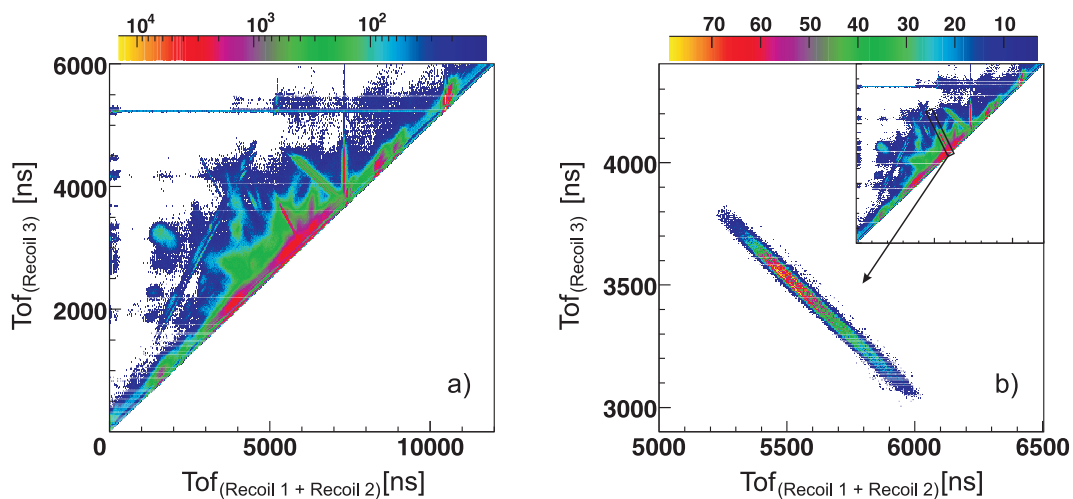


Abb. 6.6.: PIPICO-Spektrum für den Aufbruch von drei Teilchen. Spektrum a) zeigt die verschiedenen Reaktionskanäle für den Aufbruch von CO_2^{q+} sowie von Reaktionen aus dem Restgas, zum Beispiel O_2^- , N_2 - oder H_2O -Aufbrüche. In Spektrum b) ist der Kanal $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ durch Forderung der Impulserhaltung in drei Dimensionen von den Untergrundereignissen selektiert.

sogenannten 3-Teilchen PIPICO-Spektrum betrachtet werden. Am zweckmäßigsten hat sich hierbei die Darstellung der Summe der Flugzeiten des ersten und zweiten Rückstoßions gegen die Flugzeit des dritten Ions erwiesen. Die relevanten Reaktionskanäle (Abb. 6.6 b)) können auch hier wieder durch die Forderung eines möglichst kleinen Summenimpulses aller Reaktionsteilnehmer in allen drei Raumrichtungen von den Untergrundereignissen (Abb. 6.6a)) separiert werden.

Unter der Annahme, dass für die Impulse der aufgetragenen Teilchen $\sum p_{\text{Rückstoßion}} = 0$ gilt, kann eine Identifizierung der Reaktionskanäle direkt über den Zusammenhang der Teilchenflugzeiten (vgl. Gleichung 6.21) erfolgen. Bei nur zwei zu untersuchenden Fragmenten kann die Flugzeit des ersten Fragments aus der Flugzeit des zweiten Fragments wie folgt gewonnen werden:

$$t_2(t_1) = \frac{2}{q_2 E} \left(\sqrt{q_1 E m_1 s_D} + \sqrt{q_2 E m_2 s_D} \right) - \frac{q_1}{q_2} t_1 . \quad (6.40)$$

Es wird deutlich, dass zur Identifikation der Reaktionskanäle nur die Massen m_1 und m_2 der ionischen Fragmente sowie deren Ladungszustände q_1 und q_2 bekannt sein müssen. Die restlichen Faktoren sind feste, durch das Experiment vorgegebene, Parameter. Die Aufstellung einer ähnlichen Abhängigkeit zwischen den Flugzeiten für das 3-Teilchen PIPICO-Spektrum

$$t_3 = \frac{2}{E q_3} \left(\sqrt{q_1 E m_1 s_D} + \sqrt{q_2 E m_2 s_D} + \sqrt{q_3 E m_3 s_D} \right) - \left(\frac{q_1}{q_3} t_1 + \frac{q_2}{q_3} t_2 \right) \quad (6.41)$$

zeigt, dass die Flugzeit des dritten Ions nur in Abhängigkeit der Summe $q_1 t_1$ und $q_2 t_2$ ermittelt werden kann. Da allerdings im 3-Teilchen PIPICO-Spektrum die Summe der reinen Flugzeiten, also $t_1 + t_2$, dargestellt ist, kann eine ähnlich Präparation der Reaktionskanäle wie beim 2-Teilchen PIPICO nur über bestimmte Prämissen erfolgen. In Abbildung 6.6b) ist der Aufbruchskanal $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ unter der Annahme $q_1 = q_2$ hervorgehoben.

6.4.2. Dalitz-Diagramm

Viele Elementarteilchenreaktionen führen zu Endzuständen bestehend aus drei Teilchen. Eine Darstellung von solchen Dreikörperzerfällen wurde erstmals von R. H. Dalitz im Jahre 1953 im Rahmen einer Studie zum Zerfall von K-Mesonen in der Kernteilchenphysik eingeführt ([Dal53], [Wik07]). Diese Form der Darstellung eignet sich neben der Beschreibung von Kernprozessen auch ausgezeichnet zur Beschreibung von molekularen 3-Teilchen-

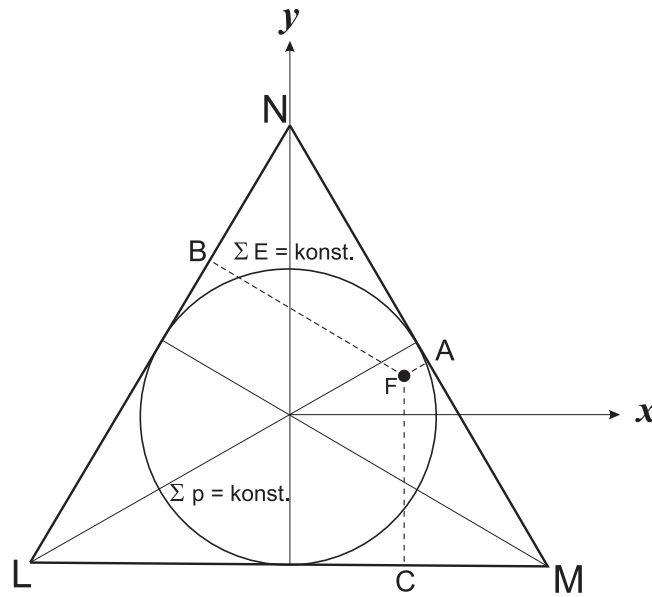


Abb. 6.7.: Dalitz-Diagramm nach [Dal53]: Die kinematischen Größen werden in dem Streudiagramm, einem gleichseitigen Dreieck LMN mit einer Seitenlänge von $\frac{2W}{3}$ aufgetragen. Jeder Punkt F im Diagramm kann einer Teilchenkonfiguration zugeordnet werden, wobei der Abstand des Punktes F zu einer Seite A , B und C des Dreiecks einer Teilchenenergie $\epsilon_{1,2,2}$ entspricht. Innerhalb des Dreiecks gilt Energie- und innerhalb des eingezeichneten Kreises Impulserhaltung.

Fragmentationsprozessen.

Während des Zerfalls dreier Teilchen wird die Gesamtenergie W des Systems so auf die Teilchen verteilt, dass die Summe der einzelnen Schwerpunktsenergien ϵ_1 , ϵ_2 , und ϵ_3 wieder die Gesamtenergie W ergibt.

$$W = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \quad (6.42)$$

Da es mehrere Möglichkeiten für die Verteilung der Energie auf die drei Teilchen gibt ist es nicht erstaunlich, dass die Endzustände eine Streuung von verschiedenen Konfigurationen aufweisen. Um die unterschiedlichen Endzustände zuordnen zu können, werden die kinematischen Größen des Zerfallsereignisses in einem Streudiagramm aufgetragen. Bei einem Dalitz-Diagramm dient ein gleichseitiges Dreieck LMN (siehe Abb. 6.7) als ein solches Streudiagramm, wobei die Länge einer Seite $\frac{2W}{3}$ entspricht. Nach dem „Satz von Viviani“ muss die Summe der Abstände, \bar{AF} , \bar{BF} und \bar{CF} , zu den 3 Seiten des Dreiecks für jeden Punkt F im Dreieck konstant sein. Es gilt:

$$\bar{A}F + \bar{B}F + \bar{C}F = \text{const.} \quad (6.43)$$

Der Abstand des Punktes F zu einer Seite des Dreiecks ist jeweils proportional zum Betrag einer Teilchenenergie.

$$\epsilon_1 \approx \bar{A}F \quad (6.44)$$

$$\epsilon_2 \approx \bar{B}F \quad (6.45)$$

$$\epsilon_3 \approx \bar{C}F \quad (6.46)$$

Die Punktdichte innerhalb des Dreiecks ist hier also ein Maß für die Häufigkeit der kinematisch unterschiedlichen Teilchenkonfigurationen. Wie bereits erwähnt ist die Energie der drei Teilchen für jeden Punkt im Dreieck erhalten. Zusätzlich wird jedoch auch in einem solchen 3-Teilchen-System die Impulserhaltung erfüllt, wodurch unter Berücksichtigung der Massen $m_{1,2,3}$ - wobei fürs Erste gilt: $m_1 = m_2 = m_3$ - alle physikalisch sinnvollen Ereignisse innerhalb des eingezeichneten Kreises liegen.

Zum Darstellen der experimentellen Daten in einem Dalitz-Diagramm bietet es sich an die Punkte innerhalb des Dreieckes durch kartesische Koordinaten zu beschreiben.

$$X_{Dalitz} = \epsilon_1 - \frac{1}{3} \quad (6.47)$$

$$Y_{Dalitz} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\sqrt{3}}$$

Durch die universelle Anwendung des Dalitz-Diagramms für 3-Teilchenzerfälle ist es mit Hilfe der kartesischen Koordinaten möglich eine allgemeine Karte zu entwickeln, aus welcher die Vektorkorrelationen bezüglich der Schwerpunktsenergien der drei Teilchen zum Zeitpunkt des Zerfalls klar ersichtlich werden (siehe Abb. 6.8). Diese kann dann mit den experimentellen

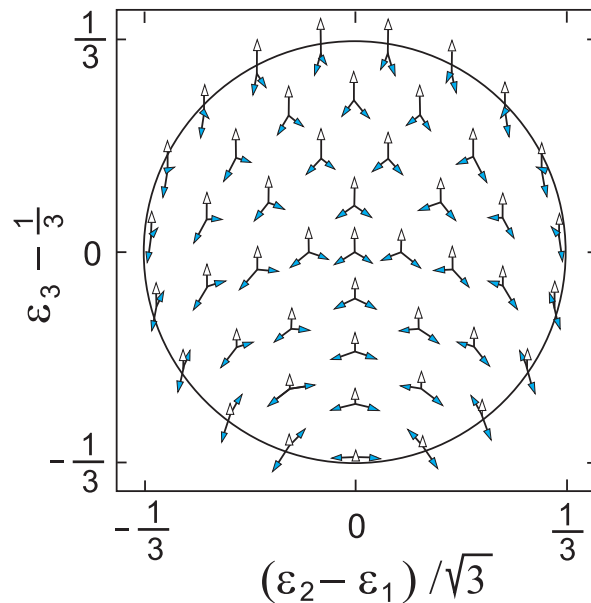


Abb. 6.8.: Charakteristische Darstellung der Impulsvektoren für unterschiedliche Molekülgeometrien beim Aufbruch von drei Teilchen in einem Dalitz-Diagramm. Die x- und y- Achse sind in kartesischen Koordinaten als reduzierte Energien der drei Teilchen dargestellt: $x = \epsilon_1 - \frac{1}{3}$ und $y = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\sqrt{3}}$.

Ergebnissen verglichen werden und folglich die Geometrie des Moleküls zum Zeitpunkt des Aufbruchs bestimmt werden.

6.4.3. Newton-Diagramm

Mit einem Dalitz-Diagramms ist es also möglich eine klare Aussage über die Konfiguration des 3-Teilchen Systems bzw. des Moleküls zum Zeitpunkt des Zerfalls zu treffen. Brechen die Molekülbindungen gleichzeitig auf, so kann die Dynamik dieses Aufbruches direkt aus dem Dalitz-Diagramm abgelesen werden. Gibt es bei dem 3-Teilchenaufbruch jedoch verschiedenen Zwischenschritte, wie sie zum Beispiel bei einem sequentiellen Zerfallsprozess auftreten (siehe Kapitel 4.2), so kann der Prozess nicht exakt im Dalitz-Diagramm identifiziert werden. Eine Beschreibung von solchen Zwei-Stufen-Prozessen kann allerdings in sogenannte Newton-Diagrammen erfolgen, in welchen die relativen Geschwindigkeiten und Richtungen aller Teilchenvektoren aufgetragen werden.

Bei der Konstruktion eines Newton-Diagramms wird ausgenutzt, dass die drei Fragmente im Schwerpunktsystem, aufgrund der Impulserhaltung, in einer Ebene aufbrechen. Diese Aufbruchsebene definiert die Ebene des zweidimensionalen Newton-Diagramms. Um eine Verteilung zwischen allen drei Vektoren zeitgleich darzustellen, wird der Geschwindigkeitsvektor eines Fragmentes als ein Pfeil mit fester Länge und Richtung, vornehmlich in Richtung der

x -Achse, gezeichnet. Die Geschwindigkeitsvektoren der beiden anderen Fragmente werden nun relativ zum Ersten in der oberen und unteren Halbebene des Newton-Diagramms abgebildet.

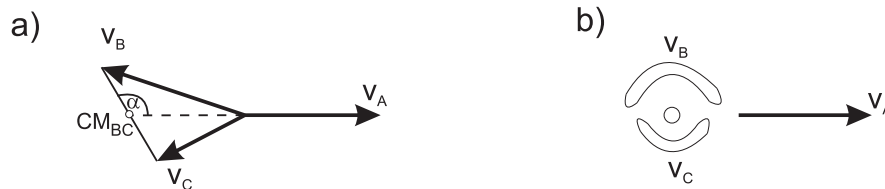


Abb. 6.9.: Schematische Darstellung eines Newton-Diagramms für sequentielle Reaktionen der Form $ABC \rightarrow A + BC \rightarrow A + B + C$ nach [Hsi97]. Im ersten Schritt zerfällt das Molekül ABC in zwei Fragmente A und BC , welche sich mit den Geschwindigkeiten \vec{v}_A und \vec{v}_{BC} voneinander entfernen. Im zweiten Schritt, wenn sich die Fragmente weit genug voneinander entfernt haben und Fragment BC annähern keine Wirkung der Kräfte von Fragment A mehr spürt, brechen B und C um den Schwerpunkt CM_{BC} auseinander. Bild a) zeigt die Geschwindigkeitsvektoren der drei Fragmente im Schwerpunkt des Moleküls ABC . Bild b) zeigt die Verteilung der Vektoren im dreidimensionalen Raum, wenn Vektor \vec{v}_A die x -Achse definiert.

Bei einem sequentiellen Fragmentationsprozesse der Form



kann der Reaktionsverlauf über die frei werdende kinetische Energie (E_1) im ersten Schritt, die frei werdende kinetische Energie (E_2) im zweiten Schritt, sowie dem Winkel α zwischen den beiden Schritten beschrieben werden (siehe Abb. 6.9a): Im ersten Schritt fragmentieren A und BC mit gleichem Impuls in entgegengesetzte Richtungen, so dass die Geschwindigkeit von BC gleich $\frac{m_A}{m_{BC}}$ mal die Geschwindigkeit von A ist. Entfernt sich der Massenschwerpunkt des Fragmentes BC weit genug vom Fragment A , so bricht BC im zweiten Schritt mit einer frei werdenden Energie E_2 unter einem Winkel α zur ersten Fragmentation auf. Passieren diese beiden Schritte unabhängig voneinander, also findet die zweite Dissoziation erst dann statt, wenn BC kaum mehr einen Einfluss der Coulombkräfte von A spürt, so bilden die relativen Geschwindigkeiten von B und C im Newton-Diagramm Halbkreise mit den Radien $\frac{p_2}{m_B}$ und $\frac{p_2}{m_C}$, wobei $p_2 = \sqrt{2\mu E_2}$ und die μ reduzierte Masse $\frac{m_B * m_C}{m_B + m_C}$ sind (siehe Abbildung 6.9b)).

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden sowohl das Dalitz-Diagramm als auch die Newton-Diagramme über die Schwerpunktsimpulse der Fragmente definiert. Da das zu betrachtende CO_2 -System jedoch nicht aus Fragmenten mit identischen Massen besteht, ergeben sich kleine Änderungen im Erscheinen der Diagramme. Für das Dalitz-Diagramm ergibt sich eine gleichmäßige Verformung des Innenkreises in Richtung der Seite auf welcher die Energie des

Kohlenstofffragments aufgetragen wird. Im Newton-Diagramm werden durch die Verwendung der Impulsvektoren die Radien der beiden Fragmente B und C gleich groß.

7. Ergebnisse und Interpretation

In den vorangegangenen Kapiteln (Kapitel 2 und Kapitel 3) wurde erklärt, dass die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Molekülen stark von ihren statischen Eigenschaften wie ihrer Masse, ihrer Größe oder ihrer Ladung bestimmt wird. Die Motivation dieser Arbeit war es, die dynamische Zustandsänderung eines CO_2 -Moleküls hervorgerufen durch eine externe Störung zu studieren. Hierfür wurden die Endzustände aus Reaktionen nach einem inelastischen Stoß der Form $\text{Ar}^{8+} + \text{CO}_2$ kinematisch vollständig vermessen. Die Projektile besaßen eine Geschwindigkeit v_p von 0,36 a.u.. Mit der verwendeten COLTRIMS-Technik sowie denen in Kapitel 6 beschriebenen Methoden können die Endzustände der Zerfallsreaktionen analysiert werden.

In Abbildung 7.1 ist noch einmal die Flugzeitverteilung der Recoilionen aus dem Aufbruch $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ dargestellt. Durch die flugzeitfokussierende Geometrie des Spektrometers überlappen die Flugzeiten der Sauerstoff- und Kohlenstoffionen teilweise, so dass bei diesen Ereignissen nicht eindeutig bestimmt werden kann welches der Teilchen zeitlich vor dem anderen detektiert wurde. Ein Kohlenstoffion, welches in die, dem Detektor entgegen gesetzte, Richtung gestartet ist, trifft also fast zum selben Zeitpunkt auf den Detektor wie ein Sauerstoffion, welches in Richtung des Detektors startet. Da aber das Stoßsystem ein abgeschlossenes System ist, erfüllen die Reaktionsteilchen die Impulserhaltung und man kann mit dieser Annahme die Ereignisse mit einer sogenannten Ereignisanalyse nach ihrem zeitlichen Auftreffen auf dem Detektor sortieren. Trotz dieser Forderung, dass der Summenimpuls für alle Teilchen einer Reaktion Null ist, kann es vorkommen, dass nicht alle Daten vollständig einem bestimmten Ereignis zugeordnet werden können und somit für die weitere Analyse unbrauchbar sind. Nachfolgend ist die verwendete Ereignisanalyse dargestellt.

Ereignisanalyse

In Tabelle 6.1 sind die Flugzeiten der einfach geladenen ionischen Fragmente des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs mit Energien bis zu 10 eV (dies entspricht einem Anfangsimpuls $p_x = 127,25$ a.u.) nach Gleichung 6.21 berechnet. Startet ein Fragment in Richtung des Detektors, so nimmt der Startimpuls p_x positive Werte an. Startet das Ion dagegen in die dem Detektor entgegen gesetzte Richtung, so nimmt der Impuls negative Werte an. Anhand der Flugzeiten wird deutlich, dass C^+ -Ionen, die in Richtung des Ionendetektors starten, infor-

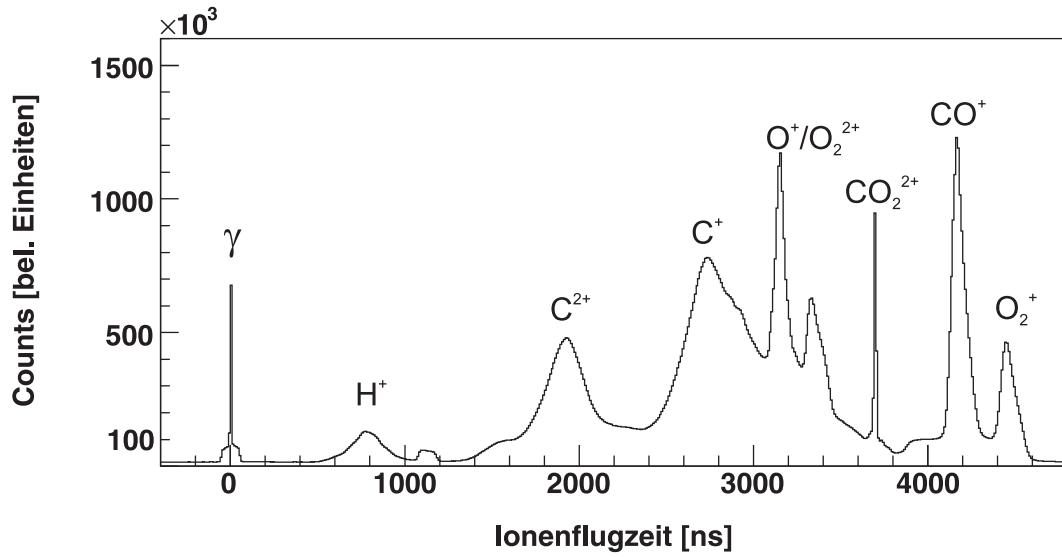


Abb. 7.1.: Flugzeitverteilung der Fragmente von CO_2 -Molekülen nach dem Elektroneneinfang durch Ar^{8+} .

ge ihres Massenunterschiedes zeitlich immer vor den O^+ -Ionen detektiert werden. Für die Wahl eines richtigen Ereignisses kann man somit fordern: Immer wenn die Flugzeit des ersten detektierten Teilchen geringer als 2740 ns ist, dann war das erste gemessene Fragment ein C^+ -Ion.

	C^+	O^+
$p_x = 127,25$ a.u.	2318,46 ns	2740,45 ns
$p_x = 0$ a.u.	2731,72 ns	3154,31 ns
$p_x = -127,25$ a.u.	3145,08 ns	3567,07 ns

Tab. 7.1.: Flugzeiten der C^+ - und O^+ -Ionen mit einer kinetischen Anfangsenergie von 10 eV (entspricht einem Anfangsimpuls $p_x = 127,25$ a.u.). Ionen mit positiven Impulsen starten in Richtung des Detektors und Ionen mit negativen Impulsen starten entgegen der Richtung des Detektors.

Um die Ereignisse zu identifizieren, bei denen das C^+ -Ion in die entgegengesetzte Richtung des Detektors gestartet ist, nutzt man nun die Impulserhaltung, die von den drei Teilchen erfüllt werden muss. Dazu berechnet man für jede mögliche Teilchenkombination die Impulse und schaut bei welchem die Impulssumme minimal ist, also die Impulserhaltung am besten erfüllt wird. Die Kombination, bei welcher der Summenimpuls am kleinsten ist, wird dann dem tatsächlichen Ereignis zugeordnet. Nach der Ereignisanalyse stehen noch ca. 65 % der ursprünglichen Daten für die weitere Analyse zur Verfügung. Aufgrund der geringen Impuls-

änderung des Projektils beim Stoß kann der Projektilimpuls bei dieser Suche vernachlässigt werden.

Für eine kinematisch vollständige Untersuchung der inelastischen Stoßreaktion $\text{Ar}^{8+} + \text{CO}_2$ müssen zusätzlich zu den Recoilionen auch die koinzident vermessenen Ereignisse des Projektildetektors berücksichtigt werden. Diese können Aufschluss über die Art der Einfangreaktion und über die möglichen Relaxationsprozesse im Target- und/oder Projektilion geben (vgl. Abschnitt 4.3). In den folgenden Unterkapiteln sollen zunächst mit den Ladungszuständen der Projektilionen nach der Reaktion die offenen Reaktionskanäle identifiziert werden. Im weiteren Verlauf werden diese Kanäle nach stoßinternen Größen, wie zum Beispiel dem Winkel zwischen Molekül- und Strahlrichtung, differenziert. Dabei steht vor allem die Frage im Vordergrund, ob es eine Vorzugsrichtung für die Ionisation des Kohlenstoffdioxidmoleküls gibt. Anschließend sollen für ausgewählte Reaktionskanäle die Zerfallsmechanismen bestimmt und untersucht werden. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich dann mit der Frage ob die determinierten Reaktionsmechanismen gezielt durch experimentell zugängliche Parameter kontrolliert werden können.

7.1. Identifikation der Reaktionskanäle

Um die möglichen Endzustände bei der Reaktion von langsamen Ar^{8+} -Ionen mit CO_2 -Molekülen zu ermitteln, werden aus den Rohdaten, wie in Kapitel 6 beschrieben, die Auftrefforte auf dem Detektor und die Flugzeiten der ionischen Fragmente bestimmt. Mit den Ionenflugzeiten kann dann ein PIPICO-Diagramm für den 3-Teilchenaufbruch, wie in Abschnitt 6.4.1 geschildert, erstellt werden. Die in diesem Spektrum dargestellten Geraden können den Aufbruchkanälen der Reaktion zugeordnet werden, indem sie nach Gleichung 6.41 durch Variieren der Massen und Ladungen der Reaktionspartner identifiziert werden. Abbildung 7.2 a) zeigt das PIPICO-Spektrum aller gemessenen Daten des 3-Teilchenaufbruchs und Abbildung 7.2 b) zeigt den präparierten Reaktionskanal $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$. Verwendet man eine flugzeitfokussierende Spektrometergeometrie, so werden Aufbruchkanäle, bei denen die Summenimpulse der aufgetragenen Teilchen in Flugzeitrichtung, d.h. in x-Richtung, minimal werden, durch eine diagonale Gerade identifiziert. Abbildung 7.2 c) und d) zeigen die Mittelung der Impulse eines der Ionen gegen die Summenimpulse der beiden anderen Ionen für die verbleibenden y- und z-Richtung. Eine Gerade unter 45° zeigt, dass die Impulserhaltung zwischen den drei Teilchen erfüllt ist.

Um den Endzustand jedoch lückenlos zu beschreiben, muss man auch den Ladungszustand

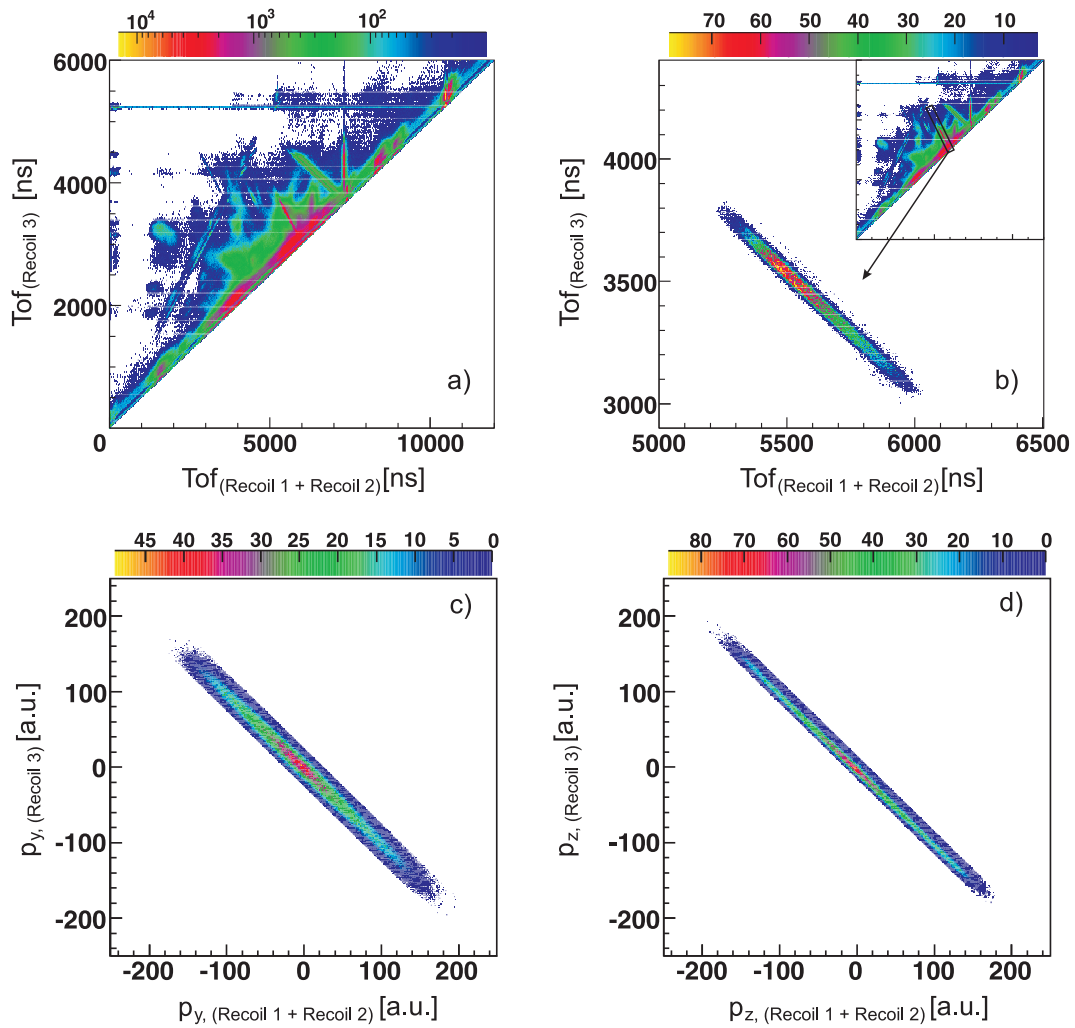


Abb. 7.2.: 3-Teilchen PIPICO-Diagramm für die verschiedenen Ladungsaufbrüche des CO₂-Moleküls. a) zeigt das gesamte Spektrum, b) zeigt die präparierte PIPICO-Linie des Aufbruchs C⁺ + O⁺ + O⁺. c) + d) zeigen für diesen Aufbruch den Summenimpuls der ersten beiden Ionen in Abhängigkeit des Impulses des dritten Recoils für die restlichen beiden Raumrichtungen. Eine Diagonale unter 45° deutet darauf hin, dass die Impulserhaltung in der Flugzeitrichtung bzw. in den restlichen Raumrichtungen zwischen den 3 Recoilionen erfüllt ist.

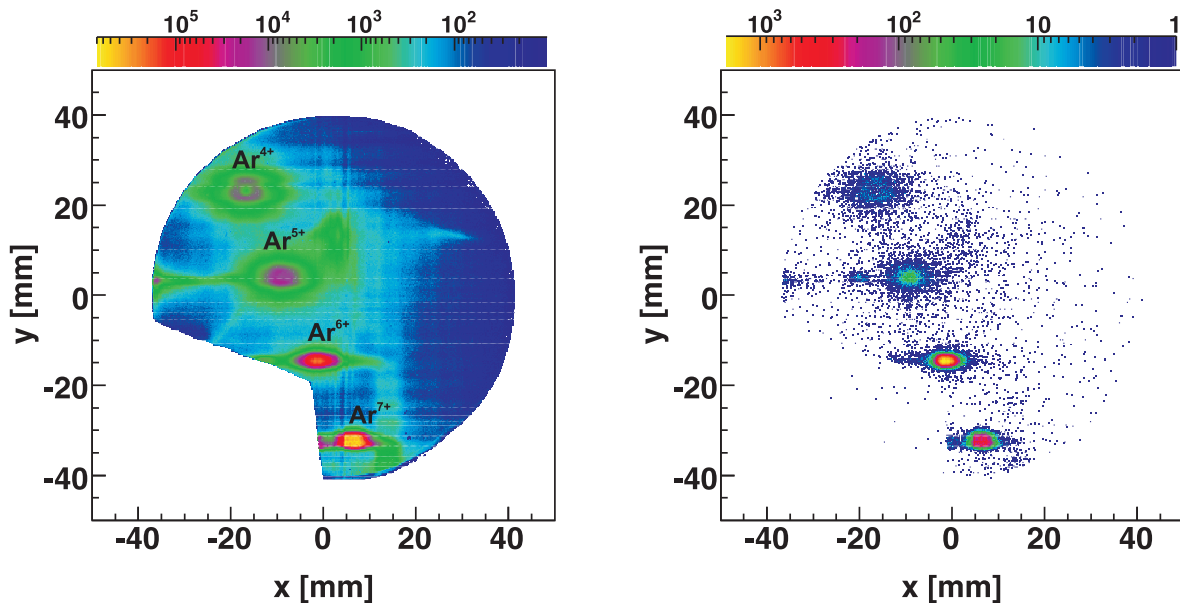


Abb. 7.3.: Ortsbild des Projektildetektors in mm; Die Ladungszustände der Projektilionen werden durch ein elektrisches Feld separiert und treffen an verschiedenen Stellen auf dem Detektor auf. links: Ladungszustände des gesamten Datensatzes; rechts: für den Reaktionskanal $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$

des Projektilions beziehungsweise die, wenn auch minimale, Impulsänderung des Projektils berücksichtigen. Einen Überblick über die Ladungszustände des Projektils, wenn das CO_2^{3+} -Ion in drei einfach geladenen Fragmente zerfällt, bekommt man bei der näheren Betrachtung des Ortsbild des Projektildetektors. In Abbildung 7.3 ist die entsprechende x- und y-Richtung des Projektilortes für den ausgewählten Aufbruch dargestellt. Nach dem Einfangprozess in der Reaktionszone werden die Projektile mit einem horizontalen, elektrischen Feld nach ihren Ladungszuständen analysiert, und landen somit an verschiedenen Stellen auf dem Detektor. Zusätzlich wirkt aber bereits im Spektrometer ein sehr hohes elektrisches Feld von 39 V/cm in x-Richtung auf die Projektilionen, so dass diese je nach Ort und Zeitpunkt der Umladung eine zusätzliche horizontale Ablenkung erfahren. Dadurch liegen die Umladungsflecken in Abb. 7.3 nicht auf einer vertikalen Linie übereinander, sondern weisen eine leichte waagerechte Verschiebung auf. Die Form der Flecke wird durch die Stoßdynamik bestimmt und man kann aus ihnen den Streuwinkel und somit den Stoßparameter des Stoßes ermitteln. Der unterste, sichtbare Fleck entspricht den Ar^{7+} -Ionen, welche aus einer Ein-Elektronen-Einfangreaktion (SC = Single Capture¹) stammen. Der nächst höherliegende Fleck stammt von den Ar^{6+} -Ionen, die aus einer Zweifach-Elektronen-Einfangreaktion (DC = Double Capture) stammen und die restlichen zwei Flecken haben entsprechend ihren Ursprung bei den Ar^{5+} und Ar^{4+} -Ionen, die aus den Dreifach- und Vierfach-Elektronen-Einfangreaktionen (TC = Triple Capture und

¹aus dem Englischen: „single = einfach“, „double = zweifach“, „triple = dreifach“ und „quadruple = vierfach“

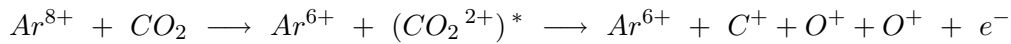
C ⁺ + O ⁺ + O ⁺	
SC	23,9 %
DC	70,9 %
TC	2,5 %
QC	1,4 %

Tab. 7.2.: Prozentuale Verteilung der Ladungszustände des Projektils für den Aufbruch $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$

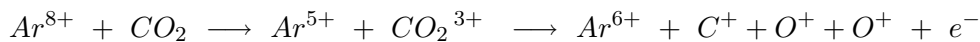
QC = Quadruple Capture) stammen. Im Gegensatz zu den Ladungszuständen aus den Umladungsreaktionen weist der primäre Ar^{8+} -Strahl eine wesentlich höhere Intensität auf. Da diese Primärionen jedoch keine Informationen aus den Reaktionen enthalten, werden sie in einem Faraday-Becher, der sich unterhalb des Detektors befindet, vernichtet. Ein weiterer, sehr intensiver Umladungsfleck bei dieser Messung ist derjenige, bei dem eine Umladung vor der Reaktionszone im Restgas zu Ar^{7+} -Ionen stattfindet, diese aber anschließend an keiner weiteren Reaktion beteiligt sind. Zwar wird mittels des elektrischen Säuberungsfeldes vor dem Spektrometer dafür gesorgt, dass nur Ar^{8+} -Ionen in die Reaktionszone gelangen, allerdings können aufgrund der geometrischen Anordnung der Kondensatorplatten bezüglich des einfallenden Ionenstrahls trotzdem ein Teil der Ar^{7+} Ionen ungehindert in die Reaktionszone gelangen. Eine Vielzahl dieser umgeladenen Ar^{7+} -Ionen sind dann in der Reaktionszone an keiner weiteren Reaktion beteiligt und treffen anschließend, nach der elektrischen Analyse durch das vertikale, elektrische Feld, in Höhe der „echen“ Ar^{7+} -Ionen aus der Reaktion auf den Detektor. Ähnlich wie der Primärstrahl enthalten auch diese „falschen“ Ionen keine Informationen über die stattgefundenen Reaktionen und werden daher mit einer Blende von dem Detektor abgeschirmt. Der Ausschnitt der Blende ist in Abbildung 7.3 im unteren linken Bildteil zu erkennen. Der Faraday-Becher ist in diesem Spektrum nicht zu erkennen, da er sich unterhalb des Detektors befindet.

Für den zu untersuchenden Reaktionskanal $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ wird deutlich (siehe linkes Spektrum in Abbildung 7.3), dass sowohl die erwarteten Ar^{5+} -Ionen detektiert wurden, jedoch mit einer sehr viel größeren Häufigkeit, zu erkennen an der hohen Intensität des Umladungsflecks, auch Ar^{6+} -Ionen aus der Reaktion hervorkamen. Projektilionen mit Ladungszustand $q = 7$ und $q = 4$ konnten bei diesem Aufbruch ebenfalls detektiert werden. In Tabelle 7.2 sind die prozentualen Werte für die entsprechenden Zerfallskanäle gezeigt.

Die Prägnanz des Ladungszustands Ar^{6+} im Vergleich zum Ladungszustand Ar^{5+} lässt sich durch die in Kapitel 4.3 beschriebenen Autoionisationsprozesse erklären. Dabei führen sowohl Autoionisationsprozesse im Targetmolekül als auch im Projektilion zu identischen Endzuständen:

Autoionisation des Targets:

Bei der Ionisation des Targets werden zwei Elektronen von dem hochgeladenen Ar^{8+} -Projektilion eingefangen. Ein drittes Elektron wird aufgrund der wirkenden Coulombkräfte in einen energetisch höheren Zustand angeregt. Nach dem Stoß kann das angeregte Elektron des $(\text{CO}_2^{2+})^*$ -Ions eine, durch die Ionisation entstandene, Vakanz in einem tieferen Energieniveau auffüllen und die dabei frei werdende Energie an ein anderes, gebundenes Elektron im Molekül abgeben. Ist die ausgetauschte Energie ausreichend groß, so kann dieses gebundene Elektron den Molekülverbund verlassen und es bleibt ein dreifach positiv geladenes CO_2 -Molekül zurück. Im weiteren Reaktionsverlauf fragmentiert dann dieses CO_2^{3+} -Molekül über verschiedenen Zerfallskanäle in drei einfach geladenen Ionen.

Autoionisation des Projektils:

Hier kann das Projektilion bereits während des Stoßes drei Elektronen aus dem CO_2 -Molekül einfangen. Dabei werden die Elektronen häufig in höhere Energieniveaus im Projektilion eingefangen, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit für nachfolgende Autoionisationsprozesse in diesem erhöht. Ähnlich wie bei der Autoionisation im Target, können die höhere Zustände eingefangenen Elektronen in Vakanz tieferer Energieniveaus fallen und dabei die überschüssige Energie an ein anderes, gebundenes Elektron abgeben, welches dann das Ion verlassen kann.

Um nun eindeutig beweisen zu können, welcher dieser beiden Prozesse am wahrscheinlichsten ist, müssten zusätzlich zu den Recoilionen und den Projektilionen auch die freigesetzten Elektronen vermessen werden. Dies war jedoch bei dem hier beschriebenen Experiment aus folgenden Gründen nicht möglich:

1. Der genaue Zeitpunkt der Autoionisation ist nicht bekannt: die Projektilionen können zum Beispiel auch erst nach dem Verlassen des Spektrometers autoionisieren, so dass die Elektronen mit den vorhandenen Detektoren nicht nachgewiesen werden können.
2. Werden die Elektronen dagegen im Spektrometer erzeugt, so können sie mittels des elektrischen Feldes, welches am Spektrometer anliegt, auf einen weiteren Detektor geleitet werden. Dieses Messprinzip liefert allerdings nur für niederenergetische Elektronen eine

Detektionseffizient von 100% sowohl für die Ionen als auch für die Elektronen. Damit auch hochenergetische Elektronen mit voller Raumwinkelakzeptanz gemessen werden können, müsste das elektrische Feld weiter erhöht werden, so dass sich die Auflösung der Recoilionen verschlechtert. Überlagert man jedoch dem elektrischen Feld ein zusätzliches, magnetisches Feld (typischerweise mit Feldstärken bis zu 15 Gauss), welches die Elektronen im Spektrometer auf Spiralbahnen auf den Detektor lenkt, so können auch hochenergetische Elektronen mit vollem Raumwinkel und niedrigem, elektrischen Feld detektiert werden [Mos96]. Bei langsamen Ionenstößen würde ein solch magnetisches Feld jedoch auch stark auf die sehr langsamen, hochgeladenen Projektilionen wirken, so dass eine zufriedenstellende Strahlführung in der Kammer nur bedingt möglich wäre. Sowohl bei dem Messprinzip mit überlagertem Magnetfeld als auch bei demjenigen mit reinem elektrischen Feld können die hochenergetischen Elektronen und die Recoilionen also nicht zufriedenstellend mit einem Raumwinkel von 4π vermessen werden. Man könnte jedoch bei dieser Messung auf die Detektion der schnellen Elektronen im vollen Raumwinkel verzichten und nur diejenigen detektieren, die in einem kleinen Raumwinkelement auf den Detektor treffen. Allerdings würde sich dadurch die experimentelle Statistik drastisch verschlechtern.

Die unterschiedlichen Autionisationsprozesse können allerdings nicht nur durch eine direkte Messung der Elektronen voneinander unterschieden werden, sondern auch durch eine indirekte Messung über die Projektil- und Recoilimpulse. In Gleichung 6.31 in Kapitel 6.2 wurde der Q-Wert einer Reaktion eingeführt. Mit diesem kann die Differenz der Bindungsenergien der Elektronen im Projektil vor und nach der Reaktion bestimmt werden. Bei genauer Kenntnis der Energieniveaus im Projektil kann dann aus der Differenz auf die elektronisch angeregten Zustände des Projektils geschlossen werden.

Des Weiteren hängt der Q-Wert aber auch linear vom Impuls des Recoilions [Sch00b] in z-Richtung ab und kann bei genügend guter Auflösung als Q-Wert-Differenz in Form von vertikalen, sogenannten Capturelinien direkt im Ortsbild des Recoildetektors abgelesen werden. Typischerweise sind solche Capturelinien beim Einfang eines Elektrons in die Unterschalen derselben Hauptschale (z.B. 4s, 4p, 4d, etc.) um wenige Elektronenvolt voneinander getrennt. In Arbeiten von Fischer *et al.* [Fis02] ist der Einfach-Elektroneneinfang aus Heliumatomen durch Ne^{7+} - und Ne^{8+} -Ionen untersucht worden. Die typischen Q-Wert-Diagramme in der dortigen Abbildung 4 zeigen eine Q-Wert-Differenz zwischen der 4p- und der 4d, 4f-Schale von etwa 1 eV. Eine derart gute Q-Wert-Auflösung konnte hier aufgrund der viel höheren Recoilimpulse beim CO_2 -Molekül nicht erzielt werden. Demnach sind auch die Capturelinien im Ortsbild des Recoildetektors nicht sichtbar.

Neben der Möglichkeit die Reaktionskanäle vollständig über den Q-Wert der Reaktion zu identifizieren, kann man die Zerfallskanäle auch qualitativ über den Wirkungsquerschnitt

SC (m=1)	53·10 ¹⁶ cm ²
DC (m=2)	26·10 ¹⁶ cm ²
TC (m=3)	21·10 ¹⁶ cm ²
QC (m=4)	11·10 ¹⁶ cm ²

Tab. 7.3.: Absolute Wirkungsquerschnitte der Reaktion $\text{Ar}^{8+} + \text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^{m+}$ nach [Bar85] für Ladungszustände im Targetatom bis $m=4$. Eine genaue Kenntnis der Endzustände des Projektils ist nicht bekannt.

einer Reaktion bestimmen. Der Wirkungsquerschnitt ist ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit und variiert von System zu System. *Bárány et al.* [Bar85] haben die absoluten Wirkungsquerschnitte für das Stoßsystem $\text{Ar}^{8+} + \text{Ar}$ vermessen. Aufgrund der minimalen Massenunterschiede zwischen Argonionen ($m = 40$ amu) und Kohlenstoffdioxid ($m = 44$ amu) kann das von *Bárány* untersuchte Stoßsystem sehr gut mit dem hier diskutierten Stoßsystem $\text{Ar}^{8+} + \text{CO}_2$ verglichen werden. In Tabelle 7.3 sind die absoluten Wirkungsquerschnitte der Einfangreaktionen ohne Kenntnis des Projektilendzustands dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt der absolute Wirkungsquerschnitt vom einfachen Elektroneneinfang hin zum vierfachen Elektroneneinfang ab. Informationen über Autoionisationsprozesse sowohl im Projektil als auch im Target wurden bei diesen Werten nicht berücksichtigt.

Berücksichtigt man dagegen Autoionisationsprozesse im Target (siehe Tabelle 7.4), so wird deutlich, dass mit zunehmender Anzahl der Autoionisationsprozesse im Target der absolute Wirkungsquerschnitt der Reaktion abnimmt. Das heißt, dass Reaktionen, die zum Endzustand m des Targets führen, also wesentlich wahrscheinlicher sind, wenn dieser Endzustand über eine direkte Einfangreaktion durch das Projektil anstatt über eine anschließende Autoionisationen im Target entsteht.

Um nun eine qualitative Aussage darüber zu treffen, ob der untersuchte Reaktionskanal $\text{Ar}^{8+} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ar}^{6+} + \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ durch eine Autoionisation im Target oder im Projektil entsteht, werden in Tabelle 7.5 die absoluten Wirkungsquerschnitte für ein dreifach ionisiertes Argontarget dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Anzahl der Autoionisationsprozesse im Target der absolute Wirkungsquerschnitt der Reaktion abnimmt (er fällt von $16 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$ auf $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$). Des Weiteren zeigt sich auch, dass der Wirkungsquerschnitt

k	n = 0	n = 1	n = 2
1	53·10 ¹⁶ cm ²	23·10 ¹⁶ cm ²	3·10 ¹⁶ cm ²
2	3·10 ¹⁶ cm ²	16·10 ¹⁶ cm ²	5·10 ¹⁶ cm ²
3	2·10 ¹⁶ cm ²	5·10 ¹⁶ cm ²	5·10 ¹⁶ cm ²

Tab. 7.4.: Absolute Wirkungsquerschnitte nach [Bar85] für Capturereaktionen mit anschließender Autoionisation des Targetatoms: $\text{Ar}^{8+} + \text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}^{(8-k-?) +} + \text{Ar}^{(k+n)+} + \text{ne}^- + ?\text{e}^-$

$\text{Ar}^{7+} + \text{Ar}^{3+}$	WQ = $21 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$
$\text{Ar}^{6+} + \text{Ar}^{3+} + 1e^-$	WQ = $16 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$
$\text{Ar}^{7+} + \text{Ar}^{3+}$	WQ = $21 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$
$\text{Ar}^{7+} + \text{Ar}^{3+} + 2e^-$	WQ = $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$

Tab. 7.5.: Absolute Wirkungsquerschnitte für Reaktionen mit einem Endzustand des Targetatoms vom $m = 3$ (siehe Text).

größere Werte annimmt, wenn keine Informationen über Autoionisationsprozesse im Target vorhanden sind. Dies lässt erneut den Schluss zu, dass nach dem Elektroneneinfang eine Autoionisation im Projektil am wahrscheinlichsten ist. Für den diskutierten Reaktionskanal bedeutet dies, dass der Endzustand $\text{Ar}^{6+} + \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ vornehmlich durch einen dreifachen Elektroneneinfang mit anschließender Autoionisation des Projektils entsteht. Diese Aussage ist umso treffender, wenn man bedenkt, dass die Elektronen in hohe elektronische Zustände im Projektil gefangen werden und somit wesentlich leichter durch Autoionisationsprozesse das Projektil auch wieder verlassen können.

Neben dem betrachteten Endzustand $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ sind in dem PIPICO-Diagramm in Abbildung 7.2 noch Aufbrüche zu erkennen, die auf weitere Reaktionskanäle hinweisen. Diese zeigen ebenfalls eine erkennbare Abhängigkeit vom gemessenen Ladungszustand des Projektils. In den Abbildungen 7.4 und 7.5 sind die PIPICO-Diagramme für die verschiedenen Endzustände des Projektils für einen 2-Teilchenaufbruch und für einen 3-Teilchenaufbruch dargestellt. SC, DC, TC und QC beziehen sich hier wieder auf die Endzustände des Projektilions (SC: $q = 7$, DC: $q = 6$, TC: $q = 5$ und QC = 4) und geben keinen Aufschluss über Autoionisationsprozesse im Projektil. Abbildung 7.4 zeigt die 2-Teilchen PIPICO-Diagramme, aufgetragen ist die Flugzeit des zweiten Recoilions gegen die Flugzeit des ersten Recoilions in ns. Vergleicht man die Spektren des 2-Teilchenaufbruchs miteinander, so lassen sich sowohl im SC- als auch im DC-Spektrum gut sichtbare diagonale Linien finden. Geht man weiter zu niedrigeren Ladungszuständen des Projektils, so verschwimmen diese Linien zu größeren Inseln. Wie bereits in Kapitel 6.4.1 beschrieben entstehen solche Inseln, wenn die Impulserhaltung durch die beiden aufgetragenen Teilchen nicht erfüllt wird. Sie können also entweder auf einen möglichen 3-Teilchenaufbruch oder aber auch auf Reaktionen aus dem Restgas hinweisen, bei denen das erste und das zweite detektierte Teilchen nicht aus demselben Ereignis stammen. Bei den höheren Ladungszuständen des Projektils sind dagegen intensive Linien zu erkennen. Am prägnantesten in beiden Spektren ist die mit „ $\text{CO}^+ + \text{O}^+$ “ gekennzeichnete Linie. Ihr Verlauf unter 45° zu den Achsen bedeutet, dass die beiden Fragmente den gleichen Ladungszustand q besitzen. Diese Linie identifiziert den Aufbruch $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$. Sie weist für den SC-Zustand eine wesentlich höhere Intensität als für den DC-Zustand auf und ist somit wieder ein deutliches Indiz für stattfindende Autoio-

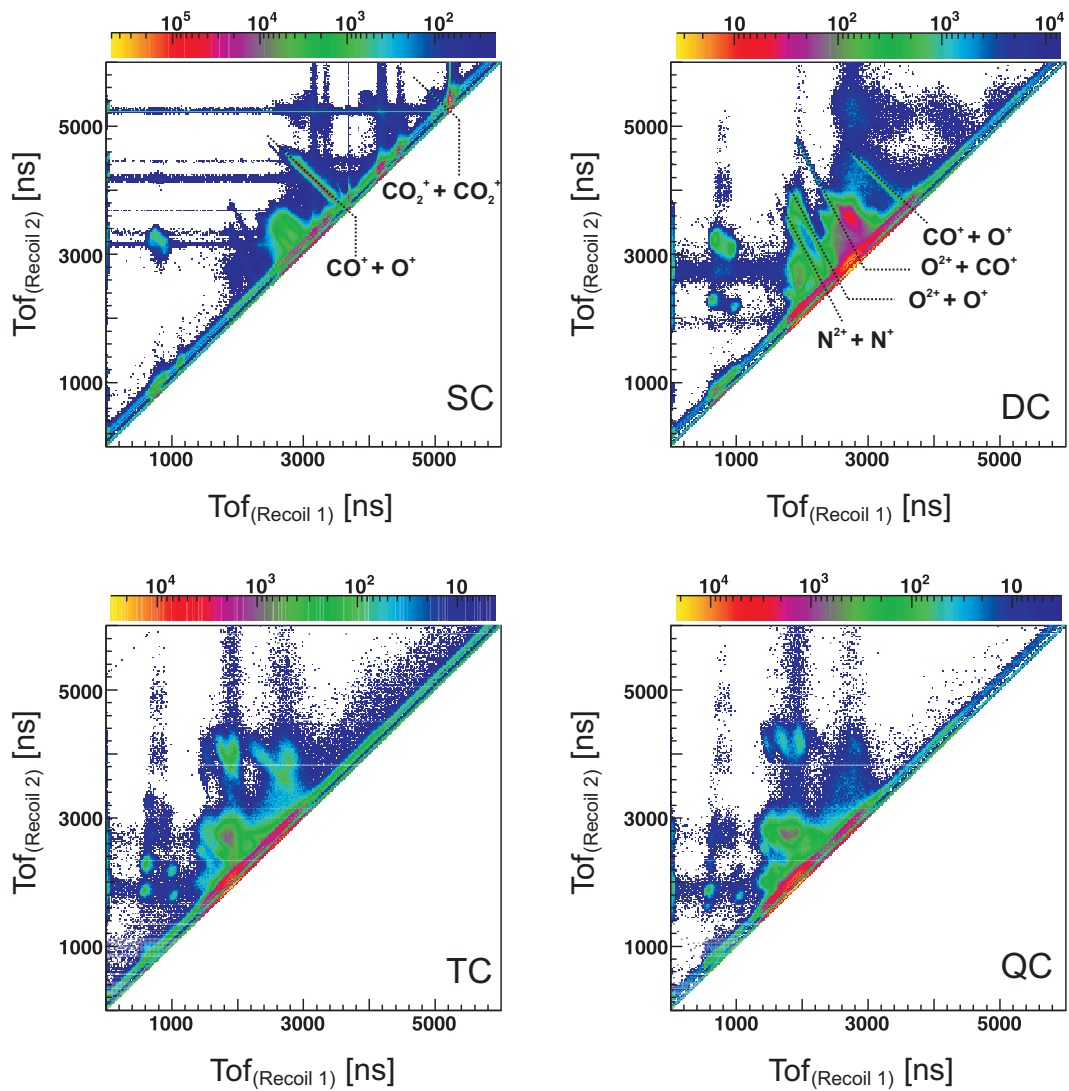


Abb. 7.4.: 2-Teilchen PIPICO-Spektren mit Bedingungen auf die verschiedenen Ladungszustände des Projektils; SC: Single Capture ($q_{Projektil} = 7$), DC: Double Capture ($q_{Projektil} = 6$), TC: Triple Capture ($q_{Projektil} = 5$), QC: Quadruple Capture ($q_{Projektil} = 4$). oben: Anhand der PIPICO-Linien können die 2-Teilchenaufbrüche eindeutig identifiziert werden. unten: Bei höheren Ladungszuständen des Projektil lassen sich keine PIPICO-Linien identifizieren, d.h. die aufgetragenen Teilchen erfüllen die Impulserhaltung nicht.

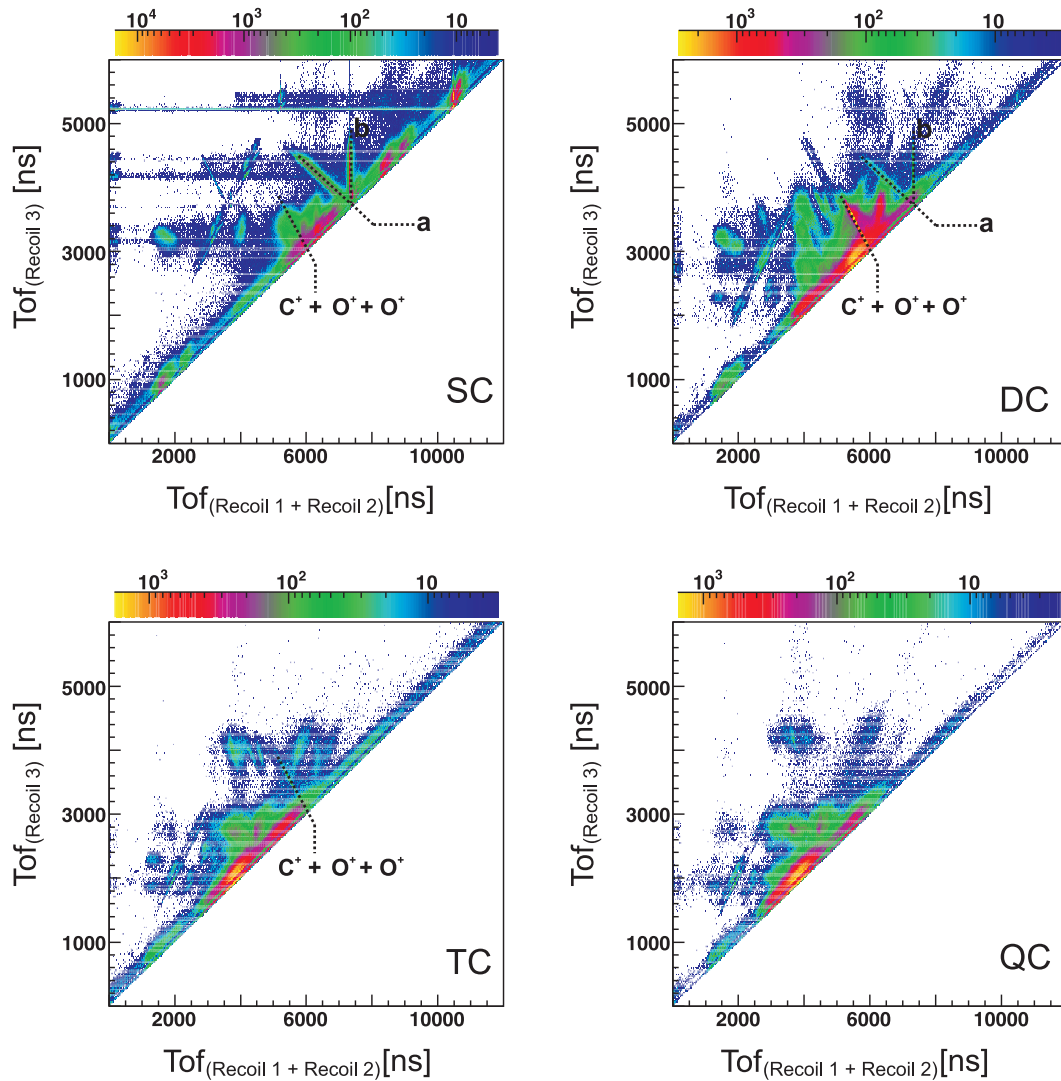


Abb. 7.5.: 3-Teilchen PIPICO-Spektren mit Bedingungen auf die verschiedenen Ladungszustände des Projektils; SC: Single Capture ($q_{Projektil} = 7$), DC: Double Capture ($q_{Projektil} = 6$), TC: Triple Capture ($q_{Projektil} = 5$), QC: Quadruple Capture ($q_{Projektil} = 4$). Die PIPICO-Linie des $C^+ + O^+ + O^+$ Aufbruch ist deutlich für den Single, Double und Triple Capture zu erkennen. Das QC-Spektrum zeigt keine klaren Linien, d.h. die aufgetragenen Teilchen erfüllen die Impulserhaltung nicht.

nisationsprozesse im Projektilion. Neben dieser stark ausgeprägten Linie im DC- Spektrum existieren noch weitere diagonale Linien, die bei kleineren Flugzeiten der ionischen Fragmente liegen (bei ca. 3000-3200 ns). Diese Linien haben ihren Ursprung in der Ionisation der Restgasmoleküle, wie zum Beispiel von O_2 - oder N_2 -Molekülen.

Verlaufen die PIPICO-Linien nicht in einem Winkel von 45° zu den Achsen, sondern „knicken“ zu einer der Achsen hin ab, dann besitzen die beiden aufgetragenen Recoilionen nicht mehr den gleichen Ladungszustand. Dies ist gut bei den sogenannten Restgaslinien - „ $N^{2+} + N^+$ “ bzw. „ $O^{2+} + O^+$ “ - zu erkennen. Auch hier fällt auf, dass die beiden Linien im DC- Spektrum am intensivsten sind und somit ebenfalls Autoionisationen im Projektil stattfinden. Eine weitere Linie im SC-Spektrum ist die des CO_2 -Cluster Aufbruchs. Da jedoch CO_2 -Gas bereits bei sehr geringen Drücken zur Clusterbildung neigt, ist es nicht verwunderlich, dass auch dieser Aufbruch zu einer Linie im PIPICO-Diagramm führt.

Abbildung 7.5 zeigt die PIPICO-Diagramme des 3-Teilchenaufbruchs für die verschiedenen Ladungszustände des Projektils. Hier ist die Flugzeit des dritten Recoilions gegen die Summenflugzeit der ersten beiden Recoilionen aufgetragen. Am deutlichsten treten drei Linien „a“, „b“ und „ $C^+ + O^+ + O^+$ “ hervor, die sowohl im SC- als auch im DC-Spektrum zu sehen sind. Die Linien „a“ und „b“ sind am intensivsten beim Single Capture, während die dritte Linie „ $C^+ + O^+ + O^+$ “ am deutlichsten im Spektrum des Double Captures ist. Der Mittelpunkt dieser dritten Linie liegt bei einer Summenflugzeit des 1. und 2. Recoils von 6000 ns und einer Flugzeit des 3. Recoils von 3200 ns. Die Lage der Linie im Spektrum ist nicht diagonal unter 45° zu den Achsen. Anders jedoch als in einem 2-Teilchen PIPICO-Diagramm weist hier eine Diagonale unter 45° zu den Achsen auf einen ungleichen Ladungsaufbruch zwischen den Ionen hin. Das liegt daran, dass in einem 3-Teilchen PIPICO-Diagramm die x-Achse durch die Summenflugzeit des 1. und 2. Recoils bestimmt ist und somit kein linearer Zusammenhang zwischen der Flugzeit und den Ladungen der Ionen besteht (vergleiche Gleichung 6.41). Die Variation der Massen und Ladungen und die Berechnung der Flugzeiten nach Gleichung 6.41 führt hier zu dem Ergebnis, dass diese intensive Linie tatsächlich die Recoilenzustände $C^+ + O^+ + O^+$ charakterisiert. Bei genauerer Betrachtung der Spektren zeigt sich, dass dieser Kanal auch für die Ladungszustände $q=5$ und $q=7$ des Projektils gut zu erkennen ist. Die Sichtbarkeit bzw. die Intensität der Linie für die verschiedenen gemessenen Ladungszustände des Projektilions ist identisch mit den prozentualen Werten in Tabelle 7.2.

Die mit „a“ und „b“ gekennzeichneten Linien sind am deutlichsten im SC-Spektrum des 3-Teilchen PIPICO-Diagramms zu erkennen. Linie „a“ verläuft unter 45° zu den Achsen, während Linie „b“ parallel zur vertikalen Spektrumsachse verläuft. Dieser senkrechte Verlauf bedeutet, dass die Summenflugzeit des 1. und 2. Recoilions für jedes Event konstant ist, während die Flugzeit des 2. Recoilions zwischen 3800 ns und 4200 ns variiert. Simuliert man nach

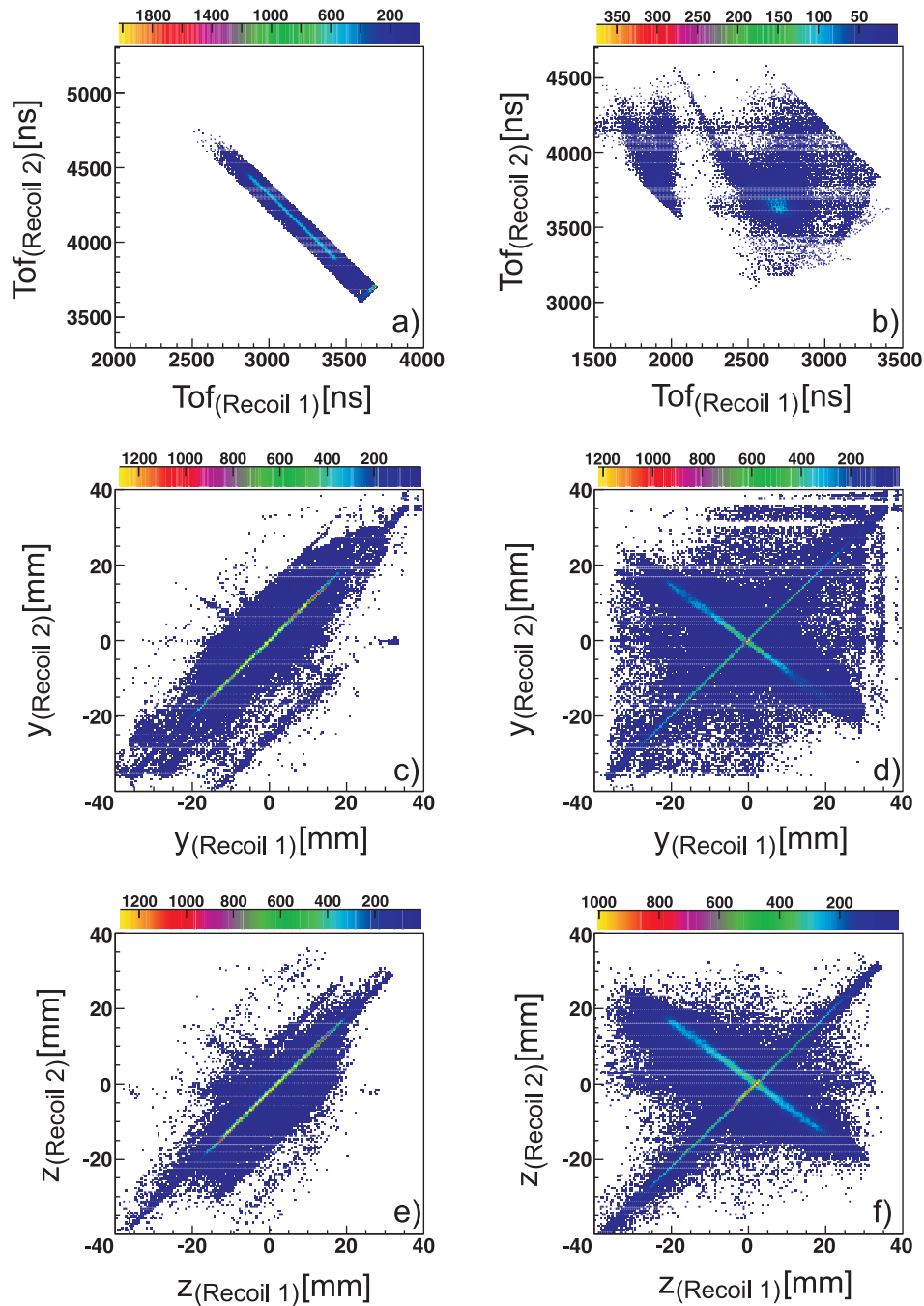


Abb. 7.6.: Nachweis der ionischen Rückkopplung im MCP und der Reflexion der Signale an den Anodenenden: Spektren a), c) und e) mit einer Bedingung auf Linie „b“ im 3-Teilchen PIPICO-Diagramm (Abb. 7.5); Spektren b), d) und f) mit einer Bedingung auf Linie „a“ im SC-Spektrum des 3-Teilchen Diagramms. In a) und b) sind die Flugzeiten des zweiten Recoilions gegen die Flugzeit des ersten Recoils aufgetragen. In Spektrum a) ist deutlich der lineare Zusammenhang zwischen den beiden Flugzeiten zu erkennen, d.h. die Impulserhaltung wird durch die beiden Recoilionen erfüllt. In b) kann ein solcher linearer Zusammenhang nicht bestätigt werden. Spektren c) und e) bzw. d) und f) zeigen die Abhängigkeit der Auftrefforte auf dem Detektor des zweiten Recoilions in Abhängigkeit vom ersten Ion. Ein linearer Zusammenhang zwischen den Auftrefforten zeigt auch hier, dass die Impulserhaltung zwischen den Ionen erfüllt ist und demnach die Linie im 3-Teilchen PIPICO-Diagramm ein Artefakt des 2-Teilchenaufbruchs ist, welches durch Rückkopplungen im MCP entsteht. In d) und f) ist eine zweite, um 90° gedrehte Diagonale zu erkennen. Diese entsteht aufgrund von Signalreflexionen an den Anodenenden.

Gleichung 6.41 für verschiedene Teilchenkombinationen die Flugzeiten der Ionen, so zeigt sich, dass dieser Reaktionskanal vollständig durch ein O^+ - und zwei CO^+ -Ionen beschrieben wird. Eine solche Teilchenkombination kann unmöglich aus einem 3-Teilchenaufbruch hervorkommen und lässt eher darauf schließen, dass es sich nicht um einen *echten* Zerfallskanal handelt, sondern ein Artefakt des 2-Teilchenaufbruchs darstellt. Als ein Artefakt könnte eine PIPICO-Linie zum Beispiel dann auftreten, wenn ein Teilchen des Aufbruchs im Detektor doppelt gewertet würde. Dies kann entweder durch Rückkopplungen² im MCP oder durch Reflektion³ der Signale an den Anodenenden auftreten. Um zu untersuchen, ob es sich um ein solches Artefakt handelt, kann man die Flugzeiten des ersten Recoils gegen die Flugzeit des zweiten Recoils mit einer Bedingung auf Linie „b“ auftragen (Abb. 7.6). Abbildung 7.6 a) zeigt deutlich einen linearen Zusammenhang zwischen den Flugzeiten, ähnlich der Diagonalen „ $CO^+ + O^+$ “ in Abbildung 7.4. Das heißt, die Impulserhaltung wird durch die ersten beiden Recoilionen vollständig erfüllt. In Abbildung 7.6 c) + e) sind die Auftrefforte in y- und z-Richtung der ersten beiden Recoilionen gegeneinander aufgetragen. Auch hier wird der lineare Zusammenhang deutlich, d.h. Linie „b“ identifiziert keinen *echten* 3-Teilchenaufbruch.

Auch Linie „a“ in Abbildung 7.5 kann durch die Variation der Ladungen und Massen keinem echten 3-Teilchenaufbruch zugeordnet werden. Handelt es sich bei dieser PIPICO-Linie ebenfalls um ein Artefakt des 2-Teilchenaufbruchs? Die Visualisierung der Impulserhaltung zwischen dem ersten und dem zweiten Recoilion in Abbildung 7.6 b) zeigt keine lineare Abhängigkeit. Dagegen zeigen die Spektren 7.6 d) + f) eine klare lineare Abhängigkeit der Auftrefforte voneinander. Anders als jedoch in den Spektren für Linie „b“ ist hier noch eine zweite, um 90° zur Diagonalen gedrehte Schräglinie zu sehen. Diese zweite Diagonale entsteht durch Reflektion der Signale an den Anodenenden. Aufgrund dieser Reflektion treffen die *echten* und die reflektierten Signale nicht mehr in der zeitliche korrekten Reihenfolge auf die Anodenenden. Dadurch erfüllen die Fragmente in der späteren Analyse nicht mehr die Impulserhaltung und führen somit zu den Inseln in Abb. 7.6 b).

Die Auswertung der PIPICO-Diagramme nach den verschiedenen Endzuständen des Projektions zeigt also, dass sowohl der 2-Teilchenaufbruch des CO_2 -Moleküls in CO^+ und O^+ sowie der 3-Teilchenaufbruch in C^+ , O^+ und O^+ die dominanten Reaktionskanäle bei Stoßprozessen mit langsamen Ar^{8+} -Ionen darstellen. Neben diesen beiden intensiven Aufbruchskanälen konnten weitere, gut ausgeprägte Endzustände nur bei dem 2-Teilchenzerfall bestimmt

²Durch die ionische Rückkopplung im MCP, wird eine zweite Elektronenlawine erzeugt, welche dann zeitlich verzögert auf die Anodendrähte trifft und dort als ein weiteres, echtes Teilchen gewertet wird.

³Ein Anodendrahtsignal kann an einem Drahtende reflektiert werden. So wird das Signal einmal an diesem Drahtende gemessen, kann aber durch die Reflektion auf dem Anodendraht in die entgegen gesetzte Richtung laufen und somit am zweiten Ende mit einer zeitlichen Differenz zum ersten Signal nochmals gemessen werden.

werden. Besonders hervorzuheben ist hierbei der Aufbruch des CO₂-Clusters. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass bei Stößen langsamer Ionen mit Molekülen nach der Ionisation Relaxationsmechanismen, wie zum Beispiel der Autoionisationsprozess, auftreten. Anhand der diskutierten Daten ergibt sich der Schluss, dass eine Autoionisation im Target unwahrscheinlich ist und vornehmlich die Autoionisation im Projektil stattfindet. Um im Folgenden die Reaktionsdynamik des CO₂-Moleküls untersuchen zu können, wird in der weiteren Diskussion nur auf den 3-Teilchenaufbruch des CO₂-Moleküls in die Endzustände C⁺, O⁺ und O⁺ der Recoilionen und Ar⁶⁺ des Projektils eingegangen.

7.2. differentielle Messergebnisse

Werden Atome in Ionenstößen über Elektroneneinfangprozesse ionisiert, so kommt es in den wenigsten Fällen zu einem direkten Stoß, in welchem das Projektil um 180° zurück gestreut wird. Vielmehr sieht das Atom nur das Coulombfeld bzw. das Streufeld des Projektilions. Ist außerdem der Abstand bzw. der Stoßparameter zwischen diesem Streufeld und dem Coulombfeld des Atoms genügend klein, so dass die Felder sich gegenseitig beeinflussen, und spürt das Atom das Streufeld des Projektils ausreichend lange, so kann ein Elektron des Atoms von dem Projektil eingefangen werden. Geht man nun dazu über, anstelle von Atomen Moleküle zu untersuchen, so müssen auch hier die Stoßparameter zwischen dem Projektil und dem Target genügend klein und die Interaktionszeit hinreichend lang sein. Es ist daher von Vorteil, die Projektilgeschwindigkeit so gering wie möglich zu wählen, um somit den Interaktionszeitraum zu vergrößern. Diese Zeit der Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern wird aber zusätzlich durch die Lage der Moleküle im Gasstrahl stark beeinflusst. Stößt das Projektil mit dem Molekül zu einem Zeitpunkt, wenn die Molekülachse parallel zum Projektilstrahl steht, so sind höherzahlige Elektroneneinfänge wahrscheinlicher, da die Wechselwirkung zwischen Projektil und Target länger andauert. Da der Anfangszustand des CO₂-Moleküls linear ist und die Ionisation (ca. 0,5 fs) im Gegensatz zur Schwingung (ca. 50 fs) des CO₂-Moleküls schnell stattfindet, fragmentiert ein Großteil der Moleküle aufgrund ihrer abstoßenden Coulombkräfte entlang der Molekülachse. Bei einer solchen Coulombexplosion kann die sogenannte *Axial-Recoil-Approximation* angenommen werden, d.h. der Relativimpuls⁴ der Recoilionen entspricht der Stellung der Molekülachse.

Mit Kenntnis des Relativimpulses zwischen den Sauerstoffionen des linearen CO₂-Moleküls kann man den relativen Winkel zwischen diesem und dem gestreuten Projektilion berech-

⁴Beim linearen CO₂-Molekül ruht das C⁺-Ion zwischen den Sauerstoffionen und die beiden O⁺-Ionen explodieren „back-to-back“. Der Relativimpuls der Recoilionen entspricht dann der Differenz der beiden normierten Sauerstoffimpulse.

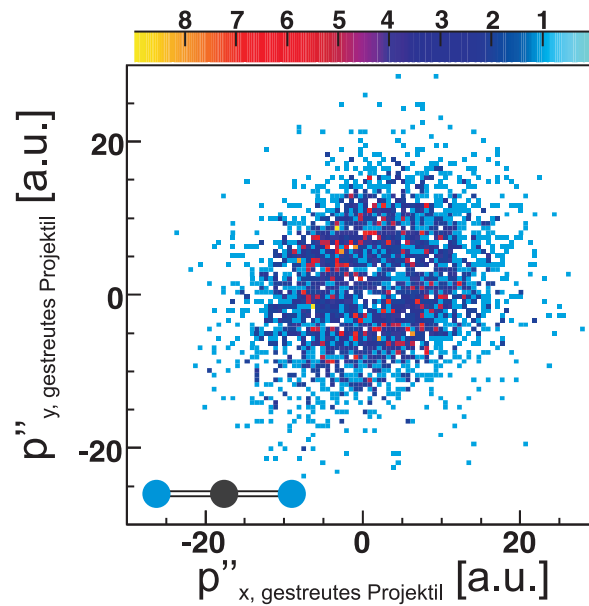


Abb. 7.7.: Streuwinkelverteilung des Ar^{6+} -Ions um die feste CO_2 -Molekülachse. Die Lage der Molekülachse ist schematisch in der linken unteren Ecke abgebildet.

nen. Fixiert man nun die Lage der Molekülachse so kann man die Verteilung der gestreuten Projektilionen in Bezug zur Molekülachse untersuchen. Abbildung 7.7 zeigt die Verteilungen des gestreuten Ar^{6+} -Projektils um die feste Molekülachse, welche die x-Achse des Spektrums definiert und schematisch in der linken unteren Ecke des Spektrums eingezeichnet ist. Das Projektilion weist in dieser Darstellung eine kontinuierliche Verteilung um die Molekülachse auf. Das heißt, dass das Molekülion während des Stoßes keine transversalen Impulsüberträge durch das Projektilion erhält.

Des Weiteren kann man mit dem relativen Winkel zwischen dem Relativimpuls des linearen CO_2 -Ions und dem gestreuten Projektil eine mögliche Vorzugsrichtung der Stoßdynamik untersuchen. Dafür fixiert man die Richtung, in welche das Projektilion gestreut wird, und betrachtet bezüglich dieser die Streurichtung der ionischen Fragmente. In Abbildung 7.8 ist die Richtung des gestreuten Projektilions schematisch mit einem Pfeil beliebiger Länge dargestellt. Relativ dazu sind auf der linken Seite die Verteilungen der gestreuten Kohlenstoffionen und auf der rechten Seite die der gestreuten Sauerstoffionen dargestellt. Anhand der x-y Streuebenen (Abb. 7.8 a) + b)) lässt sich erkennen, dass sowohl das C^+ -Ion als auch die O^+ -Ionen gleichmäßig um den Molekülschwerpunkt streuen und demnach beim Stoß nicht oder kaum durch das Projektil beeinflusst werden. Betrachtet man hingegen die x-z Streuebenen (Abb. 7.8 c) + d)), so weist speziell das Sauerstoffspektrum eine Vorzugsrichtung für die gestreuten O^+ -Ionen entlang der z-Achse auf. Die z-Achse entspricht in dieser Darstellung der Projektilstrahlachse und die Impulse entsprechen den Schwerpunktsimpulsen der ionischen Fragmente.

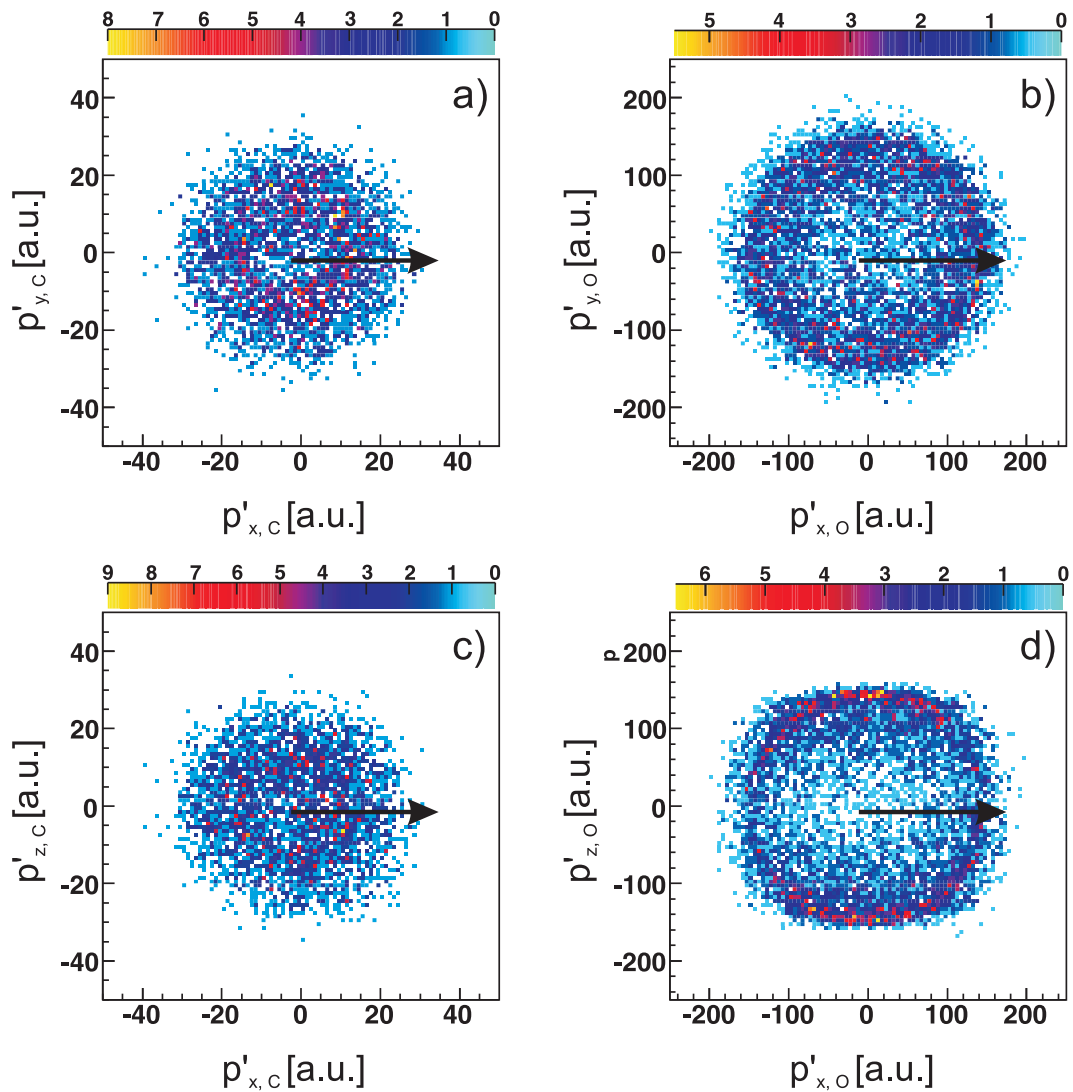


Abb. 7.8.: Verteilung der gestreuten Recoilionen bezüglich des gestreuten Projektilions für den Fall, dass das CO_2 -Molekül linear entlang der Molekülachse aufbricht. Die Richtung des gestreuten Projektils ist entlang der x-Achse festgehalten und durch einen Pfeil beliebiger Länge dargestellt. a) + c) zeigen die Verteilung der gestreuten C^+ -Ionen und b) + d) zeigen die Verteilung der gestreuten O^+ -Ionen. Die z-Richtung entspricht der Projektilstrahlrichtung, die x- bzw. y-Richtung entsprechen den restlichen Ortsrichtungen.

Bedingt durch die Forderung, dass das CO_2 -Molekül eine lineare Geometrie aufweist, fragmentieren die Sauerstoffionen entlang der Molekülachse unter 180° zueinander. Aus Abbildung 7.8 d) kann man demnach folgern, dass diese Fragmentation bevorzugt entlang der Projektionsstrahlachse geschieht und das somit das lineare CO_2 -Molekül zum Zeitpunkt der Ionisation parallel zum Projektionsstrahl orientiert gewesen ist. Neben dieser Ausrichtung der Molekülachse entlang der Projektionsstrahlachse enthalten die Spektren keine weiteren Informationen über die Dynamik während des Stoßes.

7.3. Identifikation der Reaktionsmechanismen

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass der Aufbruch des Moleküls durch die Stoßdynamik kaum bzw. gar nicht beeinflusst wird. Diese Aussage lässt allerdings keine Rückschlüsse über die Dynamik des Moleküls im Zeitraum zwischen der Ionisation bis zur Fragmentierung zu. Um mehr eben über diese Moleküldynamik zu erfahren, erweist es sich als hilfreich die Daten in einem Dalitz-Diagramm (vgl. Kapitel 6.4.2) zu betrachten.

Im rechten Spektrum von Abbildung 7.9 ist ein solches Dalitz-Diagramm mit den gemessenen Daten dargestellt. Das linke Spektrum entspricht der in Kapitel 6.4.2 vorgestellten universellen Karte, aus welcher sich die charakteristischen Vektorkorrelationen der drei Teilchen bezüglich ihrer Schwerpunktsenergie zum Zeitpunkt des Zerfalls direkt bestimmen lassen. Die x-Achse wird durch die reduzierten Energien der beiden Sauerstoffionen und die y-Achse durch die reduzierte Energie des Kohlenstoffions festgelegt. Dies bedeutet, dass die Energie des Kohlenstoffions entlang der y-Achse und senkrecht zur x-Achse variiert und demnach am Boden des Kreises bei $y = -\frac{1}{3}$ den Wert Null besitzt. Die Richtung der Impulse sowie ihre relativen Beträge zum Zeitpunkt des Aufbruchs werden durch die Länge und Richtung der Vektorpfeile in Abbildung 7.9 wiedergegeben. Die Energien der Sauerstoffionen variieren entlang der x-Achse. Dabei wird die Energie eines der O^+ -Fragmente in die negative Richtung und die Energie des anderen O^+ -Ions in die positive Richtung aufgetragen. Der Betrag und die Richtung der resultierenden Impulse der Fragmente wird auch hier durch Pfeile dargestellt. Die Sauerstoffionen werden in der Abbildung durch die blauen Vektoren und das Kohlenstoffion durch den weißen Vektorpfeil dargestellt.

Im rechten Dalitz-Diagramm sind die gemessenen Daten für den Aufbruch $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ gezeigt. Die leichte Deformation des Diagramms im Vergleich mit der universellen Karte entsteht durch die Massenunterschiede zwischen den Sauerstoffionen und dem Kohlenstoffion (vgl. Kapitel 6.4.2). Abbildung 7.9 b) weist eindeutige Strukturen auf, die in verschiedene Bereiche unterteilt werden können. Diese Bereiche sind zum Vergleich auch in dem linken, schematischen Abbild eingezeichnet. Der intensivste Bereich befindet sich am

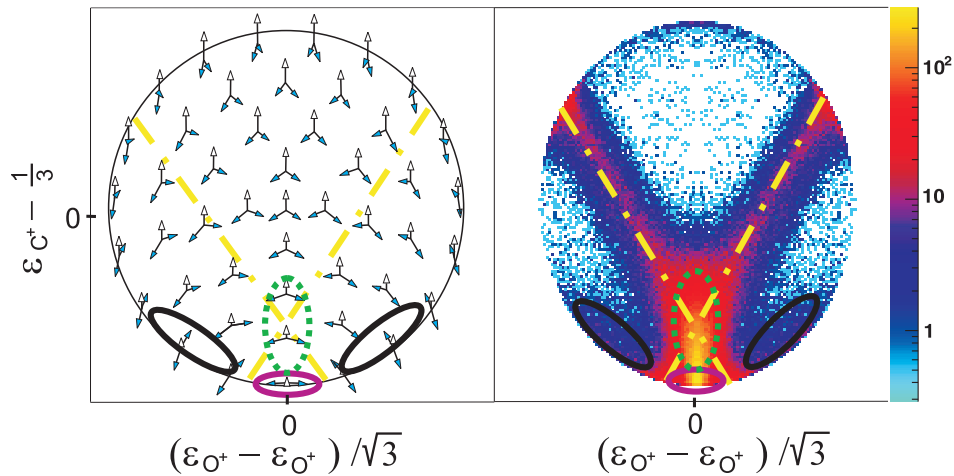


Abb. 7.9.: Dalitz-Diagramm - links: universelle Karte (vgl. Kapitel 6.4.2); rechts: Diagramm mit den experimentell erfassten Daten. Events innerhalb des violetten Ovals entstehen aus dem direkten Aufbruch des linearen CO_2 -Moleküls. Schwingt das CO_2 -Molekül bevor es in die Fragmente C^+ und O^+ zerfällt, so können diese Events innerhalb des grün-gepunkteten Ovals (molekulare Biegeschwingung) oder innerhalb der schwarzen Ellipsen (asymmetrische Streckschwingung) nachgewiesen werden. Zerfällt dagegen das CO_2 Molekül sequentiell in zwei Schritten, dann liegen die Events entlang der gelben strichpunktierten X.

Boden des Diagramms bei $x=0$ und $y=-\frac{1}{3}$, markiert durch eine violette Ellipse. Ereignisse innerhalb dieses Bereiches entsprechen dem linearen Aufbruch des CO_2^{3+} -Moleküls, bei dem die beiden Sauerstoffionen mit gleichem Impuls, jedoch in entgegengesetzter Richtung, sich von dem Molekül entfernen. Das C^+ -Ion bekommt dabei jeweils einen Impulsübertrag von den Sauerstoffionen, die sich jedoch in der Summe aufheben und ruht somit zwischen den O^+ -Ionen. Eine derartige Stellung der Vektoren zum Zeitpunkt der Fragmentierung deutet darauf hin, dass die lineare, symmetrische Geometrie des CO_2 -Moleküls weder durch asymmetrische Streckschwingungen noch durch Biegeschwingungen beeinflusst wurde. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Daten in diesem Bereich von Ereignissen stammen, bei denen das CO_2^{3+} -Ion direkt fragmentierte bzw. Coulomb explodierte. Da anhand des Dalitz-Diagramms allerdings nur die Richtung der Impulse, sowie ihre relativen Beträge zueinander bestimmt werden können, ist es nicht eindeutig zu klären, ob die Grundgeometrie des Moleküls vor dem Zerfall durch eine symmetrische Streckschwingungen verändert wurde.

Neben diesem intensiven Fleck, der auf den direkten, linearen Aufbruch des CO_2 -Moleküls hinweist, ist noch ein weiterer, ausgeprägter Bereich in dem Dalitz-Diagramm zu erkennen. Dieser befindet sich vertikal über dem zuvor erwähnten, violetten Bereich und ist durch die grün gepunktete Ellipse markiert. Innerhalb dieses Bereiches nimmt die Energie der Kohlenstoffionen zu, während die Energie der Sauerstoffionen zwischen den beiden O^+ -Ionen gleich verteilt bleibt (da $x=0$). Der Vergleich mit dem linken Spektrum zeigt, dass es sich bei diesen Ereignissen um jene Zerfälle handelt, bei denen das CO_2^{3+} -Ion eine gewinkelte Molekülgeo-

metrie, zum Beispiel hervorgerufen durch eine symmetrische Biegeschwingung, aufweist. Je größer also die Energie des Kohlenstoffions ist, desto stärker ist das CO_2 -Molekül gewinkelt bzw. desto kleiner ist der Molekülwinkel zum Zeitpunkt des Aufbruchs.

Deutlich sichtbar sind in dem Dalitz-Diagramm auch die Ereignisse, bei denen das CO_2 -Molekül vor der Fragmentierung eine asymmetrische Streckenschwingung ausübt. Dabei verringert sich der Abstand zwischen einem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom, während sich der Abstand des Kohlenstoffatoms zu dem anderen Sauerstoffatom vergrößert. Durch eine derartige asymmetrische Verteilung der Ionen bezüglich ihres Schwerpunktes, besitzen die beiden O^+ -Ionen nicht mehr den gleichen Impuls und liegen demnach im Dalitz-Diagramm nicht mehr an der Stelle $x=0$. Des Weiteren erfährt auch das C^+ -Ion einen Impulsübertrag durch die veränderte Molekülgeometrie, so dass die Ereignisse an Stellen mit $y > -\frac{1}{3}$ liegen. Diese Ereignisse sind durch die schwarzen Ellipsen markiert.

Zusätzlich zu den drei zuvor beschriebenen Bereichen ist in dem Dalitz-Diagramm in Abbildung 7.9b) noch eine weitere, x-förmige Struktur zu erkennen, gekennzeichnet durch die gelben, strichpunktierten Linien. Bei Ereignissen entlang dieser Linien weisen ein Sauerstoff- und das Kohlenstoffion einen relativ zum dritten Teilchen großen Impuls auf. Mit zunehmender Kohlenstoffenergie nimmt die Länge der Impulsvektoren eines der Sauerstoffionen stark ab. Speziell bei jenen Ereignissen, die am oberen rechten und am oberen linken Kreisrand liegen, würde das bedeuten, dass das Molekül sich umgruppiert hat und dabei das C^+ -Ion seine Position mit einem der O^+ -Ionen getauscht hat, bevor es fragmentiert. Man darf jedoch nicht vergessen, dass das CO_2 -Molekül im Grundzustand mit zwei Doppelbindungen zwischen dem Kohlenstoff- und jeweils einem Sauerstoffatom gebunden ist. Durch die dreifache Ionisation können diese Doppelbindungen zwar gelöst werden, jedoch ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich das Molekülion anschließend so umgruppiert, dass der Kohlenstoff den Platz mit einem Sauerstoffatom tauscht. Wahrscheinlicher ist es dagegen, dass diese Ereignisse auf einen sequentiellen Zerfall hindeuten, bei welchem das CO_2^{3+} -Ion zuerst in CO^{2+} und O^+ zerfällt und dann zu einem späteren Zeitpunkt das CO^{2+} -Fragment nochmals in ein C^+ - und ein O^+ -Ion fragmentiert. Solche sequentiellen Zerfälle wurden schon des Öfteren theoretisch vorher gesagt und es besteht kein Zweifel darüber, dass diese Zerfälle tatsächlich existieren, jedoch konnten sie bis jetzt noch nicht eindeutig in experimentellen Daten nachgewiesen werden.

Da ein Dalitz-Diagramm die Vektorkorrelationen der drei Teilchen zum Zeitpunkt des Zerfalls wiedergibt, die Schwerpunktsimpulse der drei Teilchen bei einem sequentiellen Zerfall jedoch nicht mehr die tatsächliche Molekülgeometrie wiedergeben, ist es unmöglich genauere Aussagen zur Reaktionsdynamik anhand eines Dalitz-Diagramms zu bestimmen. Um dennoch die Dynamik während des Zerfalls sichtbar zu machen bietet es sich an, die Daten in sogenannten Newton-Diagrammen darzustellen. In Abbildung 7.10 sind die gemessenen Daten in einem solchen Newton-Diagramm dargestellt. In dieser Form der Darstellung definiert der Impuls-

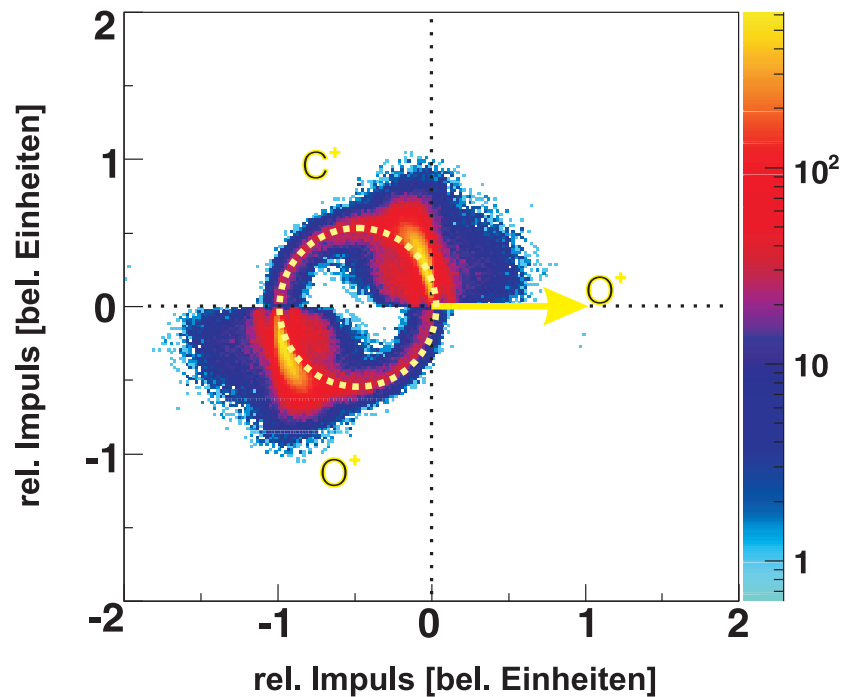


Abb. 7.10.: Newton-Diagramm für die gemessenen Daten des Aufbruchs $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$. Der Impuls eines der beiden Sauerstoffionen definiert die x-Achse, ist auf Eins normiert und wird durch einen Pfeil mit entsprechender Länge dargestellt. Die Impulse des zweiten Sauerstoffs und des Kohlenstoffs sind auf den Impuls des ersten Sauerstoffs normiert und entsprechend in der oberen und unteren Hälfte des Newton-Diagramms eingezeichnet (vgl. Kapitel 6.4.3).

vektor eines Sauerstofffragments die x-Achse. Die Länge dieses Vektors ist auf Eins normiert und durch einen gelben Pfeil dargestellt. Die Impulse der anderen beiden Fragmente (des C^+ - und des zweiten O^+ -Ions) sind auf den Impulsbetrag dieses Sauerstoffs normiert und sind entsprechend in der oberen und unteren Hälfte des Diagramm abgebildet. In dem Diagramm ist deutlich ein Kreis mit nahezu festem Radius zu erkennen, gekennzeichnet durch die gelb gestrichelte Linie. Der Mittelpunkt dieses Kreises befindet sich nicht bei $x=0$ und $y=0$, sondern ist entlang der x-Achse nach links verschoben. Bei all jenen Ereignissen, bei denen die Verteilung des Kohlenstoffs und eines der Sauerstoffionen durch einen Kreis mit annähernd festem Radius beschrieben werden kann, gilt eine Impulserhaltung zwischen diesen beiden Fragmenten mit $\sum p = 0$ im Schwerpunkt des CO^{2+} -Ions. Das heißt, dass die Impulsbeträge des Kohlenstoff- und des Sauerstoffs identisch, die Impulsvektoren jedoch einander entgegengerichtet sind. Für den 3-Teilchenaufbruch ist dies nur dann der Fall, wenn das dritte Teilchen keinen Einfluss mehr auf diesen Zerfall besitzt und demnach das Molekül zu einem früheren Zeitpunkt verlassen hat. Dies geschieht genau dann, wenn das CO_2^{3+} -Ion sequentiell zerfällt, also zuerst ein O^+ - und das CO^{2+} -Ion unter einem Winkel von 180° zu-

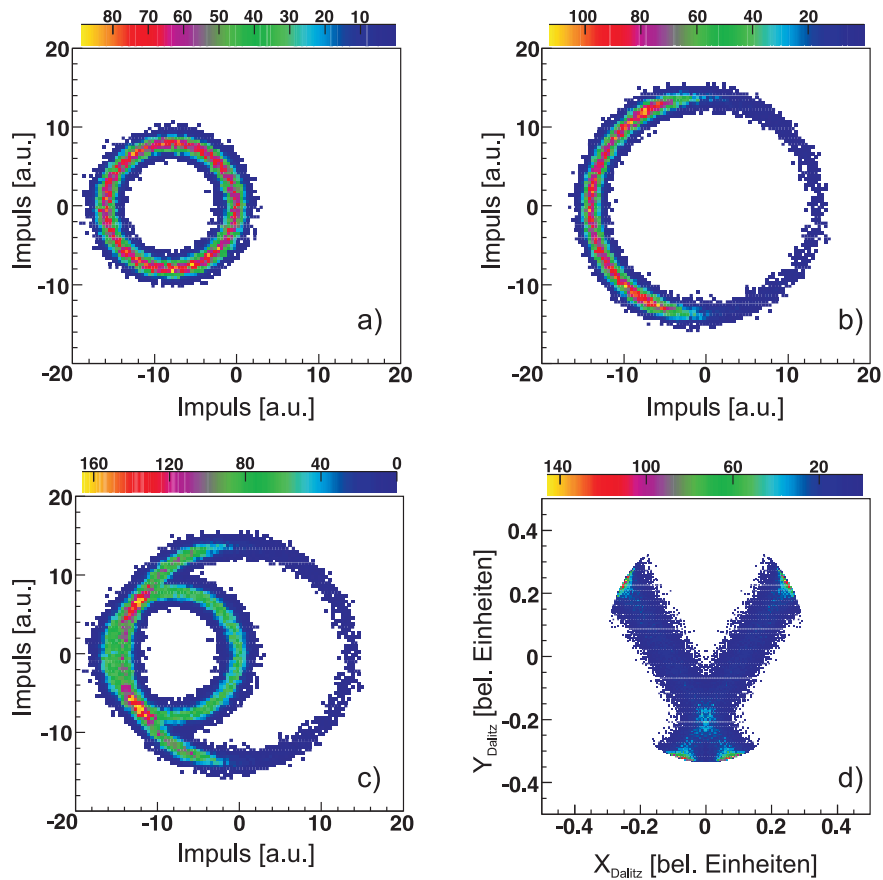


Abb. 7.11.: Simulation eines sequentiellen Prozesses. Newton-Diagramme für den Fall a), dass das zuerst fragmentierende Sauerstoffion die x-Achse definiert und für den Fall b), dass das andere Sauerstoffion, welches sich erst im zweiten Schritt von dem Kohlenstoff trennt die x-Achse definiert. Spektrum c) ist eine Kombination aus a) und b). Spektrum d) zeigt, dass die Daten des simulierten, sequentiellen Zerfalls im Dalitz-Diagramm eine x-förmige Struktur aufweisen.

einander fragmentieren und dann nach einer bestimmten Zeit das CO^{2+} -Ion nochmals in O^+ und C^+ zerfällt. Bei diesem früheren „back-to-back“-Aufbruch von CO^{2+} und O^+ wird ein Impuls auf den Schwerpunkt des CO^{2+} -Ions übertragen. Da, wie in einem Dalitz-Diagramm, auch in einem Newton-Diagramm die aufgetragenen Impulse den Schwerpunktsimpulsen aller drei Teilchen entsprechen, wird der Impulsübertrag des ersten O^+ -Ions auf den Massenschwerpunkt des CO^{2+} -Fragments durch die Verschiebung des Kreises entlang der x-Achse sichtbar. Aufgrund der Normierung des ersten Sauerstoffimpulses auf Eins ist der Kreismittelpunkt genau um die Hälfte des Sauerstoffimpulses verschoben, liegt also bei $x = 0,5$ und $y = 0$.

Das Ionenimpulse, die auf einem Kreis mit festem Radius im Newton-Diagramm landen, aus einem sequentiellen Zerfall stammen, kann durch eine Simulation eines vollständig sequentiellen Aufbruches bestätigt werden (siehe Anhang C). Für die Simulation wird ein $1/r$ -Potential

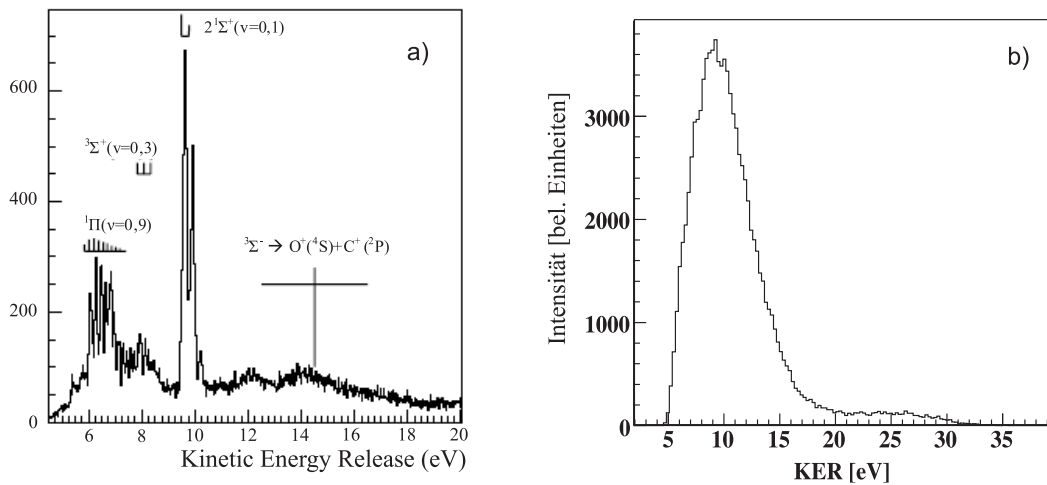


Abb. 7.12.: a) KER-Verteilung des Zerfalls eines CO^{2+} in $\text{C}^+ + \text{O}^+$ nach einer Photoionisation der K-Schale mit 306,4 eV Photonen aus [Web01]; b) gemessene KER-Verteilung des CO^{2+} -Fragmentes, welches bei einem sequentiellen Zerfall in einem zweite, unabhängigen Schritt in $\text{C}^+ + \text{O}^+$ zerfällt.

angenommen und aus diesem die Impulse der beiden Fragmente im ersten Zerfallsschritt und der Winkel zwischen den Fragmenten gewürfelt. Mit einfachen geometrischen Überlegungen können aus diesen Größen die Schwerpunktsimpulse der drei Teilchen berechnet und in einem Newton-Diagramm dargestellt werden. Abbildung 7.11 a) zeigt die Verteilung der Ionen, wenn das Sauerstoffion, welches im ersten Schritt aus dem Molekül fragmentiert, die x-Achse definiert. Der Kreismittelpunkt ist wieder entlang der x-Achse aus dem Nullpunkt verschoben. Trägt man nun auf der x-Achse anstelle des Sauerstoffvektors den Vektor des CO^{2+} -Fragments aus dem ersten Zerfallsschritt auf, so landen die Impulse des Sauerstoffions erneut auf einem Kreis (Abbildung 7.11 b)). Hier befindet sich der Kreismittelpunkt nun im Ursprung des Spektrums. Aus der Intensitätsverteilung des Kreises links vom Nullpunkt lässt sich die Winkelverteilung zwischen dem O^+ - und dem CO^{2+} -Fragment bestimmen. Mit Kenntnis der Ionenimpulse lassen sich dann auch die Ionenenergien bestimmen, die dann in einem Dalitz-Diagramm eingelesen werden können, zu sehen in Abbildung 7.11 c). Hier ist klar zu erkennen, dass der sequentielle Zerfall zu einer x-förmigen Struktur im Dalitz-Diagramm führt.

Anhand der Simulation eines vollständig sequentiellen Zerfalls wird deutlich, dass die kreisförmige Struktur im Newton-Diagramm ihren Ursprung in der Rotation des CO^{2+} -Fragments zwischen den beiden Reaktionsschritten hat. Diese Rotation wird durch den Impulsübertrag des zuerst aufbrechenden O^+ -Ions initiiert. Vorangegangene Experimente haben gezeigt, dass der Durchschnittswinkel des CO_2 -Moleküls im Grundzustand 170° beträgt [San99]. Nehmen wir an, dass das erste aufbrechende Sauerstoffion einen durchschnittlichen Impuls von 150 a.u. auf den Schwerpunkt des CO^{2+} -Fragments überträgt, so entspricht dies aufgrund der gewin-

kelten Molekülstellung mit einem Winkel von 170° einem Drehimpulsübertrag von etwa $60 \hbar$. Mit Kenntnis des übertragenen Drehimpulses kann die Rotationsgeschwindigkeit und daraus die Zeit für eine halbe Rotation des CO^{2+} -Fragments zu 89 fs berechnet werden. Aus Experimenten zur Untersuchung des Auger-Zerfalls nach der Ionisation der K-Schale eines CO-Moleküls ist bekannt, dass unterhalb eines KERs von 10,95 eV das CO^{2+} -Ion innerhalb von 30-100 fs zerfällt [Web01]. Diese Lebensdauer wird durch die Struktur der Schwingungsmoden des angeregten CO^{2+} -Ions bestätigt (siehe Abbildung 7.12 a). In einem Bereich der kinetischen Energie der Fragmente unterhalb von 10,95 eV sind die wesentlichsten Zwischenzustände des angeregten CO^{2+} -Ions der $^1\Pi^-$, der $^3\Sigma^+$ und der $2^1\Sigma^+$ -Zustand [Lun95, Web01, Web03b]. Die Potentialkurven dieser Zwischenzustände weisen lokale Minima im Bereich internuklearer Abstände von 1,9-3,8 a.u. auf und koppeln zu völlig repulsiven Zuständen wie den $^3\Sigma^-$ -Zustand, der zu dem ionischen Grundzustand $\text{C}^+ (^2P) + \text{O}^+ (^4S)$ führt. Die gemessene kinetische Energie aus dem Aufbruch des CO^{2+} -Ions (Abbildung 7.12 b) zeigt ein deutliches Maximum bei einer Energie von etwa 9,3 eV. Diese Energie ist identisch mit der des Zwischenzustands $2^1\Sigma^+$ aus [Web01]. Die Lebensdauer eines angeregten CO^{2+} -Ions ist also ausreichend lang, damit dieses zwischen den zwei Reaktionsschritten bei einem sequentiellen Zerfall mindestens eine halbe Rotation vollführen kann.

Zusätzlich zu dem sequentiellen Zerfall können auch andere Zerfallsprozesse, wie zum Beispiel der direkte Aufbruch, in dem Newton-Diagramm in Abbildung 7.10 identifiziert werden. Bei der Coulomb-Explosion des annähernd linearen CO_2^{3+} -Ions erhält das C^+ -Fragment nahezu keinen Impuls und die beiden Sauerstoffionen weisen den gleichen, jedoch einander entgegengesetzt gerichteten Impuls auf. Dies führt zu den ausgeprägten Inseln im Bereich $y=0$. Da jedoch in einem Newton-Diagramm die Kohlenstoffe nur in der oberen Hälfte und die Sauerstoffe nur in der unteren Hälfte des Spektrums abgebildet werden, erscheint jede lineare Konfiguration wie der Aufbruch eines gewinkelten Moleküls. Diese Tatsache wird noch umso mehr verstärkt, da das Newton-Diagramm im Gegensatz zu einem Dalitz-Diagramm keinen konstanten Phasenraum aufweist. Das heißt der Raumwinkel und demzufolge auch der Phasenraum entlang der Horizontalen, welche das Kohlenstoffion von dem Sauerstoffion trennt, ist gleich Null. Es ist allerdings auch ein leichtes Abknicken der Inseln in Abbildung 7.10 zu erkennen. Dieses Abknicken hat seinen Ursprung nicht in der Darstellung der Daten, sondern weist auf einen dritten Mechanismus, dem asynchronen Reaktionsmechanismus hin. Bei einem asynchronen Reaktionsmechanismus erhält das C^+ -Ion durch die geometrische Umstrukturierung des CO_2 -Moleküls, zum Beispiel hervorgerufen durch die Biegeschwingung, zunehmend mehr Impuls, welcher sich dann durch das Abknicken der Inseln in Abbildung 7.10 bemerkbar macht.

Wie in Abbildung 7.13 sichtbar wird, zeigen die verschiedenen Zerfallsprozesse eine Abhän-

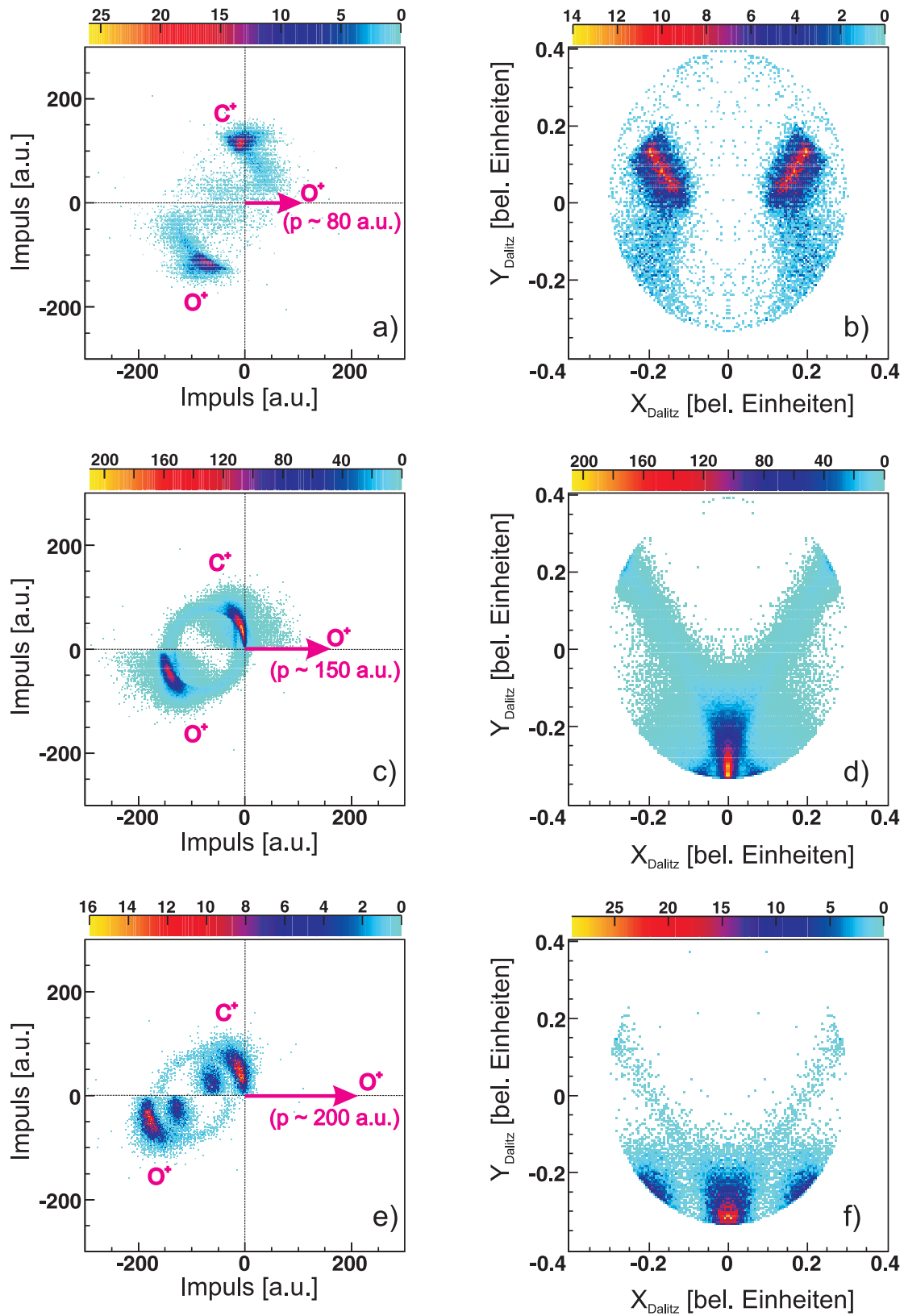


Abb. 7.13.: Newton-Diagramm für unterschiedliche Längen des O⁺-Impulses des zuerst fragmentierenden Sauerstoffions; a) $p_{O^+} \approx 80$ a.u., b) $p_{O^+} \approx 150$ a.u. und c) $p_{O^+} \approx 200$ a.u.. Der sequentielle Zerfall tritt erst auf, wenn der Impuls des Sauerstoffs einen Wert von 150 a.u. aufweist. Bei noch größeren Impulsen des O⁺-Ions nimmt der Beitrag des sequentiellen Zerfalls wieder ab und der direkte Aufbruch dominiert.

gigkeit von dem Betrag des Impulses des zuerst aufbrechenden O^+ -Fragments. Weist das Sauerstoffion einen großen Impuls von annähernd 200 a.u. auf, so liefern nur der direkte Aufbruch und der Zerfall mit vorangegangener Biegeschwingung einen Beitrag. Auch bei kleineren Impulsen (Abb. 7.13 a) + b) liefert nur ein Bruchteil der Daten in den Spektren sichtbar. Es wird deutlich, dass der sequentielle Aufbruch erst dann sichtbar wird, wenn der Impuls des zuerst aufbrechenden O^+ -Fragments zwischen 120 a.u. und 180 a.u. beträgt. Dies bedeutet, dass das zuerst aufbrechende Sauerstoffion eine bestimmte kinetische Energie aus der Reaktion erhalten muss, um sich somit bis zum Stattfinden des zweiten Zerfallsschritts weit genug von dem CO^{2+} -Fragment entfernt zu haben.

7.4. Streuwinkelverteilungen

Durch die Darstellung der Daten in einem Dalitz- und in einem Newton-Diagramm konnten in dem vorangegangenen Kapitel die verschiedenen Zerfallsprozesse, der *direkte*, der *sequentielle* und die *asynchronen* Reaktionsmechanismen - bei welchem das Molekülion vor dem Zerfall asymmetrische Streck- bzw. Biegeschwingungen vollführt - bei einem 3-Teilchenaufbruch identifiziert werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass der sequentielle Aufbruch dann auftritt, wenn das zuerst aufbrechende O^+ -Ion einen Impuls von etwa $150 \text{ a.u.} \pm 30 \text{ a.u.}$ besitzt (siehe Abb. 7.13) und sich somit schnell genug aus der Reaktionszone fort bewegt. In diesem Fall spürt das verbleibende CO^{2+} -Fragment im zweiten Zerfallsschritt kaum mehr einen Einfluss des O^+ -Ions und kann unabhängig von diesem fragmentieren. Durch die Variation des Sauerstoffimpulses in Abbildung 7.13 wird deutlich, dass nicht nur der sequentielle Aufbruch bei bestimmten Werten des O^+ -Impulses auftritt, sondern dass auch der direkte und der asynchrone Reaktionsmechanismus auftreten. Dies führt zu der Frage, ob man durch die gezielte Beeinflussung bestimmter Experimentparameter die verschiedenen Prozesse selektiv ansteuern kann. In Stoßexperimenten kann zum Beispiel der Stoßparameter ein solcher Kontrollparameter sein. Bei dem Stoßparameter handelt es sich jedoch um eine theoretische Größe, d.h. er ist experimentell nicht direkt zugänglich. Allerdings hängt er von dem experimentell zugänglichen Streuwinkel der Reaktion ab und kann somit indirekt über diesen bestimmt werden (siehe auch Gleichung 3.9).

Der Streuwinkel entspricht in einem stoßinternen Koordinatensystem der Streuung des Projektils um den Winkel θ , welcher in der vorwärtsgerichteten Halbebene, aufgespannt durch die positive Strahlachse und dem Gasstrahl, liegt (siehe Koordinatensystem in Abb. 5.2). Unter Verwendungen trigonometrischer Funktionen kann der Streuwinkel also direkt aus dem z-Impuls und dem Transversalimpuls des Projektils wie folgt bestimmt werden:

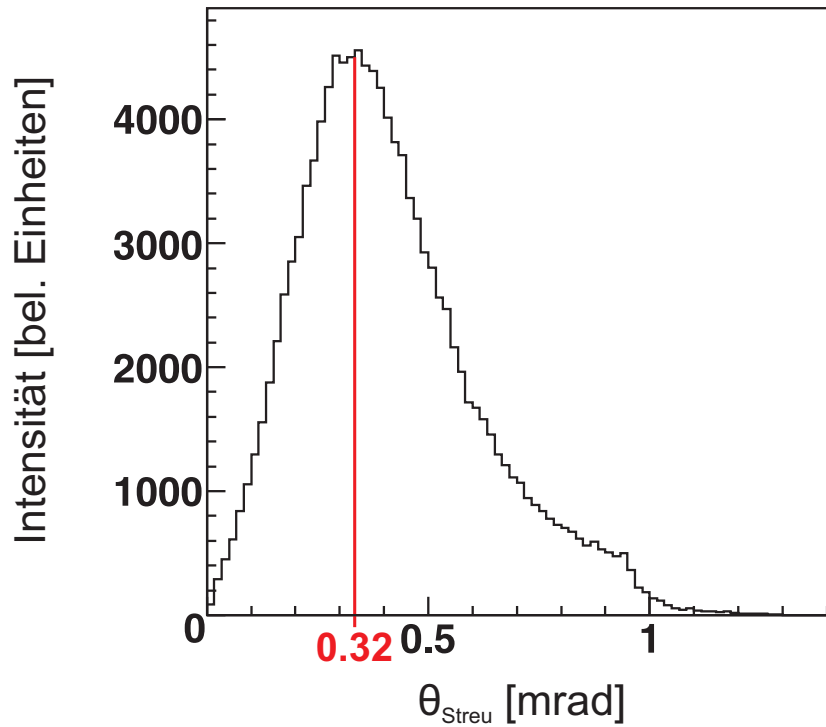


Abb. 7.14.: Totale Streuwinkelverteilungen der Ar^{6+} -Projektile nach dem Stoß mit CO_2 -Molekülen integriert über alle Prozesse. Das Maximum des Streuwinkels liegt bei 0,32 mrad.

$$\cos \theta_{\text{Streu}} = \frac{p_z}{p_{\text{transversal}}} . \quad (7.1)$$

In Kapitel 3.2 wurde gezeigt, dass der Elektroneneinfang bei kleinen Geschwindigkeiten bzw. bei niedrigen Energien nur bei kritischen Abständen R_C stattfindet, da nur innerhalb dieser Abstände die Potentialbarrieren genügend tief absinken und somit Elektronen zwischen den Reaktionspartnern getauscht werden können. Je nach Anzahl der eingefangenen Elektronen verändert sich dieser kritische Abstand und dementsprechend auch der Einfangradius. Setzt man die Werte der Ionisationsenergien des CO_2 -Moleküls aus Tabelle 2.2 in Gleichung 3.10 ein und berechnet die Einfangradien für den ersten und zweiten Einfang so erhält man folgende Ergebnisse:

$$R_C^{1\text{ter Einfang}} (IE \approx 14 \text{ eV}) \approx 13 \text{ a.u.}$$

$$R_C^{2\text{ter Einfang}} (IE \approx 25 \text{ eV}) \approx 10 \text{ a.u.}$$

Die Einfangradien unterscheiden sich demnach um ca. 3 a.u. . Dies bedeutet, dass bei konstanter Geschwindigkeit des Projektils während des Stoßes die Zeit zwischen den Einfängen berechnet werden kann. Da der Einfang jedoch bei unterschiedlichen Stoßparametern stattfinden kann, ändert sich der Zeitpunkt zu dem das Projektil sich innerhalb des Einfangradius befindet. Das heißt, findet der Stoß bei kleinen Stoßparametern b bzw. bei einem direkten Stoß $b = 0$ statt, dann beträgt der größtmögliche Abstand zwischen den Einfangradien 3 a.u. . Findet die Reaktion dagegen bei größeren Stoßparametern statt, so vergrößert sich auch der Abstand zwischen den Einfangradien. Dadurch verlängert sich die Zeitspanne zwischen den Elektroneneinfängen. Stößt also das Projektil sehr nah am Target, so wird das Projektil stärker gestreut und weist einen größeren Streuwinkel θ_{Streu} auf. Dahingegen fällt der Streuwinkel θ_{Streu} ab, wenn der Stoßparameter sehr groß ist, wenn also das Streupotential des Projektils kaum mehr das Targetpotential beeinflusst bzw. durchdringt (vgl. Abb. 3.1 und 3.2). Abbildung 7.14 zeigt die Streuwinkelverteilung θ_{Streu} , berechnet aus den vermessenen Projektilimpulsen und integriert über alle Prozesse. Die Verteilung weist ein Maximum bei einem Streuwinkel $\theta_{Streu} \approx 0,32$ mrad auf und fällt langsam zu größeren Streuwinkel hin ab. Der fehlende Beitrag bei Streuwinkeln größer 1 mrad zeigt, dass der dreifache Elektroneneinfang nur bei großen Stoßparametern stattfindet. Nur bei großen Stoßparametern spüren die Elektronen des Targets ausreichend lange die Wirkung des Coulombfeldes des Projektilions um von diesem eingefangen zu werden.

Abbildung 7.15 a) - c) zeigt die gemessenen Streuwinkelverteilungen θ_{Streu} für die verschiedenen Zerfallsprozesse: a) sequentieller Zerfall, b) direkter Aufbruch und c) asynchroner Aufbruch mit vorangegangener asymmetrischer Streckschwingung bzw. Biegeschwingung. In allen Spektren zeigen die Verteilungen ein Maximum bei $\theta_{Streu} = 0,32$ mrad und laufen zu $\theta_{Streu} = 1$ mrad hin langsam aus. Auf den ersten Blick weist der Streuwinkel also keinen signifikanten Unterschied für die verschiedenen Zerfallskanäle auf, das heißt, der Stoßparameter stellt keinen Kontrollparameter für diese Stoßreaktion dar. Auf den zweiten Blick lassen sich jedoch Unterschiede in den Ausläufern der Verteilungen erkennen. Um diesen Unterschied besser erkennen zu können sind in Abbildung 7.15 d) die Verteilungen für den sequentiellen, den direkten und den asynchronen Prozess normiert auf das Maximum der asynchronen Verteilung zusammengefasst. Speziell für den asynchronen Reaktionsmechanismus zeigt der Streuwinkel ein Nebenmaximum bei $\theta_{Streu} = 0,85$ mrad. Dieses Nebenmaximum bei größeren Streuwinkeln deutet darauf hin, dass der asynchrone Prozess auch bei nahen Stößen, d.h. bei Stößen mit kleinem Stoßparameter, auftritt.

Das nur der asynchrone Zerfallsmechanismus einen wesentlichen Beitrag bei großen Streuwinkeln liefert, wird in dem Dalitz-Diagramm in Abbildung 7.16 sichtbar. Hier sind die gemessenen Daten für den Fall dargestellt, dass das Projektilion in einem Winkel θ_{Streu} zwischen 0,8 mrad und 1 mrad gestreut wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass tatsächlich der größte Beitrag von den Ereignissen des asynchronen Zerfalls stammt. Zusätzlich ist aber auch ein geringer

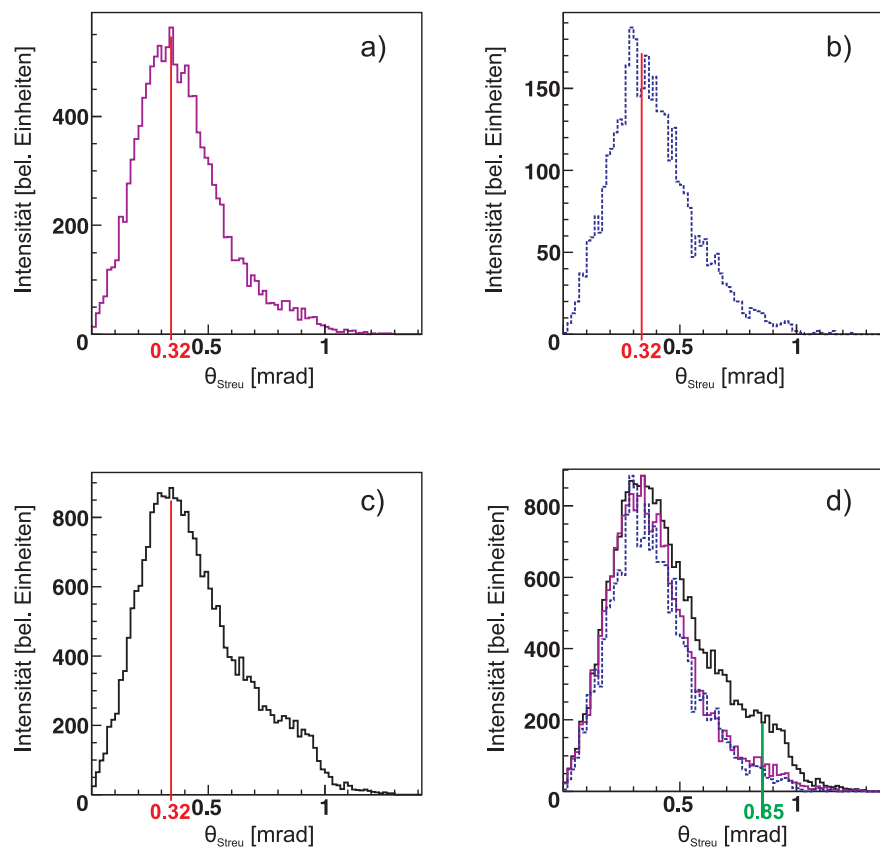


Abb. 7.15.: Streuwinkelverteilungen für ausgewählte Reaktionskanäle: a) sequentieller Reaktionsmechanismus, b) direkter Aufbruch und c) asynchroner Zerfall mit vorangegangener asymmetrischer Streckschwingung bzw. Biegeschwingung des Moleküls; d) Verteilungen a) - c) normiert auf $\theta_{\text{Streu, asynchron}}$.

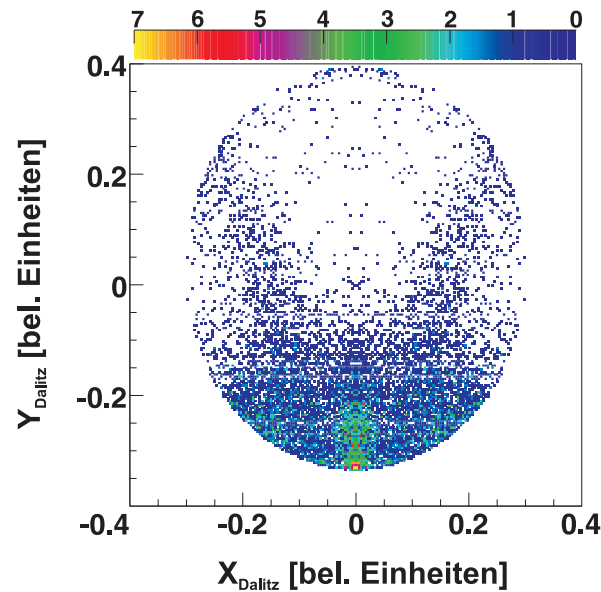


Abb. 7.16.: Dalitz-Diagramm für große Streuwinkel: $0,8 \text{ mrad} < \theta_{Streu} < 1,0 \text{ mrad}$

Beitrag des sequentiellen Zerfalls sowie des direkten Aufbruchs zu erkennen, welcher sich in den Spektren 7.15 durch den langsamen Abfall der jeweiligen Verteilungen zu $\theta_{Streu} = 1 \text{ mrad}$ erahnen lässt.

Je nachdem, welchen Stoßparameter eine Reaktion aufweist, wird dem System eine bestimmte Menge an Energie zugeführt. Diese Energiemenge kann indirekt über die kinetische Energie der Fragmente (KER) bestimmt werden. Abbildung 7.17 a) zeigt die Abhängigkeit der kinetischen Energie von dem Streuwinkel. Die Streuwinkelverteilung weist ein Maximum bei $0,32 \text{ mrad}$ für einen Energiebereich von 15 eV bis 30 eV auf. Auf den ersten Blick lässt sich keine Änderung in der Position des Streuwinkelmaximums für unterschiedliche Energien feststellen. Betrachtet man jedoch die Projektion der Verteilung auf die x-Achse für verschiedene Energiebereiche (c) - f) so wird eine leichte Verschiebung des Maximums für Energien über 30 eV sichtbar (Abb. 7.17 f)). Diese leichte Verschiebung ist auch in dem vergleichenden Spektrum 7.17 b), in welchem die normierten Verteilungen c) - f) zusammengefasst sind, zu erkennen. Die grüne Verteilung identifiziert die Streuwinkelverteilung für kinetische Energien über 30 eV und weist gegenüber den restlichen Kurven eine leichte Verschiebung nach rechts auf. Bringt also das Projektil durch den Stoß genügend Energie in das System, findet der dreifache Elektroneneinfang auch bei kleineren Stoßparametern statt. Aufgrund der mäßigen, experimentellen Streuwinkelauflösung lässt sich allerdings mit diesen Daten nicht eindeutig klären, ob bzw. inwieweit der Stoßparameter als ein Kontrollparameter der untersuchten Stoßreaktion verwendet werden kann.

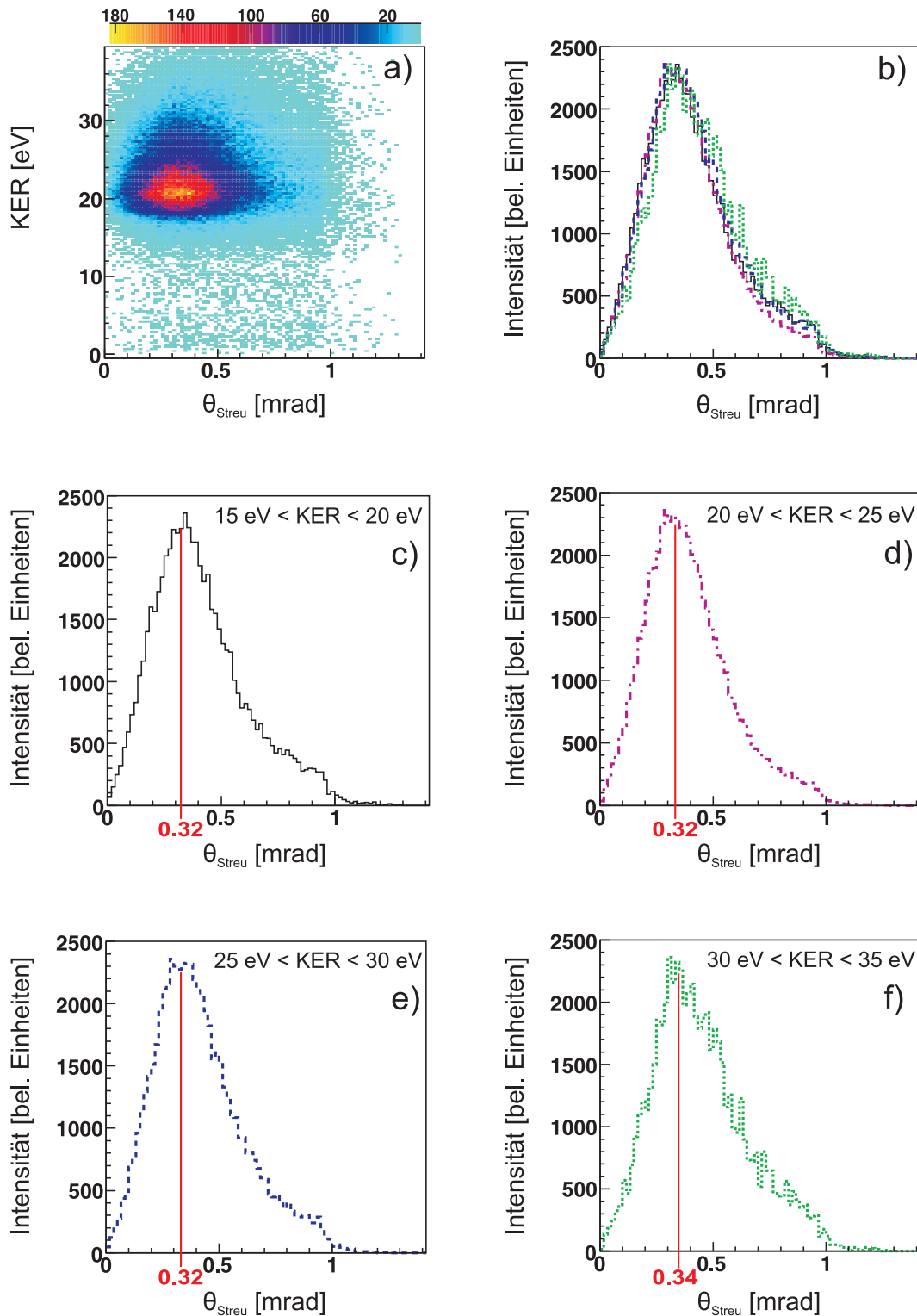


Abb. 7.17.: Verteilung des Streuwinkel in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Recoilionen; a) zeigt die gesamte KER-Verteilung gegen den Streuwinkel. Spektren c)-f) zeigen Projektionen der Streuwinkelverteilung auf die x-Achse für die verschiedenen Energiebereiche: c) $15 \text{ eV} < \text{KER} < 20 \text{ eV}$, d) $20 \text{ eV} < \text{KER} < 25 \text{ eV}$, e) $25 \text{ eV} < \text{KER} < 30 \text{ eV}$ und f) $30 \text{ eV} < \text{KER} < 35 \text{ eV}$. In b) sind die Projektionen c)-f) normiert auf das Maximum von d) dargestellt.

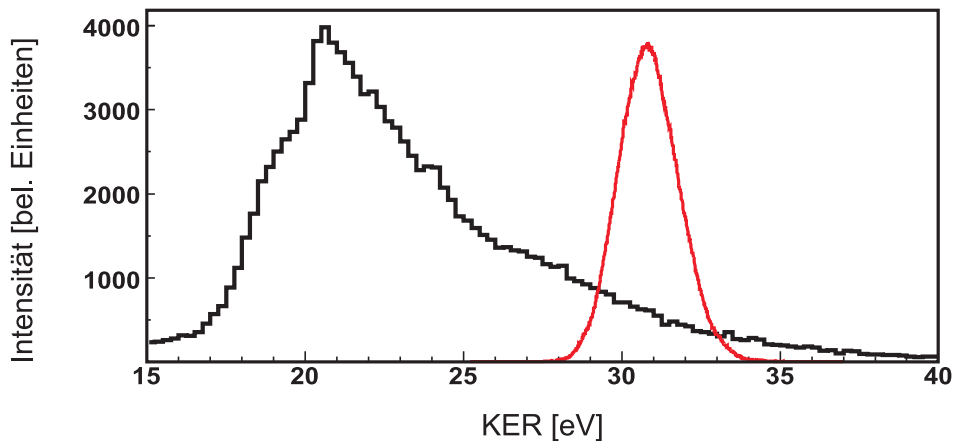


Abb. 7.18.: KER-Verteilung des Aufbruchs $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ nach einem dreifachen Elektroneneinfang durch Ar^{8+} -Ionen mit einer Energie von 3,2 keV/u. Die schwarze Kurve zeigt die gemessene Verteilung und die rote Kurve stellt die simulierte Verteilung dar. Die große Diskrepanz zwischen der gemessenen und der simulierten Verteilung zeigt, dass die Annahme des CE-Modells den 3-Teilchenzerfall nicht zufriedenstellend beschreibt.

7.5. Energieabhängigkeit der Stoßprozesse

Neben dem Stoßparameter kann aber auch die im System deponierte Energie als ein Kontrollparameter dafür dienen kann, welcher Reaktionskanal aktiv ist. Diese Energie wird zum einen in kinetische Energie der Ionen umgewandelt und kann zum anderen für elektronische Anregungen im Molekül aufgewendet werden. Die elektronisch angeregten Ionen können dann unter Aussendung eines Photons wieder in einen elektronischen Grundzustand übergehen. Mit dem in Kapitel 5 beschriebenen experimentellen Aufbau kann die kinetische Energie der Ionen, der KER, mit einer Auflösung von 300 meV gemessen werden. Die emittierten Photonen konnten dagegen mit diesem Aufbau nicht gemessen werden.

Die Gesamtenergie der ionischen Fragmente ist in Abbildung 7.18 dargestellt. Die Verteilung weist ein deutliches Maximum bei einer Energie der Fragmente von 20,5 eV und einen lang abfallenden Ausläufer zu großen KERs hin auf. Des Weiteren deutet sich unterhalb von 20 eV ein Nebenmaximum an, welches jedoch von dem Hauptmaximum nicht eindeutig abgegrenzt werden kann. Nimmt man an, dass es sich bei den drei Teilchen um Punktladungen handelt und dass die Abstandsverteilung zwischen diesen durch die Abstandsverteilung des CO_2 -Grundzustands bestimmt werden kann, so kann die Verteilung der kinetischen Energie der Ionen mit Hilfe des Coulomb-Explosion Modells (CE-Modell) berechnet werden. Die so simulierte KER-Verteilung ist in Abbildung 7.18 als rote, durchgezogene Linie dargestellt. Bei der Berechnung dieser Verteilung wurden die verschiedenen Schwingungsmoden des CO_2 -Grundzustands mit folgenden Frequenzen berücksichtigt: $\nu_1 = 1388 \text{ cm}^{-1}$ für die

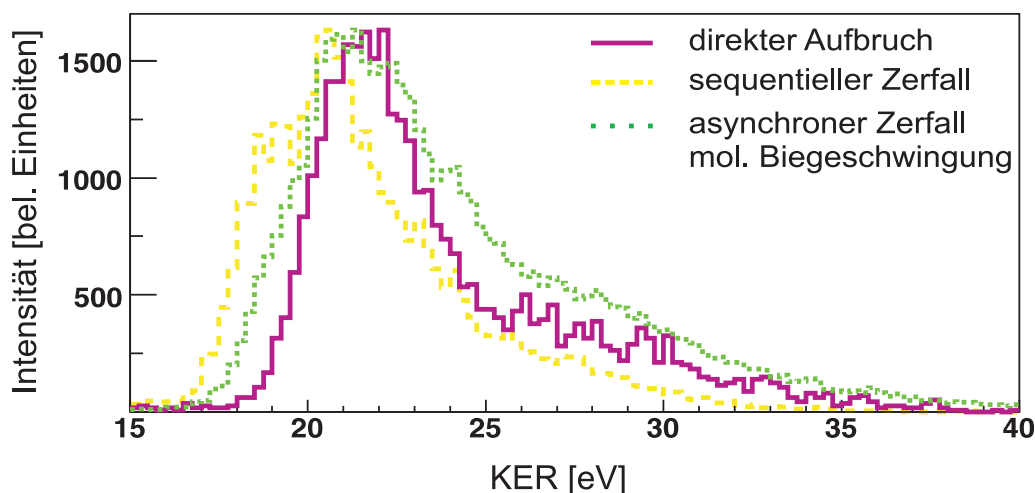


Abb. 7.19.: KER-Verteilungen mit Bedingungen auf die verschiedenen Zerfallsprozesse. Der sequentielle Zerfallsprozess ist bereits bei Energien unterhalb von 17 eV aktiv, während der direkte 1-Stufen Zerfall erst knapp unterhalb von 20 eV einen Beitrag liefert.

symmetrische Streckschwingung, $\nu_2 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische Streckschwingung und $\nu_3 = 667 \text{ cm}^{-1}$ für die molekulare Biegeschwingung. Diese simulierte KER-Verteilung weist ein Maximum bei einer deutlich höheren Energie, $\text{KER} = 31 \text{ eV}$, auf. Zudem ist die berechnete Verteilung wesentlich schmäler als die experimentell bestimmte KER-Verteilung. Dieses Ergebnis stimmt mit den zuvor gefundenen Ergebnissen von Werner *et al.* [Wer95, Wer97] und Siegmann *et al.* [Sie02] sehr gut überein (vgl. Abschnitt **Historischer Überblick** auf Seite 52). Der große Unterschied zwischen der simulierten Kurve und der experimentell gemessenen Verteilung kommt daher zustande, dass bei der Simulation mit dem CE-Modell die verschiedenen angeregten Zustände im CO_2 -Molekül sowie die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander nicht berücksichtigt werden. Die theoretischen Verteilungen weisen daher wesentlich höhere kinetische Energien auf.

Das es sich bei dem 3-Teilchenaufbruch demnach um eine reine Coulomb-Explosion der drei Fragmente nach der Ionisation des Moleküls durch einen langsamen Ionenstoß handelt, erweist sich als fehlerhafte Vorstellung. Dies wird zusätzlich durch die oben getroffenen Aussagen bestätigt: Es existieren mehrere Zerfallsmechanismen, die zu dem Endzustand $\text{Ar}^{6+} + \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ führen, von denen zumindest einer schrittweise abläuft. Die abstoßende Coulombkraft der drei ionischen Fragmente sorgt also nur in einem gewissen Maße für den Zerfall des CO_2^{3+} -Ions.

Die zweite Erhebung in Abb. 7.18 bei kinetischen Energien der Ionen unterhalb von 20 eV deutet darauf hin, dass der Zerfall des Anfangszustandes des CO_2^{3+} -Moleküls über die Population unterschiedlicher Potentialflächen geschieht. Dies kann ein Zeichen dafür sein, dass die verschiedenen Zerfallsmechanismen nur dann auftreten, wenn mindestens ein bestimmter

Betrag an Energie während des Stoßes in dem Molekül deponiert wird. Um dies zu Überprüfen sind in Abbildung 7.19 die KER-Verteilungen der verschiedenen Zerfallsprozesse, welche über die diversen Regionen in dem Dalitz-Diagramm in Abb. 7.9 ausgewählt wurden, dargestellt. Die Verteilungen sind zueinander auf ihr Maximum normiert: gelb gestrichelte Linie - sequentieller Zerfall, grün gepunktete Linie - asynchroner Zerfall mit vorangegangener molekularer Biegeschwingung und violett durchgezogene Linie - direkter Zerfall. Speziell an den ansteigenden Flanken weisen die drei Energieverteilungen deutliche Unterschiede auf. So zeigt zum Beispiel der sequentielle Zerfall bereits einen erkennbaren Beitrag bei einer Energie knapp oberhalb von 17 eV, während der asynchrone Zerfall erst bei etwa 18 eV und der direkte Prozess sogar erst oberhalb von 19 eV auftreten. Dies deutete darauf hin, dass man durch Variation der im System deponierten Energie, welche in direktem Zusammenhang mit der kinetischen Energie der ionischen Fragmente steht, den Zerfall von 3-Teilchenreaktionen kontrollieren kann.

Wenn es sich also bei der Energie tatsächlich um einen Kontrollparameter für die Reaktion handelt, dann müsste durch die Wahl unterschiedlicher Energiebereiche jeweils einer der Zerfallsprozesse dominieren. Um das zu Überprüfen, werden die Daten der einzelnen Energieregionen noch einmal in Abbildung 7.20 in Dalitz-Diagrammen (Spektren 7.20 a) - c)) und Newton-Diagrammen (Spektren 7.20 d) - f)) dargestellt. Für Energien knapp oberhalb der Schwelle des 3-Teilchenaufbruchs werden die Daten in den Spektren 7.20 a) und d) diskutiert. Es ist offensichtlich, dass knapp oberhalb dieser Schwelle das CO_2^{3+} -Molekülion überwiegend zweistufig, sequentiell zerfällt. Wird dem System nun mehr Energie zugeführt, so zeigen die Daten in dem Dalitz-Diagramm in Abb. 7.20 b) für Energien zwischen 17 eV und 31 eV eine deutliche Zunahme in Bereichen des asynchronen Zerfalls, sichtbar durch die zunehmende Intensität am unteren Rand des Diagramms und innerhalb der in Abb. 7.9 definierten schwarzen Bereiche. Gleichzeitig nimmt die Dominanz des sequentiellen Prozesses ab, was daran zu erkennen ist, dass die gut sichtbare x-förmige Struktur in Abb. 7.20 a) allmählich in Abb. 7.20 b) verschwindet. In Übereinstimmung zu den Daten in den Dalitz-Diagrammen verschwinden in dem Newton-Diagramm 7.20 e) die kreisförmige Struktur, welche auf den sequentiellen Prozess hinweist. Neben dem asynchronen Reaktionsmechanismus kann für Energien um 31 eV im Spektrum 7.20 b) und e) auch ein Beitrag des direkten Aufbruchs beobachtet werden. Geht man dann zu noch höheren Energien (siehe Abb. 7.20 c) und f)), so dominiert nur noch der direkte Aufbruchskanal.

Die fehlenden Beiträge des simultanen Reaktionsmechanismus bei kleinen Energien weisen darauf hin, dass für Energien mit weniger als 20 eV oberhalb der Asymptote des $\text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ Endzustands keine Potentialflächen existieren, die innerhalb der Franck-Condon Region zu einem direkten Aufbruch des CO_2 -Moleküls führen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die molekularen Biegeschwingungen auch bei langsamen Ionenstößen durch Übergänge im Franck-Condon-Bereich aktiviert werden können. Der von Adoui *et al.* [Ado01] prognostizierte Zu-

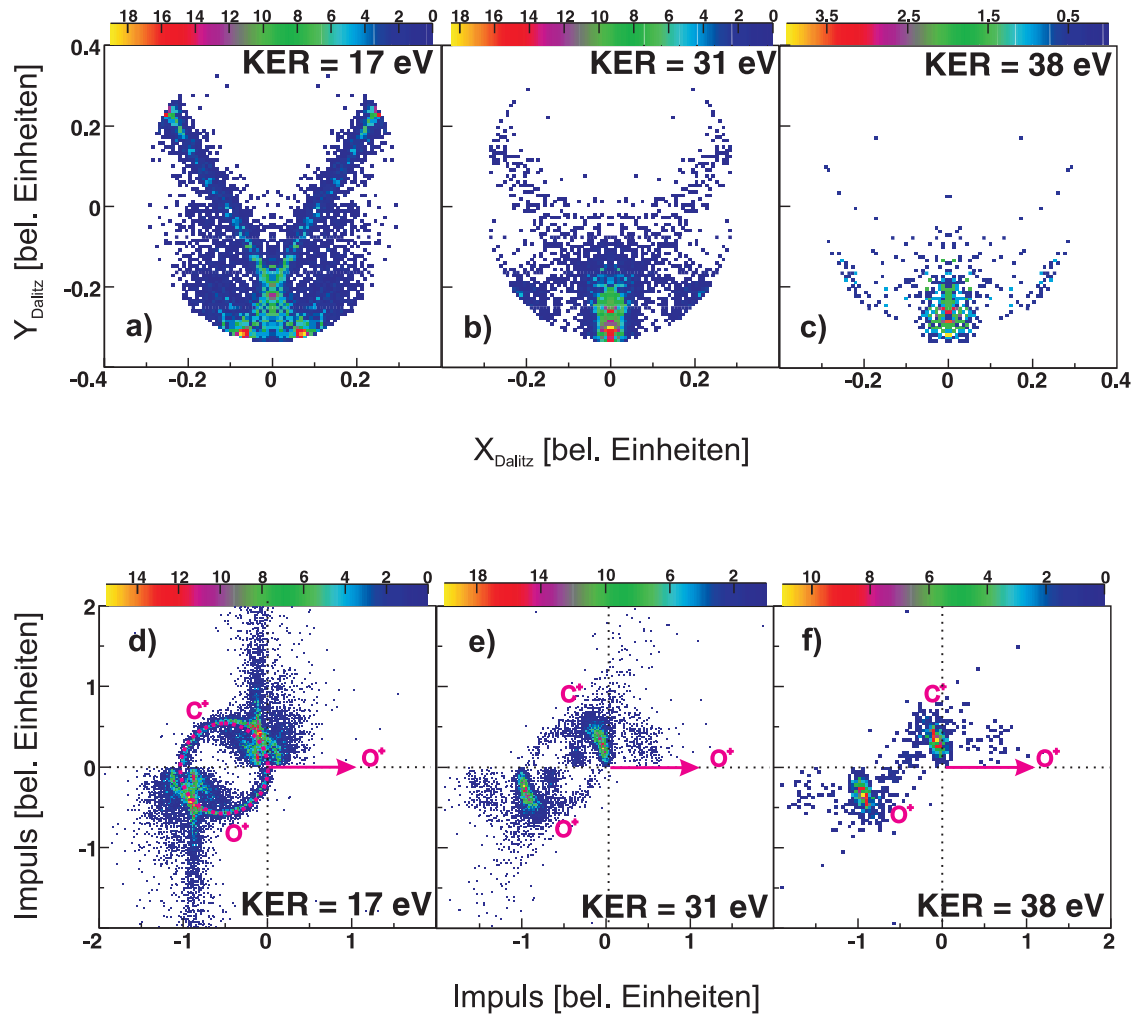


Abb. 7.20.: Dalitz- und Newton-Diagramm für verschiedene Energiebereiche: a) + d) KER = 17 eV, b) + e) KER = 31 eV und c) + f) KER = 31 eV. Die im System deponierte Energie kann über die kinetische Energie der Fragmente bestimmt werden. Sie stellt einen Kontrollparameter der Reaktion dar. Das heißt durch Wahl des Energiebereichs können die Zerfallsmechanismen aktiv gesteuert werden: a) + d) sequentieller Zerfall, b) + e) asynchroner Zerfall und c) + f) direkter Zerfall.

sammenbruch des Franck-Condon-Übergangs bei langsamen Ionenstößen konnte hier nicht bestätigt werden.

Da Mehrteilchenaufbrüche typischerweise in Bereichen der Potentialflächen auftreten in denen die Potentialflächen hohe Dichten aufweisen, erweist es sich als äußerst schwierig, wenn nicht sogar unmöglich, zufriedenstellende Aussagen über den Verlauf möglicher Dissoziationskanäle zu treffen. Hinzu kommt, dass es in der Literatur speziell für heteronukelare, mehratomige Moleküle kaum beziehungsweise nicht genügend detaillierte Potentialflächen gibt. Durch die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse wurde gezeigt, dass auch ohne die Existenz von Energiepotentialflächen die Zerfallsmechanismen bei Mehrteilchenaufbrüchen eindeutig identifiziert werden können. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass die Energie, welche während des Stoßes im Molekül deponiert wird, eine Schlüsselgröße ist, mit der die Fragmentationskanäle direkt kontrolliert werden können [Neu10].

8. Zusammenfassung und Ausblick

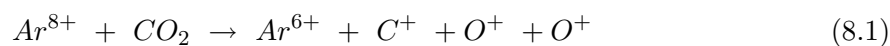
Mit der vorliegenden Arbeit wurden zu ersten Mal die seit mehreren Jahren vorhergesagten dynamischen Aufbruchsmechanismen [Str90, Hsi95, San99, Ado01] - der direkte, der sequentielle und der asynchrone Zerfall - in mehratomigen Molekülen kinematisch vollständig untersucht. Experimentell wurde hierfür ein Kohlenstoffdioxid-(CO₂)-Molekül in langsamen Ion-Molekül Stößen dreifach ionisiert, indem die Elektronen des Targets von den langsamen, hochgeladenen Projektilionen (Ar⁸⁺-Ionen) eingefangen wurden. Ein derartiger Einfang der Targetelektronen geschieht nur bei sehr niedrigen Stoßgeschwindigkeiten, da nur in diesem Fall die Elektronen sich adiabatisch auf die Änderung der Kernpotentiale einstellen können. Durch dieses Anpassen der Elektronen auf die effektiven Kernpotentiale entsteht während des Stoßprozesses ein Quasimolekül bestehend aus Targetmolekül und Projektilion, in welchem sich die Elektronen sowohl in Reichweite des Kernpotentials des Targets als auch in dem des Projektils befinden. Entfernen sich die beiden Stoßpartner im weiteren Verlauf der Reaktion wieder voneinander, so können die zwischenzeitlich „molekularen“ Elektronen entweder beim Targetmolekül verbleiben, oder aber, aufgrund des höheren Ladungszustand und dem daraus resultierenden, wesentlich attraktiveren Potential des Projektilions, von diesem eingefangen werden. Die Elektronen werden dabei häufig in hoch angeregte Zustände des Projektils eingefangen oder aber in elektronisch höher liegende Zustände des Targets gehoben.

Nachdem das hochgeladene Projektilion mehrere Elektronen aus dem CO₂-Molekül eingefangen hat, kann das CO₂-Ion über verschiedene Zerfallskanäle fragmentieren. Um die Dynamik dieser unterschiedlichen Zerfälle kinematisch vollständig untersuchen zu können, werden die ionischen Fragmente koinzident mit dem Projektilion durch Impulsspektroskopie (COLTRIMS) [Dör97, Dör00, Ull03] vermessen. Dabei leitet ein homogenes, elektrisches Feld mit einer Stärke von 39 V/cm die ionischen Fragmente auf einen zeit- und ortsauflösenden Delayline-Detektor [Jag03]. Die Projektilionen werden nach dem Stoß durch elektrische Ablenkeinheiten nach ihren Ladungszuständen separiert und auf einen zweiten zeit- und ortsauflösenden Delayline-Detektor geführt.

Die Untersuchung des Zerfalls des CO₂-Ions in die einfach geladenen ionischen Fragmente C⁺ + O⁺ + O⁺ zeigte, dass bei diesem Zerfall das Projektilion vornehmlich einen positiven Ladungszustand von q=6 und nicht den zunächst erwarteten Ladungszustand q=5 aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eingefangenen Elektronen oftmals elektronisch

hoch angeregte Zustände im Projektil populieren und demnach im weiteren Verlauf über Autoionisationsprozesse dieses auch wieder verlassen können. Ähnliche Autoionisationsprozesse können auch im Target ablaufen, treten dort jedoch mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit auf, da der Wirkungsquerschnitt für Autoionisationsprozesse im Target um einen Faktor 1,3 kleiner ist als für Autoionisationen im Projektil. Zusätzlich zeigte die Untersuchung der Stoßdynamik, dass der dreifache Elektroneneinfang primär bei einer parallelen Orientierung der Molekülachse zur Projektilstrahlachse auftritt. Eine weitere Abhängigkeit der Stoßdynamik zum Beispiel vom Stoßparameter beziehungsweise vom Streuwinkel konnte nicht beobachtet werden.

Durch die koinzidente Messung aller vier Reaktionsteilchen konnte der Kanal



eindeutig bestimmt werden und die Reaktionsdynamik des CO_2 -Ions nach dem Stoß analysiert werden. Dabei tritt deutlich der direkte Aufbruch hervor, bei welchem die drei einfach geladenen Ionen sich rein aufgrund ihrer Coulombkräfte voneinander abstoßen. Bei einer solchen Coulombexplosion bleibt dem Molekülion kaum Zeit, um eine molekulare Schwingung zu vollführen. Neben diesem schnellen Zerfall konnten aber auch jene Zerfälle beobachtet werden, bei denen das Molekülion zuerst molekular schwingt und dann zu einem späteren Zeitpunkt in die ionischen Fragmente zerfällt. Dieser letztere Zerfallsprozess gehört zu den sogenannten asynchronen Zerfallsmechanismen. Er stellt einen Zwischenprozess zwischen dem reinen 1-Stufen-Prozess wie dem direkten Aufbruch und dem reinen 2-Stufen-Prozess dar. Bei solchen sequentiellen 2-Stufen Prozessen fragmentiert das CO_2 -Molekül im ersten Schritt in ein O^+ - und ein CO^{2+} -Ion. Im zweiten Schritt dissoziiert dann das CO^{2+} -Fragment, nachdem es nahezu keine Wirkung der Coulombkräfte des ersten Sauerstoffions mehr spürt, in ein C^+ - und ein O^+ -Ion. Durch die Darstellung der Schwerpunktsimpulse der Fragmente in Dalitz- und Newton-Diagrammen ist es mit dieser Arbeit erstmals gelungen diesen sequentiellen Prozess experimentell eindeutig nachzuweisen.

In der weiteren Analyse konnte gezeigt werden, dass über die im System deponierte Energie, welche über die kinetische Energie der Fragmente bestimmt wird, die verschiedenen Reaktionsmechanismen direkt kontrolliert werden können. Speziell bei Energien unterhalb von 20 eV wurde gezeigt, dass es keine Potentialflächen gibt, die über einen direkten bzw. simultanen Aufbruch zu dem Endzustand $\text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ führen. Bei mehratomigen Molekülen erweist sich das Treffen detaillierter Aussagen über mögliche Dissoziationskanäle ohne die genaue Kenntnis der Lage der Potentialflächen und den Übergängen zwischen diesen als ä-

ßerst schwierig. Selbst bei genauer Kenntnis der Lage und Form der Potentialflächen, ist es aufgrund der hohen Dichten innerhalb der Übergangsbereiche der Potentialflächen nahezu unmöglich, den Verlauf der Dissoziationskanäle zu verfolgen. Mit dieser Arbeit ist es gelungen, die verschiedenen Reaktionskanäle ohne die Existenz von Energiepotentialflächen eindeutig zu identifizieren. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Energie, die während des Stoßes im Molekül deponiert wird, eine Schlüsselgröße darstellt, mit welcher die Fragmentationskanäle direkt kontrolliert werden können [Neu10].

Ausblick

Durch die Möglichkeit Reaktionskanäle und die zugrunde liegenden Zerfallsmechanismen auch ohne die Existenz von Energiepotentialflächen identifizieren zu können, kann man mit dem hier vorgestellten Experiment auch die Reaktionsdynamiken größerer Targetmoleküle untersuchen. Ein spezieller Fokus könnte zukünftig auf sogenannten Biomolekülen liegen. Als Biomoleküle werden diejenigen Moleküle bezeichnet, die in organischen Substanzen, z.B. in Lebewesen, vorkommen, d.h. sie sind von besonderer Bedeutung um biologische Vorgänge zu erkennen und diese auch zu verstehen. Derartige Vorgänge weisen dabei eine starke Abhängigkeit von der molekularen Struktur auf. Eine Nervenzelle zum Beispiel sendet ein Signal an eine Empfängerzelle, indem sie ein Molekül mit spezifischer Form aussendet. Sogenannte Rezeptormoleküle auf der Oberfläche der Empfängerzelle passen exakt zu diesen Signalmolekülen und können diese somit aufnehmen und weiter verarbeiten. Bereits an diesem Beispiel wird deutlich wie stark die Struktur von Molekülen das tägliche Leben um uns herum beeinflusst bzw. von diesem genutzt wird. Es erscheint demnach als wichtig unsere bisherigen Kenntnisse über Molekülstrukturen und deren Reaktionsfähigkeiten zu erweitern. Mit dem hier beschriebenen Experiment besteht die Möglichkeit eben auch solche größeren Biomoleküle bzw. komplexe Makromoleküle zu untersuchen.

Natürlich könnten bei derart großen Molekülen auch Fragestellungen nach der Korrelation innerhalb des Moleküls untersucht werden. Kann man z.B. bei einer Nukleinsäure wie der RNA eine Korrelation zwischen den Enden feststellen? Das heißt wenn in einer Stoßreaktion wie sie hier beschrieben ist an dem einen Ende des RNA-Moleküls eins oder mehrere Elektronen entfernt bzw. diese Elektronen in elektronisch höher angeregte Zustände gehoben werden, wie lange würde es dann dauern, bis das andere Ende des RNA-Moleküls auf diese Störung reagiert. Gelingt es also auch bei solchen Experimenten einen Schlüsselparameter ähnlich der im System deponierten Energie beim CO_2 -Molekül zu finden? Mit diesen Informationen könnte man die Struktur der Moleküle und das aus ihnen resultierende alltägliche Leben besser verstehen und möglicherweise gezielt beeinflussen.

A. Charakteristika des Experiments

Experimentparameter	
<i>Jetsystem</i>	
Jettemperatur:	37 K
Gasvordruck CO ₂ :	4 bar
Düsendurchmesser:	30 μm
Skimmerdurchmesser:	0,3 mm
Blendendurchmesser:	0,4 mm
Abstand: Düse-Skimmer:	1-10 mm
Abstand: Skimmer-Blende:	27 mm
Abstand: Blende-Reaktionszone:	64,5 mm
Verhältnis Jet zu Untergrund:	80 %
<i>Spektrometer</i>	
Beschleunigungsstrecke:	2,725 cm
Driftstrecke:	5,45 cm
Elektrisches Feld:	39 V/cm
Nachbeschleunigung:	4750 V/cm
Flugzeitnullpunkt:	- 2558,7 ns

Tab. A.1.: Eckdaten des Jetsystems und des Spektrometers

Vakuumsystem

Pumpleistung

Expansionskammer :	360 l/s Leybold TurboVac 360
	220 l/s Pfeiffer TMU 260
1. Jetstufe :	400 l/s Pfeiffer TMU 521
2. Jetstufe :	220 l/s Pfeiffer TMU 260
Jetdump :	360 l/s Leybold TurboVac 360
Projektilkammer :	360 l/s Laybold TurboVac 361

Grundvakuum

Expansionskammer :	$1,4 \cdot 10^{-8}$ mbar
1. Jetstufe :	$8,9 \cdot 10^{-8}$ mbar
2. Jetstufe :	$2,8 \cdot 10^{-7}$ mbar
Jetdump :	$2,0 \cdot 10^{-8}$ mbar
Projektilkammer :	$1,4 \cdot 10^{-8}$ mbar

Druckanstieg (gemessen mit Heliumgas bei 4 bar Vordruck)

Expansionskammer :	keine Veränderung messbar
1. Jetstufe :	keine Veränderung messbar
2. Jetstufe :	$3,1 \cdot 10^{-7}$ mbar
Jetdump :	$2,3 \cdot 10^{-4}$ mbar

Tab. A.2.: Charakteristika des verwendeten Vakuumsystems

Detektoren	
<i>Ionendetektor 80er HEX-Anode</i>	
MCP Vorderseite:	- 2189 V
MCP Rückseite:	± 0 V
Signaldraht:	+ 299 V
Zeitsummenbreite (FWHM):	u-Ebene: 0,9 ns
	v-Ebene: 0,8 ns
	w-Ebene: 0,7 ns
Verschiebung des Ortsnullpunktes:	$x_0 = 0,74$ mm
	$y_0 = 2,28$ mm
<i>Projektildetektor 80er QUAD-Anode</i>	
MCP Vorderseite:	- 295 V
MCP Rückseite:	+ 1728 V
Signaldraht:	+ 2265 V
Zeitsummenbreite (FWHM):	x-Ebene: 0,6 ns
	x-Ebene: 0,8 ns
<i>Aufnahmeraten</i>	
Ionendetektor:	3,5 kHz
Projektildetektor:	10,5 kHz
Koinzidenzrate:	1,6 kHz

Tab. A.3.: Experimentparameter der verwendeten Detektoren, sowie die mittleren Aufnahmeraten

B. Atomare Einheiten

Die Beschreibung der uns umgebenen makroskopischen Welt erfolgt über ein Internationales Einheitensystem, dem SI-Einheitensystem (aus dem Französischen: **S**ystème **i**nternationa**n**ale d'**u**nités). Speziell das um 1960 eingeführte metrische Einheitensystem¹ erweist sich als ideal sowohl um die makroskopische als auch mikroskopische Welt zu beschreiben. Sollen jedoch Vorgänge in der mikroskopischen Welt, zum Beispiel in Atomen oder Molekülen, charakterisiert werden, nehmen die Werte im SI-System sehr schnell extrem kleine Größenordnungen von 10^{-10} bis zu 10^{-31} an. In der Atom- und Molekülphysik hat sich daher ein atomares Einheitensystem basierend auf den Eigenschaften des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms als sinnvoll erwiesen.

Bohrscher Radius	a_0	$= 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$= 1$
Elementarladung	q_e	$= 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	$= 1$
Masse des Elektrons	m_e	$= 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$= 1$
Plancksches Wirkungsquantum	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$= 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	$= 1$
Lichtgeschwindigkeit	c	$= 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	$\approx 137,036 = \alpha^{-1}$
Masse des Protons	m_p	$= 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	≈ 1836

¹am gebräuchlichsten ist hier das MKS- bzw. MKSA-System mit den Basiseinheiten **M**eter, **K**ilogramm, **S**ekunde und **A**mpere.

Formell besitzen atomare Einheiten keine Dimension, allerdings werden Größen die typischerweise in SI-Einheiten ausgedrückt werden mit der Dimension a.u. (aus dem Englischen: **atomic unit**) ausgedrückt. Häufig benötigte Umrechnungsfaktoren zwischen SI- und atomaren Einheiten sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Ladung :	1 C	= $6,2414 \cdot 10^{18}$ a.u.
Masse :	1 kg	= $1,0978 \cdot 10^{30}$ a.u.
Länge :	1 m	= $1,8904 \cdot 10^{10}$ a.u.
Drehimpuls :	1 kg m/s ²	= $9,4767 \cdot 10^{33}$ a.u.
Geschwindigkeit :	1 m/s	= $4,5086 \cdot 10^{-7}$ a.u.
	1 a.u.	= 2,218 mm/ns
Zeit :	1 a.u.	= $24,2 \cdot 10^{-18}$ s
	1 s	= $4,1322 \cdot 10^{16}$ a.u.
Impuls :	1 a.u.	= $1,9928 \cdot 10^{-24}$ kg m/s
	1 kg m/s	= $5,0181 \cdot 10^{23}$ a.u.
Energie :	1 a.u.	= $4,3599 \cdot 10^{-18}$ J
	1 J	= $2,2936 \cdot 10^{17}$ a.u.
	1 a.u.	= 27,212 eV
	1 eV	= $3,6748 \cdot 10^{-2}$ a.u.

C. Simulation eines vollständig sequentiellen Prozesses

Die folgenden Zeilen enthalten den Quellcode der Simulation eines vollständig sequentiellen Zerfalls.

```
void seqsimulation()
{
    srand(time(0));

    double dr, dr2, dw, dw2;
    double rg1, rg2;
    double xo1, xo2, xc, yo2, yo1, yc;
    double rsequential, ro2;
    double phi;
    double eo1, eo2, ec, et;
    double xa, ya, xb, yb;
    double xaa, yaa, xbb, ybb;
    double xD1, yD1, xD2, yD2;

    for (int i=0; i<40000; i++) {
        double max = double(32768.);

        dr = (double)rand() / max; //assume 1/r-potential and get random numbers
        dr2 = (double)rand() / max; //for recoilmomenta of O+ and C0(2+)
        dw = (double)rand() / max; //as well as the angle inbetween.
        dw2 = (double)rand() / max;

        rg1 = sqrt( -2.*log(dr) /2.1)*cos(2.*3.1415*dw );
        rg2 = sqrt( -2.*log(dr2)/2.1)*cos(2.*3.1415*dw2);
```

```
double  xo1=14.+rg1;
double  rsequential=8.+rg2;
double  phi=( (double)rand() / (max+(double)(1)) )*2.*3.1415;

xo2=rsequential*sin(phi)-xo1*(16./(12.+16.));
yo2=rsequential*cos(phi);
ro2=sqrt(xo2*xo2+yo2*yo2);

xa=xo1;
ya=0;
xb=xo2;
yb=yo2;

xaa=ro2;
yaa=0;
xbb=xo1*(xo2/ro2);
ybb=xo1*(yo2/ro2);

xc=-1.*(xo1+xo2);
yc=-1.*yo2;

eo1=xo1*xo1/16.; //calculate fragment energies
eo2=(xo2*xo2+yo2*yo2)/16.;
ec=(xc*xc+yc*yc)/12.;
et=eo1+eo2+ec;

xD1 = (eo1 - eo2) / sqrt(3.) / (et); //calculate cartesian coordinates
xD2 = (eo2 - eo1) / sqrt(3.) / (et); //for Dalitzplots
yD1 = (ec / (et)) - (1./3.);
yD2 = (ec / (et)) - (1./3.);

} //end for
} //end void
```

D. Experimentelle Newton-Diagramme

Um die Reaktionsdynamik bei einem Stoß hochgeladener Argonionen mit CO_2 -Molekülen untersuchen zu können, wurden die Daten in Kapitel 7.3 in einem Newton-Diagramm dargestellt. Dabei definierte der Impulsvektor des zuerst fragmentierenden Sauerstoffions die x-Achse und die Impulse der restlichen Ionen wurden entsprechend in der oberen und unteren Hälfte des Diagramms abgebildet. Die Daten können aber auch in der Form dargestellt werden, dass der Impuls des Kohlenstoffions die x-Achse des Newton-Diagramms definiert und die verbleibenden Sauerstoffionen entsprechend in der oberen und unteren Hälfte aufgetragen werden. Auch in dieser Darstellung (Abb. D.1 a)) ist eine kreisförmige Struktur zu erkennen. Aufgrund der Impulserhaltung zwischen dem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffion beim sequentiellen Zerfall befindet sich der Kreismittelpunkt in der Spektrumsmitte bei $(x=0, y=0)$. Die beiden intensiven Inseln in der oberen und unteren Spektrumshälfte haben ihren Ursprung in dem direkten Reaktionsmechanismus. Dies ist noch deutlicher in Abb. D.1 b) zu erkennen, in der nur die Daten des direkten Aubruchs dargestellt werden. Da der direkte Zerfall sehr schnell nach der Ionisation stattfindet, bleibt dem Molekül keine Zeit seine Geometrie durch Streck- oder Biegeschwingungen zu verändern. Durch die lineare Geometrie des CO_2 -Moleküls zum Zeitpunkt des Zerfalls fragmentieren die Sauerstoffionen entlang der Molekülachse unter annähernd 180° zueinander. Das Kohlenstoffion ruht dabei zwischen den beiden O^+ -Ionen. Daher landen die Sauerstoffionen des direkten Zerfalls in Abb. D.1 b) bei $x=0$, beide mit den gleichen Absolutwerten der y-Impulskomponente. In Abbildung D.1 c) liegen diese Inseln nicht mehr exakt entlang der Null, sondern weisen eine leichte Verschiebung entgegen der Richtung des Kohlenstoffions auf. Diese leichte Kippung entsteht durch eine molekulare Biegeschwingung vor der Fragmentation des CO_2 -Moleküls.

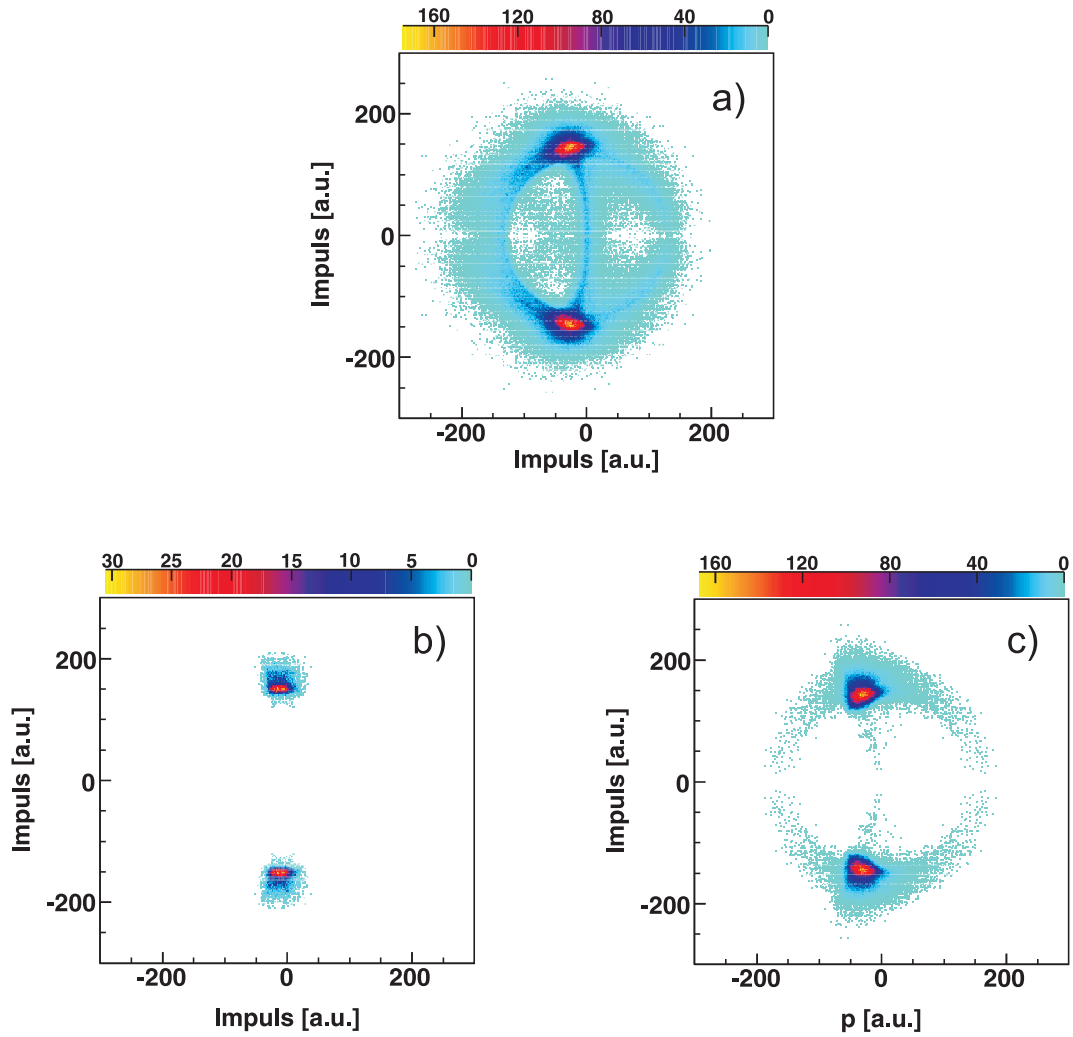


Abb. D.1.: Newton-Diagramm für den 3-Teilchenaufbruch. Der Impuls des Kohlenstoffions definiert die x-Achse und wird durch einen Pfeil beliebiger Länge dargestellt. Die Impulse der Sauerstoffionen sind entsprechend in der oberen und unteren Hälfte aufgetragen. a) gesamter Datensatz, b) direkter Aufbruch und c) asynchroner Zerfall.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Darstellung der kovalenten Bindung an Kohlenstoffdioxid mit der Valenzstrich- bzw. Lewis-Formel.	6
2.2.	Korrelationsdiagramm eines CO_2^{2+} -Moleküls. Für einen festen Molekülwinkel $\theta = 135^\circ$ ist die potentielle Energie des Systems durch Konturlinien in Abhängigkeit von den beiden internuklearen Abständen r_1 (C-O) und r_2 (C-O) dargestellt [Sha07]. Die Konturlinien weisen jeweils eine Energiedifferenz zueinander von 0,5 eV auf.	8
2.3.	Verlauf des Morse-Potentials gemäß Gleichung 2.3 für diatomare Moleküle, hier speziell für das H_2 Molekül mit einem internuklearen Gleichgewichtsabstand von $R_0 \approx 1,5 \text{ a.u.}$ und einer Dissoziationsenergie $E_{\text{Diss}} \approx 4,5 \text{ eV}$ [Sha71]. Zum Vergleich ist der Verlauf eines harmonischen Oszillators eingezeichnet.	11
2.4.	Valenzstrichformel für H_2O unter Berücksichtigung der VSEPR-Theorie.	12
2.5.	Die Potentialkurven des H_2^+ Moleküls zeigen die Abhängigkeit der potentiellen Energie des Moleküls vom internuklearen Abstand und geben an, ob sich das Elektron in einem bindenden oder antibindenden Orbital befindet. Modifizierte Abbildung aus [Kre09].	17
2.6.	Energielevelldiagramm des Wasserstoff- und Heliummoleküls. links: Im Grundzustand des H_2 können beide 1s-Elektronen das 1σ -Orbital populieren. Die Grundzustandskonfiguration ist somit $1\sigma^2$ und bindend. Das antibindende $2\sigma^*$ ist nicht bevölkert. rechts: Im chemisch gebundenen Heliummolekül bevölkern jeweils zwei 1s-Elektronen mit antiparallelem Spin das antibindende wie auch das bindende Orbital. Da antibindende Orbitale immer etwas antibindender als bindende Orbitale bindend sind, ist es für die beiden Heliumatome energetisch günstiger, wenn sie als Einzelatome bestehen bleiben. Eine Ausnahme bildet hier das He_2 -Cluster.	18
2.7.	Hybridorbital des CO_2 -Moleküls. Entnommen aus [Bio09].	20
2.8.	Walsh-Diagramm nach [Dem05]: Die Energien der Molekülorbitale eines beliebigen XY_2 -Moleküls sind in Abhängigkeit des Bindungswinkels dargestellt. g und u bezeichnen die Parität des Zustands und a_1 , a_2 , b_1 und b_2 kennzeichnen die $C_{2\nu}$ -Symmetrie der Molekülorbitale nach Mulliken (siehe weiter unten).	21

2.9. Schwingungsmoden des CO ₂ -Moleküls. rechts - symmetrische Streckschwingung; links - asymmetrische Streckschwingung; unten - Biegeschwingung; Die Biegeschwingung ist zweifach entartet, sie tritt in zwei zueinander und zur Molekülachse senkrecht stehenden Ebenen auf.	23
2.10. Symmetrieebenen und Symmetrieachsen des CO ₂ -Moleküls nach [Agg09]. C ₂ ist die Drehachse durch den Molekülschwerpunkt. Nach einer zweifachen Drehung um diese Achse ist der Zustand des Moleküls ununterscheidbar zu seinem Anfangszustand. Das CO ₂ -Molekül besitzt zwei zur Molekül- bzw. zur Drehachse C ₂ vertikale Spiegelebenen σ_ν und $\sigma_{\nu'}$ und gehört zur Symmetriegruppe C _{2v}	24
2.11. Grund- und angeregte Zustände von CO ₂ , CO ₂ ⁺ und CO ₂ ²⁺ . Genaue Werte sind in Tabelle 2.2 dargestellt und entnommen aus [Jal01].	28
3.1. Klassische Streuung von Projektilen mit Stoßparameter b an einem Streupotential mit Reichweite a . Ist $b > a$ werden die Projektile nicht von dem Streupotential beeinflusst somit auch nicht gestreut.	34
3.2. Nach [Neu84] modifizierte Darstellung des Streuwinkels θ als Funktion des Stoßparameters b für eine Streuung durch ein Potential mit einem Verlauf r^{-6} . Bei $b = 0$ wird das Teilchen unter $\theta = 180^\circ$ in entgegen gesetzter Richtung wieder zurück gestreut. Mit wachsendem b wird die Ablenkung geringer. Am Punkt $b = b_g$ kann keine Ablenkung beobachtet werden kann, die Stoßpartner beeinflussen sich nicht. Wird b noch größer, so wird θ negativ bis bei $b = b_r$ der Betrag von θ ein Maximum erreicht hat und die Anziehung am größten ist. Bei noch größeren Stoßparametern nimmt die Anziehung wieder ab.	35
3.3. Schematischer Verlauf der totalen Wirkungsquerschnitte von Anregungs-, Ionisations- und Elektroneneinfangprozesse an der Reaktion $H^+ + He(1^1S)$ entnommen aus [Bra03]. σ_{ion} ist der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation; $\sigma_{exc}(n)$ ist der Wirkungsquerschnitt für die Anregung in das n te Level; σ_{ce} ist der Wirkungsquerschnitt des Ladungsaustausches in gebundene Zustände des Wasserstoffs.	36
3.4. klassisches „Over-Barrier“-Modell; schematischer Verlauf des Elektroneinfangs	37
3.5. Schematische Darstellung der <i>vermiedenen</i> und <i>diabatischen</i> Kurvenkreuzung (siehe Text)	38
3.6. Darstellung des senkrechten Übergangs zwischen dem Grundzustand eines Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand. Der grau unterlegte Bereich ist der sogenannte Franck-Condon-Bereich. Durch die Spiegelung des Betragsquadrates der Grundzustandswellenfunktion an der Potentialkurve kann die KER-Verteilung des Moleküls bestimmt werden [Web04]. Für große Kernabstände bzw. kleine Moleküle mit wenigen Elektronen kann das Wechselwirkungspotential durch einen klassischen $\frac{1}{R}$ -Verlauf angenähert werden.	40

4.1.	Definition der Winkel und Impulse im Schwerpunktsystem des Moleküls bei einem 3-Teilchenaufbruch der Form $ABC \rightarrow A + B + C$ nach [Str90]. . .	46
4.2.	Autoionisationsprozesse nach Innerschalen- und Valenzelektronenanregung; a) Elektronische Autoionisation nach Doppelanregung der beiden Elektronen. b) Auger-Prozess: Nach der Innerschalenanregung eines Elektrons kann die entstandene Vakanz durch ein Elektron e_1^- einer höheren Schale aufgefüllt werden. Die überschüssige Energie kann durch ein virtuelles Photon an ein weiteres Elektron e_2^- abgegeben werden, welches dann das Atom verlassen kann. . . .	51
5.1.	Skizze des experimentellen Aufbaus; Ar^{8+} Ionen treffen im Spektrometer auf einen kreuzenden CO_2 -Jet. Die Ladungszustände der Projektilionen aus Elektroneneinfangreaktionen werden im Analysator separiert und treffen auf den Projektildetektor. Mit einem homogenen elektrischen Feld werden die Rückstoßionen auf einen zweiten zeit- und ortsauflösenden Detektor projiziert. . .	58
5.2.	Skizze des laborfesten Koordinatensystem; Der Polarwinkel θ entspricht bei Stoßprozessreaktionen dem Streuwinkel und nimmt Werte von $0 - \pi$ an. Der Azimutwinkel φ liegt in der Ebene, die von der x - und y -Achse aufgespannt wird und läuft von $0 - 2\pi$	60
5.3.	schematischer Aufbau der EZR Ionenquelle: Das resultierende Magnetfeld des Hexapolmagneten und der Helmholtzspulen schließt das Plasma in der Quellkammer ein. Mit eingestrahelter Mikrowelle der Frequenz $\nu_{HF} = 14,5$ GHz wird das Plasma geheizt. Die hochgeladenen Ionen werden mit der Ziehelektrode aus dem nach außen neutral wirkenden Plasma extrahiert.	62
5.4.	Schematische Abbildung eines magnetischen Steuerers. Die Spulen (blaue Kästen) sind derart miteinander verschaltet, dass ein annähernd diagonales Magnetfeld in der Mitte des Steuerers herrscht. Die simulierten, resultierenden Magnetfeldlinien, hier violett, verdichten sich innerhalb der Weicheisenkerne. . . .	63
5.5.	Ladungsspektrum des verwendeten Argonionenstrahl	65
5.6.	Skizze des verwendeten Jetsystems. Modifizierte Darstellung nach [Jah05]. . .	68
5.7.	schematische Zeichnung einer Multikanalplatte mit Elektronenlawine. Abbildung teilweise entnommen aus [Pho06, Wiz79].	69
5.8.	Schematische Abbildung einer Verzögerungsdraht-Anode; links: Vorderansicht einer quadratischen Anode mit MCP; rechts: Draufsicht einer hexagonalen Anode. Der markierte Teil charakterisiert den Überlappbereich einer HEX-Anode (siehe Text).	71
5.9.	Totzeitdiagramm des Recoildetektors für den 2-Teilchenaufbruch von CO_2 in $CO^+ + O^+$. Der Totzeitbereich liegt unterhalb der eingezeichneten Linie im Bereich von 0-15 ns und 0-12 ns.	72

- 5.10. Ortsbilder eines HEX-Anoden Detektors mit (rechts) und ohne Korrektur (links) der Nicht-Linearität an den Detektorrändern [Cza09]. Farblich kodiert ist die Abweichung (in mm) zwischen den beiden Ortsberechnungen mit jeweils der UV und der UW-Drahtebene. 73
- 5.11. Modifizierte Abbildung des verwendeten Molekülspektrometers, entnommen aus [Cza04]. Im Spektrometer kreuzt der Ionenstrahl (a) den CO₂-Jet (c) in der Reaktionszone. Die ionischen Fragmente werden mit einem homogenen elektrischen Feld von 39 V/cm im Spektrometer (e) beschleunigt ($s_B = 2,725$ cm), driften dann durch eine feldfreie Strecke ($s_D = 5,45$ cm) und werden mit einem elektrischen Feld zwischen Spektrometer und Detektor von 4750 V/cm zum Detektor (d) beschleunigt. Das Spektrometer befindet sich auf einer Bodenplatte (b) in der Experimentierkammer. 74
- 5.12. Flussdiagramm der verwendeten Datenaufnahme FA: Fast Amplifier; CF: Constant Fraction Discriminator; LF: Logical Fan in/Fan out 79
- 6.1. KER-Verteilungen für den Aufbruch eines N₂-Moleküls. oben: gemessene KER-Verteilung aus Weber *et al.* [Web01] unten: gemessene KER-Verteilung aus der N₂-Kalibrationsmessung. 92
- 6.2. Bestimmung des Zeitnullpunkts; Durch den linearen Zusammenhang (vgl. Glng. 6.21) zwischen der Flugzeit und dem Masse zu Ladungsverhältnis der Recoilionen, die mit einem Startimpuls $p_x = 0$ bei der Reaktion entstehen, kann der absolute Zeitnullpunkt durch Extrapolation der Datenpunkte bestimmt werden. 93
- 6.3. Flugzeitverteilung der Fragmente von CO₂-Molekülen nach dem Elektroneneinfang durch Ar⁸⁺ nach der Kalibration des absoluten Nullpunktes. Der scharfe Flugzeitpeak bei 0 ns wird durch die sehr schnellen Photonen erzeugt, die fast simultan zur Reaktion auf dem Detektor auftreffen. Die H⁺ Ionen entstehen durch Ionisation der Wassermoleküle im Restgas der Experimentierkammer. 94
- 6.4. KER-Verteilung in Abhängigkeit des Polar (θ)- und Azimuthalwinkels (ϕ). Die Spektren a) und c) stellen den Fall dar, wenn der „Mittelpunkt der Physik“ nicht genau mit dem Detektormittelpunkt übereinstimmt: je nach Emissionswinkel der Recoils ist der berechnete Wert der kinetischen Energie der Fragmente unterschiedlich. Spektren b) und d) zeigen die Abhängigkeit des KERs von den Winkeln nach der Eichung des Reaktionsortes, die Nullpunkte stimmen in diesem Fall überein. 95

- 6.5. PIPICO-Spektrum für den Aufbruch von zwei Teilchen. Aufgetragen ist die Flugzeit des zweiten Rückstoßions gegen die Flugzeit des ersten Rückstoßions. Eine diagonale Gerade identifiziert einen vollständigen 2-Teilchenaufbruch. Größere und kleinere Inseln weisen auf Aufbrüche mit mehr als zwei Teilchen hin. Spektrum a) zeigt die Rohdaten, Spektrum b) zeigt den Kanal $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$ ohne „falsche Koinzidenzen“, nachdem diese durch die Forderung der Impulserhaltung in allen drei Raumrichtungen aussortiert wurden. 97
- 6.6. PIPICO-Spektrum für den Aufbruch von drei Teilchen. Spektrum a) zeigt die verschiedenen Reaktionskanäle für den Aufbruch von CO_2^{q+} sowie von Reaktionen aus dem Restgas, zum Beispiel O_2^- , N_2^- oder H_2O -Aufbrüche. In Spektrum b) ist der Kanal $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ durch Forderung der Impulserhaltung in drei Dimensionen von den Untergrundereignissen selektiert. 97
- 6.7. Dalitz-Diagramm nach [Dal53]: Die kinematischen Größen werden in dem Streudiagramm, einem gleichseitigen Dreieck LMN mit einer Seitenlänge von $\frac{2W}{3}$ aufgetragen. Jeder Punkt F im Diagramm kann einer Teilchenkonfiguration zugeordnet werden, wobei der Abstand des Punktes F zu einer Seite A, B und C des Dreiecks einer Teilchenenergie $\epsilon_{1,2,2}$ entspricht. Innerhalb des Dreiecks gilt Energie- und innerhalb des eingezeichneten Kreises Impulserhaltung. . . . 99
- 6.8. Charakteristische Darstellung der Impulsvektoren für unterschiedliche Molekülgeometrien beim Aufbruch von drei Teilchen in einem Dalitz-Diagramm. Die x- und y- Achse sind in kartesischen Koordinaten als reduzierte Energien der drei Teilchen dargestellt: $x = \epsilon_1 - \frac{1}{3}$ und $y = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\sqrt{3}}$ 101
- 6.9. Schematische Darstellung eines Newton-Diagramms für sequentielle Reaktionen der Form $\text{ABC} \rightarrow \text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{C}$ nach [Hsi97]. Im ersten Schritt zerfällt das Molekül ABC in zwei Fragmente A und BC, welche sich mit den Geschwindigkeiten \vec{v}_A und \vec{v}_{BC} voneinander entfernen. Im zweiten Schritt, wenn sich die Fragmente weit genug voneinander entfernt haben und Fragment BC annähern keine Wirkung der Kräfte von Fragment A mehr spürt, brechen B und C um den Schwerpunkt CM_{BC} auseinander. Bild a) zeigt die Geschwindigkeitsvektoren der drei Fragmente im Schwerpunkt des Moleküls ABC. Bild b) zeigt die Verteilung der Vektoren im dreidimensionalen Raum, wenn Vektor \vec{v}_A die x-Achse definiert. 102
- 7.1. Flugzeitverteilung der Fragmente von CO_2 -Molekülen nach dem Elektroneneinfang durch Ar^{8+} 106

- 7.2. 3-Teilchen PIPICO-Diagramm für die verschiedenen Ladungsaufbrüche des CO_2 -Moleküls. a) zeigt das gesamte Spektrum, b) zeigt die präparierte PIPICO-Linie des Aufbruchs $\text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$. c) + d) zeigen für diesen Aufbruch den Summenimpuls der ersten beiden Ionen in Abhängigkeit des Impulses des dritten Recoils für die restlichen beiden Raumrichtungen. Eine Diagonale unter 45° deutet darauf hin, dass die Impulserhaltung in der Flugzeitrichtung bzw. in den restlichen Raumrichtungen zwischen den 3 Recoilionen erfüllt ist. . . . 108
- 7.3. Ortsbild des Projektildetektors in mm; Die Ladungszustände der Projektilionen werden durch ein elektrisches Feld separiert und treffen an verschiedenen Stellen auf dem Detektor auf. links: Ladungszustände des gesamten Datensatzes; rechts: für den Reaktionskanal $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ 109
- 7.4. 2-Teilchen PIPICO-Spektren mit Bedingungen auf die verschiedenen Ladungszustände des Projektils; SC: Single Capture ($q_{\text{Projektil}} = 7$), DC: Double Capture ($q_{\text{Projektil}} = 6$), TC: Triple Capture ($q_{\text{Projektil}} = 5$), QC: Quadruple Capture ($q_{\text{Projektil}} = 4$). oben: Anhand der PIPICO-Linien können die 2-Teilchenaufbrüche eindeutig identifiziert werden. unten: Bei höheren Ladungszuständen des Projektil lassen sich keine PIPICO-Linien identifizieren, d.h. die aufgetragenen Teilchen erfüllen die Impulserhaltung nicht. 115
- 7.5. 3-Teilchen PIPICO-Spektren mit Bedingungen auf die verschiedenen Ladungszustände des Projektils; SC: Single Capture ($q_{\text{Projektil}} = 7$), DC: Double Capture ($q_{\text{Projektil}} = 6$), TC: Triple Capture ($q_{\text{Projektil}} = 5$), QC: Quadruple Capture ($q_{\text{Projektil}} = 4$). Die PIPICO-Linie des $\text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ Aufbruch ist deutlich für den Single, Double und Triple Capture zu erkennen. Das QC-Spektrum zeigt keine klaren Linien, d.h. die aufgetragenen Teilchen erfüllen die Impulserhaltung nicht. 116

- 7.6. Nachweis der ionischen Rückkopplung im MCP und der Reflektion der Signale an den Anodenenden: Spektren a), c) und e) mit einer Bedingung auf Linie „b“ im 3-Teilchen PIPICO-Diagramm (Abb. 7.5); Spektren b), d) und f) mit einer Bedingung auf Linie „a“ im SC-Spektrum des 3-Teilchen Diagramms. In a) und b) sind die Flugzeiten des zweiten Recoilions gegen die Flugzeit des ersten Recoils aufgetragen. In Spektrum a) ist deutlich der lineare Zusammenhang zwischen den beiden Flugzeiten zu erkennen, d.h. die Impulserhaltung wird durch die beiden Recoilionen erfüllt. In b) kann ein solcher linearer Zusammenhang nicht bestätigt werden. Spektren c) und e) bzw. d) und f) zeigen die Abhängigkeit der Auftrefforte auf dem Detektor des zweiten Recoilions in Abhängigkeit vom ersten Ion. Ein linearer Zusammenhang zwischen den Auftrefforten zeigt auch hier, dass die Impulserhaltung zwischen den Ionen erfüllt ist und demnach die Linie im 3-Teilchen PIPICO-Diagramm ein Artefakt des 2-Teilchenaufbruchs ist, welches durch Rückkopplungen im MCP entsteht. In d) und f) ist eine zweite, um 90° gedrehte Diagonale zu erkennen. Diese entsteht aufgrund von Signalreflektionen an den Anodenenden. 118
- 7.7. Streuwinkelverteilung des Ar^{6+} -Ions um die feste CO_2 -Molekülachse. Die Lage der Molekülachse ist schematisch in der linken unteren Ecke abgebildet. . . . 121
- 7.8. Verteilung der gestreuten Recoilionen bezüglich des gestreuten Projektilions für den Fall, dass das CO_2 -Molekül linear entlang der Molekülachse aufbricht. Die Richtung des gestreuten Projektils ist entlang der x-Achse festgehalten und durch einen Pfeil beliebiger Länge dargestellt. a) + c) zeigen die Verteilung der gestreuten C^+ -Ionen und b) + d) zeigen die Verteilung der gestreuten O^+ -Ionen. Die z-Richtung entspricht der Projektilstrahlrichtung, die x- bzw. y-Richtung entsprechen den restlichen Ortsrichtungen. 122
- 7.9. Dalitz-Diagramm - links: universelle Karte (vgl. Kapitel 6.4.2); rechts: Diagramm mit den experimentell erfassten Daten. Events innerhalb des violetten Ovals entstehen aus dem direkten Aufbruch des linearen CO_2 -Moleküls. Schwingt das CO_2 -Molekül bevor es in die Fragmente C^+ und O^+ zerfällt, so können diese Events innerhalb des grün-gepunkteten Ovals (molekulare Biegeschwingung) oder innerhalb der schwarzen Ellipsen (asymmetrische Streck-schwingung) nachgewiesen werden. Zerfällt dagegen das CO_2 Molekül sequentiell in zwei Schritten, dann liegen die Events entlang der gelben strichpunkt-ierten X. 124

- 7.10. Newton-Diagramm für die gemessenen Daten des Aufbruchs $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$. Der Impuls eines der beiden Sauerstoffionen definiert die x-Achse, ist auf Eins normiert und wird durch einen Pfeil mit entsprechender Länge dargestellt. Die Impulse des zweiten Sauerstoffions und des Kohlenstoffions sind auf den Impuls des ersten Sauerstoffs normiert und entsprechend in der oberen und unteren Hälfte des Newton-Diagramms eingezeichnet (vgl. Kapitel 6.4.3). 126
- 7.11. Simulation eines sequentiellen Prozesses. Newton-Diagramme für den Fall a), dass das zuerst fragmentierende Sauerstoffion die x-Achse definiert und für den Fall b), dass das andere Sauerstoffion, welches sich erst im zweiten Schritt von dem Kohlenstoff trennt die x-Achse definiert. Spektrum c) ist eine Kombination aus a) und b). Spektrum d) zeigt, dass die Daten des simulierten, sequentiellen Zerfalls im Dalitz-Diagramm eine x-förmige Struktur aufweisen. 127
- 7.12. a) KER-Verteilung des Zerfalls eines CO^{2+} in $\text{C}^+ + \text{O}^+$ nach einer Photoionisation der K-Schale mit 306,4 eV Photonen aus [Web01]; b) gemessene KER-Verteilung des CO^{2+} -Fragmentes, welches bei einem sequentiellen Zerfall in einem zweite, unabhängigen Schritt in $\text{C}^+ + \text{O}^+$ zerfällt. 128
- 7.13. Newton-Diagramm für unterschiedliche Längen des O^+ -Impulses des zuerst fragmentierenden Sauerstoffions; a) $p_{\text{O}^+} \approx 80$ a.u., b) $p_{\text{O}^+} \approx 150$ a.u. und c) $p_{\text{O}^+} \approx 200$ a.u.. Der sequentielle Zerfall tritt erst auf, wenn der Impuls des Sauerstoffs einen Wert von 150 a.u. aufweist. Bei noch größeren Impulsen des O^+ -Ions nimmt der Beitrag des sequentiellen Zerfalls wieder ab und der direkte Aufbruch dominiert. 130
- 7.14. Totale Streuwinkelverteilungen der Ar^{6+} -Projektile nach dem Stoß mit CO_2 -Molekülen integriert über alle Prozesse. Das Maximum des Streuwinkels liegt bei 0,32 mrad. 132
- 7.15. Streuwinkelverteilungen für ausgewählte Reaktionskanäle: a) sequentieller Reaktionsmechanismus, b) direkter Aufbruch und c) asynchroner Zerfall mit vorangegangener asymmetrischer Streckschwingung bzw. Biegeschwingung des Moleküls; d) Verteilungen a)-c) normiert auf $\theta_{\text{Streu,asynchron}}$ 134
- 7.16. Dalitz-Diagramm für große Streuwinkel: $0,8 \text{ mrad} < \theta_{\text{Streu}} < 1,0 \text{ mrad}$ 135
- 7.17. Verteilung des Streuwinkel in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Recoilionen; a) zeigt die gesamte KER-Verteilung gegen den Streuwinkel. Spektren c) - f) zeigen Projektionen der Streuwinkelverteilung auf die x-Achse für die verschiedenen Energiebereiche: c) $15 \text{ eV} < \text{KER} < 20 \text{ eV}$, d) $20 \text{ eV} < \text{KER} < 25 \text{ eV}$, e) $25 \text{ eV} < \text{KER} < 30 \text{ eV}$ und f) $30 \text{ eV} < \text{KER} < 35 \text{ eV}$. In b) sind die Projektionen c) - f) normiert auf das Maximum von d) dargestellt. 136

- 7.18. KER-Verteilung des Aufbruchs $\text{CO}_2^{3+} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$ nach einem dreifachen Elektroneneinfang durch Ar^{8+} -Ionen mit einer Energie von 3,2 keV/u. Die schwarze Kurve zeigt die gemessene Verteilung und die rote Kurve stellt die simulierte Verteilung dar. Die große Diskrepanz zwischen der gemessenen und der simulierten Verteilung zeigt, dass die Annahme des CE-Modells den 3-Teilchenzerfall nicht zufriedenstellend beschreibt. 137
- 7.19. KER-Verteilungen mit Bedingungen auf die verschiedenen Zerfallsprozesse. Der sequentielle Zerfallsprozess ist bereits bei Energien unterhalb von 17 eV aktiv, während der direkte 1-Stufen Zerfall erst knapp unterhalb von 20 eV einen Beitrag liefert. 138
- 7.20. Dalitz- und Newton-Diagramm für verschiedene Energiebereiche: a) + d) KER = 17 eV, b) + e) KER = 31 eV und c) + f) KER = 31 eV. Die im System deponierte Energie kann über die kinetische Energie der Fragmente bestimmt werden. Sie stellt einen Kontrollparameter der Reaktion dar. Das heißt durch Wahl des Energiebereichs können die Zerfallsmechanismen aktiv gesteuert werden: a) + d) sequentieller Zerfall, b) + e) asynchroner Zerfall und c) + f) direkter Zerfall. . . 140
- D.1. Newton-Diagramm für den 3-Teilchenaufbruch. Der Impuls des Kohlenstoffions definiert die x-Achse und wird durch einen Pfeil beliebiger Länge dargestellt. Die Impulse der Sauerstoffionen sind entsprechend in der oberen und unteren Hälfte aufgetragen. a) gesamter Datensatz, b) direkter Aufbruch. 156

Tabellenverzeichnis

2.1. Vibronische Schwingungsmoden des CO ₂ Moleküls.	23
2.2. Ionisations- und Anregungsenergien für Grund- und angeregte Zustände von CO ₂ , CO ₂ ⁺ und CO ₂ ²⁺	25
2.3. Zerfallskanäle der Grund- und Anregungszustände von CO ₂ , CO ₂ ⁺ und CO ₂ ²⁺	26
7.1. Ionenflugzeiten	106
7.2. Prozentuale Verteilung der Ladungszustände des Projektils für den Aufbruch CO ₂ ³⁺ → C ⁺ + O ⁺ + O ⁺	110
7.3. absolute Wirkungsquerschnitte für Ar ⁸⁺ + Ar	113
7.4. absolute Wirkungsquerschnitte für Ar ⁸⁺ + Ar mit Autoionisation des Targets	113
7.5. Absolute Wirkungsquerschnitte für Reaktionen mit einem Endzustand des Targetatoms vom m = 3 (siehe Text).	114
A.1. Eckdaten des Jetsystems und des Spektrometers	147
A.2. Charakteristika des verwendeten Vakuumsystems	148
A.3. Experimentparameter der verwendeten Detektoren, sowie die mittleren Aufnahmezeiten	149

Literatur

- [Ado01] Adoui L, Tarisien M, Rangama J, Sobocinsky P, Cassimi A, Chesnel JY, Frémont F, Gervais B, Dubois A, Krishnamurthy M, Kumar S, and Mathur D. HCl-induced molecule fragmentation: non-coulombic explosion and three-body effects. *Phys. Scripta*, T92:89–95, 2001.
- [Ado06] Adoui L, Muranaka T, Tarisien M, Legendre S, Laurent G, Cassimi A, Chesnel JY, Flécharde X, Frémont F, Gervais B, Giglio E, and Hennecart D. Swift heavy ion-induced small molecule fragmentation dynamics. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 245:94–102, 2006.
- [Agg09] Aggericke. Symmetrie-elemente und -operationen. 2009.
- [Atk94] Atkins P. *Physical Chemistry, Fifth Edition*. Oxford University Press, 1994.
- [Aug25] Auger P. The compound photoelectric effect. *J. Phys. Radium*, 6(6):205–208, Jun 1925.
- [Aug26] Auger P. β -rays produced by collision (δ -rays). *J. Phys. Radium*, 7(6):65–68, 1926.
- [Bar85] Barany A, Astner G, Cederquist H, Danared H, Huldt S, Hvelplund P, Johnson A, Knudsen H, Liljeby L, and Rensfelt KG. Absolute cross sections for multi-electron processes in low energy Ar^{q+} -Ar collisions: comparison with theory. *Nucl. Instr. Meth. B*, 9:379–399, 1985.
- [Bec94] Becker J, Beckord K, Werner U, and Lutz H. A system for correlated fragment detection in dissociation experiments. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 337:409–415, 1994.
- [Ber94] Berg LE, Karawajczyk A, and Strömholm C. Synchrotron radiation study of photoionization and photodissociation processes of CO_2 in the 13-21 eV region. *J. Phys. B*, 27:2971, 1994.
- [Bet30] Bethe H. The theory of the passage of rapid neutron radiation through matter. *Annalen der Physik*, 5(3):325–400, 1930.
- [Bha98] Bhardwaj VR, Mathur D, Vijayalakshmi K, Hvelplund P, Larsson MO, and Safvan CP. Collision-induced dissociation of CO_2^+ ions. *Phys. Rev. A*, 58(4):2834–2943, Oct 1998.

- [Bio09] Biokurs. Atombindungen, 2009.
<http://www.biokurs.de/chemkurs/skripten/cs11-14.htm>.
- [Bor28a] Born M. Quantum mechanics in impact processes.
Zeitschrift für Physik, 38(11/12):803–840, Sep 1928.
- [Bor28b] Born M. The quantum mechanics of the impact process.
Zeitschrift für Physik, 37:863–867, Jul 1928.
- [Bra03] Bransden B and Joachain C. *Physics of Atoms and Molecules, Second Edition*. Prentice Hall, 2003.
- [BRU09] BRUKER. Corporations, 2009.
<http://www.bruker.com>.
- [Bur86] Burgdörfer J, Morgenstern R, and Niehaus A. Angular momentum distribution in the classical over-barrier model for electron capture into highly charged slow projectiles. *J. Phys. B*, 19:L507–513, Mar 1986.
- [Cam98] Campbell N and Reece J. *Biologie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 1998.
- [Car66] Carlson T and White R. . *J. Chem. Phys.*, 44(12):4510–4520, Jun 1966.
- [Che09] Chen GY, Wang Z, and Hill III W. Adaptive control of the CO₂ bending vibration: Deciphering field-system dynamics. *Phys. Rev. A*, 79:011401, 2009.
- [Cra79] Crandall D, Phaneuf R, and Meyer F. Electron capture by slow multicharged ions in atomic and molecular hydrogen. *Phys. Rev. A*, 19(2):504–514, Feb 1979.
- [Cri96] Crim FF. Bond-selective chemistry: vibrational state control of photodissociation and bimolecular reaction. *J. Phys. Chem.*, 100:12725–12734, 1996.
- [Cza01] Czasch A. RESORT64, 2001.
<http://www.roentdek.com>.
- [Cza04] Czasch A. *Doppelt hoch angeregte Zustände von Helium: Partielle Wirkungsquerschnitte und Winkelverteilungen der Elektronenemission*. Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2004.
- [Cza09] Czasch A, 2009. Persönlich Mitteilung.
- [Dal53] Dalitz RH. On the analysis of τ -meson data and the nature of the τ -meson. *Phil. Mag.*, 44:1068–1080, July 1953.
- [Dem05] Demtröder W. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2005.
- [Dor60] Dorman FH and Morrison JD. Double and triple ionization in molecules induced by electron impact. *J. Chem. Phys.*, 35:575–581, Aug 1960.

- [Dör97] Dörner R, Mergel V, Spielberger L, Achler M, Khayyat K, Vogt T, Bräuning H, Jagutzki O, Weber T, Ullrich J, Moshhammer R, Unverzagt M, Schmitt W, Khemliche H, Prior MH, Cocke CL, Feagin J, Olson RE, and Schmidt-Böcking H. Kinematically complete experiments using cold target recoil ion momentum spectroscopy. *Nucl. Instr. Meth. B*, 124:225, 1997.
- [Dör98] Dörner R, Bräuning H, Feagin J, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Vogt T, Khemliche H, Prior M, Ullrich J, Cocke C, and Schmidt-Böcking H. Photo-double-ionisation of he: Fully differential and absolute electronic and ionic momentum distributions. *Physical Review A*, 57:1074, 1998.
- [Dör00] Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Ullrich J, Moshhammer R, and Schmidt-Böcking H. Cold target recoil ion momentum spectroscopy: A 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics. *Physics Reports*, 330:95, 2000.
- [Ela86] Eland JHD, Wort FS, and Royds RN. A photoelectron-ion-ion triple coincidence technique for the study of double photoionization and its consequences. *J. electr. Spect.*, 41:297–309, Jul 1986.
- [Ela94] Eland JHD and Sheahan JR. A coulomb explosion model applied to charge separation in nitrosyl halide and related dications. *Chem. Phys. Lett.*, 223:531–536, Jul 1994.
- [Fan65] Fano U and Lichten W. Interpretation of $\text{Ar}^+ - \text{Ar}$ collisions at 50 keV. *Phys. Rev. Lett.*, 14(16), 1965.
- [Fie93] Field TA and Eland JHD. Lifetimes of metastable molecular doubly charged ions. *Chem. Phys. Lett.*, 211:436–442, Aug 1993.
- [Fis02] Fischer D, Feuerstein B, DuBois RD, Moshhammer R, Crespo López-Urrutia JR, Draganic I, Lörch H, Perumal AN, and Ullrich J. State-resolved measurements of single-electron capture in slow ne^{7+} - and ne^{8+} -helium collisions. *J. Phys. B.*, 35:1369–1377, Feb. 2002.
- [Fou08] Foucar L. *Auslese von Delaylinedetektoren mit Hilfe von Transientenrekordern*. Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 2008.
- [Fra86] Frasinski LJ, Stankiewicz M, Randall KJ, Hatherly PA, and Codling K. Dissociative photoionisation of molecules probed by triple coincidence; double time-of-flight techniques. *J. Phys. B*, 19:L819–L824, Aug 1986.
- [Gio58] Gioumousis G and Stevenson D. Reaction of gaseous molecule ions with gaseous molecules. *J. Chem. Phys.*, 29(2):294–299, Aug. 1958.

- [Gre01] Greenwood JB, Williams ID, Smith SJ, and Chutjian A. Experimental investigation of the processes determining x-ray emission intensities from charge-exchange collisions. *Phys. Rev. A*, 63(6):062707, May 2001.
- [Gri00] Grisenti RE, Schöllkopf W, Toennies JP, Hegerfeldt GC, Köhler T, and Stoll M. Determination of the bond length and binding energy of the helium dimer by diffraction from a transmission grating. *Phys. Rev. Lett.*, 85(11):2284–2287, Jun 2000.
- [Hak80] Haken H and Wolf HC. *Atom- und Quantenphysik*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
- [Hak03] Haken H and Wolf HC. *Molekül- und Quantenchemie*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2003.
- [Hoc98] Hochlaf M, Bennett FR, Chambaud G, and Rosmus P. Theoretical study of the electronic states of CO_2^{++} . *J. Phys. B*, 31:2163–2175, Feb 1998.
- [Hsi95] Hsieh S and Eland JHD. A charge exchange model of sequential fragmentation applied to dissociative double ionization of hydrazoic acid and halogen azides. *J. Chem. Phys.*, 103(3):1006–1012, Jul 1995.
- [Hsi97] Hsieh S and Eland JHD. Reaction dynamics of three-body dissociation in triatomic molecules from single-photon double ionization studied by a time- and position-sensitive coincidence method. *J. Phys. B*, 30:4515–4534, Aug 1997.
- [Jag03] Jagutzki O, Cerezo A, Czasch A, Dörner A, Hattabaß M, Huang V, Mand Mergel, Spillmann U, Ullmann-Pfleger K, Weber T, Schmidt-Böcking H, and Smith G. Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 49(5):2477–2483, Oct 2003.
- [Jah04] Jahnke T, Weber T, Osipov T, Landers AL, Jagutzki O, Schmidt LPH, Cocke CL, Prior MH, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Multicoincidence studies of photo and auger electrons from field-in-space molecules using the coltrims technique. *J. Elec. Spec. and Rel. Phen*, 141:229, 2004.
- [Jah05] Jahnke T. “*Interatomic Coulombic Decay*“ *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*. Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 2005.
- [Jal01] Jalbout A. High level ab initio and density functional theory calculations of the dissociation energies, ionization energies, geometrical variations, and vibrational modes of ground and excited CO_2 , CO_2^+ , and CO_2^{2+} . *Int. J. Quant. Chem.*, 86:541–568, 2001.
- [Kim08] Kim HK. *Impulsspektroskopische Untersuchung des Elektroneneinfangs in Proton-*

- Helium Stößen*. Ph.D. thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2008.
- [Kon01] Kono H, Koseki S, Shiota M, and Fujimura Y. A theoretical study of electronic dynamics and deformation of CO₂ in intense laser fields. *J. Phys. Chem. A*, 105:5627–5636, Jan 2001.
- [Kre09] Kreidi K. *Untersuchung der Zerfallsmechanismen und der Lokalisierung von Vakanz in Ne₂*. Ph.D. thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 2009.
- [Kuh99] Kuhn H and Försterling H. *Principles of Physical Chemistry*. John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 1999.
- [Kus00] Kusakabe T, Asahina K, Gu JP, Hirsch G, Buenker RJ, Kimura M, Tawara H, and Nakai Y. Charge-transfer processes in collisions of H⁺ ions with H₂, D₂, CO, and CO₂ molecules in the energy range 0.2–4.0 keV. *Phys. Rev. A*, 62(6):062714, Nov 2000.
- [Lan03] Langevin P. The recombination and mobilities of ions in gases. *Ann. Chim.*, 28:433–530, 1903.
- [Lav98] Lavollée M and Brems V. Kinematics of the three-body dissociation of SO₂³⁺, after sulphur 2p photoexcitation of the SO₂ molecule. *J. Chem. Phys.*, 110(2):918–926, Oct 1998.
- [Lin99] Lindsay BG, Sieglaff DR, Smith KA, and Stebbings RF. Absolute differential and integral cross sections for charge transfer of keV O⁺ ions with CO₂. *J. Phys. B*, 32(19):4697–4704, Oct 1999.
- [Lun95] Lundqvist M, Baltzer P, Edvardsson D, Karlsson L, and Wannberg B. Novel time of flight instrument for doppler free kinetic energy release spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 75(6):1058–1061, Aug 1995.
- [Lun96] Lundqvist M, Edvardsson D, Baltzer P, and Wannberg B. Doppler-free kinetic energy release spectrum of N₂²⁺. *J. Phys. B*, 29:1489–1499, Apr 1996.
- [Mac94] Macek J and Ovchinnikov S. Harmonic-oscillator structure of classical unstable motion. *Phys. Rev. A*, 49(6):R4273–R4278, Jun 1994.
- [Mat92] Mathur D, Krishnakumar E, Rajgara FA, Raheja UT, and Krishnamurthi V. Energy distributions of recoil ions produced in 100 MeV collisions of Si⁸⁺ with CO₂ and CS₂ molecules. *J. Phys. B*, 25:2997–3008, Apr 1992.
- [Mau97] Maul C and Gericke KH. Photo induce three body decay. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 16(1):1–79, 1997.
- [MC00] Moretto-Capelle P, Bordenave-Montesquieu D, and Bordenave-Montesquieu A. Fragmentation of CO₂ into C⁺ + O⁺ + O, in collisions with protons.

- J. Phys. B.*, 33:L539–L546, Jun 2000.
- [Mer96] Mergel V. . Ph.D. thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 1996.
- [Mil86] Millie P, Nenner I, Archirel P, Lablanquie P, Fournier P, and Eland JHD. Metastable state of the doubly charged carbon dioxide ion. *J. Chem. Phys.*, 84:1259–1269, Feb 1986.
- [Mil88] Miller DR. *Free Jet Sources in Atomic and Molecular Beam Methods*. Oxford University Press, Oxford/New York, 1988.
- [Mül99] Müller U, Eckert T, Braun M, and Helm H. Fragment correlation in the three-body breakup of triatomic hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 83(14):2718–2721, Oct 1999.
- [Mor96] Mortimer CE. *Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1996.
- [Mos96] Moshhammer R, Unverzagt M, Schmitt W, Ullrich J, and Schmidt-Böcking H. A 4π recoil-ion electron momentum analyzer: A high-resolution 'microscope' for the investigation of the dynamics of atomic, molecular and nuclear reactions. *Nucl. Instr. Meth.*, B 108(4):425, Mar 1996.
- [Mra00] Mrazek L, Žabka J, Dolejšek Z, Hrušák J, and Herman Z. Dynamics of chemical and charge-transfer reactions of molecular dications: Iii. beam scattering and total cross section data for processes in the system $\text{CO}_2^{2+} + \text{D}_2$. *J. Phys. Chem. A*, 104:7294, 2000.
- [Mur02] Muramatsu Y, Ueda K, Saito N, Chiba H, Lavollée M, Czasch A, Weber T, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, Moshhammer R, Becker U, Kubozuka K, and Koyano I. Direct probe of the bent and linear geometries of the core-excited renner-teller pair states by means of the triple-ion-coincidence momentum imaging technique. *Phys. Rev. Lett.*, 88(13):133002, Apr 2002.
- [Neu84] Neuert H. *Atomare Stoßprozesse*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1984.
- [Neu10] Neumann N, Hant D, Schmidt LPH, Titze J, Jahnke T, Czasch A, Schöffler MS, Kreidi K, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Fragmentation dynamics of CO_2^{3+} investigated by multiple electron capture in collisions with slow highly charged ions. *Phys. Rev. Lett.*, 104(10):103201, 2010.
- [New64] Newton AS and Sciamanna AF. Metastable state of the doubly charged carbon dioxide ion. *J. Chem. Phys.*, 40:718–723, Feb 1964.
- [Nie86] Niehaus A. The physics of slow, highly charged ion atom collisions. *Short Review*, 1986.
- [NIS08] NIST. Atomic Spectra Database, 2008.
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD>.

- [Pho06] Photonis. MCP selection guide, 2006.
http://www.photonis.com/industryscience/products/microchannel_plates_detectors/.
- [Roe09] RoentDek. Handels gmbh, 2009.
<http://www.roentdek.com>.
- [Ros23] Rosseland S. Zur quantentheorie der radioaktiven zerfallsvorgänge. *Zeitschrift der Physik*, 14(1):173–181, Jan 1923.
- [Rud83] Rudd ME, DuBois RD, Toburen LH, Ratcliffe CA, and Goffe TV. Cross sections for ionization of gases by 5-4000-keV protons and for electron capture by 5-150-keV protons. *Phys. Rev. A*, 28(6):3244–3257, Dec 1983.
- [Rud85] Rudd ME, Kim YK, Madison DH, and Gallagher JW. Electron production in proton collisions: total cross sections. *Rev. Mod. Phys.*, 57(4):965–994, Oct 1985.
- [Run98] Runkel S, Hohn O, Schmidt L, Stiebing K, Schmidt-Böcking H, Schempp A, and Becker R. Electron-beam extraction system for the Frankfurt 14 GHz electron cyclotron resonance ion source. *Rev. Sci. Instruments*, 69(2):721–723, Feb 1998.
- [Sai03] Saito N, de Fanis A, Kubozuka K, Machida M, Takahashi M, Yoshida H, Suzuki IH, Cassimi A, Czasch A, Schmidt L, Dörner R, Wang K, Zimmermann B, McKoy V, Koyano I, and Ueda K. Carbon k-shell photoelectron angular distribution from fixed-in-space CO₂ molecules. *J. Phys. B*, 36:L25–L30, Jan 2003.
- [Sai04] Saito N, Muramatsu Y, Chiba H, Ueda K, Kubozuka K, Koyano I, Okada K, Jagutzki O, Czasch A, Weber T, Hattass M, Schmidt-Böcking H, Moshhammer R, Lavollée M, and Becker U. Deformation, nuclear motion and fragmentation of core-excited CO₂ probed by multiple-ion coincidence momentum imaging. *J. electr. Spectr.*, 141:183–193, Sep 2004.
- [San99] Sanderson JH, Nishide T, Shiromaru H, Achiba Y, and Kobayashi N. Near-coulombic behavior in the dissociative ionization of CO₂ due to impact by Ar⁸⁺. *Phys. Rev. A*, 59(6):4817–4820, Jun 1999.
- [Sch94] Schöllkopf W and Toennies JP. Nondestructive mass selection of small van der waals cluster. *Science*, 266(5189):1345–1348, Nov 1994.
- [Sch99] Schächter L, Stiebing K, Dobrescu S, Badescu-Singureanu A, Schmidt L, Hohn O, , and Runkel S. Effect of a metal-dielectric structure in the plasma chamber of the frankfurt 14 GHz electron cyclotron resonance ion source. *Rev. Sci. Instruments*, 70(2):1367–1369, Feb 1999.
- [Sch00a] Schächter L, Stiebing K, Dobrescu S, Badescu-Singureanu A, Runkel S, Hohn O, Schmidt L, Schempp A, and Schmidt-Böcking H. Influence of tht secondary elec-

- trons emitted by a cylindrical metal-dielectric structure on the Frankfurt 14 GHz electron cyclotron resonance ion source performances.
Rev. Sci. Instruments, 71(2):918–920, Feb 2000.
- [Sch00b] Schmidt L. *Effekte molekularer Symmetrien in der Elektronenemission bei langsamen He^{2+} - He - Stößen: Eine kinematisch vollständige experimentelle Untersuchung*. Ph.D. thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2000.
- [Sch06] Schöffler MS. *Grundzustandskorrelationen und dynamische Prozesse untersucht in Ion-Helium-Stößen*. Ph.D. thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2006.
- [Sch08] Schöffler MS, Titze J, Petridis N, Jahnke T, Cole K, Schmidt LPH, Czasch A, Akoury D, Jagutzki O, Williams JB, Cherepkov NA, Semenov SK, McCurdy CW, Rescigno TN, Cocke CL, Osipov T, Lee S, Prior MH, Belkacem A, Landers AL, Schmidt-Böcking H, Weber T, and Dörner R. Ultrafast probing of core hole localization in n_2 . *Science*, 320(5878):920–923, May 2008.
- [Sha71] Sharp TE. Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions.
Atomic Data, 2:119–169, 1971.
- [Sha07] Sharma V, Bapat B, Mondal J, Hochlaf M, Giri K, and Sathyamurthy N. Dissociative double ionization of CO_2 : Dynamics, energy levels, and lifetimes.
J. Phys. Chem., 111:10205–10211, Mar 2007.
- [Shi98] Shirmaru H, Nishide T, Saderson JH, Achiba Y, and Kobayashi N. Dissociation scheme of highly charged triatomic molecules. *Phys. Script.*, T80:110–113, 1998.
- [Sie02] Siegmann B, Werner U, Lutz HO, and Mann R. Complete coulomb fragmentation of CO_2 in collisions with 5.9 MeV $\text{u}^- \text{Xe}^{18+}$ and Xe^{43+} .
J. Phys. B., 35:3755–3765, Aug 2002.
- [Sim] SimIon.
<http://simion.com>.
- [Sim96] Simon M, Lavollée M, Meyer M, and Morin P. Multicoincidence mass spectrometry of core excited molecules. *J. Electr. Spect.*, 79:401–406, 1996.
- [Sin06] Singh RK, Lodha GS, Sharma V, Prajapati IA, Subramanian KP, and Bapat B. Triply charged carbon dioxide molecular ion: Formation and fragmentation.
Phys. Rev. A, 74(2):022708, Aug 2006.
- [Sol81] Solov’ev E. . *Sov. Phys. JETP*, 54:893, 1981.
- [Spi92] Spielfiedel A, Feautier N, Cossart-Magos C, Chambaud G, Rosmus P, Werner H, and Botschwina P. Bent valence excited states of CO_2 .
J. Chem. Phys., 97(11):8382–8388, Dec 1992.

- [Spi93] Spielfiedel A, Feautier N, Chambaud G, Rosmus P, and Werner H. The first dipole-allowed electronic transition $1^1\sigma_u^+ - x^1\sigma_g^+$ of CO_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 216(1,2):162–166, Oct 1993.
- [Sti96] Stiebing K, Streit H, Schmidt L, Schremmer A, Bethge K, Schmidt-Böcking H, Schempp A, Bessler U, Beller P, and Madlung J. The Frankfurt ECRIS-RFQ facility for material research with highly charged ions. *Nucl. Instr. Meth. B*, 113:34–37, 1996.
- [Str90] Strauss C and Houston P. Correlation without coincidence measurements: deciding between stepwise and concerted dissociation mechanism for $\text{ABC} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{C}$. *J. Phys. Chem.*, 94:8751–8762, 1990.
- [Tia98] Tian C and Vidal CR. Single to quadruple ionization of CO_2^+ due to electron impact. *Phys. Rev. A*, 58(5):3783–3795, Nov 1998.
- [Ull03] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt LPH, and Schmidt-Böcking H. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes. *Report on Progress in physics*, 66:1463, 2003.
- [Web01] Weber T, Jagutzki O, Hattass M, Staudte A, Nauert A, Schmidt L, Prior H, Landers A, Bräuning-Demian A, Bräuning H, Cocke C, Osipov T, Ali I, Díez Muiño R, Rolles D, García de Abajo F, Fadley C, Van Hove M, Cassimi A, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. K-shell photoionization of CO and N_2 : is there a link between the photoelectron angular distribution and the molecular decay dynamics? *J. Phys. B*, 34:3669–3678, Sep 2001.
- [Web03a] Weber T. *Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare emittiert aus Eni- und Zweizentren Coulomb-Potentialen in Photoabsorptionsprozessen*. Ph.D. thesis, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2003.
- [Web03b] Weber T, Weckenbrock M, Balsler M, Schmidt L, Jagutzki O, Arnold W, Hohn O, Schöffler M, Arenholz E, Young T, Osipov T, Foucar L, De Fanis L, Dacutiez Muinõ R, Schmidt-Böcking H, Cocke CL, Prior MH, and Dörner R. Auger electron emission from fixed-in-space CO. *Phys. Rev. Lett.*, 90(15):153003, 2003.
- [Web04] Weber T, Czasch A, Jagutzki O, Müller A, Mergel V, Kheifets A, Rotenberg E, Meigs G, Prior M, Daveau S, Landers A, Cocke C, Osipov T, Dacutiez Muinõ R, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Complete photo-fragmentation of the deuterium molecule. *Nature*, 431:437–440, 2004.
- [Wer95] Werner U, Beckord K, Becker J, and Lutz HO. 3D imaging of the collision-induced coulomb fragmentation of water molecules.

- Phys. Rev. Lett.*, 74(11):1962–1965, Mar 1995.
- [Wer97] Werner U, Becker J, Farr T, and Lutz H. How molecules and clusters explode. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 124:298–302, 1997.
- [Whi91] Whittet D and Walker H. On the occurrence of carbon dioxide in interstellar grain mantles. *Royal Astronomical Society*, 252:63–67, 1991.
- [Wie97] Wiese L, Yenen O, Thaden B, and Jaecks D. Measured correlated motion of three massive coulomb interacting particles. *Phys. Rev. Lett.*, 79(25):4982–4985, Dec 1997.
- [Wik07] Wikipedia. Die freie Enyklopädie, 2007.
<http://de.wikipedia.org/>.
- [Wil55] Wiley WC and McLaren IH. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26:1150, 1955.
- [Wiz79] Wiza J. Microchannel plate detectors. *Nucl. Instr. Meth.*, 162:587–601, 1979.
- [Zha03] Zhao K, Zhang G, and Hill III WT. Strong-field dissociative ionization of a linear triatomic molecule: Relationship between coulomb-explosion energies and bond angle. *Phys. Rev. A*, 68(063408), Dec 2003.

Index

A

Abstand, internuklearer 7
Analysiermagnet 64
Atomorbital 6
Auger-Prozess 50
Autoionisation 49
Axial-Recoil-Approximation 120

B

Bahndrehimpuls 18
Bindung 5
-, Van-der-Waals 7
-, ionische 6
-, kovalente 6
Born-Oppenheimer-Näherung 13

C

Capturelinie 112
Cluster 5, 67
COLTRIMS 73
Coulomb-Explosion 46
-, Modell 52

D

Dalitz-Diagramm 99, 123
Datenaufnahme 78
Delayline-Anode 70
Detektortotzeit 71
Diabatische Kurvenkreuzung 38
Dissoziationskanal 26

E

Elektronentransfer, *siehe* Elektroneneinfang
Elektron-Zyklotron-Resonanz 61
Elektroneneinfang 37, 73
Ereignisanalyse 106

F

Flugzeitfokussierung 85
Fluoreszenz 49
Franck-Condon-Bereich 139

D

Gasjet 88
Gekoppelte-Kanäle-Rechnung 39

H

Hamilton-Funktion 9
Hamilton-Operator 9
Harmonischer Oszillator 9
HEX-Anode 71
Hybridorbital 15

I

Impulserhaltung 32 47
Ionenbindung 6
Ionenquelle 57
-, EZR 61
Ionenstrahl 62
IR-Spektroskopie 24

K

KER 41, 88
-, gemessener 137
Kohlenstoffdioxid 19
Koordinatensystem 60
Korrelationsdiagramm 9
Kovalente Bindung 6

L

Laborsystem 33
LCAO-Methode 15
Lennard-Jones-Potential 11

M

MCP 69
-, L/D-Seitenverhältnis 70
-, open area ratio 70
Mehrteilchenaufbruch 141
Molekülgeometrie 20
Molekülorbital 15
-, antibindend 16
-, bindend 16
Morse-Potential 10

N

Newton-Diagramm 101, 125

O

Oktettregel 6, 12
Orbitale 6
-, Hybrid 15
-, atomares 6
-, molekulares 15
Over-Barrier-Modell 37

P

PIPICO 107

PIPICO-Spektrum 96
Plasma 61
Potentialflächen 9
Potentialkurve 9
Projektilstrahl 58

Q

Q-Wert 88, 112
Quad-Anode 72
Quantenzahl 18
Quasimolekül 37

R

Rückkopplung 119
Raman-Spektroskopie 24
Reaktionskanal 32, 107
Reaktionsort 94
Reaktionsvolumen 57
Reaktionszone 65
Reflection Approximation 41
Relativimpuls 87
Relaxationsmechanismen 49
Rutherford Streuung 34

S

Schrödinger-Gleichung 9
Schwingungen 10
-, molekulare 10
-, des CO₂-Moleküls 22
Skimmer 67
Speedratio 66
Steerer 63
Steuerung 31
Stoßexperiment 31
Stoßparameter 34, 131
Stoßparameter-Methode 39
Streupotential 34, 133
Streuwinkel 34, 131

Supersonic Jet 65

Symmetrieeigenschaften 24

Symmetrieoperationen 24

T

Target 65

Treibhausgas 19

Ü

Überschallgasjets 81

Überschallgasstrahl 65

V

Valenzelektron 5

Van-der-Waals Bindung 7

Velocity Matching 36

Vermiedene Kurvenkreuzung 38

Verzögerungsdraht-Anode 69

VSEPR-Theorie 12

W

Walsh-Diagramm 21

Wellenfunktion 6

Wirkungsquerschnitt 31

Z

Zerfall

- , asynchroner 45

- , sequentiell 48

- , synchroner 45

Ziehelektrode 61

Danksagung

*„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.“*

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

Dies ist also nun das letzte Kapitel dieser Arbeit, die eigentlich nur der Höhepunkt einer großartigen Zeit ist, in der ich in einem tollen Arbeitsklima und an den verschiedensten Orten der Welt die Möglichkeit hatte nicht nur mein physikalisches Verständnis (weiter) zu entwickeln, sondern auch eine Vielzahl von Menschen treffen konnte und neue Freunde dazu gewonnen habe. Natürlich gebührt einer Menge von diesen Menschen und Freunden ein riesengroßer Dank, denn ohne ihre Ideen, ihre Hilfe und ihre Motivationen wäre die Fertigstellung dieser Arbeit wohl noch in weiter Ferne. Daher möchte ich dieses letzte Kapitel all jenen widmen, die einen wichtigen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu allererst möchte ich mich bei Reinhard Dörner bedanken. Reinhard, seitdem ich vor 6 Jahren in die Frankfurter Atomphysikgruppe gekommen bin hast Du es mir ermöglicht zuerst meine Diplomarbeit und jetzt auch noch meine Doktorarbeit fertig zu stellen. In all den Jahren hast Du es immer geschafft mich neu zu motivieren. Ich bewundere die Selbstverständlichkeit mit der Du Dir immer wieder die Zeit nimmst um mit jedem, der an Deine Tür klopft, über die physikalischen aber auch die alltäglichen Problemchen zu reden. Ich danke Dir, dass ich die Möglichkeit hatte zu den verschiedensten Orten auf der Welt zu Reisen und dabei vielen unterschiedlichen Menschen zu begegnen. Vielen Dank für diese wunderschöne Zeit.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an Horst Schmidt-Böcking. Horst, ich danke Dir, dass Du mich das eine oder andere Mal an die Hand genommen und mir auch mal bei einem Gläschen Sekt versucht hast die wundervolle Welt der Physik näher zu bringen.

Neben diesen beiden großartigen Menschen hat auch Lothar Schmidt bedeutend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Lothar, Du hast mir bei der Lösung vieler Probleme geholfen und bist das eine oder andere Mal mit mir „runter“ ans Experiment gegangen. Vielen Dank, dass ich Dein Wissen und Deine physikalischen Erfahrungen (be)nutzen durfte.

Till Jahnke möchte ich für seinen unermüdlichen und selbstlosen Einsatz danken. Till, Du hast immer ein offenes Ohr für unsere Fragen und Probleme und versuchst an allen Ecken und Enden wo es Dir nur möglich ist zu helfen. Als „guard of honor“ der Erdmännchengang hast Du es in den letzten Jahren nicht leicht mit uns gehabt. Trotzdem standest Du uns immer zur Seite und hast auf uns aufgepasst. Ich glaube sagen zu können, dass sich aus dem anfänglichen Respekt über die Jahre eine Freundschaft entwickelt hat. Vielen Dank dafür!

Nun kommen wir zu den drei Mädels: Jasmin Titze, Katharina Kreidi und Birte Ulrich. Vor allem durch die Tatsache, dass ich mit Kathi und Jasmin über viele Jahre ein Büro geteilt habe, waren die beiden mir eine große Stütze und konnten durch die vielen hitzigen und physikalischen Diskussionen nicht nur bei der Entstehung dieser Arbeit weiterhelfen. Birte, vielen Dank dafür, dass ich immer bei Dir im Büro vorbeikommen konnte um nur mal so ein bisschen zu schwätzen. Jasmin, Dir möchte ich noch mal besonders dafür danken, dass ich gerade in den letzten Wochen Dich jeder Zeit mit meinen Telefonaten belästigen durfte und Du mir immer versucht hast weiterzuhelfen¹. Vielleicht bekomme ich Dich auf einer unserer kommenden Reisen und Ausflüge doch noch mal dazu, dass Du Dir einen rot-weißen Schal umhängst...

Kathi, Birte und Jasmin, ich danke Euch für Eure Hilfsbereitschaft, Eure Freundschaft und die vielen Abende, in denen mal nicht über Physik gesprochen wurde.

Bei Achim Czasch möchte ich mich besonders für seine Geduld mit mir und meinen diversen Programmierfehlern danken. Achim, vielen Dank dafür, dass Du Dich immer wieder aufs Neue durch meine Codes durchgearbeitet und die Fehler beseitigt hast.

Mit Robert Wallauer habe ich die Höhen und Tiefen eines Physikstudiums vom ersten Tag an erlebt. Wir beide sind irgendwie in die Frankfurter Atomphysikgruppe gerutscht und schippern jetzt unserem Abschluss als Doktor entgegen. Wahnsinn Robert, oder? Ich bin wirklich gespannt wo uns unsere Wege in den nächsten Jahren noch hinführen.

Sven Schöbler, Hong-Keun Kim, Rui Costa Fraga, Nikos Petridis und Klaus Ullmann-Pfeger, Euch möchte ich für all die aufopferungsvollen Stunden danken, in denen Ihr versucht die Computer und das Netzwerk in unserer Arbeitsgruppe aktualisiert und am Laufen zu halten.

In den letzten Jahren ist die Frankfurter Atomphysikgruppe immer weiter gewachsen, viele Kollegen/Innen sind neu hinzu gekommen oder aber haben die Arbeitsgruppe verlassen. Alle jedoch haben einen Teil ihres Weges mit meinem gekreuzt und haben dazu beigetragen, dass

¹„Ok warte mal, ich hole mir mal einen Stift und male das auf..“

die letzten Jahre für mich unvergesslich sein werden. Ich danke Euch allen für ein super Arbeitsklima und für das ein oder andere Gruppenevent außerhalb der Uni. Unsere Kanu-Tour auf der Lahn und unser Camping-Ausflug in den Harrz haben mir wirklich gezeigt wie viel Glück ich damals hatte ein Mitglied dieser Gruppe zu werden. Danke...

Damit wir Nachwuchswissenschaftler uns voll und ganz auf unsere Experimente, auf die Physik, auf die vielen Konferenzreisen und Strahlzeiten, sowie auf das Binden neuer Kontakte konzentrieren können gib es Personen im Institut für Kernphysik, die uns zum großen Teil im Hintergrund unterstützen und denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Dazu zählen zum einen die Damen aus der Verwaltung, Frau Lang, Frau Kömpel und Frau Homberg, Frau Frey, die im Herzen des Gangs den Überblick nicht verliert und unsere *administrativ-technische* Mitarbeiterin Claudia Freudenberger ;-)). Claudia, ich möchte Dir auf diesem Wege noch einmal einen großen Dank für die vielen Telefonate mit dem Dekanat und der Personalabteilung wegen meiner Arbeitsverträge und natürlich auch für die gesamten Raumplanungen während des Semesters aussprechen.

Aber auch den Werkstätten, der Feinmechanik und der Schlosserei, der Elektronikabteilung und der gesamten Mannschaft rund um den Beschleuniger gilt an dieser Stelle mein spezieller Dank.

Zum Ende dieses Kapitels möchte ich den wichtigsten Menschen in meinem Leben danken, meiner Familie: meine Omas, mein Opa, meine Eltern und meine kleine Schwester. Jeder von Euch hat auf seine Weise geholfen, dass ich jetzt hier stehe. Dabei ist nicht immer jede meiner Entscheidung bei Euch auf Zustimmung gestoßen, dennoch habt Ihr mich bedingungslos unterstützt.

Und nicht zuletzt danke ich Marcus - Lebenspartner, Kritiker, unauffälliger Unterstützer... Es gibt wahrscheinlich keinen Menschen auf der Welt der mich besser kennt und der es schafft mich immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurück zu bringen. Danke für die letzten Jahre, für Deine Liebe, Dein Vertrauen und Deine Unterstützung.

DANKE...

Lebenslauf

Nadine Neumann

Geboren am 27.März 1981 in Berlin
Eltern Manfred Neumann und
Andrea Neumann geb. Seidel
Schwester Nicole Neumann

Schulbildung

1987–1989 Grundschule, Georg-Käßler-Oberschule, Berlin
1989–1989 Grundschule, 1. Oberschule, Berlin
1989–1990 Grundschule, Wingertschule, Offenthal
1990–1991 Grundschule, Ludwig-Erk-Schule, Langen (Hessen)
1991–2000 Gymnasium, Dreieich- Gymnasium, Langen (Hessen)
Abitur, Gesamtnote: 2,2

Hochschulausbildung

10/2000–06/2005 Studium, Physik
10/2002 Vordiplom in Physik, Beurteilung: gut
06/2005 Diplom in Physik, Beurteilung: sehr gut
07/2005 Beginn der Promotion

Auslands- und Forschungsaufenthalte

01/2004–09/2004 LBNL, ALS, Berkeley, USA
02/2005 Colorado University, Boulder, USA
03/2006–04/2006 LBNL, ALS, Berkeley, USA
06/2006 Desy, Hamburg
03/2007 Bessy II, Berlin
10/2007–11/2007 Bessy II, Berlin
03/2008–04/2008 LBNL, ALS, Berkeley, USA
04/2008 Bessy II, Berlin
06/2008–08/2008 Tohoku University, Sendai, Japan
12/2008 Desy, Hamburg
03/2010 LBNL, ALS, Berkeley, USA

Konferenzteilnahmen

08/2003 ICPEAC-Sattelite Conference, Königstein am Taunus
01/2005 EAS Tagung, Riezlern, Österreich
03/2005 69. Jahrestagung der DPG, Berlin
09/2006 Sommerschule, Wittenberg
02/2007 EAS Tagung, Riezlern, Österreich
07/2007 ICPEAC, Freiburg
08/2007 ICPEAC-Sattelite Conference, Königstein am Taunus
02/2009 EAS Tagung, Riezlern, Österreich
03/2009 73. Jahrestagung der DPG, Hamburg
07/2009 ICPEAC, Kalamazoo, USA
07/2009 ICPEAC-Sattelite Conference, Lexington, Kentucky, USA
11/2009 13. Deutsche Physikerinnentagung, Frankfurt a. Main

Publikationen

- Hertlein MP, Adaniya H, Amini J, Bressler C, Feinberg B, Kaiser M, Neumann N, Prior MH, and Belkacem A. Inner-shell ionization of potassium atoms ionized by a femtosecond laser. *Phys. Rev. A*, 73: 062715, 2006.
- Neumann N. *K-Schalen Photoanregung und Ionisation von Kaliumionen*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2005.
- Weber T, Kreidi K, Akoury D, Jahnke T, Schöffler M, Schmidt L. Ph, Jagutzki O, Foucar L, Havermeier T, Neumann N, Dörner R, Schmidt-Böcking H, Osipov T, Belkacem A, Prior MH, Landers AL, Ranitovic P, and Cocke CL. Coherence and double slit interference in double ionization of H₂. *J. Electr. Spect.*, 156, 2007.
- Schöffler MS, Kreidi K, Akoury D, Jahnke T, Staudte A, Neumann N, Titze J, Schmidt LPHH, Czasch A, Jagutzki O, Costa Fraga RA, Grisenti RE, Smolarski M, Ranitovic P, Cocke CL, Osipov T, Adaniya H, Lee S, Thompson JC, Prior MH, Belkacem A, Weber TH, Landers, A, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Photo-double-ionization of H₂: Two-center interference and its dependence on the internuclear distance. *Phys. Rev. A*, 78: 013414, 2008.
- Kreidi K, Jahnke T, Weber TH, Havermeier T, Lui X, Morisita Y, Schössler S, Schöffler M, Odenweller M, Neumann N, Foucar L, Titze J, Ulrich B, Sturm F, Stuck C, Wallauer R, Voss S, Lauter I, Kim H-K, Rudloff M, Fukuzawa H, Prümper G, Saito N, Ueda K, Czasch A, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, Stoychev S, Demekhin PHV, and Dörner R. Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in Ne₂. *Phys. Rev. A*, 78: 043422, 2008.
- Kreidi K, Jahnke T, Weber Th, Havermeier T, Grisenti R, Lui X, Morisita Y, Schössler S, Schmidt LPHH and Schöffler M, Odenweller M, Titze J, Neumann N, Foucar L, Sturm F, Stuck C, Fukuzawa H, Prümper G, Saito N, Ueda K, Czasch A, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, Stoychev S, and Dörner R. Localization Of Inner Shell Photo Electron Emission And ICD In Neon Dimers. *J. Phys. B*, 41: 101002, 2008

- Akoury D, Kreidi K and Jahnke T, Weber Th, Staudte A, Schöffler M, Neumann N, Titze J, Schmidt LPH, Czasch A, Jagutzki O, Costa-Fraga R. A, Grisenti R. E, Díez Muiño R, Cherepkov NA, Semeno S. K, Ranitovic P, Cocke C. L, Osipov T, Adaniya H, Thompson JC, Prior MH, Belkacem A, Landers A. L, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. The simplest double slit: Interference and entanglement in double photoionization of H₂. *Science*, 318(5852): 949-952, 2009
- Kreidi K, Demekhin PHV, Jahnke T, Weber TH, Havermeier T, Liu X-J, Morisita Y, Schössler S, Schmidt LPHH, Schöffler M, Odenweller M, Neumann N, Foucar L, Titze J, Ulrich B, Sturm F, Stuck C, Wallauer R, Voss S, Lauter I, Kim H-K, Rudloff M, Fukuzawa H, Prümper G, Saito N, Ueda K, Czasch A, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, Scheit S, Cederbaum LS, and Dörner R. Photo- and Auger-Electron Recoil Induced Dynamics of Interatomic Coulombic Decay. *Phys. Rev. Lett.*, 103: 033001, 2009.
- Kreidi K, Akoury D, Jahnke T, Weber TH, StaudteA, Schöffler M, Neumann N, Titze J, Schmidt LPHH, Czasch A, Jagutzki O, Costa Fraga RA, Grisenti RE, Díez Muiño R, Cherepkov NA, Semenov SK, Ranitovic P, Cocke CL, Osipov T, Adaniya H, Thompson JC, Prior MH, Belkacem A, Landers A, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Single photon double ionization of H₂ by circularly polarized photons at a photon energy of 160 eV. *European Physical Journal Special Topics*, 169: 109-116, 2009
- Sturm FP, Schöffler M, Lee S, Osipov T, Neumann N, Kim H-K, Kirschner S, Rudek B, Williams JB, Daughhetee JD, Cocke CL, Ueda K, Landers AL, Weber TH, Prior MH, Belkacem A, and Dörner R. Photoelectron and Auger-electron angular distributions of fixed-in-space CO₂. *Phys. Rev. A*, 80: 032506, 2009.
- Jahnke T, Sann H, Havermeier T, Kreidi K, Stuck C, Meckel M, Schöffler M, Neumann N, Wallauer R, Voss S, Czasch A, Jagutzki O, Malakzadeh A, Afaneh F, Weber TH, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Ultrafast Energy Transfer between Water Molecules. *Nature Physics*, 6: 139-142, Feb 2010.
- Neumann N, Hant D, Schmidt LPHH, Titze J, Jahnke T, Czasch A, Schöffler MS, Kreidi K, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Fragmentation dynamics of CO₂³⁺ investigated by multiple electron capture in collisions with slow highly charged ions. *Phys. Rev. Lett.*, 104:103201, 2010.

- Havermeier T, Jahnke T, Kreidi K, Wallauer R, Voss S, Schöffler M, Schössler S, Foucar L, Neumann N, Titze J, Sann H, Kühnel M, Voigtsberger J, Morilla JH, Schöllkopf W, Schmidt-Böcking H, Grisenti RE, and Dörner R. Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure. *Phys. Rev. Lett.*, 104:133401, 2010.
- Havermeier T, Jahnke T, Kreidi K, Wallauer R, Voss S, Schöffler M, Schössler S, Foucar L, Neumann N, Titze J, Sann H, Kühnel M, Voigtsberger J, Malakzadeh A, Sisourat N, Schöllkopf W, Schmidt-Böcking H, Grisenti RE, and Dörner R. ISingle Photon Double Ionization of the Helium Dimer. *Phys. Rev. Lett.*, 104:153401, 2010.

Frankfurt am Main, April 2010