

Auger-Zerfall auf raumfesten
CO-Molekülen

Diplomarbeit

von

Martin Balsler

Institut für Kernphysik
Frankfurt am Main
Deutschland

Frankfurt am Main, 12. Juni 2007

EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, die benutzten Werken im Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, mit Quellen bzw. Herkunftsangaben kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. Reinhard Dörner

Koreferent: Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking

Nobody told you to do Physics! — Amit Kanigel

Vorwort

Als ich mein Studium der Physik begann, glaubte ich bald, daß ich ein theoretischer Physiker werden wollte. Mehr noch, ich war sehr an Mathematik interessiert. In den Praktika merkte ich dann, daß mein Geschick im praktischen Experimentieren alles andere als unterdurchschnittlich war; jedenfalls zu gut für einen Theoretiker, das ruhigen Gewissens seine Finger vom Basteln lassen kann. Mit Nebenfächern in Elektronik, Mathematik und Photographie war das Studium breit angelegt.

Es fiel dann schwer, sich für das eine zu entscheiden und das andere liegenzulassen. Prof. Becker vom Institut für Angewandte Physik gab mir einen ersten Impuls zur experimentellen Arbeit, indem ich als Assistent im Anfängerpraktikum arbeiten durfte. Die Arbeit als Tutor, das Erklären, das Beantworten mir schon vertrauter Fragen und damit das Festigen des eigenen Wissens hat viel Spaß gemacht. Das galt auch für die Zeit, die ich als Tutor die Mathematikvorlesungen von Prof. de Groot begleitete. Nach diesem Wechselbad war es wiederum schwer, sich für ein Institut zu entscheiden.

Da gab es noch das seinerzeit weitab vom Campus gelegene Institut für Kernphysik. Prof. Schmidt-Böcking überbrückte auf seine originelle Weise die Distanz und machte mich mit seiner Gruppe bekannt: Eine unkonventionelle Truppe, die mit COLTRIMS eine neue Sichtweise auf die Atomphysik erschlossen hatte. Hier konnte man über Quantenmechanik diskutieren und doch praktisch arbeiten.

Die Formulierung der modernen atomphysikalischen Fragen und der experimentelle Weg zu ihrer Klärung führten ein breites Feld physikalischer und auch mathematischer Disziplinen. Beim Rückblick sehe ich mit Genugtuung, daß viele Wissensgebiete, die mir im Grundstudium begegneten, im Rahmen dieser Arbeit mehr oder weniger ausgeprägt zur Anwendung kamen. Klassische Mechanik und Elektrostatik beim Entwurf des Spektrometers, etwas Thermodynamik bei Jeterzeugung und Vakuumsystem, Elektronik bei der Messung, Computer und Programmiersprachen bei der Auswertung, und schließlich eine Menge Quantenmechanik, um in die Atomphysik und die darauf aufbauende Molekülphysik einzutauchen. Zur Bewertung der Ergebnisse war ein kleiner Ausflug in die mathematische Wahrscheinlichkeitstheorie sehr hilfreich.

Mein Dank für ihre tätige Hilfe während dieser Arbeit gilt:

- Unserer Arbeitsgruppe, besonders Prof. Reinhard Dörner, Prof. Horst Schmidt-Böcking, Dr. Lothar Schmidt, Dr. Till Jahnke und Marianne Frey für ihre persönliche Unterstützung,
- den Leuten vom *Lawrence Berkeley National Laboratory*, besonders Mike Prior und James Nomura,
- Timur Osipov von der *Kansas State University*,
- dem *Department Of Energy* der *United States of America*,
- Ottmar Jagutzki, Klaus Ullmann und Achim Czasch von der Firma RoentDek,
- Sven Schößler und allen anderen Systemadministratoren, die meine Kiste am Laufen hielten,
- Claudia Freudenberger und Frau Zimmer für ihre Hilfe beim technischen Zeichnen
- meinen Eltern und meinem Bruder,
- Sebastian Krämer und André Staudte für ihre Hilfe zu L^AT_EX,
- Günter und Dominik Margraf für wertvolle Diskussionen zur Chemie,
- Siegbert Hagmann für einige erhellende Diskussionen,
- meinen Leidensgenossen vom Zimmer 323: Stefan “Commander Steibl” Voss, Robert Wallauer, Birte Ulrich, Inka Lauter, Zehra Erengil und Alexandra Knapp,
- Erik Meinhof, Udo Sell und der kleinen Weltbühne, Marc Gottwald, Erik Meltzer, den Freunden vom FREMO und #mobatalk,
- ganz besonders meinem Mentor Marvin Kreier.

Frankfurt am Main, 12. Juni 2007

Martin Balsler.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Physikalischer Hintergrund	5
2.1	Atome	5
2.1.1	Quantenmechanik	5
2.1.2	Schalenmodell, Nomenklatur	7
2.1.3	Photoionisation	10
2.1.4	Auger-Zerfall	14
2.2	Moleküle	20
2.2.1	Kerndynamik	23
2.2.2	Molekülbindung, Elektronendynamik	27
2.2.3	Auswahlregeln	31
2.2.4	Zusammenstellung	37
3	Aufbau und Durchführung des Experiments	39
3.1	Warum COLTRIMS?	39
3.1.1	Ein alternativer Aufbau	39
3.2	Abbildende Spektrometer	41
3.2.1	Die Bewegungsgleichungen	41
3.2.2	Dimensionierung	46
3.2.3	Aufbau	47
3.3	Detektoren	51
3.3.1	Multi-Channel-Plates	51
3.3.2	Delay-Line-Anoden	52
3.4	Gasjet	53
3.5	Vakuumsystem	54
3.6	Die Strahlungsquelle	56
3.6.1	Synchrotron	56
3.6.2	Die Beamline 4.0.1 der ALS	57
3.7	Datenerfassung	58
3.7.1	Front-End-Elektronik	58
3.7.2	Trigger	60
3.7.3	Datenaufnahme	62
4	Auswertung	63
4.1	Rohdaten, Eichkonstanten und Redundanz	64
4.2	Zeitsummen	65
4.3	Ortsbilder	66
4.4	Zeitnullpunkt und Lamorperiode	67
4.5	Flugzeitmessung mit ADC	69
4.6	Recoilimpulse	69

5	Ergebnisse	73
5.1	Energie	73
5.1.1	Energiekorrelationsdiagramm	73
5.1.2	KER-Spektrum	75
5.1.3	Auger-Spektrum	79
5.2	Konstruktion des Datensatzes	81
5.3	Winkelverteilungen	83
5.3.1	Polarisationsabhängige polare Winkelverteilungen	83
5.3.2	Polarisationsunabhängige polare Winkelverteilungen	87
5.3.3	Azimutale Winkelverteilungen	88
6	Zusammenfassung	91
A	Diskretisierungsfehler	93
B	Chi-Quadrat-Test	99

Hauptstück 1

Einführung

Diese Arbeit behandelt Experimente zum “Auger-Zerfall auf raumfesten *CO*-Molekülen.” Wir wollen diese Begriffe zunächst erläutern.

Ein Atom der Ordnungszahl Z stellt man sich als einen vergleichsweise schweren, punktförmigen Kern mit positiver Ladung Ze vor, der von Z Elektronen der Ladung $-e$ umgeben ist. Das Atom ist zunächst elektrisch neutral. Die Quantentheorie des Atoms beschreibt, ausgehend von der Schrödingergleichung und der Coloumbischen Anziehung des Kerns, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen durch Wellenfunktionen. Diese klassifiziert man in Schalen (Orbitale) mit verschiedenen Energien. Neben dem Grundzustand, der sich durch geringste Energie auszeichnet, gibt es zahlreiche Zustände mit diskreten Energiewerten. Darüber liegt das Kontinuum, in dem die Elektronen nicht gebunden sind. Wird einem Atom, zum Beispiel durch Lichteinstrahlung (Photonen), Energie zugeführt, so kann ein Elektron den Zustand wechseln; das nennt man eine Anregung. Überschreitet die zugeführte Energie die Bindungsenergie (Ionisationsenergie), so geht das Elektron ins Kontinuum über; das Atom ist ionisiert. Es trägt dann eine positive Ladung, die der Anzahl der entfernten Elektronen entspricht, ist also ein Kation und erfährt Kräfte in elektrischen und magnetischen Feldern. Wir werden auf diese Eigenschaft noch zurückkommen.

Wasserstoff (chem. Zeichen H , Ordnungszahl $Z = 1$) ist das einfachste Atom. Kompliziertere Atome ($Z \geq 2$) besitzen mehrere Elektronen, deren Wechselwirkung untereinander berücksichtigt werden muß. Näherungsweise gelingt die Beschreibung, wenn man von der Situation wie bei Wasserstoff ausgeht und die Schalen mit weiteren Elektronen unter Beachtung des Pauli-Prinzips energetisch möglichst günstig auffüllt. Bei den hier betrachteten Atomen Kohlenstoff (chem. Zeichen C , Ordnungszahl $Z = 6$) und Sauerstoff (chem. Zeichen O , Ordnungszahl $Z = 8$) finden wir Elektronen in zwei unterschiedlichen Schalen vor.

Wenn man ein Elektron aus der untersten Schale entfernt (Ionisation aus der K -Schale), dann wird das Gefüge instabil, denn das Atom versucht, seine Gesamtenergie zu minimieren. Ein Elektron aus der energetisch höheren L -Schale fällt in das entstandene K -Loch. Die Differenzenergie kann auf zwei verschiedenen Wegen abgestrahlt werden: Entweder als Licht entsprechender Wellenlänge (Photon), oder die Energie wird genutzt, um ein weiteres, locker gebundenes, Elektron aus dem Gefüge herauszuschlagen. Letzterer Prozeß ist nach seinem Entdecker, dem Franzosen Auger, benannt. Ein zuvor neutrales Atom ist nach einer Auger-Ionisation doppelt ionisiert.

CO ist die chemische Summenformel für Kohlenmonoxid. Dieses giftige, geruchlose Gas war früher weithin bekannt: Es war Hauptbestandteil des Stadtgases, mit dem man sich vergiften konnte. Stadtgas gewann man aus den flüchtigen Bestandteilen von Steinkohle. Unter Zufuhr von weiterem (in der Luft enthaltenen) Sauerstoff

verbrennt Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid: $CO + O \rightarrow CO_2$. Nach wie vor wird es aber in großen Mengen als Gichtgas beim Hochofenprozeß erzeugt und zur Energieversorgung der Hüttenwerke benutzt. Für unser Experiment benutzten wir freilich CO von hohem chemischen Reinheitsgrad und beachteten die lebenswichtigen Sicherheitsvorschriften.

Gemäß der Summenformel besteht ein Molekül Kohlenmonoxid aus einem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom. Sie sind kovalent gebunden. Nach der Theorie der chemischen Bindung versucht jedes Atom, eine abgeschlossene äußere Schale zu bekommen. Nur die Edelgase (Helium, Neon, Argon, ...) sind von Natur aus in diesem Zustand. Dem Sauerstoff fehlen dazu zwei Elektronen. Kohlenstoff hat vier Elektronen zu wenig oder zu viel, je nach Sichtweise. Die Bindung des Kohlendioxids kann man an der Lewis-Strichformel anschaulich leicht verstehen: Jedes der beiden O -Atome "teilt" sich zwei Elektronen bei dem in der Mitte sitzenden C -Atom. Die Strukturformel ist $O = C = O$. Beim CO sind die Verhältnisse nicht so einfach zu beschreiben. Um Schalenabschluß zu erreichen (Oktettregel), geht man von einer Dreifachbindung aus. Dann muß man aber formale Ladungen anschreiben, die mit der physikalischen Realität nichts zu tun haben: $C^- \equiv O^+$.

Besser kann man die Bindung des CO mit der Molekülorbitaltheorie erklären. Sie überträgt die Erkenntnisse, die man über den Schalenbau der Atome gewonnen hat, auf Moleküle. Dabei kommt hinzu, daß die Energie nicht nur von den Elektronenzuständen abhängt, sondern auch vom Abstand der Kerne. Für ein diatomares Molekül wie CO ist das besonders einfach: Je nach Elektronenzustand erhält man eine bindende oder antibindende Potentialkurve; diese gibt die Energie in Abhängigkeit vom Abstand an. Bindende Zustände haben eine mehr oder weniger tiefe Potentialmulde, die Schwingungen des Kernabstandes erlaubt. Diese sind quantisiert; es gibt diskrete Vibrationszustände. Außerdem gibt es quantisierte Rotationszustände des Moleküls. Ein Molekül hat damit weitere Quantenzahlen, was zu reich strukturierten Spektren führt.

Mit dem Begriff "raumfeste Moleküle" ist gemeint, daß die Messung so ausgewertet werden kann, als läge die Achse des CO -Moleküls im Raum fest. Tatsächlich aber wird ein Gasstrahl benutzt, in dem die Moleküle wahllos gerichtet sind. Da Gasmoleküle stets rotieren, ist es nicht möglich, einen Gasstrahl so zu präparieren, daß die Molekülausrichtung *a priori* bekannt ist. Mit der verwendeten Meßmethode COLTRIMS (engl. *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy*, Kaltgas-Rückstoßionenimpulsspektroskopie) läßt sich die Molekülachse jedoch *a posteriori* bestimmen. Das doppelt ionisierte (dikationische) Molekül CO^{++} kann auf verschiedene Weise zerfallen; uns interessiert in erster Linie die COLOUMB-Explosion, bei dem sich die Fragmente C^+ und O^+ abstoßen. Die Bewegungsrichtung im Moment der Reaktion ist durch die Impulse der Teilchen gegeben.

Im hier vorliegenden Fall können Elektronenimpulse gegenüber Ionenimpulsen vernachlässigt werden. Im Schwerpunktsystem der Reaktion ist die Summe der Ionenimpulse näherungsweise Null. Die Impulsvektoren der Ionen sind daher betragsgleich, aber entgegengesetzt gerichtet und markieren die Molekülachse zum Zeitpunkt der Coloumb-Explosion. Eine zentrale Annahme besteht darin, daß sich das Molekül vom Zeitpunkt des Augerzerfalls bis zur Explosion kaum gedreht hat. Mit anderen Worten: Die Coloumb-Explosion muß schnell gegenüber der Rotation sein. Das ist hier gut erfüllt.

Für jedes Ereignis $CO + \gamma \rightarrow e_{Photo}^- + e_{Auger}^- + C^+ + O^+$ werden im COLTRIMS-Aufbau indirekt die Impulse der letzten drei Fragmente $e_{Auger}^- + C^+ + O^+$ gemessen. Bei der Datenauswertung am Computer läßt sich der Zwischenwinkel, der von Molekülachse und Augerelektronenemission aufgespannt wird, berechnen. Außerdem ist für jede Meßreihe die Polarisationsrichtung der Photonen γ bekannt. Damit kann eine Statistik aufgestellt werden, wie häufig welcher Zwischenwinkel bei welcher

Stellung der Molekülachse zur Polarisation vorkommt.

Die theoretischen Arbeiten zum molekularen Auger-Zerfall nehmen durchweg an, daß man sich diesen in zwei unabhängige Stufen zerlegt denken kann: Zuerst wird ein Elektron aus einer inneren Schale ionisiert und verläßt das Molekül. Es ist experimentell wohlbekannt und theoretisch verstanden, wie die Winkelverteilung solcher Photoelektronen von der Polarisation abhängt. Im zweiten Schritt kommt es zum Auger-Prozeß, bei dem ein Valenzelektron das entstandene Loch besetzt und die freiwerdende Energie zur Emission eines zweiten Valenzelektrons genutzt wird. Dabei soll die Emissionsrichtung zufällig sein. In diesem *Zweistufenmodell* trägt das Augerelektron keine Information aus dem ersten Schritt, zeigt also keine Abhängigkeit von der Polarisation des Photons, das den Prozeß einleitete.

Guillemin et al. [13] haben unlängst von experimentellen Befunden berichtet, die diese Annahme zu widerlegen schienen.

Ziel dieser Arbeit war es, diesen Hinweisen nachzugehen. Unser Resultat widerspricht diesen Befunden und stützt die allgemein vertretene Annahme des Zweistufenmodells.

Hauptstück 2

Physikalischer Hintergrund

In diesem Kapitel wollen wir zunächst einige Grundlagen wiederholen und das theoretische Rüstzeug zusammenfassen, welches wir für den engeren Rahmen dieser Arbeit benötigen. Strenge Ableitungen können nicht gegeben werden. Wir müssen uns auf die Mitteilung wichtiger Resultate und Bezeichnungsweisen beschränken. Besonders das Verständnis der Molekülbindung, der Zustände des Moleküls und ihrer Notation sowie des molekularen Augerzerfalls sind wichtig. Dabei kommen wir natürlich nicht ohne Kenntnisse der Quantenmechanik aus. Durch einige nähere Betrachtungen der Theorie können wir verstehen, wie die viel benutzten Formulierungen von Reaktionsmechanismen gewissen Näherungen und Annahmen entsprechen.

2.1 Atome

2.1.1 Quantenmechanik

Schrödingergleichung. Das zentrale Element der quantenmechanischen Atom- und Molekültheorie wurde vor nunmehr 80 Jahren von Erwin Schrödinger formuliert. Die zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m im Potential $V(\vec{r})$ ist die partielle lineare Differentialgleichung 2. Ordnung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

Die von Ort und Zeit abhängigen, komplexwertigen Funktionen $\psi(\vec{r}, t)$ nennt man Wellenfunktionen. Man betrachtet nur quadratintegrale Funktionen. Lösungen der Gleichung heißen Zustände des Systems. Es können diskrete einzelne Zustände, diskrete Zustände mit Multiplizitäten (Entartung) oder Kontinua auftreten. Linearkombinationen von Lösungen sind (nachdem sie normiert wurden) offenbar ebenfalls Lösungen der Gleichung, es gibt also Lösungsräume. Das Betragsquadrat $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ kann als Aufenthaltswahrscheinlichkeit gedeutet werden.

Die Klammer auf der rechten Seite bezeichnet man auch als den Hamiltonoperator des Systems. In Analogie zur Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik ist er die Summe $H = T + V$ aus kinetischer und potentieller Energie, wobei im klassischen Ausdruck der kinetischen Energie $T = p^2/2m$ für p der Impulsoperator $-i\hbar\nabla$ eingesetzt werden muß (kanonische Quantisierung). Für ein Mehrteilchensystem setzt man für T die entsprechende Summe an; die Wellenfunktionen ψ hängen dann von allen Teilchenkoordinaten und der Zeit ab, das Potential hängt von allen Teilchenkoordinaten ab.

Der Ansatz $\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})f(t)$ separiert die Gleichung. Aus dem zeitabhängigen Teil folgt $f(t) = \exp(-\frac{i}{\hbar}Et)$, wobei als Separationskonstante E die Gesamtenergie

gie des Systems auftritt. Aus dem ortsabhängigen Teil erhält man die stationäre Schrödingergleichung

$$H\phi = E\phi, \quad (2.2)$$

Die allgemeine Lösung ist $\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})f(t) = \phi(\vec{r})\exp(-\frac{i}{\hbar}Et)$. $f(t)$ nennt man den Phasenfaktor. Da $|f(t)| = 1$ für alle t ist, ändert der Phasenfaktor nichts an der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$.

Einelektronenzustände. Das Wasserstoffatom H mit einem Proton als Kern und einem Elektron ist das einfachste atomphysikalische Problem und zugleich das Paradigma für alle komplizierteren Atome. Zwischen Kern und Elektron wirkt eine elektrische Anziehungskraft, die durch das Coulombpotential¹ $V(r) = -e^2/r$ beschrieben wird.

In Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) kann man den Ansatz $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ machen und sehen, daß für jedes kugelsymmetrische Potential $V(r)$ die Schrödingergleichung (2.2) in drei Gleichungen separiert. Diese heißen Azimutal-, Polar- und Radialgleichung. Details dazu findet man in Lehrbüchern wie [7, S. 62]. Für das Coulombpotential erhält man Zustandswellenfunktionen

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Dabei sind $Y_{lm}(\theta, \phi)$ Kugeloberflächenfunktionen, sie bilden ein orthonormales Funktionensystem. Der Radialteil $R_{nl}(r)$ ist proportional zu $r^l \exp(-r/na_0) \times \text{Polynom}(r)$. Der Exponentialfaktor sorgt dafür, daß die Wellenfunktion für $r \rightarrow \infty$ verschwindet, d. h. lokalen Charakter hat. Die Formeln der Wellenfunktionen sind in der Literatur tabelliert und ihr Verlauf mit Deutung als Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist dort besprochen [7, S. 70, S. 80].

Quantenzahlen. Die Indizes n, l, m können physikalisch als Quantenzahlen gedeutet werden, welche die Zustände charakterisieren.

Die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ bestimmt im Wesentlichen die Energie des Zustands gemäß² $E_n = -m_r e^4 / (2\hbar^2 n^2)$. Übergänge $n_1 \rightarrow n_2$ zwischen Zuständen mit $\Delta n = n_1 - n_2 \geq 1$ entsprechen der Emission oder Absorption von Photonen der Energie $E = h\nu = \hbar\omega = |E_1 - E_2|$, was die Spektralserien des Wasserstoffs beschreibt. Außerdem steigt der mittlere Abstand des Elektrons vom Kern monoton mit n . Deshalb spricht man von Schalen K, L, M, \dots für $n = 1, 2, 3, \dots$; das ist später für Mehrelektronensysteme wichtig.

Die Drehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, \dots, n$ bestimmt den Bahndrehimpuls des Elektrons um den Kern. Sein Erwartungswert ist nicht einfach l , sondern $\langle |\vec{l}| \rangle = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ wegen gewisser Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren. l bestimmt auch, wie die Elektronendichte (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von den Winkelkoordinaten (θ, ϕ) abhängt. Die sich daraus ergebenden Figuren der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nennt man Atomorbitale. Aus der Tradition der Spektroskopie ordnet man den Zahlen $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ die Buchstaben s, p, d, f, ... zu. Das s-Orbital ist kugelsymmetrisch. Die drei p-Orbitale haben etwa die Gestalt von Hanteln. Zwei Bereiche sind durch eine Knotenebene getrennt, auf der die Elektronendichte verschwindet. Höhere Orbitale haben weitere Knotenebenen. Schließlich besagt die Drehimpuls-Auswahlregel, daß Dipolstrahlung nur bei $\Delta l = \pm 1$ absorbiert bzw. emittiert werden kann.

Die magnetische Quantenzahl $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ trägt diesen Namen, weil mit ihr die feine energetische Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld zusammenhängt (Feinstruktur, Zeeman-Effekt). Tatsächlich gibt sie den Erwartungs-

¹Gaußsches Maßsystem

² m_r ist die reduzierte Masse des Zweikörpersystems, $m_r = m_e m_p / (m_e + m_p) \approx \frac{1836}{1837} m_e$

wert des Drehimpulses entlang einer durch das Magnetfeld bestimmten Achse z an: $\langle l_z \rangle = \hbar m$. Sie bestimmt auch die Ausrichtung der höheren Orbitale.

Wir halten fest, daß wir bisher als physikalische Prinzipien nur die Schrödinger-Gleichung und das Coulombpotential sowie die Naturkonstanten \hbar, e, m_e, m_p verwendet haben — der Rest der Theorie ist Mathematik und physikalische Interpretation. Näherungen brauchten wir noch nicht.

2.1.2 Schalenmodell, Nomenklatur

Spin. Um den Aufbau komplizierterer Atome zu verstehen, benötigt man noch das Konzept des Spins (Eigendrehimpulses) von Elektronen. Man schreibt dem Elektron ein magnetisches Moment zu, das bezüglich eines gegebenen Magnetfeldes genau zwei verschiedene Einstellungen annehmen kann (Stern-Gerlach-Versuch). Dem magnetischen Moment m_s entspricht ein Drehimpuls \vec{s} , dessen z -Komponente (das sei die Quantisierungsrichtung) $s_z = \pm \hbar/2$ ist. Je nach Vorzeichen spricht man von *spin up* oder *spin down* und symbolisiert dies in Diagrammen durch kleine Pfeile. Bei der weiteren Behandlung [7, S. 98] zeigt sich, daß der Potentialausdruck in der Schrödinger-Gleichung eine kleine Veränderung erfährt, die zu dem Vektorprodukt $\vec{l} \cdot \vec{s}$ proportional ist. Diese Zusatzenergie bewirkt eine Kopplung zwischen Bahndrehimpuls \vec{l} und Spin \vec{s} des Elektrons (Spin-Bahn-Kopplung). Die potentielle Energie des Elektrons hängt von der Einstellung der beiden Vektoren zueinander ab (2.8). Weiter zeigt sich, daß weder \vec{l} noch \vec{s} eine Erhaltungsgröße ist; nur der resultierende Drehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ist konstant. Man führt eine resultierende Magnetquantenzahl $m_j = m_l + m_s$ ein, die die $2j + 1$ Werte $m_j = -j, (-j + 1), \dots, (j - 1), j$ annehmen kann. Die Quantenzahl $j = \max(m_j)$ kann nur den Wert $j = l + 1/2$ annehmen.

Nomenklatur. Wir sehen damit, daß für die Beschreibung eines Einelektronenzustands die drei Quantenzahlen n, l, m nicht ausreichen; es kommt noch der Spin hinzu. Da $m = m_l$ keine Erhaltungsgröße ist, wird nun j zur Charakterisierung herangezogen. Die Nomenklatur für Einelektronenzustände ist

$$nl_j, \quad \text{zum Beispiel } 2p_{3/2} \quad (2.3)$$

wobei die Drehimpulssymbole $l = s, p, d, f, \dots$ für $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ verwendet werden. Die Multiplizität des Zustandes (Grad der Entartung) ist $2j + 1$. Die Notation gibt also keine Information über die resultierende Magnetquantenzahl m_j .

Modell unabhängiger Teilchen. In einem Mehrelektronensystem haben wir es mit Wellenfunktionen ψ zu tun, die von den Koordinaten aller Elektronen $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ abhängen. Im Hamiltonoperator steht dann eine Summe der kinetischen Energien jedes Elektrons sowie ein Potential, das von allen Elektronenkoordinaten abhängt. Der einfachste Ansatz ist nun, eine solche Mehrelektronenwellenfunktion als Produkt von Einelektronenwellenfunktionen zu konstruieren

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \psi(\vec{r}_1) \cdots \psi(\vec{r}_n). \quad (2.4)$$

Im Falle unabhängiger Teilchen ist das auch exakt. Der Hamiltonoperator zerfällt dann in eine Summe von Einteilchen-Hamiltonoperatoren $H = H_1 + \dots + H_n$, und die Energie des Systems ist $E = E_1 + \dots + E_n$, worin E_1, \dots, E_n die Energieeigenwerte gemäß $H_1\psi_1 = E_1\psi_1, \dots, H_n\psi_n = E_n\psi_n$ sind.

In einem Atom der Kernladungszahl Z mit N Elektronen lautet die Hamiltonfunktion aber

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + V(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N), \quad (2.5)$$

wobei das Potential $V = V_{Ke} + V_{ee} + V_{sl} + V_{ss} + V_{ll}$ in folgende Beiträge zerfällt:

a) Coulomb-Abstoßung zwischen Kern und Elektronen

$$V_{Ke} = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (2.6)$$

b) Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

c) Spin-Bahn-Energien

$$V_{sl} = - \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} \frac{dV(r)}{dr_i} (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (2.8)$$

d) Spin-Spin-Energien

$$V_{ss} = \frac{e^2}{m^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \left(\frac{\vec{\sigma}_i \vec{\sigma}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\sigma}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\sigma}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (2.9)$$

e) Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Bahndrehimpulse

$$V_{ll} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij} (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j). \quad (2.10)$$

Die Hauptbeiträge liefern a) und b). Auswirkungen der anderen Terme können, wenn sie vergleichsweise klein sind, mittels Störungsrechnung behandelt werden. Die Hamiltonfunktion vereinfacht sich also zu

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

Den zentralsymmetrischen Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung V_{ee} kann man näherungsweise als zentralsymmetrisches Abschirmpotential gemäß

$$V_i(r_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2}{r_{ij}} |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 dV_j \quad (2.12)$$

betrachten, wobei die ϕ_j Lösungen der Schrödingergleichung $H\phi_j = E_j\phi_j$ sind. Diese findet man sukzessive durch das Hartree-Verfahren: Man "setzt" zunächst ein Elektron in den niedrigsten Zustand $1s$. Damit kann man das Abschirmpotential berechnen und dieses verwenden, um die Hamiltonfunktion für den $2s$ -Zustand zu formulieren, die Schrödingergleichung zu lösen usw. Das Verfahren macht in anschaulicher Weise davon Gebrauch, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsmaxima mit steigender Hauptquantenzahl radial nach außen wandern, also in höhere Schalen. Ein zentralsymmetrisches elektrisches Feld $E(r)$ ist nach dem Gaußschen Satz allein durch die Ladungsverteilung innerhalb der Kugel mit Radius r bestimmt. Man hat die positive Kernladung Z und von der Ladungsverteilung der negativen Elektronen den Teil zu berücksichtigen, der innerhalb der Kugel liegt. Für den Fluß durch eine Kugelschale des Radius r ist es einerlei, ob man eine zentralsymmetrische Ladungsverteilung im Inneren detailliert betrachtet oder sie zu einer Gesamtladung Q im Ursprung zusammenfaßt. Daher kann man sagen, daß die Abschirmung die Wirkung der Kernladung Z vermindert; man spricht von einer effektiven Kernladung $Z_{eff} < Z$. Hat man alle Elektronen auf diese Weise untergebracht und betrachtet $r \rightarrow \infty$, muß $Z_{eff} \rightarrow 0$ gehen – das Atom ist nach außen elektrisch neutral. Es hat kein Monopolmoment; gleichwohl kann es höhere Multipolmomente haben.

LS-Kopplung. Bei leichten Atomen, wie C und O es sind, ist die Spin-Spin-Wechselwirkung viel stärker als die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Spins koppeln daher zu einem Gesamtspin $\vec{S} = \vec{s}_1 + \dots + \vec{s}_N$ und die Bahndrehimpulse addieren sich zu einem Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L} = \vec{l}_1 + \dots + \vec{l}_N$. Der resultierende Gesamtdrehimpuls ist $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Das nennt man LS -Kopplung. Für schwere Atome gelten andere Kopplungsformen wie etwa die jj -Kopplung, auf die wir nicht weiter eingehen brauchen.

Den Vektoren \vec{L} , \vec{S} und \vec{J} sind wieder Zahlen L , S bzw. J zugeordnet, so daß $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$, $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ bzw. $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ gilt. Jede dieser Größen ist gleichzeitig meßbar und damit eine gute Quantenzahl für die Charakterisierung des Atomzustands.

Nomenklatur. Üblich ist die *spektroskopische Notation* als *Termsymbol*:

$${}^{2S+1}L_J, \quad \text{zum Beispiel } {}^3P_1 \quad (2.13)$$

wobei für die Bahndrehimpulse $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ die Großbuchstaben S, P, D, F, \dots verwendet werden, analog zu den mit Kleinbuchstaben bezeichneten Drehimpulsen der Einelektronenzustände.

$2S+1$ ist die Multiplizität des Zustands, die indirekt den Gesamtspin ausdrückt. Dafür ergeben sich drei Möglichkeiten. Bei gerader Elektronenzahl können die Spins so stehen, daß ihre Summe verschwindet: $S = 0$ hat die Multiplizität 1, man spricht von einem *Singulettzustand*. Es können auch zwei Spins einander gerade nicht kompensieren, sondern sich addieren zu einem Zustand mit $S = 1$ mit Multiplizität 3; man spricht von einem *Tripletzustand*. Bei ungerader Elektronenzahl gibt es den Fall $S = 1/2$ mit Multiplizität 2; er heißt *Dublettzustand*. Schließlich ist $S = 3/2$ mit Multiplizität 4 möglich; der *Quartettzustand*. Die Namen rühren von der Linienaufspaltung durch Feinstruktur her.

J schließlich bezeichnet den Gesamtdrehimpuls. Da die Drehimpulsaddition vektoriell erfolgt, ist im Allgemeinen $J \neq L + S$. Somit stellt J eine unabhängige Information dar. Bei gerader Elektronenzahl ist J ganzzahlig, bei ungerader Elektronenzahl aber halbzahlig.

Aufbauprinzip. Das Hartree-Verfahren entspricht der Vorstellung, die Orbitale nach und nach mit Elektronen aufzufüllen. Dabei wird immer der energetisch günstigste Zustand angestrebt. Man besetzt also zunächst das $1s$ -Orbital mit einem Elektron. Unter Beachtung des Pauli-Prinzips läßt sich ein zweites Elektron in $1s$ unterbringen, wenn die Spins der Elektronen unterschiedlich sind. Das dritte Elektron setzt man in das Orbital $2s$. Mit entgegengesetztem Spin läßt sich das vierte Elektron auch in $2s$ unterbringen. Das fünfte Elektron kommt in eines der drei energetisch miteinander entarteten $2p$ -Orbitale. Dies ist die Konfiguration des Grundzustands beim neutralen Bor-Atom B , aber auch beim Kohlenstoff-Kation C^+ . Der Gesamtspin ist $S = 1/2$ — Dublett — während das eine $2p$ -Elektron zu $L = 1$ führt. Der Gesamtdrehimpuls ist $J = 1/2$. Das Termsymbol dafür lautet ${}^2P_{1/2}$.

Konfiguration des Kohlenstoffs. Mit dem sechsten Elektron erreichen wir die Konfiguration des neutralen Kohlenstoffatoms C . Es ist nun energetisch günstiger, dieses Elektron nicht in das bereits angefangene $2p$ -Orbital zu setzen, sondern mit parallelem Spin in eines der anderen $2p$ -Orbitale (Hundsche Regel). Die Konfiguration lautet $(1s)^2(2s)^2(2p)^1(2p)^1$. Dabei bezeichnen die Hochzahlen die Zahl der Elektronen in dem jeweiligen Orbital. Der Gesamtspin ist $S = 1$ (Triplet), während die beiden $2p$ -Elektronen zu $L = 1$ führen. Der Gesamtdrehimpuls des Triplet-Grundzustands ist $J = 0$. Das Termsymbol dafür lautet 3P_0 .

Chemisch wichtig ist ein angeregter Zustand, gewöhnlich als C^* bezeichnet, mit der Konfiguration $(1s)^2(2s)^1(2p)^1(2p)^1(2p)^1$. Seine Gesamtenergie liegt nur wenig über dem Grundzustand. Dieser Kohlenstoff hat vier Valenzelektronen.

Beim Stickstoff N (bzw. dem O^+ Ion) wird das siebte Elektron in das dritte $2p$ -Orbital eingebaut. Da $S = 3/2$ ist, erhalten wir einen Quadruplettzustand. Aus Symmetrieüberlegungen kann man zeigen, daß $L = 0$ sein muß. Dann ist zwangsläufig $J = S = 3/2$. Das Termsymbol dafür lautet $^4S_{3/2}$.

Konfiguration des Sauerstoffs. Das achte Elektron kann nicht mehr spinparallel zu den drei $2p$ -Elektronen eingebaut werden, sondern antiparallel in eines der $2p$ -Orbitale. Die Konfiguration ist somit $(1s)^2(2s)^2(2p)^2(2p)^1(2p)^1$. Der Gesamtspin ist $S = 1$, es handelt sich um einen Tripletzustand. Das Termsymbol für den Grundzustand lautet 3P_2 . Sauerstoff hat sechs Valenzelektronen.

Wir schließen mit der Bemerkung, daß im vorliegenden Experiment folgende Anregungszustände von Ionenpaaren relevant sind. C^+ wird immer im Bor-ähnlichen Grundzustand $^2P_{1/2}$ beobachtet. Für das Stickstoff-ähnliche O^+ kommen drei Möglichkeiten in Betracht: $^4S_{3/2}$, 2D und 2P , in der Reihenfolge steigender Energie aufgelistet.

Lochkonfigurationen. Von einem *Loch* spricht man, wenn ein Elektron aus der Grundzustandskonfiguration fehlt. Das Schalenmodell erlaubt es, die Schale oder auch den Einelektronenzustand des Lochs anzugeben, z. B. K -Loch oder $1s$ -Loch. Der Begriff des Lochs erlaubt eine einfachere Bezeichnung der Konfigurationen. Man symbolisiert ein Loch durch ein Konfigurationssymbol mit Potenz -1 , also etwa $(1s)^{-1}$. Man kann diese Lochkonfigurationen formal mit der Grundzustandskonfiguration multiplizieren und erhält die Konfiguration des ionisierten Zustands:

$$(1s)^{-1} \cdot (1s)^2(2s)^2(2p)^1(2p)^1 = (1s)^1(2s)^2(2p)^1(2p)^1$$

Zuweilen fügt man bei LS-Kopplung noch das Drehimpulssymbol nach (2.13) an, zum Beispiel für ein K -Loch in Neon

$$(1s)^1(2s)^2(2p)^6 \ ^2S_{1/2} = Ne(1s)^{-1} \ ^2S_{1/2}.$$

2.1.3 Photoionisation

Mechanismen. Atome können im Lichtfeld zu höheren Zuständen angeregt werden oder auch ionisiert werden. Um das zu beschreiben, muß man annehmen, daß die Energie der Photonen (Lichtquanten) gemäß $E = h\nu$ quantisiert ist. Dem entspricht die Theorie der Quantenelektrodynamik, in der das elektromagnetische Feld über Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren quantisiert ist. Die wesentlichen Ergebnisse lassen sich aber richtig aus einem halbklassischen Ansatz gewinnen, in dem das elektromagnetische Feld klassisch behandelt wird. Die dann angewendete Störungstheorie beschreibt nur den denkbar einfachsten Prozeß, nämlich die Absorption eines einzelnen Photons der Energie E , das seine Energie auf ein einzelnes Elektron überträgt. Die Energieerhaltung ergibt sich dabei als Resonanzausdruck in den Formeln.

Störungstheorie. Zur Beschreibung der Wechselwirkung eines Atoms mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld benötigen wir die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.1). Den Hamiltonoperator können wir als Summe $H = H_0 + W(t)$ schreiben, wobei H_0 der Hamiltonoperator des Atoms ist und $W(t)$ die Wechselwirkungsenergie beschreibt. Dabei soll $W(t) \ll H_0$ sein; der Wechselwirkungsoperator $W(t)$ wird als kleine Störung betrachtet. Die zeitunabhängigen Eigenfunktionen

$u_n(\vec{r})$ zu H_0 seien gegeben, sie erfüllen die Eigenwertgleichungen $H_0 u_n = E_n u_n$. Für die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = (H_0 + W(t))\psi(\vec{r}, t) \quad (2.14)$$

kann man als Lösungsansatz eine Reihe mit zeitabhängigen Koeffizienten $a_n(t)$ versuchen:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\vec{r}) \exp(-iE_n t/\hbar). \quad (2.15)$$

Das Betragsquadrat $|a_n(t)|^2$ kann man als Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands n interpretieren. Man erhält die Differentialgleichung

$$\frac{da_k}{dt}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) \exp(-iE_n t/\hbar) W_{kn}(t), \quad (2.16)$$

wobei $W_{kn}(t)$ das Matrixelement des Störoperators ist:

$$W_{kn} = \langle k|W(t)|n\rangle = \int u_k^* W(t) u_n dV. \quad (2.17)$$

Das Differentialgleichungssystem (2.16) kann im Prinzip analytisch oder numerisch gelöst werden, das Lösungsverfahren läuft auf die Diagonalisierung einer Matrix hinaus. Wir wollen hier nur näherungsweise einen wichtigen Spezialfall diskutieren.

Fermis Goldene Regel. Nehmen wir an, daß für $t = 0$ das System im Zustand m ist, also die Anfangsbedingung $a_k(0) = \delta_{km}$ gilt. Näherungsweise nehmen wir weiter an, daß sich die $a_n(t)$ nur langsam gegenüber den Frequenzen E_n/\hbar ändern und stets $a_m(t) \approx a_m(0) = 1$ bleibt. Damit bleibt von der Summe in (2.16) nur ein Term übrig, der direkt integriert werden kann. Für eine zeitlich konstante Störung $W_{km} = \text{const}$ ergibt das für die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands k

$$|a_k(t)|^2 = 4|W_{km}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{E_k - E_m}{2\hbar} t\right)}{(E_k - E_m)^2}. \quad (2.18)$$

Der von $E_k - E_m$ abhängige Term beschreibt eine Resonanz. Merkliche Übergänge treten nur auf, wenn $\Delta E = E_k - E_m \lesssim 2\pi\hbar/t$ ist. Das drückt eine Energieerhaltung aus: Das System kann nur zwischen Zuständen wechseln, deren Gesamtenergie gleich ist. Für kleine Zeiten t sind aber gemäß der Energie-Zeit-Unschärferelation $\Delta E \cdot t \lesssim 2\pi\hbar$ Abweichungen erlaubt. Das äußert sich in der *Lebensdauerverbreiterung*: Die Emissionslinie eines kurzlebigen Zustandes hat eine Breite, die umgekehrt proportional zur Lebensdauer des zerfallenden Zustandes ist. Hat man ein Kontinuum von Endzuständen, so läßt sich Fermis³ *Goldene Regel* zur Berechnung der Übergangsrate zwischen Ausgangszustand (*initial state*) $|i\rangle$ und Endzustand (*final state*) $|f\rangle$ ableiten:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{fi}|^2 \rho_f(E). \quad (2.19)$$

$\rho_f(E)$ ist die Zustandsdichte der erreichbaren Ausgangszustände. Abgesehen davon hängt die Übergangsrate, und damit auch der Wirkungsquerschnitt einer Reaktion, nur vom Matrixelement $\langle f|W(t)|i\rangle$ ab. Über dessen Kenntnis sind Theorie und Experiment verknüpft. Dieses allgemeine Resultat der zeitabhängigen Störungstheorie

³Enrico Fermi hat sie zwar nicht als erster gefunden, aber ihre Wichtigkeit betont, indem er sie 1950 in einem Lehrbuch "Goldene Regel No. 2" nannte. Ihre Entdeckung wird Heisenberg 1928 zugeschrieben.

liefert die Sprache, in der die weiteren Überlegungen zu Photoionisation und Autoionisation von Atomen und Molekülen formuliert werden. Das Matrixelement ist dabei *on the energy shell* zu verstehen, d. h. unter Zugrundelegung der Energieerhaltung. Manchmal begegnet man aber auch Formulierungen, die im Matrixelement noch Deltafunktionen oder Kroneckersymbole enthalten, die in Sinne der eben besprochenen Resonanz Erhaltungsgrößen wie Energie und Impuls bzw. Auswahlregeln ausdrücken.

Matrixelement. Ausgehend von der klassischen Hamiltonfunktion

$$H = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m_e} + \Phi \quad (2.20)$$

eines Elektrons in einem durch die Potentiale \vec{A} und Φ beschriebenen Feld gewinnt man für eine ebene elektromagnetische Welle $\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2}(A_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)) + cc)$ den zeitunabhängigen Wechselwirkungsoperator

$$W = \frac{\hbar e}{2m_e} |A_0| \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \vec{P} \cdot \nabla_j \quad (2.21)$$

wobei A_0 Feldstärke und Polarisation, k die Ausbreitungsrichtung und Wellenzahl, $\omega = c|\vec{k}|$ die Kreisfrequenz und \vec{r} der Ortsvektor eines Punktes im Raum ist [9, S. 318 ff].

Im Modell unabhängiger Teilchen, wo die Wellenfunktion des atomaren Mehrerelektronenzustandes als vollständig antisymmetrisches Produkt von Einteilchenwellenfunktionen geschrieben werden kann (Slater-Determinante), kann das Matrixelement W_{fi} als ein Einteilchen-Matrixelement für das *aktive* und ein Überlapp-Matrixelement der restlichen *passiven* Elektronen entwickelt werden. Dies ergibt sich, wenn man die Slater-Determinanten nach einer Zeile entwickelt und berücksichtigt, daß wegen der Energieerhaltung nur Elektronen aus einer ausgewählten Schale beitragen. Hier ist nur das Einteilchen-Matrixelement von Belang:

$$\langle \vec{k} m_s^{(-)} | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{P} \cdot \nabla | n l m_l m_s \rangle \quad (2.22)$$

\vec{k} ist die Wellenzahl und gibt damit gemäß $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ den Impuls des Elektrons. m_s ist die Spinprojektion, und die Wellenfunktion muß asymptotischen Randbedingungen genügen, was durch das hochgestellte $(-)$ angedeutet sei.

Man kann sich überzeugen, daß bei den in unserem und ähnlichen Experimenten verwendeten Energien $\vec{k} \cdot \vec{r}$ dort, wo die Wellenfunktionen im Integral einen Beitrag liefern, klein gegen 1 und damit vernachlässigbar ist. Das entspricht dem physikalischen Bild, daß die Wellenlänge des Lichts viel größer ist als die atomaren Strukturen. Der Exponentialausdruck in (2.21) ist also nahezu 1 und kann weggelassen werden. Übrig bleibt die Projektion des zum Impuls proportionalen Operators ∇ auf die Polarisationsrichtung \vec{P} der elektromagnetischen Welle. Dies ist die *Dipolnäherung*.

Der *Dipoloperator* besitzt drei äquivalente Darstellungen. Wir haben eben die *Impulsform* kennengelernt. Sie führt den Namen, weil ∇ proportional zum Impulsoperator $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ ist. Die *Längenform* ist proportional zum Ortsoperator \vec{r} und lautet

$$W = -\frac{e}{2\hbar} |A_0| E_{ph} \vec{P} \cdot \sum_j \vec{r}_j, \quad (2.23)$$

worin $E_{ph} = \hbar\omega = E_f - E_i$ die Photonenenergie ist. Schließlich gibt es eine zu $1/r^2$ proportionale *Beschleunigungsform*.

Wirkungsquerschnitt. Bei einem Streuexperiment ist die Häufigkeit $w = N_w/N$, mit der Teilchen wechselwirken, proportional zur Targetdichte N/F . Die Proportionalitätskonstante nennt man *totalen Wirkungsquerschnitt* σ . Den winkelaufgelösten differentiellen Wirkungsquerschnitt definiert man über den Quotienten $dw/d\Omega$ der Strehäufigkeit pro Raumwinkelement. Mit der Photonenzahldichte $N/F = n_{ph}$ erhalten wir

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{w}{n_{ph}}. \quad (2.24)$$

$w = P_{if}$ berechnet man nach Fermis Goldener Regel und erhält [9, Glg. (8.28)]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta, \Phi) = 4\pi^2 \alpha E_{ph} \kappa \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} \sum_{M_I} \sum_{m_s} |\langle J_I M_I, \vec{\kappa} m_s^{(-)} | \vec{P} \cdot \sum_j \vec{r}_j | J_i M_i \rangle|^2, \quad (2.25)$$

worin über nicht gemessene Quantenzahlen summiert wird. Über die magnetischen Quantenzahlen des Eingangszustandes muß inkohärent summiert werden, weil diese für jedes Ereignis zwar wohldefiniert ist, aber durch Targetpräparation oder Messung nicht bestimmt ist und daher über eine Gleichverteilung zu mitteln ist. Über die Ausgangszustände wäre zunächst kohärent zu summieren, um die Interferenz verschiedener Partialwellen zu berücksichtigen. Aus der Orthogonalität der Zustände läßt sich jedoch zeigen, daß Kreuzterme wegfallen und nur die inkohärente Summe beiträgt. Über den Spin darf schließlich summiert werden, weil elektrische Dipolstrahlung nicht mit dem Spin wechselwirkt.

Die Faktoren $E_{ph} \kappa$ haben an dieser Stelle keine physikalische Bedeutung, sie kürzen sich beim weiteren Auswerten des Matrixelements wieder weg. Die Energien des Eingangszustands $|J_i M_i\rangle$ und des Ausgangszustands $|J_I M_I, \vec{\kappa} m_s^{(-)}\rangle$ müssen sich um die Photonenenergie E_{ph} unterscheiden, da die Energieerhaltung beim Anwenden Fermis Goldener Regel bereits berücksichtigt wurde.

Es ist üblich, die Polarisation des Lichts entlang der z -Achse zu legen, so daß $\vec{P} \cdot \vec{r}_j = z_j$ wird.

Wählt man die Energie des Photoelektrons passend, etwa für die Ionisation aus dem $1s$ -Orbital, so bleiben von der Entwicklung des Matrixelements nach Zeilen der Slater-Determinanten nur zwei Beiträge übrig, die jeweils Produkte eines Matrixelements für die Wechselwirkung des Photons mit einem der beiden (aktiven) $1s$ -Elektronen und eines Überlapp-Matrixelements aller anderen (passiven) Elektronen sind. Dies ist das *frozen core model*. Bei der Auswertung findet man, daß die Auswahlregeln $\Delta S = 0, \Delta M_S = 0$ erfüllt müssen. Das in $1s$ verbleibende Elektron muß entgegengesetzten Spin zu dem Elektron im Kontinuum haben.

Winkelverteilung. Für die Wellenfunktion des Elektrons im Kontinuum setzt man eine Zerlegung nach Kugeloberflächenfunktionen an, den sogenannten *Partialwellen*. Die weitere Rechnung zeigt, daß die Drehimpuls-Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ erfüllt sein muß, d. h. das Photon verändert den Drehimpuls des Systems um $1\hbar$. Natürlich kann man vom Drehimpuls s nur aufwärts nach p gelangen. Dies ist der Grund, warum zur Wellenfunktion des ionisierten Elektrons nur p -Partialwellen beitragen, also nur ein Entwicklungskoeffizient vor dem Faktor $Y_{01}(\theta, \phi) \propto \cos^2 \theta$ beiträgt und der Wirkungsquerschnitt proportional zu eben diesem Faktor ist:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = 2\pi \alpha E_{ph} R_{\epsilon p, 1s}^2 \cos^2 \theta. \quad (2.26)$$

θ ist Winkel zwischen z -Achse und der Richtung des Photoelektrons. Der $\cos^2 \theta$ -Faktor drückt aus, daß Emission entlang der z -Achse bevorzugt ist, senkrecht dazu aber verboten ist. Das ist auch klassisch leicht zu verstehen: Der elektrische Feldstärkevektor \vec{E} des Lichts schwingt gerade in z -Richtung, und beschleunigt das

Elektron gemäß $m\vec{a} = -e\vec{E}$ in eben dieser Richtung. Es müßte den Gesetzen eines periodisch getriebenen Oszillators gehorchen und nahe der Resonanz immer weiter Energie in seiner Schwingung aufsaugen, bis die Bindungsenergie aufgewogen ist und es dem Kernpotential entkommt. Ob die Ionisation stattfindet, wäre unabhängig von der Wellenlänge des Lichts, sondern nur eine Frage der Zeit. Wie wir von der Beobachtung des photoelektrischen Effekts wissen, trifft das nicht zu.

Eine übliche Form der Darstellung von winkelabhängigen Wirkungsquerschnitten beschreibt die Dynamik durch den Anisotropieparameter $\beta \in [-1, 2]$ und die Geometrie durch den totalen Wirkungsquerschnitt σ gemäß

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{\sigma}{4\pi}[1 + \beta P_2(\cos \theta)], \quad (2.27)$$

worin das zweite Legendre-Polynom $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$ vorkommt. Bei der Ionisation aus s -Schalen findet man in der Dipolnäherung stets $\beta = 2$, was genau der Gleichung (2.26) entspricht. Die Wirkungsquerschnitte sind über die Radialdipolintegrale

$$R_{\epsilon p, 1s} = \langle R_{\epsilon p}(r) | r | R_{1s} \rangle = \int_0^\infty R_{\epsilon p}(r) r R_{1s} r^2 dr \quad (2.28)$$

von der Energie ϵ des Kontinuumselektrons abhängig. Ionisiert man beispielsweise aus der $2p$ -Schale, so variiert β mit der Energie und wird kleiner 2. In Polardarstellung hat die Winkelabhängigkeit bei $\beta = 2$ die Gestalt einer Doppelkeule entlang der z -Achse, geht für $\beta = 0$ in eine Kugel über (Isotropie) und für $\beta = -1$ erhält man ein Ring ("Doughnut") um die z -Achse (siehe Abb. 2.1). Die Formel (2.28) zeigt, daß in die Theorie nur der Radialteil jenes Einelektronenzustandes eingeht, von dem das Loch zurückbleibt. Die theoretische Vorhersage des Wirkungsquerschnitts wird damit auf eine sehr einfache Grundlage gestellt. Entsprechendes gilt bei Photoionisation aus $2s$. Von $2p$ ausgehend können s - oder d -Kontinuumselektronen erzeugt werden; die Formeln für σ und β müssen deshalb eine kohärente Summe dieser Partialwellen berücksichtigen, der Anisotropieparameter wird sensibel für Phasendifferenzen [9, S. 52]).

2.1.4 Auger-Zerfall

Mechanismen. Ein durch Photoionisation oder irgendeine andere Reaktion erzeugter Lochzustand in einer inneren Schale ist nicht stabil. Im Bild des Schalenmodells liegt es nahe, daß die Gesamtenergie gesenkt werden kann, wenn ein Elektron aus einer äußeren Schale "in das Loch springt". Die dabei frei werdende Energie kann als Photon abgestrahlt oder einem durch Auger-Zerfall "herausgeschlagenen" Elektron als kinetische Energie mitgeteilt werden. Wie wir im Folgenden sehen werden, ergibt sich dieses intuitive Bild des Auger-Mechanismus aus der Behandlung der atomaren Hamiltonfunktion erst nach umfangreichen Überlegungen und unter einigen Voraussetzungen, die in manchen Fällen durchaus nicht erfüllt sind.

Die Photonenemission führt zu charakteristischer Röntgenstrahlung. Viele Eigenschaften der Atome konnten dadurch aufgeklärt werden, bevor die Möglichkeit der Elektronenemission überhaupt vorhergesagt (Rosseland, 1925) oder beobachtet (Auger, 1925) wurde. Der Zerfall von Löchern innerer Schalen unter Elektronenemission ist ein Autoionisationsprozeß. Bestimmte Zerfallsmechanismen sind allerdings unter spezifischen Bezeichnungen bekannt. *Auger-Effekt* nennt man sowohl allgemein den ganzen Bereich von Elektronenemissionen durch Zerfall eines Loches einer inneren Schale, als auch speziell jene Übergänge, bei denen ein Loch in einer Schale zu zwei Löchern in einer oder zwei verschiedenen Schalen führt. Daneben gibt *Coster-Kronig-Übergänge* und *Super-Coster-Kronig-Übergänge* [3], bei denen

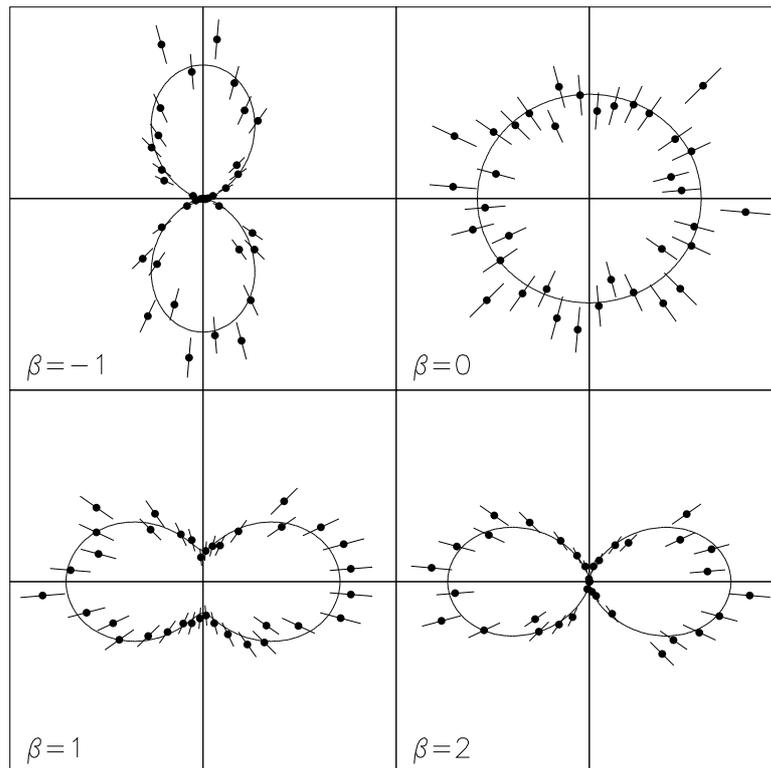


Abb. 2.1. Winkelverteilung der Photoelektronen für verschiedene Anisotropieparameter. Die theoretische Kurve ist durchgezogen, die Datenpunkte sind eine Monte-Carlo-Simulation von je 1000 Ereignissen. Sie illustrieren, welches experimentelle Bild man bei mäßiger Statistik etwa zu erwarten hat.

eine oder beide Löcher des Endzustands in einer Unterschale der ursprünglich ge-
lochten Schale liegen. Gewöhnlich wird beim Auger-Zerfall mehr Energie frei als
beim Coster-Kronig-Zerfall; es gibt jedoch auch Gegenbeispiele.

Photoemission und Auger-Zerfall sind konkurrierende Prozesse. Die *Floureszenz-
ausbeute* gibt an, welchen Anteil die Photoemission am Zerfall von Löchern hat. Bei
leichten Atomen ist der Auger-Zerfall dominant, sie haben niedrige Floureszenz-
ausbeuten.

Zur Klassifikation der Auger-Übergänge notiert man die Schale, in der sich ur-
sprünglich ein Loch befand, und durch einen Bindestrich getrennt die Schalen, in
denen nachher Elektronen fehlen. Bei leichten Atomen wie Kohlenstoff und Sauer-
stoff ist nur der gewöhnliche Auger-Effekt möglich, bei dem ein Elektron aus der
L-Schale das *K*-Loch füllt und dabei seine Energie durch die abstoßende Elektron-
Elektron-Wechselwirkung an ein anderes Elektron der *L*-Schale mitteilt. Es handelt
sich demnach um einen *K-LL*-Übergang.

Auger-Emission als Resonanz im Kontinuum der Doppelionisation. Die
Auger-Emission kann in vielen Fällen als Zweistufenprozeß beschrieben werden. Die
erste Stufe ist eine Ionisation aus einer inneren Schale, die zweite Stufe ein Auger-
Zerfall. Die Verbindung beider Schritte ist der Zwischen-Lochzustand JM_J . Eine
bemerkenswerte Folgerung dieses *Zweistufenmodells* ist, daß bei nicht-koinzidenter
Beobachtung des Augerelektrons diese Verbindung von den M_J -abhängigen *Inten-
sitäten* (Besetzungszahlen und Übergangswahrscheinlichkeiten) abhängt, für koin-

zidente Beobachtung des Augerelektrons mit dem vorausgehenden ⁴ Photoelektrons aber von den M_J -abhängigen *Amplituden*.

Die richtige und allgemeine Formulierung des Auger-Zerfalls erfordert die Behandlung des Prozesses in einem Schritt als Resonanz, eingebettet im Kontinuum der Doppelionisation. Dies ist das *Einstufenmodell*.

Den Ausführungen in [9] folgend, verschaffen wir uns zunächst eine Formulierung des Einstufenprozesses und können dann sehen, wie sich das Zweistufenmodell als Näherung daraus ergibt. Wir haben zu diskutieren, wann diese Näherung gerechtfertigt ist.

Die Wechselwirkung mit einem Photon kann zur Emission von zwei Elektronen mit Wellenzahlen $\vec{\kappa}_a$ und $\vec{\kappa}_b$ führen, wenn die Photonenenergie die Schwelle E_I^{++} für Doppelionisation übersteigt. Die Energieerhaltung fordert dann

$$\hbar\omega = \epsilon_a + \epsilon_b + E_I^{++}, \quad (2.29)$$

worin ϵ_a und ϵ_b die kinetischen Energien der beiden Elektronen sind. Der zugrundeliegende Prozeß ist einfach direkte doppelte Photoionisation. Die Energien in der Summe $\epsilon_a + \epsilon_b$ können ganz unterschiedlich verteilt sein [19]. Erst bei bestimmten höheren Energien (Resonanzenergien) kann man beobachten, wie sich die für Doppelionisation typischen Eigenschaften schlagartig verändern: die Zahl der emittierten Elektronen steigt, ihre Winkel- und Energieverteilung ist eine ganz andere. Die beiden Elektronen werden unterscheidbar; man spricht von einem Photoelektron und einem Augerelektron.

Einstufenprozeß allgemein. Wir betrachten den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Emission zweier Elektronen in die Raumrichtungen $\hat{\kappa}_a = (1/k_a)\vec{\kappa}_a$ und $\hat{\kappa}_b = (1/k_b)\vec{\kappa}_b$

$$\frac{d^4\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 d\epsilon_1 d\epsilon_2}(\hat{\kappa}_a, \hat{\kappa}_b) \propto \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i M_f} \sum_{m_{s_a} m_{s_b}} |T_{fi}(\vec{\kappa}_a m_{s_a}, \vec{\kappa}_b m_{s_b}; \hbar\omega)|^2 \delta(\hbar\omega - \epsilon_a - \epsilon_b - E_I^{++}). \quad (2.30)$$

Die Summen über Magnet- und Spinquantenzahlen sind notwendig, weil wir diese Eigenschaften nicht beobachten und daher alle Komponenten zum Meßergebnis beitragen. Die Deltafunktion sichert die Energieerhaltung gemäß (2.29). Uns interessiert natürlich das Übergangsmatrixelement T_{fi} und dessen Abhängigkeit von den Wellenzahlen $\vec{\kappa}_a, \vec{\kappa}_b$ und Spinprojektionen m_{s_a}, m_{s_b} sowie der Photonenenergie $\hbar\omega$. Nach [24, zit. nach [9]] besteht es aus zwei Beiträgen:

$$\begin{aligned} T_{fi}^{lin.pol.}(\vec{\kappa}_a m_{s_a}, \vec{\kappa}_b m_{s_b}) &= \langle f; \chi^{(-)}(\vec{\kappa}_a m_{s_a}, \vec{\kappa}_b m_{s_b}) | \sum z | i \rangle \\ &+ \sum_{\nu} \int_0^{\infty} \frac{\langle f; \chi^{(-)}(\vec{\kappa}_a m_{s_a}, \vec{\kappa}_b m_{s_b}) | V_c | \chi_{\nu}(\tau) \rangle \langle \chi_{\nu}(\tau) | \sum z | i \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b + E_I^{++} - \mathbb{E}_{\nu}(\tau)} d\tau. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Der erste Beitrag beschreibt die direkte doppelte Photoionisation. Der Photonenoperator (hier mit $\sum z$ abgekürzt) wirkt auf den Ausgangszustand $|i\rangle$ und überführt ihn in den doppelt geladenen Ausgangszustand $|f\rangle$ und zwei emittierte Elektronen. (Das hochgestellte Minuszeichen weist auf die notwendige asymptotische Randbedingung hin.)

Der zweite Beitrag beinhaltet Resonanzen im Ionisationskontinuum, für die es wohldefinierte Zwischenzustände $\chi_{\nu}(\tau)$ gibt. Diese Resonanzen werden nicht nur durch diskrete Zustände erzeugt, sondern auch durch Kontinua, d. h. jeder

⁴Im Sinne des Zweistufenmodells wird das Photoelektron zuerst emittiert. Wegen seiner geringeren Energie verläßt es das Atom aber langsamer als das Augerelektron, welches zuerst detektiert wird.

durch ein bestimmtes ν gekennzeichnete Zwischenzustand steht für eine Reihe von Einelektronenanregungen einschließlich des Kontinuums. Jeder Zwischenzustand, zusammen mit seinem charakteristischen Energie- (Resonanz-)nenner, verbindet die Photoionisationsamplitude (Operator $\sum z$) mit dem strahlungslosen (Auger-)Übergang (Operator der Coloumbwechselwirkung V_c). Die Summe über ν erstreckt sich auch über die Drehimpulse J_ν und Magnetquantenzahlen M_ν aller Zwischenzustände. Die Integration über τ schöpft die Ionisationskontinua aller Zwischenzustände aus. Weil auch Anregungsprozesse beteiligt sind, muß man das Integral auch als Summation negativer τ -Werte verstehen. Die zahlreichen Möglichkeiten für Zwischenzustände $\chi_\nu(\tau)$ und der Gebrauch voller Zweielektronen-Wellenfunktionen $\chi^{(-)}(\vec{\kappa}_a m_{s_a}, \vec{\kappa}_b m_{s_b})$ im Ausgangskanal sind die typischen Zutaten für die Behandlung des Auger-Prozesses als Einstufenprozeß.

Einstufenprozeß mit wohldefiniertem Zwischenzustand. Einige Näherungen sind nötig, um die allgemeine Formel (2.31) für spezifische Anwendungen besser handhabbar zu machen und, im Besonderen, für einfache Fälle zum Zweistufenmodell zu kommen.

Zunächst vernachlässigt man die Photodoppelionisation. Das ist oft berechtigt, weil ihr Wirkungsquerschnitt für äußere Schalen, und damit auch die zugehörige Amplitude, viel kleiner ist als der Wirkungsquerschnitt für einfache Photoionisation aus einer inneren Schale. Dann jedoch haben die beiden Elektronen stark unterschiedliche Energien, sind also im Phasenraum völlig unterschiedlich verteilt und interferieren kaum. Daher klassifiziert man den Auger-Prozeß als Hauptprozeß und nicht als Satellit, auch wenn er von einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung herrührt.

Sehr oft kann die Summation über ν auf einen einzigen Zustand beschränkt werden, weil ein wohldefinierter Lochzustand in der inneren Schale existiert (gekennzeichnet durch den Index p). Die Voraussetzung dafür ist, daß die den Zwischenzustand charakterisierenden Größen wohldefiniert sind, d. h. Energie E_p^+ , Drehimpuls J_p mit Projektion M_p und Parität π_p . Außerdem darf die natürliche Halbwertsbreite Γ_p nicht zu groß sein, denn die Lebensdauer dieses Zwischenzustands muß lang genug sein. Schließlich muß der Zwischenzustand von Nachbarzuständen energetisch klar separiert sein, d. h. der Energieunterschied muß deutlich größer als die Halbwertsbreiten sein, damit es keine überlappenden Zustände gibt, die gemäß zeitunabhängiger Störungstheorie aneinander koppeln könnten.

Ein Gegenbeispiel, wo dies nicht erfüllt ist, ist die $4p$ -Photoionisation von Xenon. Dort gibt es sehr starke Coster-Kronig-Übergänge $4p_j \rightarrow 4d^{-2}kl$, besonders $4p_j \rightarrow 4d^{-2}4f$, die zu einer derart starken Elektron-Elektron-Korrelation führen, daß das Einteilchenmodell mit einem wohldefinierten Loch gänzlich zusammenbricht [9, S.334].

Wenn nun ein wohldefinierter Zwischenzustand JM_J existiert, kann die komplexe Energie angenähert werden zu $\mathbb{E}_p(\tau) \approx E_p^+ + \tau - i\Gamma_p$. Die Summe erstreckt sich nur noch über die Magnetquantenzahlen M_p . Mit dem Energieüberschuß (*excess energy*) $E_{exc,p} = \hbar\omega - E_p^+$ lautet die Übergangsamplitude nun

$$T_{fi}^{lin.pol.} = \sum_{M_p} \int_0^\infty \frac{\langle f; \chi^{(-)}(\vec{\kappa}_a m_{s_a}, \vec{\kappa}_b m_{s_b}) | V_c | \chi_p(M_p, \tau) \rangle \langle \chi_p(M_p, \tau) | \sum z | i \rangle}{E_{exc,p} - \tau + i\Gamma_p/2} d\tau. \quad (2.32)$$

Für eine konkrete Rechnung setzt man nun die Wellenfunktionen der Zustände als Slater-Determinanten ein und kann das Matrixelement auswerten. Wenn diese Wellenfunktionen aus Einelektronen-Orbitalen einer *gemeinsamen* Basis konstruiert werden (z. B. wasserstoffähnliche Zustände, *frozen core approximation*), dann wirkt der Photonenoperator $\sum z$ als Einteilchenoperator. Er verändert nur *ein* Or-

bital, zum Beispiel $2pm_{l_i}^{m_{s_i}} \rightarrow \tau lm_l^{m_s}$. Rechts stehen dabei jene Zwischenzustände, für die nun das Matrixelement des Coulomb-Operators V_c ausgewertet werden muß. Er ist ein *Zweiteilchenoperator*, beschreibt also die Wechselwirkung von höchstens *zwei* unterschiedlichen Orbitalen auf beiden Seiten des Matrixelements. Dies reduziert die in Frage kommenden Möglichkeiten auf zwei. Die Integration und die Summationen sind dann trivial, es bleiben zwei Terme mit je einer Summe über die Magnetquantenzahlen übrig:

$$T_{fi}^{lin.pol.} = (-1) \sum_{M_p} \frac{\langle f; \vec{\kappa}_b^{(-)} m_{s_b} | V_c | J_p M_p \rangle \langle J_p M_p; \vec{\kappa}_a^{(-)} m_{s_a} | \sum z | i \rangle}{E_{exc,p} - \epsilon_a + i\Gamma_p/2} \quad (2.33)$$

$$+ \sum_{M_p} \frac{\langle f; \vec{\kappa}_a^{(-)} m_{s_a} | V_c | J_p M_p \rangle \langle J_p M_p; \vec{\kappa}_b^{(-)} m_{s_b} | \sum z | i \rangle}{E_{exc,p} - \epsilon_b + i\Gamma_p/2}.$$

Diese Formel ist bezüglich der Elektronen a und b antisymmetrisch; eine Vertauschung liefert einen Phasenfaktor (-1) , der wegen des Betragsquadrats nicht am Wirkungsquerschnitt (2.30) ändert. Der Wirkungsquerschnitt ist demnach symmetrisch bezüglich der Vertauschung $a \leftrightarrow b$.

Zweistufenprozeß mit wohldefiniertem Zwischenzustand. An Gleichung (2.33) kann man sehen, daß die beiden Beiträge jeweils für $\epsilon_a = E_{exc,p}$ und $\epsilon_b = E_{exc,p}$ eine Resonanz haben. Im Folgenden nehmen wir an, daß diese Energien *unterschiedlich* sind und daher nur einer der beiden Resonanznenner wichtig ist. Um den Wirkungsquerschnitt zu berechnen, setzen wir (2.33) in (2.30) ein und integrieren über eine Energievariable. Wegen der Energieerhaltung, die durch die Deltafunktion wiedergegeben wird, ist $\epsilon_b^0 = \hbar\omega - \epsilon_a^0 - E_I^{++}$. Dies erlaubt uns, die beiden Elektronen zu unterscheiden. Wir identifizieren a als Photoelektron (Energie ϵ_a^0) und b als Augerelektron (Energie ϵ_b^0). Der Wirkungsquerschnitt zeigt dann eine Lorentzsche Resonanz bei der Auger-Energie $\epsilon_b = E_{exc,p}$ mit Halbwertsbreite Γ

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2}(\hat{\kappa}_a \hat{\kappa}_b) \propto \frac{1}{(\epsilon_a^0 - \epsilon_a)^2 + \Gamma^2/4} \frac{1}{2J_i + 1} \quad (2.34)$$

$$\times \sum_{M_i M_f} \sum_{m_{s_a} m_{s_b}} \left| \sum_{M_J} \langle f; \vec{\kappa}_b^{(-)} m_{s_b} | V_c | J M_J \rangle \langle J M_J; \vec{\kappa}_a^{(-)} m_{s_a} | \sum z | i \rangle \right|^2$$

Die Matrixelemente sind *on the energy shell* zu verstehen, also gilt

$$\epsilon_a^0 = \epsilon_{Ph}^0 = E_{exc} = \hbar\omega - E_I^+ \quad (2.35a)$$

$$\epsilon_b^0 = \epsilon_A^0 = E_I^+ - E_I^{++}. \quad (2.35b)$$

Dies beschreibt den Auger-Prozeß als *Zweistufenprozeß*. Zunächst findet über den Dipoloperator $\sum z$ eine Photoionisation statt, bei der das Photoelektron emittiert wird und den wohldefinierten Lochzustand JM_J hinterläßt. Dann geschieht der Auger-Zerfall, bei dem die im Coulomb-Operator wiedergegebene Elektron-Elektron-Wechselwirkung zur Auffüllung des Lochs und Emission des Augerelektrons führt. Wir erhielten das Ergebnis durch Weglassen eines Terms in der antisymmetrischen Formel (2.33), wir ignorieren also die Austauscheffekte zwischen den Elektronen wegen ihrer hohen Energiedifferenz. Schließlich bemerken wir noch, daß sich die Halbwertsbreite Γ des Zwischenzustands nach der Photoionisation genau als Halbwertsbreite der Energieverteilung der Augerelektronen wiederfindet. Das war wegen der Energieerhaltung zu erwarten, denn die Photonenenergie $\hbar\omega$ und die Bindungsenergie E_I^{++} in (2.29) liegen fest und sind scharf definiert, da sie Energieeigenwerte sind; die Summe der Photo- und Augerelektronenenergien muß konstant sein, und so überträgt sich die Linienform der Photoemission auf die Augeremission.

Wenn das Zweistufenmodell gilt, kann man durch Augerelektronenspektroskopie zumindest auf energetische Eigenschaften der Zwischenzustände zurückschließen. Hier bietet die Augerelektronenspektroskopie einen zur Photoelektronenspektroskopie alternativen Zugang an.

Eine besondere Anwendung des Zweistufenmodells ist die nicht-koinzidente Beobachtung der von Photonen ausgelösten Augerelektronenemission, wie sie im hier betrachteten Experiment vorliegt. Man integriert dazu über die nicht beobachtete Emissionsrichtung des Photoelektrons $\hat{\kappa}_a$.

Die unter dem Betragsquadrat stehende Summe über M_J in (2.34) kann man zerlegen in Diagonalterme

$$\sum_{M_J} |\langle f; \vec{\kappa}_b^{(-)} m_{s_b} | V_c | J M_J \rangle|^2 |\langle J M_J; \vec{\kappa}_a^{(-)} m_{s_a} | \sum z | i \rangle|^2 \quad (2.36)$$

und Kreuzterme der Form

$$\begin{aligned} & \sum_{M_J \neq M_{J'}} \langle f; \vec{\kappa}_b^{(-)} m_{s_b} | V_c | J M_J \rangle \langle J M_J; \vec{\kappa}_a^{(-)} m_{s_a} | \sum z | i \rangle \\ & \times \langle f; \vec{\kappa}_b^{(-)} m_{s_b} | V_c | J M_{J'} \rangle^* \langle J M_{J'}; \vec{\kappa}_a^{(-)} m_{s_a} | \sum z | i \rangle^*. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Wie das folgende Symmetrieargument zeigt, müssen die Kreuzterme verschwinden. In der Dipolnäherung bei linear polarisiertem Licht wählt man als Quantisierungsachse die Richtung des elektrischen Feldvektors. Für zufällig orientierte Atome ist dies die einzige Vorzugsrichtung. Weil man im Ausgangszustand nur einen Konstituenten des Systems, nämlich das Augerelektron beobachtet, muß dessen Winkelverteilung die axiale Symmetrie um den elektrischen Feldvektor behalten. Der Wirkungsquerschnitt ist nur vom Polarwinkel θ abhängig, nicht aber vom Azimut ϕ . Da die Kreuzterme durch einen Phasenfaktor $\exp(i(M_J - M_{J'})\phi)$ miteinander verbunden sind, kann es eine axiale Symmetrie nur geben, wenn die ϕ -abhängigen Terme verschwinden. Die Diagonalterme aber bleiben, und die Summation kann vorgezogen werden. Man erhält eine Formel für das *Zweistufenmodell*:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\epsilon, \hat{\kappa}) \propto \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(\epsilon_{Auger}^0 - \epsilon)^2 + \Gamma^2/4} \sum_{M_J} P_{Auger}(J M_J, \theta) a_{Photo}(J M_J). \quad (2.38)$$

Diese Größe beschreibt die winkelabhängige Intensität von Augerelektronen, die in ein Raumwinkelelement $d\Omega$ in der Richtung $\hat{\kappa} = (\theta, \phi)$ bezüglich der durch den elektrischen Feldstärkevektor definierten Quantisierungsachse des linear polarisierten Lichts emittiert werden. Der Lorentzsche Faktor vor der Summe beschreibt die natürliche Linienbreite. $a_{Photo}(J M_J)$ sind die Besetzungszahlen der Zwischenzustände $J M_J$ gemäß

$$a_{Photo}(J M_J) = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} \sum_{m_s} \int |\langle J M_J; \vec{\kappa}_{Photo}^{(-)} m_s | \sum z | i \rangle|^2 d\hat{\kappa}_{Photo}, \quad (2.39)$$

und P_{Auger} schließlich ist die *Auger-Übergangsrate*:

$$P_{Auger}(J M_J, \theta) = 2\pi \sum_{M_f} \sum_{m_s} |\langle \text{final ion } J_f M_f; \vec{\kappa}_{Auger}^{(-)} m_s | V_c | J M_J \rangle|^2. \quad (2.40)$$

Die Summen über Magnet- und Spinquantenzahlen sind notwendig, weil wir diese Unterzustände nicht selektieren können.

Abschließend rekapitulieren wir die Voraussetzungen, unter denen wir die Theorie abgeleitet haben. Die Formel (2.34) beschreibt die koinzidente Beobachtung des Augerelektrons mit dem vorausgehenden Photoelektron:

- zufällig orientierte Moleküle im Ausgangszustand;
- ein wohldefinierter Lochzustand in einer inneren Schale (auch ausgedrückt durch die Bedingung, daß die Feinstrukturaufspaltung groß gegen die Halbwertsbreite des Lochzustands sein muß);
- Vernachlässigung der Doppelphotoionisation;
- Entwicklung der Vielteilchen-Wellenfunktion als Slater-Determinante mit korrekter Symmetrie und Parität (Vernachlässigung der Wechselwirkungen im Ausgangskanal);
- Vernachlässigung der *post-collision interaction*;
- unterschiedliche Energien des Photo- und Augerelektrons;
- keine Störung des Zwischenzustandes durch innere/äußere Magnetfelder und/oder durch Ionenkollisionen.

Für die nicht-koinzidente Beobachtung des Augerelektrons allein nach Gleichung (2.38) kommt hinzu:

- Keine Beobachtung des Photoelektrons (oder des Ions⁵);
- die Quantisierungsachse liegt in Ausbreitungsrichtung für unpolarisiertes oder zirkular polarisiertes Licht, aber in Richtung des elektrischen Feldstärkevektors im Falle von linear polarisiertem Licht.

Erste Berechnungen der Auger-Übergangsamplitude wurden von Wentzel 1927 angestellt, kurz nach Veröffentlichung der Schrödingergleichung. In [3] findet man die zahlenmäßigen Resultate für C , N und O .

2.2 Moleküle

Hamiltonfunktion. Für eine quantenmechanische Beschreibung von Molekülen müssen wir eine gegenüber (2.5) erweiterte Hamiltonfunktion ansetzen, in der die Summe der kinetischen Energien aller Kerne und aller Elektronen sowie die Summe der Coulomb-Potentiale zwischen je zwei Teilchen enthalten sind. Für ein ruhendes Molekül aus K Atomkernen der Massen M_k , Ladungen Z_k und N Elektronen hat der Hamilton-Operator H die folgende Form:

$$H = T_e + T_K + V = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K) \quad (2.41)$$

Er besteht aus einer Summe der kinetischen Energien aller Elektronen $i = 1, \dots, N$, der Summe der kinetischen Energien aller Kerne $k = 1, \dots, K$ und der potentiellen Energie V , die von den Ortsvektoren \vec{r}_i aller Elektronen und \vec{R}_k aller Kerne gemäß dem Coulombschen Gesetz abhängt:

$$V = V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{k>k'}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^K \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{d_{i,k}} + \sum_{i>i'}^K \sum_{i'=1}^K \frac{1}{r_{i,i'}} \right) \quad (2.42)$$

⁵Dies würde nach dem Impulserhaltungssatz einen Rückschluß auf den Impuls des Photoelektrons zulassen.

mit den Abkürzungen

$$R_{k,k'} = |\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|, \quad d_{i,k} = |\vec{r}_i - \vec{R}_k|, \quad r_{k,k'} = |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}| \quad (2.43)$$

Die drei Doppelsummen beschreiben die abstoßende Kern-Kern-Wechselwirkung V_{KK} , die anziehende Kern-Elektron-Wechselwirkung V_{Ke} und die abstoßende Elektron-Elektron-Wechselwirkung V_{ee} . Dem negativen Term V_{Ke} verdanken die Moleküle die Möglichkeit, einen gebundenen Zustand einzugehen.

Leider ist diese Schrödingergleichung schon für das einfachste denkbare Molekül H_2^+ mit $N = 1$ und $K = 2$ nicht mehr analytisch lösbar. Um die Theorie dennoch weiter zu entwickeln und Eigenschaften der Moleküle aus dieser Gleichung abzuleiten, sind Näherungen nötig. Ein Proton ist 1836mal schwerer als ein Elektron; daher liegt es auf der Hand, daß die Bewegung der Kerne viel langsamer ist als die der Elektronen, wenn beide Impulse vergleichbarer Größenordnung haben. Man nimmt an, daß es für jede Kernkonfiguration $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K$ eine passende Elektronenverteilung gibt, die durch eine Wellenfunktion $\phi_n^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ beschrieben werden kann, und daß sich bei Veränderung der Kernkonfiguration die Elektronenhülle sofort entsprechend anpaßt.

Die kinetische Energie T_e der Elektronen ist im Vergleich zur kinetischen Energie T_K der Kerne groß. Daher kann der Näherungsansatz als Störungstheorie formuliert werden. Der Hamilton-Operator setzt sich dann zusammen aus einem Summanden H_0 , der das Molekül als starres Kerngerüst beschreibt, und einem Summanden H' , der die kinetische Energie der Kerne beschreibt. H' wird nun als Störoperator betrachtet. Die ungestörte Schrödingergleichung lautet

$$H_0 \phi_n^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_n^R \phi_n^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.44)$$

Lösungen des gestörten Systems beschreibt man als Reihenentwicklung in einer orthonormierten Basis von Wellenfunktionen $\phi_n^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ mit Entwicklungskoeffizienten χ_m

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K) = \sum_m \chi_m(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K) \phi_m^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.45)$$

Bei der weiteren Behandlung taucht eine Kopplungsmatrix c_{nm} auf, die hier nicht weiter besprochen werden soll. Bei der *Born-Oppenheimer-Näherung* werden die Elemente dieser Matrix vernachlässigt, damit entkoppeln die Gleichungen der Elektronenbewegung und der Kernbewegung. Das ist im Sinne der oben erläuterten Annahmen. Weitere Details sind in [29] und dort zitierten Quellen besprochen.

$$H_0 \phi_n^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_n^R \phi_n^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.46)$$

$$(T_K + E_n^R) \chi_{n,i}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K) = E_{n,i}^R \chi_{n,i}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K) \quad (2.47)$$

Die in der ersten Gleichung rechts stehenden Energien E_n hängen von der Kernkonfiguration als Parameter ab. Die Bewegung der Kerne wird durch die zweite Gleichung beschrieben, wo links ebenfalls diese Energien stehen. Hat man das Problem der Elektronendynamik aus der ersten Gleichung für alle möglichen Kernkonfigurationen gelöst und die Funktionen $E_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K)$ bestimmt, so kann man an die zweite Gleichung herangehen und die Kerndynamik berechnen.

Potentialkurven. Jede Funktion $E_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K)$ kann man als Potential auffassen, in dem sich das System der Kerne bewegt. Für diatomare Moleküle hängt es nur vom Kernabstand R ab; die Funktion $V(R)$ kann in einfachster Weise graphisch aufgetragen werden. Während man für H_2^+ und H_2 noch exakte Lösungen angeben kann, lassen sich Potentialkurven für kompliziertere Moleküle nur numerisch unter Anwendung von Näherungen und beschränkten Basissätzen berechnen. Die erste Berechnung haben Wetmore *et al.* [27] 1984 vorgenommen. Für neuere Daten siehe Lablanquie *et al.* [17] 1989 und Eland *et al.* [11] 2004.

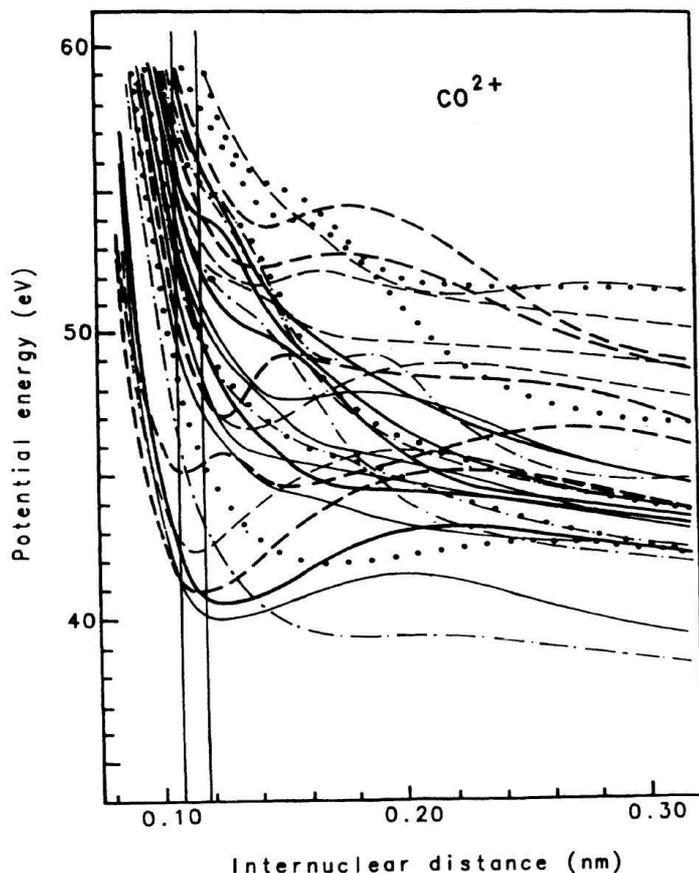


Abb. 2.2. Berechnete Potentialkurven für Elektronenzustände von CO^{2+} zwischen 35 und 60 eV. Der Liniestil gibt den Symmetriecharakter der Elektronenhülle an: stark $^1\Pi$, dünn $^3\Pi$, stark gestrichelt $^1\Sigma^+$, dünn gestrichelt $^3\Sigma^+$, gepunktet $^1\Delta$, strichpunktiert $^3\Sigma^-$. Die senkrechten Linien begrenzen den Franck-Condon-Bereich für den Übergang aus CO^+ an. Entnommen aus [17].

Nomenklatur. Die Elektronenzustände, welche in (2.47) mit dem Laufindex n bezeichnet sind, klassifiziert man nach ihrer Symmetrie und Spinmultiplizität. Der Grundzustand, das ist der elektronische Zustand, für den das Potentialminimum am tiefsten liegt, ist durch ein vorangestelltes X gekennzeichnet. Innerhalb des Triplettsystems erhalten die Zustände mit steigender Energie große Buchstaben A, B, C, \dots bezeichnet. Singulettzustände erhalten kleine Buchstaben a, b, c, \dots . Nichtbindende Zustände bekommen traditionell keine Buchstaben, weil man an ihnen spektroskopisch keine Linien beobachten kann.

Non-Crossing Rule. Beim systematischen Vergleich der Potentialkurven findet man, daß Kreuzungen zwischen Potentialkurven gleicher Symmetrie verboten sind. J. v. Neumann und E. Wigner konnten dies bereits 1929 theoretisch bewiesen [5]: *Bei einer infinitesimalen Änderung des Kernabstandes können sich die elektronischen Zustände zweier Zustände gleicher Symmetrie nicht kreuzen.* Ein klares Beispiel dafür ist bei $R \approx 0.12$ nm zwischen der zweiten und dritten $^1\Sigma^+$ -Kurve in Abb. 2.2 (stark gestrichelte Linien) zu sehen. Bei $R \approx 0.2$ nm liegt eine weitere vermiedene Kreuzung zwischen der ersten und zweiten Potentialkurve dieser Symmetrie.

Vermiedene Kreuzungen bieten eine besondere Herausforderung an die numerischen Methoden; man erhält leicht unzuverlässige Ergebnisse.

Experimentell gibt es die Möglichkeit, durch Messung der Energiedifferenzen in den rotovibronischen Spektren die Form der Potentialtrichter sehr genau abzutasen. Darauf kommen wir bei der Auswertung unserer Daten noch zurück.

2.2.1 Kerndynamik

Vibrationszustände. Wir betrachten diatomare Moleküle mit den Kernmassen m_1, m_2 . Aus der Homogenität des Raumes folgt, daß die Potentiale in H_0 nur von Koordinatendifferenzen abhängen [4, S. 181]. Die Schrödingergleichung (2.47) für die Kernbewegung lautet daher einfach

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} + E_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \right) \chi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E \chi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \quad (2.48)$$

Die Form dieser Gleichung ist einem Zweikörperproblem der Himmelsmechanik, etwa Sonne und Erde, sehr ähnlich. Hier wie dort können wir eine Transformation auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten vornehmen, nämlich

$$\vec{R}_S = (m_1 \vec{R}_1 + m_2 \vec{R}_2) / (m_1 + m_2) \quad (2.49)$$

$$\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \quad (2.50)$$

Mit der reduzierten Masse $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ und der Schwerpunktsmasse $m = m_1 + m_2$ lautet Gleichung (2.48) nun

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_S^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{R}) \right) \tilde{\chi}_n(\vec{R}_S, \vec{R}) = E \tilde{\chi}_n(\vec{R}_S, \vec{R}) \quad (2.51)$$

wobei der Operator der potentiellen Energie aus der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung der Kerne mit Ladungszahlen Z_1, Z_2 und dem negativen Beitrag der Elektronenenergie E_n besteht:

$$V(\vec{R}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}|} + E_n(\vec{R}) \quad (2.52)$$

Da das Potential nicht von der Schwerpunktskoordinate abhängt, kann diese Gleichung nach den beiden Koordinaten separiert werden. Der Produktansatz

$$\tilde{\chi}_n(\vec{R}_S, \vec{R}) = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_S) \Phi(\vec{R}) \quad (2.53)$$

zeigt, daß die Schwerpunktsbewegung durch eine ebene Welle mit Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{K}$ beschrieben wird. Das Molekül macht eine gleichförmige Bewegung, wie man es in der klassischen Betrachtung nach dem Trägheitsgesetz erwartet. Praktisch ist dieser Impuls im Laborsystem unseres Experiments durch die Jetgeschwindigkeit bestimmt.

Der Energieeigenwert in (2.51) ist gegeben durch

$$E_n = \tilde{E}_n + \frac{\hbar^2 |\vec{K}|^2}{2m}, \quad (2.54)$$

wobei \tilde{E}_n der Bewegung der Kerne gegeneinander herrührt, der Bruchterm hingegen die Translationsenergie des Systems angibt.

Die übrig bleibende Gleichung für die Relativbewegung kann nun ganz analog zum Wasserstoffatom behandelt werden [4, S. 182 ff.]. Man geht davon aus, daß

das Potential $V(\vec{R})$ kugelsymmetrisch ist, d. h. nur vom Betrag $R = |\vec{R}|$ abhängt. Das entspricht der Isotropie des Raumes. Wie beim Wasserstoffatom führt man Polarkoordinaten ein, deren Polachse die Molekülverbindungsachse ist. Damit läßt sich die Kernwellenfunktion weiter in einen Winkel- und einen Radialteil separieren. Die Molekülverbindungsachse wird damit zur Quantisierungsachse, bezüglich derer Drehimpulsquantenzahlen J und M definiert sind. Für den Radialteil lautet die Schrödingergleichung nun

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{mR} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2mR^2} + V(R) \right) f(R) = \tilde{E} f(R). \quad (2.55)$$

Die Energie \tilde{E} ist $(2J+1)$ -fach entartet, weil M in der Gleichung nicht vorkommt. Für die weitere Behandlung machen wir zwei Näherungen, die zu leicht verständlichen Ergebnissen führen.

- Der Ausdruck $-\frac{\hbar^2}{mR} \frac{\partial}{\partial R}$ ist gegen die anderen Terme in (2.55) vernachlässigbar (Entkopplung von Vibration und Rotation), und
- das Potential ist um einen Gleichgewichtsabstand R_e herum näherungsweise harmonisch, d. h. $V(R) \approx V(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$.

Im Fall $J = 0$ wird aus (2.55) die Schrödingergleichung eines harmonischen Oszillators, wenn wir die Konstante $V(R_e)$ auf die rechte Seite bringen und dem Energieeigenwert zuschlagen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \right) f(R) = (\tilde{E} - V(R_e))f(R) = E_\nu f(R) \quad (2.56)$$

Die Grundzustandswellenfunktion ist dann eine Gaußsche Glockenkurve

$$f(R) = N \exp\left(-\frac{m\omega(R - R_e)^2}{2\hbar}\right), \quad (2.57)$$

deren Schwerpunkt bei R_e liegt und deren Breite umgekehrt proportional zu $\sqrt{m\omega}$ ist. Die Frequenz hängt mit der "Federkonstanten" k gemäß $\omega = \sqrt{k/m}$ zusammen.

Die angeregten Zustände lassen sich daraus nach der quantenmechanischen Theorie des harmonischen Oszillators leicht durch Erzeugungsoperatoren berechnen. Für die Energieeigenwerte gilt

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega. \quad (2.58)$$

Daran sieht man, daß die Kerne längs ihrer Verbindungsachse eine harmonische Schwingung ausführen können. Diese Bewegung kommt nie zum Stillstand; bei $\nu = 0$ ist die Nullpunktsenergie immer noch $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist proportional zu $|f(R)|^2$. Je enger der Potentialtopf in $V(R)$ ist, desto größer wird k und damit wird auch die Gaußkurve der Grundzustandswellenfunktion schmaler.

Die Amplitude der Kernschwingung ist in jedem Fall viel kleiner als der Gleichgewichtsabstand. Daher können wir in dem Term $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2mR^2}$ von (2.55) R durch R_e ersetzen und den Term als Konstante zum Energieeigenwert des harmonischen Oszillators nehmen. Im Nenner sehen wir, daß der Term mR_e^2 gleich dem Rotationsträgheitsmoment Θ um eine Achse ist, die senkrecht zur Molekülverbindungsachse durch den gemeinsamen Schwerpunkt der beiden Kerne geht. Damit lautet der Energieterm des *rotovibronischen Spektrums* schließlich ($J = 0, 1, \dots$)

$$\tilde{E} = V(R_e) + \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\Theta}. \quad (2.59)$$

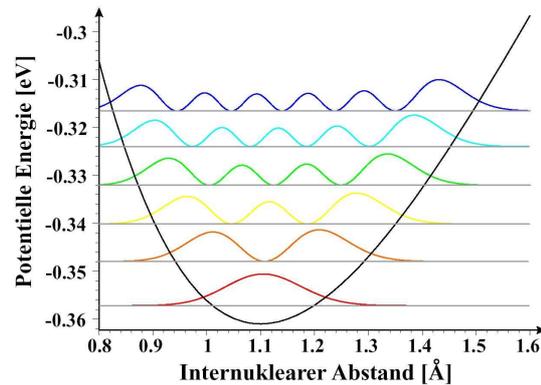


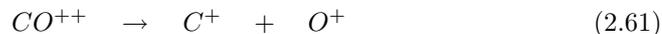
Abb. 2.3. Betragsquadrate der Kernwellenfunktionen für Grundzustand und einige angeregte Zustände, berechnet für ein Morse-Potential. Für ein harmonisches Potential sieht es ganz ähnlich aus. Man sieht, daß für angeregte Zustände die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Rand jeweils am größten ist. Entnommen aus [29].

Um die Wechselwirkung der Kernbewegung mit elektromagnetischer Strahlung (wie sichtbares Licht, Infrarot oder Radiowellen) zu beschreiben, muß man in den Hamiltonoperator (2.41) einen Kopplungsterm einführen, analog zu (2.20). Man bekommt einen Dipoloperator entsprechend (2.21). Zur Auswertung der Matrixelemente kann man die Längenform betrachten und wird auf Integrale der Form

$$P_{mn} = \int \chi_m^*(\vec{r}) \vec{r} \chi_n(\vec{r}) dV \quad (2.60)$$

geführt. Diese führen dazu, daß auch homoatomare Moleküle ein elektrisches Dipolmoment haben; nach klassischen Überlegungen dürften solche wie H_2 , N_2 , O_2 kein Dipolmoment haben. Von (2.60) ausgehend beweist man die Auswahlregel, daß ein Dipolübergang mit einer Änderung der Schwingungsquantenzahl $\Delta v = \pm 1$ verbunden ist. Auf elektrischen Dipolübergängen beruhen verschiedene wichtige spektroskopische Untersuchungsmethoden wie die Infrarotspektroskopie oder die Raman-spektroskopie, mit deren Hilfe sich insbesondere chemische Analysen machen lassen.

Dissoziationskontinuum. Das harmonische Potential ist nur im Bereich des Gleichgewichtsabstandes eine brauchbare Näherung. Bei einem Dikation ist sofort klar, daß bei der *Dissoziation*



wegen der Coulomb-Abstoßung eine große Energie frei wird. Für $r \rightarrow \infty$ nähern sich die CO^{++} -Potentialkurven einer hyperbolischen Asymptote $D + C/r$. Dabei sind, je nach Anregungszustand der Fragmentionen, verschiedene *Dissoziationsenergien* D möglich. Zwischen Gleichgewichtsabstand und Unendlichkeit hat das Potential ein Maximum. Bei neutralen Molekülen flacht das Potential für große r ab und wird im Grenzfall getrennter Atome konstant.

Klassisch sind Zustände innerhalb der Potentialmulde gebunden, solche oberhalb frei. Quantenmechanisch kommt hinzu:

- Gebundene Zustände sind nur mit diskreten Energieeigenwerten möglich, etwa wie beim Harmonischen Oszillator berechnet. Dort, wo das Potential abflacht, rücken die Niveaus enger zusammen. Man spricht von der *Anharmonizität* des Potentials.

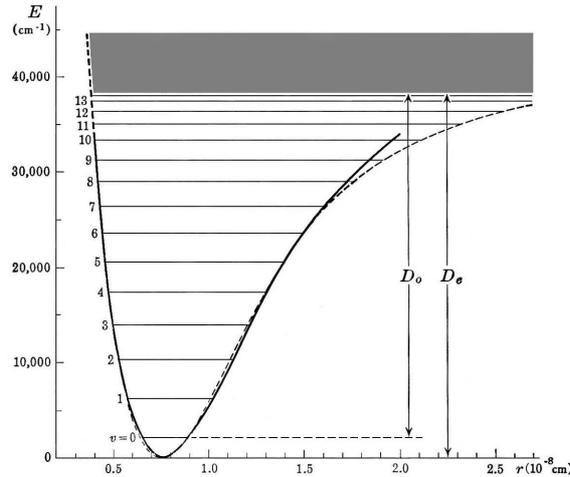


Abb. 2.4. Potentialkurve des H_2 -Grundzustands mit Vibrationsniveaus und dem darüber liegenden Kontinuum. Die durchgezogene Kurve ist nach Daten von Rydberg gezeichnet, die gestrichelte Kurve ist ein Morse-Potential. Entnommen aus dem klassischen Buch von Herzberg [5].

- Die freien Zustände bilden energetisch ein *Kontinuum*, d. h. im Energiespektrum sind beliebige Werte zugelassen. Ändert sich $E_{kin} = E - V(r)$ kaum noch mit r , so kann man die Kontinuumswellenfunktion gut durch eine Materiewelle nach de Broglie mit $p = \hbar k = \sqrt{2mE_{kin}}$ annähern.
- Es ist möglich, einen Potentialwall zu “durchtunneln”. Dies ist um so wahrscheinlicher, je niedriger und kürzer der Wall ist. Die gebundenen Zustände haben nurmehr endliche Lebensdauer, bevor sie durch Tunneln dissoziieren. Nach der Unschärferelation ist dann die Energie der gebundenen Zustände nicht mehr scharf definiert; die Linien sind um so diffuser, je kurzlebiger sie sind.
- Bei Kontinuumszuständen ganz knapp über dem Potentialmaximum kann es zu *above barrier resonance* kommen. [11]. Diese Erscheinung ist einem gebundenen Zustand mit einer sehr hohen Tunnelwahrscheinlichkeit ähnlich.

Bei der Angabe *Dissoziationsenergie* ist zu unterscheiden, ob man vom Potentialminimum ausgeht (D_e in Abb. 2.4) oder vom Vibrationsgrundzustand (D_0 in Abb. 2.4). Experimentell bestimmen kann man nur D_0 , theoretisch bestimmten Potentialkurven kann man nur D_e entnehmen.

Anharmonischer Oszillator. Zur Beschreibung der in Abb. 2.4 erkennbaren nicht gleichmäßigen Abstände hat man in der Spektroskopie zunächst eine empirische Formel eingeführt. Man kann sie durch Potentialmodelle wie das Morse-Potential motivieren, wovon wir hier jedoch absehen wollen. Die Termformel gibt die Energiewerte als Wellenzahl in der Einheit 1 Kayser = 1/cm an, wie es für die frühen spektroskopischen Untersuchungen mit Licht zweckmäßig war. Der Hauptbeitrag ist proportional zu $v + \frac{1}{2}$ und stimmt mit dem Modell des harmonischen Oszillators überein. Die Wahl des Symbols ω_e ist historisch bedingt und darf keinesfalls mit der Kreisfrequenz in (2.58) verwechselt werden.

$$G(v) = \omega_e \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.62)$$

Heute ist es üblich, die Koeffizienten so anzugeben, wie sie in der nach $(v + \frac{1}{2})$ entwickelten Potenzreihe vorkommen, allerdings hat man das negative Vorzeichen beim x_e beibehalten, damit $\omega_e x_e$ immer positiv wird.

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (2.63)$$

Zur Umrechnung SI-Einheiten muß $G(v)$ mit $hc \times 100 \frac{cm}{m}$ multipliziert werden; um den Wert in Elektronenvolt zu erhalten, ist durch e zu dividieren. Der Nullpunkt der absoluten Energieskala ist das theoretische Potentialminimum; die Differenz zur Nullpunktenergie gibt die Termformel selbst, $G(0) = D_e - D_0 \approx \omega_e/2$.

Das vorliegende Experiment zielt zwar nur darauf ab, Eigenschaften der Elektronenhülle zu untersuchen. Man kommt aber nicht umhin, sich mit der Kerndynamik zu befassen, weil es im Zusammenhang mit den Ionisationsprozessen in der Hülle oft auch Änderungen des rotovibronischen Zustandes gibt. Wie wir sehen werden, sind bestimmte Vorgänge in der Elektronenhülle überhaupt nur möglich, wenn die Kernbewegung dieses gestattet. Die unterschiedliche Aufteilung der Gesamtenergie eines Moleküls auf Elektronen und Kernbewegung führt außerdem dazu, daß die gemessenen Elektronen und Ionen energetisch um die entsprechenden Differenzen verschoben sind.

2.2.2 Molekülbindung, Elektronendynamik

Um die elektronische Struktur eines Moleküls zu bestimmen, muß die Schrödingergleichung (2.46) für jeden Kernabstand R gelöst werden. Dazu betrachten wir die zwei grundlegenden Lösungsansätze, nämlich die Valenzbindungstheorie und die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie). Aus der MO-Theorie ergibt sich die Nomenklatur der elektronischen Zustände eines Moleküls. Diese Bezeichnungweise müssen wir beherrschen, um die im Experiment gemessenen Ereignisse klassifizieren zu können. Wir gehen im Folgenden immer von einem diatomaren Molekül aus.

Valenzbindungstheorie. Wir erläutern diesen Ansatz, der auf Heitler und London zurückgeht, kurz anhand des Wasserstoffmoleküls H_2 . Wenn zwei Wasserstoffatome, wir nennen sie zur Unterscheidung A und B , unendlich weit entfernt sind, handelt es bei den Elektronen, die wir mit 1 respektive 2 bezeichnen, um unabhängige Teilchen. Die Wellenfunktion dieses Elektronensystems kann demnach als Produkt zweier Einteilchenwellenfunktionen angesetzt werden:

$$\psi = \psi_{1s,A}(\vec{r}_1) \psi_{1s,B}(\vec{r}_2) \quad (2.64)$$

wobei der Index $1s$ darauf hinweist, daß Grundzustandswellenfunktionen des Wasserstoffatoms benutzt werden. Den Elektronenspin lassen wir noch außer Betracht.

Wenn die Atomkerne aber einander nahe gebracht werden, durchdringen die Elektronenhüllen einander. Die Elektronen 1 und 2 sind ununterscheidbar. Daher ist eine Wellenfunktion, bei der die Elektronenkoordinaten ausgetauscht sind, ebenso berechtigt wie (2.64):

$$\psi = \psi_{1s,A}(\vec{r}_2) \psi_{1s,B}(\vec{r}_1). \quad (2.65)$$

Erfahrungsgemäß erwartet man, daß eine Linearkombination dieser Wellenfunktionen das System besser beschreibt als jede einzelne allein. Wir machen deshalb den Ansatz

$$\psi = \psi_{1s,A}(\vec{r}_1) \psi_{1s,B}(\vec{r}_2) \pm \psi_{1s,A}(\vec{r}_2) \psi_{1s,B}(\vec{r}_1). \quad (2.66)$$

(Formal gesprochen ist dies die Slater-Determinante zweier $1s$ -Wellenfunktionen, wenn richtig normiert wird.) Für ein Wasserstoffmolekül berechnet man die Energie

der beiden Elektronen zu

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (2.67)$$

darin sind $J < 0, K < 0$ und $S > 0$ gewisse Integrale über die Wellenfunktion [4]. Die Vorzeichen entsprechen (2.66). E_H ist die Energie eines einzelnen Wasserstoffatoms, der Bruch rechts repräsentiert die Kern-Kern-Abstoßung. Wegen der Vorzeichen bei J, K und S kann der mittlere Term negativ werden, und zwar so sehr, daß er die Kern-Kern-Abstoßung mehr als kompensiert und damit $E_+ < 2E_H$ wird. Das Wasserstoffmolekül stellt sich energetisch günstiger als zwei Atome – deshalb findet man Wasserstoff in der Natur meist als H_2 vor. Dieser günstige Fall ergibt sich aber nur für das Vorzeichen +; bei Vorzeichen – in (2.66) ergeben sich energetisch ungünstigere Werte $E_- > 2E_H$.

Man kann den Unterschied zwischen den beiden Linearkombinationen in (2.66) sehr anschaulich verstehen. Bei positivem Vorzeichen addieren sich die $1s$ -Wellenfunktionen im Bereich zwischen den Kernen; sie interferieren konstruktiv. Damit gibt es dort eine relativ hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen. Eine negative Ladungswolke zwischen den positiven Kernen hält diese zusammen. Das kommt in der Energieabsenkung zum Ausdruck. Bei negativem Vorzeichen aber löschen sich die Wellenfunktionen aus; sie interferieren destruktiv. Die negative Ladungswolke schirmt die Kerne nicht ausreichend gegeneinander ab, die Kerne stoßen einander ab, das Molekül ist instabil. Deshalb nennt man die Wellenfunktion im ersten Fall *bindend*, im zweiten Fall *antibindend*.

Um dem Pauli-Prinzip Genüge zu tun, müssen die Wellenfunktionen noch um Spinfaktoren ergänzt werden, die aber nichts an der oben ausgeführten Energiebetrachtung ändern. Im Grundzustand des H_2 wird die bindende Wellenfunktion mit zwei spin-antiparallelen Elektronen besetzt.

Molekülorbitaltheorie. Allgemeinere Anwendungen hat ein Verfahren, das auf Hund, Mulliken und Bloch zurückgeht. Die Orbitale werden dabei zuerst als Summe von Atomorbitalen konstruiert, die man LCAO nennt (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Aus den $1s$ -Orbitalen von Wasserstoffatomen lassen sich zwei LCAO bilden, nämlich ein symmetrisches (+) und ein antisymmetrisches (–):

$$\psi_{\pm} = N[\psi_{1s,A}(\vec{r}) \pm \psi_{1s,B}(\vec{r})]. \quad (2.68)$$

Die Normierungskonstante N muß passend gewählt werden. Besetzt man diese Wellenfunktionen mit einem Elektron, so beschreibt dies das Wasserstoff-Molekülion H_2^+ . Seine Bindungsenergie ist

$$E_{\pm} = \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (2.69)$$

worin $C < 0$ und $D < 0$ wieder gewisse Integrale über die Wellenfunktionen sind [4]. Auch hier wird die Energie des Zustands mit Vorzeichen + negativ, weshalb er bindend heißt. Die Energie des antibindenden Zustands ist immer positiv.

Ein Vergleich mit (2.67) zeigt eine ähnliche Struktur des Ausdrucks für die Bindungsenergie, aber im Detail eine andere Gewichtung des Überlappintegrals S und andere Integrale im Nenner. Daher sind die berechneten Energien deutlich verschieden. Die Heitler-London-Methode liefert zwar energetisch bessere Resultate, die Hund-Mulliken-Bloch-Methode gestattet jedoch gerade bei komplexeren Molekülen eine überschaubare Systematik der Orbitale und wird deshalb bevorzugt. Eine Minimierung der Grundzustandsenergie läßt sich dann mithilfe des Variationsprinzips finden, indem man die Koeffizienten verändert, mit denen die Atomorbitale eingehen.

Um beide Elektronen eines H_2 -Moleküls zu beschreiben, geht man ähnlich vor wie beim Besetzen des $1s$ -Orbitals in He . Man bildet ein Produkt aus zwei LCAO und einem Spinfaktor, um dem Pauli-Prinzip Genüge zu tun. Aus Symmetrieüberlegungen folgt, daß sich der bindende Zustand nur dann erreichen läßt, wenn die Spins beider Elektronen antiparallel stehen. Dazu gehört das Singulett *gerader* Wellenfunktionen:

$$\Psi_g(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = \psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (2.70)$$

Der antibindende Zustand hat *ungerade* Wellenfunktionen. Diese Symmetrieeigenschaft bezieht sich auf eine Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Mitte der Molekülverbindungsachse.

Die betrachtete Elektronenverteilung ist rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse. Man spricht von einer σ -*Bindung*, in Anlehnung an den Buchstaben s zur Kennzeichnung der kugelsymmetrischen s -Wellenfunktionen mit Drehimpuls 0 beim Atom. Ein σ -Elektron hat ebenfalls Drehimpuls 0 um die Kernverbindungsachse.

Zur Beschreibung komplizierterer Moleküle muß die jeweilige Valenzelektronenkonfiguration der beteiligten Atome betrachtet werden. Wie aus s -Atomorbitalen σ -Molekülorbitale gebildet werden, sahen wir bereits. Wir legen die z -Achse unseres Koordinatensystems entlang der Kernverbindungsachse und wählen sie als Quantisierungsachse. Dann sind die p_z -Atomorbitale zylindersymmetrisch zur Kernverbindungsachse, ihre Superpositionen bilden ebenfalls ein σ -Molekülorbitale. Die beiden dazu senkrecht orientierten Atomorbitale p_x und p_y lassen sich jeweils zu einem bindenden und einen antibindenden Orbital kombinieren. Es ergeben sich nicht zylindersymmetrische Molekülorbitale, die mit Elektronenpaaren von antiparallelem Spin besetzt werden können und den p -Atomorbitalen ähneln. Man spricht deshalb von einer π -*Bindung*. Diese bewirken eine nicht ganz so starke Energieabsenkung wie die σ -Bindungen und gelten somit als schwächere Bindungen.

Aufbauprinzip. Um ein Molekül aufzubauen, gibt es drei Beschreibungsmöglichkeiten.

1. Man bringt die *getrennten Atome* zusammen, die das Molekül bilden. Aus den wohlbekannten Elektronenkonfigurationen der getrennten Atome werden Molekülorbitale gebildet. Die Regeln von Wigner und Witmer geben die möglichen Drehimpulszustände an [5]. Dies ist für uns von besonderem Interesse, um die Dissoziationskanäle des CO^{++} zu bestimmen.
2. Man teilt das *vereinigte Atom*. Das ist natürlich rein hypothetisch, erlaubt aber die richtige Bestimmung der Drehimpulszustände.
3. Schließlich kann man die mit der LCAO-Methode konstruierten Orbitale nach und nach besetzen und die Drehimpulse bestimmen.

Vereinigte Atome. Für den vereinigten Kern mit $Z = Z_A + Z_B$ kann man einem gebundenen Elektron kann man die Quantenzahlen nl eindeutig zuordnen. Spaltet man den Kern in zwei Teile mit $Z = Z_A$ und $Z = Z_B$, so entsteht aus dem kugelsymmetrischen ein zylindersymmetrisches elektrisches Feld, in dem sich das Elektron bewegt. Der Betrag der Projektion des Bahndrehimpulses um die Verbindungsachse (Betrag der Magnetquantenzahl) λ ist quantisiert und kann höchstens l betragen, $\lambda \leq l$. Ein solches Elektron heißt

$$nl\lambda \quad \text{zum Beispiel} \quad 1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma, \dots, 3d\delta, \dots \quad (2.71)$$

Für $R > 0$ gilt nl nur noch näherungsweise.

Getrennte Atome. Für $R \rightarrow \infty$ sind die Quantenzahlen nl für jedes Atom A und B definiert. Beim Zusammenbringen der Atome entsteht wiederum ein zylindersymmetrisches Feld, das einer Quantisierung von λ führt. Auch hier gilt $\lambda \leq l$. In der Nomenklatur wird nun, zur Unterscheidung von (2.71), diese Zahl vorangestellt:

$$\lambda nl \quad \text{zum Beispiel} \quad \sigma 1s, \sigma 2s, \sigma 2p, \pi 2p, \sigma 3s, \dots, \delta 3d, \dots \quad (2.72)$$

Manche Autoren schreiben auch $\sigma(1s), \sigma(2s), \sigma(2p), \pi(2p), \sigma(3s)$ und so weiter. Oft gibt ein Index an, aus welchem Atom das Orbital stammt, zum Beispiel $\sigma 1s_A, \sigma 1s_B$ und so weiter. Man beachte, daß die Quantenzahlen nl hier nicht denen im Grenzfall vereinigter Atom entsprechen. Im Falle gleicher Kernladungszahlen gibt es noch eine Unterscheidung in gerade und ungerade Orbitale [5], die wir für CO aber nicht benötigen.

Besetzen der Orbitale. Ähnlich wie beim Schalenmodell der Atome können die durch die LCAO-Methode konstruierten Orbitale mit Elektronen besetzt werden, wobei das Pauli-Prinzip zu beachten ist. Im Molekül sind die Hauptquantenzahl n und die Drehimpulsquantenzahl l nicht mehr wohldefiniert. Im Atom erlaubte die Kugelsymmetrie eine Separation der Schrödingergleichung, wobei n und l die Separationskonstanten waren. Wegen der Zylindersymmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse läßt sich im diatomaren Molekül nur eine Separation der Bewegung um diese Achse vornehmen. Sie liefert die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse λ , die für alle Kernabstände eine gute Quantenzahl ist. Die Aussagen über den Elektronenspin sind ebenfalls erhalten.

Die Bahndrehimpulse λ und Spins s mehrerer Elektronen können auch im Molekül auf unterschiedliche Weise miteinander koppeln. Wir brauchen für CO nur die LS -Kopplung zu betrachten. Der Gesamtbahndrehimpuls ist $\Lambda = \sum \lambda_i$, der Gesamtspin $S = \sum s_i$.

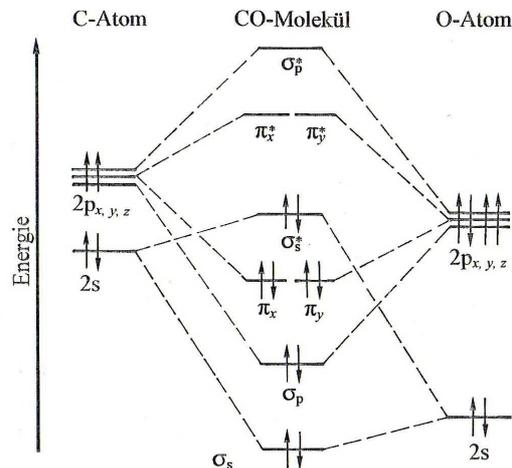


Abb. 2.5. MO-Diagramm des Kohlenstoffmonooxids. Links und rechts sind die Energieniveaus einzelner C - bzw. O -Atome dargestellt, in der Mitte die Energieniveaus der Molekülorbitale und ihre Besetzung im Grundzustand. Entnommen aus [6].

Für die Zählung der Molekülorbitale pflegt man kein einheitliches Schema. Auch sonst findet man vielfältige Abwandlungen in der Bezeichnungsweise. In Abb. 2.5 ist beispielsweise die Angabe von n weggelassen, da alle betrachteten Molekülorbitale

aus Atomorbitalen mit $n = 2$ konstruiert sind. Vielfach ist es üblich, antibindende Orbitale durch einen Index * kenntlich zu machen.

Nomenklatur. Analog zu den Termsymbolen für Atome sind die Termsymbole für diatomare Moleküle definiert:

$${}^{2S+1}\Lambda, \quad \text{zum Beispiel } {}^3\Pi \quad (2.73)$$

wobei für die Bahndrehimpulse $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ die griechischen Großbuchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ verwendet werden, analog zu den mit Kleinbuchstaben bezeichneten Drehimpulsen der Einelektronenzustände. $(2S + 1)$ ist wie beim Atom die Spinnmultiplizität.

Wenn ein Gesamtbahndrehimpuls Λ auf unterschiedliche Weise zustande kommt, sind die Kombinationsmöglichkeiten in der Regel miteinander entartet. Eine Ausnahme bildet der Σ -Term, der immer in Σ^+ und Σ^- aufspaltet. Die Zeichen + und – kennzeichnen die Parität dieser Zustände.

Bindung des CO-Moleküls. Mit dem bisher Gesagten können wir schon die Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffmonooxid erläutern. Die 1s-Orbitale des C und O sind an der Bindung nicht beteiligt. Die Konfigurationstabelle ist nach [5] aufgestellt. Zusätzlich ist das aus der Photoionisation aus der Kohlenstoff-K-Schale hervorgehende Ion $C(1s^{-1})O^+$ aufgenommen, das aber kein Grundzustand des CO^+ ist.

Z	Molekül	Konfiguration des Grundzustandes	Term	Bind.-O.
12	CO^{2+}	$(1s_C)^2(1s_O)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4$	$1\Sigma^+$	2
12	CO^{2+}	$(1s_C)^2(1s_O)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^3\sigma 2p$	${}^3\Pi$	2
13	CO^+	$(1s_C)^2(1s_O)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4\sigma 2p$	$2\Sigma^+$	$2\frac{1}{2}$
13	$C(1s^{-1})O^+$	$1s_C(1s_O)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$	$2\Sigma^+$	$2\frac{1}{2}$
14	CO	$(1s_C)^2(1s_O)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$	$1\Sigma^+$	3

In der Chemie berechnet man die *Bindungsordnung* als Differenz der bindenden und antibindenden Elektronenpaare. Für CO ist die somit $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$ (weitere Beispiele siehe Tabelle). Man spricht von einer Dreifachbindung. Die Strukturformel nach LEWIS $C \equiv O$ kann die Bindungsverhältnisse nicht zutreffend beschreiben; man ist genötigt, den Atomen Formalladungen gemäß $C^- \equiv O^+$ zuzuordnen, um die Oktettregel einzuhalten. Zwar hat CO ein elektrisches Dipolmoment. Es ist jedoch bei weitem nicht so groß, wie man aus Kernabstand und Formalladungen berechnet.

2.2.3 Auswahlregeln

Franck-Condon-Prinzip. Wenn der Zustand der Elektronenhülle wechselt, ändert sich damit auch das Potential, das die Kernbewegung beherrscht. Der Vibrationszustand ändert sich ebenfalls. Elektronische Übergänge sind von Vibrationsübergängen begleitet und heißen daher *vibronische* Übergänge. Die Überlegungen dazu fußen auf der Vorstellung, daß die Kerne sich sehr viel langsamer bewegen als die Elektronen, so daß die Umordnung der Elektronen in einem praktisch festen Kerngerüst geschieht. Das *Franck-Condon-Prinzip* ist die Näherung, daß die Kernkonfiguration sich nach dem elektronischen Übergang ändert und nicht währenddessen.

Im Rahmen der klassischen Mechanik kann man sich vorstellen, daß die Kernkonfiguration bei einem elektronischen Übergang keine Sprünge in Ort und Impuls machen kann. Die Übereinstimmung im Ort bedeutet, daß der Übergang im

Potentialdiagramm *vertikal* erfolgt. Mit der Forderung nach übereinstimmenden Impulsen kann man schon qualitativ erklären, warum beim vertikalen Sprung aus einem Grundzustand mit Impuls Null in eine zu größeren Kernabständen verschobene Potentialkurve höhere Schwingungszustände angeregt werden. Beim klassischen harmonischen Oszillator ist nämlich der Impuls an den Umkehrpunkten Null und im Gleichgewichtspunkt maximal. Eine vollkommene und quantitativ meist richtige Erklärung kann man jedoch nur quantenmechanisch formulieren.

Betrachten wir zunächst den elektrischen Dipolübergang. Die Intensität eines Überganges vom Zustand $|\epsilon v\rangle$ in den Zustand $|\epsilon' v'\rangle$ wird durch das Übergangsmatrixelement $\langle \epsilon' v' | \vec{\mu} | \epsilon v \rangle$ bestimmt. ϵ bezieht sich auf die Konfiguration der Elektronenhülle, v auf die Kernschwingung. Das elektrische Feld greift sowohl an den Elektronen (Ladung $-e$) als auch an den Kernen (Ladung $+Z_k e$) an. Der Dipoloperator kann in einen elektronischen Teil und einen nuklearen Teil aufgespalten werden:

$$\vec{\mu} = -e \sum_n \vec{r}_n + e \sum_k Z_k \vec{R}_k = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N \quad (2.74)$$

Die vibronische Wellenfunktion zum Zustand $|\epsilon v\rangle$ ist das Produkt der elektronischen Wellenfunktion ϕ mit der Kernwellenfunktion χ

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K) = \phi_\epsilon(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K) \chi_v(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K). \quad (2.75)$$

Zur Abkürzung setzen wir noch $\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ und $\mathbf{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K)$ und gehen damit in die Definition (2.17) des Übergangsmatrixelements ein:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon' v' | \vec{\mu} | \epsilon v \rangle &= \int \int \phi_{\epsilon'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_{v'}^*(\mathbf{R}) (\vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N) \phi_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_v(\mathbf{R}) dV_e dV_N \\ &= \int \chi_{v'}^*(\mathbf{R}) \left\{ \int \phi_{\epsilon'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \vec{\mu}_e \phi_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dV_e \right\} \chi_v(\mathbf{R}) dV_N \\ &+ \int \chi_{v'}^*(\mathbf{R}) \vec{\mu}_N \left\{ \int \phi_{\epsilon'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dV_e \right\} \chi_v(\mathbf{R}) dV_N \end{aligned}$$

Das zweite Integral verschwindet für $\epsilon' \neq \epsilon$, weil die Elektronenwellenfunktionen für jeden Wert von \mathbf{R} orthogonal sind, $\langle \epsilon' | \epsilon \rangle = \delta_{\epsilon', \epsilon}$. Demnach liefert der nukleare Dipoloperator überhaupt keinen Beitrag; es scheint so, als ob das elektrische Feld an den Kernen gar nicht angreifen würde. Aus der Überlegung heraus, daß Kerne viel schwerer als Elektronen sind, ist klar, daß die Kerne geringere Beschleunigungen erfahren. Das gänzliche Verschwinden des nuklearen Dipolmoments ist ein Artefakt, der sich erst aus Born-Oppenheimer-Näherung ergibt.

Beim ersten Integral nutzt man aus, daß in guter Näherung die Elektronenwellenfunktionen sich bei geringen Variationen des Kernabstandes um eine Gleichgewichtslage \mathbf{R}_e nicht ändern. Man setzt in dem inneren Integral über die Elektronenkoordinaten $\mathbf{R} = \mathbf{R}_e$, worauf die Integrale separieren:

$$\langle \epsilon' v' | \vec{\mu} | \epsilon v \rangle \approx \int \phi_{\epsilon'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}_e) \vec{\mu}_e \phi_\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{R}_e) dV_e \times \int \chi_{v'}^*(\mathbf{R}) \chi_v(\mathbf{R}) dV_N = \mu_{\epsilon' \epsilon} S_{v' v} \quad (2.76)$$

Das *Franck-Condon-Integral* $S_{v' v}$ ist das Überlappintegral der beiden Vibrationszustände v' und v . Nach Fermis *Goldener Regel* (2.19) ist die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{\epsilon v, \epsilon' v'} \propto |\langle \epsilon' v' | \vec{\mu} | \epsilon v \rangle|^2 = |\langle \epsilon' | \vec{\mu}_e | \epsilon \rangle|^2 S_{v' v}^2 \quad (2.77)$$

Bei einer spektralen Serie $\epsilon' \rightarrow \epsilon$ ändert sich der elektronische Teil praktisch nicht. Die relativen Intensitäten einer Serie sind daher proportional zu den *Franck-Condon-Faktoren*

$$q(v', v) = S_{v' v}^2 = \left| \int \chi_{v'}^*(\mathbf{R}) \chi_v(\mathbf{R}) dV_N \right|^2. \quad (2.78)$$

Eingehende Betrachtung der Abb. 2.3 zeigt, daß man die größten Franck-Condon-Faktoren in jenen Fällen erhält, wo die glockenförmige Wellenfunktion eines Vibrationsgrundzustandes oder die äußersten Schwingungsbäuche eines angeregten Zustandes überlappen. Das ist analog zu den klassischen Überlegungen. Man beachte aber, daß in die Integration über \mathbf{R} in (2.76) die Kernwellenfunktionen kohärent eingehen. Diese quantenmechanische Eigenschaft macht den Franck-Condon-Faktor empfindlich für Phasendifferenzen. Für andere Wechselwirkungsoperatoren, beispielsweise für strahlungslose Übergänge, kann das Franck-Condon-Prinzip analog bewiesen werden. Es gilt auch bei Photoionisation, Auger-Zerfall und Prädissoziation. An Stelle von $\mu_{\epsilon'\epsilon} = \langle \epsilon | \vec{\mu} | \epsilon \rangle$ treten Matrixelemente, für die wir im Folgenden einige Auswahlregeln erörtern.

Franck-Condon-Übergang zwischen gebundenen Zuständen. Für harmonische Potentiale lassen sich analytische Ausdrücke für die Franck-Condon-Faktoren entwickeln, wie Nicholls [22] gezeigt hat. Besonders einfach gestaltet sich die für Übergänge aus dem Vibrationsgrundzustand $v = 0$, wo die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zielzustände durch eine Poissonverteilung gegeben sind:

$$q(0, v) = \frac{u^v \exp(-u)}{v!}, \quad v \geq 0. \quad (2.79)$$

Der Übergangsparameter u ist definiert durch

$$u = \frac{2\mu c}{\hbar} \left(\frac{r'_e - r''_e}{\omega_e'^{-1/2} + \omega_e''^{-1/2}} \right)^2. \quad (2.80)$$

μ ist die reduzierte Masse des Moleküls, r'_e, r''_e sind die Gleichgewichtsabstände und ω'_e, ω''_e sind die spektroskopischen Konstanten der Ausgangs- und Zielzustände. Für identische ω_e vereinfacht sich (2.80) zu

$$u = \frac{\mu c \omega_e}{2\hbar} \Delta r_e^2, \quad (2.81)$$

worin $\Delta R_e = r'_e - r''_e$ die Verschiebung der Potentialminima gegeneinander ist. Der Franck-Condon-Faktor für $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ wird damit

$$q(0, 0) = \exp\left(-\frac{\mu c \omega_e}{2\hbar} \Delta r_e^2\right), \quad (2.82)$$

siehe auch [2].

Auswahlregeln für Dipolstrahlung. Das Integral im elektronischen Übergangsmatrixelement für Dipolstrahlung $\mu_{\epsilon'\epsilon} = \langle \epsilon | \vec{\mu} | \epsilon \rangle$ verschwindet nur dann nicht, wenn gewisse Regeln eingehalten sind. Allgemein gilt für Dipolstrahlung [5, S. 240 ff.]

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ (Gesamtdrehimpuls einschl. Kernrotation)} \quad (2.83)$$

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow - \text{ (Parität)} \quad (2.84)$$

Die Gültigkeit weiterer Auswahlregeln hängt davon ab, wie die Bahndrehimpulse und Spins der Elektronen miteinander koppeln. Für CO gilt näherungsweise der Kopplungsfall (a) nach Hund [5, S. 219]. Man nimmt an, daß die Wechselwirkung der Kernrotation mit der Elektronenbewegung sehr klein ist, die Elektronenbewegung selbst aber an die Kernverbindungsachse koppelt. Die Projektionen von Bahndrehimpuls und Spinsumme liegen in Kernverbindungsachse, $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Mit dieser Annahme gelten die weiteren Auswahlregeln

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \text{ (Bahndrehimpuls)} \quad (2.85)$$

$$\Delta \Sigma = 0 \text{ (Spin)}. \quad (2.86)$$

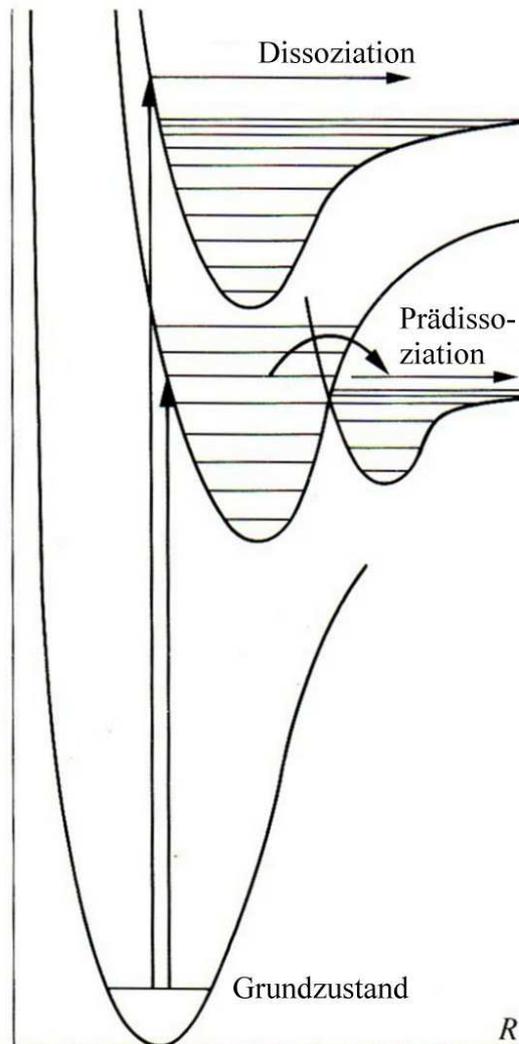


Abb. 2.6. Direkte Dissoziation durch Sprung auf eine nichtbindende Potentialkurve und Prädissociation durch Sprung in eine bindende Potentialkurve und anschließenden Übergang in ein nichtbindendes Potential. Nach [2].

(2.83) und (2.84) gelten streng. Die Übergangsfrequenzen liegen in der Größenordnung 10^{-11} s. (2.86) bedeutet ein Interkombinationsverbot zwischen dem Singulett- und Triplettsystem. Diese Regel gilt nicht mehr streng, wenn es Spin-Bahn-Kopplung gibt. Eine Mischung der Singulett- und Triplettszustände ergibt sich störungstheoretisch aus dem Term (2.8) im Hamiltonoperator [2]; der Effekt nimmt mit steigender Kernladungszahl zu. Übergänge mit $\Delta\Sigma \neq 0$ heißen *verboten*. Ihre Übergangswahrscheinlichkeiten sind um einige Größenordnungen kleiner als jene der erlaubten Übergänge.

Auswahlregeln für strahlungslose Übergänge. Für die anders gearteten Matrixelemente strahlungsloser Übergänge wie Auger-Zerfälle oder Prädissociationen gelten noch schärfere Auswahlregeln, die R. de L. Kronig erstmals abgeleitet hat [5,

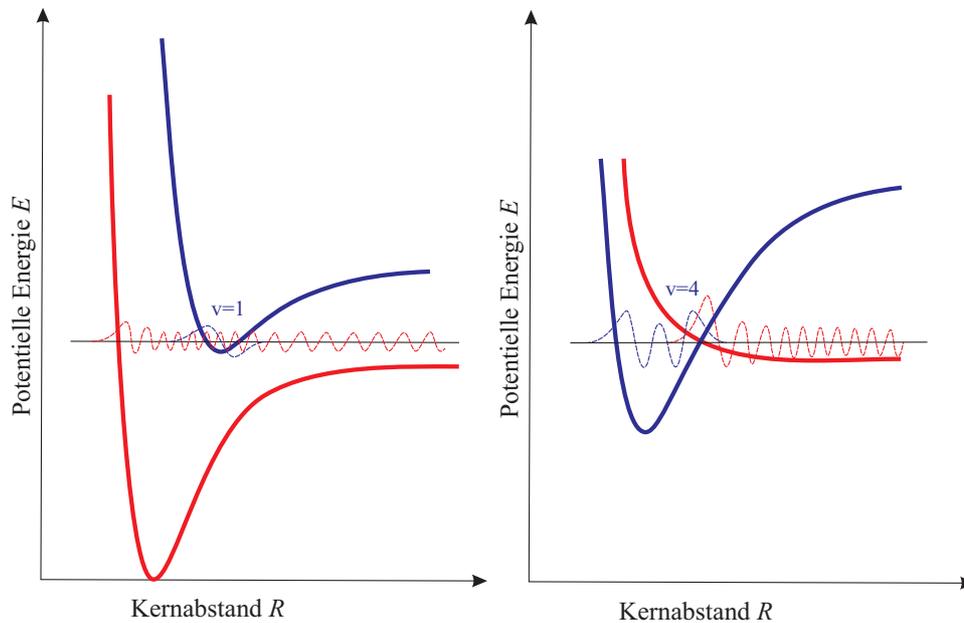


Abb. 2.7. Zur Abschätzung der Franck-Condon-Faktoren bei der Prädissoziation. Links: Destruktive Interferenz zwischen gebundenem Zustand und Kontinuumswellenfunktion, daraus resultiert ein kleiner FC-Faktor. Rechts: An einer Kreuzung von Potentialkurven gibt es kaum destruktive Interferenz, es resultiert ein großer FC-Faktor. Nach [5].

S. 285 ff]. Sie lauten für den Kopplungsfall (a) nach Hund:

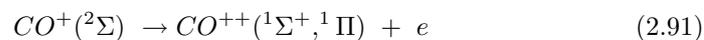
$$\Delta J = 0 \text{ (Gesamtdrehimpuls)} \quad (2.87)$$

$$+ \leftrightarrow - \text{ (Parität)} \quad (2.88)$$

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \text{ (Bahndrehimpuls)} \quad (2.89)$$

$$\Delta \Sigma = 0 \text{ (Spin)} \quad (2.90)$$

Demnach sind im vorliegenden Experiment nur die Augerprozesse



erlaubt. Die nach den Kronig-Regeln in beiden Fällen möglichen $^1\Sigma^-$ -Zustände kommen nach den Korrespondenzregeln von Wigner und Witmer [5, S. 318] bei CO^{++} nicht vor.

Auswahlregeln für Prädissoziation. Für die Prädissoziation gelten ebenfalls die Kronig-Auswahlregeln (2.87) bis (2.90). Damit lassen sich zahlreiche der denkbaren $6 \times 7 = 42$ Prädissoziationsfälle, die es zwischen den für Vibrationslinien maßgebenden sieben Potentialkurven von Eland *et al.* [11] gibt, ausschließen. Nur für die verbleibenden erlaubten und verbotenen Übergänge müssen noch qualitative Franck-Condon-Überlegungen angestellt werden.

	Tripletts			Singulettts				Fragmente
	${}^3\Sigma^-$	$X^3\Pi$	$A^3\Sigma^+$	$a^1\Sigma^+$	$b^1\Pi$	$c^1\Delta$	$d^1\Sigma^+$	
E_{min}	∞	41.05	43.52	41.15	41.51	43.28	45.18	Fragmente
E_{max}	35.99	42.65	46.43	44.82	44.64	43.73	46.01	
${}^3\Sigma^-$ ≥ 35.99	–	erl. alle	×	×	S-T alle	×	×	$C^+ + O^+$ $E_\infty = 35.99$
$X^3\Pi$ ≥ 42.65	×	–	erl. alle	S-T 42.65	S-T 42.65	S-T alle	S-T alle	
$A^3\Sigma^+$ ≥ 46.43	×	×	–	×	×	×	×	$C^+ + O^{*+}$ $E_\infty = 39.3$
$a^1\Sigma^+$ ≥ 44.82	×	×	S-T 44.82	–	×	×	S-T 44.82	
$b^1\Pi$ ≥ 44.64	×	×	S-T 44.64	×	–	×	erl. alle	
$c^1\Delta$ ≥ 43.73	×	×	×	×	erl. 43.73	–	×	
$d^1\Sigma^+$ ≥ 46.01	×	×	×	×	×	×	–	

Die Tabelle zeigt eine systematische Betrachtung aller Dissoziationsmöglichkeiten. Die Spalten zeigen die Anfangszustände, der Energiebereich E_{min} bis E_{max} der bindenden Potentialminima ist notiert. Die Zeilen zeigen die Endzustände mit Angabe der Kontinuumsgrenze. An den Kreuzungspunkten steht das Resultat der Kronig-Auswahlregeln: \times = Übergang ist ausgeschlossen, S-T = Singulett-Triplett-Interkombination ist verboten, d. h. mittlere Lebensdauern sind zu erwarten, erl. = Übergang ist erlaubt, d. h. kurze Lebensdauern von etwa 10^{-11} s sind zu erwarten; außerdem ist die klassische Mindestenergie angegeben. Rechts stehen die möglichen Fragmente mit ihren asymptotischen Energien E_∞ . Alle Energien sind in eV über CO -Grundzustand angegeben.

Zusammenfassung. Die Betrachtung der Auswahlregeln läßt erwarten:

- Bei der Photoionisation werden CO^+ -Ionen mit der Symmetrie ${}^2\Sigma$ erzeugt.
- Der Auger-Zerfall des $CO^+({}^2\Sigma)$ führt einerseits auf $CO^{*+}({}^1\Pi)$, das oberhalb von 43.73 eV sofort in $CO^{*+}({}^1\Delta)$ prädissoziiert. Die Fragmente sind als Kontinuum $KER \geq 4.43$ eV im angeregten Zerfallskanal zu erwarten. Darunter sind Vibrationszustände möglich, die wegen des verbotenen Singulett-Triplett-Übergangs eine gewisse Lebensdauer haben und durch Prädissoziation nach ${}^3\Sigma^-$ oder $X^3\Pi$ mit $KER \geq 6.6$ eV in nicht angeregte Fragmente zerfallen.
- Andererseits entstehen dreierlei CO^{*+} -Spezies, welche drei der vier bindenden Singulettzustände $a^1\Sigma^+$, $b^1\Pi$ und $d^1\Sigma^+$ des CO^{*+} bevölkern. $c^1\Delta$ wird nicht erwartet. Diese haben, wiederum wegen des verbotenen Singulett-Triplett-Übergangs, eine gewisse Lebensdauer, bevor sie nach $X^3\Pi$ oder ${}^3\Sigma^-$ prädissoziieren. Dabei könnten die untersten Vibrationsniveaus aus $a^1\Sigma^+$ abgeschnitten sein, weil deren Energie die klassische Mindestenergie zum Überwinden des $X^3\Pi$ -Potentials nicht ausreicht. Aus $b^1\Pi$ ist für $KER \geq 4.43$ eV eine schnelle Prädissoziation nach $c^1\Delta$ möglich, was diese Vibrationslinien abschwächen oder zum Verschwinden bringen kann. Ebenso ist eine schnelle Prädissoziation von $d^1\Sigma^+$ nach $b^1\Pi$ möglich, die angeregte Fragmente ergibt.

2.2.4 Zusammenstellung

Zeitskala. Abb. 2.8 zeigt eine Zusammenschau aller für das Experiment relevanten Zeitmaßstäbe. Eine für die Elektronenbewegung im Atom charakteristische Zeit ist 1 a.u., die klassische Umlaufdauer eines 1s-Elektrons um den Wasserstoffkern nach Bohr. Dem gegenüber erscheinen für das Experiment typische Flugzeiten von 100 ns ebenso “ewig” wie uns das Alter des Universums von der Warte bürgerlicher Zeiteinheiten erscheint. Wenn die Zeitdauer zweier Vorgänge im Verhältnis 1:100 oder besser noch 1:1000 steht, können wir näherungsweise das erste Ereignis als spontan bezeichnen. Wie die Skala zeigt, läßt sich diese Näherung noch mehrfach ineinander schachteln:

- Während einer Vibrationsperiode umlaufen die Elektronen mehrere tausend Mal,
- bis das Molekül durch einen verbotenen Übergang dissoziiert, kann es einige tausend Schwingungen ausführen,
- trotzdem ist seine Lebensdauer klein gegen die Ionenflugzeit, es zerfällt also unweit des angenommenen Reaktionspunkts,
- dabei ist die Ereignisrate noch so klein, daß die aus einzelnen Ereignissen stammenden Recoil-Ionen noch klar getrennt werden können.

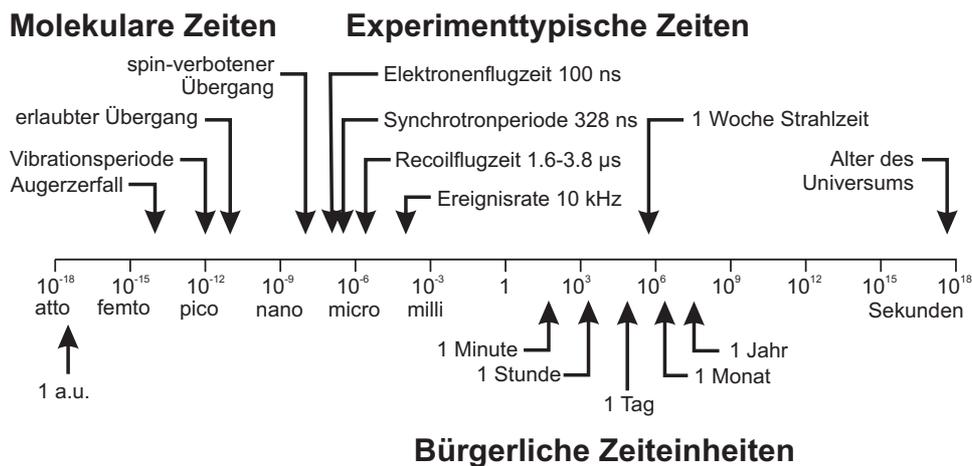


Abb. 2.8. Logarithmische Zeitskala.

Energieskala. Abb. 2.9 zeigt eine Übersicht relevanter Potentialkurven des neutralen CO und der Ionen CO^+ sowie CO^{++} mit dem Ablauf der untersuchten Reaktionen.

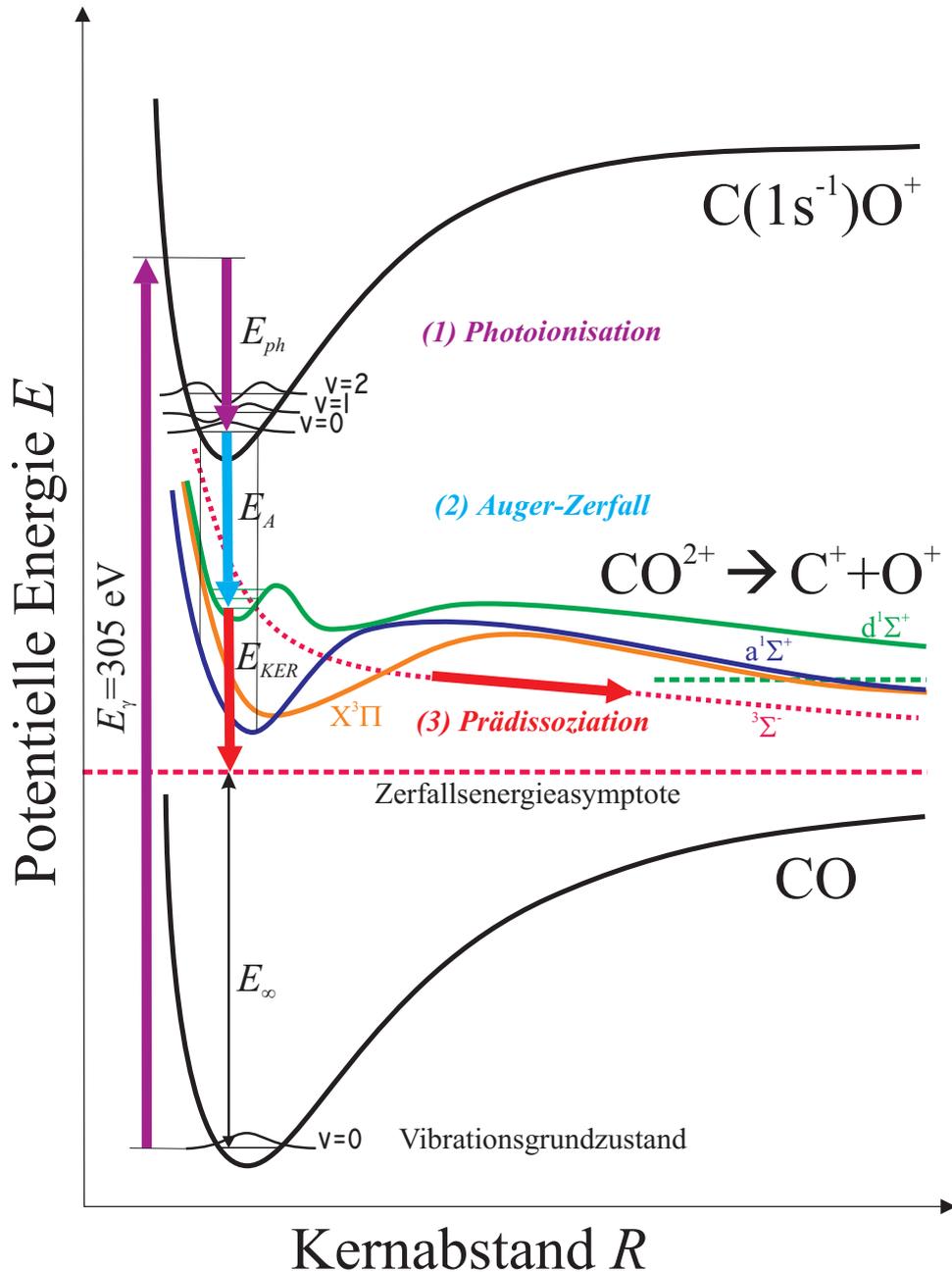


Abb. 2.9. Schematische Übersicht der Hauptprozesse im vorliegenden Experiment. CO wird im ultrakalten Überschallgasstrahl im Vibrationsgrundzustand präpariert und durch 305 eV Synchrotronstrahlung photoionisiert (1). Das aus der Kohlenstoff-K-Schale herausgelöste Photoelektron wird nicht detektiert. Das $C(1s^{-1})O^{+}$ -Ion findet sich hauptsächlich in Vibrationszuständen $v = 0, 1, 2$. Dieses Ion emittiert ein Auger-Elektron (2) und gelangt in zahlreiche bindende und antibindende Zustände des Dikations CO^{2+} . Das Bild zeigt nur einige ausgewählte Potentialkurven. Auf antibindenden Potentialkurven dissoziiert es sofort mit kontinuierlichem KER-Spektrum. Bindende Zustände können eine gewisse Lebensdauer haben, bevor sie durch Prädissociation (3) zerfallen; der KER zeigt dabei ein Linienspektrum. Die Fragmente C^{+} und O^{+} können im atomaren Grundzustand sein (rot, E_{∞}) oder angeregt sein (grün, E_{∞}^{*}). Die Energieskala ist nicht maßstäblich.

Hauptstück 3

Aufbau und Durchführung des Experiments

3.1 Warum COLTRIMS?

Unsere Kollaboration ist eine Experimentiergruppe, die zahlreiche COLTRIMS-Experimente durchgeführt hat. Sie möchte die Methode verfeinern und auf weitere Felder anwenden.

Die Ergebnisse von Guillemin *et al.* [13] zur Augeremission aus raumfesten CO -Molekülen widersprachen theoretischen Ansätzen, die bislang unbezweifelt waren. Bevor man aber aufgrund eines Einzelergebnisses ernsthafte Zweifel gegen eine in vielen Fällen bewährte Theorie erhebt, liegt es nahe, die Messung zu wiederholen. Um einer Wiederholung systematischer Fehler oder Irrtümer aus dem Weg zu gehen, empfiehlt sich der Einsatz einer unabhängigen Meßmethode. Genau das bietet COLTRIMS.

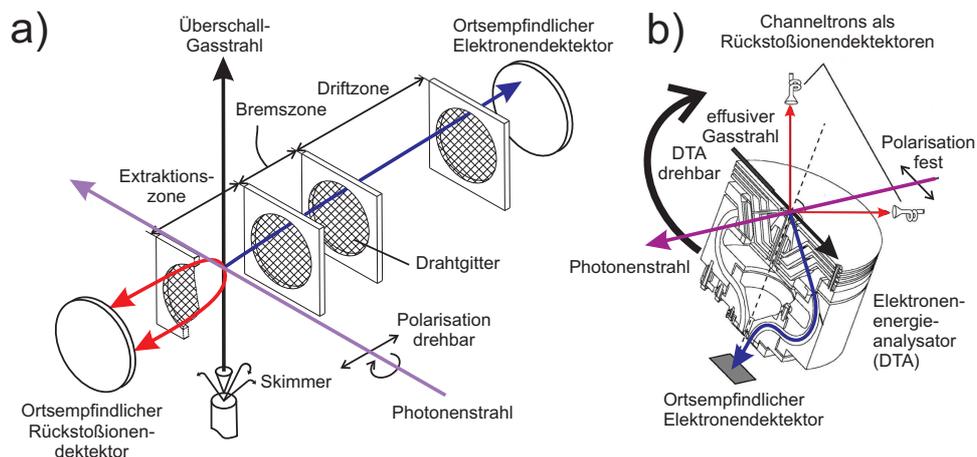


Abb. 3.1. Schemazeichnungen der Spektrometer a) in unserem Aufbau, b) in dem Aufbau von Guillemin *et al.*. Teilweise entnommen aus [13].

3.1.1 Ein alternativer Aufbau

Der von Guillemin *et al.* [12] realisierte Aufbau möge als Beispiel dienen, wie man die Messung mit einem dispersiven Elektronenspektrometer durchführen kann.

Elektronenanalysator. Kernstück darin ist ein *double toroidal analyzer (DTA)*, siehe Fig. 3.1 (b). Dieses Gerät erlaubt die gleichzeitige Bestimmung der Elektronenenergie und der Emissionsrichtung als Azimutalwinkel um die Achse des Analysators. Die durch eine schmale Eintrittsblende gelangenden Elektronen werden elektrostatisch auf Kreisbahnen gelenkt. Dazu sind die torusförmigen Flächen auf unterschiedliches Potential gelegt. Betrachtet man mit Geschwindigkeit $v = \sqrt{2T/m_e}$ bewegtes Elektron auf einer Kreisbahn des Radius r in einem radialsymmetrischen elektrischen Feld der Feldstärke E , so sind elektrostatische Kraft (Lorentzkraft) und Zentripetalkraft im Gleichgewicht für

$$m_e \frac{v^2}{r} = eE \Leftrightarrow r = 2 \frac{2T}{eE}. \quad (3.1)$$

Der Radius r ist demnach proportional zur kinetischen Energie T des Elektrons. Für die Elektronenbahnen kommen nur Radien in einem engen Bereich zwischen den Konstruktionradien der Tori in Frage. Es kann nur ein dazu proportionales Energieband übertragen werden, typisch sind einige Prozent der nominellen Durchlaßenergie. Das ist dem Problem angemessen, da die Energie der Augerelektronen sich ohnehin in einem kleinen Bereich zwischen 238 eV und 258 eV bewegt, das sind 8% Bandbreite. Guillemin *et al.* können mit ihrem Gerät 12% erfassen. Außerdem haben sie am Eingang des DTA ein Bremsfeld eingerichtet, das den hochenergetischen Elektronen einen Teil ihrer kinetischen Energie nimmt; die restliche Energie kann der DTA dann besser auflösen.

Eine elektrostatische Linse sorgt dafür, daß unter leicht unterschiedlichen Polarwinkeln beginnende Trajektorien auf denselben Punkt des Detektors fokussiert werden. Auf dem ortsempfindlichen Detektor wird die Energie einer Radiuskoordinate zugeordnet. Der Azimutalwinkel der Emission wird direkt auf die Winkelkoordinate des Detektors übertragen.

Anspruchsvoll ist die richtige Ausrichtung des DTA in Bezug auf den Reaktionspunkt. Verschiebungen des Gasstrahls oder des Photonenstrahls verfälschen leicht die Ergebnisse. Räumliche Ausdehnung der Reaktionszone führt weiterhin dazu, daß die Auflösung des Azimutwinkels sich verschlechtert.

Rückstoßionendetektoren. Zur Messung der Elektronenemission aus raumfesten Molekülen muß die Ausrichtung des Moleküls in Konzidenz mit den Elektronen bestimmt werden. Dazu benutzen Guillemin *et al.* zwei Channeltrons, die unter einem Winkel von 90° zueinander montiert sind. Jedes der Channeltrons erfaßt nur einen kleinen Raumwinkel und gibt nur dann ein Signal ab, wenn eines der beiden Molekülfragmente in seine Richtung geflogen ist. Bei 3.5° halbem Öffnungswinkel decken die Channeltrons nur einen kleinen Raumwinkel von 9.3×10^{-4} sr ab. Entsprechend niedrig ist die Koinzidenzrate. Für Details siehe [12].

Die Flugzeit des Rückstoßions relativ zum Elektron wird zwar gemessen, aber es ist nicht möglich zu unterscheiden, ob es sich um ein $C+$, $O+$ oder gar ein mehrfach geladenes Ion handelte. Das wäre nur möglich, wenn ein zweites Channeltron für das in entgegengesetzter Richtung wegfliegende zweite Fragment anordnete. Dort läßt der Körper des DTA aber keinen Platz. Außerdem wäre zu beachten, daß die Coulombexplosion zwar im Schwerpunktsystem Fragmente unter 180° Winkel zueinander produziert, diese im Laborsystem aber je nach Geschwindigkeit des Gasstrahls und KER unter verschiedenen Winkeln erscheinen. Hier zeigt sich der COLTRIMS-Aufbau deutlich überlegen.

3.2 Abbildende Spektrometer

Die radial vom fast punktförmigen Reaktionsvolumen ausgehenden Fragmente – Recoil-Ionen, Photo-Elektronen und Auger-Elektronen – werden mittels elektrischer und magnetischer Felder aus dem fast punktförmigen Reaktionsvolumen abgesaugt und auf die zeit- und ortsauflösenden Detektoren gelenkt. Erst die geeignete Wahl dieser Extraktionsfelder erlaubt es, Ionenimpulse des ganzen, für Elektronenimpulse wenigstens eines beträchtlichen Teils des vollen Raumwinkels von 4π zu erfassen. Somit ist das Verständnis und die richtige Dimensionierung der Abmessungen und Feldstärken des Spektrometers entscheidend für die kinematische Vollständigkeit der Messungen.

Da für die in Frage kommenden Energien sicher die nicht-relativistische Mechanik ausreicht, können wir von der NEWTONSchen Bewegungsgleichung ausgehen. Wir lösen dieses Differentialgleichungssystem für die im Experiment verwendete Feldkonfiguration. Die dabei ermittelten Integralkurven beschreiben die Flugbahn der Fragmente als Funktion der Zeit, wobei der Impuls am Startort dabei als Anfangsbedingung eingeht.

Unsere Detektoren messen Ort und Zeitpunkt des Auftreffens der Fragmente in Detektorebene. Wir müssen also versuchen, diese Integralkurven umzukehren, um aus den Meßdaten auf die gesuchten Impulse am Startort schließen zu können. Dabei ist entscheidend, daß die Abbildung alle physikalisch interessanten Impulse eindeutig und möglichst genau wiedergibt.

3.2.1 Die Bewegungsgleichungen

Wir betrachten die Bahnkurve $\vec{r}(t)$ eines Teilchens der Masse m und Ladung q , das sich zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ursprung des Koordinatensystems befindet und den Impuls $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ hat. Die NEWTONSche Bewegungsgleichung lautet

$$m\ddot{\vec{r}} = q(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}) \quad (3.2)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\vec{r}(0) = 0, \quad (3.3)$$

$$\dot{\vec{r}}(0) = \frac{1}{m}\vec{p}. \quad (3.4)$$

Die elektrischen und magnetischen Felder im Spektrometer sind zweckmäßig parallel zur z -Achse, die man auch Spektrometerachse nennt, gerichtet. Es ist also $\vec{E} = (0, 0, E(z))$ von z abhängig, da man die elektrische Feldstärke abschnittsweise ändert, und $\vec{B} = (0, 0, B)$. Mit der Abkürzung

$$\omega = \frac{qB}{m} \quad (3.5)$$

für die *Lamorfrequenz* lauten die weitgehend entkoppelten Bewegungsgleichungen in Koordinaten $\vec{x} = (x, y, z)$

$$\ddot{x} = \omega\dot{y} \quad (3.6a)$$

$$\ddot{y} = -\omega\dot{x} \quad (3.6b)$$

$$\ddot{z} = \frac{qE(z)}{m}. \quad (3.6c)$$

Bewegung transversal zur z -Achse: Die Gleichungen (3.6a) und (3.6b) enthalten keine Abhängigkeit von z . Sie beschreiben nur eine Bewegung transversal zur Spektrometerachse. Wir können sie bequem in einer komplexen Ebene lösen, die der

x - y -Ebene entspricht. Dazu setzen wir $X = x + iy$, $P = p_x + ip_y$ und erhalten die Differentialgleichung

$$\dot{X} = -i\omega\dot{X}, \quad (3.7)$$

die sich mit dem Ansatz $X(t) = A \exp(-i\omega t)$ lösen läßt. Da die Anfangsbedingung (3.4) nun aber $\dot{X}(0) = \frac{1}{m}P$ fordert, ergibt sich $A = \frac{i}{m\omega}P$. Endlich ergibt sich durch Integration nach der Zeit die Lösung

$$X(t) = \frac{iP}{m\omega}[\exp(-i\omega t) - 1], \quad (3.8)$$

wenn nach (3.3) die Anfangsbedingung $X(0) = 0$ beachtet wird. Drückt man nun den Impuls $P \in \mathbb{C}$ durch $P = pe^{i\phi}$ mit Betrag und Argument $p, \phi \in \mathbb{R}$ aus, ergibt sich die Darstellung

$$X(t) = re^{i(\phi-\pi/2)} + re^{i(\phi+\pi/2-\omega t)} \quad (3.9)$$

worin $r \in \mathbb{R}$ für den Bahnradius $r = \frac{|P|}{m\omega}$ steht. $|P| = p_t$ ist der Betrag des *Transversalimpulses*. Man erkennt daran unmittelbar, daß die Bahnkurve $X(t)$ eine Kreislinie mit Radius r um den Mittelpunkt $re^{i(\phi-\pi/2)}$ der komplexen Ebene ist. Das ist die *Gyrationsbewegung* eines Ladungsträgers im Magnetfeld B . Ihre Periodendauer beträgt

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi m}{qB}. \quad (3.10)$$

Für $\omega \rightarrow 0$ geht (3.9) stetig differenzierbar über in

$$X(t) = \frac{1}{m}Pt. \quad (3.11)$$

Durch Zerlegung in Real- und Imaginärteil erhält man die Formeln für die Bewegung in den Koordinaten

$$x(t) = \frac{p_x}{m\omega} \sin(\omega t) + \frac{p_y}{m\omega} (1 - \cos(\omega t)) \quad (3.12a)$$

$$y(t) = -\frac{p_x}{m\omega} (1 - \cos(\omega t)) + \frac{p_y}{m\omega} \sin(\omega t). \quad (3.12b)$$

Bestimmung des Transversalimpulses: Im Experiment trifft das Teilchen nach der Flugzeit τ an der Stelle (ξ, η) in Detektorebene auf. Sei $\Xi = \xi + i\eta := X(\tau) \in \mathbb{C}$. Wir möchten den Startimpuls \vec{p} bestimmen. Dazu müssen wir die in Gleichung (3.8) definierte Abbildung $X_t : P \mapsto X_t(P)$ umkehren. Für $\exp(-i\omega\tau) - 1 \neq 0 \Leftrightarrow \omega\tau \neq 2\pi n, n \in \mathbb{Z}$ dürfen wir dividieren und erhalten

$$P = \frac{-im\omega\Xi}{\exp(-i\omega\tau) - 1}. \quad (3.13)$$

Durch Erweitern mit dem komplex Konjugierten des Nenners und Einsetzen der EULERSchen Formel $\exp(ix) = \cos x + i \sin x$ ergibt sich

$$P = \frac{m\omega}{2} \frac{\xi \sin \omega\tau - \eta(1 - \cos \omega\tau)}{1 - \cos \omega\tau} + i \frac{m\omega}{2} \frac{\xi(1 - \cos \omega\tau) + \eta \sin \omega\tau}{1 - \cos \omega\tau},$$

was nach Kürzen und Anwenden der Beziehung $1 - \cos x = 2 \sin^2(x/2)$ übergeht in

$$P = p_x + ip_y = \frac{m\omega}{2} (\xi \cot(\omega\tau/2) - \eta) + i \frac{m\omega}{2} (\xi + \eta \cot(\omega\tau/2)).$$

Praktisch verwendbar ist nun die Darstellung

$$p_x(\xi, \eta, \tau) = \frac{m\omega}{2} \left(\frac{\xi}{\tan(\omega\tau/2)} - \eta \right) \quad (3.14a)$$

$$p_y(\xi, \eta, \tau) = \frac{m\omega}{2} \left(\xi + \frac{\eta}{\tan(\omega\tau/2)} \right). \quad (3.14b)$$

Die Funktion $\tan(x)$ ist periodisch und hat Polstellen bei $x = (z + 1/2)\pi, z \in \mathbb{Z}$. Um die Impulse eindeutig berechnen zu können, darf das Flugzeitintervall höchstens so groß sein wie eine Lamorperiode $T = (2\pi m)/(qB)$. Rund um die Polstellen erhält man eine schlechte Impulsauflösung. Deswegen versucht man, durch geeignete Wahl der Feldstärken das interessierende Flugzeitintervall zwischen zwei Polstellen zu legen.

Für $\omega \rightarrow 0$ geht (3.14) stetig differenzierbar über in

$$p_x(\xi, \eta, \tau) = m \frac{\xi}{\tau}, \quad p_y(\xi, \eta, \tau) = m \frac{\eta}{\tau}. \quad (3.15)$$

Die Bemessung der magnetische Feldstärke B richtet sich nach den zu messenden Elektronen. Die Recoil-Ionen sind um Größenordnungen schwerer: Die Masse eines Nuklons (Proton oder Neutron) beträgt etwa das 1836-fache der Elektronenmasse, und wir betrachten hier vor allem die Isotope ^{12}C und ^{12}O . Die Massenverhältnisse sind $m_C/m_e = 22032$ und $m_O/m_e = 29376$. Da die Lamorperiode (3.10) proportional zur Masse ist, sind die Lamorperioden der Recoil-Ionen etwa $2 \dots 3 \times 10^5$ mal so lang wie die des Elektrons. Für typische Recoil-Flugzeiten τ_{Rec} ist $\omega_{Rec}\tau_{Rec} \ll 1$. Damit können die für $\omega \rightarrow 0$ angegebenen Näherungen zur Berechnung der Recoil-Impulse benutzt werden.

Bestimmung der Lamorfrequenz und des Flugzeitnullpunkts: Man muß die Lamorfrequenz ω recht genau kennen, um die Elektronenimpulse richtig zu berechnen. Die darin eingehende magnetische Feldstärke B kann während des Experiments aber nur grob bestimmt werden. Besser läßt sich ω aus den Daten selbst ermitteln.

Dazu betrachten wir nochmals die Bewegung der Elektronen nach (3.12a) und setzen $1 - \cos x = 2 \sin^2(x/2)$ ein:

$$x(t) = \frac{2p_x}{m\omega} \sin(\omega t) + \frac{p_y}{m\omega} \sin^2(\omega t/2) \quad (3.16a)$$

$$y(t) = -\frac{2p_x}{m\omega} \sin^2(\omega t/2) + \frac{p_y}{m\omega} \sin(\omega t). \quad (3.16b)$$

Stellt man den Transversalimpuls in Polarkoordinaten $p_x = p_t \cos \phi, p_y = p_t \sin \phi$ dar und betrachtet die Kurven graphisch für verschiedene $\phi \in [0, 2\pi]$, sieht man, daß alle Kurven gemeinsame Nulldurchgänge bei $\omega t = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$ haben. Es gibt zwar weitere Nulldurchgänge, deren Lage variiert aber mit ϕ . Die Hüllkurve wird durch $\frac{p_t}{m\omega} |2 \sin^2(\omega t/2)|$ beschrieben. Einschnürungen der Verteilung – die sogenannten *Knoten* – gibt es nur für ganzzahlige Vielfache der Lamorperiode T .

Mit dieser Erkenntnis läßt sich T und damit ω sowie B aus den Daten bestimmen. Man trägt in einem zweidimensionalen Histogramm $\xi = x(\tau)$ gegen die Flugzeit τ auf. Da die Energie der produzierten Elektronen auf einen Wert E begrenzt ist, haben sie maximal den Impuls $p = \sqrt{2mE}$. Die Impulse p_x, p_y variieren zwischen $-p$ und p . Die Flugzeiten variieren ebenfalls. Die Ereignisse sind innerhalb der Hüllkurve versammelt. Da man üblicherweise etwa Flugzeitbereiche von etwa $3T/2$ beobachtet, sieht man etwa die Gestalt eines Fisches. Daher spricht man bei dieser Methode von den “Fisch”-Spektren.

Ein weiterer Zugang ergibt sich aus (3.8). Man betrachtet den Betrag – das ist der momentane Radius der Elektronenbahn um die Spektrometerachse – und findet

$$\rho(\tau) = \frac{4p_t}{m\omega} \sin^2(\omega\tau/2). \quad (3.17)$$

Man spricht vom “Wiggle”-Spektrum. Es hat Nullstellen bei $\omega t = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$, also für $\tau = 0, T, 2T, \dots$. Für die Auswertung sind aber die “Fisch”-Spektren handlicher, weil man für ein “Wiggle”-Spektrum zuerst die Radien nach $\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2}$

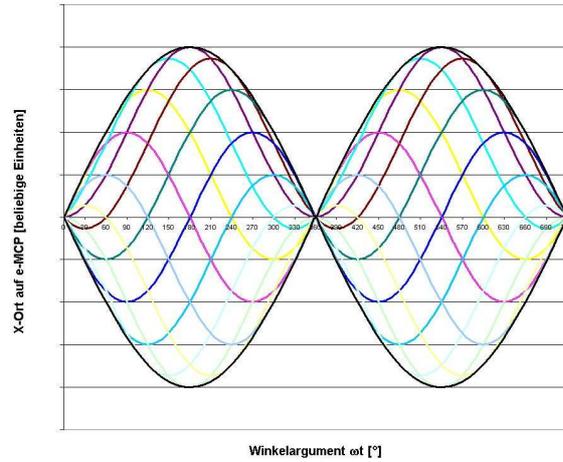


Abb. 3.2. Zur Entstehung der “Fisch”-Spektren. Die Abszisse zeigt die Flugzeit in Winkelgraden, bezogen auf die Lamorperiode ω . Farbige sind die Trajektorien von Elektronen aufgezeichnet, die unter verschiedenen Winkeln ϕ in einer Ebene senkrecht zur Spektrometerachse starten. Die Hüllkurve ist schwarz dargestellt.

ausrechnen muß – dies setzt Kenntnis der Ortsnullpunkte voraus – und die Nullstelle des $\sin^2(\omega t/2)$ nicht so scharf erfaßt werden kann wie die Nulldurchgänge der “Fisch”-Spektren.

Weiterhin lassen sich Rückschlüsse auf den Zeitnullpunkt der Elektronenflugzeit ziehen, denn dieser muß um ein ganzzahliges Vielfaches von T gegenüber einem der beobachteten Knoten liegen.

Bewegung longitudinal zur z -Achse: Für ein homogenes Feld $E(z) = \text{const.}$ läßt sich (3.6c) ohne weiteres integrieren. Mit den Anfangsbedingungen $z(0) = 0, \dot{z}(0) = p_z/m$ erhält man

$$z(t) = \frac{p_z}{m}t + \frac{qE}{2m}t^2. \quad (3.18)$$

Sei ζ die Länge der Flugstrecke. Zur Berechnung des Startimpulses p_z aus der gemessenen Flugzeit τ stellt man um zu

$$p_z(\tau) = \frac{m\zeta}{\tau} - \frac{qE\tau}{2}. \quad (3.19)$$

Für die einfache Extraktionsstrecke der Recoil-Ionen genügen diese Formeln. Wegen der großen kinetischen Energie der zu messenden Auger-Elektronen mußte der Elektronenzweig des Spektrometers aber mit einer Brems- und einer Driftstrecke versehen werden. Die Feldstärken waren dazu abgestuft

$$E(z) = \begin{cases} E_{ext} & \text{für } z < z_1, \\ E_{ret} & \text{für } z_1 \leq z < z_2, \\ 0 & \text{für } z > z_2, \end{cases} \quad (3.20)$$

was eine geschlossene Formel für $p_z(\tau)$ nicht zu bestimmen erlaubt. In der Datenauswertung werden die Impulswerte deshalb bestimmt, indem man in $z(\tau, p_z) - \zeta = 0$ durch ein numerisches Iterationsverfahren die Nullstelle p_z sucht. Die einfachere Alternative ist, die Flugzeit als Funktion $t(p_z)$ des Startimpulses auszudrücken und numerisch die Nullstelle p_z in der Gleichung $t(p_z) - \tau = 0$ zu suchen.

Die gesamte Elektronenflugzeit ergibt sich einfach als Summe der Flugzeiten durch die drei Abschnitte des Spektrometers:

$$t = t_{ext} + t_{ret} + t_{drift} \quad (3.21)$$

Diese drei Zeiten lassen sich nacheinander berechnen, indem man (3.18) nach t umstellt und als Startimpuls jeweils den Endimpuls nach Durchlaufen der vorangehenden Zone einsetzt. Es ist jeweils die positive Lösung

$$t = \frac{p_z + \sqrt{p_z^2 + 2mlp_z}}{qE} \quad (3.22)$$

zu nehmen, wobei $l = z_1 - z_0, z_2 - z_1, z_3 - z_2$ die Länge der betrachteten Zone ist. Der Impuls am Ende einer Zone läßt sich leicht aus der Energiebilanz ermitteln. Die durch das Feld der Stärke E zugeführte Arbeit ist $W = Fl = qEl = qU$, mit der Spannungsdifferenz U gilt also

$$\frac{p_{in}^2}{2m} = E_{out} = E_{in} + qU = \frac{p_{in}^2}{2m} + qU \quad (3.23)$$

$$\Leftrightarrow p_{out} = \sqrt{p_{in}^2 + 2mqU}. \quad (3.24)$$

In der Bremszone ist $E_{ret} < 0$. Wird der Radikand in (3.23) negativ, so kommt das Teilchen nicht durch die Bremszone, es würde also nicht registriert.

Formel (3.22) läßt sich mit dem Ergebnis von (3.23) auch einfacher schreiben, nämlich $t = (p_{in} + p_{out})/(qU)$. Die rechenzeitaufwendige Wurzelfunktion wird so nicht unnötig aufgerufen. Im Auswertungsprogramm ist die Funktion $t(p_z)$ als Algorithmus implementiert, in dem eine Schleife über die Feldzonen läuft.

Impulsbilanz und Kinematik. Im Eingangskanal haben wir ein neutrales CO -Molekül, dessen Impuls \vec{p}_{CO} durch die Jetgeschwindigkeit und thermische Bewegung bestimmt ist. Dazu kommt der Impuls jenes Photons $\vec{p}_\gamma = \hbar\vec{k}$, das an der Reaktion teilnimmt.

Nach dem Augerzerfall und der Coulombexplosion des CO -Moleküls finden wir im Regelfall im Ausgangskanal 4 Teilchen, nämlich das Photoelektron mit Impuls \vec{p}_{ph} , das Auger-Elektron \vec{p}_{Aug} und zwei Recoil-Ionen mit den Impulsen \vec{p}_C und \vec{p}_O . Wegen der Impulserhaltung gilt die Bilanz

$$\vec{p}_{CO} + \vec{p}_\gamma = \vec{p}_{ph} + \vec{p}_{Aug} + \vec{p}_C + \vec{p}_O \equiv const. \quad (3.25)$$

worin links im Wesentlichen nur die y -Komponente des Jetimpulses, rechts im Wesentlichen nur die Recoilimpulse beitragen. Die x - und z -Komponenten der Bilanz sind näherungsweise Null.

Gleichung (4.6) gilt jeweils für das $C+$ als auch für das $O+$ -Rückstoßion. Für beide sind die Spektrometerlänge ζ , das Feld E und die Ladung $q = +e$ gleich. Setzt man dies in die z -Impulsbilanz $p_{C,z} = -p_{O,z}$ ein, so erhält man einerseits die Gerätekonstante

$$\frac{eE}{2\zeta} = \frac{m_C}{\tau_C} + \frac{m_O}{\tau_O} \equiv const. \quad (3.26)$$

und andererseits den Impuls

$$p_{C,z} = \frac{eE}{2} \frac{m_O\tau_C^2 - m_C\tau_O^2}{m_C\tau_C + m_O\tau_O}, \quad (3.27)$$

wobei die Spektrometerlänge ζ eliminiert werden konnte.

$$\tau_2 = \frac{\zeta m_1}{q_2 E \tau_1} - \frac{q_1 \tau_1}{2q_2} + \sqrt{\frac{2\zeta m_2}{q_2 E} + \left(\frac{\zeta m_1}{q_2 E \tau_1} - \frac{q_1 \tau_1}{2q_2} \right)^2} \quad (3.28)$$

3.2.2 Dimensionierung

Zur Vorbereitung des Experiments wurde untersucht, wie das Spektrometer am besten gestaltet werden kann. Ziel ist die Minimierung der statistischen Fehler durch möglichst volle Ausnutzung des Bereichs der Detektoren. Die zur Verfügung stehenden Meßgeräte geben vor:

- Die Zeitauflösung des TDC LeCroy 3377 ist 0.5 ns,
- die Ortsauflösung der RoentDek Delayline-Detektoren ist etwa 0,5 mm,
- der Durchmesser der MCP beträgt 80 mm.

Außerdem wird angenommen, daß der Startort der Elektronen- bzw. Ionentrajektorien in jeder Raumrichtung nur auf etwa ± 0.5 mm festgelegt werden kann, oder anders gesagt, daß das Reaktionsvolumen etwa ein Würfel von einem Kubikmillimeter Größe ist. Daraus läßt sich leicht ein wichtiger Beitrag zum Meßfehler des z -Impulses gewinnen. Je nach Abweichung Δz des realen Startorts vom idealisierten Startort durchläuft das Teilchen eine Potentialdifferenz von $\Delta z E$ und wird vom Impulsberechnungsalgorithmus für ein Teilchen mit einer longitudinalen Komponente der kinetischen Energie von $E_{kin,z} + e\Delta z E$ gehalten. Bei den Elektronen ist $E_{kin,z} \approx E_{kin}$, da wegen des geringen Öffnungswinkels von 6° nur kleine transversale Impulsbestandteile detektiert werden. Der Beitrag zum Fehler der Energiemessung ist demnach einfach $\pm e\Delta z E = 0.5 \text{ mm} \times 15 \text{ V/cm} = \pm 0.75 \text{ eV}$. Diese Betrachtung zeigt, daß die Stärke des Extraktionsfeldes moderat gewählt werden sollte.

Als das Experiment konzipiert wurde, verwendete man Fortran-Programme oder unübersichtliche Excel-Tabellen, um das Spektrometer und seine Energieauflösung zu simulieren. Inzwischen gibt es das nützliche Werkzeug "Mr. Simulizer!", mit dem alle für COLTRIMS relevanten Konfigurationen untersucht und grafisch dargestellt werden können.

Die Abmessungen des Spektrometers und die Extraktions- sowie Bremsspannung können in gewissen Grenzen verändert werden, um eine möglichst gute Energieauflösung für Elektronen und Recoil-Ionen zu bekommen. Da das Extraktionsfeld für beide Teilchenarten gleichermaßen wirksam ist, lassen sich die Zweige des Spektrometers nicht unabhängig voneinander optimieren. Außerdem müssen einige Nebenbedingungen beachtet werden:

- Es sollen Recoil-Ionen aus allen Raumrichtungen (4π Raumwinkel) aufgefangen werden,
- der Radius der MCP soll möglichst gut ausgenutzt werden, wobei es sich aber empfiehlt, etwas Sicherheitsabstand zum Rand einzuhalten; die Verschiebung durch die Schwerpunktsbewegung entlang der Jetrichtung führt aber immer zu einer suboptimalen Ausnutzung,
- das physikalisch relevante Flugzeitintervall der Elektronen muß innerhalb einer Gyrationperiode liegen und Abstand zu den Knoten halten, wo der Impulsberechnung versagt,
- die Flugbahnen der Recoil-Ionen müssen innerhalb der Extraktionszone verlaufen, da sie sonst am Gitter zur Bremszone unterbrochen werden können,
- ebenso dürfen die Flugbahnen der Elektronen das Gitter vor dem Recoil-Detektor nicht treffen.

Aus Abb. 3.3 ersieht man sofort, wie sensitiv das Spektrometer auf die Wahl der Bremsspannung ist. Wählt man sie zu niedrig, etwa 208 V, so ergeben sich nur kleine Flugzeitunterschiede. Die Energieauflösung ist dabei sehr schlecht. Eine

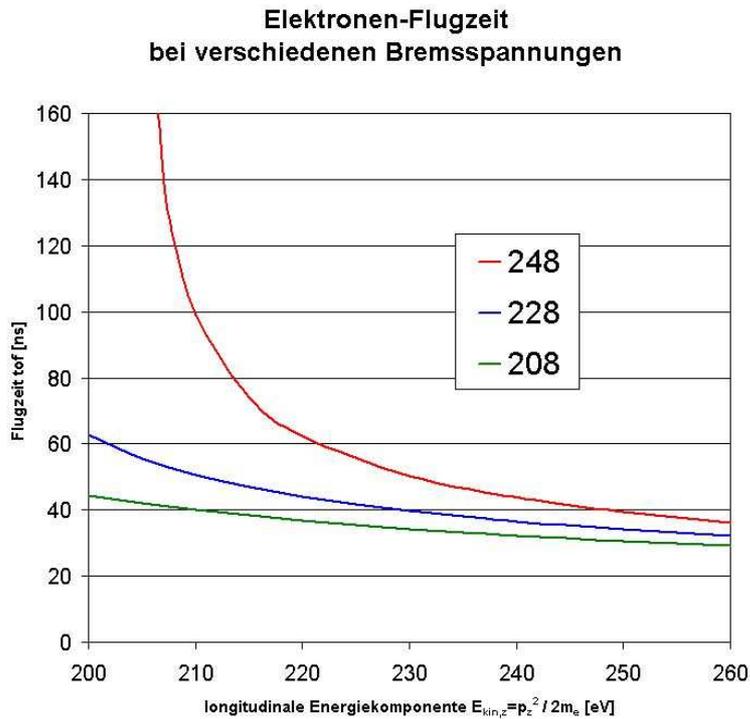


Abb. 3.3. Elektronenflugzeiten für eine $l_{ext}=2.82$ cm lange Extraktionsstrecke mit Extraktionsfeld $E_{ext}=15$ V/cm, anschließend $l_{ret}=4.4$ cm Bremsstrecke mit variabler Endspannung gegenüber dem Startpunkt, schließlich $l_{drift}=12.1$ cm Driftstrecke.

zu hohe Bremsspannung, etwa 248 V, können die Elektronen nicht überwinden. Richtig ist die Bremsspannung gewählt, wenn das Energieintervall der Elektronen in die Rundung der Hyperbel fällt. Gewählt wurde eine Bremsspannung von 228 V in Bezug auf den idealisierten Startort.

3.2.3 Aufbau

Zur experimentellen Realisierung des Potentialverlaufs in einem elektrostatischen Spektrometer gibt es mehrere Möglichkeiten. Es soll ein möglichst homogenes Feld erzeugt werden. Eine der ersten COLTRIMS-Aufbauten benutzte zwei parallele Keramikplatten, die mit einer hochohmigen Widerstandsschicht belegt waren [20]. Zwei gegenüberliegende Kanten waren mit einer niederohmigen Schicht kontaktiert; hier wurde eine Spannungsquelle angeschlossen. Die Homogenität der Widerstandsschicht stellte einen gleichmäßigen Spannungsabfall pro Längeneinheit und damit ein homogenes Feld sicher.

Ein anderer Aufbau arbeitete mit einem hochohmigen Widerstandsdraht, der entlang der Spektrometerachse in einer Schraubenlinie geführt war. Neuere Spektrometer verwenden ausschließlich eine wesentlich leichter handzuhabende Konstruktion aus "aufgestapelten" Kupferplatten, die mit einer Kette diskreter Widerstände verbunden sind und so auf abgestuften Potentialen gehalten werden. Um hier ein homogenes Feld zu bekommen, muß man beachten:

- Gleichmäßige Abstände der Platten (hier 5,0 mm lichtetes Maß),
- Gleiche Widerstandswerte, also enge Toleranzen um den Nennwert wählen,

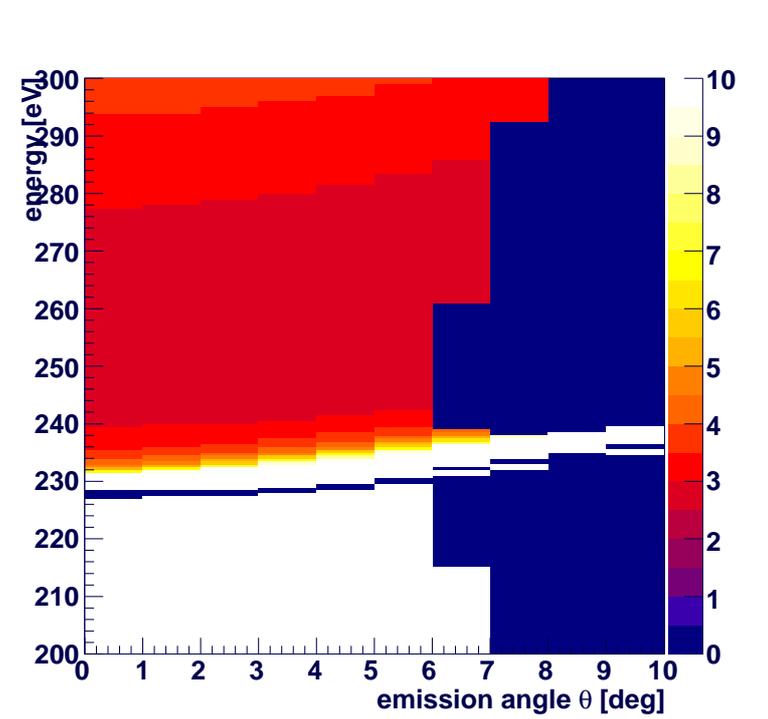


Abb. 3.4. Elektronen-Energieauflösung, berechnet mit *Mr. Simulizer!* für eine Bremsspannung von -228 V. Nur Elektronen mit $E_{kin} > 228$ eV können die durch das Bremsfeld aufgebaute Schwelle passieren, die weiße Fläche darunter ist ein rechnungsbedingter Artefakt. Für Elektronen wenig oberhalb der Schwelle ist die Energieauflösung sehr schlecht. Erst einige eV darüber stellt sich eine brauchbare gleichmäßige Auflösung ein, die hier zu etwa 2.5 eV berechnet ist. Für höhere Energien wird sie langsam schlechter. Weiter sieht man, daß aufgrund des begrenzten Detektordurchmessers nur Elektronen gemessen werden können, die unter einem Winkel θ von höchstens etwa 6° von der Spektrometerrachse starten.

- Felddurchgriffe und Linseneffekte verhindern, indem die Feldregionen durch Trenngitter abgeschlossen werden.

Spektrometerplatten. Die einzelnen Platten bestehen aus 0,5 mm dicken quadratischen Kupferblechen von 100 mm äußerer Kantenlänge, in die zentrisch ein Loch von etwa 78 mm geschnitten ist. Die Platten müssen exakt plan sein; verbogene Platten führen zu Feldinhomogenitäten. Durch vier im Quadrat angeordnete Löcher von etwa 3 mm Durchmesser werden Keramikstangen geschoben, auf die nun die Platten abwechselnd mit 5 mm langen Abstandshülsen aus Keramik aufgefädelt werden. An Stelle des Gasstrahls wird eine Platte ausgelassen und durch vier Unterscheiben ersetzt, um gleichmäßige Abstände beizubehalten. Die Widerstandskette wird außen an eine Ecke der Plattenreihe angelötet. Neueste Ausführungen sehen hier Stecker vor, um die nach Lötarbeiten notwendige Säuberung der Oberflächen zu vermeiden.

Trenngitter. Zur Trennung der verschiedenen Regionen ist eine leitende Fläche nötig, sonst hätte man wegen des Felddurchgriffs einen Linseneffekt und die Trajektorien der Elektronen und Ionen wären schwer nachzuvollziehen. Man kann den defokussierenden Effekt des Übergangs von der Extraktions- in die Driftzone zwar

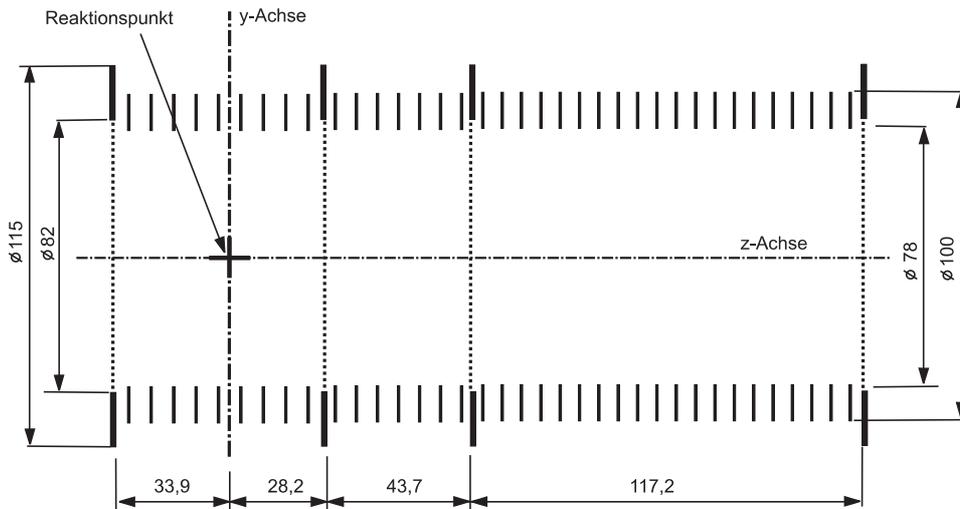


Abb. 3.5. Schnittzeichnung des Spektrometers. Links wird der Elektronendetektor angesetzt, rechts der Ionendetektor. Das elektrische Feld ist durch Gitter in drei Regionen unterteilt: Extraktion, Drift und Abbremsung (v. l. n. r.).

prinzipiell durch Einfügen einer fokussierenden elektrostatischen Linse kompensieren, doch scheidet das hier aus verschiedenen Gründen. Eine solche Linsenkombination kann nämlich nur für eine bestimmte feste Energie der Teilchen richtig berechnet bzw. eingestellt werden. Abseits dieser Energie gibt es Abbildungsfehler, wie man sie als chromatische Abberation aus der Optik kennt. Dagegen würde nur helfen, das Potential der Extraktionsstrecke gegenüber den zu messenden Teilchenenergien sehr groß zu wählen, daß die Bandbreite der Teilchenenergien hinreichend klein wird. In diesem Versuch sind die zu messenden Energien aber an sich schon hoch, so daß dieser Weg zu nicht mehr handhabbaren Extraktionsspannungen führt. Weiterhin sollte man eine solche Linsenkombination nicht voll ausleuchten, weil es zum Rand hin zunehmende Abbildungsfehler gibt. Die Öffnungen der Platten sind hier aber nicht größer als der nutzbare Durchmesser des Detektors. Man könnte der Forderung nicht Rechnung tragen, ohne an Ortsauflösung wegen unvollständiger Detektorausleuchtung zu verlieren.

Aus dem Gaußschen Satz $\oint \vec{E} d\vec{F} = \int \rho dV$ ersieht man, daß die Grenzfläche zwischen zwei Regionen mit unterschiedlich starken homogenen Feldern Ladung tragen muß. Die Flächenladungsdichte ergibt sich dabei aus dem Feldstärkesprung gemäß $E_{\perp}^1 - E_{\perp}^2 = \sigma$. Wir kommen nicht umhin, eine leitende Oberfläche in das Spektrometer einzufügen, auf der diese Oberflächenladung sitzen kann. Bedampfte Mylarfolien, wie man sie etwa bei Hochenergieexperimenten findet, haben den großen Vorteil guter Oberflächenhomogenität. Sie lassen die in unserem Experiment vorkommenden niederenergetischen Teilchen nicht durch.

Als Kompromiß bleibt nur übrig, ein aus Metalldrähten gewobenes Gitter zu verwenden. Der Linseneffekt einer großen Öffnung wird ersetzt durch die Effekte vieler kleiner Öffnungen, die aber weniger störend sind.

Das Gitter ist aus Drähten endlicher Dicke d hergestellt, die Abstand a wiederholt sind und sich senkrecht kreuzen. In der Durchsicht ist ein Teil der Fläche durch die Drähte verdeckt. Nimmt man an, daß nur Teilchen durch den offenen Querschnitt $(a-d)^2$ einer Elementarzelle a^2 hindurch kommen, so erhält man unter Annahme eines homogen über die Fläche verteilten Teilchenstromes den *optischen*

Transmissionsfaktor

$$T_{opt} = \frac{(a-d)^2}{a^2} = 1 - \frac{2ad - d^2}{a^2} \leq 1. \quad (3.29)$$

Üblich sind Drähte von $d = 18 \dots 22 \mu\text{m}$ und $a = 50, 100, 250 \mu\text{m}$. Dazu gehören optische Transmissionfaktoren von $T_{opt} = 32 \dots 40\%$, $61 \dots 67\%$, $83 \dots 86\%$. Im Elektronenzweig sind 3 Gitter einzubauen – die Detektionseffizienz wird durch die Gitter um den Faktor $T_{opt}^3 \approx 5\%$, 26% , 61% reduziert. Der Einsatz des engmaschigsten Gitters mit $a = 50 \mu\text{m}$ verbietet sich demnach von vornherein. Benutzt wurden Gitter mit $a = 250 \mu\text{m}$.

Bei starkem Feldstärke sprung ist der Felddurchgriff aber groß und kann dazu führen, daß geladene Teilchen, die auf gerader Trajektorie fliegend eigentlich den Draht treffen und verloren gehen müßten, durch transversale Kräfte in eine Maschenöffnung abgelenkt werden. Die tatsächliche Transmission liegt dann über dem Wert T_{opt} , was besonders beim Übergang zum Nachbeschleunigungsfeld vor den MCP erreicht wird.

Werden zwei Gitter gleicher Gitterkonstante dicht hintereinander gesetzt, kann es zu Moiré-Effekten [33] kommen. Dabei ist die Transmission nicht gleichmäßig T_{opt} , sondern unterliegt periodischen Schwankungen zwischen T_{opt} und 100%. Vom Reaktionspunkt aus auf geradem optischem Wege¹ gesehen erscheint das hintere, in der Entfernung z_2 sitzende, Gitter mit etwas kleinerer Gitterkonstante $a_2 = a_1 \frac{z_1}{z_2}$ in der Ebene des vorderen Gitters, das in der Entfernung z_1 sitzt und Gitterkonstante $a_1 = a$ hat. Lägen die Gitterebenen parallel, wie man es beispielweise an dem klassischen Beispiel von Streben in Brückengeländern vorfindet, so käme es zu langperiodischen Modulationen der Transmission. Die Gitter werden aber in zufälligem Winkel α zueinander eingebaut. Damit ergeben sich ebenfalls Moiré-Strukturen. Ihre Periode ist allgemein

$$a_M = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 - 2a_1 a_2 \cos \alpha}}. \quad (3.30)$$

Für den vorliegenden Aufbau ergeben sich theoretisch Moiré-Perioden von 0,07 bis 0,16 mm, die weit unter der Ortsauflösung des Elektronendetektors liegen und somit nicht in Erscheinung treten. Würde man aber direkt vor dem Detektor zwei Gitter im Abstand von 5 mm montieren, so hätte man Moiré-Perioden von 0,3 bis 9,5 mm zu erwarten. Die größten Werte ergeben sich jeweils für parallel liegende Gitterdrähte. Bei Experimenten mit solchen Gegebenheiten ist das durchaus beobachtbar, in unserem Fall droht aber keine Gefahr.

Gitterhalter. Die Gitter sind in 3 mm starken Aluminiumplatten montiert. Dazu wird ein Stück des Metallgeflechts auf das kreisrunde Loch einer solchen Platte gelegt. Dann wird ein auf Preßsitz bemessener Klemmring aufgelegt und so weit hinabgedrückt, bis die Gitterunterseite bündig mit der Unterseite der Halteplatte abschließt. Das bietet Gewähr für eine genaue Lokalisation des Gitters. Mit bloßem Auge schaut man nun flach über die Oberfläche und kann so prüfen, ob das Gitter ohne Beulen und Verzerrungen der Maschen gespannt ist. Nötigenfalls ist der Montagevorgang zu wiederholen, bis ein einwandfreier Sitz erreicht ist. Der lichte Innendurchmesser des Spannrings beträgt 82 mm.

Montage. Die Gitterhalter werden ebenso wie die Spektrometerplatten auf Keramikstangen aufgefädelt. Dabei ist die abweichende Materialstärke – 3 mm statt

¹Streng betrachtet wäre der elektronenoptische Weg zu betrachten, was für die Abschätzung aber keine entscheidende Rolle spielen dürfte.

0,5 mm – zu beachten; statt 5 mm langen Distanzhülsen sind auf 2,5 mm gekürzte einzubauen. Durch Stiftschrauben werden die Keramikstangen in den Gitterhaltern vorsichtig unter leichter Vorspannung festgeklemmt, so daß sich das Spektrometer schließlich selbst trägt. Nun werden Widerstandkette und Haltewinkel angebracht. Schließlich können die Detektoren an beiden Enden mit Nylonschrauben isoliert befestigt und alle elektrischen Anschlüsse hergestellt werden.

Ein solches “gestapeltes” Spektrometer kann innerhalb weniger Stunden zerlegt und für eine neue Feldkonfiguration umgebaut werden. Davon machten wir Gebrauch, um während eines Feiertags ohne Strahlbetrieb am Synchrotron das Spektrometer von einer vorhergehenden Messung nach den Anforderungen dieses Experiments abzuändern.

3.3 Detektoren

3.3.1 Multi-Channel-Plates

Ein *multi channel plate* (MCP²) ist eine dünne Glasplatte, in die viele feine, leicht schräg stehende Löcher eingebracht sind. Die Oberfläche ist mit einem Material beschichtet, das leitet und gleichzeitig eine niedrige Austrittsarbeit für Elektronen besitzt. Zwischen Vorder- und Rückseite legt man Hochspannung an. In den einzelnen Löchern entsteht dadurch ein starkes elektrisches Feld. Auf das MCP treffende Ionen oder Elektronen treffen wegen der Schrägstellung der Löcher auf die Beschichtung und lösen einen Schauer von Sekundärelektronen aus. Dieser wird durch das starke Feld beschleunigt und trifft wieder auf eine Lochwand, wo sie einen weiteren Schauer auslöst. Ein MCP ist also ein Sekundärelektronenverstärker, ähnlich einem Channeltron. Jedes durchgehende geladene Teilchen erzeugt ein Signal, wie wir gleich genauer sehen werden. Die vom MCP erzeugte Elektronenwolke läßt darüber hinaus noch eine Ortsmessung zu. Das macht das MCP gegenüber einfacheren Detektoren wie einem Channeltron überlegen.

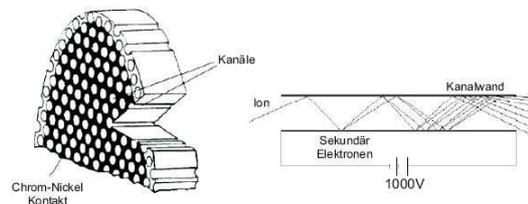


Abb. 3.6. Prinzip eines MCP. Entnommen aus [31].

Im vorliegenden Experiment wurden für beide Detektoren je zwei MCPs aufeinandergelegt, um eine ausreichende Verstärkung zu bekommen. Es ist notwendig, die Plates so zu legen, daß die Richtung der Kanäle nicht gerade durchgeht, sondern eine geknickte Linie bildet. In dieser *Chevron-Konfiguration* genannten Anordnung fallen die aus dem ersten Plate austretenden Elektronen mit Sicherheit alle auf das zweite Plate. Eine hier nicht benutzte Möglichkeit ist der sogenannte *Z-Stack* aus drei MCPs mit gegeneinander geknickten Kanalausrichtungen. Dabei wird man versuchen, das dritte Plate in Sättigung zu betreiben, damit jedes in den Stack einfallende Teilchen eine Elektronenwolke hervorruft, deren Ladung durch raumladungsbegrenzte Emission innerhalb der Kanäle begrenzt ist. Man möchte bei der Signalverarbeitung gleich hohe Pulse erhalten und kann damit besser Nutzsignale von Rauschen unterscheiden. Weitere Details findet man in [30].

²auch *micro channel plate* genannt

3.3.2 Delay-Line-Anoden

Aus der Flugzeit bis zum MCP kann nur die z -Komponente (longitudinale Komponente) des Impulses bestimmt werden. Für die transversalen Komponenten (x und y) ist ein ortsauflösender Dektektor erforderlich. Dafür hat sich das Meßprinzip der Laufzeitanode³ als am besten für hohe Wiederholraten geeignet erwiesen. Die Grundidee ist, daß die aus dem MCP austretende Elektronenwolke einen Anodendraht trifft und über diesen Draht abgeleitet wird. Es fließt etwa je die Hälfte der Ladungsmenge zum jeweiligen Drahtende. Die Laufzeiten t_1 und t_2 zum Drahtende 1 bzw. 2 betragen $t_1 = x_1/v$ bzw. $t_2 = x_2/v$, wenn x_1 und x_2 die Teilstrecken der gesamten Drahtlänge $l = x_1 + x_2$ sind und v die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Signals ist. Aus diesen Beziehungen ergibt sich der Ort in linearer Abhängigkeit von der Laufzeitdifferenz: $x_1 = v(t_2 - t_1)/2 - l/2 \propto t_2 - t_1 + const.$. Als Zeitreferenz wird das MCP-Signal verwendet. Die Zeitsumme $t_1 + t_2 = l/v$ ist konstant und kann in der Auswertung benutzt werden, um aus mehreren aufgezeichneten Pulsen die zu einem Teilchen gehörenden auszuwählen oder auch fehlende Pulse zu rekonstruieren.

Der Anodendraht ist, wie Fig. 3.7 zeigt, in parallelen Lagen um einen Isolierkörper gewickelt. Man mißt jedoch nicht die Ortskoordinate längs des Drahts, sondern senkrecht dazu. Die aus dem MCP austretende Elektronenwolke trifft nämlich immer auf mehrere Drähte, so daß ein Pulszug aus mehreren Teilpulsen entsteht. Die Elektronik erfaßt dessen Schwerpunkt. Damit läßt sich eine Ortsauflösung erreichen, die besser ist als der Abstand der Drähte.

Um eine möglichst verlustlose und dispersionsfreie Signalausbreitung zu erreichen, ist parallel zu den Signaldrähten der Anode jeweils ein Referenzdraht geführt, der auf einem etwa 50 V höheren Potential liegt. Damit lassen sich Influenzsignale unterdrücken. Das Drahtpaar stellt eine Lecherleitung dar. Theoretisch ist die Signalausbreitungsgeschwindigkeit gemäß $v = c/\sqrt{\epsilon_r\mu_r}$ nur von den dielektrischen und magnetischen Eigenschaften des umgebenden Materials, aber nicht von der Geometrie (Leiterdurchmesser und Leiterabstand) abhängig. Deshalb sollte die Delay-Line-Anode auch bei Abweichungen der Drahtlage dispersionsfrei arbeiten. Tatsächlich beobachtet man eine leichte Ortsabhängigkeit der Zeitsumme.

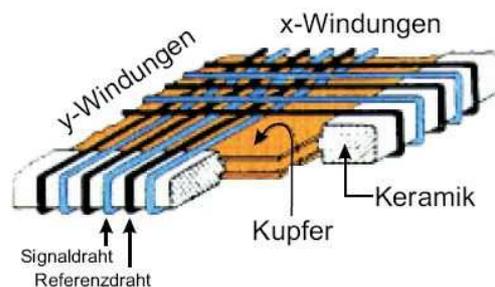


Abb. 3.7. Skizze einer Delayline-Anode. Entnommen aus [31].

Bei der quadratischen Anordnung ist je eine Lage für die x - bzw. y -Koordinate vorgesehen. Beim gleichzeitigen Auftreffen mehrerer Teilchen (*mult-hit*) ergeben sich bei der Rekonstruktion Zweideutigkeiten: Stammen die gemessenen Impulse von einem Teilchen links oben und einem Teilchen rechts unten, oder von einem Teilchen links unten und einem rechts oben? Man benötigt eine redundante dritte

³in [30] auch *Verzögerungsdrahtanode* genannt

Koordinate, um dies zu entscheiden. Die weitere Entwicklung führte daher zu sogenannten *Hex-Anoden* mit drei Drahtlagen, die unter 120° zueinander angeordnet sind. Für das vorliegende Experiment war dies jedoch nicht unbedingt nötig, die alte *Quad-Anode* genügte. Detailliertere Angaben zu Delayline-Anoden findet man in [30] und [32].

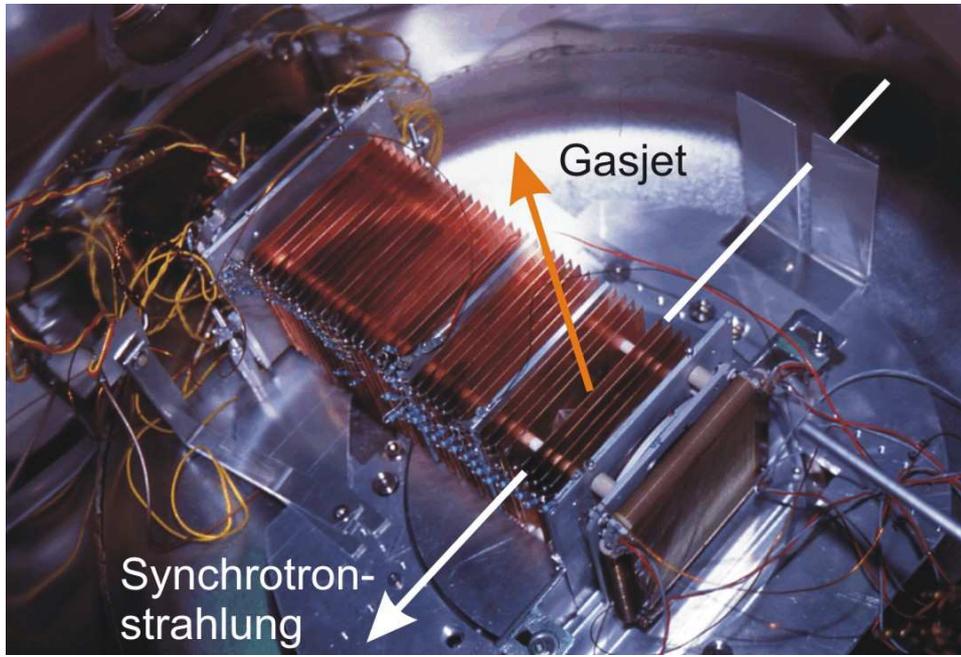


Abb. 3.8. Das mit den Detektoren bestückte Spektrometer ist in der Vakuumkammer eingebaut. Die Synchrotronstrahlung tritt von rechts durch den Schlitz der Streulichtblende ein, durchquert das Spektrometer etwa bei der ausgelassenen Platte und wird links weit außerhalb der Kammer aufgefangen, so daß es nicht zurückstret. Das Jetsystem sitzt unter dem Spektrometer. Der Gasstrahl geht ebenfalls bei der ausgelassenen Spektrometerplatte durch. Ionen werden nach rechts abgesaugt, Elektronen nach links. Man erkennt die Widerstandskette, mit der die einzelnen Spektrometerplatten auf Potential gehalten werden, und die hellen Gitterhalter mit Anschlußröhren. Vorn kann man den Haltering der Multichannelplates schemenhaft erkennen, ganz vorn sitzt eine Delayline-Anode mit ihren Anschlüssen.

3.4 Gasjet

Zur Realisierung eines Gastargets könnte man die einfachste Möglichkeit in Betracht ziehen, nämlich das Fluten der Experimentierkammer mit dem Targetgas. Das ist aber praktisch nicht möglich, weil man dann keine Kontrolle darüber hat, wo der Synchrotronstrahl ein Molekül trifft; für die Impulsmessung einzelner Teilchen braucht man aber einen möglichst genau definierten Startort. Außerdem wäre der Flug der Elektronen und Ionen zu den jeweiligen Detektoren wegen Streuung an Restgasatomen stark beeinträchtigt.

Um das Targetgas an einer Stelle zu lokalisieren, kommen Gaszellen oder Gasnadeln in Frage. Bei der Gasnadel (*effusive jet*) strömt das Gas frei unter geringem Druck aus einer Düse aus und expandiert in das Vakuum der Experimentierkammer. Die Düse wird so nah wie möglich an die Kreuzung mit dem Synchrotronstrahl gesetzt, um die optimale Targetdichte zu erhalten. Die Temperatur entspricht etwa

der Gastemperatur im Vorratsbehälter, d. i. Raumtemperatur.

Das Gas kann in guter Näherung als ideales Gas beschrieben werden und gehorcht der Geschwindigkeitsverteilung nach *Maxwell-Boltzmann*. Die mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküls ist $\tilde{E} = \frac{3}{2}k_B T$. Bei Raumtemperatur ist $\tilde{E} \approx 40$ meV. In atomare Einheiten umgerechnet und in die Beziehung $p = \sqrt{2mE}$ eingesetzt erhält man für *CO* mit der Molmasse $M = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ einen mittleren Impuls von $\tilde{p} \approx 12$ a.u.

Für *Kinetic Energy Releases* aus *CO* von 5 bis 15 eV erwarten wir Impulse zwischen etwa 70 und 120 a.u. Wenn aus der thermischen Bewegung ein mittlerer Fehler von 12 a.u. hinzukäme, wäre die relative Impulsauflösung bestenfalls 10%. Es muß ein Weg gefunden werden, die thermische Bewegung des Gastargets soweit als möglich zu unterdrücken. Eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf $T = 77$ K bringt nur einen geringen Gewinn, denn der mittlere Impuls halbiert sich lediglich, $\tilde{p} \approx 6$ a.u.

Eine bessere Abkühlung läßt sich durch *Überschall-expansion* erreichen. Dazu läßt man Gas durch eine sehr enge Düse strömen. Das läßt den Gasmolekülen keine andere Möglichkeit, als sich mit großer Geschwindigkeit in Düsenachse zu bewegen. Die thermische Energie der Moleküle, die in der isotropen Impulsverteilung nach *Maxwell-Boltzmann* gebunden ist, wird dabei in kinetische Energie einer gleichgerichteten Vorwärtsbewegung mit der Jetgeschwindigkeit [15]

$$v_{jet} = \sqrt{7kT_0/M} \quad \text{für diatomare Gase} \quad (3.31)$$

umgeformt. T_0 ist die Anfangstemperatur des Gases, hier Raumtemperatur. Diese Geschwindigkeit übersteigt die Schallgeschwindigkeit im Gas, d. i. die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Dichteschwankungen. Man spricht von einer *Überschall-expansion*. Diese Überschallströmung existiert aufgrund von Stößen mit dem Restgas jedoch nur in einer wenige Zentimeter langen *zone of silence* hinter der Düse. Noch in dieser Zone ist ein *Skimmer* (Schäldüse) angebracht, der die Randbereiche der Strömung abschneidet und nur einen engen Strömungskegel in die Experimentierkammer durchläßt, in der ein um 10^{-4} geringerer Restgasdruck herrscht. Die *zone of silence* wird so bis in das Spektrometer verlängert. Die innere Temperatur dieses Gasjets beträgt nur noch wenige Kelvin. Die Parameter des verwendeten Jetsystems sind in [30] beschreiben.

Der Jetimpuls beträgt $p_{jet} = mv_{jet} \approx 25$ a.u.

Gegen die Verwendung einer Gasnadel spricht auch, daß sie in das Spektrometer eingebracht werden müßte und das homogene elektrische Feld dort stören würde.

3.5 Vakuumsystem

Elektronenspektroskopie ist nur im Hochvakuum möglich. Im Spektrometer sollen einzelne Elektronen und Ionen zuverlässig Strecken von etwa 30 cm überwinden, ohne mit Restgasatomen zu stoßen. Sonst könnte ihr Impuls verfälscht werden oder die Teilchen gingen durch Umladung verloren. Die verwendete Synchrotronstrahlung kann nur im Hochvakuum erzeugt und gehandhabt werden. Sie würde Luft nur wenige Zentimeter durchdringen, weil sie so intensiv mit Atomen wechselwirkt⁴. Im Spektrometer sind Reaktionen zwischen Synchrotronstrahlung und Restgas höchst unerwünscht, weil dabei entstehende Fragmente ebenso wie die beabsichtigten Reaktionen registriert werden. Sie sind später ggf. nicht auseinanderzuhalten und vermindern in jedem Fall die Detektionseffizienz.

⁴Sie wird deshalb auch Vakuum-Ultraviolett (VUV) genannt. Die Sonne emittiert als thermischer Strahler auch im VUV-Band, die Gase in der Erdatmosphäre absorbieren diese Wellenlängen aber weitgehend, wie in [5] ausführlich besprochen wird.

Die Synchrotronstrahlung vermag ein gläsernes Fenster nicht zu durchdringen. Deshalb mußte unser Aufbau mit dem Vakuumsystem des Synchrotrons direkt verbunden werden. Optische Bauelemente zur Fokussierung müssen als Hohlspiegel mit hoher Oberflächengüte ausgebildet werden. Auch hier müssen die hohen Anforderungen an das Vakuum erfüllt werden. Schließlich ist zu bemerken, daß die Multichannelplates (MCPs) nur im Vakuum an die zum Betrieb erforderliche Hochspannung gelegt werden dürfen. Unter Atmosphäre würde es sofort zu zerstörerischen Spannungsüberschlägen kommen.

Die Vakuumkammer wurde für das vorliegende Experiment nicht besonders konstruiert. Man verwendete eine in Berkeley für eine Serie ähnlicher Experimente vorhandene Kammer, die im Rahmen unserer Kollaboration zusammengestellt worden war. Von der ausführlichen Beschreibung in [30] wick sie hinsichtlich des *beamdump* ab, siehe unten.

Fünf Turbomolekularpumpen bildeten das Herzstück des Vakuumsystems. Dazu kamen die notwendigen Vorpumpen und Meßzellen. Eine mit flüssigem Stickstoff befüllbare Kühlfalle (*cold trap*) sollte das Vakuum in der Hauptkammer verbessern. Die Edelstahlbauteile der Kammerwände und Strahlrohre wurden mit elektrischen Heizbändern auf 140–200° C ausgeheizt. Die zeitraubende Arbeit ist notwendig, um an den Wänden haftende Restgasatome weitgehend zu beseitigen, weil diese sonst laufend abdampfen und das Vakuum verschlechtern würden.

Differentielle Pumpstufe. Um die auf Verschmutzung hochempfindlichen Bauteile des Monochromators zu schützen, fordert die technische Spezifikation der ALS am Anschlußpunkt einen Restgasdruck von etwa 1×10^{-9} mbar. Weil in der Kammer bei eingeschaltetem Gasjet nur etwa 1×10^{-7} mbar zu erreichen waren, mußte eine differentielle Pumpstufe zwischengeschaltet werden. Lochblenden im Strahlrohr begrenzen die Gasströmung, so daß sich im Verbindungsrohr zwischen Hauptkammer und Monochromator durch eine Turbopumpe ein mittleres Vakuum halten läßt. Ventile gestatteten das wahlweise Absperren zum Öffnen der Kammer oder Ausheizen der differentiiellen Pumpstufe.

Hauptkammer. Kernstück des Aufbaues war eine topfförmige Edelstahlkammer. Darin wurde im Kreuzungspunkt des Synchrotronstrahls mit dem Gasjet das Spektrometer aufgestellt. Mit Hilfe eines Fernrohres wurde es auf auf Strahllage eingemessen. Eine Kontrolle der tatsächlichen Lage des Synchrotronstrahls war mit klappbaren Phosphorschirmen möglich.

Direkt an die Hauptkammer war das Rohr des *beam dump* angeflanscht. Dafür war ursprünglich eine aufwendigere Konstruktion mit besonderer Turbopumpe vorgesehen. Die beim Auftreffen des Synchrotronstrahls entstehenden geladenen Teilchen sollten aufgefangen werden, damit sie die Messung nicht stören. Das erwies sich als unverhältnismäßig aufwendig, so daß ein einfacher Abschluß mit Sichtfenster eingebaut wurde.

Jetdump. Der im Jetsystem erzeugte Überschallgasstrahl durchquert als freier Strahl von unten nach oben die Hauptkammer und muß dort aufgefangen und vernichtet werden, damit er das Vakuum der Hauptkammer so wenig wie möglich verschlechtert. Das geschieht in einem Edelstahlzylinder, der vom Kammerdeckel hängend direkt über dem Spektrometer schwebt. Ein Röhrchen am Eintritt soll die Hauptkammer vor Rückströmungen, die sich aus Verwirbelungen ergeben können, schützen. Der *Jetdump* wird durch eine leistungsfähigen Turbomolekularpumpe evakuiert. Die Achse dieser Pumpe soll aber nicht mit der Jetachse zusammenfallen, da der Hauptteil des Strahls dann auf die saugseitige Achslagerung der Pumpe aufreffen würde. Mittels eines besonderen Adapters kippt man die Pumpe um einige

Grad zur Seite, so daß der Jet direkt auf die aufnahmefähige Zone der Pumpenräder trifft.

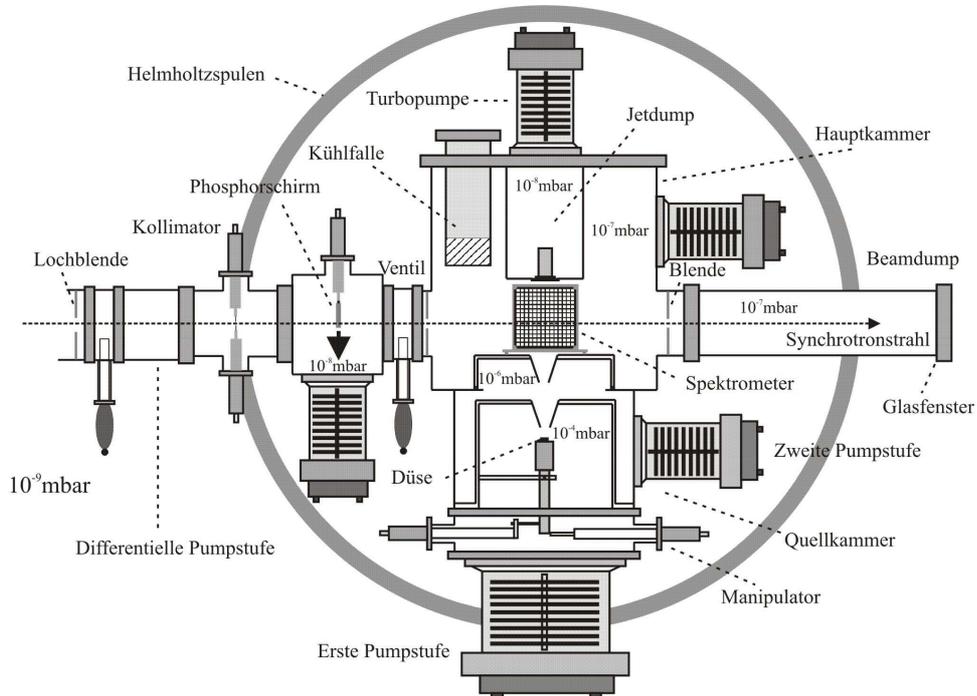


Abb. 3.9. Schematischer Aufbau des Experimentes am Ende des Strahlrohres 4.0.1 der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBL). Mit freundlicher Genehmigung von T. Weber aus [30] entnommen.

3.6 Die Strahlungsquelle

Zur Untersuchung atomphysikalischer Vorgänge sind viele verschiedenartige Strahlungsquellen im Gebrauch. Nach der Art der Wechselwirkung können grob unterschieden werden:

- elektromagnetische Strahlung (Photonen) aus offenen Flammen, Lichtbogen- oder Gasentladungslampen, Röntgenröhren (Bremsstrahlung), Synchrotronstrahlung, Laser
- Elektronenstoß
- Transferionisation (durch vorbeifliegende Ionen)

Teilweise können atomphysikalische Daten mit mehreren dieser Verfahren auf vergleichbare Weise gewonnen werden. So haben wir zum Beispiel ein Vibrationsspektrum des CO^{++} nach Anregung durch Synchrotronstrahlung vermessen. Ein ähnliches Spektrum kann auch nach Anregung durch Elektronenstoß beobachtet werden [18]. Dabei können Intensitäten unterschiedlich sein, aber die Energieniveaus der Übergänge müssen übereinstimmen.

3.6.1 Synchrotron

Das Arbeiten mit Synchrotronstrahlung bietet eine Reihe von Vorteilen. Photonen sind masselos und gestatten es, eine genau definierte Energie zu übertragen, oh-

ne Masse- oder Ladungsübertrag berücksichtigen zu müssen. Der Impulsübertrag ist minimal und kann vernachlässigt werden. Energie und Polarisation kann der Experimentator an modernen Synchrotronanlagen in weiten Grenzen frei wählen.

Für das vorliegende Experiment war die Benutzung von Synchrotronstrahlung aus zwei Gründen zwingend notwendig:

- Photonenenergien von etwa 300 eV lassen sich nur mit einem Synchrotron mit genügender Effizienz erzeugen,
- für die Flugzeitmessung nach dem COLTRIMS-Prinzip ist ein gepulster Photonenstrahl notwendig, der eine sehr hohe Photonenzahl in einem Zeitintervall liefert, das kürzer als die typische Zeitauflösung von 500 ps ist.

Ein Synchrotron ist ein ringförmiger Teilchenbeschleuniger, mit dem geladene Teilchen wie Elektronen, Positronen, Protonen oder beliebige Ionen auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit c beschleunigt werden können. Zunächst wurden Synchrotrons gebaut, um periodisch z. B. von einem Linearbeschleuniger bereitgestellte Projektilen für Kernphysikexperimente zu noch höheren Energien nachzubeschleunigen. Dabei stellte man fest, daß diese Anlagen während des Betriebes eine parasitäre weiche Röntgenstrahlung mit charakteristischen Eigenschaften abstrahlten, die *Synchrotronstrahlung*. Sie entsteht, weil jede beschleunigte Ladung elektromagnetische Wellen abstrahlt. Als Beschleunigung tritt zunächst die Zentripetalbeschleunigung auf, die von Ablenkmagneten erzeugt wird, um den Strahl auf einer Kreis- bzw. Vieleckbahn zu halten. Der Energieverlust wird durch mit Radiofrequenz gespeiste Beschleunigungstanks ausgeglichen. Entsprechend der verwendeten Frequenz müssen die Elektronen in *bunches* aufgeteilt sein.

Einem Beobachter, der das Synchrotron von außen in der Ebene des Ringes betrachtet, erscheint die Kreisbewegung der Elektronen als Pendelbewegung zwischen zwei diametralen Punkten des Ringes. Er erwartet die Strahlungsverteilung eines Hertzschen Dipols: Der elektrische Feldstärkevektor \vec{E} schwingt in der Ringebene, seine Amplitude ist tangential zum Ring am größten und verschwindet auf einer Normalen zum Ring. Dieses Bild beschreibt den nichtrelativistischen Grenzfall. Wenn die Elektronen sich fast Lichtgeschwindigkeit bewegen, muß die Feldstärkeverteilung einer Lorentz-Transformation unterworfen werden. Diese liefert eine Keule, die tangential zum Ring sehr scharf nach vorne fokussiert ist. Der halbe Öffnungswinkel beträgt bei 1 GeV Strahlenergie $\Theta = m_e c^2 / E = 0.511 \times 10^6 / 1 \times 10^9 = 0.5$ mrad [9]. Synchrotronstrahlung ist von sich aus eine stark kollimierte Strahlung, eine für den Experimentator nützliche Eigenschaft.

Wegen der starken Vorwärtsfokussierung erscheint die Synchrotronstrahlung nur für den kurzen Moment, wie etwa bei einem Leuchtturm mit rotierendem Scheinwerfer. Aus dieser kurzen Zeitspanne ergibt sich durch Fourieranalyse aber, daß die Strahlung breitbandig sein muß. Normalleitende Ablenkmagnete (*bending magnets*) der ALS liefern ein kontinuierliches Spektrum bis etwa 1 keV, supraleitende Magnete bis 40 keV. Für hohe Energien braucht man kleine Ablenkradien, die sich bei gegebener Steifigkeit (Energie) des Strahls starke Magnetfelder bedingen.

3.6.2 Die Beamline 4.0.1 der ALS

Neben den Ablenkmagneten gibt es weitere Arten von Photonquellen, die man *Undulatoren* und *Wiggler* nennt. Der Elektronenstrahl wird zwischen Feldpolen, die linear in gleichmäßigen Abständen, aber jeweils abwechselnd gepolt, hin und her gewedelt. Man hat somit an jedem Feldpol eine Bremsstrahlungsquelle, die einen Lichtkegel entlang des Elektronenstrahls aussendet. Wenn die Lichtkegel einander kohärent überlagern, spricht man von einem *Undulator*, ansonsten von einem *Wiggler*. Das Energiespektrum solcher Photonquellen hat keine breite Verteilung,

sondern ist durch Intensitätsmaxima gekennzeichnet, die von der konstruktiven Interferenz der Lichtkegel herrühren. Das erste Maximum ist am intensivsten, man kann aber auch höhere Ordnungen benutzen. Der Photonenfluß (Photonen pro Zeit, $\dot{N}_\gamma = dN_\gamma/dt$) ist um diese Maxima herum um einige Größenordnungen höher als bei Ablenkmagneten. Durch Ändern der magnetischen Feldstärke kann man die Lage der Intensitätsmaxima nach Bedarf verschieben.

Die Beamline 4.0.1 des ALS ist mit einem elliptisch polarisierenden Undulator (EPU) ausgerüstet. Dabei sind das obere und untere Joch zweigeteilt und können gegeneinander verschoben werden. Es kommt dadurch zu einer kohärenten Überlagerung von phasenverschobenem zirkular polarisiertem Licht, die bekanntlich elliptisch oder linear polarisiertes Licht ergibt. Der Experimentator kann über ein vollautomatisches Steuerungssystem vorgeben, ob er links- oder rechtszirkular polarisiertes Licht oder linear polarisiertes Licht unter einem bestimmten Winkel wünscht [28]. Diese Eigenschaft erlaubte es uns, mit einem festen Spektrometernaufbau auszukommen. Bei Beamlines mit festliegender Polarisationsrichtung hätte die Versuchskammer mit allen Anbauten gedreht werden müssen [12].

Wie bei allen modernen Synchrotronquellen ist dem Undulator ein Monochromator nachgeschaltet. Darin ist ein Strichgitter angebracht, das Synchrotronstrahlung unterschiedlicher Wellenlänge bei streifendem Einfall um leicht verschiedene Winkel ablenkt (Dispersion). Der gewünschte Energiebereich kann durch Verengen des Ausgangsschlitzes eingeschränkt werden. Das optische System des Monochromators, das aus biegsamen Hohlspiegeln besteht, erlaubt eine Lenkung und Fokussierung des Strahls nach den Bedürfnissen des Experiments.

3.7 Datenerfassung

Das COLTRIMS-Experiment bildet die physikalischen Größen – Startimpulse der Ionen und Elektronen – auf Zeitinformationen ab. Diese werden als elektrische Impulse auf 11 Kanälen erfaßt. Die Front-End-Elektronik verstärkt und formt diese Pulse. Ein *Time-Digital-Converter (TDC)* registriert laufend die Zeitpunkte der Pulse.

Die Triggerschaltung entscheidet, ob ein für uns interessantes Ereignis stattgefunden hat. Wir verlangen zwei Pulse auf dem Recoil-MCP und einen Puls auf dem Elektronen-MCP innerhalb eines gewissen Zeitfensters. Nur für solche Ereignisse werden die Daten des TDC ausgelesen und gespeichert.

3.7.1 Front-End-Elektronik

Die an den Delayline-Anoden und MCPs abgegriffenen Signale haben nur wenige Millivolt Amplitude und müssen zunächst verstärkt werden. Die Drahtpaare der Delayline-Anoden werden über verdrehte Adernpaare (siehe 3.8) Koppelgliedern zugeführt. Elektromagnetische Störungen werden durch die Verdrehung weitgehend unterdrückt. Im Koppelglied werden die Drähte über hochohmige Widerstände mit der erforderlichen Hochspannung gespeist. Ein Signal durch eine auftreffende Elektronenwolke führt zu einem kurzzeitigen Spannungspuls, der über einen hochspannungsfesten Kondensator ausgekoppelt und einem schnellen Differenzverstärker noch innerhalb des Koppelgliedes zugeleitet wird. Die MCP-Signale werden entsprechend ausgekoppelt. Der Verstärker des Ionen-MCP-Signals war als NIM-Einschub bei der Meßelektronik untergebracht.

Die Auskoppelung des Elektronen-MCP-Signals und der zugehörige Vorverstärker waren versuchsweise innerhalb der Vakuumkammer untergebracht. Damit sollten mögliche Störeinflüsse auf der Verbindungsleitung minimiert werden. Leider bekamen wir bald den gewichtigsten Nachteil dieser Anordnung zu spüren: Der Vor-

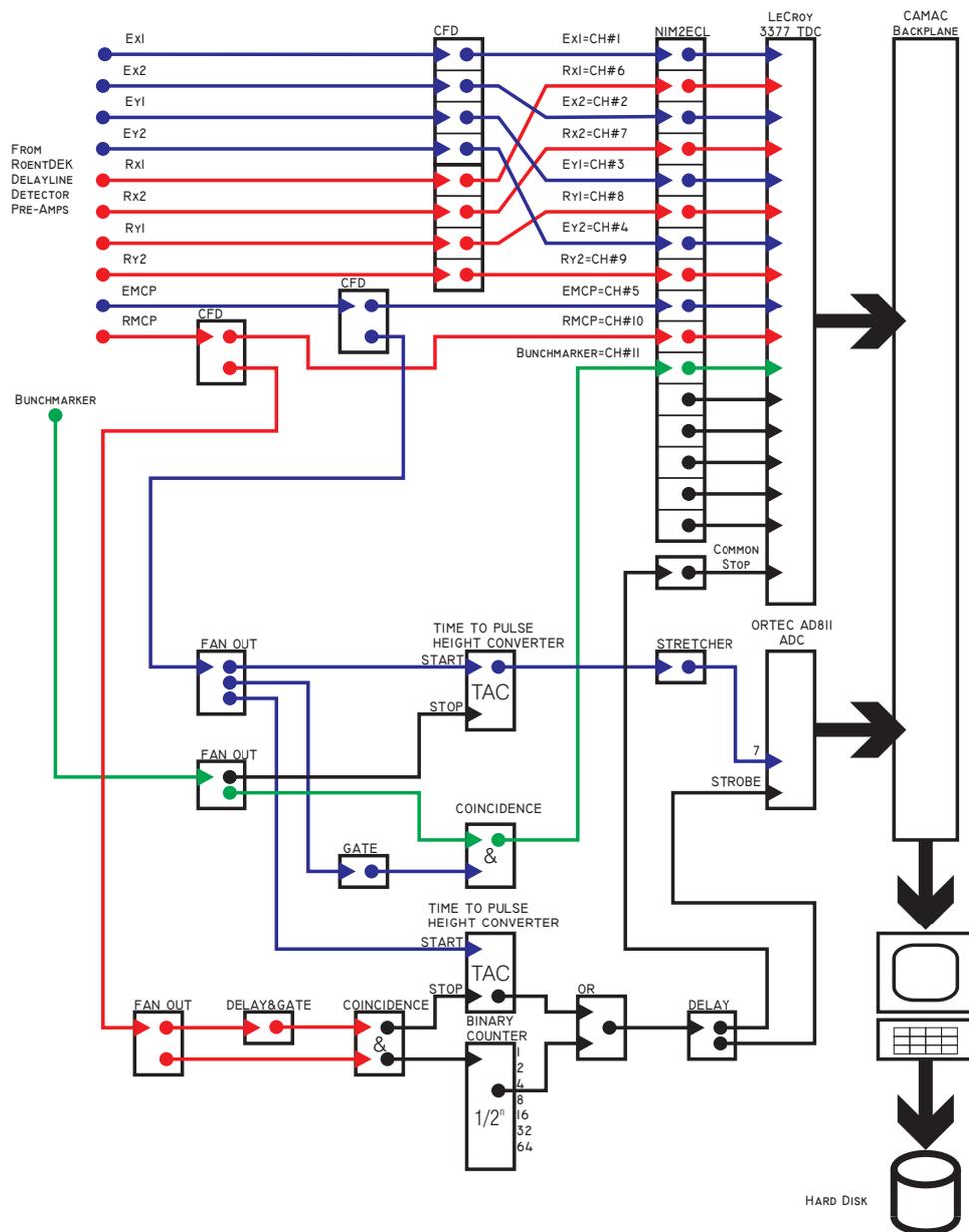


Abb. 3.10. Schaltplan des Datenaufnahmesystems. Die Signalwege für Elektronensignale sind blau, jene für Recoil-Ionen rot ausgezogen. Grün ist der Lauf des vom Synchrotron erzeugten Bunchmarker-Signals dargestellt.

verstärker wurde defekt, zur Reparatur mußte die Kammer geöffnet und erneut etwa 24 Stunden ausgeheizt werden. Die erhoffte Verbesserung stand in keinem Verhältnis dazu, weshalb seither wieder sämtliche aktive Elektronik außerhalb der Vakuunkammer montiert wird.

Nach der Vorverstärkung sind die Pulse einige Nanosekunden lang und haben unterschiedliche Amplitude. Wir möchten die zeitliche Lage der Pulse aber viel genauer, nämlich mit 0.5 ns Auflösung, vermessen. Zur Ansteuerung des folgenden TDC ist in jedem Fall eine Pulsformung nötig, die ein Signal mit einer sehr scharfen Flanke liefert, mit dem der digitale Eingang des TDC (s. u.) präzise gesteuert werden kann.

Das einfachste Triggerkriterium wäre das Erreichen einer bestimmten Schwellenspannung bei ansteigender Flanke, die sogenannte *Leading-Edge-Diskrimination*. Dabei würde ein Puls gleicher Form, aber unterschiedlicher Höhe die Zeitmarke zu leicht unterschiedlichen Zeitpunkten auslösen. Das ist nicht erwünscht. Ein *Constant-Fraction-Diskriminator (CFD)* löst das Problem. Er erzeugt ein steilflankiges Signal, das eine konstante Zeitverzögerung gegenüber dem Zeitpunkt hat, wo die ansteigende Flanke des Eingangssignals einen fest gewählten Bruchteil der Pulshöhe erreicht (meist wird 20% gewählt).

Innerhalb des TDC nimmt das Signal zwei Wege. Im einen Pfad wird das Signal abgeschwächt und im anderen durch eine von außen aufgesteckte Kabelschleife verzögert. Beide Pfade gehen dann in einen Komparator, wobei ein Eingang invertiert ist. Der Komparator schaltet genau dann um, wenn das Summensignal einen Nulldurchgang hat. Das entspricht, abhängig von Verzögerungszeit und Abschwächung, einem festen Verhältnis von Eingangssignal und Pulshöhe. Eine logische UND-Verknüpfung dieses Komparatorausgangs mit einem Schwellenwertkomparator stellt sicher, daß nur die ansteigende Flanke den Ausgang des CFD durchsteuert. Die Schwellen der Komparatoren müssen sorgfältig justiert werden, um einerseits Störsignale weitgehend zu unterdrücken und andererseits auch niedrige Pulse noch zu verwerten. Schließlich werden die Signale in den bipolaren ECL-Standard konvertiert, so daß sie auf einer verdrillten Doppelleitung gegebenenfalls über eine größere Strecke dem TDC zugeführt werden können.

Der *Time-Digital-Converter (TDC)* registriert die Zeitdauer von der führenden Flanke jedes Pulses bis zu einem *common stop*-Puls, den man der Triggerschaltung entnimmt. Der hier verwendete Typ *LeCroy 3377* Auflösung von 0.5 ns und einen Meßbereich von 32 bit. Er kann also Zeiten bis $0.5 \text{ ns} \times 2^{16} = 32.768 \mu\text{s}$ messen. Von den 32 Kanälen des Geräts nutzen wir 11. Jeder Kanal kann bis zu 16 Impulse aufnehmen. Die Nomenklatur der Kanäle ist:

- Pulsmarke (*bunch marker*) des Synchrotrons `cbunch=11`
- Recoil-MCP `crmcp=10`
- Elektronen-MCP `cemcp=9`
- Recoil-Anoden `rx1=2, rx2=4, ry1=6, ry2=8`
- Elektronen-Anoden `ex1=1, ex2=3, ey1=5, ey2=7`

Die wechselnde Belegung mit Signalen der Elektronen- und Recoil-Anoden ist absichtlich gewählt, um etwaiges Übersprechen zwischen benachbarten Kanälen unschädlich zu machen. Solches Übersprechen könnte sonst zu Phantomen führen.

3.7.2 Trigger

Neben den Reaktionen, die wir beobachten wollen, geschieht eine Vielzahl weiterer Prozesse, die Elektronen und Ionen freisetzen, welche Signale auf den Detektoren hervorrufen. Man muß schon bei der Datenaufnahme Bedingungen setzen, die möglichst nur sinnvolle Ereignisse durchlassen. In diesem Experiment wurde eine Dreifach-Koinzidenzschaltung benutzt, die in einigen Details noch ergänzt werden mußte. Die Aufgaben der Triggerschaltung sind:

1. Datenaufnahme auslösen, wenn mindestens 2 Recoil-Ionen in einem bestimmten Zeitfenster liegen und außerdem mindestens 1 Elektron registriert wurde,
2. zwecks Normierung der Teilmessungen gegeneinander die Datenaufnahme auch bei einem gewissen Bruchteil der Ereignisse auslösen, bei dem nur Ionen, aber keine Elektronen registriert wurden,

3. zur Reduktion des Datenvolumens nur eine begrenzte Zahl der alle 328 ns wiederkehrenden Bunchmarker-Signale zum TDC durchlassen,
4. für höhere Präzision der Elektronen-Zeiterfassung die Zeitspanne zwischen Elektronen-MCP-Signal und Bunchmarker in eine Spannung umwandeln, die von einem präzisen Analog-Digitalkonverter gemessen werden kann,
5. Ereignisratenmessung zur laufenden Kontrolle.

Das vom Synchrotron angebotene Bunchmarkersignal kehrt alle 328 ns wieder. Würde man es direkt in den TDC einspeisen, würden immer mit 16 Zeitmarken (Aufzeichnungstiefe des TDC) aufgezeichnet. Das würde den Datensatz unnötig aufblähen und außerdem die verwertbare Ereignisrate senken, da die Bandbreite des Datenstrom vom TDC zum Computer beschränkt ist. Deshalb wird das Elektronen-MCP-Signal in einen Gate-Generator gespeist und dessen Ausgangssignal mit dem Bunchmarker in eine Koinzidenz gegeben. Die Gate-Zeit sollte so eingestellt werden, daß immer mindestens zwei Bunchmarker-Pulse in das Fenster fallen, damit in der Auswertung immer der zweite Puls benutzt werden kann. Der erste Puls wird nämlich gelegentlich in der Zeitlage verfälscht, wenn das Gate aufgeht, während gerade ein Bunchmarker-Puls ansteht. Die für den TDC maßgebende Flanke ist dann nicht die des Bunchmarkers, sondern jene des beginnenden Gate-Fensters. Leider war die Gate-Zeit etwas zu knapp eingestellt, bei etwa 80 % der Ereignisse wurde überhaupt nur ein Bunchmarkersignal aufgezeichnet. Später wird die Elektronenflugzeit als Zeitdifferenz zwischen Bunchmarkerpuls und Elektronen-MCP-Puls berechnet; es zeigt sich, daß die verfälschten Zeitlagen bei der Auswertung ohnehin keine Rolle spielen.

Das rohe Bunchmarkersignal und das Elektronen-MCP-Signal werden außerdem in einem *Time-to-Analog-Converter (TAC)* verarbeitet. Dieser wandelt die Zeitspanne zwischen Elektron (Start) und Bunchmarker (Stop) in eine Spannungshöhe um. So kann man diese Zeitspanne über den *Analog-Digital-Converter (ADC)* Ortec AD811 mit größerer Präzision messen als es mit dem TDC Le Croy 3377 möglich ist.

Mit dem Recoil-MCP-Signal ist eine sogenannte Überlappkoinzidenz geschaltet. Aus dem Fan-Out-Modul geht ein Signalweg durch einen *Gate & Delay Generator*. Dieser erzeugt aus einem Impuls ein Signal bestimmter Dauer (*Gate*), dessen Beginn gegenüber dem Impuls verzögert ist (*Delay*). Dieses Signal wird in einer Koinzidenz (Logisches UND) mit dem ursprünglichen Recoil-MCP-Signal verknüpft. Somit löst ein Recoil-Ion nur dann die Koinzidenz aus, wenn ihm innerhalb der Gate-Zeit ein Recoil-Ion vorausging. Die Delay-Zeit muß so gewählt werden, daß ein und derselbe Puls die Überlappkoinzidenz niemals auslösen kann.

Ein weiterer TAC wird „mißbraucht“, um die Koinzidenz zwischen Elektron und den Recoils zu realisieren. Das Elektron trifft vor den Recoils auf dem Detektor ein. Sein Signal startet den TAC, das Recoil-Überlappkoinzidenzsignal hält den TAC an. Geschieht das innerhalb des Verarbeitungsbereichs (*range*) des TDC, gibt dieser (neben dem hier unbenutzten Analogsignal) einen NIM-Puls aus (der sonst zum Ansteuern der Auslese benutzt wird), der nach Verzögerung um etwa 3100 ns als *common stop* an den TDC gegeben wird. Ansonsten wird das Ereignis verworfen, der Trigger somit nicht ausgelöst. Sehr nützlich ist dabei, daß man das Zeitfenster am *Range*-Potentiometer des TAC beliebig einstellen kann.

Eine Besonderheit dieses Experiments war das Mitschreiben von Normierungseignissen. Das sind Ereignisse, bei denen nur 2 (oder mehr) Recoils erfaßt werden, unabhängig davon, ob auch ein Elektron gemessen wurde. Dazu wurde das Recoil-Überlappkoinzidenzsignal in einen Binärzähler gegeben. Dieser wirkte als Frequenzteiler. Das Ausgangsbit der Wertigkeit 4 wird nur noch von jedem 16. Ereignis

verändert. Eine ODER-Koinzidenz gab dieses Signal oder das Ausgangssignal des TDC (Dreifachkoinzidenz) als *common stop* auf den TDC.

3.7.3 Datenaufnahme

Zur Datenaufnahme wurde das System *KMAX* verwendet. Auf dem Meßrechner – einem Apple Macintosh – lief das Datenaufnahmeprogramm, dessen Aufgabe es war, die im TDC gesammelten Daten über dessen *CAMAC*-Bus auszulesen und in Form von *event files* auf einer Festplatte zu speichern. Von dort wurden die Daten in regelmäßigen Abständen auf einem weiteren Rechner kopiert und auf Daten-CD gesichert. Der komplette Datensatz umfaßt 33 CD mit etwa 21.3 GB Datenmenge.

Die Daten sind in 1315 *event files* von bis zu etwa 17 MB Größe organisiert. Für jede der 29 Meßreihen (*runs*) wurde im Programm *KMAX* ein neuer Dateiname vergeben, zum Beispiel *COAUG305LIN30*. Nach Auffüllen dieser Datei auf die Maximalgröße legte *KMAX* weitere Dateien mit aufsteigender Endungsnummer an, in diesem Beispiel waren es *COAUG305LIN30.001*, *COAUG305LIN30.002*, ...

Der Stammname jeder Meßreihe wurde in einem Protokollbuch zusammen mit den wichtigen Parametern aufgeschrieben. Energie und Polarisation des Synchrotronstrahls kann man aus dem Stammnamen ersehen:

- *COAUG305L*, *COAUG305R* links- bzw. rechtszirkular polarisiertes Licht von 305 eV Energie,
- *COAUG305LIN0*, *COAUG305LIN10*, ..., *COAUG305LIN90* linear unter Winkel 0° , 10° , ..., 90° polarisiertes Licht von 305 eV Energie,
- *HExxxxy* verschiedene Eichmessungen mit Helium, Energie der Photonen xxx eV, Anhang y zur Unterscheidung,
- *WIG1* "Wiggle"-Messung mit verändertem *E*-Feld.

Hauptstück 4

Auswertung

*Consistently separating words by spaces
became a general custom
about the tenth century A.D.,
and lasted until about 1957,
when FORTRAN abandoned the practice.*
– SUN FORTRAN REFERENCE MANUAL

Zentrales Werkzeug der Auswertung ist das Programm¹ `topaw.for`. Es liest die von *KMAX* erzeugten *event files* ein und konvertiert die Daten in zwei Matrizen `real tdc(32,32)` und `integer*4 cnt(32)`. Ein Element `tdc(i,j)` ist die Zeitspanne vom *j*-ten Puls in Kanal *i* bis zum *common stop*, dargestellt in der Einheit 1 ns (Nanosekunden). Das Element `cnt(i)` beschreibt die Anzahl der in Kanal *i* registrierten Pulse. Aus der Arbeitsweise des TDC ergibt sich, daß die Werte `tdc(i,j)` mit steigendem *j* fallen. Der erste Eintrag *j*=1 gehört zu dem frühesten registrierten Puls. Alle weiteren folgen später und haben deshalb eine kürzere Zeitspanne zum *common stop*. Die Uhr läuft sozusagen rückwärts: Frühe Ereignisse haben hohe `tdc`-Werte, späte haben niedrige Werte.

Das Programm `topaw.for` ruft für jedes Ereignis das Unterprogramm `analyse` auf und übergibt diesem die beiden Matrizen. Dort werden die für das Experiment spezifischen Berechnungen, Auswahlkriterien und Darstellungen deklariert. Als Darstellungen kommen ein- und zweidimensionale Histogramme in Frage. Sie werden mit dem Programmpaket *H PLOT* des Systems *PAW*² erzeugt. Dazu legt `topaw.for` Histogrammdateien – Endung `.hbook` – an, und im Unterprogramm `analyse` kann man das Füllen dieser Histogramme deklarieren.

`topaw.for` akzeptiert von der Standardeingabe den Namen der Histogrammdatei und eine Liste von Namen der *event files*. Bei Angabe eines ungültigen *event file*-Names wird die Histogrammdatei geschlossen das Programm terminiert. Als erster Schritt zu automatisierten Programmabläufen wird für jede Meßreihe ein *Analysis Control File* – Endung `.acf` – angelegt. Das ist schlicht eine Textdatei, die die Namen der Ein- und Ausgabedateien enthält. Diesen Text leitet man in die Standardeingabe des Analyseprogramms um. Auf der DOS-Kommandozeile³ wird das durch den Befehl `topaw < beispiel.acf` bewirkt.

Durch Stapelprogramme (*batch files*) kann eine weitgehend automatische Ablaufsteuerung der Analyse eingerichtet werden. Es gibt Stapelprogramme zum Erzeugen der `.acf` für einen gegebenen Stammnamen der Meßreihe, und Stapelprogramme zum Analysieren einer einzelnen Datei, einer Meßreihe oder des gesamten Daten-

¹es wurde in FORTRAN 77 codiert

²Physics Analysis Workstation, am europäischen Kernforschungszentrum CERN in Genf entwickelt

³beziehungsweise in dem DOS-Fenster des verwendeten Betriebssystem WINDOWS XP Professional

bestands von 21.3 GB. Letzteres dauert mehrere Stunden und wird sinnvollerweise über Nacht gemacht. Das Umleiten der Standardausgabe in eine Protokolldatei hilft, die Ursache vorzeitiger Abbrüche des Programmlaufs zu finden.

4.1 Rohdaten, Eichkonstanten und Redundanz

Die untersuchte Reaktion ist der Auger-Zerfall eines CO -Moleküls, ausgelöst durch Photoionisation per Synchrotronstrahlung. Wir haben folgende Teilchen:

- Eingangskanal
 - Photon mit sehr genau bekannter Energie und Polarisierung, Ausbreitungsrichtung entlang der x -Achse
 - neutrales CO -Molekül im Jet mit hohem Impuls in Richtung der y -Achse und vernachlässigbarem Transversalimpuls
- Ausgangskanal
 - Photoelektron
 - Augerelektron
 - (angeregtes) Molekül CO^{++} , das unter COULOMBScher Abstoßung zerbricht – dabei ist der Zerfall in $C^+ + O^+$ interessant

Wir können nicht alle 4 Teilchen des Ausgangskanals kinematisch vollständig bestimmen, da wir nicht in der Lage sind, den Elektronenzweig des Spektrometers gleichmaßen geeignet für niederenergetische Photoelektronen und hochenergetische Augerelektronen zu dimensionieren. Wir müssen uns mit der Impulsmessung für die Recoil-Fragmente C^+ und O^+ sowie das Augerelektron e^- begnügen. Bei Kenntnis der Impulse des Eingangskanals könnten wir den Impuls des Photoelektrons nach dem Impulserhaltungssatz berechnen, doch das ist hier nicht von Interesse.

Von einem vollständigen Ereignis sprechen wir, wenn wir alle drei Impulskomponenten p_x, p_y, p_z der drei Teilchen im Ausgangskanal – Ionen C^+ und O^+ sowie Augerelektronen e^- – kennen. Das sind zusammen 9 Größen.

Bei der COLTRIMS-Methode entspricht nun die Messung eines räumlichen (dreidimensionalen) Impulses der Messung von Flugzeit τ vom Reaktionszeitpunkt bis zum Auftreffen auf die Detektorebene und des Ortes (ξ, η) in dieser Ebene. Die Bestimmung des Ortes geschieht nach dem Prinzip der Delay-Line-Anode wiederum über Zeitinformationen. Jedes Ende eines Anodendrahtes liefert eine Zeitinformation. Wir verwendeten zwei senkrecht zueinander stehende Anodenlagen, erhielten also 4 Zeitinformationen pro Teilchen.

Für jedes Teilchen bekommen wir also 5 Zeitinformationen in 5 Meßkanälen. Für ein vollständiges Ereignis erwarten wir demnach je eine Information in den Kanälen $ex1, ex2, ey1, ey2, emcp$ und je zwei in den Kanälen $rx1, rx2, ry1, ry2, rmcp$. Nun muß noch der Zeitpunkt der Reaktion fixiert werden. Dazu benutzt man die Zeitmarke des Synchrotrons *bunch marker*, von der man weiß, daß sie um einen konstanten Zeitversatz τ_B dem Ereignis vorausgeht. Diese Marke wiederholt sich in Abständen von $T_B = 328 \text{ ns}$, der Wiederholrate des Synchrotrons. Es genügt daher, diese Marke nur einmal für ein Ereignis mitzuschreiben. Eine Koinzidenzschaltung (siehe Abb. 3.10) mit dem Signal des Elektronen-MCP läßt nur die unmittelbar dem Elektron folgende Zeitmarke zum TDC durch, wo sie im Kanal *bunch* notiert wird. Ein vollständiger Ereignisdatensatz umfaßt demnach 16 Größen.

Praktisch kommt es aber vor, daß mehr oder weniger als diese 16 Größen registriert werden. Andere Reaktionskanäle – etwa ein nicht fragmentiertes CO^{++}

–, verlorene elektrische Pulse und Totzeiten der Detektoren und Elektronik verursachen Signalverluste. Hintergrundstrahlung, elektromagnetische Störungen – besonders Übersprechen – und parasitäre Teilchen dagegen verursachen zusätzliche Signale. Schließlich gibt es bei quadratischen Delay-Line-Anoden Mehrdeutigkeiten.

4.2 Zeitsummen

Nach dem Funktionsprinzip der Delayline-Anode breiten sich elektrische Impulse von der Auftreffstelle der Ladungswolke nach beiden Richtungen aus. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist dabei ziemlich konstant. Jeder Draht einer Delayline-Anode hat eine bestimmte Länge. Die Summe der Laufzeiten zu den Enden 1 und 2 muß also gleich sein. Als Startzeitpunkt der Laufzeitmessung benutzt man das MCP-Signal, dem der TDC-Wert t_{mcp} zugeordnet ist. Den Impulsen der Drahtenden 1 und 2 ordnet der TDC die Werte t_{x1} und t_{x2} zu. Für die Laufzeiten vom Durchgang durch das MCP bis zum Anodenende 1 und 2 gilt also

$$t_1 = t_{x1} - t_{mcp} \quad \text{bzw.} \quad t_2 = t_{x2} - t_{mcp}, \quad (4.1)$$

wobei berücksichtigt ist, daß die TDC-Werte die Zeitdauer bis zu einem (späteren) *common stop* wiedergeben, ihre Differenz also negativ genommen werden muß. Die Zeitsumme ist demnach

$$t_{sum} = t_1 + t_2 = t_{x1} + t_{x2} - 2 \cdot t_{mcp}. \quad (4.2)$$

Für jeden der 4 Anodendrähte ist eine solche Zeitsumme definiert. In den Daten sind pro TDC-Kanal in der Regel mehrere Einträge (Hits) vorhanden, die man bei der Zeitsummenberechnung nun eigentlich alle miteinander kombinieren müßte. Die Praxis zeigt aber, daß es ausreicht, die Einträge nach ihrer chronologischen Folge zu kombinieren. Die zusammengehörenden Einträge liegen meist zeitlich weit genug auseinander, um Überschneidungen zu vermeiden. Da hier nur eine Gerätekonstante bestimmt werden soll, ist eine gewisse Unvollständigkeit nicht schädlich.

Abbildung 4.1 zeigt das Ergebnis beispielhaft. Für jede Meßreihe wurden Fits aller vier Zeitsummen gemacht und verglichen. Die beobachtete Konstanz zeigt, daß zwischenzeitlich keine apparativen Veränderungen (z. B. durch Verlängern von Kabeln) vorgenommen wurden.

Kanal	tsum
ex	83.5 ns
ey	85.5 ns
rx	57.3 ns
ry	60.6 ns

Die Standardabweichung beträgt jeweils etwa 1 ns. Drei Ursachen tragen zur Breite der Verteilung bei.

- Der TDC mißt die Zeit quantisiert in Schritten von 0.5 ns. Damit entsteht ein Quantisierungsrauschen, siehe Anhang A.
- Die Zeitsumme hängt vom Ort auf dem Anodendraht ab, wie man in ortsabhängiger Darstellung sehen kann.
- Die Signalausbreitung ist nicht dispersionsfrei, die Pulse laufen zeitlich auseinander, und zwar umso mehr, je länger sie unterwegs sind. Die Elektronik charakterisiert den Zeitpunkt nach einer Flanke, nicht nach dem Schwerpunkt des Pulses. Die dispersionsbedingte Verschiebung beider gegeneinander trägt zum Fehler bei.

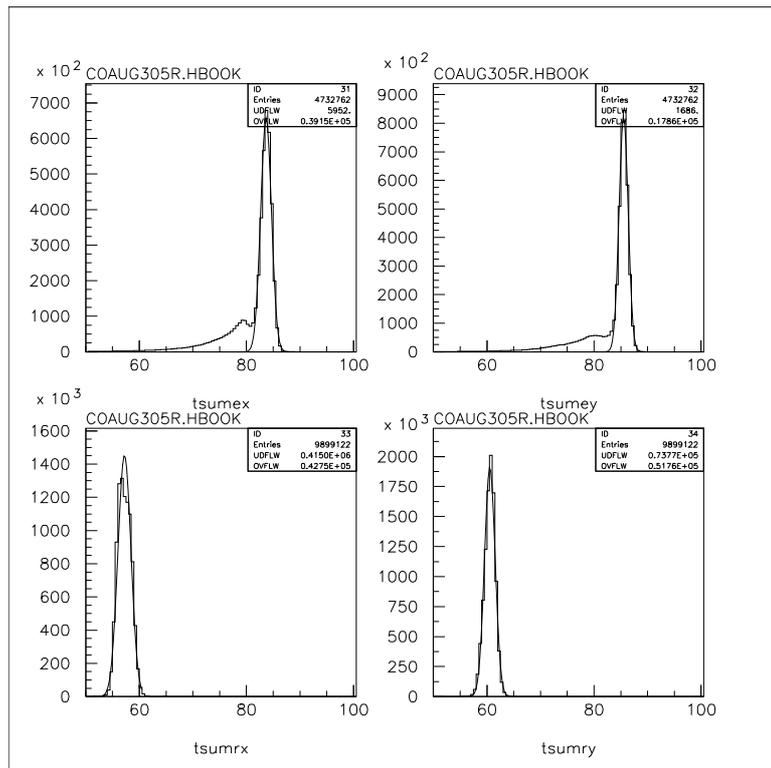


Abb. 4.1. Die vier Zeitsummenhistogramme mit Gauß-Fits zur Bestimmung der Zahlenwerte für die mittlere Zeitsumme.

Die Werte können nun bei der Ereignisrekonstruktion benutzt werden, um zu erkennen, welche Anodensignale zueinander gehören — sie müssen die Zeitsummenbedingung erfüllen, wobei man eine gewisse Abweichung zuläßt — oder um fehlende Anodensignale zu ergänzen.

4.3 Ortsbilder

Nachdem die Zeitsummen bekannt waren, wurde eine Rekonstruktionsroutine namens `xy` benutzt, um aus den TDC-Signalen der Delayline-Anoden gültige Auftrefforte zu ermitteln. Das Akzeptanzfenster um die Zeitsummenwerte herum wurden 10 ns breit gewählt. Abb. 4.2 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für eine Meßreihe (Run).

Auf der Elektronenseite erkennt man zwei Einschnitte in der Detektionseffizienz, einmal waagrecht bei $ey = -60$ ns und einmal diagonal fallend oberhalb des Nullpunkts. Diese sind wahrscheinlich auf knapp eingestellte Parameter des Constant-Fraction-Diskriminators zurückzuführen, zu denen man gezwungen war, um die Detektionseffizienz des Elektronendetektors im Allgemeinen zu optimieren. Durch Übersprechen kann es nun vorkommen, daß ein CFD zu früh triggert und ein Ereignis aufgezeichnet wird, das eine falsche Zeitsumme hat, siehe Abb. 4.1. Dies wird von der Rekonstruktionsroutine verworfen. Auf der Recoilseite kommt dies nicht vor, dort ist auch das Zeitsummenspektrum sauber. Für das Resultat ist der Makel aber ohne weiteres tragbar, denn die Ortsauflösung des Elektronendetektors spielt eine sehr untergeordnete Rolle.

Auf der Recoilseite ist das Bild einwandfrei. Offenbar hatten die Signalwege für `rx1` und `rx2` stark unterschiedliche Länge, so daß es zu einer deutlichen Verschie-

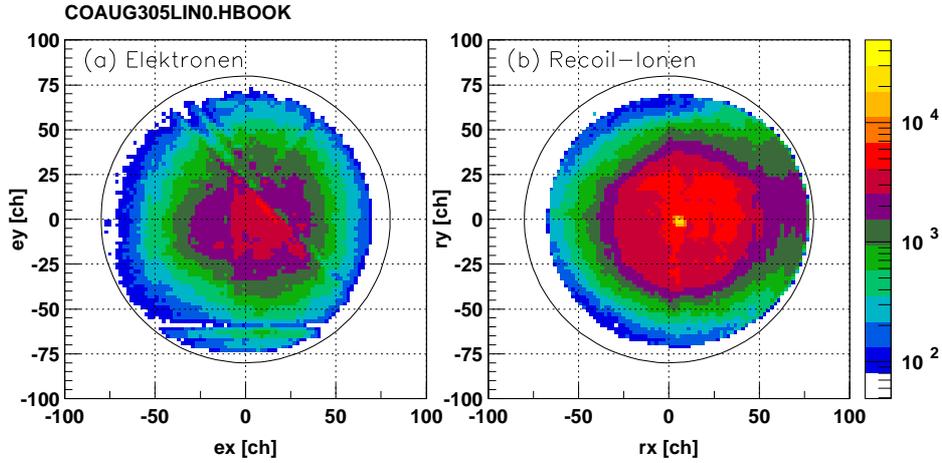


Abb. 4.2. Ortsbilder des Elektronendetektors (a) und des Recoil-Dektors (b) für linear polarisiertes Licht unter 0° zur x -Achse. Für andere Polarisationsrichtungen ändert sich das Bild nicht signifikant. Die eingezeichneten Kreise dienen nur zur Orientierung.

bung kam.

Um die Detektorbilder maßstäblich richtig in Ortskoordinaten (mm) darzustellen, müssen zwei Verschiebungen und zwei sogenannte *Skalenfaktoren* ermittelt werden. Diese werden so lange optimiert, bis der Rand des Bildes auf einem Radius von $r = 42$ mm um den Nullpunkt liegt; der Radius entspricht dem Rand des MCP-Halters, der den aktiven Bereich begrenzt.

4.4 Zeitnullpunkt und Lamorperiode

Der absolute Zeitpunkt des physikalischen Ereignissen ist zunächst unbekannt. Man weiß zunächst nur, daß immer eine feste Zeitverschiebung zwischen dem Bunchmarker-Puls und dem Photonenblitz besteht. Die Elektronenflugzeit aus der Zeitdifferenz zwischen Bunchmarker-Puls und Elektronen-MCP-Puls bestimmt gemäß

$$\text{etof} = \text{mod}(\text{trmcp} - \text{tbunch}, 328.) - \text{te0} \quad (4.3)$$

berechnet, worin die Zeitverschiebung te0 noch zu bestimmen ist. Die Modulo-Funktion trägt der Periodizität des Bunchmarker-Signals Rechnung.

Da man keine Elektronen mit Flugzeit $\text{etof}=0$ beobachten kann, macht man sich zunutze, daß die Knoten der “Fisch”- bzw. “Wiggle”-Spektren streng periodisch wiederkehren. Bei beliebigen von Null verschiedenen Feldstärken B und E der magnetischen und elektrischen Felder im Spektrometer genügt es, zwei Knoten zu beobachten, siehe Abb. 4.3. Der Zeitnullpunkt muß um ein Vielfaches der Lamorperiode zurückliegen.

Es liegen zwei Wigglerun für $B \approx 17$ Gauß (Magnetfeld so stark, daß zwei Knoten beobachtbar waren) und ein Wigglerun für $B \approx 3.5$ Gauß (Magnetfeld passend für Augerelektronen) aufgenommen. Aus den beiden ersten ergibt sich eine Lamorperiode von $T(17) = 27$ ns. Da nach (3.5) $T \propto 1/B$ ist, erwartet man bei der Auger-Messung $T(3.5) \approx 17/3.5 \times 27\text{ns} \approx 132\text{ns}$.

Im Wigglerun für $B \approx 3.5$ Gauß ist nur der erste Knoten enthalten. Etwa 132 ns vor dem ersten Knoten erwartet man den Zeitnullpunkt. Damit kann aus der Viel-

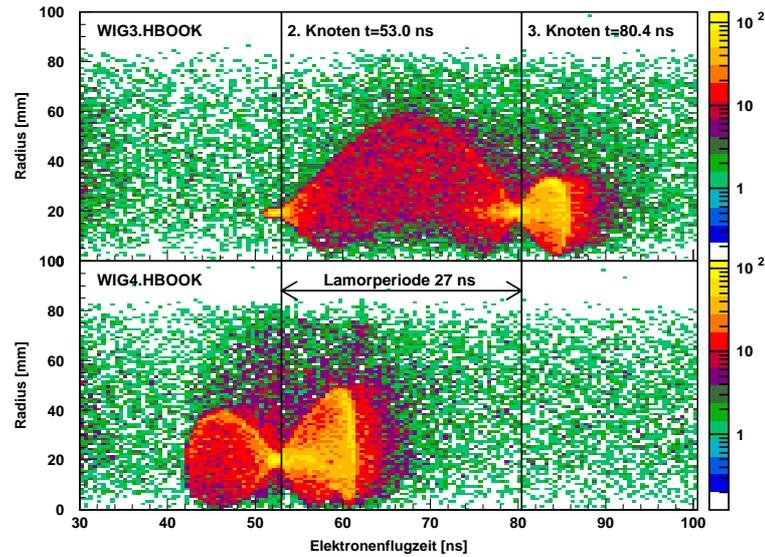


Abb. 4.3. “Wiggle”-Spektren bei $B \approx 17$ Gauß nach Grobjustierung des Zeitnullpunkts. Die Spektren wurden mit unterschiedlichem E -Feld aufgenommen, was Elektronen in einem gegebenen Energieintervall in verschiedene Flugzeitintervalle abbildet. Die Gyrationbewegung ist vom E -Feld unabhängig, siehe (3.17).

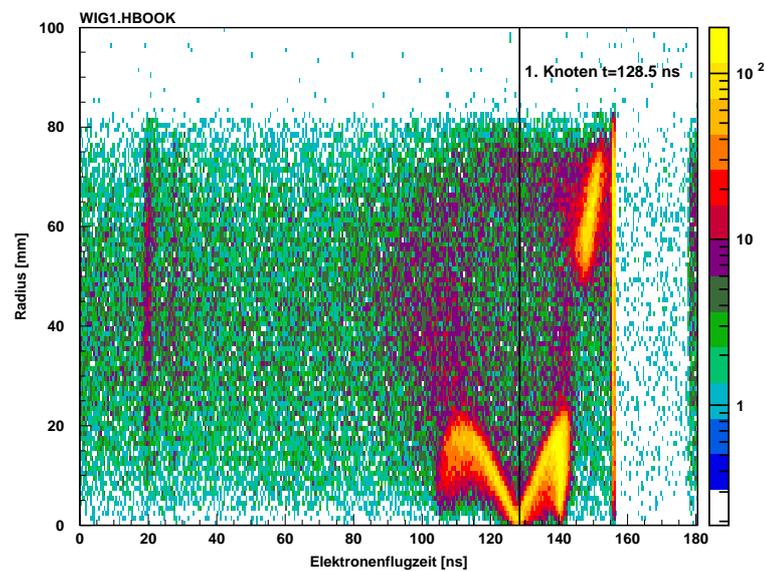


Abb. 4.4. “Fisch”-Spektrum bei $B \approx 3.5$ Gauß nach Grobjustierung des Zeitnullpunkts.

zahl möglicher Zeitnullpunkte im Abstand von 27 ns der richtige bestimmt werden. Die gemessene Lamorperiode beträgt schließlich $T(3.5) = 128.5$ ns.

Mit den Formeln (3.14) kann nun aus der Ortsinformation und der Flugzeit der Elektronenimpuls berechnet werden.

4.5 Flugzeitmessung mit ADC

Die Energieauflösung im Elektronenzweig des Spektrometers ist unter anderem durch die Zeitauflösung bei der Flugzeitmessung zur Bestimmung der z -Komponente des Impulses bestimmt. Eine bessere Zeitauflösung als die 0.5 ns des LeCroy TDC 3377 läßt sich erreichen, indem man die zu messende Zeitspanne mittels eines TAC (*time to amplitude converter*) in eine Spannung umwandelt und diese mittels eines ADC (*analog to digital converter*) digital erfaßt. In der Schaltung Abb. 3.10 wird der Bunchmarker als Startimpuls, das Elektronen-MCP-Signals als Stopimpuls in einen TAC gespeist. Als ADC dient ein Ortec AD 811 mit 11 bit Genauigkeit.

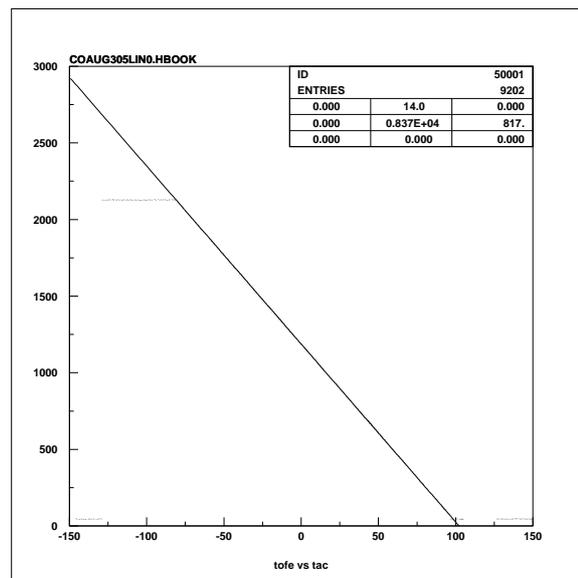


Abb. 4.5. Lineare Regression der ADC-Messung gegen die aus TDC-Daten berechnete Elektronenflugzeit. Die Sättigung des ADC bei Kanal $2^{11} = 2048$ ist deutlich zu erkennen.

Die Anordnung ist im Gegensatz zum TDC nicht multihitfähig. Es wird stets nur das erste auf dem MCP auftreffende Elektron registriert. Die Digitalisierung der Daten wird durch einen *strobe*-Impuls ausgelöst, wenn die Triggerschaltung ein gültiges Ereignis erkannt hat. Dies erfolgt etwa $3 \mu\text{s}$ nach der Umwandlung im TAC; der *stretcher* sorgt dafür, daß die Spannung am ADC lange genug ansteht.

Zur Kalibrierung wird eine lineare Regression der ADC-Daten gegen die aus den TDC-Daten berechnete Elektronenflugzeit durchgeführt. Innerhalb des Arbeitsbereichs des ADC können die Flugzeiten mit der Regressionsformel

$$\text{etof} = (\text{adc} - 1249.02) / -11.69 \quad (4.4)$$

interpoliert werden. Der Genauigkeitsgewinn ist aber nur marginal, weil der Fehlerbeitrag durch die Unsicherheit im Startort überwiegt, siehe 3.2.2.

4.6 Recoilimpulse

Die Recoil-Impulsbestimmung erfolgt mittels der Formeln und (3.15) aus den Flugzeiten und Ortsinformation. Die Rekonstruktionsroutine `xy` ordnet die TDC-Daten so um, daß man direkt auf die Daten des ersten und zweiten Rückstoßions zugreifen kann. Daraus werden zunächst die Recoilflugzeiten gemäß

$$\tau_i = \text{rtof}(i) = \text{trmcp}(i) - \text{tbunch} - \text{te0} = \text{ter}(i) + \text{etof}, \quad i = 1, 2 \quad (4.5)$$

berechnet. Dabei kann man `ter=trmcp-temcp` einsetzen.

Im Diagramm 4.6 (a) ist die relative Flugzeit des zweiten Ions τ_2 gegen die Flugzeit des ersten Ions τ_1 aufgetragen. Per Definition ist nur die Fläche oberhalb der Diagonalen $\tau_1 = \tau_2$ gefüllt, wo $\tau_2 > \tau_1$ ist. Exakt auf der Diagonalen kommen Ionenpaare mit gleicher Flugzeit zu liegen.

Nimmt man an, daß das Molekül vor der Coulomb-Explosion im Schwerpunktsystem ruht, so erhält man aus dem Impulserhaltungssatz bekanntlich die funktionale Abhängigkeit (3.28) der Flugzeiten voneinander. Diese ergibt je nach Masse m und Ladung q der Ionen ein v-förmiges Kurvenpaar, dessen Schnittpunkt mit der Diagonalen von Spektrometerlänge ζ und Extraktionsfeld E abhängt. Diese Struktur ist in Teilabbildung (a) schon schwach zu erkennen. Sie wird deutlicher, wenn die absolute Recoilflugzeit betrachtet wird, Teilabbildung (b). Die um 328 ns versetzten Kopien der Struktur rühren von Elektronen her, die nicht zu den Ionen passen. Der allgemeine Hintergrund besteht aus Ionen, die nicht zueinander gehören.

Die beiden Parameter ζ und E sind zunächst nur grob bekannt; nun kann ihr Verhältnis $eE/2\zeta$, das nach (3.26) eine Gerätekonstante ist, durch Anfitzen genauer bestimmt werden.

Schließlich wird Formel (3.28) benutzt, den Hintergrund zu unterdrücken, die Ereignisse nach Zerfallskanälen zu klassifizieren und zu bestimmen, welches der Ionen Kohlenstoff bzw. Sauerstoff ist. Man berechnet für jede mögliche Kombination den Schwerpunktimпульs und prüft auf Einhaltung einer Obergrenze. Um auch bei Flugzeitgleichheit entscheiden zu können, betrachtet man auch den Summenimpuls in Ortsrichtung, also der aus (3.15) berechneten Größe

$$p_{sum\perp} = \sqrt{(p_{x1} - p_{x2})^2 + (p_{y1} - p_{y2} - p_{jet})^2},$$

die innerhalb einer gewissen Schranke bleiben soll. In y -Richtung ist dabei auch die Verschiebung des Schwerpunktsystems gegenüber dem Laborsystem durch die Jetgeschwindigkeit (3.31) zu berücksichtigen.

Die Wirkung der Bedingungen ist aus den Teilabbildungen (c) und (d) ersichtlich. Der Zerfallskanal $C^{++}O^+$ wurde in der weiteren Auswertung nicht benutzt.

Da nach der Impulserhaltung der Impuls des Sauerstoffions einfach $p_0 = -p_C$ ist, genügt es im Folgenden, für ein Ereignis nur den Impuls p_C des Kohlenstoffions anzugeben. Die in a.u. ausgedrückten Zahlenwerte der Impulsdaten `pcx`, `pcy`, `pcz` und `pex`, `pey`, `pez` des Kohlenstoffions bzw. des Elektrons, außerdem `peza` aus ADC-Daten berechnet, werden als `Ntuple` in einer PAW-Histogrammdatei `.hbook` gespeichert.

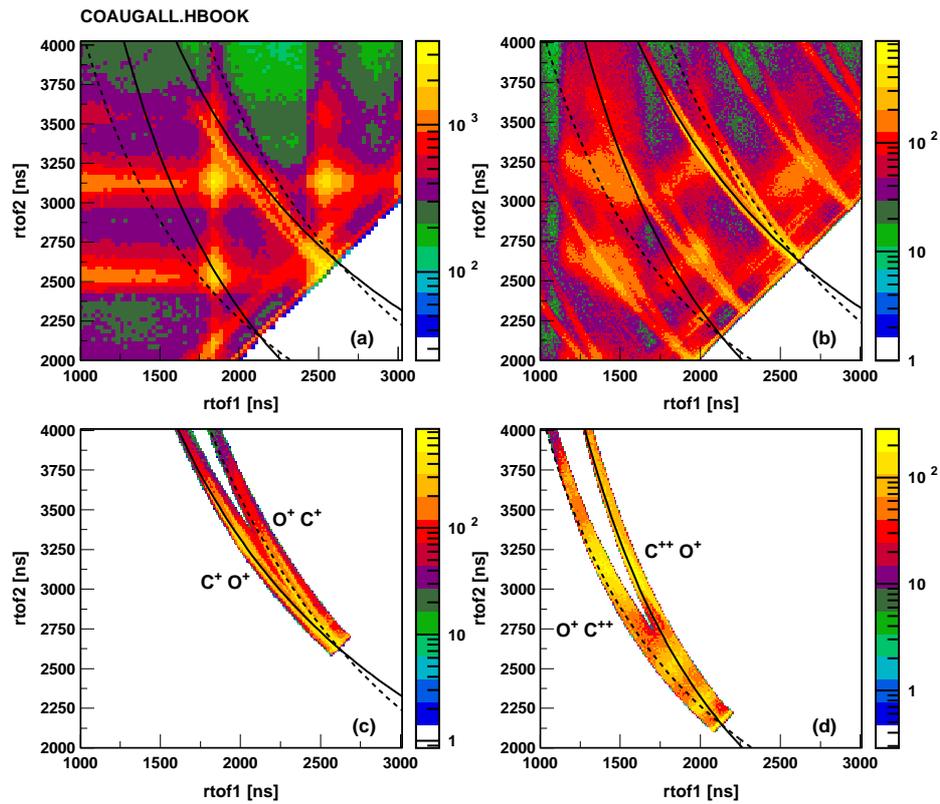


Abb. 4.6. *Photoion-Photoion-Koinzidenzspektrum* (PIPICO), (a) Relative Ionenflugzeiten ohne Impulsbedingungen, (b) absolute Ionenflugzeiten ohne Impulsbedingungen, (c) mit Impulsbedingung auf den Zerfallskanal C^+O^+ , (d) mit Impulsbedingung auf den Zerfallskanal $C^{++}O^+$. Man beachte deutliche Reduzierung der Ereigniszahl mit jeder hinzukommenden Bedingung.

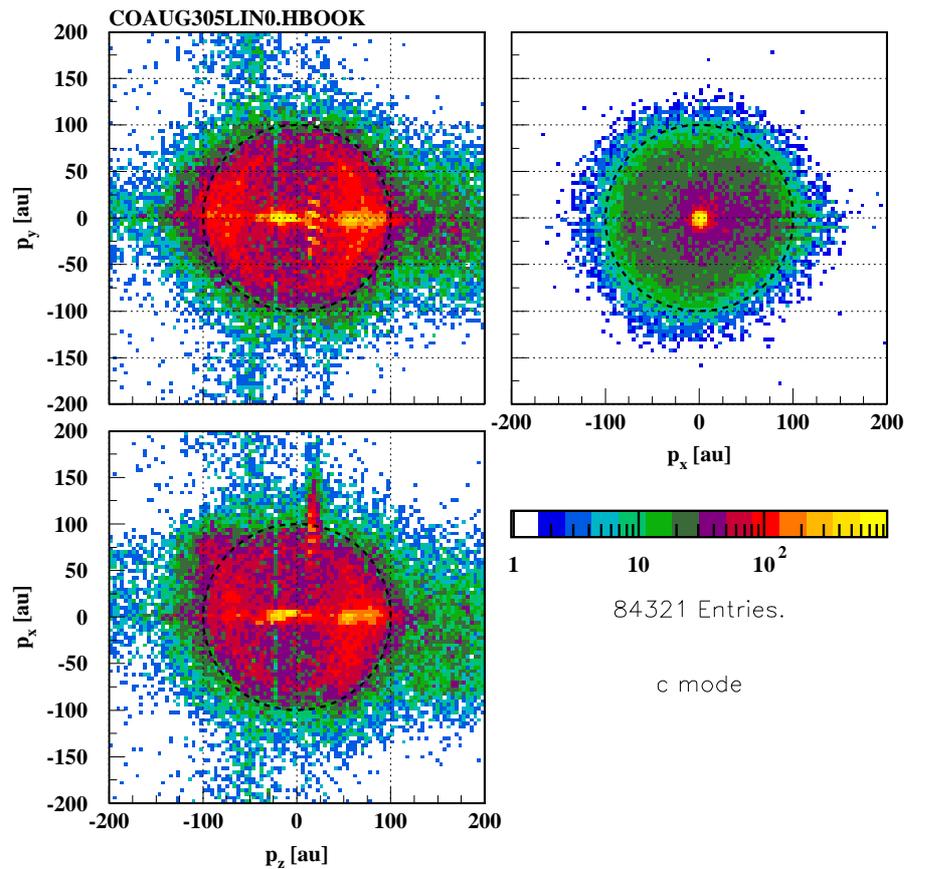


Abb. 4.7. Impulsugel des C -Ions bei linear polarisiertem Licht unter 0° zur x -Achse. An dem gestrichelten Kreis mit Radius $|\vec{p}_C|=100$ a.u. laßt sich ersehen, daß der Schwerpunktsimpuls in dieser Darstellung eliminiert ist. Man kann schon erkennen, daß die Photoionen vorzugsweise in Richtung der Polarisationsachse entstehen, d. h. entlang der z -Achse.

Hauptstück 5

Ergebnisse

Die im vorangehenden Kapitel aufbereiteten Daten werden nun der physikalischen Analyse unterzogen. Als Werkzeug dazu wird wieder *PAW* benutzt. Das Kernstück ist hierbei der FORTRAN-Code `selaug.for`, in dem das Berechnen abgeleiteter Größen und das Füllen der Histogramme deklariert ist. Der Code wird aber nicht kompiliert, wie bei der ersten Stufe der Auswertung, sondern von *PAW* interpretiert. Angesichts der stark reduzierten Datenmenge bleiben die Laufzeiten erträglich, und man kann Änderungen schneller vornehmen als bei kompilierten Programmen.

5.1 Energie

Wir beginnen die Darlegung der Ergebnisse mit der klassischen Meßgröße der Spektroskopie, der Energie, und knüpfen an ältere Literaturergebnisse an. Nach der Identifikation der elektronischen Zustände können wir das Vibrationsspektrum des CO^{++} -Ions diskutieren. Das Hauptziel der Arbeit, die winkelaufgelöste Messung des Augerzerfalls, behandeln wir schließlich in einem eigenen Abschnitt.

5.1.1 Energiekorrelationsdiagramm

Die von einem Photon der Synchrotronstrahlung in das CO -Molekül gebrachte Energie verteilt sich auf das Photoelektron, das Augerelektron und die ionischen Fragmente, siehe Abb. 2.9. Es gilt also die Energieerhaltung

$$E_{tot} = E_{ph} + E_A + E_{KER}, \quad (5.1)$$

wobei der *Kinetic Energy Release* als Summe der kinetischen Energien aller ionischen Fragmente im Schwerpunktsystem¹ definiert ist:

$$E_{KER} = E_C^{kin} + E_O^{kin} = \frac{\vec{p}_C^2}{2m_C} + \frac{\vec{p}_O^2}{2m_O} \quad (5.2)$$

Die Betrachtung vereinfacht sich durch die Näherung, daß die Massen der Elektronen sehr klein sind gegen die Ionenmassen, die Elektronenimpulse tragen daher kaum zur Impulsbilanz bei.

Die Coulombexplosion des Moleküls in zwei ionische Fragmente kann daher als Zweikörperproblem betrachtet werden. Im Schwerpunktsystem ist der Gesamtimpuls stets $\vec{p}_C + \vec{p}_O \equiv 0$. Setzen wir dies in die Definition des KER ein, so sehen wir,

¹Für in einem beliebigen Bezugssystem, z. B. im Laborsystem, gemessene Energien E_1, E_2 von Fragmenten der Massen m_1, m_2 gilt allgemein $E_{KER} = E_1 + E_2 - \frac{(\sqrt{E_1 m_1} - \sqrt{E_2 m_2})^2}{m_1 + m_2}$, siehe [18]. Wegen $p_1 + p_2 = m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0$ im Schwerpunktsystem verschwindet der Bruchterm.

daß sich die Gleichung (5.2) zu

$$E_{KER} = \frac{\vec{p}_C^2}{2\mu} \quad (5.3)$$

reduzieren läßt, worin $\mu = m_C m_O / (m_C + m_O)$ die *reduzierte Masse* ist. Damit wird der KER aus den Impulskordinaten pcx , pcy , pcz berechnet.

Die kinetische Energie der Augerelektronen wird direkt gemäß

$$E_A = \frac{\vec{p}_A^2}{2m_e} \quad (5.4)$$

aus den Impulskordinaten pex , pey , pez bzw. $peza$ (ADC-Messung) berechnet.

Aus (5.1) folgt, daß für einen bestimmten Endzustand und eine feste Energie des Photoelektrons $E_A + E_{KER} = const.$ ist. Die Ereignisse müssen auf einer mit Steigung -1 fallenden Geraden mit der Gleichung

$$E_{KER} = (E_{tot} - E_{ph}) - E_A \quad (5.5)$$

liegen. Dies ist im *Energiekorrelationsdiagramm* Abb. 5.1 deutlich zu erkennen.

Die Punkt- und Linienstrukturen lassen sich anhand des Potentialdiagramms Abb. 2.2 deuten. Für die Besetzung der Potentialkurven mit CO^{++} -Molekülen ist das Franck-Condon-Prinzip zu beachten, siehe Abb. 2.9. Die Franck-Condon-Region ist im Potentialdiagramm markiert. Aus den Schnittpunkten mit der Kurve ergibt sich jeweils ein bestimmtes Energieintervall, das besetzt werden kann.

Nach Abb. 2.4 gehört zu einer bindenden Potentialkurve ein diskretes Spektrum, wenn die Energie unterhalb der Dissoziationsgrenze liegt, und ein kontinuierliches Spektrum, wenn sie oberhalb liegt. Das äußert sich in Punkten und Strichen im Energiekorrelationsdiagramm. Dabei ist zu beachten, daß Serien von Punkten wegen der beschränkten experimentellen Energieauflösung zu Linienstücken zusammenschmelzen können.

Zunächst bemerken wir, daß die auf Linie A liegenden Strukturen zu jenen Zerfallskanälen gehören, bei dem die Fragmente $C^+(^2P)$ und $O^+(^4S)$ jeweils im atomaren Grundzustand sind. In diesem Fall ist die Energiesumme E_{tot} am größten, die Diagonale liegt zuoberst. Im Potentialdiagramm entspricht das Kurven mit einer asymptotischen Energie von 35.99 eV; die Linien laufen nach rechts unten aus.

Für eine direkte Dissoziation auf Linie A kommen nur die Triplettzustände $^3\Sigma^-$ und $X^3\Pi$ in Frage. Ersterer ist antibindend, man erwartet ein kontinuierliches Spektrum im Bereich 8 bis 9 eV. Letztere ist bindend und würde nahe des Vibrationsgrundzustandes besetzt, von wo keine Dissoziation oder Prädissoziation möglich ist; diese stabilen Zustände können nicht erkannt werden. Wie sich später belegen läßt, gibt es Indizien, daß Triplettzustände überhaupt nicht besetzt werden. Tatsächlich findet man zwischen 8 und 9 eV kaum Ereignisse.

Zur Linie A tragen demnach nur bindende Zustände bei, die zu angeregten Fragmenten gehören, die aber durch Prädissoziation in nicht angeregte Fragmente zerfallen. Dies wird im Detail bei der nachfolgenden Analyse des KER-Spektrums besprochen.

Wichtig zu bemerken ist, daß die Zustände auf Linie A, sowohl Fenster A1 als auch A2, eine gewissen Lebensdauer haben und daher die *axial recoil approximation* verletzt wird. Die Existenz einer scharfen Vibrationslinie zeigt gerade, daß der gebundene Zustand über zahlreiche Vibrationsperioden besteht. Das ist eine Zeitspanne, in der das Molekül um einen merklichen Winkel rotieren kann.

Auf Linie B finden wir Zerfallsprodukte im ersten angeregten Zustand $C^+(^2P) + O^+(^2D)$ mit einer asymptotischen Energie von 39.3 eV. Direkte Dissoziation ist aus dem Zustand $c^1\Delta$ möglich und läßt eine kurzes kontinuierliches Spektrum mit einem

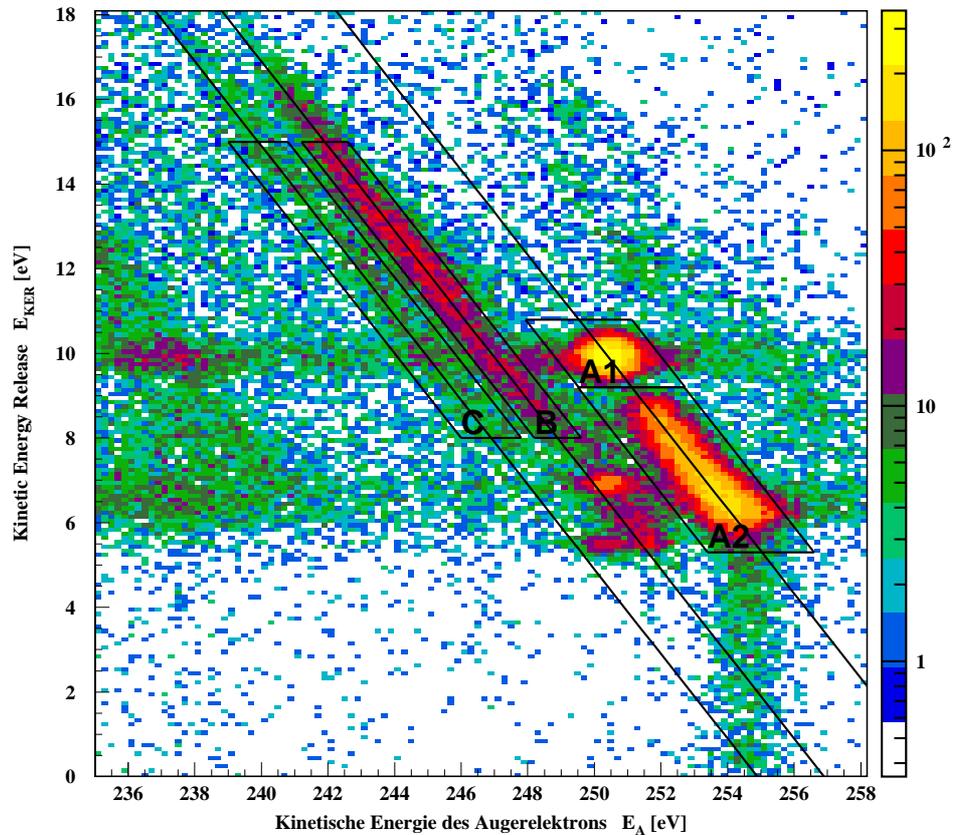


Abb. 5.1. Auftragung der Zerfallsenergie des Moleküls (KER) gegen die kinetische Energie des Augerelektrons. Die drei Linien A, B und C entsprechen konstanten Energiesummen und gehören zu verschiedenen atomaren Endzuständen. Bei Linie A werden zwei Regionen A1 und A2 mit unterschiedlichem KER unterschieden.

KER von knapp 7 eV erwarten. Ab etwa 8 eV KER findet man eine ganze Reihe von repulsiven Potentialkurven, deren Energieintervalle miteinander überlappen und zu dem langen Strich bis zu 15 eV aufwärts führt. Die zweite $^3\Sigma^-$ -Kurve markiert das obere Ende dieses Bereichs.

Bindende Zustände mit Prädissoziation sind wiederum bei der Analyse des KER-Spektrums besprochen.

Das Fenster B ist für die COLTRIMS-Methode deswegen interessant, weil das Molekül wegen der direkten Dissoziation kurzlebig ist und kaum rotiert. Die *axial recoil approximation* ist erfüllt.

Für den schwachen Streifen entlang Linie C gilt sinngemäß das für den kontinuierlichen Teil bei B Gesagte, wobei die Fragmente im zweiten angeregten Zustand $C^+(^2P) + O^+(^2P)$ mit 41 eV asymptotischer Energie sind.

5.1.2 KER-Spektrum

Integriert man im zweidimensionalen Energiekorrelationsdiagramm über die Energie der Augerelektronen, so erhält man ein KER-Spektrum, wie es in verschiedenen Experimenten zuvor bereits bestimmt wurde. Lundqvist *et al.* [18] beschreiben ei-

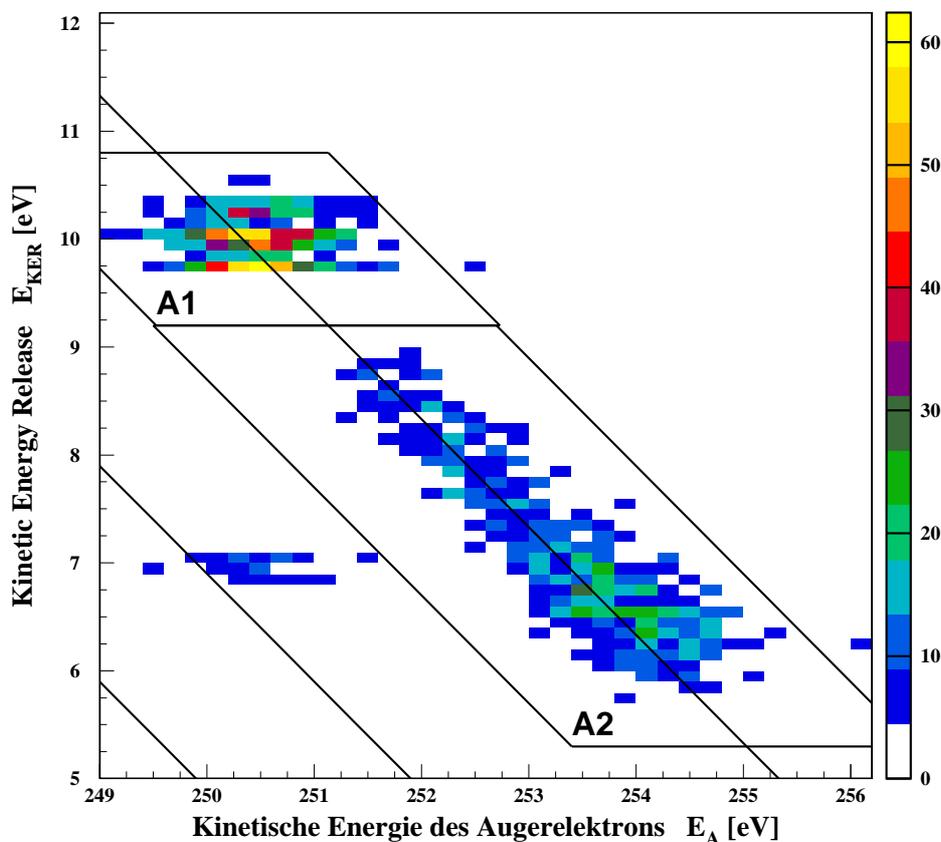


Abb. 5.2. Ausschnitt aus dem Energiekorrelationsdiagramm 5.1. In Feld A1 werden mindestens drei Vibrationslinien sichtbar, die ebenso wie das Fenster A2 zu Fragmentationen im Grundzustand $C^+(^2P) + O^+(^4S)$ gehören. Die vereinzelten Ereignisse links außerhalb des Fensters A2 gehören zu einem Zerfallskanal mit angeregten Fragmentationen $C^+(^2P) + O^+(^2D)$.

ne Flugzeitapparatur mit zwei einander entgegengesetzten, jeweils 50 cm langen Driftröhren, an deren Enden MCPs montiert sind. In einer mittig angebrachten Gaszelle wird mit Raumtemperatur einströmendes CO durch Elektronenstoß ionisiert. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt 200 eV; der Ionisationsvorgang läuft im Detail anders ab als die von uns betrachtete Photoionisation mit nachfolgendem Augerzerfall, hinterläßt aber ebenfalls hauptsächlich CO^{2+} -Molekülonen. Diese dissoziieren und fliegen in der feldfrei gehaltenen Driftröhre auf die MCPs, wo die Auftreffzeitpunkte digital erfaßt werden. In unserem Aufbau hingegen werden beide Fragmente elektrostatisch auf ein einziges MCP abgebildet, aber das Prinzip bleibt ähnlich.

Wegen der bei Lundqvist *et al.* im Vergleich zum Durchmesser der MCPs sehr langen Driftröhre werden nur Moleküle erfaßt, deren Achse zum Zeitpunkt des Aufbruchs parallel zur Spektrometerachse stand. Das sichert aber zugleich eine hohe Energieauflösung, da der Energieanteil der selbst mit ortsauflösenden Detektoren schwierig zu messenden transversalen Impulskomponenten vernachlässigbar bleibt. Diese Bedingung können wir bei der Offline-Analyse unseres Datensatzes künstlich auferlegen: Nur Moleküle, deren Achse bis zu 20° von der Spektrometerachse abweicht ("Flugzeitbedingung"), werden für das KER-Spektrum berücksichtigt. Da-

mit ergibt sich zwar eine schlechtere Statistik, aber eine wesentlich bessere Energieauflösung. Vibrationslinien, deren Abstand in der Größenordnung 100 meV liegen, werden erkennbar. Dies wird beim Vergleich des Flecks in Fenster A1 bei Fig. 5.1 und Fig. 5.2 deutlich.

Bei der koinzidenten Messung der Ionen zeigt eine Betrachtung der Formeln für den KER, daß die Schwerpunktbewegung des Moleküls vor dem Aufbruch für das Ergebnis belanglos ist und daß auch der Startort wenigstens in erster Näherung keinen Einfluß hat. Lundqvist *et al.* nutzen dies, um die beim Arbeiten mit Gastargets bei Raumtemperatur sonst unvermeidliche Dopplerverbreiterung zu unterdrücken. Zur instrumentell bedingten Auflösung von 13–29 meV kommt nur noch eine Rotationsverbreiterung von etwa 25 meV hinzu. Arbeitet man mit einem ultrakalten Gasjet, wie in unserem Experiment, kann man sogar die Rotationsverbreiterung noch herabdrücken. Bei unserer Energieauflösung ist dies aber nicht relevant.

Weber *et al.* [26] berichten von einem dem unseren sehr ähnlichen Experiment mit Synchrotronstrahlung an CO, bei dem allerdings die Winkelverteilung des Photoelektrons im Fokus stand. Es fand am Strahlrohr 9.3.2 der ALS statt, wo ein Ablenk magnet linear polarisiertes Licht von nominell 306.4 eV Energie lieferte. Unser Experiment fand an Strahlrohr 4.0.2 statt, wo ein Undulator linear oder zirkular polarisiertes Licht von nominell 305 eV Energie lieferte. Wegen dieser Energiedifferenz, die durch unterschiedliche Energieauflösung der Monochromatoren und mögliche Kalibrationsfehler bei der Photonenenergie noch verstärkt sein könnte, muß von einer unterschiedlichen Besetzung der Vibrationsniveaus schon im Zwischenzustand CO^+ ausgegangen werden. Die unterschiedliche Intensität der beobachteten Vibrationslinien verwundert daher nicht. Hinzu kommt, daß bei Weber *et al.* nur Molekülaufbrüche berücksichtigt sind, für die auch das Photoelektron vermessen wurde; hier nur solche, für die das Auger-Elektron erfaßt wurde. Die Anwendung der "Flugzeitbedingung" führt bei uns insbesondere dazu, daß nur die Fälle berücksichtigt werden, wo das Auger-Elektron nahezu parallel zur Molekülachse emittiert wurde. Die Triggerbedingungen sind daher nicht vergleichbar.

Die gleichzeitige Messung von KER und Augerelektronenenergie erlaubt es uns, die Beiträge zum KER-Spektrum in verschiedene Zerfallskanäle zu zerlegen. Diese sind hauptsächlich:

1. Ionische Fragmente im Grundzustand $C^+(^2P) + O^+(^4S)$, entsprechend einer Energiesumme $E_A + E_{KER} = 260.58 \pm 1.35$ eV,
2. Ionische Fragmente im ersten angeregten Zustand $C^+(^2P) + O^+(^2D)$, entsprechend einer Energiesumme $E_A + E_{KER} = 257.78 \pm 1.45$ eV.

Im ersten Kanal $C^+(^2P) + O^+(^4S)$ lassen sich durch Vergleich mit den Daten von Lundqvist *et al.* [18] Vibrationslinien der Singulettzustände² $a^1\Sigma^+$, $b^1\Pi$ und $d^1\Sigma^+$ identifizieren. Dazu wurden die gefundenen Energiewerte gegen jene von Lundqvist *et al.* so aufgetragen, daß sich die günstigste Korrelation ergibt. Eine lineare Regressionsanalyse zeigt dann eine Abweichung der Energieskalen um 3% voneinander, was innerhalb der Genauigkeit der Experimente ist.

Für anfängliche Irritation sorgte der in Fig. 5.3 mit $a^1\Sigma^+v = 0$ bezeichnete Peak, der nicht zu den Daten von Lundqvist *et al.* zu passen schien. Bei weiterer Literaturarbeit stellte sich aber heraus, daß Lundqvist *et al.* und ihren Vorgängern Dawber *et al.* eine Fehlidentifizierung der Vibrationsniveaus unterlaufen war; anscheinend wird durch Elektronenstoß das fragliche Niveau nicht besetzt und war demnach nicht beobachtbar. In mit Synchrotronstrahlung gewonnenen Daten [23] erscheint die Linie; deshalb muß die Numerierung gegenüber Lundqvist *et al.* um eins erhöht werden.

²Nomenklatur nach Eland *et al.* [11]; $d^1\Sigma^+$ entspricht $2^1\Sigma^+$ bei Lundqvist *et al.*

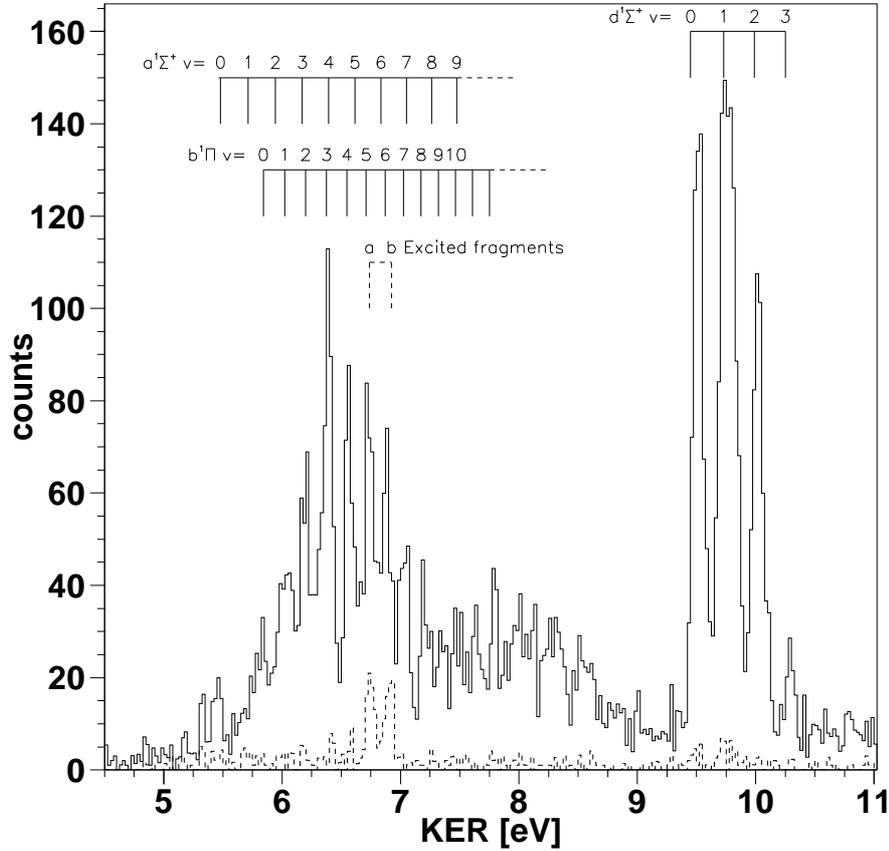


Abb. 5.3. KER-Spektrum. Durchgezogene Linie: Fragmente im Grundzustand $C^+(^2P) + O^+(^4S)$, gestrichelte Linie: Fragmente im angeregten Zustand $C^+(^2P) + O^+(^2D)$. Anhand von [11] identifizierte Vibrationslinien sind mit durchgezogenen Linien angedeutet.

Die Linie $d^1\Sigma^+ v = 2$ erscheint stark. Bei Weber *et al.* [26] war sie nur sehr schwach, bei Lundqvist *et al.* gar nicht beobachtet worden. In unserem Experiment ist auch $2^1\Sigma^+ v = 3$ noch schwach zu erkennen; davon lagen bisher noch keine Berichte vor. Gründe für die unterschiedlichen Intensitäten gerade gegenüber Weber *et al.* wurden vorstehend bereits angedeutet.

Nach den theoretischen Potentialrechnungen hat die Kurve $d^1\Sigma^+$ zwei oder sogar drei Potentialmulden. Für die inneren beiden haben Eland *et al.* Vibrationsniveaus berechnet. Sie sagen drei Vibrationszustände für die innere Mulde voraus und finden dies in den ihnen zugänglichen experimentellen Daten bestätigt. Wir sehen noch einen weiteren Peak für $v = 3$. Dies könnte ein Hinweis sein, daß der Höcker zwischen der inneren und äußeren Mulde noch etwas höher sein müßte, damit ein viertes Niveau hineinpaßt, oder das quantenmechanische Phänomen einer *over barrier resonance* auftritt. Unsere Beobachtung steht nicht im Widerspruch zu den bei Eland *et al.* wiedergegebenen Messungen, wo diese Linie im Rauschen untergehen würde.

Die Tripletlinien $X^3\Pi$ und (die beim Elektronenstoß sehr starke) $^3\Sigma^+$ erscheinen hier nicht, wie schon früher von Kerkau *et al.* [16] beobachtet wurde.

Im zweiten Zerfallskanal $C^+(^2P) + O^+(^2D)$ sind zwischen 6 und 7 eV noch mindestens vier Linien auszumachen, die stärksten liegen bei 6.74 eV und 6.92 eV. Ohne koinzidente Messung sind diese nicht von dem viel stärkeren ersten Zerfallskanal zu trennen, von dem Lundqvist *et al.* behaupten, er sei der ausschließliche.

Eine Betrachtung der Potentialkurven sollte eine Erklärung liefern. Die in der inneren Potentialmulde sitzenden Vibrationsniveaus $d^1\Sigma^+v = 0, \dots, 3$ können in beide Zerfallskanäle dissoziieren.

Am wahrscheinlichsten ist der Übergang auf die Kurve $^3\Sigma^-$ in den ersten Zerfallskanal mit Fragmentationen im Grundzustand. Wegen der Multiplizitätsänderung kann dieser Übergang unter Vermittlung der Spin-Bahn-Kopplung nur langsam vorstatten gehen. Die Vibrationszustände haben eine relativ hohe Lebensdauer und daher eine geringe Linienbreite. Für $v = 0$ und $v = 1$ sind die Franck-Condon-Faktoren am höchsten.

Etwa 0.5 eV höher liegt die Kreuzung der Potentialkurven $B^1\Sigma^+$ und $^1\Delta$. Die Franck-Condon-Faktoren sind hier für höhere v am größten. Wenn das elektronische Übergangsmatrixelement nicht Null wäre – der Gesamtdrehimpuls ändert sich um $2\hbar$ von Σ auf Δ , was zumindest bei Dipolübergängen nicht möglich ist – könnten diese Vibrationszustände in den ersten angeregten Fragmentzustand prädissoziieren. Die Multiplizität würde erhalten bleiben. Die experimentellen Zählraten sind um etwa eine Größenordnung kleiner als beim vorstehenden Singulett-Triplett-Übergang. Im KER-Spektrum würden diese Linien um 3.31 eV zu niedrigeren Energien verschoben erscheinen. Dieser Betrag ist die Anregungsenergie, welche die Fragmente $C^+(^2P) + O^+(^2D)$ im zweiten Zerfallskanal gegenüber dem Grundzustand $C^+(^2P) + O^+(^4S)$ haben. In Fig. 5.3 ist dies durch gestrichelte Linien angedeutet. Wie man sieht, stimmt der Abstand der Peaks im zweiten Zerfallskanal nicht mit dieser Deutung überein. Sie muß deshalb fallengelassen werden.

Die Vibrationsniveaus des Zustandes $A^1\Sigma^+$, von wo es eine Prädissoziation auf $b^1\Delta$ geben könnte, passen ebenfalls nicht zu den experimentellen Resultaten. Weitere quasibindende Potentialkurven, die Vibrationszustände im passenden Energiebereich enthalten könnten, gibt es nach [17] nicht. Die Ursache dieser Linien ist weiterhin ungeklärt.

5.1.3 Auger-Spektrum

Aus dem Energiekorrelationsdiagramm Abb. 5.1 läßt sich durch Integration über den KER ein Augerelektronenspektrum gewinnen. Die Augerlinien werden breit ausgeschmiert, je nachdem, wie breit die Verteilung des KER der zugehörigen molekularen Zustände ist. Abb. 5.4 (a) läßt deutlich zwei Peaks erkennen, die schon Moddeman *et al.* [21] in einem Elektronenstoßexperiment beobachtet haben. In ihrem Experiment wurden nur die Elektronen spektroskopiert. Eine Trennung nach ionischen Endzuständen ist dabei nicht möglich. Die Interpretation solcher Spektren ist manchmal nicht eindeutig möglich, weil verschiedene Zerfallskanäle zur gleichen Energie führen können, wie etwa die Strukturen bei 250 eV in Abb. 5.1.

Dem bei 250.4 eV liegenden Peak B-3 ordnen Moddeman *et al.* den Auger-Übergang $K - 2p\sigma W$ zu, wobei W für ein schwach (*weakly*) gebundenes Orbital steht. Aus der Analyse des KER-Spektrums wissen wir, daß hierzu ein $^1\Sigma^+$ -Zustand des Moleküls gehört. Wegen der Drehimpulskopplung muß das fragliche schwach gebundene Orbital ein σ -Orbital sein. Zu diesem Peak tragen aber auch Zustände mit angeregten Fragmenten bei, Linie B in Abb. 5.1, die eine andere elektronische Konfiguration haben können.

Für den breiten, etwas gestörten Peak B-1 bei 254.0 eV schlagen Moddeman *et al.* dem Auger-Übergang $K - 2p\pi 2p\sigma$ vor, dessen Drehimpulse zu einem $^1\Pi$ - oder $^3\Pi$ -Zustand des Moleküls koppeln können. Das Singulett haben wir auch in der KER-Analyse erkannt, das Triplett wird offensichtlich nicht besetzt.

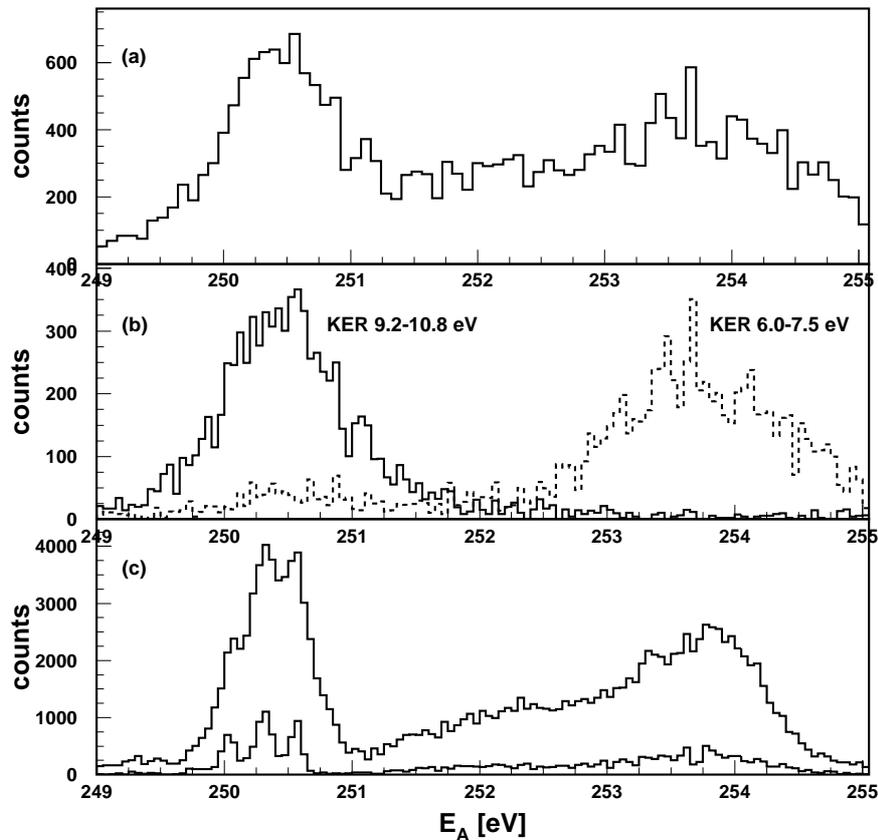


Abb. 5.4. Verteilungen der kinetischen Energie des Augerelektrons (a) über alle KER-Werte integriert zum Vergleich mit Moddeman *et al.* [21], (b) zerlegt nach Hauptbeiträgen aus zwei KER-Bereichen, (c) aus KER-Spektrum berechnet unter Annahme der Energieerhaltung (5.5). Zur obere Kurve in (c) tragen Molekülen beliebiger Ausrichtung bei, zur unteren Kurve nur solche entlang der Spektrometerachse.

Für den beim KER beobachteten $a^1\Sigma^+$ -Zustand bleibt die Assoziation mit der Schulter B-2 übrig, die Moddeman *et al.* bei 252.5 eV beobachtet haben. Ihr Vorschlag $K - 2p\sigma W$ für diesen Auger-Übergang kann dahingehend präzisiert werden, daß es sich bei dem schwach gebundenen Orbital wieder um ein σ -Orbital handelt, sodaß die Drehimpulse zu Σ koppeln.

Wie das KER-Spektrum zeigt, überlappen die Energiebereiche der $a^1\Sigma^+$ - und $b^1\Pi$ -Augerelektronen. Eine strenge Zuordnung, wie sie Moddeman *et al.* vorgenommen haben, ist nicht möglich. Ihre Energieangaben dürfen nur als Hinweis auf eine Hauptlinie dieser Zustände verstanden werden.

Abb. 5.4 (b) illustriert, wie unsere koinzidente Messung benutzt werden kann, um das Augerelektronenspektrum in Beiträge aus verschiedenen KER-Bereichen zu zerlegen. Es zeigt deutlich die Zugehörigkeit der beiden Hauptpeaks zu verschiedenen KER-Bereichen und einen kleinen Peak zum KER 6.0–7.5 eV, der vom linken Hauptpeak ohne koinzidente Messung nicht zu unterscheiden ist.

Die Energieauflösung des Experiments ist für Rückstoßionen viel besser als für Augerelektronen. Daher bietet es sich an, ausgehend von der Konstanz der Summenenergie (5.1), das Auger-Spektrum aus den KER-Daten zu imitieren. Man be-

nutzt die grobe Messung der Elektronenenergie zunächst, um herauszufinden, zu welchem Endzustand ein Ereignis gehört. Dann zieht man von der bekannten Summenenergie den KER ab, um einen genaueren Wert für die Elektronenenergie zu finden. Wählt man außerdem nur Coulombexplosionen entlang der Flugzeitachse, wo die Auflösung des KER am besten ist, kann man sogar Vibrationslinien im Auger-Spektrum erkennen. Dies zeigt Abb. 5.4 (c). Es handelt sich dabei freilich um keine neuen physikalischen Einsichten, da dieses Spektrum nur ein Spiegelbild des KER-Spektrums ist.

5.2 Konstruktion des Datensatzes

Der Elektronendetektor kann nur einen kleinen Teil des vollen Raumwinkels abdecken, wie wir schon bei der Bemessung des Spektrometers gesehen haben. Daher müssen zur Berechnung von winkelaufgelösten Spektren zehn Teilmessungen, die mit linear polarisiertem Licht aufgenommen wurden, zu einem Gesamtdatensatz vereinigt werden.

Elektronendaten. Der Elektronenzweig des Spektrometers kann nur Elektronen erfassen, die vom Reaktionspunkt in einem Kegel von 6° Öffnungswinkel, bezogen auf die Spektrometerachse, emittiert werden. Für zirkular polarisiertes Licht bedeutet diese Einschränkung lediglich, daß wir nur Reaktionen sehen, bei denen ein Elektron etwa senkrecht zur Strahlrichtung des Lichts emittiert werden. Die vollständige Erfassung aller Rückstöße erlaubt es uns immer, zu einem gemessenen Elektron die zugehörige Richtung der Molekülachse zu bestimmen und den Relativwinkel zu berechnen.

Anders sieht es bei linear polarisiertem Licht aus. Der Winkel θ_{PC} zwischen Polarisationsvektor und Molekülachse kommt als zusätzliche Meßgröße hinzu.

Den Winkel zwischen zwei Vektoren \vec{p}_C und \vec{p}_A kann man aus dem Skalarprodukt berechnen:

$$\vec{p}_C \cdot \vec{p}_A = |\vec{p}_C| |\vec{p}_A| \cos \angle(\vec{p}_C, \vec{p}_A) \Rightarrow \cos \angle(\vec{p}_C, \vec{p}_A) = \frac{\vec{p}_C \cdot \vec{p}_A}{|\vec{p}_C| |\vec{p}_A|}. \quad (5.6)$$

Hierbei ist sicherzustellen, daß die Vektorbeträge im Nenner nicht verschwinden. Das entspricht der Forderung, daß die kinetische Energie des Augerelektrons und der KER positiv sein sollen. Für kleine KER-Werte wird der Fehler durch die Auflösung beim KER bedeutend.

Wenn die zu vergleichenden Vektoren in einer Ebene liegen, kann man den Zwischenwinkel einfach als Differenz der Azimutwinkel, bezogen auf eine Achse senkrecht zu der Ebene, berechnen. Das ist beim vorliegenden Experiment in natürlicher Weise näherungsweise erfüllt. Wegen der engen Akzeptanz des Elektronendetektors liegen die Elektronenimpulse \vec{p}_A in einem Bereich, der durch einen sehr stumpfen Doppelkegel entlang der Lichtausbreitungsrichtung (x -Achse) begrenzt ist. Mit anderen Worten, der Polarwinkel θ_{Ax} um die x -Achse weicht nur um wenige Grade von 90° ab. Betrachtet man nur Ionenimpulse \vec{p}_C , die im selben Bereich liegen, z. B. $|\theta_{Cx} - 90^\circ| \leq 3^\circ$, so gilt

$$\angle(\vec{p}_C, \vec{p}_A) \approx \phi_{Cx} - \phi_{Ax}. \quad (5.7)$$

Um zu einem mit (5.6) vergleichbaren Ergebnis zu kommen, sind noch einige Fallunterscheidungen nötig, um das Ergebnis in das gleiche Intervall $[0^\circ, 180^\circ[$ abzubilden.

Polarisationsvektoren. Zwei Polarisationsvektoren $\vec{\epsilon}$ und $-\vec{\epsilon}$ sind gleichwertig; sie gehören zu ebenen Wellen, die sich nur in der Phase um π unterscheiden. Der

Winkel θ_{PC} kann sinnvoll nur modulo dieser Äquivalenz definiert werden. Sie entspricht einer Achsenspiegelung in den üblichen Polardiagrammen.

$$\vec{p}_C \cdot \vec{\epsilon} = \vec{p}_C \cdot (-\vec{\epsilon}) \Rightarrow \cos \angle(\vec{p}_C, \vec{\epsilon}) = -\cos \angle(\vec{p}_C, \vec{\epsilon}) = \cos(\pi - \angle(\vec{p}_C, \vec{\epsilon})) \quad (5.8)$$

Es genügt demnach, θ_{PC} zwischen 0 und 90° zu betrachten. Deshalb wurden für lineares Licht zehn Datensätze aufgenommen, bei denen die Richtung des Polarisationsvektors in Schritten von 10° zwischen 0° und 90° variiert wurde, gemessen relativ zur Ebene des Synchrotrons. Zur Auswertung müssen die aus den Meßdaten berechneten Impulsvektoren um die Strahlachse so gedreht werden, daß die Polarisation wieder in der Ebene des Synchrotrons liegt. Damit erscheinen die Elektronenimpulse im Raumwinkel als zehn Kreise von je 6° Radius, die mit etwas Überlappung ähnlich einer Kette aneinandergelegt sind. Es werden nur Elektronenimpulse annähernd senkrecht zur Strahlrichtung erfaßt.

Gewichtungsfaktoren. Da die zehn Meßreihen getrennt aufgenommen wurden, stellt sich die Frage, mit welchen Gewichtungsfaktoren die einzelnen Datensätze berücksichtigt werden müssen. Alle Aussagen über relative Wirkungsquerschnitte bei Variation der Zwischenwinkel hängen von der richtigen Normierung auf die Photonenzahl ab.

Naheliegender ist zunächst, die Photonenzahl für jede Meßreihe zu bestimmen und aus den Verhältnissen die Gewichtungsfaktoren so abzuleiten, als wären alle Messungen bei gleicher Photonenzahl erfolgt. Dazu greift man am Monochromator eine zum Photonenstrom proportionale Spannung ab und leitet sie auf einen Spannungsfrequenz-Konverter. Die so erzeugten Impulse gibt man auf einen Zähler, der bei jedem Event mit ausgelesen wird. Die Summation dieser Zählerstände bei der Datenanalyse integriert den Photonenstrom über die Zeit und gibt eine zur Photonenzahl direkt proportionale Größe. Leider konnte dieses einfache Normierungsverfahren nicht verwendet werden, da am Monochromator an der Beamline 4.0.1 kein solches photonenstromproportionales Signal zur Verfügung stand.

Da die Ausrichtung der Moleküle im Jet isotrop ist, kann der totale Wirkungsquerschnitt einer Reaktion nicht von der vorgegebenen Polarisationsrichtung abhängen. Können wir die Fragmente aus einem Prozeß mit voller Raumwinkelakzeptanz erfassen und abzählen, so ist für jede Meßreihe deren Zahl N_{tot} proportional zur Photonenzahl pro Fläche n_{ph}/F :

$$N_{tot} = n_{jet} \frac{n_{ph}}{F} \sigma_{tot} \quad (5.9)$$

Die Definition des differentiellen Wirkungsquerschnitts lautet:

$$N(\phi, \theta) d\Omega = n_{jet} \frac{n_{ph}}{F} d\sigma(\phi, \theta) \quad (5.10)$$

Jet und Photonenstrom sind gleich; die Division von (5.10) durch (5.9) liefert einen von diesen Größen unabhängigen Ausdruck

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\phi, \theta) = \frac{N(\phi, \theta)}{N_{tot}} \sigma_{tot}. \quad (5.11)$$

Wir kennen den Wert des absoluten Wirkungsquerschnitts σ_{tot} zwar nicht, wissen aber, daß er konstant ist: $\sigma_{tot} \equiv const.$ Das erlaubt uns, die Ereigniszahlen $N(\phi, \theta)$ zu normieren, indem wir sie jeweils durch die totale Ereigniszahl der betreffenden Meßreihe teilen. Es kommt auch nicht darauf an, N_{tot} genau zu kennen, nur die Verhältnisse sind wichtig. Der unbekanntes Proportionalitätsfaktor geht in der Unkenntnis des Größe σ_{tot} auf.

Praktisch muß N_{tot} über die Recoil-Ionen bestimmt werden, da nur diese im vollen Raumwinkel 4π gemessen werden. In der zunächst naheliegenden Konzeption des Experiments ist aber als Trigger eine Dreifachkoinzidenz von zwei Recoil-Ionen und einem Elektron vorgesehen. Das erfaßt nicht mehr alle Recoil-Ionen, sondern nur solche mit günstig für den Elektronendetektor liegenden Elektronen; das Ergebnis ist abhängig von der Elektronenwinkelverteilung, die wir gerade messen wollen, und damit als Normierungsgröße nicht geeignet.

Man muß vielmehr Recoil-Paare ohne Rücksicht auf das Elektron aufzeichnen. Das zugehörige Triggersignal greift man am Ausgang der Recoil-Überlappkoinzidenz ab, bevor es in das UND-Gatter mit dem Elektronensignal gespeist wird. Natürlich möchte man nicht alle Ereignisse mit ≥ 2 Recoil-Ionen aufzeichnen, um das Datenvolumen nicht unnötig aufzublähen. Bei einer isotropen Winkelverteilung landet bei 6° Öffnungswinkel nur ein Anteil von

$$\frac{\Omega_e}{4\pi} = \sin^2\left(\frac{12^\circ}{4}\right) = 2.7 \times 10^{-3} = 0.27\% \quad (5.12)$$

auf dem Elektronendetektor, entsprechend schlecht wäre das Signal/Rausch-Verhältnis ohne die Dreifachkoinzidenz. Man wählt den Mittelweg und läßt nur einen definierten Bruchteil der Zweifachkoinzidenzen die Datenauslese triggern. Man gibt das Zweifachkoinzidenzsignal in einen Binärzähler, der als Frequenzteiler $1 : 2^k$ wirkt, und mischt es in einem ODER-Gatter dem Dreifachkoinzidenzsignal bei. Wichtig ist dabei, daß das Untersetzungsverhältnis nicht verändert wird und man nachher bei der Datenanalyse unterscheiden kann, über welchen Triggermodus die Aufzeichnung des Ereignisses ausgelöst wurde. Das erreicht man durch Wahl unterschiedlicher Zeitverzögerungen zwischen 2. Recoil und Common Stop des TDC.

Überlappungsbereiche. Die Überlappungsbereiche können ausgenutzt werden, um die Richtigkeit der Normierung zu überprüfen. Aus der Konstruktion des Gesamtdatensatzes müssen sie jedoch sauber herausgehalten werden, da sonst die Zählrate stellenweise etwa verdoppelt würde.

5.3 Winkelverteilungen

Winkelverteilungen sind zunächst gewöhnliche Histogramme, die beschreiben, mit welcher Häufigkeit Ereignisse in gleichmäßig breiten Winkelintervallen gemessen wurden. Eine sehr übersichtliche Darstellungsmöglichkeit bieten Polardiagramme. Unter einem Winkel, der der Mitte des betrachteten Winkelintervalls entspricht, wird ein Punkt eingetragen, dessen Abstand vom Ursprung zur Ereigniszahl proportional ist. Entsprechend wird der statistische Fehlerbalken (aus Daten geschätzte 1σ -Umgebung) eingetragen.

Die Darstellung zeigt grundsätzlich einen Winkelbereich von 0° bis 360° . Für den Zwischenwinkel sind aber nur Werte von 0° bis 180° sinnvoll. Daher wird mitunter ein Symmetrisierungsprozeß angewendet, bei dem die Daten an der waagerechten Achse (0°) des Polardiagramms gespiegelt eingetragen werden.

5.3.1 Polarisationsabhängige polare Winkelverteilungen

Das Hauptziel unseres Experimentes ist, die Unabhängigkeit des Emissionsmusters der Augerelektronen von der Polarisation des Lichts, welches das C-K-Loch erzeugte, nachzuweisen. Motiviert ist dies, wie schon in Kap. 1 erwähnt, durch den Befund von Guillemin *et al.* [13], daß dem nicht so sei.

Wir unterteilen dazu unsere bei linear polarisiertem Licht gemessenen Daten in drei disjunkte Teildatensätze. Wir unterscheiden drei Fälle, nämlich Winkel zwischen Molekülachse und Polarisationsvektor von (a) $0^\circ \pm 22.5^\circ$, (b) $45^\circ \pm 22.5^\circ$ und (c) $90^\circ \pm 22.5^\circ$.

Symmetrisierung. Beim Berechnen der Winkelverteilungen wird jedes Ereignis vierfach verbucht, nämlich

- unverändert,
- mit um 180° gedrehter Polarisation,
- mit an einer Ebene senkrecht zur Molekülchse der gespiegelten Impulskoordinaten und
- mit derart gespiegelten Impulskoordinaten und um 180° gedrehter Polarisation.

Dies ist physikalisch berechtigt, denn es trägt der Äquivalenz der Polarisationsvektoren (5.8) Rechnung und entspricht der oben besprochenen Symmetrisierungsvorschrift für die Darstellung des vollen Winkelbereichs im Polardiagramm. Winkel zwischen Molekülachse und Polarisationsvektor im Bereich $135^\circ \pm 22.5^\circ$ entsprechen demnach dem Bereich $45^\circ \pm 22.5^\circ$. Der Bereich $135^\circ \pm 22.5^\circ$ wird nicht weiter berücksichtigt, weil er ausschließlich redundante Information enthält.

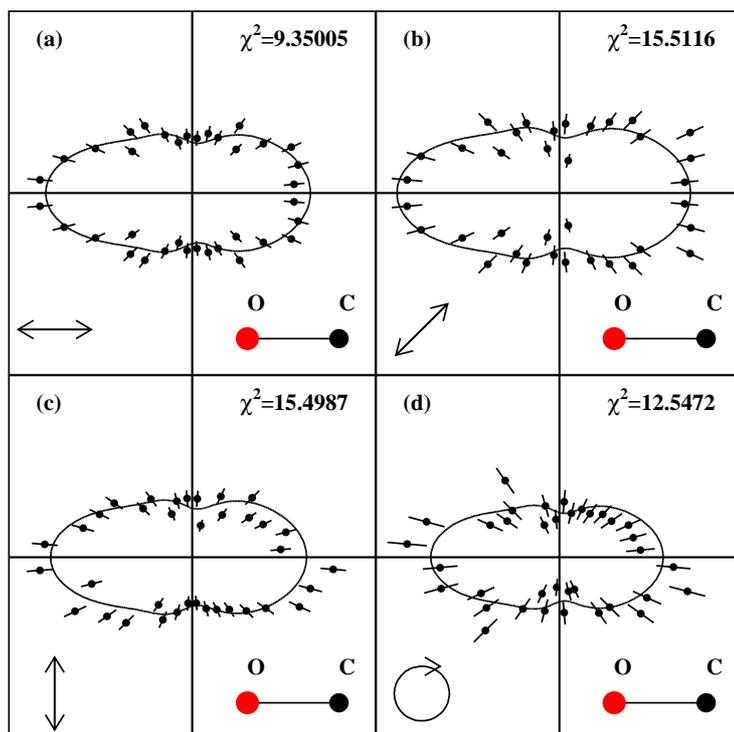


Abb. 5.5. Winkelverteilungen der Auger-Elektronen zu Region A1 in Abb. 5.1. Die Orientierung des Moleküls nach der *axial recoil approximation* ist so festgehalten, wie die Symbole andeuten. (a)–(c) linear polarisiertes Licht, (d) zirkular polarisiertes Licht.

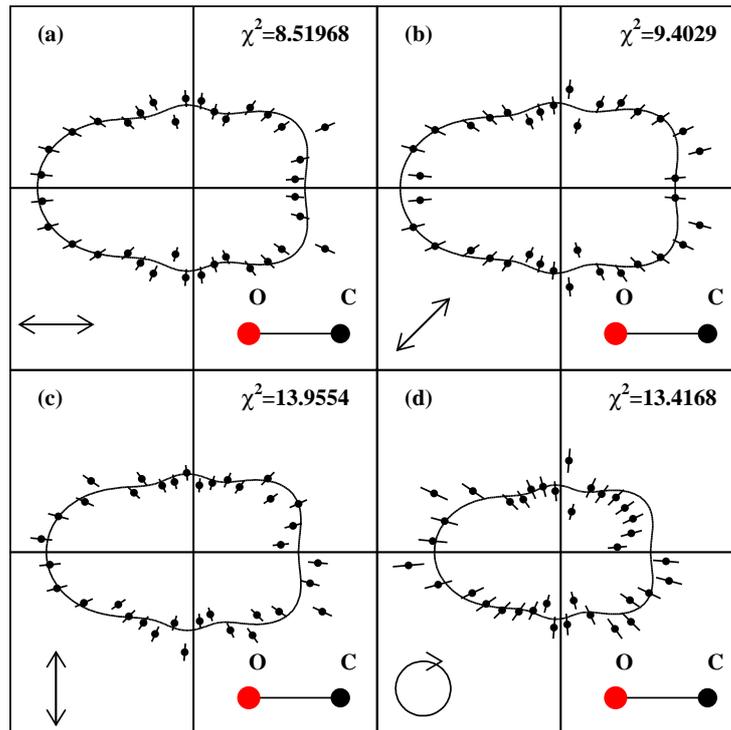


Abb. 5.6. Winkelverteilungen der Auger-Elektronen zu Region A2 in Abb. 5.1.

Die Messungen bei zirkular polarisiertem Licht liefern zwei weitere unabhängige Daten. Um Effekte aus zirkularem Dichroismus zu eliminieren, wurden die Daten für links- und rechtszirkuläre Polarisation addiert und als vierter Fall (d) betrachtet.

Hypothese. Die zu beweisende Behauptung lautet

“Die Winkelverteilung ist unabhängig vom Polarisationsfall.”

Um die Hypothese in mathematisch prüfbare Form zu bringen, wurden die Winkelverteilungen aller vier Fälle (a)–(d) addiert. Daran wurde eine Summe aus assoziierten Legendre-Polynomen P_K

$$W(\theta_{CA}) = \sum_{k=0}^n (-1)^k (2k+1) \alpha_k^A P_K(\cos \theta_{CA}) \quad (5.13)$$

angefittet. Darin ist θ_{CA} der Winkel zwischen der Molekülachse, repräsentiert durch den Impulsvektor des Kohlenstoffions (C), und dem Impulsvektor des Auger-Elektrons (A). Die Auswahl dieser Fitfunktion ist durch die theoretischen Arbeiten zum Augerzerfall auf CO von Schmidt und Kerkau [16, Glg. A5] motiviert. α_k^A sind im Rahmen dieser Theorie berechenbare Parameter. Wir haben $n = 6$ gewählt; die Kurve ist also durch 7 Fitparameter bestimmt.

Test der Hypothese. Die so gewonnene Linie wird nun, für jeden Fall richtig normiert, als “line to guide the eye” zu den Meßdaten eingetragen. An der Lage der Datenpunkte zu der Linie kann man schon qualitativ beurteilen, ob die Abweichung von der Hypothese signifikant ist. Nach der in Anhang B besprochenen Faustregel sollen zwei Drittel der Fehlerbalken die Hypothesenkurve schneiden.

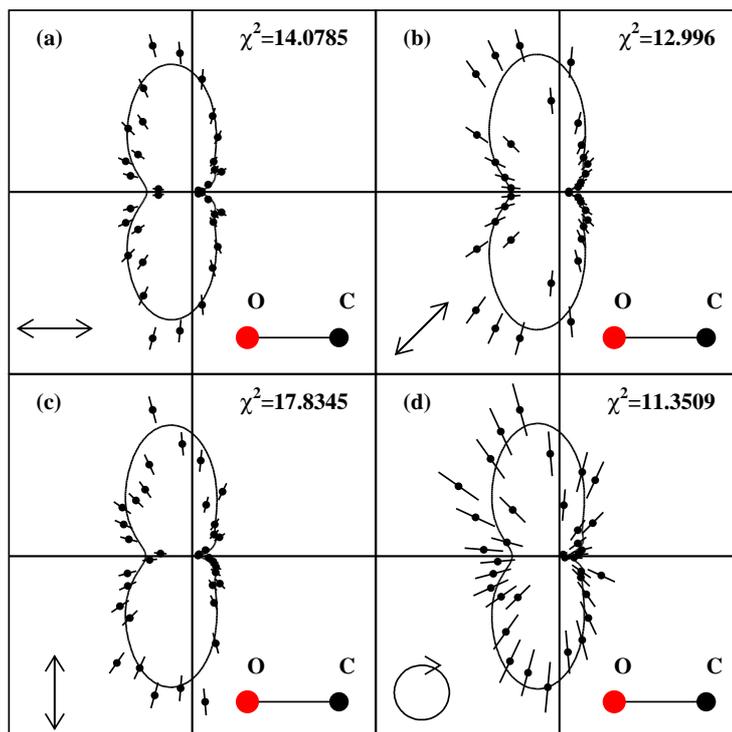


Abb. 5.7. Winkelverteilungen der Auger-Elektronen zu Region B in Abb. 5.1.

Eine von der subjektiven Wahrnehmung der Grafiken unabhängige Methode ist der χ^2 -Test. Nach den in Anhang B dargelegten Regeln wurde für jeden Fall der χ^2 -Wert aus der Abweichung zwischen Hypothesenkurve und Daten berechnet. Um der vierfachen Gewichtung jedes Einzelereignisses bei der Konstruktion der Winkelspektren Rechnung zu tragen, wurde jeder Beitrag zur Summe (B.2) nur mit $\frac{1}{4}$ gewichtet.

Die Anpassung der Hypothese an die Daten erfolgt über einen Parameter, nämlich den Normierungsfaktor. Damit ergeben sich $36 - 1 = 35$ Freiheitsgrade. Wegen der vierfachen Gewichtung beim Symmetrisierungsprozeß ist aber nur ein Viertel davon effektiv wirksam, wir hätten also $f = 35/4 = 8.75$ Freiheitsgrade. Zur Beurteilung der Situation kann man näherungsweise die in Abb. B.2 gezeigte Verteilung für $f = 9$ anwenden. Am häufigsten wird man χ^2 -Werte von etwa 9 erwarten. Werte bis 17 oder 22 widerlegen die Hypothese noch nicht, wenn man eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% bzw. 1% zugrunde legt.

Bei keiner der Verteilungen in Abb. 5.5 bis 5.8 liegt eine signifikante Abweichung von der Hypothese vor. Damit kann die Behauptung von Guillemin *et al.*, es läge eine Abhängigkeit von der Polarisation vor, als falsifiziert gelten.

Es bleibt allerdings zu bemerken, daß die χ^2 -Werte zum Teil relativ groß sind. Sie liegen fast alle oberhalb des Erwartungswerts von etwa 9. Dieser Effekt läßt folgendermaßen deuten. Bei der Konstruktion des Datensatzes sind Gewichtungsfaktoren eingeflossen, die selbst nur im Rahmen statistischer Schwankungen bekannt sind. Dadurch kann ein systematischer Fehler eingeschleppt werden, der einen gewissen Grad von Redundanz in den Daten bedeutet. Das treibt die experimentellen χ^2 -Werte etwas nach oben, wie man anhand von Simulationen feststellen kann. Auch eine Überlappung zwischen den Winkelbereichen der drei linearen Polarisationsfälle bringt einen Grad von Redundanz ein, die das χ^2 steigen läßt.

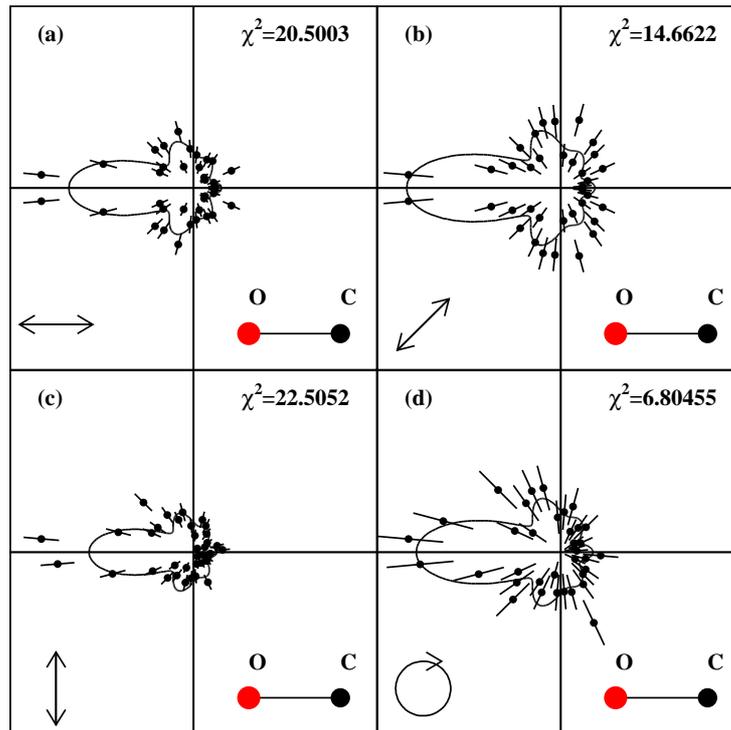


Abb. 5.8. Winkelverteilungen der Auger-Elektronen zu C in Abb. 5.1.

5.3.2 Polarisationsunabhängige polare Winkelverteilungen

Nachdem wir uns vergewissert haben, daß die Winkelverteilungen keine signifikante Abhängigkeit vom Polarisationswinkel der Synchrotronstrahlung haben, dürfen wir über den Polarisationswinkel integrieren. Damit bekommen wir eine höhere Ereigniszahl zusammen und können die Winkeleinteilung der Spektren verbessern. Da für die Energieregionen B und C die *axial recoil approximation* erfüllt ist, kann die Auger-Emission aus raumfesten CO-Molekülen hieran näher untersucht werden.

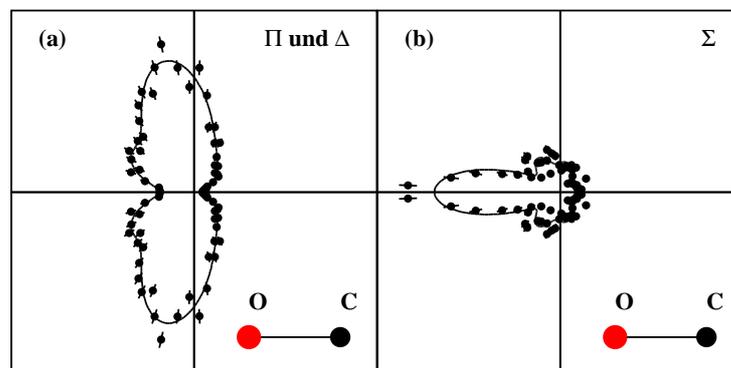


Abb. 5.9. Über alle Polarisationswinkel integrierte Winkelverteilungen der Auger-Elektronen (a) zu Region B, (b) zu Region C in Abb. 5.1.

Anhand der Potentialkurven Abb. 2.2 kann man sich überzeugen, daß im ers-

ten angeregten Zustand $C^+(^2P) + O^+(^2D)$ der Fragmente mit KER 8–15 eV nur Zustände der Symmetrien Π und Δ beitragen. Dies ist die Region B. Die einzige Σ -Potentialkurve, die in diesem KER-Bereich besetzt werden kann, führt auf den zweiten angeregten Endzustand $C^+(^2P) + O^+(^2P)$, Region C.

Durch Selektion der Energie kann somit der Drehimpulszustand des Moleküls bestimmt werden. Abb. 5.9 zeigt einen Vergleich der Emissionsmuster. Teilabb. 5.9 (a) zeigt eine Emission hauptsächlich senkrecht zur Molekülachse, wie man für einen Π -Zustand erwartet. Beim Augerzerfall muß nämlich, da es sich um einen strahlungslosen Prozeß handelt, der Gesamt-Bahndrehimpuls (2.89) erhalten sein. Der Zustand des Moleküls nach der Photoionisation ist $CO^+(^1\Sigma^+)$ läßt nur die Kopplungsmöglichkeiten $\Sigma + \Sigma, \Pi + \Pi, \dots$ zu. Zur der Emission eines π -Elektrons gehört ein Π -Molekülion.

In Teilabb. 5.9 (b) sieht man, daß die Emission hauptsächlich entlang der Molekülachse erfolgt. Auch dies steht im Einklang zur Erhaltung des Bahndrehimpulses, wonach zu einem σ -Elektron ein Σ -Molekül gehört.

In beiden Fällen wird das Elektron bevorzugt in Richtung des Sauerstoffkerns emittiert. Die starke Bündelung, welche beim Σ -Zustand beobachtet wird, ist als *forward focusing* bekannt, und findet folgende qualitative Erklärung.

Man nimmt man, das Augerelektron werde in der Nähe des Kohlenstoffkerns frei und habe anfänglich eine isotrope Richtungsverteilung. Wenn es in den rechten Halbraum startet, verläßt es bald den Einflußbereich des molekularen Potentials und wechselwirkt kaum mit der Elektronenhülle. Das Emissionsmuster bleibt also annähernd isotrop. Startet es jedoch in den linken Halbraum, so ist es weiter im Einflußbereich des molekularen Potentials und der Elektronenhülle. Die Elektronenwolke der niedrigsten Orbitale liegt zylindersymmetrisch um die Molekülverbindungsachse. Ein schräg zur Achse startendes Elektron erfährt eine Abstoßung, die es wieder nach innen lenkt. In der Nähe des Sauerstoffkerns kommt außerdem dessen Anziehung hinzu. So wird das Elektron in eine Bewegung entlang der Molekülachse gezwungen.

Es besteht eine gewisse Analoge zu der Funktionsweise eines Glasfaser-Lichtwellenleiters, der das Licht einer diffusen Quelle durch wiederholte Totalreflexion an den Innenwänden scharf in eine Richtung zu bündeln vermag. In [25] ist eine phänomenologische Untersuchung dieses Effekts mit quantenmechanischen Mitteln weitergeführt.

Beim Π -Zustand des Moleküls tritt das *forward focusing* kaum in Erscheinung. Im Bild der klassischen Mechanik kann man sich vorstellen, daß das π -Elektron wegen seines Bahndrehimpulses von der Molekülachse weggeschleudert wird, als hätte man das Seil eines Schleuderballs losgelassen. Es durchdringt die Elektronenhülle direkt und verspürt auf dem Weg nach außen nur die leichte Anziehung des nicht vollständig abgeschirmten Sauerstoffkerns.

5.3.3 Azimutale Winkelverteilungen

Unter dem Azimutwinkel eines Vektors $\vec{r} = (x, y, z)$ bezüglich der z -Achse als Polachse versteht man $\phi = \arctan(\frac{y}{x})$. Er kann Werte $\phi \in]-\pi/2, \pi/2[=]-180^\circ, 180^\circ[$ annehmen. Der Azimut mißt also den Winkel „um die Polachse herum“, während der Polarwinkel den Winkel „zur Polachse“ angibt. Man muß eine weitere Richtung auszeichnen, um Nullpunkt und Orientierung des Azimuts vorzugeben. Als Referenz dafür wird üblicherweise die x -Achse bestimmt.

Wir interessieren uns für die Winkelverteilung der Augerelektronen, die senkrecht zur Molekülverbindungsachse emittiert werden. Die Polarisationsrichtung liefert dabei die Referenz für den Azimutwinkel. Das Zweistufenmodell geht davon aus, daß diese Winkelverteilung nicht von der Polarisation abhängt. Wir erwarten also eine isotrope Verteilung.

In unserem Experiment breitet sich das Licht entlang der x -Achse aus, deshalb ist es sinnvoll, diese als Polachse zu nehmen und den Nullpunkt des Azimuts durch die z -Achse (Spektrometerachse) zu bestimmen. Dies ist zugleich die Polarisationsrichtung in unserem aus 10 Meßreihen konstruierten Gesamtdatensatz. Um eine für die statistische Auswertung genügende Ereigniszahl zu bekommen, müssen die Selektionskriterien für die Ausrichtung des Moleküls und der Erfassungswinkel der Elektronen eine gewisse Breite haben. Für die Molekülachse, die durch den Polarisationswinkel θ_{Cx} des Kohlenstoff-Impulsvektors \vec{p}_C um die x -Achse bestimmt ist, erlauben wir Abweichungen von $\pm 35^\circ$ zu den Sollausrichtungen $\theta_{Cx} = 0^\circ$ bzw. $\theta_{Cx} = 180^\circ$. Der Erfassungswinkel der Elektronen ist bereits in natürlicher Weise durch den geringen Akzeptanzwinkel des Elektronendetektors auf $\theta_{Ax} = (90 \pm 6)^\circ$ eingeschränkt.

Die Abb. 5.10 und 5.11 zeigen die Ergebnisse. Auf eine Symmetrisierung wurde verzichtet.

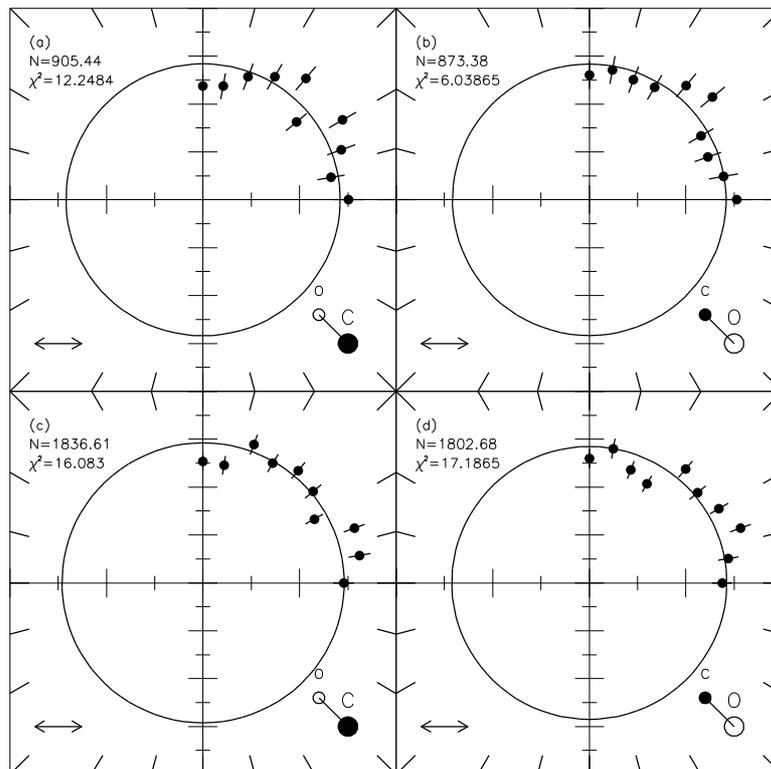


Abb. 5.10. Azimutale Winkelverteilungen für die Energiefenster A1 (oben, a und b) sowie A2 (unten, c und d). Die Molekülverbindungsachse steht senkrecht zur Zeichenebene. Links (a und c) zeigt das C-Molekül aus der Zeichenebene heraus, rechts (b und d) in die Zeichenebene hinein, also in Richtung der Lichtausbreitung. Die Polarisation ist so festgehalten, wie der Doppelpfeil anzeigt.

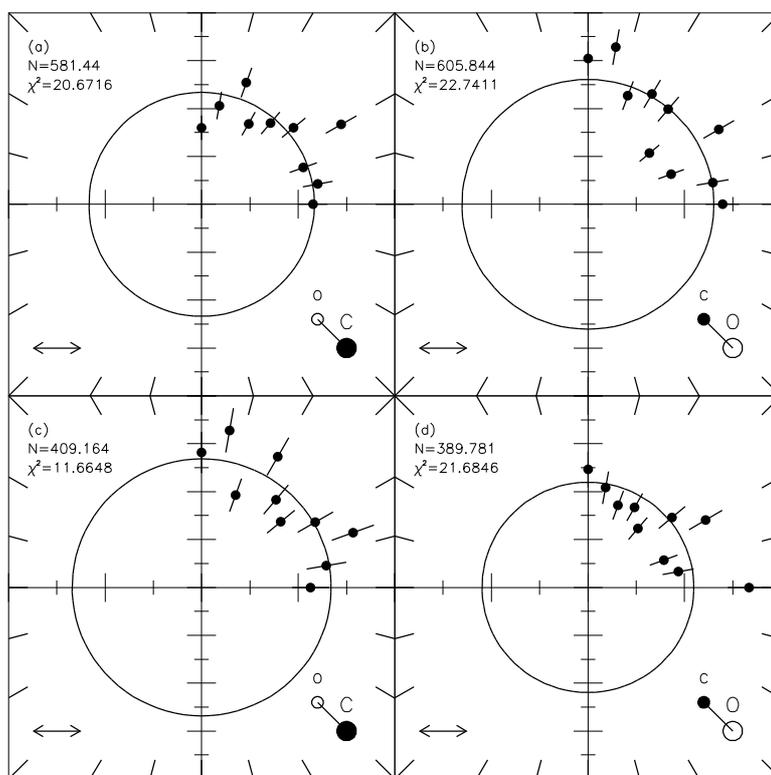


Abb. 5.11. Azimutale Winkelverteilungen für die Energiefenster B (oben, a und b) sowie C (unten, c und d). Die Molekülverbindungsachse steht senkrecht zur Zeichenebene. Links (a und c) zeigt das C-Molekül aus der Zeichenebene heraus, rechts (b und d) in die Zeichenebene hinein, also in Richtung der Lichtausbreitung. Die Polarisation ist so festgehalten, wie der Doppelpfeil anzeigt.

Test auf Gleichverteilung. Hier ist die Hypothese eine Gleichverteilung, d. h. jeder Winkel ist gleich wahrscheinlich. Die Winkelverteilung $W(\phi_{Ax})$ der 10 Bins ist eine Konstante, nämlich $N/10$, wobei N die Gesamtzahl der Ereignisse ist. Damit fließt ein Parameter in die Hypothese ein. Die χ^2 -Verteilung hat daher $f = 10 - 1 = 9$ Freiheitsgrade. Zur Beurteilung der experimentellen χ^2 -Werte benutze man Abb. B.2.

Abb. 5.10 zeigt keine signifikanten Abweichungen von der Gleichverteilung. Man kann davon ausgehen, daß die Polarisation der Synchrotronstrahlung keinen Einfluß hat. Für die Energieregion B und C, Abb.5.11, ist der Befund nicht so eindeutig. Die Hypothese muß aber noch nicht verworfen werden.

Bei den azimutalen Verteilungen gilt umso mehr, daß über die Gewichtungsfaktoren systematische Fehler eingeschleppt werden können. In der Tat, die Ereigniszahlen in den einzelnen Bins sind direkt proportional zu den Gewichtungsfaktoren.

Ausgehend von der Annahme, daß die azimutale Emissionswinkelverteilung unabhängig von der Polarisation sei, zeigen die Befunde mit guter Statistik in Abb. 5.10, daß die Gewichtungsfaktoren zumindest annähernd richtig bestimmt sind.

Hauptstück 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Diplomarbeit wird die Auger-Ionisation des Kohlenstoffmonooxidmoleküls¹ CO in linear und zirkular polarisierter Röntgenstrahlung untersucht. Die Strahlung liegt im Bereich des Vakuumultraviolett (VUV) bei 305eV und wird durch ein Elektronensynchrotron, die *Advanced Light Source* des *Lawrence Berkeley National Laboratory*, erzeugt. Die Energie eines Photons führt zur Photoionisation eines Elektrons aus dem $1s$ -Orbital des Kohlenstoffs. Das im darauf folgenden Augerzerfall ausgesandte Elektron und die jeweils einfach positiv geladenen Fragmente aus der Coulombexplosion des CO^{++} -Molekülions werden hinsichtlich ihrer Impulse vermessen.

Zur Impulsmessung wurde die in unserer Arbeitsgruppe laufend weiter entwickelte Methode COLTRIMS (COLD Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) eingesetzt. Der experimentelle Aufbau gestattet prinzipiell die Messung aller bei der Ionisation freigesetzten geladenen Teilchen. Um die hochenergetischen Auger-Elektronen mit hinreichender Auflösung zu erfassen, wurde erstmals bei einer solchen Apparatur ein Abbremsfeld eingebaut. Dadurch werden allerdings die niedereenergetischen Photoelektronen unterdrückt.

Die Meßmethode erlaubt eine Rekonstruktion der Impulse der Fragmente zum Zeitpunkt der Ionisation und läßt Rückschlüsse auf die Dynamik der Ionisation zu.

Die Winkelverteilung der Augerelektronen wird in Abhängigkeit von der Polarisation beobachtet. Die Verteilungen sowohl des Polar- als auch des Azimutwinkels zur rekonstruierten Molekülachse zeigen keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Polarisation. Dies rehabilitiert das von Guillemin *et al.* in Frage gestellte Zweistufenmodell des Augerzerfalls.

Durch Selektion der kinetischen Energie der Augerelektronen und der bei der Coulombexplosion freigesetzten kinetischen Energie (KER) gelingt es, kurzlebige Molekülionen nach Drehimpulszuständen zu trennen und deutlich anisotrope Emissionsmuster zu beobachten. Die Muster lassen sich qualitativ erklären.

Langlebigere Molekülionen zeigen scharfe Vibrationlinien im KER-Spektrum. Das Vibrationsspektrum wird analysiert und in Bezug zu vorangehenden Messungen gesetzt. Durch die koinzidente Meßmethode ist es möglich, bislang nicht beobachtbare Vibrationlinien zu identifizieren.

¹IUPAC-Schreibweise

Anhang A

Diskretisierungsfehler

*Theorien sind gewöhnlich Übereilungen
eines ungeduldigen Verstandes,
der die Phänomene gerne los sein möchte
und an ihrer Stelle deswegen Bilder,
Begriffe, ja oft nur Worte einschleibt.*
– JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

Histogramme. Physikalisch ist ein Flugzeitspektrum zunächst eine zeitlich kontinuierliche Häufigkeitsverteilung, die durch eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $f : \mathbb{R} \rightarrow [0, 1], t \mapsto f(t)$ beschrieben werden kann. Zur Darstellung mittels Computer müssen die Daten diskretisiert werden. Man wählt ein Intervall $I = [t_{min}, t_{max}] \in \mathbb{R}$ aus und unterteilt es in N gleich große Klassen der Breite $b = (t_{max} - t_{min})/N$. Man zählt dann zum Beispiel, wie viele Ereignisse in eine Klasse fallen. Dies liefert einen Satz Zahlen $(f_n)_{n=1, \dots, N}$. Dabei sei vereinbart, daß sich das Bin mit der Nummer n über das Zeitintervall $[(n-1)b, nb]$ erstrecke. Die Diskretisierung ist dann formal definiert durch

$$f_n = \int_{(n-1)b}^{nb} f(t) dt = b \int_0^1 f([\tau + n - 1]b) d\tau. \quad (\text{A.1})$$

Ereignisse außerhalb des vereinbarten Intervalls I werden als *underflow* beziehungsweise *overflow* gezählt. Das Konzept kann auf mehrdimensionale Histogramme erweitert werden, also solche für Verteilungen in zwei oder mehr Variablen. Das Programmpaket *PAW* stellt Datenstrukturen sowie Anzeige- und Verarbeitungsalgorithmen für 1D- und 2D-Histogramme zur Verfügung. Statt von Klassen spricht man oft nach der englischen Bezeichnung von *bins*.

Auch der Meßvorgang mittels TDC liefert eine Diskretisierung der Zeitdaten in Einheiten von $b=0.5$ ns. Das entspricht dem Eintragen der Meßdaten in ein Histogramm mit Binsgröße 0.5 ns.

Meßwert und Meßfehler. Liegt für die Meßgröße X eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(x)$ vor, so betrachtet man X als *Zufallsgröße* und definiert als *Meßwert* den *Erwartungswert*

$$E(X) = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx \quad (\text{A.2})$$

der auch *erstes statistisches Moment* oder *Mittelwert* genannt und alternativ mit den Symbolen \bar{x} oder μ bezeichnet wird. Wenn $E(X) = 0$ ist, heißt die Zufallsgröße X *zentriert*.

Als *mittleren Meßfehler* definiert man die *Standardabweichung* σ , die gemäß $\sigma = \sqrt{V(X - E(X))}$ aus der *Varianz* $V(X - E(X))$ berechnet wird. Die Varianz

ist definiert als *zweites statistisches Moment*

$$V(X - E(X)) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - E(X))^2 f(x) dx. \quad (\text{A.3})$$

σ heißt auch *RMS-Fehler*¹. Daneben wird oft die Angabe der vollen Halbwertsbreite *FWHM*² benutzt, weil diese an einem Histogramm direkt abgeschätzt werden kann. Für eine *Normalverteilung*

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A.4})$$

ist die Umrechnung einfach $FWHM = \sigma\sqrt{8\ln 2} \approx 2.35\sigma$.

Diskretisierungsfehler. Im Auswertungsprogramm wird der Binnummer n ein fester Zeitwert $t = bn$ zugeordnet; dieser Wert ist gegenüber dem echten Zeitpunkt um maximal $\pm \frac{b}{2}$ verfälscht. Geben wir ein Signal zu einem festen Zeitpunkt t vor, können wir den Meßfehler betrachten. Mit der Transformation $t = b\tau$ läßt sich aus (A.3) die Binbreite b als Parameter vorziehen,

$$\sigma^2 = b^3 \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \tau^2 f([\tau + n]b) d\tau. \quad (\text{A.5})$$

Betrachten wir als einfachsten Fall die gleichmäßige Verteilung. Das Integral ist dann

$$\sigma_1^2 = b^2 \int_{-\infty}^{\infty} \tau^2 \Pi(\tau) d\tau = b^2 \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \tau^2 d\tau = \frac{1}{12} b^2, \quad (\text{A.6})$$

wobei Π die Rechteckfunktion ist:

$$\Pi(x) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } -\frac{1}{2} \leq x \leq +\frac{1}{2}, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Der Meßfehler in t beträgt demnach $\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} b \approx 0.3b$.

Die Flugzeit wird als Zeitdifferenz $\text{tof} = \text{tmcp} - \text{tbunch}$ berechnet. Ortsangaben auf der Delayline-Anode erhält man aus Differenzen wie $x = \text{tx2} - \text{tx1}$. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Fehler solcher Differenzen ist durch die *Faltung* der Dichtefunktionen gegeben:

$$(f \star g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) g(t - \tau) d\tau \quad (\text{A.8})$$

Wir müssen die Rechteckfunktion Π mit sich selbst falten; dies ergibt die Dreiecksfunktion

$$(\Pi \star \Pi)(t) = \Lambda(t) = \begin{cases} 1 - |t| & \text{wenn } -1 \leq x \leq +1, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

Dafür berechnet man entsprechend (A.6) den Meßfehler zu $\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} b \approx 0.4b$.

¹engl. *Root-Mean-Square*

²engl. *Full Width at Half Maximum*

Moiré-Muster. Die Zuordnung der Werte f_n zu festen Zeitpunkten $t = nb$ ergibt eine rekonstruierte Wahrscheinlichkeitsdichte, die formal durch

$$f(t) = \sum_n f_n \delta(t - nb) \quad (\text{A.10})$$

gegeben ist. Berechnet man davon Histogramme mit einer Binsgröße $c \neq b$, so kann es zu einem Moiré-Effekt kommen. Zum Beispiel wird bei $c = \frac{b}{2}$ offensichtlich nur jedes zweite Bin mit Ereignissen gefüllt. Ist c ein klein wenig größer als b , werden einige Bins zwei Peaks aus (A.10) erfassen, die meisten aber nur einen Peak. Diese mit der Schwebungsfrequenz wiederholt auftretenden Artefakte könnten Anlaß zu Fehlinterpretationen geben. Um sie zu vermeiden, gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten:

- bei Messung und Darstellung exakt gleiche Binsgröße wählen, $c = b$
- sie sehr viel größer wählen, $c \gg b$, oder
- durch Addieren von Zufallszahlen (Rauschen) quasikontinuierliche Daten herstellen – die Bins “ausschmieren”.

Die Lösung $b = c$ ist nur für die Rohdarstellung der TDC-Daten möglich. Für alle anderen Auswertungen wird die Zeitvariable t im Verlaufe der Auswertung verschiedenen Transformationen $\Phi(t)$ unterworfen, z. B. um aus der Flugzeit zunächst Impulse und dann Energien und Winkel zu berechnen. Es ist dann schwer zu übersehen, wann der Schwebungsfall $c \approx \Phi(b)$ eintritt.

Eine gröbere Darstellung $c \gg b$ wirkt als Tiefpaß, jedes Bin integriert über mehrere Meßwerte. Sie gleicht Schwankungen aus und liefert geringere statistische Fehler, verbirgt aber feine Details. Die Auflösung wird wesentlich schlechter.

Quasikontinuierliche Daten. Das “Ausschmieren” der Bins bietet einen eleganten Ausweg aus der Moiré-Problematik und verschlechtert die Auflösung nur in einem geringen und kontrollierbaren Maß, wie wir gleich sehen werden.

Man bildet zunächst sämtliche Zeitdifferenzen. Auf diese addiert man eine im Intervall $[-\frac{1}{2}b, \frac{1}{2}b]$ gleichverteilte Zufallszahl: $\text{tof} = \text{tof} + (\text{rndm}(\text{iseed}) - 0.5) / 2$. (Die Operation $/2$. entspricht 0.5 ns Binbreite des TDC.) Die so gewonnenen Daten wollen wir *quasikontinuierlich* nennen. Sie werden in allen weiteren Berechnungen und Darstellungen verwendet; Moiré-Effekte treten nicht mehr auf.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $g(\tau)$ dies hieraus resultierenden Fehlers auf tof usw. finden wir wieder durch Faltung, und zwar der Verteilung (A.9) mit der Dichteverteilung $\Pi(t/b) = \Pi(\tau)$ der Zufallszahlen: $g(\tau) = (\Lambda \star \Pi)(\tau)$. Die Dichtefunktion ist in Fig. A.1 dargestellt. Der mittlere Fehler ist $\sigma_3 = \frac{1}{2}b = 0.5b$.

Wir entnehmen daraus, daß das “Ausschmieren” den Fehler natürlich vergrößert hat, aber mit $0.5b$ gegen die natürlichen $0.4b$ nur unwesentlich. Das Auflösungsvermögen wird hierdurch kaum beeinflusst und ist wesentlich besser als beim Zusammenfassen mehrerer Bins.

Würden wir zuerst “ausschmieren” und dann die Differenzen bilden, so hätten wir mit einer Fehlerverteilung $(\Lambda \star \Lambda)(\tau) = (\Pi \star \Pi \star \Pi \star \Pi)(\tau)$ zu rechnen. Dazu gehört nach (A.14) ein Fehler $\sigma_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}b \approx 0.6b$ ist.

Erwartungswert und Varianz von Faltungen. Schließlich erhebt sich die Frage, welchen Fehler man erwartet, wenn man noch höhere Faltungspotenzen bildet. Wir betrachten dazu zunächst zwei beliebige Zufallsvariable X, Y und deren Summe Z , denen Dichtefunktionen $f(x), g(y)$ und $h(z) = (f \star g)(z)$ zugeordnet seien. Für

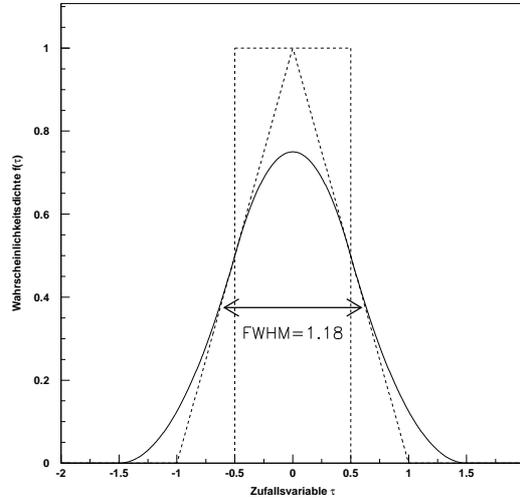


Abb. A.1. Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Diskretisierungsfehler. Ausgezogene Linie: Dreifache Faltung der Rechteckfunktion $\Pi(x)$ entsprechend der Differenzbildung aus zwei TDC-Bins und Addition einer Zufallszahl. Gestrichelte Linien: Rechteckfunktion $\Pi(x)$ und Dreiecksfunktion $\Lambda(x)$.

den Erwartungswert gilt

$$E(Z) = \int_{-\infty}^{\infty} z \left(\int_{-\infty}^{\infty} f(x)g(z-x)dx \right) dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} z f(x)g(z-x)dx dz. \quad (\text{A.11})$$

Mit der Transformation $z = x + y$ separiert dieses Doppelintegral und geht über in

$$E(Z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x+y)f(x)g(y)dx dy = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx + \int_{-\infty}^{\infty} f(y)dy = E(X) + E(Y). \quad (\text{A.12})$$

Ähnlich geht man bei der Varianz vor.

$$V(Z) = \int_{-\infty}^{\infty} (z - E(Z))^2 \left(\int_{-\infty}^{\infty} f(x)g(z-x)dx \right) dz \quad (\text{A.13})$$

Hier führt die Transformation $z = x + y$ auf

$$\begin{aligned} (z - E(Z))^2 &= (x - E(X) + y - E(Y))^2 \\ &= (x - E(X))^2 + 2((x - E(X))(y - E(Y))) + (y - E(Y))^2. \end{aligned}$$

Das Doppelintegral über dem Mischterm separiert in zwei Faktoren, die gemäß Definition des Erwartungswertes verschwinden. Übrig bleibt $V(Z) = V(X) + V(Y)$. Da die Faltung assoziativ ist, folgt für die n -fache Faltung ein und derselben Verteilung X für die Varianz $V(X + \dots (n\text{-mal}) \dots + X) = nV(X)$. Der Meßfehler ist die Standardabweichung $\sigma(Z) = \sqrt{V(Z)} = \sqrt{n}\sigma(X)$. Im Falle der Rechteckverteilung Π gilt

$$\sigma_n = \sqrt{n} \times \frac{1}{\sqrt{12}} = \sqrt{\frac{n}{12}} \quad (\text{A.14})$$

Das erhellt auch, warum man zur Monte-Carlo-Simulation einer Normalverteilung nach der *Zwölferregel* gerade 12 gleichverteilte Zufallszahlen addieren soll: Damit wird $\sigma = 1$. Das Verfahren ist allerdings nicht sehr effizient und offenbart Schwächen der üblichen Zufallszahlengeneratoren.

Vergleich. Für die Fehlerabschätzung in der praktischen Laborarbeit sind zwei Faustregeln im Gebrauch: Maximaler Fehler und Gaußsche Fehlerfortpflanzung. Wir vergleichen deren Aussagen mit der obenstehenden detaillierten Fehlerbetrachtung.

- Maximaler Fehler $\sigma_m = 3 \times \frac{b}{2} = 1.5b$
- Gaußsches Verfahren: Der Einzelfehler beträgt $\sigma_1 = b/\sqrt{12}$, der Gesamtfehler ist $\sigma_g = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_1^2 + \sigma_1^2} = \sqrt{3} \times b/\sqrt{12} = 0.5b$
- Detaillierte Analyse $\sigma_3 = 0.5b$

Die Übereinstimmung $\sigma_g = \sigma_3$ überrascht nach den Betrachtungen über die Varianz nicht mehr.

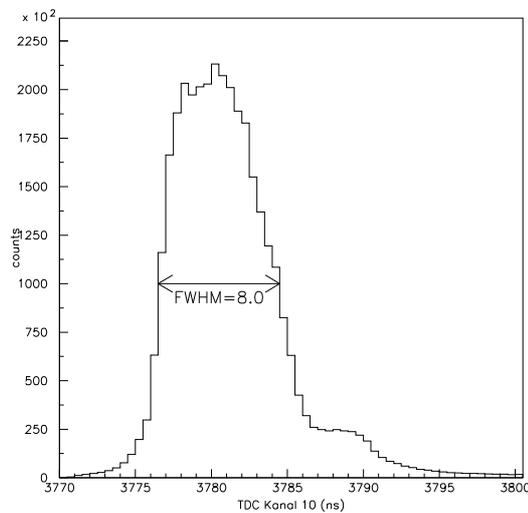


Abb. A.2. TDC-Rohdaten des vom Recoil-MCP ausgelösten Triggerimpulses.

Im vorliegenden Experiment wird der *Common Stop* des TDC ausgelöst, wenn zwei Rückstoßionen erkannt wurden. Maßgebend ist dafür der Zeitpunkt des zweiten Rückstoßions am Ionen-MCP. Dieses Signal hat eine gewisse Laufzeit durch die Elektronikmodule und wird zusätzlich um etwa $3.1\mu\text{s}$ verzögert. Der zeitliche Abstand zweites Ion – *Common Stop* müßte demnach konstant sein. Nach der obenstehenden Theorie erwartet man eine Dreiecksverteilung, deren auf Normalverteilungsparameter bezogene Halbwertsbreite 0.5 ns FWHM beträgt. Wie Abb. A.2 zeigt, ist die Verteilung tatsächlich mit 8 ns FWHM viel breiter. Eine wahrscheinliche Erklärung liegt in den Signallaufzeiten innerhalb der Elektronik. Temperaturschwankungen und Schwankungen der Versorgungsspannung können die Schaltgeschwindigkeit der Gatter beeinflussen. Unterschiedliche Pulsformen lösen einen Trigger zu leicht unterschiedlichen Zeitpunkten aus. Die Schwankung liegt innerhalb von 2 Promille der angewandten Zeitverzögerung. Für die physikalischen Meßergebnisse sind diese Schwankungen aber unschädlich, weil bei sämtlichen Differenzbildungen der *Common Stop*-Zeitpunkt herausfällt. Er ist nur eine willkürlich gewählte Referenz der Zeitskala.

Anhang B

Chi-Quadrat-Test

*Traue keiner Statistik,
die du nicht selbst hättest fälschen können.*
– Frei nach SIR WINSTON L. S. CHURCHILL

Winkelverteilungen zu messen heißt, in vielen Einzelereignissen jeweils den Emissionswinkel der Teilchen zu bestimmen und daraus die Wahrscheinlichkeitsdichte in einem Histogramm aufzuzeichnen. Dazu teilt man den Wertebereich in diskrete Klassen (Bins) ein.

Beispiel Münzwurf. Es liegt in der Natur des Zufalls, daß man nach Erfassung endlich vieler Ereignisse kein exaktes Ergebnis bekommen kann. Das sieht man schon am einfachsten Zufallsversuch, dem Münzwurf. Bei einer *fairen* Münze ist die Wahrscheinlichkeit p , Kopf zu werfen, genau so groß wie die Wahrscheinlichkeit q für Zahl, nämlich $p = q = \frac{1}{2}$. Bei n Würfeln erwarten wir, np -mal Kopf zu sehen. Werfen wir tatsächlich die Münze 10 mal, so kann es beispielsweise vorkommen, daß wir 7 mal Kopf sehen. Ist die Münze deshalb nicht fair?

Wir bemerken zunächst, daß das Zufallsexperiment “Münzwurf” zwei mögliche Ereignisse hat. Das Histogramm weist zwei Klassen auf, K und Z . Die Häufigkeitswerte H_K für Kopf und H_Z für Zahl sind nicht unabhängig voneinander, denn ihre Summe ist stets die Gesamtzahl der Ereignisse: $H_K + H_Z = n$. Anders gesagt, die relativen Häufigkeiten $h_i = H_i/n$ genügen der Normierung $h_K + h_Z = 1$. Deshalb gibt es hier nur einen *Freiheitsgrad* der Verteilung. Ein Parameter genügt, um die Verteilung vollständig zu beschreiben. Wir können dazu $p = W(K) = h_K$ heranziehen. Der alternative Parameter ist gemäß $q = W(Z) = h_Z = 1 - h_K = 1 - p$ abhängig.

Binomialverteilung. Ein Zufallsversuch mit zwei möglichen Ausgängen heißt *Bernoulli*-Versuche. Führt man n identische Bernoulli-Versuche hintereinander aus, so spricht man von einer Bernoulli-Kette. Die Zahl k der günstigen Ausgänge (“ k Köpfe in n Würfeln”) genügt dann einer *Binomialverteilung*, für die gilt

$$P(k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{n-k} \quad (\text{B.1})$$

mit Erwartungswert $\mu = \sum_{k=1}^n kP(k) = np$ und Varianz $\sigma^2 = npq$. Es gibt also je nach Wahl der Parameter p und n eine mehr oder weniger große Wahrscheinlichkeit dafür, vom Erwartungswert abweichende Ergebnisse im Zufallsversuch zu bekommen. Für große n wird diese Verteilung sehr gut durch die Normalverteilung (A.4) beschrieben.

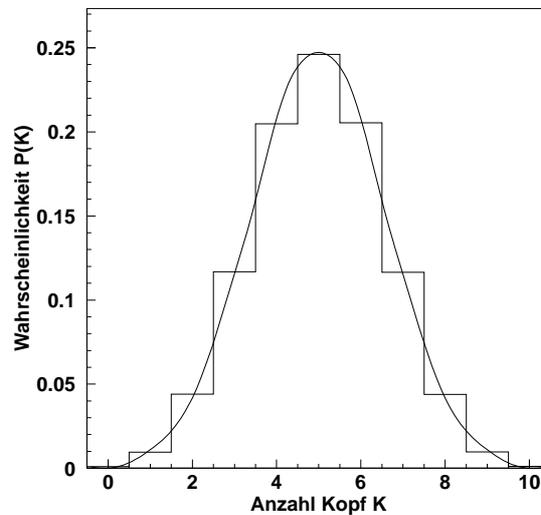


Abb. B.1. Binomialverteilung mit $p = 0.5$ und $n = 10$ sowie entsprechende Normalverteilung mit $\mu = 10 \times 0.5 = 5$ und $\sigma = \sqrt{np(1-p)} = \sqrt{10 \times 0.5^2} \approx 1.58$.

Hypothesentest. Wir sehen anhand von Abb. B.1, daß es mit der Annahme einer fairen Münze durchaus verträglich ist, 7 Köpfe in 10 Würfeln zu erhalten. Es ist eben nur weniger wahrscheinlich als das erwartete Ereignis mit 5 Köpfen. Wenn man sagen will, ein Ereignis sei im Gegensatz zu anderen “unwahrscheinlich”, muß man willkürlich einen *Annahmebereich* definieren. Dann kann man aus der Hypothese eine Wahrscheinlichkeit α für Ergebnisse außerhalb des Annahmebereiches ableiten. α heißt Irrtumswahrscheinlichkeit und ist das Maß dafür, wie wahrscheinlich die Hypothese irrtümlich ablehnt, weil zufällig das Ergebnis eines Zufallsversuchs außerhalb des Annahmebereiches liegt.

Bei einer normalverteilten Zufallsgröße liegen 68.3% der Ereignisse innerhalb einer 1σ -Umgebung um den Erwartungswert. Das entspricht einem Annahmebereich von $[5 - 1.58, 5 + 1.58]$. Die Irrtumswahrscheinlichkeit ist $\alpha = 1 - 0.683 = 31.7\%$. Eine so große Wahrscheinlichkeit mag man wohl nur zähneknirschend als “unwahrscheinlich” erklären.

Innerhalb einer 2σ -Umgebung findet man schon 95.5% der Ereignisse; das Ergebnis “7 Köpfe in 10 Würfeln” gehört dazu. Mit einer Wahrscheinlichkeit von nur $\alpha = 4.5\%$ treten die Ereignisse $k = 0, 1, 9, 10$ auf. Von diesen 4.5% kann man praktisch durchaus behaupten, sie seien unwahrscheinlich.

Mit steigender Ereigniszahl n wächst die Standardabweichung gemäß $\sigma = \sqrt{npq}$, auf n bezogen sinkt sie aber, $\sigma/n \propto 1/\sqrt{n}$, und der Annahmebereich wird entsprechend enger. Bei $n = 100, p = 0.5$ ist das 1σ -Intervall $[50 - 5, 50 + 5] = [45, 55]$, das 2σ -Intervall $[40, 60]$. Bei einem Ergebnis mit 70 Köpfen in 100 Würfeln wäre die Hypothese der fairen Münze nun abzulehnen. Für Experimente in der Teilchenphysik bedeutet dies, daß sie mit steigender Ereigniszahl an Entscheidungskraft gewinnen.

Fehlerbalken. Das Füllen eines Histogramms mit K Klassen kann man so verstehen, daß n -mal ein Zufallsversuch mit K Ausgängen gemacht wird. Dabei seien die Wahrscheinlichkeiten für die möglichen Ausgänge p_1, \dots, p_K normiert, d. h. $\sum_{k=0}^K p_k = 1$. Für jeden einzelnen Zufallsversuch werde der Inhalt H_k der Klasse k um 1 erhöht, wenn das Ergebnis k war.

Betrachtet man eine fest gewählte Klasse k , entspricht dies einer Bernoulli-Kette mit H_k -maligen Durchführen eines Bernoulli-Versuchs mit $p = p_k$. Bezüglich der Wiederholung des gesamten Histogramm-Füllprozesses ist H_k binomialverteilt. Als Wiederholung des Zufallsversuchs betrachten wir die Gesamtheit aller K Klassen, und nähern die Binomialverteilung durch eine Normalverteilung an. Man kann nun für jede Klasse ein Intervall $[\mu_k - \sigma_k, \mu_k + \sigma_k]$ definieren, wobei $\mu_k = np_k$ und $\sigma_k = \sqrt{np_k(1-p_k)}$ ist. Da man bei der Auswertung eines Experiments die Parameter p_1, \dots, p_K nicht kennt, ersetzt man sie durch die aus den erfaßten Daten ermittelten relativen Häufigkeiten $h_k = H_k/n$. Diese 1σ -Umgebung heißt *statistischer Fehlerbalken*. Nach der Normalverteilung erwartet man, daß 68.3% (etwa $2/3$) der Werte p_k innerhalb der Fehlerbalken liegen.

Chi-Quadrat-Verteilung. Es ist nützlich, ein Maß dafür zu haben, wie weit eine gemessene Häufigkeitsverteilung H_1, \dots, H_K von einer Hypothese p_1, \dots, p_K abweicht. Motiviert durch die "Methode der kleinsten Quadrate", mit der man bei der linearen Regression die wahrscheinlichsten Werte für Steigung und Achsenabschnitt findet, betrachtet man die Summe

$$T = \sum_{k=0}^K \frac{(H_k - np_k)^2}{np_k}. \quad (\text{B.2})$$

Das Quadrieren gewichtet große Abweichungen stärker als kleine und macht die Prüfgröße T unabhängig vom Vorzeichen der Abweichung. Um einen Test der Hypothese durchzuführen, muß man analog zu der beim Münzwurfs verwendeten Binomialverteilung bzw. Normalverteilung wissen, welche Werte von T man wie wahrscheinlich erwarten darf. Mit anderen Worten, wir suchen die theoretische Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung $d(t)$ der Zufallsgröße

$$\chi^2 = U_1^2 + \dots + U_f^2 = (f-1)U^2 \quad (\text{B.3})$$

worin die U_i voneinander unabhängige normalverteilte Zufallsgrößen mit $\mu = 0, \sigma = 1$ sind. Die Forderung nach Unabhängigkeit bedeutet, daß $f = K-1$ gewählt werden muß, weil wegen der Normierung immer eine der K Verteilungen von den restlichen abhängig ist. Die Dichtefunktion $d(t)$ einer Summe von Zufallsvariablen ist durch Faltung (A.8) gegeben, die hier $(f-1)$ -mal anzuwenden ist. Das Ergebnis lautet

$$d_f(t) = \begin{cases} \frac{t^{\frac{f}{2}-1} e^{-\frac{t}{2}}}{2^{\frac{f}{2}} \Gamma(\frac{f}{2})} & \text{wenn } t > 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

Zum Auswerten benötigt man noch die Beziehungen $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ und $\Gamma(n+1) = n!$ für $n \in \mathbb{N}$.

Die Abhängigkeit von $t^{f/2-1}$ kann man sich leicht so erklären: Um einen bestimmten Wert $\chi^2 = t$ zu bilden, müssen nach (B.3) die Punkte U_1, \dots, U_f auf einer Kugelschale des Radius $\chi = \sqrt{t}$ liegen. In das Faltungsintegral geht das Produkt der Normalverteilungen auf einer Kugelschale dieses Radius ein. Die Oberfläche der Kugelschale ist $O_{f-1} = \Omega_{f-1} \chi^{f-2}$, worin Ω_f der totale Raumwinkel einer Kugel in f Dimensionen ist. Setzt man darin $\chi = \sqrt{t} = t^{1/2}$ ein, so erhält man $O_{f-1} = O_{f-1} = \Omega_{f-1} t^{f/2-1}$. Dieser Faktor führt zu dem langen Schwanz der Verteilung für kleine f . Für große f nähert sich die Verteilung einer Normalverteilung mit $\mu = f$ und $\sigma = \sqrt{2f}$.

Fitprozedur. Wenn eine Theorie Parameter enthält, z. B. den β -Parameter bei einer Winkelverteilung nach (2.27), müssen diese durch "Anfitten" der theoretischen Funktionskurve an das Histogramm abgeschätzt werden. Die Fitprozedur

ist so eingerichtet, daß sie die wahrscheinlichsten Werte der Schätzgrößen liefert (*Maximum-Likelihood-Method*, Details siehe [10]). Die Zahl der Parameter n_p muß kleiner als die Binanzahl K sein, sonst ist der Fit unterbestimmt.

Mit einem χ^2 -Test beurteilt man dann die Übereinstimmung der Fitkurve mit den Daten. Die nach (B.2) berechnete Prüfgröße ist mit der Verteilung nach (B.4) zu vergleichen. Dabei ist es lästig, daß (B.4) von f abhängt; man verlöre schnell den Überblick, wie man die Werte von T zu interpretieren hat. Da meist sehr viele Datenpunkte (Histogrammklassen) nur wenigen Parametern gegenüberstehen, mithin f groß ist, kann die χ^2 -Verteilung durch eine Normalverteilung angenähert werden. Division der Verteilungsvariablen durch $f = K - n_p$ transformiert den Erwartungswert auf 1. Die Fitprozedur `hi/fit` in *PAW* gibt als `CHISQUARE` den Wert T/f aus, der in der Größenordnung von 1 liegen sollte. In den Darstellungen dieser Arbeit sind aber nur die "echten" Werte T als χ^2 angegeben und müssen mit $d_f(\chi^2)$ nach (B.4) verglichen werden.

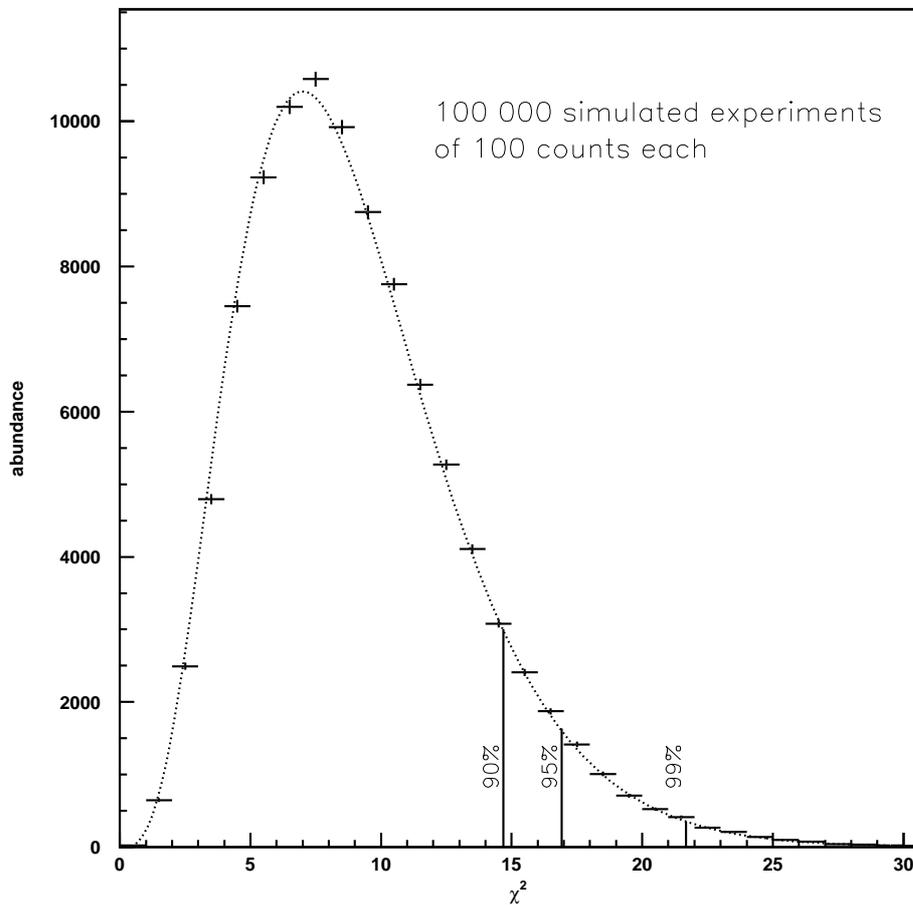


Abb. B.2. χ^2 -Verteilung für $f = 9$ Freiheitsgrade. Kreuze markieren eine Simulation von 100000 Experimenten, in denen ein Zufallsgenerator 100 Ereignisse gleichverteilt in 10 Klassen erzeugen sollte. Für jedes Experiment wurde χ^2 als Prüfgröße der Abweichung von der Gleichverteilungshypothese berechnet und in diesem Histogramm erfaßt. — Die gepunktete Linie gibt den theoretischen Verlauf nach (B.4) wieder. Rechts sind die Grenzen der Ablehnungsbereiche markiert.

Chi-Quadrat-Anpassungstest. In Abb. B.2 ist eine χ^2 -Verteilung für $f = 10 - 1$ Freiheitsgrade dargestellt. Sie dient zur Beurteilung der Winkelverteilungen mit 10 Klassen. Man sieht, daß extrem niedrige χ^2 -Werte ebenso unwahrscheinlich sind wie sehr hohe. Der Einfachheit halber wird ein einseitiger Annahmebereich von 0 bis χ_{max}^2 benutzt. Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% sind noch Werte bis 17 akzeptabel. Bei Verteilungen mit $\chi^2 > \chi_{max}^2$ spricht man von einer *signifikanten Abweichung*.

Gute Statistik. Eine Steigerung der Ereigniszahl n ändert zunächst nichts am χ^2 -Test, denn der Annahmebereich hängt nur von der Zahl der Freiheitsgrade f und der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit α ab. Mehr Ereignisse erlauben aber eine feineres Binning mit mehr Klassen K , womit auch die Zahl der Freiheitsgrade steigt und der Annahmebereich enger wird.

Literaturverzeichnis

- [1] Peter W. Atkins: Physikalische Chemie. Übers. 2. Aufl. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996
- [2] Peter W. Atkins: Molecular Quantum Mechanics. Second Ed. Oxford, New York, Oxford University Press 1983
- [3] Bernd Crasemann (Hrsg.): Atomic Inner-Shell Processes, Vol. I: Ionization and Transition Probabilities. New York, San Francisco, London: Academic Press, 1975
- [4] Hermann Haken und Hans Christoph Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie: Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. 2. Aufl. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo; Hong Kong; Barcelona; Budapest: Springer, 1994
- [5] Gerhard Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules. 2nd Ed. Princeton, New Jersey; Toronto; London; New York: D. Van Nostrand Company, Inc., 1950
- [6] Arnold F. Holleman: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Fortgef. von Nils Wiberg. 101. Aufl. Berlin; New York: de Gruyter, 1995
- [7] Theo Mayer-Kuckuk: Atomphysik. 3. Aufl. Stuttgart: Teubner, 1985
- [8] Charles E. Mortimer: Das Basiswissen der Chemie. Übers. 6. Aufl. Stuttgart; New York: Thieme, 1996
- [9] Volker Schmidt: Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation. Cambridge, Cambridge University Press 1997
- [10] D. S. Sivia, Data Analysis – A Bayesian Tutorial. Oxford, Clarendon Press 1996
- [11] John H D Eland, Majdi Hochlaf, George C King, Peter S Kreynin, Robert J LeRoy, Ian R McNab and Jean-Michel Robbe, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 3197–3214 (2004)
- [12] R. Guillemin, E. Shigemasa, K. L. Guen, D. Ceolin, C. Miron, N. Leclercq, K. Ueda, P. Morin and M. Simon, *Rev. Sci. Instr.* **71**, 4387 (2000)
- [13] R. Guillemin, E. Shigemasa, K. L. Guen, D. Ceolin, C. Miron, N. Leclercq, P. Morin and M. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203001 (2001)
- [14] K. Hosaka, J. Adachi, A. V. Golovin, M. Takahashi, T. Teramoto, N. Watanabe, T. Jahnke, Th. Weber, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Osipov, O. Jagutzki, A. L. Landers, H. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, A. Yagishita, S. K. Semenov und N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 022716 (2006)

- [15] T. Jahnke, Th. Weber, T. Osipov, A. L. Landers, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Elec. Spectr. Relat. Phenom. **141** 229–238 (2004)
- [16] T Kerkau and V Schmidt, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **34** 839–856 (2001)
- [17] P. Lablanquie et al, Phys. Rev. A **40** 5673–5689 (1989)
- [18] M. Lundqvist, P. Baltzer, D. Edvardsson, L. Karlsson, and B. Wannberg, Phys. Rev. Lett. **75**, 1058–1061 (1995)
- [19] F. Maulbetsch and J. S. Briggs: Double photoionization in the case of unequal energy sharing. J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. **27** 4095–4104 (1994)
- [20] R. Moshhammer, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich, 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. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – Beam Interactions with Materials & atoms **105** 425–445 (1996)
- [21] W. E. Moddeman, Thomas A. Carlson, Manfred O. Krause, B. P. Pullen, W. E. Bull and G. K. Schweitzer: Determination of the $K - - - LL$ Auger Spectra of N_2, O_2, CO, NO, H_2O and CO_2 . J. Chem. Phys. **55** 2317–2336 (1971)
- [22] R W Nicholls, J. Chem. Phys. **74** 6980–6981 (1981)
- [23] F. Penent, R. I. Hall, R. Panajotovic, J. H. D. Eland, G. Chaplier and P. Lablanquie, Phys. Rev. Lett. **81** 3619–3622 (1998)
- [24] J. Tulkki, G. B. Armen, T. Aberg, B. Crasemann und M. H. Chen, Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters **5** 241 (1987)
- [25] Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, M. Schöffler, E. Arenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. De Fanis, R. Diez Muino, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, M. H. Prior, and R. Dörner, Phys. Rev. Lett. **90** 153003-1 – 153003-4 (2003)
- [26] 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 Muino, D Rolles, F J García de Abajo, C S Fadley, M A Van Hove, A Cassimi, H Schmidt-Böcking and R Dörner, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **34** 3669–3678 (2001)
- [27] R. W. Wetmore, R. J. Le Roy, and R. K. Boyd, J. Phys. Chem. **88** 6318-6328 (1984)
- [28] A. T. Young, J. Feng, E. Arenholz, H. A. Padmore, T. Henderson, S. Marks, E. Hoyer, R. Schlueter, J. B. Kortright, V. Martynov, C. Steier and G. Portman, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **467–468** (2001) 549–552
- [29] T. Jahnke: Interatomic Coulombic Decay. Doktorarbeit. Frankfurt am Main: Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2005.
- [30] T. Weber: Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare emittiert aus Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen in Photoabsorptionsprozessen. Doktorarbeit. Frankfurt am Main: Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2003.

- [31] M. Weckenbrock: Einfach- und Doppelionisation von Argon in starken Laserfeldern. Diplomarbeit. Frankfurt am Main: Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2001.
- [32] Homepage der Firma RoentDek <http://www.roentdek.com>
- [33] <http://de.wikipedia.org>, Suchbegriff Moiré-Effekt

Das Ende.