

Nachweis und Zerfallsraten von ICD in Argon-Dimeren

**Masterarbeit im
Fach Physik**

Jonas Rist



Vorgelegt beim

Fachbereich Physik

Goethe-Universität Frankfurt am Main

am 03.11.2015

Gutachter:

Prof. Dr. R. Dörner und PD Dr. T. Jahnke

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder Sinn fremden Werken entnommen sind, wurden als solche kenntlich gemacht.

Frankfurt am Main, den 03.11.2015

Jonas Rist

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Quantenmechanische Beschreibung der Atome.....	3
2.2	Quantenmechanischer Zerfall	6
2.3	Moleküle	9
2.4	Photoionisation.....	10
2.5	Das Argon-Dimer	12
2.6	Der ICD-Prozess.....	14
2.6.1	Was ist der ICD-Prozess	14
2.6.2	ICD nach Einzelphotonenionisation in Argon-Dimeren	16
2.7	Ablauf der Reaktion	18
2.8	Vorangegangene Experimente	19
3	Experimenteller Aufbau	21
3.1	ICD identifizieren	21
3.2	Kammer	23
3.3	Gasjet und Erzeugung der Dimere	24
3.3.1	Überschallexpansion	25
3.4	Spektrometer	27
3.5	Synchrotronstrahlung	30
3.5.1	Undulator	32
3.6	Reaktionsvolumen	32
3.7	Detektoren.....	33
3.7.1	Nachbeschleunigung	34
3.7.2	Micro-Channel-Plate	34
3.7.3	Delay-Line-Anode.....	35
3.7.4	Koppelboxen, Fast Amplifier und CFD	37

3.7.5	Aufnahmen der Rohdaten	38
4	Analyse der Daten	40
4.1	Berechnung der Flugzeiten und Detektionsorte	40
4.2	Vorsortieren	40
4.3	Berechnung der Teilchenimpulse	43
4.4	Grundlegende Graphen	48
4.4.1	Impuls des ersten gegen Impuls des zweiten Ions	48
4.4.2	Impulskugeln	48
4.4.3	Kinetic Energy Release gegen $\cos\theta$	49
4.4.4	Kinetic Energy Release gegen ϕ	50
4.5	Kalibrierung	52
4.5.1	Elektronen	53
4.5.2	Ionen	56
4.6	Angewandte Korrekturen	58
4.6.1	3D-Elektronen-Impulskorrektur	58
4.6.2	Ionen-Impulskorrektur	61
4.7	Argon-Dimer	65
4.8	Fehleranalyse	66
4.8.1	Energien und Impulse der Ionen und Elektronen	66
5	Ergebnisse und Interpretation	70
5.1	KER-Verteilung und Abstände im Argon-Dimer	70
5.2	Prozesse	71
5.3	Zuordnung der Zustände	75
5.4	Absolute Zerfallsrate	77
5.4.1	Berechnung der Zerfallsrate	77
5.4.2	Zerfallsrate Γ	79
5.4.3	Absolute Zerfallsrate des 1D4d 2S Zustands	81
6	Zusammenfassung und Ausblick	87
7	Literaturverzeichnis	89

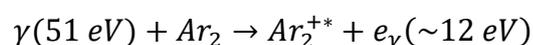
8	Abbildungsverzeichnis.....	93
---	----------------------------	----

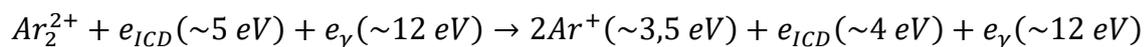
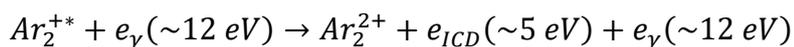
1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Quanteneigenschaften des Lichts durch Albert Einstein vor etwas über einhundert Jahren [Ein05] sowie den Fortschritten auf den Gebieten der Laser- und Synchrotrontechnik wurden in der Atom- und Molekülphysik sowie der Chemie eine ganze Reihe kleinerer und größerer Durchbrüche errungen, die zu einem immer weitreichenderen Verständnis der Dynamik und Reaktionsmechanismen in Molekülen führten.

Ein solches Beispiel war die Vorhersage und der experimentelle Nachweis des *Interatomic/Intermolecular Coulombic Decays* (im Folgenden ICD genannt). Der ICD ist ein 1997 von L. S. Cederbaum *et. al* [CedZoTa97] vorhergesagter Zerfallsprozess, der in schwach gebundenen Systemen auftreten kann und einen Konkurrenzprozess zum Auger- oder zum strahlenden Zerfall darstellt. Seinen Namen erhielt der Prozess in Anlehnung an den Energietransfer, der zwischen Molekülen oder Atomen während seines Ablaufs stattfindet und bei dem Energie mittels eines virtuellen Photons (Coulomb-Wechselwirkung) von einem der gebundenen Partner an einen zweiten transferiert wird. Daraufhin kann dieser Partner die überschüssige Energie über die Emission eines Elektrons abgeben und in vielen Fällen kommt es dann durch das dadurch veränderte Potential zur Dissoziation bzw. Coulomb-Explosion des Systems.

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit stellt ein Experiment dar, in dem der Interatomic Coulombic Decay in Argon-Dimeren aus sogenannten *Shake-Up*-Zuständen heraus nach Einzelphotonenionisation nachgewiesen werden soll. Dazu wurde mit Hilfe einer Überschall-Gasexpansion ein Gas-Target aus Stickstoff und Argon präpariert, wobei sich der entstehende Gas-Jet so weit abkühlt, dass sich Argonatome über die Van-der-Waals-Kraft zu Dimeren verbinden, die im Grundzustand einen Kernabstand von $3,76 \text{ \AA}$ aufweisen [Ulr11, 18]. Dieser Jet wurde in einer Hochvakuumkammer mit monochromatischem Licht aus der *Advanced Light Source (ALS)* in Berkeley, einem Synchrotron der dritten Generation, beschossen, dessen Photonenenergie mit $E_\gamma = 51 \text{ eV}$ so gewählt wurde, dass der folgende ICD-Reaktionsverlauf möglich war:





31,52 eV wurden dabei für die Ionisation der beiden Argonatome verwendet und mit Ar^{+*} wird ein Shake-Up-Zustand, also ein einfach ionisierter und gleichzeitig angeregter Zustand, bezeichnet.

Alle in der Reaktion auftretenden geladenen Fragmente wurden über ein elektrisches Feld auf zwei Detektoren gelenkt, die es erlauben, koinzident den Auftreffort und die Flugzeit der Teilchen zu bestimmen. Dieser Aufbau ermöglicht die Bestimmung der Anfangsimpulse der Fragmente und wird als *COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy* (im Folgenden COLTRIMS genannt) bezeichnet.

Dass der ICD existiert und in Edelgas-Dimeren auftritt, wurde bereits 2004 und 2010 von T. Jahnke *et al.* [JahCzSc04] und T. Havermeier *et al.* [HavJaKr10] in Neon- und Helium-Dimeren experimentell nachgewiesen. Auch in Argon-Dimeren wurde der ICD bereits nach resonanter Anregung und Auger-Zerfall [KimFuSa13] oder Innerschalenionisation [MorLiSa06] beobachtet.

Im Vergleich zu vorherigen Messungen konnte bei diesem Experiment mit der verwendeten COLTRIMS Apparatur dabei erstmals eine Auflösung erreicht werden, mit der eine Unterscheidung der verschiedenen Shake-Up-Zustände möglich ist, in denen sich die Argon-Dimere zum Zeitpunkt des ICD befanden. Dies führte neben dem reinen Nachweis des ICDs zu einer weiteren spannenden Fragestellung, mit der sich diese Arbeit auseinandersetzen soll: *„Kann aus diesen experimentellen Daten die Zerfallsrate des ICD-Prozesses aus einem ausgewählten Shake-Up-Zustand heraus abgeschätzt werden?“*

Für die Klärung dieser Frage wird in Kapitel 2 zunächst die theoretische Beschreibung von Atomen, Molekülen und Zerfallsraten kurz vorgestellt, bevor in Kapitel 3 und 4 die experimentelle Durchführung sowie die Analyse der Daten näher erläutert werden. Im 5. Kapitel wird schließlich neben dem Nachweis des ICD-Effektes in Argon-Dimeren zusätzlich eine Methode zur Abschätzung der Zerfallsrate vorgestellt, die im Anschluss auf einen ausgewählten *Shake-Up-Zustand* angewandt wird. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen bildet den Abschluss der Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen

Bereits im alten Griechenland ging Demokrit davon aus, dass alle Stoffe nur bis zu einem gewissen Grad teilbar sind und man irgendwann zu dem kleinsten Baustein der Stoffe kommen muss. Diese Bausteine nannte er $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$, „*das Unteilbare*“ und noch bis heute bezeichnen wir die kleinsten Einheiten eines Stoffes als Atome, obwohl inzwischen bekannt ist, dass diese Atome nicht unteilbar, sondern ihrerseits aus Elektronen, Protonen und Neutronen aufgebaut sind, wobei die Letztgenannten wiederum eine Substruktur aus Quarks und Gluonen aufweisen.

Entsprechend wird ein gutes Jahrhundert nach den Streuversuchen von Rutherford [Rut11] und dem Bohr'schen Atommodell [Boh13], welches lange Zeit maßgeblich für unsere Sichtweise der Atome war und nach der Einführung der Quantenmechanik eine quantenmechanische Beschreibung der Atome benötigt. Eine mögliche solche Beschreibung stellt das Orbitalmodell dar.

2.1 Quantenmechanische Beschreibung der Atome

Nachdem im letzten Jahrhundert die experimentellen Möglichkeiten immer weiter verbessert wurden, beobachtete man bei der genaueren Untersuchung der Energieniveaus in Atomen eine kleine Verschiebung oder sogar eine Aufspaltung einzelner Niveaus im Vergleich zu den aus dem Bohr'schen Atommodell stammenden Vorhersagen. Diese Effekte wie zum Beispiel der Zeeman-Effekt¹, die Lamb-Verschiebung², die Feinstruktur- und Hyperfeinstrukturaufspaltung³ konnten erst mit einem quantenmechanischen Atommodell, welches den Quanteneigenschaften der Konstituenten, besonders denen der Elektronen, Rechnung trägt, erklärt werden.

Das Atom wird hierbei mit Hilfe eines Coulomb-Potentials beschrieben, in welchem sich die Elektronen befinden. Entsprechend der Quantenmechanik müssen die Elektronen jeweils durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben werden, die die Schrödingergleichung [Nol09, Kapitel 2]

¹ Kopplung des Bahndrehimpulses (bzw. des Spins beim Anormalen Zeeman-Effekt) an ein äußeres Magnetfeld.

² Wechselwirkung der Elektronen mit dem virtuellen Photonenfeld des Vakuums.

³ Spin-Bahn-Kopplung und Wechselwirkung mit dem Kernspin.

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

erfüllt, wobei V das Coulomb-Potential darstellt. Im stationären Fall lässt sich die Zeitabhängigkeit abspalten und in die etwas einfachere Form

$$\hat{H} \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

umformen, welche in Kugelkoordinaten mit Hilfe der Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ und den Laguerre-Polynomen $R_{n,l}(r)$ durch

$$\hat{H} \cdot \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = E_{n,l,m_l} \cdot \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) \quad (2.3)$$

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

gelöst werden kann. n, l und m_l sind hierbei Quantenzahlen, die bis auf den Spin einen Elektronenzustand eindeutig beschreiben.

Das Quadrat dieser Wellenfunktion entspricht der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons mit den Quantenzahlen n, l und m_l . Je nach Kombination dieser Quantenzahlen weisen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten räumliche Merkmale auf, die es erlauben, einzelne Raumbereiche zu bestimmen, in denen sich das Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit aufhält. Diese Raumbereiche werden Orbitale genannt. In Abbildung 2.1 sind einige dieser Orbitale veranschaulicht.

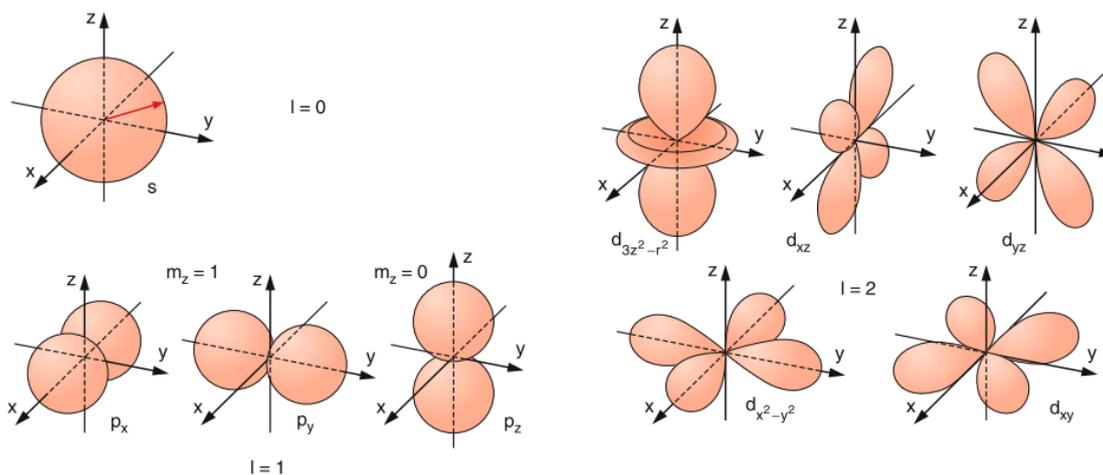


Abbildung 2.1: Quadrat der Wellenfunktion und damit Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Abhängigkeit der Quantenzahl l [Entnommen aus Dem05, Abbildung 4.27] [Vgl.: Ris14, 3].

Die Interpretation dieser Quantenzahlen lautet:

Die Hauptquantenzahl n ist eine natürliche Zahl größer Null und steht für die Energieschale, in der sich das Elektron befindet. Aus historischen Gründen wird $n = 1, 2, 3, \dots$ auch $n = K, L, M, \dots$ genannt.

Die Nebenquantenzahl l ist eine natürliche Zahl kleiner n und beschreibt die Form des Orbitals, in dem sich das Elektron aufhält. Gleichzeitig ist $l(l+1)\hbar^2$ aber auch der Eigenwert des Quadrates des Drehimpulsoperators, weswegen l auch als Drehimpulsquantenzahl bezeichnet wird. Aus historischen Gründen wird $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ auch mit $l = s, p, d, f, \dots$ bezeichnet.

Die magnetische Drehimpulsquantenzahl m_l kann die ganzzahligen Werte zwischen $m_l = -l$ und $m_l = +l$ annehmen und beschreibt die Größe der Projektion und damit die Orientierung des Bahndrehimpulses auf eine bestimmte Raumachse in Einheiten von \hbar .

Die magnetische Spinquantenzahl m_s kann die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen und beschreibt die Ausrichtung des Elektronenspins bezüglich einer bestimmten Raumachse, meist bezüglich der z-Achse.

Diese Quantenzahlen beschreiben einen möglichen Elektronenzustand vollständig und in keinem Atom können zwei Elektronen in diesen vier Quantenzahlen gleichzeitig übereinstimmen. Da es aber meistens von Nöten ist, ein Atom mit mehreren Elektronen zu beschreiben, sind noch diverse andere Notationen und Sätze von Quantenzahlen geläufig. Eine Elektronenkonfiguration mit mehreren Elektronen kann zum Beispiel mit

$$n_1 l_1^{\text{Anzahl}} n_2 l_2^{\text{Anzahl}} \dots$$

angegeben werden. In dieser Notation bedeutet dann $1s^2 2s 2p$ beispielsweise, dass zwei Elektronen in der ersten Schale ($n_1 = 1$) mit Bahndrehimpuls s ($l_1 = 0$), ein Elektron in der zweiten Schale ($n_2 = 2$) und Bahndrehimpuls s ($l_2 = 0$) und ein Elektron in der zweiten Schale ($n_3 = 2$) mit Bahndrehimpuls p ($l_3 = 1$) vorliegen. Beginnt eine solche Angabe nicht mit der ersten Schale, sondern einer höheren, bedeutet dies, dass alle darunterliegenden Schalen vollständig besetzt sind.

Eine weitere Notation verwendet die Quantenzahlen des Gesamtbahndrehimpulses $L = |\vec{L}| = |\vec{l}_1 + \dots + \vec{l}_N| = |\sum_i^N \vec{l}_i|$, des Gesamtelektronenspins $S = |\vec{S}| = |\vec{s}_1 + \dots + \vec{s}_N| = |\sum_i^N \vec{s}_i|$ und der Multiplizität $2S + 1$, die die Zahl der für $L \neq 0$ auftretenden

Feinstrukturkomponenten angibt. Der Zustand wird dann folgendermaßen aufgeschrieben:

$$n^{2S+1}X_{J,g/u}$$

Hierbei stellt n die bekannte Hauptquantenzahl der höchsten besetzten Schale dar, der Großbuchstabe X steht für die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl ($L = 0 \rightarrow S$; $L = 1 \rightarrow P$; $L = 2 \rightarrow D$; $L = 3 \rightarrow F$; ...) und $J = |\vec{J}| = |\vec{L} + \vec{S}|$ ist der Gesamtdrehimpuls und g oder u steht für eine gerade oder ungerade Parität⁴ [Vgl.: Dem05, Kapitel 5 und 6].

Es sei bemerkt, dass dies nicht die einzigen möglichen Quantenzahlen sind und es je nach Problem vorteilhaft oder nötig sein kann, den Zustand eines Elektrons oder Atoms mit einem anderen Satz von Quantenzahlen zu beschreiben.

2.2 Quantenmechanischer Zerfall

Die meisten in der klassischen Physik auftretenden instabilen Systeme (wie zum Beispiel radioaktives Material) zerfallen exponentiell, sodass die Gleichung

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-t/\tau} = N_0 \cdot e^{-\Gamma t} \quad (2.5)$$

erfüllt ist, in der τ die Lebensdauer, $\Gamma = \tau^{-1}$ die Zerfallsbreite (oder auch Zerfallskonstante λ genannt) und N_0 die Anfangsmenge darstellt. Die Lebensdauer soll dabei ein Maß für die Zeit sein, bis ein System zerfallen ist.

Den Zusammenhang zwischen einer *Lebensdauer* und einer *Zerfallsbreite* kann man sich anhand der allgemeinen Unbestimmtheitsrelation

$$\sigma_A^2 \cdot \sigma_B^2 \geq \left[\frac{1}{2i} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right]^2 \quad (2.6)$$

gut veranschaulichen. Wählt man für die Messgröße A die Gesamtenergie E , gemessen durch den Hamiltonoperator \hat{H} , und sei B eine beliebige nicht mit E kommutierende Messgröße ohne explizite Zeitabhängigkeit, so erhält man aus der Gleichung (2.6) zusammen mit der Zeitentwicklung von Operatoren im Wechselwirkungsbild in atomaren Einheiten

⁴ Die Indizes g und u werden teilweise auch im englischen Sprachraum verwendet, doch kommt dort eine alternative Notation vor, in der gerade Zustände nicht markiert werden und nur ungerade Zustände mit einem rechts hochgestellten o (odd) markiert werden.

$$i \frac{d\hat{A}}{dt} = [\hat{A}, \hat{H}] + i \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \quad (2.7)$$

den Zusammenhang:

$$\sigma_E^2 \cdot \sigma_B^2 \geq \left[\frac{1}{2i} \langle \psi | [\hat{H}, \hat{B}] | \psi \rangle \right]^2 = \left[\frac{1}{2i} i \frac{d\hat{B}}{dt} \right]^2$$

$$\rightarrow (2 \cdot \sigma_E)^2 \cdot \frac{\sigma_B^2}{\left(\frac{d\hat{B}}{dt} \right)^2} \geq 1 \quad (2.8)$$

Der zweite Term der Gleichung (2.8) repräsentiert die Zeit, die das System ψ benötigt, um sich in Bezug auf die Messgröße B um eine Standardabweichung zu verändern. Diese Zeit entspricht einer mittleren Lebensdauer τ und wird im Folgenden durch Δt gekennzeichnet.

$$\rightarrow (2 \cdot \sigma_E)^2 \cdot \Delta t^2 \geq 1 \quad (2.9)$$

Oder in SI-Einheiten und mit $\sigma_E = \Delta E$ in der gebräuchlicheren Schreibweise:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Durch Vergleichen der Definition von τ und Γ mit Gl. (2.9) ist ersichtlich, dass Γ die zweifache Standardabweichung des Energieeigenwertes ist, was zu der Interpretation als Zerfallsbreite des Energieniveaus führt, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist.

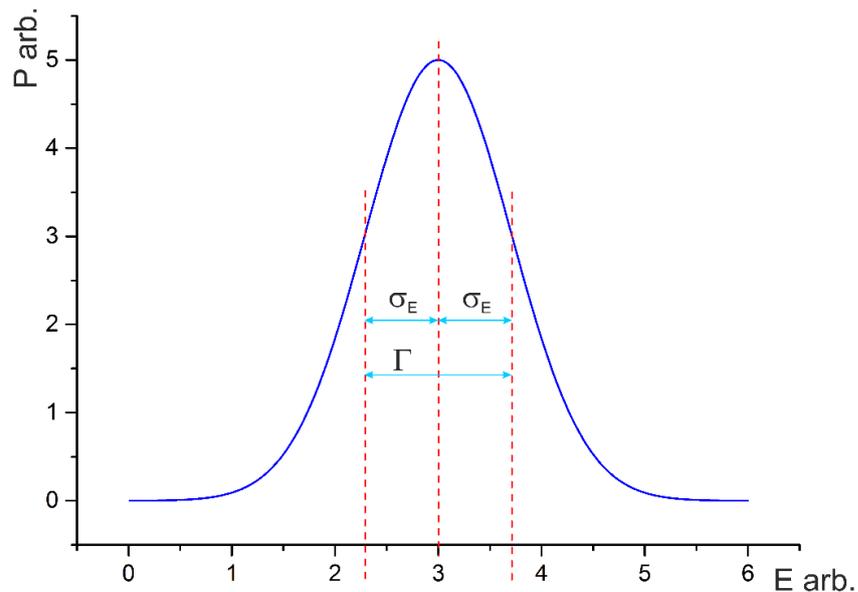


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer gemessenen Energieverteilung eines instabilen Zustands.

Da ein exponentieller Zerfall, wie zu Beginn angenommen, nie vollständig die Null erreicht, gibt die Lebensdauer nicht die Zeit an, nach der das gesamte System zerfallen ist, sondern die Zeit bis es auf $1/e$ -tel seiner Ausgangsmenge geschrumpft ist. Häufig wird statt der Lebensdauer die etwas anschaulichere Halbwertszeit $T_{1/2} = \tau \cdot \ln(2)$ angegeben, nach der gerade die Hälfte des Systems zerfallen ist. Zu beachten ist hierbei, dass nicht jedes Atom oder Mitglied des Systems gleichzeitig kontinuierlich zerfällt, sondern vielmehr jedes Mitglied mit einer exponentiell abnehmenden Wahrscheinlichkeit nach einer gewissen Zeit t noch nicht zerfallen ist, sodass, wenn bei genügend vielen Mitgliedern über aller summiert wird, die Gesamtanzahl der noch vorhandenen Mitglieder genau diese Exponentialfunktion abbildet.

In der diskreten Quantenmechanik, in der ein System häufig aus nur einem Teilchen besteht, welches entweder noch nicht oder bereits zerfallen sein kann, wird dieses Verhalten über die Abnahme der Norm der Wellenfunktion beschrieben.

Da das Betragsquadrat der Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Teilchen in einem Ortsintervall $d\mathbf{x}$ zu finden, ist die Norm der Wellenfunktion ψ für gewöhnlich gleich eins für alle Zeiten $t > 0$.

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = |\psi(t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(t, \vec{r}) \cdot \psi(t, \vec{r}) d\vec{r}^3 = 1 \quad \forall t > 0 \quad (2.10)$$

Bei einem zerfallenden System muss diese Norm jedoch entsprechend

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = e^{-\Gamma t} \cdot \langle \psi(t=0) | \psi(t=0) \rangle \quad (2.11)$$

abnehmen, was gerade einem zusätzlichen imaginären Anteil $\hat{H}_1 = -i\Gamma/2$ zum nicht zerfallenden Hamiltonoperator \hat{H}_0 des Systems entspricht, wie sich leicht aus der Betrachtung des Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$ zeigen lässt:

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t} = e^{-i(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)t} = e^{-i\hat{H}_0 t} \cdot e^{-i(-\frac{i\Gamma}{2}) \cdot t} = e^{-i\hat{H}_0 t} \cdot e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \quad (2.12)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass der Kommutator $[\hat{H}_0, \hat{H}_1] = 0$ verschwindet, solange Γ konstant ist.

Damit folgt unmittelbar der zeitentwickelte Zustand

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi_0\rangle \quad (2.13)$$

mit der geforderten Norm:

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &= \langle \psi_0 | \hat{U}^\dagger(t) \cdot \hat{U}(t) | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | e^{+i\hat{H}_0 t} \cdot e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \cdot e^{-i\hat{H}_0 t} \cdot e^{-\frac{\Gamma}{2}t} | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_0 | e^{-\Gamma t} | \psi_0 \rangle = e^{-\Gamma t} \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \end{aligned}$$

Komplizierter wird es, sobald Γ eine Abstandsabhängigkeit enthält, was sofort der Fall ist, wenn die an dem Zerfall beteiligte Wechselwirkung abstandsabhängig ist, so wie die bei dem ICD-Effekt maßgebliche Coulomb-Kraft. Dann verschwindet der Kommutator $[\hat{H}_0, \hat{H}_1] \neq 0$ im Allgemeinen nicht und es entsteht eine kompliziertere Zeitabhängigkeit des Zerfalls. Um dieses Problem zu umgehen, werden während der späteren Analyse alle Ereignisse in kleine Abstandsintervalle eingeordnet, in denen $\Gamma(\mathbf{r})$ als annähernd konstant angenommen werden kann und nur so lange betrachtet, wie sie sich in einem dieser Intervalle befinden. Somit kann in jedem Intervall ein exponentieller Zerfall angenommen werden.

2.3 Moleküle

Für komplexere Systeme wie Moleküle ist es im Allgemeinen nicht mehr möglich, analytische Lösungen für die Orbitale anzugeben. Es werden deswegen verschiedene Methoden verwendet, um die Orbitale so gut wie möglich zu nähern. Eine solche Methode ist die *Linear Combination of Atomic Orbitals*-Methode (LCAO-Methode), bei der die Molekülorbitale als lineare Superpositionen der einfacheren Atomorbitale dargestellt werden. Der einfachste derartige Fall ist das Wasserstoffmolekül, welches aus zwei Protonen und zwei $1s$ -Elektronen besteht. Werden die Protonen oder allgemeiner die Atomkerne mit A und B bezeichnet, so ergibt sich nach der LCAO-Methode die Wellenfunktion des Moleküls:

$$\Psi_{\text{Molekül}} = c_A \cdot \psi_{1s}(A) + c_B \cdot \psi_{1s}(B) \quad (2.14)$$

$\psi_{1s}(A)$ und $\psi_{1s}(B)$ sind hierbei die Wellenfunktionen der Elektronen im $1s$ -Orbital der Kerne A und B . c_A und c_B sind Gewichtungsfaktoren, die die Beiträge der einzelnen Orbitale angeben. Für einfache Moleküle aus zwei gleichen Atomen muss das Quadrat dieser Faktoren identisch sein.

$$c_A^2 = c_B^2$$

Damit ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Molekülwellenfunktion:

$$\Psi_+ = N_{\text{symmetrisch}} \cdot [\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)] \quad (2.15)$$

$$\Psi_- = N_{\text{asymmetrisch}} \cdot [\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)] \quad (2.16)$$

N ist hierbei ein Normierungsfaktor, der $|\Psi_{\pm}| = 1$ sicherstellt. Es ist zu beachten, dass nur die symmetrische Variante einen bindenden Zustand darstellt, wohingegen die asymmetrische zu einer Abnahme der Elektronendichte zwischen den Kernen führt und damit zu einer Abstoßung, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist.

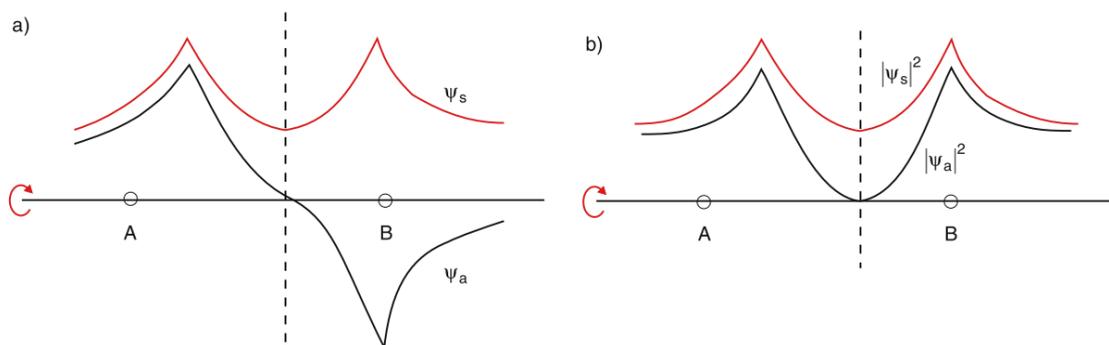


Abbildung 2.3: a) Symmetrische ($\psi_+ = \psi_s$) und asymmetrische ($\psi_- = \psi_a$) Wellenfunktion, sowie b) ihre entsprechenden Betragsquadrate und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen [Entnommen aus Dem05, Abbildung 9.8].

Um einen Elektronenzustand in einem solchen Modell zu beschreiben, werden die bereits bekannten Quantenzahlen n und l , die *gerade* oder *ungerade* Parität sowie die neue Quantenzahl λ verwendet. Die Parität gibt dabei an, wie sich eine Wellenfunktion unter einer Raumspiegelung verhält, wobei *gerade* bedeutet, dass die Wellenfunktion unverändert bleibt und *ungerade*, dass sie ihr Vorzeichen wechselt. λ kann die natürlichen Zahlen $0, 1, 2, \dots$ annehmen und entspricht der Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse. In Anlehnung an die Drehimpulsquantenzahl werden die möglichen Werte von λ auch mit den kleinen griechischen Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \dots$ bezeichnet. Die Notation lautet:

$$n\lambda_{\text{Parität}(g \text{ oder } u)}$$

So ergeben sich zum Beispiel Zustände wie $2s\sigma_g$ oder $3d\pi_u$. Für die Beschreibung eines Mehrelektronensystems wird die Quantenzahl $\Lambda = \sum_i^N \lambda_i$ verwendet, welche analog mit $\Lambda = 0 \rightarrow \Sigma$; $\Lambda = 1 \rightarrow \Pi$; $\Lambda = 2 \rightarrow \Delta$; ... benannt wird.

$$X^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{+,-}$$

X steht hierbei für die Hauptquantenzahl, die entweder mit $1, 2, 3, \dots$ oder Großbuchstaben X, A, B, \dots bezeichnet wird, $2S + 1$ ist wieder die Multiplizität, der Index g (gerade) bzw. u (ungerade) gibt die Parität an und der hochgestellte Index $+$ bzw. $-$ kennzeichnet die Symmetrie der Wellenfunktion unter Spiegelung an einer zur Molekülachse orthogonalen Ebene [Vgl.: Ulr11, Kapitel 2].

2.4 Photoionisation

In Kapitel 2.1 wurde erwähnt, dass n für die besetzte Energieschale steht, doch diese nicht weiter erklärt. Was die Einteilung in Schalen im Grunde aussagt ist, dass Elektronen in verschiedenen Schalen unterschiedlich stark an den Atomkern gebunden sind. In Bohrs Atommodell lässt sich dies ganz anschaulich dadurch erklären, dass Elektronen, die weiter vom Kern entfernt sind, das elektrische Feld des Kerns schwächer spüren als Elektronen auf inneren Schalen und zusätzlich die positive Ladung des Kerns von den negativen inneren Elektronen abgeschirmt wird. Es ist aber eigentlich nicht korrekt, zu sagen, dass die Schalen bestimmten Energieniveaus entsprechen, sondern vielmehr ist jedes Elektron in jedem Zustand mit einer ganz bestimmten Energie gebunden. Diese Bindungsenergie hängt aber nicht nur von der Schale ab, in der sich das Elektron befindet, sondern auch von dem Orbital und den anderen Elektronen. Wird zum Beispiel ein $3p$ -Elektron aus einem Atom entfernt, sind im Anschluss alle anderen Elektronen stärker gebunden, da durch die fehlende Abschirmung der negativen Ladung die übrigen Elektronen ein stärkeres anziehendes Feld der positiven Kernladungen spüren. Eine Schale entspricht also eher einer Menge von Zuständen mit ähnlichen Energieniveaus. Da die Bindungsenergie genau angibt, mit welcher Energie ein Elektron an den Kern gebunden ist, kann definitionsgemäß ein Elektron aus dem Atom herausgelöst werden, wenn mindestens diese Energie an das Elektron übertragen wird. Geschieht dies durch Absorption eines Photons, wird der Prozess *Photoionisation* genannt und das herausgelöste Elektron ist im Anschluss ein freies Elektron mit der Differenz zwischen der Photonenenergie und der Bindungsenergie als kinetischer Energie.

$$E_{kin,e} = E_{\gamma} - E_B = h \cdot \nu - E_B \quad (2.17)$$

Es muss allerdings nicht immer die gesamte Energie des Photons an ein Elektron übergeben werden, sondern es kann auch vorkommen, dass diese zwischen zwei Elektronen aufgeteilt wird. In diesem Fall kann entweder ein Elektron herausgelöst und ein zweites angeregt, das heißt in einen Zustand einer höheren Schale angehoben werden, in dem es schwächer gebunden ist, oder es können zwei Elektronen herausgelöst und das Atom doppelt ionisiert werden (siehe Abbildung 2.4).

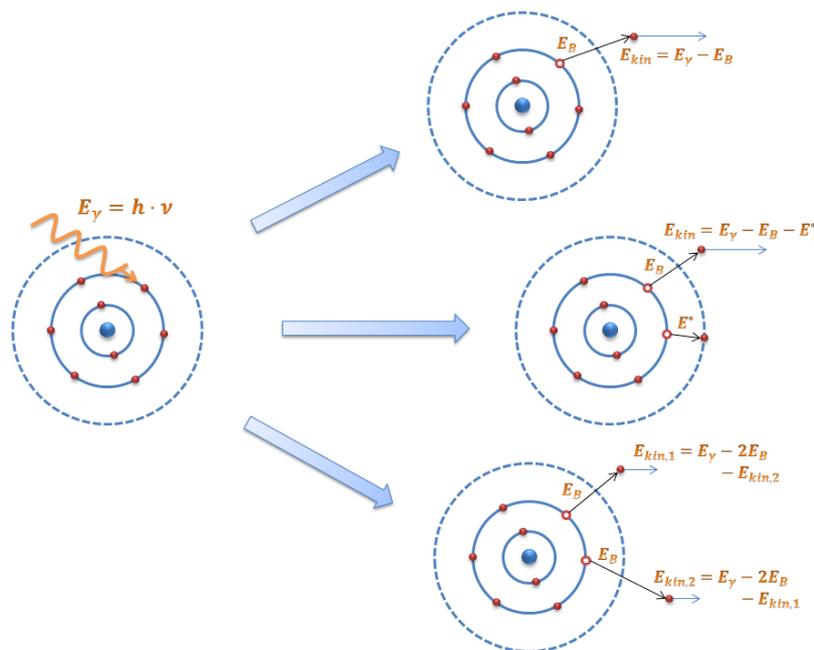


Abbildung 2.4: Darstellung einer einfachen Photoionisation (oben), Photoionisation mit Anregung (mittig) und einer Photodoppelionisation (unten).

2.5 Das Argon-Dimer

Das Argon-Dimer kann ähnlich wie das Wasserstoffmolekül beschrieben werden, nur ist die Bindungsenergie im Grundzustand $1^1\Sigma_g^+$ mit $12,3 \text{ meV}$ sehr gering, wodurch der mittlere Kernabstand mit etwa $3,76 \text{ \AA}$ sehr groß ist und der Überlapp der Elektronenwellenfunktionen sehr klein [Ulr11, 18]. Das Argon-Dimer weist deshalb stärkere atomare als molekulare Eigenschaften auf, weswegen für die Ionisationsenergie in dieser Arbeit stets die des atomaren Argons verwendet wird. Mit einer Wahrscheinlichkeit von unter einem halben Prozent⁵ treten in der Natur und somit auch in dem verwendeten Gasjet (Näheres in Kapitel 3.3) die Isotope ^{36}Ar und ^{38}Ar auf, welche aufgrund ihres geringen Anteils und ähnlichen Verhaltens im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt werden. Die Elektronenkonfiguration eines solchen Argon-Atoms im Grundzustand kann entsprechend der eingeführten Notation mit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \ ^1S_0$ beschrieben werden. Abbildung 2.5 zeigt verschiedene Potentialkurven, die sich für das Argon-Dimer ergeben, wobei das Dimer durch zwei atomare Argon-Zustände beschrieben wird. Während Zustände, in denen nur einer der Partner ionisiert wurde, stärker gebunden sind als der Grundzustand, sind die Potentiale von zwei einfach ionisierten Argon-Monomeren aufgrund der Coulomb-Kraft repulsiv. Stoßen sich auf diese Weise zwei Katio-

⁵ 0,336 % für ^{36}Ar und 0,063 % für ^{38}Ar [Ulr11, 18].

nen ab, wird dies *Coulomb-Explosion* genannt und die freiwerdende kinetische Energie der Ionen ist in atomaren Einheiten näherungsweise durch $1/R$ gegeben [Jah05, 102]. Die minimale Energie, um mit Argon einen solchen Zustand zu erzeugen, ist durch das Doppelte der Einfachionisationsenergie eines Valenzelektrons von Argon gegeben. Dies ergibt daraufhin einen $Ar^+(3p^5)[^2P] + Ar^+(3p^5)[^2P]$ -Zustand.

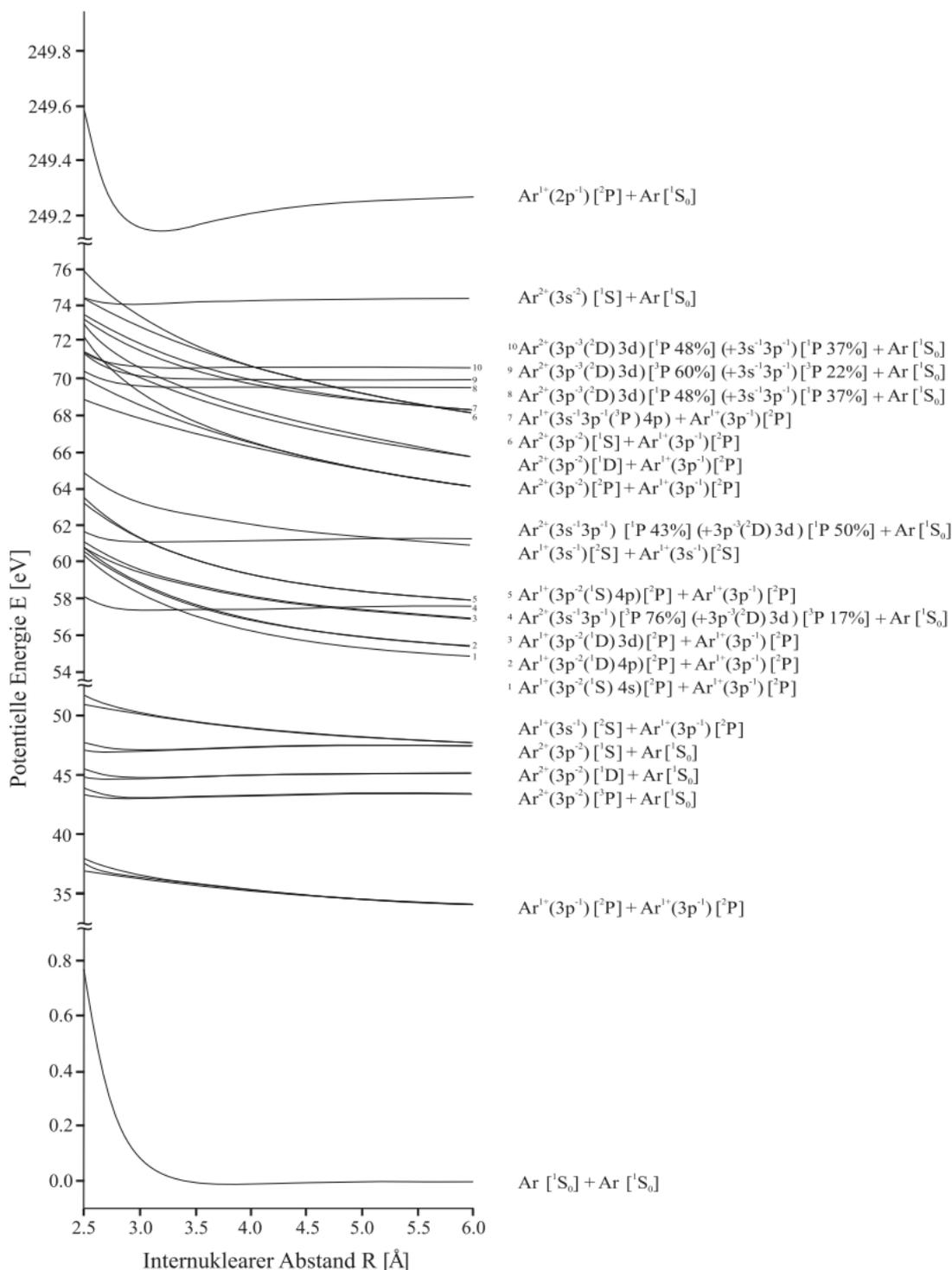


Abbildung 2.5: Potentialkurven des Argon-Dimers dargestellt durch zwei Argon-Monomere [Entnommen aus StoKuTa08]. Weitere für die Auswertung wichtige Zustände sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

2.6 Der ICD-Prozess

2.6.1 Was ist der ICD-Prozess

Der als *Interatomic Coulombic Decay* oder auch *Intermolecular Coulombic Decay* bezeichnete Prozess, im Folgenden ICD, ICD-Prozess oder IC-Zerfall genannt, ist ein 1997 von L. S. Cederbaum *et al.* vorhergesagter Zerfallsprozess [CedZoTa97], der in schwach gebundenen Systemen auftreten kann wie beispielsweise in Van-der-Waals-gebundenen *Dimeren* und *Clustern*⁶ oder in durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Molekülgruppen [Jah05, Kapitel 2.3.3]. Experimentell zweifelsfrei nachgewiesen wurde der Prozess erstmals im Jahr 2004 von T. Jahnke *et al.* in Neon-Dimeren [JahCzSc04], nachdem im Jahr zuvor von S. Marburger *et al.* bereits Hinweise auf den Prozess in Neon-Clustern gefunden worden sind [MarKuHe03]. Als Voraussetzung müssen lediglich zwei Partner schwach gebunden und einer der Partner angeregt sein. Diese Anregung kann entweder durch eine Vakanz in einer mittleren oder inneren Schale, das Anheben eines Valenzelektrons auf ein höheres Energieniveau oder eine Kombination aus beidem hervorgerufen werden. Reicht die Anregungsenergie aus, um den ersten Partner zu ionisieren, findet meistens ein Auger-Zerfall statt, bei dem sich der angeregte Partner durch Emittieren eines Elektrons abregt. Reicht die Energie dazu allerdings nicht aus, muss sich ein einzelnes *Monomer* für gewöhnlich strahlend abregen. Für ein Atom aus einem schwachen Atomverbund ist allerdings noch ein weiterer Kanal möglich, in dem die Anregungsenergie mittels eines virtuellen Photons an den Partner transferiert wird und dort durch Emission eines Elektrons, des sogenannten *ICD-Elektrons*, abgegeben werden kann. Liegen nach einem solchen Prozess beide Partner einfach geladen vor, kommt es aufgrund der Coulomb-Kraft zu einer Abstoßung der Kerne, also der bereits erwähnten Coulomb-Explosion. In Verbindung mit der Tatsache, dass Energie zwischen zwei Atomen oder Molekülen transferiert wurde, prägte dies den Namen des ICD-Prozesses. Im Folgenden sind zwei Varianten vorgestellt, in denen ein IC-Zerfall auftreten kann.

- ICD nach Innervalenzionisation und Energietransfer via virtuellem Photon

⁶ Als *Dimer* werden molekülähnliche Verbindungen aus zwei Atomen, den sogenannten *Monomeren*, bezeichnet, die durch die Van-der-Waals-Kraft zusammengehalten werden statt durch kovalente Atombindungen. Verbände aus drei *Monomeren* werden entsprechend *Trimere* genannt und bei einer weiter steigenden Konstituentenzahl wird der Begriff *Cluster* verwendet.

Wird in einem Dimer bei einem der Partner (A) z.B. durch Elektronenstoß oder Photonenabsorption eine Vakanz in einer der mittleren Schalen erzeugt, so kann diese Vakanz durch ein eigenes Valenzelektron von A gefüllt und die dabei freiwerdende Energie, weil sie zum Beispiel nicht ausreicht, um Partner A doppelt zu ionisieren, mittels eines virtuellen Photons an Partner B transferiert werden. Da Partner B noch im Grundzustand vorliegt, sind seine Valenzelektronen schwächer gebunden und die übertragene Energie reicht aus, um Partner B zu ionisieren. Die beiden Kationen stoßen sich daraufhin ab, es kommt zur Coulomb-Explosion.

- ICD nach Innerschalenionisation und Elektronentransfer

Die zweite Variante beginnt ganz ähnlich wie die zuerst vorgestellte, nur wird die Vakanz statt mit einem eigenen Valenzelektron von A mit einem des Partners B gefüllt. Dies ist nur möglich, wenn ein Überlapp zwischen den Elektronenorbitalen vorliegt, weswegen diese Variante nur in Molekülverbindungen mit geringem Bindungsabstand auftritt. Mit der bei dem Elektronentransfer freiwerdenden Energie wird der nun im Grundzustand vorliegende Partner A ionisiert, sodass das Endergebnis von Variante eins nicht zu unterscheiden ist.

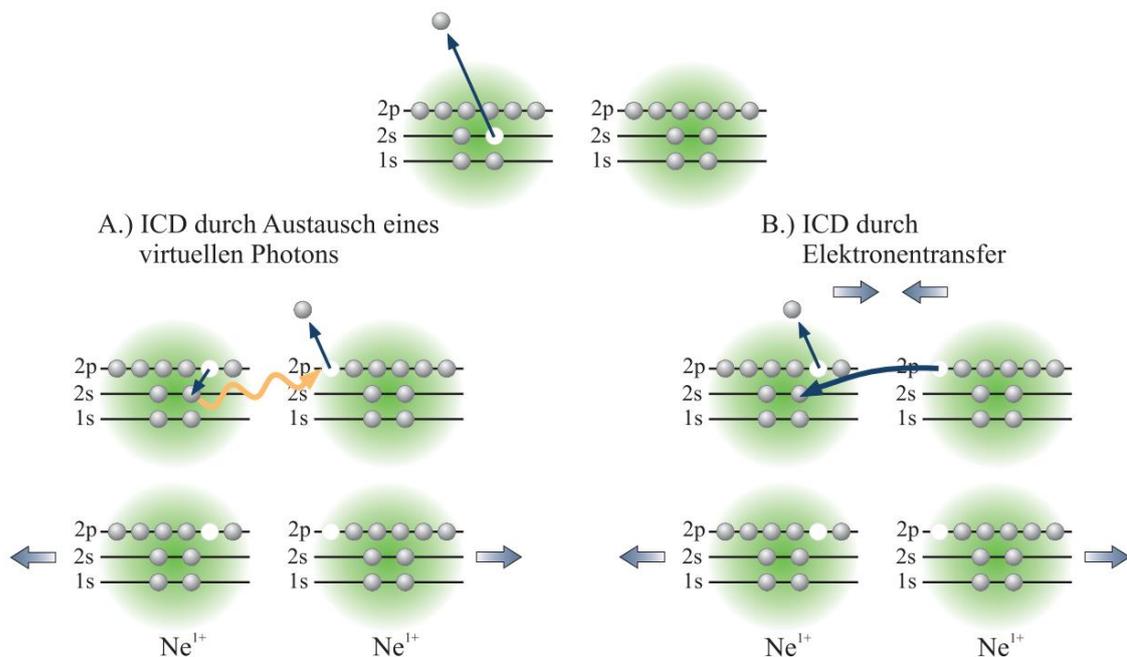
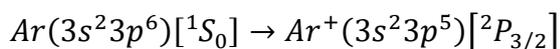


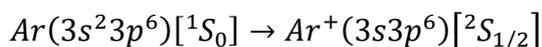
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der beiden vorgestellten Varianten des ICD-Prozesses am Beispiel von Neon-Dimeren [Entnommen aus Ulr11, Abbildung 2.24].

2.6.2 ICD nach Einzelphotonenionisation in Argon-Dimeren

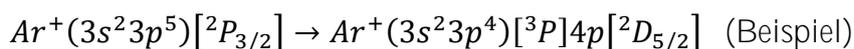
Um über den ICD-Prozess zerfallen zu können, muss innerhalb der Molekülverbindung einer der Partner so stark angeregt sein, dass diese Energie ausreicht, um den zweiten Partner zu ionisieren. Dies kann bei Argon-Dimeren unterschiedlich verwirklicht werden. Zum einen kann ein Elektron aus einer inneren oder mittleren Schale wie ein $2p$ - oder ein $3s$ -Elektron herausgelöst werden, sodass ein Valenzelektron aus der $3p$ Schale beim Auffüllen dieser Vakanz genügend Energie freigibt, um das benachbarte Argon-Monomer zu ionisieren. Zum zweiten kann auch ein Valenzelektron emittiert und ein zweites angeregt werden. Da die Valenzelektronen in Ar^+ stärker gebunden sind als in Ar , kann das zweite Valenzelektron mehr Anregungsenergie aufnehmen als für die Ionisation des zweiten Partners benötigt wird, ohne dabei selbst emittiert zu werden. In dieser Arbeit soll hauptsächlich mit den Valenzelektronen gearbeitet werden, sodass eher niederenergetische Photonen gewählt werden, mit denen eine $2p$ -Ionisation nicht möglich ist. Betrachten wir nun kurz die nötigen Energien für die in Argon-Monomeren möglichen Prozesse mit Valenzelektronen:⁷



Ionisation eines Valenzelektrons benötigt etwa **15,76 eV**.



Ionisation eines $3s$ -Elektrons benötigt etwa **29,24 eV**.



Anregung eines Ar^+ aus dem Grundzustand in ein angeregtes Ar^{+*} benötigt zum Beispiel **19,68 eV**. Solche angeregten Zustände gibt es allerdings recht viele, sodass hier nicht alle aufgezählt werden. Im Kapitel 5 werden die wichtigen Zustände kurz vorgestellt.

Für die Energiebilanz bedeutet dies, dass das Photon einen Partner ionisieren (**15,76 eV**) und gleichzeitig in diesem Partner genügend Anregungsenergie deponieren muss, um den zweiten Partner ebenfalls ionisieren zu können (weitere

⁷ Werte für die verschiedenen Energieniveaus, entnommen aus der Online-Datenbank NIST. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html (Abgerufen 29.08.2015 - Data Levels für Ar I und Ar II)

15,76 eV). Würde in der 3s-Schale eine Vakanz erzeugt, so wäre die übrige Anregungsenergie von 13,48 eV zu gering, um den zweiten Partner zu ionisieren. Eine zusätzliche Anregung eines $Ar^+(3s3p^6)[^2S_{1/2}]$ -Zustands wäre notwendig um die geforderte Anregungsenergie bereitzustellen. Ein ebenfalls möglicher Prozess bei niedrigen Photonenenergien ist eine Ionisation aus der 3p-Schale mit gleichzeitiger Anregung. Die konstante Photonenenergie teilt sich dabei in die Ionisationsenergie, die Anregungsenergie sowie die kinetische Energie des Photoelektrons auf. Die Anregungsenergie des Ar^{+*} kann zwischen 16,04 eV und 27,19 eV liegen. Da sich diese Energie dann erneut auf die zweite Ionisation (15,76 eV), die geringe Dissoziationsenergie des Dimers, die kinetische Energie der Rückstoßionen (aus dem Kernabstand der Argon-Atome im Grundzustand des Argon-Dimers lässt sich ein KER von 3,2 eV oder mehr abschätzen) und die kinetische Energie des ICD-Elektrons aufteilen muss, bedeutet dies für letzteres eine Energie von wenigen Elektronenvolt (0 – 8 eV). Um auch experimentell die Photoelektronen von den ICD-Elektronen unterscheiden zu können, versucht man die Photonenenergie so zu wählen, dass das Photoelektron in seiner Energieverteilung möglichst wenig mit der des ICD-Elektrons überlappt. Die minimale Energie des Photoelektrons ergibt sich aus der Differenz zwischen der Photonenenergie und der maximalen Energie, die für die Erzeugung des Ar^{+*} verwendet wurde und sollte größer als 8 eV sein. Eine zu große Differenz hat allerdings den Nachteil, dass damit der Energiebereich, in welchem die Elektronen eingefangen werden müssen, zu groß und damit die Auflösung schlechter wird. Als Kompromiss wurde in dieser Arbeit eine Photonenenergie von 51 eV gewählt, sodass, abzüglich der Ionisationsenergie und Anregungsenergie, noch

$$(51 - 15,76 - (16,04 \sim 27,19)) \text{ eV} = (8,05 \sim 19,2) \text{ eV}$$

für das Photoelektron zur Verfügung stehen. Die gesamte Energiebilanz lautet:

$$E_{\gamma} = E_{Dissoziation} + 2 \cdot E_{Ionisation} + KER + E_{Photoelektron} + E_{ICD-Elektron} \quad (2.18)$$

Zu beachten ist, dass je nach Anregungszustand die Photoelektronenenergie variiert und für jeden Anregungszustand die Summe aus der kinetischen Energie des ICD-Elektrons und der Rückstoßionen eine Konstante bildet. Da die Anregungszustände, mit denen im Folgenden gerechnet werden soll, eigentlich atomare Anregungszustände sind, ist noch zu prüfen, wie stark die Gegenwart des zweiten Argon-Monomers die Lage der Energieniveaus der angeregten Zustände beeinflusst. Dazu ist in Abbildung 2.7 die theoretisch berechnete Potentialkurve des $Ar^+(3s^23p^4)[^1D](4d)[^2S_{1/2}] + Ar$ -Dimers dargestellt. Zum Vergleich dazu liegt der

atomare Anregungszustand des entsprechenden Ar^{+*} bei etwa $25,447 \text{ eV}$, was nach Abzug der $15,76 \text{ eV}$ Ionisierungsenergie einer verfügbaren Energie von $9,687 \text{ eV}$ entspricht. Dies ist im Rahmen des erwarteten Messfehlers mit dem errechneten Wert identisch, weshalb bei der Auswertung stets das atomare Anregungsniveau verwendet werden kann, falls die Potentialkurve des Dimers nicht bekannt ist.

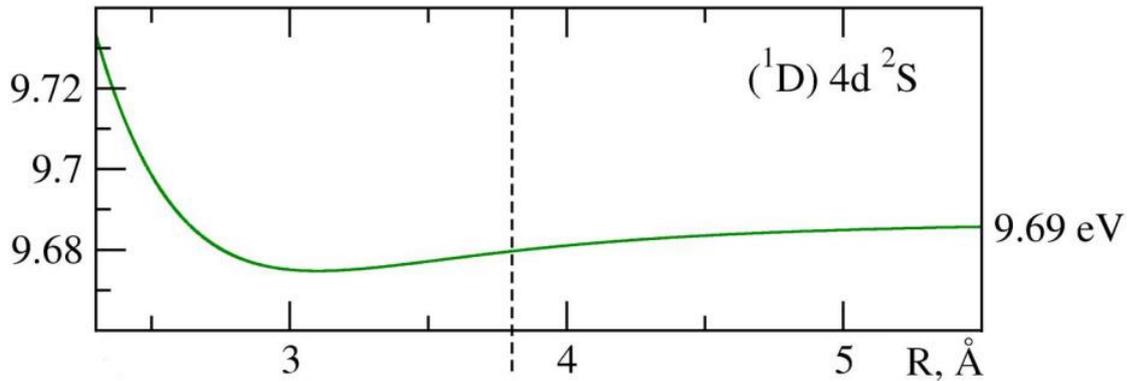
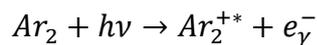


Abbildung 2.7: Potentialkurve des einfach geladenen und angeregten Argon-Dimers $Ar^+(3s^23p^4)[^1D](4d)[^2S_{1/2}] + Ar(3s^23p^6)[^1S_0]$. Die aufgetragene Energie bezieht sich auf die Anregungsenergie über $15,76 \text{ eV}$ und damit die für ICD-Elektron und KER zur Verfügung stehende Energie. Die gestrichelte Linie markiert den Gleichgewichtsabstand des neutralen Ar_2 . [Gok13]

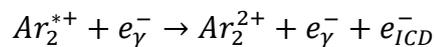
2.7 Ablauf der Reaktion

Mit den vorgestellten Modellen, Potentialkurven und der gewählten Photonenenergie lässt sich nun der Ablauf der zu beobachtenden Reaktion gut abschätzen.

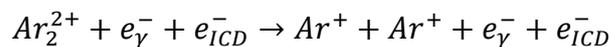
Das Argon-Dimer wird durch das Photon ionisiert und angeregt:



In dem angeregten Argon-Dimer tritt der ICD-Effekt auf,



woraufhin das Dimer zerfällt:



In Abbildung 2.8 ist ein solcher Reaktionsverlauf beispielhaft mit einer Anregung in den $Ar(^1D)3d^2D + Ar(^1S_0)$ -Zustand dargestellt.

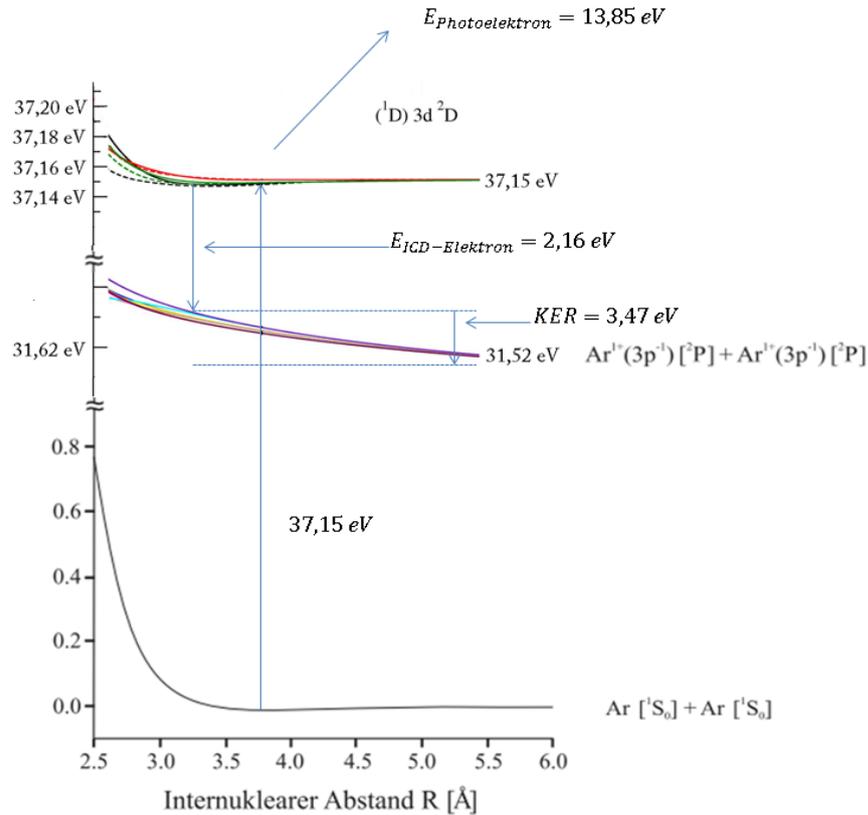


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines möglichen Ablaufs der Reaktion. Bei der Anregung des Argon-Dimers aus dem Grundzustand in das $(^1D)3d^2D$ -Niveau bei $37,15 eV$ durch das $51 eV$ Photon wird ein $13,85 eV$ Photoelektron emittiert. Anschließend schrumpft das Dimer zusammen, bis es durch die Emission eines ICD-Elektrons mit $2,16 eV$ Energie in den repulsiven $Ar^+ + Ar^+$ -Zustand übergeht und mit einem KER von $3,47 eV$ zerfällt.

2.8 Vorangegangene Experimente

Während der ICD-Prozess in Neon- und Helium-Dimeren in nahezu allen Varianten nachgewiesen wurde, beschränkten sich die Experimente mit Argon-Dimeren bis jetzt im Wesentlichen entweder auf Innerschalenionisationen [UedLiPr07] oder ICD nach Auger-Zerfällen, die meist in anderen Endzuständen enden. Aber auch für den Aufbruchskanal $Ar_2 \rightarrow Ar^+ + Ar^+$ gibt es bereits Untersuchungen wie beispielsweise von Kimura *et al.* [KimFuSa13] oder auch Lablanquie *et al.* [LabAoHi07], die den ICD-Effekt nach resonantem Auger-Zerfall bzw. mit Hilfe von Elektronenspektroskopie nach einer Innerschalenionisation nachweisen konnten. Ergänzend zu diesen Ergebnissen wird in dieser Arbeit der ICD-Effekt nach einer Einzelphotonenabsorption aus einem *shake up*-Zustand, das heißt einem einfach ionisierten und zusätzlich angeregten Zustand, heraus nachgewiesen. Hierbei ermöglicht der verwendete COLTRIMS-Aufbau, der im folgenden Kapitel 3 weiter beschrieben wird, erstmalig die Unterscheidung der verschiedenen angeregten Zustände.

Des Weiteren soll die absolute Zerfallsrate des ICD-Prozesses für einen ausgewählten Anregungszustand näher betrachtet werden. Bisherige Experimente wie das von Ouchi *et al.* an **NeAr**-Dimeren zeigten bereits, dass aus der KER-Verteilung Informationen über die Größenordnung der totalen IC-Zerfallsrate abgeleitet werden können [OucSaFu11]. Mit der vorgestellten Methode soll darüber hinaus die Abstandsabhängigkeit der Zerfallsrate bestimmt und mit theoretischen *ab-initio*-Berechnungen verglichen werden.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 ICD identifizieren

Um den in dieser Arbeit gesuchten *Interatomic Coulombic Decay* untersuchen zu können, ist es notwendig, diesen Prozess eindeutig von anderen unterscheiden zu können. Führt man sich die einzelnen Schritte des Prozesses vor Augen, dann fallen vor allem zwei Merkmale auf, die als Signatur von IC-Zerfällen verwendet werden können. ICD kann auftreten, wenn in einem schwach gebundenen System aus beispielsweise zwei Atomen einer der Partner in einem angeregten Zustand vorliegt und die in der Anregung gespeicherte Energie ausreicht, um den zweiten Partner zu ionisieren. In einem solchen Fall kann die Anregungsenergie z.B. mit Hilfe eines virtuellen Photons an den Partner transferiert werden, der daraufhin einfach ionisiert wird. War auch der erste Partner bereits ionisiert, stoßen sich die zwei einfach geladenen Fragmente aufgrund der gleichnamigen elektrischen Ladung ab und bewegen sich in einem Winkel von 180° („*back-to-back*“) von einander weg. Die aus einer solchen *Coulomb-Explosion* austretenden Fragmente müssen, abgesehen von den Elektronenimpulsen, genau die im Vorzeichen vertauschten Impulse zu einander besitzen. Dies ist das erste der zwei wichtigen Merkmale von IC-Zerfällen. Weiterhin entspricht die Anregungsenergie des ersten Partners, sofern sie vollständig abgegeben wurde, aufgrund der Energieerhaltung genau der Summe der Energien der beiden Ionen und des während des IC-Zerfalls emittierten Elektrons, dem sogenannten ICD-Elektron. Dies ist das zweite Merkmal, welches allerdings nicht immer experimentell zu überprüfen ist, da nicht in allen Fällen bekannt sein muss, wie viel Anregungsenergie in dem ersten Partner steckte und ob diese vollständig abgegeben wurde. Bei einfachen Systemen wie dem Argon-Dimer, welches in dieser Arbeit untersucht wird, geht dies glücklicherweise vergleichsweise gut, denn atomares Argon hat diskrete und überschaubar viele mögliche Anregungszustände. Durch das Fehlen von Rotations- und Vibrationszuständen ist auch die Frage nach der Anregung nach dem Energietransfer einfacher zu beantworten, denn Argon kann außer im Grundzustand nur in diskreten atomaren Anregungszuständen vorliegen. Bei einer vollständigen Detektion aller durch den Prozess entstandenen geladenen Teilchen (ein Photoelektron, zwei Rückstoßionen mit entgegengesetztem, aber betrags-

mäßig gleichem Impuls und ein ICD-Elektron) addieren sich die kinetischen Energien des ICD-Elektrons und der Rückstoßionen daher zu einer Konstanten pro Anregungszustand zusammen. Es ist also nötig, die 3D-Impulse von allen Teilchen zu messen, aus denen dann auch die entsprechenden Energien berechnet werden können. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau nennt sich *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy* oder *COLTRIMS* und ist genau dazu in der Lage. [DörMeSp97] [DörMeJa00] [JahWeOs04]

Um sicher zu gehen, dass kein anderer Prozess mit ICD verwechselt wird, schauen wir uns kurz die konkurrierenden Prozesse an. Nach der Ionisation kann es im Wesentlichen zu zwei alternativen Prozessen kommen. Einerseits könnte der erste Partner ionisiert werden, danach aber gar nicht angeregt vorliegen und das emittierte Elektron die gesamte Energie tragen. In diesem Fall müsste dieses Elektron allerdings auf seinem Weg den zweiten Partner treffen und in diesem ein Elektron heraus schlagen, um die zwei geforderten, einfach geladenen Ionen zu erzeugen. Bei diesem auch mit „*knock off*“ oder „*TS1*“ bezeichneten Prozess kann die Energieverteilung zwischen den Elektronen allerdings beliebig sein und die Energie des zweiten Elektrons addiert sich mit der Energie der Rückstoßionen nicht zu einer Konstanten auf. Andererseits kann ein angeregtes Ion strahlend zerfallen und die Anregungsenergie über ein reales Photon abgeben, das dann am Nachbarn zur Photoionisation führt. Dieser Zerfall ist mit einer mittleren Lebenszeit von $\tau_{\text{strahlend}} \approx 4.68 \text{ ns}$ [LauLiVo99] allerdings nicht nur deutlich langsamer als der IC-Zerfall mit einer Lebenszeit von unter 35 fs [KulCe07], sondern auch noch dahingehend unwahrscheinlich, als dass das abgestrahlte Photon genau den zweiten Partner treffen müsste, was einem relativ kleinen Raumwinkel entspricht. Wir können also davon ausgehen, dass fast ausschließlich IC-Zerfälle diese oben genannten Merkmale aufweisen.

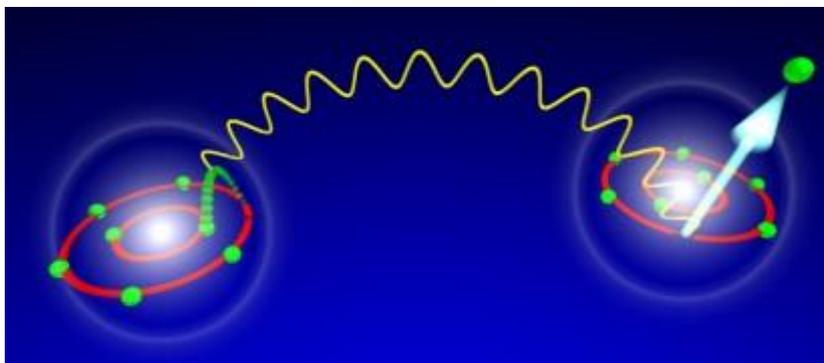


Abbildung 3.1: ICD in einem einfachen Dimer-System: Ein Valenzelektron füllt das durch eine Photoionisation entstandene Loch in der inneren Schale am linken Atom. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eines virtuellen Photons an den rechten Nachbarn übergeben, welcher daraufhin ein Valenzelektron emittiert. [Entnommen aus Jah05, Abbildung 2.16]

3.2 Kammer

Durchgeführt wurde das Experiment an einer COLTRIMS-Apparatur im Lawrence Berkeley National Laboratory in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Thorsten Weber. Abbildung 3.2 zeigt die Kammer in der Seitenansicht. Sie beherbergt im unteren Bereich eine Gasdüse und zwei *Skimmer* (kleine trichterförmige Blenden), die es ermöglichen, eine Überschallgasexpansion zu nutzen, um einen Gasjet (Näheres in Kapitel 3.3) mit geringer mittlerer transversaler Bewegung zu erzeugen. In den verschiedenen Vakuumregionen können Drücke zwischen 10^{-4} mbar um die Quelle herum und bis zu $2 \cdot 10^{-8}$ mbar im Reaktionsvolumen erzeugt werden.

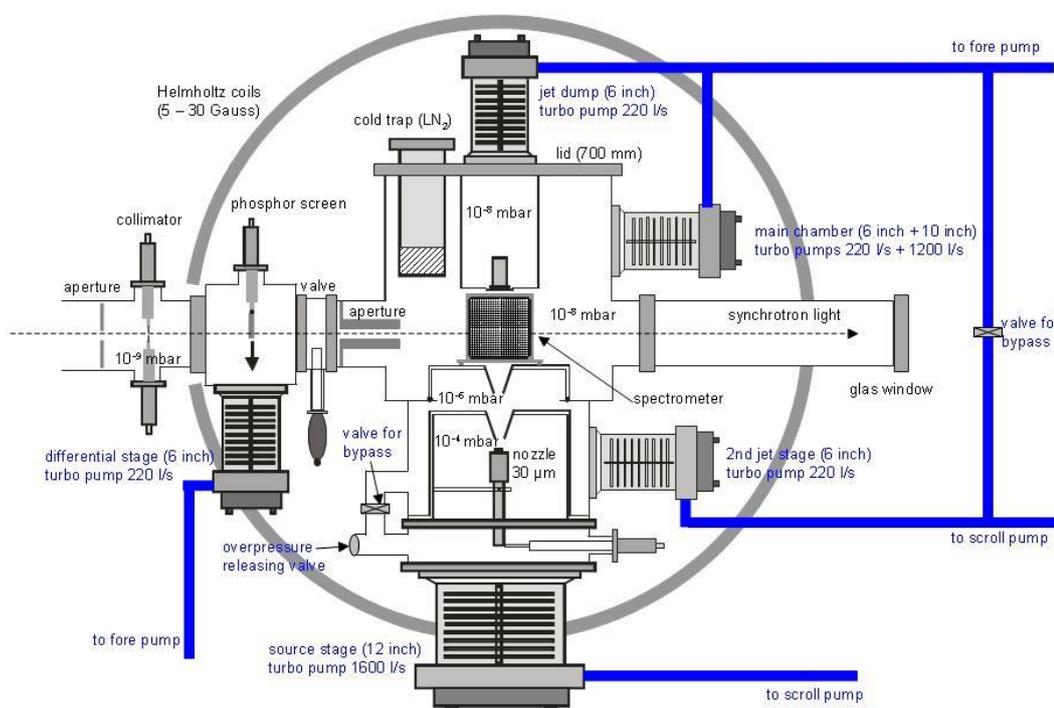


Abbildung 3.2: Skizze der in Berkeley verwendeten Kammer. [Thorsten. Weber 2012, private Kommunikation] [Vgl.: Ris14, 9]

Neben der Düse und den erwähnten verschiedenen Vakuumregionen ist im Zentrum der Kammer das Spektrometer zu sehen, in dessen Mitte sich wiederum der Gasjet mit dem eingestrahlt Licht des Synchrotrons kreuzt. Dieser Überlappbereich stellt das Reaktionsvolumen dar. Direkt über dem Spektrometer befindet sich der sogenannte „Jet-Dump“, der mit einer eigenen Turbomolekularpumpe die Reste des Gasjets aufnimmt und somit verhindert, dass das Vakuum in der Kammer durch eine Rückströmung des laufend eingespeisten Gases deutlich schlechter wird. Daneben ist eine in das Kammerinnere hineinragende Kühlfalle angebracht, die mit

flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann, sodass Restgas, besonders Wasser, im Inneren der Kammer beim Auftreffen gegen eine der Wände der Kühlfalle kondensiert und an diesen gebunden wird. Dadurch kann das Vakuum in der Reaktionskammer noch weiter verbessert werden. Bei der Messung für diese Arbeit konnte ein Druck von $6 \cdot 10^{-9} \text{ Torr} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ erreicht werden. Umgeben ist die Kammer von zwei großen Helmholtzspulen, mit denen ein homogenes Magnetfeld parallel zu der Spektrometerachse erzeugt werden kann (siehe Spektrometer Abbildung 3.5), was, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, dazu dient, die Raumwinkelakzeptanz des Elektronennachweises zu erhöhen.

3.3 Gasjet und Erzeugung der Dimere

Die in diesem Experiment zu untersuchenden Argon-Dimere kommen bei Normbedingungen so gut wie nicht vor, da die mittlere thermische Bewegung der Atome bereits ausreicht, um die schwache Bindung durch die Van-der-Waals-Kraft aufzubrechen. Sie müssen daher im Labor erzeugt werden.

Es werden dabei folgende Kriterien gefordert:

- Die Dimere dürfen nicht sofort aufbrechen, was bedeutet, dass das Gas spätestens im Reaktionsvolumen eine so geringe mittlere thermische Energie besitzen muss, dass diese nicht ausreicht, um die Bindungsenergie von $12,3 \text{ meV}$ [Ulr11, 18] aufzubringen. Dies ist gleichbedeutend mit einer geringen Temperatur des Gasjets und wird durch die Nutzung einer Überschall-expansion erreicht.
- Das Reaktionsvolumen soll möglichst klein sein, was leichter zu realisieren ist, wenn die Dimere genau lokalisiert sind wie beispielsweise in einem dünnen Strahl.
- Der ungerichtete Impuls der Dimere soll möglichst klein sein, damit die Impulsspektroskopie nicht zu sehr verfälscht wird. Dies ist bei Einhaltung der ersten Bedingung automatisch mit erfüllt.

All diese Kriterien sind in einem Gasjet aus einer Überschall-expansion erfüllt.

3.3.1 Überschallexpansion

Schall ist die Ausbreitung von Druckschwankungen durch Stöße zwischen den Atomen oder Molekülen in einem Trägermedium. Die Schallgeschwindigkeit ist deswegen direkt von der ungerichteten Geschwindigkeit der Moleküle abhängig, da durch sie bestimmt ist, wie schnell es zu Stößen zwischen benachbarten Molekülen kommt. Strömt allerdings ein Gas aus einem Bereich mit sehr hohem Druck durch eine Düse in einen Bereich mit deutlich niedrigerem Druck, so kommt es unmittelbar hinter der Düse zwar noch zu Stößen, doch durch den fehlenden Druck von den Seiten stellt sich sehr schnell eine nach außen gerichtete Bewegung ein. Da die Bewegung aller Moleküle dadurch nach außen gleichgerichtet ist, kommt es in dem folgenden Bereich zu keinen Stößen mehr zwischen ihnen. Die Expansionsgeschwindigkeit ist also größer als die Schallgeschwindigkeit. In dieser sogenannten *Zone of Silence* können die Moleküle ungehindert in ihrer Bewegung einen geradlinigen Weg befolgen. Die ungerichtete thermische Bewegung wurde also in eine ausschließlich radial gerichtete Bewegung umgewandelt, was nichts anderes als ein sehr starkes Abkühlen auf wenige Kelvin oder sogar Millikelvin bedeutet. Aus dieser *Zone of Silence* heraus wird mit Hilfe von zwei trichterförmigen *Skimmern* (der erste mit einem Durchmesser von $300\ \mu\text{m}$ und der zweite von $500\ \mu\text{m}$) ein Gasstrahl in der gewünschten Richtung herausgeschält. Abbildung 3.3 zeigt diesen Vorgang schematisch.

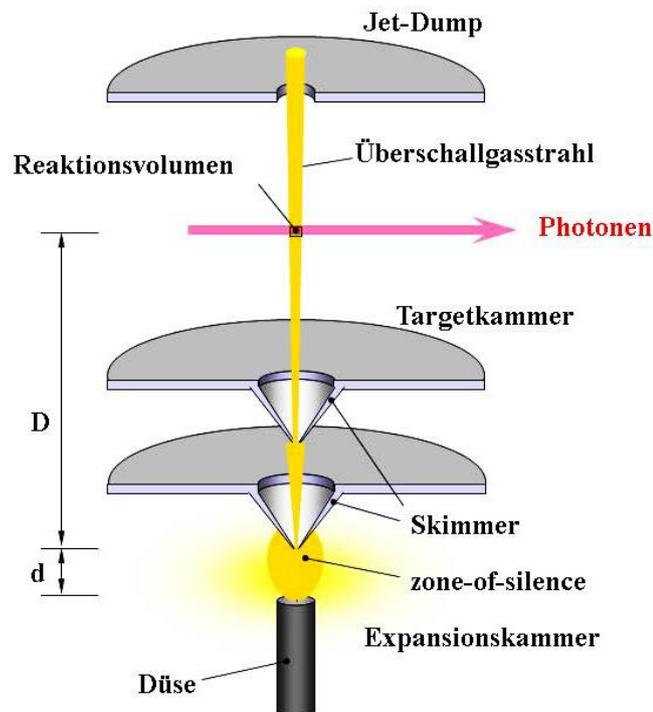


Abbildung 3.3: Darstellung der Konstruktion zur Erzeugung eines Überschallgasjets [Modifikation der Abbildung 3.3 aus Jah05] [Vgl.: Ris14, 11].

Damit solch eine Überschallexpansion stattfindet, muss das Gas mit hohem Druck durch eine kleine Öffnung, in diesem Experiment durch eine Düse mit $30 \mu\text{m}$ Durchmesser, in einen Bereich niedrigeren Drucks strömen und dabei die Bedingung [Her06, 5]

$$\frac{p_{\text{Hoch}}}{p_{\text{Niedrig}}} \geq \left(\frac{\kappa + 1}{2}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \approx 2 \quad (3.1)$$

erfüllen. $\kappa = (f + 2)/f$ ist dabei der Isentropenexponent und nimmt für Argon den Wert $1,6$ und für Stickstoff den Wert $1,4$ an.

Für die spätere Auswertung ist es zudem wichtig zu wissen, welche Geschwindigkeit die Gasteilchen im Jet haben. Man schätzt dazu die Energie der Teilchen mit Hilfe der Enthalpie ab und berechnet daraus die Geschwindigkeit der gerichteten Bewegung.

$$H = U + pV = \frac{f}{2}k_B T_{\text{Gas}} + pV = \frac{f + 2}{2}k_B T_{\text{Gas}} = \frac{1}{2}m\vec{v}_{\text{Jet}}^2 \quad (3.2)$$

$$\Rightarrow |\vec{v}_{\text{Jet}}| = \sqrt{\frac{(f + 2)k_B T_{\text{Gas}}}{m}} \quad (3.3)$$

$U = \frac{f}{2}k_B T$ ist dabei die innere Energie der Teilchen.

Da das verwendete Targetgas ein Gemisch aus Argon und Stickstoff war, muss diese Rechnung leicht angepasst werden:

$$|\vec{v}_{\text{N}_2}| = \sqrt{\frac{7k_B T_{\text{Gas}}}{m_{\text{N}_2}}} \approx 789.67 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$|\vec{v}_{\text{Ar}}| = \sqrt{\frac{5k_B T_{\text{Gas}}}{m_{\text{Ar}}}} \approx 558.38 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Hierbei wurde für f_{N_2} fünf gewählt, da Stickstoff bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ drei Freiheitsgrade der Translation, zwei der Rotation und keine angeregten Vibrations- und Schwingungsfreiheitsgrade besitzt. Für das atomare Argon sind dagegen nur die drei Freiheitsgrade der Translation zu berücksichtigen. Für die Temperatur wurde Raumtemperatur $T = 300 \text{ K}$ angenommen, k_B ist die Boltzmann-Konstante und m_{N_2} bzw. m_{Ar} sind die Massen des Stickstoffmoleküls und des atomaren Argons.

Um aus diesen Geschwindigkeiten nun die Geschwindigkeit eines gemischten Jets abzuschätzen, werden folgende Annahmen gemacht:

- Das Gemisch besteht aus n verschiedenen Gasen mit den Teilchenmassen m_n .
- Die Einzelgeschwindigkeiten seien \vec{v}_n .
- Die Teilchen haben in dem gemischten Jet alle dieselbe Geschwindigkeit.
- Die Gesamtenergie des gemischten Gasjets entspricht der Summe der Energien, die die monomolekularen Jets bei derselben Teilchendichte, wie sie im Gemisch vorliegt, hätten.

Damit folgt:

$$E_{\text{Gemisch}} = \sum_n E_n = \sum_n N_n \cdot \left(\frac{1}{2} m_n \vec{v}_n^2 \right) = \vec{v}_\emptyset^2 \sum_n \frac{1}{2} N_n m_n \quad (3.4)$$

Wird dieser Ausdruck durch die Gesamtzahl der Gasteilchen geteilt, ergibt dies eine Relation, die nur noch von den Mischverhältnissen abhängt:

$$\frac{E_{\text{Gemisch}}}{N} = \sum_n \frac{N_n}{N} \cdot \left(\frac{1}{2} m_n \vec{v}_n^2 \right) = \frac{1}{2} \sum_n r_n \cdot (m_n \vec{v}_n^2) = \frac{1}{2} \vec{v}_\emptyset^2 \sum_n r_n m_n$$

Und somit:

$$|\vec{v}_\emptyset| = \sqrt{\frac{\sum_n r_n \cdot (m_n \vec{v}_n^2)}{\sum_n r_n m_n}} = \sqrt{\frac{\sum_n r_n m_n \vec{v}_n^2}{\sum_n r_n m_n}} \quad (3.5)$$

Im vorliegenden Fall wurde ein Gemisch aus 40% Stickstoff und 60% Argon verwendet:

$$|\vec{v}_\emptyset| \approx \sqrt{\frac{0,4 \cdot 28u \cdot \left(789,67 \frac{m}{s}\right)^2 + 0,6 \cdot 40u \cdot \left(558,38 \frac{m}{s}\right)^2}{0,4 \cdot 28u + 0,6 \cdot 40u}} \approx 641,09 \frac{m}{s}$$

3.4 Spektrometer

Das verwendete Spektrometer ist dafür konzipiert, die koinzidente Detektion von sowohl positiv als auch negativ geladenen Teilchen mit einem Raumwinkel von 4π zu ermöglichen. Um dies zu erreichen, wird über das gesamte Spektrometer und insbesondere über das Reaktionsvolumen ein homogenes elektrisches Feld gelegt, welches die entstehenden Ionen und Elektronen in unterschiedliche Richtungen auf

zwei verschiedene Detektoren beschleunigt. Dies funktioniert, da in dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Experiment nur Kationen und keine Anionen erzeugt werden.

Um ein solches elektrisches Feld zu erzeugen, sind zwischen den beiden Detektoren mehrere Kupferringe⁸ zylinderförmig angeordnet (siehe Abbildung 3.4), welche über $600\text{ k}\Omega$ Widerstände miteinander verbunden sind und über eine an den Endplatten angelegte Spannung auf unterschiedliche Potentiale gesetzt werden, sodass ein homogenes elektrisches Feld zwischen ihnen entsteht. Wird nun ein Molekül aus dem Gasjet von einem Lichtblitz aus dem Synchrotron ionisiert, werden die entstehenden Elektronen auf den Elektronendetektor und die Ionen auf den Ionendetektor beschleunigt und gemessen. Aus der Flugzeit der Teilchen, den jeweiligen Detektionsorten, dem elektrischen sowie magnetischen Feld und den Abständen zwischen dem Reaktionsvolumen und den beiden Detektoren können die Impulse der Teilchen zum Zeitpunkt der Ionisation berechnet werden.

Bei dieser Methode ist eine gute Ortsauflösung sehr wichtig, um die Impulse in der Detektorebene bestimmen zu können. Dies führt allerdings zu einem gewissen Problem, da das elektrische Feld sehr stark sein müsste, damit es die sehr schnellen Elektronen auf den Detektor lenken kann, bevor diese das Spektrometer zu den Seiten hin verlassen. Dann würden allerdings die Ionen auf einen winzig kleinen Bereich in der Mitte des Ionendetektors abgebildet werden. Die Lösung dazu stellt ein parallel zu dem elektrischen Feld verlaufendes magnetisches Feld dar, welches geladene Teilchen, die sich senkrecht zu der Spektrometerachse bewegen, durch die Lorentzkraft auf Kreisbahnen lenkt. Da diese Kraft nur von der Geschwindigkeit und der Ladung abhängt, werden die leichten Elektronen deutlich stärker abgelenkt und vollziehen eine Gyrationbewegung. Die schweren Ionen hingegen werden kaum abgelenkt, sodass bei ihnen die Einflüsse des magnetischen Feldes näherungsweise vernachlässigt werden können. Es reicht daher bereits ein schwaches Magnetfeld aus, um auch bei einem schwachen elektrischen Feld die Elektronen innerhalb des Spektrometers zu halten.

⁸ In dem vorliegenden Fall eigentlich quadratische Kupferplatten mit einer kreisförmigen Öffnung in der Mitte.

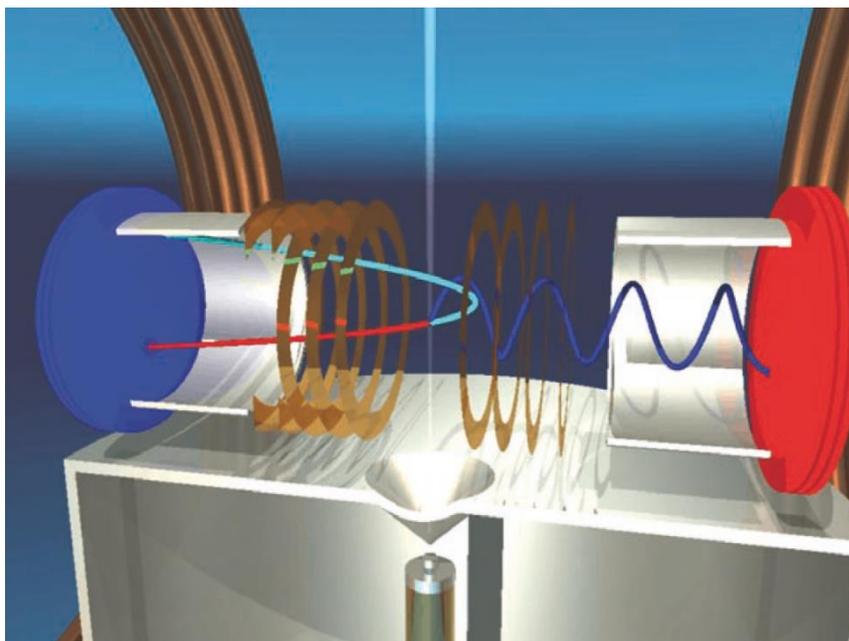


Abbildung 3.4: Trajektorien zweier Ionen (rot und hellblau) und eines Elektrons (blau). [Dör14]

Es gibt allerdings noch ein weiteres Problem, welches die Auflösung beeinflusst, denn durch die räumliche Ausdehnung des Gasjets und des Synchrotronlichts ist der Reaktionsort nicht punktförmig, sondern ein kleiner Quader. In Flugzeitrichtung kann dieses Problem durch eine Driftstrecke hinter der Beschleunigung behoben werden. Dies funktioniert, da Teilchen, die an unterschiedlichen Orten starten, unterschiedlich lange die Beschleunigung des elektrischen Feldes spüren. Beim Eintritt in die Driftstrecke sind Teilchen, die weiter vom Detektor weg gestartet sind, also geringfügig schneller als Teilchen, die näher zum Detektor hin gestartet sind. Ist die Driftstrecke nun genau bemessen, so holen sich Teilchen gleichen Anfangsimpulses immer genau beim Erreichen des Detektors ein. Für Teilchen mit geringer Anfangsgeschwindigkeit, das heißt deutlich kleiner als die durch die Beschleunigung erreichte Geschwindigkeit, ergibt sich die Näherung, dass die Driftstrecke genau doppelt so lang sein muss wie die mittlere Beschleunigungsstrecke. [Sch02] [WiIMc55]

Das für diese Messung verwendete Spektrometer hatte eine kurze Rückstoßionen-Seite, das heißt keine Driftstrecke vor dem Ionendetektor, und eine lange Elektronen-Seite. In den Beschleunigungsstrecken war ein Feld von $5,6 \text{ V/cm}$ angelegt und mit zwei großen Helmholtzpulen wurde ein Magnetfeld von $5,6 \text{ A/cm}$ induziert, was einer magnetischen Flussdichte von etwa 7 Gs ($7 \cdot 10^{-4} \text{ T}$) entspricht.

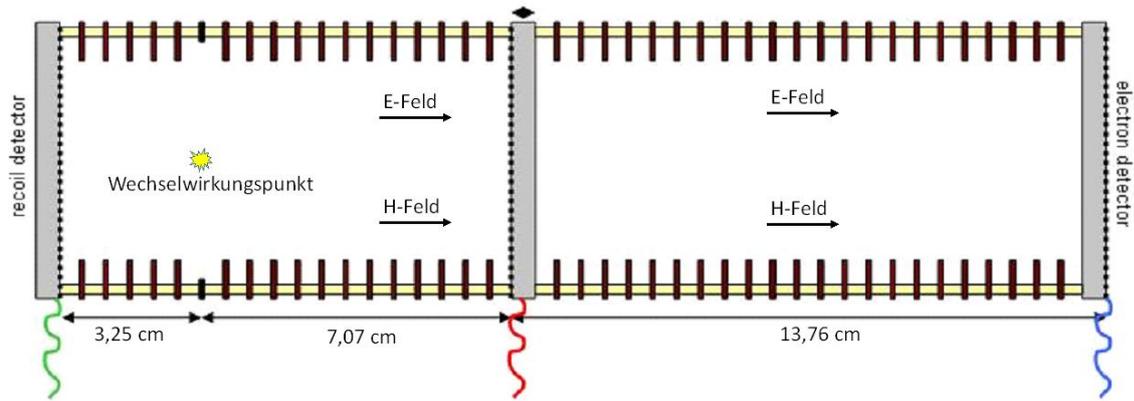


Abbildung 3.5: Längen und Aufteilung des verwendeten Spektrometers. [Modifikation von Sch13]

3.5 Synchrotronstrahlung

Ein Synchrotron ist ein Ringbeschleuniger, in dem geladene Teilchen auf Kreisbahnen bis annähernd Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und gespeichert werden können. Da für eine Kreisbahn eine stetige Ablenkung von Nöten ist, welche nichts anderes als eine Beschleunigung darstellt, strahlen die geladenen Teilchen permanent Bremsstrahlung, also Photonen, ab. Diese Bremsstrahlung wird im Bezugssystem des Elektrons in einer ähnlichen Form wie ein Hertz'scher Dipol abgestrahlt. Da sich die Teilchen allerdings mit relativistischen Geschwindigkeiten bewegen, muss die Emissionscharakteristik Lorentz-transformiert werden, um die Verteilung im Laborsystem zu erhalten (Siehe Abbildung 3.6). Charakteristische Größen, um die Strahlung zu beschreiben, sind zum einen die pro Durchlauf abgegebene Energie ΔE und zum anderen der Öffnungswinkel θ , unter dem die Strahlung abgegeben wird. Es gilt [PovRiSc08, 365]:

$$\Delta E = \frac{(Ze)^2 \cdot \beta^3 \cdot \gamma^4}{\epsilon_0 \cdot 3R \cdot (m_0c^2)^4} \tag{3.6}$$

mit $v \approx c \Rightarrow \beta \approx 1$ und $\gamma \approx E$

$$\Delta E \approx \frac{(Ze)^2 \cdot E^4}{\epsilon_0 \cdot 3R \cdot (m_0c^2)^4} \tag{3.7}$$

und [Dem05, 80]

$$\tan(\theta) = \frac{1}{\gamma} = \frac{m_0 \cdot c^2}{E}, \quad (3.8)$$

wobei Z die Kernladungszahl, e die Elementarladung, $\beta = \frac{v}{c}$ die Teilchengeschwindigkeit im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit c , γ der Lorentzfaktor, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, R der Radius des Speicherrings, m_0 die Ruhemasse und E die Energie des Teilchens ist.

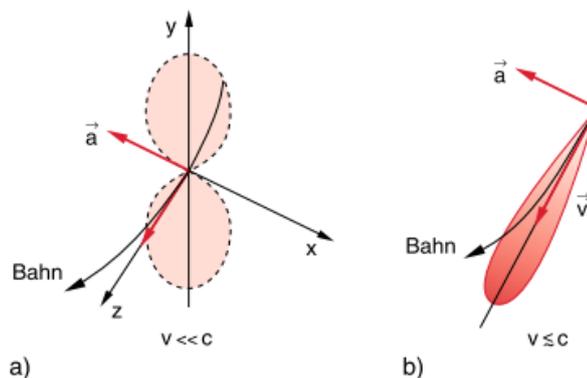


Abbildung 3.6: Abstrahlrichtung einer beschleunigten Ladung bei a) nicht relativistischer Geschwindigkeit und b) relativistischer Geschwindigkeit. [Entnommen aus Dem09, Abbildung 6.33]

Offensichtlich ist eine kleine Ruhemasse sowohl für die abgegebene Energie als auch für den Strahlungsaustrittswinkel von Vorteil, weswegen für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung meist Elektronen (manchmal auch Positronen) verwendet werden. Die Beschleunigung in einem Synchrotron findet in einem Wechselfeld statt, wodurch Teilchen an verschiedenen Orten zu verschiedenen Zeiten unterschiedlich stark beschleunigt werden. Dies ist so angepasst, dass sich die Elektronen in kleinen Päckchen, sogenannten *Bunches*, anordnen, was den Vorteil hat, dass nicht kontinuierlich Strahlung frei wird, sondern pro Bunch ein Lichtblitz. Liegen diese Bunches zeitlich ausreichend weit auseinander, sodass auch die langsamsten Elektronen, die bei der zu untersuchenden Reaktion im Spektrometer entstehen können, schon detektiert wurden, bevor der nächste Bunch ankommt, so kann durch die Differenz zwischen dem Bunchmarker-Signal, ein Zeitsignal, welches jeden ankommenden Lichtblitz markiert, und dem Elektronen-MCP-Signal die genaue Flugzeit der Elektronen im Spektrometer berechnet werden.

Die bei dieser Messung verwendete *Advanced Light Source (ALS)* ist ein Synchrotron dritter Generation, was bedeutet, dass in den kurzen geraden Strecken zwischen

$$B = \frac{\Delta N}{t \cdot A \cdot \Delta \Omega \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda}} \quad (3.9)$$

den Umlenkmagneten Undulatoren, spezielle Bauteile zur Verbesserung der Brillanz der Synchrotronstrahlung, eingelassen sind. Die Brillanz B ist ein Maß für die Güte eines Photonenstrahls und ist definiert als die Anzahl der Photonen innerhalb eines Wellenlängenbereiches $\Delta\lambda$ pro Zeit t , Fläche A und Raumwinkel $\Delta\Omega$:

3.5.1 Undulator

Ein Undulator ist eine Hintereinanderreihung vieler paralleler Magneten, durch deren Feld die Elektronenpäckchen abwechselnd ein klein wenig nach oben und ein klein wenig nach unten beschleunigt werden. Dadurch wird bei jedem Durchgang Energie abgestrahlt und da die Elektronen ähnlich schnell sind wie die Strahlung selbst, kommt es zu Interferenzen der zu verschiedenen Zeiten abgestrahlten Photonen. Lediglich Photonen einer bestimmten Wellenlänge interferieren dabei konstruktiv. Die sogenannte Undulatorgleichung beschreibt welche:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + (\theta\gamma)^2 \right) \quad (3.10)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Photonen, λ_u die Undulatorperiode, bei der sich das Magnetfeld im Undulator wiederholt, K der Undulatorparameter, welcher als ein Maß für die Auslenkung der Elektronen angesehen werden kann und typischerweise kleiner als eins ist, und γ wieder der Lorentzfaktor.

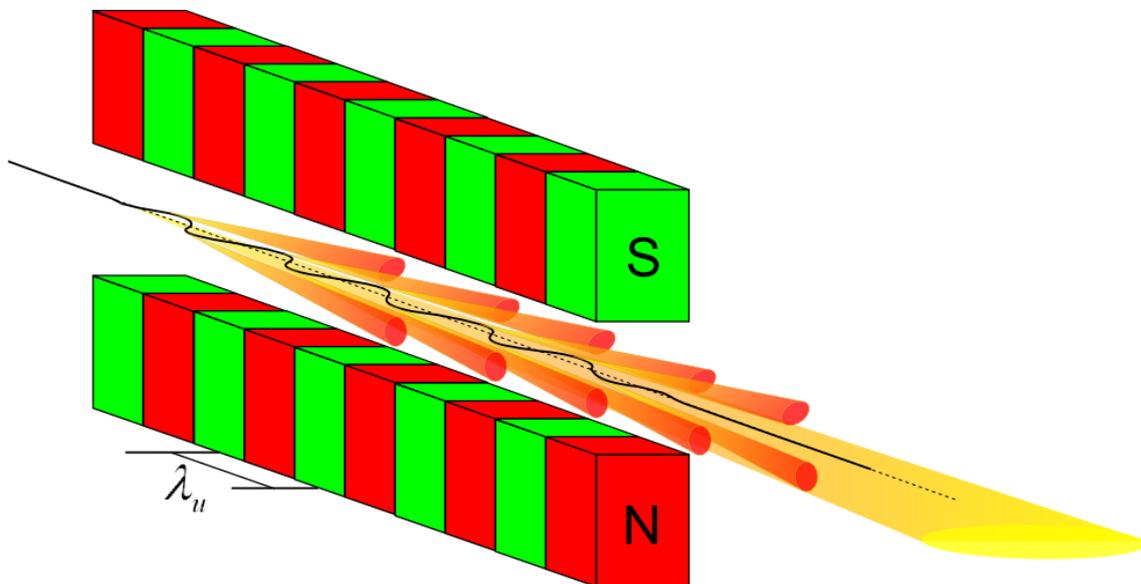


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Undulators.⁹ [Vgl.: Ris14, 12]

3.6 Reaktionsvolumen

⁹ http://photon-science.desy.de/sites/site_photonscience/content/e62/e189219/e189248/e189389/e196698/e189412/undulator_eng.png, Stand Januar 2014.

Das Reaktionsvolumen ist der Bereich, in dem sich Synchrotronstrahlung und Gasjet überlappen. Je kleiner es ist, desto besser ist die Auflösung in der späteren Auswertung und desto weniger Korrekturen müssen durchgeführt werden. Die Größe dieses Volumens lässt sich mit Hilfe des Detektor-Ortsbildes der durchgeführten Helium-Kalibrierung abschätzen. Im Rahmen dieser Kalibrierung wurde Helium mit Photonen wenige *meV* oberhalb der Ionisationsenergie von Helium ionisiert, weswegen die entstehenden Ionen so gut wie keinen Impuls tragen. Sie projizieren damit das Reaktionsvolumen auf den Ionendetektor. In dem vorliegenden Fall sind das *1,65 mm* in Gasjet-Richtung, *1,40 mm* in Photonenstrahl-Richtung und für die Flugzeitrichtung wird ebenfalls den Durchmesser des Gasjets angenommen.

3.7 Detektoren

Die verwendeten Detektoren ermöglichen es, sowohl die Flugzeit als auch den Auftreffort aller beteiligten geladenen Fragmente zu bestimmen. Dabei kann bei der richtigen Spektrometerkonfiguration der gesamte Raumwinkel von 4π abgedeckt werden. Die Detektoren bestehen im Wesentlichen aus einer kurzen Nachbeschleunigung, zwei aufeinanderliegenden *Micro-Channel-Plates*, im Folgenden MCP genannt, und einer Delay-Line-Anode dahinter. Die Signale werden dann elektronisch ausgekoppelt, verstärkt und bereinigt, bevor sie in digitale Signale umgewandelt werden, die dann mit Hilfe eines Computers weiter analysiert werden können. Abbildung 3.8 zeigt den Ablauf in einem solchen Detektor.

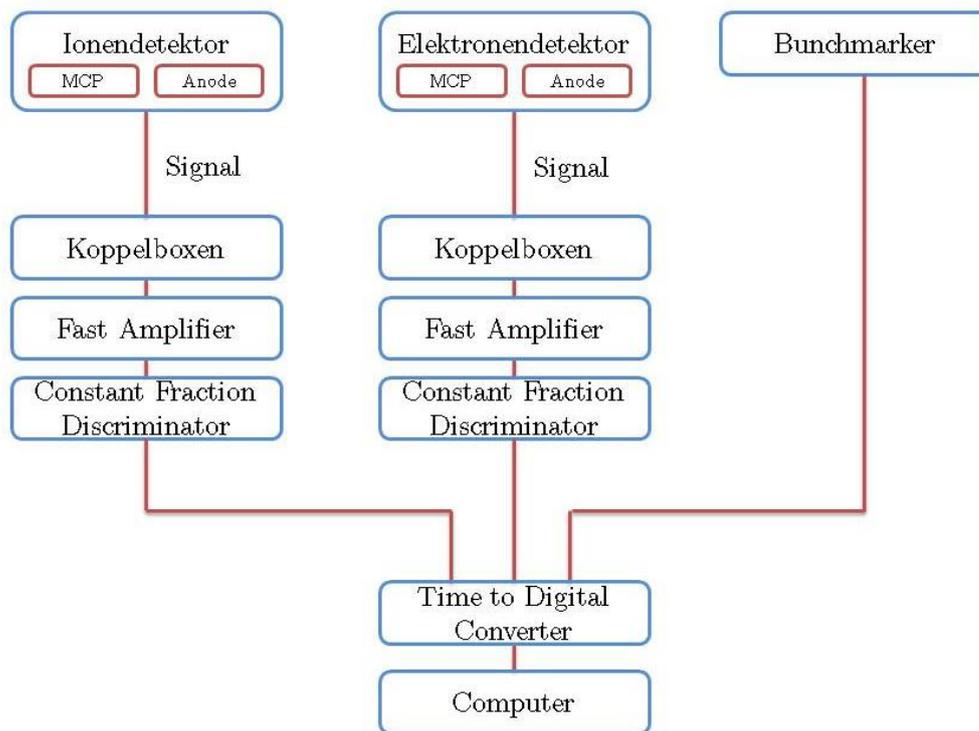


Abbildung 3.8: Signalverarbeitung von den MCPs bis zum Computer. [Ris14, 16]

Im Folgenden wird der Weg des Signals kurz beschrieben.

3.7.1 Nachbeschleunigung

Für die Nachbeschleunigung wird einige Millimeter vor der MCP ein starkes elektrisches Feld von etwa 2500 V/cm angelegt, welches die ankommende Ladung ausreichend beschleunigt, sodass sie in der MCP eine Reaktion auslösen kann. Im Prinzip wird dadurch die Flugzeit verändert, doch durch die sehr kurze Strecke und die sehr starke Beschleunigung ist dieser Effekt so gering, dass er meistens nicht stark ins Gewicht fällt und entweder bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt wird oder in erster Ordnung als lineare Flugzeitkorrektur herausgerechnet wird.

3.7.2 Micro-Channel-Plate

Eine Micro-Channel-Plate (MCP) ist, wie der Name schon sagt, eine Glasplatte, in die etwa $5 \cdot 10^6$ bis $2 \cdot 10^7$ schräge, $25 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ dünne Kanäle eingelassen sind. Sie dient dazu, das sehr schwache, eintreffende Signal von meist lediglich einer einzigen Ladung durch Sekundärelektronen zu verstärken. Die Platte ist dazu mit einem Material überzogen, das eine möglichst geringe Austrittsarbeit besitzt und die Vorder- und Rückseite werden auf unterschiedliche Potentiale gesetzt, sodass ein elektrisches Feld auch innerhalb der Kanäle vorliegt. Die ankommenden Ladungen treffen nun, da die Kanäle schräg eingelassen sind, auf eine der Kanalwände

und sind durch die Nachbeschleunigung energetisch genug, um dort gleich mehrere Elektronen auszulösen. Diese werden nun ihrerseits durch das elektrische Feld innerhalb der Kanäle so stark beschleunigt, dass jedes von ihnen wiederum mehrere weitere Elektronen auslösen kann. Es entsteht eine Kaskade von Elektronen, die das ursprüngliche Signal um ein Tausendfaches verstärkt. Um diesen Effekt noch weiter zu verstärken, werden immer zwei MCPs übereinandergelegt. Dabei wird darauf geachtet, dass die MCPs zueinander verdreht sind, damit die Kanäle nicht in dieselbe Richtung zeigen, um sicher zu gehen, dass die Sekundärelektronen der ersten Platte auf jeden Fall eine Kanalwand der zweiten Platte treffen. Da die Sekundärelektronen aus dem System der MCPs herausgenommen werden, entsteht eine kurze Spannungsschwankung an den MCPs, welche als Zeitsignal genutzt werden kann, dass zu diesem Zeitpunkt die Teilchen auf den Detektor aufgetroffen sind und die Elektronenwolke jetzt zur Anode läuft. Abbildung 3.9 zeigt schematisch eine solche Elektronenkaskade.

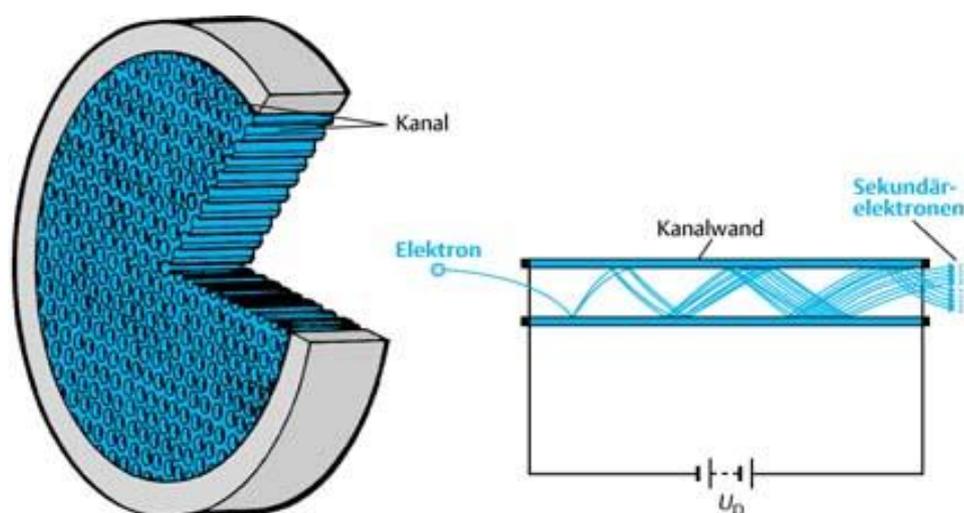


Abbildung 3.9: Elektronenkaskade in einem der Kanäle der MCP.¹⁰

3.7.3 Delay-Line-Anode

Eine Delay-Line-Anode funktioniert nach dem einfachen Prinzip, dass eine Elektronenwolke, die auf einen Kupferdraht trifft, ein Signal induziert, welches in beide Richtungen entlang des Drahtes weiter läuft. Da die Signalggeschwindigkeit in Kupfer bekannt ist und man durch das MCP-Signal weiß, wann das Signal auf den Kupferdraht aufgetroffen ist, reicht im Prinzip ein Ende des Drahtes, um die Zeit zu messen, bis das Signal dort ankommt. Aus der Zeit und der Signalggeschwindigkeit kann berechnet werden, wie weit das Signal vom Ende entfernt war. Diese

¹⁰ <http://www.mpia-hd.mpg.de/suw/SuW/1999/040-99/S389-Abb3-hr.jpg>, Stand Januar 2014.

Berechnung alleine wäre relativ ungenau und kann auf zwei Wegen deutlich verbessert werden. Der erste besteht darin, beide Enden zu messen und durch diese redundante Information kann der Ort bereits etwas genauer bestimmt werden. Außerdem muss die Summe der Laufzeiten beider Enden immer konstant sein, da das Signal immer in beide Richtungen läuft, und somit die gesamte Drahtlänge passieren muss. Diese Größe wird *Zeitsumme* genannt und kann später als Referenz in der Auswertung benutzt werden, um die korrekte Funktionsweise des Detektors sicherzustellen. Die zweite angewandte Methode zur Verbesserung der Auflösung besteht darin, den Draht sehr oft orthogonal zu der Richtung, die gemessen werden soll, um eine Ebene zu wickeln. Dadurch muss das Signal nur noch einige Zentimeter genau auf dem Draht lokalisiert werden, um die Windungen genau zu bestimmen, auf denen es induziert wurde, wodurch der Ort in der gemessenen Richtung bereits auf die Breite von zwei benachbarten Windungen genau bestimmt ist. Um nun die zweidimensionale Ortsinformation zu erhalten, wird eine zweite solche Drahtebene um 90° gedreht unter der ersten angebracht. Da nicht alle Elektronen in dem ersten Draht aufgenommen werden, kann in der Ebene darunter das Signal genauso verarbeitet werden. Dieser quadratische Aufbau eines Detektors wird „*Quad-Anode*“ genannt. Es können auch drei um 60° zueinander gedrehte Ebenen verwendet werden, wodurch die *Multihit*-Akzeptanz, also die Fähigkeit, mehrere Teilchen gleichzeitig bzw. zeitnah zu detektieren, verbessert wird. Dieser hexagonale Aufbau wird dann analog „*Hex-Anode*“ genannt. Abbildung 3.10 zeigt die schematische Darstellung einer solchen Anode mit den dazugehörigen MCPs.

Um Signalrauschen etwas herausfiltern zu können, wird neben den Signaldraht immer ein Referenzdraht gewickelt, der auf einem leicht niedrigeren (bei dem verwendeten Aufbau etwa 36 V niedrigeren) Potential liegt als der Signaldraht. Dadurch ist jede Windung des Signaldrahts von zwei Windungen mit geringerem Potential umgeben, sodass die Elektronen von den Referenzdrähten weg- und auf den Signaldraht gedrückt werden. Das so induzierte Signal auf dem Signaldraht läuft dann zwischen den beiden Drähten wie auf einer Lecher-Leitung bis zum Ende der Drähte. Durch Bilden der Differenz des Signaldrahtes zum Referenzdraht wird Rauschen, welches sich auf beiden Drähten befindet, herausgefiltert. Es ist zu beachten, dass die Elektronenwolke trotz der Referenzdrähte auf mehreren Windungen gleichzeitig ein Signal induziert. Dies ist aber keineswegs ein Problem, sondern sogar gewünscht, da durch diese Mehrinformationen die Ortsbestimmung nicht auf den Abstand zwischen zwei Windungen limitiert ist, sondern dazwischen interpoliert werden kann, sodass die erreichte Ortsauflösung besser ist als die Wicklungsdichte.

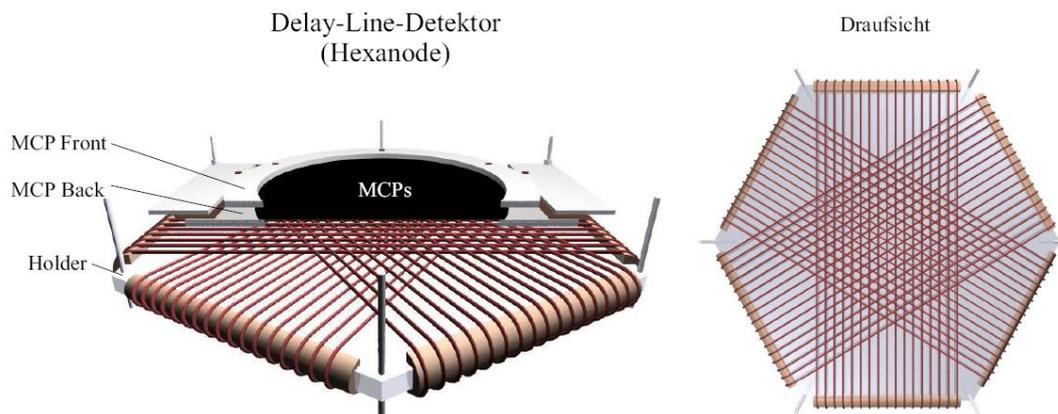


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines Delay-Line-Detektors mit Hex-Anode und MCPs [Entnommen aus IKF12, Abbildung 2] [Vgl.: Ris14, 15].

3.7.4 Koppelboxen, Fast Amplifier und CFD

Die Koppelboxen sind RC-Glieder, die undurchlässig für Gleichstrom aber durchlässig für Wechselstrom sind. Dadurch sind sie ebenfalls durchlässig für die Spannungsschwankungen auf den an den MCPs und Anodendrähten angelegten Hochspannungen, welche die MCP- und Anodensignale bilden. Sie *entkoppeln* daher die Signale von der Hochspannung.

Da die ausgekoppelten Signale noch sehr schwach sind, werden sie in einem ersten Schritt durch einen *Fast Amplifier* etwa um einen Faktor 100 verstärkt, bevor sie dann in einem *Constant Fraction Discriminator* (Kurz CFD) aufgearbeitet werden. Der CFD ist dazu da, die unterschiedliche Signalformen, die aus den Anoden und den MCPs kommen, zu kompensieren. Denn je nach Größe und Form der Elektronenwolke, die aus den MCPs austritt und auf die Anode gelangt, variieren diese Signale in Amplitude und Breite. Der CFD erzeugt deshalb bei jedem ankommenden analogen Signal ein standardisiertes Rechtecksignal. Damit diese immer an derselben Stelle relativ zum Maximum des ankommenden Signals liegen, darf nicht einfach bei einer bestimmten Amplitude das Rechtecksignal erzeugt werden, denn dann würden Signale mit großer Amplitude früher diese Bedingung erfüllen als kleinere. Es wird deswegen innerhalb des CFDs das ankommende Signal dupliziert und leicht zeitverzögert invertiert auf das originale Signal gelegt. Der dabei entstehende Nulldurchgang liegt relativ zu der Signalmitte immer an der gleichen Stelle.

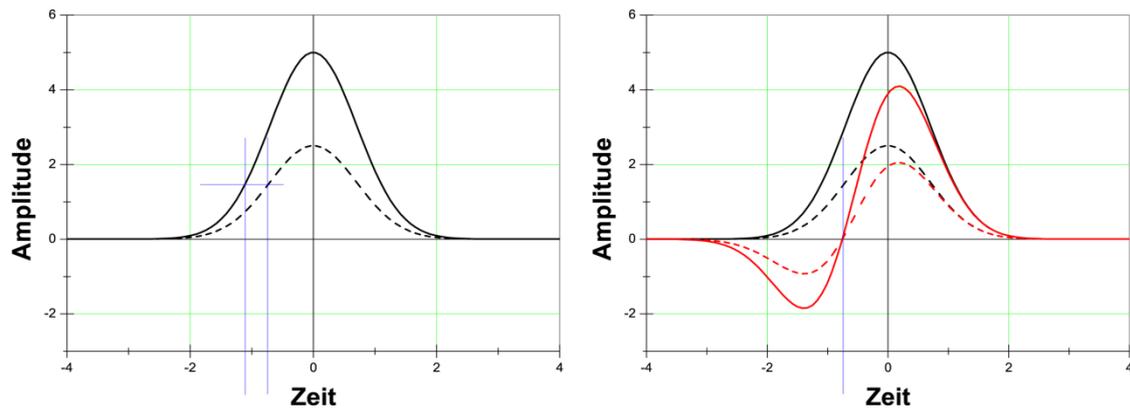


Abbildung 3.11: Links: Zwei unterschiedlich hohe Signale, die bei einer einfachen Schwelle (Horizontale Linie) zu unterschiedlichen Zeiten überschritten werden. Rechts: Die zwei durch den CFD gelaufenen Signale, deren Nulldurchgang zeitunabhängig von der ursprünglichen Signalamplitude ist. [Ris14, 16]

Da aber auch Signalrauschen ständig Nulldurchgänge erzeugt, darf der CFD nicht bei jedem Nulldurchgang reagieren, sondern muss sortieren, was ein sinnvolles Signal sein könnte und was nicht. Dazu gibt es zwei Parameter, mit denen eine Bedingung erstellt werden kann, die möglichst nur von echten Signalen erfüllt wird. Der erste Parameter ist die *Schwelle* oder auch *Threshold* genannt und gibt an, wie stark das CFD-Signal erst unter die Null fallen muss, um als Signal interpretiert zu werden. Dies ist im Prinzip eine Bedingung an die absolute Signalamplitude, da der Ausschlag des CFD-Signals nach unten proportional zu der ursprünglichen Signalamplitude ist. Der zweite Parameter wird *Gang*, *Walk*, oder *Zero* genannt und legt die Spannung fest, bei der nach Erfüllen der *Threshold*-Bedingung das Rechtecksignal für die weitere Analyse erzeugt wird. Wie der Name „Zero“ schon andeutet, macht es Sinn, diesen Parameter etwa auf die Null zu legen, kann in bestimmten Fällen aber leicht unter oder über den Nulldurchgang gelegt werden.

3.7.5 Aufnahmen der Rohdaten

Nachdem alle Signale von den MCPs und den Anoden gefiltert und in Rechtecksignale umgewandelt wurden, müssen sie noch digitalisiert werden, um weiter mit dem Computer verarbeitet werden zu können. Dies geschieht in einem *Time to Digital Converter* in Form einer TDC-PCI-Karte. Diese Karte liest alle ankommenden Signale aus und kann die Zeitdifferenzen zwischen den Signalen in einer digitalen Form an den PC weitergeben.

Die Auslesesoftware „*CoboldPC*“¹¹ wertet die digitalen Signale der TDC-Karte aus und sucht nach möglicherweise interessanten Signalen. Dazu wird *auf die Rückstoßionen getriggert*, was bedeutet, dass erst wenn ein Ion auf der Ionenseite die

¹¹ *CoboldPC* Auslesesoftware der Firma Roentdek.

MCP getroffen hat und dort ein Signal erzeugt wurde, ein interessantes Ereignis vermutet wird. Passiert dies, wird ein Zeitfenster um dieses Ion herum geöffnet und es werden alle Elektronen-, Ionen- und Bunchmarkersignale mit den dazugehörigen Zeitdifferenzen in einem sogenannten *Ereignis*¹² aufgezeichnet. Dadurch befinden sich in jedem *Ereignis* mindestens ein Ion und mehrere Bunchmarkersignale, meistens mehrere Elektronen und manchmal noch ein zweites oder drittes Ion. Diese in *Ereignisse* sortierten Daten werden daraufhin in ein sogenanntes *List-Mode-File*, auch LMF genannt, geschrieben, aus dem sie später wieder der Reihe nach für die Auswertung ausgelesen werden können.

¹² Im Folgenden bezeichnet ein nicht kursives „Ereignis“ das Auftreten eines Geschehens, wohingegen ein kursives „*Ereignis*“ einen Datensatz bezeichnet.

4 Analyse der Daten

4.1 Berechnung der Flugzeiten und Detektionsorte

Wie bereits erwähnt, funktioniert die Messung der Auftrefforte der detektierten Teilchen mit einer Delay-Line Anode über eine Rechnung, die den Ort mit der Zeitdifferenz zweier Ereignisse und der Ausbreitungsgeschwindigkeit von elektrischen Signalen auf einer Lecher-Leitung in Verbindung setzt. Es werden im Experiment also ausschließlich Zeitdifferenzen gemessen, die dann umgerechnet werden. Für die Berechnung werden immer mindestens zwei Ereignisse benötigt. So kann die Position des Detektionsortes zum Beispiel aus dem MCP-Signal als Zeit-Startpunkt und dem Signal eines Anodendrahtendes als Zeit-Stoppunkt berechnet werden, ebenso gut kann der Ort aber auch aus der Zeitdifferenz zwischen den beiden Anodendrahtenden berechnet werden. Durch diese Redundanz lassen sich auch *Ereignisse* noch rekonstruieren, bei denen ein Teil der Signale nicht angekommen ist, was aus verschiedenen Gründen passieren kann. Die Berechnung der Flugzeit ist bei den Elektronen sehr einfach, da diese in dem vorgestellten Spektrometer durch das angelegte elektrische Feld so schnell auf den Detektor beschleunigt werden, dass auf jeden Fall alle Elektronen detektiert werden, bevor der nächste Synchrotron-Lichtblitz das Reaktionsvolumen erreicht. Das bedeutet, dass sich die Elektronenflugzeit durch die Zeitdifferenz zwischen dem Signal, dass ein Elektron detektiert wurde, und dem vorherigen Bunchmarkersignal, welches jeden ankommenden Synchrotron-Lichtblitz markiert, berechnen lässt. Bei den Ionen ist dies etwas komplizierter, da ihre Flugzeitverteilung deutlich breiter ist, sodass in der Zeit zwischen der Erzeugung der Ionen und ihrer Detektion mehrere weitere Lichtblitze an dem Experiment ankommen und dadurch nicht klar ist, zu welchem Lichtblitz und damit zu welchem Bunchmarkersignal sie gehören. Ihre Flugzeit kann aber aus der Zeitdifferenz zwischen dem Auftreffen des Elektrons und dem Auftreffen des Ions plus der Flugzeit des Elektrons berechnet werden. Dazu ist es notwendig, dass bekannt ist, welches Elektron zu dem gemessenen Ion gehört. Im Rahmen des Vorsortierens werden deswegen alle Ionen mit allen möglichen Elektronen gepaart und Kombinationen gesucht, deren Flugzeiten zu den erwarteten Massen passen.

4.2 Vorsortieren

Beim Vorsortieren werden alle *Ereignisse* der Reihe nach aus dem LM-File ausgelesen und grob analysiert. Wir erinnern uns kurz daran, wie so ein *Ereignis* aufgebaut ist. Abbildung 4.1 zeigt dazu eine schematische Darstellung, wie ein *Ereignis* möglicherweise aussieht. Es besteht in jedem Fall aus einem detektierten Ion, denn auf die Ionen wurde getriggert, und meistens aus weiteren Teilchen, denn um den Auftreffzeitpunkt dieses Ions herum wurde ein Zeitfenster geöffnet und alle innerhalb des Zeitfensters detektierten Elektronen und Ionen wurden mit in das *Ereignis* geschrieben.

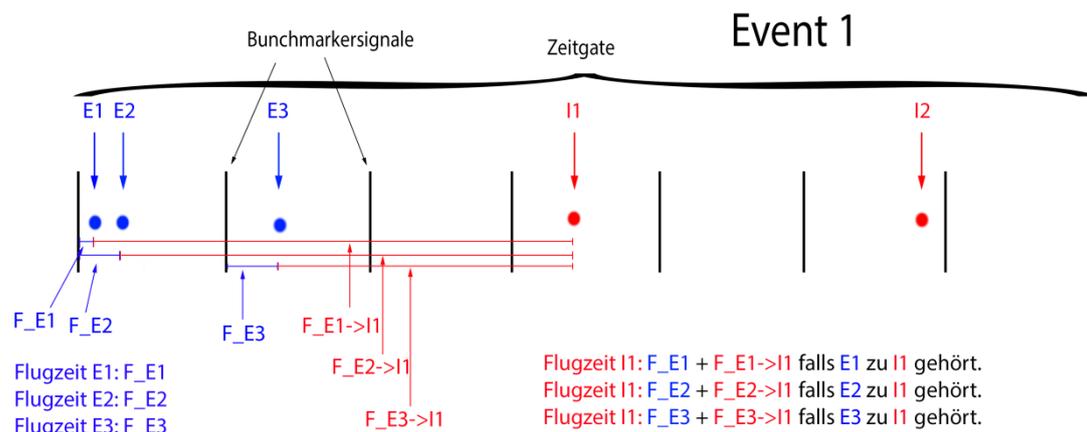


Abbildung 4.1: Schema, wie aus einem *Ereignis* die Flugzeiten berechnet werden können.

Um die richtige Zuordnung zwischen Elektronen und Ionen zu finden, werden als erstes alle Ionen mit dem ersten Elektron kombiniert. Die so berechneten Flugzeiten dienen als Kriterium, um die richtigen Zuordnungen zu finden. Gibt es nur ein Ion, ergibt sich lediglich ein 1D-Flugzeitspektrum, auf das hier nicht weiter eingegangen wird, da in dieser Arbeit nur Aufbrüche mit zwei Ionen untersucht wurden. Bei zwei Ionen kann die Flugzeit des ersten gegen die Flugzeit des zweiten Ions aufgetragen werden, was einen sogenannten *Photo Ion Photo Ion COincidence*-, kurz PIPICO-, Graphen erzeugt, auf dem in Koinzidenz gemessene gleiche Teilchenpaare immer auf denselben Linien auftauchen. Ist das Spektrometer auf der Ionenseite zeitfokussierend, sind diese Linien, zumindest für kleine transversale Impulse, perfekte Diagonalen, denn dann ist die Summe der Flugzeiten gleicher Teilchenpaare immer eine Konstante. Dies war in dem vorliegenden Fall allerdings nicht der Fall, weswegen die gezeigten PIPICO-Linien leicht geschwungen sind. Eine falsche Zuordnung zwischen Elektron und Ion erzeugt in diesem Graphen natürlich trotzdem noch einen Punkt, der aber nicht auf den für physikalische Aufbrüche vorhergesagten Linien, sondern statistisch verteilt irgendwo auf dem Graphen liegen kann. Treten dennoch genügend Fälle auf, in denen die Zuordnung des ersten Ions zu dem

ersten Elektron die richtige ist, erscheinen die besagten PIPICO-Linien bereits in diesem ersten einfachen Graphen.

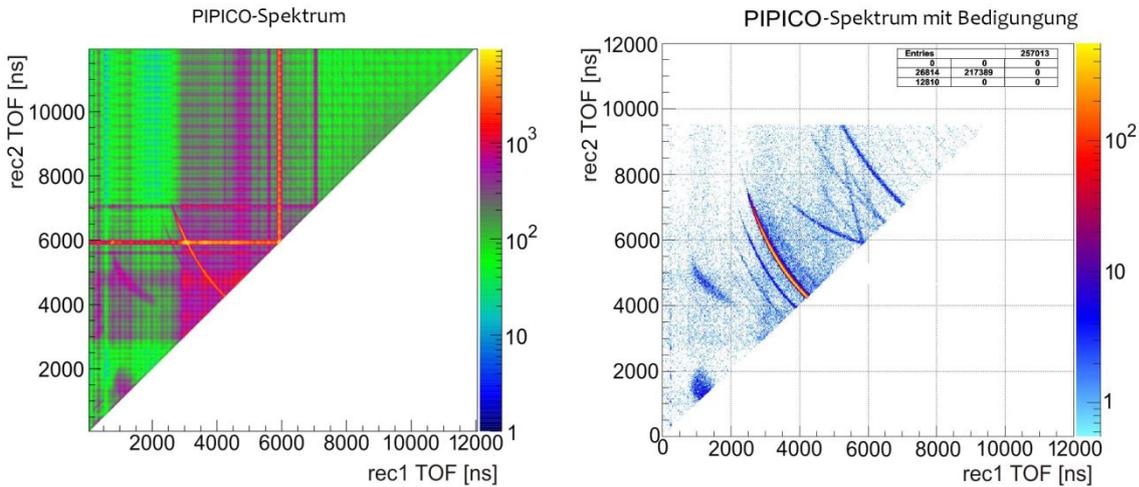


Abbildung 4.2: PIPICO aus den Rohdaten ohne Bedingungen (links) und mit den einfachen Bedingungen, dass die Ionen auf dem Detektor mit einem Winkel von etwa 180° detektiert wurden und dass mindestens ein Elektron mit niedriger Energie $< 10 \text{ eV}$ gemessen wurde (rechts).

Ist dies nicht der Fall, können Bedingungen gestellt werden, die helfen, falsche *Ereignisse* heraus zu sortieren und damit die Linien deutlicher zu machen. Abbildung 4.2 zeigt solch einen PIPICO-Graphen einmal ohne und einmal mit Bedingungen, um den Hintergrund der falsch zugeordneten Elektronen-Ionen-Paare herauszufiltern. Eine solche Bedingung kann zum Beispiel sein, dass beide Ionen auf dem Detektor in einem Winkel von etwa 180° zu einander detektiert wurden. Diese Forderung stellt sicher, dass die gemessenen Ionen einen Summenimpuls von etwa Null in zwei Dimensionen haben, was bei echten *Ereignissen* aufgrund der Impulserhaltung immer erfüllt ist. Viele falsche *Ereignisse* können dadurch aber bereits aussortiert werden.

Sobald Linien in dem PIPICO-Graphen sichtbar sind, kann damit begonnen werden, diese zu identifizieren. Unterschiedliche Kombinationen von Massen und Ladungen ergeben dabei verschiedene Linien, deren Lage simuliert werden kann. Wurden durch eine solche Simulation allen Linien ein bestimmter Aufbruchskanal zugeordnet, können sie dazu genutzt werden, weitere Ionen-Elektronen-Paare zu finden, bei denen die Zuordnung des ersten Ions mit dem ersten Elektron nicht passte. Dazu werden Flugzeitfenster um die Linien gelegt und in einem zweiten Durchgang der Daten werden alle Ionen mit allen Elektronen eines *Ereignisses* gepaart und diejenige Kombination als die richtige angenommen, deren berechnete Flugzeiten

am besten auf eine der Linien passt. Passen die Flugzeiten bei keiner der Kombinationen auf eine der Linien, wird das *Ereignis* verworfen.

Alle gefundenen *Ereignisse* werden anschließend in eine neue Datei, eine *root*-Datei¹³, geschrieben und enthalten neben den passenden Ionen und Elektronen noch die Information, zu welchem Aufbruch das *Ereignis* zugeordnet wurde. Dadurch ist während der späteren Analyse bekannt, welche Massen und Ladungen für die Teilchen gemäß dieser ersten Zuordnung angenommen werden können.

4.3 Berechnung der Teilchenimpulse

Um aus den Flugzeiten und Auftrefforten die Impulse der Ionen zu berechnen, muss ihre Masse bekannt sein. Die verschiedenen PIPICO-Linien entsprechen verschiedenen Aufbrüchen, die bereits identifiziert wurden. Dadurch sind die zwei beteiligten Atommassen bekannt, wenn auch noch nicht die Zuordnung, ob das erste Teilchen das leichtere oder das schwerere war. Bei einem Aufbruch aus zwei identischen Teilchen wie im Argon-Dimer besteht dieses Problem natürlich nicht. Da in x- bzw. y-Richtung keine Beschleunigung stattfindet, ergeben sich die Impulse in diesen Richtungen aus dem x- bzw. y-Ort, geteilt durch die Flugzeit, multipliziert mit der Masse.

$$p_{x \text{ bzw. } y} = m \cdot \frac{\Delta x \text{ bzw. } \Delta y}{tof} \quad (4.1)$$

Der Impuls in z-Richtung kann mit Hilfe der Spektrometerlänge, der Feldstärke und der Flugzeit berechnet werden.

$$s = \frac{1}{2}at^2 + v_{z,0}t \quad (4.2)$$

$$\Rightarrow p_{z,0} = m \cdot v_{z,0} = m \cdot \left(\frac{s}{t} - \frac{1}{2}at \right) = m \cdot \frac{s}{tof} - \frac{E \cdot q \cdot tof}{2} \quad (4.3)$$

Hätten die Teilchen unterschiedliche Massen, müsste zusätzlich bestimmt werden, welches Teilchen welche Masse trägt. Dazu würden alle Impulse mit jeweils beiden möglichen Massenzuordnungen berechnet und die sich ergebenden Impulssummen verglichen werden. Diese müssen bei einer Coulomb-Explosion im Schwerpunktsystem in jeder Raumrichtung genau Null ergeben. Es würde also diejenige Massenzuordnung gewählt werden, bei der die Impulssumme im Schwerpunktsystem in allen drei Raumrichtungen den kleinsten Wert liefert.

¹³ ROOT – In CERN entwickeltes Datenanalyse-Framework. <http://root.cern.ch/drupal/>

Die Masse der Elektronen ist bekannt und der z-Impuls könnte analog zur Gleichung (4.3) berechnet werden, bestünde die Elektronenseite des verwendeten Spektrometers nicht zusätzlich zu der Beschleunigungsstrecke noch aus einer E-Feldfreien Driftstrecke. Auch für die x- bzw. y-Impulse muss mehr beachtet werden als bei den Ionen, da zusätzlich ein Magnetfeld angelegt wurde, um die Elektronen auf Kreisbahnen zu lenken. Diese Gyrationbewegung muss mit einbezogen werden, was die Rechnung verkompliziert. Im Folgenden soll die allgemeine Bewegungsgleichung der Elektronen

$$m\dot{\vec{v}}(t) = q(\vec{E} + \vec{v}(t) \times \vec{B}) \quad (4.4)$$

gelöst werden.

Mit $\vec{B} = B \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ und $\vec{E} = E \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \Theta(s_{\text{Beschleunigung}} - z)^{14}$ folgt:

$$\dot{v}_x(t) = \frac{qB}{m} v_y(t) \quad (4.5)$$

$$\dot{v}_y(t) = -\frac{qB}{m} v_x(t) \quad (4.6)$$

$$\dot{v}_z(t) = qE\Theta(s_{\text{Beschleunigung}} - z) \quad (4.7)$$

Die Gleichungen (4.5) und (4.6) bilden dabei ein gekoppeltes System gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung. Gleichung (4.7) hingegen ist eine nicht gekoppelte, gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung.

Wir lösen zuerst das System der gekoppelten Gleichungen (4.5) und (4.6): Ableiten der ersten Gleichung und Einsetzen der zweiten ergibt:

$$\ddot{v}_x(t) + \left(\frac{qB}{m}\right)^2 v_x(t) = 0 \quad (4.8)$$

Was durch

$$v_x(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) \quad (4.9)$$

mit $\omega = \frac{qB}{m}$ gelöst werden kann und womit für v_y

$$v_y(t) = -A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t) \quad (4.10)$$

folgt. Einsetzen der Randbedingungen liefert:

¹⁴ Θ ist hierbei die sogenannte *Heaviside-* oder *Stufenfunktion*. $\Theta(x): \mathbb{R} \rightarrow \{0,1\}$ $x \mapsto \begin{cases} 0: & x < 0 \\ 1: & x \geq 0 \end{cases}$

$$A = v_x(t = 0) = v_{x,0} \quad \& \quad B = v_y(t = 0) = v_{y,0} \quad (4.11)$$

Durch Integrieren nach der Zeit erhalten wir

$$x(t) = \frac{v_{x,0}}{\omega} \sin(\omega t) - \frac{v_{y,0}}{\omega} \cos(\omega t) + \frac{v_{y,0}}{\omega} \quad (4.12)$$

$$y(t) = \frac{v_{y,0}}{\omega} \sin(\omega t) + \frac{v_{x,0}}{\omega} \cos(\omega t) - \frac{v_{x,0}}{\omega} \quad (4.13)$$

,was nun nach $v_{x,0}$ und $v_{y,0}$ aufgelöst werden muss. Dazu muss das Gleichungssystem in

$$\begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{\omega} \begin{pmatrix} \sin(\omega t) & 1 - \cos(\omega t) \\ \cos(\omega t) - 1 & \sin(\omega t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_{x,0} \\ v_{y,0} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

umgeschrieben und die Inverse dieser Matrix gesucht werden. Unter Verwendung der Tatsache, dass die Inverse einer 2×2 -Matrix über

$$\begin{pmatrix} u & v \\ w & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} u & v \\ w & x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{d}{ad - bc} & \frac{-b}{ad - bc} \\ \frac{-c}{ad - bc} & \frac{a}{ad - bc} \end{pmatrix} = \frac{1}{\det \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

definiert ist, kann das Gleichungssystem nun gelöst werden:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} v_{x,0} \\ v_{y,0} \end{pmatrix} &= \frac{\omega}{\sin^2(\omega t) + (1 - \cos(\omega t))^2} \begin{pmatrix} \sin(\omega t) & \cos(\omega t) - 1 \\ 1 - \cos(\omega t) & \sin(\omega t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} v_{x,0} \\ v_{y,0} \end{pmatrix} &= \frac{\omega}{\sin^2(\omega t) + 1 + \cos^2(\omega t) - 2 \cos(\omega t)} \begin{pmatrix} \sin(\omega t) & \cos(\omega t) - 1 \\ 1 - \cos(\omega t) & \sin(\omega t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} v_{x,0} \\ v_{y,0} \end{pmatrix} &= \frac{\omega}{2 - 2 \cos(\omega t)} \begin{pmatrix} \sin(\omega t) & \cos(\omega t) - 1 \\ 1 - \cos(\omega t) & \sin(\omega t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} \quad (4.17) \end{aligned}$$

Damit sind die Anfangsgeschwindigkeiten und Anfangsimpulse in x- und y-Richtung bestimmt.

Betrachten wir nun für die z-Richtung die Gleichung (4.7), die umgeschrieben werden kann in:

$$\ddot{z}(t) = \begin{cases} qE & z < S_{\text{Beschleunigung}} \\ 0 & z \geq S_{\text{Beschleunigung}} \end{cases}$$

Zweifaches Integrieren nach der Zeit ergibt:

$$\dot{z}(t) = v_z(t) = \begin{cases} qEt + v_{z,0} & z < s_{Beschleunigung} \\ v'_{z,0} & z \geq s_{Beschleunigung} \end{cases} \quad (4.18)$$

$$z(t) = \begin{cases} \frac{1}{2}qEt^2 + v_{z,0}t + z_0 & z < s_{Beschleunigung} \\ v'_{z,0}t + z'_0 & z \geq s_{Beschleunigung} \end{cases} \quad (4.19)$$

z_0 entspricht dem Reaktionsort und ist in dem gewählten Koordinatensystem gerade 0. z'_0 hingegen markiert das Eintreten in die Driftstrecke und ist damit gleich $s_{Beschleunigung}$. $v'_{z,0}$ ist die Geschwindigkeit des Teilchens nach Verlassen der Beschleunigungsstrecke.

Durch Auflösen der ersten Zeile von Gleichung (4.19) nach der Zeit, zu der $s_{Beschleunigung}$ erreicht wird, erhalten wir:

$$\frac{1}{2}qEt^2 + v_{z,0} - s_{Beschleunigung} = 0 \quad (4.20)$$

$$t^2 + \frac{2v_{z,0}}{qE}t - \frac{2 \cdot s_{Beschleunigung}}{qE} = 0 \quad (4.21)$$

$$t_{1/2}^{Beschleunigung} = -\frac{v_{z,0}}{qE} \pm \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_{Beschleunigung}}{qE}} \quad (4.22)$$

Da der zweite Term unter der Wurzel positiv ist, wird der Wurzelterm betragsmäßig stets größer als der vordere Term, weswegen ausschließlich die Lösung mit der positiven Wurzel physikalisch sinnvoll ist. Die daraus resultierende Geschwindigkeit eingesetzt in die zweite Zeile von Gleichung (4.19) liefert:

$$s_{Gesamt} = qE \cdot \left(-\frac{v_{z,0}}{qE} + \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_{Beschleunigung}}{qE}} \right) \cdot t' + v_{z,0} \cdot t' + s_{Beschleunigung} \quad (4.23)$$

Da t' die Zeit ist, die das Elektron in der Driftstrecke verbringt, gilt $t' = tof - t_{Beschleunigung}$, was nach kurzem Umformen zu einer kubischen Gleichung für $\frac{v_{z,0}}{qE}$ führt.

$$\begin{aligned} \frac{s_G - s_B}{qE} &= \left(-\frac{v_{z,0}}{qE} + \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} \right) tof \\ &\quad - \left(-\frac{v_{z,0}}{qE} + \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} \right)^2 + \frac{v_{z,0}}{qE} \cdot tof - \frac{v_{z,0}}{qE} \\ &\quad \cdot \left(-\frac{v_{z,0}}{qE} + \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} \right) \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{s_G - s_B}{qE} &= \left(-\frac{v_{z,0}}{qE} + \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} \right) tof - \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 \\ &\quad + 2 \frac{v_{z,0}}{qE} \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} - \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 - 2 \cdot \frac{s_B}{qE} + \frac{v_{z,0}}{qE} \cdot tof \\ &\quad + \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 - \frac{v_{z,0}}{qE} \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\frac{s_G + s_B}{qE} = \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} tof - \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + \frac{v_{z,0}}{qE} \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} \quad (4.26)$$

$$\frac{s_G + s_B}{qE} = \left(tof + \frac{v_{z,0}}{qE} \right) \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE}} - \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 \quad (4.27)$$

$$\frac{\left(\frac{s_G + s_B}{qE} + \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2\right)^2}{\left(tof + \frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2} = \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + 2 \cdot \frac{s_B}{qE} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{(s_G + s_B)^2}{(qE)^2} + 2 \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 \frac{s_G + s_B}{qE} + \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^4 \\ = \left(tof^2 + 2tof \frac{v_{z,0}}{qE} + \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 \right) \left(\left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 + \frac{2s_B}{qE} \right) \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} -2tof \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^3 + \left(\frac{2s_G}{qE} - tof^2\right) \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right)^2 - \frac{4s_B}{qE} tof \left(\frac{v_{z,0}}{qE}\right) + \frac{(s_G + s_B)^2}{(qE)^2} \\ - \left(tof^2 \frac{2s_B}{qE} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Diese Gleichung kann relativ rechenaufwändig mit Hilfe der cardanischen Formel berechnet werden. In der Praxis wird stattdessen ein Newtonverfahren über zehn Iterationen verwendet, mit dem zeiteffizient die physikalisch sinnvolle Lösung gefunden werden kann.

4.4 Grundlegende Graphen

4.4.1 Impuls des ersten gegen Impuls des zweiten Ions

Einige der ersten Graphen, die es sich lohnt bei einem Zweiteilchenaufbruch anzuschauen, sind die Graphen, die den Impuls des ersten Teilchens in einer Raumrichtung gegen den Impuls des zweiten Teilchens in derselben Raumrichtung darstellen. Denn anhand dieser Graphen kann sehr gut überprüft werden, für welche *Ereignisse* die Summenimpulse gleich Null sind und die Übrigen können weggeschnitten werden.

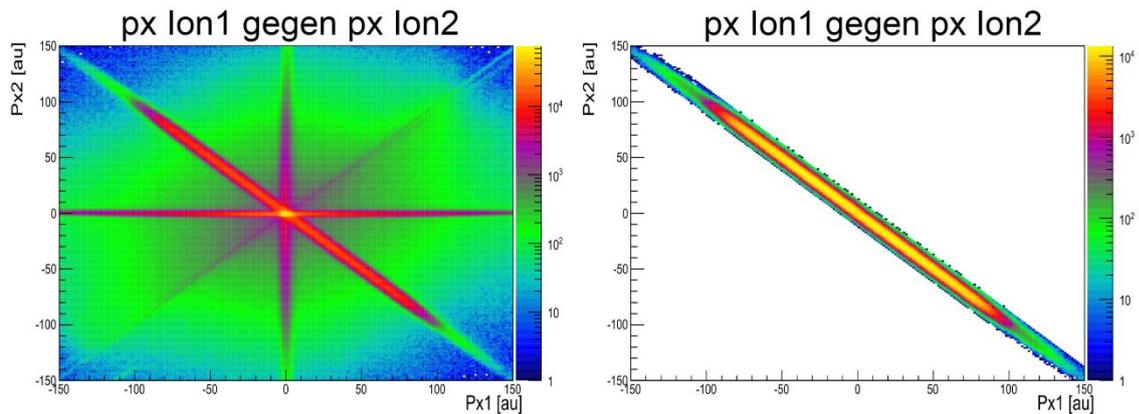


Abbildung 4.3: Beispielhaft ist hier der Impuls in x-Richtung des ersten Rückstoßions gegen den des zweiten Rückstoßions im N_2 -Aufbruch aufgetragen. Links ohne und rechts mit der Bedingung, dass die Summe der Impulse nicht größer als 10 *au* sein darf.

In Abbildung 4.3 ist ein solcher Graph für die x-Komponente des Impulses dargestellt. Einmal ohne und einmal mit der Bedingung, dass der Summenimpuls nicht größer als 10 *au* sein darf. Eine solche Bedingung wird ebenfalls auf die y- und z-Impulse gelegt und nur *Ereignisse*, bei denen alle drei Bedingungen erfüllt sind, werden in der späteren Analyse mit berücksichtigt.

4.4.2 Impulskugeln

Die Impulsvektoren von Teilchen mit gleicher Energie haben wegen des Zusammenhangs $E = p^2/2m$ alle den gleichen Betrag, können jedoch unterschiedliche Richtungsvektoren aufweisen. Diese Impulsvektoren erzeugen im Impulsraum eine Kugel bzw. Kugelschale, die als Impulskugel bezeichnet wird. Wird der x- gegen den y-Impuls aller Teilchen aufgetragen, so entspricht dies der Projektion aller gemessenen Impulszustände und damit näherungsweise der Projektion der Impulskugel auf die x-y-Fläche. Diese Projektionen sind nicht immer homogen, da zum Beispiel die Richtung, in die das Licht polarisiert ist, ausgezeichnet sein kann. Als Projektionen von Kugeln sind sie allerdings immer kreisförmig und rotationssymmetrisch zu der

Polarisationsrichtung des verwendeten Lichtes, was in dieser Darstellung achsensymmetrisch zur z-Achse bedeutet. Damit sind sie ein guter Anhaltspunkt, um zu überprüfen, ob die berechneten Werte der Impulse Asymmetrien aufweisen, die sie nicht aufweisen dürften. Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft zwei solche Impulskugelprojektionen.

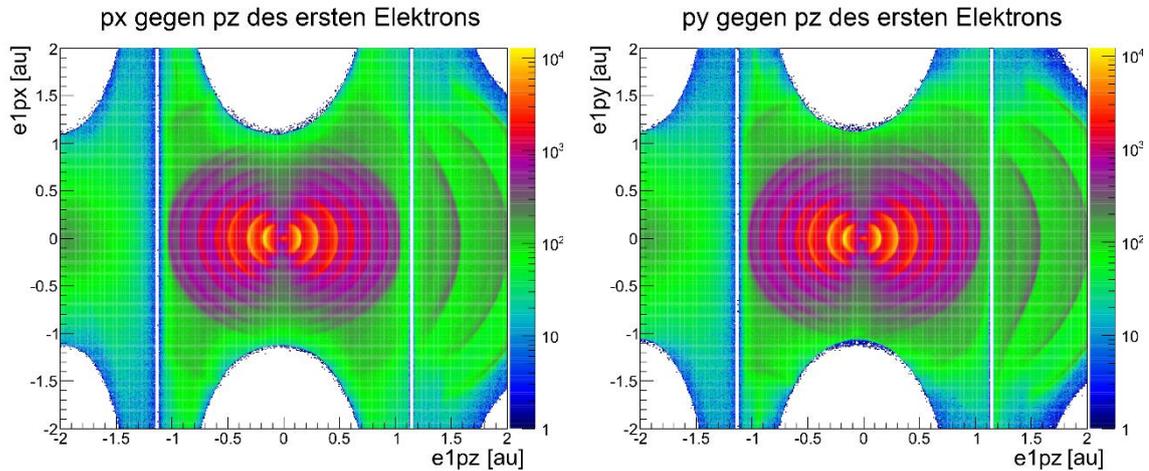


Abbildung 4.4: Die Projektion der Helium-Photoelektronen-Impulskugeln bei Energien zwischen 0,4 und 75,4 eV auf die x-z-Ebene (links) und die y-z-Ebene (rechts). Während die Projektion in der x-z-Ebene schon sehr gut aussieht, ist in der y-z-Ebene noch eine leichte Verzerrung zu sehen, die später korrigiert werden muss.

4.4.3 Kinetic Energy Release gegen $\cos(\theta)$

In einigen der folgenden Graphen soll die geforderte Rotations- oder Kugelsymmetrie ausgenutzt werden, um die Kalibrierung zu vereinfachen, weswegen es sinnvoll ist, in Kugelkoordinaten zu wechseln. Abbildung 4.5 zeigt dazu eine bildliche Darstellung der beiden Winkel ϕ und θ in Relation zu den bereits verwendeten kartesischen Koordinaten x, y und z. ϕ gibt demnach den Azimutwinkel in der x-y- und damit in der Detektorebene an, wohingegen θ den Polarwinkel zwischen dem Anfangsimpuls des Teilchens und der in diesem Fall inversen Flugzeitrichtung bzw. der elektrischen Feldachse beschreibt.

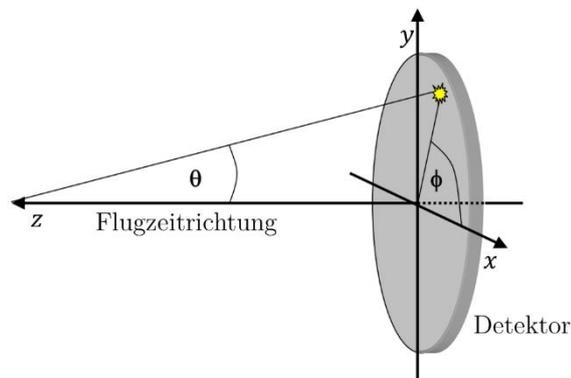


Abbildung 4.5: Darstellung der Winkel ϕ und θ in einem kartesischen Koordinatensystem mit eingezeichnetem Detektor. Zu beachten ist, dass der eingezeichnete Winkel θ nicht der Trajektorie des

beobachteten Teilchens entspricht, sondern der Orientierung des Anfangsimpulses in Bezug auf die Flussrichtung des elektrischen Feldes. [Modifikation von San09 Abbildung 4.6; Vgl.: Ris14, 23].

Der Kinetic Energy Release (KER) ist die durch die Coulomb-Explosion freiwerdende Energie, die von den Ionen getragen wird und eine kugelsymmetrische Größe. Sie kann über den Impulsbetrag der teilnehmenden Teilchen berechnet werden.

$$KER = \sum_{i=1}^3 \frac{|p_{1,i}|^2}{2m_1} + \sum_{i=1}^3 \frac{|p_{2,i}|^2}{2m_2} \quad (4.31)$$

Wird diese Energie gegen den $\cos(\theta)$ aufgetragen, kann die Abhängigkeit der berechneten Werte dieser Energie vom Polarwinkel θ veranschaulicht werden. Der Graph gibt daher Aufschluss darüber, ob die berechneten Werte für die Energie und damit für die Beträge der Impulse unabhängig vom Winkel zur Spektrometerachse sind, unter dem die Ionen gestartet sind. Er spiegelt also im Wesentlichen das Verhältnis zwischen den berechneten Werten des z-Impulses und denen des xy-Impulses (radialen Impulses) wider. Abbildung 4.7 zeigt auf der rechten Seite am Beispiel des N_2 -KERs einen solchen Graphen. Dass der KER gegen den Kosinus des Winkels θ und nicht gegen θ selbst aufgetragen wird, hat statistische Gründe und sorgt dafür, dass die *Ereignisse* gleichmäßiger verteilt dargestellt werden.

4.4.4 Kinetic Energy Release gegen ϕ

Ganz ähnlich zu dem KER gegen $\cos(\theta)$ Graphen stellt der KER gegen ϕ Graph das Verhältnis der berechneten Werte der x- gegen die der y-Impulse dar, denn in ihm wird die berechnete Energie gegen den Azimutwinkel auf dem Detektor aufgetragen. Sind die Nullpunkte und andere Spektrometerparameter richtig gewählt, macht es für die berechnete Energie keinen Unterschied, unter welchem Winkel ϕ das Teilchen detektiert wurde und es ist eine waagerechte Linie in dem Graphen zu sehen. Ist allerdings der Nullpunkt verschoben oder die x- und y-Richtung werden falsch gestreckt, so ergeben sich verschiedene wellenartige Strukturen in diesem Graphen, die in Abbildung 4.6 zu sehen sind.

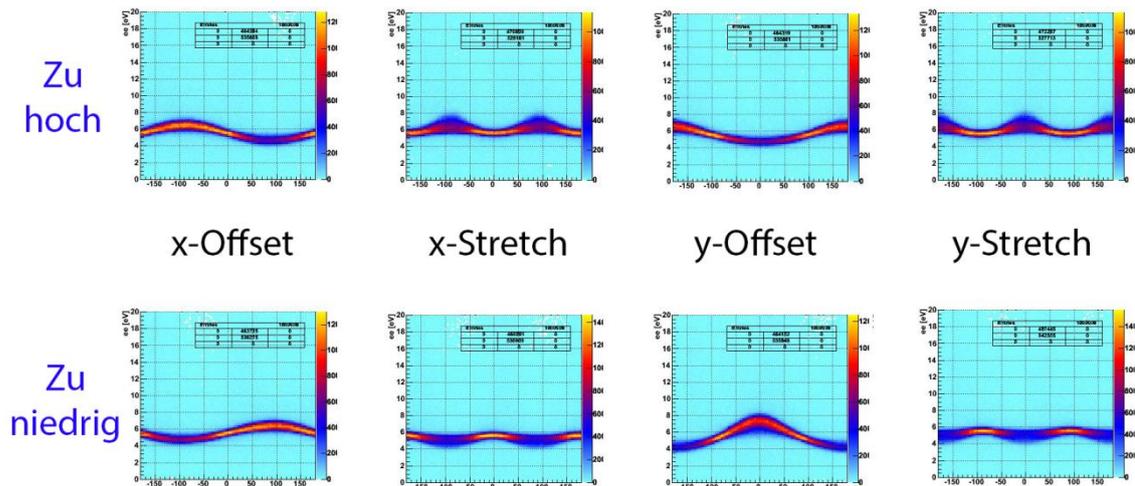


Abbildung 4.6: Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die KER gegen ϕ (Winkel auf dem Detektor) Linie [Vgl.: Ris14, 24].

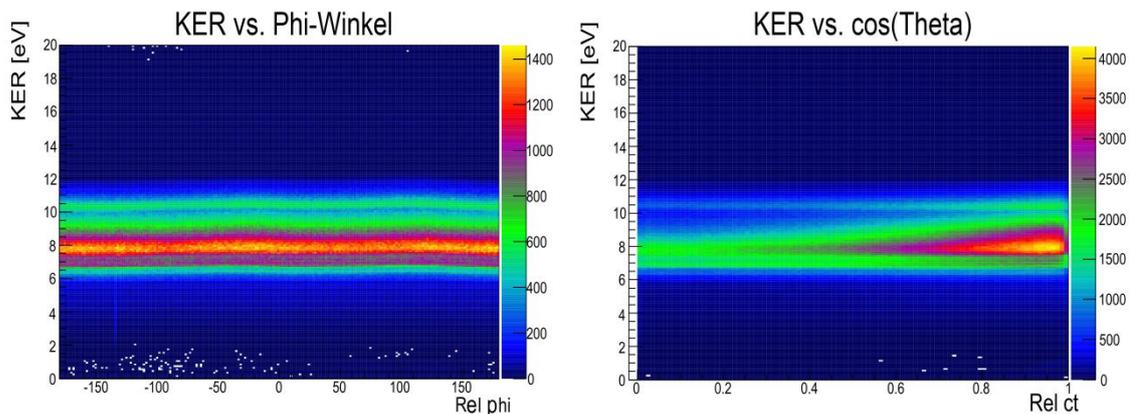


Abbildung 4.7: Stickstoff-KER gegen die beiden Winkel ϕ (links) und $\cos(\theta)$ (rechts) in dieser Auswertung [Vgl.: Ris14, 24].

Anhand dieser Graphen können die Werte der sogenannten *Stretchfaktoren* oder *Streckungsfaktoren* in x- und y-Richtung bestimmt werden. Diese Faktoren stauchen und strecken die berechneten Impulse, bis möglichst keine Abhängigkeit von den Winkeln θ und ϕ zu sehen ist. Begonnen wird dabei mit der Anpassung dieser Faktoren, sodass keine Wellen mehr im KER gegen ϕ Graph zu sehen sind. Danach werden beide Orte gleichmäßig so gestreckt oder gestaucht, dass der KER gegen $\cos(\theta)$ eine gerade Linie darstellt. Die Streckungsfaktoren sind Teil der Kalibrierung im folgenden Kapitel.

4.5 Kalibrierung

Wie jedes Messinstrument muss auch ein COLTRIMS-Aufbau kalibriert werden, damit aus den aufgezeichneten Signalen die richtigen Werte für die gemessenen Impulse berechnet werden. Ein Teil dieser Kalibrierung erfolgt mit Hilfe automatisierter Algorithmen, die zum Beispiel die Abhängigkeit der Zeitsumme der Anodensignale vom Detektionsort auf dem Detektor herausrechnen. Andere Parameter, wie Ortsnullpunkte und das angelegte elektrische Feld, müssen von Hand kalibriert werden. Dies geschieht mit Hilfe eines bekannten Aufbruchs, wie zum Beispiel des Stickstoff-Aufbruchs $h\nu + N_2 \rightarrow N^+ + N^+ + 2e^-$, bei dem vor allem der KER gut bekannt ist, einer Helium-Kalibrierungsmessung, bei der Elektronen einer bestimmten Energie erzeugt werden und den oben vorgestellten Graphen. In Tabelle 4.1 sind alle von Hand einzustellenden Parameter aufgelistet.

Parameter		Einfluss auf	Graphen
Ionen			
$E_I - \text{Feld}$	Beschleunigung der Ionen	$p_{z,rel} / p_z / KER$	KER Vergleich mit Literaturwert bei $\Delta x = p_{y,rel} = 0$
$l - \text{Länge}$	Beschleunigungsstrecke der Ionen	p_z / KER	KER vs. $\cos(\theta)$
v_{jet}	Geschwindigkeit der Moleküle im Jet	$p_{y,rel} / p_y / KER$	Theoretische Abschätzung
$x_{0,I}$	Verschiebung des Reaktionsortes in x	p_x	KER vs. ϕ
$y_{0,I}$	Verschiebung des Reaktionsortes in y	p_y	KER vs. ϕ
$t_{0,I}$	Verschiebung der Flugzeit	p_z	KER vs. $\cos(\theta)$
$x_I \text{ Stretch}$	Strecken des gemessenen Ortes in x	KER	KER vs. ϕ
$y_I \text{ Stretch}$	Strecken des gemessenen Ortes in y	KER	KER vs. ϕ
$p_I \text{ Stretch}$	Strecken des berechneten Impulses	KER	KER Vergleich mit Literaturwert
Elektronen			
$E_e - \text{Feld}$	Beschleunigung der Elektronen	$p_z / e\text{Energie}$	$e\text{Energie}$ vs. $\cos(\theta)$
$e - \text{Länge}$	Beschleunigungsstrecke der Elektronen	$p_z / e\text{Energie}$	$e\text{Energie}$ vs. $\cos(\theta)$
$B - \text{Feld}$	Gyrationsbeschleunigung der Elektronen	$p_x / p_y / e\text{Energie}$	Wiggle
$x_{0,e}$	Verschiebung des Reaktionsortes in x	$p_x / p_y / e\text{Energie}$	x-Fish
$y_{0,e}$	Verschiebung des Reaktionsortes in y	p_x / p_y	y-Fish
$t_{0,e}$	Verschiebung der Flugzeit	p_z	Wiggle
$x_e \text{ Stretch}$	Strecken des gemessenen Ortes in x	$e\text{Energie}$	$e\text{Energie}$ vs. ϕ
$y_e \text{ Stretch}$	Strecken des gemessenen Ortes in y	$e\text{Energie}$	$e\text{Energie}$ vs. ϕ
$p_e \text{ Stretch}$	Strecken des berechneten Impulses	$e\text{Energie}$	$e\text{Energie}$ Vergleich mit Literaturwert

Tabelle 4.1: Übersicht der von Hand anzupassenden Parameter, ihr Einfluss auf Messgrößen und anhand welcher Graphen dieser Einfluss sichtbar ist.

Ziel der Kalibrierung ist es, alle aufgelisteten Parameter so zu variieren, dass der berechnete KER dem erwarteten entspricht und im ϕ und $\cos(\theta)$ Winkel gleichmäßig verteilt ist. Außerdem müssen die Impulssummen um die Null herum liegen und die Impulskugeln möglichst exakt rund sein. Für die Elektronen gilt entsprechend das Gleiche für die Elektronenenergien und die Impulskugeln.

Da die meisten Messgrößen von mehr als nur einem dieser Parameter abhängen, ist es nicht ohne Weiteres möglich, jeden dieser Parameter der Reihe nach zu optimieren. Vielmehr erfordert es einen iterativen Prozess des Sich-Herantastens zu einer möglichst guten Kombination aller Parameter. Dennoch gibt es einige Parameter, die zu Beginn an besser einzustellen sind als andere und damit einen guten Anfangspunkt darstellen.

4.5.1 Elektronen

4.5.1.1 B-Feld

Um die Stärke der magnetischen Flussdichte zu bestimmen, kann ausgenutzt werden, dass alle Elektronen eine Gyrationbewegung ausführen, die unabhängig von ihrer Energie immer nach derselben Zeitspanne wieder durch den x-y-Nullpunkt geht. Diese Gyrationperiode ist nur abhängig von der magnetischen Flussdichte. Wird also der Abstand des Detektionsortes der Elektronen vom Nullpunkt gegen ihre Flugzeit aufgetragen, so zeigt der entstehende Graph, der in Abbildung 4.8 zu sehen ist, in periodischen Abständen Knoten. Der Abstand zwischen zwei dieser Knoten ist die Gyrationperiode und erlaubt das Ausrechnen des korrekten Wertes für B über:

$$T_g = \frac{2\pi m_e}{eB} \quad (4.32)$$

$$B = \frac{2\pi m_e}{eT_g} \quad (4.33)$$

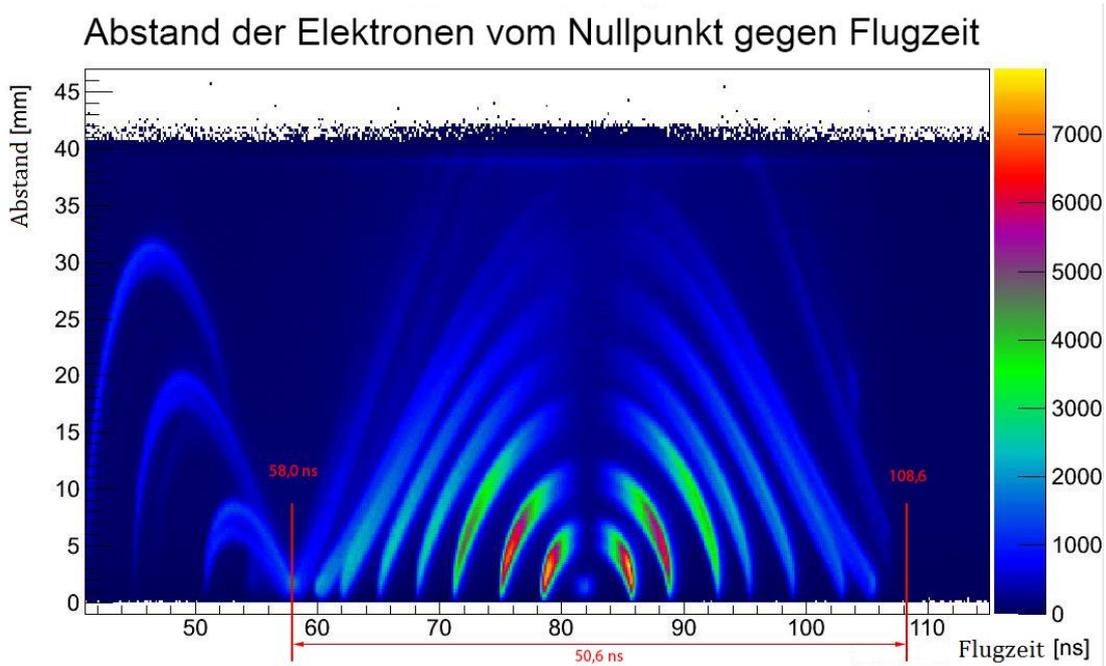


Abbildung 4.8: Abstand gegen Flugzeit-Graph aus der Helium Kalibrierung mit Elektronen-Energien zwischen 0,4 und 75,4 eV [Vgl.: Ris14, 25].

Aus den abgelesenen $50,6 \text{ ns}$ ergibt sich also eine magnetische Flussdichte von circa $7,06 \text{ Gs}$.

4.5.1.2 Nullpunkte in Ort und Zeit

Auch um die Nullpunkte in Ort und Zeit zu bestimmen, ist solch ein Graph sehr hilfreich, denn die Knoten, die nach jeder Gyrationperiode entstehen, entsprechen gerade dem physikalischen Nullpunkt auf dem Detektor. Die x- und y-Offsets können daher direkt an den Ortskoordinaten dieser Knoten abgelesen werden. Um diese Koordinaten besser ablesen zu können, wird nicht in einem Graphen der Abstand des Auftreffortes vom Nullpunkt gegen die Flugzeit aufgetragen, sondern in zwei Graphen einmal die x- und einmal die y-Komponente des Auftreffortes. In diesen Graphen entspricht die Lage der Knoten gerade den jeweiligen Komponenten des Nullpunktes. Der Flugzeit-Nullpunkt kann aus der Position des ersten Knotens und der bekannten Gyrationperiode bestimmt werden, denn bei der Zeit $t = 0$ müssen ebenfalls alle Elektronen in der Mitte des Detektors gewesen sein. Deswegen muss der erste sichtbare Knoten genau bei einem Vielfachen der Gyrationperiode liegen. Abbildung 4.9 zeigt einen solchen Graphen mit bereits richtig eingestelltem x- und Flugzeitnullpunkt.

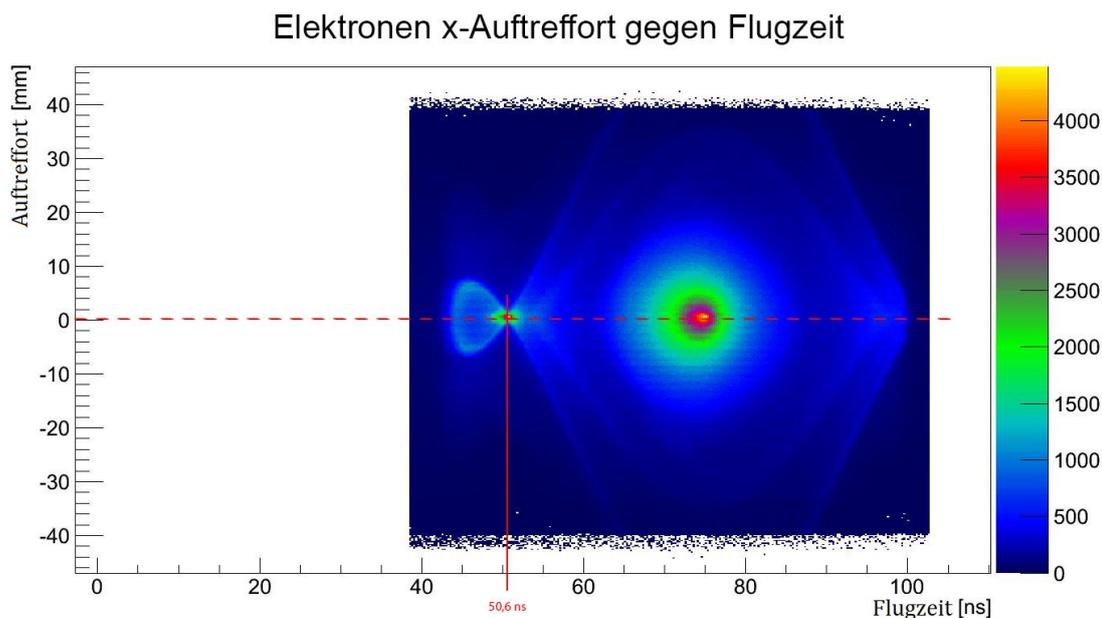


Abbildung 4.9: x-Komponente des Auftreffortes der Elektronen gegen ihre Flugzeit aus dem Stickstoff-Stickstoff Aufbruch.

4.5.1.3 Streckungsfaktoren

Sind die Nullpunkte eingestellt, können mit Hilfe des Graphen *Energie gegen ϕ -Winkel* die Streckungsfaktoren in x - und y -Richtung eingestellt werden. Vergleiche dazu Abbildung 4.6.

4.5.1.4 E-Feld und Spektrometerlänge

Der Wert für das elektrische Feld lässt sich leichter für die Ionen berechnen, weswegen das Ionen-E-Feld einen guten Anfangswert darstellt, sollte es bereits berechnet worden sein. Aufgrund verschiedener Asymmetrien und Näherungen kann es trotzdem von Nöten sein, für die Berechnung der Elektronen-Impulse einen Wert für die elektrische Feldstärke zu wählen, der leicht von dem bei den Ionen verwendeten Wert abweicht, auch wenn dies in einem idealen Spektrometer nicht der Fall wäre. Um diesen Wert zu optimieren, werden die Spektrometerlänge und die Feldstärke anhand des Energie-gegen- $\cos(\theta)$ -Graphen zusammen variiert, bis eine möglichst gerade Energie-Linie zu sehen ist.

4.5.1.5 Impulsstreckungsfaktor

Mit dem p_e *Stretch*-Faktor lässt sich schließlich die berechnete Elektronenenergie der gemessenen Helium-Photoelektronen auf den vorhergesagten Wert schieben.

4.5.2 Ionen

4.5.2.1 Jetgeschwindigkeit v_{jet}

Die Geschwindigkeit mit der sich die Moleküle im Gasjet fortbewegen wurde in Kapitel 3.3.1 bereits abgeschätzt und kann als erster Wert für v_{jet} verwendet werden.

4.5.2.2 E-Feld

Um den Wert für das E-Feld zu bestimmen, betrachtet man sich den in Relativkoordinaten berechneten KER von Stickstoff bei $\cos(\theta) > 0,99$, was bedeutet, dass fast ausschließlich Teilchen berücksichtigt werden, die genau auf den Detektor zu- bzw. weggeflogen sind. Diese Teilchen besitzen annähernd keinen Impuls in x- oder y-Richtung und ihr KER wird im Wesentlichen durch den z-Impuls bestimmt. Der relative z-Impuls hängt, wie in Kapitel 4.6.2.1 näher erläutert, allerdings lediglich von der Stärke des elektrischen Feldes ab und kann daher gut dazu verwendet werden, die Stärke des angelegten elektrischen Feldes zu bestimmen. Diese Feldstärke kann später als gegeben angenommen werden und muss nicht weiter variiert werden. Abbildung 4.10 zeigt den mit der final gewählten Feldstärke berechneten KER der auf den Detektor zufliegenden Teilchen.

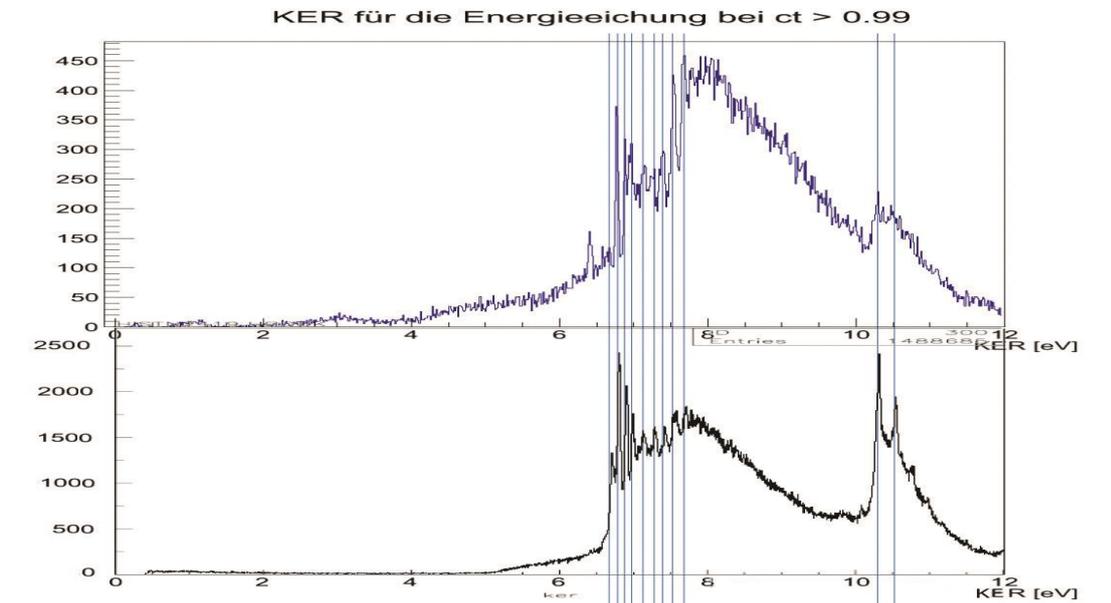


Abbildung 4.10: Der im Rahmen dieser Arbeit gemessene Stickstoff KER (oben in blau) im Vergleich zu experimentellen Daten von N. A. Cherepkov *et al.* [CheSeSc09] (unten in schwarz) [Vgl.: Ris14, 22].

4.5.2.3 Nullpunkte im Ort

Die Ortsnullpunkte der Ionen können mit Hilfe der Summenimpulse bestimmt werden. Ist der Nullpunkt richtig gewählt, addieren sich die Impulse des ersten und des zweiten Ions wegen der Impulserhaltung in jeder Komponente zu Null auf. Ist

der Nullpunkt hingegen leicht verschoben, hat entweder der positive Impuls einen nominell zu großen Wert und der negative einen zu kleinen oder umgekehrt. In beiden Fällen wird die Summe von Null abweichen, einmal nach oben und einmal nach unten. Durch das Verschieben der Nullpunkte der jeweiligen Achsen können so die Summenimpulse gezielt auf die Null geschoben werden (siehe Abbildung 4.15). Bei der y-Koordinate muss zudem beachtet werden, dass der Auftreffort der Ionen in der y-Richtung durch die Jet-Geschwindigkeit verschoben wird, da die Teilchen während der gesamten Zeit neben ihrer durch das elektrische Feld hervorgerufenen Bewegung weiterhin auch die gleichförmige Bewegung durchführen, die sie vorher in dem Gasjet ausgeführt haben. Der y-Auftreffpunkt jedes Ions wird daher mit

$$\Delta y = t_{of_{Ion}} \cdot v_{Jet} \quad (4.34)$$

korrigiert. Für die Überprüfung der Nullpunkte in Ortsrichtung können zusätzlich die KER vs. ϕ und KER vs. $\cos(\theta)$ Graphen, wie in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 zu sehen, betrachtet werden.

4.5.2.4 Nullpunkt in der Zeit und Spektrometerlänge

Die Nullpunktverschiebung in Flugzeitrichtung orientiert sich an dem Nullpunkt der Elektronen, kann aber aufgrund der unterschiedlichen Nachbeschleunigung und anderen Ausleseelektronik Unterschiede aufweisen. Zusammen mit der Spektrometerlänge wird der Zeitnullpunkt variiert, bis die z-Komponente des Summenimpulses auf der Null liegt und die Impulskugeln möglichst symmetrisch sind. Durch die dadurch veränderte Flugzeit der Teilchen, müssen einige der oberen Schritte erneut durchgeführt werden. Auf diese Weise nähert man sich schrittweise der endgültigen Konfiguration.

4.5.2.5 Streckungsfaktoren

Wird die Energie gegen den $\cos(\theta)$ aufgetragen, befinden sich bei -1 und 1 die *Ereignisse*, deren Teilchen hauptsächlich einen Impuls in z-Richtung tragen und dazwischen jene mit einen Impuls hauptsächlich in x- oder y-Richtung. Die Streckungsfaktoren können nun so eingestellt werden, dass keine Abhängigkeit des Winkels mehr übrig bleibt.

Der Impulsstreckungsfaktor sollte eigentlich nicht benötigt werden, falls alle anderen Parameter perfekt eingestellt sind, kann aber dazu verwendet werden, die berechnete kinetische Energie auf den Literaturwert zu schieben, sollte diese nicht gänzlich stimmen.

4.6 Angewandte Korrekturen

Da in der Realität niemals ein perfekt homogenes Feld vorliegt, sind die Berechnungen der Impulse nur eine Näherung und benötigen normalerweise gewisse Korrekturen. Dazu kann an verschiedenen Stellen angesetzt werden.

4.6.1 3D-Elektronen-Impulskorrektur

Bei den Elektronen gibt es im Wesentlichen zwei Faktoren, die die Inhomogenität ausmachen. Zum einen ist anzunehmen, dass das Feld zwar relativ gut rotations-symmetrisch, allerdings die Feldstärke in radialer Richtung nicht konstant ist. Zum anderen ist anzunehmen, dass einige der Elektronen so dicht an den Ionendetektor herankommen, dass sie den schwachen Felddurchgriff des Detektorfeldes durch das Trenngitter (ein feines Metallgitter mit einer Maschenbreite von $150\ \mu\text{m}$ und einer Transmission von 80%), welches Bereiche unterschiedlicher Felder trennt, spüren und von diesem reflektiert werden. Um zu überprüfen, was für einen Unterschied dieser Felddurchgriff macht, wurde eine Elektronenmessung mit eingeschaltetem und eine mit ausgeschaltetem Ionendetektor durchgeführt, bei der keine Spannung zwischen der Oberseite der Ionen-MCP und dem Trenngitter angelegt wurde. Idealerweise sollte kein Einfluss auf die Elektronenflugzeitverteilung zu sehen sein, doch Abbildung 4.11 weist deutliche Unterschiede auf.

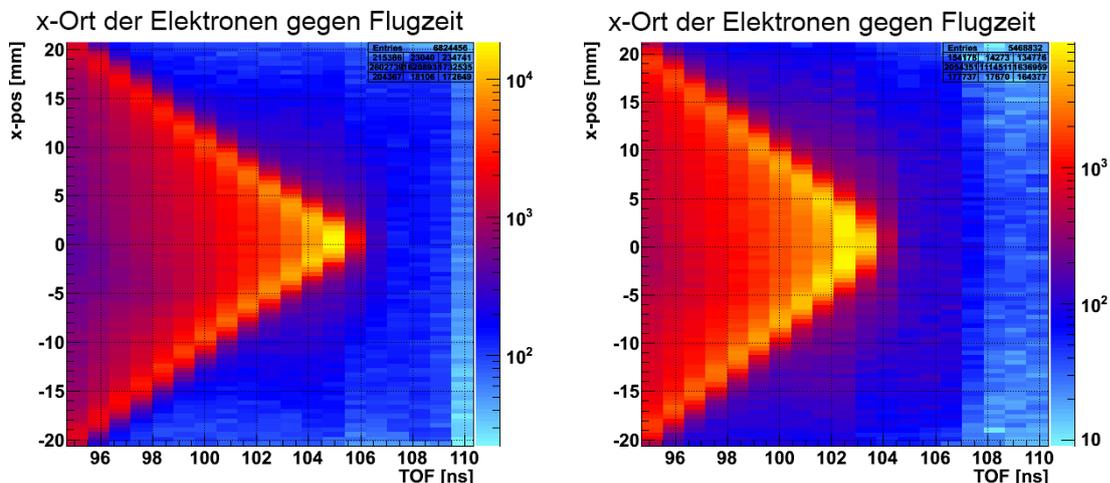


Abbildung 4.11: Maximale Flugzeit der Elektronen bei ausgeschaltetem (links) und eingeschaltetem Ionendetektor (rechts). Die Verformung der Flugzeit ist auf einen Felddurchgriff des Ionendetektors zurückzuführen, der auf ihn zubewegte Elektronen reflektiert.

Solche Effekte analytisch auszugleichen, ist sehr schwierig. Um die Elektronen zu korrigieren, wurden deshalb sogenannte *Look-up*-Tabellen erstellt, die einen gemessenen Wert mit einem theoretischen Wert verbinden und ihn somit heuristisch korrigieren. Für diese *Look-up*-Tabellen wurde Helium bei verschiedenen Photonenenergien ionisiert und die entstehenden Photoelektronen gemessen. Da die benötigte

Ionisationsenergie für Helium bekannt ist, war bei jeder Messung die Energie, die die Elektronen theoretisch haben sollten, ebenfalls bekannt.

Weiterhin wurde der Raumwinkel in kleine Bereiche unterteilt und in jedem der 1080 Bereiche (36 ϕ Winkelbereiche x 30 $\cos(\theta)$ Bereiche) wurde über die gemessenen Impulse gemittelt und der Mittelwert notiert. Da auch die theoretische Energie bekannt ist, kann jeder Bereich so gestreckt oder gestaucht, also mit einem skalaren Faktor multipliziert werden, dass die gemessene Energie der theoretischen entspricht. Für die Impulskorrektur bedeutet dies:

$$E_{theoretisch} = \frac{p_{theoretisch}^2}{2m} \Rightarrow p_{theoretisch} = \sqrt{2mE_{theoretisch}} \quad (4.35)$$

$$p_{korrigiert} = p_{gemessen \text{ in Raumwinkel } ij} \cdot \frac{p_{theoretisch}}{p_{gemittelt \text{ in Raumwinkel } ij}} \quad (4.36)$$

Anschaulich wird also mit Hilfe von Helium eine Impulskugel erzeugt, deren Form genau bekannt ist, und eine Impulskugel gemessen, die von dieser Form abweicht. Die gemessene Impulskugel wird dann, wie in Abbildung 4.12 zu sehen, in jedem Raumwinkelbereich radial gestreckt oder gestaucht, bis sie die Form hat, die sie theoretisch haben sollte.

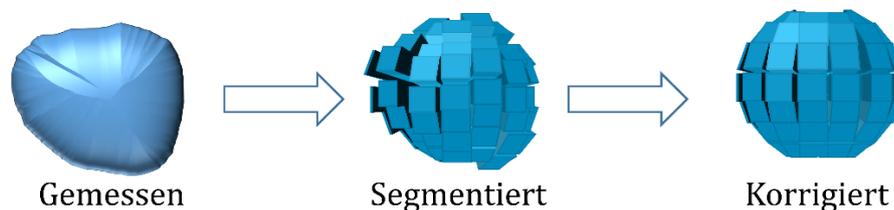


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der 3D Impulskorrektur. Die gemessene Impulskugel wird nach den Winkeln ϕ und θ in Raumwinkelabschnitte unterteilt und jeder Abschnitt kann genau auf den theoretischen Wert gestreckt werden.

Da aber der Einfluss der Inhomogenität sehr stark von dem Weg des Elektrons abhängt, wirkt es sich nicht nur auf verschiedene Raumwinkelbereiche unterschiedlich aus, sondern auch auf unterschiedliche Energien unterschiedlich stark. Deswegen wurden zehn solcher Impulskugeln mit Helium mit Elektronenenergien von 0,4; 1,4; 3,4; 5,4; 8,4; 12,4; 15,4; 35,4; 55,4 und 75,4 eV aufgenommen. Jeder Impuls aus der späteren echten Messung kann also in Abhängigkeit der zwei Winkel, unter denen er gemessen wurde, sowie der ihm zugehörigen Energie korrigiert werden. Ein Problem dieser Methode ist, dass die Kontinuität der Messgrößen zerstört wird, da ein Wert beim Winkel 29,99° anders gestreckt wird als ein Wert bei 30,00°. Um dies zu umgehen, wird ein interpolierter Streckungsfaktor für jeden einzelnen Impuls aus den ihn umgebenden acht Bereichen berechnet. Es wird dafür der für

einen Bereich gespeicherte Wert als richtig für die Mitte dieses Bereiches angenommen und zuerst aus den vier Bereichen einer Impulskugel unter dem gemessenen Impuls der Streckungsfaktor für die ϕ - θ -Winkelkombination auf dieser Impulskugel berechnet. Anschließend wird der entsprechende Streckungsfaktor für die Impulskugel oberhalb des gemessenen Impulses berechnet und schließlich zwischen diesen beiden Werten interpoliert.

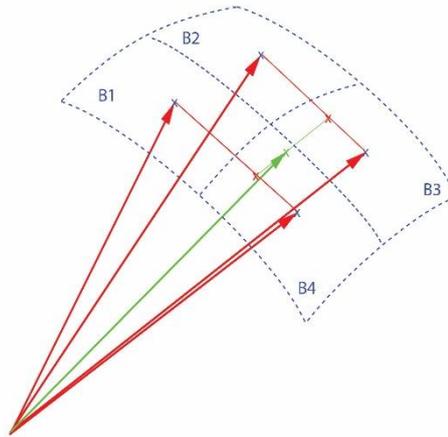


Abbildung 4.13: Schematische Berechnung des Korrekturfaktors auf einer Energieschale. Zuerst wird entsprechend des ersten Winkels zwischen B1 und B4 sowie zwischen B2 und B3 interpoliert, dann wird entsprechend dem zweiten Winkel zwischen diesen beiden Punkten interpoliert.

Das Ergebnis einer solchen Korrektur ist eine Elektronenenergie, die nicht mehr von den Winkeln ϕ und θ abhängt und in Abbildung 4.14 zu sehen ist.

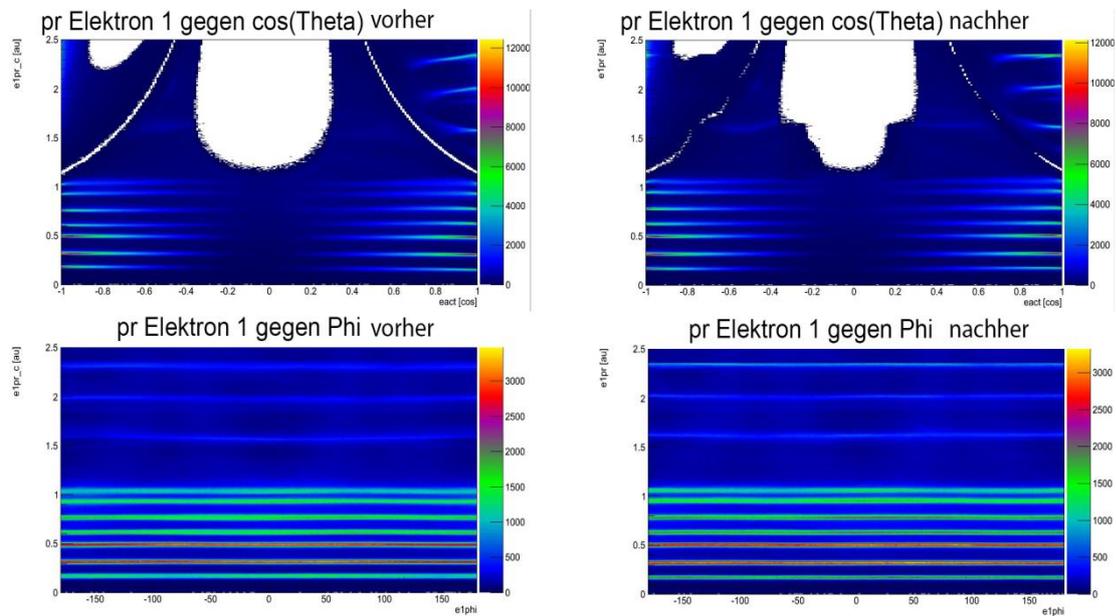


Abbildung 4.14: Vergleich der Impulsbeträge der Helium Photoelektronen in Abhängigkeit der Winkel $\cos(\theta)$ (oben) und ϕ (unten) vor und nach der Korrektur.

4.6.2 Ionen-Impulskorrektur

Anders als bei den Elektronen können bei den Ionen keine Teilchen genau bekannter Energie erzeugt werden, wodurch eine Look-up-Tabelle nicht so leicht erstellt werden kann. Die Korrektur der Ionen beschränkt sich daher auf kleinere analytische Modifikationen.

4.6.2.1 Relativkoordinaten

Die erste Korrektur besteht darin, die Energien, Winkel und Impulse nicht mehr im Laborsystem zu berechnen, sondern in Relativkoordinaten. Der Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, dass es im Prinzip keine Rolle mehr spielt, wo im Reaktionsvolumen die Reaktion stattgefunden hat. Dies wird deutlich, wenn man sich kurz die drei Richtungen anschaut, in denen die Reaktion im Reaktionsvolumen verschoben sein kann. Eine Verschiebung des Reaktionsortes innerhalb des Reaktionsvolumens entlang der x- oder y-Achse führt zu einer analogen Verschiebung beider Auftrefforte der Ionen auf dem Detektor. Dadurch ist die Differenz dieser Orte unabhängig von dem genauen Reaktionsort. Ebenso verhält es sich in Flugzeitrichtung. Dafür betrachten wir zwei gleiche Ionen, die mit entgegengesetzten Impulsen auseinanderfliegen, eines auf den Ionendetektor zu, das andere von ihm weg. Nach einer gewissen Zeit Δt wird das sich vom Detektor entfernende Ion durch das elektrische Feld vollständig abgebremst worden sein. Danach wird es weiter in Richtung Detektor beschleunigt und kommt nach erneut Δt wieder beim Reaktionsort an. In dieser Zeit hat es genau so viel Energie aufgenommen, wie es vorher in entgegengesetzter Richtung hatte und damit auch den nominell selben Impuls, nur dieses Mal auf den Detektor zu. Dies sind aber genau die Position und der Impuls, die das andere Teilchen zu Beginn der Reaktion hatte. Daher benötigt das zweite Ion jetzt noch genau die Flugzeit des ersten Ions bis zum Detektor. Die Zeitdifferenz zwischen beiden Ionen entspricht somit genau zweimal der Zeit, die das zweite Ion in dem elektrischen Feld benötigte, um vollständig abgebremst zu werden, und ist damit vom Reaktionsort unabhängig. Haben die Ionen unterschiedliche Massen oder Ladungen, ist die Rechnung etwas komplizierter. Aus der relativen Entfernung der Detektionsorte und der Zeitdifferenz zwischen den beiden Detektionen können nun die relativen Impulse berechnet werden und aus denen wiederum der KER. Für den Impuls in x-Richtung sieht das folgendermaßen aus:

$$S_{\text{erstes Teilchen}} + S_{\text{zweites Teilchen}} = x_1 - x_2 \quad (4.37)$$

$$S_{\text{erstes Teilchen}} = |\vec{v}_{x,1}| \cdot \text{tof}_1 = \frac{|\vec{p}_{x,1}|}{m_1} \cdot \text{tof}_1 \quad (4.38)$$

und

$$S_{\text{zweites Teilchen}} = |\vec{v}_{x,2}| \cdot \text{tof}_2 = \frac{|\vec{p}_{x,2}|}{m_2} \cdot \text{tof}_2 \quad (4.39)$$

$$|\vec{p}_1| = |\vec{p}_2| \quad (4.40)$$

$$x_1 - x_2 = |\vec{p}_{x,rel}| \left(\frac{\text{tof}_1}{m_1} + \frac{\text{tof}_2}{m_2} \right) = |\vec{p}_{x,rel}| \frac{m_2 \cdot \text{tof}_1 + m_1 \cdot \text{tof}_2}{m_1 m_2} \quad (4.41)$$

$$\Rightarrow |\vec{p}_{x,rel}| = \frac{m_1 m_2 \cdot (x_1 - x_2)}{m_2 \cdot \text{tof}_1 + m_1 \cdot \text{tof}_2} \quad (4.42)$$

Für den Impuls in y-Richtung geht dies ganz analog, nur dass zuerst die durch den Jet hervorgerufene Verschiebung abgezogen werden muss, wodurch sich folgende Formel ergibt:

$$|\vec{p}_{y,rel}| = m_1 m_2 \cdot \frac{(y_1 - y_2) - v_{jet}(\text{tof}_1 - \text{tof}_2)}{m_2 \cdot \text{tof}_1 + m_1 \cdot \text{tof}_2} \quad (4.43)$$

Für die z-Komponente gilt hingegen:

$$t_1 \cdot v_{0z,1} + \frac{1}{2} a_1 t_1^2 = Z_{\text{Reaktionsort}} \quad (4.44)$$

Mit t_1 als Flugzeit des ersten Ions.

$$t_{\text{umkehr}} = \frac{v_{0z,2}}{a_2} = \frac{|\vec{p}_{z,rel}|}{m_2} \cdot \frac{1}{a_2} = \frac{|\vec{p}_{z,rel}|}{m_2} \cdot \frac{m_2}{Eq_2} = \frac{|\vec{p}_{z,rel}|}{Eq_2} \quad (4.45)$$

Mit t_{umkehr} als die Zeit, die das vom Detektor wegfliegende Ion in dem elektrischen Feld benötigt, um vollständig abgebremst zu werden.

$$\tilde{t}_2 \cdot v_{0z,2} + \frac{1}{2} a_2 \tilde{t}_2^2 = Z_{\text{Reaktionsort}} \quad (4.46)$$

Mit \tilde{t}_2 als die Zeit, die das zweite Ion nach $2t_{\text{umkehr}}$ noch braucht, um auf den Detektor zu gelangen.

$$t_2 = 2t_{\text{umkehr}} + \tilde{t}_2 \Rightarrow \tilde{t}_2 = t_2 - 2t_{\text{umkehr}} \quad (4.47)$$

Mit t_2 als die für das zweite Ion gemessene Flugzeit.

Gleichsetzen von $Z_{\text{Reaktionsort}}$ und Einsetzen von \tilde{t}_2 ergibt:

$$\begin{aligned}
 t_1 \cdot v_{0z,1} + \frac{1}{2} a_1 t_1^2 &= \tilde{t}_2 \cdot v_{0z,2} + \frac{1}{2} a_2 \tilde{t}_2^2 \\
 &= (t_2 - 2t_{umkehr}) \cdot v_{0z,2} + \frac{1}{2} a_2 (t_2 - 2t_{umkehr})^2
 \end{aligned}
 \tag{4.48}$$

Ersetzen von $v_{0z,i}$ durch $|\vec{p}_{z,rel}|/m_i$ und a_i durch Eq_i/m_i sowie einige Umformungen ergeben:

$$|\vec{p}_{z,rel}| = \frac{1}{2} E \frac{t_2^2 q_2 m_1 - t_1^2 q_1 m_2}{t_1 m_1 + t_2 m_2}
 \tag{4.49}$$

Aus diesen Relativimpulsen kann der KER über

$$KER_{rel} = \frac{2 \cdot \vec{p}_{rel}^2}{2\mu} = \frac{\vec{p}_{rel}^2}{\mu}
 \tag{4.50}$$

berechnet werden, wobei μ die reduzierte Masse ist.

4.6.2.2 Einzelimpulse

Werden für die weitere Auswertung trotzdem noch die Einzelimpulse benötigt, können diese mit Hilfe der Impulssummen korrigiert werden. Dazu werden diese in Abhängigkeit der Impulsdifferenzen aufgetragen, was meist zu leicht gekrümmten Linien führt. Die Impulssummen können als Funktion der Impulsdifferenzen aufgefasst und als solche genähert werden. Dadurch kann jedem *Ereignis* in Abhängigkeit der Impulsdifferenzen eine Korrektur der Impulssummen zugeordnet werden. Wie diese Korrekturen auf die beiden Einzelimpulse zu verteilen sind, ist nicht so leicht zu beantworten und kann von vielen, meist unbekanntem Faktoren abhängen. Es hat sich aber als praktikabel erwiesen, die Korrekturen zu gleichen Teilen auf beide Impulse zu verteilen. Dies scheint gerechtfertigt, da die größten Korrekturen bei den größten Impulsdifferenzen auftreten und in diesem Fall beide Ionen etwa den gleichen Weg durch das Spektrometer zurücklegen, nur auf verschiedenen Seiten. (Siehe Abbildung 4.15)

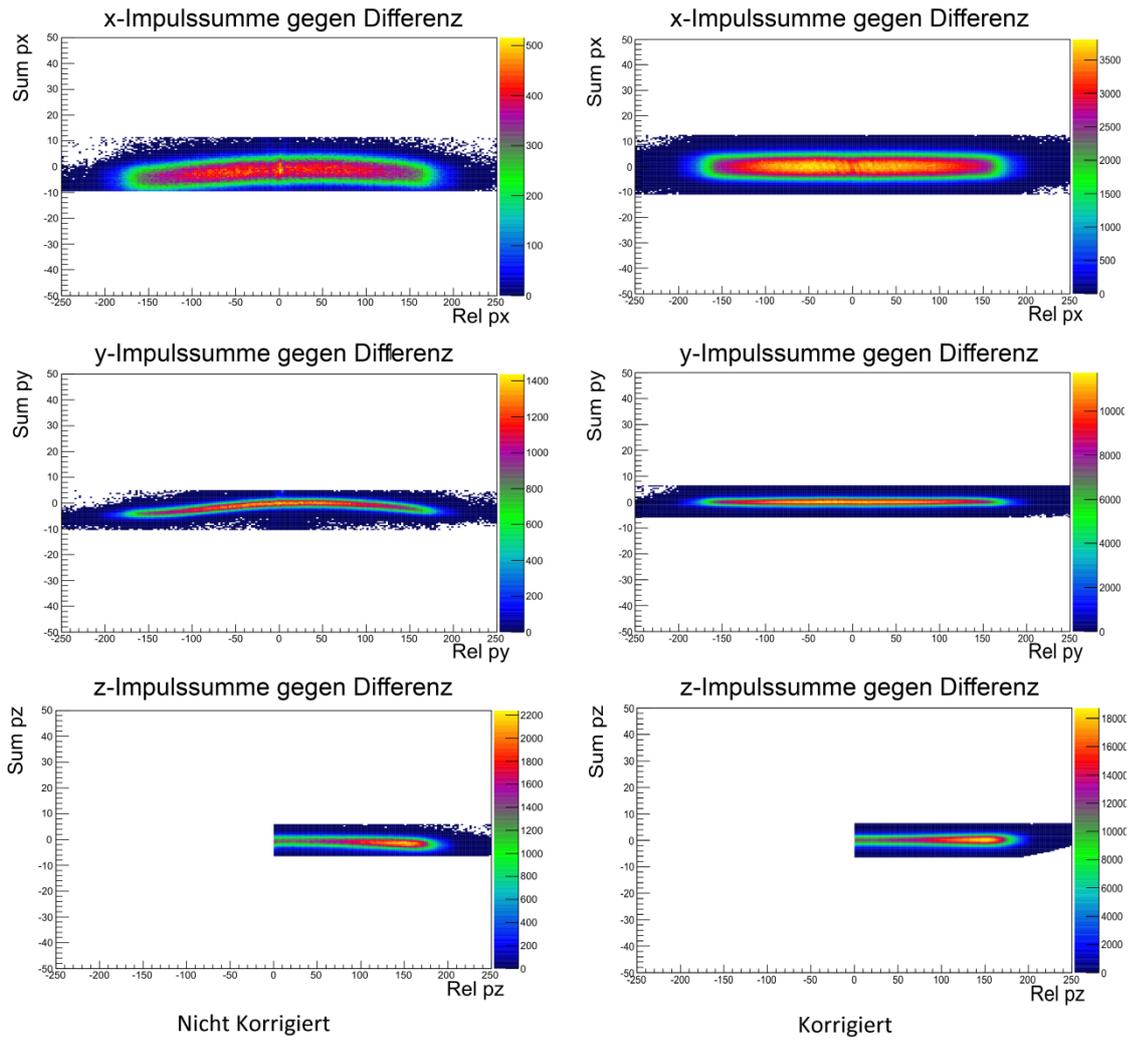


Abbildung 4.15: Vergleich der Impulssummen vor und nach der Korrektur in jeder Komponente.

4.7 Argon-Dimer

Auf die Ionen des zu untersuchenden Argon-Dimers wurden alle vorgestellten Korrekturen und Bedingungen an die Impulse angewendet, die helfen, die echten *Ereignisse* von dem Untergrund zu unterscheiden. Abbildung 4.16 zeigt einige Kontrollgraphen.

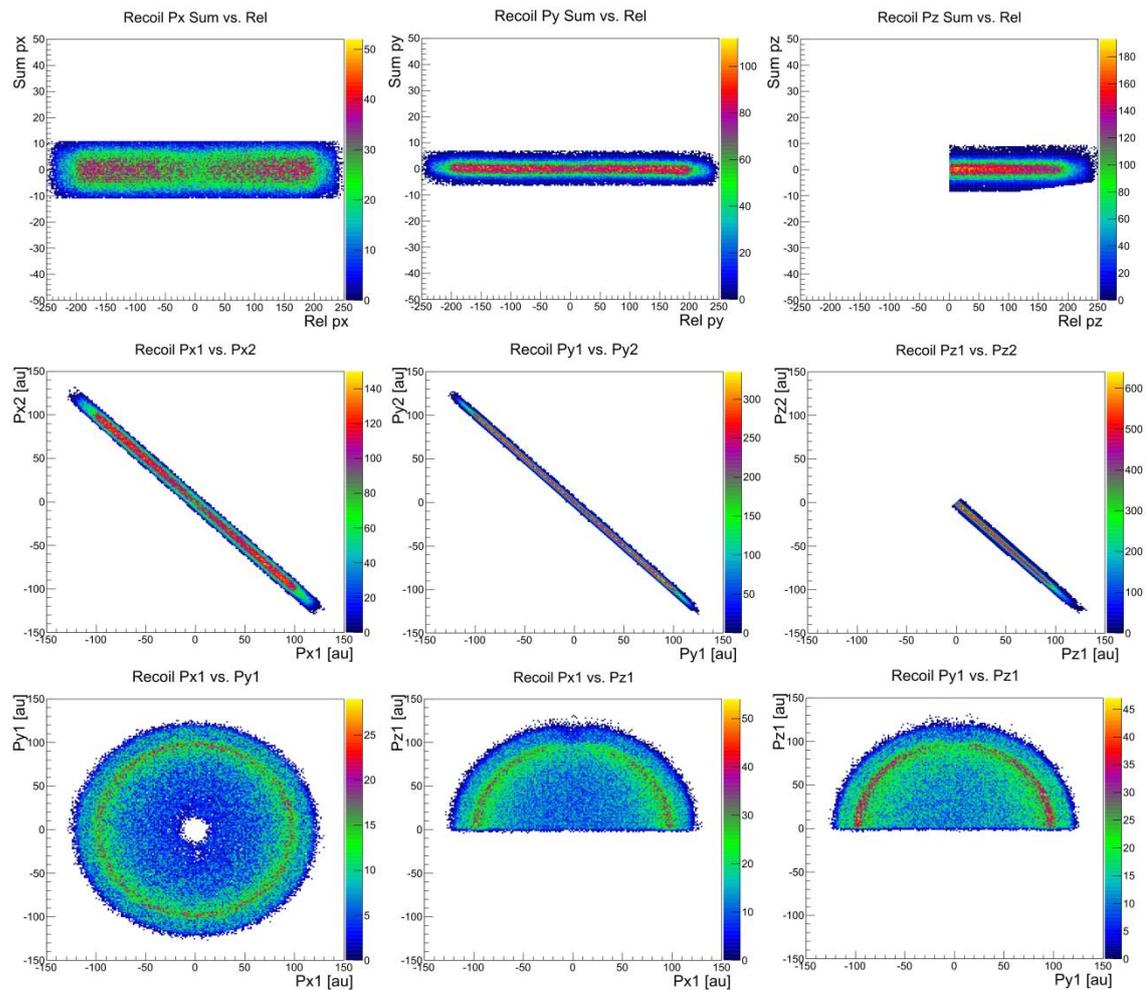


Abbildung 4.16: Summen- gegen Differenzenimpulse (oben), Verhältnis der einzelnen Impulskomponenten von dem ersten Ion zu denen des zweiten Ions (mittig) und Impulskugeln (unten) des Argon-Dimer-Aufbruchs.

Zusätzlich wurde ein kleiner Bereich aus der Mitte des $p_x p_y$ -Spektrums ausgeschnitten, da dort viele falsche *Ereignisse* lagen, die aus zufälligen Kombinationen von einzelnen Ionen mit reinem p_z -Impuls entstanden sind und die Bedingungen der Impulserhaltung zufällig erfüllten.

4.8 Fehleranalyse

Um die Ergebnisse wissenschaftlichen Arbeitens richtig interpretieren zu können, ist es wichtig, die Messgenauigkeit bzw. die zu erwartenden Fehler einschätzen zu können. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Messen von Ionen- und Elektronenimpulsen und der Berechnung der dazugehörigen Energien. Die dazugehörigen Messfehler können experimentell sehr gut abgeschätzt werden.

In dem zweiten Teil der Arbeit wird aus den Daten mit Hilfe eines vereinfachten Modells eine Zerfallsrate berechnet, was ein größeres Problem für die Fehleranalyse darstellt. Da keine festen Literaturwerte vorliegen, mit denen die Ergebnisse verglichen werden könnten, um einen Absolutfehler anzugeben, muss versucht werden, den Fehler anhand der Methodik abzuschätzen.

4.8.1 Energien und Impulse der Ionen und Elektronen

Die primäre Messgröße eines COLTRIMS-Aufbaus ist der Teilchenimpuls, weswegen ein konstanter Fehler Δp in den Impulsen angenommen wird. Die einfachste Methode, diese Ungenauigkeit zu bestimmen, besteht darin, Teilchen eines möglichst fest definierten Impulses zu messen und die Breite der gemessenen Impulsverteilung als Fehler anzunehmen. Damit ist die Auflösung konservativ eingeschätzt, da die Teilchen selbst eine gewisse Impulsverteilung besitzen und die gemessene Verteilung das Produkt aus dieser Impulsverteilung und der Auflösung ist. Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 zeigen diese Abschätzungen für die Ionenimpulse mit $0,44 \text{ au}$ und für die Elektronenimpulse mit $0,037 \text{ au}$.

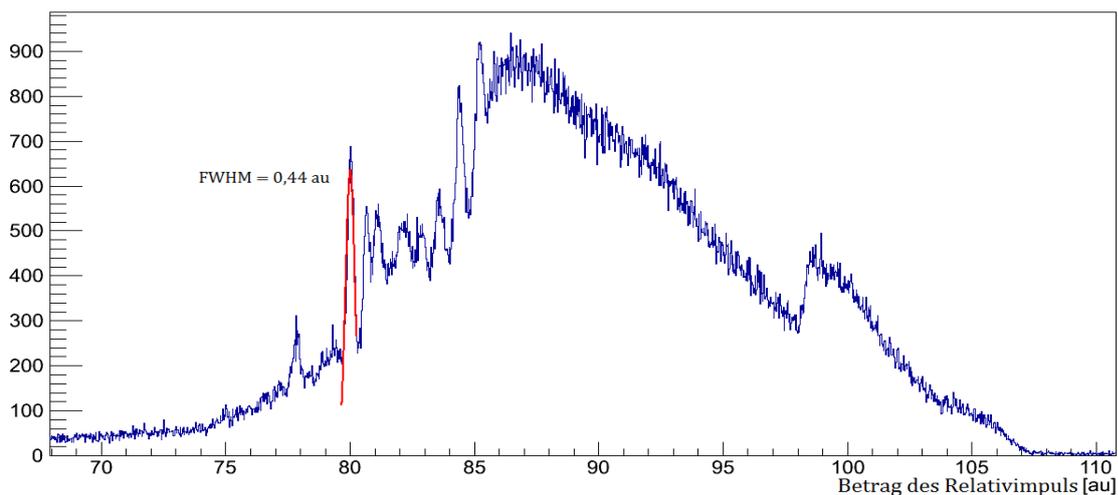


Abbildung 4.17: Abschätzung der Messfehler der Ionenimpulse anhand der Breite der gemessenen Impulsverteilung von diskreten Zuständen im Stickstoff-Stickstoff-Aufbruch. Berücksichtigt wurden ausschließlich *Ereignisse* mit $\cos(\theta) > 0,95$. [Vgl.: Ris14, 30]

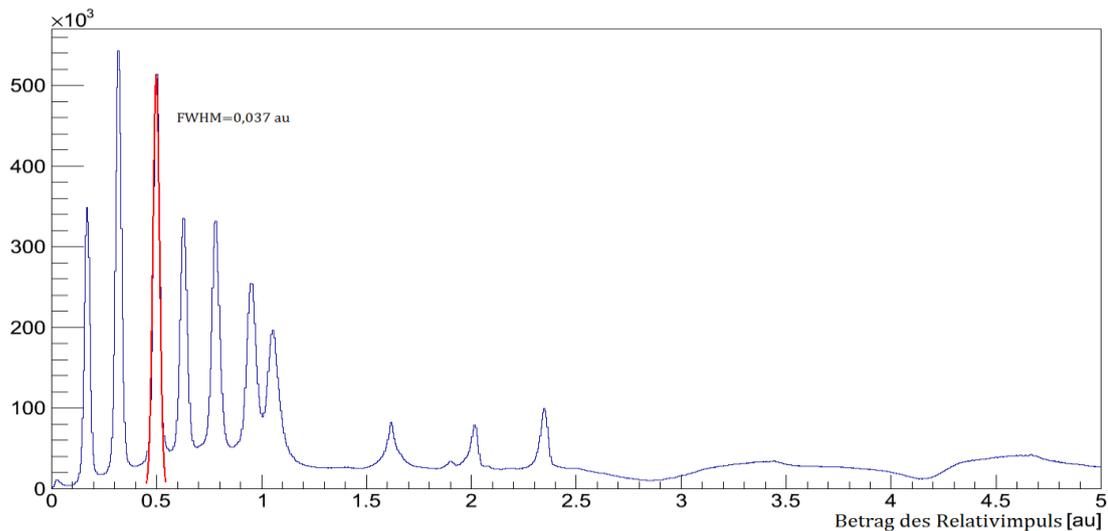


Abbildung 4.18: Abschätzung des Messfehlers der Elektronenimpulse anhand der Breite der gemessenen Impulsverteilung von Elektronen aus der Helium-Kalibrierungsmessung. [Vgl.: Ris14, 30]

Da sich die Energie nach

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (4.51)$$

aus den Impulsen berechnet, kann der Fehler in der Energie mit

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\partial(p^2/2m)}{\partial p} \Delta p\right)^2 + \left(\frac{\partial(p^2/2m)}{\partial m} \Delta m\right)^2} \approx \left|\frac{p}{m} \Delta p\right| \quad (4.52)$$

angegeben werden. Wie zu sehen ist, entsteht ein in p linearer Fehler. Erneut soll eine konservative Abschätzung durchgeführt werden, weswegen der Fehler bei der höchsten betrachteten Energie vermessen wird.

Abbildung 4.19 zeigt das für die Bestimmung des Fehlers verwendete Stickstoff-KER-Spektrum, welches mehrere diskrete, charakteristische Linien zeigt. Die erwartete maximale Energie im Argon-Dimer-Aufbruch beträgt etwa 6 eV . Zur Sicherheit wurde die Energieauflösung bei 7 eV vermessen.

Entsprechend ist der KER in Flugzeitrichtung etwa auf $0,2 \text{ eV}$ genau aufgelöst.

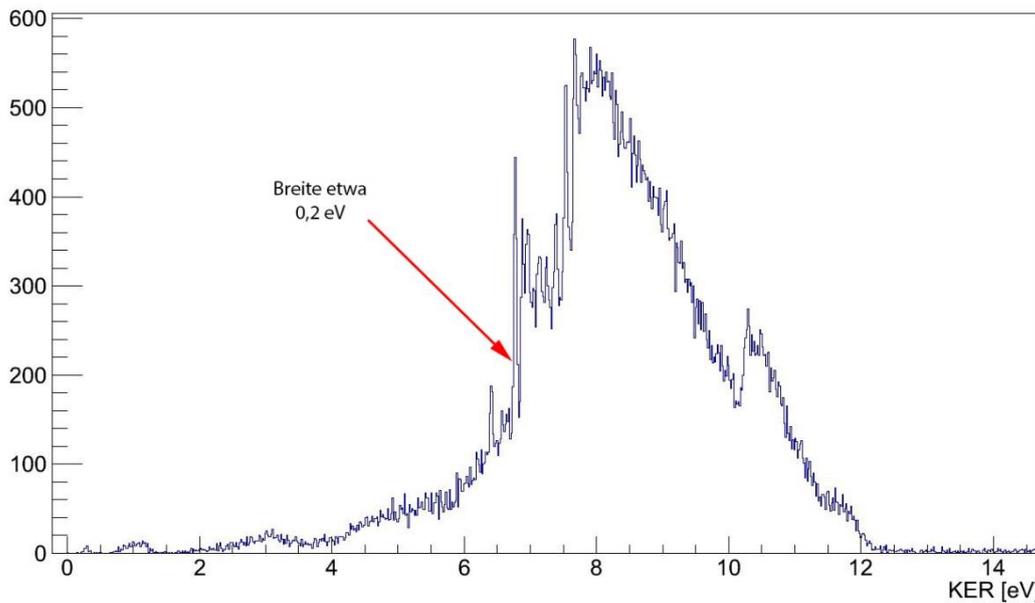
KER für die Energieeichung bei $ct > 0.99$ 

Abbildung 4.19: N_2 -KER-Spektrum. Die charakteristischen Linien repräsentieren eine feste Energie. Die FWHM dieser Peaks kann als Abschätzung für die Energieauflösung verwendet werden.

Bei den Elektronen kann eine vergleichbare Abschätzung durchgeführt werden, wobei der Unterschied zwischen niederenergetischen und hochenergetischen Elektronen zu beachten ist. Da der Fehler in der Energie nach Gleichung (4.52) mit p/m skaliert, macht sich die Linearität des Fehlers im Impuls bei den Elektronen viel stärker bemerkbar als bei den Ionen. Es macht für die Fehlerabschätzung der Elektronen daher nur Sinn, von einem Fehler im Impuls zu reden oder von einem Fehler ΔE bei einer bestimmten Energie E . Abbildung 4.20, Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 zeigen dies sehr deutlich. Insgesamt sind die niederenergetischen Elektronen ebenfalls etwa $0,2 \text{ eV}$ scharf in der Energie aufgelöst, die hochenergetischen jedoch nur auf etwa 4 eV genau.

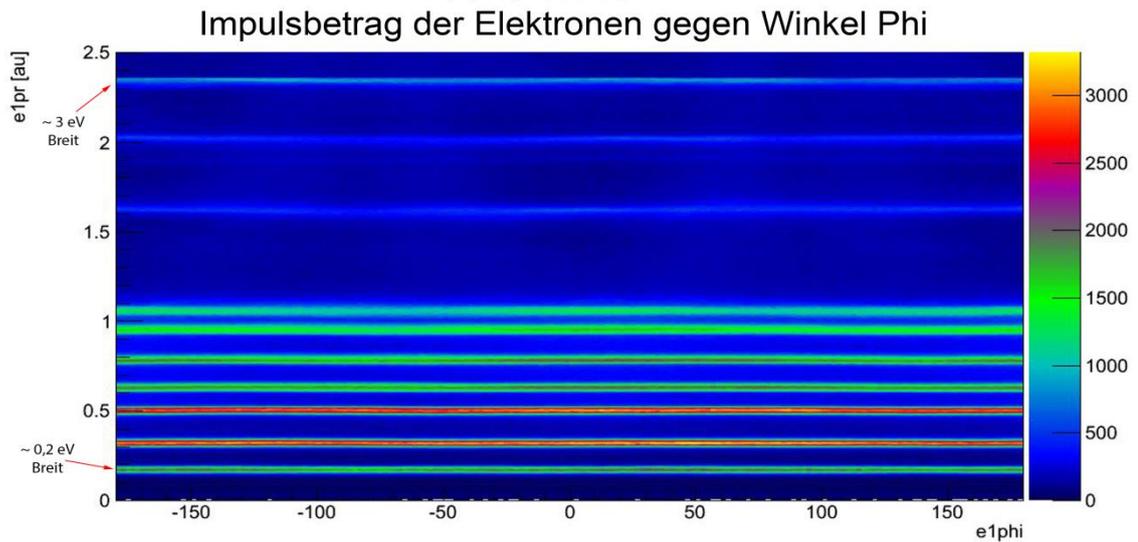


Abbildung 4.20: Unschärfe der Elektronen-Impulse und der dazugehörigen Energieunschärfe.

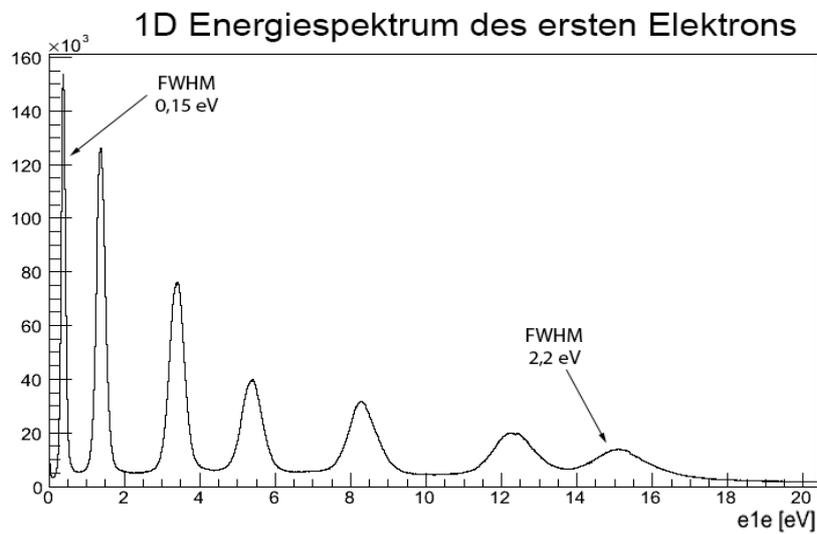


Abbildung 4.21: Elektronen-Energie-Spektrum der Heliumkalibrierung bei verschiedenen Photonen-Energien. Wieder entspricht jeder Peak einer festen Energie und die FWHM kann erneut als Abschätzung für die Energieauflösung verwendet werden. [Vgl.: Ris14, 30]

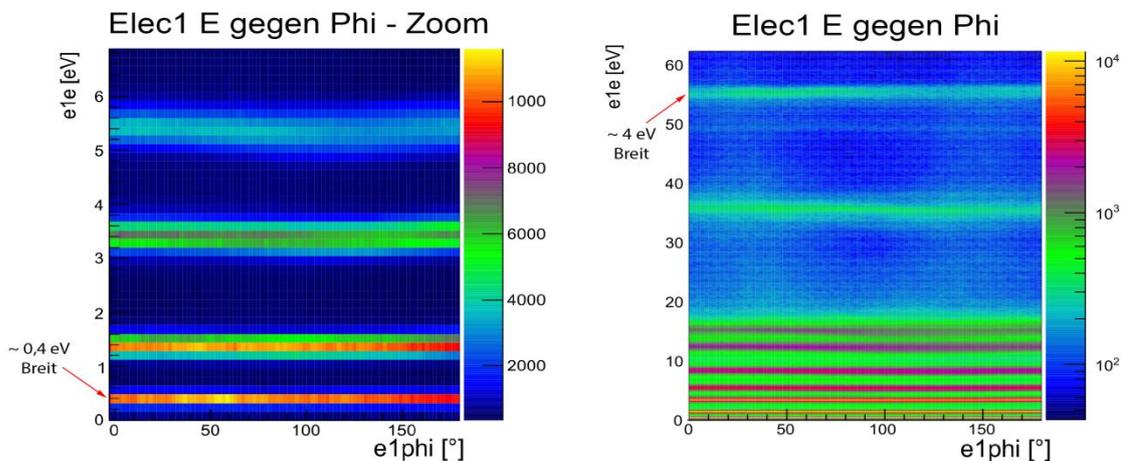


Abbildung 4.22: Ebenfalls zu sehen ist dies in den Elektronenenergie gegen ϕ -Winkel Graphen. Hier werden allerdings eher die Fußbreiten der Peaks und damit die Maximalfehler abgelesen. Zu sehen ist ein Zoom auf die niederenergetischen Elektronen links und das gesamte Spektrum rechts.

5 Ergebnisse und Interpretation

5.1 KER-Verteilung und Abstände im Argon-Dimer

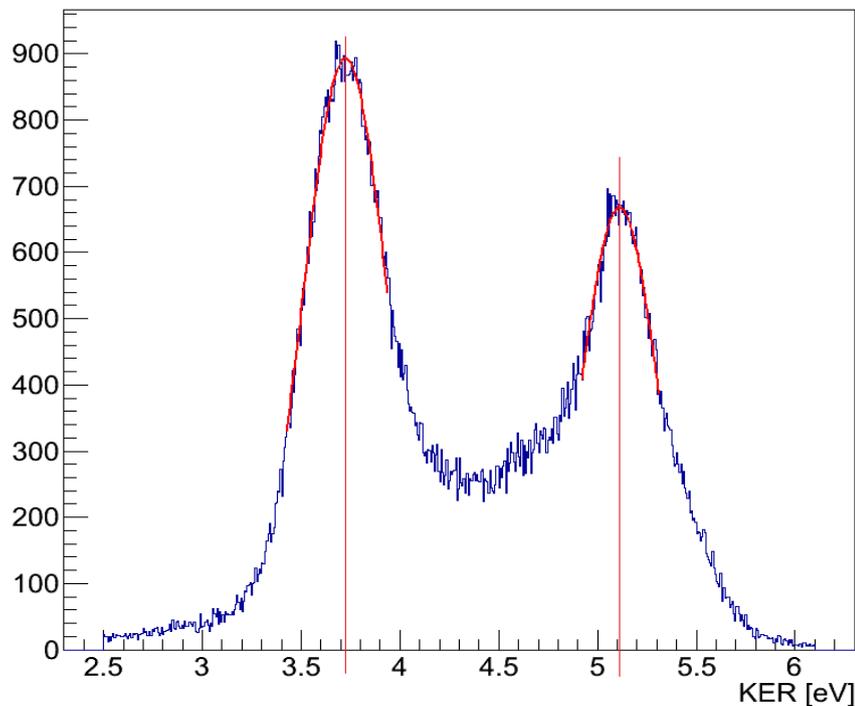


Abbildung 5.1: Eindimensionale KER-Verteilung aller Ereignisse mit dem Endzustand $Ar^+ + Ar^+$.

Durch die eindimensionale KER-Verteilung, die in Abbildung 5.1 dargestellt ist, können Aussagen über den Abstand der beiden Argon-Ionen zueinander in dem Moment der Coulomb-Explosion getroffen werden. Es sind deutlich zwei Maxima bei $3,72 \text{ eV}$ und $5,08 \text{ eV}$ zu erkennen, was laut den Gleichungen

$$V_{el}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r} \quad (5.1)$$

$$|V_{el}(\text{Abstand bei Coulomb – Explosion})| = KER \quad (5.2)$$

$$\Rightarrow R_{CE} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{KER} \quad (5.3)$$

einem Kernabstand von $3,87 \text{ \AA}$ und $2,83 \text{ \AA}$ entspricht. Damit befindet sich das erste Maximum ($3,87 \text{ \AA}$) etwa bei dem Abstand, den die Kerne im Grundzustand des Argon-Dimers ($3,76 \text{ \AA}$ [PatMuFo05]) haben und zeigt, dass zumindest einige Zustände so schnell zerfallen, dass das angeregte Dimer keine Zeit hat, um sich

aufgrund des veränderten Potentials zusammenzuziehen. Dass ein zweites Maximum ($2,83 \text{ \AA}$) zu sehen ist und danach so gut wie gar keine *Ereignisse* mehr auftreten, spricht dafür, dass die angeregten Ar_2^{+*} oder doppelionisierten Ar_2^{2+} Argon-Dimere einen inneren Umkehrpunkt bei $2,83 \text{ \AA}$ besitzen und sich nicht weiter über diesen hinaus zusammenziehen. Alternativ könnte es bei diesem Abstand zu einer *Kreuzung* oder *vermiedenen Kreuzung* kommen, was bedeutet, dass sich zwei Potentialkurven schneiden oder so stark annähern, dass es zu Übersprüngen auf die andere Potentialkurve kommt, was die weitere Reaktionsdynamik beeinflusst.

5.2 Prozesse

Um zu unterscheiden, welche Prozesse zu der in Abbildung 5.1 dargestellten KER-Verteilung beitragen, können zwei Graphen herangezogen werden, in denen zum einen die Energie des ersten Elektrons gegen die Energie des zweiten Elektrons und zum anderen die Elektronenenergie gegen den KER aufgetragen sind. Der Erstgenannte ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Es sind deutlich vier diagonale Linien zu sehen, die einer konstanten Summenenergie der beiden Elektronen entsprechen. Eine von ihnen ist relativ breit im Bereich zwischen 13 eV und 17 eV verteilt, wohingegen die drei anderen mit einer Breite von etwa $1,2 \text{ eV}$ deutlich schärfer sind, auch wenn die unterste nur eine sehr geringe Statistik aufweist. Die Linien werden im Folgenden mit EL_1, EL_2, EL_3 und EL_4 bezeichnet und, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, zugeordnet.

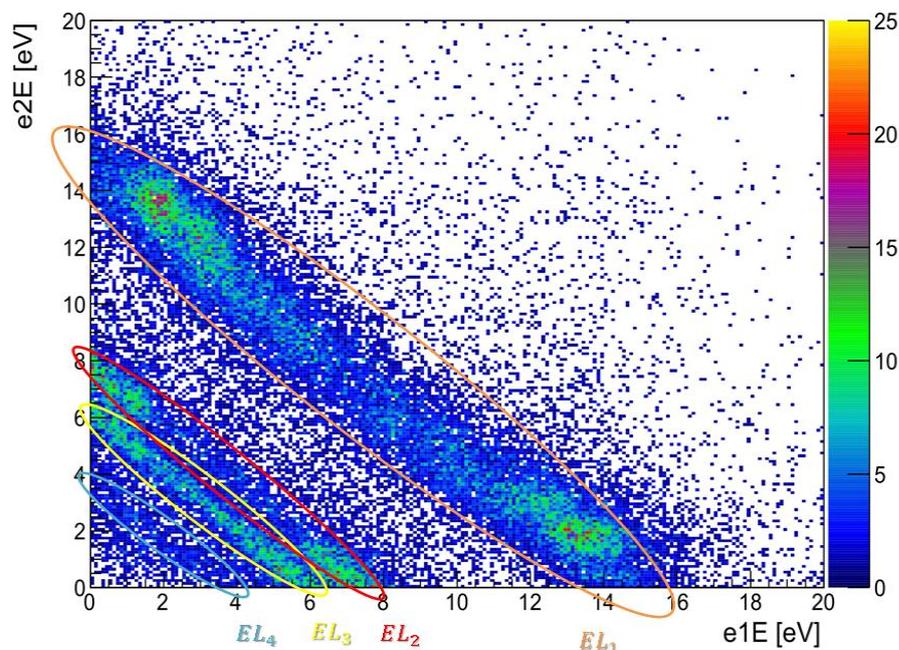


Abbildung 5.2: Energie des ersten Elektrons aufgetragen gegen die Energie des zweiten Elektrons nach Photoionisation von Argon-Dimeren mit $h\nu = 51 \text{ eV}$ Photonen. Die vier erkennbaren Linien EL_1 bis EL_4 stellen Doppelionisation (EL_2 bis EL_4) sowie ICD (EL_1) Prozesse dar.

Wie in Kapitel 2.6.2 erläutert, wird die Photonenenergie von 51 eV bei dem gesuchten ICD-Effekt auf die Ionisation der beiden Argon-Monomere, ein Photoelektron, ein ICD-Elektron und den KER verteilt. In Abbildung 5.1 ist zu erkennen, dass der KER stets zwischen 3 und 6 eV liegt, womit die Summe der Photoelektronen- und ICD-Elektronenenergie immer zwischen $13,48 \text{ eV}$ und $16,48 \text{ eV}$ liegen muss. Dies entspricht genau der oberen Diagonale (EL_1) in Abbildung 5.2 und kann im Folgenden als eine Bedingung dafür verwendet werden, den ICD-Prozess von anderen Prozessen zu unterscheiden.

Die drei unteren diagonalen Linien ($EL_{2,3,4}$) in Abbildung 5.2 sind demnach keine *Ereignisse*, in denen ICD auftrat, aber dafür sehr scharf und liegen bei einer Summenenergie der Elektronen von etwa $7,4 \text{ eV}$, $5,8 \text{ eV}$ und $3,5 \text{ eV}$. Dies spricht dafür, dass diskrete Zustände angeregt werden, bei denen sich die überschüssige Energie beliebig auf die beiden Elektronen verteilen kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass beide Elektronen aus demselben Argon-Monomer stammen und dieses entweder gleichzeitig verlassen haben oder noch Zeit hatten, miteinander wechselzuwirken. Des Weiteren müssen die Zustände bei $(51 - 7,4 = 43,6) \text{ eV}$, $(51 - 5,8 = 45,2) \text{ eV}$ und $(51 - 3,5 = 47,5) \text{ eV}$ liegen, wodurch sie eindeutig der Doppelionisation von Argon in den Ar^{2+} -Grundzustand ($(43,4 \sim 43,6) \text{ eV}$) und in die beiden ersten Anregungszustände $3p^4(^1D)$ ($45,13 \text{ eV}$) und $3p^4(^1S)$ ($47,51 \text{ eV}$) zugeordnet werden können.

Abbildung 5.3 zeigt die Elektronenenergie gegen den KER aufgetragen sowie die Zuordnung der markanten Linien und Regionen. Zu erkennen sind mehrere Regionen mit einer hohen *Ereignis*-Dichte ($R_1 - R_3$) sowie einige diagonale Linien ($L_1 - L_5$). Die diagonalen Linien sind, wie in Kapitel 3.1 begründet, höchstwahrscheinlich *Ereignisse*, in denen der ICD-Prozess aufgetreten ist. Die kleineren Regionen mit hoher *Ereignis*-Dichte können entstehen, wenn Ar_2^{+*} -Zustände in den $Ar^+ + Ar^+$ -Zustand zerfallen, bevor sich das Ar_2^{+*} -Dimer zusammenziehen konnte (linke Seite, R_1 und R_2), oder wenn sie so stabil sind, dass sich ein Großteil der Dimere in diesen Zuständen so lange zusammenziehen kann, bis der innere Umkehrpunkt erreicht ist (rechte Seite, R_3).

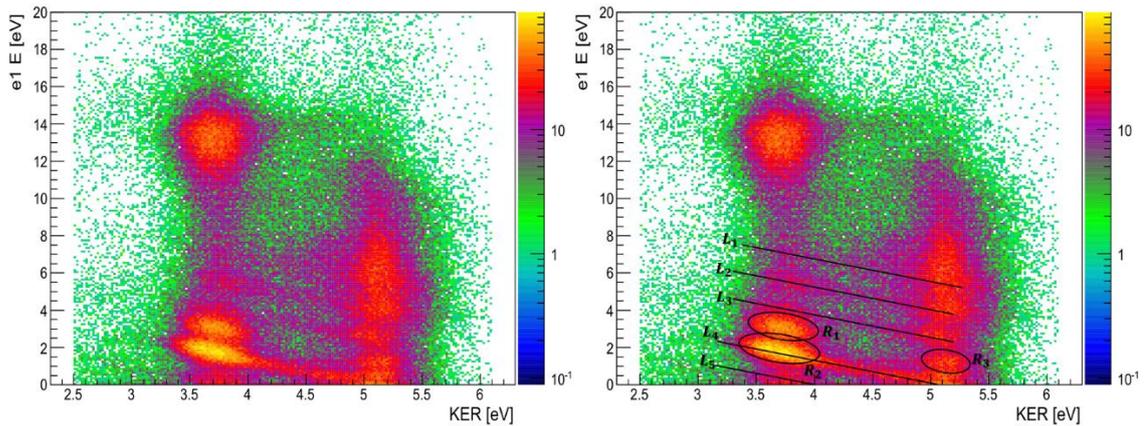


Abbildung 5.3: Elektronenenergie aufgetragen gegen den KER. Ein *Ereignis* mit zwei detektierten Elektronen erzeugt zwei übereinanderliegende Punkte in diesem Graphen, einen für das Photoelektron und einen für das ICD-Elektron. Die diagonalen Linien L_1 bis L_5 entsprechen IC-Zerfällen aus unterschiedlichen Anfangszuständen heraus.

Um diese Regionen und Linien besser zuordnen zu können, empfiehlt es sich, die oben vorgestellten Merkmale der Elektronenenergie auszunutzen, die es erlauben, festzustellen, ob ein *Ereignis* zu einem IC-Zerfall oder einer Doppelionisation gehört. Dadurch geht zwar Statistik verloren, da nur noch *Ereignisse* berücksichtigt werden können, die zwei Elektronen enthalten, doch die erhaltenen Graphen sind gesäubert, was für die weitere Analyse der *Ereignisse* aus IC-Zerfällen wichtig ist. Diese sortierten Graphen sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

Wie zu erkennen ist, gehört die Region R_3 zu der Doppelionisation. Die Linien L_2, L_3, L_4 und L_5 sowie die Region R_1 entsprechen verschiedenen Anregungszuständen des Argon-Dimers, die dann über den ICD-Prozess zerfallen. Die Linie L_1 ist nicht mehr zu sehen und die Region R_2 ist entweder ein anderer, schnell zerfallender Zustand, der energetisch nah an Linie L_4 liegt, oder es ist derselbe Zustand, bei dem nur die meisten Dimere schnell zerfallen.

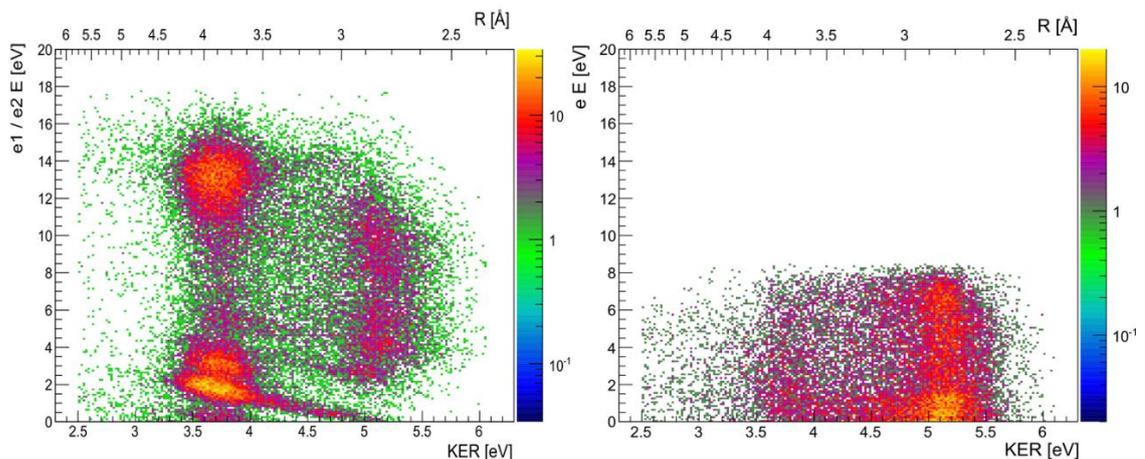
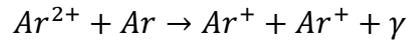


Abbildung 5.4: Elektronenenergie gegen KER mit der Bedingung, dass die Summe der Elektronenenergien zwischen 12 und 18 eV (links) bzw. zwischen 3 und 8,5 eV (rechts) liegt. Dies sind *Ereignisse*, bei denen der ICD (links) bzw. eine Doppelionisation (rechts) aufgetreten ist.

Dass die Doppelionisation vermehrt bei einem größeren KER zwischen $4,7 \text{ eV}$ und $5,5 \text{ eV}$ auftritt, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, ist dadurch zu erklären, dass bei der Doppelionisation ein Elektron transferiert werden muss,



was bei kleineren Abständen zwischen den Argon-Monomeren leichter passieren kann, da dann der Überlapp der Elektronenwellenfunktionen größer ist. Ein kleinerer Kernabstand bei dem Übergang in den $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ -Zustand heißt aber nichts anderes als ein größerer KER.

Eine etwas schönere Darstellung, in der die Doppelionisation besser zu sehen ist, ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Im Gegensatz zu Abbildung 5.4, wurde in ihr nicht eine Elektronenenergie, sondern die Summe der Energien beider Elektronen gegen den KER aufgetragen, denn aufgrund der beliebigen Aufteilung der Energie auf die zwei Elektronen überlappen sonst die verschiedenen Aufbrüche in Abbildung 5.4.

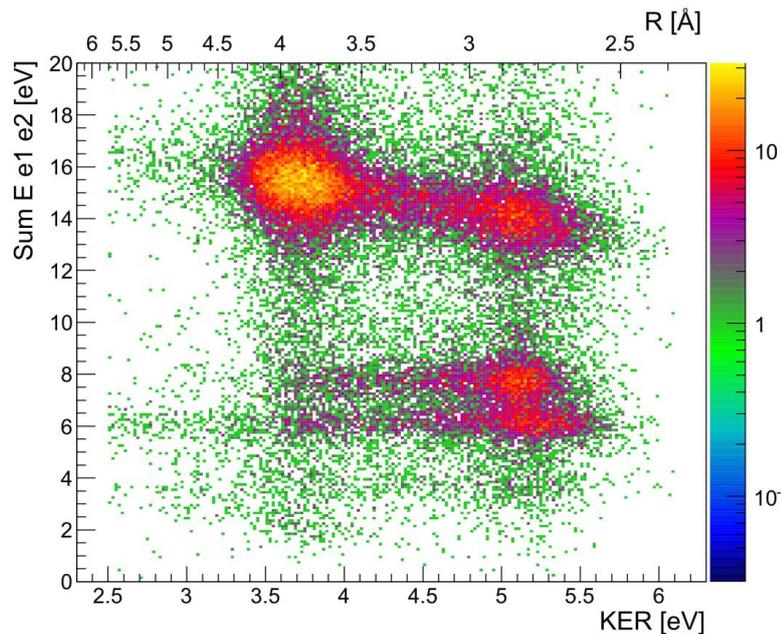


Abbildung 5.5: Summe der Elektronenenergien aufgetragen gegen den KER von den ICD- und Doppelionisations- Ereignissen. Die diagonale Linie entspricht IC-Zerfällen wohingegen die waagerechten Linien der Doppelionisation entsprechen.

Neben den waagerechten Doppelionisationsaufbrüchen sind auch die ICD-Aufbrüche als Diagonalen im oberen Bereich des Graphen sichtbar. Dass die ICD-Aufbrüche diagonal sind und die Doppelionisationsaufbrüche waagerecht, liegt daran, dass bei den ICD-Aufbrüchen alle Teilchen detektiert wurden. Die Summe der Elektronenenergien muss daher aufgrund der Energieerhaltung mit dem KER zusammen eine Konstante ergeben. Bei der Doppelionisation hingegen werden zuerst zwei

Elektronen durch ein Photon mit fester Energie herausgelöst, weshalb die Summe der Elektronenenergien hier eine Konstante ist. Der zurückbleibende Ar^{2+} Zustand besitzt ebenfalls eine konstante Energie, beginnt allerdings zu schrumpfen. Während des Elektronentransfers wird zusätzlich ein Photon emittiert, welches nicht detektiert wird und je nach Kernabstand während der Dissoziation unterschiedlich viel Energie trägt, mit dem KER zusammen aber immer eine Konstante bildet.

5.3 Zuordnung der Zustände

Aus der Summe der Energie des ICD-Elektrons und des KERs kann die Anregungsenergie und somit der durch das Photon populierte Zustand bestimmt werden. In Abbildung 5.6 sind diese Summen aufgetragen und Abbildung 5.7 zeigt die Potentialkurven verschiedener in Frage kommender Zustände. Die aus diesen Zuständen resultierenden Summenenergien für das ICD-Elektron und den KER sind am rechten Rand von Abbildung 5.7 angegeben.

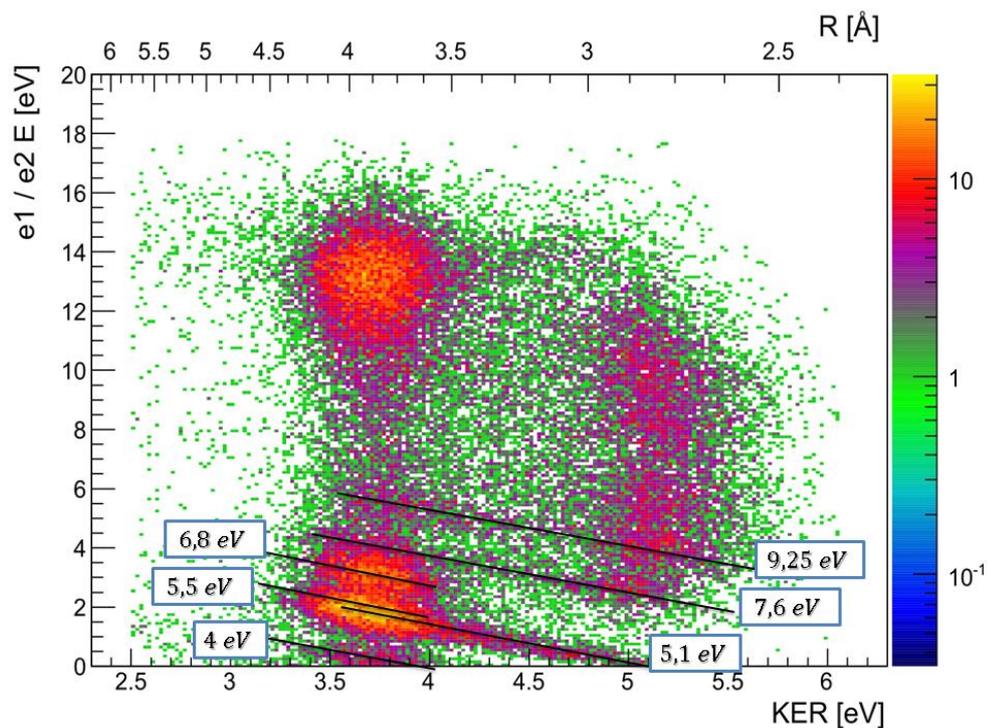


Abbildung 5.6: Die zu den ICD-Linien gehörenden Summen aus der Energie des ICD-Elektrons und dem KER. Es wurde angenommen, dass R_3 einen eigenen Anregungszustand darstellt.

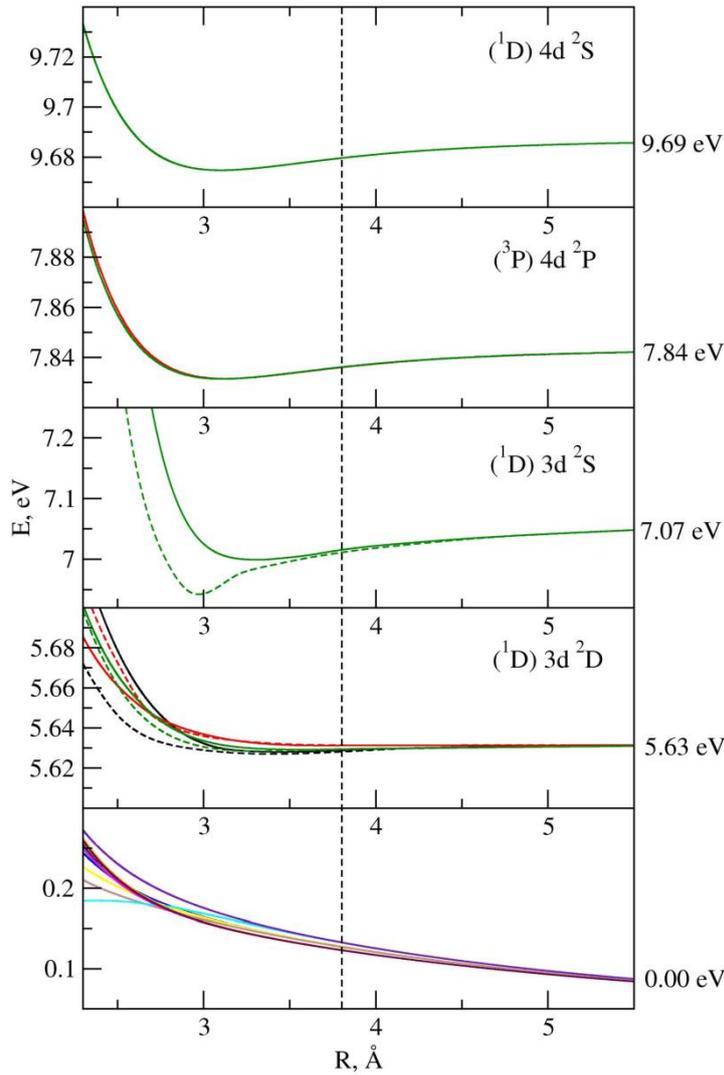


Abbildung 5.7: Potentialkurven des $Ar^{++} + Ar$ -Dimers. Die angegebenen Energiewerte beziehen sich auf die nach der zweiten Ionisation für KER und ICD-Elektron zur Verfügung stehende Energie [Kirill Gokhberg 2013, private Kommunikation].

Ein Vergleich der beiden Graphen führt zu der Zuordnung der Linien von oben nach unten:

Linie/ Region	Summenenergie	Zustand	Anregungsenergie des Zustands über $2 \cdot 15,75 \text{ eV}$
L_2	9,25 eV	$(^1D)4d(^2S)$	9,69 eV
L_3	7,6 eV	$(^3P)4d(^2P)$	7,84 eV
R_1	6,8 eV	$(^1D)3d(^2S)$	7,07 eV
R_2	5,5 eV	$(^1D)3d(^2D)$	5,63 eV
L_4	5,1 eV	$(^1D)4p(^2F)$	5,40 eV
L_5	4 eV	$(^3P)4p(^2D)$	4,06 eV

Die beiden letzten Zuordnungen sind dabei das Resultat aus einem Vergleich mit atomaren Anregungszuständen, da für sie keine Potentialkurven bekannt waren.

Betrachtet man sich die Potentialkurven aus Abbildung 5.7 genauer, fällt auf, dass diese unterschiedlich steil sind. Während die Potentialkurve des $(^1D)3d(^2S)$ Zustands eine Potentialdifferenz von circa $0,05 \text{ eV}$ zwischen Minimum und $r \rightarrow \infty$ aufweist, bewegt sich diese Differenz beim $(^1D)3d(^2D)$ Zustand gerade einmal im Bereich von $0,0025 \text{ eV}$. Die unterschiedliche Steigung führt zu unterschiedlichen Beschleunigungen, was erneut mit dem KER verglichen werden kann. Die sehr geringe Potentialdifferenz und damit die schwächste Beschleunigung des $(^1D)3d(^2D)$ Zustands sollte dazu führen, dass sich die angeregten Dimere noch relativ lange Zeit in der Umgebung des Grundzustandsabstands aufhalten und in diesem zerfallen können. Diese Überlegung stimmt genau mit dem gemessenen KER in Bereich R_2 überein. Ebenfalls gut passen die Potentialkurven der Zustände $(^1D)4d(^2S)$ und $(^3P)4d(^2P)$, die mit einer Potentialdifferenz von etwa $0,01 \text{ eV}$ im mittleren Bereich liegen und damit die angeregten Dimere schneller zu kleinen Abständen hin beschleunigen. Tatsächlich zeigen diese Zustände die erwarteten Linien in der KER-Verteilung. Die Zuordnung des $(^1D)3d(^2S)$ Zustands zum Bereich R_1 erscheint unter diesem Gesichtspunkt allerdings als unwahrscheinlicher. Trotz der stärksten Beschleunigung, was eine resultierende KER-Verteilung nahe dem inneren Umkehrpunkt bei etwa $2,83 \text{ \AA}$ bzw. 5 eV zur Folge haben sollte, wurde ein KER von rund 3 eV gemessen. Dies könnte entweder darauf zurückzuführen sein, dass $(^1D)3d(^2S)$ ein sehr instabiler Zustand ist, der deutlich schneller zerfällt, sodass die stärkere Beschleunigung noch nicht ins Gewicht fallen kann, oder die Zuordnung ist falsch und zu R_1 gehört eine Potentialkurve ähnlich der des $(^1D)3d(^2D)$ Zustands.

5.4 Absolute Zerfallsrate

Wie angekündigt, soll nun versucht werden, die absolute Zerfallsrate Γ eines Zustands aus den Daten zu extrahieren. Dazu werden zu Beginn dieses Unterkapitels eine Methode zur Berechnung sowie eine Abschätzung der Fehler dieser Methode vorgestellt und diese im Anschluss auf einen ausgewählten Zustand angewandt.

5.4.1 Berechnung der Zerfallsrate

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, zerfällt ein System wie das Argon-Dimer mit:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = e^{-\Gamma t} \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \quad (5.4)$$

Für kleine Produkte Γt lässt sich dies mit dem Taylorreihenterm erster Ordnung

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = (1 - \Gamma t) \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \quad (5.5)$$

nähern. Dadurch ergibt sich die Zerfallsbreite Γ :

$$\Gamma = \frac{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle - \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle}{t \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} = \frac{\Delta \text{Zerfall}}{t \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \quad (5.6)$$

Das bedeutet, die Zerfallsbreite oder auch Zerfallsrate ergibt sich aus den Zerfällen, die pro Zeiteinheit und pro vorhandenem System stattgefunden haben.

Dies führt zu folgender Überlegung:

Angenommen die Kernbewegung der Argon-Dimere verläuft näherungsweise klassisch, dann können N Quantensysteme mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ und der Potentialkurve $V(\mathbf{r})$ durch N Kugeln simuliert werden, die entsprechend $|\psi|^2$ statistisch auf kleinen Intervallen (im Folgenden *Bins* genannt) auf $V(\mathbf{r})$ verteilt werden und die Potentialkurve „hinunterrollen“.

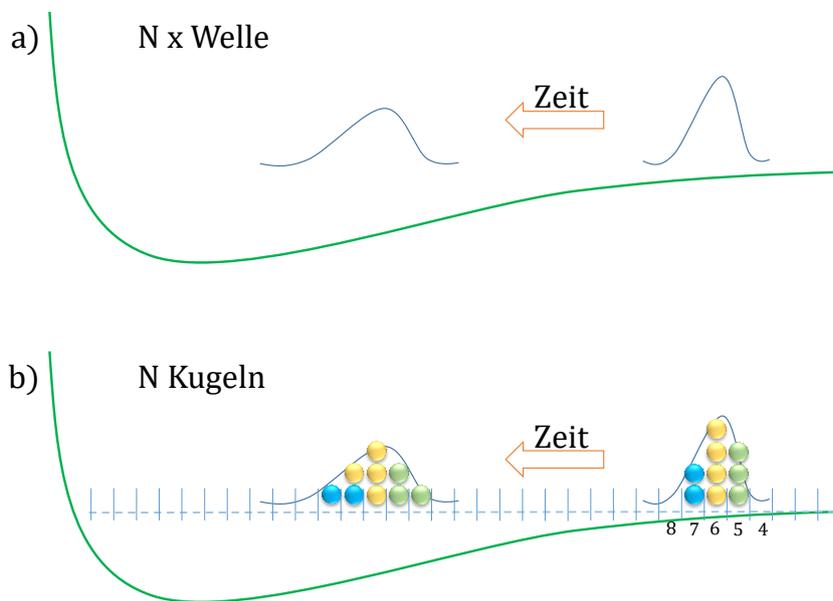


Abbildung 5.8: Simulation von N Wellen a) durch N Kugeln b).

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen, bewegen sich zumindest zu Beginn der Bewegung alle Kugeln nach links. Dadurch ergibt sich für Bin 5 eine Besonderheit. Denn da sich keine weiteren Kugeln rechts von Bin 5 befinden, die neu hineinlaufen könnten, und gleichzeitig bekannt ist, wie viele Kugeln ursprünglich in Bin 5 gestartet sind und wie lange diese benötigen, um in Bin 6 anzukommen, ist der Nenner aus Gleichung (5.6) bekannt. Wurden bei dem Experiment Zerfälle bei dem Abstand gemessen, der Bin 5 entspricht, so ergibt sich ein Wert für $\Gamma(\mathbf{r} = \text{Bin}5)$. Mit diesem Wert und der bekannten Zeit, die die Kugeln bis zu Bin 6 benötigen, kann der

Anteil der Kugeln berechnet werden, der in diesem Bin zerfällt¹⁵. Die übrigen Kugeln werden mit in Bin 6 geschrieben, behalten allerdings ihre Geschwindigkeit bei, die sie während des ersten Schrittes aufgenommen haben. Mit Bin 6 wird gleichermaßen verfahren. Es befinden sich zwei Gruppen von Kugeln in Bin 6, doch bei beiden ist bekannt, wie viele Kugeln sie beinhalten und wie lange sie von Bin 6 zu Bin 7 brauchen. Damit ist erneut der Nenner aus Gleichung (5.6) bekannt und $\Gamma(r = \text{Bin6})$ kann berechnet werden. Wiederum wird mit diesem Wert berechnet, wie viele Kugeln aus den beiden Gruppen zerfallen, dieses Mal allerdings gewichtet nach Anzahl und Aufenthaltszeit in Bin 6. Die übrigen Kugeln werden in Bin 7 geschrieben und das Procedere beginnt von vorn. Auf diese Weise wird für jeden einzelnen Bin die Zerfallsbreite berechnet, sodass das Ergebnis eine ortsabhängige Funktion $\Gamma(r)$ darstellt.

Diese Methode funktioniert allerdings nur so lange keine Kugeln den inneren Umkehrpunkt erreichen, bei dem sich ihre Bewegung umkehren würde und sie anfangen, nach rechts zu laufen.

5.4.2 Zerfallsrate Γ

Um die Fehler in der Zerfallsrate abzuschätzen, sollen im Folgenden drei mögliche Fehlerursachen betrachtet werden.

Als erstes können Fehler aufgrund der Statistik auftreten. Um dies abzuschätzen, wird ein Fehler von \sqrt{N} für alle Inhalte der Bins angenommen. Da sich die Rate aus

$$\Gamma(\text{Bin } X) = \frac{N_{\text{Zerfälle in Bin } X}}{\sum_{i=0}^X t_i \cdot N_{\text{Inhalt von Bin } i}} \quad (5.7)$$

berechnet, ist der Fehler aufgrund der Statistik bereits:

$$\Delta\Gamma(\text{Bin } X) = \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{\text{Zerfälle in Bin } X}}{\sum_{i=0}^X t_i \cdot N_{\text{Inhalt von Bin } i}}\right)^2 + \sum_i \left(\frac{N_{\text{Zerfälle in Bin } X} \cdot t_i \cdot \Delta N_{\text{Inhalt von Bin } i}}{\left(\sum_{i=0}^X t_i \cdot N_{\text{Inhalt von Bin } i}\right)^2}\right)^2} \quad (5.8)$$

Der Einfachheit halber wurde für $\Delta N_{\text{Inhalt von Bin } i} = \sqrt{N_{\text{Inhalt von Bin } i}}$ verwendet, obwohl dies nur in dem ersten Rechenschritt wirklich der Fall ist. Ab dem zweiten

¹⁵ Für den ersten Bin ist dies trivial, da die berechneten Zerfälle genau den gemessenen Zerfällen entsprechen. In den folgenden Bins wird diese Berechnung allerdings notwendig sein.

Schritt müsste weiter beachtet werden, dass der Inhalt von Bin i mit der fehlerbehafteten Größe $\Gamma(\text{Bin } i - 1)$ berechnet wurde, was zu einer weiteren Fehlerfortpflanzung führt.

Als zweites können systematisch Fehler durch das verwendete Programm auftreten. Um diese abzuschätzen, wurden auf Grundlage des verwendeten Modells Abstandsverteilungen aus vorgegebenen Potentialkurven, Anfangszuständen und Zerfallsraten generiert, aus denen dann wiederum die Zerfallsraten berechnet wurden. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 zu sehen.

Wie zu erkennen ist, funktioniert der Algorithmus bis auf kleinere Abweichungen, hat jedoch Probleme beim inneren Umkehrpunkt, an dem Teilchen anfangen zurückzulaufen. Denn diese zurücklaufenden Teilchen werden von dem Programm gelöscht, um zu verhindern, dass Bins von links nach rechts gefüllt werden. Dadurch verringern sich in diesen Bins die Inhalte auf zu kleine Werte, was zu der Berechnung von zu großen Raten führt. Genau dieser Effekt wird auch später in den Daten zu sehen sein.

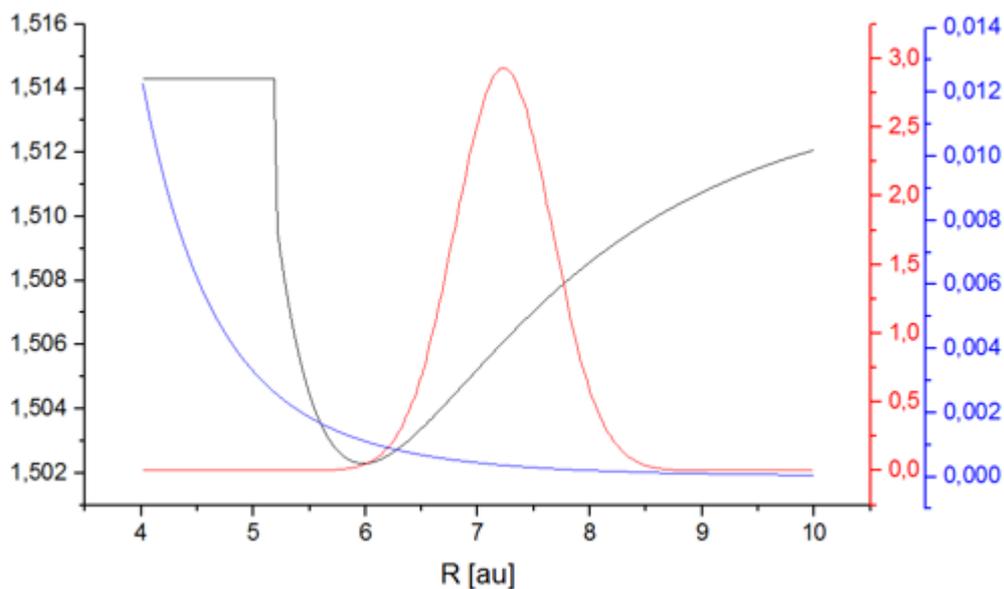


Abbildung 5.9: Übersicht über die für den Test verwendeten Eingabewerte. Für den Test wurde ein Gauß-förmiges Wellenpaket (rot) auf einer Lennard-Jones-Potentialkurve zeitlich entwickelt und dabei eine ortsabhängige Zerfallswahrscheinlichkeit Γ (blau) angenommen. Die Y-Achsen sind in Einheiten von a.u. Energie angegeben.

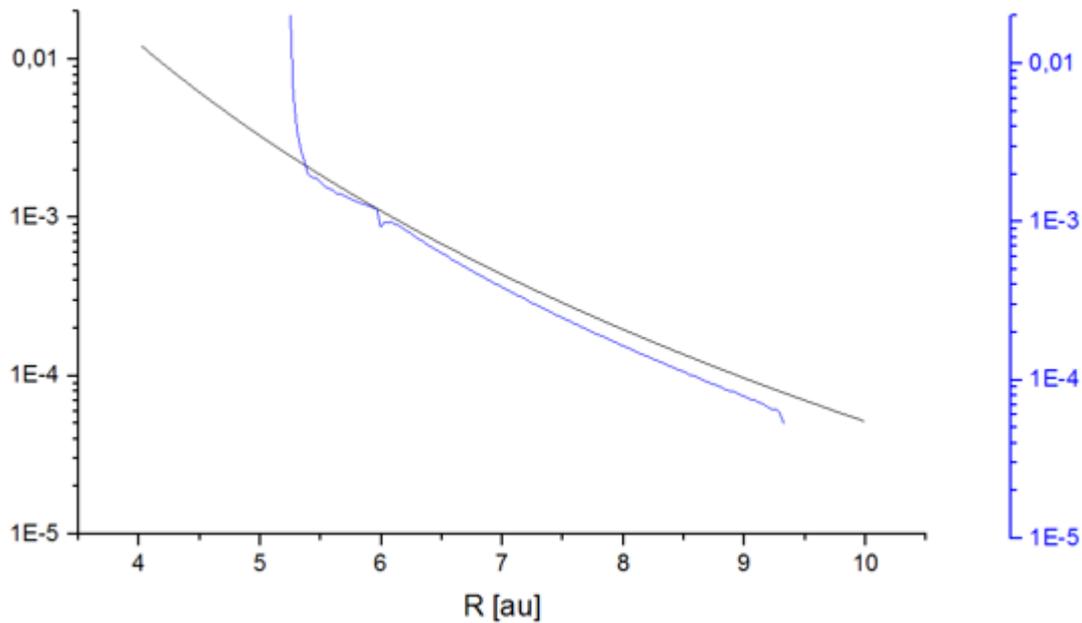


Abbildung 5.10: Rekonstruktion (blau) der angenommenen Zerfallswahrscheinlichkeit Γ (schwarz) anhand der simulierten Daten. Die Y-Achsen sind in Einheiten von a.u. Energie angegeben.

Als drittes kann man sich fragen, wie gerechtfertigt das Modell der klassischen Kernbewegung ist, da in den gemessenen Daten zum Beispiel Zerfälle im klassisch verbotenen Bereich detektiert wurden, die von dem Programm nicht richtig verarbeitet werden können. Zu diesem Punkt kann leider keine spezifische Angabe zu dem Einfluss auf den Fehler gemacht werden, es kann aber davon ausgegangen werden, dass der Fehler für größere Abstände überschaubar bleibt, wohingegen er bei kleineren Abständen immer mehr ins Gewicht fallen wird.

5.4.3 Absolute Zerfallsrate des $(^1D)4d(^2S)$ Zustands

Für die praktische Ausführung wurde der $(^1D)4d(^2S)$ Zustand ausgewählt, da er nicht wie die Zustände $(^3P)4p(^2D)$ oder $(^1D)4p(^2F)$ die Elektronenenergie-Achse bei null schneidet und nicht wie $(^1D)3d(^2S)$ und $(^3P)4d(^2P)$ mit anderen Zuständen überlagert ist. Dadurch kann dieser Zustand separiert ausgeschnitten werden, wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist. Wird dieser Ausschnitt auf die KER-Achse projiziert, ergibt sich die in Abbildung 5.12 gezeigte KER-Verteilung, die mit Gleichung (5.3) in die in Abbildung 5.13 zu sehende Abstandsverteilung umgerechnet werden kann.

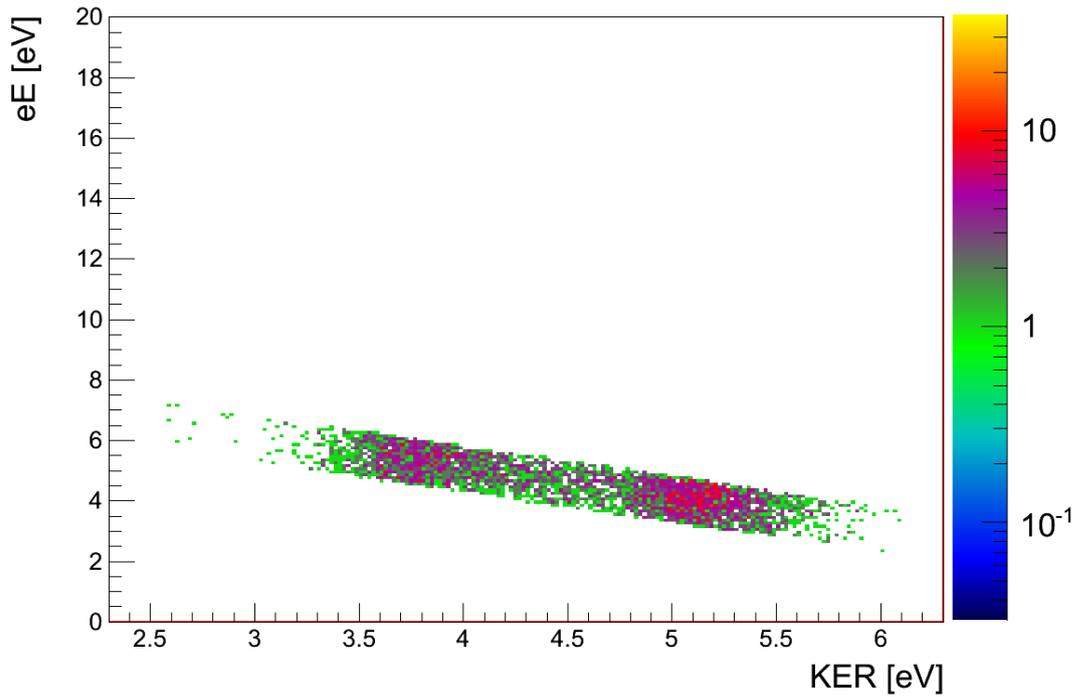


Abbildung 5.11: Mit Hilfe der Elektronenenergie ausgeschnittene *Ereignisse*, die sich zum Zeitpunkt der Dissoziation im $(^1D)4d(^2S)$ Zustand befanden.

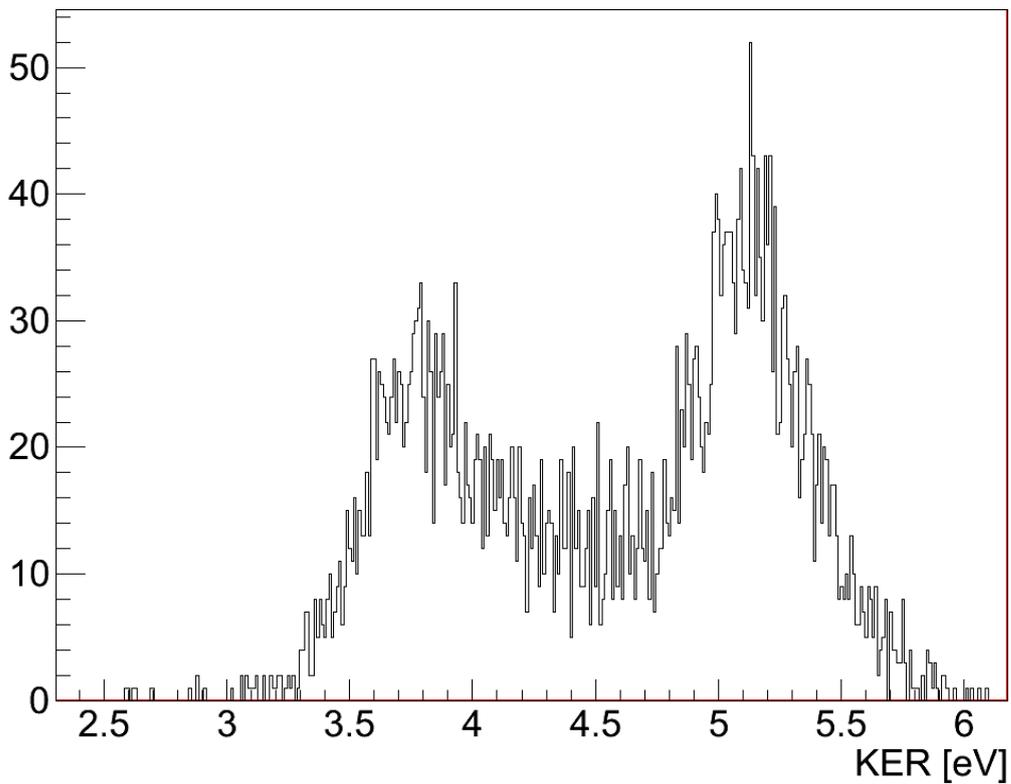


Abbildung 5.12: KER-Verteilung der Argon-Dimere die im $(^1D)4d(^2S)$ Zustand über den ICD Kanal zerfallen sind.

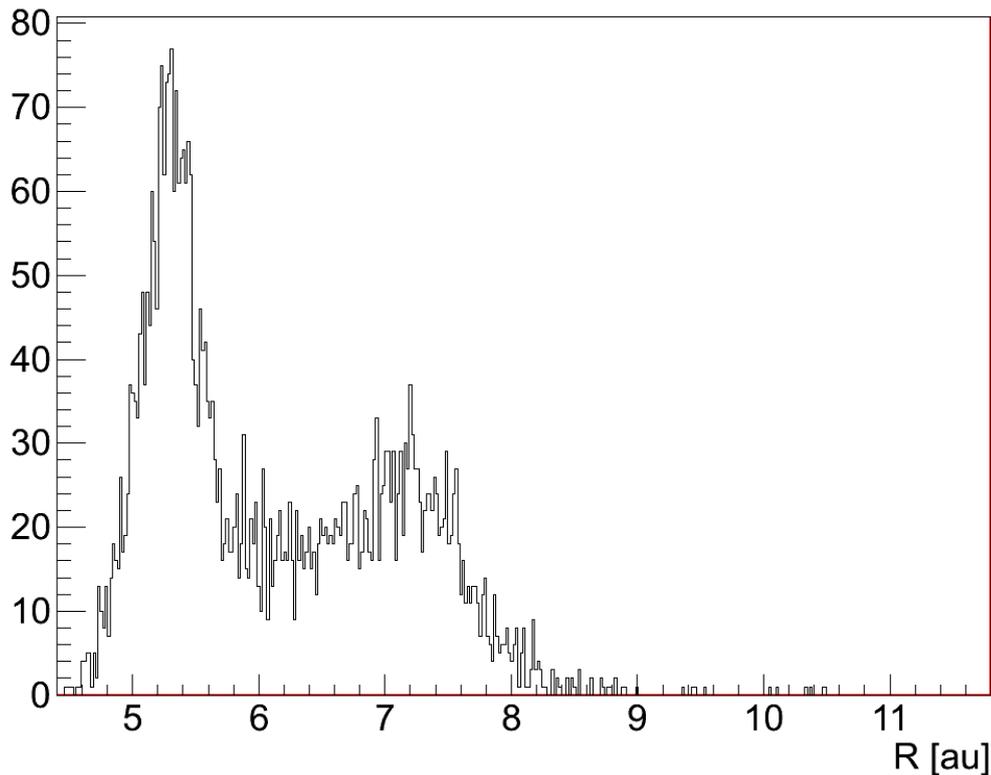


Abbildung 5.13: Abstandverteilung der Argon-Atome im $(^1D)4d(^2S)$ Dimerzustand während der Dissoziation.

Aus dieser Verteilung kann mit der in Kapitel 5.4.1 vorgestellten Methode die absolute Zerfallsrate bestimmt werden. Das Integral über alle gemessenen Zerfälle aus Abbildung 5.13 liefert die Gesamtanzahl der auf der Potentialkurve startenden Kugeln. Die Anfangsverteilung entspricht dem Betragsquadrat der Wellenfunktion des Argon-Dimer Grundzustands¹⁶, da davon ausgegangen werden kann, dass das Anheben aus dem Grundzustand in den $(^1D)4d(^2S)$ Zustand zumindest aus Sicht der Ionen annähernd instantan verläuft.

Abbildung 5.14 zeigt eine Übersicht über die berechnete Zerfallsrate und alle zur Berechnung verwendeten Daten. Es wurde versucht, die Zerfallsrate mit einer C/r^6 Funktion anzupassen, da zumindest für größere Abstände R der in Kapitel 2.6.1 vorgestellte Elektronentransfer so gut wie nicht stattfindet und ausschließlich der Weg über das virtuelle Photon zugänglich ist. Dieser Prozess entspricht einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung und skaliert mit $1/r^6$ [Jah15]. Tatsächlich sieht man eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten und der angepassten Funktion bei Abstandswerten größer als $5,5 \text{ au}$. Dass die berechnete Zerfallsrate bei kleineren Abstandswerten plötzlich sehr steil ansteigt, liegt aber wahrscheinlich dennoch nicht an dem stärker werdenden Elektronentransfer, oder zumindest nicht nur, sondern

¹⁶ Die Grundzustandsverteilung wurde von Tsveta Miteva aus Heidelberg berechnet.

ist höchst wahrscheinlich auf eine Eigenheit der verwendeten Methode zurückzuführen, wie auch schon in Kapitel 5.4.2 gezeigt. Zum einen können die Dimere in dem verwendeten klassischen Modell Abstände jenseits von $R \approx 5,25 \text{ au}$ gar nicht erreichen, sondern werden vorher an der steigenden Potentialkurve reflektiert und laufen wieder zu größeren Abständen hin, weswegen der im klassisch verbotenen Bereich liegende Anteil der Abstandsverteilung von der Berechnung ausgenommen ist. Zum anderen werden in der Simulation alle Dimere, die ihren Umkehrpunkt erreichen, bevor sie zerfallen sind, vernichtet, um zu verhindern, dass von links wieder Dimere in ein rechts liegendes Bin hineinlaufen. Dadurch ergibt sich bei kleinen Abständen eine zu geringe Menge an angenommenen vorhandenen Dimeren, was in Kombination mit der richtigen Anzahl gemessener Zerfälle zu einer zu hohen Rate führt.

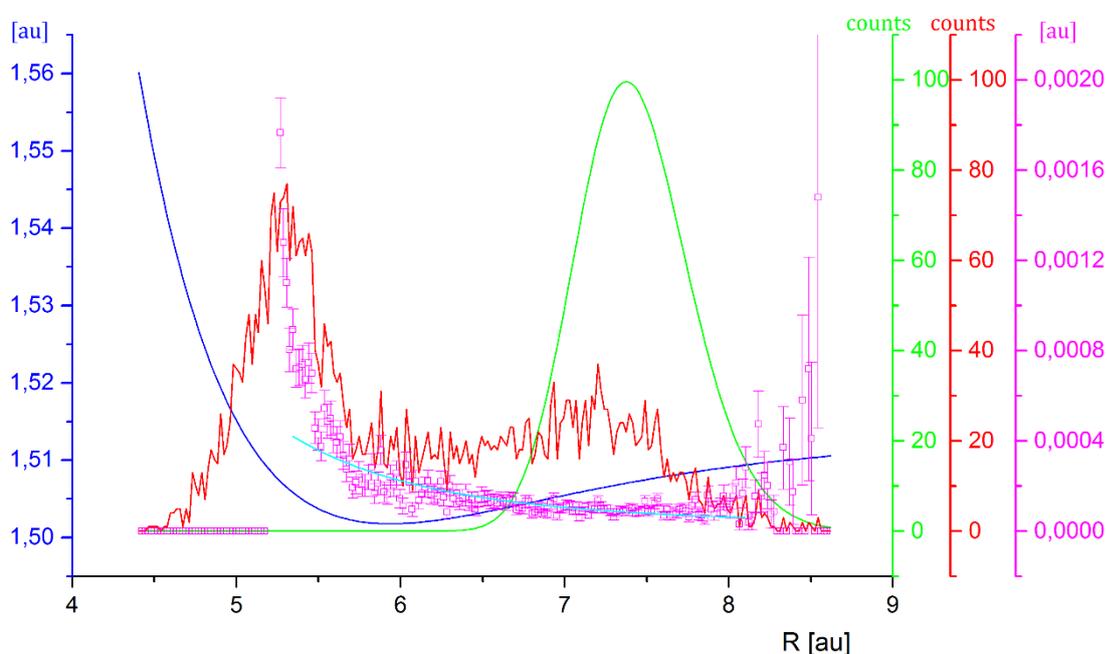


Abbildung 5.14: Übersicht über die verwendete Potentialkurve (blau), die Grundzustandsverteilung (grün), die gemessene Abstandsverteilung (rot), die berechnete Zerfallsrate (magenta) und eine an die ersten Werte der Zerfallsrate angepasste C/r^6 Funktion (cyan).

Ein Vergleich mit theoretischen Vorhersagen für Γ (Abbildung 5.15) zeigt neben einem Faktor 10 Unterschied im absoluten Wert von Γ einen leicht abweichenden Kurvenverlauf. Obwohl der Fehlerbereich der theoretischen Vorhersage mit $\pm 50\%$ sehr groß angegeben wurde, reicht dies nicht aus, um die gemessene Rate mit der Vorhersage in Einklang zu bringen.

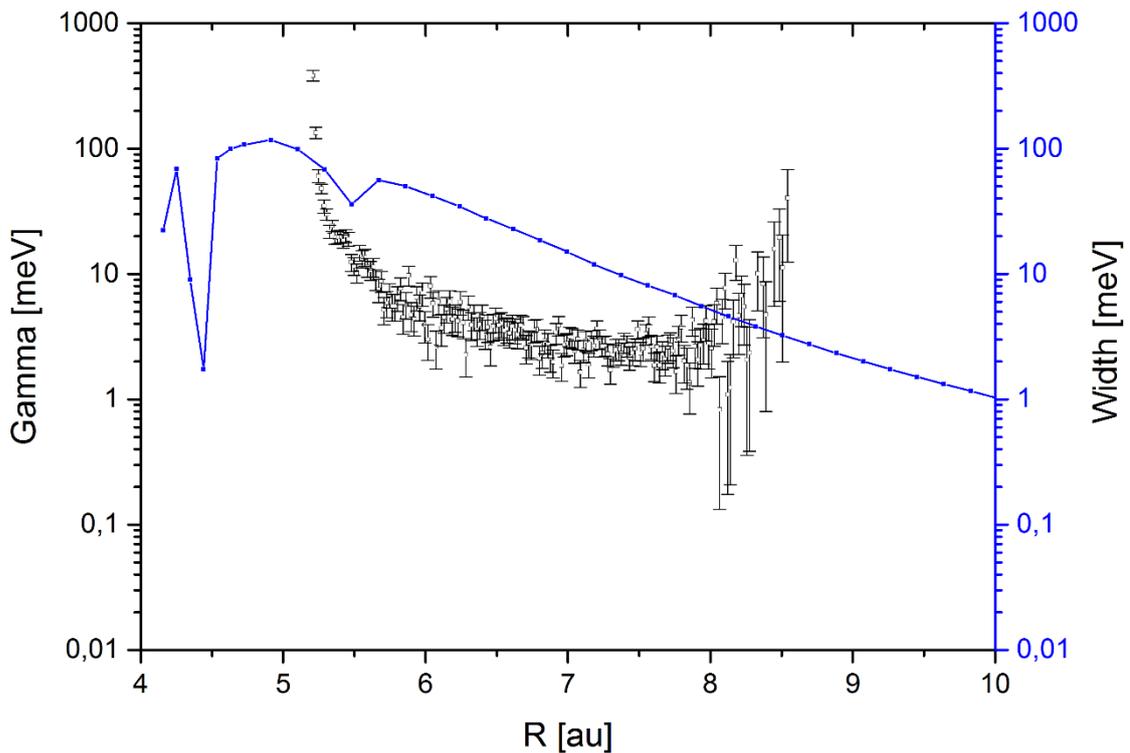


Abbildung 5.15: Vergleich der berechneten Zerfallsrate Γ (schwarz) mit der theoretischen Vorhersage (blau).
[Premysl Kolorenc 2014, private Kommunikation]

Eine weitere Fehlerquelle könnte der gewählte ausgeschnittene Bereich aus Abbildung 5.6 sein. Zu höherem KER hin scheinen die Elektronenenergien verschmierter, was bedeuten könnte, dass mehr Untergrund oder doch ein anderer Prozess in das ausgeschnittene Fenster mit aufgenommen wurde.

Für die in Abbildung 5.16 zu sehende Abstandsverteilung wurde deswegen ein kleines Kästchen über dem gewählten Ausschnitt plus ein kleines Kästchen unter dem gewählten Ausschnitt ausgeschnitten und gemittelt (rote Verteilung in Abbildung 5.16). Dieser Abzug wurde mit einer Gaußfunktion angepasst und das Ergebnis von der ursprünglichen Abstandsverteilung abgezogen. Das Ergebnis ist eine bereinigte Abstandsverteilung (grün), welche erneut zur Berechnung der Zerfallsrate verwendet werden kann.

Abbildung 5.17 zeigt den Vergleich der auf diese Weise neu berechneten Zerfallsrate mit der theoretischen Vorhersage. Wie auch schon vorher, unterscheidet sich der Verlauf ein wenig, doch scheint er nun eher der Simulation aus Kapitel 5.4.2 zu entsprechen und auch der Faktor **10** ist zumindest stellenweise auf so etwas wie einen Faktor **4** abgesunken.

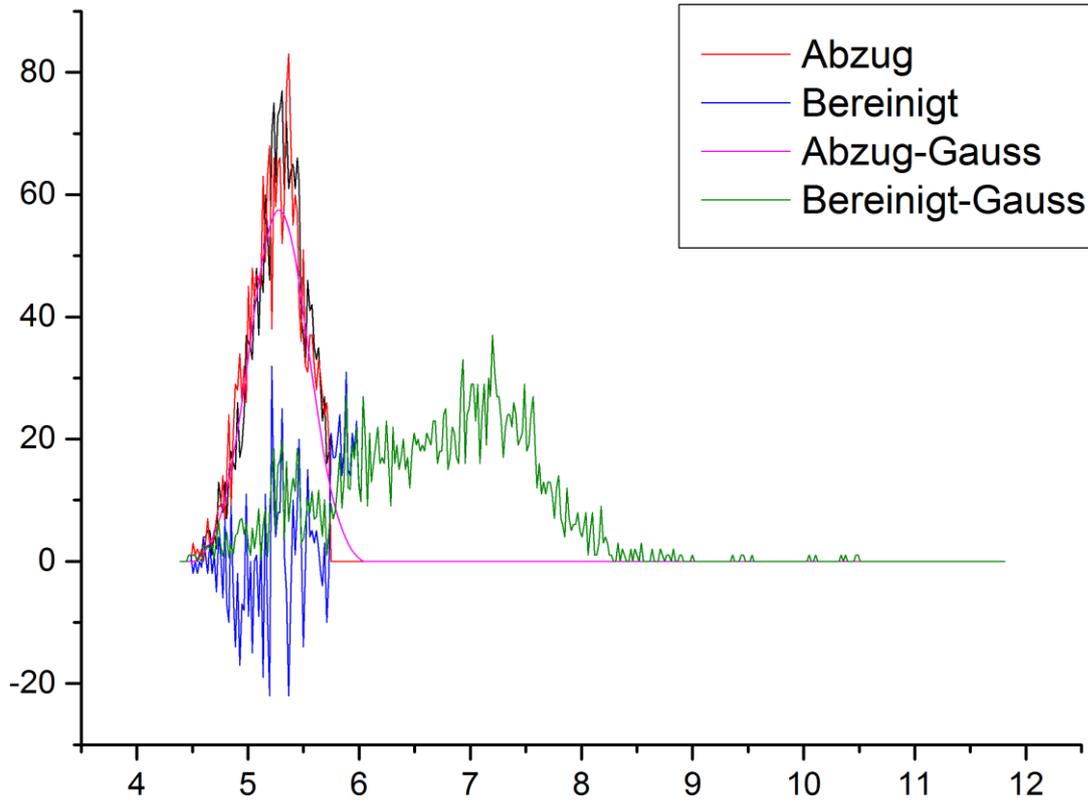


Abbildung 5.16: Bereinigte Abstandsverteilung. Von dem ursprünglichen Graphen (schwarz) wird ein Gaußfit des Hintergrunds (magenta) abgezogen, sodass eine bereinigte Abstandsverteilung (grün) entsteht.

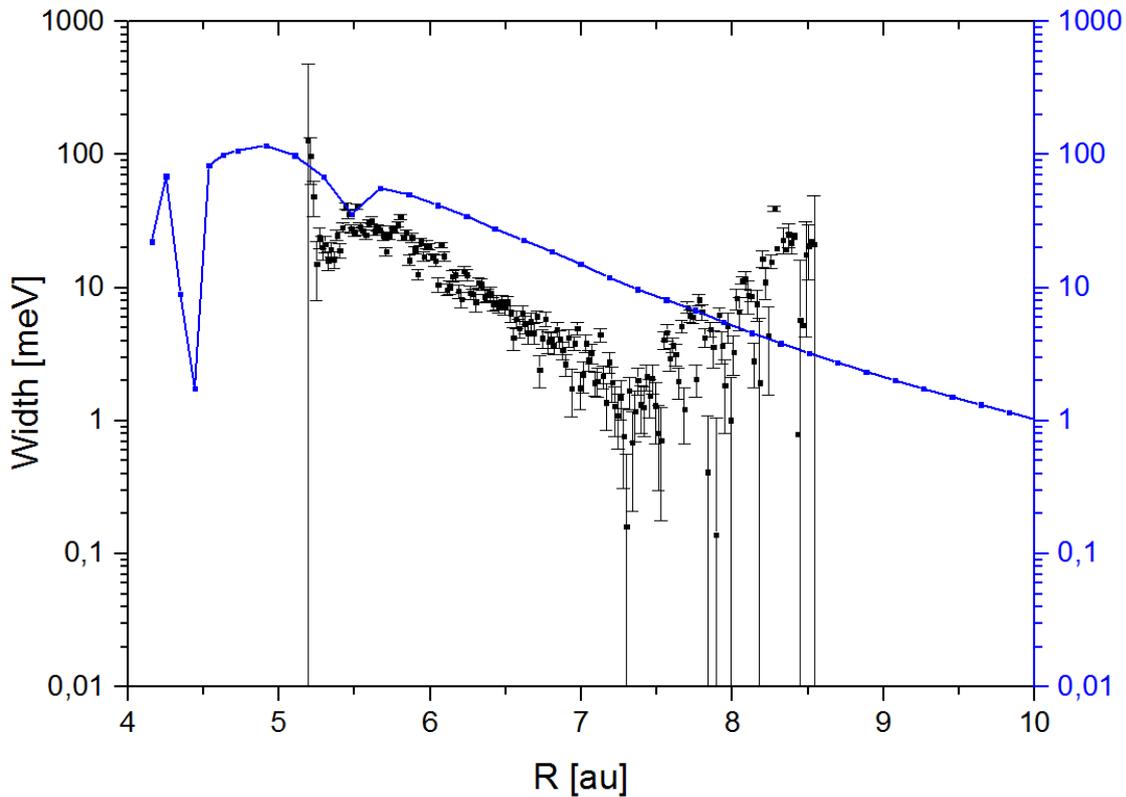
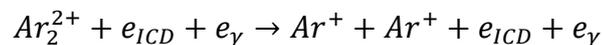
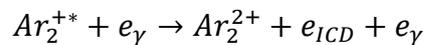
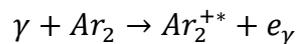


Abbildung 5.17: Vergleich der aus der bereinigten Abstandsverteilung berechneten Zerfallsrate und der theoretischen Vorhersage.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Nachweis von ICD in Argon-Dimeren sowie der Identifizierung der verschiedenen Shake-Up-Anfangszustände in Kapitel 5.3 wurde der erste Teil der anfänglichen Zielsetzung dieser Arbeit erfolgreich abgeschlossen.

Um dies zu erreichen, wurden die mit der COLTRIMS Technik aufgenommenen Daten auf folgenden Reaktionsverlauf hin untersucht:



Diese *Ereignisse* wurden herausortiert und besonderes Augenmerk wurde auf den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Elektronen und der Summe der Energien der beiden gemessenen Ionen gelegt. Hierbei waren deutlich diagonale Linien zu erkennen, die einer festen Summenenergie aus der ICD-Elektronenenergie und der kinetischen Energie der Ionen entsprechen. Dies ist ein Fingerabdruck des IC-Zerfalls, der es zudem ermöglichte, diese *Ereignisse* eindeutig von anderen Prozessen, wie zum Beispiel einer direkten Doppelionisation, zu unterscheiden. Der Wert besagter Summenenergie ist nur von der Energie des zu Beginn besetzten Shake-Up-Zustands sowie möglichen atomaren Anregungen der detektierten Argon-Ionen abhängig. Da, abgesehen von einem Zustand, der einen „Spin-Flip“ involviert ($\Delta E = 0,178 \text{ eV}$ über dem Ar^+ -Grundzustand), der erste Anregungszustand von Argon-Ionen ($3s3p^6 [^2S_{1/2}]$) mit $\Delta E = 13,48 \text{ eV}$ ¹⁷ über dem Ar^+ -Grundzustand zu hochenergetisch ist, um bei der gewählten Photonenenergie mit dem ICD-Prozess zusammen auftreten zu können, konnten über die gemessenen Summenenergien die angeregten Shake-Up-Zustände bestimmt werden.

Im Weiteren wurde für die Erfüllung des zweiten Teils der Zielsetzung in Kapitel 5.4 eine Methode zur iterativen Bestimmung der Zerfallsrate aus der gemessenen KER-Verteilung vorgestellt. Diese Methode bedient sich dabei der vereinfachten

¹⁷ Werte entnommen aus der Online-Datenbank NIST:
<http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl> (Abgerufen 29.08.2015 - Data Levels von Ar II)

Annahme, dass die Kernbewegung der Dimere für Abstände größer 5 a.u. durch ein klassisches Modell beschrieben werden kann. Für die Kernbewegung werden dementsprechend die Lösungen der newtonschen Bewegungsgleichungen eines Punktteilchens auf einer Potentialkurve numerisch genähert, anstatt die Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktionen zu lösen, wie es die Quantenmechanik eigentlich verlangt.

Nach Anwendung der vorgestellten Methode auf den $(^1D)4d(^2S)$ -Zustand und einem Vergleich der resultierenden Zerfallsrate Γ mit theoretischen Vorhersagen war zu erkennen, dass zwar der qualitative Verlauf der Zerfallsrate in etwa mit den Vorhersagen übereinstimmt, sich jedoch der absolute Wert des so aus den experimentellen Daten berechneten Γ deutlich von den Vorhersagen unterscheidet.

Dies kann verschiedene Ursachen haben; zum einen ist der Wert der theoretischen Vorhersage stark fehlerbehaftet [Kol14], sodass eine Abweichung der physikalischen Zerfallsrate von der Vorhersage um bis zu 45% durchaus möglich ist und zum anderen beeinflussen die vernachlässigten Quanteneigenschaften der Kerne ihre Dynamik, was wiederum Einfluss auf die errechnete Zerfallsrate nimmt.

Die nominelle Größe dieses Einflusses ist schwer abzuschätzen, weswegen weitere Messungen an ähnlichen Dimer-Systemen sinnvoll erscheinen, sodass die vorgestellte Methode an weiteren Zuständen und theoretischen Berechnungen geprüft werden kann. Sie befindet sich somit noch in der Entwicklungsphase, birgt aber das Potential in sich, mit zukünftigen Messungen die Zerfallsrate von Zuständen abschätzen zu können, für die es noch keine theoretischen Beschreibungen gibt, sofern die noch folgenden experimentellen Vergleiche positiv verlaufen.

7 Literaturverzeichnis

- [Boh13]. N. Bohr, „I. On the constitution of atoms and molecules.“ *Philosophical Magazine Series 6* 26, Nr. 151 (1913): 1–25.
- [CedZoTa97]. L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli, „Giant Inter-molecular Decay and Fragmentation of Clusters.“ *Physical Review Letters* 79, Nr. 24 (1997): 4778–4781.
- [CheSeSc09]. N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, M. S. Schöffler, J. Titze, N. Petridis, T. Jahnke und K. Cole et al., „Separation of Auger transitions into different repulsive states after K -shell photoionization of N_{2} molecules.“ *Physical Review A* 80, Nr. 5 (2009).
- [Dem05]. W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, 3., überarbeitete Aufl. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder 3, Ed. 3. Berlin: Springer, 2005.
- [Dem05]. W. Demtröder, *Experimentalphysik 4: Kern-, Teilchen- und Astrophysik*, 2., überarb. Aufl. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder 4, Ed. 2. Berlin [u.a.]: Springer, 2005; Mit 62 Tabellen, zahlreichen durchgerechneten Beispielen und 104 Übungsaufgaben mit ausführlichen Lösungen.
- [Dem09]. W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 5., neu bearb. und aktualisierte Aufl. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder 2, Ed. 5. Berlin: Springer, 2009.
- [Dör14]. R. Dörner an J. Rist, private Mitteilung, 2014.
- [DörMeJa00]. R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer und H. Schmidt-Böcking, „Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics.“ *Physics Reports* 330, 2-3 (2000): 95–192.
- [DörMeSp97]. R. Dörner, V. Mergel, L. Spielberger, M. Achler, Kh. Khayyat, T. Vogt und H. Bräuning et al., „Kinematically complete experiments using cold target recoil ion momentum spectroscopy.“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 124, 2-3 (1997): 225–231.
- [Ein05]. A. Einstein, „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.“ *Annalen der Physik* 322, Nr. 6 (1905): 132–148.
-

- [Gok13]. K. Gokhberg an R. Dörner, private Mitteilung, 4. Oktober 2013.
- [HavJaKr10]. T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler und S. Schössler et al., „Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure.“ *Physical Review Letters* 104, Nr. 13 (2010).
- [Her06]. D. Hermsdorf, *Schnelle Expansion von überkritischen Lösungen zur Herstellung von organischen Nanopartikeln*, 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier, 2006.
- [IKF12]. IKF, *Anleitung zum Fortgeschrittenen-Praktikum: Versuch 24: Ionen-Impulsspektroskopie mit einem Delay-Line-Detektor* (2012).
- [Jah05]. T. Jahnke, „Interatomic Coulombic Decay“: *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*. Tönning [u.a.]: Der Andere Verl., 2005.
- [Jah15]. T. Jahnke, „Interatomic and intermolecular Coulombic decay: The coming of age story.“ *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 48, Nr. 8 (2015): 82001.
- [JahCzSc04]. T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käsz und J. Titze et al., „Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers.“ *Physical Review Letters* 93, Nr. 16 (2004).
- [JahWeOs04]. T. Jahnke, Th. Weber, T. Osipov, A. L. Landers, O. Jagutzki, L.Ph.H. Schmidt, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner, „Multicoincidence studies of photo and Auger electrons from fixed-in-space molecules using the COLTRIMS technique.“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 141, 2-3 (2004): 229–238.
- [KimFuSa13]. M. Kimura, H. Fukuzawa, K. Sakai, S. Mondal, E. Kukk, Y. Kono, S. Nagaoka, Y. Tamenori, N. Saito und K. Ueda, „Efficient site-specific low-energy electron production via interatomic Coulombic decay following resonant Auger decay in argon dimers.“ *Physical Review A* 87, Nr. 4 (2013).
- [Kol14]. P. Kolorenc an J. Rist, private Mitteilung, 14. Oktober 2014.
- [KulCe07]. A. Kuleff und Lorenz Cederbaum, „Tracing Ultrafast Interatomic Electronic Decay Processes in Real Time and Space.“ *Physical Review Letters* 98, Nr. 8 (2007).
- [LabAoHi07]. P. Lablanquie, T. Aoto, Y. Hikosaka, Y. Morioka, F. Penent und K. Ito, „Appearance of interatomic Coulombic decay in Ar, Kr, and Xe homonuclear dimers.“ *The Journal of Chemical Physics* 127, Nr. 15 (2007): 154323.
- [LauLiVo99]. S. Lauer, H. Liebel, F. Vollweiler, H. Schmoranzer, B. M. Lagutin, Ph V. Demekhin, I. D. Petrov und V. L. Sukhorukov, „Lifetimes of the $n s 1n$

- p 62 S $1/2$ states of singly ionized argon, krypton and xenon.“ *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 32, Nr. 8 (1999): 2015–2030.
- [MarKuHe03]. S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn und T. Möller, „Experimental Evidence for Interatomic Coulombic Decay in Ne Clusters.“ *Physical Review Letters* 90, Nr. 20 (2003).
- [MorLiSa06]. Y. Morishita, X.-J. Liu, N. Saito, T. Lischke, M. Kato, G. Prümper und M. Oura et al., „Experimental Evidence of Interatomic Coulombic Decay from the Auger Final States in Argon Dimers.“ *Physical Review Letters* 96, Nr. 24 (2006).
- [Nol09]. W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik - Grundlagen, 7.*, aktualisierte Aufl. Grundkurs Theoretische Physik 5/1, Ed. 7. Berlin: Springer, 2009.
- [OucSaFu11]. T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, I. Higuchi, Ph. V. Demekhin, Y.-C. Chiang und S. D. Stoychev et al., „Interatomic Coulombic decay following Ne 1s Auger decay in NeAr.“ *Physical Review A* 83, Nr. 5 (2011).
- [PatMuFo05]. K. Patkowski, Garold Murdachaew, Cheng-Ming Fou und Krzysztof Szalewicz *, „Accurate ab initio potential for argon dimer including highly repulsive region.“ *Molecular Physics* 103, 15-16 (2005): 2031–2045.
- [PovRiSc08]. B. Povh, Klaus Rith, Christoph Scholz und Frank Zetsche, *Teilchen und Kerne: Eine Einführung in die physikalischen Konzepte, 8.*, Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer Berlin, 2008.
- [Ris14]. J. Rist. „Experimenteller Nachweis des Intermolecular Coulombic Decay-Effektes in Stickstoff-Argon-Dimeren nach Photoionisation.“ Bachelorarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 05.05.2014.
- [Rut11]. E. Rutherford, „LXXIX. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom.“ *Philosophical Magazine Series 6* 21, Nr. 125 (1911): 669–688.
- [San09]. H. Sann. „Photodoppelionisation von Wassermolekülen.“ Diplomarbeit, Goethe-Universität, September 2009. http://www.atom.uni-frankfurt.de/publications/files/Hendrik_Sann_2009.pdf (letzter Zugriff: 20. Februar 2014).
- [Sch02]. M. S. Schöffler. „Entwicklung und Aufbau eines Abbildungssystems zur Messung von Elektronen jenseits niedriger Energien.“ Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Dezember 2002. <http://publikationen.ub.uni-frankfurt.de/frontdoor/index/index/docId/4203> (letzter Zugriff: 19. Februar 2014).

- [Sch13]. M. Stefan Schöffler an J. Rist, private Mitteilung, 2013.
- [StoKuTa08]. S. D. Stoychev, Alexander I. Kuleff, Francesco Tarantelli und Lorenz S. Cederbaum, „On the doubly ionized states of Ar[sub 2] and their intra- and interatomic decay to Ar[sub 2][sup 3+].“ *The Journal of Chemical Physics* 128, Nr. 1 (2008): 14307.
- [UedLiPr07]. K. Ueda, X.-J. Liu, G. Prümper, H. Fukuzawa, Y. Morishita und N. Saito, „Electron–ion coincidence momentum spectroscopy: Its application to Ar dimer interatomic decay.“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 155, 1-3 (2007): 113–118.
- [Ulr11]. B. Ulrich. „Argon- und Neon-Dimere und Trimere in intensiven Laserfeldern.“ Dissertation, Goethe-Universität, 2011. <http://publikationen.ub.uni-frankfurt.de/frontdoor/index/index/docId/22354> (letzter Zugriff: 19. Februar 2014).
- [WilMc55]. W. C. Wiley und I. H. McLaren, „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution.“ *Review of Scientific Instruments* 26, Nr. 12 (1955): 1150.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Quadrat der Wellenfunktion und damit Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Abhängigkeit der Quantenzahl l [Entnommen aus Dem05, Abbildung 4.27] [Vgl.: Ris14, 3]..... 4

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer gemessenen Energieverteilung eines instabilen Zustands. 7

Abbildung 2.3: a) Symmetrische ($\psi_+ = \psi_s$) und asymmetrische ($\psi_- = \psi_a$) Wellenfunktion, sowie b) ihre entsprechenden Betragsquadrate und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen [Entnommen aus Dem05, Abbildung 9.8]. 10

Abbildung 2.4: Darstellung einer einfachen Photoionisation (oben), Photoionisation mit Anregung (mittig) und einer Photodoppelionisation (unten). 12

Abbildung 2.5: Potentialkurven des Argon-Dimers dargestellt durch zwei Argon-Monomere [Entnommen aus StoKuTa08]. Weitere für die Auswertung wichtige Zustände sind in Abbildung 5.7 dargestellt.....13

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der beiden vorgestellten Varianten des ICD-Prozesses am Beispiel von Neon-Dimeren [Entnommen aus Ullr11, Abbildung 2.24]. 15

Abbildung 2.7: Potentialkurve des einfach geladenen und angeregten Argon-Dimers $Ar + 3s23p4 1D4d 2S1/2 + Ar3s23p6 1S0$. Die aufgetragene Energie bezieht sich auf die Anregungsenergie über $15,76 eV$ und damit die für ICD-Elektron und KER zur Verfügung stehende Energie. Die gestrichelte Linie markiert den Gleichgewichtsabstand des neutralen Ar_2 . [Gok13].....18

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines möglichen Ablaufs der Reaktion. Bei der Anregung des Argon-Dimers aus dem Grundzustand in das $(1D)3d 2D$ -Niveau bei $37,15 eV$ durch das $51 eV$ Photon wird ein $13,85 eV$ Photoelektron

emittiert. Anschließend schrumpft das Dimer zusammen, bis es durch die Emission eines ICD-Elektrons mit $2,16 \text{ eV}$ Energie in den repulsiven $Ar + +Ar +$ -Zustand übergeht und mit einem KER von $3,47 \text{ eV}$ zerfällt..... 19

Abbildung 3.1: ICD in einem einfachen Dimer-System: Ein Valenzelektron füllt das durch eine Photoionisation entstandene Loch in der inneren Schale am linken Atom. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eines virtuellen Photons an den rechten Nachbarn übergeben, welcher daraufhin ein Valenzelektron emittiert. [Entnommen aus Jah05, Abbildung 2.16]..... 22

Abbildung 3.2: Skizze der in Berkeley verwendeten Kammer. [Thorsten. Weber 2012, private Kommunikation] [Vgl.: Ris14, 9] 23

Abbildung 3.3: Darstellung der Konstruktion zur Erzeugung eines Überschallgasjets [Modifikation der Abbildung 3.3 aus Jah05] [Vgl.: Ris14, 11]. .25

Abbildung 3.4: Trajektorien zweier Ionen (rot und hellblau) und eines Elektrons (blau). [Dör14] 29

Abbildung 3.5: Längen und Aufteilung des verwendeten Spektrometers. [Modifikation von Sch13] 30

Abbildung 3.6: Abstrahlrichtung einer beschleunigten Ladung bei a) nicht relativistischer Geschwindigkeit und b) relativistischer Geschwindigkeit. [Entnommen aus Dem09, Abbildung 6.33] 31

Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Undulators. [Vgl.: Ris14, 12] 32

Abbildung 3.8: Signalverarbeitung von den MCPs bis zum Computer. [Ris14, 16] 34

Abbildung 3.9: Elektronenkaskade in einem der Kanäle der MCP. 35

Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines Delay-Line-Detektors mit Hex-Anode und MCPs [Entnommen aus IKF12, Abbildung 2] [Vgl.: Ris14, 15]. 37

- Abbildung 3.11: Links: Zwei unterschiedlich hohe Signale, die bei einer einfachen Schwelle (Horizontale Linie) zu unterschiedlichen Zeiten überschritten werden. Rechts: Die zwei durch den CFD gelaufenen Signale, deren nulldurchgang zeitunabhängig von der ursprünglichen Signalthöhe ist. [Ris14, 16].....38
- Abbildung 4.1: Schema, wie aus einem *Ereignis* die Flugzeiten berechnet werden können.41
- Abbildung 4.2: PIPICO aus den Rohdaten ohne Bedingungen (links) und mit den einfachen Bedingungen, dass die Ionen auf dem Detektor mit einem Winkel von etwa 180° detektiert wurden und dass mindestens ein Elektron mit niedriger Energie $< 10 \text{ eV}$ gemessen wurde (rechts).....42
- Abbildung 4.3: Beispielhaft ist hier der Impuls in x-Richtung des ersten Rückstoßions gegen den des zweiten Rückstoßions im N_2 -Aufbruch aufgetragen. Links ohne und rechts mit der Bedingung, dass die Summe der Impulse nicht größer als 10 au sein darf.48
- Abbildung 4.4: Die Projektion der Helium-Photoelektronen-Impulskugeln bei Energien zwischen $0,4$ und $75,4 \text{ eV}$ auf die x-z-Ebene (links) und die y-z-Ebene (rechts). Während die Projektion in der x-z-Ebene schon sehr gut aussieht, ist in der y-z-Ebene noch eine leichte Verzerrung zu sehen, die später korrigiert werden muss. 49
- Abbildung 4.5: Darstellung der Winkel ϕ und θ in einem kartesischen Koordinatensystem mit eingezeichnetem Detektor. Zu beachten ist, dass der eingezeichnete Winkel θ nicht der Trajektorie des beobachteten Teilchens entspricht, sondern der Orientierung des Anfangsimpulses in Bezug auf die Flussrichtung des elektrischen Feldes. [Modifikation von San09 Abbildung 4.6; Vgl.: Ris14, 23]. 49
- Abbildung 4.6: Einfluss der verschiedenen Faktoren auf die KER gegen ϕ (Winkel auf dem Detektor) Linie [Vgl.: Ris14, 24].....51
- Abbildung 4.7: Stickstoff-KER gegen die beiden Winkel ϕ (links) und $\cos\theta$ (rechts) in dieser Auswertung [Vgl.: Ris14, 24].51

Abbildung 4.8: Abstand gegen Flugzeit-Graph aus der Helium Kalibrierung mit Elektronen-Energien zwischen **0,4** und **75,4 eV** [Vgl.: Ris14, 25]. 54

Abbildung 4.9: x-Komponente des Auftreffortes der Elektronen gegen ihre Flugzeit aus dem Stickstoff-Stickstoff Aufbruch. 55

Abbildung 4.10: Der im Rahmen dieser Arbeit gemessene Stickstoff KER (oben in blau) im Vergleich zu experimentellen Daten von N. A. Cherepkov *et al.* [CheSeSc09] (unten in schwarz) [Vgl.: Ris14, 22]. 56

Abbildung 4.11: Maximale Flugzeit der Elektronen bei ausgeschaltetem (links) und eingeschalteten Ionendetektor (rechts). Die Verformung der Flugzeit ist auf einen Felddurchgriff des Ionendetektors zurückzuführen, der auf ihn zubewegte Elektronen reflektiert. 58

Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der 3D Impulskorrektur. Die gemessene Impulskugel wird nach den Winkeln ϕ und θ in Raumwinkelabschnitte unterteilt und jeder Abschnitt kann genau auf den theoretischen Wert gestreckt werden. 59

Abbildung 4.13: Schematische Berechnung des Korrekturfaktors auf einer Energieschale. Zuerst wird entsprechend des ersten Winkels zwischen B1 und B4 sowie zwischen B2 und B3 interpoliert, dann wird entsprechend dem zweiten Winkel zwischen diesen beiden Punkten interpoliert. 60

Abbildung 4.14: Vergleich der Impulsbeträge der Helium Photoelektronen in Abhängigkeit der Winkel $\cos\theta$ (oben) und ϕ (unten) vor und nach der Korrektur. 60

Abbildung 4.15: Vergleich der Impulssummen vor und nach der Korrektur in jeder Komponente. 64

Abbildung 4.16: Summen- gegen Differenzenimpulse (oben), Verhältnis der einzelnen Impulskomponenten von dem ersten Ion zu denen des zweiten Ions (mittig) und Impulskugeln (unten) des Argon-Dimer-Aufbruchs. 65

Abbildung 4.17: Abschätzung der Messfehler der Ionenimpulse anhand der Breite der gemessenen Impulsverteilung von diskreten Zuständen im Stickstoff-Stickstoff-

Aufbruch. Berücksichtigt wurden ausschließlich *Ereignisse* mit $\cos\theta > 0,95$. [Vgl.: Ris14, 30] 66

Abbildung 4.18: Abschätzung des Messfehlers der Elektronenimpulse anhand der Breite der gemessenen Impulsverteilung von Elektronen aus der Helium-Kalibrierungsmessung. [Vgl.: Ris14, 30].....67

Abbildung 4.19: N_2 -KER-Spektrum. Die charakteristischen Linien repräsentieren eine feste Energie. Die FWHM dieser Peaks kann als Abschätzung für die Energieauflösung verwendet werden.68

Abbildung 4.20: Unschärfe der Elektronen-Impulse und der dazugehörigen Energieunschärfe.....69

Abbildung 4.21: Elektronen-Energie-Spektrum der Heliumkalibrierung bei verschiedenen Photonen-Energien. Wieder entspricht jeder Peak einer festen Energie und die FWHM kann erneut als Abschätzung für die Energieauflösung verwendet werden. [Vgl.: Ris14, 30].....69

Abbildung 4.22: Ebenfalls zu sehen ist dies in den Elektronenenergie gegen ϕ -Winkel Graphen. Hier werden allerdings eher die Fußbreiten der Peaks und damit die Maximalfehler abgelesen. Zu sehen ist ein Zoom auf die niederenergetischen Elektronen links und das gesamtes Spektrum rechts.....69

Abbildung 5.1: Eindimensionale KER-Verteilung aller *Ereignisse* mit dem Endzustand $Ar + Ar + \dots$70

Abbildung 5.2: Energie des ersten Elektrons aufgetragen gegen die Energie des zweiten Elektrons nach Photoionisation von Argon-Dimeren mit $h\nu = 51 \text{ eV}$ Photonen. Die vier erkennbaren Linien **EL1** bis **EL4** stellen Doppelionisation (**EL2** bis **EL4**) sowie ICD (**EL1**) Prozesse dar.71

Abbildung 5.3: Elektronenenergie gegen KER. Ein *Ereignis* mit zwei detektierten Elektronen erzeugt zwei übereinanderliegende Punkte in diesem Graphen, einen für das Photoelektron und einen für das ICD-Elektron. Die diagonalen Linien **L1** bis **L5** entsprechen IC-Zerfällen aus unterschiedlichen Anfangszuständen heraus.....73

Abbildung 5.4: Elektronenenergie gegen KER mit der Bedingung, dass die Summe der Elektronenenergien zwischen 12 und 18 eV (links) bzw. zwischen 3 und $8,5 \text{ eV}$ (rechts) liegt. Dies sind *Ereignisse*, bei denen der ICD (links) bzw. eine Doppelionisation (rechts) aufgetreten ist. 73

Abbildung 5.5: Summe der Elektronenenergien gegen den KER von den ICD- und Doppelionisations- *Ereignissen*. Die diagonale Linie entspricht IC-Zerfällen wohingegen die waagerechten Linien der Doppelionisation entsprechen. 74

Abbildung 5.6: Die zu den ICD-Linien gehörenden Summen aus der Energie des ICD-Elektrons und dem KER. Es wurde angenommen, dass $R3$ einen eigenen Anregungszustand darstellt. 75

Abbildung 5.7: Potentialkurven des $Ar + * + Ar$ -Dimers. Die angegebenen Energiewerte beziehen sich auf die nach der zweiten Ionisation für KER und ICD-Elektron zur Verfügung stehende Energie [Kirill Gokhberg 2013, private Kommunikation]. 76

Abbildung 5.8: Simulation von N Wellen a) durch N Kugeln b). 78

Abbildung 5.9: Übersicht über die für den Test verwendeten Eingabewerte. Für den Test wurde ein Gaußförmiges Wellenpaket (rot) auf einer Lennard-Jones-Potentialkurve zeitlich entwickelt und dabei eine ortsabhängige Zerfallswahrscheinlichkeit Γ (blau) angenommen. 80

Abbildung 5.10: Rekonstruktion (blau) der angenommenen Zerfallswahrscheinlichkeit Γ (schwarz) anhand der simulierten Daten. 81

Abbildung 5.11: Mit Hilfe der Elektronenenergie ausgeschnittene *Ereignisse*, die sich zum Zeitpunkt der Dissoziation im $1D4d 2S$ Zustand befanden. 82

Abbildung 5.12: KER-Verteilung der Argon-Dimere die im $1D4d 2S$ Zustand über den ICD Kanal zerfallen sind. 82

Abbildung 5.13: Abstandsverteilung der Argon-Atome im $1D4d 2S$ Dimerzustand während der Dissoziation. 83

Abbildung 5.14: Übersicht über die verwendete Potentialkurve (blau), die Grundzustandsverteilung (grün), die gemessene Abstandsverteilung (rot), die berechnete Zerfallsrate (magenta) und eine an die ersten Werte der Zerfallsrate angepasste C/r^6 Funktion (cyan).....84

Abbildung 5.15: Vergleich der berechneten Zerfallsrate Γ (schwarz) mit der theoretischen Vorhersage (blau). [Premysl Kolorenc 2014, private Kommunikation]
85

Abbildung 5.16: Bereinigte Abstandsverteilung. Von dem ursprünglichen Graphen (schwarz) wird ein Gaußfit des Hintergrunds (magenta) abgezogen, sodass eine bereinigte Abstandsverteilung (grün) entsteht.....86

Abbildung 5.17: Vergleich der aus der bereinigten Abstandsverteilung berechneten Zerfallsrate und der theoretischen Vorhersage.86