
Ionisation und Anregung von Wasserstoff- und Deuteriummolekülen mit Synchrotronstrahlung

Lutz Foucar

Institut für Kernphysik
Johann Wolfgang Goethe Universität
Frankfurt am Main

und

Chemical Sciences Division
Lawrence Berkeley National Laboratory
Berkeley, USA

30. September 2003

Für Luise

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Historie	1
1.2	Neueste Entwicklung	4
1.3	Untersuchungsfelder dieser Arbeit	5
2	Physikalischer Hintergrund	7
2.1	Zustände in Atomen und Molekülen	7
2.1.1	Zustände in Atomen	7
2.1.2	Zustände in Molekülen	8
2.2	Photoionisation	11
2.3	Autoionisation	11
2.4	Das Wasserstoffmolekül	12
2.4.1	Verschiedene Wege der Autoionisation in H ₂	13
3	Das Experiment	15
3.1	Die COLTRIMS-Methode	15
3.1.1	Das Spektrometer und die Flugzeit	15
3.2	Die Beamline an der ALS	16
3.3	Aufbau des Experiments	19
3.4	Durchführung	22
3.5	Datenaufnahme	23
4	Auswertung	25
4.1	Übersicht	25
4.2	Die Schritte im einzelnen	25
4.3	Das Energiekorrelationsdiagramm	29

5	Ergebnisse	31
5.1	Isotopeneffekt bei einer Photonen-Energie von 30 eV	31
5.2	Autoionisationspeaks bei einer Photonen-Energie von 36 eV . .	34
5.3	Winkelverteilungen im Endzustand $H^+ + H(n = 2)$	38
5.4	Fehlerabschätzung	43
6	Zusammenfassung und Ausblick	47
6.1	Zusammenfassung	47
6.2	Ausblick	48
6.2.1	Verbesserungsvorschläge	49
A	Analytische Berechnung des Impulses der Elektronen	51
A.1	Berechnung der Gyrationbewegung der Elektronen	51
A.2	Berechnung der z-Impulskomponente der Elektronen	55
B	Source Code einiger relevanter Funktionen	59
B.1	Rekonstruktion der TDC Daten	59
B.2	Rekonstruktion der z-Impulskomponente der Elektronen	61
C	Code zum Auslesen der Camac Module	63
D	Weitere Energiespektren	65
	Literatur	75

1. Einleitung

1.1 Historie

Zu Beginn des 20sten Jahrhunderts lag umfangreiches experimentelles Material vor, das Aufschlüsse über Größe und Bau von Atomen und Molekülen zuließ. Dazu gehörten neben spektroskopischen Daten, die schon Ende des 19ten Jahrhunderts von Balmer, Lyman und Brackett ermittelt wurden, vor allem die Ergebnisse von Streuexperimenten mit Elektronen. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden hauptsächlich an atomarem Wasserstoff vorgenommen, da es das einfachste vorkommende Atom in unserem Periodensystem ist. N. Bohr (1913) erkannte als erster die Notwendigkeit, die Gesetze der klassischen Physik in einschneidender Weise abzuändern, um zu einem Modell für ein stabiles Atom zu gelangen, das in der Lage ist, die Linienspektren einfach gebauter Atome, die über die spektroskopischen Untersuchungen gewonnen wurden, zu erklären. Das von ihm entwickelte Modell konnte jedoch in der Folge nicht gehalten werden, da es in wesentlichen Punkten experimentellen Befunden widerspricht. Deshalb wurde in den 1920er Jahren unter anderem von Schrödinger, Born, Heisenberg und Dirac ein Atommodell ausgearbeitet, das der Tatsache Rechnung trägt, dass Elektronen im atomaren Bereich Welleneigenschaften zeigen (vergl. Kapitel 2.1.1).

Ein Molekül ist ein Verbund aus zwei oder mehreren Atomen. Dieser Begriff wurde zum ersten Mal im Jahre 1811 von Avogadro benutzt. Er verwendete ihn im Zusammenhang mit seiner Theorie, dass gleiche Volumina von verschiedenen idealen Gasen bei selber Temperatur und Druck die gleiche Anzahl an Atomen oder Molekülen enthalten. In der zweiten Hälfte des 19ten Jahrhunderts wurde versucht, den Aufbau von Molekülen mit chemischen Reaktionen zu ermitteln. In dieser Zeit wurden von Loschmidt die ersten Berechnungen der Größe von Molekülen unternommen. Sie sind bis heute noch gültig. Anfang des 20sten Jahrhunderts wurde dann versucht, die chemische Bindung zwischen den Molekülen zu verstehen. Dies geschah hauptsächlich bei den einfachsten, den homonuklearen diatomaren Molekülen, deren einfachster Vertreter das Wasserstoffmolekül ist. In den 1920ern wurde eine Quantentheorie zur Beschreibung der chemischen Bindung von Hund, Heit-

ler und London entwickelt. Diese begründete den Beginn der Quantenchemie. Im Laufe der Zeit wurde diese Theorie mit verschiedenen Untersuchungsmethoden verbessert oder verändert. Für diese Arbeit ist die Ionisation der Moleküle und der kinetischen Untersuchung der Reaktionsprodukte, bzw. deren Winkelabhängigkeit von Bedeutung.

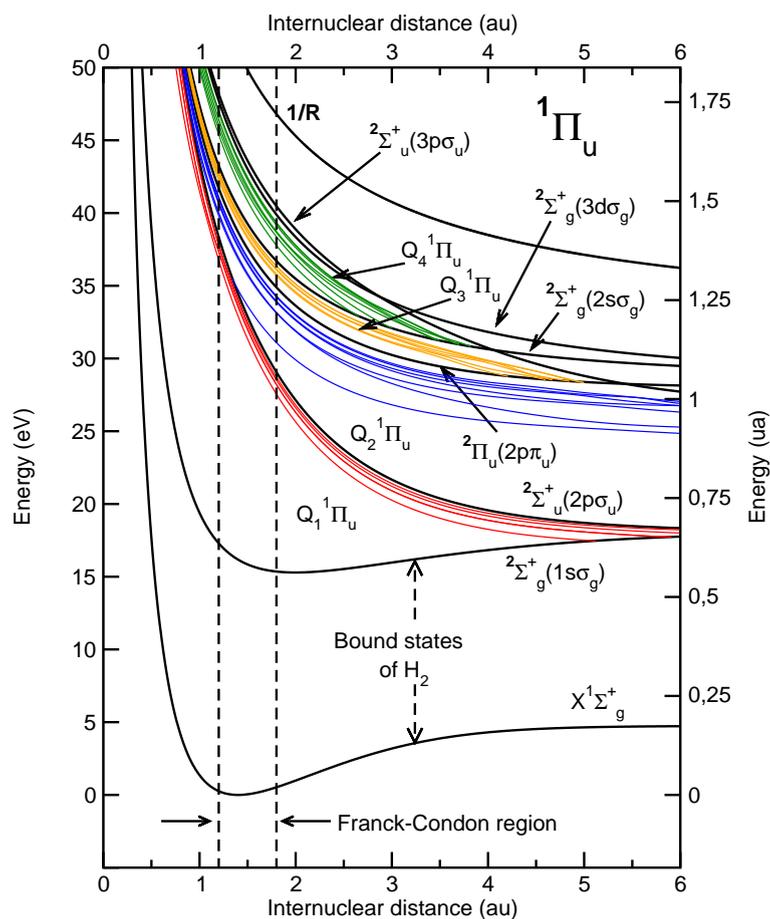


Abbildung 1.1: Potentiallinien für Wasserstoff H_2^+ für einen Π -Übergang. Mit freundlicher Genehmigung von F. Martín aus [san97b] (Q_1 Zustände), [san99c] (Q_2 Zustände) und [fer01] (Q_3 und Q_4 Zustände) übernommen. Aufgetragen ist die Energie der Zustände in eV gegen den Kernabstand in atomaren Einheiten (a.u.)

Die ersten ionisierenden Untersuchungen am Wasserstoffmolekül fanden in den frühen 1970er Jahren statt [bru70, cro73, köl78]. Damals wurde die kinetische Energie des Protons und damit der Kinetic Energy Release (KER¹) gemessen. Dies wurde zuerst mit Hilfe von Elektron-Molekülstößen verwirklicht, später untersuchte man das Molekül auch mit Hilfe der Photoionisation [deh78].

Die Photoionisation erlaubt es, Moleküle auf ihre elektronischen und vibronischen Anregungszustände zu untersuchen. Wie dies geschieht, ist in Kapitel 2.2 näher ausgeführt.

¹Unter KER versteht man die kinetische Energie, die bei der Dissoziation von Molekülen frei wird. Sie wird bei homonuklearen diatomaren Molekülen wie H_2 zu gleichen Teilen an die beiden Kerne weitergeben.

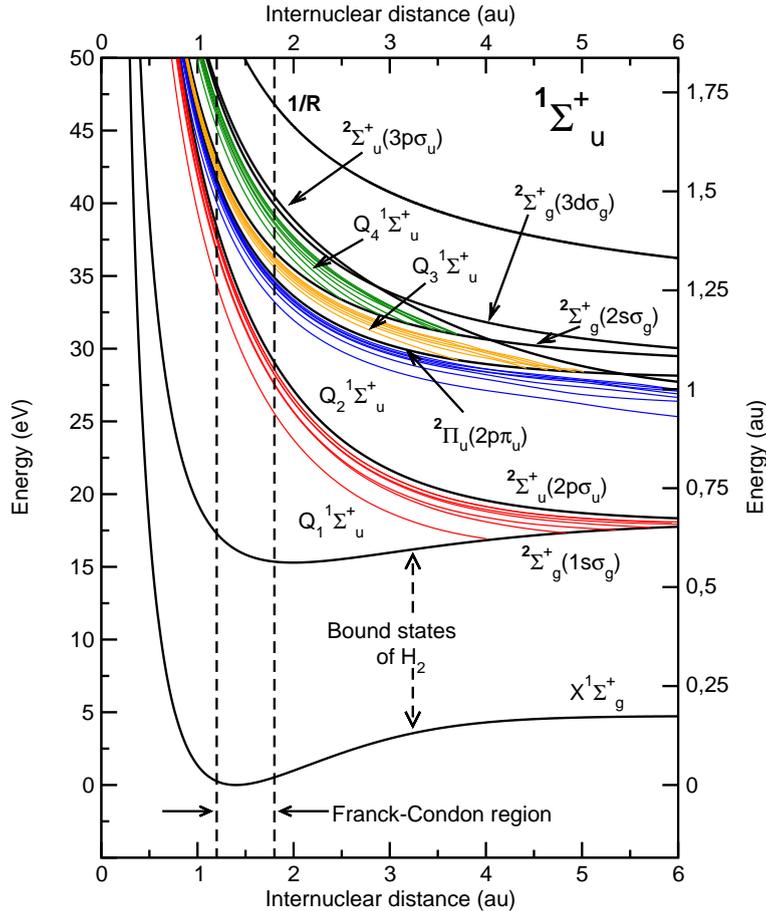


Abbildung 1.2: Die gleiche Darstellung wie in Abbildung 1.1 für einen Σ -Übergang.

Der Prozess, der in dieser Arbeit mit Hilfe der Photoionisation untersucht wird, lautet



Bisher wurde bei diesem Prozess die Winkelabhängigkeit des emittierten Protons, und damit der Molekülachse (vergleiche Kapitel 3.1), zu der Polarisationsachse der Photonen untersucht. Erste Experimente dazu wurden von Dehmer et al. 1978 [deh78] durchgeführt. In dieser Zeit wurde auch zum ersten Mal ein größerer Wirkungsquerschnitt für die Produktion von Protonen bei einer Photonen-Energie von 26,9 eV und 30,5 eV experimentell beobachtet [str79]. Man bezeichnet dies als Resonanzeffekte bei Resonanzenergien. Sie ließen sich sehr schnell auf die Autoionisation von doppelt angeregten Zuständen im Wasserstoffmolekül zurückführen. In Kapitel 2.3 wird näher auf diese Zustände eingegangen.

Weitere Beobachtungen bei diesen Resonanzenergien haben noch zusätzliche Phänomene gezeigt. Es wurden ausgeprägte Strukturen im KER Spektrum beobachtet. Ihre Ursache konnte allerdings erst in letzter Zeit von Sánchez et al. geklärt werden [san97a, san98].

1.2 Neueste Entwicklung

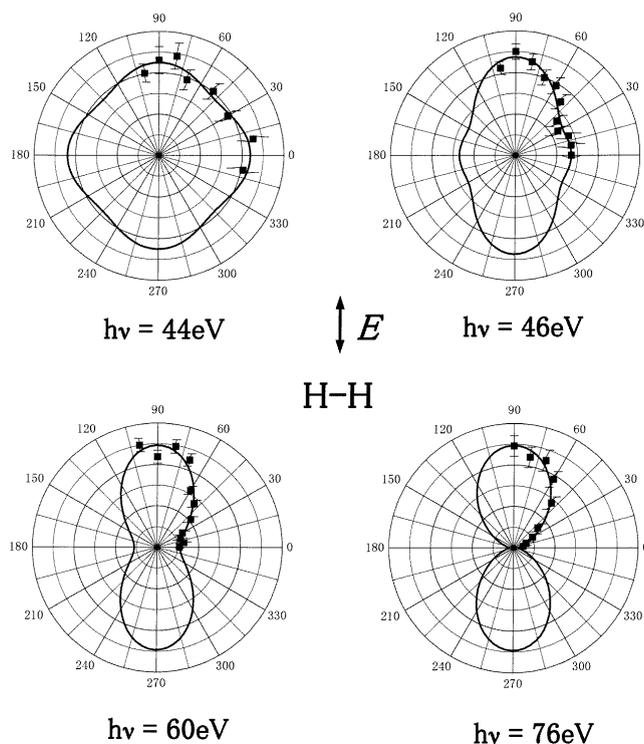


Abbildung 1.3: Ergebnisse von Ito et al. aus [ito00]. Aufgetragen sind die Winkelverteilungen der emittierten Elektronen bei verschiedenen Photonen-Energien in einer Polardarstellung. Dabei ist das Molekül senkrecht zur Polarisationsachse orientiert.

Untersuchungen des KER bei Photonen-Energien von über 30 eV zeigten kompliziertere Strukturen, weil hier mehrere ionisierende Zustände bevölkert werden können (siehe Abbildungen 1.1 und 1.2). Es ist außerdem möglich, energetisch noch höher liegende doppelt angeregte Zustände zu erreichen, von denen der Q_2 Zustand vor kurzem theoretisch [san99a] und experimentell [ito96] untersucht wurde. Er kann über zwei verschiedene Kanäle autoionisieren. Die beiden Wege sind in Kapitel 2.4.1 näher beschrieben.

Die weiteren, von Fernandez et al. [fer01] theoretisch vorhergesagten, doppelt angeregten Zustände Q_3 und Q_4 wurden bis jetzt experimentell noch nicht beobachtet.

In aktuelleren Untersuchungen von Ito et al. [ito00] wurde das in der Reaktion frei werdende Photoelektron (Gleichung (1.1)) auf seine Winkelabhängigkeit untersucht, das heißt es wurde der Winkel zwischen der Molekülachse und der Emmissionsrichtung des Photoelektrons gemessen, wobei die Molekülachse in einem bestimmten Winkel zur Polarisationsachse stand. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1.3) dargestellt.

1.3 Untersuchungsfelder dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden elektronische Anregungen von Wasserstoff und Deuterium mit Hilfe der Photoionisation bei Photonen-Energien von 27 eV bis 60 eV untersucht. Dabei werden speziell doppeltangeregte Zustände und deren Autoionisation betrachtet, welche hauptsächlich bei niedrigen Photonen-Energien zu finden sind.

Als Untersuchungsmethode wird die "Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy", kurz COLTRIMS, benutzt. Eine nähere Erläuterung der Funktionsweise dieser Methode findet sich in Kapitel 3.1.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse für Wasserstoff (H_2) mit denen für Deuterium (D_2) bei 30 eV verglichen. Desweiteren wird das KER-Spektrum von H_2 und D_2 bei einer Photonen-Energie von 36 eV untersucht, wobei auch Winkelverteilungen der Elektronen in verschiedenen Bereichen des KER-Spektrums betrachtet werden. Außerdem werden die Winkelverteilungen der Elektronen im Endzustand $H^+ + H(n = 2)$ bei verschiedenen Energien dargestellt. Diese Ergebnisse werden mit denen von Ito et al. [ito00] verglichen.

2. Physikalischer Hintergrund

2.1 Zustände in Atomen und Molekülen

2.1.1 Zustände in Atomen

In den 1920er Jahren wurde ein Atommodell entwickelt, das auf den Welleneigenschaften der Elektronen beruht, welches die Grundlage der Quantenmechanik bildete. Der entscheidende Vorteil des Modells war, dass es, im Gegensatz zu den auf der Newtonschen Mechanik bzw. auf dem Bohrschen Atommodell beruhenden Theorien, alle experimentellen Befunde der damaligen Zeit erklären konnte. Grundlage dieses neuen Modelles war die Wellengleichung von Schrödinger

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m_e}{h^2} (W - W_p) = 0 \quad (\text{Schrödinger-Gleichung}) \quad . \quad (2.1)$$

Sie beschreibt eine dreidimensionale, um den Atomkern schwingende, stehende Welle, welche man auch Orbital nennt, und gibt die Ortsabhängigkeit der Wellenfunktion $\Psi(x, y, z)$ wieder.

Um diese Wellengleichung für ein Elektron in einem Atom zu berechnen, muss das entsprechende Atompotential W_p in die Gleichung eingesetzt werden. Das des Wasserstoffkerns weist eine Abhängigkeit vom Kernabstand auf:

$$W_p(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.2)$$

Setzt man dieses Potential in Gleichung (2.1) ein, so erhält man überraschende Ergebnisse: Aufgrund der Randbedingung, dass die Wellenfunktion des Elektrons und somit seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Rande des Potentials gegen Null gehen muss, können die Energieterme des Elektrons nur bestimmte Werte annehmen. Das bedeutet, dass ein Elektron Energien nur in bestimmten Quanten aufnehmen bzw. abgeben kann. Die Energieterme haben den Namen Hauptquantenzahl n . Desweiteren erhält man ohne weitere Zusatzannahme auch eine Quantelung des Bahndrehimpulses l . Die sich

dadurch ergebene Quantenzahl nennt man l . Es herrschen folgende Zusammenhänge zwischen den Quantenzahlen: Der Betrag des Bahndrehimpulses l bei gegebener Hauptquantenzahl n mit

$$|l| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (2.3)$$

kann nur die Werte $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ annehmen. Das bedeutet, dass zu jeder Hauptquantenzahl n genau n unterschiedliche Bahndrehimpulsquanten vorhanden sind. Ihnen wird in einem Coulombfeld, wenn keine äußeren Störungen, wie zum Beispiel elektrische oder magnetische Felder, vorhanden sind, ein und dieselbe Energie zugeordnet. Die Energie hängt nur von der Hauptquantenzahl n ab. Solche Zustände gleicher Energie werden entartete Zustände genannt.

Der Betrag des Bahndrehimpulses ist zudem noch bezüglich einer von außen vorgegebenen Achse gequantelt. Die sich dadurch ergebene Quantenzahl nennt man die magnetische Quantenzahl m_l , da die Achse, auf die sie sich bezieht, in einem Atom durch ein von außen vorgegebenes Magnetfeld hervorgerufen wird. Die Magnetfeldachse lässt man meist mit der z-Achse des Atoms zusammenfallen. Dann gilt für die z-Komponente des Bahndrehimpulses mit

$$l_z = m_l \hbar, \quad (2.4)$$

dass nur die diskreten Werte $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ möglich sind.

Zusätzlich zu dem Bahndrehimpuls wurde noch ein Eigendrehimpuls, der Spin der Elektronen, experimentell nachgewiesen. Für ihn gibt es nur zwei Einstellmöglichkeiten zu einem äußeren Magnetfeld, $m_s = \pm \frac{1}{2}$, wobei für die z-Komponente des Spins gilt:

$$s_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (2.5)$$

Analog zum Bahndrehimpuls (siehe Gleichung 2.3) gilt für den Betrag des Spins:

$$|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.6)$$

An dieser Stelle werden ein paar Worte zur Nomenklatur notwendig. Meist werden die Bahndrehimpulse nicht mit ihren zahlenmäßigen Werten $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ angegeben, sondern es werden historisch bedingt die Buchstaben s, p, d, f, g, \dots verwendet. Die Zustände in einem Atom werden somit mit $1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; 4s, \dots$ bezeichnet, wobei die Zahl den Wert der Hauptquantenzahl n angibt.

2.1.2 Zustände in Molekülen

2.1.2.1 Zustände in diatomaren Molekülen mit einem Elektron

Um Energiezustände in Molekülen zu verstehen, sollte man mit der einfachsten Molekülart anfangen, dem homonuklearen diatomaren Molekül. In einem Molekül sind neben elektrischen auch Vibrations- und Rotations-Anregungszustände vorhanden. Sie werden hier jedoch vernachlässigt, da sie sehr klein gegenüber den elektronischen Anregungen sind.

Nimmt man an, dass beide Atome, die das Molekül bilden, unendlich weit

voneinander entfernt sind, so können die Elektronenorbitale der beiden Atome noch getrennt betrachtet werden. Bringt man die beiden Atome einander näher und wandelt gleichzeitig die Orbitale der einzelnen Atome zu einem gemeinsamen Molekülorbital um, so verändern sich drei Dinge im Molekül gegenüber dem Atom: Zum einen gibt es kein zentrales Potential mehr, es wirkt nun ein zusätzliches elektrisches Feld entlang der Molekülachse auf die Elektronen. Zum zweiten werden die Elektronen nun den beiden Nukleonen gleichzeitig zugeordnet, und drittens sind vorher entartete Zustände nun nicht mehr entartet. Diese drei Veränderungen haben die Konsequenz, dass von den vier Quantenzahlen n, l, m_l und m_z , die ein Atomorbital beschreiben (siehe Kapitel 2.1.1), nicht mehr alle gute Quantenzahlen¹ sind. So ist die Quantenzahl des Bahndrehimpulses l keine gute Quantenzahl mehr, weil in einem Molekül kein zentrales Coulomb-Potential mehr vorherrscht. Die magnetische Quantenzahl m_l dagegen, nun auf die internukleare Achse bezogen, behält ihre Gültigkeit bei.

Die Quantenzahl l wird, obwohl sie keine gute Quantenzahl ist, in der Molekülphysik beibehalten. Das liegt daran, dass sie in den inneren Orbitalen, welche gut abgeschirmt sind, noch annähernde Gültigkeit besitzt. Auch bei äußeren Orbitalen, die schon stärkerer Wechselwirkung ausgesetzt sind, kann sie noch über die Herkunft eines bestimmten Atomorbitals Auskunft geben.

Für die z -Komponente des Bahndrehimpulses \mathbf{l} gilt, wie im Atom (siehe Gleichung (2.4)), $l_z = m_l \hbar$, wobei nur die Werte $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ angenommen werden können. Die Energie, die diesen Zuständen zugeordnet wird, ist die gleiche für Orientierungen von l_z entlang von $+z$ und $-z$. Das liegt daran, dass die Präzessionsbewegung von \mathbf{l} um die internukleare Achse in dem parallel dazu gelegenen elektrischen Feld unabhängig von dessen Richtung ist. Die so hervorgerufene Entartung kann durch Störungen, wie zum Beispiel Rotation des Moleküls, aufgehoben werden. Ist dies nicht der Fall, so hängt die Energie nur von der Quantenzahl m_l ab. Aus diesem Grund wurde eine neue Quantenzahl λ in der Molekülphysik eingeführt:

$$\lambda = |m_l| = l, l - 1, \dots, 0 \quad (2.7)$$

Die Nomenklatur der elektronischen Anregungszustände wird analog zu der von Atomen (siehe Kapitel 2.1.1) für $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ mit $\sigma, \pi, \delta, \dots$ benannt. Hier gelten die gleichen Quantisierungsvorschriften wie für Atomorbitale, somit kann folgende Relation aufgestellt werden (aus [hak_mol]):

m_l :	0	± 1	± 2	± 3
λ :	0	1	2	3
Symbol:	σ	π	δ	ϕ

Somit sind alle Molekülorbitale, bei denen $\lambda \neq 0$ ist, zweifach entartet. Desweiteren werden die Zustände durch den Spin noch weiter entartet. Er kann, wie im Atom, zwei verschiedene Orientierungen zu der Quantisierungsachse

¹Unter guten Quantenzahlen versteht man diejenigen Quantenzahlen, welche Erhaltungsgrößen des Systems darstellen.

einnehmen: $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Um Orbitale mit dem selben λ Wert weiter charakterisieren zu können, werden noch die Quantenzahlen der vereinigten Atome angegeben. Unter vereinigten Atomen versteht man ein Molekül, dessen Kernabstand so gering ist, dass die beiden Nukleonen zu einem Atom verschmelzen. In diesem Fall müssen die elektronischen Zustände des Moleküls in die eines Atoms mit der Kernzahl die der Summe der Kernzahlen der beiden Molekülteile entspricht, umgewandelt werden. So wird zum Beispiel das Elektron eines Orbitals, das im Limes vereinigter Kerne in das $n = 3, l = 2$ Niveau übergeht, aber im Molekül die Quantenzahl $\lambda = 1$ besitzt, mit $3d\pi$ bezeichnet.

Die beiden Enden eines homonuklearen Moleküls sind ununterscheidbar. Deshalb wird bei diesen Molekülen zusätzlich noch die Symmetrie der Wellenfunktion des Elektrons angegeben. Man unterscheidet, ob sie spiegel- oder antisymmetrisch zum Mittelpunkt der Molekülachse ist. Man nennt die Wellenfunktion dann gerade (g) oder ungerade (u). So ist Zustand σ_g durch eine spiegelsymmetrische Funktion beschrieben.

2.1.2.2 Zustände in diatomaren Molekülen mit mehreren Elektronen

Bei der Betrachtung eines Moleküls mit mehreren Elektronen muss auch die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen berücksichtigt werden. Nur so kann ein Molekül in seinem elektronischen Gesamtzustand beschrieben werden. Die einzelnen Impulse müssen hierzu zu einem Gesamtimpuls vektoriell addiert werden. Dabei gilt, dass in voll besetzten Orbitalen die Bahndrehimpulse in der Summe Null ergeben. Dies hat zur Folge, dass nur die nicht vollständig besetzten Orbitale einen von Null verschiedenen Beitrag zum Gesamtbahndrehimpuls liefern. Der Gesamtbahndrehimpuls \mathbf{L} ist die Summe über die einzelnen Bahndrehimpulse l_i und hat die Größe $\sqrt{L(L+1)}\hbar$. Hierbei bezeichnet der Index i das i -te Elektron. Die neu eingefügte Quantenzahl Λ gibt die Komponente von \mathbf{L} , L_z , entlang der internuklearen Achse an und ist im Gegensatz zu L eine gute Quantenzahl. Die Quantisierungsvorschrift von L_z lautet

$$L_z = \pm \Lambda \hbar \quad , \quad (2.8)$$

wobei $\Lambda = |\sum \lambda_i|$ gilt.

Die Notation der Zustände geschieht analog zu der für Moleküle mit nur einem Elektron über $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ mit $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Auch hier sind die Zustände mit $\Lambda \neq 0$ zweifach entartet. Außerdem sind auch hier, wie im Atom, gerade und ungerade Zustände wie zum Beispiel $\Sigma_u, \Sigma_g, \Pi_u$ oder Π_g möglich.

Die Spins m_s der Elektronen werden auf die selbe Weise wie die Bahndrehimpulse zu einem Gesamtspin \mathbf{S} mit der Quantenzahl S vektoriell addiert. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{S} präzediert um ein magnetisches Feld, das durch die Bewegung der Elektronen in Zuständen mit $\Lambda > 0$ entlang der Molekülachse entsteht. Nur die Komponente S_z entlang der Quantisierungsachse Σ ist von Bedeutung. S_z kann alle Werte von $-S$ bis $+S$ annehmen. Dadurch erhält man die folgende Beziehung

$$S_z = \Sigma \hbar \quad , \quad (2.9)$$

wobei $\Sigma = S, S - 1, \dots, -S$ gilt. Σ ist entweder ganz- oder halbzahlig, je nachdem, wieviele Elektronen in dem Molekül vorhanden sind.

Man sollte die Quantenzahl Σ nicht mit dem obenstehenden Termsymbol, bzw. mit dem Summierungszeichen verwechseln.

Die Multiplizität eines Zustandes wird über die Quantenzahl S durch die Formel $(2S + 1)$ bestimmt. In einem Molekül mit zwei Elektronen kann der Spin nur zu einem Gesamtspin von $S = 0$ oder $S = 1$ addiert werden. Somit ist im Molekül nur eine Multiplizität von 1 oder 3 möglich.

2.2 Photoionisation

Durch Photoionisation lassen sich elektronische Zustände in Atomen und Molekülen gut untersuchen. Unter Photoionisation versteht man die Auslösung eines Elektrons aus einem Atom, bzw. einem Molekül, durch die Absorption eines Photons. Eine einfache quantenmechanische Darstellung der Photoabsorption an einem einzelnen Atom lässt sich im Detail in [schmi_elec, hak_mol] nachlesen.

Ist die Photonen-Energie gering, so gilt die Dipolnäherung, das bedeutet, dass das Photon durch einen elektrischen Dipol genähert werden kann. Desweiteren gelten Energie- und Drehimpulserhaltung, somit ist die kinetische Energie eines ausgelösten Elektrons über seine Bindungsenergie E_{Bindung} und die Quantenenergie des Lichtes $h\nu$ durch

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bindung}} \quad (2.10)$$

bestimmt. Die Winkelverteilung der Elektronen² spiegelt den Drehimpuls, den diese bei der Reaktion erhalten haben, wider. Aufgrund der Drehimpulserhaltung kann das Elektron in der Dipolnäherung nur einen Drehimpuls von

$$\Delta l = 1 \quad (2.11)$$

in der Reaktion erhalten.

Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen lassen sich die Energieniveaus und die Symmetrien von Zuständen in Atomen und Molekülen vermessen. So kann über die bekannte Photonen-Energie des Lichtes und die gemessene kinetische Energie der Elektronen, mit Hilfe der Gleichung (2.10), die Bindungsenergie bestimmt werden.

2.3 Autoionisation

Bei einem angeregten Atom besteht die Möglichkeit, dass Elektronen von energetisch höheren Orbitalen auf energetisch niedrigere übergehen. Für diesen Übergang stehen mehrere Wege offen. Zum einen kann das Elektron über Ausstrahlung eines Photons auf das niedrigere Niveau gelangen. Eine andere, bei niedrigen Atommassen dominierende Möglichkeit ist ein Zerfall über einen Auger-Prozess. Dieser Übergang, welcher auch Autoionisation genannt wird, ist strahlungslos und lässt sich wie folgt beschreiben:

Nachdem das Atom ionisiert oder angeregt worden ist und dadurch ein Loch in einem energetisch niedrigen Orbital entstanden ist, wird dieses von einem

²Mit Winkelverteilung der Elektronen bezeichnet man eine Darstellung, in der der Winkel zwischen dem emittierten Elektron und der Molekülachse aufgetragen ist.

Elektron eines energetisch höheren Orbitals gefüllt. Die bei diesem Übergang freiwerdende Energie wird an ein anderes Elektron abgegeben, das nun ausreichend Energie besitzt, um ausgelöst zu werden.

Bei Atomen und Molekülen ist dieser Vorgang schon weitgehend untersucht und verstanden worden.

Autoionisation in Atomen und Molekülen ist auch aus doppelt angeregten Zuständen möglich. Hierbei befinden sich nicht nur ein, sondern zwei Elektronen in angeregten Zuständen. Die ersten theoretischen Berechnungen dieser Übergänge in Molekülen wurden von Sánchez et al. erst kürzlich betrachtet [san97a].

2.4 Das Wasserstoffmolekül

Das Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+ ist der einfachste Vertreter der in Kapitel 2.1.2.1 beschriebenen diatomaren homonuklearen Moleküle. Der einfachste Vertreter des Moleküls mit mehreren Elektronen (Kapitel 2.1.2.2) ist das Wasserstoffmolekül H_2 . Aus diesem Grund wurden diese beiden Moleküle für Untersuchungen von molekularen Photoionisationsprozessen ausgewählt. Sie wurden eingehend sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Man erhofft sich dadurch, die Prozesse, die zur Ionisation führen, zu verstehen und solide theoretische Modelle für sie zu entwickeln, um sie auf andere Moleküle anwenden zu können.

Fast alle angeregten Zustände des H_2^+ Moleküls sind repulsiv und somit dissoziierend. Nur der $1s\sigma_g$ Zustand besitzt ein Potentialminimum und kann deshalb stabil existieren. Allerdings sind etwa 2 % der photoionisierenden Anregungen auf diesen Kanal dissoziativ (siehe dazu [chu93] und die darin enthaltenen Referenzen). Unter den vielen ionisierten Zuständen sind außer dem eben genannten noch die dissoziierenden $2p\sigma_u$ und $2p\pi_u$ gut bekannt.

Es gibt zwei Möglichkeiten, das Wasserstoffmolekül H_2 durch Photoionisation einfach zu ionisieren, sie sind in Kapitel 2.3 beschrieben.

Die Ionisationsschwelle des Wasserstoffmoleküls H_2 liegt bei einer Energie von 18,083 eV. Dagegen liegt die Ionisationsschwelle des Wasserstoffisotops Deuterium, bei dem der Kern zusätzlich zum Proton noch ein Neutron enthält, geringfügig höher bei einer Energie von 18,162 eV. Dies läßt sich durch die unterschiedlichen Massen, und somit durch die unterschiedlichen Vibrationswellenfunktionen, der beiden Moleküle erklären.

Die asymptotischen Energien der Zustände, die in ein Ion und ein angeregtes Atom dissoziieren, dieser beiden Moleküle sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Die asymptotischen Energien von Zuständen, die in ein Ion und ein angeregtes Atom im Zustand $n = x$ dissoziieren, für H_2 und D_2

Rydberglevel	$\text{H}^+ + \text{H}(n=x)$	$\text{D}^+ + \text{D}(n=x)$
n=1	18,083 eV	18,162 eV
n=2	28,288 eV	28,367 eV
n=3	30,177 eV	30,256 eV
n=4	30,839 eV	30,918 eV

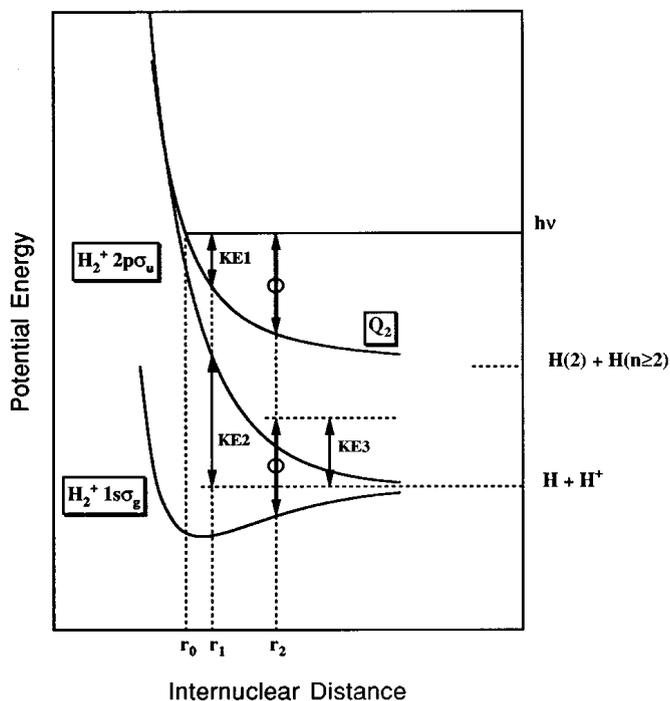
2.4.1 Verschiedene Wege der Autoionisation in H_2 

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der zwei Wege der Autoionisation vom Q_2 -Band des H_2^+ Moleküls. Aufgetragen ist die potentielle Energie in Abhängigkeit vom Kernabstand. Aus [ito96].

Ito et al. haben bei der Untersuchung ihrer Ergebnisse bei Photonenenergien von 30 eV bis 38 eV herausgefunden, dass bestimmte Peaks im KER-Spektrum nur durch Autoionisation zu erklären sind [ito96]. Diese Maxima liegen energetisch oberhalb der Energie, die man für Ereignisse erwartet, welche durch direkte Ionisation auf den $2p\sigma_u$ Zustand hervorgerufen werden. In diesem Bereich kann auch das doppelt angeregte, autoionisierende Q_2 -Band angeregt werden. Die Grenze dieses Bandes bildet der $2p\pi_u$ Zustand des H_2^+ Moleküls. Hier gilt es zu erklären, über welche zwei Wege das Molekül von diesem Band autoionisieren kann.

Das angeregte Elektron kann vom Q_2 -Band auf den $2p\sigma_u$ oder den $1s\sigma_g$ Zustand, des H_2^+ -Ions, autoionisieren. Beide Zustände ergeben im Limes von unendlichem Kernabstand ein Proton und ein Atom im $H(1s)$ Zustand. Dabei hat der $1s\sigma_g$ Zustand im Gegensatz zum dissoziativen Zustand $2p\sigma_u$ ein Minimum (siehe Abb. 2.1) und kann somit stabil existieren. Allerdings nimmt man an, dass das Molekül vor der Autoionisation durch die Dissoziation auf dem Q_2 -Band ausreichend kinetische Energie aufgenommen hat, um aus dem Potentialminimum herauszulaufen.

In Abbildung 2.1 sind die beiden Wege der Autoionisation schematisch dargestellt. Der Übergang vom Grundzustand zum Q_2 -Band geschieht in der Born-Oppenheimer-Näherung zum internuklearen Abstand r_0 . Diese besagt, dass die Bewegung der Nukleonen bei einem elektrischen Übergang vernachlässigt

sigt werden kann, da diese sehr langsam gegenüber der Bewegung der Elektronen ist. Der Autoionisationsübergang zum Zustand $2p\sigma_u$ findet beim internuklearen Abstand r_1 statt. Der Übergang zum Zustand $1s\sigma_g$ ereignet sich beim Kernabstand r_2 . Wie man erkennen kann, ist der KER für den Übergang zum Zustand $2p\sigma_u$ die Summe aus den aufgetragenen Energien KE1 und KE2. Der KER für den Übergang zum Zustand $1s\sigma_g$ ist dagegen KE3. Das Molekül verliert in diesem Fall einen Teil der bis dahin aufgenommenen kinetischen Energie durch das Herauslaufen aus dem Potentialminimum. Dementsprechend ist der größte KER bei unendlich weitem Abstand der beiden Nukleonen zu erwarten, wohingegen der größte KER für den Übergang zum Zustand $2p\sigma_u$ beim internuklearen Abstand r_0 erwartet wird. Desweiteren erkennt man aus der Darstellung, dass der KER für den Übergang zum Zustand $2p\sigma_u$ immer größer ist als der zum Zustand $1s\sigma_g$.

3. Das Experiment

3.1 Die COLTRIMS-Methode

Das Wort COLTRIMS steht für Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy. Die Methode ist schon sehr häufig vorgestellt worden, hier soll nur kurz gezeigt werden, wie es grundsätzlich funktioniert. Nähere Informationen über die COLTRIMS-Methode können unter anderem in [doe00] gefunden werden. Misst man bei einer Reaktion, wie zum Beispiel der in Gleichung (1.1) vorgestellten, die Impulse der beteiligten Reaktionsprodukte, so kann über die Formel $E = \frac{p^2}{2 \cdot m}$ ihre Energie berechnet werden. Ist bei einem Molekül die Dissoziation schnell gegenüber der Rotation, so kann anhand der Impulse die Ausrichtung des Moleküls im Raum bestimmt werden (Axial Recoil Approximation). Für die hier untersuchte Reaktion ist diese Näherung gut erfüllt (vergleiche dazu [web01] für ein Gegenbeispiel und [osi03] für eine Anwendung). Da sich die Molekülachse während der Reaktion nur vernachlässigbar bewegt, verwendet man auch den Ausdruck, "fixed in space" Moleküle zu untersuchen.

Die COLTRIMS-Methode zeichnet sich dadurch aus, dass der volle Raumwinkel von 4π für beide Reaktionspartner detektiert werden kann.

Die Grundlagen, wie die Impulse mit Hilfe der COLTRIMS-Methode gemessen werden, sind ziemlich einfach. Man benutzt dazu ein Flugzeitspektrometer, an dessen Enden sich jeweils ein ortsauflösender Detektor befindet. So kann über die Flugzeit eine der drei kartesischen Komponente des Impulses bestimmt werden. Die beiden anderen kartesischen Komponenten werden über die Auftrefforte auf dem Detektor errechnet. Die ortsauflösenden Detektoren wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Schmidt-Böcking an der J. W. Goethe Universität Frankfurt am Main entwickelt. Sie werden nun von der Firma RoentDek vertrieben. Genaueres über die Funktionsweise des Detektors kann im Internet unter [roentdek] in Erfahrung gebracht werden.

3.1.1 Das Spektrometer und die Flugzeit

Oft ist in einer COLTRIMS-Apparatur dem elektrischen noch ein magnetisches Feld überlagert. Dies erlaubt es, auch relativ hochenergetische Elektro-

nen in dem magnetischen Feld einzuschnüren und somit noch zu detektieren (siehe dazu [mos96]).

Als Faustregel gilt: Eine hohe Ortsauflösung ist dadurch zu erreichen, dass der ortsauflösende Detektor möglichst gut ausgeleuchtet wird. Damit gemeint ist, dass die Teilchen möglichst breit auf dem Detektor verteilt sind. Das Ziel beim Designen eines Spektrometers liegt also darin, dessen Dimensionen und die Stärken der Felder so zu justieren, dass noch die höchsten zu erwartenden Energien mit einer guten Auflösung detektiert werden können.

Nun kann man anhand der oben genannten Randbedingungen eine Gleichung finden, die die Dimensionen des Spektrometers sowie die elektrischen und magnetischen Felder errechnet, mit denen noch die vorgegebenen Energien der Reaktionsprodukte detektiert werden können.

Ein Problem beim Designen stellt die Gyration der Elektronen durch das Magnetfeld dar. Wenn diese einen Knotenpunkt der Gyrationbewegung durchlaufen, ist der Fehler beim Berechnen des Impulses sehr groß. Somit können um den Knotenpunkt herum keine genauen Aussagen über den Impuls gemacht werden. Deshalb ist es empfehlenswert, die Flugzeitverteilung der Elektronen zwischen zwei Knotenpunkte zu legen. Dies kann durch Vergrößerung bzw. Verkürzung der Länge des Elektronenspektrometers geschehen. Eine Verlängerung des Spektrometers hat zur Folge, dass, um noch die gleichen maximalen Energien detektieren zu können, entweder das Magnetfeld oder das elektrische Feld verstärkt werden muss. Erhöht man allerdings das magnetische Feld, so rückt der Abstand zwischen zwei Knotenpunkten enger zusammen und es ist gegebenenfalls nicht mehr möglich, die Flugzeitverteilung zwischen zwei Knotenpunkte zu legen. Erhöht man das elektrische Feld, so wird die Auflösung für die Ionen schlechter, da diese nicht mehr auf dem ganzen ortsauflösenden Detektor auftreffen.

Ist die Flugzeit länger als der Abstand zwischen zwei Knotenpunkten und es somit nicht mehr möglich, die Flugzeitverteilung zwischen zwei Knotenpunkte zu legen, so empfiehlt es sich, das Flugzeitspektrum im Verhältnis 1:4 zu teilen. In diesem Fall können Symmetrieeigenschaften des Prozesses verwendet werden, um weiterhin einen Raumwinkel von 4π zu erhalten.

Das Ziel ist also, einen möglichst guten Kompromiss zwischen Dimension des Spektrometers und Stärke der Felder zu finden.

3.2 Die Beamline an der ALS

Werden sich bewegende Elektronen durch von außen einwirkende Kräfte auf andere Flugbahnen gelenkt, so senden sie Bremsstrahlung aus. Hierbei handelt es sich um Photonen, die je nach Stärke der auf die Elektronen einwirkenden Kraft unterschiedliche Energien besitzen. Dieses Phänomen nimmt man sich bei der Herstellung von Photonen an der ALS (Advanced Light Source) zu Hilfe. Hier werden Elektronen in einem Synchrotron-Speicherring auf Kreisbahnen gehalten. In den Umlenkmagneten und Wigglern¹ entsteht dann die Bremsstrahlung, die über die Beamline, in welcher der Strahl aufbreitet wird,

¹Ein Wiggler besteht aus einer Anordnung von Magneten, die den Elektronenstrahl mehrfach hin- und herlenken. Somit entsteht eine intensivere Strahlung, als bei einem Umlenkmagneten.

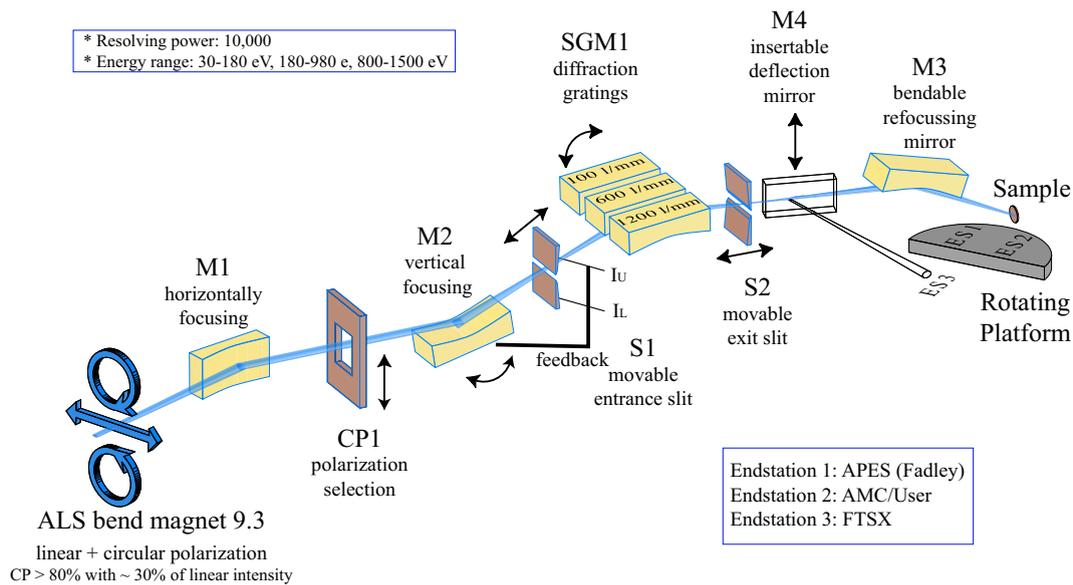


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Beamline. Der Photonenstrahl aus dem Synchrotron wird über zwei fokussierende Spiegel in den Monochromator gelenkt. Die aus dem Monochromator ausgehende Strahlung wird über einen dritten Spiegel an den Endbenutzer weitergeleitet. Aus der Anleitung zur Beamline 9.3.2 der ALS, welche unter [bl_als] heruntergeladen werden kann.

an den Nutzer geleitet wird. Eine schematische Darstellung der Beamline, die in diesem Experiment zur Verfügung stand, ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Die aus dem Umlenkmagneten des Synchrotron austretende Bremsstrahlung trifft auf einen, den Strahl horizontal fokussierenden, Spiegel auf. Von hier wird er über einen Polarisator auf einen zweiten Spiegel, der den Strahl vertikal fokussiert, geleitet. Danach tritt er durch die Eingangsslitze in den Monochromator. Trifft der Strahl dabei auf die Blenden des Eingangsschlitzes auf, so werden Elektronen herausgeschlagen. Diese Photoelektronen können als Stromfluss nachgewiesen werden. So kann anhand einer Strommessung nachgewiesen werden, ob der Strahl durch die Mitte des Eingangsschlitzes geht. Ist dies nicht der Fall, wird der zweite Spiegel solange hin- und herbewegt, bis der Strahl durch die Mitte des Eingangsschlitzes geht.

Der Monochromator² dient dazu, aus dem Spektrum der erzeugten Photonen-Energien die von dem Nutzer vorgegebene herauszufiltern. Dies geschieht mit Hilfe von Beugungsgittern, englisch "diffraction gratings" genannt, welche den Strahl wie einen Regenbogen auf verschiedene Wellenlängen und somit verschiedene Energien aufweiten. Nun kann mit Hilfe des bewegbaren Ausgangsschlitzes die gewünschte Energie aus dem Spektrum herausgeschnitten werden. Der nun monochromatische Strahl wird über einen dritten, refokussierenden Spiegel an den Nutzer geleitet.

Im Monochromator stehen drei verschiedene Beugungsgitter zur Verfügung, welche bei verschiedenen Energien einen unterschiedlichen Photonenfluss erlauben (siehe Abb. 3.2). Da in diesem Experiment nur Photonen-Energien

²Das Wort monochrom bedeutet einfarbig. Es wird demnach versucht, aus einem bunten Strahl nur die Farbe herauszufiltern, die man verwenden will. Die Farbe des Lichts ist abhängig von der Wellenlänge und steht somit in direktem Zusammenhang zu der Energie der Photonen.

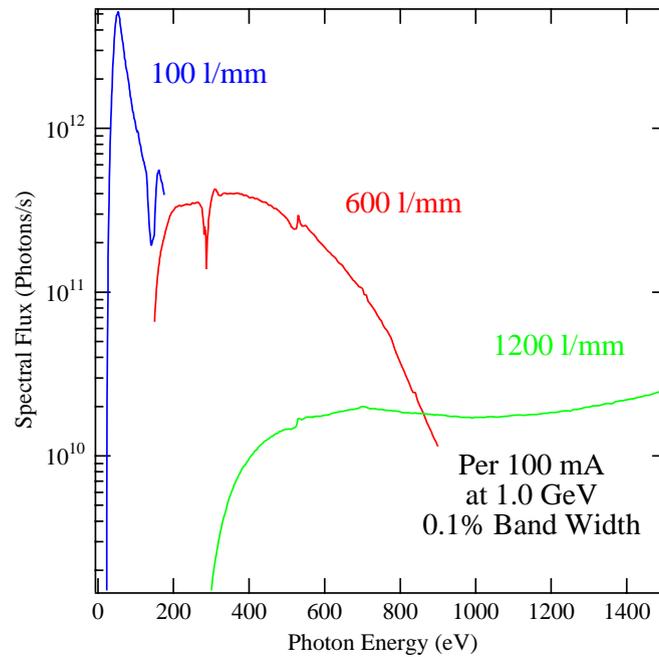
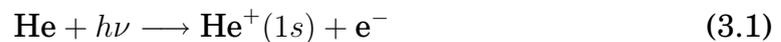


Abbildung 3.2: Photonenfluss aufgetragen gegen die Photonen-Energie für verschiedene Beugungsgitter. Aus der Anleitung der Beamline 9.3.2 der ALS herausgenommen.

im Bereich von 30 eV bis 60 eV benötigt wurden, ist das Beugungsgitter mit 100 Linien/mm, welches in Abbildung 3.2 blau eingezeichnet ist, verwendet worden. Der Strahl hatte in der Hauptkammer (siehe Kapitel 3.3) einen Durchmesser von etwa 1 mm.

Die Energieschärfe des Strahls hängt von der Breite des Eingangsschlitzes und des Ausgangsschlitzes ab. Die Energieauflösung beträgt bei weit geöffneten Schlitzes immer noch etwa $\frac{E}{\Delta E} = 2000$ und ist somit um einiges höher die Auflösung der COLTRIMS-Apparatur (vergl. Kapitel 5.4).

Der Polarisator, der in dieser Beamline verwendet wird, kann die Hauptpolarisationsrichtung nicht hundertprozentig herausfiltern. Zu einem gewissen Prozentsatz sind die Photonen auch senkrecht zu ihr polarisiert. Dieser Prozentsatz ist in Abbildung 3.1 mit ca. 30 % angegeben. Der Grad der Polarisation kann jedoch auch aus den Eichdaten für Helium bei einer Photonen-Energie von 46 eV gewonnen werden. Bei dieser Photonen-Energie ist nur folgende Reaktion möglich:



Bei dieser Reaktion muss der Drehimpuls des Photons komplett auf das Elektron übergehen (siehe Kapitel 2.2). Ist dies der Fall, wird eine $\cos^2(\theta)$ -Verteilung der emittierten Elektronen erwartet. Dies drückt sich durch den β -Parameter aus, der in folgender Relation zu $\cos^2(\theta)$ steht:

$$I(\theta) = C \cdot \left(1 - \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \cos^2(\theta) - \frac{1}{2}\right)\right) \quad (3.2)$$

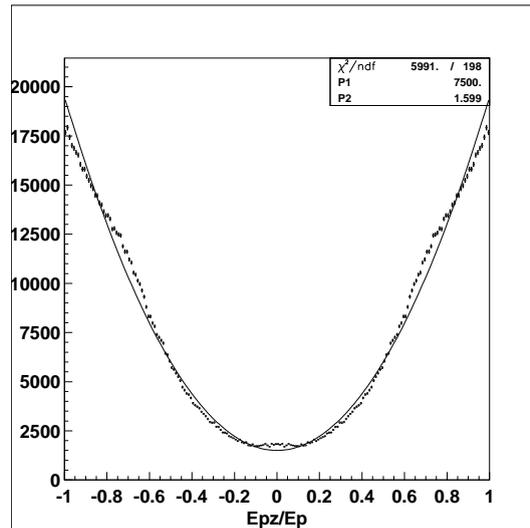


Abbildung 3.3: He bei 46 eV: Aufgetragen ist die normierte z-Komponente des Elektronimpulses. Angefittet wurde diese Kurve mit dem β -Parameter, um den Grad der Polarisation des Lichtes in der Beamline zu bestimmen.

Hierbei ist C eine Konstante und $I(\theta)$ die Intensität in Richtung θ . Für ein β von 2 erhält man, bis auf eine Konstante, eine $\cos^2(\theta)$ -Verteilung.

Trägt man nun, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, den normierten z-Impuls des Elektrons auf und fittet den β -Parameter an diese Kurve, so erhält man den Grad der Verunreinigung der Polarisation. Aus dem in Abbildung 3.3 dargestellten Fit ergibt sich ein scheinbares $\beta = 1,599$. Dabei wurde zur Erstellung des Spektrums, da sich ein Knotenpunkt im Flugzeitspektrum befand, nur die linke Seite der Impulskugel verwendet (siehe dazu Kapitel 3.1.1 und 4.2).

3.3 Aufbau des Experiments

Ein Photonenstrahl vom Synchrotron wird mit einem Überschall-Wasserstoffgasjet gekreuzt. Die bei der Ionisation der H_2 -Moleküle entstehenden Ionen und Elektronen werden mit der COLTRIMS-Methode nachgewiesen. Ein entscheidender Vorteil der Benutzung eines Überschall-Gasjets als Target liegt in der geringen internen Temperatur des Gasstrahls. Details zu den Eigenschaften und zur Erzeugung eines solchen Gasjets finden sich in [jagut94, weber03] und den darin enthaltenen Referenzen.

Eine schematische Skizze der Versuchskammer wird in Abbildung 3.4 gezeigt. Die dort abgebildete Kammer gliedert sich in folgende Teile:

Die differentielle Pumpstufe verbindet die Hauptkammer mit der Beamline. Sie besteht aus einem ca. 1 m langen Edelstahlrohr und ist notwendig, um das in der Beamline bestehende Vakuum von ca. $4 \cdot 10^{-9}$ mbar aufrecht zu erhalten. Erreicht wird das durch Aperturen, die das Edelstahlrohr in verschiedene Abschnitte unterteilen. Jeder dieser Abschnitte wird getrennt mit jeweils einer Turbopumpe gepumpt. So wird Restgas, das aus der Hauptkammer austritt, daran gehindert, in die Beamline zu strömen. Im zweiten Teil dieser differentiellen Pumpstufe wird ein Druck von ca. $0,7 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht. Zwei Ventile erlauben es, die differentielle Pumpstufe getrennt von der Hauptkammer unter Vakuum zu setzen.

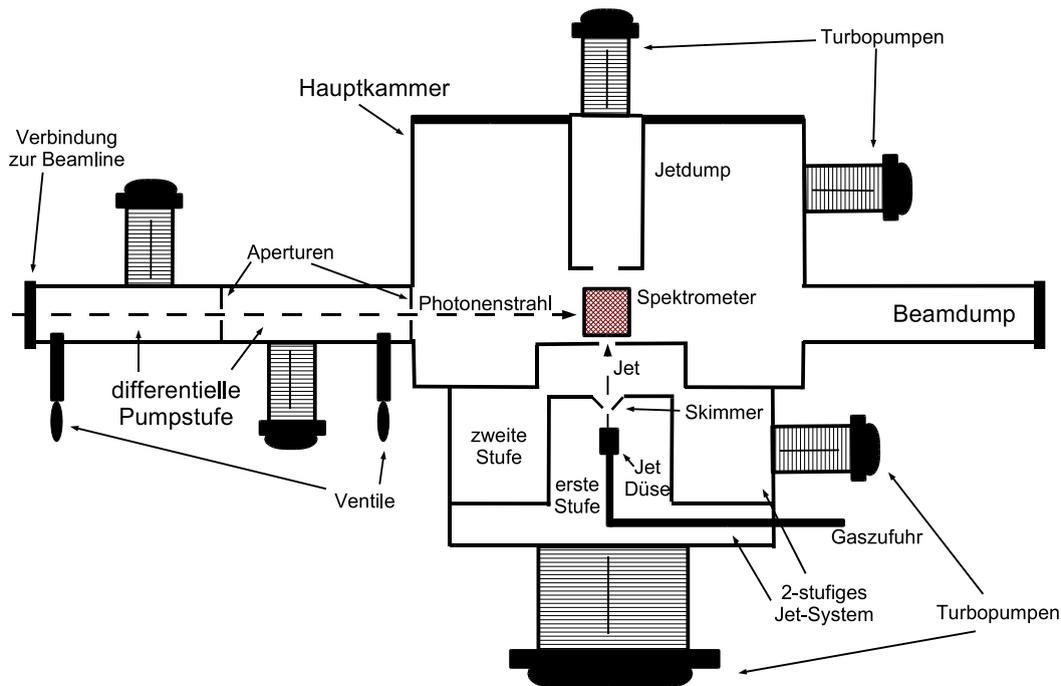


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Versuchskammer. Sie besteht aus drei Teilen: Der differentiellen Pumpstufe, der Hauptkammer mit dem zweistufigen Gasjet sowie dem Jetdump, und dem Beamdump.

Die zylinderförmige Hauptkammer hat einen Durchmesser von ca. 60 cm und eine Höhe von ca. 40 cm. In ihr ist das Spektrometer, in welchem der Gasjet mit dem Photonenstrahl gekreuzt wird, enthalten. Der Gasjet ist als zweistufiges Jetsystem ausgelegt. Das Gas strömt aus der Jet-Düse, welche eine Öffnung von 0,03 mm hat, in die erste Stufe. Dort wird aus dem Gasstrahl der innere Teil mit Hilfe des Skimmers, welcher eine Öffnung von 0,3 mm und einen Abstand zur Düse von etwa 4 mm hat, ausgeschnitten. Der innere Teil des Gasjets gelangt nun über die zweite Stufe und ein Loch mit einem Durchmesser von 1 mm in die Hauptkammer. Der Abstand zwischen Skimmer und Loch beträgt etwa 20 mm. In der ersten Jetstufe beträgt der Druck ca. 140 mbar, in der zweiten Jetstufe beträgt er dagegen nur noch ca. $3,2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Damit der Gasjet nicht das Vakuum in der Hauptkammer verschlechtert, wird er mit Hilfe eines Jetdumps aufgefangen und abgesaugt. Dieser besteht aus einem zylindrischen Rohr, dessen Innendurchmesser ca. 95 mm beträgt und das eine Höhe von ca. 60 mm hat. Auf der unteren Seite befindet sich eine Eingangsöffnung von ca. 10 mm. An der oberen Seite ist eine Turbopumpe angebracht. Damit der Jetdump den Gasjet optimal absaugen kann, muss er knapp oberhalb des Spektrometers sitzen. Bei laufendem Gasjet herrscht im Jetdump ein Druck von ca. $3,6 \cdot 10^{-7}$ mbar. Ist der Gasjet abgeschaltet, beträgt der Druck dagegen ca. $6,1 \cdot 10^{-8}$ mbar. In der Hauptkammer herrscht ein Druck von etwa $1,7 \cdot 10^{-7}$ mbar, unabhängig davon, ob der Gasjet an oder aus ist.

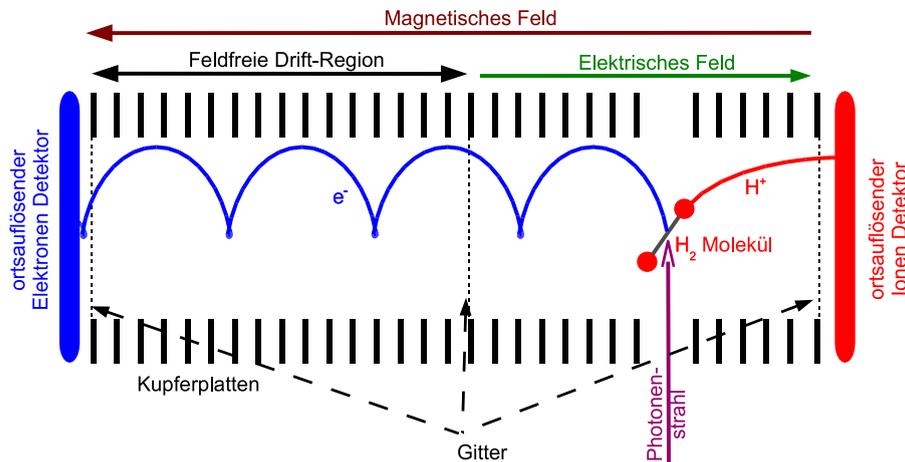


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Spektrometers. Durch ein Photon wird ein Molekül dissoziiert. Das entstehende Ion und Elektron werden in einem Flugzeitspektrometer durch ein schwaches elektrisches Feld auf ortsauflösende Detektoren geleitet. Die Elektronenseite ist mit einer Flugzeitfokussierung versehen. Dem elektrischen Feld ist ein magnetisches Feld überlagert, das die Elektronen auf Gyrationen zwingt.

An die Hauptkammer schließt sich der Beamdump an. Er besteht aus einem ca. 180 cm langen zylindrischen Rohr aus Edelstahl. Der Sinn des Beamdumps ist es, die Photonen, die nicht von den Molekülen im Gas absorbiert werden, möglichst weit entfernt von dem Spektrometer zu absorbieren. Geschieht dies in der Nähe des Spektrometers, könnten Elektronen, die bei der Absorption entstehen, in es gelangen und somit die Messung stören.

Eine detailliertere, schematische Darstellung des Spektrometers findet sich in Abbildung 3.5. Das dort dargestellte Molekül wird durch ein Photon ionisiert und dissoziiert anschließend. Die entstehenden Reaktionsprodukte werden durch ein schwaches elektrisches Feld auf die jeweiligen ortsauflösenden Detektoren gelenkt. Dabei werden die Elektronen durch das dargestellte homogene magnetische Feld auf Gyrationen gezwungen. Es wurde durch zwei außen an der Vakuumkammer angebrachte Magnetspulen erzeugt.

Die Kupferplatten waren in der Region, in welcher das elektrische Feld herrschte, durch Widerstände verbunden. Die so hergestellte Widerstandskette sorgte dafür, dass ein homogenes elektrisches Feld entstand. Im Bereich der feldfreien Drift-Region wurden die Kupferplatten kurzgeschlossen. Die dargestellten Gitter sorgten dafür, dass keine Feldübergriffe zwischen den verschiedenen Regionen stattfanden.

Es wurden folgende Dimensionen und Feldstärken im Spektrometer verwendet:

- Distanz Targetzone-Ionendetektor 3 cm
- Distanz Targetzone-Beginn Elektronen-Drift-Region 5 cm
- Länge der Elektronen-Drift-Region 10 cm
- Stärke des elektrischen Feldes 1 V/mm
- Stärke des magnetischen Feldes 8,5 Gauss

Mit diesen Spezifikationen ergaben sich folgende Flugzeiten für die Reaktionsprodukte:

- Flugzeit von 792 ns für e^- von 0 eV
- Flugzeit von 48 ns für H^+ von 0 eV
- 40 ns Abstand zwischen zwei Knotenpunkten im Wiggelspektrum (siehe Kapitel 4.2)

Wie man in Abbildung 3.5 erkennen kann, war die Elektronenseite des Spektrometers in zwei Regionen unterteilt. Dabei wurde ein Verhältnis von 2:1 eingehalten. Dies erlaubt es, den Startort zu fokussieren und somit eine höhere Auflösung in der Flugzeit zu erlangen (vergl. [wil55]).

3.4 Durchführung

Das Experiment wurde im August 2002 an der Beamline 9.3.2 der Advanced Light Source (ALS) am "Lawrence Berkeley National Laboratory" in Berkeley, Kalifornien, USA, durchgeführt. Die zur Verfügung stehende Strahlzeit war in zwei Abschnitte, welche durch eine zweieinhalbtägige Pause getrennt wurden, eingeteilt. Im ersten Abschnitt wurde zuerst Wasserstoff (H_2) als Target verwendet. Nach einiger Zeit stieg jedoch der Druck in der Vakuumkammer an, was sich darauf zurückführen ließ, dass die Turbopumpen nicht in der Lage waren, den Wasserstoff abzupumpen. Deshalb wurde bis zum Ende des ersten Abschnitts der Strahlzeit das Wasserstoffisotop Deuterium (D_2) als Target verwendet. Dieses konnte aufgrund seiner doppelten Masse von den Turbopumpen abgepumpt werden. Die Pause wurde dazu verwendet, das Pumpensystem zu verbessern. Es wurde die Kompression der Turbopumpen erhöht, indem jeweils eine weitere Turbopumpe dahintergeschaltet wurde. Im zweiten Abschnitt der Strahlzeit konnte so wieder Wasserstoff als Target verwendet werden.

Es wurde in beiden Abschnitten jeweils zuerst bei festen Photonen-Energien

gemessen. Diese erhöhten wir in 3 eV Schritten von 30 eV bis auf 51 eV. Für Deuterium wurden zusätzlich noch bei einer Photonen-Energie von 27 eV, bei Wasserstoff zusätzlich bei 55 eV und 60 eV, Daten aufgenommen. Danach wurde die Photonen-Energie gescannt, wobei sie in 1 eV Schritten erhöht wurde, jeweils nachdem ein gewisser Photonenfluss geflossen war. Diese Daten sind jedoch nicht in dieser Diplomarbeit dargestellt, da die Statistik nicht hoch genug war.

3.5 Datenaufnahme

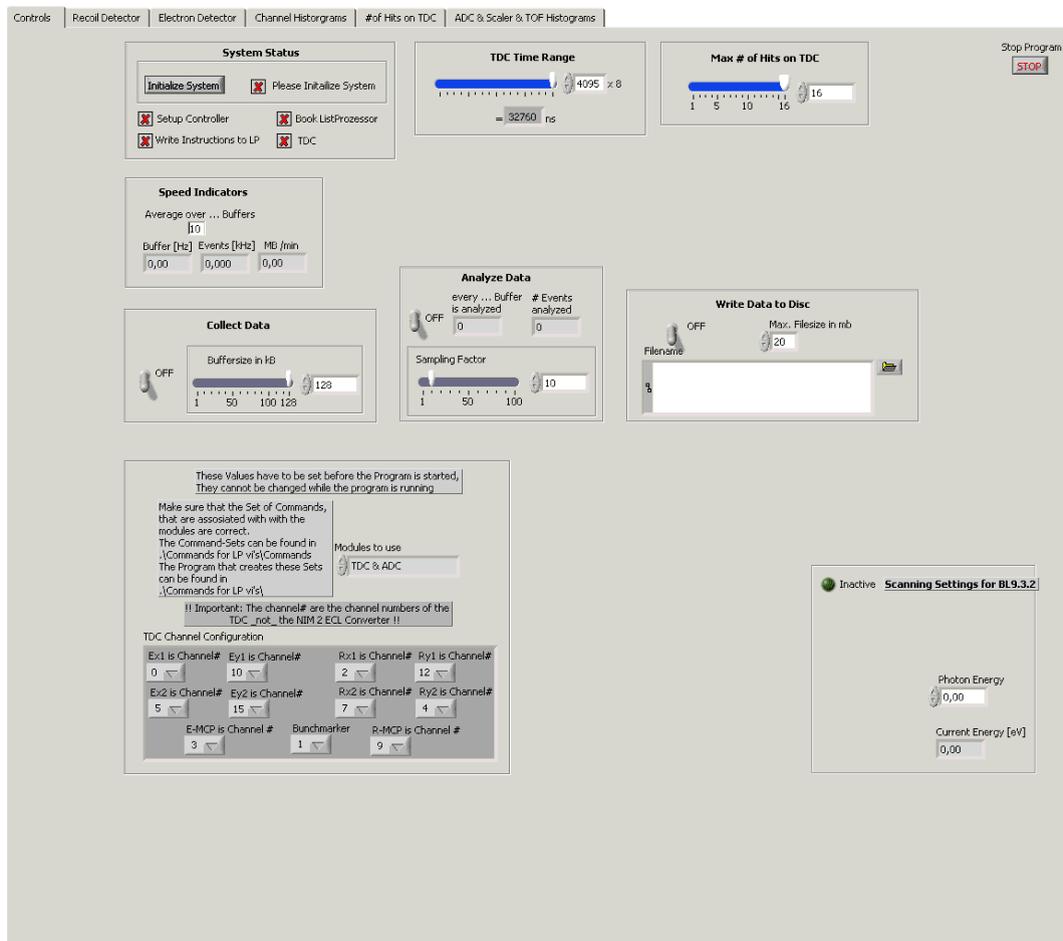


Abbildung 3.6: Bildschirmausdruck des Konfigurationsmenüs des LabVIEW Programms

Das Prinzip des ortsauflösenden Detektors beruht auf Zeitmessungen. Gemeint sind damit die Laufzeiten eines Signals auf einem Anodendraht, das durch ein aufgetroffenes, geladenes Teilchen hervorgerufen wird. Die Laufzeiten wurden mit einem LeCroy "Time to Digital Converter" (TDC) gemessen. Um eine möglichst hohe Datenaufnahmerate zu erzielen, wird der TDC nicht direkt von einem PC ausgelesen, sondern von einem CAMAC-Listprocessor, der die Daten zwischenspeichert. Sobald dieser Puffer voll ist, werden die Daten vom Listprocessor auf den Computer übertragen. Bei diesem Experiment wurde zur Kommunikation das Programm KAMAX verwendet. In der Vorbereitung zu diesem Experiment wurde von mir ein alternatives,

auf LabVIEW basierendes Programm geschrieben. Ein Bildschirmausdruck davon ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Es sollte eigentlich bei diesem Experiment zum Einsatz kommen, leider war zu diesem Zeitpunkt noch nicht die dazu nötige Hardware vorhanden, deshalb konnte es erst später getestet werden. Das Programm funktioniert unter Zuhilfenahme einer Windows "Dynamic Link Library" (dll) von der National Instruments Webseite [labview]. In einem späteren Experiment kam dann dieses Aufnahmesystem zum Einsatz. Es zeichnete sich durch folgende Charakteristika aus:

- Eventrate ≈ 20 kHz bei 13 Kanälen im TDC (altes System max. 10 kHz)

- Variable Datendateigröße

- Online-Analyse der Rohdaten:
 - Rohspektren für x_1, x_2, y_1, y_2 bzw. $u_1, u_2, v_1, v_2, w_1, w_2$

 - Flugzeithistogramme

 - Anzeige der Stärke des Magnetfeldes anhand der Knotenpunkte im Wigglespektrum (siehe Kapitel 4.2)

 - Auftragung der Flugzeit (ToF) des ersten Ions gegen ToF des zweiten Ions

Die Daten können mit der oben angegebenen Rate ausgelesen und auf Festplatte gespeichert werden. Da die Priorität des Programms auf der Datenaufnahme liegt, ist die Online-Analyse der Daten nicht ganz so schnell. Wenn das System ausgelastet ist, kann nur $\frac{1}{3}$ der Daten online analysiert werden. Es ist jedoch möglich, über einen Sample-Faktor nur einen Bruchteil der Daten zu analysieren und so die Darstellungsrate zu erhöhen.

4. Auswertung

4.1 Übersicht

Die Daten, die in dem Experiment aufgenommen worden sind, wurden mit einem C-Programm ausgewertet. Einige wichtige Funktionen daraus können im Source Code im Anhang B nachgelesen werden. Das Programm dekodierte die Daten, die von dem LeCroy 3377 TDC gekommen sind, und rekonstruierte aus den Zeiten die Impulse. Zur Darstellung der Ergebnisse wurde dann das Analyse-Werkzeug "Physics Analysis Workstation - PAW" [paw] benutzt. Man erhält es kostenlos vom CERN (European Organization for Nuclear Research)[cern]. Die in dieser Arbeit und insbesondere die in Kapitel 5 und im Anhang D dargestellten Spektren wurden vollständig mit diesem Programm erstellt.

4.2 Die Schritte im einzelnen

Zuerst wurden einfache Rohspektren, die die Ortsinformation des Detektors sowie die Flugzeit der Ionen und der Elektronen enthalten, erzeugt. Beim Betrachten der Ortspektren sieht man, ob die Ionen um den Mittelpunkt des Ortdetektors aufgetroffen sind. Ist dies nicht der Fall, so müssen hier Korrekturen vorgenommen werden, um den Kreis zu zentrieren (siehe Abb.4.1).

Um die Stärke des magnetischen Feldes, das zur Detektion auch hochenergetischer Elektronen dient (vergl. dazu Kapitel 3.1.1), zu ermitteln, wird das Wigglespektrum, in welchem der Radius der Gyrationbewegung gegen die Flugzeit der Elektronen aufgetragen ist, analysiert. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Anhand des Abstands der Knotenpunkte kann die Stärke des Magnetfeldes sowie der Startzeitpunkt T_0 bestimmt werden. Aus diesen beiden Größen kann die Gyrationbewegung der Elektronen und somit zwei ihrer kartesischen Impulskomponenten zum Zeitpunkt der Reaktion berechnet werden. Wie dies geschieht, kann im Anhang A.1 nachgelesen werden. Um möglichst viele Knotenpunkte zu sehen und somit die Stärke des Magnetfeldes und den Startzeitpunkt T_0 möglichst genau zu bestimmen,

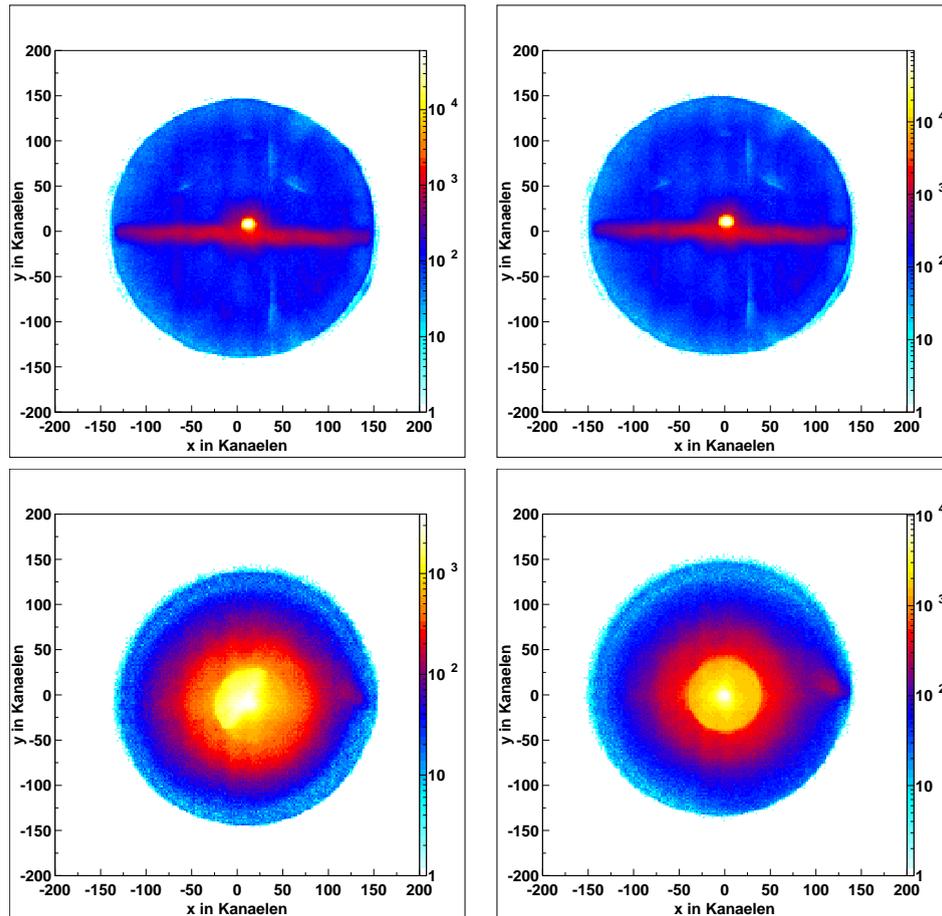


Abbildung 4.1: H_2 bei 48 eV: Aufgetragen sind in den einzelnen Bildern jeweils y in Kanälen gegen x in Kanälen. Dabei ist der Ionendetektor oben und der Elektronendetektor unten abgebildet, jeweils vor (links) und nach (rechts) der Korrektur des Ortsmittelpunktes. Die Anzahl der Ereignisse ist über die Farbe des Datenpunktes codiert.

wird dieses Spektrum mit einem Eichgas, wie zum Beispiel Helium (He), erstellt. Die dritte kartesische Komponente des Elektronenimpulses wird über die Flugzeit, bislang über eine numerische Näherung, ermittelt. In dieser Arbeit wurde diese Komponente jedoch mit Hilfe einer analytischen Funktion (siehe Anhang B.2), deren Herleitung in Anhang A.2 beschrieben ist, berechnet. In Abbildung 4.3 ist beispielhaft die Impulskugel der Elektronen für H_2 für eine Photonen-Energie von 48 eV dargestellt. Man sieht hier drei Schnitte durch die Kugel entlang der drei Ebenen im kartesischen Koordinatensystem. Desweiteren sind Nullstellen von etwa 0,2 a.u. bis etwa 0,7 a.u. in den oberen Diagrammen zu sehen, welche durch den Knotenpunkt in der Flugzeitverteilung hervorgerufen werden. Aus diesem Grund wurde bei der Erstellung der Winkelverteilungen der Elektronen nur die linke Hälfte der Impulskugel verwendet. Aufgrund von Symmetrieeigenschaften des Prozesses (vergl. Kapitel 3.1.1) konnten jedoch komplette Winkelverteilungen gezeichnet werden. Das Verfahren zur Bestimmung der Impulskomponenten der Ionen aus der Ortsinformation und der Flugzeit kann in verschiedenen Diplomarbeiten, die in der Arbeitsgruppe um Prof. Schmidt-Böcking und Prof. Dörner angefertigt worden sind, nachgelesen werden, zum Beispiel in der Diplomarbeit von Matthias Weckenbrock [weck01]. Abbildung 4.4 zeigt die Ionen-Impulskugel

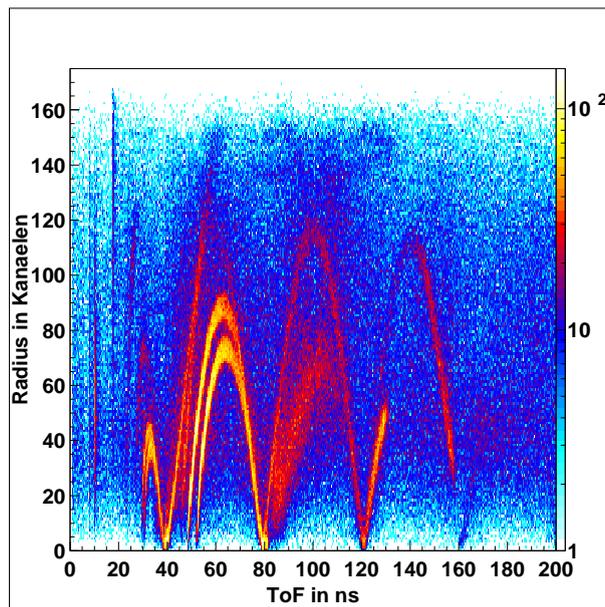


Abbildung 4.2: Wigglespektrum zur Bestimmung des Startzeitpunkts t_0 . Aufgetragen ist der Radius der Gyrationbewegung der Elektronen gegen deren Flugzeit.

für Wasserstoff bei einer Photonen-Energie von 48 eV, wobei nur ein Schnitt entlang einer Ebene gewählt wurde. Man sieht hier noch eine Besonderheit bei der Auswertung der Daten. Im oberen Teil dieser Abbildung sind unbearbeitete Impulse dargestellt. Wie man deutlich erkennen kann, geht eine Linie mit hoher Intensität bei ca. 22 a.u. im z-Impuls durch die Kugel. Dies liegt daran, dass bei dieser Reaktion (vergl. Gleichung (1.1)) hauptsächlich H_2^+ -Moleküle entstehen. Diese nicht dissoziierten Moleküle tauchen aufgrund ihrer doppelten Masse an der falschen Stelle in der Impulskugel auf. Leider konnte dieser Reaktionskanal mit dem Spektrometer nicht von dem für dieses Experiment relevanten getrennt werden, was einen deutlichen Untergrund in den Daten zur Folge hatte. Dieser macht sich neben der beschriebenen Linie auch im Flugzeitspektrum der Ionen, das in Abbildung 4.4 neben der Impulskugel dargestellt ist, bemerkbar. Um die Daten vom Untergrund zu befreien, wurden Schnitte in der Impulskugel vorgenommen. Die Impulskugel mit diesen Schnitten ist unten in dieser Abbildung dargestellt. Wie man auch in dem Flugzeitspektrum rechts daneben sehen kann, wurde so der meiste, durch das H_2^+ -Ion hervorgerufene, Untergrund aus den Daten herausgefiltert.

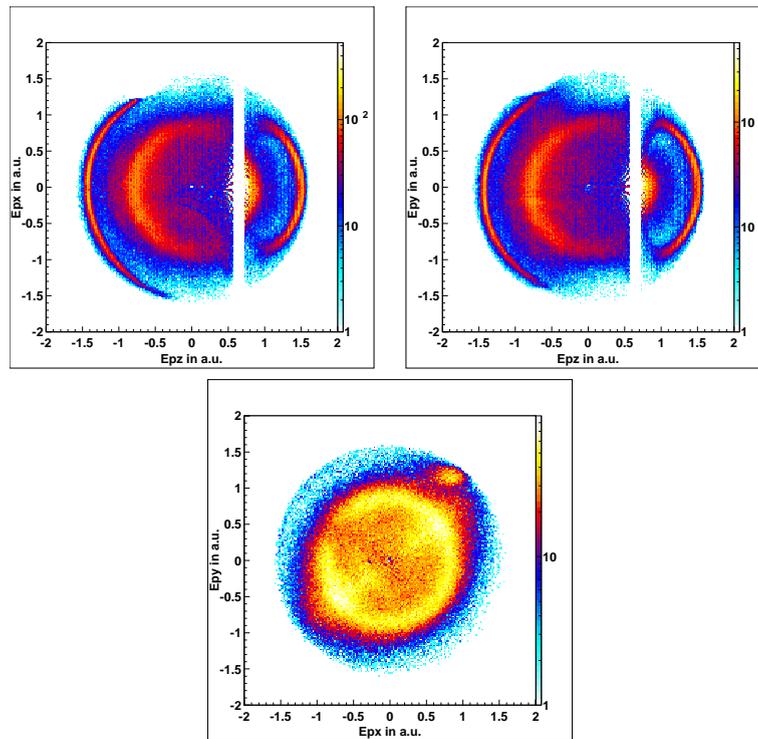


Abbildung 4.3: H_2 bei 48 eV: Dargestellt sind drei Ansichten der Elektronen-Impuls-Kugel. Aufgetragen sind die verschiedenen kartesischen Komponenten gegeneinander. Hierbei wurden jeweils Schnitte in den entsprechenden Ebenen vorgenommen.

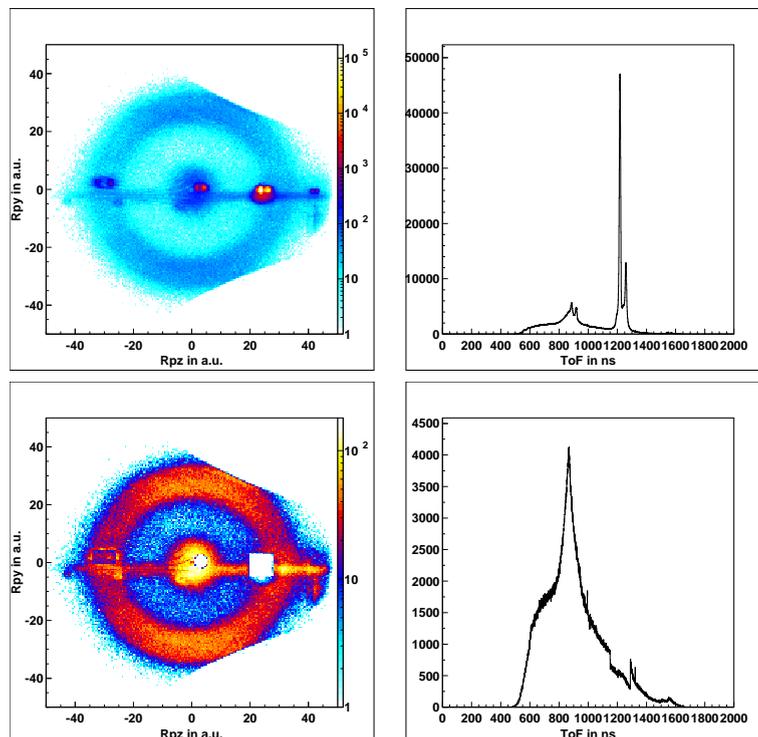


Abbildung 4.4: H_2 bei 48 eV: Dargestellt ist links die Ionen-Impuls-Kugel, in der die y - gegen die z -Impulskomponente aufgetragen ist, Rechts daneben das dazugehörige Flugzeit-spektrum, beide vor (oben) und nach den Schnitten (unten). Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalen.

4.3 Das Energiekorrelationsdiagramm

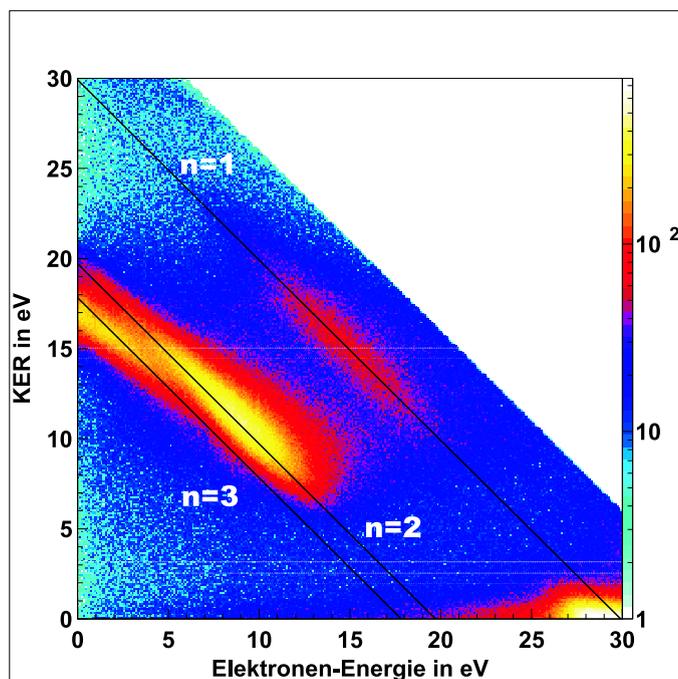


Abbildung 4.5: H_2 bei 48 eV: Aufgetragen ist der KER gegen die Elektronenenergie. Durch die Linien wird verdeutlicht, auf welcher Diagonalen die einzelnen angeregten Endzustände liegen.

Aus den Impulsen der Ionen und Elektronen kann der KER und die Elektronenenergie berechnet werden (vergl. Kapitel 3.1). Trägt man diese Energien gegeneinander auf, so erhält man das Energiekorrelationsdiagramm. Verallgemeinert man Gleichung (2.10), so erhält man folgende Relation:

$$h\nu = E_{angeregt} + KER + E_{Elektron} \quad , \quad (4.1)$$

wobei mit $E_{angeregt}$ die asymptotische Energie der Zustände, die in ein Ion und ein angeregtes Atom dissoziieren, gemeint ist. Diese Energien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Da die Photonen-Energie und $E_{angeregt}$ konstant sind, muss die Summe aus KER und Elektronenenergie für die verschiedenen Endzustände konstant sein. Im Energiekorrelationsdiagramm zeigt sich dies anhand von Diagonalen zu den einzelnen Endzuständen. In Abbildung 4.5 ist dies für Wasserstoff bei einer Photonen-Energie von 48 eV verdeutlicht.

Legt man eine Bedingung um eine der Diagonalen und projiziert die darin enthaltenen Ereignisse auf die KER-Achse, so erhält man das KER-Spektrum dieses Endzustands.

Es ist in diesem Experiment also möglich, die KER-Spektren der einzelnen angeregten Endzustände voneinander zu trennen.

5. Ergebnisse

5.1 Isotopeneffekt bei einer Photonen-Energie von 30 eV

Bei der Untersuchung der Ergebnisse für eine Photonen-Energie von 30 eV wurde ein großer Unterschied zwischen dem KER-Spektrum für Wasserstoff (H_2) und Deuterium (D_2) entdeckt. Die Ergebnisse dieser beiden Isotope sind in den Abbildungen 5.1 und 5.2 dargestellt. Darin sind unter dem Energiekorrelationsdiagramm links das KER-Spektrum und rechts die Winkelverteilung der Elektronen dargestellt. In den Energiekorrelationsdiagrammen und den dazugehörigen KER-Spektren sind nur die Ereignisse dargestellt, in denen das Proton bzw. das Deuteron parallel zur Polarisationsachse emittiert wurden, dabei wurde ein Öffnungswinkel von 36° verwendet. Die Winkelverteilungen wurden mit den Bedingungen, dass die Ereignisse innerhalb der schwarzen Boxen lagen und dass die Molekülachse einen Winkel von $20^\circ \pm 10^\circ$ zur Polarisationsachse hatte, erstellt. Bei ihrer Erzeugung konnten leider keine Ereignisse genommen werden, in denen die Molekülachse parallel zur Polarisationsachse stand.

Es können deutliche Unterschiede zwischen Wasserstoff und Deuterium festgestellt werden. Bei Wasserstoff tritt ein hoher KER auf, wohingegen das Deuteron eher mit niedrigem KER entsteht. In beiden Fällen sind die Winkelverteilungen anisotrop und haben ein Maximum entlang der molekularen Achse.

Dieser Isotopen-Effekt wurde schon experimentell von Ito et al. [ito96] beobachtet und mit einem theoretischen Modell, das von Sánchez et al. [san99a] entwickelt wurde, reproduziert. Leider erklären Sánchez et al. in ihrer Veröffentlichung den Isotopen-Effekt nicht.

Ito et al. zeigen, dass dieser Effekt nicht durch direkte Photoionisation hervorgerufen werden kann. Das Matrixelement für den Übergang auf einen repulsiven ionisierten Zustand des H_2^+ durch Photoionisation hängt nicht vom Isotop ab. Ein Isotopen-Effekt könnte deshalb nur durch die verschiedenen

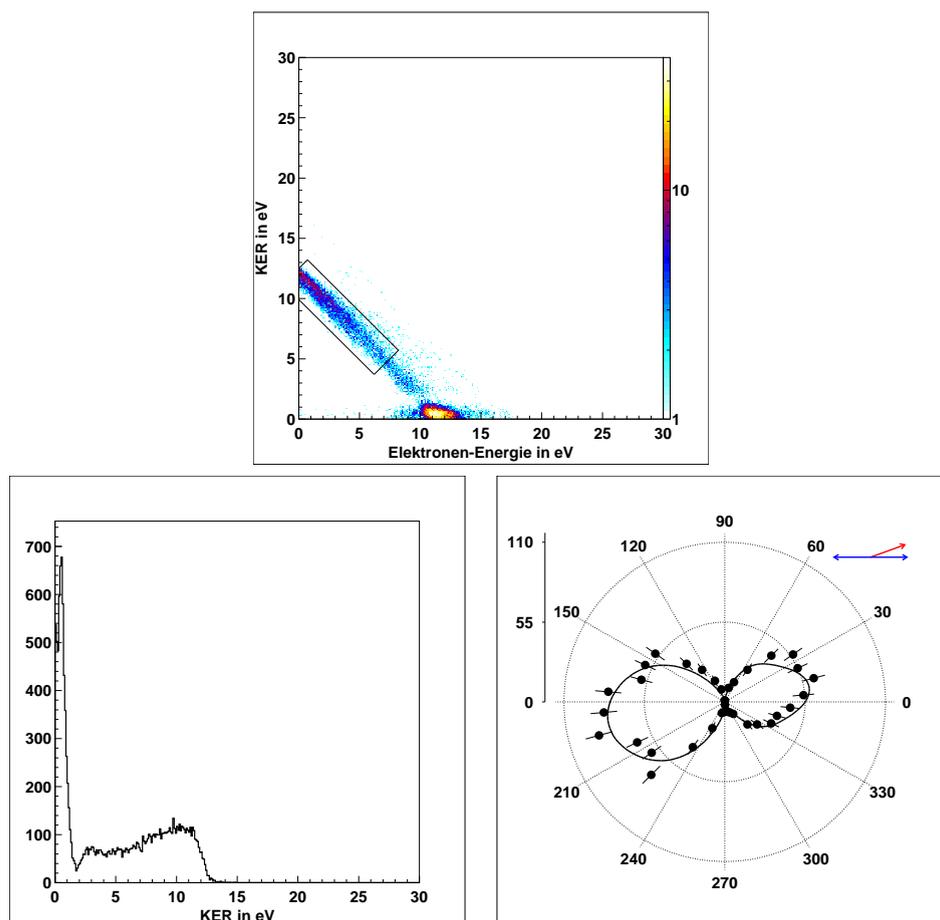


Abbildung 5.1: H_2 bei 30 eV: Oben dargestellt ist das Energiekorrelationsdiagramm für Ereignisse, bei denen die Molekülachse parallel zur Polarisationsachse mit einem Öffnungswinkel von 36° stand. Desweiteren sind unten links das KER-Spektrum und rechts daneben die Winkelverteilung der Elektronen dargestellt, die mit der Bedingungen, dass die Ereignisse innerhalb der schwarzen Box liegen und die Molekülachse einen Winkel von $20^\circ \pm 10^\circ$ zur Polarisationsachse hat, erstellt wurden.

Vibrationswellenfunktionen der Moleküle, welche eine Abhängigkeit von der Masse haben, hervorgerufen werden. Dies würde jedoch aufgrund des kleineren Franck-Condon-Bereichs nur schmalere Maxima bei höheren Isotopen zur Folge haben, jedoch nicht den hier vorliegenden Effekt beschreiben.

Bei Autoionisation jedoch kann aufgrund der Tatsache, dass die Bewegung der Nukleonen einen starken Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit hat, ein großer Isotopen-Effekt erwartet werden. Ito et al. nehmen an, dass der hier beobachtete Effekt durch Autoionisation vom $Q_1^1\Sigma_u^+$ -Zustand entsteht. Da der KER für Wasserstoff höher ist als der für Deuterium, geschieht die Autoionisation von Wasserstoff bei größeren internuklearen Abständen als bei Deuterium. Klassisch bedeutet dies, dass die höhere Geschwindigkeit der Protonen es dem dissoziierenden Molekül erlaubt, auch bei größeren internuklearen Abständen zu existieren, bevor es autoionisiert. In Abbildung 5.3 sind die Kernabstände markiert, bei denen die Autoionisation geschieht. Werden die Winkelverteilungen mit einer Entwicklung nach Partialwellenfunktionen des Drehimpulses angefüttet, so zeigt sich, dass der Beitrag von

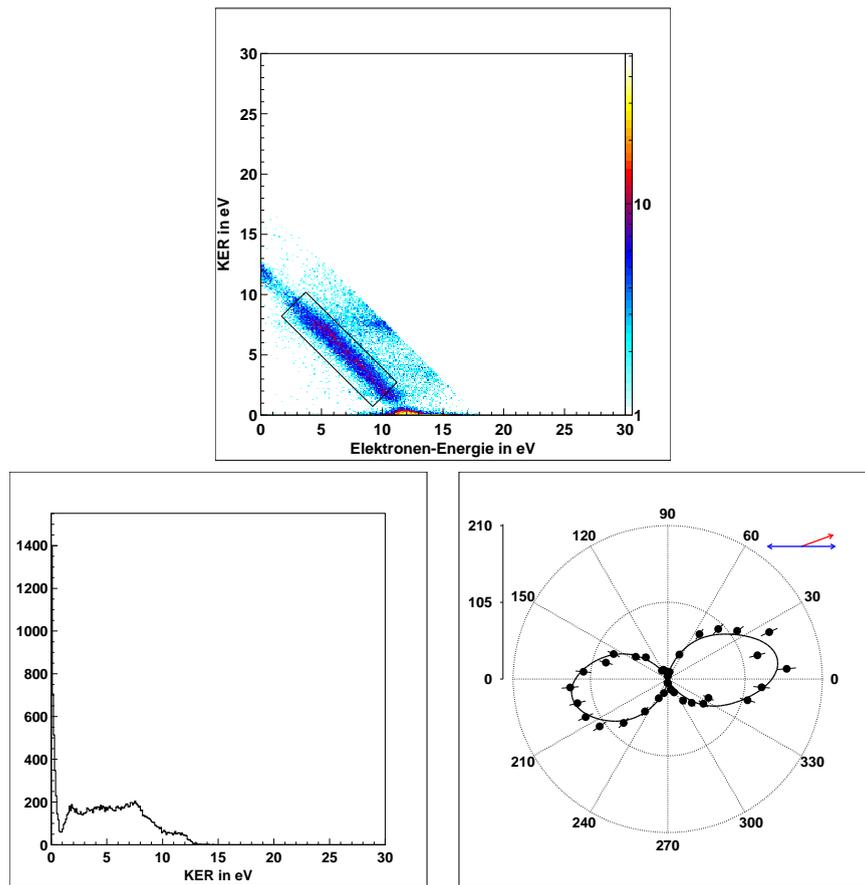


Abbildung 5.2: D₂ bei 30 eV: Die gleichen Darstellungen wie in Abbildung 5.1 für Deuterium.

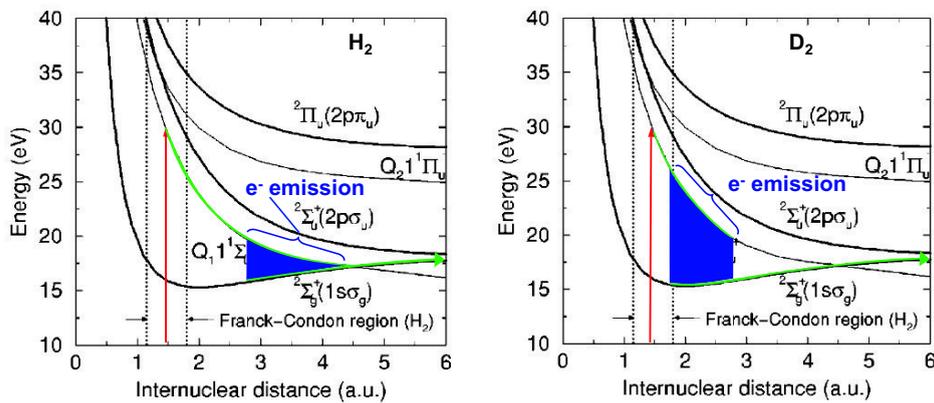


Abbildung 5.3: Energiekurven aus [san99a]. Durch die blauen Markierungen wird verdeutlicht, bei welchem Kernabstand im Wasserstoffmolekül (links) bzw. dem Deuteriummolekül (rechts) die Autoionisation geschieht. Aufgetragen ist die potentielle Energie in eV gegen den Kernabstand in a.u.

$l = 1$ dominiert. Leider gibt es noch keine theoretischen Vorhersagen über die Winkelverteilungen bei diesen Prozessen.

5.2 Autoionisationspeaks bei einer Photonen-Energie von 36 eV

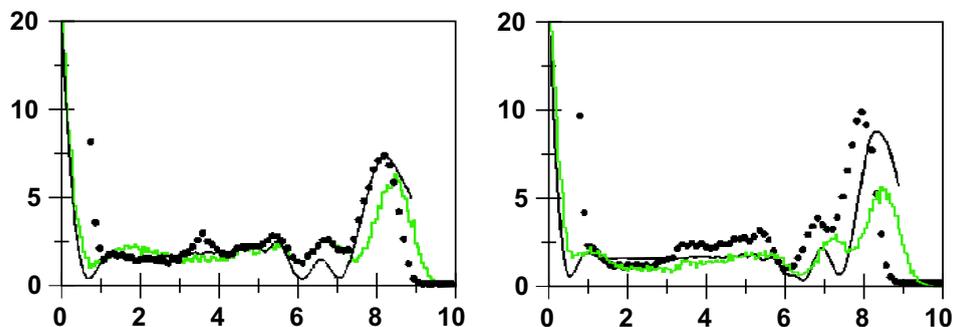


Abbildung 5.4: Vergleich der Daten aus diesem Experiment (grüne Linien), mit den Daten von Ito et al. [ito96] (schwarze Punkte) und den theoretischen Berechnungen von Sánchez et al. [san99a] (schwarze durchgehende Linie). Links für H_2 und rechts für D_2 , jeweils bei 36 eV.

Die Untersuchung der Ergebnisse bei einer Photonen-Energie von 36 eV zeigte eine ausgeprägte Struktur im KER-Spektrum. Die Ergebnisse für Wasserstoff und Deuterium sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt. Dort sind oben rechts die Energiekorrelationsdiagramme, in welchen nur Ereignisse aufgetragen wurden, bei denen die Molekülachse senkrecht zur Polarisationsachse steht, wobei ein Öffnungswinkel von 16° verwendet wurde. In ihnen kann eine deutliche Struktur im Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n=1)$ beobachtet werden. Außerdem erkennt man, dass Ereignisse, die im Zustand $\text{H}^+ + \text{H}(n=2)$ enden, von denen, die im Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n=1)$ enden, getrennt werden können. Das KER-Spektrum, das sich links neben dem Energiekorrelationsdiagramm befindet, wurde nur mit Ereignissen, welche im Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n=1)$ enden, gefüllt.

Unter diesen Diagrammen sind Winkelverteilungen der emittierten Elektronen, für Ereignisse, die in den verschiedenen schwarzen Boxen im Energiekorrelationsdiagramm landen, dargestellt. Zusätzlich wurde verlangt, dass das Molekül einen Winkel von $90^\circ \pm 10^\circ$ zur Polarisationsachse hatte. In der linken Spalte sind die Winkelverteilungen gezeigt, in denen das Molekül in der Zeichenebene liegt. In der mittleren Spalte dagegen steht die Molekülachse senkrecht auf der Zeichenebene. Die zweidimensionalen Winkelverteilungen, in welchen der Polarwinkel, also der Winkel zwischen Elektron und der Polarisationsachse, gegen den Azimutalwinkel aufgezeichnet ist, sind in der rechten Spalte gezeigt.

Sánchez et al. haben in [san98] ein theoretisches Modell zum Berechnen des KER-Spektrums dargestellt. Es verwendet B-Spline-Funktionen, um die Wellenfunktionen der Elektronen und der Nukleonen darzustellen. Dies erlaubt es, mit algebraischen Methoden die gekoppelten Gleichungen für die verschiedenen Ionisationskanäle zu lösen. In [san99a] zeigen Sánchez et al., dass dieses Modell die experimentellen Daten von Ito et al., welche auch in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten aus diesem Experiment sind (vergl. Abbildung 5.4), für Photonen-Energien unterhalb von 36 eV gut reproduzieren. Diese Übereinstimmung geht jedoch ab einer Photonen-Energie

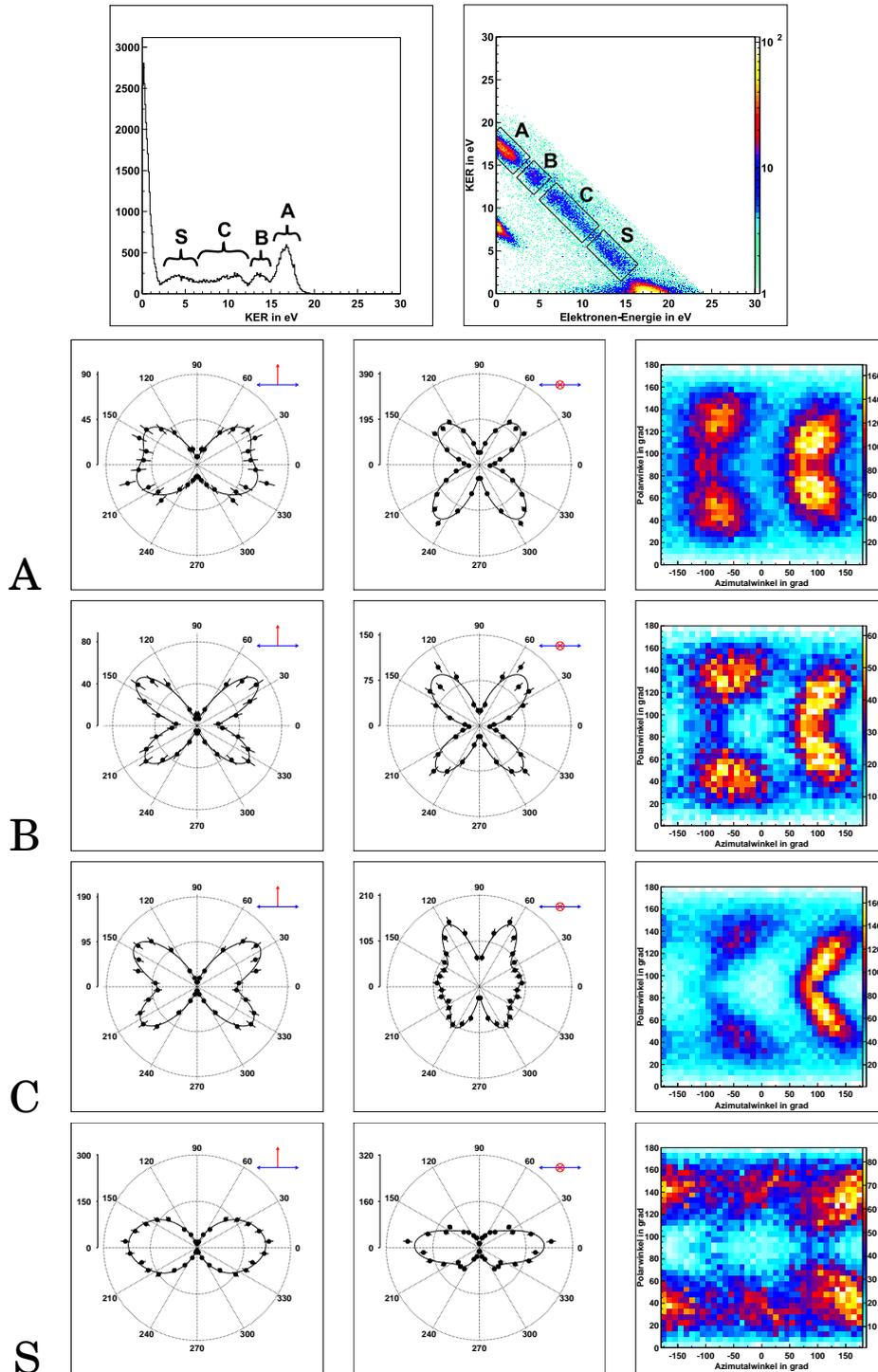


Abbildung 5.5: H_2 bei 36 eV: Oben rechts ist das Energiekorrelationsdiagramm für Ereignisse, in denen die Molekülachse senkrecht zur Polarisationsachse mit einem Öffnungswinkel von 16° stand, dargestellt. Das KER-Spektrum, in dem nur die Ereignisse aus dem Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n=1)$ projiziert wurden, ist links daneben dargestellt. Darunter sind die Winkelverteilungen zu den Maxima dargestellt, wobei die Molekülachse in (links) und senkrecht zu (mitte) der Darstellungsebene und in einem Winkel von $90^\circ \pm 10^\circ$ zur Polarisationsachse steht. Rechts ist der Polarwinkel gegen den Azimutalwinkel für diese Winkelverteilung aufgetragen.

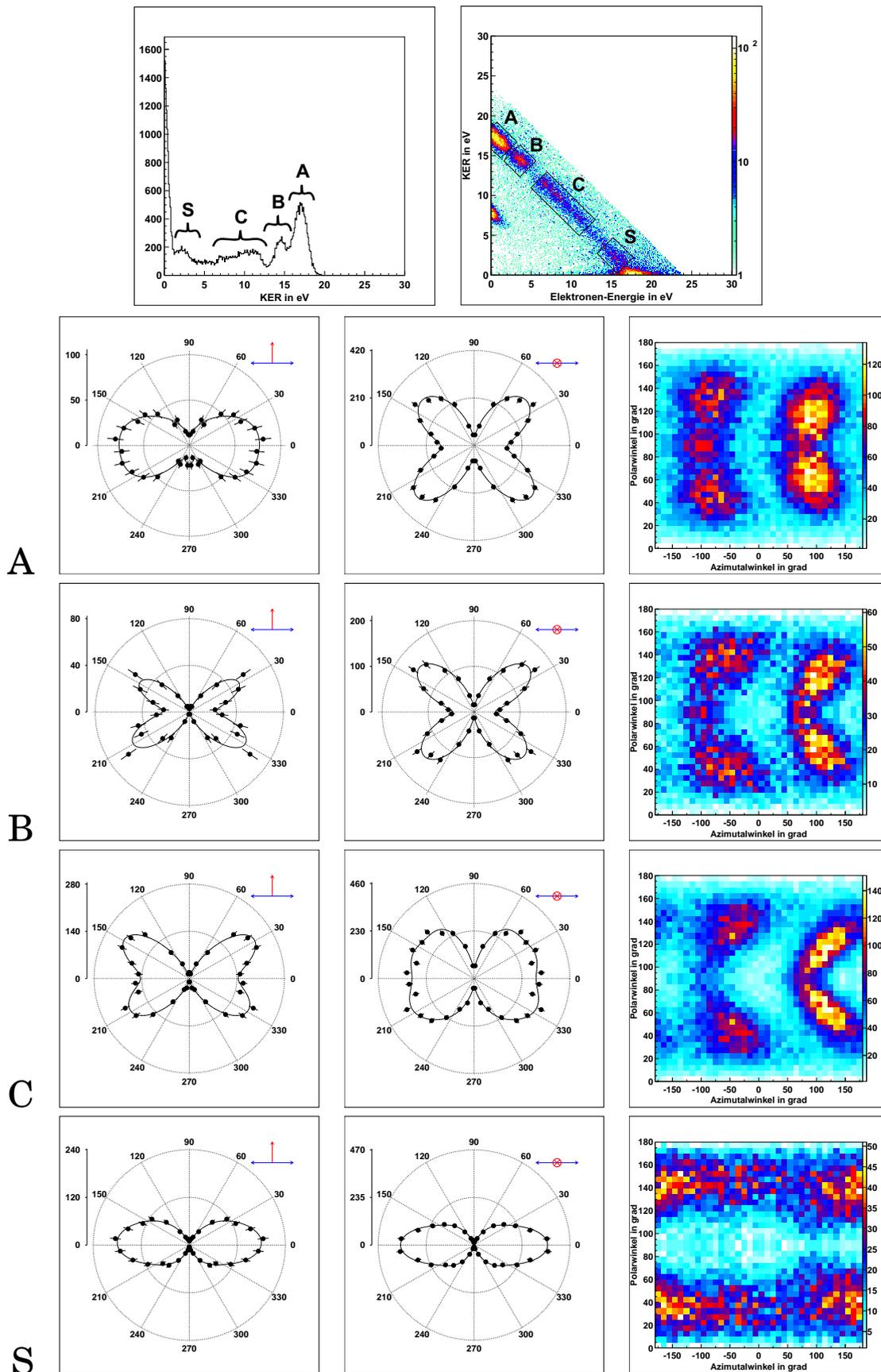


Abbildung 5.6: D_2 bei 36 eV: Dargestellt sind die gleichen Spektren wie in Abbildung 5.5 für Deuterium

von 36 eV verloren. Dort zeigt sich in den experimentellen Daten von Ito et al. ein weiterer KER-Peak um 4 eV, welcher durch die direkte Photoionisation auf den ${}^2\Pi_u(2p\pi_u)$ -Zustand des H_2^+ -Ions zurückgeführt wird. Dieser Zustand dissoziiert in den Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n = 2)$. Damit kann er mit dem theoretischen Modell nicht reproduziert werden, da dieses nur Zustände betrachtet, die in den Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n = 1)$ dissoziieren. Im Energiekorrelationsdiagrammen in Abbildung 5.5 zeigt sich der Zustand $\text{H}^+ + \text{H}(n = 2)$ um etwa 8 eV. Dies ist doppelt so hoch, wie der zusätzliche Peak, der in den Ergebnissen von Ito et al. zu sehen ist. Die Erklärung liegt darin, dass sie nur die kinetische Energie der detektierten Ionen aufgetragen haben, wohingegen in den Energiekorrelationsdiagrammen der wirkliche KER, also zwei mal die kinetische Energie der Ionen, aufgetragen wurde. Das in Abbildung 5.5 dargestellte KER-Spektrum zeigt diesen Peak nicht, da hier nur die Ereignisse dargestellt sind, die im Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n = 1)$ enden.

Die Peaks A, B und C werden von Sánchez et al. auf Autoionisation des doppelt angeregten Zustands $Q_2 1^1\Pi_u$ zurückgeführt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch andere Q_2 Zustände eine Rolle spielen, dennoch reicht es aus, das theoretische Modell auf den $1^1\Pi_u$ -Zustand zu beschränken, um damit schon eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzielen.

So führt folgender Mechanismus zum Maximum A (vergl. hierzu Kapitel 2.4.1): Durch die Absorption eines Photons wird das Molekül auf das Q_2 -Band innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung angeregt. Danach dissoziiert das Molekül entlang der $Q_2 1^1\Pi_u$ Potentiallinie, und autoionisiert bei einem internuklearen Abstand von etwa 1,6 a.u., also sehr kurz nach der Anregung, auf den $2p\sigma_u$ -Zustand. Auf dessen Potentiallinie dissoziiert es nun komplett in den Endzustand $\text{H}^+ + \text{H}(n = 1)$. Derselbe Mechanismus führt zu Peak C, wobei die Autoionisation allerdings auf den $1s\sigma_g$ -Zustand, dessen Potentiallinie das Molekül nun bis zur völligen Dissoziation folgt, stattfindet. Die Autoionisation findet dabei bei einem Kernabstand, der in einem Intervall von 1,4 a.u. bis etwa 7 a.u. liegt, statt.

Maximum B entsteht durch folgenden Mechanismus: Das Photon regt das Molekül auf das elektronische Kontinuum, das mit dem $2p\sigma_u$ -Zustand assoziiert ist, an. Es dissoziiert entlang dessen Potentialkurve. Bei einem Kernabstand von etwa 1,6 a.u. geht das Molekül auf das Q_2 -Band, aufgrund dessen Kopplung mit dem elektronischen Kontinuum, über. Nachdem das Molekül, den Potentiallinien vom $Q_2 1^1\Pi_u$ folgend, bis zu einem internuklearen Abstand von etwa 2,6 a.u. dissoziiert ist, autoionisiert es auf den Zustand $2p\sigma_u$. Den Potentiallinien dieses Zustands folgt es bis zur völligen Dissoziation.

Die Herkunft von Peak S soll nach Sánchez das Ergebnis einer Interferenz zwischen den Wahrscheinlichkeitsamplituden für direkte Ionisation und indirekte, sprich Autoionisation, sein. Durch diese Interferenz entsteht eine Oszillation dieses Peaks mit variierender Photonen-Energie. Leider können wir diese nicht beobachten, da die Photonen-Energieschritte zu groß gewählt worden sind.

Es ist überraschend, dass die Winkelverteilungen bei einer Geometrie, wie sie in der mittleren Spalte in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt sind,

eine solche Schmetterlingsform aufweisen.

Winkelverteilungen können durch eine Entwicklung über Kugelflächenfunktionen beschrieben werden. Dabei gilt bei Übergängen von einem Σ -Zustand auf einen weiteren Σ -Zustand, dass sich die Projektion des Bahndrehimpulses m_l nicht ändern darf. Ist das Molekül senkrecht zur Polarisationsachse ausgerichtet, so muss das emittierte Elektron eine Drehimpulskomponente von $\Delta m_l = \pm 1$ besitzen. Unter dieser Annahme und in der Dipolnäherung wurde eine Formel von Lucchese et al. [luc02] entwickelt. Sie ist eine Entwicklung über Kugelflächenfunktionen und lautet:

$$\begin{aligned} I(\theta_n, \theta_k, \phi_k) = & F_{00}(\theta_k) + F_{02}(\theta_k) P_2^0(\cos \theta_n) \\ & + F_{21}(\theta_k) P_2^1(\cos \theta_n) \cos(\phi_k) \\ & + F_{22}(\theta_k) P_2^2(\cos \theta_n) \cos(2\phi_k) \quad , \end{aligned} \quad (5.1)$$

wobei θ_k und ϕ_k der Polar- und Azimuthalwinkel, welche die Emissionsrichtung des Elektrons beschreiben, und θ_n der Polarwinkel zwischen der Molekülachse und der Polarisationsachse ist.

In einer Geometrie, wie sie in der mittleren Spalte in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt ist, sind θ_n und θ_k festgehalten. Somit vereinfacht sich Gleichung (5.1) zu

$$I(\theta_n, \theta_k, \phi_k) = A + B + C \cos(2\phi_k) \quad . \quad (5.2)$$

wobei die konstanten Terme zu A, B und C zusammengefasst wurden. Der Term mit $\cos(\phi_k)$ fällt weg, weil das Legendre Polynom $P_2^1(\cos \frac{\pi}{2}) = 0$ ist.

Die Winkelverteilungen sollten also, da nur das Quadrat der Amplitude gemessen werden kann, eine $\cos^2(2\phi)$ -Form zeigen. Die vorliegende Verteilung weist jedoch auf noch nicht erklärte Beiträge von $\Delta m_l = 2$ hin.

5.3 Winkelverteilungen im Endzustand

$\mathbf{H}^+ + \mathbf{H}(n = 2)$

Bei der Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit wurde auch die Winkelverteilung der Elektronen für Ereignisse, die im Endzustand $\mathbf{H}^+ + \mathbf{H}(n = 2)$ ergeben, bei verschiedenen Photonen-Energien untersucht. Motivation hierfür war eine Veröffentlichung von Ito et al. [ito00], in der diese Winkelverteilungen untersucht wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 1.3 für Photonen-Energien von 44 eV, 46 eV, 60 eV und 76 eV dargestellt. In der hier vorgelegten Arbeit wurden die Winkelverteilungen auch bei niedrigeren Photonen-Energien untersucht. Die Ergebnisse für die Photonen-Energien von 36 eV, 39 eV, 42 eV, 45 eV und 48 eV, 51 eV, 56 eV, 60 eV sind in den Abbildungen 5.8 und 5.9 gezeigt. Hier dargestellt sind links die Energiekorrelationsdiagramme zu den einzelnen Energien, wobei nur Ereignisse dargestellt sind, in denen die Molekülachse senkrecht auf der Polarisationsachse mit einem Öffnungswinkel von 16° stand. Die Winkelverteilungen der Elektronen, die sich rechts neben den Energiekorrelationsdiagrammen befinden, sind mit der Bedingung erstellt worden, dass die Ereignisse sich innerhalb der schwarzen Boxen befinden und dass die Molekülachse einen

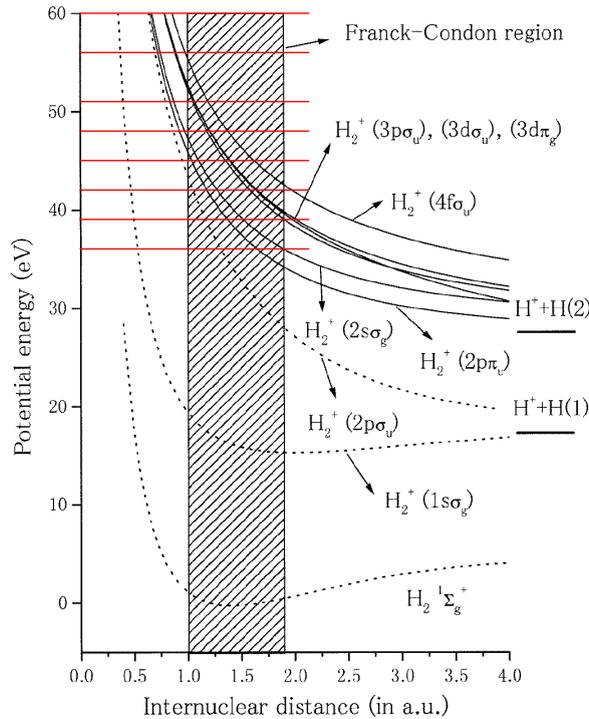


Abbildung 5.7: Aus [ito00]. Aufgetragen ist die potentielle Energie in eV gegen den Kernabstand in a.u. Durch die roten Linien sind die untersuchten Photonen-Energien gekennzeichnet.

Winkel von $90^\circ \pm 10^\circ$ zur Polarisationsachse hat.

In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sieht man, dass ab einer Photonen-Energie von 42 eV bis 45 eV die Winkelverteilung von einer isotropen zu einer anisotropen Verteilung bei 60 eV wechselt. Diese besitzt ein Maximum entlang der Polarisationsachse. Bei den Photonen-Energien von 36 eV und 39 eV, die nicht von Ito et al. gemessen wurden, erkennt man, dass die Verteilungen auch anisotrop sind, jedoch ein Maximum entlang der molekularen Achse aufweisen.

Die Winkelverteilungen wurden mit einer Summe über Legendre-Polynome $\sum_k A_k P_k(\cos \theta)$ angefitet. In diesem Fall wurden die ersten neun Glieder der Summe verwendet. Die Parameter A_k sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 dargestellt.

Die Gesamtsymmetrie des Kerns und des Photoelektrons kann in Photoionisations-Prozessen nur Σ_u oder Π_u betragen. Der Unterschied macht sich direkt in den Winkelverteilungen der Protonen bemerkbar. Während eine Σ_u -Symmetrie zu einer $\cos^2(\phi)$ Verteilung führt, entsteht durch eine Π_u -Symmetrie eine $\sin^2(\phi)$ Verteilung. Experimente von Ito et al. und Dehmer et al. [ito96, deh78] zeigten, dass Protonen bei Photonen-Energien bis 44 eV überwiegend senkrecht zur Polarisationsachse emittiert werden und somit auf eine dominierende Π_u -Symmetrie hinweisen. Dehmer et al. zeigten, dass eine Σ_u -Symmetrie nur zu 13 % in seinen Daten enthalten ist. Deshalb nehmen Ito et al. in der Erklärung ihrer Ergebnisse an, dass

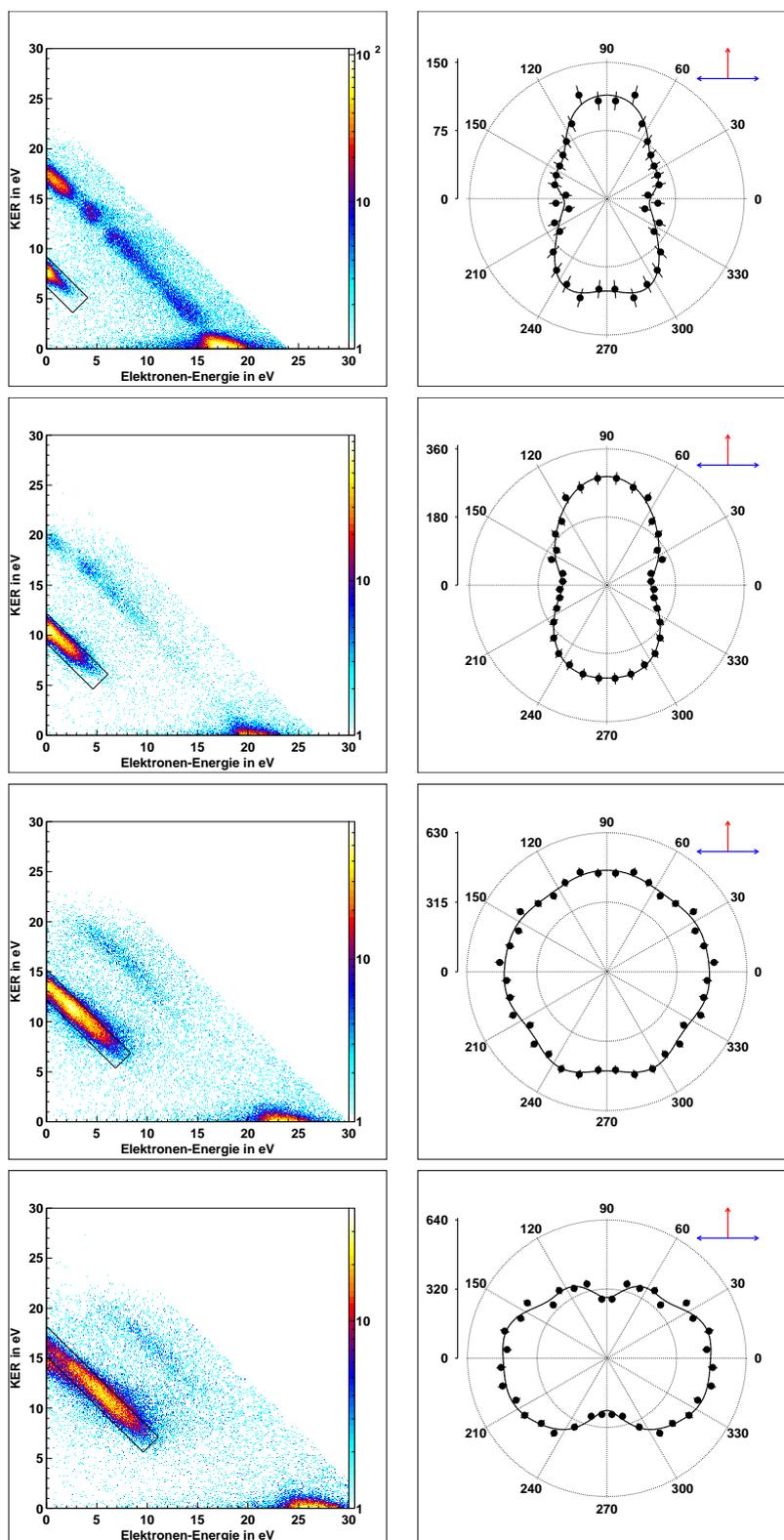


Abbildung 5.8: Links dargestellt sind die Energiekorrelationsdiagramme für Ereignisse, bei denen die Molekülachse des H_2 senkrecht zur Polarisationsachse mit einem Öffnungswinkel von 16° stand, zu den Photonen-Energien (von oben nach unten) 36 eV, 39 eV, 42 eV, 45 eV. Rechts daneben sind die Winkelverteilungen der Elektronen für die jeweilige Energie dargestellt. Sie wurden mit der Bedingung, dass die Ereignisse innerhalb der schwarzen Boxen liegen, erstellt. Zusätzlich wurde verlangt, dass die Molekülachse, die senkrecht auf der Polarisationsachse steht, in der Zeichenebene liegt.

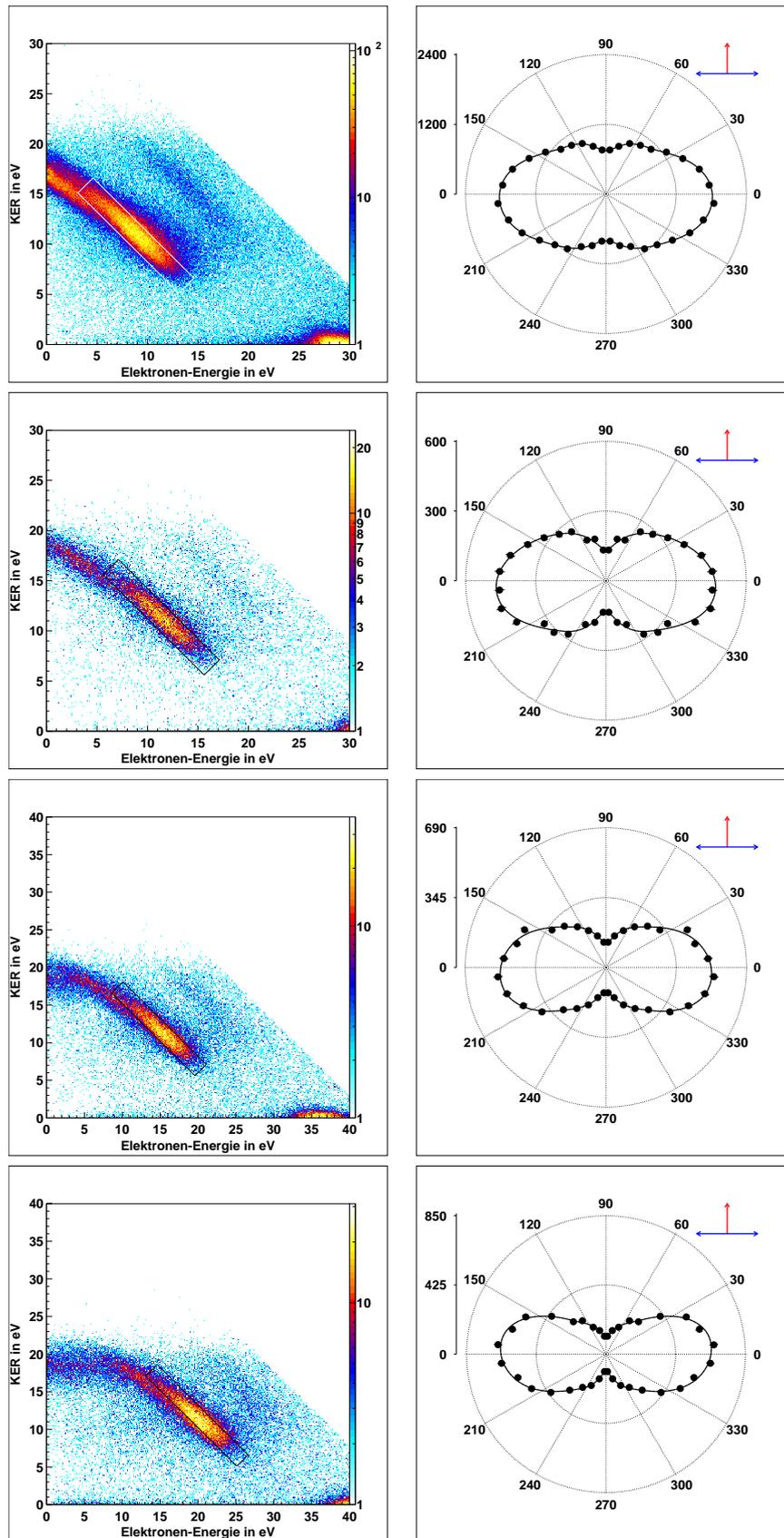


Abbildung 5.9: Dargestellt sind die gleichen Spektren wie in Abbildung 5.8 für die Photonen-Energien (von oben nach unten) 48 eV, 51 eV, 55 eV, 60 eV.

Tabelle 5.1: Die Koeffizienten der Legendre-Polynome beim Fit an die Winkelverteilungen bei den Photonen-Energien 36 eV bis 45 eV für H₂

$h\nu$	36 eV	39 eV	42 eV	45 eV
A ₀	74,31 ±1,80	237,22 ±3,26	642,05 ±5,58	611,54 ±5,53
A ₁	-1,20 ±1,78	1,12 ±3,14	-7,11 ±4,81	-12,94 ±4,58
A ₂	26,65 ±1,69	62,17 ±2,97	-2,21 ±4,95	-70,63 ±4,81
A ₃	-1,74 ±1,68	4,10 ±3,00	-7,25 ±4,95	14,34 ±4,85
A ₄	4,18 ±1,66	-0,69 ±3,00	9,60 ±4,98	-8,51 ±4,83
A ₅	4,97 ±1,61	3,45 ±2,92	3,06 ±4,93	10,80 ±4,85
A ₆	0,18 ±1,65	1,59 ±2,95	-1,81 ±4,95	-4,34 ±4,84
A ₇	0,39 ±1,55	1,37 ±2,78	7,33 ±4,38	-6,06 ±4,07
A ₈	-3,15 ±1,59	-0,90 ±2,81	-3,97 ±4,34	-10,47 ±4,03

Tabelle 5.2: Die Koeffizienten der Legendre-Polynome beim Fit an die Winkelverteilungen bei den Photonen-Energien 48 eV bis 60 eV für H₂

$h\nu$	48 eV	51 eV	55 eV	60 eV
A ₀	1985,1 ±10,09	496,30 ±5,08	530,39 ±5,28	614,04 ±5,73
A ₁	-64,27 ±7,91	-13,06 ±3,91	-11,07 ±3,96	-1,42 ±4,14
A ₂	-422,61 ±8,82	-127,95 ±4,39	-164,50 ±4,55	-230,96 ±4,94
A ₃	35,06 ±8,70	10,01 ±4,35	14,70 ±4,52	-10,12 ±4,87
A ₄	78,39 ±8,74	10,23 ±4,36	16,27 ±4,50	35,76 ±4,87
A ₅	-1,25 ±8,76	-4,97 ±4,43	-6,27 ±4,54	12,70 ±4,84
A ₆	-35,28 ±8,79	-10,99 ±4,40	-4,06 ±4,56	-4,33 ±4,90
A ₇	-4,00 ±7,10	3,80 ±3,40	0,33 ±3,43	-3,09 ±3,53
A ₈	-11,88 ±7,13	-2,98 ±3,44	-6,65 ±3,46	-10,46 ±3,55

im vorliegenden Prozess die Π_u -Symmetrie dominiert. Dann gelten folgende Gleichungen, die aus [ito00] entnommen sind:

$$\begin{aligned}
 H_2 + h\nu &\longrightarrow H_2^+ (2s\sigma_g) + e (\epsilon l\pi_u) \\
 H_2 + h\nu &\longrightarrow H_2^+ (2p\pi_u) + e (\epsilon l\sigma_g/\delta_g)
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

Sie besagen, dass nur Photoelektronen mit einer π_u Symmetrie für den ersten Prozess und σ_g und δ_g Symmetrien für den zweiten Prozess in Gleichung (5.3) erlaubt sind.

Die anisotrope Winkelverteilung bei Photonen-Energien sieht so aus, als wäre sie hauptsächlich durch eine $p\pi_u$ Partialwelle hervorgerufen. Da diese nur in dem ersten Prozess vorkommt, wird von Ito et al. angenommen, dass bei hohen Energien die Ionisation auf den $2s\sigma_g$ -Zustand dominiert.

Bei Photonen-Energien um 42 eV ist eine fast isotrope Winkelverteilung zu erkennen. Eine pure isotrope Verteilung würde durch eine $s\sigma_g$ Partialwelle hervorgerufen werden. Deshalb nehmen Ito et al. an, dass diese Verteilungen hauptsächlich durch den zweiten Prozess, aus Gleichung (5.3), also durch

eine Photoionisation auf den $2p\pi_u$ -Zustand, hervorgerufen wird. Obwohl im Unterschied zu den Untersuchungen von Ito et al., der aufgrund seines experimentellen Aufbaus nur die direkte Photoionisation auf die Zustände $2s\sigma_g$ und $2p\pi_u$ untersuchte, in dieser Arbeit keine Einschränkung auf diese beiden Zustände gemacht wurde, ist in den Ergebnissen der gleiche Trend zu sehen. Die Übergänge auf die eben genannte Zustände sind also in den Winkelverteilungen dominierend.

Betrachtet man die Darstellung in Abbildung 5.7, so erkennt man, dass bei einer Photonen-Energie von 36 eV nur der $2s\sigma_g$ -Zustand direkt durch Photoionisation angeregt werden kann. Man erwartet also eine anisotrope Winkelverteilung, wie sie durch hohe Photonen-Energien hervorgerufen wird. Nun hat die Winkelverteilung bei einer Photonen-Energie von 36 eV, im Gegensatz zu der bei hohen Photonen-Energien, ein Maximum entlang der molekularen Achse, was darauf hinweist, dass in diesem Fall eine Σ_u -Gesamtsymmetrie vorliegt. Dies sollte jedoch ausgeschlossen sein, da in dieser Verteilung nur Ereignisse betrachtet wurden, in denen das Proton senkrecht zur Polarisationsachse emittiert wurde. Diese Verteilung könnte allerdings durch die in Kapitel 3.2 diskutierte nicht hundertprozentige Polarisierung hervorgerufen werden, welche auch bei der hier vorgenommenen Einschränkung die Σ_u -Symmetrie zulassen würde.

5.4 Fehlerabschätzung

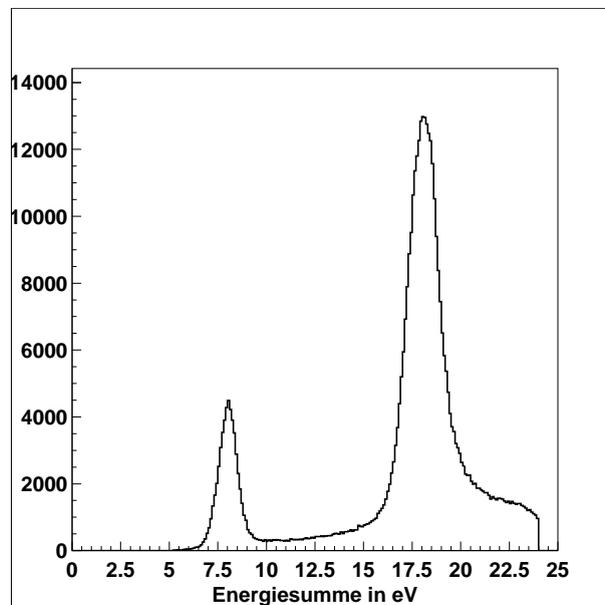


Abbildung 5.10: H_2 bei 36 eV: Aufgetragen ist die Energiesumme von KER und Elektronenenergie. Man sieht zwei Maxima, bei denen sich das Atom im Grundzustand $H(n=1)$ (rechter Peak) und dem ersten angeregten Zustand $H(n=2)$ (linker Peak) befindet.

Die Gesamtauflösung des Systems kann unter Zuhilfenahme der analysierten Daten untersucht werden. Da die Summe aus KER und Elektronenenergie nach Gleichung (4.1) aufgrund der Energieerhaltung eine Konstante für ver-

schiedene Endzustände sein muss, kann durch Auftragen dieser Summenenergie anhand der Peakbreite die Gesamtauflösung des Systems bestimmt werden. Bei einer Photonen-Energie von 36 eV erwartet man in der Summenenergie für Wasserstoff den Peak zum Endzustand $H^+ + H(n = 1)$ bei 17,9 eV und bei 7,7 eV den Endzustand $H^+ + H(n = 2)$.

Wie man aus Abbildung 5.10, in der die Summenenergie für Wasserstoff bei einer Energie von 36 eV dargestellt ist, entnehmen kann, entspricht der FWHM (Full Width Half Maximum) des ersten Peaks ca. 1,1 eV. Das zweite Maximum hat ein FWHM von etwa 2,0 eV. Dies ist konsistent mit dem, was man für eine COLTRIMS-Apparatur erwartet, da ihre Auflösung mit zunehmender Energie, da der Fehler im Impuls fest ist, abnimmt.

Um die Herkunft des Gesamtfehlers genauer zu untersuchen, muss man den Fehler, der bei der Messung der Ionen, und den Fehler, der bei der Messung der Elektronen entsteht, getrennt betrachten.

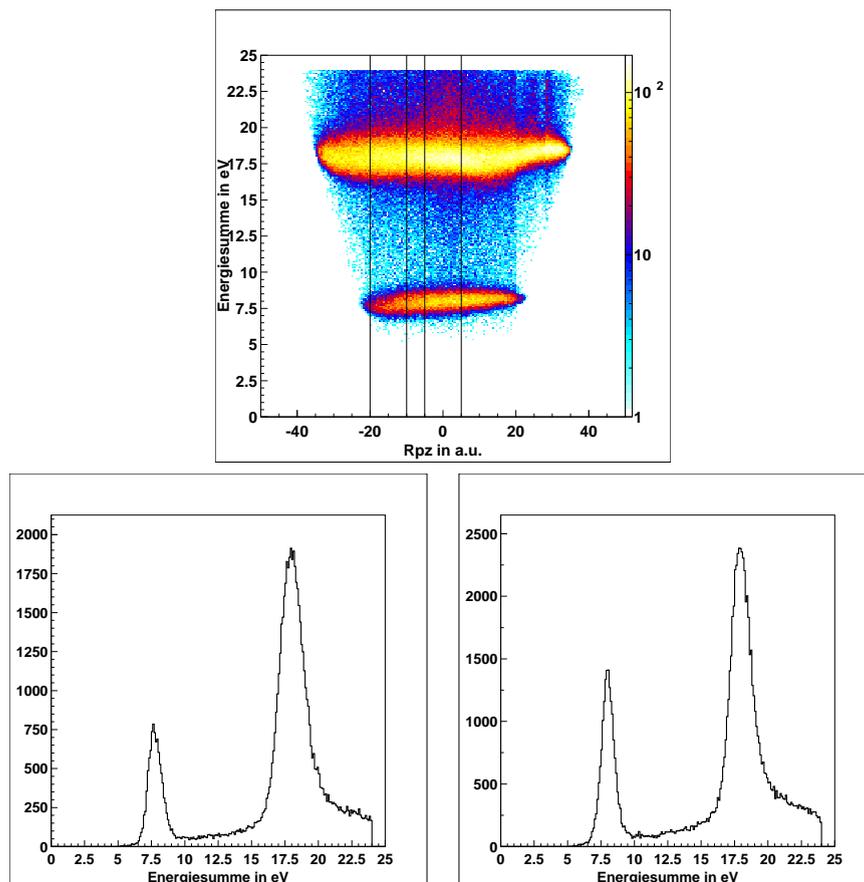


Abbildung 5.11: H_2 bei 36 eV: Oben: Aufgetragen ist die Energiesumme gegen den z-Impuls der Ionen. Unten links ist eine Projektion des ersten Spektrums auf die y-Achse von -20 a.u. bis -10 a.u., rechts daneben ist eine Projektion des ersten Spektrums auf die y-Achse von -5 a.u. bis 5 a.u. dargestellt. Die senkrechten schwarzen Linien markieren die beiden Projektionsbereiche.

Da sich auf der Ionen-Seite des Spektrometers keine Flugzeitfokussierung befand, muss erwartet werden, dass die Auflösung sehr stark vom Startort abhängt. Dieser hatte die gleiche Ausdehnung wie der Gasjet, etwa 1 mm.

Rechnerisch ergibt sich daraus eine Energiedifferenz von 0,893 eV für den ersten Peak und 1,66 eV für den zweiten Peak.

Der Fehler, der über die fehlende Flugzeitfokussierung in das System eingebracht wird, kann auch aus den Daten ermittelt werden. Hierzu trägt man die Summenenergie gegen die z-Komponente des Ionen-Impulses auf. Dies wurde in Abbildung 5.11 getan. Die z-Komponente des Impulses wird alleine über die Flugzeit bestimmt. So kann der Fehler, der durch die Messung der Flugzeit entsteht, von dem Fehler, der durch die Messung des Orts entsteht, getrennt werden. Dies geschieht, indem man eine Projektion dieses Histogramms bei großen und bei kleinen z-Impulsen anschaut. Diese Projektionen sind in Abbildung 5.11 unter dem zweidimensionalen Diagramm dargestellt. In der Projektion von -20 a.u. bis -10 a.u. ist der FWHM für den ersten Peak 1,2 eV und für den zweiten Peak 2,1 eV. In der Projektion von -5 a.u. bis 5 a.u. ist der FWHM für den ersten Peak 1,0 eV und der für den zweiten Peak 1,8 eV. Daraus lässt sich folgern, dass der Fehler in der Summenenergie größer ist, wenn dieser hauptsächlich aus der Flugzeit der Ionen berechnet worden ist.

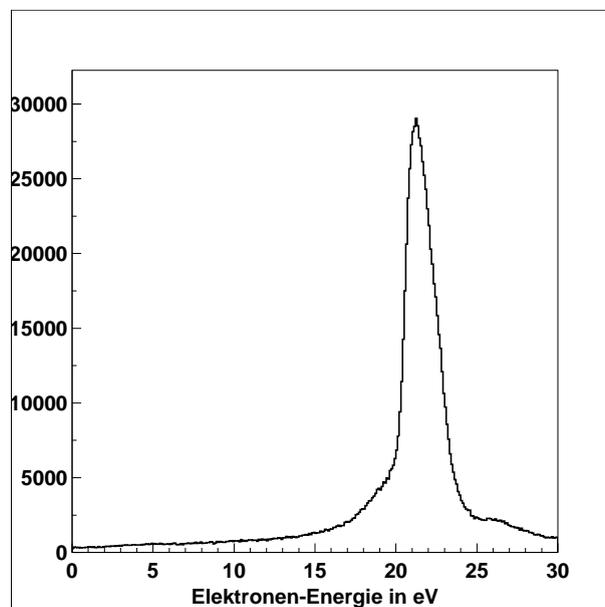


Abbildung 5.12: He bei 46 eV: Aufgetragen ist die Elektronenenergie des emittierten Elektrons in eV.

Will man die Auflösung der Elektronenenergie wissen, so müssen die Ergebnisse aus der Messung eines atomaren Eichgases, bei dessen Ionisation kein KER entsteht, zu Hilfe genommen werden. In diesem Fall war dies Helium (He). Nach Gleichung (2.10) gilt, dass die Photonen-Energie nur in die kinetische Energie des Elektrons und die Bindungsenergie gehen kann. Das Ion erhält aufgrund der Impulserhaltung noch einen Rückstoßimpuls, der dem des das Atom verlassende Elektrons entgegengesetzt ist. Dieser ist jedoch so klein, dass er mit der vorliegenden Apparatur nicht aufgelöst werden kann. Somit kann über die Messung der Elektronenenergie deren Auflösung bestimmt werden.

Die Einfachionisationsschwelle von Helium liegt bei 24,6 eV. In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse für eine Photonen-Energie von 46 eV dargestellt. Man erwartet somit, dort ein Maximum bei 21,4 eV zu sehen. Der FWHM dieses Maximums beträgt ca. 2,3 eV. Dass dies höher ist als der Gesamtfehler, der für Wasserstoff bei einer Photonen-Energie von 36 eV ermittelt wurde, liegt daran, dass hier Elektronen höherer Energie betrachtet wurden. Wie schon erwähnt sinkt die Auflösung der COLTRIMS-Apparatur bei steigender Energie der Reaktionspartner.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Ergebnisse der Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung, welche mit Hilfe der COLTRIMS-Methode gewonnen wurden, an Wasserstoff H_2 und Deuterium D_2 vorgestellt. Dabei wurde im Besonderen der Zerfall von doppelt angeregten repulsiven Zuständen der Moleküle betrachtet. Die Dissoziation der Moleküle, die auf solche Zustände angeregt worden sind, beginnt sofort. Zu einem gewissen Zeitpunkt findet die Autoionisation statt, dabei spiegelt die Aufteilung der Gesamtenergie auf KER und Elektronenenergie direkt den internuklearen Abstand der Kerne wider. So kann der Zeitpunkt der Autoionisation bestimmt werden. Die Messung der KERs entspricht hierbei dem Ablesen einer Stoppuhr, die bei der Absorption des Photons gestartet wurde.

Die Autoionisation wird durch die Bewegung der Nukleonen induziert, weshalb die Autoionisationsbreite stark vom internuklearen Abstand abhängt. Dies zeigt sich in den beobachteten Strukturen der KER-Verteilung.

In dieser Arbeit konnte erstmals auch die Winkelverteilung der Autoionisations-Elektronen gemessen werden. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit vom KER und damit vom Zerfallskanal beobachtet.

Bei einer Photonen-Energie von 30 eV zeigte sich ein deutlicher Isotopeneffekt bei Wasserstoff. Dieser kann nicht durch direkte Ionisation erklärt werden. Deshalb wird angenommen, dass durch Autoionisation hervorgerufen wird. Hierbei spielen die unterschiedlichen Massen der Isotope eine Rolle. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Autoionisation der beiden Isotope bei unterschiedlichen Kernabständen stattfand. Die gezeigten Winkelverteilungen wurden nicht erklärt.

Bei einer Photonen-Energie von 36 eV wurden die KER-Spektren von Wasserstoff und Deuterium untersucht. Die KER-Spektren, in welchen erstmals

die Endzustände $H^+ + H(n = 1)$ und $H^+ + H(n = 2)$ voneinander getrennt werden konnten, zeigten eine ausgeprägte Struktur. Die Mechanismen, die einzelne Maxima in den Strukturen hervorruft, wurden ausführlich dargestellt. Bei der Untersuchung wurden die Winkelverteilungen für diese Maxima im KER-Spektrum zu Hilfe genommen. Die gemessenen Winkelverteilungen spiegeln den Drehimpuls des emittierten Elektrons wider. In den Ergebnissen sind überraschende und bisher noch nicht erklärte Beiträge von $\Delta m_l = \pm 2$ beobachtet worden.

Es wurden die Winkelverteilungen von emittierten Elektronen bei Ereignissen, die im Endzustand $H^+ + H(n = 2)$ enden, für verschiedene Photonen-Energien untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Winkelverteilungen bei niedrigen Photonen-Energien um 36 eV anisotrop, mit einem Maximum entlang der molekularen Achse, sind. Bei zunehmenden Photonen-Energien werden die Winkelverteilungen um ca. 45 eV isotrop. Bei höheren Energien werden sie wieder anisotrop, weisen hier jedoch ein Maximum entlang der Polarisationsachse auf. Die Ergebnisse wurden mit denen von Ito et al. [ito00], welcher nur Photonen-Energien im Bereich von 45 eV bis 72 eV untersuchte, verglichen. Sie stimmen sehr gut überein, was darauf zurückschließen lässt, dass die beobachteten Verteilungen hauptsächlich durch direkte Photoionisation auf die angeregten Zustände und des H_2^+ -Ions erklären lassen. Die um 36 eV beobachtete Anisotropie könnte durch die nicht hundertprozentige Polarisation des Photonenstrahl der Beamline hervorgerufen worden sein.

6.2 Ausblick

Bei der Betrachtung der vorliegenden Daten ist aufgefallen, dass es interessant sein könnte, auch Photonen-Energien zu betrachten, die zwischen den Photonen-Energieschritten liegen, die bisher untersucht worden sind. So ist es interessant zu betrachten, ob das Maximum S, das in Kapitel 5.2 kurz beschrieben worden ist und das durch Interferenzen zwischen Autoionisations- und direkter Ionisationswahrscheinlichkeiten hervorgerufen wird, unterschiedliche Winkelverteilungen bei unterschiedlichen Photonen-Energien aufweist.

Da in den meisten Winkelverteilungen nur sehr wenig Statistik vorhanden ist, würde es sich lohnen, bei einem weiterführenden Experiment mehr Daten aufzuzeichnen und somit mehr Statistik zu gewinnen. Dann könnte eine von Fernandez et al. [fer01] vorhergesagte Struktur im Endzustand $H^+ + H(n = 2)$ besser identifiziert und deren Winkelverteilung betrachtet werden. Diese Struktur wird durch Autoionisationsvorgänge vom Q_3 - und Q_4 -Band hervorgerufen. Solche Untersuchungen wurden bis jetzt von keiner Forschungsgruppe durchgeführt.

Bei der Untersuchung der Energieauflösung wurde festgestellt, dass die Anregungszustände für Atome in den Endzuständen ab $H(n = 3)$ nicht mehr voneinander unterschieden werden können. Deshalb würde eine höhere Auflösung helfen, auch höhere Anregungszustände des Atoms zu untersuchen. Im Energiekorrelationsdiagramm für Wasserstoff bei einer Photonen-Energie von 48 eV (vergl. Abbildung 4.5) ist zu erkennen, dass auch diese anderen Endzustände angeregt werden.

In den Daten wurden, wie in Kapitel 4.2 erwähnt, die für die Untersuchung

interessanten Ereignisse von einem starken Untergrund, der durch nicht dissoziierte H_2^+ -Ionen hervorgerufen wird, belastet. Dies sieht man anhand von Peaks, die im Flugzeitspektrum auftauchen. Diese Peaks erscheinen auch experimentell bedingt in gleichen Abständen im Flugzeitspektrum. Man spricht dann von Phantompeaks. Dies hat zur Folge, dass auch richtige Ereignisse entfernt werden mussten, um die Daten vom Untergrund zu befreien.

6.2.1 Verbesserungsvorschläge

Um die Punkte, die im vorherigen Abschnitt angesprochen wurden, zu verbessern, könnten folgende Änderungen am Experiment vorgenommen werden: Die Dimensionen und die Stärken der Felder des Spektrometers könnten so verändert werden, dass es möglich ist, den Reaktionskanal, in dem ein H_2^+ -Molekülion entsteht, von den restlichen Ereignissen über die Flugzeit zu trennen. Dies könnte durch ein sehr viel stärkeres elektrisches Feld verwirklicht werden. Um auch die Phantompeaks, die im Flugzeitspektrum in äquidistanten Abständen erscheinen, zu beseitigen, müsste man das elektrische Feld pulsen. Das bedeutet, man hat die meiste Zeit kein elektrisches Feld im Spektrometer und legt nur für eine kurze Zeitspanne ein sehr hohes Feld an. Dies hätte den zusätzlichen Vorteil, dass Linseneffekte, die durch Feldübergriffe an den Gittern entstehen, vermieden werden können. Der Vorgang des Pulsens ist von der Arbeitsgruppe um Dr. Belkacem schon erprobt und in der Diplomarbeit von R. Schriel beschrieben worden [schr03].

Die Energieauflösung der Ionen kann durch eine Flugzeitfokussierung, wie sie von Wiley et al. in [wil55] vorgeschlagen wird, auf der Ionenseite des Spektrometers erhöht werden. Dies würde es erlauben, weitere Anregungszustände der Atome noch voneinander zu unterscheiden.

Das Problem der fehlenden Statistik kann durch eine Erhöhung der Aufnahmedauer der Daten beseitigt werden. Dies ist jedoch nur begrenzt möglich, da die Daten in einer Strahlzeit, das heißt einer begrenzten Zeit, aufgenommen werden. Deshalb sollte man dafür sorgen, dass möglichst alle aufgenommenen Daten verwendet werden können. Das könnte man dadurch erreichen, dass man versucht, keinen Knotenpunkt im Flugzeitspektrum der Elektronen zu erhalten. So können beide Hälften der Elektronen-Impulskugel verwendet werden und somit die Statistik in den Winkelverteilungen verdoppelt werden.

Um kleinere Schritte in der Änderung der Photonen-Energie zu erreichen und somit die Veränderungen von Maxima besser verfolgen zu können, würde es sich anbieten zu scannen. Damit ist gemeint, dass die Photonen-Energie in kleinen Schritten erhöht wird. Dabei wird eine Photonenenergie festgehalten, bis ein gewisser Photonenfluss durch das Experiment gelaufen ist. So wird sichergestellt, dass für jede Photonen-Energie die gleiche Wahrscheinlichkeit für Übergänge vorhanden ist. Anhand der Amplituden der Peaks und der Winkelverteilungen können dann Rückschlüsse auf die Wirkungsquerschnitte einzelner Prozesse gemacht werden.

A. Analytische Berechnung des Impulses der Elektronen

A.1 Berechnung der Gyrationbewegung der Elektronen

Man will wissen, wie die Komponenten des Impulses in der Ortsebene p_x und p_y aus den Observablen Ort des Auftreffens auf den Detektor x, y , Flugzeit t und Magnetfeld B berechnet werden.

Dazu startet man mit der Gleichung für die Lorentz-Kraft:

$$m \cdot \dot{\vec{v}} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$$

Rechnet man das Kreuzprodukt aus, so erhält man, da das B-Feld nur eine Komponente in z-Richtung hat, ein System aus zwei Gleichungen:

$$\dot{v}_x = \frac{qB}{m} \cdot v_y \quad (\text{A.1})$$

$$\dot{v}_y = -\frac{qB}{m} \cdot v_x \quad (\text{A.2})$$

Leitet man A.2 ab und setzt es in A.1 ein, und macht das gleiche noch umgekehrt, so erhält man:

$$\begin{aligned} -\frac{m}{qB} \ddot{v}_y &= \frac{qB}{m} \cdot v_y \\ +\frac{m}{qB} \ddot{v}_x &= -\frac{qB}{m} \cdot v_x \end{aligned}$$

Löst man dies auf, so erhält man die Differentialgleichungen:

$$\ddot{v}_y = - \left(\frac{qB}{m} \right)^2 \cdot v_y$$

$$\ddot{v}_x = - \left(\frac{qB}{m} \right)^2 \cdot v_x$$

Durch Substitution von $\frac{qB}{m}$ durch ω erhält man Differentialgleichungen der Form:

$$\ddot{v}_x = -\omega^2 v_x$$

$$\ddot{v}_y = -\omega^2 v_y$$

deren generelle Lösung

$$v(t) = A \cdot \cos \omega t + B \cdot \sin \omega t$$

ist.

Die spezielle Lösung dieser Gleichung lautet:

$$v_x = v_{0x} \cdot \cos \omega t + v_{0y} \cdot \sin \omega t \quad (\text{A.3})$$

$$v_y = v_{0y} \cdot \cos \omega t - v_{0x} \cdot \sin \omega t \quad (\text{A.4})$$

Integriert man die Gleichungen A.3 und A.4, erhält man somit die Lösungen für x und y:

$$\begin{aligned} x &= \frac{v_{0x}}{\omega} \int_0^T \cos \omega t \omega dt + \frac{v_{0y}}{\omega} \int_0^T \sin \omega t \omega dt \\ &= \frac{v_{0x}}{\omega} \left(+ \sin \omega t \Big|_0^T \right) + \frac{v_{0y}}{\omega} \left(- \cos \omega t \Big|_0^T \right) \\ &= \frac{v_{0x}}{\omega} \sin \omega t + \frac{v_{0y}}{\omega} (-\cos \omega t + 1) \\ y &= \frac{v_{0y}}{\omega} \int_0^T \cos \omega t \omega dt - \frac{v_{0x}}{\omega} \int_0^T \sin \omega t \omega dt \\ &= \frac{v_{0y}}{\omega} \left(+ \sin \omega t \Big|_0^T \right) - \frac{v_{0x}}{\omega} \left(- \cos \omega t \Big|_0^T \right) \\ &= \frac{v_{0y}}{\omega} \sin \omega t - \frac{v_{0x}}{\omega} (-\cos \omega t + 1) \end{aligned}$$

Zusammengefasst und vereinfacht erhält man:

$$\begin{aligned} x &= \frac{v_{0x}}{\omega} \sin \omega t + \frac{v_{0y}}{\omega} (1 - \cos \omega t) \\ y &= -\frac{v_{0x}}{\omega} (1 - \cos \omega t) + \frac{v_{0y}}{\omega} \sin \omega t \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Diese Gleichungen müssen nun noch nach v_{0x} bzw. nach v_{0y} aufgelöst werden. Deshalb ein Exkurs, wie ein Gleichungssystem mit 2 Variablen generell gelöst

wird:

Gegeben sei ein Gleichungssystem der Form:

$$a \cdot x + b \cdot y = e$$

$$c \cdot x + d \cdot y = f$$

Dieses Gleichungssystem kann auch in Matrizenform geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e \\ f \end{pmatrix} .$$

x und y werden dann über

$$x = \frac{D_x}{D}$$

$$y = \frac{D_y}{D}$$

bestimmt, wobei

$$D = \left| \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \right| = a \cdot d - b \cdot c$$

$$D_x = \left| \begin{pmatrix} e & b \\ f & d \end{pmatrix} \right| = e \cdot d + f \cdot b$$

$$D_y = \left| \begin{pmatrix} a & e \\ c & f \end{pmatrix} \right| = a \cdot f - e \cdot c$$

ist.

Damit erhält man für das Gleichungssystem (A.5):

$$\begin{aligned} D_x &= x \cdot \frac{\sin \omega t}{\omega} - y \cdot \frac{1 - \cos \omega t}{\omega} \\ D_y &= x \cdot \frac{1 - \cos \omega t}{\omega} + y \cdot \frac{\sin \omega t}{\omega} \\ D &= \frac{\sin^2 \omega t}{\omega^2} + \frac{(1 - \cos \omega t)^2}{\omega^2} \\ &= \frac{\sin^2 \omega t}{\omega^2} + \frac{1 - 2 \cos \omega t + \cos^2 \omega t}{\omega^2} \\ &= \frac{2 - 2 \cos \omega t}{\omega^2} \end{aligned} \tag{A.6}$$

Nun wird das Gleichungssystem (A.5) mit Hilfe von (A.6) gelöst:

$$\begin{aligned} v_{0x} &= \frac{D_x}{D} = \frac{\frac{x \cdot \sin \omega t}{\omega} - \frac{y \cdot (1 - \cos \omega t)}{\omega}}{\frac{2 - 2 \cos \omega t}{\omega^2}} \\ &= \frac{\omega}{2 - 2 \cos \omega t} (x \cdot \sin \omega t - y \cdot (1 - \cos \omega t)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_{0y} &= \frac{D_y}{D} = \frac{\frac{x \cdot (1 - \cos \omega t)}{\omega} + \frac{y \cdot \sin \omega t}{\omega}}{\frac{2 - 2 \cos \omega t}{\omega^2}} \\
 &= \frac{\omega}{2 - 2 \cos \omega t} (x \cdot (1 - \cos \omega t)) + y \cdot \sin \omega t
 \end{aligned}$$

Um diese Gleichungen weiter vereinfachen zu können benötigt man folgende triviale trigonometrische Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 \tan(x) &= \frac{\sin(x)}{\cos(x)} \\
 \sin(2x) &= 2 \sin x \cdot \cos x \\
 2 \sin^2 x &= 1 - \cos(2x)
 \end{aligned}$$

Damit erhält man:

$$\begin{aligned}
 v_{0x} &= \frac{\omega}{4 \sin^2 \frac{\omega t}{2}} \left(2x \cdot \sin \frac{\omega t}{2} \cdot \cos \frac{\omega t}{2} - 2y \cdot \sin^2 \frac{\omega t}{2} \right) \\
 &= \frac{\omega}{2} \left(x \cdot \frac{1}{\tan \frac{\omega t}{2}} - y \right) \\
 v_{0y} &= \frac{\omega}{4 \sin^2 \frac{\omega t}{2}} \left(2x \cdot \sin^2 \frac{\omega t}{2} + 2y \cdot \sin \frac{\omega t}{2} \cdot \cos \frac{\omega t}{2} \right) \\
 &= \frac{\omega}{2} \left(x + y \cdot \frac{1}{\tan \frac{\omega t}{2}} \right)
 \end{aligned}$$

Über die Relation zwischen Impuls p , Masse m und Geschwindigkeit v :

$$p = m \cdot v \tag{A.7}$$

erhält man die Impulskomponenten des Ortes mit:

$$p_x = \frac{m \cdot \omega}{2} \left(\frac{x}{\tan \frac{\omega t}{2}} - y \right) \tag{A.8}$$

$$p_y = \frac{m \cdot \omega}{2} \left(\frac{y}{\tan \frac{\omega t}{2}} + x \right) \tag{A.9}$$

A.2 Berechnung der z-Impulskomponente der Elektronen

Um die z-Komponente des Elektronen-Impulses, also die Impulskomponente, die aus der Flugzeit gewonnen wird, zu berechnen, benötigt man die Gleichungen der Bewegung der Elektronen. Da das Spektrometer zwei Regionen hat, kann die Bewegung in zwei Teile, die in Region 1 und die in Region 2, aufgeteilt werden. Die Länge von Region 1 beträgt s_1 . Das Elektron erfährt in dieser Region eine Beschleunigung a_1 . Analoges gilt für die zweite Region. Das Elektron erhält bei der Ionisation eine bestimmte Anfangsgeschwindigkeit v_0 in Richtung der Spektrometerachse. Diese gilt es zu berechnen. Damit gilt für die zwei Regionen:

$$s_1 = \frac{1}{2}a_1t_1^2 + v_0t_1 \quad (\text{A.10})$$

$$s_2 = \frac{1}{2}a_2t_2^2 + v_2t_2 \quad (\text{A.11})$$

Die Geschwindigkeit v_2 des Elektrons beim Eintreten in die zweite Region ist abhängig von der Beschleunigung a_1 und von der Zeit t_1 , die es in ersten Region verbracht hat. Diese Abhängigkeit drückt sich durch die Formel $v_2 = a_1t_1 + v_0$ aus.

Damit ergibt sich folgende Formel für s_2 :

$$s_2 = \frac{1}{2}a_2t_2^2 + a_1t_1t_2 + t_2v_0 \quad (\text{A.12})$$

Stellt man die Gleichung für s_1 (A.10) und s_2 (A.11) nach v_0 um, ergibt sich

$$v_0 = \frac{s_1}{t_1} - \frac{1}{2}a_1t_1 \quad (\text{A.13})$$

$$v_0 = \frac{s_2}{t_2} - \frac{1}{2}a_2t_2 - a_1t_1 \quad (\text{A.14})$$

Aus der Summe von $t_1 + t_2$ ergibt sich die Observable t . Dieses Wissen nutzen wir, um t_2 durch t_1 mit $t_2 = t - t_1$ auszudrücken. Dadurch erhält man für A.14

$$v_0 = \frac{s_2}{t - t_1} - \frac{1}{2}a_2t + \frac{1}{2}a_2t_1 - a_1t_1 \quad (\text{A.15})$$

Setzt man (A.13) in (A.15) ein, so erhält man die folgende Gleichung:

$$\frac{s_1}{t_1} - \frac{1}{2}a_1t_1 = \frac{s_2}{t - t_1} - \frac{1}{2}a_2t + \frac{1}{2}a_2t_1 - a_1t_1 \quad (\text{A.16})$$

Stellt man diese Gleichung (A.16) um und ordnet sie nach Potenzen von t_1 , so ergibt sich folgende kubische Gleichung:

$$\begin{aligned}
 0 = & + t_1^3 \left(-\frac{1}{2}a_2 + \frac{1}{2}a_1 \right) \\
 & + t_1^2 \left(a_2 t - \frac{1}{2}a_1 t \right) \\
 & + t_1 \left(s_1 + s_2 - \frac{1}{2}a_2 t^2 \right) \\
 & + (-s_1 t)
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

Allgemein gilt:

Eine kubische Gleichung der Form:

$$A \cdot x^3 + B \cdot x^2 + C \cdot x + D = 0$$

hat die drei Lösungen

$$\begin{aligned}
 x_1 &= -\frac{1}{3}E + (S + T) \\
 x_2 &= -\frac{1}{3}E - \frac{1}{2}(S + T) + \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T) \\
 x_3 &= -\frac{1}{3}E - \frac{1}{2}(S + T) - \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T)
 \end{aligned} \tag{A.18}$$

wobei folgende Substitutionen vorgenommen worden sind:

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{B}{A} ; F = \frac{C}{A} ; G = \frac{D}{A} \\
 Q &= \frac{3 \cdot F - E^2}{9} ; R = \frac{9 \cdot E \cdot F - 27 \cdot G - 2 \cdot E^3}{54} \\
 U &= Q^3 + R^2 \\
 S &= \sqrt[3]{R + \sqrt{U}} \\
 T &= \sqrt[3]{R - \sqrt{U}}
 \end{aligned} \tag{A.19}$$

Da die Lösung für x_1 die einzige reelle Lösung ist, ist sie die einzig relevante für das vorliegende Problem. Um diese allgemeine Lösung anzuwenden, vergleicht man mit (A.17) und setzt:

$$A = -\frac{1}{2}a_2 + \frac{1}{2}a_1$$

$$B = a_2t - \frac{1}{2}a_1t$$

$$C = s_1 + s_2 - \frac{1}{2}a_2t^2$$

$$D = -s_1t$$

Über diese Substitution erhält man eine Lösung für t_1 . Diese kann dann in (A.13) eingesetzt werden. Damit erhält man v_0 . Mit Hilfe der Relation $p = m \cdot v$ (siehe Anhang A.1) kann die Impulskomponente p_z berechnet werden.

Die Beschleunigung a wird in dem Spektrometer über das anliegende elektrische Feld \vec{E} erzeugt. Dabei gilt folgender Zusammenhang zwischen der Beschleunigung a und dem elektrischen Feld \vec{E} :

$$\begin{aligned} F &= m \cdot a = e \cdot \vec{E} \cdot q \\ \Rightarrow a &= \frac{e}{m} \cdot q \cdot \vec{E} \end{aligned}$$

wobei e die elektrische Ladung, q die Masse des zu betrachtenden Teilchens und m seine Masse ist. Da hier das Teilchen auch ein Elektron ist, ist q gleich e zu setzen.

Unter Zuhilfenahme all dieser Ergebnisse kann nun eine C-Funktion geschrieben werden, die für gegebene Werte $\vec{E}_1, \vec{E}_2, s_1, s_2$ und t die Impulskomponente p_z ermittelt. Diese Funktion kann in Anhang B.2 nachgelesen werden.

B. Source Code einiger relevanter Funktionen

B.1 Rekonstruktion der TDC Daten

```
void extract_tdcdata (int data[],int Eventsize,
                    int tdcevent[32][16],int hit[32])
{
    int i,j,tdcdata,channel;

    //clear hit_array and tdcevent_array
    clear_array(hit,32);
    for (i=0;i<32;i++){ for(j=0;j<16;j++){tdcevent[i][j]=0;}}

    //go through the raw_array, but only where the tdc_data is.
    for (i=0;i<((Eventsize+1)-(#ScalerChannels+#ADCChannels));i++){
        //if not header and MSB
        if (!(data[i] & 0x8000) == 0x8000) &&
            (data[i] & 0x100) == 0x100){
            //extract MSB and move 1 byte to the left
            tdcdata = ( (data[i] & 0xFF) << 8 );
            //get channel
            channel = (data[i] & 0x7C00);
            //if LSB and Channel is same channel as the MSB one
            }else if ((data[i] & 0x100) == 0x000) &&
                ((data[i] & 0x7C00) == channel)){
            //extract second byte (LSB) and combine with MSB
            tdcdata |= (data[i] & 0xFF);
            //extract channel information
            channel = ( (data[i] & 0x7C00) >> 10);
```

```
        // make matrix row=channelnumber,  
        // column=hitnumber,entry=tdc_time  
        tdcevent[channel][++hit[channel]] = tdcdata;  
    }  
}  
}
```

B.2 Rekonstruktion der z-Impulskomponente der Elektronen

```

double pz_analytic (double Etofns, double mass,
                   double E_field_1, double E_field_2,
                   int charge, double s1, double s2)
{
    double a1, a2, t1, v0, pz_au;
    double mass_SI, E_field_1_SI;
    double E_field_2_SI, s1_SI, s2_SI, Etof_SI;
    double E, F, G, P, R, S, T, U;

    /*****
    This function derives the momentum along the specaxis
    for 2 regions. Those two regions can have 2 different
    accerlerations and two differnt lengths. The equation
    that we get has the form
    A t^3 + B t^2 + C t + D = 0
    But the litrature only gives us solutions for a function
    that looks like this:
    t^3 + E t^2 + F t + G = 0
    So we just have to transform this. We also have multiply
    those constants to it. Otherwise, quoting Timur, we
    need ~20 digits of precison in order to get a reasonable
    result.
    *****/

    //we first need to transform all the values to SI values
    E_field_1_SI = E_field_1 * 1.E3; //convert V/mm to V/m
    E_field_2_SI = E_field_2 * 1.E3; //convert V/mm to V/m
    s1_SI        = s1        * 1.E-3; //convert mm to m
    s2_SI        = s2        * 1.E-3; //convert mm to m
    Etof_SI      = Etofns    * 1.E-9; //convert ns to s

    a1 = (1.7588E11/mass)*charge*E_field_1_SI; // e/m_e = 1.7588E11
    a2 = (1.7588E11/mass)*charge*E_field_2_SI; // e/m_e = 1.7588E11

    E = 1.E9 * (a2*Etof_SI - 0.5*a1*Etof_SI) / (-0.5*a2 + 0.5*a1);
    F = 1.E18 * (s1_SI + s2_SI - 0.5*a2*Etof_SI*Etof_SI) /
          (-0.5*a2 + 0.5*a1);
    G = 1.E27 * (- s1_SI*Etof_SI) / (-0.5*a2 + 0.5*a1);

    t1 = solve_qubic(E,F,G);
    v0 = (s1/t1)*conver_v_to_au - 0.5*a1*1.E-15*t1*convert_v_to_au;
    pz_au = v0*mass;
    return pz_au;
}

```

```
double solve_qubic (double A, double B, double C){
    double solution, P, R, S, T, U;

    /*****
       This function solves an equation
       of the form
        $t^3 + A t^2 + B t + C = 0$ 
    *****/

    P = (3.*B - pow(A,2) ) / 9.;
    R = (9.*A*B - 27.*C - 2.*pow(A,3) ) / 54.;

    U = pow(P,3) + pow(R,2);

    S = cbrt (R+sqrt(U));
    T = cbrt (R-sqrt(U));

    return ( solution = (S+T)-(A/3.) );
}
```

C. Code zum Auslesen der Camac Module

Register	Instruction Format	Instruction	Numeric	Comment
0	Branch/Stop	#0 &await trigger	57344	Jump to Reg#0 and await trigger
.	.	.	.	(this must be for the first 6 registers; if a trigger occurs it will start the instruction at register 6)
.	.	.	.	
.	.	.	.	
.	.	.	.	
5	Branch/Stop	#0 &await trigger	57344	Jump to Reg#0 and await trigger
6	Standard	F27 A2 N8	20571	Test TDC event ready
7	Branch/Stop	#6 if no Q response	51206	Jump to Reg#6 to check again
8	Standard	F0 A0 N8	20480	Read the TDC while Q=1
9	Branch/Stop	#11 if no Q response	51211	Jump to Reg#11 for next instruction (ADC)
10	Branch/Stop	#8 unconditional	49160	Jump to Reg#8 to read TDC again
11	Standard	F0 A0 N6	19456	Read Channel 0 of Scaler
12	Standard	F0 A1 N6	19488	Read Channel 1 of Scaler
13	Standard	F0 A2 N6	19520	Read Channel 2 of Scaler
14	Standard	F8 A12 N7	20360	Test ADC LAM
15	Branch/stop	#14 if no Q response	51214	if not ready jump to Reg#11 to test again
16	Standard	F2 A5 N7	20130	Read Channel 5 of ADC
17	Standard	F2 A6 N7	20162	Read Channel 6 of ADC
18	Standard	F2 A7 N7	20194	Read Channel 7 of ADC (F2 A7 reads and clears)
19	Standard	F9 A0 N8	20489	Clear TDC and reset LAM of TDC

20	Standard	F9 A0 N6	19465	Clear Scaler Channel 0
21	Standard	F9 A1 N6	19497	Clear Scaler Channel 1
22	Standard	F9 A2 N6	19529	Clear Scaler Channel 2
23	Branch/Stop	#0 &await trigger	57344	Jump to Reg#0 and await trigger

Der numeric Command wird wie folgt ermittelt:

Standard numeric= $F + (A*32) + (N*512)$ [+ 16384 if Q-ignore]

Branch/Stop numeric= $\text{Reg\#} + (\text{Jump Condition}*2048) + 32768$

Jump Conditions:

0=Unconditional

1=if no Q response

2=if greater than

3=if less than

4=&await trigger

5=if no Q response & await trigger

6=if equal

7=Spare

8=Stop

D. Weitere Energiespektren

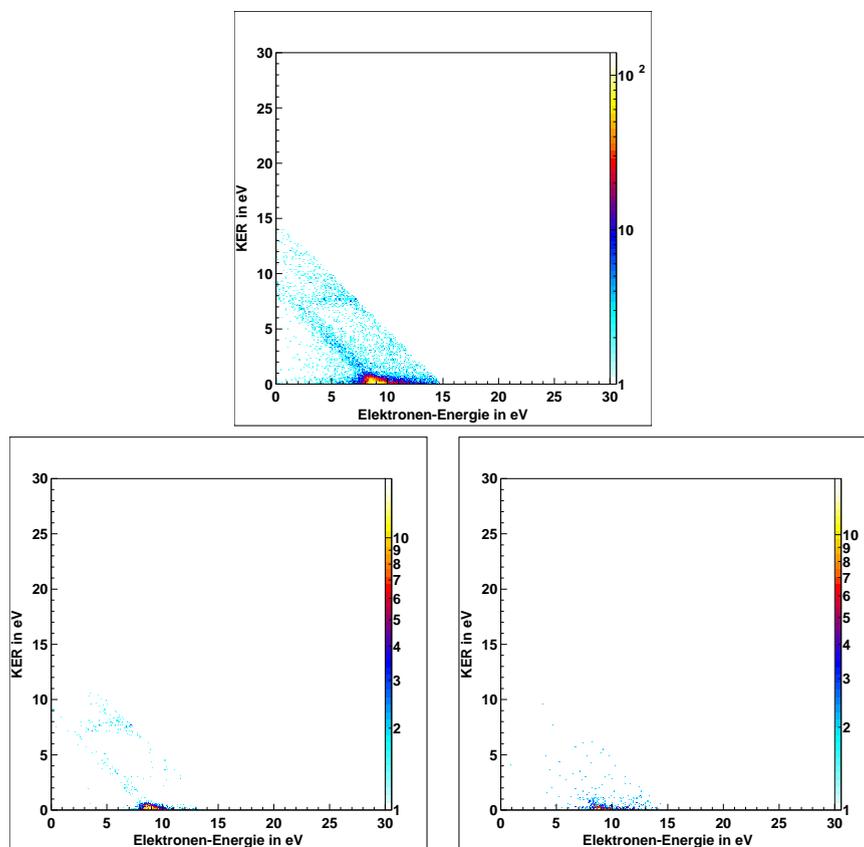


Abbildung D.1: D₂ bei 27 eV: Oben: Energiekorrelationsdiagramm mit allen Ereignissen. Unten: Energiekorrelationsdiagramme, in denen die Molekülachse parallel (links) mit einem Öffnungswinkel von 36° oder senkrecht (rechts) mit einem Öffnungswinkel von 16° zur Polarisationsachse steht.

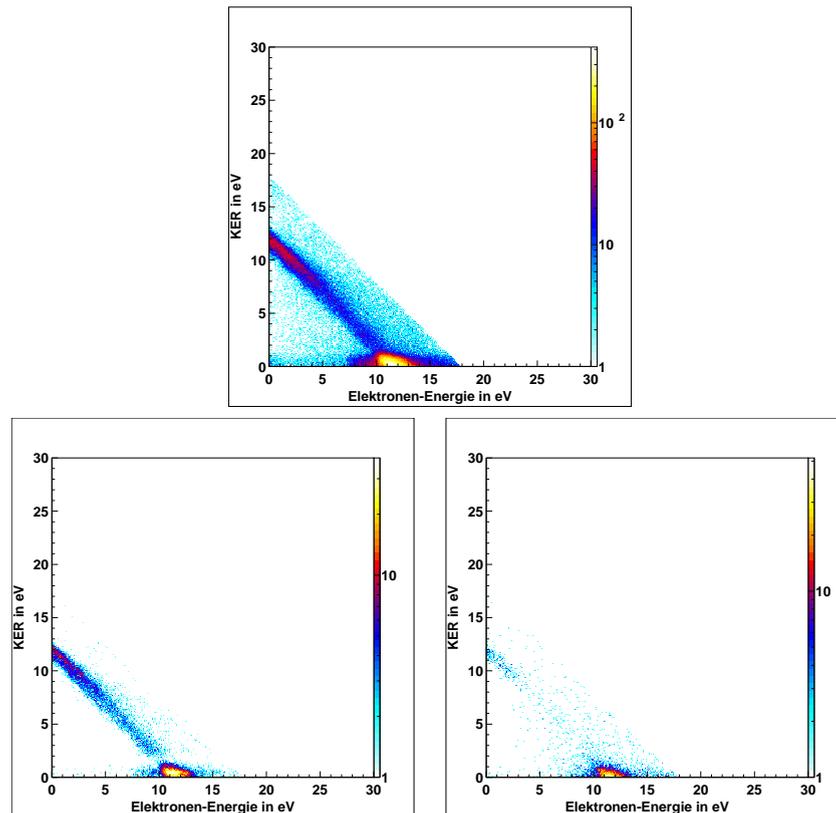


Abbildung D.2: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 30 eV

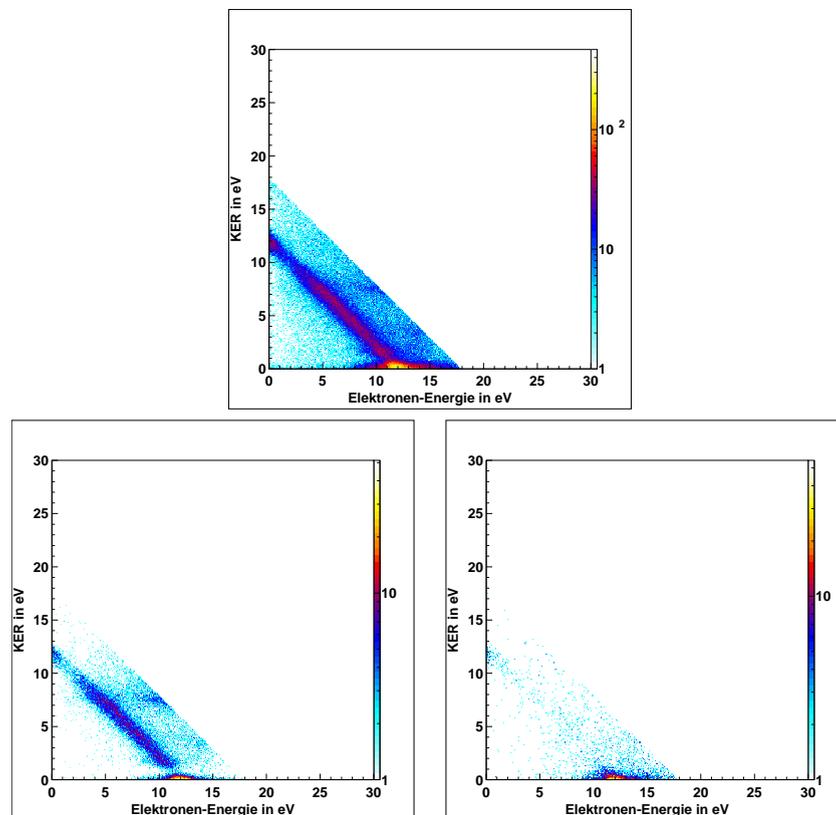


Abbildung D.3: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D_2 bei 30 eV

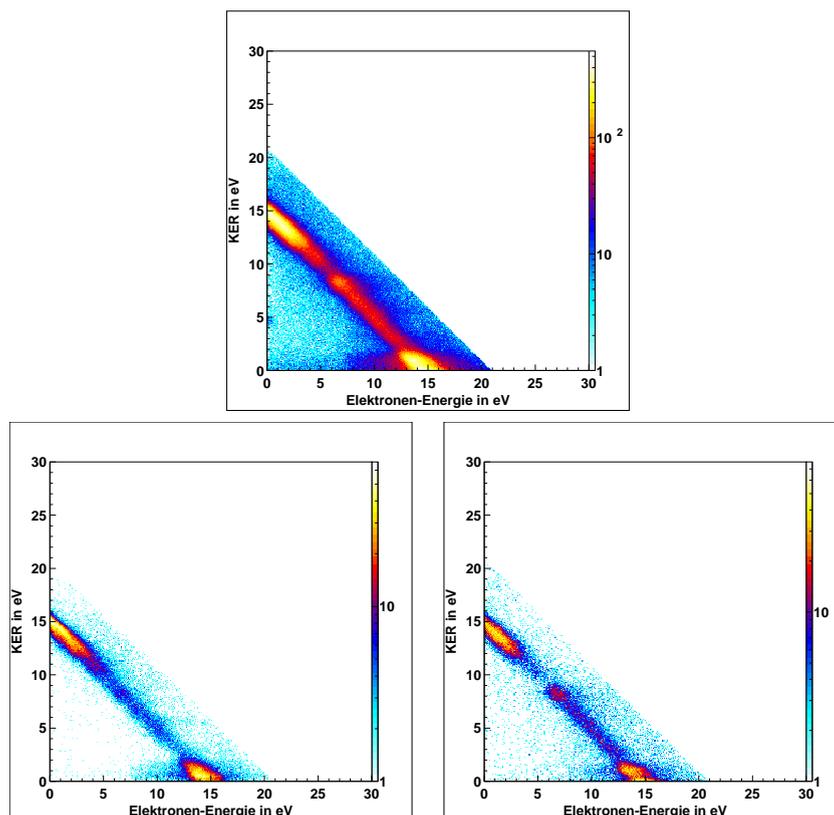


Abbildung D.4: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 33 eV

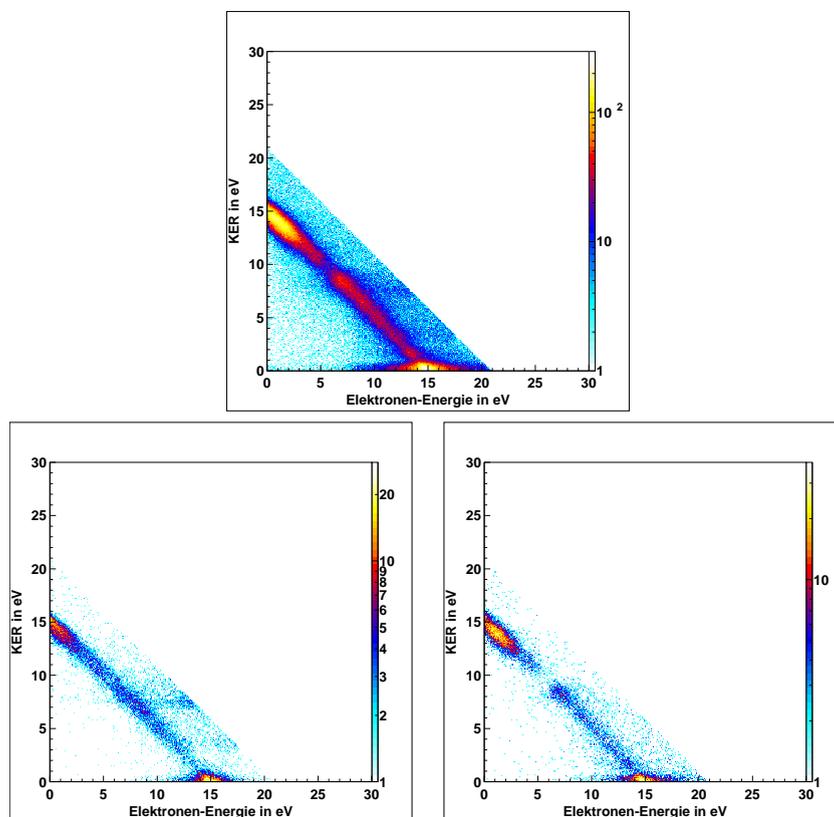


Abbildung D.5: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D_2 bei 33 eV

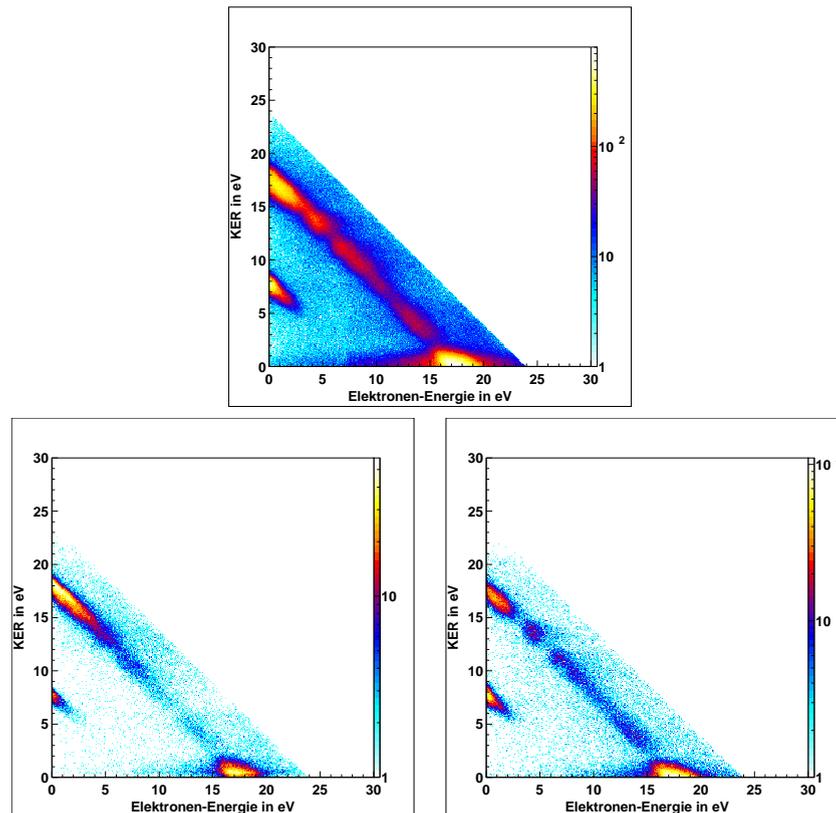


Abbildung D.6: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 36 eV

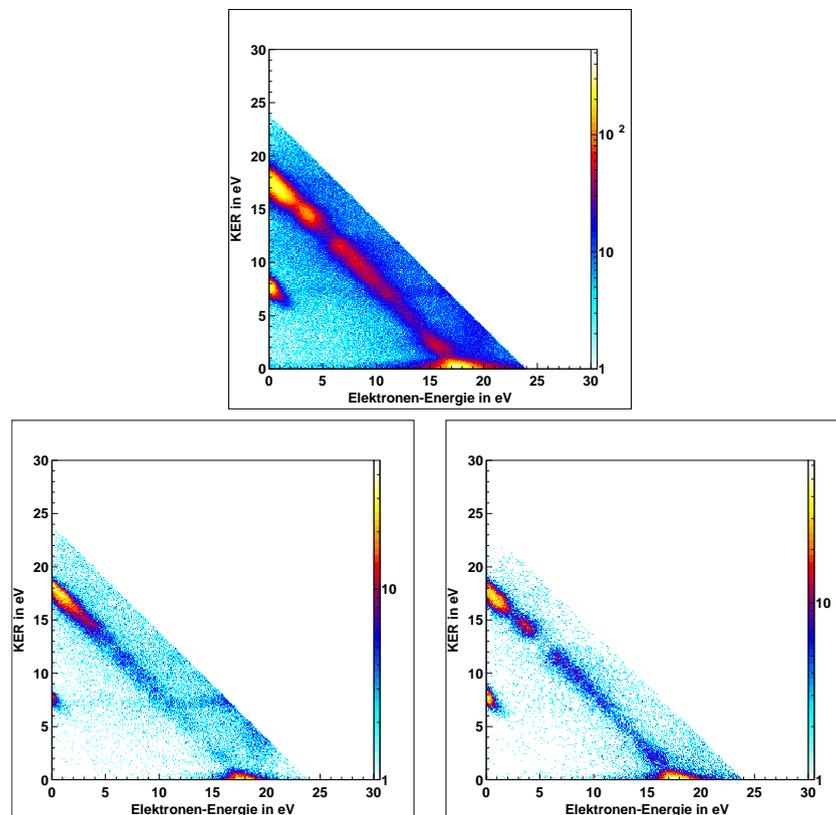


Abbildung D.7: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D_2 bei 36 eV

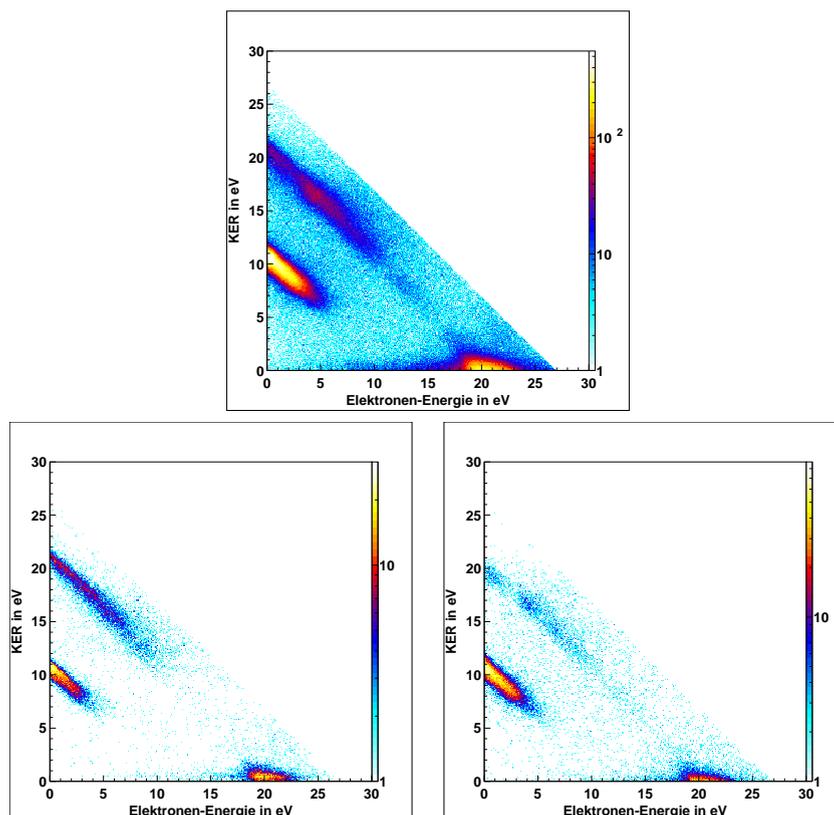


Abbildung D.8: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 39 eV

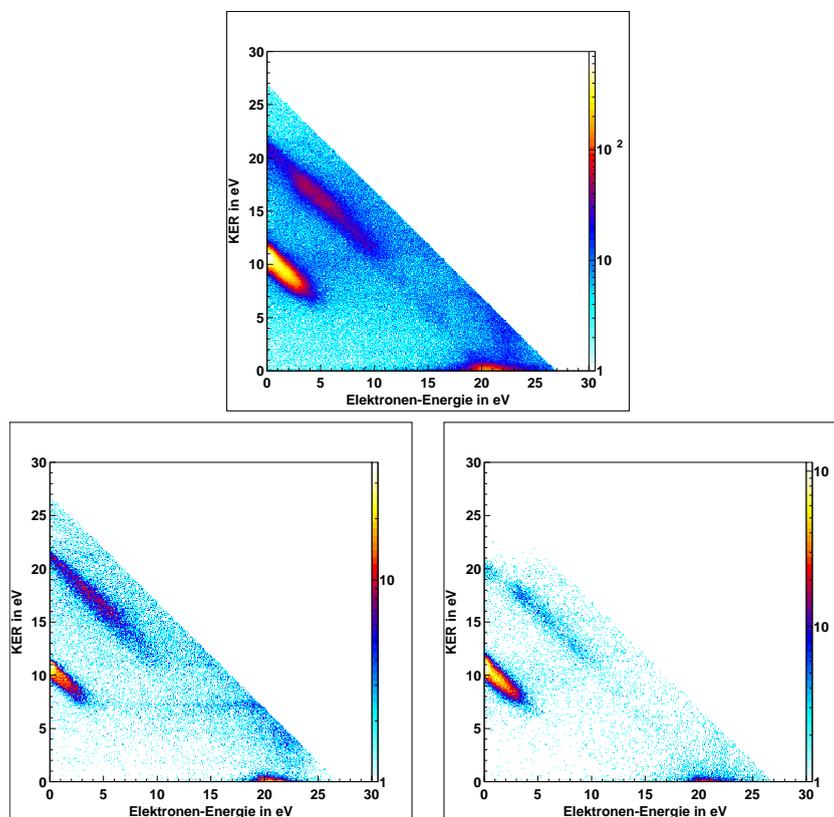


Abbildung D.9: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D_2 bei 39 eV

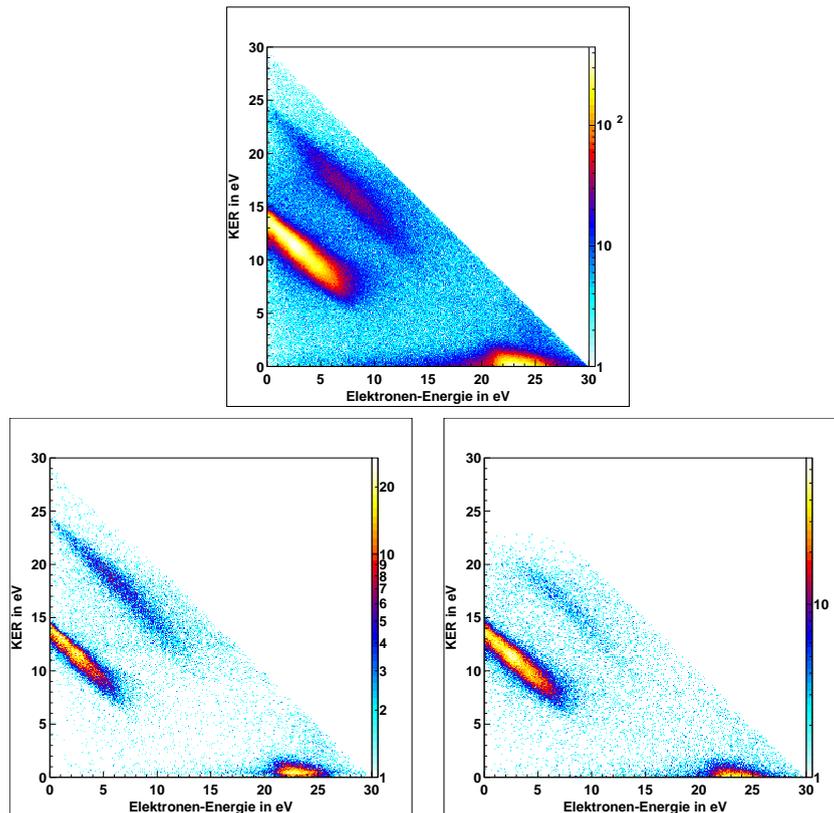


Abbildung D.10: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 42 eV

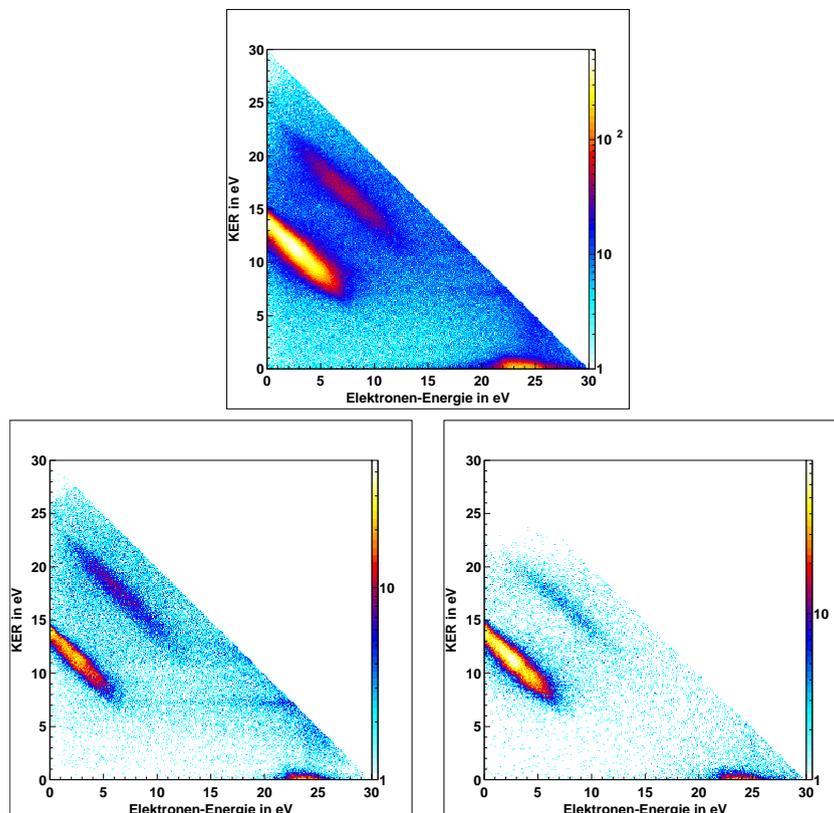


Abbildung D.11: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D_2 bei 42 eV

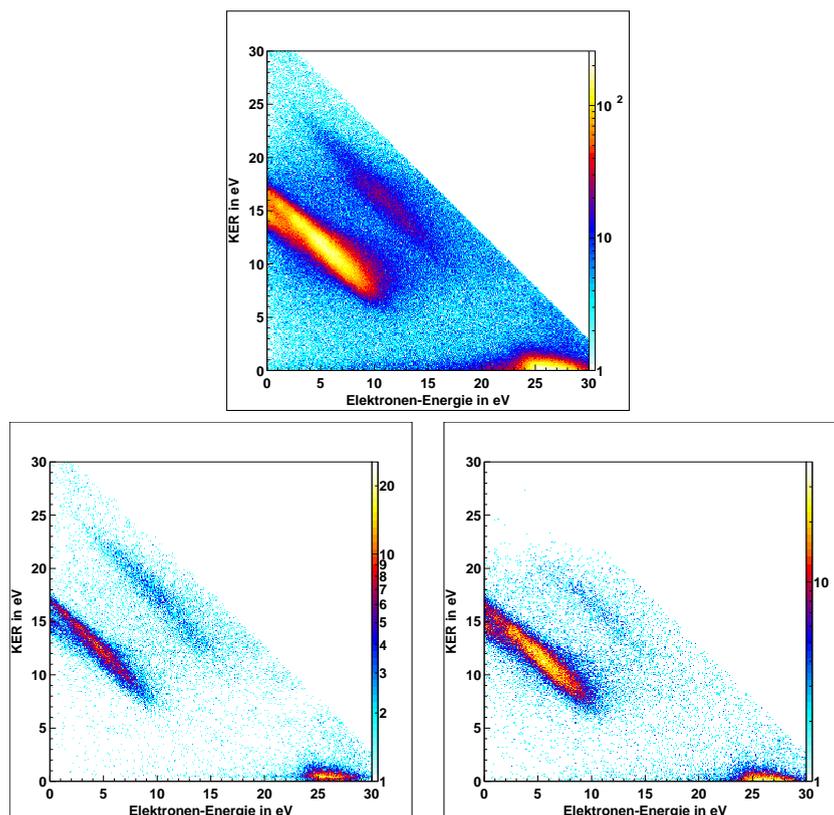


Abbildung D.12: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 45 eV

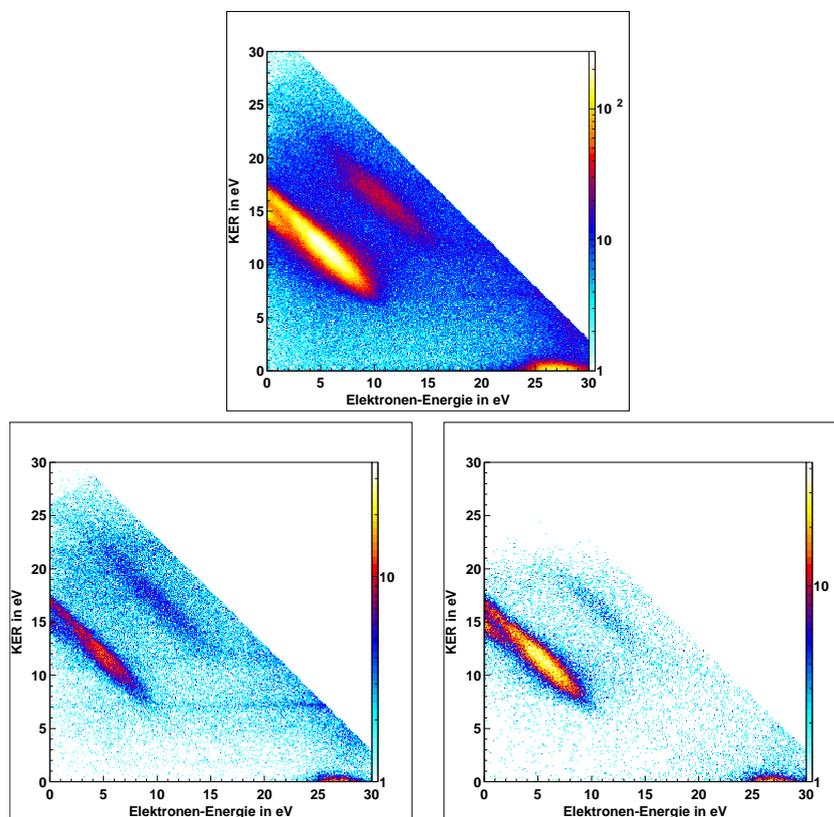


Abbildung D.13: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D_2 bei 45 eV

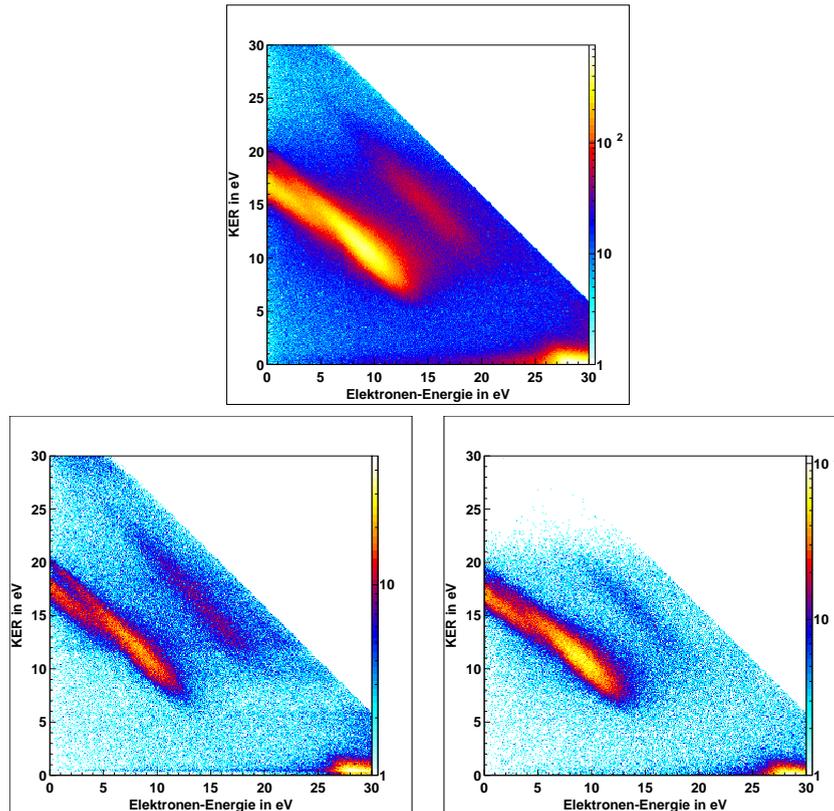


Abbildung D.14: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 48 eV

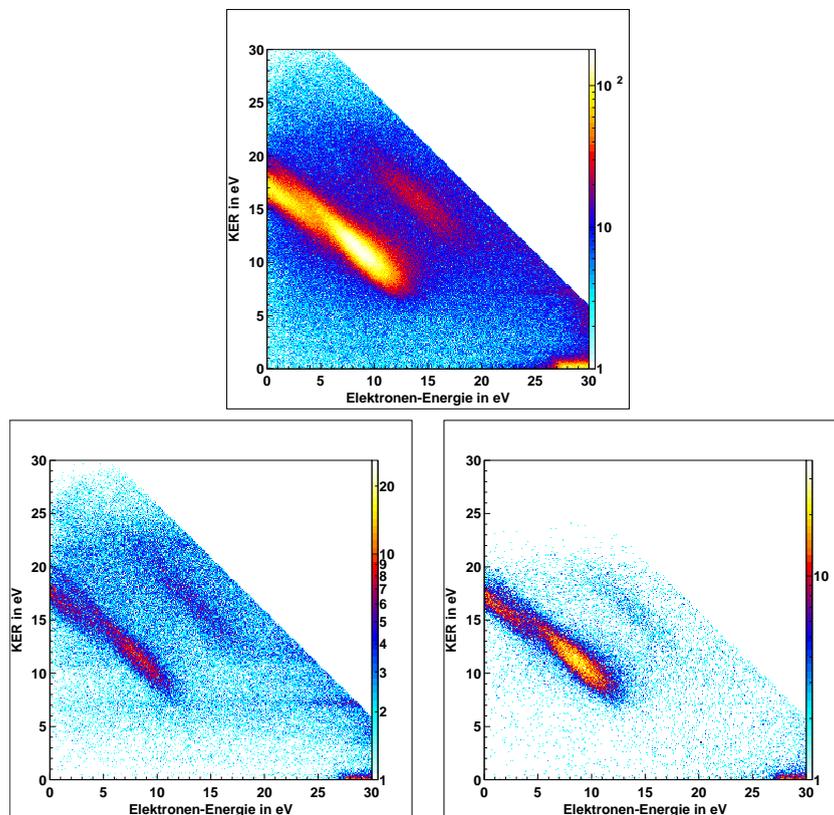


Abbildung D.15: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D_2 bei 48 eV

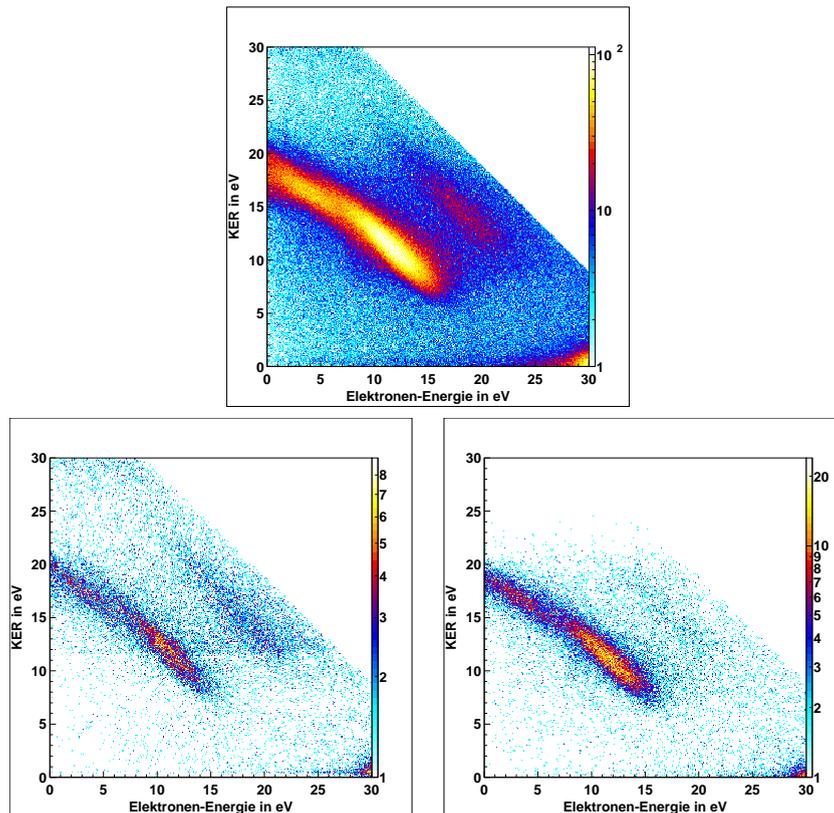


Abbildung D.16: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H₂ bei 51 eV

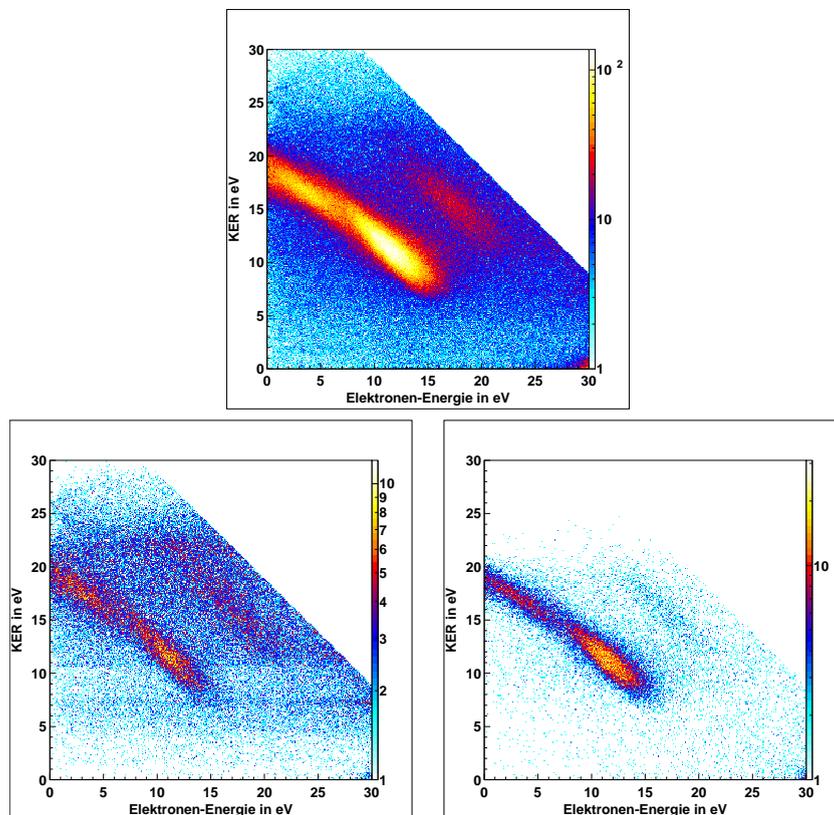


Abbildung D.17: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für D₂ bei 51 eV

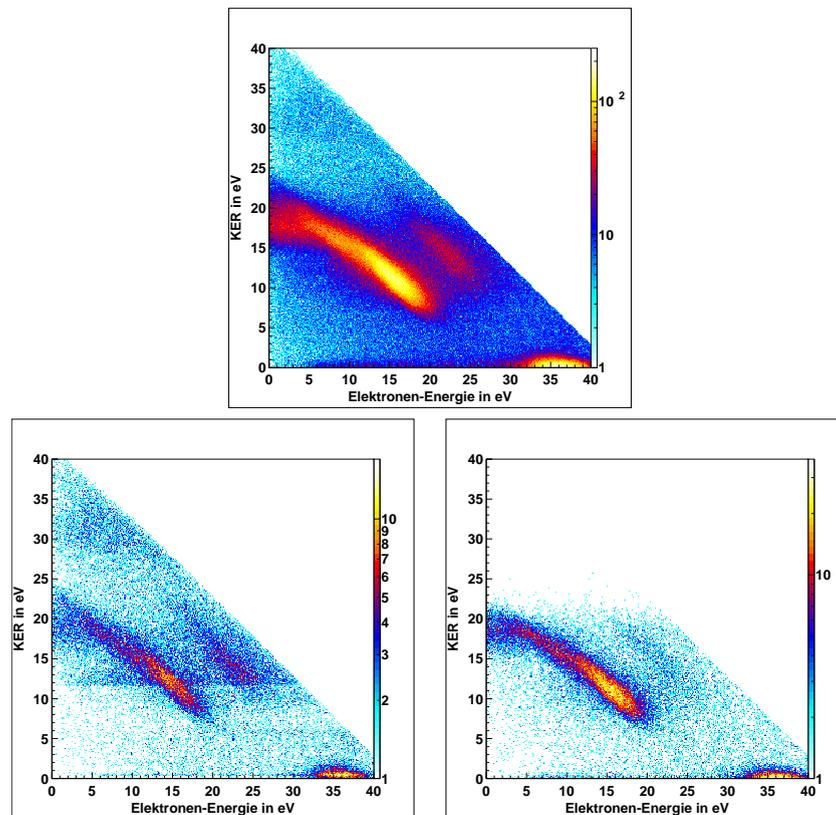


Abbildung D.18: Gleiche Darstellungen wie in Abbildung D.1 für H_2 bei 55 eV

Literatur

- [wil55] C. C. Wiley und I.H. McLaren,
Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution,
Review of Scientific Instruments **26**, 1150 (1955)
- [bru70] R.J van Brunt and L.J Kieffer,
Angular Distribution of Protons and Deuterons Produced by Dissociative Ionization of H_2 and D_2 near Threshold,
Physical Review A **2**, 1293 (1970)
- [cro73] A. Crowe and J. W. McConkey,
Dissociative ionization by electron impact. I. Protons from H_2 ,
J. Phys. B **6**, 2088 (1973)
- [köl78] K. Köllmann,
Energetic protons from autoionising states of H_2 ,
J. Phys. B **11**, 339 (1978)
- [deh78] J. L. Dehmer and D. Dill,
Photoion angular distributions in dissociative photoionization of H_2 at 304 \AA ,
Physical Review A **18**, 164 (1978)
- [str79] S. Strathee and R. Browning
Dissociative photoionisation of H_2 : proton kinetic energy spectra,
J. Phys. B **12**, 1789 (1979)
- [chu93] Y.M. Chung, E.-M. Lee, T. Masuoka, and J. A. R. Samson,
Dissociative photoionization of H_2 from 18 to 124 eV,
J. Chem. Phys **99**, 885 (1993)
- [ito96] K. Ito, R. I. Hall, M. Ukai,
Dissoziative photoionization of H_2 and D_2 in the energy region of 25-45 eV,
J. Chem. Phys **104**, 8449 (1996)
- [mos96] R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Unverzagt, W. Schmitt and H. Schmidt-Böcking,
A 4π recoil-ion electron momentum analyzer: A high-resolution 'microscope' for the investigation of the dynamics of atomic, molecular and nuclear reactions,
Nuc. Instr. Meth. **108**, 425 (1996)

- [san97a] I. Sánchez, F. Martín,
Origin of Unidentified Structures in Resonant Dissociative Photoionization of H_2 ,
Physical Review Letters **79**, 1654 (1997)
- [san97b] I. Sánchez, F. Martín,
The doubly excited states of the H_2 molecule,
J. Chem. Phys **106**, 7720 (1997)
- [san98] I. Sánchez, F. Martín,
Resonant dissociative photoionization of H_2 and D_2 ,
Physical Review A **57**, 1006 (1998)
- [san99a] I. Sánchez, F. Martín,
Dissoziative photoionization of H_2 and D_2 by (30-37)-eV photons via $^1\Pi_u$ states,
Physical Review A **60**, 2200 (1999)
- [san99b] I. Sánchez, F. Martín,
Multichannel Dissociation in Resonant Photoionization of H_2 ,
Physical Review Letters **82**, 3775 (1999)
- [san99c] I. Sánchez and F. Martín,
Doubly excited autoionizing states of H_2 above the second ionization threshold: the Q_2 resonance series,
J. Chem. Phys. **110**, 6702 (1999)
- [ito00] K. Ito, J. Adachi, R. I. Hall, S. Motoki, E. Shigemasa, K. Soejima and A. Yaishita,
Photoelectron angular distributions from dissociative photoionization channels of fixed-in-space molecular hydrogen,
J. Phys B **33**, 527 (2000)
- [doe00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, H. Schmidt-Böcking,
Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: A 'Momentum Microscope' to View Atomic Collision Dynamics,
Physics Reports **330** 95-192 (2000)
- [fer01] J. Fernandez and F. Martín,
Autoionizing $1\Sigma_u^+$ and $1\Pi_u^+$ states of H_2 above the third and fourth ionization thresholds,
J. Phys. B **34**, 4141 (2001)
- [web01] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M. H. Prior, A. L. Landers, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, C. L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner,
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 (2001)
- [luc02] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev, and D. Dowek,
Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron

- angular distributions of spatially oriented linear molecules*,
Physical Review A **65**, 020702 (2002)
- [osi03] T. Osipov, C. L. Cocke, M. H. Prior, A. Landers, Th. Weber, O. Jagutzki,
L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner,
Photoelectron-Photoion Momentum Spectroscopy as a Clock for Chemical Rearrangements: Isomerization of the Di-Cation of Acetylene to the Vinylidene Configuration,
Physical Review Letters **90**, 233002 (2003)
- [hak_atom] H. Haken, H.C. Wolf,
Atom- und Quantenphysik - Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen,
3. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1987
- [stro_phys] H. Stroppe,
Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften,
8. Auflage, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1990
- [hak_mol] H. Haken, H.C. Wolf,
Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry - Introduction to Experiments and Theory,
1. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995
- [nol_mech] W. Nolting,
Grundkurs Theoretische Physik 1 - Klassische Mechanik,
5. Auflage, F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig Wiesbaden, 1997
- [vog_gerth] H. Vogel,
Gerthsen Physik,
19. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1997
- [schmi_elec] V. Schmidt,
Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation,
University Press, Cambridge, 1997
- [jagut94] O. Jagutzki
Entwicklung eines Rückstoßionenimpulsspektrometers zur Untersuchung der Dynamik im Heliumatom,
Doktorarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 1994
- [weber03] T. Weber,
Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare emittiert aus Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen in Photoabsorptionsprozessen,
Doktorarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2003
- [weck01] M. Weckenbrock,
Einfach- und Doppelionisation von Argon in starken Laserfeldern - Erforschung von Korrelationseffekten in Multiphoton-Ionisation,
Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, 2001

- [schr03] R. Schriel,
Innerschalenphotoionisation des Kaliumatoms,
Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main
und Lawrence Berkeley National Laboratory - Berkeley / USA, 2003
- [roentdek] RoentDek GmbH,
www.roentdek.com
- [paw] Physics Analysis Workstation - PAW,
wwwasd.web.cern.ch/wwwasd/paw/
- [cern] European Organization for Nuclear Research,
www.cern.ch
- [labview] National Instruments - LabVIEW,
www.ni.com/labview/
- [bl_als] Die Beamline 9.3.2 an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley,
Kalifornien, USA,
<http://www-als.lbl.gov/als/techspecs/bl9.3.2.html>

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Leuten bedanken, die dazu beigetragen haben, dass ich diese Arbeit so erfolgreich abschliessen konnte. Desweiteren möchte ich mich bei den Leuten bedanken, die mich begleitet und immer wieder für klärende Gespräche bereitgestanden haben, dazu gehören vor allen Dingen:

Horst Schmidt-Böcking und Reinhard Dörner, weil sie mir die Möglichkeit eröffnet haben, nach Berkeley zu gehen und dort allerlei neue Eindrücke zu gewinnen. Mike H. Prior für die Geduld und die Unterstützung, die er mir zukommen lassen hat, um diese Eindrücke auch zu verarbeiten. Und vor allen Dingen, dass er mir so hilfreich bei allen Fragen zur Seite gestanden hat. Mit seiner Hilfe wurde die Zeit in Berkeley wirklich zu einem richtigen eindrucksvollen Erlebnis. Dafür hat aber auch mein Mitbewohner in der Berkeley Residenz, Ralf Schriel, viel Dank verdient.

Desweiteren will ich Lothar Schmidt und Markus Schöffler aus Frankfurt, sowie Timur Osipov und Manolis Benis aus Kansas State als auch Allen Landers aus Michigan danken. Sie haben geholfen, das Experiment gut und sicher, dabei vor allen Dingen erfolgreich durchzuführen.

Auch Sven Schöbler, Christine Wimmer und Stephan Weidmann möchte ich danken, dafür dass sie in der entscheidenden Phase der Diplomarbeit mit sehr viel Geduld die verschiedenen Versionen meiner Arbeit durcharbeiteten und verbesserten. Auch für die vielen Ideen und Hinweise bin ich sehr dankbar. Till Jahnke möchte ich danken, dass er mir bei Fragen zu PAW so hilfreich zur Seite gestanden ist.

Ansonsten danke ich meinen Freunden Silvia, Swe und Sanne für die freudigen ICQ-stunden. Auch meinen Eltern, dafür, dass sie sich die Zeit genommen haben, sich mit mir über das Telefon zu unterhalten.

Aber am meisten will ich meiner Freundin Luise Klinger danken: Danke dass ich immer bei dir anrufen konnte und mich mit dir über alle Sachen unterhalten konnte. Ich kann meinen Dank und all die Sachen, die du mir wert bist leider nicht in Worte fassen. Aber ich hoffe du weißt auch so, wie viel du mir bedeutest und ich hoffe du weißt auch wie sehr ich dich liebe. Vielen Dank, dass du da bist.