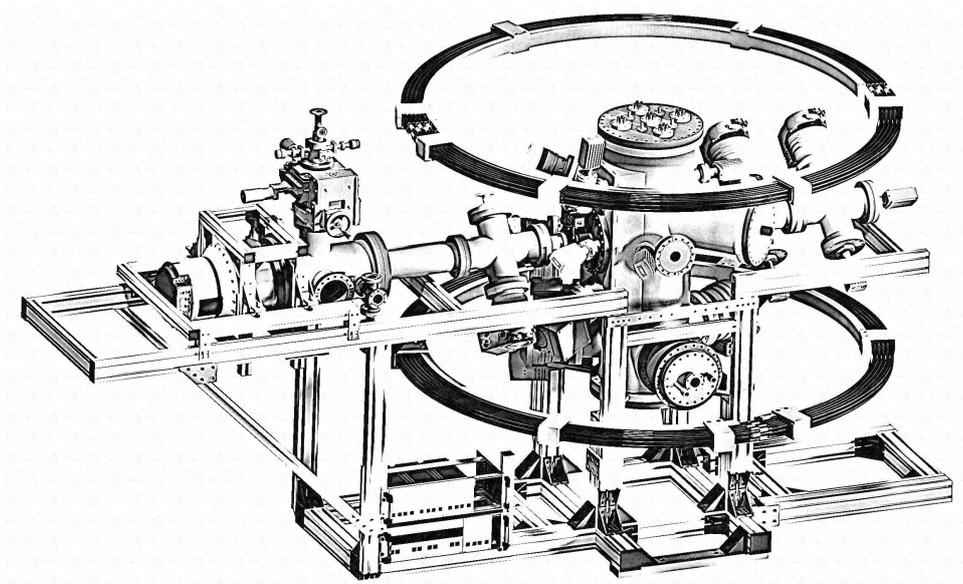


ANGEREGT UND ABGEFRAGT: MOLEKÜLE IM REAKTIONSMIKROSKOP

Zerfall in Femtosekunden



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
GREGOR KASTIRKE
aus Offenbach am Main

Frankfurt am Main, 2020
(D 30)

vom Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Michael Lang

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner
2. Gutachter: Prof. Dr. Till Jahnke

Datum der Disputation:

Meiner Familie
und
meinen Freunden.

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | EINLEITUNG | 3 |
| 1.1 | Experimente mit Freie-Elektronen-Röntgenlasern | 10 |
| 1.2 | über diese Arbeit | 13 |
| 2 | DAS COLTRIMS-REAKTIONSMIKROSKOP | 15 |
| 2.1 | Das Messprinzip | 16 |
| 2.2 | Unterschiedliche Varianten der COLTRIMS-Aufbauten | 19 |
| 2.3 | Grundlagen des Überschall-Gasjets | 27 |
| 2.4 | Grundlagen des Spektrometers | 32 |
| 2.4.1 | Mechanischer Aufbau eines Spektrometers | 39 |
| 2.5 | Detektoren | 41 |
| 2.5.1 | Microchannelplate | 41 |
| 2.5.2 | Die Delayline-Anode | 44 |
| 2.5.3 | Hex120L-Batman | 48 |
| 2.6 | Datenaufnahmesystem | 49 |
| 2.6.1 | Signalauskopplung und -Verstärkung | 50 |
| 2.6.2 | Diskriminator und TDC | 53 |
| 2.6.3 | Analog-Digital Converter | 55 |
| 3 | SYNCHROTRONSTRAHLUNG UND XFEL | 57 |
| 3.1 | Synchrotronstrahlung aus Elektronenspeicherringen | 58 |
| 3.1.1 | Entstehung von Synchrotronstrahlung | 58 |
| 3.1.2 | Synchrotronanlagen | 62 |
| 3.1.3 | Bending-Magnete, Wiggler und Undulatoren | 65 |
| 3.2 | Der Freie-Elektronen-Laser | 72 |
| 3.2.1 | Eckdaten des European XFEL | 76 |
| 3.2.2 | SQS-Instrument | 80 |
| 4 | DAS REAKTIONSMIKROSKOP AM EUROPEAN XFEL | 85 |
| 4.1 | Das Vakuumsystem | 87 |
| 4.1.1 | Anforderungen an das Vakuumsystem | 89 |
| 4.1.2 | Der Hauptrezipient | 93 |
| 4.1.3 | Materialien für Vakuumanwendungen | 96 |
| 4.1.4 | Pumptechnik | 101 |
| 4.1.5 | XUHV-Tests | 109 |
| 4.2 | Expansion und Targetpräparation | 115 |
| 4.2.1 | Mehrfach differentiell gepumpte Gasstrahlen | 115 |
| 4.2.2 | Düsen- und He-Durchflusskryostatsystem | 123 |
| 4.2.3 | Jetkurven | 125 |
| 4.3 | Das Spektrometer | 135 |
| 4.3.1 | Aufbau | 135 |
| 4.3.2 | Ionen-Spektrometer | 137 |
| 4.3.3 | Elektronen-Spektrometer | 143 |
| 4.3.4 | Magnetfeld durch Helmholtzspulen | 148 |
| 4.4 | Technische Vorbereitung des Experiments | 151 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5 | MESSUNGEN UND ERGEBNISSE | 153 |
| 5.1 | Physikalischer Hintergrund | 154 |
| 5.1.1 | Wechselwirkungen von Photonen mit Materie | 154 |
| 5.1.2 | Hartree-Fock-Näherung | 158 |
| 5.1.3 | Abregungsmechanismen | 160 |
| 5.1.4 | Franck-Condon-Prinzip | 165 |
| 5.2 | Auger-Zerfall in Chlormethan CH_3Cl | 167 |
| 5.2.1 | Ultrafast Dissociation | 167 |
| 5.2.2 | Messungen mit Chlorwasserstoff HCl | 170 |
| 5.2.3 | Bisherige Messungen an CH_3Cl | 177 |
| 5.2.4 | Kalibration der Detektoren | 181 |
| 5.2.5 | Energie-Scan Messungen | 192 |
| 5.2.6 | Elektronenenergien | 197 |
| 5.2.7 | Elektronenemissionswinkelverteilungen | 206 |
| 5.3 | Multiphotoionisation von Sauerstoff | 217 |
| 5.3.1 | Innerschalen-Vakanzen in Atomen und Molekülen | 217 |
| 5.3.2 | Mechanismus der Photoelektronen-Beugung | 227 |
| 5.4 | COLTRIMS-Messung am SQS-Instrument des European XFEL | 231 |
| 5.4.1 | Experimentelle Parameter und theoretische Beschreibungen | 232 |
| 5.4.2 | Elektronenemissionswinkelverteilungen | 239 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 249 |
| 6.1 | Zusammenfassung | 249 |
| 6.2 | Einordnung der O_2 -Messergebnisse und Ausblick | 256 |

Anhang

| | | |
|-------|--|-----|
| A | DETAILS ZUR TECHNISCHEN VORBEREITUNG | 261 |
| A.1 | Details zum Entwurf der Helmholtzspulen | 261 |
| A.2 | PID-Regler | 266 |
| A.3 | Ausheizen mit dem SHC 4000 | 268 |
| A.4 | SMTS-9A | 270 |
| A.5 | CHAMBER MOVER 344 | 271 |
| A.6 | Steuerung weiterer Peripherie-Geräte | 273 |
| A.6.1 | Vakuumpumpen PFEIFFER HiPACE | 273 |
| A.6.2 | HV-Detektor- und Spektrometerspannungsversorgung | 274 |
| A.6.3 | Netzteile für Helmholtzspulen | 275 |
| A.7 | Tabelle mit Geräten | 275 |
| B | IMPULS-KORREKTURFUNKTIONEN | 279 |
| C | CHLORMETHAN-MESSUNG | 283 |
| | LITERATUR | 285 |

EINLEITUNG

„Lässt man durch eine Hittorf'sche Vacuumröhre, oder einen genügend evacuierten Lenard'schen, Crookes'schen oder ähnlichen Apparat die Entladungen eines grösseren Ruhmkorff's gehen und bedeckt die Röhre mit einem ziemlich eng anliegenden Mantel aus dünnem, schwarzem Carton, so sieht man in dem vollständig verdunkelten Zimmer einen in die Nähe des Apparates gebrachten, mit Bariumplatincyannur angestrichenen Papierschirm bei jeder Entladung hell aufleuchten, fluoresciren, gleichgültig ob die angestrichene oder die andere Seite des Schirmes dem Entladungsapparat zugewendet ist. Die Fluorescenz ist noch in 2 m Entfernung vom Apparat bemerkbar“ [Rön95].

Die Beobachtung der in diesem Absatz beschriebenen, zufällig entdeckte Leuchterscheinung, jährt sich in diesem Jahr zum 125. Mal. Schon damals wurde wenige Wochen nach deren Entdeckung klar, dass diese „neue Art von Strahlen“ eine enorme Bedeutung für die Menschheit haben würde. Es handelt sich hierbei um die 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen in Würzburg entdeckte und später nach ihm benannte *Röntgenstrahlung*.

Röntgen, der zunächst Maschinenbau studierte und darin auch promovierte, war mit einigen Zwischenstationen (unter anderem das Nachholen seines Abiturs) kurz zuvor Rektor der Universität in Würzburg geworden. Dort begann er als Physikprofessor das Verhalten der so genannten *Kathodenstrahlen* zu erforschen. Die Kathodenstrahlen wurden bereits 1869 von Wilhelm Hitthoff entdeckt.

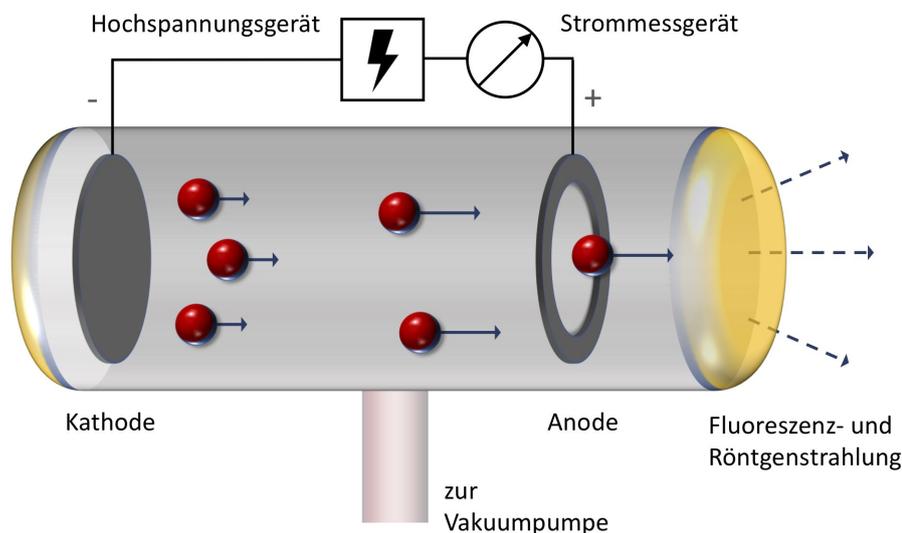


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer Kathodenstrahlröhre, wie sie auch Röntgen in seinen Versuchen verwendete.

In einer evakuierten Glasröhre sind hierbei zwei elektrische Kontakte eingeschmolzen (siehe Abb. 1.1). Ein ausreichendes Vakuum konnte damals bereits unter

Verwendung von Vakuumpumpen erzeugt werden (ca. 10^{-3} mbar). Hithoff fand heraus, dass bei genügend evakuierter Röhre und einer angelegten Hochspannung zwischen den beiden Kontakten, sich eine Leuchterscheinung beobachten lässt. Die Ausbreitung ging strahlenartig vom negativen Pol der Kathode aus zum positiven Pol der Anode (damals noch Antikathode genannt).

Man erkannte bereits, dass diese Kathodenstrahlen einen Schatten an Gegenständen werfen konnten (Crookes-Röhre, Schattenkreuz-Röhre) und sich zudem mit einem Magnetfeld ablenken ließen. Auch vermutete man, dass die Leuchterscheinung von Stößen der Kathodenstrahlen mit den restlichen Gasatomen in der Röhre bzw. dem Auftreffen auf die Glaswand herrührte.

Heute weiß man, dass es sich bei den Kathodenstrahlen um *Elektronen* handelt, welche aus der Kathode ausgelöst und mit der Hochspannung zur Anode beschleunigt werden. Doch die Existenz des Elektrons war bis dato nicht bekannt und gelang erst einige Jahre später, 1897 durch Thomson, ebenfalls unter Verwendung von Kathodenstrahlröhren.

Wilhelm Conrad Röntgen beschloss also ebenfalls 1894, wie viele seiner Forscherkollegen, die Anschaffung solcher Kathodenstrahlröhren, auch Entladungsapparate genannt. Zudem bat er einen Schüler von Heinrich Hertz, Philipp Lenard um Hilfe bei der Beschaffung dünner Aluminiumfolie (ca. 0,005 mm Stärke). Er sandte ihm schließlich einige Stücke dieser damals schwer erhältlichen Folie aus seinem Privatbesitz. Lenard hatte nämlich ebenfalls Untersuchungen mit Kathodenstrahlen durchgeführt, welche eine sehr dünne Aluminiumschicht passieren konnten. Er hatte bereits die Lenard-Röhre mit einem Austrittsfenster für diese Strahlen (siehe Abb. 1.2) entwickelt. Röntgen konnte nun in seinem Privatlabor in Würzburg die bisherigen Ergebnisse mit Kathodenstrahlröhren über ein Jahr lang studieren und reproduzieren.

Am 8. November 1895 machte er schließlich durch Zufall die eingangs von ihm beschriebene Entdeckung: Neben seinem Experimentaufbau, welcher aus Entladungsröhre, Hochspannungsgerät (Ruhmkorffscher Funkeninduktor), Vakuumpumpe und diversen Abschirmmaterialien bestand, befand sich zufällig ein Fluoreszenzschirm.

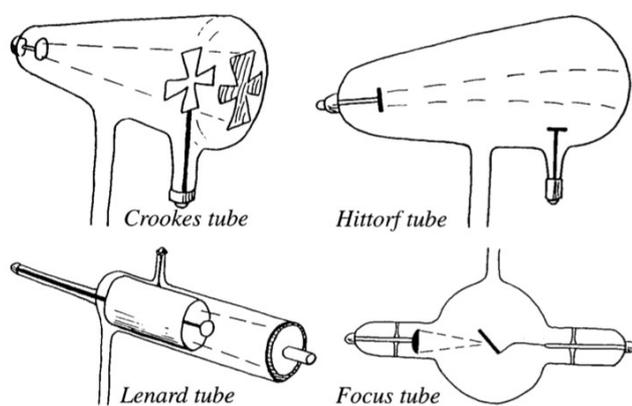


Abbildung 1.2: Verschiedene Kathodenstrahlröhren, wie sie Ende des 19. Jahrhunderts verwendet worden sind. Aus [Kli95].

Auf diesem bemerkte er bei eingeschalteter Kathodenstrahlröhre trotz vollständiger Abschirmung dieser mit schwarzer Pappe, dass sich weiterhin eine Leuchterscheinung zeigte. Er schloss daraus, dass von der Kathodenstrahlröhre eine weitere, unsichtbare und noch unbekannte Strahlung ausgehen musste, da die Kathodenstrahlen selbst ja abgeschirmt wurden. Er nannte diese Strahlungsart *X-Strahlen*, da sie noch keinen Namen hatten. In den

folgenden Wochen überprüfte er seine Entdeckung penibel und ging dabei äußerst wissenschaftlich vor. Zunächst berichtete er niemanden außer seiner Frau von seiner Entdeckung. Er sagte zu ihr: "Ich mache etwas, wovon die Leute, wenn sie es erfahren, sagen werden: 'Der Röntgen ist wohl verrückt geworden.'" [DES20]. Er stellte fest, dass die Strahlen von (dickeren) Metallstücken offensichtlich aufgehalten wurden, leichtere Materialien wie Holz oder Papier aber durchdringen konnten. Glas wurde je nach seinem Bleigehalt von der Strahlung besser oder schlechter durchdrungen.

Wahrscheinlich hatten auch schon andere Wissenschaftler Jahre zuvor die X-Strahlen bei ihren Experimenten mit Kathodenstrahlröhren erzeugt und auch beobachtet - die Pionierleistung von Röntgen bestand jedoch darin, die X-Strahlen als eine weitere, neue Art von Strahlen zu erkennen und zudem völlig korrekt zu beschreiben! Er stellte fest, dass es zu einer Umwandlung der Kathodenstrahlen (also der Elektronen) zu den neuartigen X-Strahlen kommt. Neben diversen Versuchen mit der Abschirmung durch Verwendung unterschiedlicher Materialien und Materialstärken, machte er ebenfalls die Beobachtung, dass sich die unsichtbaren X-Strahlen nicht durch ein Magnetfeld ablenken lassen. Lenkt man hingegen die Kathodenstrahlen mittels eines Magnetfeldes auf eine andere Stelle des Glaskolbens oder der Anode, dann schien dies der neue Ausgangspunkt der X-Strahlen zu sein.

Heut zu Tage ist die Entstehung dieser Strahlen in einer Kathodenstrahlröhre gut verstanden: Die aus der Kathode ausgelösten Elektronen werden im elektrischen Feld, erzeugt durch die angelegte Hochspannung, beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Metall der Anode geben die Elektronen ihre Energie an diese ab (zu ca. 99 % in Form von Wärme). Das verbleibende Prozent an Energie verlieren die Elektronen jedoch in Form der so genannten *Bremsstrahlung*. Erfahren Elektronen eine Beschleunigung (oder ein Abbremsen), wird die entstandene Energiedifferenz in Form von *elektromagnetischer Strahlung* abgegeben. Die Teilchen dieser Strahlung sind die *Photonen*. Die X-Strahlen sind hochenergetisch, haben eine kurze Wellenlänge und liegen daher nicht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

Zudem entsteht *charakteristische Röntgenstrahlung*, wenn ein auf die Anode auftreffendes Elektron in einem dort befindlichen Atom ein Elektron „herausschlägt“. Das an dieser Stelle nun existierende (elektronische) „Loch“ wird *Vakanz* genannt. Das Atom, welches sich daher nun in einem angeregten Zustand befindet, muss diese Vakanz wieder auffüllen, indem andere im Atom befindliche Elektronen diesen Platz besetzen. Da es hierdurch allerdings zu Differenzen in der Energie innerhalb des Atoms kommt, wird die überschüssige Energie ebenfalls in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Je nachdem welches Elektron den frei gewordenen Platz einnimmt, entsteht ein für das verwendete Anodenmaterial charakteristisches Spektrum.

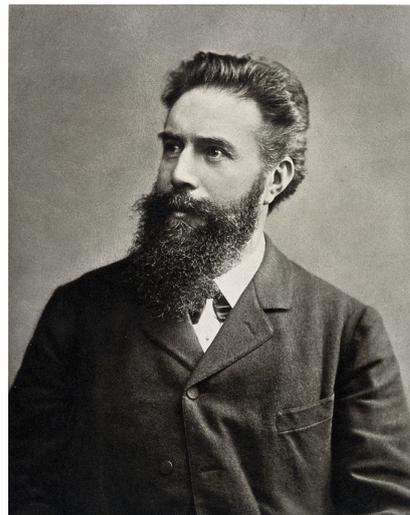


Abbildung 1.3: Wilhelm Conrad Röntgen. Bild aus [Wcb].

Die kurze Wellenlänge der X-Strahlen ermöglicht es ihnen, je nach Energie, verschiedene Materialien unterschiedlicher Stärken zu passieren. Zusammen mit den γ -Strahlen bilden sie den kurzwelligsten Teil des *elektromagnetischen Spektrums*.

Auch Röntgen untersuchte 1895 eingehend das Absorptionsverhalten. Er fand durch Probieren heraus, dass abhängig von Dichte und Stärke, verschiedene Materialien von X-Strahlen unterschiedlich gut durchdrungen wurden. Seine Ergebnisse konnte er gut dokumentieren, da gewöhnliche Fotoplatten auch auf die X-Strahlen sensitiv waren und so mit ihnen Bilder aufgenommen werden konnten. Seine Ehefrau diente als erstes Versuchsobjekt, als er ihre Hand durchleuchtete und so das erste Röntgenbild aufnahm. Dazu musste sie ihre Hand etwa 15 Minuten still auf einer Fotoplatte halten. Als sie das Bild ihrer Hand mit den Knochen sah, soll sie gesagt haben: „*Ich habe meinen Tod gesehen*“.



Abbildung 1.4: Das berühmte Röntgenbild der Hand des Anatomen von Kölliker, aufgenommen bei Röntgens Vortrag am 23. Januar 1896 in Würzburg. Bemerkenswert ist die gute Detailauflösung. Aus [RÖN96].

Physik-Nobelpreis. Röntgen spendete das gesamte Preisgeld der Universität Würzburg. Zudem verzichtete er von Anfang an, sich seine Entwicklungen patentieren zu lassen. Er war der Ansicht, dass eine derart wichtige Sache dem Wohl der Menschheit dienen sollte und nicht dem Reichtum eines Einzelnen. Laut seines Testaments wurden alle persönlichen und wissenschaftlichen Unterlagen nach seinem Tod im Jahr 1923 verbrannt, weshalb der genaue Ablauf der von Röntgen gemachten Beobachtungen nicht bekannt wurde.

Besonders bemerkenswert war die schnelle Verbreitung der Röntgentechnik vor allem im medizinischen Bereich. Nur etwa 20 Tage nach Röntgens Veröffentlichun-

Röntgen fasste seine Ergebnisse zusammen und reichte im Dezember 1895 eine vorläufige Mitteilung bei der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft in Würzburg ein [RÖN95]. Dort wurde die Bedeutung der Entdeckung sofort erkannt - bereits am 1. Januar 1896 lagen etwa 100 Sonderdrucke dieser Schrift vor und die Nachricht verbreitete innerhalb weniger Tage um die ganze Welt. Am 23. Januar hielt Röntgen in Würzburg seinen einzigen öffentlichen Vortrag zu seiner Entdeckung. Dort nahm er vor Publikum mit X-Strahlen ein Bild der Hand des Anatomen Geheimrath von Kölliker, einem Professoren-Kollegen von ihm auf, welcher daraufhin vorschlug, die Strahlen ab sofort *Röntgenstrahlen* zu nennen. Hierbei handelt es sich um eines der bekanntesten Röntgenbilder überhaupt (siehe Abb. 1.4). Noch heute werden die Strahlen im Englischen jedoch *X-Rays* genannt.

Wilhelm Conrad Röntgen erlangte nationale und internationale Berühmtheit. Er bekam eine Audienz bei Kaiser Wilhelm II., publizierte seine Ergebnisse international (u.A. [RÖN96]) und erhielt schließlich im Jahr 1901 den allerersten

gen bot eine Firma in Berlin Röntgenröhren zum Kauf an. Etwa ein Jahr später konnten viele Arztpraxen auf der ganzen Welt Röntgenbilder zur Diagnostik anfertigen. Nur wenige Tage nach Röntgens Vortag begann ein Arzt in Amerika bereits mit Bestrahlungsversuchen einer Brustkrebs-Patientin und konnte sogar gewisse Erfolge verzeichnen [Eid20]. Welche Auswirkungen die Röntgenstrahlen, die zu den *ionisierenden Strahlen* gehören, auf den menschlichen Körper haben, war jedoch noch lange nach deren Entdeckung nicht genau bekannt, weshalb die Röntgenstrahlung auch öfters „sorglos“ z.B. in Schuhgeschäften verwendet wurde (Energiedosis hierfür in den 1950er Jahren etwa 1 Gy).

Auch einige weitere wissenschaftliche Erforschungen in den Folgejahren waren direkt oder indirekt mit Röntgens Entdeckungen verknüpft. So wurde im selben Jahr 1896 von Henri Becquerel, Marie und Pierre Curie die Radioaktivität entdeckt (Nobelpreis für alle 1903) und deren Zusammenhang mit Röntgens Beobachtungen direkt hergestellt. Ein Jahr später, 1897 gelang etwa zeitgleich den Physikern Emil Wiechert [Wie97] und Joseph John Thomson [Tho97] der experimentelle Nachweis des Elektrons als subatomares Teilchen (Nobelpreis für Thomson 1906). Ernest Rutherford beschrieb 1903 die unterschiedlichen α -, β -, γ -Strahlen der Radioaktivität (Nobelpreis 1908). 1898 entdeckte Max-von-Laue die Beugung der Röntgenstrahlen in einem Kristall und konnte so die Wellen-Natur der Röntgenstrahlung beweisen. Er erhielt dafür 1914 den Nobelpreis und folgte im selben Jahr dem Ruf als Professor für theoretische Physik an die neu in Frankfurt gegründete Johann Wolfgang Goethe-Universität.

125 Jahre nach Röntgens Entdeckungen: Die Anwendung der Röntgenstrahlen in Medizin und Technik sind weit verbreitet und nicht mehr wegzudenken. Auch wenn sich das Prinzip der Erzeugung von Röntgenstrahlung mittels einer Elektronenstrahlröhre praktisch nicht verändert hat, so konnten insbesondere die benötigten Strahlendosen für entsprechende Anwendungen deutlich reduziert werden.

Die Aufnahme eines einzelnen medizinischen Röntgenbildes dauert heute nur Sekundenbruchteile, wobei die Röntgenstrahlung sehr gerichtet emittiert werden kann. Die Strahlenbelastung, welche beispielsweise beim Erstellen eines Thorax-Röntgenbildes entsteht (ca. 0,2 mSv)¹, entspricht der Strahlenbelastung, welche der Körper bei einer Flugreise von Frankfurt nach New York ausgesetzt ist (hin- und zurück). Dies sollte zudem vor dem Hintergrund betrachtet werden, dass die durchschnittliche, natürliche Strahlenexposition in Deutschland etwa 2,1 mSv pro Jahr beträgt [Str20]. Allerdings können bei einer einzelnen Untersuchung auch hohe Dosen wie z.B. bei einer Koronarangiographie von bis zu 15 mSv entstehen.

Natürliche
Quellen
ionisierender
Strahlung sind
u.a. kosmische
Strahlung,
terrestrische
Strahlung,
Inhalation von
Radon.



Abbildung 1.5: Ein mit einem CT aufgenommenes Röntgenbild (Angiogramm). Aus [Tüb20].

Eine Weiterentwicklung der bildgebenden Verfahren mit Röntgenstrahlung stellen Geräte zur Erzeugung von Computer-Tomogrammen dar (kurz: CT). Hier rotiert eine Einheit aus Röntgenröhre und Detektor um einen Patienten mit hoher Geschwindigkeit und nimmt dabei tausende transversale Schnittbilder (*Tomogramme*) auf. Computergestützt kann hieraus ein dreidimensionales Bild hoher Auflösung errechnet werden (siehe Abb. 1.5). Die anfänglich hohen Strahlenbelastungen durch die Aufnahme vieler Röntgenbilder konnten unter anderem durch die Verwendung von Mehrzeilen-CT, welche heutzutage bis zu 320 Schnittbilder pro Umlauf erzeugen können, deutlich minimiert werden. Ein Thorax-CT exponiert heute lediglich Dosen zwischen 6-8 mSv.

Weiterhin eingesetzt werden Röntgenstrahlen in der Strahlentherapie, um gezielt Zellen im menschlichen Körper Schaden zuzufügen. Bei entsprechend hoher Energie und Dosis können Röntgenstrahlen eine Zelle irreparabel schädigen. Durch Fraktionierung solcher Behandlungen können hier extrem hohe Dosen in Tumormregionen von bis zu 80 Gy appliziert werden.

Ebenso weit verbreitet ist die technische Anwendung von Röntgenstrahlen außerhalb der Medizin. Sicherheitskontrollen bspw. an Flughäfen nutzen Röntgenstrahlen

zur „Durchleuchtung“ von Gepäckstücken. Industriell werden sie zur Werkstoffprüfung eingesetzt, da so selbst kleinste Hohlräume oder Risse auch im Inneren

¹ Man betrachtet am Besten die effektive Dosis E , welche die Art der Strahlung mit dem Strahlungswichtungsfaktor w_R sowie dem Gewebewichtungsfaktor w_T berücksichtigt. $E = \sum_{T,R} D_{T,R} \cdot w_R \cdot w_T$.

Es handelt sich um eine Energiedeposition mit der Einheit *Sievert*: $1 \text{ Sv} \hat{=} 1 \text{ Gy} \cdot w_{T,R} = 1 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right]$.

eines Materials sichtbar werden. Die Beugung von Röntgenstrahlen (Röntgendiffraktometrie) erlaubt außerdem eine strukturelle Analyse von Kristallgittern.

Auch dienen Röntgenstrahlen weiterhin in der aktuellen Forschung der Untersuchung atomarer und molekularer Prozesse. Ein Grund hierfür ist natürlich, dass es sich bei der Röntgenstrahlung um Photonen handelt, welche die Austauschteilchen der *elektromagnetischen Wechselwirkung* sind. Wie bereits oben beschrieben, entsteht Röntgenstrahlung aufgrund eben dieser Wechselwirkung zwischen Elektronen und Photonen in Atomen. Weiter-

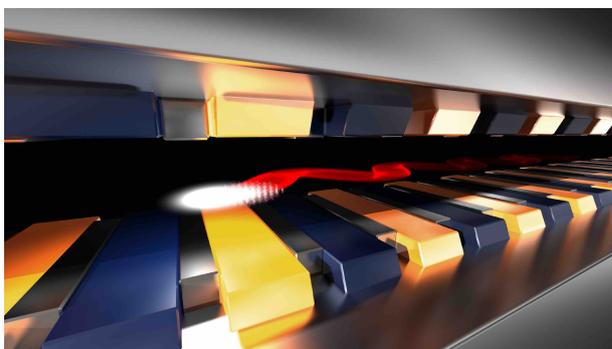


Abbildung 1.6: Erzeugung von Röntgenstrahlen mittels alternierender Magnetfelder (blau/gelb) in einem sogenannten Undulator. Aus [XFE20].

hin verfügen Röntgenstrahlen über einen großen Energiebereich zwischen ca. 10 eV – 1 MeV. Innerhalb dieses Energiebereiches ist es möglich, dass sie in elektronische Wechselwirkung mit einem Atom oder Molekül treten und dabei Elektronen aus dem Verbund entfernen, sodass ein Ion entsteht (ionisierende Strahlung). Die Wellenlänge der Strahlung liegt im Bereich von ca. 1 nm – 1 pm und entspricht damit der Größenordnung eines atomaren oder molekularen Systems und kleiner. Daher ermöglichen Röntgenstrahlen den „Einblick in die atomare Welt“.

Die intensive Röntgenstrahlung zu Forschungszwecken wird jedoch meistens nicht mehr mittels Röntgenröhren erzeugt: Anstatt Elektronen zu beschleunigen und auf eine Anode auftreffen zu lassen, wobei deren Energie überwiegend in Wärme umgewandelt wird, werden Elektronen mit elektrischen Feldern auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Die Energieabgabe in Form von Röntgen-Bremsstrahlung geschieht jedoch durch das Anlegen starker Magnetfelder, welche die Elektronen ebenfalls in eine bestimmte Richtung „abbremsen“ (siehe Kap. 3.1 und Abb. 1.6). Um ein solches Röntgenlicht zu erzeugen sind sehr aufwändige Anlagen von Nöten. Dies geschieht in Kreisbeschleunigern (Synchrotrons, Kap. 3.1.2) oder Freie-Elektronen-Lasern (Kap. 3.2).

Die derzeit stärkste und größte Röntgenstrahlungsquelle ist der European X-ray free-electron laser (XFEL), ein langer Linearbeschleuniger, verbaut in einem knapp 3,5 Kilometer langen, unterirdischen Tunnel in der Nähe Hamburgs.

Diese Anlage diente für eine dieser Arbeit zugrunde liegende Messreihe zum einen als Strahlungsquelle. Zum anderen eröffnete der Beschluss zum Bau dieser Großforschungseinrichtung vor etwa 10 Jahren selbst erst die Möglichkeit, dort unter bisher nicht verfügbaren Bedingungen experimentieren zu können.

1.1 EXPERIMENTE MIT FREIE-ELEKTRONEN-RÖNTGENLASERN

Beim European XFEL handelt es sich um eine Röntgenstrahlungsquelle, welche nach dem Prinzip des Freie-Elektronen-Laser (FEL) arbeitet (siehe Kapitel 3.2). Sie ist, im Gegensatz zu anderen FEL-Anlagen, für einen großen Energiebereich konzipiert und ermöglicht es so, sowohl niederenergetische (weiche Röntgenstrahlung), als auch hochenergetische Röntgenstrahlung (harte Röntgenstrahlung) zu erzeugen. Die Besonderheit dieses X-ray free-electron lasers ist unter anderem die sehr hohe Anzahl an emittierten Photonen (ca. $10^{14} \frac{\text{Photonen}}{\text{Puls}}$) in sehr kurzer Zeit (etwa $2 \frac{\text{fs}}{\text{Puls}}$) in einem sehr kleinen Fokusbereich ($1 \mu\text{m}$) [Tsc+17]. Durch die Emission von vielen Photonen in kurzer Zeit wurde es möglich, z.B. sehr kleine Biomoleküle mittels Streuexperimenten zu untersuchen, bevor diese von der Strahlung zerstört wurden [Neu+00].

Im Falle der Atomphysik wird unter anderem eine zeitaufgelöste Betrachtung von dynamischen Prozessen auf eben solchen Femtosekunden-Zeitskalen ermöglicht. In Abbildung 1.7 sind einige dynamische Prozesse verschiedenen Photonenenergien und Zeit- bzw. Längenskalen zugeordnet, unter deren Bedingungen diese beobachtet werden können.

Zudem erschließt sich der Zugang zu *nicht-linearen Prozessen*, wie etwa Mehrfachionisationen und Multiphoton-Absorptionen. Ein Ziel der am European XFEL durchgeführten Experimente ist somit die vollständige Charakterisierung von photoneninduzierten, atomaren und molekularen Anregungs- und Zerfalls- bzw. Ionisationsprozessen.

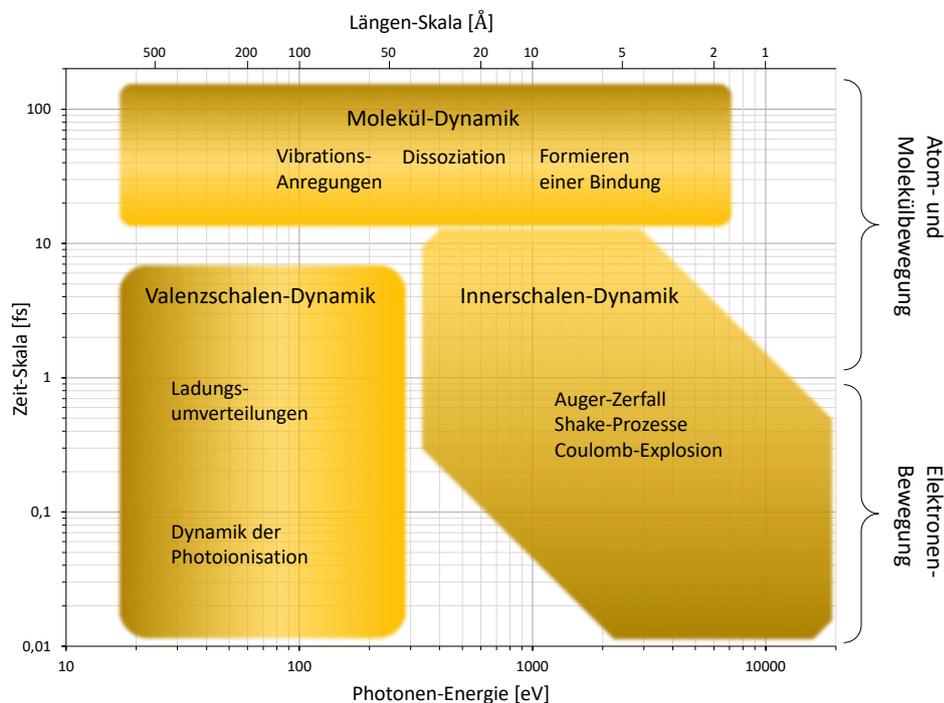


Abbildung 1.7: Grundlegende Phänomene in der Atom- und Molekülphysik, welche durch die Verwendung von FELs auf ultrakurzen Zeitskalen beobachtet werden können. Grafik angelehnt an [You+18].

Trifft der Röntgenstrahl aus einem XFEL auf ein Atom, so wird dieses aus den oben genannten Gründen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit elektronisch angeregt oder ionisiert. Durch die hohe Photonenanzahl in einem Energiebereich zwischen einigen 100 eV und wenigen keV, ermöglicht es das Röntgenlicht eines XFEL, im Gegensatz zu anderen Strahlungsquellen, eine *Elektronen-Vakanz* („Loch“) in den inneren Schalen eines Atoms zu erzeugen. Diese Elektronen sind deutlich stärker im Atom gebunden als die äußeren Valenzelektronen.

Eine *resonante Anregung* an einer bestimmten Stelle im Atom oder Molekül geschieht mittels gezielter Einstellung der Photonenenergie. Die Lebensdauern dieser Vakanz sind extrem kurz (wenige Femtosekunden). Die Abregung geschieht nun über unterschiedliche Zerfallswege, meistens jedoch durch mehrere hintereinander stattfindende *Auger-Zerfälle*, so genannte Auger-Kaskaden und durch Photonen-Emission (siehe Kap. 5.1.3).

In Molekülen kann es weiterhin zu Ladungsumverteilungen, Bewegungen oder Isomerie-Effekten mit einem anschließenden Aufbrechen der Molekülbindung kommen. Entstehen dabei mehrere gleichnamige Ladungen im Molekül, stoßen sich diese in einer *Coulomb-Explosion* ab (siehe Abb. 1.8). Auch ohne Ionisationen kann ein Molekül nach einer Anregung in mehrere Teile fragmentieren (*Dissoziation*).

Durch den sehr kurzen Lichtpuls des Röntgen-FEL wird die zugeführte Energie von einem molekularen oder atomaren System sehr schnell aufgenommen. Die darauffolgenden Abregungsmechanismen können nun also völlig unbeeinflusst stattfinden und daher mit hoher Auflösung beobachtet werden. Die Sequenzen der ultraschnellen Zerfallsprozesse (siehe auch Kap. 5.2.1) folgen dabei einer „inneren Uhr“. Ausgelesen werden kann ein jeweiliger Zeitpunkt zum Beispiel mittels eines externen „Abfrage-Schritts“. Dies kann entweder durch einen weiteren Lichtpuls des XFEL geschehen, welcher vom Atom oder Molekül absorbiert wird und schließlich zu einer Separation in mehrere Teile führt, oder durch Einstrahlen von langwelligem Licht (z.B. Infrarot-Bereich) aus einem optischen Laser.

Der Zeitunterschied zwischen Anregung und Abfrage kann hierbei variiert werden, sodass mehrere Zeitpunkte zwischen Anregung und Abfrage während eines Zerfallsprozesses untersucht werden können. Ebenso kann der Abfrage-Schritt durch eine erneute Photonen-Absorption eines weiteren XFEL-Photons geschehen [You+18].

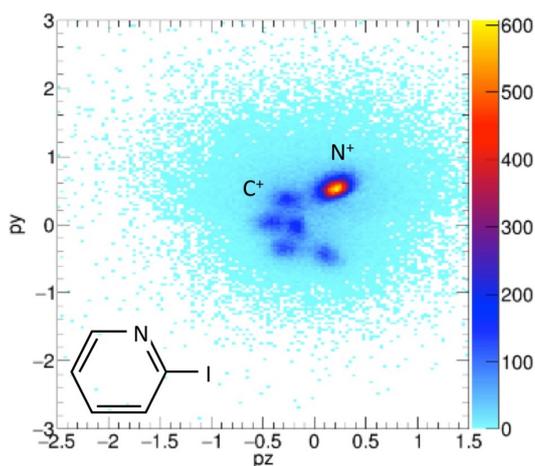


Abbildung 1.8: „Röntgenbild“ von Iodopyridin aus dem Jahr 2019, mit dem European XFEL erzeugt. Impulsdarstellung im Molekülkoordinatensystem, erstellt aus Iod-Ion ($p_z=1$) und Stickstoff-Ion ($p_y>0$). Von [Jah19].

Durch die Möglichkeit, mehrere Photonen innerhalb der kurzen Zeitdauer eines XFEL-Pulses zu absorbieren, wird es möglich, in Atomen und Molekülen hohe Ladungszustände zu erzeugen. Die mehrfachen Ionisationen finden hierbei sequentiell statt, wobei sich Prozesse der Photoionisation und des Auger-Zerfalls abwechseln [You+10; Fuk+13; Fan+12]. Solche Zustände in Molekülen können in dieser Form nur an XFEL-Anlagen beobachtet werden.

Die Absorption von zwei Photonen kann in Molekülen ebenfalls zu Doppelinner-schalen-Vakanzen führen, sodass zwei „Elektronen-Löcher“ in den inneren Atom-schalen vorliegen. Diese *double core holes* (DCH) können sowohl einseitig in einem Atom des Moleküls (ss-DCH) als auch beidseitig (ts-DCH) vorliegen [Püt+15; Cry+10], siehe Kap. 5.3.1.

Der spezielle Zustand dieser „hohlen Moleküle“ mit Doppelinner-schalen-Vakanz wird derzeit eingehend untersucht, da diese besonders sensitiv auf Änderungen ihrer chemischen Umgebung (bspw. Bindungsabstände) sind.

Die eigentliche „Beobachtung“ von Atomen oder Molekülen in bestimmten Zuständen, zu bestimmten Zeitpunkten, geschieht durch die Detektion von geladenen Fragmenten. Dies sind ionische (positiv geladene) Fragmente, welche aus verschiedenen zusammengesetzten Molekülfragmenten bestehen können, sowie elektronische (negativ geladene) Fragmente, die Elektronen einer zu untersuchenden Substanz. Eine weit verbreitete und bestens bewährte Messmethode, solch eine Detektion entsprechend durchführen zu können, ist die Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS). Es handelt sich hierbei um ein so genanntes Reaction Microscope (REMI), welches in der Lage ist, eine dynamische Rekonstruktion einer Wechselwirkung abzubilden. Ein solches Mess-System, dessen Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 2 beschrieben ist, wurde an einem Experimentierplatz des European XFEL installiert.

Die Wechselwirkung aus Röntgenstrahlen des European XFEL mit einer zu untersuchenden Substanz (Target) sowie die anschließende Detektion der Fragmente findet innerhalb des COLTRIMS-Apparates statt. Durch die neuartige Kombination aus Experimentaufbau und Forschungsanlage XFEL konnten schließlich bisher noch nicht zugängliche Betrachtungen der Moleküldynamik an Sauerstoffmolekülen erzielt werden.

1.2 ÜBER DIESE ARBEIT

Bei der Planung und dem Bau des European XFEL wurde von Anfang an ein Messplatz zur Untersuchung von kleinen Quantensystemen wie Atomen, Molekülen oder Clustern vorgesehen. Hierfür wurden entsprechende Bedingungen an das Röntgenlicht wie Energiebereich, Polarisation, Fokusgröße sowie die Installation eines zusätzlichen optischen Lasers für Anrege-Abfrage- Experimente erfüllt. Als eine von drei Experimentierstationen dieses Small Quantum Systems (SQS)-Instruments wurde ein COLTRIMS-Aufbau vorgesehen, welcher für die Bedingungen vor Ort explizit entworfen werden und für die dauerhafte Nutzung dort verbleiben sollte. Die Atomphysikgruppe der Universität Frankfurt verfügt über das nötige Fachwissen zur Auslegung von COLTRIMS-Apparaten und wurde mit der Erstellung dieses Experimentaufbaus beauftragt. Vom Antrag des Projektes, ein solches Experiment als fest installierten Experimentierplatz vorzusehen, bis zur ersten Messung vergingen ca. sechs Jahre. Hierbei wurden im Rahmen dieser Arbeit nahezu alle Stationen eines solchen Vorhabens durchlaufen: Projektierung, Auslegung und Dimensionierung, Konstruktion, Teilefertigung und -Bestellung, Endmontage, Testphase sowie Messzeit. Die hier vorliegende Ausarbeitung versucht daher, möglichst viele verschiedene Eindrücke der Durchführung des Projekts zu vermitteln.

Zur besseren Einordnung wird in Kapitel 2 zunächst eine etwas detailliertere Auskunft über grundlegende Eigenschaften eines COLTRIMS-Apparates gegeben. Insbesondere die wichtigen Bauteile zur Targetpräparation (2.3) sowie des Spektrometers (2.4) und der Detektoren (2.5) sind in ihrer Funktionsweise erklärt.

Kapitel 3 beschreibt die Entstehung von Synchrotronstrahlung in Elektronenspeicherringen sowie die Funktionsweise und den Aufbau der für die Messungen relevanten Röntgenstrahlungsquellen eines Synchrotrons (3.1) und des Freie-Elektronen-Lasers (3.2).

Technische Details zum dem nun am European XFEL beheimateten Experimentaufbau sind in Kapitel 4 dargelegt. Besondere Aufmerksamkeit kam hierbei dem verwendeten Vakuumsystem (4.1), der speziell entwickelten Targetpräparation (4.2) sowie den für die Messungen verwendeten Spektrometer-Einheiten (4.3) zu.

Kapitel 5 zeigt die gewonnenen Messergebnisse und gliedert sich dabei in zwei Teile. Zum einen wird der erstmalige Einsatz zur Erprobung des neuen Experimentaufbaus bei einer Messkampagne an einer Synchrotronanlage beschrieben (5.2). Dort wurde der Prozess der ultraschnellen Dissoziation beobachtet und untersucht (5.2.1). Vor der Analyse der Messdaten (5.2.6, 5.2.7) mussten jedoch zunächst diverse Einstellungen erprobt und kalibriert werden (5.2.4). Diese Messreihe diente der vollständigen Überprüfung der Funktionsweise sowie der Leistungsfähigkeit des Systems. Zum anderen wird im darauffolgenden Abschnitt die bisher noch nicht beobachtete, dynamische Elektronenemissionswinkelverteilung nach Multiphotonen-Ionisation von Sauerstoff (5.3), hervorgerufen durch XFEL-Strahlung, präsentiert. Als Folge dessen gelang es auch, die gewonnenen Erkenntnisse zu Doppelinnenschalen-Vakanzen darzulegen (5.4.2).

DAS COLTRIMS-REAKTIONSMIKROSKOP

Zentraler Bestandteil der in dieser Arbeit diskutierten Experimente bildet das Messprinzip der Rückstoßionen-Impulsspektroskopie unter Verwendung kalter Gasstrahlen, auch unter dem Namen [COLTRIMS](#) bekannt. Die hier angewandte Technik, welche auch gerne als Reaktionsmikroskop ([REMI](#)) bezeichnet wird, macht es möglich, atomphysikalische Reaktionen kinematisch vollständig im Impulsraum abzubilden. Das etwa in den 1980er und 1990er Jahren aus einer Idee von Prof. Horst Schmidt-Böcking heraus unter anderem in Frankfurt erfundene Messprinzip [[Dör+00](#); [Ull+03](#); [UHB87](#)] wurde und wird seit über 30 Jahren stetig weiterentwickelt und ist mittlerweile auf der ganzen Welt in Forschungseinrichtungen verbreitet. Forschergruppen der Atomphysik an den verschiedensten Anlagen nutzen mittlerweile diese Technik um dynamische Prozesse an Atomen und Molekülen auf Zeitskalen bis auf Sub-Femtosekunden zu untersuchen. Grund dafür ist sicherlich die vielseitige Einsatzfähigkeit der [COLTRIMS](#)-Aufbauten. Prinzipiell kann ein [COLTRIMS](#) an die verschiedensten Anforderungen von Targets, Projektilen sowie zu untersuchenden Reaktionen und Teilchen angepasst werden.

Daher schien es nur logisch, eine solche Apparatur als Experimentaufbau für den bis dato modernsten Freie-Elektronen-Laser European [XFEL](#) in Hamburg vorzusehen.

In diesem Kapitel werden:

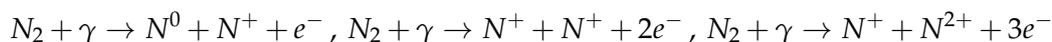
- Das Messprinzip erklärt,
- Verschiedenen Typen von [COLTRIMS](#)-Experimenten vorgestellt und deren Weiterentwicklung bis zum modernsten Versuchsaufbau für den European [XFEL](#) aufgezeigt,
- Die Grundlagen der Hauptbestandteile eines [COLTRIMS](#)-Aufbaus erläutert. Diese sind:
 - ▷ Der Überschall- Gasjet
 - ▷ Das Impulsspektrometer
 - ▷ Die Detektoren
 - ▷ Das Datenaufnahme-System

2.1 DAS MESSPRINZIP

Mit der COLTRIMS-Methode wird versucht, atomphysikalische Reaktionen und Prozesse detailliert zu untersuchen. Interessant ist hierbei für einen (Atom-)Physiker zum einen der zeitliche Verlauf einer Wechselwirkung, welche sich zwischen einem zu untersuchenden, präparierten System aus Atomen oder Molekülen und einem (oder mehreren) weiteren Teilchen ausbildet. Diese kann sich auf einer Atto- bzw. Femtosekunden-Skala erstrecken. Zudem werden natürlich auch die energetischen und kinematischen Vorgänge des Systems, wie z.B. Emissionswinkel oder Energiebilanz betrachtet. Hervorgerufen wird eine Wechselwirkung durch das Zusammentreffen eines *Projektil*-Teilchens mit einem *Target*-Teilchen. Dabei muss das Projektil die Eigenschaft besitzen, das elektrische Potential des Targetteilchens zu stören. Als Projektile sind daher verschiedenste Teilchen denkbar, z.B. Ionen, Elektronen, Photonen. Auch die Möglichkeiten der Quellen solcher Projektile sind vielfältig, wie z.B. optische Laser, Röntgenlaser, Synchrotronstrahlungsquellen, Elektronenkanonen sowie verschiedensten Ionenquellen mit anschließendem Beschleuniger (Elektron-Zyklotron-Resonanz-Quelle, Penning-Quelle etc.). Damit es überwiegend zur gewünschten Wechselwirkung aus Projektil- und Targetteilchen kommt, muss der komplette Versuchsaufbau in einer Vakuumkammer stattfinden - das hierin immer noch befindliche Restgas bildet dabei den Untergrund einer jeden Messung.

Die Targetteilchen liegen in der Gasphase vor und werden im Versuchsaufbau als *Gasjet* speziell präpariert (siehe Kap. 2.3). Es findet eine so genannte Überschall-expansion des Targetgases statt, wenn ein Gas unter hohem Druck (mehrere bar) durch eine sehr kleine Düse von wenigen Mikrometern Durchmesser in eine Vakuumkammer geleitet wird. Eine adiabatische Expansion sorgt dafür, dass sich die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Targetgas stark verschmälert (abkühlt). Spezielle Blenden (so genannte *Skimmer*) sorgen dafür, dass der Gasjet räumlich sehr wohldefiniert präpariert wird. So kann dieser, ohne, dass ein nennenswerter Druckanstieg in einem Vakuumbereich zu verzeichnen wäre, in eine weitere Vakuumsektion geleitet werden. Nach Durchlaufen der Hauptsektion wird der Gasjet im so genannten *Jetdump* „eingefangen“ bzw. weggepumpt.

Im Hauptrezipienten (auch Hauptkammer oder Reaktionskammer genannt) befindet sich das Herzstück eines jedes COLTRIMS-Aufbaus. In dieser Kammer kreuzen sich der Projektilstrahl mit dem Targetstrahl in einer Ebene. Im Überlapp-Bereich dieser beiden Strahlen, welcher in der Regel wenige Millimeter in allen Raumrichtungen ausgedehnt ist, findet die zu untersuchende Reaktion bzw. Wechselwirkung statt. Dieser Bereich wird *Reaktionsvolumen* genannt (siehe hierzu Abb. 2.1). Während des Reaktionsprozesses entstehen Fragmente des ursprünglichen Targets. Als Beispiel seien hier mögliche Wechselwirkungen eines Stickstoff-Moleküls mit Photonen angegeben:



Es entstehen aus einer Reaktion also Molekülfragmente unterschiedlicher Ladungen: neutral geladene Teilchen, positiv geladene Teilchen (Ionen) sowie die negativ geladenen Elektronen. Angemerkt sei, dass an dieser Stelle noch keinerlei Aus-

sagen über die Mechanismen getroffen werden können, wie es zu den einzelnen Fragmenten mit möglicherweise unterschiedlichen Ladungen gekommen ist. Der wohl offensichtlichste Prozess ist hierbei die einfache *Photoionisation*, welche ein positiv geladenes Ion und ein Elektron zur Folge hat. Mit der COLTRIMS-Technik ist es allerdings sogar möglich, die Reaktionsdynamik eines Ionisationsprozesses zu beobachten und „Zwischenschritte sichtbar zu machen“ - der wichtigste hierbei auftretende Prozess ist der *Auger-Zerfall* [Aug25].

Die am aussagekräftigsten erscheinende Größe, eine solche Reaktion umfassend zu beschreiben, ist der Impuls \vec{p} eines jeden Teilchens, denn es gilt, dass der Gesamtimpuls aller beteiligten Teilchen sowohl vor als auch nach der Reaktion erhalten sein muss. Hierbei nimmt das Ion den Impuls des frei werdenden Elektrons auf, woher der Name „Rückstoßion“ bzw. „recoil ion“ herrührt. Gewinnt man Zugang zum dreidimensionalen Impulsvektor aller Teilchen zum Zeitpunkt der Wechselwirkung, so kennt man die komplette Kinematik.

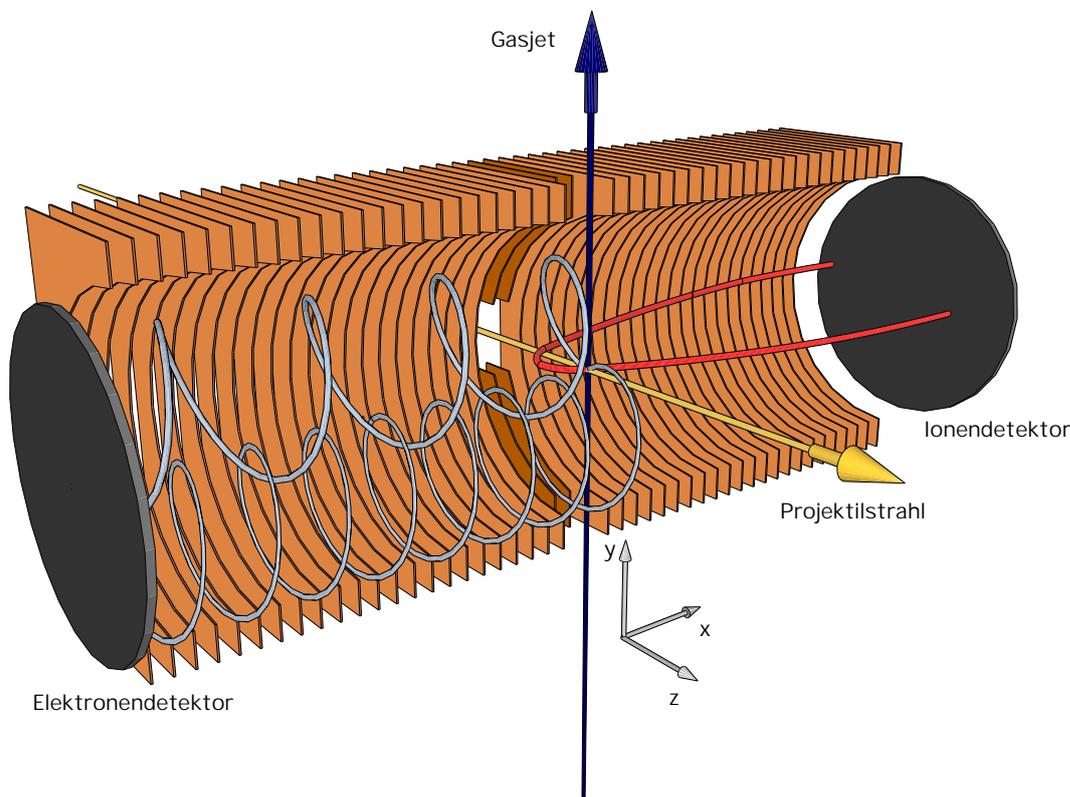


Abbildung 2.1: Die wesentlichen Bestandteile der Detektionseinheit eines COLTRIMS-Experimentes. Das Reaktionsvolumen befindet sich im Überlapp-Bereich aus Gasjet und Projektilstrahl innerhalb des Spektrometers, welches hier als Schnittbild der Ringelektroden dargestellt ist. Diese bilden elektrische Felder aus, welche die positiv geladenen Fragmente der Wechselwirkung aus Gasjet und Projektilstrahl zum Ionendetektor sowie die negativen Elektronen zum Elektronendetektor beschleunigen. Durch die Überlagerung eines Magnetfeldes folgt die Bewegung der Elektronen einer Schraubenbahn. (Grafik verändert übernommen aus [Met16]).

Ein COLTRIMS-Experiment ist derart aufgebaut, dass sich das Reaktionsvolumen im Inneren des *Spektrometers* befindet. Durch Ringelektroden ist es möglich, elektrische Felder um die Reaktionszone herum so anzulegen, dass die positiv und negativ geladenen Teilchen zu je einem Detektor hin, entsprechend ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis, beschleunigt werden. Die Detektoren sind orts- und zeitauflösend. Misst man die Flugzeit der Teilchen im Spektrometer, sowie deren Auftreff-Ort auf den Detektoren, kann hieraus eine Projektion der Teilchenimpulse gewonnen werden. Aus diesen Informationen kann so der dreidimensionale Impulsvektor berechnet werden (siehe hierzu auch Kap. 2.4). Durch die im Vergleich zu den ionischen Fragmenten geringe Masse der Elektronen, haben diese schon bei kleinen Impulsen eine hohe Geschwindigkeit und können daher mit den gleichen elektrischen Feldern wie die der Ionen im Spektrometer nur bedingt ausreichend abgelenkt werden. Deshalb wird dem elektrischen Feld ein Magnetfeld zur Führung der Elektronen überlagert. Die Lorentzkraft zwingt die Elektronen dabei auf eine Schraubenbahn (*Gyration*). Betrag und Richtung des Magnetfeldes müssen dabei so gewählt werden, dass der Auftreff-Ort des Elektrons auf dem Detektor der Projektion des Startorts im Reaktionsvolumen entspricht und somit der Anfangsimpuls berechnet werden kann.

Es definiert sich ein rechtshändiges Koordinatensystem, dessen Ursprung sich im Reaktionsvolumen in Mitten des Spektrometers befindet: Die x-Achse zeigt entlang der Ausbreitungsrichtung des Projektilstrahls, die y-Achse in Richtung des Gasjets (die xy-Ebene ist somit die von den Detektoren gemessene Ortsrichtung). Die z-Achse verläuft entlang des Spektrometers und beschreibt die Flugzeitrichtung (siehe Abb. 2.1). Eine koinzidente Messung von Elektronen und Ionen ermöglicht es, die Fragmente einer bestimmten Reaktion zuzuordnen, welcher sie entstammen. Typische Flugzeiten von Ionen liegen (je nach verwendeten elektrischen Feldern) im Bereich einiger μs , die der Elektronen bei einigen 10 ns, worüber die Koinzidenzzeit bestimmt wird.

Den Nachweis von Elektronen und ionischen Fragmenten übernehmen für je eine Teilchensorte zeit- und ortsauflösende Detektoren, welche sich an den beiden Spektrometer-Enden befinden. Die Zeitinformation über das Eintreffen eines Teilchens wird hierbei von einem Microchannelplate (MCP) gewonnen, welches nach dem Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung arbeitet. Die dahinter liegende Verzögerungsdraht-Anode (*Delayline-Anode*) ermöglicht es, durch die Messung von Laufzeiten eines eintreffenden Signals auf verschiedenen Drahtebenen, dessen Auftreff- bzw. Ursprungsort zu berechnen. Werden Detektoren sowie elektrische und magnetische Felder in Geometrie und Feldstärke derart betrieben, dass sie den vollen Raumwinkel der Reaktion von 4π abdecken, erhält man ein kinematisch vollständiges Abbild der Reaktion. Die Zeit- und Ortsnullpunkte können hierbei durch Kalibrationsmessungen ermittelt werden (siehe z.B. Abschnitt 5.2.4). Schlussendlich kann z.B. die Lage der Molekülachse eines Targeilchens zum Zeitpunkt der Wechselwirkung ermittelt und entsprechend ein neues Koordinatensystem bestimmt werden. Durch Transformation ist es schließlich möglich, die Teilchenimpulse im Molekülkoordinatensystem zu betrachten.

2.2 UNTERSCHIEDLICHE VARIANTEN DER COLTRIMS-AUFBAUTEN

COLTRIMS-Experimentaufbauten wurden bisher in unterschiedlichsten Ausführungen und Designs hergestellt. Über viele Jahre Betriebszeit wurden hierbei immer wieder Veränderungen und Verbesserungen durchgeführt. Diese Änderungen zielten darauf ab, die Leistung der einzelnen Bauteile immer weiter zu erhöhen:

- Die Leistungsfähigkeit des Gasjets konnte durch den Einsatz größer dimensionierter Vakuumpumpen deutlich verbessert werden. Hierbei wurden sowohl die Vorvakuumseite durch die Verwendung von Wälzkolbenpumpen als Kompressionsstufen bzw. „Booster“-Pumpen, als auch die Hochvakuumseite durch den Einsatz größerer Turbomolekularpumpen deutlich verbessert. Für mehr Pumpleistung musste selbstverständlich auch mehr Pumpquerschnitt zur Verfügung stehen, was die Geometrie der Jet-Einheit deutlich veränderte. Resultierend hieraus konnten entsprechend immer größere Teilchendichten in der Targetzone erreicht werden. Durch die Verwendung mehrstufig differentiell gepumpter Jet-Sektionen konnte hierbei die Rückströmung in die Targetsektion gleichzeitig minimiert werden. Die mehrfach erprobte, erfolgreiche Verwendung von Piezoaktuatoren zur Kollimation des Gasjets, erlaubt es diesen an das jeweilige Experiment räumlich anzupassen, sowie die im Target befindliche Teilchenanzahl zu beeinflussen.
- Die Vakuumbedingungen im Hauptrezipienten konnten deutlich verbessert werden. Grund dafür ist die Verwendung von immer leistungsstärkeren Turbomolekularpumpen. Durch die Notwendigkeit der Abwesenheit magnetischer Störfelder, welche die Bewegung von Elektronen beeinflussen würden, können in einem COLTRIMS-Experiment keine Ionengetterpumpen zum Einsatz kommen. Turbomolekularpumpen hingegen sind durch die neuzeitige Ausführung mit Hollweck-Stufen¹ besser für das Pumpen von leichten Gasen wie z.B. Wasserstoff geeignet und erreichen immer höhere Kompressionswerte (siehe auch [Kas14]). Als weitere Ultrahochvakuum (UHV)-Pumpen konnten Non Evaporable Getter (NEG)-Pumpen erfolgreich eingesetzt werden. Diese haben keine beweglichen Teile und können Restgasteilchen im Hauptrezipienten nach thermischer Aktivierung an ihre Oberfläche binden.
- Die im UHV-verbauten Materialien konnten immer weiter verbessert werden, sodass nun deutlich niedrigere Enddrücke von bis zu $5 \cdot 10^{-12}$ mbar unter Experimentierbedingungen erreicht werden können. Als meist verbautes Material kommen Edelstahl (1.4429 ESU) sowie Aluminium (AlMgSi1) zum Einsatz. Durch hochlegierte Edelstähle kann die Permeation sowie Desorption von Wasserstoff minimiert werden. Die Ringelektroden des Spektrometers bestehen aus Bronze (CuSn6). Im Vakuum verlegte Kabel besitzen zum Großteil eine Isolation aus Kapton. Die verwendete Flanschnorm ist überwiegend die ISO-Conflat (CF)-Norm und erlaubt die Verwendung von Metalldichtungen für minimale Leckraten.

¹ Hollweckstufen oder Turbodrag-Stufen sind hinter den eigentlichen Rotorblättern der Pumpe nachgeschaltete Verdichter, welche die Kompression der Pumpe insbesondere für leichte Gase verbessern.

- Die Dimensionen des Spektrometers wurden immer weiter vergrößert. Sowohl im Durchmesser der aktiven Fläche der Detektoren und der Ringelektroden, welche derzeit typischerweise 120 mm beträgt, als auch in der möglichen Länge wurden große Fortschritte erzielt. Großflächige Detektoren erlauben eine enorm gute Auflösung im Transversalimpuls eines Teilchens und somit Winkelbeziehungen in einem Molekülsystem; lange Spektrometer ermöglichen eine gute Auflösung in Flugzeitrichtung. Die Länge eines Spektrometers ist durch die Verwendung von Zylinderkammern äußerst variabel und gut auf ein jeweiliges Experiment anpassungsfähig. Soll ein Spektrometer in seiner Länge vergrößert werden, so kann dies mittlerweile recht einfach durch ein Verlängerungsrohr erreicht werden.

Grundsätzlich können zwei unterschiedliche Arten der Ausführung der Hauptkammern unterschieden werden, welche weitere Untergruppierungen besitzen:

- Hauptkammern mit gewölbter Ober- und Unterseite (Kuppel), ähnlich einer Vakuumlöcke, mit O-Ring, Spektrometer horizontal liegend eingebaut, Gasjet expandiert vertikal von unten nach oben.
 - ▷ kleine „Kuppel-Kammer“, 600 mm Durchmesser, ausgelegt für quadratische Detektoren mit \varnothing 80 mm aktiver Öffnung
 - ▷ große „Kuppel-Kammer“, 700 mm Durchmesser, ausgelegt für \varnothing 80 mm hexagonale Detektoren oder \varnothing 120 mm quadratische Detektoren
- zylindrische Hauptkammern, Spektrometer vertikal hängend eingebaut, Gasjet expandiert horizontal.
 - ▷ Hauptkammer-Norm: DN-250CF, Gasjet (koaxial) ein- oder zweistufig, Spektrometer bis Durchmesser 80 mm
 - ▷ Hauptkammer-Norm: DN-300CF, Gasjet (koaxial) ein- oder zweistufig, Spektrometer bis Durchmesser 120 mm
 - ▷ Hauptkammer-Norm: DN-300CF, Durchmesser der Hauptkammer 305 mm, Gasjet bis zu vier Stufen (planar), Spektrometer bis 120 mm Durchmesser.

Die Systeme der ersten Generation bildeten über viele Jahre den Standard einer COLTRIMS-Apparatur. Solche Systeme fanden bzw. finden sich am Van-de-Graaf Beschleuniger des Instituts für Kernphysik Frankfurt, der Elektron Zyklotron Resonanzquelle (EZR)-Quelle des Instituts, im Labor von Dr. Lothar Schmidt, an der Advanced Light Source (ALS) im Lawrence Berkeley National Laboratory sowie am SPRING8-Synchrotron in Japan.

Die Hauptkammern mit großem Verschluss-Deckel wurden in zwei Versionen mit einem Durchmesser von 600 mm oder 700 mm gebaut. Diese beinhalten das Spektrometer horizontal liegend, während der Gasjet vertikal von unten durch das Spektrometer geleitet wird (siehe Abb. 2.2).

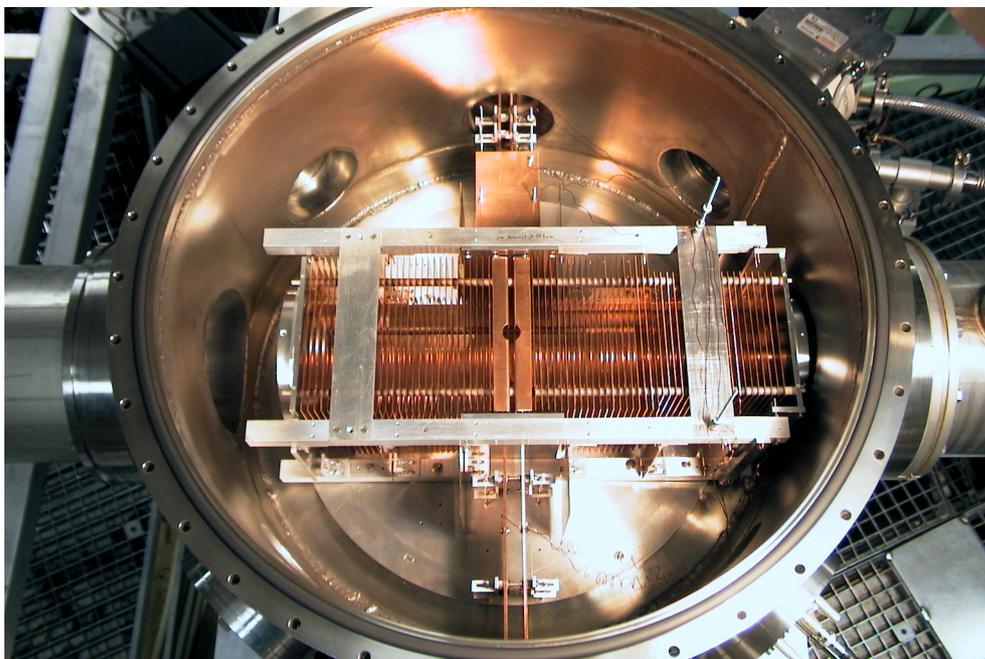
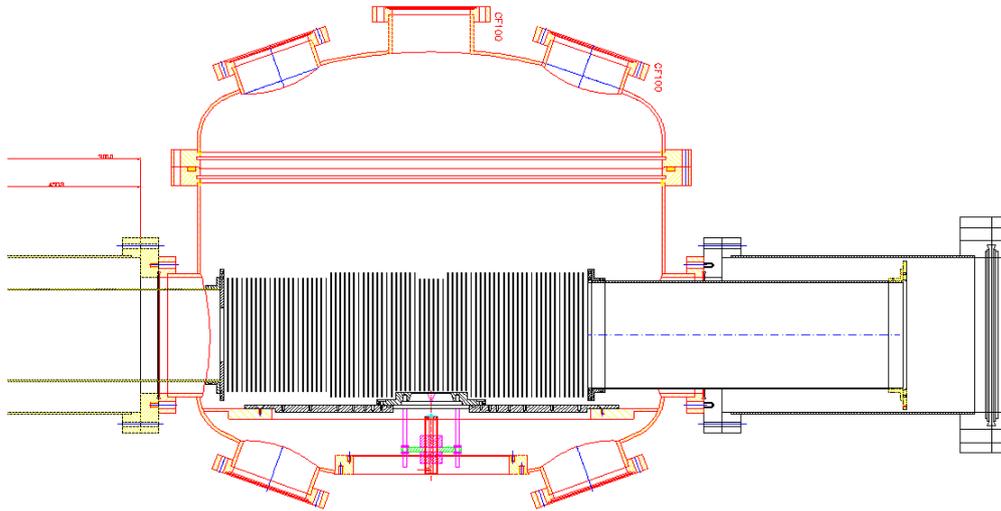


Abbildung 2.2: Die erste Generation von COLTRIMS-Hauptkammern. **Oben:** Konstruktionszeichnung: Das Spektrometer ist horizontal eingebaut. Im unteren Teil ist die Jetsektion mit Düse und Skimmer zu erkennen. Links und rechts vom Spektrometer können Detektoren in angeflanschten Rohrteilen verbaut werden. **Unten:** Foto auf das Spektrometer bei geöffnetem Deckelflansch. Der Projektilstrahl verläuft vertikal im Bild - es sind am Ein- und Ausgang Deflektorplatten zu sehen. Der Gasjet verläuft aus der Bildebene heraus, die Detektoren sitzen links und rechts von der Kammer. Zu erkennen ist außerdem der große O-Ring, welcher als Dichtung für den Deckel dient.

Ein großer Vorteil dieser Konstruktion ist die gute und einfache Erreichbarkeit aller Spektrometer- und Detektorteile. Die Runde Grundform bietet außerdem genügend Platz, um an den Spektrometer Ein- und Ausgängen zusätzliche Bauteile wie Leuchtschirme oder ggf. Ablenkplatten für Experimente mit Ionenstrahlen, für welche die ersten COLTRIMS-Kammern eingesetzt wurden, zu montieren. Bei geöffnetem Deckelflansch (dieser enthält auch den Jetdump) ist die Detektoreinheit mit Spektrometer in seiner finalen Position zu sehen und kann entsprechend justiert oder verkabelt bzw. repariert werden (Abbildung 2.2). Zur Entnahme der Einheit wird ggf. die Trägerplatte, auf welcher das Spektrometer montiert ist, entfernt. Durch die Verwendung des großen O-Ringes müssen nur wenige Schrauben zur Montage des Deckels verwendet werden.

Die Nachteile dieser Aufbauten liegen jedoch in der begrenzten Größe des Spektrometers und der Detektoren. Ursprünglich wurden diese Kammern für die Montage von Spektrometer und Detektoren in der Hauptkammer konstruiert. Im Falle der 600 mm im Durchmesser messenden Kammer war dies ein Spektrometer mit begrenzter Länge entsprechend des Kammerdurchmessers und die dazugehörigen Detektoren mit quadratischen Anoden (Quad-Anoden) und einer im Durchmesser 80 mm großen, aktiven (MCP-)Fläche.

Die größere Version der Hauptkammer mit 700 mm Durchmesser ermöglichte dann den Einbau der ersten hexagonalen Anoden mit drei Drahtebenen (Hex-Anoden, Hex80), siehe Kapitel 2.5.2, welche jedoch deutlich weniger als die 80 mm der MCP-Fläche abdecken konnten. Größere Detektoren konnten schließlich verbaut werden, indem das Spektrometer in mehrere Sektionen aufgeteilt wurde. Somit wurden zusätzliche „Detektor-Kammern“ an der Hauptkammer montiert, welche einen größeren Querschnitt zum Einbau größerer Detektoren erlaubten. Allerdings musste das Spektrometer hierfür entsprechend angepasst werden, da es beim Durchgang durch die Flansche zu Engstellen kommt, an welchen nicht immer die volle Abbildungsgröße des Spektrometers gegeben ist.

Problematisch ist bis heute weiterhin die Zugänglichkeit des Gasjets bzw. der Expansionskammer und deren Skimmer. Da sich diese Teile „unterhalb“ der Wechselwirkungszone befinden, sind Einstellungen und Änderungen an Gas und Düse nur mit großem Aufwand zu tätigen. Da sich die Experimente aber immer mehr zu komplexeren Gasjet-Misch-Anordnungen mit mehreren Molekülen, Flüssigkeiten bei unterschiedlichsten Temperaturen entwickelt haben, gewann dieser Punkt an Bedeutung. Ebenso kritisch stellte sich die Verwendung eines solch großen Deckelflansches dar, da dieser nur mit einem speziellen O-Ring gedichtet werden kann. Diese O-Ringe haben jedoch insbesondere für leichte Gase wie etwa Helium und Wasserstoff eine große Permeation und bieten außerdem für Feuchtigkeit eine große Oberfläche, was schließlich die Vakuumeigenschaften einer solchen Kammer negativ beeinflusst. Mit diesem Typ Kammer konnten nach einigen Wochen Ausheizzeiten lediglich Drücke im Bereich von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht werden.

Zudem wurde bei GSI in Darmstadt in den 1990er Jahren ein alternatives Konzept entwickelt und über viele Jahre erfolgreich betrieben worden, welches für den Einbau in dem dortigen Hochenergie-Speicherring für schwere Ionen ausgelegt wurde. Die für diesen Einsatz konstruierten Spektrometer wurden technisch bedingt mit viel Zwischenraum entworfen. Dies erforderte die zusätzliche Verwendung von magnetischen Feldern, mit welchen hier erstmals eine volle Raumwinkelabdeckung auch für hochenergetische Elektronen erzielt werden konnte [Mos+96].

Die Systeme der zweiten Generation weisen eine gedrehte Position von Spektrometer und Gasjet auf. Die zylindrischen Hauptkammern haben einen durchgängigen Durchmesser von 250 mm, 300 mm oder 305 mm. Von diesen Kammertypen befinden sich drei Stück in den Laboren in Frankfurt für Laserexperimente, sowie eines für mobile Reiseexperimente an Synchrotronanlagen und ebenso ein fest installierter Experimentaufbau an PETRAIII und dem European XFEL. Abbildung 2.3 zeigt die wichtigsten Typen von Zylinderkammern in der Übersicht.

Alle Zylinderkammern besitzen einen horizontal verlaufenden, mehrstufig differentiell gepumpten Gasjet. Dieser ist, mit Ausnahme der am European XFEL befindlichen Kammer, in Kapitel 4.1 beschriebenen Kammer, koaxial aufgebaut. In einem solchen System befinden sich die Skimmer-Blenden auf ineinander verbauten, zylinder-ähnlichen Aluminiumbauteilen, welche im Zwischenbereich von Expansionskammer zur Hauptkammer im Vakuum montiert sind. Durch unterschiedliche Durchmesser entsteht zwischen ihnen ein Hohlraum, welcher zum differentiellen Pumpen genutzt werden kann (siehe Abb. 2.4).

Die Expansionskammern mit Durchmessern von DN200CF (im Falle der DN250CF-Hauptkammern) oder DN250CF (im Falle der DN300CF-Hauptkammern) ermöglichen außerdem die Ausnutzung der maximalen Performance der Turbomolekularpumpe der ersten Expansionsstufe. Hierdurch kann das Gas mit extrem hohem Druck (bis zu 60 bar) in die Expansionskammer geleitet werden und so ein Teilchenstrahl von großer Dichte erzeugt werden, ohne das bei einem zu hohen Druckanstieg die adiabatische Expansion zusammenbrechen würde.

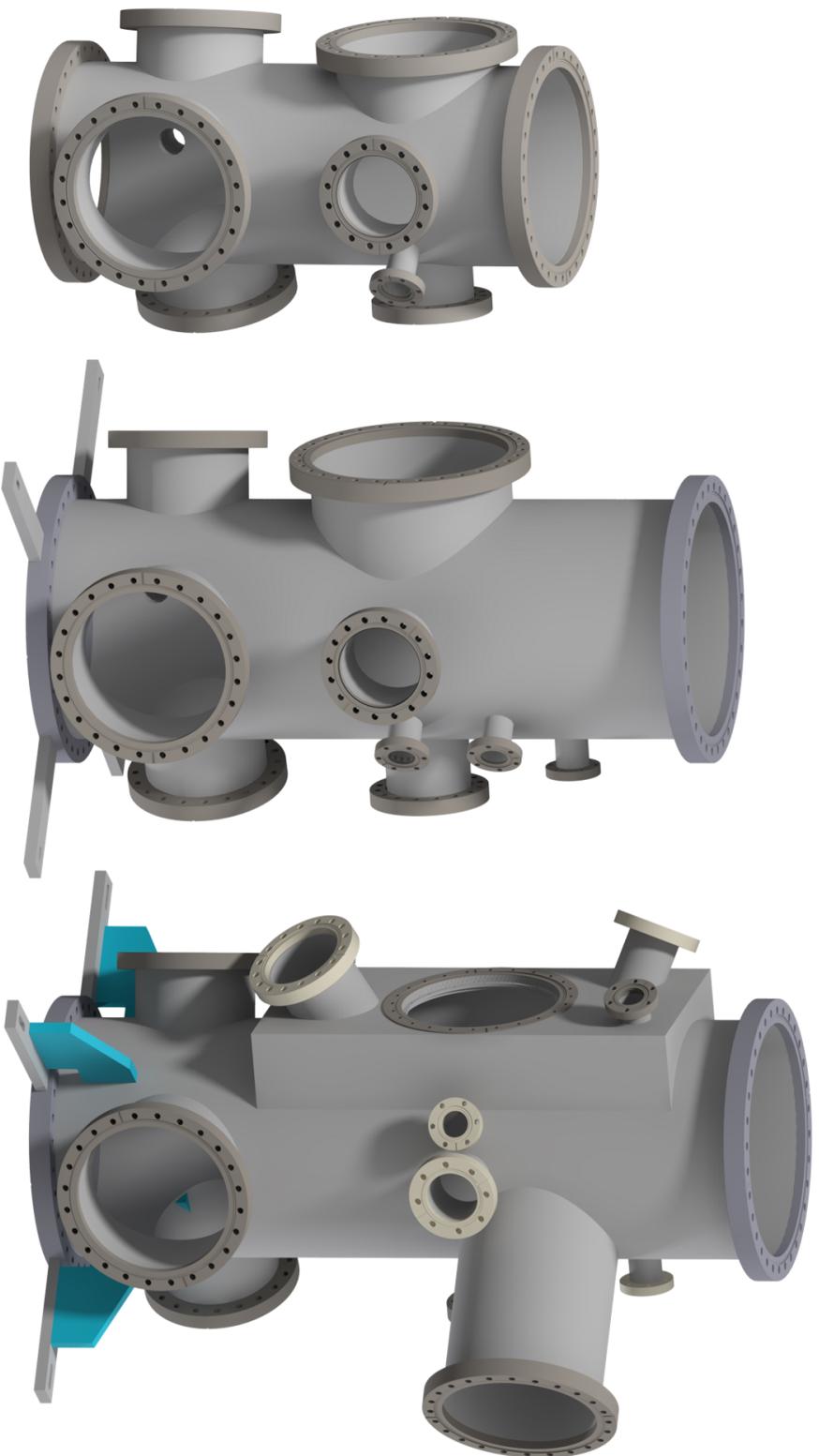


Abbildung 2.3: Drei Entwicklungsstufen von zylindrischen Hauptkammern von COLTRIMS-Experimenten. Die Expansionsseite befindet sich jeweils links, die Jetdümpseite entsprechend rechts. In dieser Ebene orthogonal dazu verläuft der Projekttilstrahl (Ein- und Ausgangsflansch).
Links: Hauptkammer in DN250CF mit DN200CF Expansionsflansch. Die Kammerlänge beträgt 650 mm. **Mitte:** DN300CF Hauptkammer mit 250 mm im Durchmesser messenden Expansionsseite. Die Länge über alles beträgt 850 mm. **Rechts:** Die in Rahmen dieser Arbeit konstruierte Hauptkammer mit DN300CF-Flanschen, jedoch 305 mm Innendurchmesser. Die Expansion ist in CF-200 ausgeführt. Bis zu drei Jetstufen können im Expansionsbereich („Kasten“) montiert werden. Die Länge der Hauptkammer beträgt 950 mm.



Abbildung 2.4: Koaxial aufgebautes, zweistufig differentiell gepumptes Jetsystem, welches an der DN300CF-Kammer verbaut wurde. 1: Turbomolekularpumpe mit 2300 l/s Saugvermögen für die erste Expansionsstufe. 2: Expansionskammer in DN250CF. 3: He-Durchflusskryostat zur Kühlung der Düse. Nicht zu sehen ist der Düsenhalter mit Düsen, welcher am Kryostat montiert ist und sich im Inneren der Expansionskammer befindet. 4: XYZ-Manipulator zur Verfahrung der Düsen. 5: Turbomolekularpumpen der zweiten Expansionsstufe. 6: Zwischenring für zweite Expansionsstufe. 7: Vakuummesszelle in der zweiten Expansionsstufe. 8: Skimmerhalterung (Jetblende) für die zweite Expansion. Die erste Expansionsstufe befindet sich dahinterliegend. Das dazwischen befindliche Volumen ist differentiell gepumpt.

Die Vakuumsysteme mit einem Hauptkammerdurchmesser von 250 mm bieten die Möglichkeit für den Einbau eines Spektrometers von 650 mm Länge und einem Durchmesser von 80 mm aktiver Fläche für einen Hex-Detektor (Kapitel 2.5.2). Es waren die ersten Kammern, in welcher dieser Typ Detektor (Hex90) platziert werden konnte.² Das Spektrometer wird zusammen mit den Detektoren an vier Edelstahlstangen montiert, welche am Deckelflansch verschraubt sind (Abb. 2.6). Die Kabeldurchführungen werden an diesem Deckelflansch ebenso vorgenommen. Somit wird das Spektrometer unter Zuhilfenahme eines Hebezeugs in die Hauptkammer von oben eingelassen und schließlich mit einer CF-Kupferdichtung

² Anoden vom Typ Hex80 können in einem 200 mm Rohr Platz finden - allerdings wird das 80 mm messende MCP nicht von allen Layern abgedeckt. Der Typ Hex90 kann diese 80 mm voll abdecken, erfordert allerdings einen Rohrdurchmesser von 250 mm.

gedichtet. Vorteile bieten diese Konstruktionen in der Variabilität der Spektrometergeometrie sowie des Gasjets. Nachteilig bei diesem Typ ist jedoch, dass der Abstand der letzten Jetblende zur Wechselwirkungszone derart kurz gehalten wurde, sodass die Detektoren nicht ohne vorherige Demontage der Expansionseinheit entnommen werden können.

Diese Problematik löste schließlich der Typ Vakuumkammer mit einem Durchmesser von 300 mm. Hier kam das erste mal der neu entwickelte Hex-Detektor vom Typ „Batman“ zum Einsatz (siehe 2.5.3). Es waren nun Spektrometer mit einer aktiven Detektorfläche von \varnothing 120 mm möglich. Die Detektionseinheit kann hier durch die Verwendung der „Batman-Anode“ an einem Stück auf dem Deckelflansch montiert verbleiben und derartig ein- oder ausgebaut werden, ohne, dass Umbauarbeiten an der Jeteinheit nötig sind (siehe auch Abb. 2.13). Die Grundlänge der Hauptkammer ermöglicht den Einbau eines 850 mm langen Spektrometers (inkl. Detektoren). Die Expansionskammer ist mit 250 mm Durchmesser auf maximale Jetperformace ausgelegt und kann so der großen Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 2300 l/s erlauben, ihre Leistung voll auszuschöpfen. Erstmals kam hier in der Expansion auch ein System für die wechselnde Benutzung von zwei Düsen zum Einsatz. Die Kammer besitzt ein Helium-Durchfluss-Kryostat-System und erlaubt Düsentemperaturen von ca. 5 K - 500 K.

Die neuste Ausbaustufe von COLTRIMS-Kammern bildet der dieser Arbeit zu Grunde liegende Aufbau der DN300-CF Hauptkammer und einem variablen, bis zu vier Stufen ausbaubarem Jetsystem. Die Details dieses Aufbaus sind in Kapitel 4 ausführlich beschrieben.

2.3 GRUNDLAGEN DES ÜBERSCHALL-GASJETS

Um eine Substanz mit dem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop untersuchen zu können, muss diese in einer gewissen Form präpariert werden (Target). Da es die COLTRIMS-Technik ermöglicht, Reaktionen aus einzelnen Molekülen oder sogar Atomen zu untersuchen, wird ein gasförmiges Target verwendet. Um dem Ziel der Messung mit dem Reaktionsmikroskop, eine kinetisch vollständige Beschreibung aller an der Reaktion beteiligten Teilchen durchzuführen, so nah wie möglich zu kommen, muss die zu untersuchende Targetsubstanz räumlich auf ein Minimum begrenzt sein und wenn möglich gleichzeitig eine entsprechend hohe Dichte besitzen. Zudem möchte man möglichst verhindern, dass sich innerhalb des Targets die Teilchen in alle Raumrichtungen mit großer Energie (thermisch) bewegen. Diese Eigenschaften bietet die Methode eines kalten Molekularstrahls (*Jet*), welcher durch eine Überschall-Expansion in einer Vakuumkammer hergestellt werden kann.

Die zu untersuchende Targetsubstanz liegt meist als (komprimiertes) Gas oder Flüssigkeit vor. Nach der Entnahme dieser, wird sie durch ein Rohrsystem auf einer Schalttafel geleitet und gelangt schließlich mittels einer Vakuumdurchführung in die Expansionskammer. Hier befindet sich die Düse(n) in einer dafür vorgesehenen Kupfer-Halterung (siehe Kap. 4.2.2), welche direkt mit einem He-Durchflusskryostat verbunden ist. Dieser dient der Temperaturstabilisierung der Targetsubstanz in der Zuleitung, bis sie die Düse erreicht. Es besteht hier die Möglichkeit, die Düse bis auf Flüssig-Helium Temperatur (ca. 5 K) abzukühlen. Der Kryostat und somit auch die Düse selbst sind auf einem XYZ-Manipulator montiert, welcher es ermöglicht, diese auf Bruchteile eines Millimeters präzise innerhalb der Expansionskammer bewegen zu können. Bei den Düsen selbst handelt es sich um kleine „Blenden“ aus einer Platin-Iridium Legierung, welche ein zentrisches Loch von wenigen Mikrometern Durchmesser (5 - 200 μm) besitzen. Sie werden in einer speziell hierfür vorgesehenen Halterung eingebaut, welche in die Kupfer-Halterung geschraubt wird und somit die Zuführung des (vorgekühlten) Gases ermöglicht wird (siehe Abb. 4.18).

Ist die Flussgeschwindigkeit von Molekülen in einem Medium größer als die lokale Schallgeschwindigkeit, so spricht man von einer *Überschall-expansion*. Diese kann dann stattfinden, wenn das Targetgas unter hohem Druck durch die Düse $p_{\text{Düse}}$ in die Expansionskammer expandiert. Hierbei muss ein entsprechend hoher Druckunterschied zwischen Targetdruck und Vakuum der Expansionskammer bestehen. Der Druck in der Expansionskammer sollte dabei konstant nicht über ca. $p_{\text{Exp1}} = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar liegen. Dies wird durch die Verwendung einer entsprechend dimensionierten Turbomolekularpumpe und einem starken Vorpumpen-System erreicht (siehe auch Kap. 4.2 und [Kas14]). In Abbildung 2.5 ist das Prinzip einer Überschall-expansion schematisch dargestellt.

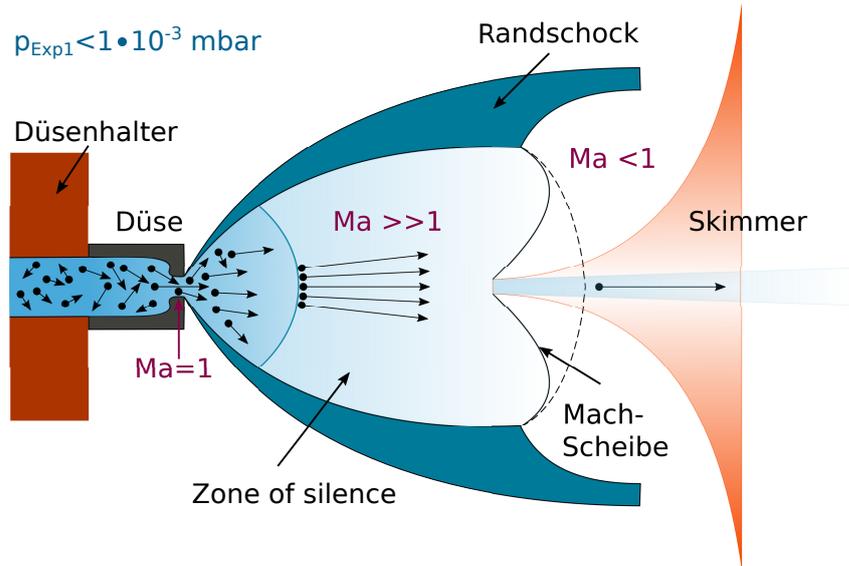


Abbildung 2.5: Schema einer Überschallexpansion, wie sie in einem COLTRIMS-Experiment zur Targetpräparation verwendet wird. Die Gasteilchen sind durch schwarze Punkte dargestellt und deren Pfeile stellen die Impulsvektoren dieser in den einzelnen Abschnitten des Reservoirs, an der Düse und in der *zone of silence* dar. Es können mehrere Bereiche mit unterschiedlichen Machzahlen ausgemacht werden. Ein Skimmer selektiert den gewünschten Teil der Moleküle aus der *zone of silence*, indem er in diese „eintaucht“. Der Molekularstrahl kann nun in die Hauptkammer weitergeleitet werden (rechts im Bild anschließend). Grafik aus [Wel20].

Grund für die „Abkühlung“ des Gases sind viele Stöße der Moleküle untereinander während der Expansion, welche nur dann geschehen, wenn die mittlere freie Weglänge des Gases \bar{l} (siehe Glg. 4.12) sehr viel kleiner als der Düsendurchmesser d ist ($\bar{l} \ll d$). Es bildet sich eine Ruhezone, die „*zone of silence*“ aus. Sie enthält die Moleküle, welche für ein COLTRIMS-Experiment von Interesse sind, da hier die Impulse aller Teilchen senkrecht zur Jet-Ausbreitungsrichtung nahezu null sind (s.u.).

Sind die Moleküle vor der Expansion zunächst im Reservoir mit dem Volumen V , befinden sie sich im thermischen Gleichgewicht bei der Umgebungstemperatur T_0 und haben pro Freiheitsgrad f die mittlere Energie $\frac{1}{2}k_B T_0$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Während der Expansion unter dem angelegten Druck $p_{Düse}$ handelt es sich dabei um zentrale Stöße, welche zu einer Angleichung der Teilchengeschwindigkeiten untereinander führen, nichtzentrale Stöße, welche die Teilchen aus der Strahlachse heraus lenken, sowie inelastische Stöße, die schließlich zur Umwandlung von Vibrationsenergie und Rotationsenergie in Translationsenergie sorgen, sodass gilt [Dem13]:

$$\frac{f}{2}k_B T_0 + p_{Düse}V = \frac{1}{2}mu^2 + (E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}) \quad (2.1)$$

Mit $\frac{1}{2}mu^2$ wird die gerichtete Strömungsenergie beschrieben, wobei sich das System aus Teilchen mit der Strömungsgeschwindigkeit (Flussgeschwindigkeit) u bewegt. Spricht man bei den Freiheitsgraden f von „Temperaturen“ (obwohl die

Vibrationen nicht Boltzmann-verteilt sind), so entsteht ein Molekülgas nach der Expansion mit $T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}$ [Dem13]. Es findet somit eine Umwandlung der Enthalpie in eine gerichtete Bewegung mit der Flussgeschwindigkeit u statt. Die Expansion wird hierbei als adiabatisch angenommen, da das Gas so schnell durch die Düse fließt, dass kein Wärmeaustausch der Teilchen mit dem umgebenden Material stattfinden kann. Es handelt sich ebenso um einen isentropen Prozess (keine Änderung der Entropie). Betrachtet man die Geschwindigkeit v der Teilchen vor der Expansion, so kann diese durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden mit:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{m}{2k_B T_1} v^2} \quad (2.2)$$

, wobei m die Molekülmasse ist. Nach der Expansion haben die Teilchen allerdings eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung um ihre Flussgeschwindigkeit u herum, sodass gilt:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{m}{2k_B T_2} (v_z - u)^2} \quad (2.3)$$

Die Flussgeschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung z kann schließlich hergeleitet werden zu (siehe [DF87]):

$$u(z) = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{2 \cdot k_B \cdot T(z)}{m} \left(\frac{T_0}{T(z)} \right) - 1} \quad (2.4)$$

Hierbei wurde der Isentropenexponent $\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f}$ benutzt. Dieser stellt das Verhältnis der Wärmekapazität bei konstantem Druck zur Wärmekapazität bei konstantem Volumen dar und ist von der Anzahl der Freiheitsgrade f abhängig. So kann auch die Temperaturverteilung des Gases in Ausbreitungsrichtung beschrieben werden (siehe auch [CRE06]):

$$T(z) = T_0 \left(1 + \frac{\kappa - 1}{\kappa} \cdot M(z)^2 \right)^{-1} \quad (2.5)$$

Hierbei beschreibt $M(z)$ die Machzahl, welche das Verhältnis aus der Flussgeschwindigkeit $u(z)$ zur lokalen Schallgeschwindigkeit $c(z) = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ angibt:

$$M(z) = \frac{u(z)}{c(z)} = \sqrt{\frac{2}{\kappa - 1} \cdot \left[\left(\frac{p_{Exp1}}{p_{Düse}} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} - 1 \right]} \quad (2.6)$$

Ob es zu einer Überschall-expansion kommt, hängt daher von dem Verhältnis beider Geschwindigkeiten zueinander ab, bzw. von dem Verhältnis der beiden Drücke in der ersten Expansionsstufe p_{Exp1} zum angelegten Düsenvordruck $p_{Düse}$. Werden große Machzahlen erreicht, verringert sich entsprechend die Temperatur eines Überschall-Molekularstrahls (Glg. 2.5). Ist die Flussgeschwindigkeit der Moleküle $u(z)$ größer als die lokale Schallgeschwindigkeit $c(z)$, ist $M > 1$ und es handelt sich um eine Überschall-expansion. Bei $M < 1$ handelt es sich hingegen um einen *effusiven* Strahl. Soll es zu einer Überschall-expansion der Teilchen kommen, um

schließlich einen Molekularstrahl zu präparieren, muss die Machzahl an der engsten Stelle (an der Düse) bereits $M = 1$ erreicht haben, damit die Flussgeschwindigkeit anschließend im divergenten Gasstrahl weiter ansteigen kann [DF87].

Nach Ausströmen der Teilchen aus der Düse mit nahezu Schallgeschwindigkeit in den umgebenden Vakuumbereich der Expansionskammer, stoßen diese mit den dort befindlichen Restgasteilchen. Durch die entstehenden Schockfronten bilden sich verschiedene Bereiche dieser Stöße aus (siehe Abbildung 2.5). Im Randbereich der Expansion finden viele Stöße statt, weshalb hier die Teilchen abgebremst werden und die Machzahl teilweise unter eins fällt. Dies wird als Randschock oder „barrel shock“ bezeichnet und begrenzt dementsprechend die verschiedenen Bereiche.

Mittig hinter der Düse kann jedoch die Flussgeschwindigkeit weiter ansteigen, so dass sich Machzahlen $M \gg 1$ ausbilden können. Es kommt daher in einem gewissen Teil dieser „Mach’schen Scheibe“ zu Bereichen, in welchen extrem niedrige Temperaturen erreicht werden können und praktisch keine Stöße der Teilchen untereinander mehr stattfinden. Die Moleküle haben hier nahezu keine thermische Bewegung mehr und breiten sich daher äußerst gerichtet lediglich in Ausbreitungsrichtung aus.

Aus dieser *zone of silence* werden mittels des Skimmers die Teilchen selektiert, welche zur Wechselwirkungszone in die Targetkammer weiter geleitet werden. In Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls ist aufgrund der gleichmäßigen Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen ein Impulsbeitrag vorhanden, welcher in die Berechnung des Startimpulses eines Teilchens nach einer zu untersuchenden Wechselwirkung mit betrachtet werden muss. Dieser Impuls des so genannten *Jet-Offsets* setzt sich aus Flussgeschwindigkeit u und der Masse des Teilchens zusammen und wirkt in y -Richtung (siehe Abb. 2.1).

Unter Verwendung von Glg. 2.3 kann die Breite der Geschwindigkeitsverteilung angegeben werden, welche oft als Maß für die Güte eines Überschall-Gasstrahls herangezogen wird. Dieses „*Speedratio*“ wird beschrieben als:

$$S = \frac{u}{\Delta v} \quad (2.7)$$

Die geometrische Ausdehnung der Mach’schen Scheibe hängt von dem Druckverhältnis von Düse zu Expansionskammer sowie dem Düsendurchmesser $d_{Düse}$ ab und kann anhand einer empirischen Formel berechnet werden mit [AS65]:

$$l_M = \frac{2}{3} \cdot d_{Düse} \cdot \sqrt{\frac{p_{Düse}}{p_{Exp1}}} \quad (2.8)$$

Für typische Düsendurchmesser von $30 \mu\text{m}$, Drücken von 20 bar und einem Umgebungsdruck von $p_{Exp1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ergibt sich hier eine Ausdehnung von etwa 9 cm.

Um nun einen Molekülstrahl aus der *zone of silence* der Mach’schen Scheibe präparieren zu können wird ein Strahlschäler, oft „*Skimmer*“ genannt, verwendet. Hierbei handelt es sich um eine taillierte, kegelförmige Loch-Blende (siehe Abb. 2.5) welcher sich in der Ruhezone der Scheibe befinden muss. Dies kann durch die Bewegung der Düse in der Expansionskammer relativ zum fest montierten Skimmer erreicht

werden. Der *Skimmer* besteht aus einem sehr dünnwandigen Material (Kupfer oder Nickel) wobei die Skimmeröffnung an der Spitze in der Regel 0,2 - 0,5 mm beträgt. Die Kante entlang der Öffnung weist hier eine besondere Präzision auf um Turbulenzen zu vermeiden. Weiterhin wird diese spezielle Form der Skimmer verwendet um Rückstreuungen von Gasmolekülen sowohl hinter als auch vor der Blende vermeiden zu können, damit es z.B. zu keinem Beitrag gestreuter Targetmoleküle kommt - so genanntes „warmes Targetgas“. Er dient daher als Strahlkollimator sowie (Strahl-)Blende zwischen zwei verschiedenen Vakuumbereichen (siehe auch [Bar+12]).

Mittels eines oder mehrerer Skimmer wird der Molekularstrahl uniformer Teilchengeschwindigkeiten aus der Ruhezone der Maschschen Scheibe erzeugt und zur Reaktionskammer (Hauptkammer) weitergeleitet. Hierzu sind die Skimmer auf größeren, planflächenartigen Körpern hintereinander montiert, sodass differentielles Pumpen in unterschiedlichen Expansionsstufen ermöglicht werden kann. Eine detaillierte Beschreibung des Jet-Aufbaus des Experiments ist in Kapitel 4.2.1 dargestellt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Skimmer-Geometrien ist es möglich, die Ausdehnung sowie schlussendlich die Dichte des Molekülstrahls in der Targetzone zu steuern. Üblicherweise beträgt der Abstand vom ersten Skimmer bis zum Targetbereich zwischen 150 mm und 200 mm, wodurch sich je nach Skimmer-Öffnung und -Anzahl Targetgrößen von ca. 1 mm Ausdehnung und kleiner ergeben. Eine Berechnung des lokalen Targetdrucks findet sich in Kapitel 4.1.1.

Da im Überlapp-Bereich aus Gasstrahl und Projektilstrahl nur wenige Atome oder Moleküle mit den eingestrahnten Teilchen reagieren, passieren die meisten von ihnen ungehindert die Hauptkammer und werden von dort aus in die Sektion des *Jetdumps* weitergeleitet. Hier gelangt der nun einige Millimeter im Durchmesser messende Gasstrahl durch eine Röhre (*Jetdump-Röhrchen*) in eine speziell dafür vorgesehene Vakuumsektion. Dort trifft der Molekularstrahl schließlich auf eine Wandung und wird mittels Turbomolekularpumpe abgepumpt. Da es beim Auftreffen auf eine Fläche zu diffusen Streuungen kommen kann, welche Rückströmungen in die Hauptkammer möglich machen, wird ein langes Jetdump-Röhrchen anstelle einer einfachen Lochblende verwendet. In manchen Fällen kann auch die Jetdump-Sektion zweifach differentiell aufgebaut werden.

In der letzten Stufe wird zudem ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) verwendet, um ggf. die Zusammensetzung, Dichte sowie Ausrichtung des Gasjets überprüfen zu können. Vom durch die Düse expandierten Targetgas passieren lediglich nur ca. 1 % die Skimmer-Anordnungen und gelangen schließlich in die Hauptkammer bzw. den Jetdump. Etwa 99 % werden beim Einlassen in die Expansionskammer wieder mittels einer entsprechend groß dimensionierten Turbomolekularpumpe abgepumpt. Sollen hohe Jetdichten im Targetbereich erreicht werden, da z.B. der Wirkungsquerschnitt für eine bestimmte Reaktion sehr klein ist, muss ein hoher Vordruck von bis zu 60 bar an die Düse angelegt werden. Um die Überschall-expansion dabei weiterhin aufrecht erhalten zu können, muss das Druckgefälle aus Hintergrund-Druck der Expansionskammer und Düsen-vordruck konstant gehalten werden.

2.4 GRUNDLAGEN DES SPEKTROMETERS

Um alle negativ geladenen (i.d.R. Elektronen) und alle positiv geladenen (Ionen) Fragmente aus der Wechselwirkung zwischen dem Projektil- und Targetstrahl nachweisen zu können, müssen diese zu den jeweiligen Detektoren gelangen. Durch die Verwendung von elektrischen und magnetischen Feldern, erzeugt durch das Spektrometer sowie Helmholtzspulen, ist es möglich Teilchenflugbahnen zu rekonstruieren und die Teilchen einander einer bestimmten Reaktion zuzuordnen. Die jeweiligen Impulsvektoren zum Zeitpunkt der Wechselwirkung können somit rekonstruiert werden. Die im Spektrometer erzeugten Felder dienen der getreuen Abbildung dieser Impulse auf die Detektoren [Jah05; Dör+00].

Im Allgemeinen werden die elektrischen Felder mittels Ringelektroden mit kreisförmigem Ausschnitt erzeugt. Der Ausschnitt entspricht dabei der maximalen räumlichen Abbildungsgröße und ist ähnlich groß wie die aktive Fläche des Detektors. Die Platten sind an ihren vier Ecken auf Keramikstangen isoliert aufgestapelt und untereinander durch keramische Abstandshalter in einem typischen Abstand von 5 mm voneinander isoliert. Zwischen den Elektroden wird die elektrische Kontaktierung mittels aufgesteckten Widerständen ausgeführt.

Wird also eine Spannung an die erste und letzte Elektrode angelegt, fällt diese jeweils über die einzelnen Spektrometerplatten gleichen Widerstandes ab und es entsteht ein homogenes, elektrisches Feld. Der Aufbau eines solchen Spektrometers ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Im Folgenden wird ein allgemeiner Fall für ein Spektrometer mit homogenem elektrischen Feld betrachtet. In Kapitel 4.3 wird das speziell für diese Messung verwendete Spektrometer besprochen.

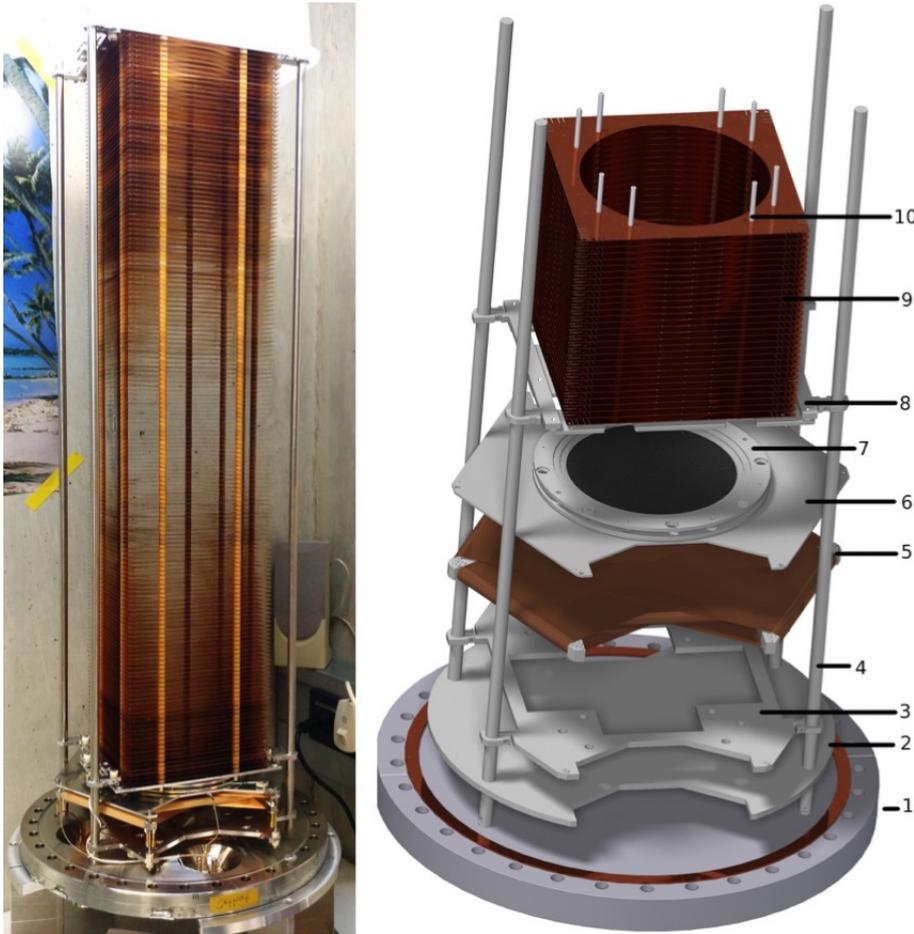


Abbildung 2.6: Aufbau eines Spektrometers für ein COLTRIMS-Experiment. **Links:** Fotografie des Spektrometers mit einem Detektor in der Vorbereitungsphase für die Messzeit am European XFEL. Die Gesamtlänge beträgt über einen Meter - es wurde hier nur ein Detektor in Flanschnähe montiert. **Rechts:** Schematischer Aufbau eines Spektrometers mit Detektor in aktueller Bauweise (vgl. auch Abb. 2.2). **1:** CF₃₀₀-Basisflansch, **2:** Führungshilfe für das Vakuumrohr, **3:** Montageplatte für die „HEX120L-Batman“ Delayline-Anode, **4:** im Flansch verschraubte Edelstahlstangen zur Halterung und Positionierung aller weiteren Bauteile, **5:** Delayline-Anode, **6:** MCP-Montageplatte für die Anode, **7:** MCP-Halteringe mit MCPs als Stack, **8:** Montagerahmen für die Spektrometerplatten, **9:** Spektrometerplatten aus Bronze. Es befinden sich keramische Abstandshalter zwischen den Platten, **10:** acht Keramikstangen zur Führung und Halterung der Spektrometerplatten.

Bewegung im elektrischen Feld

Für die Bewegung eines Teilchens der Ladung q und der Masse m im homogenen elektrischen Feld \vec{E} gilt anhand des Coulomb'schen Gesetzes:

$$\vec{a} = \frac{\vec{E}q}{m} \text{ sowie } v_z = at_{\text{Beschl.}} + v_{z,0} \quad (2.9)$$

wobei hier $t_{\text{Beschl.}}$ die Zeit ist, die das Teilchen in der Beschleunigungsstrecke verbringt, v_z die Geschwindigkeitskomponente in Flugzeitrichtung und $v_{z,0}$ die Startgeschwindigkeit zum Zeitpunkt $T = 0$ ist, mit welcher die Teilchen aus dem Targetvolumen emittiert werden. Durch zeitliche Integration ergibt sich die Strecke eines Teilchens im Beschleunigungsfeld zu:

$$s = \frac{1}{2}at_{\text{Beschl.}}^2 + v_{z,0} \cdot t_{\text{Beschl.}} \quad (2.10)$$

und schließlich für die Flugzeit:

$$t_{\text{Beschl.}} = -\frac{v_{z,0}}{a} + \frac{1}{a}\sqrt{v_{z,0}^2 + 2as} \quad (2.11)$$

Neben homogenen elektrischen Feldern stehen auch inhomogene sowie feldfreie Bereiche als Möglichkeit zur Verfügung. Diese bieten, analog zur Optik, fokussierende sowie defokussierende Einflüsse unter der Verwendung von elektrostatischen Linsen (weiterführende Informationen hierzu siehe [Meso6], Kapitel 9.5.2 sowie [Weio1]).

Feldfreie Bereiche, auch Driftstrecken genannt, erlauben eine kräftefreie Bewegung des Teilchens. In der Praxis werden diese durch Direktkontaktierungen zwischen den Spektrometerplatten realisiert. Um Feldeingriffe eines anderen Bereiches bspw. in Driftstrecken zu vermeiden, werden verschiedene Feldregionen oft durch feinmaschige Edelmetallgitter separiert. Typische Maschenweiten von $140 \mu\text{m}$ bei einer Transmission von 78 % erlauben es, dass Teilchen diese ungehindert durchfliegen können, während die Felder auf beiden Seiten voneinander separiert werden.

Die Kombination aus Beschleunigungsregion und Driftregion hat zur Folge, dass die Gesamtflugzeiten in erster Ordnung unabhängig von den genauen Startpositionen werden (Flugzeitfokussierung) [WM55].

Teilchen, welche etwas weiter entfernt vom Detektor entstehen und beschleunigt werden, benötigen mehr Zeit bis zum Eintritt in die Driftstrecke - allerdings haben sie auch mehr Zeit im Beschleunigungsfeld „verbracht“ und treten dort mit größerer kinetischer Energie ein, als Teilchen, welche näher zum Detektor gestartet sind.

In der Driftstrecke werden so die langsameren, näher zum Detektor hin gestarteten Teilchen von den schnelleren, weiter vom Detektor entfernt gestarteten Teilchen eingeholt. Wählt man die Länge der Driftstrecke geschickt, so gibt es eine bestimmte Entfernung, in welcher die Teilchen alle die gleiche Strecke zurück gelegt haben - es lässt sich einfach zeigen, dass für die Länge der Driftstrecke die doppelte

Länge der Beschleunigungsstrecke angenommen werden muss [WM55]. Unter Berücksichtigung der Targetausdehnung gilt also:

$$t_{\text{Beschl.}} = -\frac{v_{z,0}}{a} + \frac{1}{a} \sqrt{v_{z,0}^2 + 2a(s - \Delta s)} \quad (2.12)$$

sowie

$$v_{z,D} = at_{\text{Beschl.}} + v_{z,0} = (v_{z,0} + 2a(s - \Delta s))^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

Die Gesamtflugzeit im Spektrometer ist somit:

$$T = t_{\text{Beschl.}} + \frac{2s}{v_{z,D}} \quad (2.14)$$

$$T = -\frac{v_{z,0}}{a} + \sqrt{\frac{2s}{a}} \left[\left(1 + \frac{v_{z,0}^2}{2as} - \frac{\Delta s}{s} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(1 + \frac{v_{z,0}^2}{2as} - \frac{\Delta s}{s} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (2.15)$$

Nimmt man an, dass die Targetausdehnung gegenüber der Beschleunigungsstrecke klein ist, sowie die zum Zeitpunkt $T = 0$ herrschende kinetische Energie des Teilchens gegenüber der im Feld aufgenommenen kinetischen Energie klein ist, ergibt sich vereinfacht:

$$T = -\frac{v_{z,0}}{a} + 2\sqrt{\frac{2s}{a}} \quad (2.16)$$

Unter Kenntnis der Ladung und des elektrischen Feldes, sowie der Verwendung des (Start-) Impulses lässt sich die Gesamtflugzeit nun ausdrücken als:

$$T = -\frac{p_{z,0}}{qE} + \underbrace{\sqrt{\frac{8ms}{qE}}}_{T_{0,m}} \quad (2.17)$$

Hierbei ist $T_{0,m}$ die Flugzeit eines Teilchens mit Startimpuls $p_{z,0} = 0$. In den meisten Fällen ist aufgrund der jeweiligen Symmetrie des Projektilstrahls die Verteilung der Impulskomponenten in z-Richtung symmetrisch, sodass sich $T_{0,m}$ leicht ermitteln lässt, ohne dass das elektrische Feld bekannt ist.

Zu einer Verbreiterung der Peakflugzeit führt zum einen der Impuls, welchen das Teilchen bei der Wechselwirkung bekommen hat und zum anderen thermische Bewegungen vor der Reaktion. Die gemessene Flugzeitverteilung mehrerer Teilchen und die Abweichung von $T_{0,m}$ ermöglicht die Berechnung des Startimpulses in Feldrichtung. Somit kann der Impuls in z-Richtung ausgedrückt werden als:

$$p_z = (T_{0,m} - T)qE = (T_{0,m} - T) \frac{8ms}{T_{0,m}^2} \quad (2.18)$$

Hierbei ist zu beachten, dass bei bekanntem Startimpuls die Breite der Peakflugzeitverteilung $T_{0,m} - T$ nur von der Teilchenladung und dem elektrischen Feld abhängt,

nicht jedoch von deren Masse.

Die Berechnung der Impulskomponenten in der Detektorebene (xy -Ebene) ist deutlich einfacher, da die Geschwindigkeitskomponenten v_x und v_y senkrecht zum elektrischen Feld stehen. Daher bilden die Abweichung von der Detektormitte des Auftrefforts eines Teilchens in x - und y -Richtung direkt dessen Anfangsimpuls in dieser Ebene ab. Es gilt daher mit Δx und Δy als auf dem Detektor gemessene Ortsdifferenzen ($\Delta x = x - x_0$, $\Delta y = y - y_0$) [SK19]:

$$p_x = mv_x = m \frac{\Delta x}{T} \quad (2.19)$$

$$p_y = mv_y = m \frac{\Delta y}{T} \quad (2.20)$$

Bei einem Aufbruch eines Moleküls in zwei geladene Fragmente (z.B. $N_2 \rightarrow N^+ + N^+$) kann die freigesetzte kinetische Energie (Kinetic Energy Release (KER)) aus den Impulsen der Einzelteilchen berechnet werden. Hierzu bietet sich jedoch zunächst die Betrachtung des Relativimpulses an, welcher die Differenz der Impulse der beiden Fragmente angibt:

$$\vec{p}_{rel} = \frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2} \quad (2.21)$$

Im Schwerpunktsystem eines aufbrechenden Moleküls gilt:

$$\vec{p}_{rel} = g_1 \cdot \vec{p}_1 - g_2 \cdot \vec{p}_2 \quad (2.22)$$

Hierbei muss $g_1 + g_2 = 1$ erfüllt sein. Es ist mittels der Faktoren g_1 und g_2 möglich, den Schwerpunktsimpuls (Glg. 2.23) oder den Startort (x_0, y_0) (Glg. 2.24) zu eliminieren [Jah05]:

$$g_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad g_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (2.23)$$

$$g_1 = \frac{m_2 T_1}{m_1 T_2 + m_2 T_1} \quad g_2 = \frac{m_1 T_2}{m_1 T_2 + m_2 T_1} \quad (2.24)$$

Die Summe der kinetischen Energien, der so genannte KER, ergibt sich aus der Summe der beiden einzelnen Impulsen bzw. anhand der reduzierten Masse μ aus dem Relativimpuls und es gilt:

$$KER = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{p_{rel}^2}{2\mu} \quad (2.25)$$

Bewegung im magnetischen Feld

Wie bereits eingangs erwähnt, besitzt ein COLTRIMS-Apparat ebenso die Möglichkeit, die aus der Reaktion entstandenen Elektronen in Koinzidenz zu messen. Damit die bei einigen 100 eV im Vergleich zu den Ionen sehr schnellen Elektronen ebenso in einem möglichst großen Akzeptanzwinkel nachgewiesen werden können, müsste man extrem hohe elektrische Felder anlegen, welche jedoch auch den Ionenzweig des Spektrometers stark beeinflussen würden. Daher überlagert man zur Detektion der Elektronen dem Spektrometerfeld zusätzlich ein homogenes magnetisches Feld, welches von zwei in Helmholtz-Konfiguration angebrachten Spulen um die Hauptkammer herum erzeugt wird [Mos+96]. Hierbei ist der Abstand der beiden Spulen zueinander gleich deren Radius. Das Target befindet sich genau im Zentrum der Anordnung. Der Betrag des von den Spulen erzeugten Magnetfeldes kann mit folgender Formel abgeschätzt werden:

$$B = \mu_0 N I_N \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{R_S} \quad (2.26)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Windungen, R_S der Spulenradius und I_N der Strom pro Windung. Grundsätzlich gilt, dass auf ein sich im Magnetfeld bewegendes Teilchen die Lorentzkraft wirkt:

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (2.27)$$

In unserem Fall ist das magnetische Feld so ausgerichtet, dass die Feldlinien parallel zur Spektrometerachse verlaufen. Somit wirkt sich das Feld nur auf die senkrecht zur Flugzeitrichtung stehenden Geschwindigkeitskomponenten v_x, v_y aus. Folglich werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen. Der Lorentzkraft wirkt nun die Zentripetalkraft entgegen und es gilt:

$$\frac{m_e v_{xy}}{r_{Gyr}} = q v_{xy} B \quad (2.28)$$

Hierbei ist r_{Gyr} der Gyrationradius des Teilchens und das Magnetfeld B kann nun betragsmäßig betrachtet werden. Es ergibt sich also für den Gyrationradius:

$$r_{Gyr} = \frac{m_e v_{xy}}{qB} = \frac{p_{xy}}{qB} \quad (2.29)$$

Und für die Zeit einer Gyration die Gyrationperiode T_{Gyr} :

$$T_{Gyr} = \frac{2\pi r_{Gyr}}{v_{xy}} = \frac{2\pi m_e}{qB} \quad (2.30)$$

Fasst man die Konstanten zusammen, ergibt sich folgender, sehr praktischer Zusammenhang für ein schnelles Abschätzen der Gyrationperiode:

$$T_{Gyr} [ns] = \frac{357}{B [Gauss]} \quad (2.31)$$

Da die Elektronen meist mehrere Gyrationen vollführen, bis sie am Detektor angekommen sind, ergibt sich die Flugzeit aus dem Vielfachen der Gyrationenperiode:

$$T_e = n \cdot T_{Gyr} \quad (2.32)$$

Möchte man Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie E_e auf dem Detektor abbilden, so darf ein maximaler Gyrationenradius nicht überschritten werden, da die Elektronen sonst das Spektrometer verlassen würden. Entsprechend der Impulsbedingung ergibt sich daher aus Gleichung 2.29:

$$r_{Gyr,max} = \frac{\sqrt{2m_e E_e}}{qB} \quad (2.33)$$

Somit lässt sich das nötige Magnetfeld gut berechnen (siehe auch [Jah+04]). Allerdings muss bei der Wahl der Spektrometerstrecke sowie des Betrages des Magnetfeldes folgendes beachtet werden:

Wird der Betrag des Magnetfeldes erhöht, können höherenergetische Elektronen zwar noch im Spektrometer geführt werden und die Akzeptanz des Raumwinkels steigt. Allerdings führt dies zu kleineren Gyrationenradien sowie kürzeren Gyrationenperioden. Durchlaufen Elektronen ganzzahlige Vielfache der Gyrationenperiode (Gleichung 2.32), so befinden sie sich in der xy -Ebene an gleicher Stelle. Es laufen somit Elektronen aus allen Emissionsrichtungen in diesem Punkt zusammen, weshalb die Auflösung der Impulsbestandteile in xy -Richtung äußerst gering bzw. nahe null ist.

Betrachtet man die senkrechte Richtung hierzu (z.B. xz -Richtung), so spricht man von einem *Knoten* in der Orts-Flugzeit-Richtung. Bei vielen Anwendungen ist man an dem Bereich um $p_z = 0$ interessiert. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn man sehr niederenergetische Elektronen untersuchen will.

Um dies zu erreichen, müssen Spektrometerlänge und Magnetfeld so gewählt werden, dass $T_{e0} = (n + 0,5) \cdot T_{Gyr}$, mit $n \in \mathbb{N}$. Dies bedeutet, dass Elektronen mit $p_z = 0$ in der Mitte zwischen zwei Knoten liegen.

Beim Experimentieren wird die Gyrationenperiode im so genannten *Wiggle*-Spektrum (Darstellung des Ortes gegen die Flugzeit) ausgemessen. Hieraus lässt sich auch der tatsächliche Zeitnullpunkt einer Reaktion herausfinden, da man bei bekannter Gyrationenperiode auf den „nullten Knoten“ schließen kann (Glg. 2.32), siehe auch Kap. 5.2.4.

Um nun die Impulsbestandteile eines Elektrons in der xy -Ebene berechnen zu können, muss mittels eines Winkels α das Koordinatensystem des Elektrons auf seiner Trajektorie in das Laborsystem rücktransformiert werden. Für die Herleitung dieser Gleichung siehe z.B. [Scho6]. Es gilt für die beiden Impulsbestandteile des Elektrons:

$$\begin{pmatrix} p_{x,e} \\ p_{y,e} \end{pmatrix} = \frac{qB}{\sqrt{2 - 2\cos(\alpha)}} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) & -\sin(\alpha/2) \\ \sin(\alpha/2) & \cos(\alpha/2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Die Kreisbahn in der xy-Ebene, auf welcher die Gyrationbewegung stattfindet, wird also durch den Startpunkt des Elektrons im Reaktionsvolumen und durch dessen Auftreffpunkt auf dem Detektor festgelegt.

2.4.1 Mechanischer Aufbau eines Spektrometers

Der mechanische Aufbau der meisten Spektrometer von COLTRIMS-Experimenten ist ähnlich. Die einzelnen Bauteile sind in Abbildung 2.6 aufgezeigt. Das elektrische Feld wird mittels speziell angefertigter Elektrodenplatten (auch Spektrometerplatten genannt) erzeugt. Diese quadratischen Platten mit einer Kantenlänge von 170 mm haben einen zentralen kreisförmigen Ausschnitt von 140 mm Durchmesser. Somit können die an den Enden der Spektrometerplatten befindlichen Detektoren mit \varnothing 120 mm aktiver Detektionsfläche voll „ausgeleuchtet“ werden.

Die Spektrometerplatten haben eine Stärke von 0,2 mm und bestehen aus einer speziellen Kupfer-Bronze Legierung welche gute Vakuumeigenschaften sowie elektrische Eigenschaften besitzt.

Zudem sind sie mechanisch sehr flexibel und nur schwierig dauerhaft verformbar. Sie können daher bequem mittels passender Bohrungen auf acht Keramikstangen von 4 mm Durchmesser „aufgefädelt“ werden. Als Abstandshalter sowie elektrischer Isolatoren dienen Keramikhülsen, welche ebenfalls zu acht Stück zwischen den Spektrometerplatten mit aufgefädelt werden. Somit besteht ein Abstand zwischen den Spektrometerplatten von 5 mm.

Durch das Aufstecken von entsprechend verpressten Kabelschuhen werden die Platten elektrisch kontaktiert und es sind keine Lötarbeiten notwendig. An den Enden eines Feldbereiches können typischerweise Spannungen von bis zu ± 4 kV angelegt werden und somit hohe Feldstärken erzielt werden. Soll der einfachste Fall eines homogenen elektrischen Feldes hergestellt werden, werden die Spektrometerplatten untereinander mit jeweils gleichen Widerständen verbunden.

Homogene Felder werden häufig um die Targetzone herum verwendet, um die geladenen Fragmente der Wechselwirkung ihrer Polarität nach zu separieren und in Richtung des jeweiligen Detektors zu beschleunigen.

Um einen feldfreien Bereich im Spektrometer zu realisieren, werden die Spektrometerplatten meist mit kurzen Leiterstücken untereinander kurzgeschlossen. Alternativ kann bei langen Driftstrecken auch ein zylindrisches Rohr im Spektrometer verbaut werden. Verwendet man sehr lange Driftstrecken in einem Spektrometer können diese dazu verwendet werden, die Flugzeitverteilung der Teilchen entsprechend aufzuweiten, um so an Zeitauflösung zu gewinnen.

Abbildung 2.7 veranschaulicht verschiedene Feldbereiche eines Spektrometers, wie es zur Messung der in Kapitel 5.2 Daten verwendet wurde.

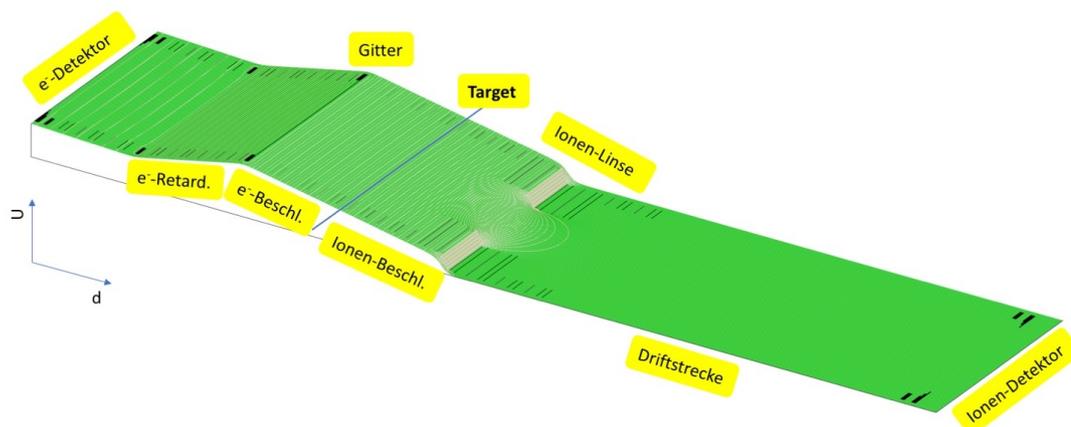


Abbildung 2.7: Visualisierung der Spektrometerpotentiale U entlang der Spektrometerstrecke d für das am SOLEIL-Synchrotron verwendete Experiment. Die Spektrometerplatten sind durch schwarze Linien angedeutet - weiße dünne Linien zeigen den Verlauf der Feldlinien. Im Bereich der Ionen-Linse ist die „Ausbeulung“ des Feldes aufgrund dieser gut erkennbar. Simulation erstellt von [Wel19].

Mittels inhomogener Felder lassen sich, analog zur Optik, fokussierende elektrostatische Linsen herstellen. Diese Anordnung ermöglicht es, einen fokussierenden Effekt in Ortsrichtung (xy -Richtung) zu erzeugen. Wird der Detektor im entsprechenden Abstand zu den Spektrometerplatten, welche den Feldsprung erzeugen, positioniert („Brennpunkt der Linse“), können Teilchen mit gleichem Impulsvektor, welche an unterschiedlichen Orten des ausgedehnten Targets starten, auf dem selben Punkt des Detektors abgebildet werden. Ein inhomogenes Feld kann sehr einfach durch den Einbau eines Widerstandes mit anderem Wert erreicht werden, um an dieser Stelle einen anderen Spannungsabfall und somit Potentialsprung zu ermöglichen. In der Praxis werden jedoch oft zwei benachbarte Spektrometerplatten mit Kabeln einzeln an Vakuumdurchführungen angeschlossen. Somit kann nachträglich außerhalb des Vakuums der exakte Widerstand und somit Feldsprung zwischen beiden Platten beispielsweise mit einem Potentiometer feinjustiert werden.

Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf des Potentials beispielhaft bei Verwendung einer Linse in einem Spektrometer. Die Äquipotentiallinien sind durch den Feldsprung ähnlich der Form einer optischen Linse gebogen - sich in diesem Feld bewegende Teilchen werden in ihrer Richtung senkrecht zu diesen Linien beschleunigt (weitere Messungen mit Linsenspektrometern finden sich z.B. bei [Sch+08; Scho2; Tri11; San15]). Diese deutlich erkennbaren Inhomogenitäten im elektrischen Feld reichen auch in weiter entfernte Bereiche herein. Um diese unerwünschten Feldeingriffe bestmöglich unterdrücken zu können, können Spektrometerplatten mit kleinerem Lochdurchmesser verwendet werden. Diese hierfür entworfenen modularen Spektrometerplatten können durch Heraustrennen von Ringen auf einen gewünschten Lochdurchmesser umgebaut werden um die Größe der Feldeingriffe der elektrostatischen Linse möglichst klein zu halten.

2.5 DETEKTOREN

In einer COLTRIMS-Apparatur kommen orts- und zeitauflösende Detektoren für den Nachweis von Ionen und Elektronen zum Einsatz. Diese werden seit Beginn der Verwendung dieser Technik eingesetzt und ständig weiterentwickelt. Die Messung der (Flug-)Zeit sowie des Auftreffortes eines Teilchens machen es möglich, schlussendlich dessen Impulsvektor zu berechnen. Die Detektoren befinden sich an den beiden Enden des Spektrometers und werden entsprechend auf das am Spektrometer-Ende vorherrschende elektrische Potential angepasst. Insbesondere die Vorderseite der Detektoren liegt auf einem ähnlichen bzw. leicht attraktiveren Potential für die jeweils nachzuweisende Teilchensorte. Das Detektorsystem im Vakuum besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen: Dem MCP sowie einer Delayline-Anode (siehe Abbildung 2.8).

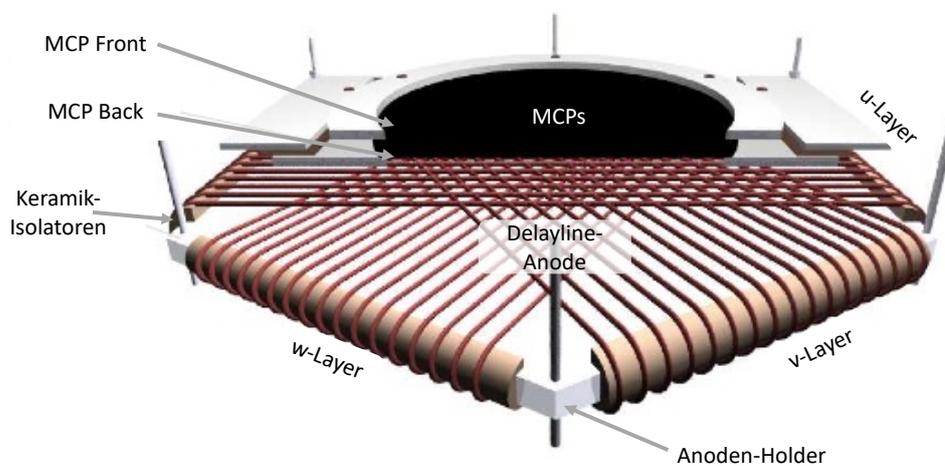


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines Detektors mit MCP und Delayline-Anode. Grafik verändert übernommen aus [Roeda].

2.5.1 Microchannelplate

Die Mikrokanalplatte, oder MCP, ist eine circa 1,5 mm dicke Glasscheibe, welche mit vielen kleinen Kanälen von nur wenigen μm Durchmesser durchzogen ist. Die Wandstärke der Kanäle ist dabei so klein, dass die offene Fläche bis zu 60 % der Oberfläche beträgt. Das Innere der Kanäle ist mit einem hochohmigen Material bedampft, welches eine geringe Austrittsarbeit für Elektronen besitzt. Die Vorderseite (MCP-Front) und Rückseite (MCP-Back) der Glasscheiben sind mit einer leitenden Nickel-Chrom Schicht versehen, sodass eine Spannung bzw. Potentialgefälle zwischen Vorder- und Rückseite angelegt werden kann. Typische Spannungen liegen hier zwischen 1 kV- 3 kV.³ Die Beschleunigung der Elektronen im MCP-Kanal geschieht also mit einem elektrischen Feld von $E \approx 1000 \frac{\text{V}}{\text{mm}}$.
Trifft nun ein Teilchen mit ausreichender Energie auf das MCP auf, löst es beim Auftreffen auf eine der Kanalwände mindestens ein (Sekundär-)Elektron heraus.

Das MCP kann einen Widerstand von einigen $\text{M}\Omega$ bis hin zu $100 \text{M}\Omega$ haben.

³ Diese Spannungen werden über einen hochohmigen Widerstand $\geq 10 \text{k}\Omega$ zwischen Front und Back angelegt und von speziell stabilisierten Hochspannungsnetzteilen bereitgestellt.

Durch die angelegte Spannung werden die Elektronen weiter zur Rückseite des MCP beschleunigt, wobei sie wiederum Sekundärelektronen aus der Kanalwand herauslösen - es entsteht ein Lawineneffekt. Hierdurch kann eine Verstärkung um den Faktor 10^3 bis 10^4 ermöglicht werden. Sollen größere Verstärkungen erzielt werden, können zwei oder sogar drei MCP-Scheiben übereinander gelegt werden. Im Falle von zwei Stück wird hier von „Chevron-Anordnung“ und bei drei Stück von „Z-Anordnung“ gesprochen. Dies rührt daher, dass die Kanäle in den MCPs nicht senkrecht zur Oberfläche stehen - im Schnittbild eines doppelten oder dreifachen MCP-Stacks hätte man so ein „<“ bzw. „Z“-Symbol.

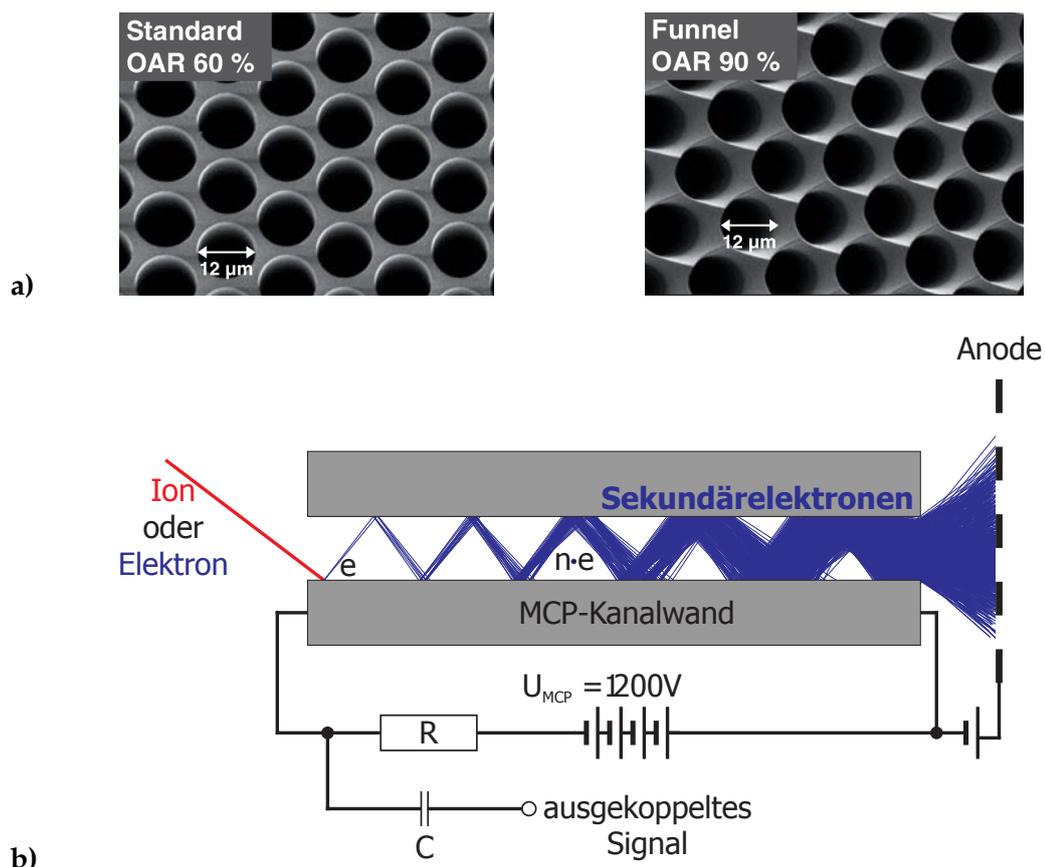


Abbildung 2.9: a) Vergrößerte Aufnahme der Oberfläche eines Standard-MCPs mit einem „Open Area Ratio“ von 60 % gegenüber einem Funnel-MCP. Die Größe der Kanäle beträgt hier jeweils $12\ \mu\text{m}$ [K.K19]. b) Funktionsweise der Sekundärelektronenvervielfachung im Schnitt durch einen MCP-Kanal dargestellt. Am Kanalausgang treffen die Sekundärelektronen als „Elektronenwolke“ auf die dahinter liegende Delayline-Anode auf. Zwischen Front und Back wird eine Spannung U_{MCP} im Bereich einiger kV angelegt. Von der Hochspannung über RC-Glieder wird das elektronische Signal ausgekoppelt, aus welchem vor allem die Zeitinformation gewonnen wird [Scho6].

Grund für die schräg zur Oberfläche stehenden Kanäle ist das so genannte *Ionen-Feedback*: Die beschleunigten Elektronen erzeugen auch Ionen (z.B. aus dem in den Kanälen befindlichen Restgas). Diese Ionen werden aufgrund der angelegten Spannung in die entgegengesetzte Richtung der Elektronen im Kanal beschleunigt und können dann, falls sie genügend Energie aufgenommen haben, ebenfalls Sekun-

därelektronen aus der Kanalwand auslösen und so eine zweite Elektronenlawine starten. Dies hätte eine Verfälschung des eigentlich zu messenden Primärteilchens zur Folge. Um zu vermeiden, dass in den Kanälen entstehende Ionen zu lange beschleunigt werden, sind die Kanäle unter einem Winkel zur Oberfläche angebracht, damit die Ionen möglichst wenig kinetische Energie im Feld aufnehmen können. Ebenso wird durch die schräg zur Oberfläche verlaufenden Kanäle ein ungehindertes Durchfliegen eines nachzuweisenden Teilchens nahezu verhindert. Die aus der Rückseite austretende Elektronenlawine lädt das MCP positiv auf, da es nun einen Elektronenmangel im Material gibt. Über hochohmige Widerstände der Detektorspannungsversorgung wird dies jedoch wieder langsam ausgeglichen. Die schnelle Potentialänderung der Elektronenlawine ist einige mV groß und wird außerhalb des Vakuums von der Hochspannung kapazitiv ausgekoppelt und mittels schnellen Vorverstärkern auf gut weiterzuverarbeitende Signale von einigen Volt verstärkt. Das MCP ermöglicht es so, ein sehr schnelles Zeitsignal zu erhalten - insbesondere das MCP-Front Signal dient der späteren Messung der Teilchenflugzeit.

Microchannelplates funktionieren grundsätzlich für eine Vielzahl von geladenen und neutralen Primärteilchen. Allerdings sind sie dafür, ebenso wie für die verschiedenen Energiebereiche der auftreffenden Teilchen, unterschiedlich effizient [Scho6]. Gute Nachweiseffizienzen bieten MCPs z.B. für positiv geladene Ionen im Energiebereich von 2-50 keV. Hier können bis zu 85 % Effizienz erreicht werden. Allerdings ist zu beachten, dass z.B. schwere Ionen mehr Energie hierfür besitzen müssen, da das Auslösen eines Elektrons nicht nur von der Energie des Primärteilchens, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängt. Für Elektronen erreicht man über 60 % Nachweiseffizienz in einem Energiebereich von 50 eV - 2 keV [Kre+05; Sch74]. Bei noch höheren Energien kann es passieren, dass Elektronen durch die hochohmige Schicht des Kanals hindurchgehen und in das Glas des MCP eindringen, ohne ein Sekundärelektron auszulösen.

Da die Nachweiseffizienz eines Detektorsystems sehr wichtig ist, wurde bereits ein neuer Typ MCP in einem COLTRIMS-Experiment erfolgreich getestet [Feh+18]. Diese so genannten *Funnel-MCPs* besitzen eine besonders große Oberflächenöffnung (open area ratio) von bis zu 90 %. Die Eingänge zu den Kanälen an der Oberfläche sind zudem besonders geformt (siehe Abb. 2.9), woraus sich der Vorteil ergibt, dass ein größerer Bereich von Inklinationswinkeln eines auftreffenden Teilchens detektiert werden kann. Messungen mit Standard-MCPs ergaben eine Detektionseffizienz für Protonen von ca. 67 % - Funnel-MCPs erreichen hier bis zu 86 %. Messungen des Nachweises von Einzelteilchen, bspw. aus einem Molekül nach einer Coulomb-Explosion, ergaben eine Steigerung bis zu einem Faktor 24. Detaillierte Informationen hierzu finden sich unter [Feh+18].

Um mit dem Detektor einen großen Raumwinkel abdecken zu können, sind entsprechend große Microchannelplates nötig. Typische Durchmesser sind hier 40, 80 oder 120 mm. Diese Größe sollte auch der sich dahinter befindlichen, aktiven Fläche der Delayline-Anode entsprechen.

2.5.2 Die Delayline-Anode

Um zusätzlich zur durch das MCP gewonnenen Zeitinformation eines auftreffenden Teilchens eine Ortsmessung durchführen zu können, wird eine in kurzem Abstand hinter den MCPs montierte Delayline-Anode verwendet. Die Anode besteht aus einem metallischen Grundkörper in Form eines Quadrats (*Quad-Anode*) oder eines Hexagons (*Hex-Anode*). An den vier bzw. sechs Kanten des Körpers befinden sich keramische Isolatoren, um welche jeweils zwei parallel verlaufende, lange Drähte in kleinem Abstand von ca. 0,5 mm zueinander gewickelt sind. Hierdurch entstehen im Fall der Quad-Anode zwei bzw. im Fall der Hex-Anode drei Drahtebenen (so genannte *Layer*), welche zueinander um ca. 1 mm in der Höhe versetzt sind und sich nicht berühren (siehe hierzu Abb. 2.8). An jeder Ecke der Anode stehen somit zwei Signale zur Verfügung, welche den jeweiligen Draht-Anfang und dessen Ende darstellen. Die Delayline-Anode liegt auf einem höheren elektrischen Potential (etwa +200 V mehr) als das MCP. Daher wird die aus diesem austretende Elektronenwolke auf die Drähte der Delayline-Anode beschleunigt und treffen dort auf. Von diesem Auftreffpunkt ausgehend breiten sich nun elektrische Spannungspulse zu beiden Enden der Drähte aus. Von jedem Drahtanfang und Drahtende kann nun ein elektrisches Signal gemessen werden. Im Falle der Hex-Anode können werden somit zwei mal sechs Signale bereitgestellt. Wird die Zeitdifferenz aus den beiden Signalen an den Drahtenden eines Layers gebildet, so errechnet sich hieraus der Startort des Signals und somit der Auftreffort der Elektronenlawine. Trifft die Elektronenwolke genau in der Mitte eines Drahtes auf, wäre diese Zeitdifferenz also null. Die Summe aus der Laufzeit zu beiden Drahtenden ist eine Konstante und wird *Zeitsumme* genannt.

Anhand des dritten Layers einer Hex-Anode lassen sich Signale zuordnen, welche von nahezu gleichzeitig auftreffenden Teilchen stammen (*Multi-Hit*).

Um eine zweidimensionale Ortsinformation zu erhalten, sind mindestens zwei Layer nötig. Die Form der Hex-Anode und die Verwendung eines dritten Layers macht es möglich, bei der Berechnung des Ortes verloren gegangene Signale durch Redundanz doch noch rekonstruieren zu können. Ist z.B. zu einem gemessenen Teilchen eine oder sogar zwei Ortsinformationen aus den ersten beiden Layern verloren gegangen, so kann mit Hilfe der dritten Drahtebene diese soweit vervollständigt werden, dass der Ort für dieses Ereignis noch korrekt berechnet werden kann. Treffen innerhalb der Signalverarbeitungszeit mehrere Teilchen auf die Anode auf, so kann es sein, dass keine eindeutige Zuordnung der Signale zum jeweiligen Teilchen mehr stattfinden kann. Mittels der aus dem dritten Layer gewonnenen Zusatz-Information ist dies im Zweifel dann noch möglich (*Multi-Hit*) [Jag+02]. Die drei Layer werden mit den Buchstaben u,v,w benannt. Für die jeweiligen Drahtenden werden entsprechend $u_1, u_2, v_1, v_2, w_1, w_2$ verwendet, welche die sechs Detektorsignale einer Hex-Anode bilden. Der jeweilige Ort in u-,v- und w-Richtung berechnet sich folglich aus den gemessenen Zeitdifferenzen der jeweiligen Drahtenden:

$$\begin{aligned} u &= c_1 (t_{u1} - t_{u2}) \\ v &= c_2 (t_{v1} - t_{v2}) \\ w &= c_3 (t_{w1} - t_{w2}) + w_0 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Hierbei sind c_1, c_2 und c_3 Konstanten, welche die Dimension der Signalausbreitungsgeschwindigkeit haben. w_0 ist eine Konstante, welche den geometrischen

Versatz des dritten Layers korrigiert. Auch die Konstanten der Signallaufzeiten müssen ermittelt werden, damit die Berechnung des Orts aus der Signallaufzeit der verschiedenen Layer konsistent ist.

Um den Ort nun in kartesischen Koordinaten zu berechnen sind nur zwei Layer nötig. Es ergeben sich unter Zuhilfenahme aller drei Layer, welche im Winkel von 60° zueinander stehen, die folgenden Möglichkeiten:

$$\begin{array}{l} \text{Ort aus } u \text{ und } v : \\ x = u \\ y = \frac{1}{\sqrt{3}}(u - 2v) \end{array} \quad (2.36)$$

$$\begin{array}{l} \text{Ort aus } u \text{ und } w : \\ x = u \\ y = \frac{1}{\sqrt{3}}(2w - u) \end{array} \quad (2.37)$$

$$\begin{array}{l} \text{Ort aus } v \text{ und } w : \\ x = v + w \\ y = \frac{1}{\sqrt{3}}(w - v) \end{array} \quad (2.38)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Messrichtung einer Delayline-Anode immer senkrecht zur Verlaufsrichtung der Drähte ist. Dies wird dadurch ersichtlich, dass ein kleiner örtlicher Versatz der auftreffenden Elektronenwolke entlang des Drahtes nur einen geringen zeitlichen Versatz der Signale zur Folge hat. Hingegen eine Verschiebung senkrecht zur Drahtrichtung bewirkt eine Änderung des Startsignals um die Länge einer kompletten Umwicklung der Anode. Die Umlaufzeit eines Signals von einer Wicklung zur nächsten benachbarten Wicklung beträgt ca. 2 ns. Tritt die Elektronenwolke aus dem MCP aus, so wird diese zur Anode hin räumlich aufgeweitet, sodass sie auf mehrere Drähte eines Layers auftrifft. Um jedoch den Auftreffort des Primärteilchens, welches auf dem MCP aufgetroffen ist, mit besserer Ortsauflösung als die Größe der Elektronenwolke (einige mm Durchmesser) bestimmen zu können, wird eine Schwerpunktbildung durchgeführt: Die auf mehrere Drahtwicklungen treffende Elektronenwolke löst entsprechend viele gleichzeitige Signale in den einzelnen Drähten aus, welche sich im Zeitfenster eines Signallaufs um die Anode (ca. 2 ns) addieren. Somit entsteht in der Messung ein zeitlich breiteres Summen-Signal, welches gaußförmig ist. Allerdings lässt sich aus diesem recht exakt der Schwerpunkt der auftreffenden Wolke berechnen. Somit ist eine Ortsauflösung von bis zu $100 \mu\text{m}$ erreichbar, welche deutlich besser als der Abstand zweier benachbarter Drähte (1 mm) ist.

Die Lecherleitung dient der Impedanzanpassung bei hochfrequenten Signalen.

In der Regel bestehen die Drahtebenen einer Delayline-Anode nicht aus einem langen Draht sondern aus einem Drahtpaar, welches um den Anodenkörper gewickelt ist. Hierbei wird einer der Drähte auf ein ca. 50 V attraktiveres Potential für Elektronen gelegt, sodass sich die Elektronen auf diesem Draht sammeln. Man spricht hierbei vom *Signal-Draht*. Der benachbarte Draht führt eine Referenzspannung und wird *Referenz-Draht* genannt. Zwischen Signal- und Referenzdraht bildet sich das hochfrequente Signal nun in einer Zweidraht-Leitung (ähnlich einer Lecher-Leitung⁴) aus.

Wird durch hochfrequente äußere Störfelder ein Signal auf den Drähten induziert, so breitet sich diese Störung gleichermaßen auf beiden Drähten aus. Wird nun das Referenzsignal vom eigentlichen Signal mittels Differenzverstärkern subtrahiert, kann die mitgeführte Störung eliminiert werden und es bleibt lediglich das gewünschte Ursprungssignal übrig. In Abb. 2.10 ist das Schema einer solchen differentiellen Signalführung dargestellt. Damit diese Technik möglichst effektiv angewendet werden kann, werden die nun insgesamt zwölf Signale am Ende der Anode mittels *twisted-pair* Leitungen bis zur Vakuumdurchführung geleitet, da Signal- und Referenzdraht örtlich möglichst dicht beieinander liegend geführt werden müssen. Die Verwendung dieser Zweidraht-Leitung bei hochfrequenten Signalen vermindert zudem Dispersionseffekte [Rai06].

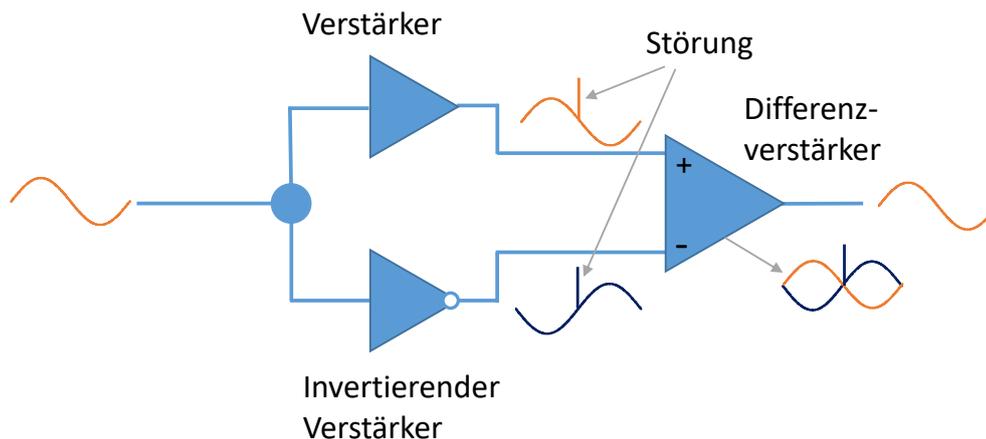


Abbildung 2.10: Schema einer differentiellen Signalübertragung, auch symmetrische Signalübertragung genannt. Hier gezeigt ist ein unsymmetrisches Signal (links), welches durch einen invertierenden Verstärker mit entgegengesetzter Polarität in der parallelen Leitung geführt wird.

⁴ Werden Hochfrequenz-Signale in einer Lecher-Leitung geführt, entsteht durch die virtuellen Kapazitäten und Induktivitäten zwischen den parallel verlaufenden Leiterbahnen ein Schwingkreis. Es bilden sich stehende Wellen in Resonanz aus, welche an den offenen oder kurzgeschlossenen Enden reflektiert werden. Hierdurch kann z.B. ein Bandpass oder eine Bandsperre erzielt werden. Werden die Enden der Drähte jedoch, wie im Falle der Delayline-Anode, in ihrer Impedanz exakt angepasst, können Signalreflexionen unterdrückt werden.

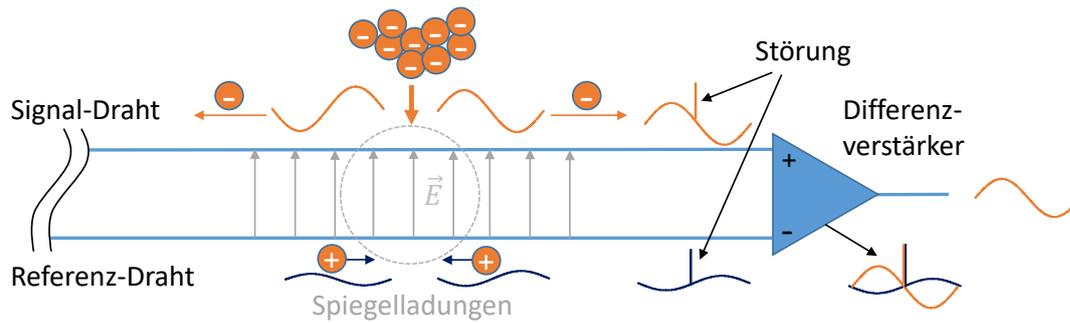


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Signalführung bei der Anode mit Signal- und Referenzdraht. Die aus dem MCP austretende Elektronenwolke löst einen elektrischen Spannungspuls aus (orange). Um die lokale Ladungsverschiebung auszugleichen, bilden sich auf dem Referenzdraht positive Spiegelladungen aus, welche einen invertierten Spannungspuls zur Folge haben (blau). Dieser breitet sich zu den Enden des Referenzdrahtes aus. Da es sich um eine Zweidraht-Leitung handelt, bildet sich zwischen den Leitern entsprechend ein elektrisches Feld aus. Durch die anschließende Differenzbildung in einem Differenz- bzw. Operationsverstärker, wird das Referenzsignal vom Signaldraht-Signal subtrahiert, wodurch Störungen eliminiert werden - hierdurch geht auch ein kleiner Teil an Signalhöhe verloren.

Abbildung 2.11 zeigt schematisch den Signalverlauf auf der Delayline-Anode. Die Differenzbildung geschieht an allen Enden der Drähte der jeweiligen Layer. Am Ende des Signalwegs werden beide Signale von der Hochspannung kapazitiv ausgekoppelt und mit schnellen Vorverstärkern verstärkt (siehe Kap. 2.6).

2.5.3 *Hex120L-Batman*

Abbildung 2.13 zeigt einen Schnitt in der Targetebene und stellt die Platzverhältnisse in der Hauptkammer dar. Gut zu erkennen ist, dass die Formen von Anode und Jetstufe auf einander abgestimmt sind.

Wie bereits einige Zeit zuvor kam auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Anodentyp „Hex120L-Batman“ zum Einsatz, welcher Speziell für die neuste Generation COLTRIMS-Kammern entwickelt wurde [Kas14].

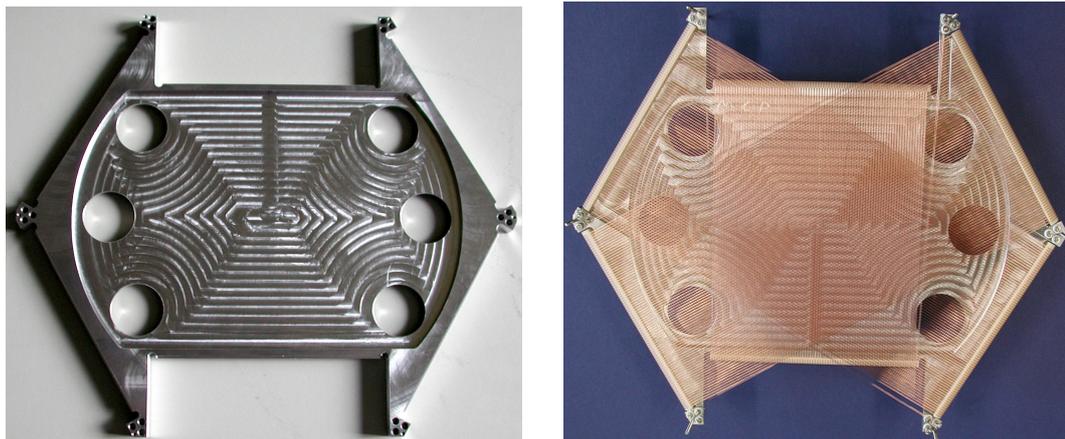


Abbildung 2.12: **Links:** Halteplatte des Prototypen „Hex120L-Batman“ noch aus Aluminium gefertigt, **rechts:** einbaufertige Anode mit gewickelten Drähten, Keramik und Gewindestangen.

Das Außenmaß des hier gezeigten Detektors beträgt 291 mm im Durchmesser und erfüllt somit weiterhin die Anforderungen, ein im Durchmesser 120 mm vollabdeckendes Detektorsystem in eine Hauptkammer im DN300-CF-Standard integrieren zu können. Die Entnahme der Spektrometereinheit ist so ohne größere Demontage-Arbeiten ebenso möglich. Die Drahtlänge des innersten Layers ist deutlich verkürzt, was zudem eine kürzere Laufzeit der Anodensignale zur Folge hat. Hierdurch lassen sich Dispersionseffekte minimieren und die Fähigkeit, Multi-Hit-Ereignisse nachzuweisen, wird verbessert. Trotzdem wird die Fläche, welche alle drei Layer voll abdecken hierdurch nicht beeinflusst.

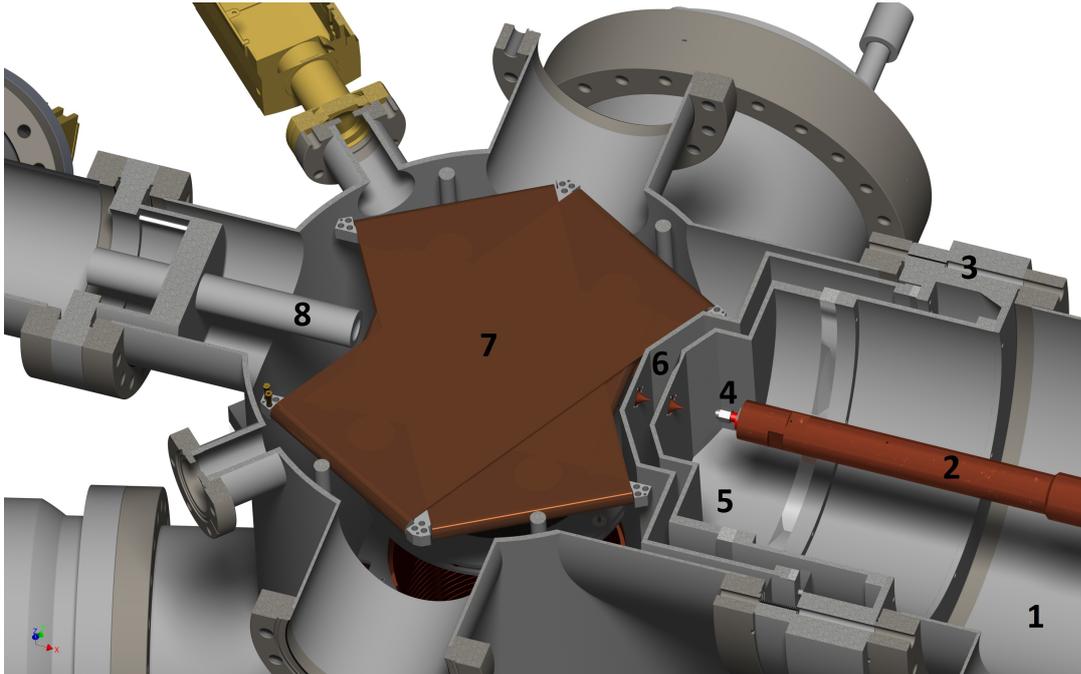


Abbildung 2.13: Schnitt-Darstellung in der Target-Ebene mit einer „Hex120L-Batman“ Anode. Die Hauptkammer hat einen Innendurchmesser von effektiv 298 mm - die Anode einen Außendurchmesser von 291 mm. Der letzte Skimmer des Gasjets befindet sich bereits innerhalb dieses Durchmessers. 1: Expansionskammer, 2: Kryostatadapter mit Düsenhalter, 3: Adapterring für differentielles Pumpen, 4: Düse, 5: Kammer der ersten Jetstufe mit erstem Skimmer, 6: Kammer der zweiten Jetstufe mit geometriedefinierendem Skimmer, 7: „Hex120L-Batman“ Anode (ohne MCP dargestellt), 8: erstes Jetdump-Röhrchen.

2.6 DATENAUFNAHMESYSTEM

Um mit einem COLTRIMS-Apparat eine zu untersuchende Reaktion vollständig beschreiben zu können, also Zugang zu den Impulsvektoren aller Teilchen zu bekommen, müssen die von den Detektoren bereit gestellten Signale aufwändig und in mehreren Schritten verarbeitet, digitalisiert, zugeordnet und schließlich visualisiert werden. Grundsätzlich gilt, dass zunächst alle von den Detektoren bereitgestellten Signale für eine *Zeitmessung* verwendet werden. Wird diese (relative) Zeitmessung ausreichend präzise durchgeführt, können hieraus schließlich Größen wie Ort und Flugzeit errechnet werden. Informationen aus der Signalhöhe und -Form können für weiterreichende Interpretationen im Nachhinein hinzugezogen werden.

Pro Detektor stehen insgesamt acht Signale zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung: Sechs Anodensignale für die spätere Ortsberechnung (jeweils beide Drahtenden der drei Layer) sowie das MCP-Front und Backsignal für die Flugzeitmessung. Der Experimentaufbau liefert also insgesamt 16 elektrische Signale - hinzu kommt mindestens ein weiteres Signal, welches im Verhältnis zum Timing des Projektilstrahls steht (*Trigger-Signal*).

Bei den elektrischen Signalen handelt es sich um kurze, gaußähnliche Spannungsschwankungen (Pulse), welche nur wenige Nanosekunden andauern und wenige Millivolt als Amplitude besitzen. Der Signalfluss kann in seiner Reihenfolge folgendermaßen beschrieben werden:

1. Terminierung der Signale im Vakuum - Durchführung des Signals durch UHV-CF-Durchführungen
2. Auskopplung der Hochfrequenz von der Hochspannung mittels RC-Gliedern
3. Verstärkung des Signals mittels schnellen Vorverstärkern Fast Amplifier (FAMP). Bei den Anodensignalen findet zuvor die Differenzbildung statt.
 - a) eventuelle aktive Aufspaltung der Signale für die Verwendung von mehreren Datenaufnahmesystemen (MixA)
 - b) Aufzeichnung der Signale mit Analog zu Digitalkonvertern (Analog to Digital Converter (ADC)) - in diesem Fall entfällt Schritt 5.
4. Erzeugung eines Normsignals mittels Constant Fraction Discriminator (CFD).
5. Digitalisierung des Zeitinformation des entstandenen Signals z.B. mittels Time to Digital Converter (TDC)
6. Speicherung als Event-Basierte Daten (List Mode File (LMF)) auf HDD für die spätere Auswertung und Visualisierung auf einem PC.

Das Erstellen eines Normpulses kann sowohl in einem analogen Gerät (bei Verwendung eines TDC) als auch softwareseitig nach Aufzeichnung mit dem ADC geschehen.

2.6.1 Signalauskopplung und -Verstärkung

Die Signalauskopplung dient dazu, den hochfrequenten Anteil eines Signals auf einem Anodenlayer oder dem MCP von der an diesem Bauteil angelegten Hochspannung „herauszufiltern“. Das Anlegen von verschiedenen Potentialen an den Detektor geschieht an die Bauteile:

- Anoden-Holder
- MCP-Holder
- Anoden-Drähte Signal und Referenz
- MCP-Front
- MCP-Back

Würde man alle Spannungen mit einzelnen Hochspannungsnetzteilen anlegen, so würde man eine enorme Anzahl solcher teureren Geräte benötigen - außerdem würde die Übersicht leiden, möchte man doch schließlich (oftmals) die Spannungen nur relativ zueinander ändern. Daher werden Spannungsteiler mit Zehnerdioden verwendet, welche die Spannungen entsprechend bereitstellen. Dies ist am Beispiel der Spannungsversorgung eines Elektronendetektors in Abbildung 2.14 gezeigt.⁵

⁵ In der Praxis wird die MCP-Front Spannung jedoch oftmals separat mit einem eigenen Netzteil angesteuert, um die Gesamtspannung über den Detektor auch während des Experimentbetriebs verändern zu können.

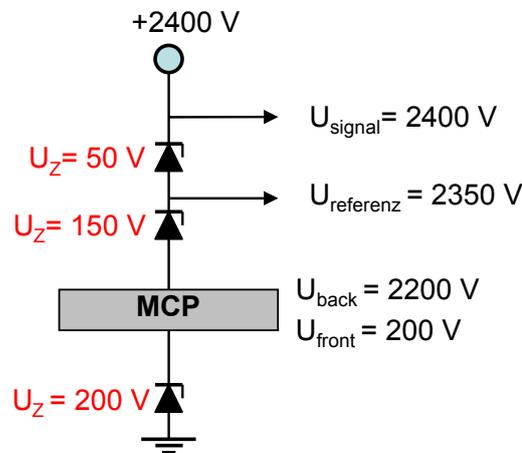


Abbildung 2.14: Spannungsversorgung am Beispiel eines Elektronendetektors. Die angelegte Hochspannung beträgt +2400 V. Mittels Zehnerdioden werden die weiteren benötigten Spannungen für die Anode sowie für das MCP bereitgestellt [Sch11].

Diese Spannungsteiler befinden sich im so genannten „Anoden-Würfel“. Dieser wird direkt auf die Vakuumdurchführung aufgesteckt und dient neben der Aufteilung der verschiedenen Spannungen auch dem Auskoppeln der Anodensignale von der Hochspannung.

Dies geschieht ebenso für die Signale des MCPs. Das Anlegen der Hochspannung und das Auskoppeln der Signale erfolgt hier in den so genannten „Koppelboxen“. Diese beinhalten im Wesentlichen RC-Glieder, welche als Hochpassfilter wirken. Widerstände am Ausgang verhindern statischen Aufladungen - ein Potentiometer dient der Impedanzanpassung um Signalreflektionen zu vermindern.

Abbildung 2.15 zeigt das Schema der Signalauskopplung und Anlegen der Hochspannung an einem MCP.

In den Koppelboxen haben die Kondensatoren eine Kapazität von mindestens 4,7 nF bei einer Spannungsfestigkeit von bis zu 6 kV!

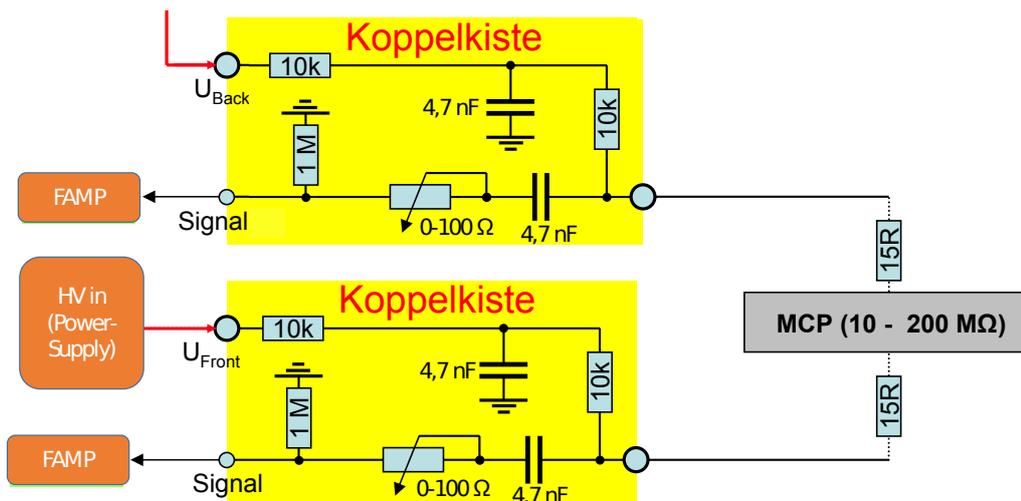


Abbildung 2.15: Darstellung der Spannungsversorgung sowie Signalauskopplung eines MCP mit „Koppelkisten“. Der Eingang der Hochspannung befindet sich jeweils oben in der Koppelkiste, der Signalabgriff unten. Die Spannungsversorgung für MCP-Back kommt gewöhnlich aus dem „Anoden-Würfel“ (siehe Abb. 2.14). Grafik verändert übernommen aus [Sch11].

Das ausgekoppelte Signal ist nur einige Millivolt groß und kann nun mittels schnellen Vorverstärkern (FAMP) mit einer hohen Bandbreite von bis zu 200 MHz auf Pulshöhen von ca. 0,1 V - 2 V verstärkt werden. Diese Spannungen werden benötigt, möchte man die Signale ohne größeren Verluste durch Kabel einiger Meter Länge führen. Zudem arbeiten die meisten Logikmodule und Digitizer mit Spannungen in diesem Bereich. Ab dem Ausgang des FAMP werden die Signale in Koaxialkabeln mit 50 Ohm Impedanz geführt und weiter verteilt.

2.6.2 Diskriminator und TDC

Wie eingangs erwähnt, stellt eine präzise Zeitmessung den Kern der elektronischen Auswertung der Signale dar. Die bereits verstärkten Pulse haben eine gaußähnliche Form und eine Länge von einigen Nanosekunden - hieraus muss man nun einen „Ankunftszeitpunkt“ dieses Signals ermitteln. Es handelt sich dabei meistens um den Zeitpunkt, an welchem das Maximum an Spannung erreicht wird bzw. den Schwerpunkt des Signals.

Problematisch ist nun, dass nicht alle Pulse die gleiche Signalhöhe besitzen. Somit liefert ein einfaches Setzen eines Schwellwerts unterschiedliche Zeitpunkte. Abbildung 2.16 lässt dies gut erkennen.

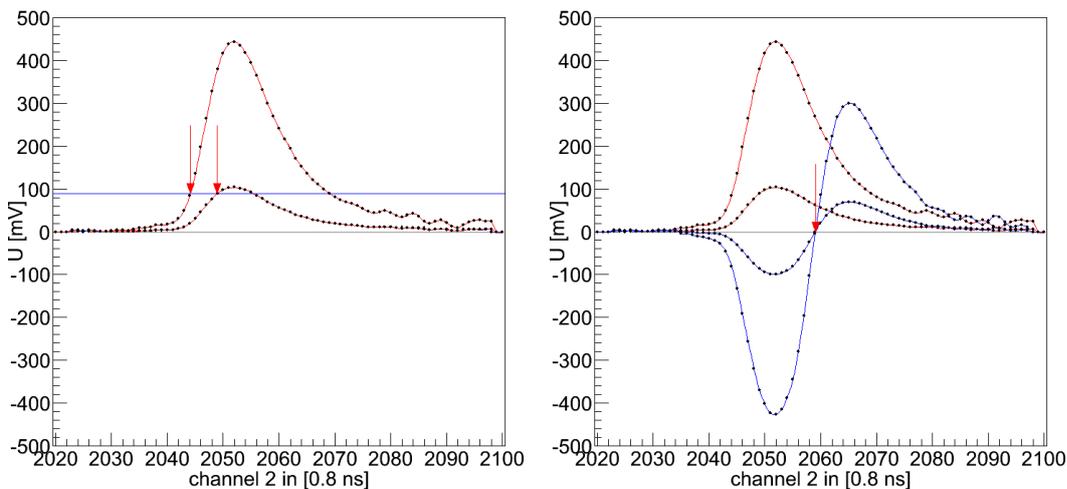


Abbildung 2.16: Zwei unterschiedlich hohe Analog-Pulse. **Links:** Wird eine Schwelle definiert (blaue Linie), um den Schwerpunkt der Pulse zu bestimmen, so werden unterschiedliche Zeitpunkte für unterschiedliche Pulshöhen ermittelt (rote Pfeile). **Rechts:** Ein im PC angewendeter CFD-Algorithmus. Dieser liefert für beide Pulse den gleichen Zeitpunkt (roter Pfeil). Die blauen Kurven stellen die bipolaren Signale aus kleinem und großem Puls dar, deren Nulldurchgang detektiert wird [Zel17].

Um den Zeitpunkt des Signals unabhängig von dessen Pulshöhe messen zu können, verwendet man einen Constant Fraction Discriminator (CFD). Dieser generiert zunächst aus dem eingehenden Signal ein Arbeitssignal. Dieses entsteht durch Aufteilen des Eingangssignals in zwei Zweige, welche ungleichmäßige Pulshöhen haben. Dieses Verhältnis wird *fraction ratio* genannt. Das größere der beiden Signale wird verzögert (änderbar durch ein entsprechend langes Delay-Kabel im Modul), das kleinere invertiert. Anschließend findet eine Addition beider Zweige statt, sodass ein *bipolares Arbeitssignal* entsteht. Das bipolare Signal wird auf einen *Nulldurchgangskomparator* gegeben, welcher eine logische „1“ im detektierten Nulldurchgang liefert. Da es jedoch durch Rauschen und Signalreflexionen entsprechend viele Pulse mit Nulldurchgängen gibt und der Komparator nicht versehentlich durch ein falsches Signal auslösen soll, wird zusätzlich noch ein *Schwellenkomparator* auf das eingehende Signal angewendet. In Abbildung 2.17 sind die Funktionsweisen der Komparatoren eingezeichnet.

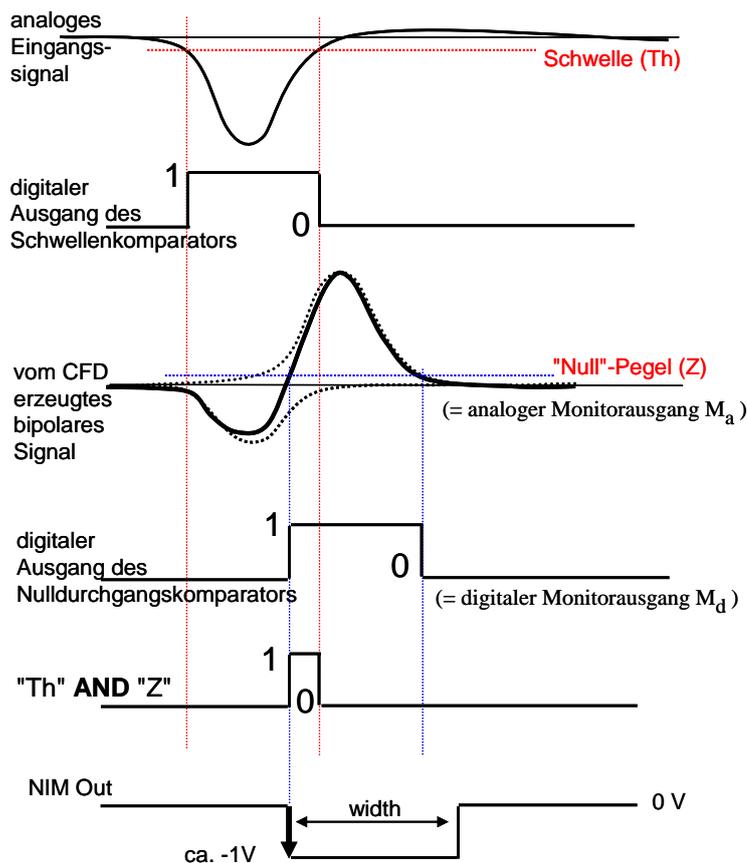


Abbildung 2.17: Funktionsweise eines CFD. Das bipolare Arbeitssignal ist in der dritten Zeile dargestellt (Erklärung siehe Text). Das logische „UND“ der beiden Komparatoren findet im vorletzten Schritt statt. Die Zeitinformation wird schlussendlich durch den negativen Logikpegel am NIM-Out ausgegeben. Zu beachten ist, dass das ausgehende Signal zeitlich hinter dem Schwerpunkt des Analogpegels liegt - dieser Abstand ist jedoch für alle Pulse konstant [SK19].

Durch ein logisches UND-Gatter von Schwellen- und Nulldurchgangskomparator kann der Zeitpunkt des Signals unabhängig von dessen Pulshöhe am NIM⁶-Ausgang als Logikpegel ausgegeben werden. Entscheidend für dieses NIM-Signal ist nicht dessen Länge, sondern die sehr steile, fallende Flanke des Rechtecksignals, welche nun die Zeitinformation zur Verfügung stellt [Roec]. Der ermittelte Zeitpunkt ist nun für alle Pulshöhen gleich, gegenüber dem echten Signalschwerpunkt jedoch um einen konstanten Betrag verschoben, was allerdings auch aufgrund anderer Signal- und Kabelllaufzeiten kein Problem darstellt.

Die nun aufbereiteten NIM-Signale von Anode und MCP müssen nun entsprechend digitalisiert bzw. gespeichert werden. Für eine präzise Zeiterfassung wird ein Time to Digital Converter (TDC) benutzt, welcher relativ zu einem Start-Signal, die Zeiten verschiedener Stop-Signale misst, indem während des Entladevorgangs eines Kondensators Pulse eines internen verbauten Oszillators (auch *Clock* genannt) „ge-

⁶ NIM: Nuclear Instrumentation Modul-Standard. Ein in der Forschung verbreitetes, modulares Elektronik-System, in welchem einzelne Kassetten in einem Überrahmen (Crate) mit Betriebsspannungen versorgt werden. Die logische „1“ liefert ein Rechtecksignal mit ca. -1 V.

zählt“ werden. Durch diesen exponentiellen Zeitabfall des Entladevorgangs sowie anschließenden Interpolationen zwischen den Clock-Pulsen, kann eine bessere Zeitauflösung als die Schwingungsdauer des Oszillators (typischerweise einige GHz) erzielt werden. Es sind hiermit Zeitauflösungen von ca. 25 Pikosekunden möglich [Roeb]. Der verwendete Time to Digital Converter vom Typ TDC8HP liegt als PCI-Bus-Steckkarte vor und kann somit direkt in einem PC montiert werden.

Damit ein TDC nicht kontinuierlich Daten aufnehmen muss, wird dieser über ein externes Triggersignal gestartet. Oft dient hierzu das MCP-Signal eines Detektors (z.B.) Ionendetektor bzw. das Timing-Signal des Projektils. Dieses wird am Synchrotron *Bunchmarker* genannt. Das Bunchmarker-Signal kommt zwar nicht exakt zu der Zeit an, an welcher das Projektilteilchen sich in der Wechselwirkungszone befindet, allerdings entspricht dieses periodische Signal exakt dem Abstand der einzelnen Teilchenpakete (*bunches*) in der Anlage (siehe auch Kap. 5.2.4). Mittels einer Koinzidenz-Schaltung kann von dem ersten ankommenden Signal ein einstellbares Zeitfenster geöffnet werden, in welchem auf ein zweites Ereignis gewartet wird. Dies können z.B. zwei detektierte Ionen oder auch ein Elektron und ein Bunchmarker sein. Werden beide Kriterien des logischen „UND“ erfüllt, wird ein Triggersignal erzeugt, welches die Datenaufnahme mittels TDC startet. Hierbei ist zu beachten, dass der TDC auch vor Ankunft eines solchen Signals „in die Vergangenheit“ messen kann, da dieser eine einstellbare *Group-Range* besitzt. Diese kann bis zu 419 μs betragen. Zu beachten ist jedoch die Totzeit für zwei hintereinander folgende Ereignisse auf einem Kanal von ca. 5 ns [Roeb].

2.6.3 Analog-Digital Converter

Ein entscheidender Nachteil bei der Verwendung der Datenerfassung mit einem TDC liegt in der einmaligen, hardware-seitigen Einstellung des CFDs. Durch diese Einstellungen wird bereits eine fest eingestellte Selektion von elektronischen Detektorsignalen vorgenommen, welche in einer späteren Datenbetrachtung unwiederbringlich verloren gehen. Zudem ist es (ohne größeren Aufwand) nicht möglich, die Höhe eines Signals zu detektieren und aufzunehmen. Diese Informationen könnten jedoch bei der späteren Betrachtung der Daten hilfreich sein.

Hier bietet sich die Verwendung eines Analog-zu-Digital-Konverters (ADC) an. Dieses Gerät zeichnet direkt das aus den FAMPs ausgegebene Analogsignal aller Kanäle auf. ADCs arbeiten nach der Abtastmethode (oder auch *Samplingmethode*). Hierbei wird die Spannung des Analogsignals mit einer bestimmten Frequenz (*Samplingfrequenz*) abgetastet. Die hierbei ermittelten Werte sind meistens amplitudendiskret und haben eine bestimmte *Samplingtiefe* oder *dynamic range*.

Die von uns verwendeten Systeme vom Typ Ndigo 5G haben eine Samplingrate von 1,25 Gs/s pro Kanal (für ein 4-Kanal Modul) und eine Samplingtiefe von 10 bit - es sind je nach Pulsstruktur Zeitauflösungen bis 5 ps möglich [Cro]. Als Samplingfrequenz können 1,25 GHz, also Schritte von 0,8 ns gewählt werden, welche es ermöglichen, einen typischen Anoden-Puls von 10 - 20 ns Länge gut abzubilden (siehe Abb. 2.16). Allerdings besteht weiterhin das Problem, unabhängig von der

Signalhöhe eines Pulses, dessen Schwerpunkt zu detektieren (siehe Kap. 2.6.2). Bei einem ADC bedeutet dies, dass das zeitkontinuierliche Signal in ein zeitdiskretes Signal umgewandelt werden muss. Hierbei gibt es die Möglichkeit, einen CFD-Algorithmus softwareseitig und nachträglich auf die aufgenommenen Daten anzuwenden (siehe Abb. 2.16 rechts). Insbesondere die Einstellung und Erkennung zweier zeitlich nah zusammenliegender Pulse (Multi-Hit), macht die Schwerpunktbildung und Trennung von Doppelpulsen mittels Software schwierig. Ausführliche Informationen hierzu finden sich unter [Bau15; Wal+12]. Problematisch bei der Datenaufnahme mit ADCs ist außerdem die Menge der anfallenden Daten (bis zu 800 MB/s pro 4 Kanäle) und deren Nachbearbeitung sowie die nötige Nullunterdrückung, damit der Wert „0“ nicht als Datenpunkt aufgenommen wird.

Die verwendeten ADCs können Eingangsspannungen von ca. 0,5 V verarbeiten. Die Nulllinie kann hierbei beliebig um $\pm 0,25$ V angepasst werden. Eine Schwelle von ca. 10 mV wird außerdem zur Rauschunterdrückung eingesetzt. Möchte man die Mess-Systeme ADC und TDC kombinieren, ist zunächst ein aktiver Signal-Split sowie eine Spannungspegelanpassung nach der Verstärkung im FAMP nötig, da das CFD-Modul mit Spannungen ≤ -1 V arbeitet. Dies geschieht mit dem MixA. Zudem müssen ADC und TDC-Karten miteinander synchronisiert betrieben werden: Eine Nديو-Erweiterungs-Karte wird hierfür verwendet, welche vier „Clock-Signale“ zur Verfügung stellt. Eines dieser Signale muss an den externen Clock-Eingang des TDC8HP weitergegeben werden. Über Flachbandkabel werden ADC und TDC an die Erweiterungs-Karte (*extension card*) angeschlossen [Cro].

Wird eine Messung mit einem [COLTRIMS](#)-Experimentaufbau durchgeführt, werden meist selten stattfindende Wechselwirkungen von Licht mit Materie beobachtet und aufgezeichnet. Die Betrachtung der Ergebnisse kann schließlich nur zufriedenstellend stattfinden, wenn genügend Ereignisse innerhalb der Messzeit stattgefunden haben, also genügend Statistik über den Prozess vorliegt. Daher bedarf es neben einer gut funktionierenden Experimentierkammer auch einer adäquaten Strahlungsquelle.

Oftmals werden hierfür Beschleunigeranlagen zur Erzeugung von *Synchrotronstrahlung* verwendet. Diese elektromagnetische Strahlung aus dem Spektrum der Vakuum-Ultravioletten und weichen Röntgenstrahlung diente als Projektil der hier durchgeführten Messungen.

In diesem Kapitel werden einige physikalische und technische Grundlagen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung aufgezeigt. Insbesondere die Erzeugung der Synchrotronstrahlung mit Freie-Elektronen-Lasern im Röntgenbereich ([XFEL](#)), deren Technologie zum Bau verschiedener Forschungseinrichtungen in den letzten zehn Jahren auf der ganzen Welt geführt hat, wird kurz dargelegt.

Das Kapitel gliedert sich in die einzelnen Abschnitte:

- Synchrotronstrahlung aus Elektronenspeicherringen
 - ▷ Entstehung von Synchrotronstrahlung
 - ▷ Synchrotronanlagen
 - ▷ Bending-Magnete, Wiggler und Undulatoren
- Freie-Elektronen-Laser und [XFEL](#)
 - ▷ Eckdaten des European [XFEL](#)
 - ▷ SQS-Instrument

3.1 SYNCHROTRONSTRAHLUNG AUS ELEKTRONENSPEICHERRINGEN

Teilchenbeschleuniger dienen als Quellen der verschiedensten Strahlungsarten. Die in dieser Arbeit benutzte *Synchrotronstrahlung* wird von beschleunigten, hochenergetischen Elektronen beim Durchlaufen speziell angeordneter Magnetfelder abgestrahlt. Der beschleunigte Elektronenstrahl wird hierbei indirekt als Strahlungsquelle für die emittierte Sekundärstrahlung der Photonen benutzt.

Zunächst wird in diesem Kapitel erläutert, unter welchen Bedingungen Elektronen Synchrotron- bzw. Bremsstrahlung emittieren. Anschließend wird die zur Beschleunigung von Elektronen hierfür essentielle Technik eines (Ring-)Beschleunigers erklärt und schlussendlich die Entstehung dieser Strahlung in Synchrotronanlagen und in Freie-Elektronen-Lasern gezeigt.

3.1.1 Entstehung von Synchrotronstrahlung

Möchte man ein (geladenes) Teilchen, z.B. Elektron beschleunigen, so wird dies unter Verwendung eines elektrischen oder magnetischen Feldes realisiert. Die Lorentzkraft F_L wirkt auf dieses Teilchen mit der Ladung q :

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{E} + q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.1)$$

Hierbei ist \vec{E} die Feldstärke des elektrischen Feldes, \vec{v} die Teilchengeschwindigkeit und \vec{B} die magnetische Flussdichte. Es ist direkt zu erkennen, dass ein magnetisches Feld ein Teilchen senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung beschleunigen wird.

Mittels des elektrischen Feldes kann jedoch eine Beschleunigung entlang der Bewegungsrichtung erzielt werden und das Teilchen gewinnt somit an Energie.

Werden elektrisch geladene Teilchen wie z.B. Elektronen oder Positronen in einem elektrischen oder magnetischen Feld beschleunigt, so folgt aus den Maxwellgleichungen, dass die Teilchen elektromagnetische Strahlung (*Bremsstrahlung*) emittieren. Werden nun Elektronen in einem Teilchenbeschleuniger mittels magnetischer Felder abgelenkt, so entsteht hierbei Bremsstrahlung, welche je nach Energie der Elektronen im Röntgenspektrum liegen kann.

Im Folgenden soll vor allem die Beschleunigung von Elektronen in Synchrotronanlagen im Vordergrund stehen. Mittels solcher Beschleuniger werden Elektronen auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit gebracht ($v \approx c$), sodass eine relativistische Betrachtung der Elektronen erforderlich ist.¹ Hierfür nötig ist die Verwendung der Lorentz-Transformation, bei welcher es sich um eine Koordinatentransformation zwischen zwei Systemen handelt, welche sich relativ zueinander mit einer Geschwindigkeit $v = v_z$ bspw. in z-Richtung bewegen:

$$x' = x \quad y' = y \quad z' = \gamma(z - vt) \quad t' = \gamma \left(t - \frac{v}{c^2} z \right) \quad (3.2)$$

Hierbei sind (x', y', z', t') die Zeiten und Orte im Ruhesystem eines bewegten Teilchens, beispielsweise ein relativistisches Elektron auf einer Kreisbahn. Diese

¹ Diese Betrachtung wird üblicherweise schon ab ca. 10 % der Lichtgeschwindigkeit angewandt.

werden in Zeiten und Orte im Laborsystem eines ruhenden Betrachters transformiert (x, y, z, t). Hierbei verwendet wird der Lorentz-Faktor γ :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{v}{c} \quad (3.3)$$

Ebenso mit berücksichtigt werden muss die relativistische Doppler-Verschiebung, welche bei einer bewegten Quelle zum ruhenden Beobachter im Laborsystem auftritt. Hierbei ändert sich, analog zum akustischen Dopplereffekt, die Frequenz bzw. Wellenlänge einer ausgesandten Strahlung (z.B. Synchrotronstrahlung). Betrachtet man die Kreisfrequenz mit $\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f = k \cdot c$ mit dem Wellenvektor k so ergibt sich eine Änderung der (Kreis-)Frequenz, abhängig vom Beobachterwinkel θ :

$$\frac{\omega}{\omega'} = \frac{k}{k'} = \frac{1}{\gamma(1 - \beta \cos(\theta))} \quad (3.4)$$

und im Falle der direkt gerichteten Beobachtung ($\theta = 0$)

$$\frac{\omega}{\omega'} = \frac{k}{k'} = \gamma(1 + \beta) \quad (3.5)$$

In einer hochrelativistischen Betrachtungsweise ist $\beta \lesssim 1$ und es ist:

$$\frac{\omega}{\omega'} = \frac{k}{k'} = 2\gamma \quad \text{bzw.} \quad \lambda = \frac{\lambda'}{2\gamma} \quad (3.6)$$

[Clao4; HSo8]. Befinden sich bewegte Elektronen mit der Ladung $q = e$ in einem Magnetfeld, so zwingen sie die Lorentzkraft (3.1) sowie die Zentripetalkraft auf eine Kreisbahn (siehe Glg. 2.28). In einer relativistischen Betrachtung mit $\beta \approx 1$ erhält man für den hierbei sich einstellenden Bahnradius ρ :

$$\rho = \frac{\gamma m_e c}{eB} \quad (3.7)$$

In Kreisbeschleunigern macht man sich nun diese Tatsache zur Beschleunigung von Elektronen sowie zur Erzeugung von Bremsstrahlung bzw. Synchrotronstrahlung zu Nutze. Anders als bei elektrostatischen Beschleunigern, welche meist ein sehr hohes, elektrostatisches Feld erzeugen, welches die Teilchen zur Beschleunigung nur einmal passieren können, möchte man bei der Verwendung von Kreisbeschleunigern die Teilchen mehrmals durch die beschleunigenden Elemente hindurch lassen. Hierzu muss das jeweilige elektrische oder magnetische Feld natürlich entsprechend jeder Umrundung der Teilchen angepasst werden, da diese an Geschwindigkeit zunehmen. Kreisbeschleuniger werden daher oft in Hochfrequenz betrieben. Um die Elektronen in einem Kreisbeschleuniger auf einen Bahnradius zu „zwingen“ werden hierzu magnetische Felder, meist so genannte *Dipolmagnete* verwendet. Diese erzeugen eine Beschleunigung der Elektronen zum Kreismittelpunkt des Beschleunigers hin, weshalb sie Bremsstrahlung emittieren, welche im Falle relativistischer Geschwindigkeiten *Synchrotronstrahlung* genannt wird. Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Abstrahlcharakteristik der Synchrotronstrahlung von Elektronen auf einer Kreisbahn:

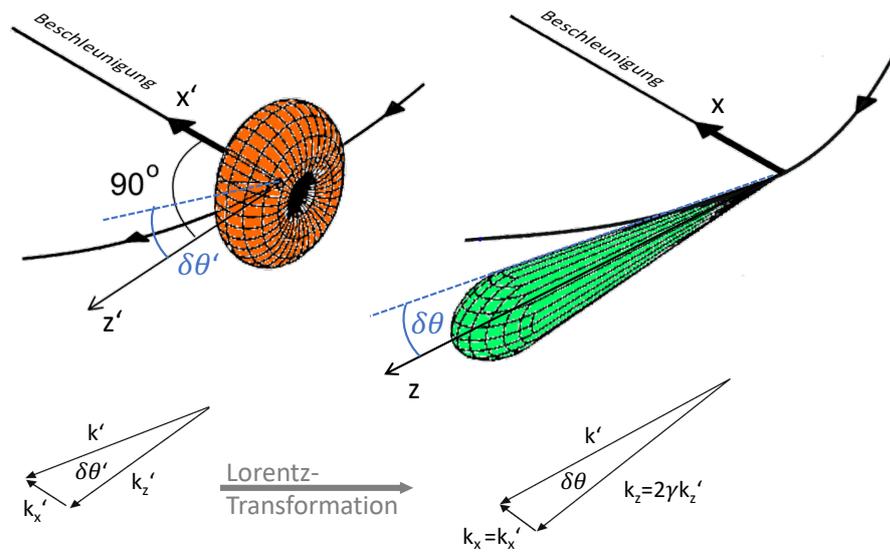


Abbildung 3.1: Abstrahlcharakteristik von Synchrotronstrahlung in einem Kreisbeschleuniger. Elektronen werden mittels magnetischer Felder auf eine Kreisbahn gezwungen, weshalb sie eine Beschleunigung zum Kreismittelpunkt hin erfahren (x-Richtung). Die Ausbreitung der Synchrotronstrahlung geschieht entlang der Bewegungsrichtung (z-Richtung) unter dem Beobachtungswinkel θ . **Links** dargestellt ist die Abstrahlung im mitbewegten Koordinatensystem (rot), welche einer Dipolform bzw. Torusform ähnelt. **Rechts:** Mittels Lorentztransformation kann die Betrachtung ins ruhende Laborsystem überführt werden. Die Abstrahlung ist hier stark nach vorne gerichtet und hat eine gebündelte, keulenartige Form (grün). Jeweils unten gezeigt ist die Darstellung der dazugehörigen Wellenvektoren, deren Verhältnisse im Text erläutert werden. Grafik verändert übernommen aus [Des].

Betrachtet man die Gesamtenergie E der relativistischen Elektronen in einem solchen Beschleuniger, so beschreibt der Lorentzfaktor deren Verhältnis zur Ruheenergie ($E_0 = m_e c^2 = 511 \text{ keV}$):

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{E_0}{E} = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (3.8)$$

Betrachtet man außerdem die in Gleichung 3.6 gefundene Relation für den Fall der hochrelativistischen Dopplerverschiebung ($\beta \lesssim 1$), so ergibt sich für den Wellenvektor: $k_z = 2\gamma k'_z$ und somit für den Öffnungswinkel (auch Divergenzwinkel genannt):

$$\tan(\delta\theta) = \frac{k_x}{k_z} = \frac{k_x}{2\gamma k'_z} \Rightarrow \delta\theta \approx \frac{1}{2\gamma} \quad (3.9)$$

Das abgestrahlte Spektrum der Strahlung ist sehr breitbandig und kann Photonenenergien von 0,01 eV - 100 keV enthalten. Es lässt sich aus dem hergeleiteten Öffnungswinkel ebenfalls die „kritische Energie“ der Strahlung berechnen bzw. abschätzen.

Betrachtet man ein Winkelsegment $2\delta\theta$, welches aus einer Beobachtungsrichtung

nur in einem sehr kurzen Zeitfenster $2\delta t$ beobachtet werden kann, dann ergeben sich für die Laufzeiten von Elektronen $2\delta t_e$ und Photonen $2\delta t_{h\omega}$:

$$2\delta t_e = \frac{\rho 2\delta\theta}{v} \quad \text{und} \quad 2\delta t_{h\omega} = \frac{\rho 2 \sin(\delta\theta)}{c} \approx \frac{\rho 2\delta\theta}{c} \quad (3.10)$$

, wobei hier ρ der unter Glg. 3.7 ermittelte Bahnradius ist. Die Beobachtungszeit eines Elektrons aus großer Entfernung ergibt sich aus der Laufzeitdifferenz von $2\delta t_e$ und $2\delta t_{h\omega}$ und es kann abermals $\beta \approx 1$ sowie $\theta \approx \frac{1}{2\gamma}$ angewandt werden:

$$\delta t \approx 2\delta\theta\rho \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{c} \right) = \frac{1}{\gamma}\rho \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{c} \right) = \frac{\rho}{\gamma c} \frac{1-\beta}{\beta} \approx \frac{\rho}{2\gamma^3 c} \quad (3.11)$$

Mittels der Energie-Unschärferelation $\Delta W \cdot \Delta t \geq \hbar$ lässt sich nun die so genannte *kritische Energie* abschätzen:

$$W_c = \frac{\hbar}{\delta t} = \frac{\hbar 2\gamma^3 c}{\rho} = \hbar\omega_c = \frac{3\hbar c}{2} \frac{\gamma^3}{\rho} = \frac{3\gamma^2 \hbar e B}{2m_e} \quad (3.12)$$

und hieraus abgeleitet ebenso die kritische Wellenlänge:

$$\lambda_c = \frac{4\pi m_e c}{3\gamma^2 e B} \quad (3.13)$$

Die bei diesem Vorgang abgestrahlte Leistung kann mittels der relativistischen Strahlungsformel berechnet werden [Grü+11]:

$$P = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{1}{(m_e c^2)^2} \left[\left(\frac{d\vec{p}}{d\tau} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dE}{d\tau} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

welche mit $(1-\beta)^2 \left(\frac{d\vec{p}}{d\tau} \right) = \left(\frac{d\vec{p}}{\gamma d\tau} \right) = \left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)$ sowie der konstanten Teilchenenergie auf einer Kreisbahn $\left(\frac{dE}{dt} = 0 \right)$ vereinfacht werden kann. Weiterhin kann die Impulsänderung der Elektronen auf einer Kreisbahn mit $\frac{dp}{dt} \approx p \cdot \frac{c}{\rho} = \frac{E}{\rho}$ angenommen werden, sodass sich die auf einer Kreisbahn abgestrahlte Leistung von relativistischen Elektronen ausdrücken lässt als [Sch49]:

$$P = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{1}{(m_e c^2)^4} \frac{E^4}{\rho^2} = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{\gamma^4}{\rho^2} \quad (3.15)$$

Diese Parameter sind für die Charakterisierung von Synchrotronstrahlung nötig. Zunächst wurde die Entstehung dieser Strahlung im Röntgenspektrum bei der Umlenkung von beschleunigten Elektronen insbesondere in Kreisbeschleunigern als störend betrachtet und muss daher abgeschirmt werden. Mit dem zunehmenden Bedarf der Forschung an Strahlungsquellen für Röntgenstrahlung in verschiedenen Energiebereichen konnte dieser Effekt allerdings dazu benutzt werden, hierdurch eine ausgewiesene Strahlungsquelle bereit zu stellen.

Im Folgenden Abschnitt werden hierzu die nötigen Bauteile einer solchen Anlage kurz beschrieben.

3.1.2 Synchrotronanlagen

Möchte man bei der Ablenkung von beschleunigten Elektronen in einem Magnetfeld die entstehende Bremsstrahlung als Röntgenstrahlungsquelle gezielt nutzen, so bietet sich zunächst ein Kreisbeschleuniger für die Elektronen an. Erst nach dem Beschleunigen der Elektronen auf entsprechend hohe Energien kann die Synchrotronstrahlung erzeugt werden.

Mittels eines Kreisbeschleunigers ist es möglich, auf unterschiedlichste Weise die Beschleunigung eines Teilchens (beliebig) oft zu wiederholen und es kann daher theoretisch bis zur Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Abbildung 3.2 zeigt schematisch einige Kreisbeschleuniger.

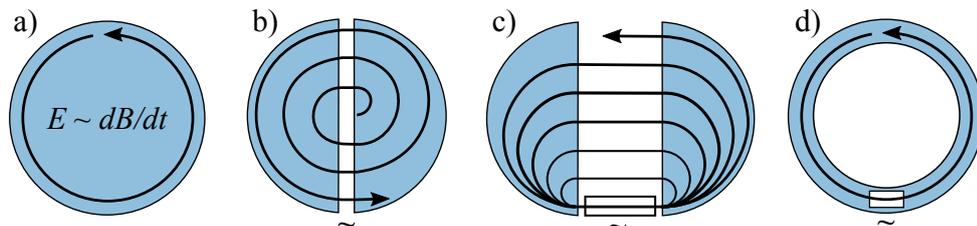


Abbildung 3.2: Schema vier verschiedener Kreisbeschleuniger: a) Betatron, b) Zyklotron, c) (Racetrack-)Mikrotron, d) Synchrotron. Das magnetische Feld befindet sich jeweils in der blau gefärbten Fläche.

Bei einem *Betatron* entsteht das beschleunigende elektrische Feld durch die zeitliche Änderung des angelegten Magnetfeldes. Das *Zyklotron* wurde als Beschleuniger erstmals 1929 von E. O. Lawrence in Berkeley, Kalifornien, vorgeschlagen [LE30]. In der Regel wird das Zyklotron mit einer Hochfrequenz-Wechselspannung betrieben, welche zwischen den beiden halbkreisförmigen Hälften anliegt. Das angelegte Magnetfeld ist konstant und die Teilchen bewegen sich mit konstanter Frequenz (Zyklotronfrequenz) auf immer größer werdenden Bahnradien. Die Hochfrequenz der Wechselspannung ω_{HF} muss also einem ganzzahligen Vielfachen n der Umlauffrequenz ω_0 der Teilchen entsprechen:

$$\omega_{HF} = n \cdot \omega_0 = n \cdot 2\pi \frac{v}{2\pi\rho} = n \frac{eB}{m_e\gamma} \quad (3.16)$$

Die hierbei erreichbaren Energien in klassischen Zyklotronen mit $\gamma \approx 1$ sind daher sehr begrenzt und Zyklotrone werden überwiegend zur Beschleunigung schwerer Ionen verwendet. Zur Steigerung der Energie kann die Hochfrequenz der jeweiligen Teilchenbahn angepasst werden, sodass es sich um ein Synchro-Zyklotron handelt, welches allerdings keinen kontinuierlichen Strahl liefert.

Das *Mikrotron* besteht aus einem beschleunigenden Element (z.B.: Linearbeschleuniger, Kavität bzw. Hohlraumresonator) sowie zwei Teile konstanten Magnetfeldes zur Ablenkung. Die Teilchen können mit jeder Umrundung das elektrische Beschleunigungsfeld erneut passieren und gelangen auf immer größere Bahnradien. Hierbei wird die Hochfrequenz mit der Teilchenumlaufdauer in Phase betrieben. Pro Umlauf ändert sich $\gamma = \frac{E}{m_e c^2}$ um mindestens einen Betrag der Ruheenergie, was nur für Elektronen oder Positronen, jedoch nicht für schwere Ionen möglich ist. Mit

Mikrotrons können Elektronenenergien bis ca. 50 MeV erreicht werden.

Möchte man höhere Elektronenenergien erzielen, dann bietet sich die Verwendung eines *Synchrotrons* an [McM45]. Bei ihnen ist der Bahnradius konstant, sodass auch sehr hohe Elektronenenergien ohne unverhältnismäßigen Materialaufwand (wie z.B. Mikrotron) erreicht werden können. In Synchrotrons werden innerhalb der Kreisbewegung des Teilchens beschleunigende Elemente (Kavitäten), Elemente zur Strahlführung (Dipolmagnete) sowie Elemente zur Strahlfokussierung (z.B. Quadrupol- und Sextopol-Magnete) verwendet. Ist der Radius der Teilchen konstant und ihre Energie soll stetig zunehmen, muss das Magnetfeld ebenfalls *synchron* in Abhängigkeit von $\gamma\beta$ erhöht werden (Glg. 3.7). Zudem muss auch beachtet werden, dass das Magnetfeld an die Hochfrequenz und somit an die Umlauffrequenz angepasst sein muss (Glg. 3.16).

Am Beispiel der Synchrotronanlage SOLEIL in Frankreich, mit Hilfe derer die in Kapitel 5.2 gezeigten Daten gemessen werden konnten, werden im Folgenden kurz einige in einer solchen Anlage verwendeten Bauteile beschrieben. In Abbildung 3.3 ist der Aufbau eines Synchrotrons schematisch gezeigt.

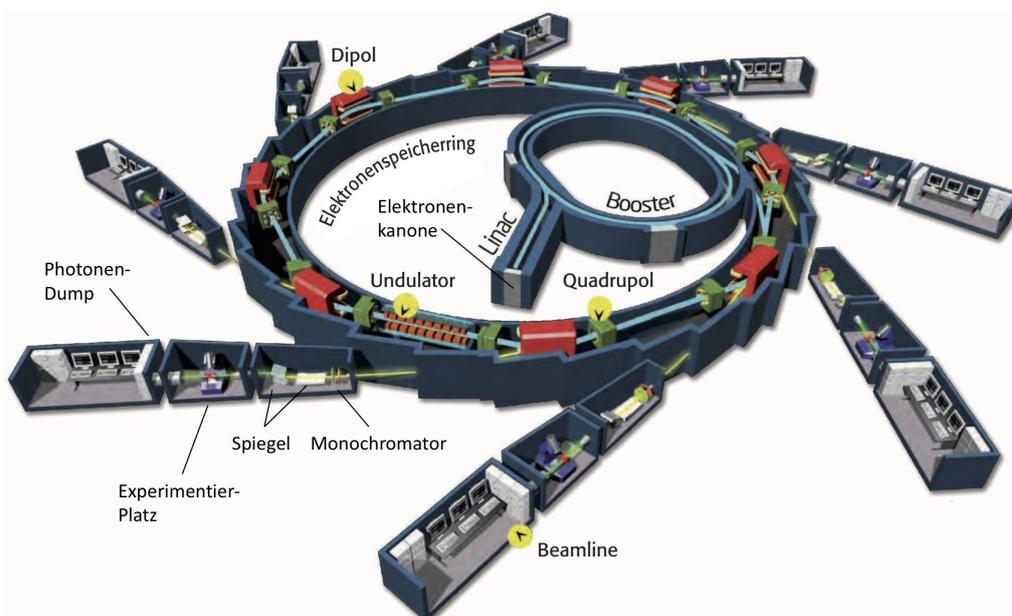


Abbildung 3.3: Schema der SOLEIL-Synchrotronanlage (beispielhaft). Elektronentrajektorien sind blau dargestellt, Photonen in gelb. Die Elektronen werden in der Elektronenkanone erzeugt und mit einem Linearbeschleuniger (LINAC) vorbeschleunigt. Im Booster-Ring, welcher ein Synchrotronbeschleuniger ist, werden die Elektronen auf ihre finale Energie von 2,75 GeV beschleunigt. Danach gelangen sie in den großen Speicherring, in welchem die Elektronen mit Dipolmagneten auf der Kreisbahn gehalten werden und Quadrupolmagnete zur Fokussierung verwendet werden. Mittels so genannter Undulatoren wird die Synchrotronstrahlung erzeugt, welche dann zu den jeweiligen Beamlines gelangt. Grafik verändert übernommen aus [SOL12].

Die Elektronen werden anfangs mittels einer recht einfachen und kompakten Elektronenkanone erzeugt. Aus einer geheizten Wolfram-Kathode werden mittels einer Hochspannung von ca. 90 kV die Elektronen zu einer Anode als gepulster Strahl

abgezogen und extrahiert. Der Elektronenstrom beträgt hier zwischen 10 mA und 100 mA. Nach passieren eines Gruppierers, welcher mit elektrischen Wechselfeldern kleine Elektronenpakete (*Bunches*) erzeugt, gelangen diese in einen 16 Meter langen Linearbeschleuniger (LINAC), welcher als Vorbeschleuniger dient. Dies ist nötig, da aufgrund von Hysterese-Effekten die Magnete in einem Synchrotron bei zunächst so niedrigen Elektronenenergien nicht ausreichend funktionieren würden, um diese entsprechend auf der Kreisbahn zu halten.

Die im LINAC verwendeten Hohlraumresonatoren (auch Klystron genannt) beschleunigen die Elektronen mit einer angelegten Hochfrequenz von 3 GHz auf eine Energie von 110 MeV. So gelangen die Elektronenpakete in den Booster-Ring, ein Synchrotron von 157 m Umfang. Hier befindet sich ebenfalls ein Hohlraumresonator, welcher die Elektronen bei jeder Umrundung beschleunigt. Synchron hierzu wird das Magnetfeld zur Ablenkung der Elektronen auf der Kreisbahn erhöht. Die Beschleunigung der Elektronen von 110 MeV auf 2,75 GeV geschieht in Phase mit der angelegten Hochfrequenz des Beschleunigers (352 MHz) innerhalb der halben Periodendauer von 166 ns. Da die Elektronen nur innerhalb dieser Zeit eine Beschleunigung im elektrischen Feld erfahren können, müssen sie in *Bunches* „gepackt“ werden, welche mindestens den Abstand einer HF-Wellenlänge haben müssen (Phasen-Fokussierung). Das Magnetfeld der Dipole wird innerhalb dieser Zeit von 0,027 T auf 0,74 T erhöht.

Die Elektronen durchlaufen den Booster dabei etwa 300 000 mal. Mit ihrer finalen Energie werden die Elektronen in den ca. 350 m im Umfang messenden Speicherring injiziert. Hier können die Elektronen über viele Stunden „gespeichert“ und „wiederverwendet“ werden, wobei deren Energieverlust, hervorgerufen durch Stöße mit den Restgasmolekülen in der Vakuumapparatur des Strahl-Kanals, durch die Beschleunigung in weiteren HF-Kavitäten ausgeglichen werden kann. Hauptsächlich wird der Elektronenstrahl im Speicherring mittels Dipolmagneten geführt oder mit Quadrupol- und Sextupol-Magneten fokussiert. Dieses Konzept wurde bereits 1952 von R. Wideröe mit dem Begriff „Kernmühlen“ patentiert. Mit nahezu Lichtgeschwindigkeit passieren die Elektronen den Ring ca. 1 Mio. mal pro Sekunde. Um einen nahezu konstanten Strahlstrom im Speicherring erhalten zu können, werden einzelne Elektronenpakete immer wieder im richtigen Moment „nachgefüllt“. Dieser *Top-Up-Modus* schafft konstantere Experimentierbedingungen im Gegensatz zum so genannten *Decay-Modus*, bei welchem nach einem gewissen Abfall des Strahlstroms der Elektronenstrahl gezielt vernichtet und wieder erneut injiziert wird.

Tangential vom Speicherring verlaufen die *Beamlines*, welche den Photonenstrahl zum Experiment führen. Am Ende jeder Beamline befindet sich eine Experimentierstation, welche mit den individuell erzeugten Photonen versorgt werden kann. Für jede Beamline wird ein Teil des Elektronenstrahls ausgekoppelt und durch ein Element zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung geleitet, wie z.B. ein *Bending-Magnet* oder *Undulator* (allgemein *insertion device* genannt), siehe unten. Jedes Experiment kann somit die Photonenparameter wie z.B. die Wellenlänge selbst wählen. Zudem befinden sich in den Beamlines Elemente für die „optische“ Bearbeitung des Lichts. Die wichtigsten hiervon sind der *Monochromator*, welcher mittels Beugungsgitter

die schmalbandige Selektion einer bestimmten Wellenlänge ermöglicht, sowie die *Fokussierspiegel*, mit welchen die Synchrotronstrahlung in ihrer Position und ihrer räumlichen Ausdehnung eingestellt bzw. auf einen bestimmten Punkt fokussiert werden kann (meist wenige μm^2). Die Fokusposition wird in der Regel exakt so gewählt, dass sich hier die Wechselwirkungszone bzw. Targetzone des jeweiligen Experiments befindet.

3.1.3 Bending-Magnete, Wiggler und Undulatoren

In einem Synchrotron-Beschleuniger werden Elektronenpakete aus dem Speicherring zu den Beamlines ausgekoppelt. Dort kommen zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung verschiedene Magnetkonfigurationen zum Einsatz, welche der Elektronenstrahl durchläuft. Die verschiedenen Anordnungen der Magnete sind in Abbildung 3.4 gezeigt.

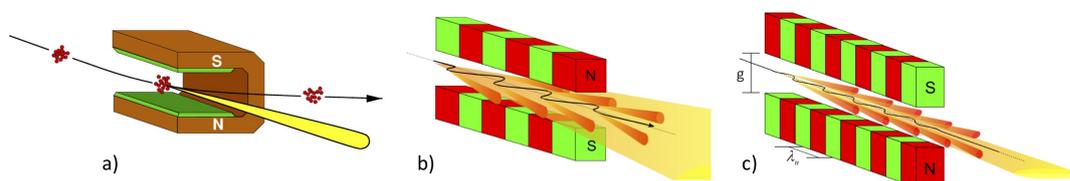


Abbildung 3.4: Verschiedene magnetische Anordnungen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung mit Elektronen. Die Elektronentrajektorien sind durch schwarze Linien dargestellt, der Photonenstrahl durch gelbe Flächen symbolisiert, welche sich aus den orange-farbenen Konen zusammensetzt. **a)** *Bending-Magnet*, **b)** *Wiggler*, **c)** *Undulator* mit Undulator-Parameter λ_u sowie Polabstand g (Undulator-Gap). Grafik verändert übernommen von [Des].

Die einfachste Form ist hier der normale Ablenk- und Dipol-Magnet, auch *Bending-Magnet* genannt. Durch ein starkes Magnetfeld lenkt er die Elektronen in ihrer Flugbahn um, wobei diese die Synchrotronstrahlung tangential zur Flugbahn in Vorwärtsrichtung emittieren. Die Charakterisierung der mittels solch eines Magneten erzeugten Strahlung wurde Abschnitt 3.1.1 dargelegt.²

Durch die Verwendung vieler hintereinander angeordneter Magnet-Paare in alternierender Richtung, werden die Elektronen entsprechend der Anzahl der Perioden N -fach abgelenkt und geben bei jedem „Umlenkvorgang“ Synchrotronstrahlung ab. Sie befinden sich daher in den *Wiggler* und *Undulatoren* auf sinusförmigen Bahnen. Der Einsatz von Undulatoren und deren Eigenschaft, kohärente Strahlung abzugeben wurde erstmals 1951 von H. Motz in Stanford, Kalifornien, beobachtet und beschrieben [Mot51].

Wiggler und Undulatoren unterscheiden sich in einigen Punkten schon in ihrem Aufbau. In der Regel besitzen Wiggler nicht so viele periodische Magnetanordnungen wie Undulatoren und haben ein eher größeres $\lambda_u > 20$ cm. Sie bestehen meist aus Elektromagneten und haben einen festen Polabstand g . Undulatoren hingegen sind aus vielen Permanentmagneten aufgebaut und haben ein variables g , womit eine Variation des Magnetfeldes auf der Strahlachse ermöglicht werden kann

² Auch im Booster- und Speicherring werden Dipolmagnete zur Ablenkung der Elektronen verwendet - hier entsteht ebenfalls Synchrotronstrahlung.

[Grü+11]. Da in Wiggler sehr starke alternierende Magnetfelder angelegt werden können, ist auch die Abstrahlung der Photonen entsprechend breiter. Die aus jeder Ablenkung entstehenden „Strahlkegel“ addieren sich, weshalb die Strahlintensität ($I \propto \frac{\Delta n_\gamma}{t \cdot \Delta A}$) im Gegensatz zu einem einfachen Bending-Magnet um die Periodenzahl N_u steigt: $I_w \propto N_u$. Wiggler haben daher ein ähnlich breites Spektrum wie Bending-Magnete, allerdings mit höherer Intensität.

Um die mittels der Magnete erzeugte elektromagnetische Strahlung zu charakterisieren, wird oft die *Brillanz* verwendet. Diese ist definiert als Anzahl der Photonen Δn_γ pro Zeiteinheit t , Fläche ΔA und Raumwinkel $\Delta\Omega$ innerhalb einer schmalen Bandbreite der Wellenlänge $\frac{\Delta\omega}{\omega}$:

$$Br = \frac{\Delta n_\gamma}{t \cdot \Delta A \cdot \Delta\Omega \cdot \frac{\Delta\omega}{\omega}} \quad (3.17)$$

In Einheiten ergibt sich hieraus das Schwinger [Sch49]:

$$1 \text{ Sch} = \frac{1 \text{ Photon}}{s \cdot (\text{mm})^2 \cdot (\text{mrad})^2 \cdot 0,1\% \text{ Bandbreite}} \quad (3.18)$$

Da für die meisten Experimente lediglich die Verwendung eines bestimmten Wellenlängenbereiches von Nöten ist, kommen an modernen Synchrotronanlagen heutzutage überwiegend Undulatoren zum Einsatz. Das in Undulatoren auf der Strahlachse erzeugte maximale Magnetfeld B_0 ist vom Spaltabstand abhängig und kann beschrieben werden durch [Kha01]:

$$B_0 = \frac{\hat{B}}{\cosh\left(\frac{\pi \cdot g}{\lambda_u}\right)} \quad (3.19)$$

wobei \hat{B} das direkt an der Oberfläche des Magnetpols erzeugte magnetische Feld beschreibt. Wird die Bewegung eines Elektrons im Undulator berechnet, so beschreibt der Undulatorparameter K die maximale Auslenkung der Elektronenbahn in x-Richtung, senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen [HS08; Grü+11]:

$$x(t) = c \frac{K}{\omega_u \gamma} \cos(\omega_u t) \quad \text{mit} \quad K = \frac{\lambda_u e B_0}{2\pi m_e c} \quad (3.20)$$

Hiermit kann nun auch der Elektronenwinkel θ_e abgeschätzt werden zu $\theta_{e,max} \approx \frac{K}{\gamma}$. Anlagen, bei denen $K \leq 1$ beträgt, werden daher als Undulator charakterisiert und bei $K > 1$ handelt es sich um Wiggler. In einem Wiggler können sich also die einzelnen Strahlkegel bei $K = 1$ aus jeder einzelnen Ablenkung gerade „berühren“, da sie jeweils den halben Öffnungswinkel $\frac{1}{\gamma}$ besitzen. Abbildung 3.5 zeigt den Vergleich beider Fälle.

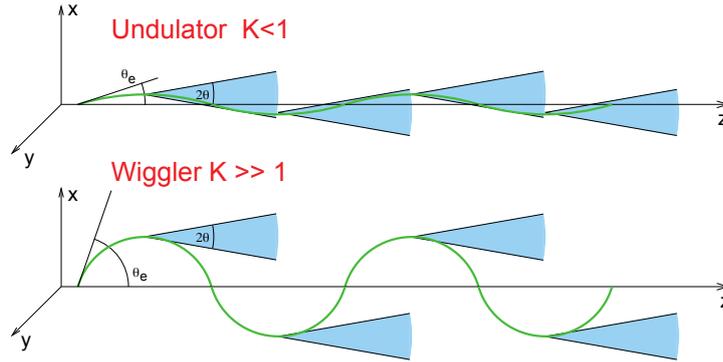


Abbildung 3.5: Darstellung der Emissionswinkel der Synchrotronstrahlung aus Wiggler und Undulatoren. Grafik aus [Grü+11].

Die Auslenkung der Elektronen in Undulatoren mit kleinerem K sind deutlich kleiner als in Wiggler. Es können somit die einzelnen Strahlkegel direkt überlappen und es kommt zu einer Überlagerung und somit zu Interferenzeffekten. Die abgestrahlte Wellenlänge kann ähnlich wie beim Dipolmagneten im mitbewegten Koordinatensystem des Elektrons mit Hilfe des Undulatorparameters beschrieben werden als $\lambda' = \frac{1}{\gamma} \lambda_u$. Unter Berücksichtigung des Doppler-Shifts ergibt sich für die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung:

$$\lambda \approx \frac{\lambda_u}{2\gamma^{*2}} (1 + \gamma^{*2} \theta^2) \quad (3.21)$$

In diesem Fall muss hier der Faktor γ^{*2} verwendet werden, da die Geschwindigkeit der Elektronen auf ihrer Flugbahn in Ausbreitungsrichtung (v_z) nicht konstant ist. Somit ändert sich entsprechend auch die emittierte Wellenlänge. Die mittlere Geschwindigkeit ($\hat{\beta}_s c$) kann wiederum mittels des Undulatorparameters ausgedrückt werden [Grü+11; Clao4]. Es ist:

$$\frac{\hat{\beta}_s}{c} = \left(1 - \frac{1}{2\gamma} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \right) \Rightarrow \gamma^* = \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \frac{K^2}{2}}} \quad (3.22)$$

Beachtet man nun die (kohärente) Überlagerung in Undulatoren kann die Wellenlänge der emittierten Strahlung hergeleitet werden. Konstruktive Interferenz zwischen zwei Wellenfronten, welche vom selben Elektron emittiert wurden, entsteht genau dann, wenn das Elektron um ganzzahlige Vielfache n gegenüber der ersten Wellenfront zurückbleibt (Interferenzbedingung).

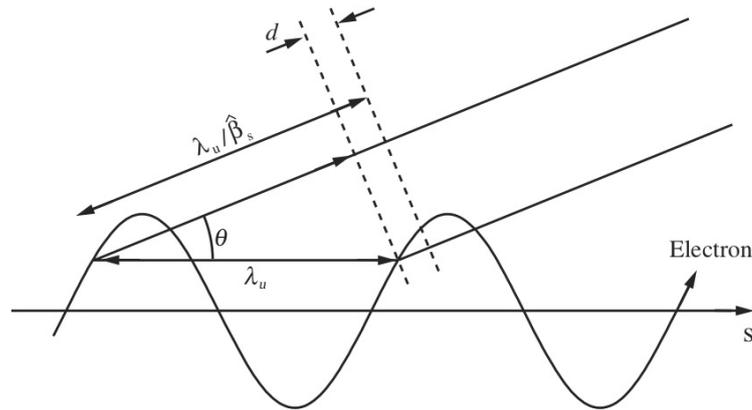


Abbildung 3.6: Bedingung für konstruktive Interferenz im Undulator. Das Elektron muss pro Undulatorperiode λ_u genau um ganzzahlige Vielfache n einer Wellenlänge gegenüber dem Licht zurückbleiben, sodass $n \cdot \lambda = d$ ist. Unter dem Emissionswinkel bzw. Beobachterwinkel θ verkürzt sich diese projizierte Strecke um $\cos \theta$ (nehme an: $s = z$). Grafik aus [Cla04].

Abbildung 3.6 zeigt diese Bedingung. Die Weglängenänderung zwischen Elektron und Wellenfront kann ausgedrückt werden durch:

$$n\lambda = \frac{\lambda_u}{\hat{\beta}_s} - \lambda_u \cos(\theta) \quad (3.23)$$

Eine Entwicklung des Kosinus ergibt schließlich die so genannte *Undulatorgleichung* [Cla04]:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{n2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right) \quad (3.24)$$

Die Wellenlänge der emittierten Synchrotronstrahlung ist also insbesondere von den Parametern des Undulators abhängig (2. Term), wie der Periode der Magnete λ_u , dem Beobachterwinkel θ und dem angelegten Magnetfeld B_0 , welches mit dem Undulatorparameter K beschrieben wird (welcher ebenfalls wieder von der Undulatorperiode abhängig ist). Durch Variation des Magnetfeldes eines Undulators (beeinflusst durch den Polabstand), können also feinfühligere Änderungen der Photonenwellenlänge und somit der Photonenenergie erreicht werden. Die Änderung ist hierbei allerdings nicht ganz intuitiv: Bei einer Vergrößerung des Magnetfeldes, erhöht sich der Parameter K und die Wellenlänge des abgestrahlten Lichts wird größer!

Durch den dritten Term wird die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Beobachterwinkel beschrieben. Die Wellenlänge nimmt quadratisch zu, bewegt man sich von der o° -Achse (Strahlachse) des Undulators weg. Die korrekte Verwendung und Position von Aperturen (Blenden) in einem Photonenstrahl ist daher sehr wichtig. Die mit der Undulatorgleichung ausgedrückte Relation, dass es sich um eine Interferenzerscheinung handelt, lässt vermuten, dass es sich bei den ausgestrahlten Wellenlängen nicht um ein kontinuierliches Spektrum handelt, sondern um ein Linienspektrum. Abbildung 3.7 zeigt beispielhaft die spektralen Verteilungen von Bending-Magneten, Wiggler und Undulatoren. Abhängig von den in der Undula-

torgleichung befindlichen Größen können also verschiedene Photonenenergien im abgestrahlten Spektrum beobachtet werden.

Das Auftreten dieser *Harmonischen* lässt sich wie folgt erklären: Befindet man sich als Beobachter direkt auf der Undulatorachse ($\theta = 0$) und ist der Undulatorparameter klein $K \ll 1$ dann emittieren die wenig ausgelenkten Elektronen auf ihrer sinusartigen Flugbahn kontinuierlich einen Strahlungskegel mit einer Öffnung von etwa $1/\gamma$. Betrachtet man nun die emittierte Frequenz (bzw. Wellenlänge) zum Beispiel in einer Fourier-Transformation, ergibt sich hier lediglich die Grundfrequenz mit $n = 1$. Wird der Undulatorparameter leicht erhöht, so ergeben sich größere Auslenkungen der Elektronen. Unter dem gleichen Beobachtungswinkel ergibt sich nur noch kurzes, periodisches Auftreten der Strahlungskegel. Diese Maxima des elektrischen Feldes treten periodisch, äquidistant und mit alternierender Polarität auf. Die Betrachtung der resultierenden Frequenzanteile zeigt, dass neben der Grundfrequenz auch die *ungeradzahligen Harmonischen* hinzukommen. Wird die Synchrotronstrahlung nun unter einem bestimmten Winkel, außerhalb der Achse, aber innerhalb der Strahlungsebene beobachtet ($\theta \neq 0$), dann kann die unter dem Öffnungswinkel $1/\gamma$ emittierte Strahlung nur noch innerhalb des Beobachtungswinkels und somit zu bestimmten Beobachtungsintervallen gesehen werden. Im Frequenzspektrum können nun auch *geradzahlige Harmonische* wahrgenommen werden. Mit zunehmendem Abstrahlungswinkel nimmt die vom Beobachter gesehene Wellenlänge außerdem zu und es kommt zu einer Rotverschiebung des Spektrums.

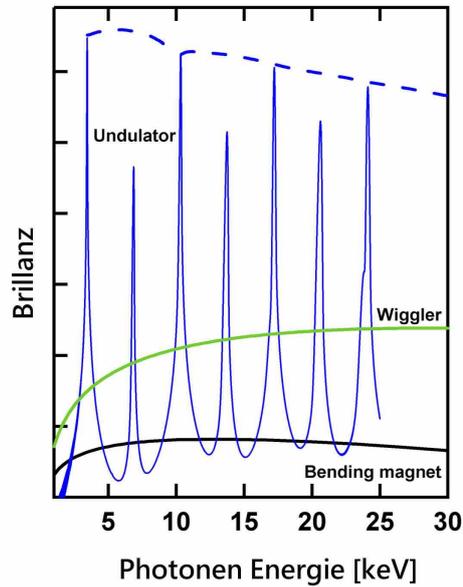


Abbildung 3.7: Typisches Photonenenergiespektrum von Bending-Magneten, Wigglern und Undulatoren (beispielhaft). Gut zu erkennen ist das Linienpektrum des Undulators mit Harmonischen. Grafik aus [Des].

Der Übergang von einem Undulator zu einem Wiggler ist fließend. Mit steigendem Undulatorparameter kommen immer mehr harmonische Frequenzanteile hinzu, weshalb auch mit einem Undulator ein (nahezu) kontinuierliches Spektrum eines Wigglers erzeugt werden kann. Der zentrale Strahlungskonus eines Undulators θ_{zent} wird als Kern der Undulatorstrahlung festgelegt mit:

$$\theta_{zent} = \frac{1}{\gamma^* \sqrt{N_u}} = \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2}K^2}}{\gamma \sqrt{N_u}} \quad (3.25)$$

Die Strahlintensität eines Undulators in diesem Winkelbereich kann ebenfalls berechnet werden [Grü+11] und ist proportional zum Quadrat der Anzahl der Undulatorperioden: $I_u \propto N_u^2$.

Auf der Strahlachse eines Bending-Magneten ist die Synchrotronstrahlung linear polarisiert. In vertikaler Richtung zu dieser Achse liegen in einer Ebene verschoben auch zirkular-links und zirkular-rechts polarisierte Photonen vor. Die Polarisation der Synchrotronstrahlung aus einem Undulator ist immer linear. Es kann jedoch auch eine zirkulare Polarisation durch Verwendung von zwei „gekreuzten“ Undulatoren (und einem dazwischen angebrachten Phasenschieber) erzielt werden. Hierdurch überlagern sich zwei lineare Polarisationsvektoren und ergibt sich zirkular polarisiertes Licht. Abbildung 3.8 zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Parameter von Quellen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung.

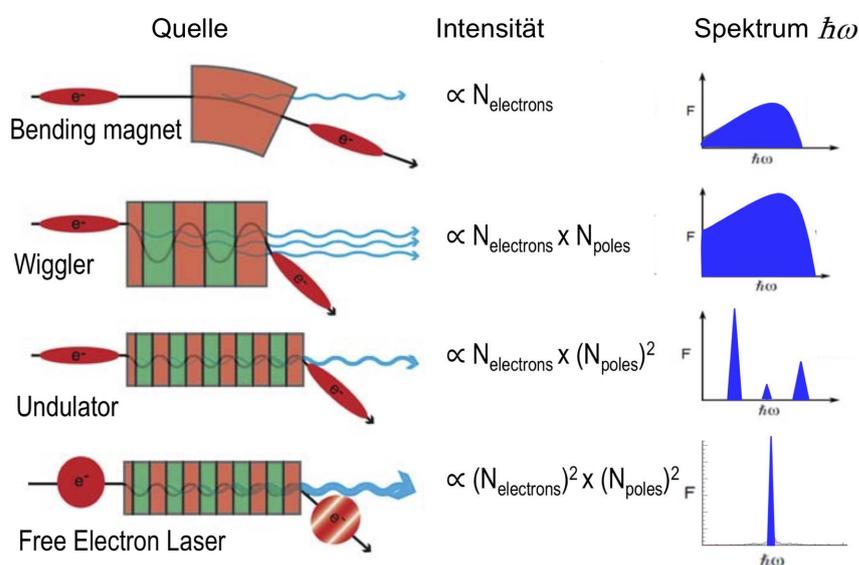


Abbildung 3.8: Übersicht von verschiedenen Quellen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung. Erklärungen hierzu finden sich im Text. Grafik verändert übernommen von [Sha18].

Synchrotronanlagen werden seit Jahrzehnten erfolgreich auf der Welt eingesetzt und weiterentwickelt. Jedoch bestand und besteht noch immer der Wunsch nach einer größeren Photonenzahl und einer höheren Brillanz. Die Untersuchung dynamischer atomphysikalischer Prozesse machte ebenfalls eine Verbesserung in der Zeitstruktur durch sehr kurze Pulse nötig.

Zugang zur Dynamik kann vor allem mit Anrege-Abfrage-Experimenten, so genannten *pump-probe*-Experimenten erreicht werden (siehe Kapitel 5.3).

Werden für diese Art Experimente zwei Photonenstrahlen benutzt, dann kann durch eine kleine Weglängenänderung eine zeitliche Änderung mit einer Auflösung von wenigen Femtosekunden erreicht werden. Die Präzision einer solchen Messung hängt selbstverständlich von der mechanischen Stabilität bei der Einstellung der Änderung der Wegdifferenz, aber auch von der Pulsdauer der verwendeten Photonen ab. Ein weiteres Ziel war es, eine höhere transversale Kohärenz der Strahlung zu erreichen.

Da in Synchrotronanlagen die Lichtpulse verhältnismäßig lange dauern (SOLEIL Synchrotron: ca. 15 ps) sind diese nur bedingt für solche Experimente geeignet, weshalb daher oft Laser mit Pulsdauern von wenigen Femtosekunden zum Einsatz kommen. Die Nachteile eines „herkömmlichen“ Lasers liegen jedoch in der großen Wellenlänge des abgestrahlten Lichts (meist im Infrarotbereich um 800 nm bzw. wenige Elektronenvolt), welches z.B. für die Untersuchung von Innerschalen-Prozessen in Atomen und Molekülen nicht geeignet ist. Zudem lässt sich in einem Lasersystem die Energie nicht variieren, wie z.B. in einer Synchrotronanlage.

Mit der neuesten Generation Synchrotronstrahlungsquellen, den *Freie-Elektronen-Lasern* FEL, welche auch im Röntgenbereich arbeiten können (X-Ray-FEL, XFEL) stehen nun beide Eigenschaften der ultrakurzen Pulse im Röntgenspektrum bei einstellbarer Energie zur Verfügung.

3.2 DER FREIE-ELEKTRONEN-LASER

Laser stellen heute einen Großteil der möglichen Photonenquellen in der modernen Experimentalphysik dar. Die von ihnen erzeugten Photonen werden phasensynchron (kohärent) ausgesendet, das Licht wird nur innerhalb einer sehr schmalen Bandbreite emittiert (monochromatisch) und zudem werden hohe Intensitäten bei extrem kurzen Pulsdauern erzielt. Das Prinzip des Lasers steckt dabei schon in seinem Namen: **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation. Die Lichtverstärkung geschieht also durch *stimulierte Emission* (siehe Abschnitt 5.1.3). Einem Lasermedium wird mittels einer äußeren Anregung (meistens auch durch Photonen) Energie zugeführt (gepumpt), sodass sich hier viele Atome in angeregten Zuständen befinden (Besetzungsinversion). Wird nun ein solch angeregtes Atom im Medium von einem Photon mit der zu emittierenden Energie (vom Pump-Prozess verschieden, z.B. durch spontane Emission) getroffen, so kann es zur Abregung in den Grundzustand unter Aussendung eines Photons gleicher Energie stimuliert werden. Es entstehen hierdurch nun zwei identische Photonen gleicher Phasenlage, welche in einer Kettenreaktion weitere Atome zur Emission stimulieren können - das Lasermedium wirkt somit als Verstärker für bestimmte Photonen.

Zur besseren Unterscheidung werden im Folgenden die Begriffe „optischer Laser“ und „FEL“ verwendet.

Freie-Elektronen-Laser (FEL) arbeiten nach einem ähnlichen Prinzip. Allerdings sind ihre Elektronen nicht in einem Lasermedium gebunden, sondern es handelt sich um einen Teilchenstrahl aus „freien“, ungebundenen Elektronen, welche sich in einem langen Undulator befinden. Es finden also keine diskreten elektronischen Übergänge in einem Atom statt. Bevor die Elektronen in den Undulator gelangen, müssen sie auf extrem hohe Energien beschleunigt werden (bis zu 17 GeV). Dies kann lediglich mit sehr langen Linearbeschleunigern mit teilweise supraleitenden Kavitäten erreicht werden.

Der Freie-Elektronen-Laser arbeitet im Gegensatz zum optischen Laser völlig ohne aktives Medium. Somit ist es für die Elektronen möglich, Photonen mit unterschiedlichen Wellenlängen bzw. Energie abzugeben.

Das Konzept des FEL wurde erstmals im Jahre 1971 von John M. Madey aus Stanford, Kalifornien, beschrieben [Mad71] und ebenso dort nur sechs Jahre später die erste Versuchsanlage in Betrieb genommen [Dea+77].

Gemein mit optischen Lasern haben die FELs jedoch ihre Eigenschaft der Verstärkung: Es kommt zu einer Rückkopplung zwischen den emittierten Photonen und den im Undulator befindlichen Elektronen. Die hochenergetischen Elektronen im Undulator geben ihre Bremsstrahlung nicht mit beliebiger Phasenlage ab, sondern die Photonen werden von den Elektronen kohärent, also in gleicher Phasenlage emittiert. Möglich wird dies dadurch, dass die emittierte elektromagnetische Strahlung mit den im Undulator befindlichen Elektronen rückkoppelt. Es kommt somit zu einer Dichtemodulation der „Elektronenpakete“ im Undulator, welche gerade der Periodizität der Wellenlänge des emittierten Lichts entspricht. Durch die Rückwirkung der emittierten Strahlung auf den Elektronenstrahl werden die Elektronen in „kleinere Pakete“, so genannte *micro bunches* unterteilt, welche schließlich eine kohärente Lichtemission ermöglichen. Bildlich gesprochen „surfen“ die Elektronen

auf der von ihnen selbst erzeugten Welle. Abbildung 3.9 zeigt dieses Verhalten im Undulator schematisch.

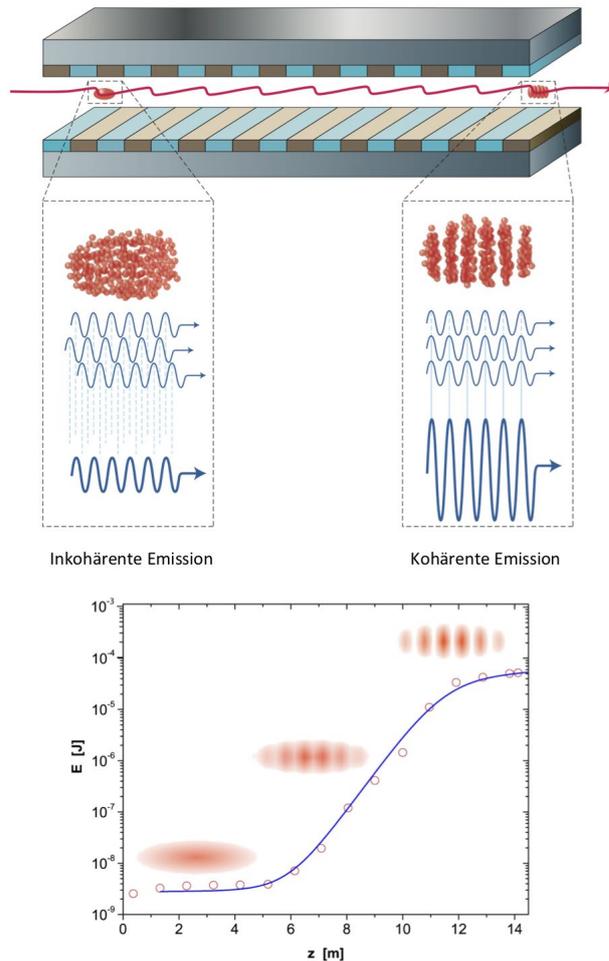


Abbildung 3.9: Microbunching der Elektronen im Undulator eines FEL. **Oben** dargestellt ist die Dichteverteilung der Elektronen sowie deren Photonenemission im Eintritts- und Austrittsteil des Undulators. Grafik aus [Mt10]. **Unten** dargestellt ist eine Messreihe des Energiezuwachses der elektromagnetischen Strahlung in Abhängigkeit der Undulatorlänge aufgrund des Microbunching am freie-Elektronen-Laser FLASH. Grafik aus [Des].

Die Ladungsdichteverteilung der Elektronen in den ersten Undulatorsegmenten ist zunächst kontinuierlich und die Elektronen emittieren Photonen in Form von Bremsstrahlung gleicher Wellenlänge aber beliebiger Phasenlage. Hierbei handelt es sich überwiegend um spontane Emission. Mit zunehmender zurückgelegter Strecke im Undulator kommt es zu einer Rückkopplung der Elektronen mit den bereits abgegebenen elektromagnetischen Wellen, sodass Elektronen in „Ladungsscheibchen“ vorliegen und kohärentes Licht emittieren können, was zu einer Verstärkung führt. Die Stimulation muss also nicht extern „zugeführt“ werden, sondern wird in diesem Fall eines langen Undulators selbst erzeugt. Dieses SASE-Prinzip (*self-amplified spontaneous emission*), also Selbst-Verstärkung durch spontane Emission, wird bei den meisten heutzutage in Betrieb befindlichen *high-gain-FEL*-Anlagen verwendet.

ANMERKUNG: Es existieren noch diverse andere Methoden, einen FEL zu betreiben. Beispielsweise wird in so genannten low-gain-FELs mit kleinerer Verstärkung, analog zum optischem Laser, das Strahlungsfeld zwischen zwei Spiegeln im Undulator aufgebaut, wobei dieser als Oszillator bzw. Resonator dient. Weiterhin kann im Gegensatz zur SASE-Technik auch ein extern erzeugter Strahlungspuls benutzt werden, um die Stimulation hervorzurufen (so genanntes *seeding*). Die Vorteile des Seeding liegen in der besseren Einstellbarkeit, der SASE-Prozess ist hingegen deutlich robuster und zuverlässiger [Kha20].

Im Folgenden soll kurz erläutert werden, wie es zum Prozess der Selbst-Verstärkung durch spontane Emission kommt. Der SASE-Prozess wurde in den 1980er Jahren bereits umfassend theoretisch berechnet ([KS80; BPN84; BC85] sowie [Kim86]) und konnte erstmals an einem im Röntgenbereich arbeitenden FEL im Jahr 2010 gezielt beobachtet werden [Emm+10]. Zunächst soll betrachtet werden, unter welchen Bedingungen es zum Energieübertrag zwischen der von den Elektronen im Anfangsbereich des Undulators erzeugten elektromagnetischen Welle und den Elektronen selbst kommt. Der Energieaustausch zwischen den beiden ko-propagierenden Wellen in z-Richtung (Polarisation in x-Richtung) kann beschrieben werden als (siehe auch Glg. 3.1 und Abb. 3.5):

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = -e \cdot \vec{E} \cdot d\vec{s} = -e \cdot \vec{E} \cdot \vec{v} \cdot dt = -e \cdot E_x(t) \cdot v_x(t) \cdot dt \quad (3.26)$$

Ein kontinuierlicher Energieübertrag findet also immer dann statt, wenn die elektrische Feldkomponente $E_x(t)$ mit der Geschwindigkeitskomponente $v_x(t)$ entlang des gesamten Undulators parallel steht. Dies kann erfüllt werden, wenn man die unterschiedlichen Geschwindigkeiten von Elektronen und Licht betrachtet. Für die Strecke einer Undulatorperiode benötigt das Elektron die Zeit $t_e = \frac{\lambda_u}{v_z}$ und die elektromagnetische Welle $t_{em} = \frac{\lambda_u}{c}$. Der in Gleichung 3.26 gefundene Energieübertrag kann also dann maximiert werden, wenn das langsamere Elektron gegenüber den Photonen pro Undulatorperiode λ_u genau eine Wellenlänge λ zurück bleibt und es gilt:

$$\frac{\lambda}{c} \stackrel{!}{=} \Delta t = t_e - t_{em} = \left(\frac{\lambda_u}{v_z} - \frac{\lambda_u}{c} \right) \quad (3.27)$$

Diese *Resonanzbedingung* kann mithilfe der mittleren Geschwindigkeit $\hat{\beta}_s \approx v_z$ (Glg. 3.22) ausgedrückt werden. Es ergibt sich hieraus die resonant verstärkte Wellenlänge zwischen Elektronen und elektromagnetischer Welle:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \quad (3.28)$$

Dies entspricht exakt der Undulatorgleichung (Glg. 3.24) unter einem Betrachtungswinkel von 0° . Hieraus kann direkt der SASE-Prozess erklärt werden: Die zur Verstärkung nötige Wellenlänge wird von den Elektronen im Undulator selbst erzeugt (Ergänzungen hierzu finden sich u.a. in [MR11] und [Sch10]).

Während sich die Elektronen im Undulator mit ihrem selbst erzeugten Strahlungsfeld bewegen, resultiert aus der magnetischen Komponente des elektromagnetischen

Welle und der senkrechten Geschwindigkeitskomponente der Elektronen v_x eine Lorentzkraft. Ist die Resonanzbedingung erfüllt und die Elektronen bleiben pro Undulatorperiode genau eine Wellenlänge des Lichts zurück, dann kehrt sich die Richtung dieser Lorentzkraft alle halbe Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ um. Befindet sich also ein Elektron nicht in einem Nulldurchgang des Strahlungsfeldes (hier ist die magnetische Komponente null), so wirkt die Lorentzkraft immer genau in Richtung des Nulldurchgangs (Knoten). Die Elektronen werden demnach vom Strahlungsfeld in Mikro-Pakete (*micro bunches*) „zusammengeschoben“ deren Abstand einer Wellenlänge entspricht und sich an den Knotenpunkten der elektromagnetischen Welle befinden (siehe Abbildung 3.9). (Die weitere Betrachtung der Kopplung zwischen elektromagnetischer Welle und Bewegung der Elektronen wird hier nicht vorgenommen. Eine Übersicht über die eindimensionale FEL-Theorie, deren gekoppelte Differentialgleichungen bereits nicht mehr analytisch lösbar sind, findet sich in der Literatur z.B. in [Sch10; GHP17] und weiterführend unter [PSRo8].)

Betrachtet man die abgegebene Strahlungsleistung von N_e Elektronen (Glg. 3.15) und nimmt eine inkohärente und unabhängige Energieabgabe an, wie sie in Synchrotrons stattfindet, dann ist $P_{inkoh} = N_e \cdot P_{Synch} \propto N_e e^2$. Das Verhalten der einzelnen Elektronen in einem Mikro-Paket eines FEL ist jedoch vollständig korreliert und kohärent. Ein Mikro-Paket, welches aus N_e Elektronen besteht, verhält sich wie eine punktförmige Quelle mit der Ladung $Q_{FEL} = N_e \cdot e$. Da laut Gleichung 3.15 die Leistung proportional zum Quadrat der Teilchenladung ist, gilt schließlich $Q_{FEL}^2 = (N_e e)^2 = N_e (N_e e^2)$ und somit für die abgegebene Leistung eines FEL:

$$P_{koh} = P_{inkoh} \cdot N_e \propto N_e^2 \cdot e^2 \quad (3.29)$$

Da sich in einem Mikro-Paket bis zu 10^6 Elektronen befinden können und die Strahlpulse im Vergleich zu Synchrotronanlagen bis zu drei Größenordnung kürzer sein können, übersteigt die Brillanz mancher Freie-Elektronen-Laser die von Synchrotrons bis zu einem Faktor von 10^{10} . Der weltweit modernste und leistungsstärkste Freie-Elektronen-Laser im Röntgenbereich ist der European XFEL, welcher im folgenden Abschnitt kurz beschrieben wird.

3.2.1 Eckdaten des European XFEL

Die in Norddeutschland befindliche Großforschungseinrichtung European XFEL beheimatet den derzeit leistungsstärksten Freie-Elektronen-Laser der Welt. Nach etwa acht Jahren Bauzeit konnte im Jahr 2017 dort der Beschleuniger in Betrieb genommen werden. Ein Großteil der Anlage stellt der unterirdische Beschleunigertunnel dar, welcher zwischen Hamburg und Schleswig-Holstein verläuft und eine Länge von ca. 3,4 Kilometern besitzt. In Abbildung 3.10 ist eine Übersichtskarte der Anlage mit der Platzierung der wichtigsten Komponenten zu sehen.

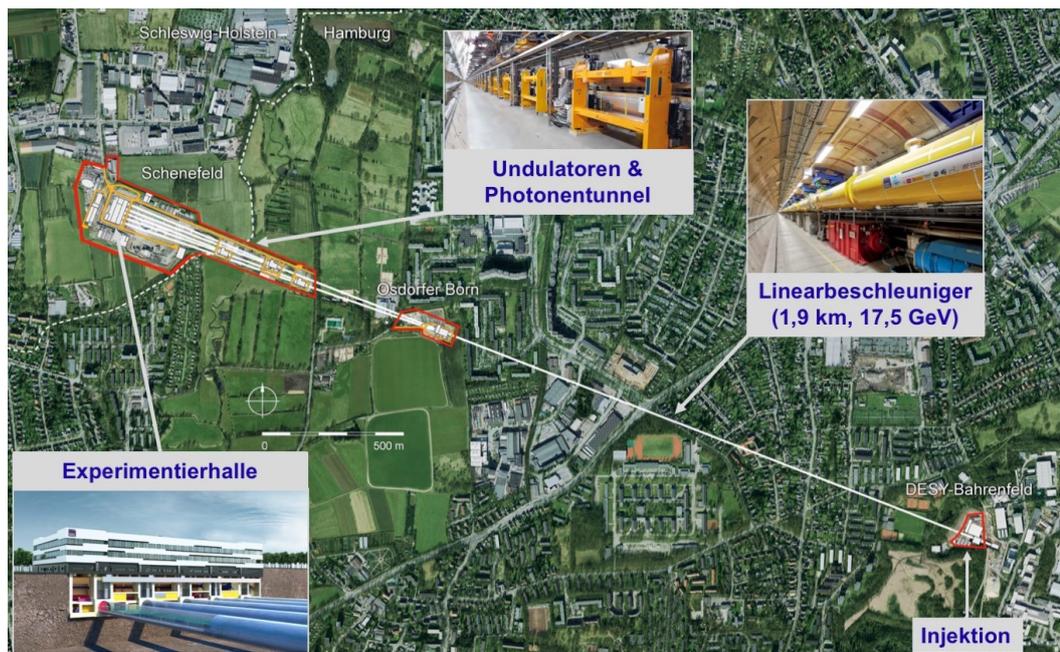


Abbildung 3.10: Vogelperspektive der Anlagen des European XFEL. Der Beschleunigertunnel befindet sich bis zu 38 m tief unter der Erde. Die Elektronen-Injektion geschieht auf dem Gelände des DESY in Hamburg. Grafiken aus [Gmb18; XFE20].

Auf dem Campus des Forschungszentrums des DESY in Hamburg werden Elektronen mit einem Hochfrequenzmodul in den Beschleuniger injiziert. Dieser 45 m lange Injektor extrahiert die Elektronenpakete mit einem UV-Laser mit einer Frequenz von bis zu 27 kHz aus einer Elektrode heraus. Die Elektronenpakete werden dabei in zehn „Zügen“, also einer Frequenz von 10 Hz abgegeben, wobei jeder Zug eine „Elektronenrate“ von 4,5 MHz besitzt. Jedes einzelne Elektronenpaket kann dabei eine Ladung von 20 pC - 1 nC besitzen. Abbildung 3.11 stellt die Zeitstruktur der Elektronen am European XFEL dar.

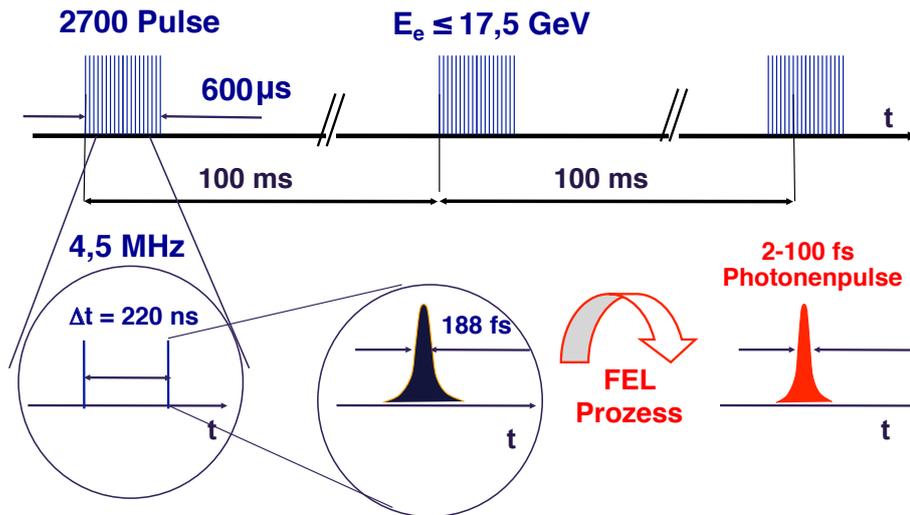


Abbildung 3.11: Zeitstruktur der Elektronen am European XFEL (*bunch-pattern*). Pro Sekunde werden zehn „Elektronen-Züge“ mit einer Dauer von 0,6 ms bereitgestellt, welche intern bis zu 2700 Pulse beinhalten. Ihr interner Abstand beträgt 220 ns. Nach dem Durchlaufen des Undulators können hier Photonpulse (rot) von extrem kurzer Dauer von wenigen Femtosekunden erzeugt werden. Grafik verändert übernommen aus [Alt13].

Von hier aus gelangen die Elektronen in den knapp zwei Kilometer langen Linearbeschleuniger. Der Linearbeschleuniger besteht im Wesentlichen aus 96 Beschleunigermodulen, welche supraleitende Hochfrequenz-Kavitäten aus Niob beinhalten. Durch diese können extrem hohe elektrische Felder ermöglicht werden, welche die Elektronen auf eine Energie von bis zu 17,5 GeV beschleunigen. Es können somit Elektronen-Spitzenströme bis 5 kA erzeugt werden [Tsc+17].

Nach dem Linearbeschleuniger werden die hochenergetischen Elektronenpakete in zwei separate Linien aufgeteilt (siehe Abb. 3.10 sowie Abb. 3.12).

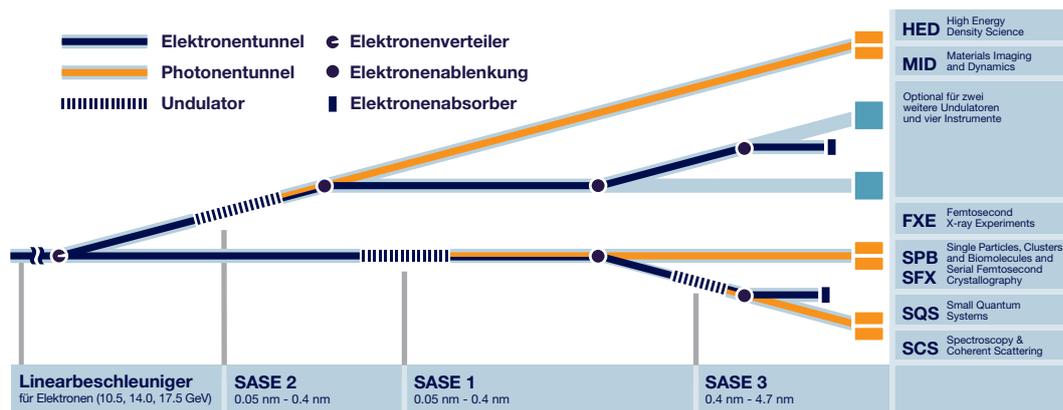


Abbildung 3.12: Elektronen- und Photon-Strahlaufteilung in verschiedene Beamlines am European XFEL (beamline layout). Der Elektronenstrahl (blaue Linien) verlässt den Linearbeschleuniger und wird zunächst in zwei getrennten Linien geführt, welche sich zu den Experimenten weiter verzweigen (in der Darstellung von links nach rechts). Derzeit sind drei Undulatoren (SASE 1, 2, 3) und drei (jeweils doppelt belegte) Experimentierstationen in Betrieb. Grafik von [XFE20].

Dies dient der weiteren Verwendung des Elektronenstrahls, denn der European XFEL ist wie alle anderen FELs mehr oder weniger eine Einzelnutzeranlage, da die Elektronen nicht wie in einem Synchrotron in einem Kreisbeschleuniger „gespeichert“ werden können.

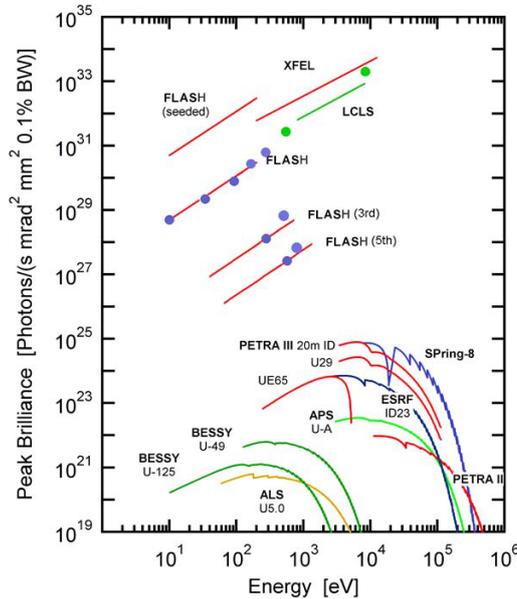


Abbildung 3.13: Brillanz verschiedener Synchrotronstrahlungsquellen. Siehe auch Glg. 3.17. Die blauen und grünen Punkte stellen Messpunkte der Anlagen FLASH (Hamburg) bzw. LCLS (Stanford) dar. Grafik aus [Sch10].

Durch die Wechselwirkung mit den Photonen im SASE-Prozess können die Elektronenpakete nicht mehr einem weiteren Undulator verwendet werden, sondern müssen nach Abgabe der Röntgenstrahlung in einem Elektronenabsorber „vernichtet“ werden. Die Wiederholrate der Elektronenzüge beträgt nur 10 Hz, weshalb nur sehr wenige Experimente an unterschiedlichen Stationen gleichzeitig durchgeführt werden können. In der derzeitigen Konfiguration bzw. Ausbaustufe der Anlage können drei Undulatoren verwendet werden, welche alle nach dem SASE-Prinzip arbeiten (SASE₁, SASE₂ und SASE₃). Die Undulatoren sind hierbei für verschiedene Photonenenergiebereiche optimiert: SASE₁ und 2 liefern harte Röntgenstrahlung zwischen 3 keV und 25 keV, SASE₃ weiche Röntgenstrahlung im Energiebereich von 260 eV - 3 keV. Alle Undulatoren bestehen aus 5 Meter

langen magnetischen Segmenten, zwischen denen sich 1 Meter lange Elemente zur Strahlfokussierung oder Phasen Anpassung befinden. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der Undulatorparameter am European XFEL.

| Parameter | SASE 1/ SASE 2 | SASE 3 |
|--|----------------|------------|
| Periodenlänge [mm] | 40 | 68 |
| Maximales B-Feld [T; @10mm gap] | 1,11 | 1,68 |
| Anzahl der magn. Pole pro Segment | 248 | 146 |
| Anzahl der Segmente | 35 | 21 |
| Gesamtlänge [m] | 205 | 121 |
| Polabstand (gap) [mm] | 10-20 | 10-25 |
| Undulatorparameter K | 1,65-3,9 | 4-9 |
| Photonenenergie-Bereich [keV; @8,5 GeV] | 1,99*-7,2 | 0,243-1,08 |
| Photonenenergie-Bereich [keV; @12 GeV] | 3,97-14,5 | 0,485-2,16 |
| Photonenenergie-Bereich [keV; @17,5 GeV] | 8,44-30,8* | 1,031-4,6* |

Tabelle 3.1: Parameter der am European XFEL verbauten Undulatoren. Die mit (*) markierten Werte können nur theoretisch erreicht werden, da die Strahlführung teilweise nicht möglich ist. Daten entstammen [Tsc+17].

Die Undulatoren SASE₁ und SASE₂ können zusätzlich noch mit *self-seeding* zur weiteren Verstärkung betrieben werden. Hierbei wird der „seeding-Lichtpuls“ nicht von außen in den Undulator eingekoppelt (siehe Abschnitt 3.2), sondern entsteht in einem Diamantkristall welcher zwischen zwei Undulatorsegmenten platziert ist. Passiert das im Undulator erzeugte Röntgenlicht diesen, wirkt der Kristall wie ein Monochromator und erzeugt so ein seeding bestimmter Wellenlänge. Diese Technik konnte erstmals 2012 am Stanford Linear Accelerator Center (SLAC) eingesetzt werden [Ama+12; Fel+97].

Eine Besonderheit am European XFEL besteht auch in der parallelen Strahlführung von Elektronen und Photonen nach dem Undulator SASE₁ (siehe Abbildung 3.12). Die Elektronenpakete zur Erzeugung der Röntgenstrahlen können so flexibel zwischen den beiden Undulatoren SASE₁ und SASE₃ aufgeteilt werden.

Mit dem European XFEL sind enorme Photonintensitäten erreichbar. Die Spitzenbrillanz der Anlage wird mit $5 \cdot 10^{33} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0,1\% \text{BW}}$ angegeben und liegt damit viele Größenordnung über der Brillanz eines Synchrotrons (siehe Abbildung 3.13). Die hohen Intensitäten der extrem kurzen Lichtpulse ergeben Spitzenleistungen von einigen 10 Gigawatt.

Um den Energiebereich der Photonen weiter verändern zu können, kann der Elektronenbeschleuniger die Teilchen auch weniger stark beschleunigen und die Undulatoren können bei entsprechender Einstellung andere Photonenergien emittieren (Abb. 3.14).

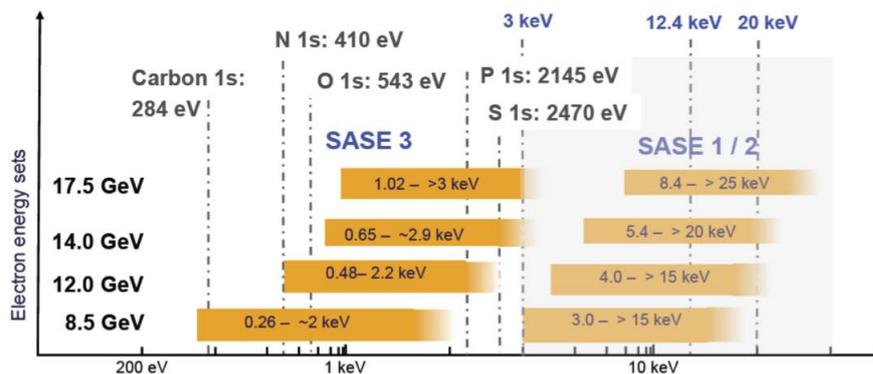


Abbildung 3.14: Photonenergiebereich der Undulatoren am European XFEL bei verschiedenen Elektronenenergien. Eingezeichnet sind die Ionisationsenergien des 1s-Elektrons für verschiedene Atome. Grafik aus [Mey16].

Die Anlage wurde außerdem so konzeptioniert, dass der Ausbau weiterer Experimentierplätze möglich ist und in Summe bis zu fünf Zweige mit Undulatoren versehen werden können (siehe Abb. 3.12).

Das COLTRIMS-Experiment wurde am SQS-Instrument installiert, welches sich am Zweig des SASE₃ Undulators befindet. Die technische Implementation findet sich in Kapitel 4, eine Übersichtszeichnung zeigt Abbildung 4.1. Die Installation des speziell zu diesem Zweck entworfenen Experimentaufbaus an der modernsten Anlage ihrer Art machte es schließlich möglich, die in Kapitel 5.4 gezeigten Daten zu gewinnen.

3.2.2 SQS-Instrument

Mit dem Experimentierplatz am SQS-Instrument am Ende des SASE₃ Undulators des European XFEL steht ein äußerst modernes und variables Labor zur Untersuchung kleiner Quantenteilchen wie Atomen, Molekülen, Clustern oder Biomolekülen zur Verfügung. Die umfangreiche Ausstattung und die hohe Leistung des XFEL machen es möglich, Multiphotonen-Prozesse zu beobachten, Vielteilchen-Koinzidenzen zu detektieren, dynamische Zerfallsprozesse in ihrem zeitlichen Verlauf zu untersuchen oder einzelne Beugungsbilder von Molekülen oder Nanopartikeln aufzunehmen. Hierfür stehen am SQS-Instrument derzeit drei Experimentierstationen zur Verfügung, von welchen maximal zwei Stück parallel bzw. „hintereinander angeordnet“ gleichzeitig betrieben werden können. Die Aufbauten heißen AQS (atomic-like quantum systems), NQS (nano-sized quantum systems) und REMI, bei welchem es sich um den im Rahmen dieser Arbeit entworfenen, gebauten und benutzten Aufbau handelt. Abbildung 3.15 zeigt die wichtigsten Einrichtungen des SQS-Instruments.

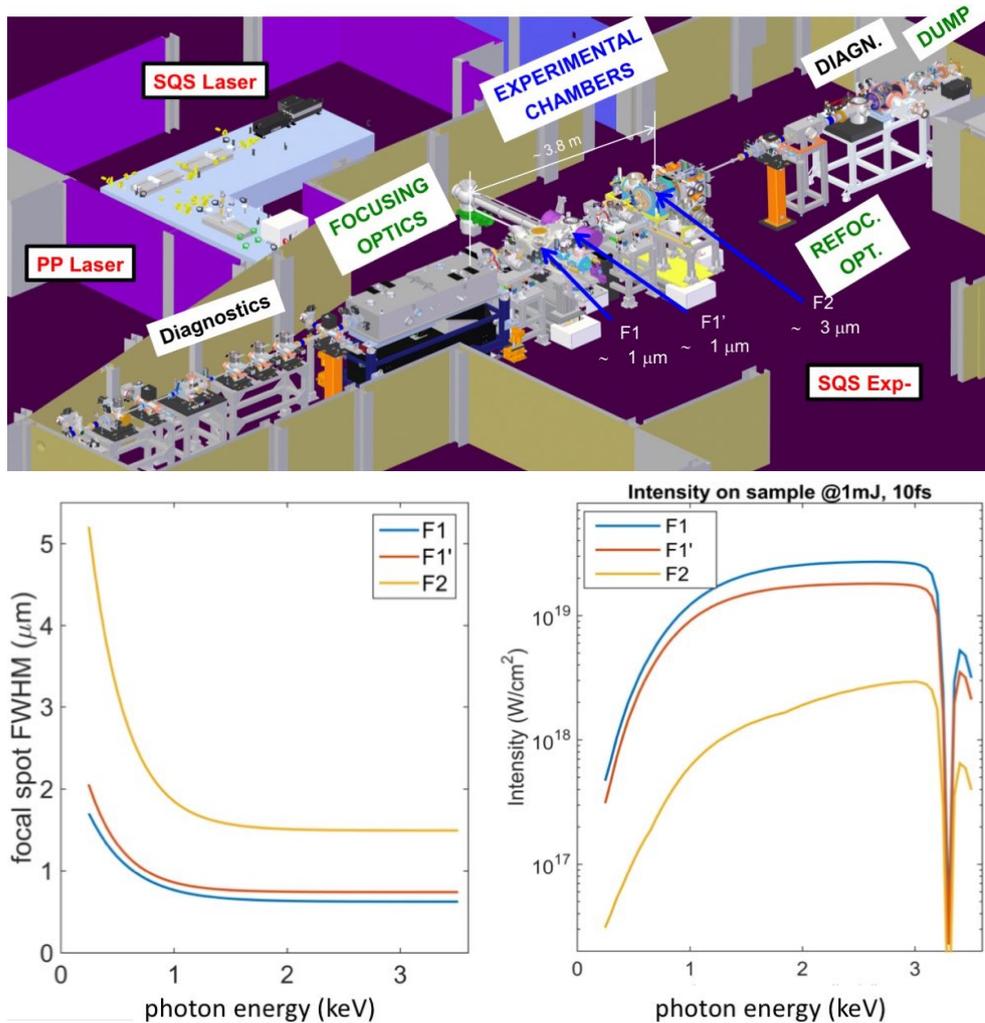


Abbildung 3.15: **Oben:** Skizze des SQS-Instruments am European XFEL. Das FEL-Licht verläuft von links unten nach rechts oben im Bild. Neben dem Experimentierraum (SQS Exp.) stehen in zwei weiteren Räumen sowohl ein universell einsetzbarer Laser explizit für SQS sowie der Pump-Probe-Laser (PP Laser) zur Verfügung. Grafik aus [SM17]. **Unten:** Berechnungen der drei FEL-Foki (F1, F1', F2) des SQS-Instruments. Abhängig von der Photonenenergie sind hier die Fokusgröße sowie die zur Verfügung stehende Intensität im Fokus dargestellt. Grafik aus [Bau+17].

Zentraler Bestandteil der Beamline sind die im Vakuumtank untergebrachten Fokussierspiegel für das Röntgenlicht (focusing optics), mit welchen sich insgesamt 3 Foki (F1, F1', F2) sehr kleiner Ausdehnung erzeugen lassen, in welchen die Wechselwirkungszone der Experimentierkammern platziert werden. Die Spiegel sind zweiteilig in vertikal und horizontal fokussierender Anordnung untergebracht.³ Es handelt sich um hochpräzise gefertigte, 1 m lange Spezial-Spiegel aus Silizium-Einkristallen welche im Vakuum zudem elektronisch einstellbar (biegbar) sind. Hierdurch kann, insbesondere im Punkt F1, ein enorm kleiner Fokuspunkt von unter 1 μm Durchmesser erzeugt werden. Zwischen den Fokuspunkten F1 und F1'

³ Es handelt sich um eine Anordnung so genannter KB-Spiegel, benannt nach den Erfindern Paul Kirkpatrick und Albert Baez.

liegen etwa 380 mm. Sowohl vor als auch hinter den Fokuspunkten befinden sich Einheiten zur Strahldiagnose. In den Nebenlaboren stehen zwei optische Lasersysteme zur Verfügung. Insbesondere der speziell eingerichtete Pump-Probe Laser, welcher unmittelbar nach den Fokussierspiegeln coaxial zum Röntgenstrahl eingekoppelt werden kann, wird bei künftigen Experimenten von großem Nutzen sein, soll der zeitliche Verlauf einer Reaktion in einem Experiment präzise beobachtet werden.

Die beiden am SASE₃ befindlichen Instrumente SQS und SCS können den Photonenstrahl des XFEL nicht simultan nutzen. Ebenso müssen sich die Experimentstationen der Undulatoren SASE₁ und SASE₃ die zur Verfügung stehenden Elektronenpulse aus dem FEL aufteilen. Durch die Verwendung spezieller Deflektoren (gelegentlich auch *bunch kicker* genannt) ist es allerdings möglich, die Anzahl der Röntgenstrahlung emittierenden Elektronen in ihrer Zeitstruktur innerhalb eines Pulszuges vor Eintritt in den Undulator durch „Aussortierung“ zu variieren. Dies ermöglicht eine sehr flexible Einstellung der Zeitstruktur der Photonen [Alt+07; Obi+19].

Am SQS-Instrument steht eine Pulsenergie von bis zu 11 mJ zur Verfügung. Diese kann jedoch mittels eines 15 Meter langen, mit Stickstoff gefüllten Gasabsorbers bis auf wenige μJ abgeschwächt werden. Die Spitzenleistung des FEL-Strahls wird mit bis zu 120 GW angegeben, wobei dies einer mittleren Leistung von 300 W entspricht. Außerdem beachtlich ist die Photonenzahl, welche mit jedem einzelnen Puls erzielt werden kann - diese beträgt bis zu $N_\gamma = 2 \cdot 10^{14} \frac{\text{Phot}}{\text{Puls}}$ [Bau+17]. Da der Fokus nur wenige Mikrometer im Durchmesser beträgt, ergibt sich hieraus eine extrem hohe Licht-Intensität von bis zu $I_F = 10^{18} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ [Tsc+17].

In der weiteren Betrachtung werden diese Größen oft verwendet. Neben der Photonenenergie E_γ kann die Energie eines einzelnen Photons E_1 in Joule betrachtet werden mit:

$$E_1 [\text{J}] = E_\gamma [\text{eV}] \cdot 1,602176634 \cdot 10^{-19} \quad (3.30)$$

Die Lichtintensität I wird in der Einheit $[\text{mJ}]$ oder $[\mu\text{J}]$ (pro Puls) angegeben. Es gilt somit für die Photonenzahl N_γ in praktischen Einheiten:

$$N_\gamma = \frac{I}{E_1} \quad \text{und} \quad N_\gamma = \frac{1 [\mu\text{J}]}{1 [\text{keV}]} \cdot 6,25 \cdot 10^9 \text{ Photonen/Puls} \quad (3.31)$$

Oft wird ebenso die Intensität als Flächenleistungsdichte $I_F = \frac{[\text{W}]}{[\text{cm}^2]}$ betrachtet. Es bietet sich auch hier eine Umrechnung an:

Nimmt man eine typische FEL-Pulsdauer von $d_p = 25 \text{ fs}$ an, so ist die Intensität gegeben durch: $I = 1 \frac{\mu\text{J}}{\text{Puls}} = 0,04 \frac{\mu\text{J}}{\text{fs}}$.

Die Flächenleistungsdichte kann nun, vereinfacht mit dem Strahldurchmesser in Mikrometern $\varnothing_{\mu\text{m}}$, angegeben werden durch:

$$I_F = 1 \frac{[\text{W}]}{[\text{cm}^2][\text{Puls}]} = \frac{0,04 \cdot [\text{J}]}{[\text{s}] \cdot [\text{cm}^2]} = 1 \cdot 10^{16} \frac{[\mu\text{J}]}{[\text{fs}] \cdot [\varnothing_{\mu\text{m}}^2]} \quad (3.32)$$

Weitere Berechnungen sowie eine Übersicht der weiterer FEL-Parameter finden sich in Kapitel 4.1.1.

Abbildung 3.16 stellt die Umrechnung der Photonenzahl, beispielhaft für einige Intensitäten aufgetragen, grafisch dar.

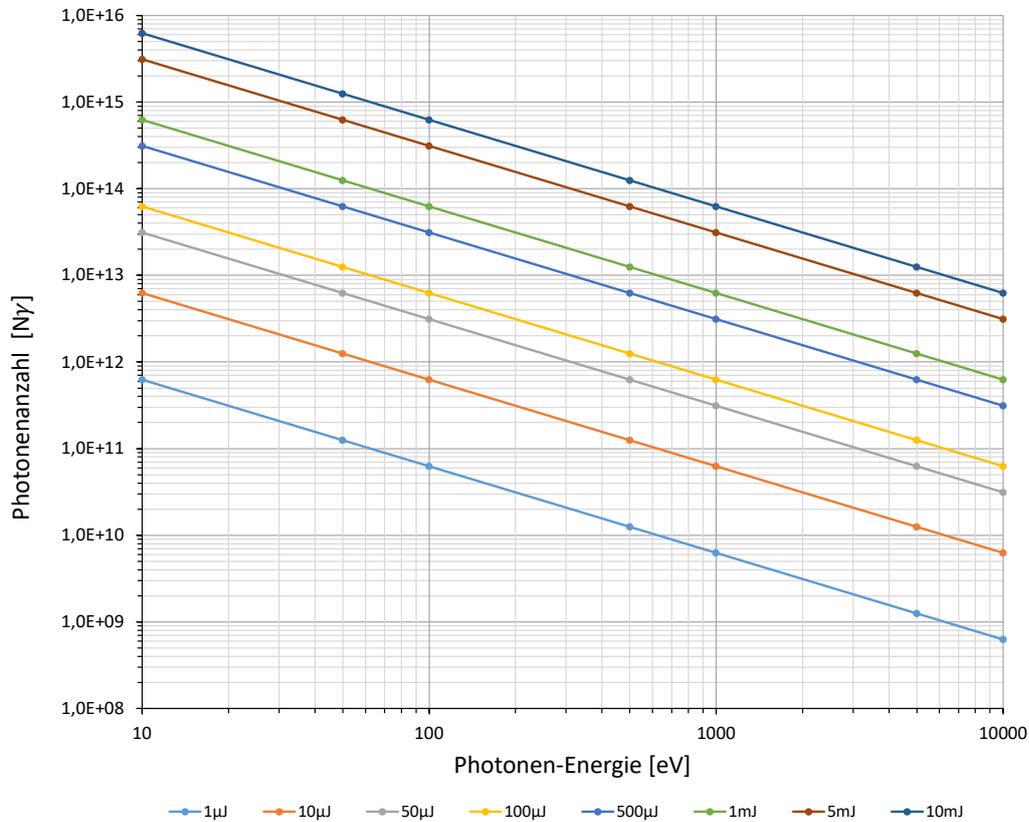


Abbildung 3.16: Photonenzahl N_γ für verschiedene Intensitäten in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen. Siehe Glg. 3.31.

Die besondere Synchrotronstrahlungsquelle des [XFEL](#) bedurfte eines speziell hierfür konzipierten Aufbaus zur spektroskopischen Messung von Ionen- und Elektronenimpulsen aus kalten Gasstrahlen. Nicht nur die hohe Anzahl an Photonen in einem kleinen Fokuspunkt des Freie-Elektronen-Lasers sind weitestgehend einzigartig, sondern auch die Möglichkeit der Verwendung eines zusätzlichen optischen Femtosekundenlasers für Pump-Probe Experimente stellen eine Herausforderung für den Betrieb eines [COLTRIMS](#)-Experiments dar.

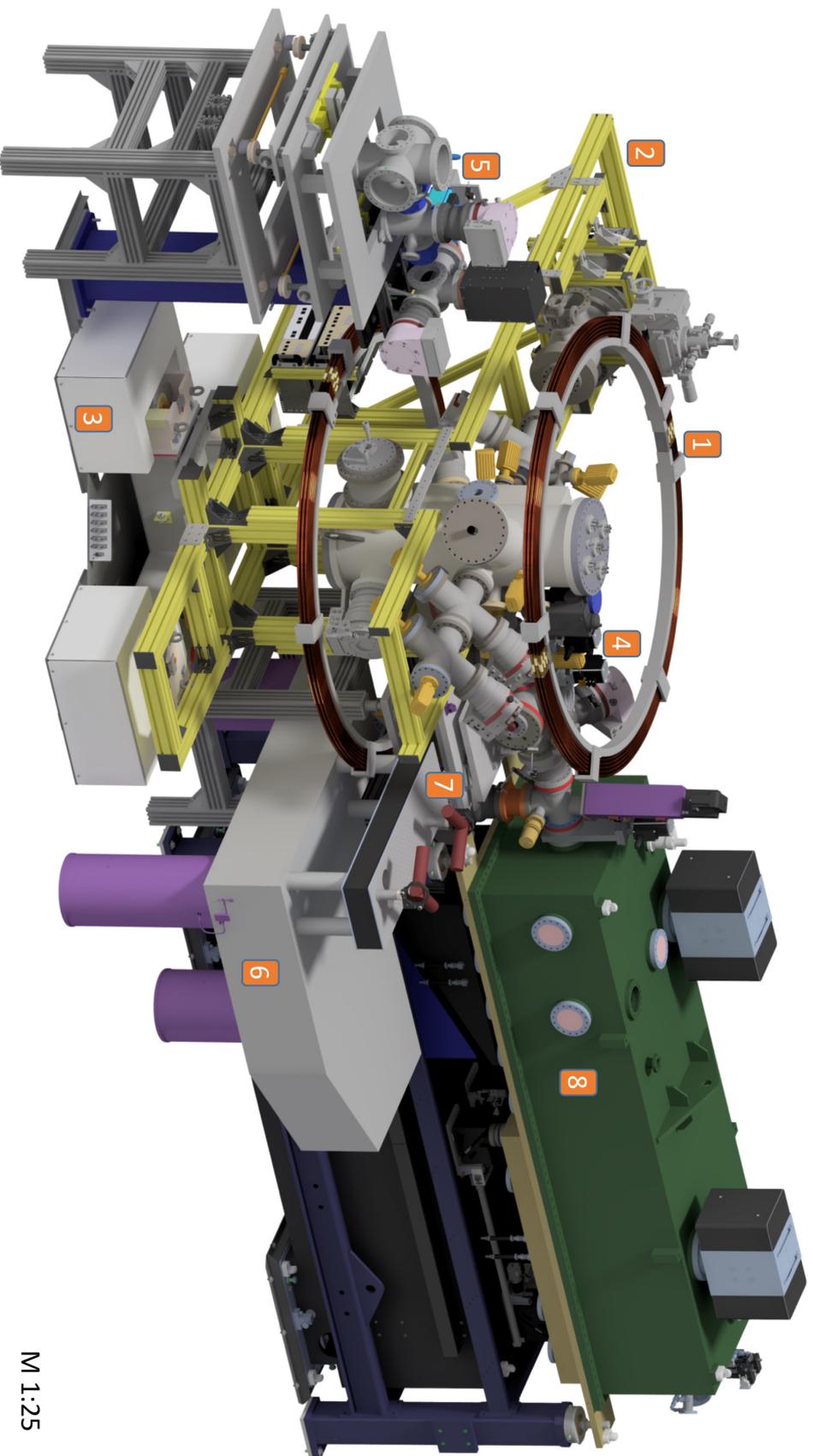
Dieses Kapitel stellt konkret den dauerhaft am European [XFEL](#) installierten Experimentaufbau vor, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, aufgebaut und kommissioniert wurde.

Befindet sich ein Experiment als Messplatz am Ende einer Beamline, wird dies gelegentlich auch als „Endstation“ bezeichnet. Der in dieser Arbeit beschriebene Messaufbau wurde explizit für die dortigen Anforderungen entworfen. Das [COLTRIMS](#)-Reaktionsmikroskop ([REMI](#)) wird am SQS-Instrument (Small Quantum Systems) eingesetzt und kann dort mit zwei weiteren Aufbauten im Wechsel an der Beamline installiert werden. Das folgende Modell in [Abbildung 4.1](#) ermöglicht bereits einen guten Eindruck der örtlichen Gegebenheiten.

Die Konstruktion der Vakuumbauteile und des Spektrometers sowie die Zusammenstellung der verschiedenen technischen Komponenten für diesen Messaufbau werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Das Kapitel gliedert sich in die Teile:

- Das Vakuumsystem
- Die Expansionssektionen und Targetpräparation (Gasjet)
- Das Spektrometer
- technische Vorbereitungen und Peripheriegeräte



M 1:25

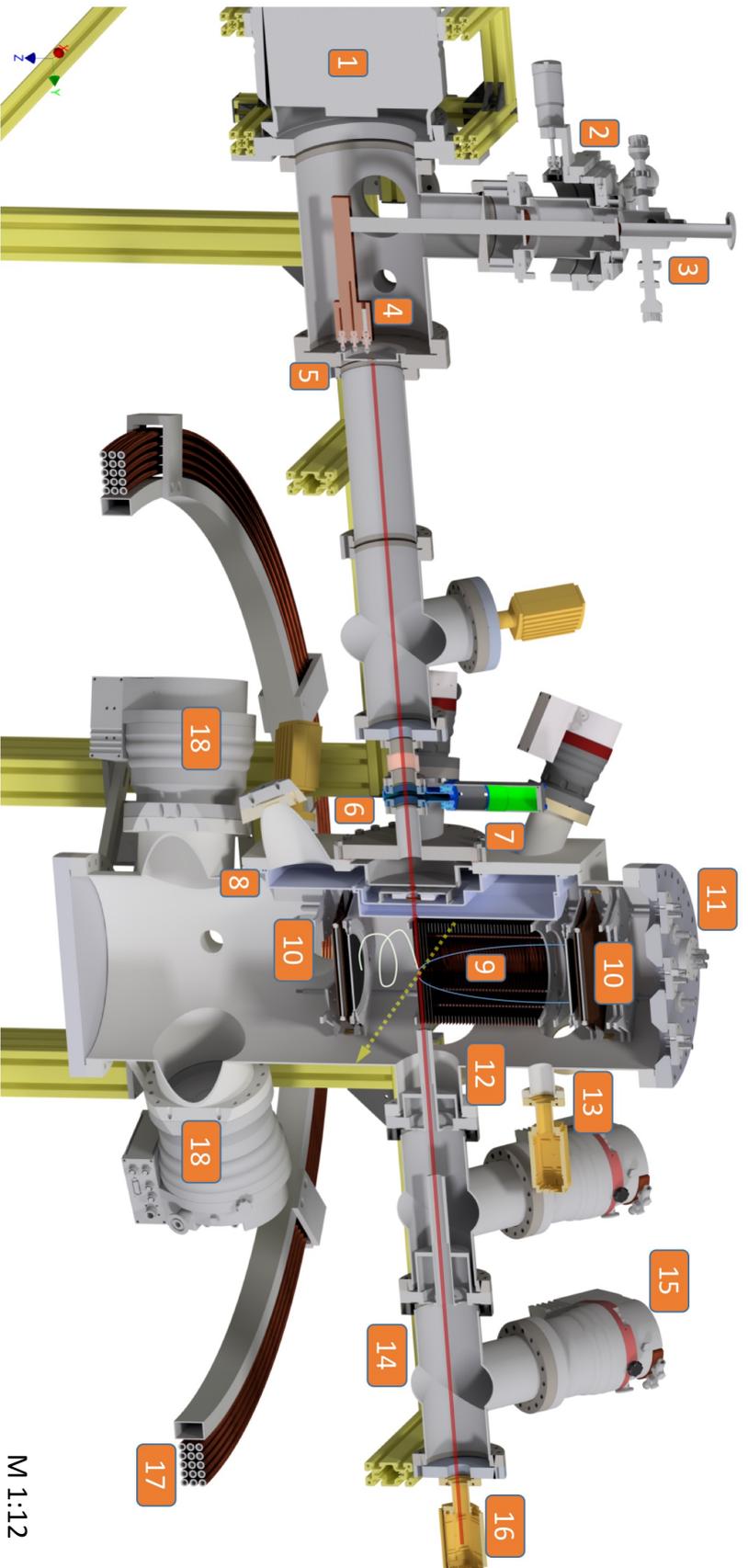
Abbildung 4.1: CAD-Modell der Endsektion der SQS-Beamline am European XFEL. Der Strahl des XFEL verläuft von rechts oben nach links unten im Bild. 1: Das REMI bzw. COLTRIMS-Experiment ist als „Endstation“ dargestellt. Die Expansion des Gasjets geschieht von links oben nach rechts unten im Bild. 2: Aluminium-Grundrahmen speziell für dieses Experiment angepasst. In diesem ruhen alle Teile der COLTRIMS-Sektion. 3: Motorisierter XYZ-Tisch, mit welchem die komplette Experimentierkammer bewegt werden kann. 4: Strahleingang mit zwei Ventilen und zweifach differentieller Pumpstufe auf der Experimentierseite. 5: differenziell gepumpte Strahlauskopplung sowie Strahl diagnose (nur teilweise dargestellt). 6: Lasertisch für Strahlführung des optischen fs-Lasers. 7: Sektion für die Einkopplung des optischen Lasers koaxial zum XFEL-Strahl. 8: Spiegelkammer der letzten Fokussier Spiegel (KB-Spiegel) für das Röntgenlicht.

4.1 DAS VAKUUMSYSTEM

Ausschlaggebend für einen gut funktionierenden Experimentaufbau ist eine durchdachte Zusammenstellung der Vakuumbauteile - legen diese doch die Abmessungen in vielerlei Hinsicht fest und bieten Möglichkeiten für flexible Abänderungen oder versperren den Weg zu ebendiesen. Mit dem Beginn dieses Projekts gingen viele Überlegungen in die Auslegung der einzelnen Vakuumsektionen ein. Sowohl die Passgenauigkeit zur Anlage am European XFEL musste gegeben sein, als auch Anpassungen und Raum für Weiterentwicklungen eines COLTRIMS-Experiments. Im Folgenden werden die technischen Details der einzelnen Vakuumbauteile erläutert und vielfältige Möglichkeiten für deren Benutzung aufgezeigt.

Ein COLTRIMS-Aufbau unterteilt sich in die Sektionen: *Expansionskammer*, *Hauptkammer (oder Targetkammer)* und *Jetdump* sowie *Projektil Ein- und Ausgang*. Alle Vakuumsektionen sind nur über kleine Blenden miteinander verbunden, um ein möglichst effizientes differentielles Pumpen zu gewährleisten.

Grundanforderung an das System für den Betrieb am European XFEL war ein äußerst niedriger (Restgas-) Druck in der Targetkammer bzw. Targetsektion. Durch die hohe Intensität des Freie-Elektronen-Lasers wird in dessen Fokus nahezu jedes Restgasteilchen ionisiert. Passiert dieser Prozess jedoch zu häufig, entstehen zu viele Untergrundreaktionen, welche die eigentliche zu untersuchende Wechselwirkung überdecken. Einfache Abschätzungen in der Planungsphase des Experiments zu diesen Untergrundreaktionen haben ergeben, dass ein Targetkammerdruck von $< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar angestrebt werden sollte. Demnach soll hier nahezu in den Druckbereich des extremen Ultrahochvakuums (XUHV), gelegentlich auch extremes Hochvakuum (XHV) genannt, vorgestoßen werden. Die verschiedenen Druckbereiche des Vakuums können Tabelle 4.3 entnommen werden. Diese und weitere Herausforderungen an die Baukomponenten werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.



M 1.12

Abbildung 4-2: Schnittdarstellung in der Jetebene. Alle wesentlichen Bestandteile des REMI-Aufbaus für das SOS-Instrument sind erkennbar. Die rote Linie stellt den Gasjet dar, welcher von links nach rechts verläuft. In gelb-gestrichelt ist der Photonenstrahl angedeutet. Das Überlappvolumen beider Strahlen bildet die Wechselwirkungszone. 1: Turbomolekularpumpe der Expansionskammer vom Typ Pfeiffer HiPACE2300. 2: XYZ-Manipulator zur Positionierung der Düse. 3: He-Durchfluskskryostat. 4: Kupfer-Kryostatadapter mit drei Düsen. 5: erster Skimmer in Expansionskammer montiert. 6: UHV-Schieber zum Abtrennen der ersten Expansionsstufe. 7: Spezial CF-Flansch, welcher den Umbau der Jetstufen ohne Brechung des Hauptkammervakuum ermöglicht. 8: Drei in der Hauptkammer montierte Jetstufen mit Spezial-Halterungen. In der vorletzten Jetstufe befinden sich vier UHV Piezo-Aktuatoren, welche Blenden bewegen. 9: Spektrometerplatten. 10: Ionen- und Elektronendetektor mit einer aktiven Fläche von $\varnothing 120$ mm. Verbaut ist der Anodentyp „Hex120L-Batman“. Die Trajektorien der Teilchen im Spektrometer sind angedeutet. 11: Spektrometerflansch „Clusterflansch“ an welchem das komplette Spektrometer gehalten wird und welcher alle elektrischen Kabeldurchführungen enthält. 12: erster Jetdump mit Jetdump-Röhrchen. 13: XUV-Vakuummesszelle für den Targetbereich. 14: zweiter Jetdump (differentiall gepumpt). 15: Jetdump Turbomolekularpumpen Pfeiffer HiPACE300. 16: Quadrupol-Massenspektrometer (angedeutet) zur Analyse des Gasjets. 17: Teilbare und wassergekühlte Helmholtzspule. 18: zwei Turbomolekularpumpen für die Targetkammer vom Typ Pfeiffer HiPACE700.

4.1.1 Anforderungen an das Vakuumsystem

Zunächst galt es, die Anforderungen an das Vakuumsystem zu überprüfen und diese mit den vorgegebenen Parametern der Anlage in Einklang zu bringen. Besonders von Interesse war hier, welche Zählraten bzw. Ereignisraten man aus der Wechselwirkung des Lichtes des Freie-Elektronen-Lasers sowohl mit dem Targetgas als auch mit dem Restgas erwartet. Durch die hohe Anzahl Photonen in sehr kurzer Zeit kann es zu unerwünscht vielen Ionisationen kommen, welche von den Detektoren nicht mehr im vorgegebenen Zeitfenster verarbeitet und zugeordnet werden können (siehe Kap. 2.5).

| Parameter | Wert | Einheit |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------------|
| Photonenenergie E_γ | 1 | keV |
| Intensität I | 3 | mJ/Puls |
| Fokus-Durchmesser \varnothing_F | 2 | μm |
| Fokus-Länge l_F | 100 | μm |
| Pulsdauer (FWHM) d_p | 25 | fs |
| Spektrometer-Strecke l_S | 14 | cm |
| Fokus-Fläche | $3,1 \cdot 10^{-8}$ | cm^2 |
| Energie/Photon E_1 | $1,6 \cdot 10^{-16}$ | J/Photon |
| Photonen-Anzahl N_γ | $1,9 \cdot 10^{13}$ | Phot/Puls |
| Photonen-Dichte ρ_γ | $6 \cdot 10^{20}$ | Phot/ cm^2 /Puls |

Tabelle 4.1: Experimentelle Parameter des XFEL und daraus berechnete Größen. Hierbei wurde $N_\gamma = \frac{I}{E_1}$ berechnet.

Tabelle 4.1 zeigt einige wichtige Rahmenbedingungen und Parameter eines möglichen COLTRIMS-Experimentes am Freie-Elektronen-Laser European XFEL.

Möchte man nun abschätzen, welche Ereignis-Zählraten sich aus der Wechselwirkung der XFEL-Photonen mit einer Substanz ergeben, benötigt man die totalen Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Elemente (siehe Abb. 4.3). Aus diesen ist deutlich zu erkennen, dass Wasserstoff im beabsichtigten Energiebereich von 1 keV einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt besitzt. Dies ist entscheidend, da Wasserstoff als ein Hauptbestandteil des Restgases bei dem angestrebten Druckbereich vorhanden sein wird.

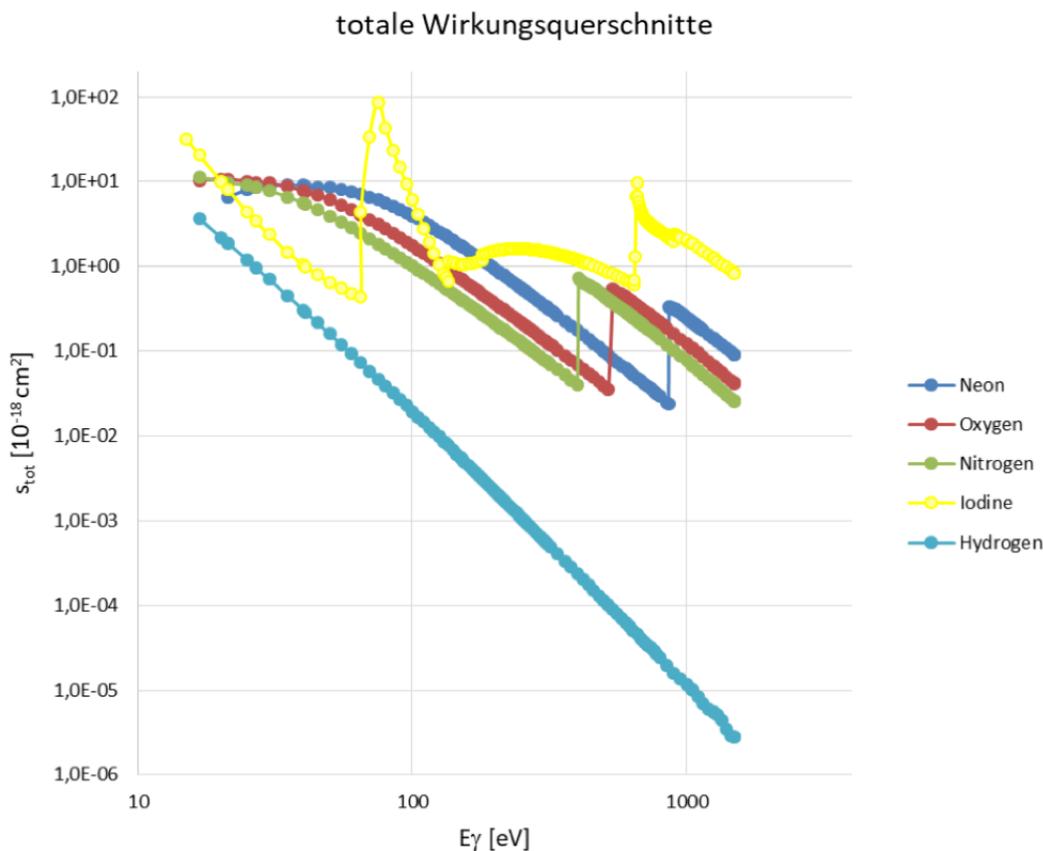


Abbildung 4.3: Totale Wechselwirkungsquerschnitte von Neon, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Iod (als Vergleich) mit Photonen. Daten stammen aus [YI85; Yeh93].

Für ein erfolgreich durchführbares Experiment müssen nun mehrere Randbedingungen erfüllt werden:

Restgasdruck

Entstehen zu viele Ionisationen aus dem Restgas, können diese Untergrundreaktionen die Detektoren bereits mit zu vielen Ereignissen überladen.

Um nun die Hintergrundreaktionen abzuschätzen, wurde ein Restgasdruck von $P_{ges} = 1 \cdot 10^{-11}$ mbar angenommen. Für eine Abschätzung genügt es, diesen Wert auch als Partialdruck des Stickstoffs anzunehmen ($P_{N_2} = 1 \cdot 10^{-11}$ mbar), obwohl dieser in Wirklichkeit niedriger ist. Es lässt sich nun die Teilchenrate mit Hilfe von Tabelle 4.1 berechnen:

$$N = \frac{P_{N_2} \cdot N_A \cdot l_S \cdot N_\gamma \cdot 2\sigma_N}{V_M} \approx 9,8 \frac{\text{Ionen}}{\text{Puls}} \quad (4.1)$$

Hierbei wurde mit N_A und V_M die Avogadro-Zahl und das Molvolumen, sowie für den Wirkungsquerschnitt für Stickstoff bei 1 keV Photonenenergie $\sigma_N = 6,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ angenommen.

Photonenintensität

Eine genügend hohe Photonenintensität wird benötigt, möchte man Mehrphotonenprozesse untersuchen. Hierfür müssen hinreichend viele Photonen innerhalb einer sehr kurzen Zeit von einem Targetteilchen absorbiert werden.

Zur Berechnung wird angenommen, dass man mit 100 %iger Wahrscheinlichkeit ein Elektron eines Sauerstoffmoleküls im Fokus des Röntgenstrahls innerhalb der „Lebenszeit“ eines Auger-Zerfalls im Atom erhalten möchte. Die Lebensdauer solcher elektronischen Vakanzen des 1s-Elektrons im Sauerstoff konnten bereits gemessen werden und liegen bei ca. 155 meV [NM12] (spektroskopische Linienbreite, $\Delta E \Delta t \geq \hbar$). Hieraus ergibt sich eine Lebensdauer von $\tau_O = 4,24$ fs. Es lässt sich nun die für diesen Vorgang benötigte Intensität berechnen:

$$(\tau_O \cdot \sigma_O)^{-1} \approx 2,2 \cdot 10^{18} \frac{\text{Phot}}{\text{cm}^2 \cdot \text{fs}} \triangleq 5,36 \cdot 10^{19} \frac{\text{Phot}}{\text{Puls} \cdot \text{cm}^2} \quad (4.2)$$

Dies ergibt eine Photonenanzahl von $N_\gamma = 1,6 \cdot 10^{12}$ Phot/Puls. Unter Verwendung von Relation 4.1 ergibt sich hieraus eine Intensität von $I = 0,26$ mJ/Puls.

Eine derart verringerte Intensität kann am European XFEL mittels Gasabschwächern erzeugt werden (Kap. 3.2.2). Wird diese verminderte Intensität angenommen, welche etwa nur einem Zehntel der maximal verfügbaren Intensität entspricht (siehe Tabelle 4.1), dann verkleinert sich entsprechend auch die Untergrundrate durch das Restgas zu etwa 0,9 Ereignissen/Puls.

Koinzidenzmessung

Um eine Koinzidenzmessung durchführen zu können, sollte pro Photonenpuls möglichst nur ein Teilchen ionisiert werden. Damit dies zunächst geometrisch realisiert werden kann, muss das Gastarget in Photonenausbreitungsrichtung auf die Größe des Fokus begrenzt werden, was durch präzise verfahrbare Blenden ermöglicht wird (siehe Kap. 4.2.1).

Nimmt man innerhalb dieses fokalen Volumens V_F genau ein Targetteilchen an, lässt sich hieraus der in der Targetzone nötige lokale Druck berechnen:

$$p_{\text{Target}} = \frac{p_N \cdot V_M}{V_F \cdot N_A} \approx 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \quad (4.3)$$

Hierbei wurde das Targetvolumen im Fokus mit

$V_F = (\frac{1}{2} \cdot 2 \mu\text{m})^2 \cdot \pi \cdot 100 \mu\text{m} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3$ angenommen, sowie mit $p_N = 1013$ mbar der Normaldruck.

In der folgenden *Beispielrechnung* wird eine typische Situation für eine XFEL-Messung geschildert:

Um mit 10 % Wahrscheinlichkeit eine Doppelionisation in einem Sauerstoff-Molekül durch die Absorption zweier Photonen innerhalb der Auger-Lebensdauer zu erzeugen (was z.B. für die Erzeugung von Doppel-Innerschalen Vakanzen nötig ist), muss eine Photonenintensität von

$$\frac{\sqrt{0,1}}{\tau_O \cdot \sigma_O} \approx 6,8 \cdot 10^{17} \frac{\text{Phot}}{\text{cm}^2 \cdot \text{fs}} = 5,27 \cdot 10^{11} \frac{\text{Phot}}{\text{Puls}} \hat{=} 84 \frac{\mu\text{J}}{\text{Puls}} \quad (4.4)$$

verwendet werden. (Hierbei wurde zur Vereinfachung lediglich der einfache Wechselwirkungsquerschnitt zur Berechnung einer Doppelionisation angenommen).

Bei dieser Intensität erwartet man eine Untergrundrate bei einem Restgasdruck von $p_{N_2} = 1 \cdot 10^{-11}$ mbar von (siehe Glg. 4.1):

$$N \approx 0,27 \frac{\text{Ionen}}{\text{Puls}} \quad (4.5)$$

Es entsteht für diese Betrachtung somit ein Untergrundverhältnis von etwa 2,5 : 1.

Die benötigte Targetdichte um die geforderten 0,1 Ereignisse pro Puls zu erreichen beträgt dann:

$$p_{\text{Target}} \approx 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} \quad (4.6)$$

4.1.2 *Der Hauptrezipient*

Ganz ähnlich zur bereits bestehenden Reise-COLTRIMS-Kammer, welche in der Größe DN300-CF ausgeführt ist, sollte die für dieses neue Experiment aufzubauende Vakuumkammer dieselben Grundeigenschaften besitzen. Zum einen den freien Innendurchmesser von mindestens 300 mm, sodass der gleiche Typ Spektrometer verbaut werden kann. Somit sollte eine Austauschbarkeit zum Reiseexperiment erhalten bleiben. Hierfür sollten dieselben Spektrometerplatten zum Einsatz kommen und selbstverständlich auch der gleiche Typ Detektor „Hex120L-Batman“ mit \varnothing 120 mm aktiver Detektionsfläche. Dies bedeutete auch, dass die bereits vom Reiseexperiment vorgegebene Jetgeometrie eingehalten werden musste, damit die Detektoren mit dem Spektrometer in der Hauptkammer Platz finden (siehe hierzu Abb. 2.4 und Abb. 2.13). Dies war eine Vorgabe, obwohl das Jetsystem grundsätzlich anders aufgebaut werden sollte (s.u.). Der DN300-CF-Standard sollte ebenfalls beibehalten werden. Somit sollte ein unkomplizierter Austausch von Detektorteilen, insbesondere in der Erprobungsphase gewährleistet sein.

Um jedoch die Platzverhältnisse im Inneren der zylindrischen Hauptkammer etwas zu verbessern, wurde der Rohrinne Durchmesser auf ca. 305 mm vergrößert. Dies war eine Vorsichtsmaßnahme, da bereits die einige Jahre zuvor in Betrieb genommene Kammer in CF300-Größe gezeigt hat, dass durch Form- und Lagetoleranzen insbesondere bei Schweißnähten, lediglich ein effektiver freier Innendurchmesser von 297 mm zur Verfügung steht. Mit der Idee, 305 mm Innendurchmesser anzusetzen, sollte diesen Umständen vorgebeugt werden. Da die Position der Schneidkante des CF300-Flansches der Norm ISO/TS 3669-2:2007 bei 320,0 mm liegt, sowie der Innendurchmesser der Kupferdichtung 307 mm beträgt, war eine Vergrößerung ohne Probleme möglich.



Abbildung 4.4: Zwei Ansichten der Hauptkammer des REMI-Aufbaus am European XFEL. Drehbare Flansche sind beige dargestellt. 1: Strahleingang, CF63-Spezialflansch (rot). 2: Strahlausgang (Targetebene). 3: Anbau („Kasten“) für die Montage von bis zu drei Jetstufen. Die Vakuumseite ist als große planare Dichtfläche ausgearbeitet. 4: CF200-Flansch für den Anbau der Expansionsstufen. Dieser ist direkt in die Stahlplatte eingearbeitet. 5: Zwei CF160-Ports für den Anbau von zwei Turbomolekularpumpen der 700 l/s-Kategorie für die Erzeugung des UHV im Targetbereich. 6: Pumpen- sowie Messzellenflansch für die letzte Jetstufe. Ausgelegt für eine 300 l/s-Turbomolekularpumpe für maximale Leistung des differentiellen Pumpens zum Targetbereich. 7: Pumpen- und Messzellenflansch für die vorletzte Jetstufe. Vorgesehen für eine Turbomolekularpumpe der 80 l/s-Klasse. 8: großer CF200-Stutzen für die direkte Montage einer NEG-Pumpe. Dieser Port ist besonders nah an der Targetebene angebracht worden. 9: Stutzen für die Montage einer Kühlfalle mit Titan-Sublimations-Pumpe (TSP).

Die Länge des 305 mm im Durchmesser messenden Hauptrohres und somit die hierdurch zunächst festgelegte maximale Länge eines Spektrometers ohne Verlängerungsstücke wurde auf 950 mm vergrößert - somit stehen 100 mm mehr als beim bisherigen Reiseexperiment zur Verfügung. Diese Länge wurde zusätzlich unterhalb der Targetebene genutzt, sodass vom Deckelflansch zur Targetebene, gleich der CF300-Reisekammer, ein Abstand von 380 mm besteht. Da das Spektrometer auf diesem Flansch montiert ist, sind dieselben Längenverhältnisse gegeben und ein Austausch direkt ohne Umbaumaßnahmen möglich. Zudem war hierbei zu beachten, dass der in SQS-Hütte zur Verfügung stehende Brückenkran lediglich eine lichte Hakenhöhe von 3,32 m aufweist. Da die Hauptkammer in ihrer finalen Position ihre Targetebene auf der XFEL-Strahlhöhe von 1,41 m haben muss, liegt die Oberkante der Vakuumkammer bei 1,79 m. Nimmt man 20 cm Länge eines Anschlagmittels an und möchte man das Spektrometer ganz entnehmen, so benötigt man schließlich eine Hakenhöhe von 2,94 m. Somit sollte es gerade noch möglich sein, die

Hauptkammer mit einem Verlängerungsrohr von 30 cm für ein entsprechend langes Spektrometer auszustatten und so die örtlichen Gegebenheiten voll auszunutzen. Da jedoch bei Einsatz eines solch langen Spektrometers Dispersionseffekte in der Signalführung der Kabel im Vakuum, insbesondere des von den elektrischen Durchführungen ca. 900 mm entfernten Detektors, nicht zu vernachlässigen sind, wurde insbesondere bei der Konstruktion des Aluminium-Grundrahmens darauf geachtet, genügend Platz für den Einbau des zweiten Detektors auf einem zweiten Flansch von der Unterseite aus zu haben (siehe Abb. 4.33).

Obwohl in der Planungsphase noch nicht alle im Strahlengang befindlichen Bauteile des European XFEL festgelegt waren, wurde deutlich, dass mit einer geplanten Fokuslänge von ca. 1,30 m vom Ausgangsflansch der KB-Spiegelkammer (siehe Kap. 3.2.2) nicht viel Platz für die Unterbringung von bspw. differentiellen Pumpstufen oder weiteren Kollimator-Blenden besteht (siehe hierzu Abb. 4.35). Zudem musste beachtet werden, dass auch die in der Zukunft geplanten Pump-Probe Experimente mit einem zusätzlichen optischen Laser nur dann funktionieren können, wenn dessen Fokallänge entsprechend kurz gehalten werden kann, sodass eine hohe Energiedichte erzielt werden kann.

Daher musste insbesondere der Stutzen des Strahleingangsflansches der Hauptkammer verkürzt ausgeführt werden. Abbildung 4.4 zeigt unter anderem diesen speziell entworfenen DN63CF-Flansch, welcher fest in die Hauptkammerwand integriert ist und durch die Verwendung von Sackgewindelöchern deutlich an Länge einspart, da keine Durchgangslöcher mit Platz für dahinter liegende Muttern verwendet werden mussten. Die Anzahl der Befestigungs-Gewindelöcher wurde verdoppelt, sodass im Falle eines Gewindedefektes noch weitere Bohrungen zur Verfügung stehen. Angemerkt sei außerdem, dass der Flansch an der Innenseite so ausgearbeitet wurde, dass auch an dieser Stelle der freie Innendurchmesser von 305 mm erhalten blieb. Weiterhin wurden so viele CF-Stutzen in der Targetebene verbaut, wie überhaupt geometrisch möglich war, um für mögliche Szenarien wie z.B. den Einbau eines Leuchtschirms oder sonstiger Diagnose vorbereitet zu sein. Hierbei wurden der Projektilstrahl Ein- und Ausgang jeweils in CF63 ausgeführt, der Jetdump in CF100. Diese beiden Achsen stehen in einem rechten Winkel zueinander. Ein weiterer CF100 Port bietet die Möglichkeit für die Platzierung diverser Hilfsmittel zur Strahldiagnose oder zur Montage eines Sichtflansches. Zwei weitere CF40-Ports befinden sich ebenso in der Targetebene und können z.B. für Durchführungen mechanischer oder elektrischer Art genutzt werden.

Durch die Verwendung der vielen CF-Abgänge insbesondere in der Targetebene, existieren Stellen an der Hauptkammer, an welchen sich die Schweißnähte der einzelnen Stutzen überschneiden (gut erkennbar in Abb. 4.12). Diese ungewöhnliche Ausführung erschwerte die Fertigung des Rezipienten und ging zudem auf Kosten der Lage- und Formtoleranzen, ermöglichte jedoch die oben genannten Vorteile vieler Rohrabgänge. Weitere Details, welche schließlich zur ungewöhnlichen Konstruktion des Hauptrezipienten und dessen Jetsektion führten, sind in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

4.1.3 Materialien für Vakuumanwendungen

Um den Vakuumbereich des XUHV mit einem COLTRIMS-Experimentaufbau erreichen zu können, sind nicht nur die richtigen Vakuumpumpen von Nöten, welche die Teilchen des Restgases effektiv pumpen können, sondern es müssen auch die Vakuumbauteile aus Materialien mit guten Vakuumeigenschaften gefertigt werden. Die Anforderungen an die Werkstoffe für Vakuumkammern und deren Bauteile sind folgende:

- hohe mechanische Festigkeit, Belastbarkeit und Temperaturstabilität:
Eine Vakuumkammer muss den durch den Atmosphärendruck herrschenden Kräften ($10 \frac{\text{N}}{\text{cm}^2}$) standhalten. Zudem wird sie durch Anbauten wie Pumpen und Arbeiten am Rezipienten mechanisch belastet. Beim Ausheizvorgang (bis zu 200 °C) darf es nur zu kleinen und gleichmäßigen Verformungen des Materials kommen, da es sonst beim Abkühlvorgang zu Verformungen an den Dichtflächen und somit zu Lecks kommen kann.
- geringe Permeation:
Insbesondere leichte Gase können Materialien wie Kautschuk, Kunststoff oder sogar Stahl passieren. Es kommt somit zu einem unerwünschten Gasanfall.
- geringe Ausgasraten des Materials selbst:
Die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes muss so beschaffen sein, dass aus ihm selbst keine Gasteilchen heraus diffundieren. Es muss daher für die Materialien ein niedriger Eigendampfdruck und ein sehr hoher Schmelzpunkt vorliegen, da es insbesondere beim Ausheizvorgang zur Freisetzung (Ausgasung) von Bestandteilen kommen kann.
- hohe Oberflächengüte und Reinheit:
Oberflächen, welche der Umgebungsluft ausgesetzt wurden, sind immer mit einer adsorbierten Schicht von Molekülen (bspw. Wasser) überzogen. Diese desorbieren bei geringen Drücken und führen zu einem Gasanfall. Eine saubere und bspw. polierte Oberfläche minimiert diese Effekte.
- geringe Magnetisierbarkeit bzw. magnetische Permeabilität:
Soll Elektronenspektroskopie durchgeführt werden, müssen störende magnetische Felder so gut es geht vermieden werden. Metallische Werkstoffe dürfen daher in ihrer Zusammensetzung nur sehr wenige ferromagnetische Anteile besitzen, da diese sonst den Einfluss des Erdmagnetfeldes auf die Elektronenbewegungen im Experiment verstärken.
- gute Korrosionsbeständigkeit:
Da gelegentlich auch korrosive Stoffe mit einem COLTRIMS-Experiment untersucht werden, dürfen diese nicht mit den verbauten Materialien wechselwirken. Die Werkstoffe müssen gegen eine Vielzahl von Chemikalien resistent sein.

Edelstahl

Die meisten der oben genannten Eigenschaften erfüllen hochlegierte Edelstähle sehr gut, weshalb sie für den Großteil der XUV-Kammerbauteile zum Einsatz kommen. Überwiegend wegen der geringen Magnetisierbarkeit kommt der Werkstoff 1.4429 ESU für Flanschbauteile zum Einsatz. Für Rohrbauteile wurde unter anderem wegen der besseren Verfügbarkeit der Werkstoff 1.4404 gewählt. Diese Bezeichnungen entstammen der europäischen Werkstoffbezeichnung nach DIN EN 10088 1-2-3. Weiterhin immer noch üblich sind die Bezeichnungen nach AISI (American Iron and Steel Institute). Die Spezifikationen stimmen jedoch nicht vollkommen überein. Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die in der Vakuumtechnik häufig verwendeten Stahlsorten und deren Bestandteile.

| Werkstoff- Bez. | C ≤ % | Cr % | Ni % | Mo % | sonst. | Si ≤ % | Mn ≤ % | S ≤ % | magn. Perm. ≤ % |
|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| 1.4301 | 0,07 | 17,5- 19,5 | 8,0- 10,5 | - | N ≤0,11% | 1,0 | 2,0 | 0,015 | 1,3 |
| 304 | 0,08 | 18,0- 20,0 | 8,0- 10,5 | - | N ≤0,1 | 0,75 | 2,0 | 0,03 | 1,3 |
| 1.4404 | 0,03 | 16,5- 18,5 | 10,0- 13,0 | 2,0- 2,5 | N ≤0,11% | 1,0 | 2,0 | 0,015 | 1,1 |
| 1.4435 | 0,03 | 17,0- 19,0 | 12,5- 15,0 | 2,5- 3,0 | N ≤0,11% | 1,0 | 2,0 | 0,015 | 1,1 |
| 316L | 0,03 | 16,0- 18,0 | 10,0- 14,0 | 2,0- 3,0 | N ≤0,1 | 0,75 | 2,0 | 0,03 | 1,1 |
| 1.4429 | 0,03 | 16,5- 18,5 | 11,0- 14,0 | 2,5- 3,0 | N 0,12- 0,22 | 1,0 | 2,0 | 0,015 | 1,1 |
| 316LN | 0,03 | 16,0- 18,0 | 10,0- 14,0 | 2,0- 3,0 | N 0,10- 0,16 | 0,75 | 2,0 | 0,03 | 1,1 |
| 1.4429 ESU* (316LN- ESR) | 0,03 | 16,5- 18,5 | 12,5- 13,5 | 2,5- 3,0 | - | 1,0 | 2,0 | 0,015 | 1,005 |

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der verschiedenen Edelstahlsorten. Die aktuellen DIN-Normen sind fett markiert und im direkten Vergleich mit der AISI-Norm dargestellt. Quellen: Deutsche Stahlwerke, DIN EN 10088-3, Pfeiffer Vacuum Technology Book, * Vacom-Datenblatt zur Stahlsorte 1.4429 ESU.

Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung werden daher oft die Bezeichnungen ähnlich verwendet:

$$304 \approx 1.4301$$

$$304L \approx 1.4307 \text{ \& } 1.4306$$

$$316L \approx 1.4404 \text{ \& } 1.4435$$

$$316LN \approx 1.4429$$

Die Stahlsorte 1.4429 ESU, welche für alle Flanschbauteile verwendet wurde, ist ein austenitischer Stahl von hoher Reinheit und Homogenität. Bei einem Austenit handelt es sich um eine fcc-Gitterstruktur des Eisens, welche paramagnetische Eigenschaften hat. Vollaustenitische Stähle sind daher nicht magnetisierbar und haben eine hohe Zähigkeit. Allerdings neigen sie beim Schweißen zur Rissbildung. Während des Abkühlvorgangs dieser Stähle bilden sich jedoch auch bcc-Gitterstrukturen aus (δ -Ferrit), welche magnetisierbar sind, die Rissbildung jedoch reduzieren. Der Anteil der ferritischen Bestandteile im Gefüge ist auch von der mechanischen oder thermischen Behandlung abhängig [Ber13; Dom01; Vac13]. Der Bereich von Austenit und Ferrit kann im DeLong-Diagramm betrachtet werden, welches die Verhältnisse von Chrom- zu Nickel Äquivalente darstellt (siehe Abb. 4.5)

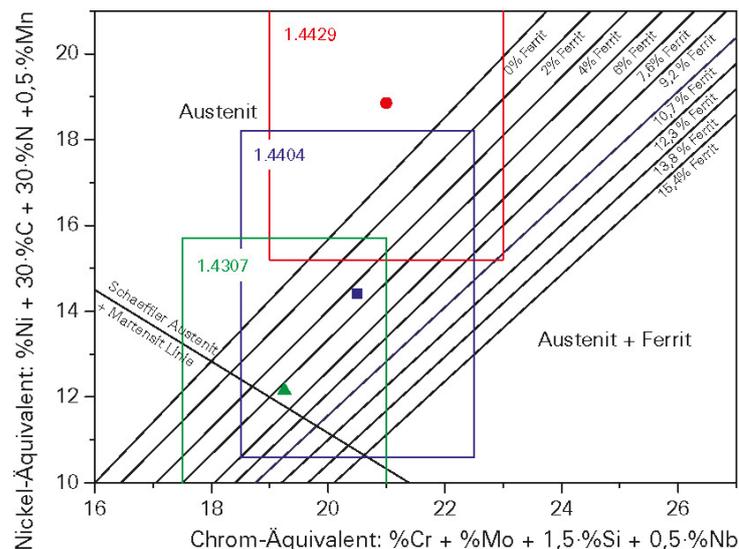


Abbildung 4.5: DeLong-Diagramm. Es sind die Bereiche von drei Edelmetallorten eingezeichnet. Grafik aus [Vac13].

Die Ferrit-bildenden Materialien sind hierbei Chrom, Molybdän, Silizium und Niob. Allerdings lässt sich der Anteil des Ferrits mittels einer Wärmebehandlung teilweise abbauen und sodass die Magnetisierbarkeit herabgesetzt werden kann.

Daher wurden die im Experiment verbauten Edelmetallbauteile einer speziellen Wärmebehandlung unterzogen, welche mehrere positive Eigenschaften hat. Die Bauteile werden zwischen 950 °C - 1100 °C in einem Vakuumofen mehrere Stunden geglüht. Hierbei werden die Oberflächen von kohlenwasserstoffhaltigen Anhaftungen befreit (*Reinigungsglühen*), im Stahl gebundener Wasserstoff kann hierbei

ausgasen (Effusion), so genanntes *Wasserstoffarm-Glühen* und die Magnetisierung nimmt ab (s.o.) (*Entmagnetisierungsglühen*). Zusätzlich wird das Werkstück von mechanischen Spannungen befreit, welche während der Fertigung aufgetreten sind (*Spannungsarm-Glühen*). Durch das Glühen kann es jedoch auch zu einer Verringerung der Festigkeit des Materials kommen, weshalb es nur bei besonders hochfesten Stählen angewendet werden sollte.

Die Stahlsorte 1.4429 ESU wird im Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren hergestellt. Hier wird beim Schmelzvorgang des Stahls die Schlacke mit elektrischem Strom immer oberhalb der Schmelztemperatur des Stahls kontrolliert gehalten. Beim Umschmelzen wird dann das flüssige Metall beim Durchgang durch die Schlacke von Einschlüssen weitestgehend befreit, sodass ein äußerst dichtes, reines und belastbares Material entsteht.

Neben den XUHV-Komponenten, welche alle aus Edelstahl bestehen, kommen weitere Materialien im Experimentaufbau zum Einsatz, welche innerhalb des Vakuums verbaut werden und ähnliche Eigenschaften aufweisen müssen:

Kupfer

Als Dichtmaterial zwischen zwei CF-Flanschverbindungen kommen Kupfer Flachdichtungen zum Einsatz. Diese haben einen sehr ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie der als Flansche verbaute Edelstahl, sodass es bei einem Ausheizvorgang nicht zu unerwünschten Hohlräumen kommen kann. Das härtere Edelstahlmaterial der CF-Schneidkante kann sich bei genügend großem Anpressdruck gut in die Kupferdichtungen einpressen und so eine dichte Verbindung herstellen. Aufgrund seiner hohen Schmelztemperatur kann Kupfer bis ca. 450 °C problemlos eingesetzt werden. Andere metallische Dichtungen können aus Aluminium, Indium, Gold oder Zinn hergestellt werden. Bei der Verwendung von Kupfer sollte Sauerstoff-freies Kupfer (OFHC¹-Kupfer) verwendet werden, da es sonst beim Ausheizvorgang zu einer Reaktion des Wasserstoffs mit Sauerstoff führen kann und es zu „Wasser-Leckagen“ kommen kann. Aufgrund seiner sehr guten Wärmeleitung wird Kupfer auch im Düsensystem zur Temperaturstabilisierung verwendet (siehe Kap. 4.2.2).

Aluminium

Viele Einbauteile der Vakuumkammer wurden aus Aluminium gefertigt. Dies liegt zum Einen an der guten Zerspanbarkeit, den geringen Kosten, der guten Verfügbarkeit und der guten Vakuumtauglichkeit. Aluminium hat an seinem Schmelzpunkt bei ca. 660 °C nur einen Dampfdruck von $6 \cdot 10^{-9}$ mbar. Zudem ist es nicht magnetisierbar. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung kommt der Werkstoff *AlMgSi1* (3.2315) zum Einsatz. Aluminium hat jedoch eine größere Wärmeausdehnung als Edelstahl. Zudem ist auf die Oberflächengüte zu achten, da es stark zur Poren- und Rissbildung neigt und sich leicht verzieht. Es kommt bei vielen Teilen des Spektrometers und der Detektoren zum Einsatz. Zudem sind die großen Blendenbereiche der differentiellen Gasjets aus Aluminium gefertigt worden.

¹ OFHC: Oxygen Free High Conductivity

Elastomere

Diese kommen als Dichtmaterialien im Vorvakuumssystem in Form von O-Ring Dichtungen vor. Diese Werkstoffe sind für UHV-Anwendungen nicht ausreichend gasdicht und haben eine recht hohe Permeation und Desorption. Sie sind nur in einem begrenzten Temperaturbereich einsetzbar und außerdem nicht gegen beliebige Chemikalien beständig. Auf kleinen Dichtflächen, wie z.B. kleinen CF-Ventilen, KF-Verbindungen sowie Ventilen in der Gaszuleitung kommen diese Dichtmaterialien zum Einsatz. Oft werden hier Fluorkautschuk² (FKM)-Materialien verwendet. Diese können in einem Temperaturbereich von ca. -15 °C bis +200 °C eingesetzt werden. Die vergleichsweise geringe Permeation erlaubt Arbeitsdrücke bis ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Zudem sind sie gegen eine Vielzahl von Chemikalien beständig.³

Sonstige Kunststoffe

Aufgrund von hohen Dampfdrücken insbesondere bei den höheren Temperaturen des Ausheizvorganges, kommen nur sehr wenige Kunststoffe für die Vakuumanwendungen in Frage. Es soll vermieden werden, dass in Kunststoffen gebundene Kohlenwasserstoffe im Vakuum desorbiert. Die vom European XFEL genehmigten Kunststoffe und seit vielen Jahren in der Arbeitsgruppe erprobten Materialien sind aus der Gruppe der Polyaryletherketone (PEEK - Polyetheretherketon) sowie Polyimide (Markennamen: *Vespel*, *Kapton*). Flexible Verbindungen wie Kabel zur elektrischen Kontaktierung des Spektrometers und der Detektoren werden mit dem Isolationsmaterial Kapton versehen. Starre Isolationen wie z.B. zwischen den einzelnen Spektrometerplatten werden mittels keramischer Isolatoren ausgeführt.

² Markenname der Firma DuPont für FKM-Materialien: Viton

³ Achtung: Nicht beständig sind FKM-Materialien gegen das Lösungsmittel Aceton. Hier sollte z.B. EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) zum Einsatz kommen.

4.1.4 *Pumptchnik*

Wie bereits eingangs erwähnt, war das Erreichen eines guten Endvakuums ein essentieller Bestandteil des Projekts, welcher entscheidend für das Gelingen einer Messung am European XFEL war. Aus vorangegangenen Experimenten am Freielektronen-Laser FLASH ging hervor, wie sensitiv das Verhältnis von Untergrundreaktionen, verursacht durch in der Targetkammer befindliche Restgasteilchen, zu den eigentlichen Reaktionen in der Targetzone ist. Da Wasserstoff in Metalllegierungen in Kohlenwasserstoffen enthalten ist und es sich um das leichteste aller Gase handelt, kann es aus Oberflächen diffundieren oder adsorbieren. Durch diese Eigenschaften handelt es sich demnach häufig um das Gas mit dem höchsten Partialdruck im UHV und XUHV und kann mit mechanischen Pumpen sehr schlecht gepumpt werden. Die am FLASH durchgeführten Experimente wurden allerdings bei Photonenenergien im Bereich der Ionisationsschwelle von Wasserstoff aufgenommen (ca. 20 eV), was bei den dort vorherrschenden Photonenintensitäten dazu führte, dass nahezu jedes Wasserstoffmolekül des Restgases im Fokus ebenso wie die zu untersuchenden Moleküle ionisiert wurde und daher für eine enorme Untergrundstatistik sorgte.

Am European XFEL lagen die Photonenenergien in den Experimenten zwar deutlich über den elektronischen Anregungs- und Ionisationsenergien des Wasserstoffatoms bzw. Moleküls (ca. 1 keV), trotzdem sollte die Problematik der schlechteren Pumpleistung für leichte Gase entschärft werden.

Als Saugvermögen S einer Vakuumpumpe wird das in einem Zeitintervall dt beförderte Gasvolumen dV bezeichnet. Es gilt:

$$S = \frac{dV}{dt} \left[\frac{1}{s} \right] \quad (4.7)$$

Die Saugleistung (auch Gasdurchsatz genannt) beschreibt hingegen die bei einem bestimmten Druck p beförderte Gasmenge einer Pumpe. Sie ergibt sich aus Multiplikation des Saugvermögens mit dem vorherrschenden Druck:

$$q_P = p \cdot S = p \cdot \frac{dV}{dt} \left[\text{mbar} \cdot \frac{1}{s} \right] \quad (4.8)$$

Die Kompression oder das Kompressionsverhältnis K einer Vakuumpumpe beschreibt die maximale Druckdifferenz zwischen der Vorvakuumseite und der Hochvakuumseite der Pumpe:

$$K = \frac{p_v}{p_h} \quad (4.9)$$

Da Ionengetterpumpen (IGP) wegen ihres Magnetfeldes nicht in Frage kamen, wurde an der Hauptkammer erneut auf zwei hochkomprimierende Turbomolekularpumpen vom Typ PFEIFFER HiPACE700 gesetzt. Diese besitzt ein Kompressionsverhältnis zwischen Ansaug- und Auslassseite von $> 1 \cdot 10^{11}$ für Stickstoff - allerdings für Wasserstoff lediglich $4 \cdot 10^5$. Auch das Saugvermögen beträgt für schwerere Gase wie Stickstoff ca. 685 l/s - für Wasserstoff nur 555 l/s. Um das Kompressionsverhältnis zu kompensieren, wurde für die beiden Turbomolekular-

pumpen der Targetkammer ein dreistufiges Vorvakuumssystem erstellt, welches aus einer Membranpumpe und zwei hintereinander geschalteten Turbopumpen der 80 l/s-Klasse besteht. Hiermit sind Drücke bis ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar im Vorvakuum erreichbar, welche selbst bei schlechterer Kompression Wasserstoffpartialdrücke bis in den Bereich $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar im Hauptkammervakuum zulassen.

Um insbesondere Wasserstoff effektiv pumpen zu können, kam an der Hauptkammer eine Non-Evaporable-Getterpumpe (NEG) vom Typ CAPACITORR D3500 von SAES GETTERS zum Einsatz. Dieser Typ Pumpe besitzt keine beweglichen Teile, sondern adsorbiert Gasmoleküle in einer Kartusche. Diese besteht aus einem gesinterten Gettermaterial (ZrVFe-Ti), einer Zirkonium-Titan-Verbindung und besitzt eine enorm große Oberfläche. Das innerhalb der Kartusche eingebaute Heizelement muss auf $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden und aktiviert dadurch das Gettermaterial. Dieser, meistens während des Ausheizvorganges des Rezipienten durchgeführte Prozess (siehe Kap. 4.1.5) setzt zunächst die im Getter gebundenen Gase frei und kann somit erneut Gasmoleküle binden. Die Temperatur beim Aktivierungsvorgang muss ca. eine Stunde gehalten werden. Der verbaute Typ Pumpe kann so bei vollständiger Aktivierung ein Saugvermögen für Wasserstoff von bis zu 3500 l/s erreichen. Nachteilig ist jedoch, dass nur eine bestimmte Anzahl Aktivierungszyklen (ca. 50 - 100 Stk.) durchgeführt werden können, da sich das Material nicht mehr vollständig regenerieren kann.

Damit das enorme Saugvermögen dieser Pumpe nicht durch schlechte Leitwerte, also durch räumlich Abschirmung von Objekten im Inneren der Kammer, verringert wird, wurde ein CF-Vakuumstutzen explizit für diese Pumpe an der Hauptkammer vorgesehen (siehe Abb. 4.4). Dieser bietet 200 mm Durchmesser für maximalen Pumpquerschnitt und befindet sich nur wenig oberhalb der Targetebene, sodass die Pumpleistung so nah wie möglich an die Wechselwirkungszone herangebracht werden kann, da explizit hier das beste Vakuum vorherrschen soll.

Um das gute Vakuum im Hauptrezipienten aufrecht erhalten zu können, darf dieser an andere Vakuumsektionen wie bzw. Strahl- Ein und Ausgang oder Expansion und Jetdump nur über kleine Lochblenden oder dünne Röhren verbunden sein. Diese Blenden ermöglichen es, *differentiell zu pumpen*. Sind zwei Vakuumbereiche mit eigenen Turbomolekularpumpen ausgestattet und nur durch Lochblenden miteinander verbunden, deren Durchmesser gerade nur so groß ist um zu ermöglichen, dass der gewünschte (Teilchen-) Strahl passieren kann, so kann die Rückströmung von Restgasteilchen durch diese Blenden minimiert werden. Der Durchfluss q_{pV} durch diese Blende von einer Sektion zur anderen ist abhängig von der vorherrschenden Druckdifferenz Δp sowie dem Leitwert der Blende. Es gilt:

$$q_{pV} = L \cdot \Delta p \quad (4.10)$$

Hierbei ist der L der Leitwert, ähnlich wie in elektrischen Leitern, der Kehrwert des Strömungswiderstandes. Außerdem zu beachten ist, in welchem Regime von Teilchenströmungen man sich abhängig vom jeweiligen Druckbereich befindet. Für den Fall des Hoch- und Ultrahochvakuums im Druckbereich $< 10^{-2}$ mbar befindet man sich im Bereich molekularer Strömung. Angezeigt wird dies durch die *Knudsenzahl*, welche für diesem Fall $K_n > 0,5$ beträgt. Im Bereich des Vorvakuumsystems bspw. der ersten Expansionsstufe hingegen herrscht viskose (laminare) Strömung. Die

Knudsenzahl berechnet sich aus der mittleren freien Weglänge der Restgasteilchen \bar{l} und einem geometrischen Parameter der Apparatur d (z.B. Rohrdurchmesser):

$$K_n = \frac{\bar{l}}{d} \quad (4.11)$$

Die mittlere freie Weglänge eines Gases beschreibt, welche Wegstrecke ein Teilchen (z.B. Gasmolekül) im Mittel zurücklegt, bevor es auf ein weiteres Teilchen stößt. Sie kann aus der Boltzmann-Konstanten k_B , der Temperatur T , dem vorherrschenden Druck p sowie dem Moleküldurchmesser d_m berechnet werden und beträgt für den Druckbereich im UHV mehrere Kilometer.

$$\bar{l} = \frac{k_B \cdot T}{\pi \cdot p \cdot \sqrt{2} \cdot d_m^2} \quad (4.12)$$

Einen Überblick für verschiedene Vakuumbereiche ist in Tabelle 4.3 gegeben:

| Druckbereich | Druck [mbar] | mittlere freie Weglänge | Teilchenzahldichte [1/cm ³] |
|---------------------------------|--------------------------|-------------------------|---|
| Großvakuum | 1013 ... 1 | 60 nm ... 60 µm | $2,6 \cdot 10^{19}$... $2,6 \cdot 10^{16}$ |
| Feinvakuum | 1 ... 10^{-3} | 60 µm ... 60 mm | $2,6 \cdot 10^{16}$... $2,6 \cdot 10^{13}$ |
| Hochvakuum (HV) | 10^{-3} ... 10^{-8} | 60 mm ... 6 km | $2,6 \cdot 10^{13}$... $2,6 \cdot 10^8$ |
| Ultrahochvakuum (UHV) | 10^{-8} ... 10^{-12} | 6 km ... 60000 km | $2,6 \cdot 10^8$... $2,6 \cdot 10^4$ |
| Extremes Ultrahochvakuum (XUHV) | $< 10^{-12}$ | > 60000 km | $< 2,6 \cdot 10^4$ |

Tabelle 4.3: Übersicht der verschiedenen Vakuumbereiche.

Für eine infinitesimal dünne Blende mit der Öffnungsfläche A gilt für den Leitwert:

$$L_{BM} = \frac{\bar{c}}{4} \cdot A \quad (4.13)$$

Hierbei ist \bar{c} die mittlere Molekülgeschwindigkeit, welche von der Temperatur T , der molaren Masse M und der allgemeinen Gaskonstanten R abhängt.

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (4.14)$$

Nimmt man hier Luft bei 20 °C an, so beträgt die mittlere Molekülgeschwindigkeit $\bar{c} = 464 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Somit kann der maximale Leitwert einer Öffnung für Luft bei molekularer Strömung sehr einfach angegeben werden über:

$$L_{Mol,max} \left[\frac{1}{\text{s}} \right] = 11,6 \cdot A \text{ [cm}^2\text{]} \quad (4.15)$$

Eine Fläche von einem Quadratcentimeter erlaubt also einen maximalen Leitwert bzw. ein Saugvermögen einer Pumpe von ca. 12 l/s. Bemerkenswert ist, dass im Bereich molekularer Strömung der Leitwert vom Druck unabhängig ist.

Möchte man nun den Leitwert durch ein langes Rohr im molekularen Strömungsbereich berechnen, so wird der Leitwert der Blende mit der Durchtrittswahrscheinlichkeit der Teilchen durch ein Rohr $P_{RM} = \frac{4}{3} \cdot \frac{d}{l}$ gewichtet. Somit gilt für den Leitwert eines langen Rohres der Länge l und des Innendurchmessers d im Bereich molekularer Strömung [Jou04]:

$$L_{RM} = \frac{\bar{c} \cdot \pi \cdot d^3}{12 \cdot l} \quad (4.16)$$

Analog kann hierzu wieder der Durchfluss durch dieses Rohr mittels Gleichung 4.10 bestimmt werden. So erhält man die einfache Relation für d, l [cm]:

$$L_{RM} = 12 \cdot \frac{d^3}{l} \left[\frac{1}{s} \right] \quad (4.17)$$

Befindet man sich jedoch im laminaren Strömungsbereich, wie es bspw. im Vorvakuumssystem des Experimentaufbaus der Fall ist, so gilt für den Leitwert eines Rohres bei laminarer Strömung:

$$L_{RL} = \frac{\pi \cdot d^4}{128 \cdot \eta \cdot l} \cdot \bar{p} \quad (4.18)$$

Hierbei beschreibt \bar{p} den mittleren Druck im Rohr und η die Viskosität des Fluids. Diese Verringerung des Flusses durch den Leitwert versucht man durch die Verwendung von großen Durchmessern und kurzen Stutzenlängen bei Pumpvorgängen zu minimieren - beim differentiellen Pumpen kann dieser Effekt aber entgegengesetzt genutzt werden, um zwei Druckbereiche effektiv voneinander zu trennen und das Vakuum durch „mehrstufiges Pumpen“ zu verbessern.

Bei der Präparation des mehrstufigen Gasstrahls wurde diese Technik genutzt, damit keine Gasteilchen außerhalb des Gasstrahls durch Strömung in die Targetzone gelangen (siehe Kapitel 4.2.1).

Die Anbindung der COLTRIMS-Kammer an die Beamline des SQS-Instruments erforderte für die Einkopplung von XFEL-Strahl und optischem Laser sowie deren Auskopplung ein ähnliches Vorgehen: Um das Vakuum im Hauptrezipienten immer auf gleichem Niveau halten zu können, musste der Strahl- Ein- und Ausgang mehrfach differentiell gepumpt werden. Dies geschieht am Strahleingang zur KB-Spiegelkammer bzw. zu der bereits dort verbauten differentiellen Pumpstufe hin und strahlausgangsseitig zu einer Strahldiagnosekammer.

Hierbei berücksichtigt werden mussten insbesondere die beengten Platzverhältnisse (siehe Abb. 4.35), hervorgerufen durch den geringen Abstand des Fokuspunktes zum ausgangsseitigen Ventil. Zudem war zu beachten, dass es sich bei dem REMI zwar um eine „fest installierte Endstation“ handelt, jedoch diese im Wechsel mit anderen Experimentierkammern betrieben werden soll. Somit wurde eine Evakuierungssektion („Andock-Kammer“) entworfen, welche im Wesentlichen dazu

dient, bei einem Experimentwechsel an der Beamline möglichst wenig Volumen belüften, erneut zu Evakuieren und wieder ausheizen zu müssen. Die differentielle Pumpstufe mit Evakuierungssektion ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

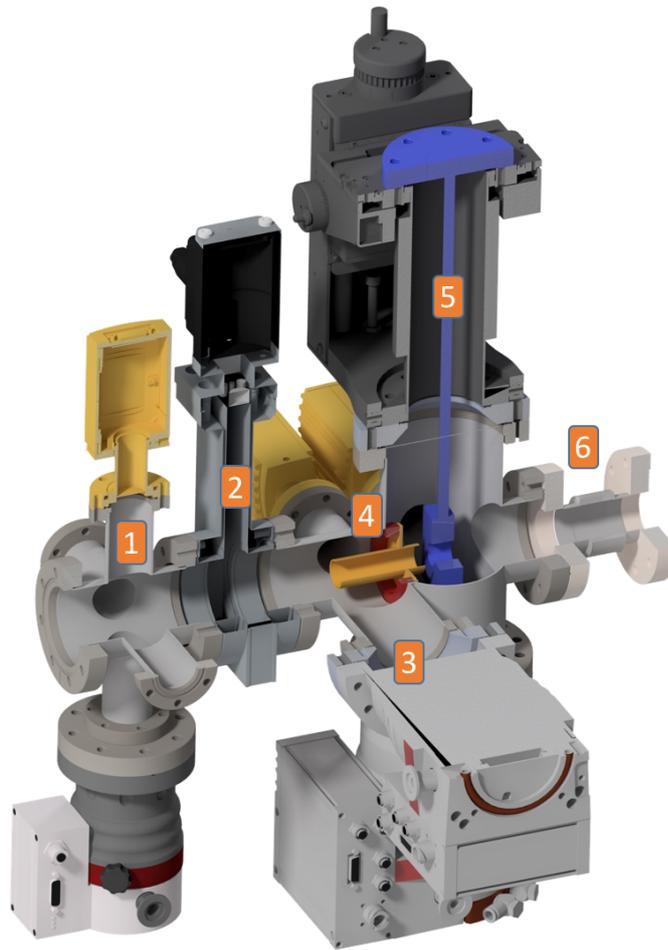


Abbildung 4.6: Dreiviertelschnitt-Darstellung der geplanten differentiellen Pumpstufe für die Strahleingangsseite des Experiments am XFEL. Der Verlauf des Photonenstrahls würde von links (Anschluss an Beamline) nach rechts (Anschluss an REMI) stattfinden 1: Anpump-Sektion, 2: CF63-UHV Schieber, 3: Turbomolekularpumpe (300 l/s) für die erste Pumpsektion, 4: Spezial-Kammer für zweistufig differenzielles Pumpen mit fest eingeschweißtem Rohrhalter (rot eingefärbt) sowie auswechselbare Röhrchen verschiedener Geometrien (gelb eingefärbt), 5: Dummy einer Fokussierlinse für den optischen Femtosekundenlaser mit Manipulator, 6: Wellbalg.

Auf geringstem Raum sind hier alle nötigen Komponenten untergebracht. Die Anpumpsektion enthält eine Turbomolekularpumpe (80 l/s) und Vakuummesszelle sowie weitere zwei CF40-Ports für die Montage weiterer möglicher Diagnosteeile oder Blenden. Ein UHV-CF63 Schieber sorgt für die Abtrennung, sodass nur die Evakuierungssektion belüftet werden muss. Die speziell entworfene Kammer enthält die beiden voneinander getrennten Vakuumsektionen mit jeweils einer 300 l/s-Turbomolekularpumpe und einer 80 l/s-Pumpe (diese ist in Abbildung 4.6 verdeckt) sowie entsprechende Vakuumstutzen für zwei Vakuummesszellen. Voneinander getrennt sind die Sektionen durch einen fest eingeschweißten Ring,

welcher es wiederum ermöglicht, unterschiedliche Blenden und Röhren zu montieren, sodass diese auf verschiedene Durchmesser des Lasers angepasst werden können.

Weiterhin bietet diese Kammer Platz, eine spezielle Fokussierlinse für den optischen Femtosekundenlaser auf einem XYZ-Manipulator so zu montieren, um diese präzise im Strahlengang ausrichten zu können, damit ggf. den Fokuspunkt des Lasers nachträglich auf das Experiment optimiert werden kann. Hierbei sollte eine Linse mit zentrischem Loch zum Einsatz kommen, welche das Passieren des XFEL-Strahls ermöglicht. Angekoppelt wird diese Sektion an die REMI-Hauptkammer mittels eines speziellen Wellbalges, welcher mit dem CF63-Standard ausgestattet ist - der eigentliche Wellbalg besteht jedoch aus einem Membran- oder Faltenbalg mit lediglich 40 mm Durchmesser, welcher eine größere Bewegungsfreiheit ermöglicht.

Zudem muss die Pumpstufensektion von möglichen Vibrationen oder Bewegungen der Targetkammer mittels des Positioniertisches (siehe Abb. 4.1) entkoppelt sein. Vielmehr muss sie aufgrund der enthaltenen Linse fest mit der Laser-Einkopplungs-Sektion der Beamline verbunden sein. Die komplette Länge der hier beschriebenen Sektion beträgt trotz aller darin untergebrachten Komponenten lediglich 525 mm.

Abbildung 4.7 gibt einen Überblick über die gesamten am COLTRIMS-Experiment verbauten Vakuumbauteile. Die Verschaltung der einzelnen Pumpen und Pumpstände ist hier ebenfalls kenntlich gemacht. Die Übersicht entstand in der Planungsphase - trotzdem mussten später nur kleine Änderungen vor Ort am System vorgenommen werden.

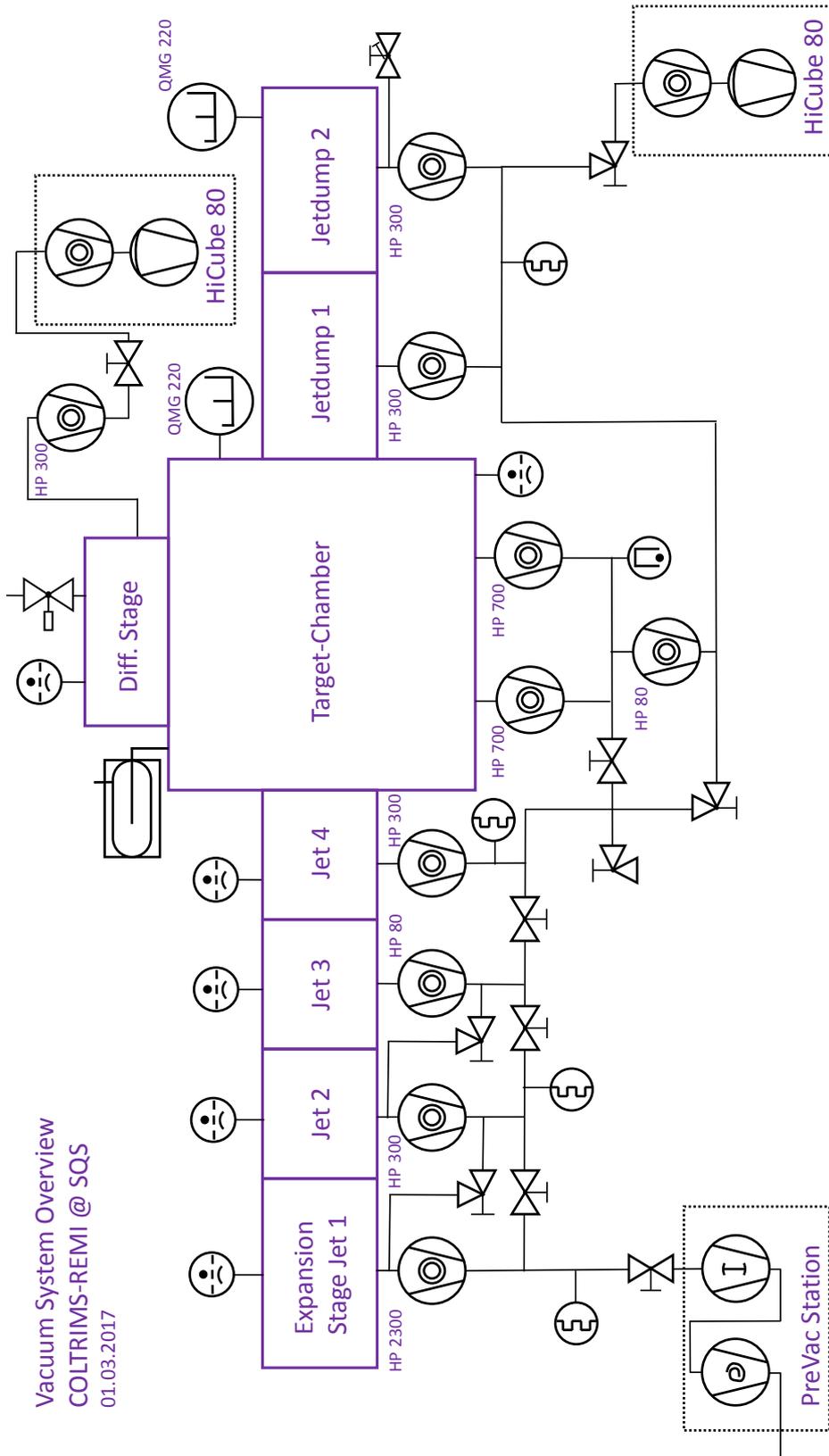


Abbildung 4-7: Übersichtsskizze für das Vakuumsystem des REMI-Aufbaus am SQS-Instrument des European XFEL.

Als Vorpumpen dienen für die Sektionen Hauptkammer, differentielle Strahleinkopplung und differentielle Strahlauskopplung der Pumpstand PFEIFFER HiCUBE80 Eco, welcher aus einer Zusammenstellung einer zweistufigen Membranpumpe (Enddruck bis ca. 2 mbar) und einer Turbomolekularpumpe (Enddruck bis ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) besteht. Dieser hat neben der kompakten Größe den Vorteil, ein sehr sauberes, ölfreies Pumpvolumen zu besitzen. Um den großen Volumenstrom des in der ersten Expansionskammer anfallenden Gases weg pumpen zu können, wurde bei den Tests der Apparatur zunächst die bewährte Vorpumpen-Kombination aus Scrollpumpe (Endvakuum bis ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, Saugleistung $35 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$) und einem Rootsverdichter (Endvakuum bis ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, Saugleistung $250 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$) erfolgreich eingesetzt. Aufgrund der mobilen Einsatzmöglichkeit des Pumpstandes kann dieser nah an der Turbomolekularpumpe der ersten Expansionsstufe mittels eines vergleichsweise kurzen 40 mm Wellschlauches verbunden werden, sodass der Leitwert, welcher für diese Anwendung ebenfalls von Bedeutung ist, entsprechend groß bleibt (siehe Glg. 4.18).

Für den Betrieb des REMI-Experiments als fester Experimentierplatz wurde unter anderem ein lokal fest verbautes Vorvakuumsystem zur Verfügung gestellt. Dieses besteht ebenfalls aus trockenen Vorvakuumpumpen, sodass keine Dämpfe von Schmiermitteln den Rezipienten verunreinigen können. Es kommen separate Pumpen für die Anwendung als Vorvakuum der UHV-Targetkammer sowie der Expansionskammer zum Einsatz, welche nach dem Prinzip der *mehrstufigen Wälzkolbenpumpe* bzw. mehrstufige Rootspumpe arbeiten.

Ähnlich wie bei einer „normalen“ Rootspumpe laufen auch hier zwei achtförmige Kolben berührungslos gegenläufig auf zwei Wellen in einem ovalen Gehäuse. Allerdings befinden sich auf den Wellen mehrere durch Statorscheiben voneinander getrennte Kolben hintereinander. Mittels Gasdurchlass-Kanäle in den Statorscheiben kann das von einem Pumpraum geförderte Gas des Auslasses in den Einlass des nächsten Pumpraumes weitergeleitet werden. Hierdurch kann eine hohe Kompression erzielt werden, sodass diese Art der Rootspumpe kein Vorvakuumsystem benötigt und somit gegen Atmosphärendruck am Auslass pumpen kann. Die Vorteile dieser Pumpe sind weiterhin das schmiermittelfreie Schöpfvolumen und die berührungslosen Kolben, welche somit hohe Drehzahlen bei wenig Verschleiß und eine gute Laufkultur erlauben. Dieses Prinzip ist jedoch für bestimmte Anwendungen nachteilig, da durch die in der Pumpe vorhandenen Spalträume das Pumpen für leichte Gase wie Wasserstoff und Helium erschweren. Außerdem kann es zu Kondensation von Prozessgasen im Pumpraum kommen, welche allerdings durch Spülgas bzw. Gasballast verhindert werden kann. Dies beeinflusst allerdings auch die Pumpleistung. Sollen jedoch beispielsweise korrosive, reaktive oder brennbare Gase gepumpt werden, so kann der Einsatz von Spülgas zu Problemen führen [Vac10; Vac13].

Der von der Turbomolekularpumpe PFEIFFER HiPACE 2300 der Expansionskammer hohe Bedarf an Gasdurchsatz der Vorvakuumseite (siehe [Kas14], Kap. 3.2.4) konnte an der Beamline des SQS-Instrumentes gewährleistet werden, indem eine in einem separaten Pumpraum befindliche mehrstufige Wälzkolbenpumpe mit

einer Saugleistung von $600 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ durch ein Rohr mit Durchmesser 100 mm mit dem Experiment verbunden wurde, sodass auch größere Gasmengen bei dem für die Turbomolekularpumpe nötigen Vorvakuum $< 1 \text{ mbar}$ gefördert werden können.

4.1.5 XUHV-Tests

Damit im Experimentierbetrieb das angestrebte Endvakuum im XUHV-Bereich von etwa $P_{ges} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$ erreicht werden konnte, mussten im Vorhinein einige Testreihen durchgeführt werden. Hierbei sollte insbesondere der Vorgang des Ausheizens optimiert werden. Dabei werden alle Vakuumoberflächen des Hauptrezipienten auf die gewünschte Ausheiztemperatur von ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$ möglichst gleichmäßig aufgeheizt. Dies geschieht durch von außen angebrachte Heizbänder mit entsprechender Temperaturregelung (siehe Kap. A.3). Die Erwärmung hat zur Folge, dass insbesondere durch Adsorption und Absorption an den Oberflächen haftende Moleküle im Vakuum, schneller desorbieren können. Vorwiegend sind dies Wassermoleküle, welche allerdings aufgrund ihres hohen Dampfdruckes schnell bei hoher Temperatur desorbieren.

Ein solcher Gasanfall durch Desorption kann beschrieben werden durch:

$$Q_{des} = q_{des} \cdot A \cdot \frac{t_0}{t} \quad (4.19)$$

wobei $q_{des} \left[\frac{\text{mbar} \cdot \text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right]$ die spezifische Desorptionsrate ist. Um die vakuumseitige Oberfläche von vornherein möglichst klein zu halten, wurde das Innere des Hauptrezipienten vom Hersteller elektropoliert, sodass nur eine geringe Rauheit vorliegt (gut erkennbar in Abb. 4.12).

Während des Ausheizvorganges, welcher typischerweise bis zu mehreren Wochen dauern kann, müssen alle Vakuumpumpen und Vakuummesszellen betrieben werden. Heißkathoden-Manometer müssen während dieses Vorgangs mehrere Male durch Erhitzen von anhaftenden Molekülen befreit werden (*Degas*).

Nach einem ähnlichen Prinzip muss auch die NEG-Pumpe aktiviert werden, da diese während des Vorgangs ebenso in ihr gebundene Gasmoleküle freisetzt.

Weiterhin wurde ein QMS an der Hauptkammer verbaut, welches eine Restgasanalyse ermöglicht und so die Partialdrücke der einzelnen Gasmoleküle ermittelt werden können. Bei ca. dem 100-fachen des gewünschten Enddrucks kann der Ausheizvorgang gestoppt werden, sodass die Desorption während des Abkühlens immer weiter abnimmt und der Druck immer weiter abfällt.

Abbildung 4.8 zeigt die Partialdrücke, aufgenommen mit dem QMS des Hauptrezipienten eines solchen Aufheiz- und Abkühlvorgangs.

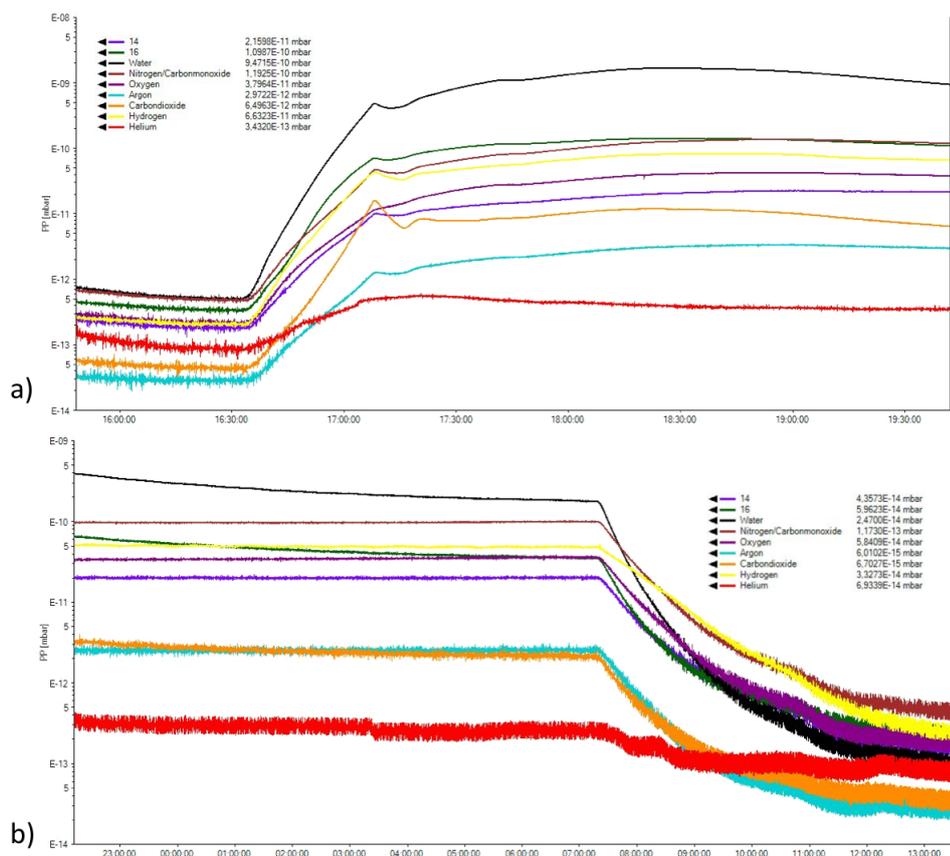


Abbildung 4.8: Mit dem QMS im Januar 2019 aufgenommene Partialdrücke der Hauptkammer. **a)** Der Einschaltvorgang des Ausheizens auf 130 °C, **b)** der Abkühlvorgang. Im Inneren der Hauptkammer waren alle Einbauten (Jetteile, Spektrometer, Detektoren) verbaut.

Die XUHV-Versuche wurden in insgesamt vier Testreihen durchgeführt:

1.) Juli 2016 - August 2016 (Abb. 4.9)

- mit 2-stufigem Jet, ohne Spektrometer
- Temperatur bis 140 °C, bestes Vakuum: $3,9 \cdot 10^{-11}$ mbar

2.) November 2016 - Februar 2017 (Abb. 4.10)

- ohne jegliche Einbauten (blindgeflanscht)
- Temperatur bis 160 °C, bestes Vakuum: $1,45 \cdot 10^{-11}$ mbar

3.) Oktober 2017 - Dezember 2017 (Abb. 4.11)

- mit 2-stufigem Jet, mit eingebautem Spektrometer und Detektoren
- Temperatur bis 130 °C, bestes Vakuum: $4,1 \cdot 10^{-11}$ mbar

4.) Oktober 2018 - Januar 2019 (Abb. 4.8)

- Tests mit 3-stufigem Jet, Piezo-Aktuatoren, Spektrometer, Detektoren, Kammerventilen

- Temperatur bis 130 °C, bestes Vakuum: $1,4 \cdot 10^{-11}$ mbar

Zwischen diesen Testreihen wurden immer wieder Verbesserungen am Vakuumsystem vorgenommen. Im Vorvakuumssystem wurde eine zusätzliche Kompressionsstufe mit Turbomolekularpumpe eingebaut, kleinere Lecks konnten beseitigt werden und eine fehlerhafte Gehäusedichtung an einer Turbomolekularpumpe der Hauptkammer konnte ausfindig gemacht und getauscht werden. Zudem wurden weitere Teile montiert sowie der Ausheizvorgang und die Verteilung der Heizleistung verbessert.

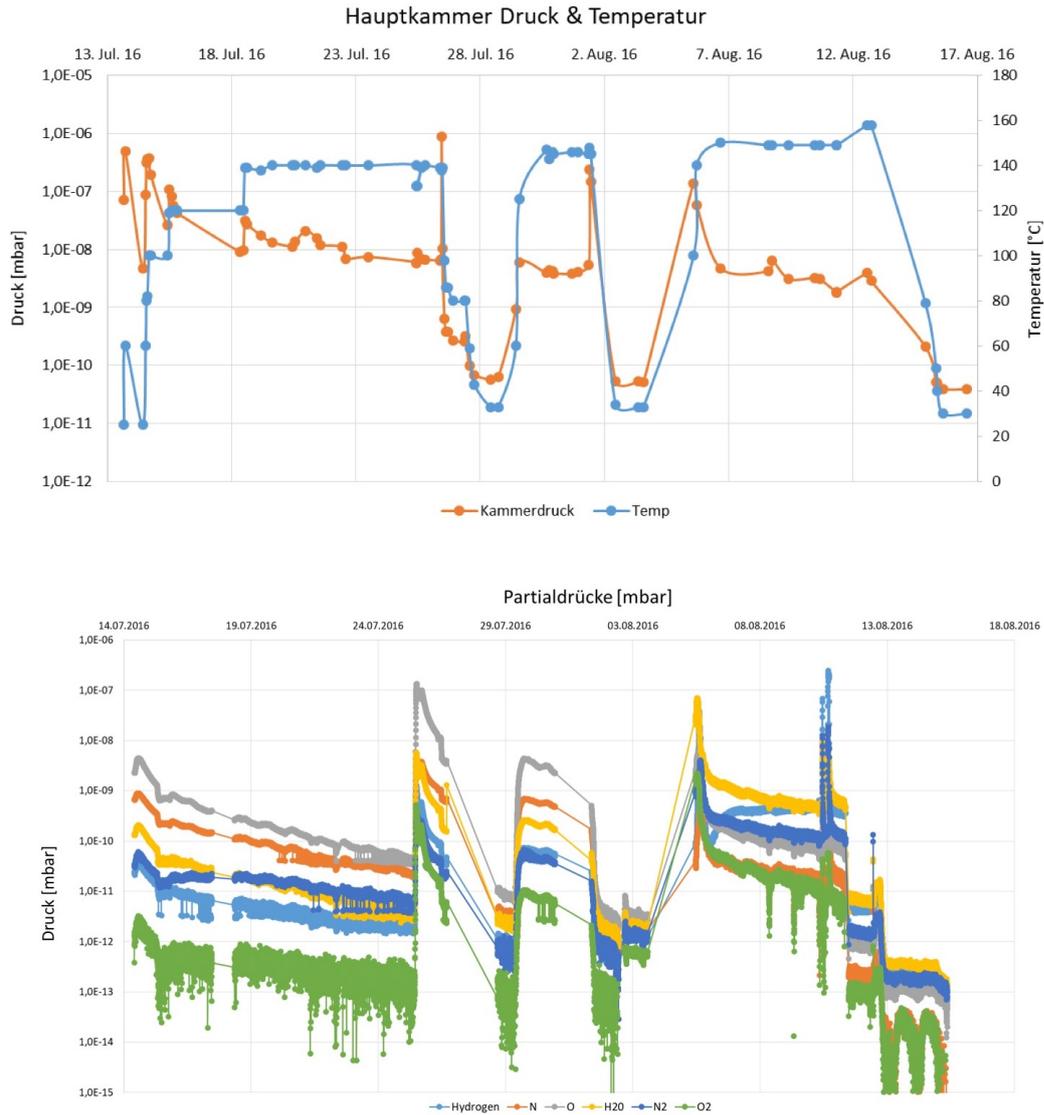


Abbildung 4.9: Erste Vakuumtestreihe. Das obere Diagramm stellt die notierten Temperaturen und den von der Messzelle (Extraktorröhre) abgelesenen Hauptkammerdruck dar. In der unteren Grafik sind die vom QMS aufgenommenen Partialdrücke der wichtigsten Restgase (Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Wasser) dargestellt.

In der ersten Messreihe (siehe Abb. 4.9) wurde insgesamt drei Mal ausgeheizt und abgekühlt. Beim ersten und zweiten Abkühlvorgang wurde zunächst die NEG-Pumpe aktiviert (steiler Anstieg im Kammerdruck) und darauf folgend gleichzeitig die Heizung von Kammer und Getterpumpe abgeschaltet. Temperatur und Druck fallen hierbei steil ab, bis sich der Enddruck und die Umgebungstemperatur einstellen. Nach dem dritten Abkühlen ist jedoch gut zu erkennen, dass nach dem Aktivieren der Getterpumpe die Gesamttemperatur der Kammer auf ca. 80 °C für ca. 24 Stunden gehalten wurde und danach die Heizung abgeschaltet wurde. Es stellte sich hierbei ein niedrigerer Enddruck von $3,9 \cdot 10^{-11}$ mbar als bei den vorherigen Zyklen ein ($5,5 \cdot 10^{-11}$ mbar).

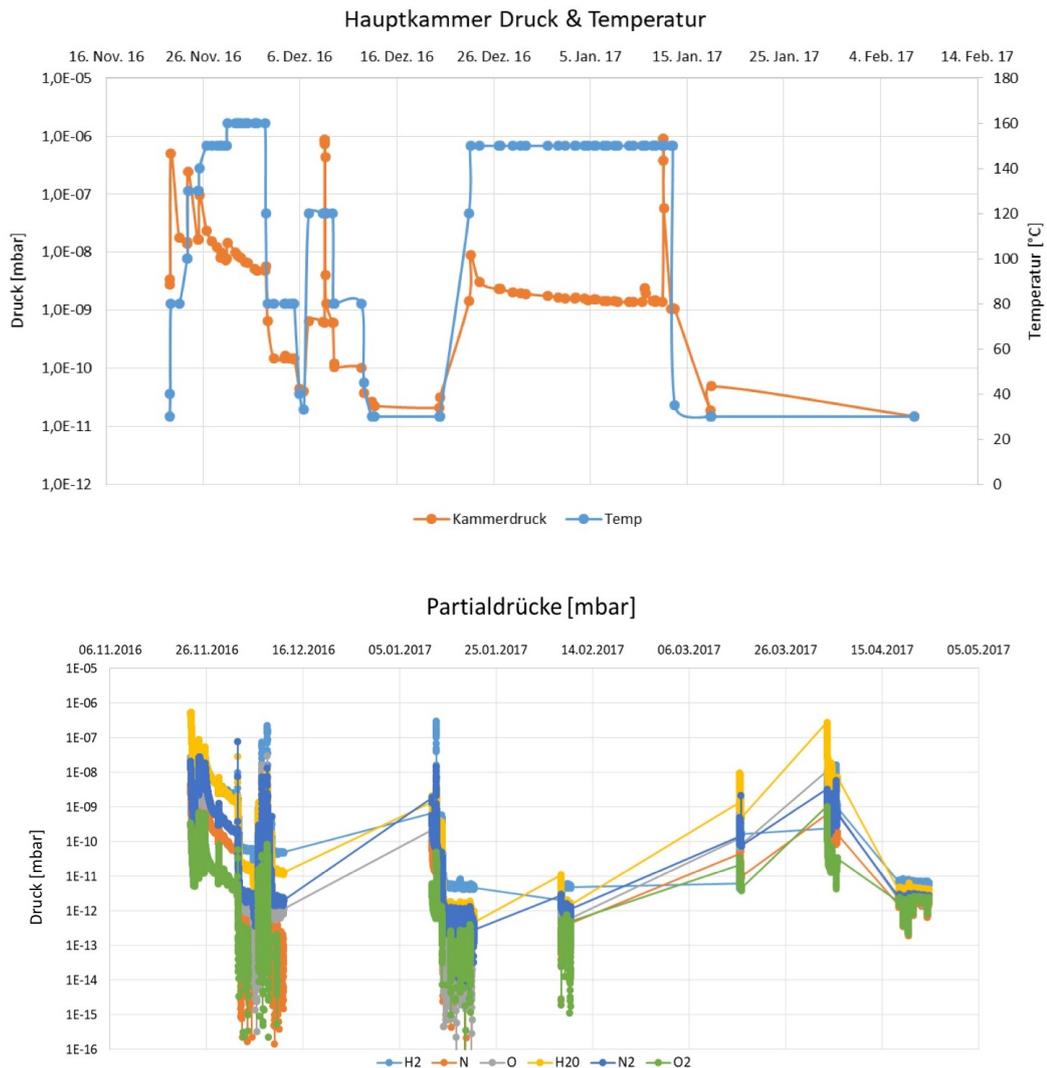


Abbildung 4.10: Zweite Vakuumtestreihe. Die Hauptkammer wurde ohne Einbauten mit Blindflanschen versehen und über zwei Wochen auf 160 °C ausgeheizt. Es konnte ein Endvakuum von $1,45 \cdot 10^{-11}$ mbar erzielt werden. Das QMS wurde über über den langen Zeitraum zeitweise aus- und wieder eingeschaltet (siehe untere Grafik).

In der zweiten Testreihe (siehe Abb. 4.10) wurden alle Einbauten entfernt, die Hauptkammer mit Blindflanschen versehen und die Ausheiztemperatur erhöht. Dies diente dem Ermitteln des niedrigsten, mit dieser Pumpenkonfiguration erreichbaren Enddrucks. Dieser ist nun allein von der Materialzusammensetzung der Edelstahlbauteile limitiert. Hierbei erstreckte sich eine lange Ausheizperiode auf über zwei Wochen.

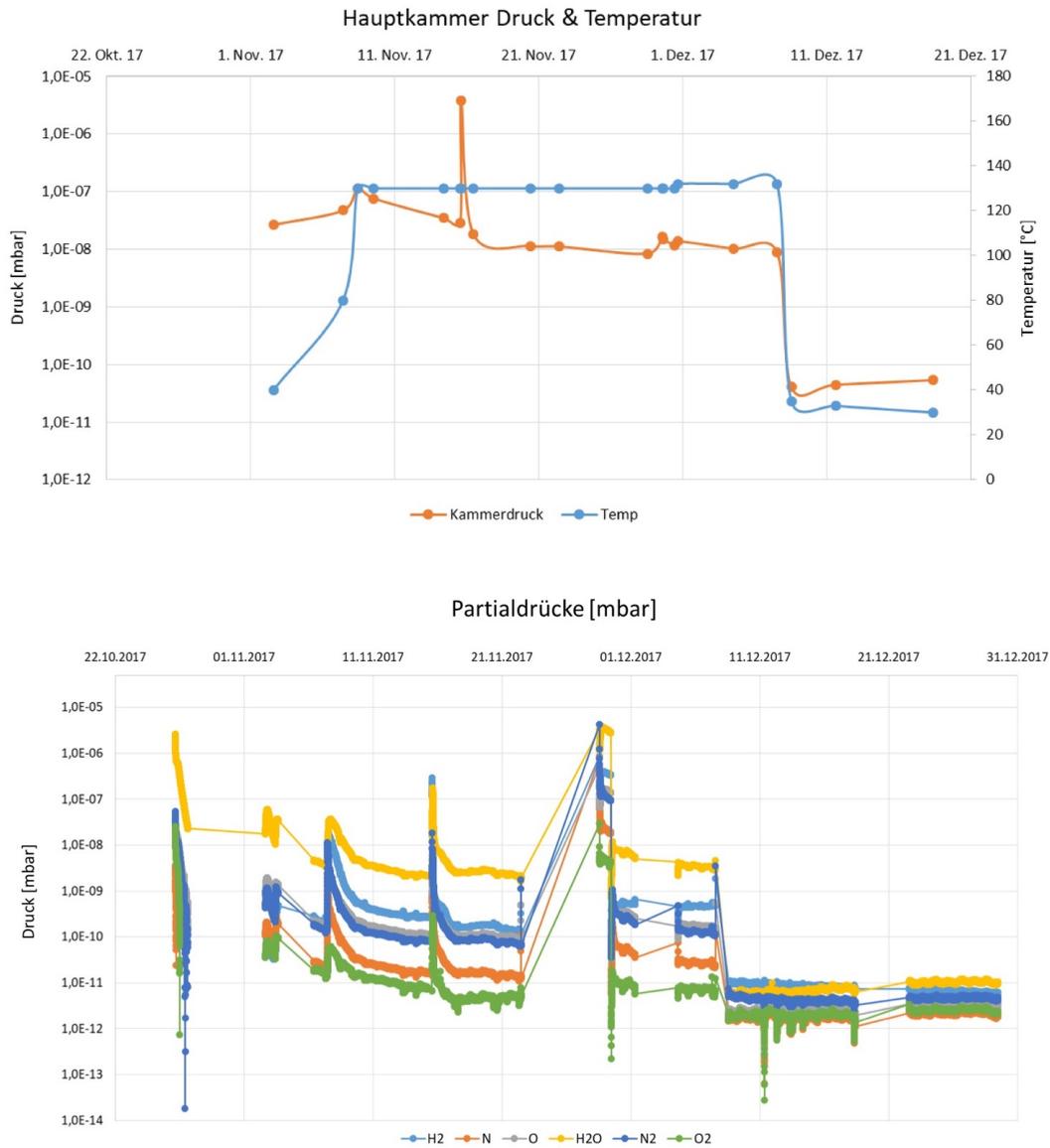


Abbildung 4.11: Dritte Vakuumtestreihe: Hier sind bereits alle nötigen Einbauten in der Hauptkammer wie Jetteile und das Spektrometer montiert. Die NEG-Pumpe wurde diesmal während des Ausheizens aktiviert.

Eine Dritte Vakuumtestreihe wurde im Anschluss mit allen Einbauteilen durchgeführt (Abbildung 4.11), wobei erwartungsgemäß ein leicht höherer Enddruck erzielt wurde.

Die finale Testreihe kurz vor der Messkampagne am European XFEL wurde unter nach diverser Umbaumaßnahmen durchgeführt. Zwischenzeitlich musste am Hauptrezipienten eine Schweißnaht erneuert werden, worauf dieser einem mehrstufigen Reinigungsvorgang unterzogen wurde. Zudem wurden alle Jetteile vor der Montage erneut mehrfach gereinigt. Auch alle Spektrometerteile wurden mittels mehrerer Ultraschall-Reinigungsbädern von möglichen Ablagerungen befreit. Die Reinigung in Ultraschallbädern diente neben der Entfernung grober Verschmutzungen auch dem Entfetten der Bauteile. Hierzu wurden spezielle Ultraschallreiniger mit Tensiden (TICKOPUR R30) insbesondere für die empfindlichen Materialien (Aluminium, Bronze, Kupfer) verwendet. Kleinere Verschmutzungen an Edelstahlteilen konnten mit Aceton entfernt werden.

Ein anschließendes Reinigungsbad mit deionisiertem Wasser sorgte für die Entfernung der Reinigungsmittel.

Die Endmontage aller Teile fand zudem unter Reinraumbedingungen statt. Das Berühren der Bauteile durfte hier nur noch mit Handschuhen erfolgen.

Nach dem Zusammenbau aller Komponenten wurde beim anschließenden Ausheizvorgang zusätzlich die Heizleistung erhöht. Schließlich konnte so ein Vakuum von $1,4 \cdot 10^{-11}$ mbar erzielt werden.

4.2 EXPANSION UND TARGETPRÄPARATION

Entscheidend für das Gelingen eines COLTRIMS-Experimentes an einem Freielektronen-Laser ist neben dem sehr guten Vakuum eine regulierbare Targetdichte und einstellbare Targetausdehnung (siehe Kap. 4.1.1). Andernfalls würden zu viele Teilchen bzw. Restgasteilchen im Fokusbereich des XFEL-Strahls ionisiert werden, was eine Zuordnung der Fragmente auf den Detektoren erschwert bzw. unmöglich macht. Damit die Targetdichte sowohl in der richtigen Größenordnung liegt als auch an das jeweilige Experiment anpassbar ist, muss das Target in mehreren differentiell gepumpten Vakuumsektionen präpariert und in seiner räumlichen Ausdehnung begrenzt werden. In den folgenden Abschnitten sind die Anforderungen und die Umsetzung des Gasjet-Systems beschrieben, welches sicherlich in dieser Form für einen COLTRIMS-Aufbau einzigartig ist.

4.2.1 Mehrfach differentiell gepumpte Gasstrahlen

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, lässt sich ein „kalter Gasstrahl“ aus einer Überschallexpansion erzeugen, indem man mittels Skimmerblenden einen Teil der MACH-Scheibe selektiert. Möchte man also ein Target präparieren, welches den Anforderungen eines Experiments mit Röntgenlasern entspricht, so benötigt man wie eingangs berechnet einen Targetdruck von ca. $1,2 \cdot 10^{-7}$ mbar bei einem Strahldurchmesser von ca. 100 μm .

Somit galt es die folgenden Anforderungen an das Molekülstrahl-System zu erfüllen:

- größtmögliche Variabilität in der Länge des Systems. Für niedrige Targetdichten bei kleinem Targetvolumen wird circa ein Meter Länge zum Kollimieren des Strahl benötigt - für hohe Targetdichten bei kleineren Photonenströmen jedoch eine sehr kurze Strecke von ca. 10 cm.
- das Vakuum der Hauptkammer darf nicht durch die Kollimation des Gasjets beeinträchtigt werden. Wird ein Gasstrahl in seiner räumlichen Ausdehnung beschnitten, so entsteht in dieser Vakuumsektion ein Gasanfall. Daher wurden mindestens drei differentiell gepumpte Sektionen geplant. Zudem muss jede dieser Sektionen mit ausreichender Pumpleistung versehen werden können.
- zwischen den Jetsektionen und zwischen den Sektionen und der Hauptkammer dürfen keinerlei Lecks oder Ausgasungen entstehen - der angestrebte Hauptkammerdruck von $1 \cdot 10^{-11}$ mbar darf nicht beeinträchtigt werden.
- der Gasstrahl muss nah am Eintritt zur Targetkammer mit verstellbaren Blenden angepasst werden können. Hiermit kann im Experimentierbetrieb die Targetdichte reguliert werden. Dies wurde durch vier spezielle UHV-taugliche Piezoaktuatoren ermöglicht, welche Blenden im Vakuum bewegen und von außen elektronisch bedient werden können (s.u.).

- Umbauarbeiten am Jet- oder Düsensystem, z.B. Wechsel einer Düse oder Umbau der Kollimationslänge müssen ohne ein Belüften der Hauptkammer möglich sein, da ein weiterer Evakuierungs- und Ausheizvorgang von ca. zwei Wochen Dauer während einer Messzeit nicht möglich ist.

Alle diese Eigenschaften konnten anhand des speziellen Designs der Hauptkammer, welche Platz für den Einbau verschiedener Jetstufen ermöglicht, umgesetzt werden. In Abbildung 4.4 ist dies bereits sehr gut ersichtlich. An das DN300-CF Hauptrohr der Targetkammer wurde nicht wie üblich ein DN250-CF oder DN200-CF Stutzen für die Montage einer zylindrischen Expansion gesetzt (siehe Abb. 2.3), sondern ein quaderförmiges, kastenartiges Volumen angeschweißt.

Abbildung 4.12 zeigt Fotografien von dessen Atmosphären- und Vakuumseite.

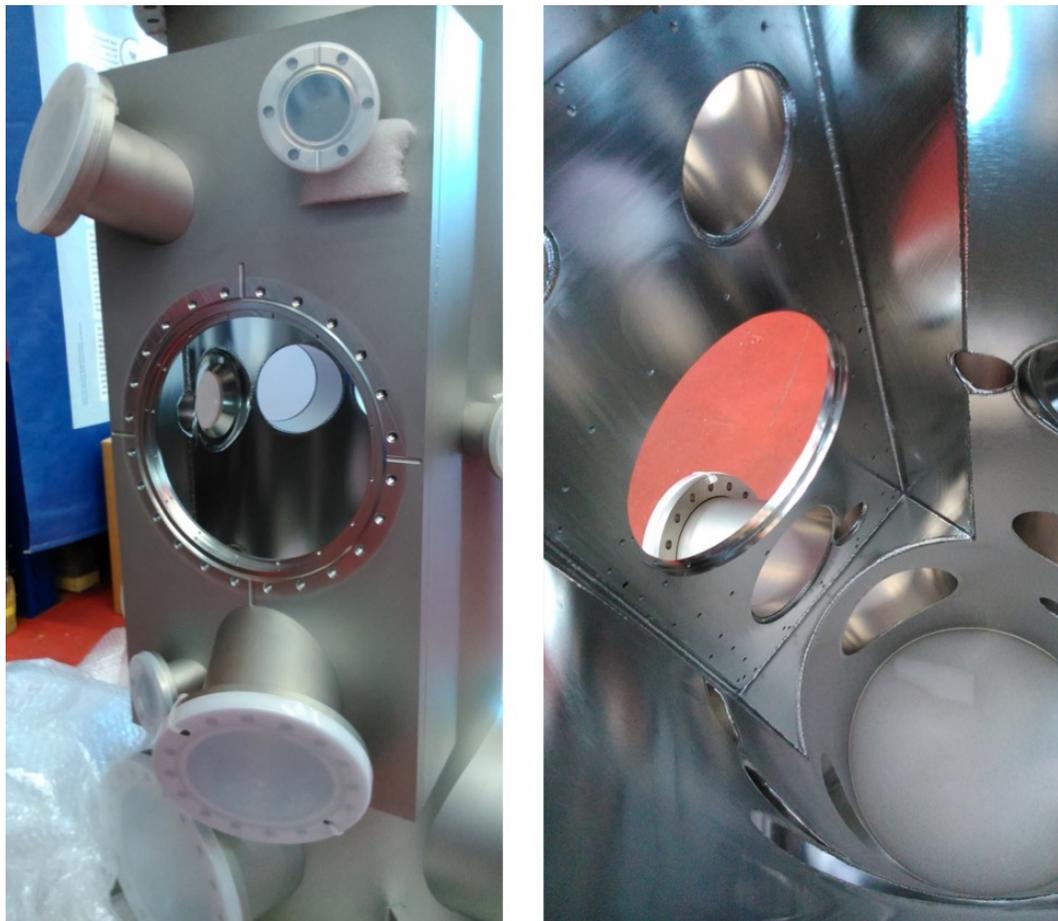


Abbildung 4.12: Fotografien der Expansionsseite. **Links:** Atmosphärenseite mit direkt eingefrästem DN200-CF Flansch für die davor liegende Expansionsstufe sowie den oberhalb und unterhalb davon angebrachten Pumpstutzen für die vorletzte und letzte Expansionsstufe. **Rechts:** Die Innenseite der Kammer. Diese ist elektropoliert worden. Die Innenseite der großen Planfläche wurde als große Dichtfläche ausgearbeitet. Die Schweißnähte der Stutzenabgänge sind dafür versenkt ausgeführt worden.

Auf der Innenseite dieser Planfläche, welche die Anforderungen einer Vakuumdichtfläche erfüllt, können nun verschiedene Körper montiert werden, in welchen sich die differentiellen Jetsektionen befinden. Durch die großen Rohrstutzen, welche

in die Planfläche integriert sind, lassen sich ein- oder zwei verschiedene Vakuumbereiche effektiv mit bis zu 300 l/s Saugvermögen pumpen. Es sind vakuumseitig eine Vielzahl von Bohrungen vorhanden, welche den einfachen Einbau diverser Bauteile ermöglichen. Diese Konstruktion bietet den Vorteil, dass keine fest in der Kammer verschweißten Teile verbaut werden mussten, welche nicht mehr zurückgebaut und daher nicht abwärtskompatibel wären. Zudem konnte durch den atmosphärenseitig direkt eingefrästen CF200 Flansch die Verbindung der Jetstufen zur Expansionskammer über eine CF-Verbindung erfolgen. Dies garantiert eine perfekte Abdichtung, insbesondere hinsichtlich des Ausheizvorgangs, da an dieser Stelle Kupferdichtungen verwendet werden können. An einem eingearbeiteten, schmalen Falz besteht die Möglichkeit der Montage einer weiteren Jetstufe, welche beim Einbau atmosphärenseitig zugänglich ist.

Möchte man einen kurzen, sehr dichten Gasjet zusammenstellen, so ist diese zuletzt genannte Sektion die erste Expansionsstufe, auf welche maximal noch zwei weitere Stufen folgen können. Diese Anordnung ist in Abbildung 4.13 dargestellt:

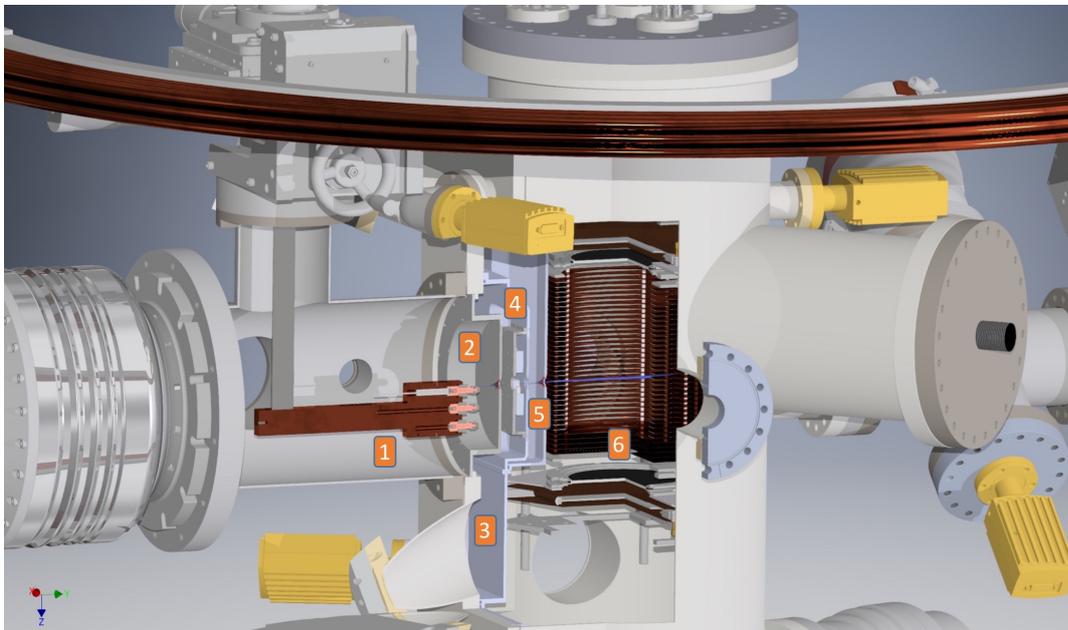


Abbildung 4.13: Schnittmodell des Jetsystems in dreistufiger, sehr kurzer Ausführung, welches die Kompaktheit der Expansionsstufen erkennen lässt. **1:** Expansionskammer mit He-Durchflusskryostat und Düsenhalterung. **2:** Halterung für ersten Skimmer (1. Jetstufe), zylindrisch im CF200 Flansch montiert. **3:** Pumpstutzen für zweite Expansionsstufe mit 100 mm Durchmesser. **4:** vier Piezoaktuatoren auf separater Halterung in der zweiten Jet-Sektion montiert. Die vier beweglichen Blenden dienen der Anpassung des Gasjets. **5:** dritte Expansionsstufe, welche auf der zweiten Expansionsstufe direkt aufgesetzt ist. Sie ist so geformt, dass sie mit der Geometrie der Batman120L-Hexanode zusammen passt. **6:** Spektrometer mit Detektoren.

Die erste Expansionsstufe wurde mit einem großen Querschnitt (ca. 200 mm) für maximale Jet-Leistung versehen und kann somit die Saugleistung der großen Turbomolekularpumpe voll ausnutzen. Die in Abbildung 4.13 dargestellten zweiten und dritten Sektionen der Expansion wurden zweiteilig hergestellt, sodass die dritte

ANMERKUNG:
Im Folgenden
wird die Num-
merierung
dreier Jetstufen
(Abb. 4.13)
verwendet.

Stufe auch entfallen kann. Die hierzu aus Aluminium gefrästen Körper bieten eine perfekte Passform für die Planfläche und können durch die Verwendung einer Vielzahl von Bohrungen und Schrauben sowohl mit O-Ringen gedichtet werden, als auch an die Edelstahl-Planfläche mit großem Anpressdruck gedichtet werden. Hierdurch kann auf die temperaturempfindlichen und hierfür nur bedingt geeigneten FKM-Dichtungen ganz verzichtet werden.⁴ Es wurde bei der Konstruktion darauf geachtet, hier keine virtuellen Lecks zu generieren, sodass alle Bohrungen und insbesondere die O-Ring-Nuten mit Ausgaskanälen versehen wurden.

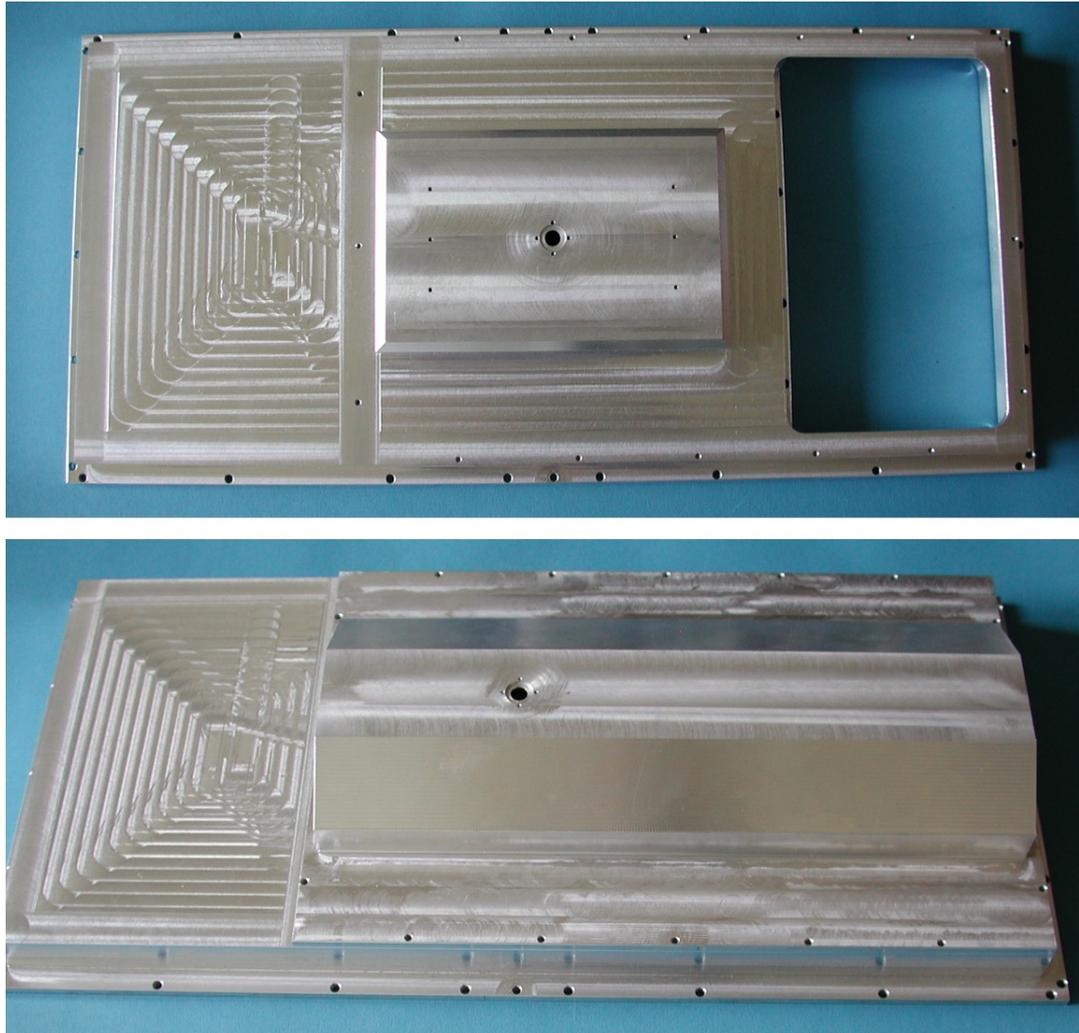


Abbildung 4.14: Fotografien der Jetsektionen der zweiten und dritten Jetstufe bzw. vorletzter und letzter Stufe. **Oben** ist der Aluminiumkörper der zweiten Stufe dargestellt, **unten** beide Stufen zusammengesetzt. Im zentralen Loch kann ein Skimmer montiert werden. Die zweite Stufe bietet die Möglichkeit der Montage der Piezo-Aktuatoren. Die Pumpwirkung der dritten Stufe wird durch die große Aussparung in der zweiten Stufe ermöglicht (oberes Bild, rechts).

⁴ Es wurden ebenso Tests mit Zinn-Schnurdichtungen durchgeführt, welche gleichfalls montiert werden können.

Alle Stufen der Expansion bieten die Möglichkeit, Skimmer oder Lochblenden zu montieren. Es ist zudem machbar, den Aluminiumkörper der zweiten Jetstufe um 180° verdreht einzubauen - hierdurch können die Pumpleistungen der zweiten und dritten Expansionsstufe getauscht werden.

Piezo-Aktuatoren/ motorisierte Schlitzblenden

Eine Besonderheit stellt die Verwendung von Piezo-Aktuatoren zur räumlichen Einstellung und somit zur Targetflächendichtebegrenzung des Gasjets dar. Diese vier Linear-Aktuatoren vom Typ *SmarAct SLC-1720* bewegen vier auf ihnen montierte Blendenbleche, welche in den Gasstrahl hineingefahren werden können. Die Piezoantriebe haben extrem kompakte Ausmaße ($22 \times 17 \times 9$ mm) und können somit direkt in der zweiten (bzw. vorletzten) Jetsektion im Vakuum verbaut werden. Da die genaue räumliche Position des Gasjets nicht bekannt ist, mussten vier dieser Motoren jeweils gegenüberliegend angebracht werden, sodass die Blendenbleche überlappen können und so eine entsprechende rechteckige Öffnung entsteht (siehe Abb. 4.15).

Da die Fokusgröße des XFEL nur wenige Mikrometer beträgt, müssen die Aktuatoren zu entsprechender Präzision fähig sein. Sie besitzen auf ihrem Fahrweg (12 mm) eine Wiederholgenauigkeit von ± 25 nm. In einer Raumrichtung ist die maximale Positionsungenauigkeit also lediglich 50 nm. Erreicht wird dies durch den Betrieb der Linearmotoren im so genannten *Closed-Loop-Modus*. Hierbei wird die tatsächliche Position des Motors nicht anhand der bereits gefahrenen Schritte ermittelt, sondern absolut über eine Positionsabfrage- und Rückmeldung eines Encoders⁵ gemessen. Somit regelt der Piezo-Aktuator seine Position selbstständig nach. Weitere Anforderungen an das Piezo-Aktuatorensystem waren zusätzlich die UHV-Tauglichkeit, welche durch den Einsatz einer ungeschmierten Lagerung der bewegten Schlitten realisiert werden konnte. Ebenso Vorgabe waren eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 130°C während des Ausheizvorganges sowie die Verwendung von unmagnetischen Materialien, da sich die Motoren sehr nah an der Targetzone befinden.

⁵ Der Encoderstreifen befindet sich unter dem beweglichen Schlitten des Aktuators. Die Positionsabfrage geschieht mittels eines optischen Verfahrens.

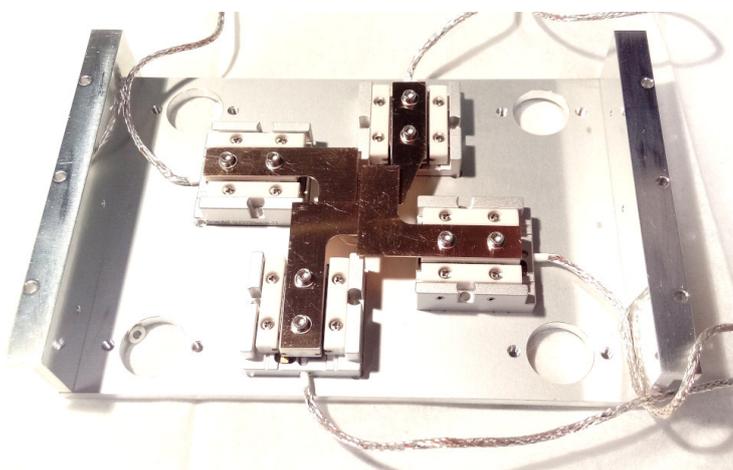
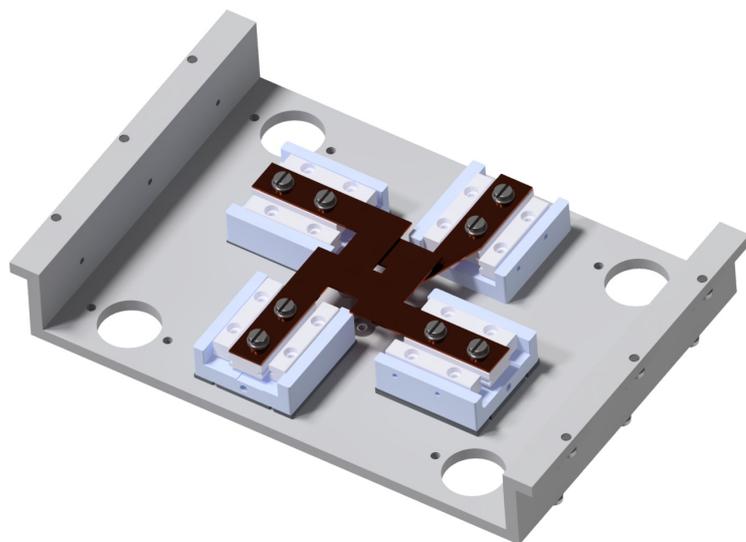


Abbildung 4.15: Die vier Piezo-Aktuatoren auf deren Halteplatte montiert. **Oben:** CAD-Modell, **unten:** Fotografie des fertigen Teils. Die vier Motoren sind jeweils 0,6 mm in ihrer Höhe versetzt montiert, sodass sich die vier Blenden (kupferfarben) nicht berühren können. Das System kann als eine Einheit aus der zweiten Jetstufe entnommen werden.

Piezo-Aktuatoren und der Hohlkörper der Jetblende der zweiten Stufe wurden optimal auf einander abgestimmt, sodass die vier Motoren sehr einfach bei Bedarf entnommen werden können. Diese Konstruktion wurde bewusst so gewählt, um einen möglichen Gasanfall, welcher durch die den Gasjet berührenden Blenden hervorgerufen werden kann, zur Hauptkammer hin zusätzlich differentiell pumpen zu können. Somit kann (warmes, ungerichtetes) Targetgas, welches in der vorletzten Stufe entsteht sofort in dieser abgepumpt werden oder, bewegt es sich durch Rückströmung, höchstens bis zur letzten differentiellen Jetstufe vordringen. Das Vakuum in der Targetkammer kann so nicht durch diffus strömendes Targetgas beeinflusst werden.

Die zweite Jetstufe bietet die Möglichkeit, die Halterung inklusive der Aktuatoren zu montieren oder diese durch einen Skimmer oder eine Lochblende zu ersetzen.

Dies ist sehr einfach möglich, da diese Stelle gut zugänglich ist, da die erste Jetstufe sehr einfach atmosphärenseitig demontiert werden kann (siehe Abb. 4.16).

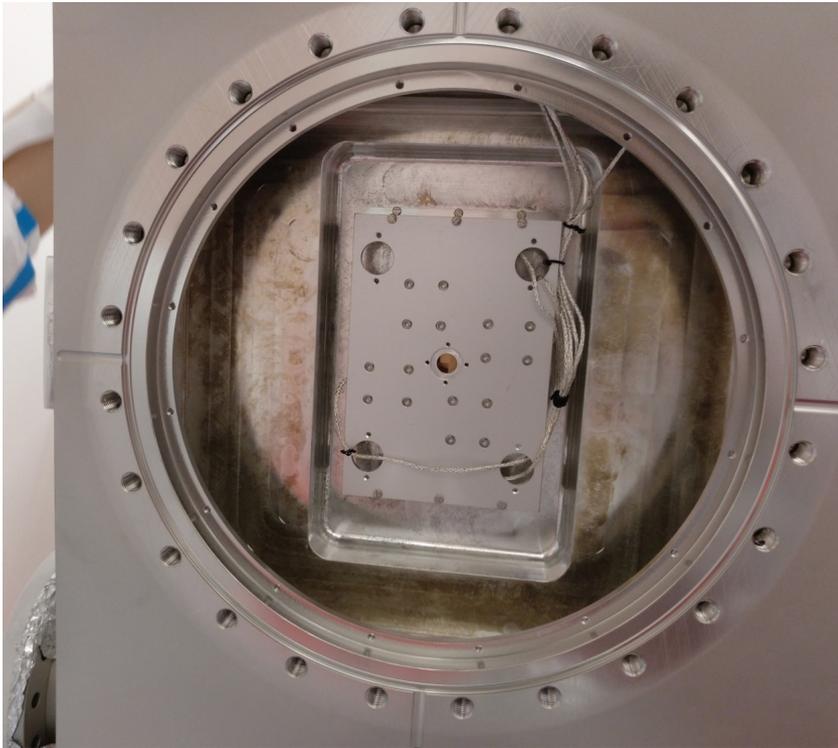


Abbildung 4.16: Fotografie der fertig montierten Piezo-Aktuatoren in der zweiten Jetstufe. Blick von außen in Ausbreitungsrichtung des Gasjets. Die erste Jetstufe wird von dieser Seite aus an dem schmalen, innenliegenden Falz mit 16 Schrauben montiert.

Ebenfalls von Interesse war die Beschaffenheit der Blenden selbst. Da diese von den Aktuatoren im sub-Mikrometerbereich verschoben werden, sollte die den Gasstrahl berührende Kante dieser Bauteile eine Oberflächengüte ähnlicher Größenordnung aufweisen. Dies ist von Bedeutung, da bei einer getrennten Ansteuerung der Achsen sich lediglich eine Dimension verändern soll - somit muss die Kante so eben wie möglich sein. Zudem sollte das Blendenmaterial eine Stärke von 0,5 mm aufweisen, möglichst leicht und dabei verwindungssteif sein, gute UHV-Eigenschaften besitzen und unmagnetisch sein. Um herauszufinden, welche Materialien sich hierfür eignen, wurde eine Testreihe durchgeführt.

Blechstreifen aus Aluminium, Bronze, Kupfer und Edelstahl wurden von der feinmechanischen Werkstatt an einer Kante mit verschiedenen Schleif- und Poliertechniken behandelt. Im Anschluss wurde die Oberfläche mit einem Digitalmikroskop *Keyence VHX* bei 1000-facher Vergrößerung beurteilt. Mit diesem Digitalmikroskop ist es möglich, mit Hilfe der Tiefenschärfe-Zusammensetzungsfunktion ein omnifokales Bild zu erstellen, mit welchem schließlich ein 3D-Bild erzeugt werden kann und eine Tiefenprofilierung der Oberfläche vorgenommen werden kann.

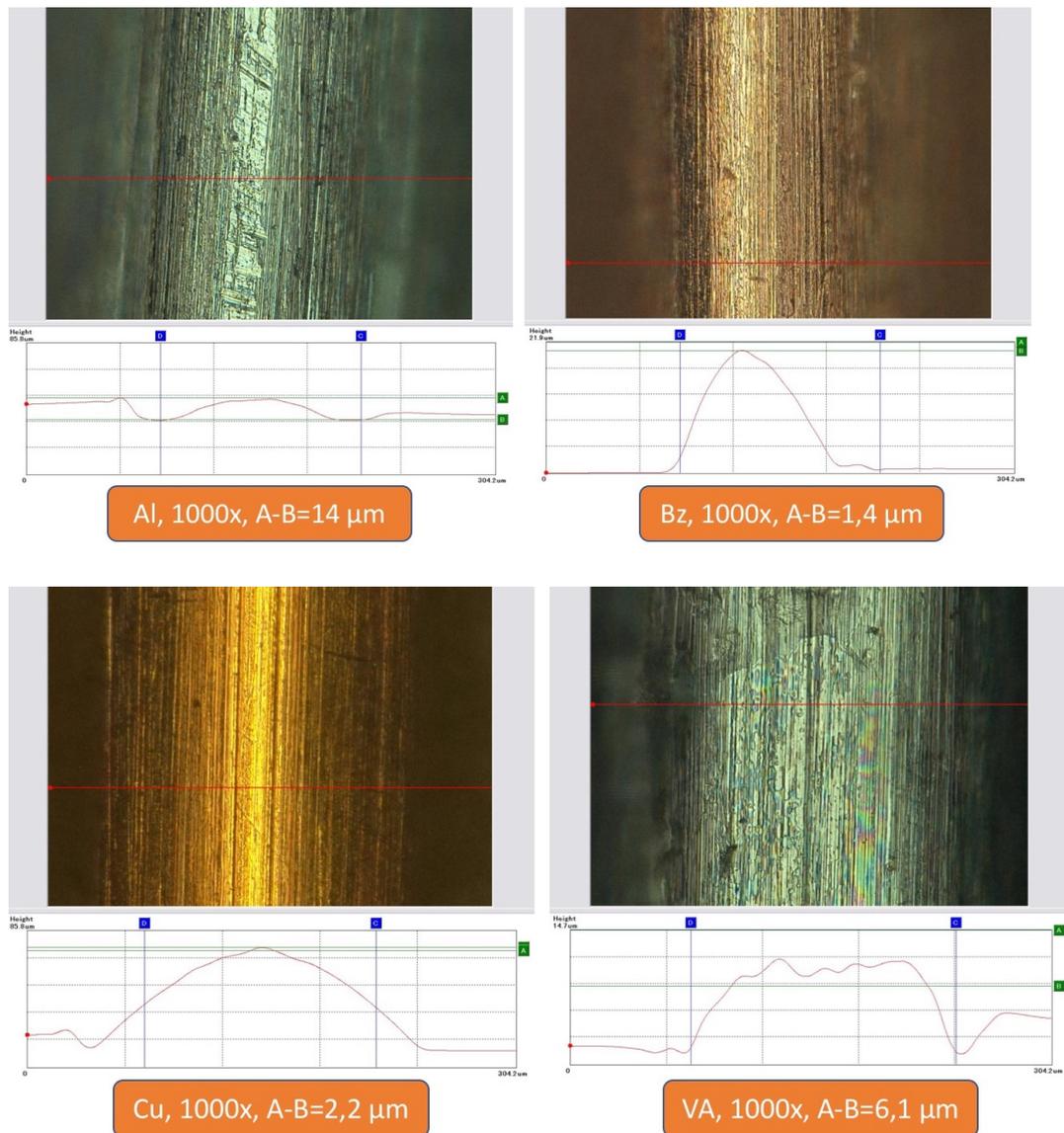


Abbildung 4.17: Tiefenprofilierung von vier verschiedenen Materialien. Aufgenommen mit einem Digitalmikroskop bei 1000-facher Vergrößerung.

Abbildung 4.17 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Hierbei wurde ein Bereich der Kante auf einer Länge von ca. 1 cm untersucht und dabei der Bereich zwischen Maximum und Minimum mit den Markern A-B des Mikroskops festgehalten. Diese Werte sind in Abb. 4.17 ebenfalls vermerkt. Daraufhin wurde Bronze als Material für die Herstellung der Schlitzblenden ausgewählt und diese schließlich gefertigt und verbaut.

4.2.2 Düsen- und He-Durchflussskryostatsystem

Um ein gut präpariertes Target erzeugen zu können, ist die erste Expansionsstufe von großer Bedeutung, da hier der Überschall-Gasstrahl durch Expansion ins Vakuum entsteht. Durch das Einleiten eines Gases unter hohem Druck (mehrere bar) ins Hochvakuum bildet sich ein gerichteter Gasstrahl, dessen interne thermische Bewegung nur wenige mK beträgt, und daher als „kalter Gasstrahl“ bezeichnet wird (siehe Kap. 2.3). Alle darauffolgenden Jetstufen dienen lediglich der geometrischen Veränderung und dem differentiellen Pumpen, damit der Gasstrahl ohne einen Gasanfall in der Targetkammer zu erzeugen, diese erreichen kann.

Die erste Expansionsstufe wurde darauf ausgelegt, eine Vielzahl verschiedener Targets präparieren zu können. Dabei sollte es insbesondere möglich sein, einen weiten Bereich von Targetdrücken bzw. Targetdichten realisieren zu können. Große Targetdichten im Falle eines kurzen dreistufigen Jetsystems, welche z.B. an einer Synchrotronanlage gebraucht werden, damit es zu entsprechend vielen Reaktionen in der Wechselwirkungszone kommt, können nur mit entsprechend großer Pumpleistung erzielt werden. Das Gas wird hierbei mit bis zu 50 bar in die Expansionskammer geleitet und erzeugt dort einen hohen Gasanfall. Lediglich ca. 1-2 % dieses Gases gelangen jedoch durch den ersten Skimmer hindurch - der Rest strömt am Skimmer vorbei und verteilt sich diffus im gesamten Expansionsbereich.

Die Turbomolekularpumpe dieser ersten Expansionsstufe muss in der Lage sein, diesen enormen Gasanfall (bis zu $20 \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$) dauerhaft abpumpen zu können und dabei das Vakuum konstant aufrecht zu erhalten. Denn geschieht dies nicht und der Druck steigt in der Kammer über einen Wert von ca. $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$, ist aufgrund der vielen vorherrschenden Restgasteilchen keine freie Expansion des Gases mehr möglich (siehe auch Kap. 2.3). Diese hohe Pumpleistung kann mittels des freien Rohrdurchmessers von 200 mm in der ersten Expansionsstufe des Experiments gewährleistet werden - sowohl im Falle des kurzen dreistufigen Jets (siehe Abb. 4.13) als auch im vierstufigen System (siehe Abb. 4.2) ist dies gegeben.

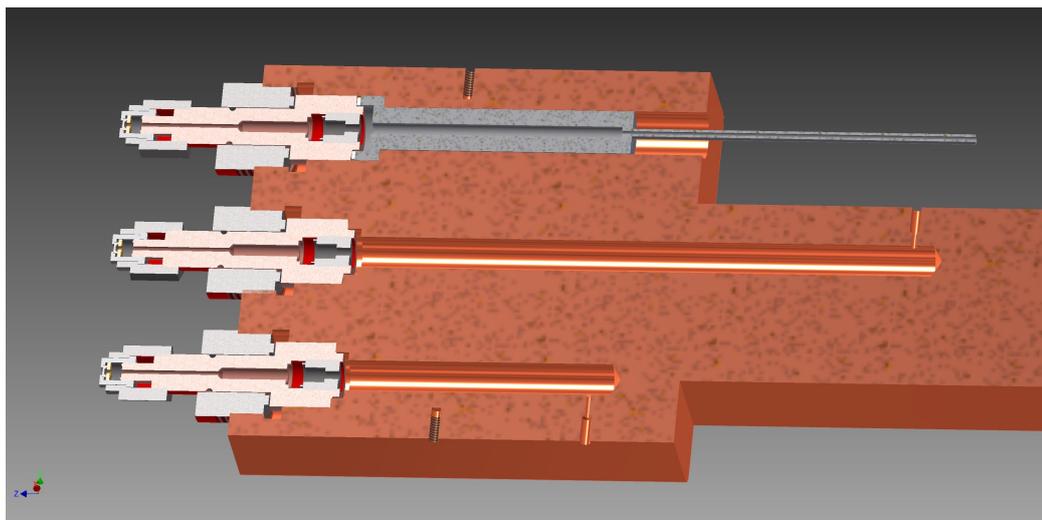


Abbildung 4.18: Schnittmodell des dreifachen Düsenhalters aus Reinkupfer. Die mittlere Düse hat eine besonders lange Zuleitung für ein Vorkühlen oder Wärmen des eingelassenen Gases, die obere Düse ist mit einem Edelstahlinsert ausgerüstet.

Für eine fest installierte Experimentierstation einer Beamline musste der Aufbau der Expansion ebenfalls für die verschiedensten zu untersuchenden Substanzen ausgelegt werden. Insbesondere sollte ein einstellbarer Temperaturbereich von 5-500 K an der Düse möglich sein. Hierzu wurde ein Helium-Durchfluss-UHV-Kryostat *Janis ST-400UHV* verbaut. Dort kann durch ein doppelwandiges Edelstahlrohr flüssiges Helium mit einer Temperatur von 4 K bis zu einem Kaltkopf im Vakuum geleitet werden. Hieran ist der aus Reinkupfer gefertigte Düsenhalter (Abb. 4.18) befestigt, welcher für eine optimale Wärmeleitung sorgt. Für eine Temperaturstabilisierung ist eine Gegenheizung verbaut, welche über mehrere Siliziumdioden-Temperaturfühler und einen PID-Regler präzise gesteuert werden kann. Mittels dieser Gegenheizung ist es ebenso möglich, die Düsen deutlich über Raumtemperatur auf fast 500 K zu heizen.

Der Düsenhalter trägt drei getrennte Düsenanordnungen in denen jeweils Düsen verschiedener Durchmesser eingebaut werden können. Somit kann während des Experimentierens und ohne Belüften einer Sektion auf eine andere Düse „umgeschaltet“ werden. Dies ist möglich, da sich der Kryostat auf einem XYZ-Manipulator befindet, welcher somit ein Verfahren der Düsen ermöglicht. Der speziell für dieses Experiment entworfene Düsenhalter bietet viele verschiedene Möglichkeiten.

Es können zum Beispiel drei Düsen unterschiedlicher Lochgrößen verbaut werden, um die Leistung des Gasjets in Bezug auf die verwendete Targetsubstanz optimal auszunutzen zu können. Jede der Düsen besitzt eine eigene Gasdurchführung nach Atmosphäre und kann individuell mit Targetsubstanzen beschickt werden. Der mittlere der drei Düsenanschlüsse besitzt eine besonders tiefe Bohrung, durch welche das eingeleitete Gas strömen muss, bis es zur Düse gelangt - dies dient der Temperaturanpassung des Gases (siehe Abb. 4.18). Die oberste Zuleitung wurde für die Verwendung von korrosiven oder reaktiven Gasen und Flüssigkeiten ausgelegt. Da für solche Substanzen Kupfer weniger geeignet ist, wurde ein Edelstahlinsert

konstruiert, welcher in den Kupferhalter passgenau eingesetzt werden kann. Das Gas strömt durch die Gaszuleitung (ebenfalls aus Edelstahl) in diesen Einsatz, welcher durch den direkten Kontakt mit dem Kupfer gut temperaturstabilisiert werden kann. Die Düse ist in den Halter gleichartig wie in den anderen Positionen eingeschraubt - die Verbindung und Abdichtung des Edelstahleinsatzes wird mit einer PTFE-Dichtung realisiert. Im Falle einer Verunreinigung dieser Zuleitung kann diese gemeinsam mit dem Edelstahleinsatz ausgebaut und separat z.B. im Ultraschallbad gereinigt werden. Ein drahtförmiger Heizleiter (*Thermocoax*) ist ebenso an dieser Gaszuleitung verbaut, um diese bei einer Erwärmung auf gleichbleibender Temperatur zu halten, sodass es z.B. nicht zur unerwünschten Kondensation einer Substanz kommt. Die Kontrolle wird hierbei ebenfalls mit einem PID-Regler gesteuert (siehe Kap. A.2), welcher eine Kleinspannung eines Labornetzgerätes zur Stromversorgung der Heizleitung verwendet (*Jetcon2000*).

Atmosphärenseitig ist die Gaszuleitung wie auch ein Edelstahlreservoir für die Zufuhr der Messsubstanz ebenfalls mit Heizbändern ausgestattet. Somit kann diese komplette Gaszuleitung innerhalb wie auch außerhalb der Expansionskammer geheizt und temperaturstabilisiert werden.

4.2.3 Jetkurven

Um quantitative Aussagen über die Güte eines Gasjets machen zu können, werden die so genannten „Jetkurven“ gerne als Vergleichswerte herangezogen. Hierbei werden abhängig vom an die Düse angelegten Vordruck, die Druckanstiege in verschiedenen Sektionen des Vakuumsystems notiert. Im Idealfall steigt der Druck in der Expansionskammer (hier verbleiben ca. 99 % des Gases) mit steigendem Vordruck sowie im zweiten und letzten Jetdump (hier sollen die verbleibenden 1 % des Gases abgepumpt werden). Andere Vakuumsektionen, insbesondere die Targetkammer, sollten keinen messbaren Druckanstieg verzeichnen. Im Realfall kommt es jedoch gelegentlich zu minimalen Druckanstiegen in gewissen Teilen der Apparatur, da der Gasjet nicht immer die Vielzahl an Skimmern und Blenden perfekt passieren kann und es daher in einem solchen Fall zu einem kleinen Gasanfall kommt.

Das Jetsystem wurde in verschiedenen Ausbaustufen aufgebaut und getestet. Dabei wurde es auf die Anforderungen der jeweiligen Messzeit angepasst. Es wurden drei Testreihen in unterschiedlichen Konfigurationen durchgeführt:

1.) September 2016, Vorbereitung SOLEIL-Synchrotron
 - zweistufiger Jet, kurze Anordnung: Skimmer, Skimmer
2.) Mai 2017, Vorbereitung BESSY-Synchrotron
 - dreistufiger Jet, kurze Anordnung: Skimmer, Blende, Skimmer
3.) Dezember 2018, Vorbereitung für European XFEL
 - vierstufiger Jet, lange Anordnung: Skimmer, Skimmer, Schlitze & Blende, Blende

Da es sich bei den Vakuummesszellen um Heißkathoden-Ionisationsvakuummeter handelt, muss die Ionisationswahrscheinlichkeit des vorwiegend gemessenen Gases mittels eines Korrekturfaktors berücksichtigt werden.

Die hierbei gewonnen Messwerte sind in den folgenden Graphen der Jetkurven dargestellt. Hierbei wurde als Testgas Helium verwendet, welches sich optimal dafür eignet. Bei den Messwerten handelt es sich um die Druckdifferenzen, welche aus den von den Vakuummesszellen abgelesenen Werten errechnet wurden. Der Korrekturfaktor für Helium ($K_{He} = 5,9$) wurde hierbei zunächst für diese Darstellung vernachlässigt.

Erste Messreihe, 2016

Abbildung 4.19 zeigt eine solche Testmessung eines zweistufigen Helium-Gasjets mit einer 60 μm -Düse. Wird ein gewisser Vordruck erreicht, bricht die Überschallexpansion in der ersten Expansionsstufe zusammen und es ist kein weiterer signifikanter Druckanstieg im Jetdump mehr erkennbar. Zudem muss die Leistungsaufnahme und Drehzahl der Turbomolekularpumpe der ersten Expansionsstufe beachtet werden, da es hier ab einer gewissen Leistung (ca. 750 W) zur Abschaltung der Pumpe kommen kann. Wie zum Beispiel in [Kas14], Kap. 3.3.2 gezeigt wurde, lässt sich aus den Druckanstiegen die Target-Flächendichte leicht berechnen. Es gilt:

$$\rho_{jet} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{\Delta p \cdot S_p \cdot q_A \cdot A_{jet}}{v_{jet}} \cdot K_{He} \quad (4.20)$$

wobei Δp der im zweiten Jetdump gemessene Druckanstieg ist, S_p das Saugvermögen der Jetdump-Pumpe (hier: 300 l/s), q_A ein Skalierungsfaktor aus der Avogadro-Zahl ($1 \frac{\text{mbar}\cdot\text{l}}{\text{s}} = 2,65 \cdot 10^{19} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s}}$) sowie A_{jet} und v_{jet} der Durchmesser und die Geschwindigkeit des Jets.

Im Falle der ersten Messreihe ergibt sich bei der Verwendung der 60 μm -Düse bei 22 bar Vordruck eine maximale Flächendichte von $2,2 \cdot 10^{11} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2}$. Dieser Wert ist dem des zuletzt gefertigten zweistufigen Gasjets der „300er-Reisekammer“ sehr ähnlich. Dafür würde ein Wert von ca. $\rho_{jet} = 3,1 \cdot 10^{11} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2}$ erreicht.

Hierbei handelt es sich lediglich um ein Zahlenvergleich, welcher in diesem Fall herangezogen werden konnte, da das Targetpräparationssystem in nur zweistufiger Ausführung und ohne motorisierte Schlitzblenden betrieben wurde. Nimmt man als letzten, geometriedefinierenden Skimmer eine Lochgröße von 0,3 mm an, dann errechnet sich hieraus ein Durchmesser des Molekularstrahls im Targetbereich von $\varnothing_{jet} = 0,9 \text{ mm}$.

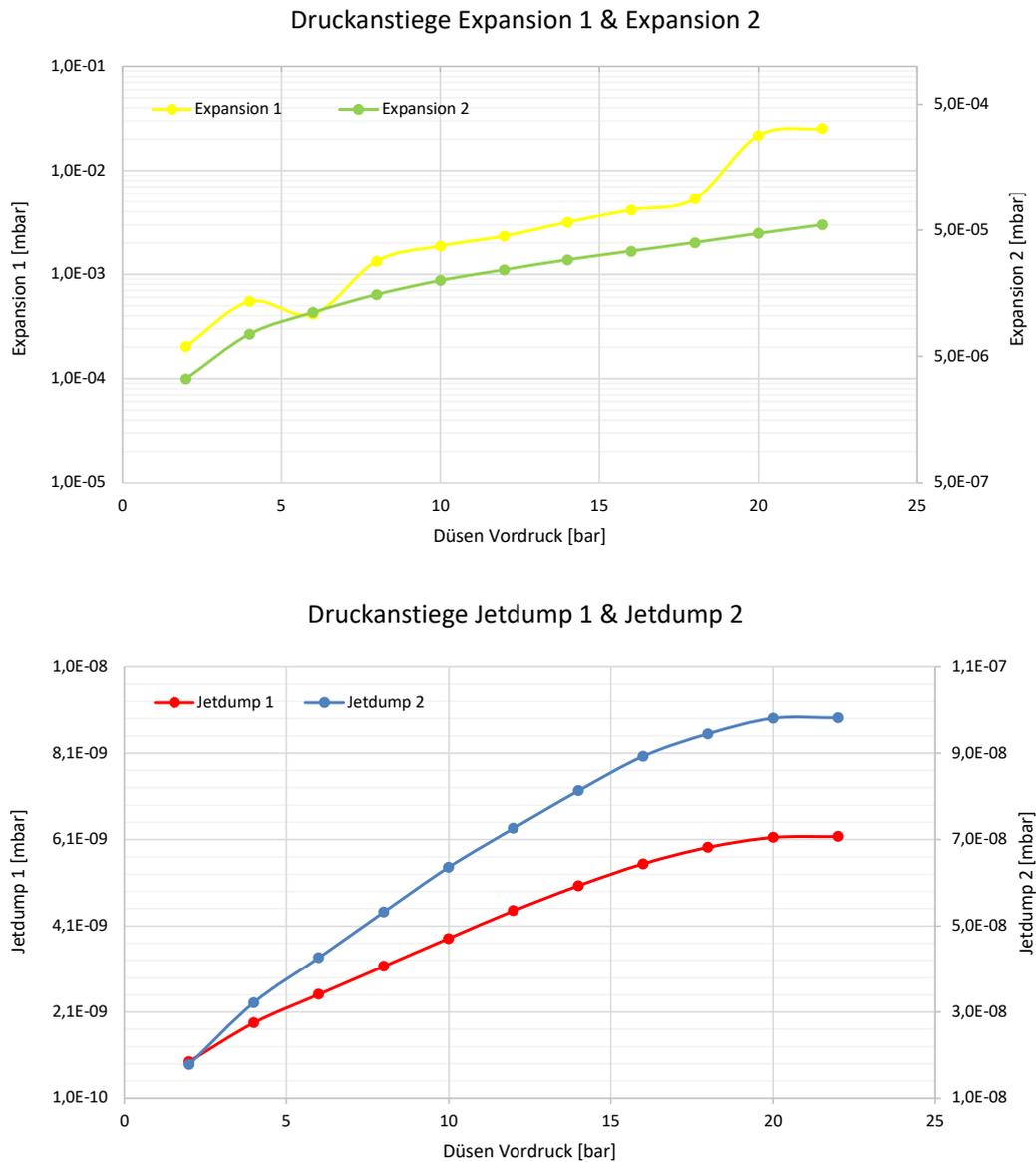


Abbildung 4.19: Jetkurven der **1. Testreihe** vom September 2016: He-Gasjet, **60 μm -Düse**, kurze, zweistufige Anordnung. Aufgetragen sind die Druckdifferenzen gegen den angelegten Düsenvordruck. Der sprunghafte Anstieg der Expansion₁ bei ca. 18 bar stammt vom Umschaltvorgang der Widerange-Vakuummesszelle zwischen Bayard-Alpert-Messprinzip zu Pirani-Prinzip (näheres hierzu siehe auch [Kas14]). Im Jetdump 2 ist bereits bei ca. 16 bar ein Sättigungseffekt zu erkennen.

Weiterhin wurde ein Test mit einer 100 μm -Düse vorgenommen, welcher in Abbildung 4.20 dargestellt ist. Die Verwendung dieser Düse zeigt zwar keine Verbesserung der maximalen Jetdichte, jedoch kann mit einem größeren Düsendurchmesser bereits ein ähnlich dichtes Target bei deutlich weniger Vordruck erzeugt werden. Dies ist insbesondere für die Verwendung von Targets relevant, welche in flüssiger Form vorliegen und beispielsweise durch Erhitzen verdampft werden müssen, wodurch sich lediglich deren Dampfdruck als Düsenvordruck einstellt. Aus der hier gezeigten Messreihe lässt sich eine Jetflächendichte von ca. $\rho_{\text{Jet}} = 5,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2}$ abschätzen.

Zweite Messreihe, 2017

Im Mai 2017 wurde das Expansionssystem der Experimentierkammer erstmals für den Einsatz an einer Synchrotronanlage mit einem dreistufigen Jet ausgestattet. Die drei Jetstufen bestanden aus dem ersten Skimmer mit einer Lochgröße von 0,3 mm, einer Lochblende von 1 mm Durchmesser und einem zweiten Skimmer mit 0,3 mm Durchmesser. Dieses Jetsystem konnte nun erstmals vollständig getestet werden. Der Abstand von Düse zu letztem Skimmer beträgt lediglich 60 mm - der letzte Skimmer ist vom Targetbereich nur 110 mm entfernt.

Abbildung 4.21 zeigt die aus dieser Messreihe gewonnenen Werte. Es lässt sich eine maximale Targetflächendichte von circa $\rho_{\text{Jet}} = 4 \cdot 10^{10} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2}$ errechnen (siehe auch [Wel20]).

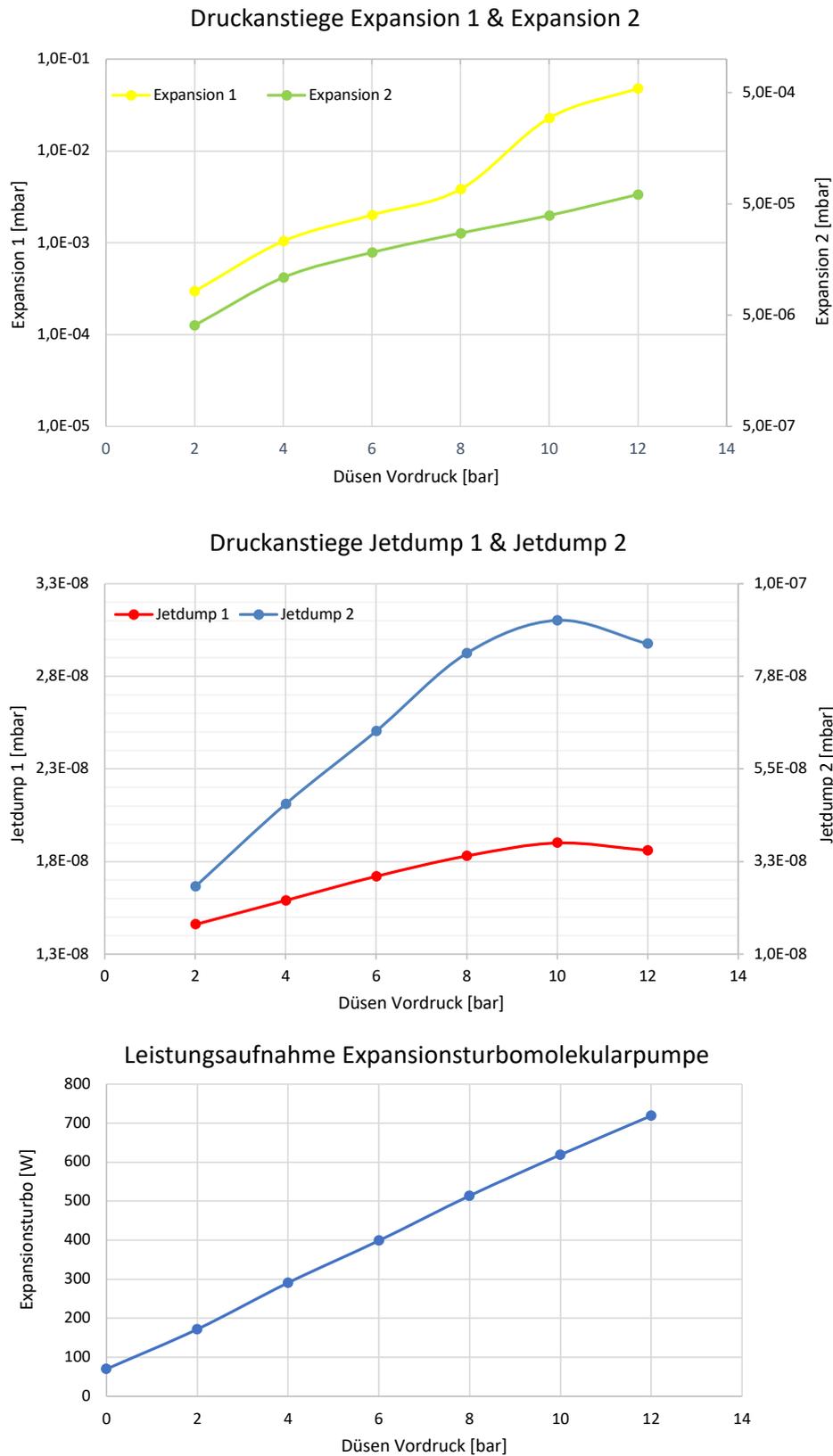


Abbildung 4.20: Jetkurven der **1. Testreihe** vom September 2016: He-Gasjet, **100 µm-Düse**, kurze, zweistufige Anordnung. Zusätzlich zu den Druckanstiegen in den Expansionsstufen und den Jetdumps wurde eine Leistungskurve der Turbomolekularpumpe der ersten Jetstufe aufgenommen. Diese erreicht in dieser Konfiguration bereits bei ca. 12 bar Vordruck ihre Leistungsgrenze.

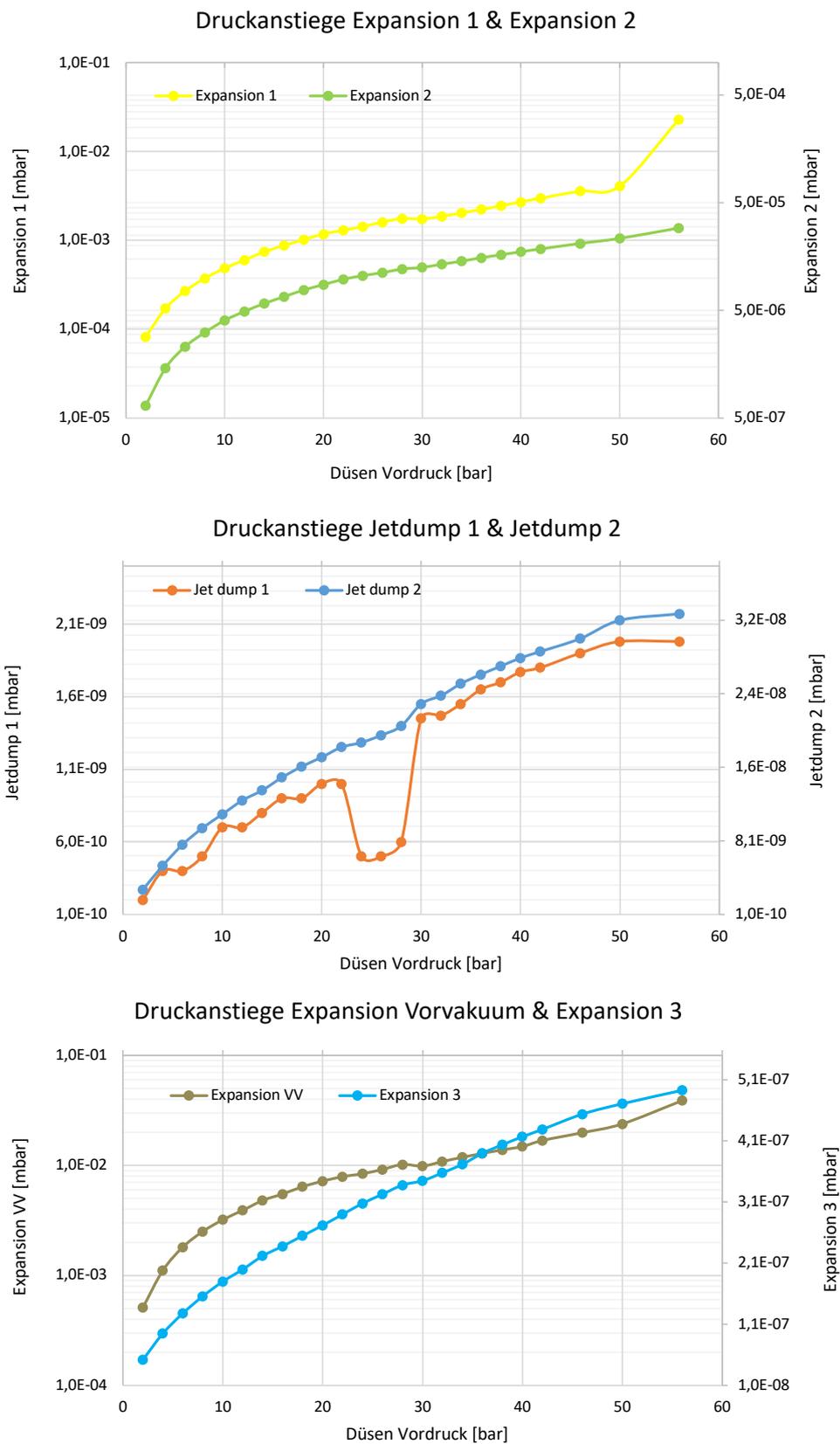


Abbildung 4.21: Jetkurven der 2. Testreihe vom Mai 2017: He-Gasjet, 30 µm-Düse, kurze, dreistufige Anordnung, bestehend aus Skimmer, Lochblende, Skimmer.

Dritte Messreihe, 2018

Für die Messzeit am European XFEL wurde das Jetsystem des COLTRIMS-Experiments auf die Gegebenheiten am SQS-Instrument vorbereitet und auf die finalen vier Stufen ausgebaut. Der Aufbau ist in Abbildung 4.2 sehr gut ersichtlich: Die Expansionskammer wird ca. 80 cm entfernt von der Hauptkammer versetzt. Der erste Skimmer befindet sich hier in einem Adapterflansch. Nach Passieren eines Rohrstücks trifft der Gasstrahl schließlich auf einen weiteren Skimmer, welcher in der Hauptkammer montiert ist.

Danach folgen die durch Piezo-Aktuatoren gesteuerten Schlitzblenden, eine weitere Lochblende sowie ein weiterer Skimmer (oder Lochblende). Alle vier Jetsektionen sind differentiell gepumpt und ermöglichen so das gute XUV-Vakuum in der Targetkammer zu erhalten und Rückströmungen zu vermeiden. Damit im laufenden Experimentierbetrieb, je nach zu Verfügung stehenden Targetsubstanzen, auch ein Umbau von langer Expansion zur kurzer Expansion ermöglicht werden kann, wurde ein Spezialflansch in CF200 entworfen, welcher es ermöglicht, einen UHV-CF40 Schieber in die Jetsektion zu integrieren und so bei Bedarf die Expansionskammer belüften zu können, um Wartungs- oder Umbauarbeiten durchführen zu können, ohne das Vakuum der Targetkammer brechen zu müssen.

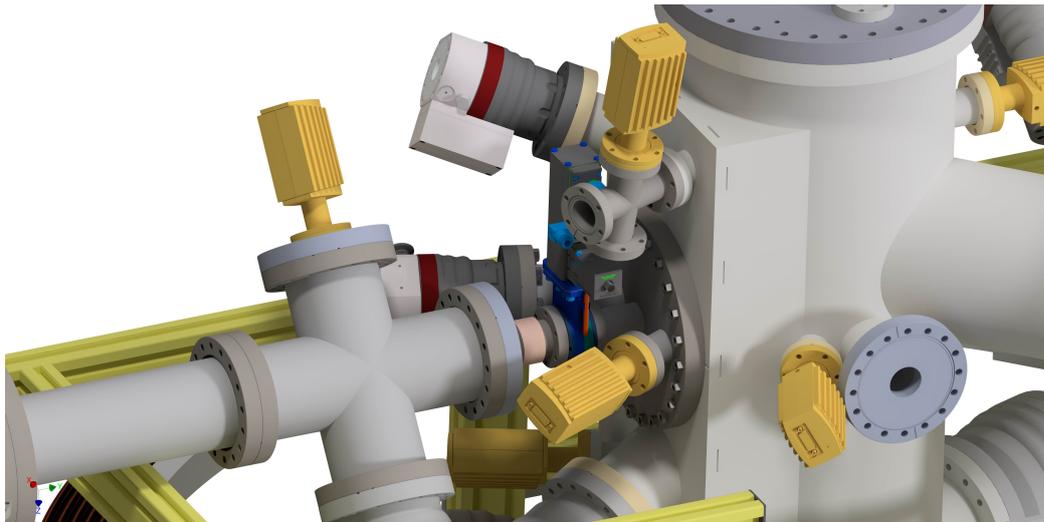


Abbildung 4.22: Modell der Experimentierkammer mit langer Jetsektion. Blick auf den Spezialflansch DN200-CF inkl. UHV-CF-Schieber, Messzelle und HiPACE80-Pumpe.

Abbildung 4.22 zeigt deutlich die hier vorherrschenden Platzverhältnisse, welche die Konstruktion erschwerten. Trotzdem funktionierte das System auf Anhieb einwandfrei.

Die Messreihen mit Helium als Testgas in dieser Konfiguration verliefen vielversprechend und sind in den Abbildungen 4.23 und 4.24 gezeigt.

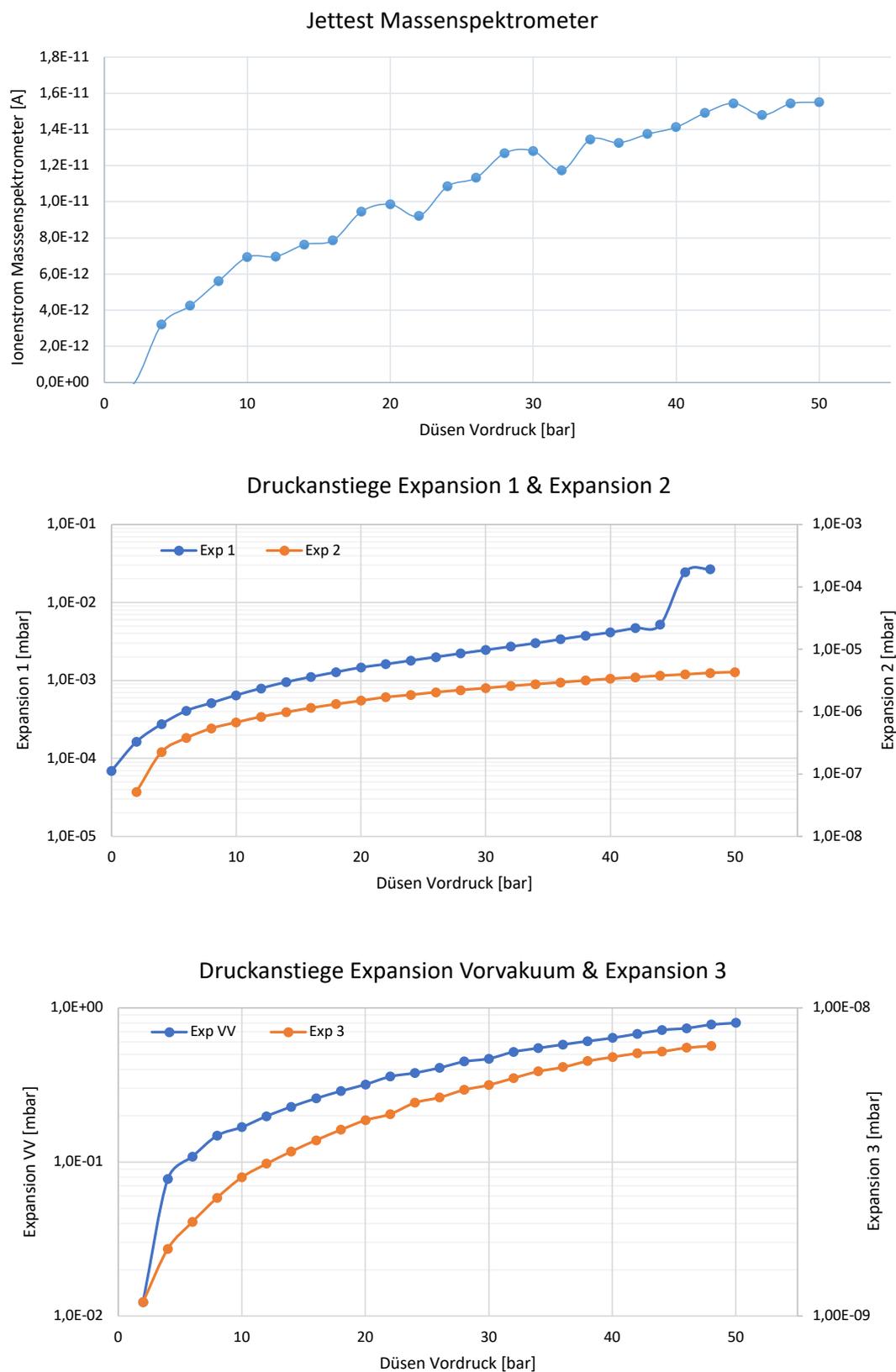


Abbildung 4.23: Jetkurven der **dritten Testreihe** vom Dezember 2018 mit vierstufigem Jet in langer Ausbaustufe. Es wurde erneut Helium als Testgas aus einer **30 μm -Düse** verwendet. Da die Druckanstiege im zweiten Jetdump aufgrund der schon sehr geringen Jetdichte im Targetbereich klein ausfallen, wurde der Ionenstrom des im zweiten Jetdump befindlichen Massenspektrometers bei steigendem Vordruck betrachtet.

Der Abstand der Düse bis zu den in der vorletzten Expansionsstufe befindlichen Blenden der Aktuatoren beträgt etwa 890 mm. Von der letzten Blende bis zum Targetbereich sind es circa 110 mm. Durch die aufgrund dieser Geometrie gezielt eingestellte niedrige Targetdichte ist ein Druckanstieg in der zweiten Jetdumpstufe schwierig exakt mit einer Vakuummesszelle zu ermitteln ($\Delta p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar, siehe Abb. 4.24). Es wurde daher das dort verbaute QMS verwendet, um einen Anstieg des Helium-Partialdrucks besser zu erkennen (siehe Abb. 4.23).

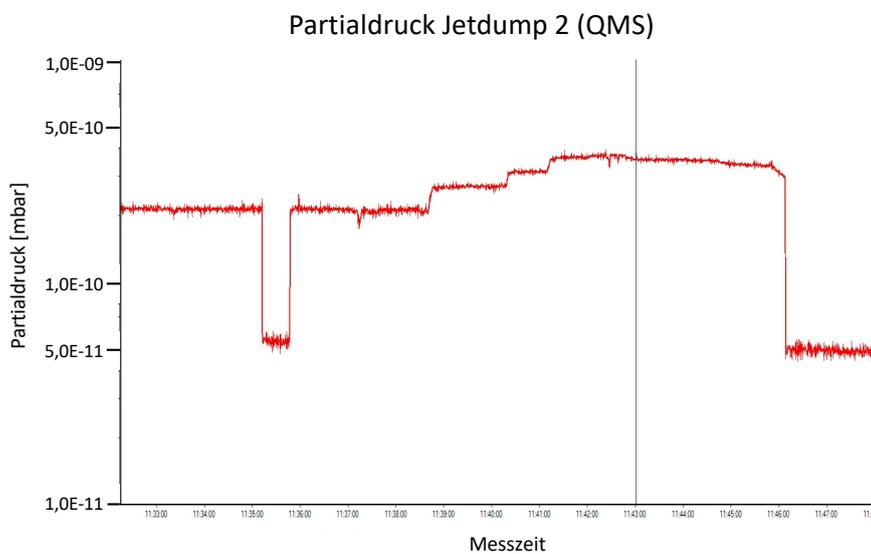
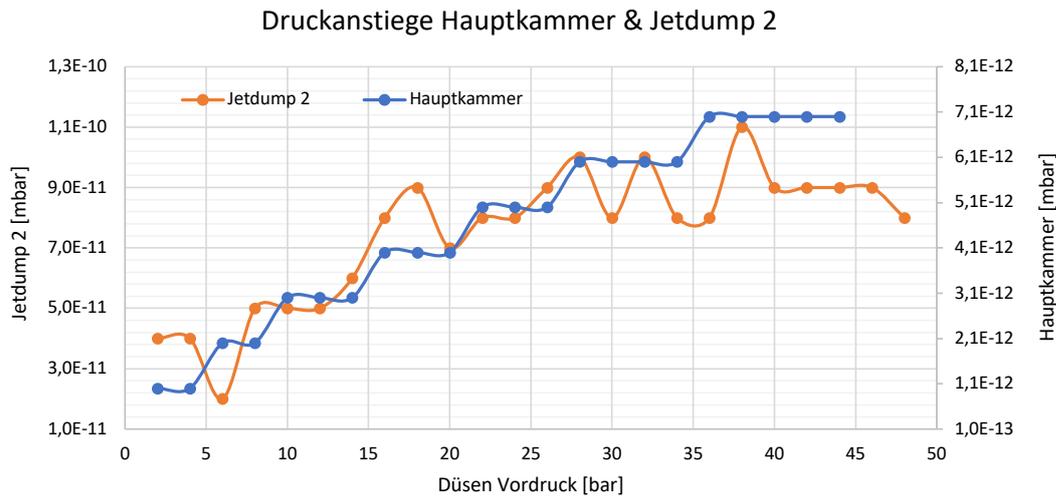


Abbildung 4.24: **Dritte Messreihe** mit vierstufigem Jetsystem. **Oben:** Abgelesene Druckanstiege in der Hauptkammer und im zweiten Jetdump bei steigendem Düsenvordruck. **Unten:** Die Blendenöffnungen mittels der Piezo-Aktuatoren wurden erstmals während des Jetbetriebs variiert und die Partialdruckänderungen mit dem QMS beobachtet. Es zeigte sich, dass eine genaue Einstellung der Targetdichte nach diesem Prinzip problemlos möglich ist.

Weiterhin wurde erstmals in einem vierstufigen Jetsystem die Verwendung der Piezo-Aktuatoren gesteuerten Blenden erprobt (siehe Abb. 4.24 , unten).

Hierbei zeigte sich die gewünschte Druckänderung des Gasjets bei Änderung der Blendenöffnung reproduzierbar. Werden die Blenden zur Begrenzung des Molekularstrahls benutzt , kann ein Targetdurchmesser von $\varnothing_{Jet} = 0 \dots 0,9$ mm eingestellt werden.

Berechnet man aus den gewonnenen Messwerten die erzielte Targetflächendichte nach Glg. 4.20 bei geöffneten Blenden, so erhält man einen Wert von ca. $\rho_{Jet} = 3,7 \cdot 10^8 \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2}$, was einem lokalen Targetdruck von etwa $p_{Target} = 2,1 \cdot 10^{-7}$ mbar entspricht. Je nach verwendeter Positionierung der Schlitzblenden lässt sich dieser lokale Targetdruck nun weiter reduzieren.

Die ersten Messdaten aus der Testreihe des vierstufigen Molekularstrahls sind vergleichbar mit dem in Gleichung 4.3 ermittelten Wert.

Daher war mit Abschluss dieser Testreihe das Jetsystem für den Einsatz am European XFEL optimal vorbereitet.

4.3 DAS SPEKTROMETER

Der Aufbau sowie die Funktionsweise eines Spektrometers in einem COLTRIMS-Experiment wurden bereits in Kapitel 2.4 beschrieben. Die Möglichkeit, Zugang zum kinematisch vollständigen Ablauf einer Reaktion anhand der 3D-Impulsvektoren aller Teilchen zu bekommen, macht den Versuchsaufbau zu einem sehr leistungsstarken Instrument. Was in der Theorie zunächst einfach erscheint, nämlich alle geladenen Fragmente orts- sowie zeitaufgelöst durch elektrische und magnetische Felder auf die Detektoren „zu lenken“, stellt sich in der Praxis oft als sehr komplex heraus. Je nach verwendetem Target unterscheiden sich Energie und Anzahl der Fragment-Teilchen deutlich. Zum Beispiel können Elektronen aus der Wechselwirkung mehrere 100 eV Energie besitzen und sollen mit voller Raumwinkelauflösung nachgewiesen werden. Andererseits können Abweichung von Elektronenenergien im meV-Bereich über elektronisch schwache Effekte (z.B.: Dopplershift) Auskunft geben.

Die Größenordnung von elektrischen Feldern liegt in COLTRIMS-Experimenten bei bis zu mehreren $100 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$. Die Gesamtlänge eines Spektrometers kann bis zu einem Meter betragen. Es können Magnetfelder bis zu 50 Gauss ($1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$) angelegt werden.

Somit sollte ein Spektrometer-System jeweils individuell auf die bevorstehende Messzeit und die zu erwartenden Impulse, Orts- und Energieauflösung und Multiplizität der Teilchen angepasst und optimiert werden. Insbesondere bei einem am FEL durchgeführten Experiment verbietet sich ein Umbau des Spektrometers während der Messperiode aufgrund der langen Ausheizphase.

Mit Computerprogrammen können die Teilchentrajektorien bei angegebenen Geometrien und Feldern im Vorhinein simuliert werden, sodass eine Entscheidung über die Feldbereiche des Spektrometers getroffen werden kann. Die folgenden Abschnitte stellen die gewählten Möglichkeiten von unterschiedlichen Spektrometerfeldern dar, unter deren Verwendung schließlich die in Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3 gezeigten Ergebnisse gemessen werden konnten.

4.3.1 Aufbau

Der mechanische Aufbau eines COLTRIMS-Spektrometers wurde in Kapitel 2.4.1 beschrieben und ebenso wurden die häufig verwendeten elektrostatischen Elemente vorgestellt. Das für eine der im Folgenden beschriebenen Messungen am SOLEIL-Synchrotron verwendete Spektrometer besitzt jedoch einen weiteren, selten verwendeten Feldbereich auf der Elektronenseite. Dieser kann ähnlich einer auf der Ionenseite verwendeten Driftstrecke beschrieben werden und ermöglicht eine Flugzeitverbreiterung für Elektronen durch das Anlegen eines Gegenfeldes (*Retarding*). Die Elektronen werden hierbei im elektrischen Feld abgebremst, um eine bessere Impulsauflösung zu erreichen.

In Abschnitt 4.3.3 ist eine Simulation eines Retarding-Spektrometers aufgeführt.

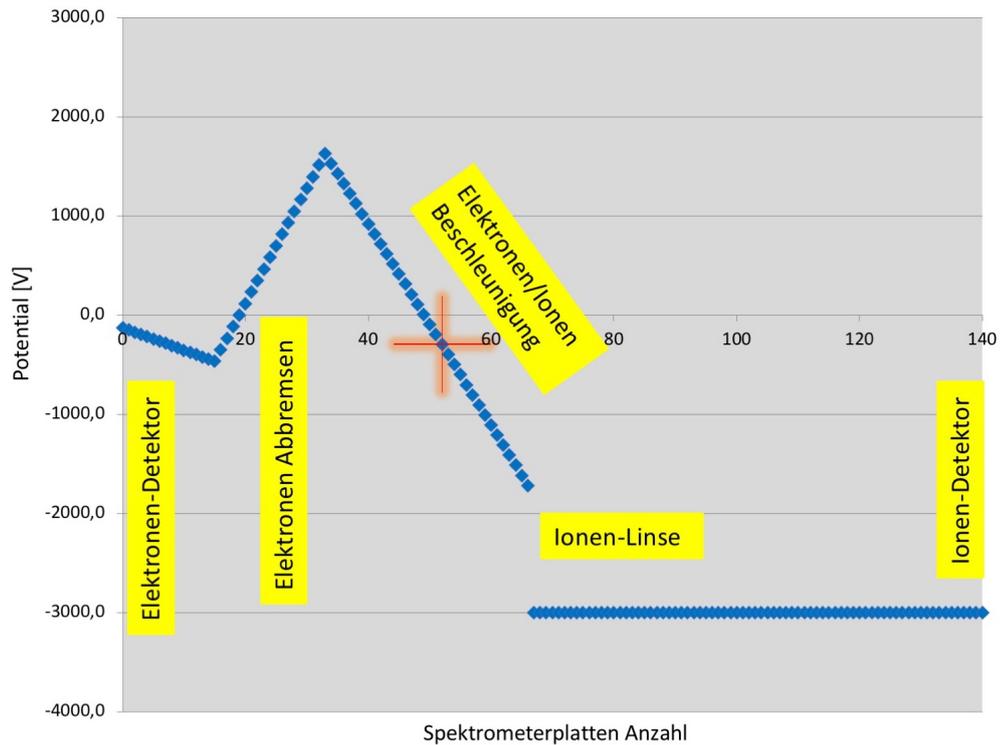


Abbildung 4.25: Potentiale eines Spektrometers mit Extraktionsfeld um das Target (rotes Kreuz) herum, Ionen-Linse, Elektronenretarding und Elektronenbeschleunigung. Es handelt sich um ein Spektrometer mit insgesamt 140 Spektrometerplatten.

Das am SOLEIL-Synchrotron verwendete Spektrometer kombiniert die angeführten Spektrometerbereiche mit Beschleunigung, Ionenlinse und Elektronenretarding zusätzlich noch mit einer Elektronen-Nachbeschleunigung (siehe Abb. 4.25). Diese wird verwendet, um die Energie der Elektronen, welche das Retarding passiert haben, so anzupassen, dass sie in einem für das MCP günstigen Bereich liegt, um dessen Nachweiseffizienz zu steigern (siehe hierzu Kap. 2.5.1).

Der Aufbau von Spektrometern ist, möchte man die Auflösung für das jeweilige Experiment optimieren, je nach physikalischer Fragestellung verschieden. Das Spektrometer für die Messung an Chlormethan enthält sehr viele der oben angeführten Spektrometer-Elemente. Deren Notwendigkeit wird aus den im folgenden beschriebenen Gründen ersichtlich. Die Auswirkungen solcher Feldbereiche in Kombination sind ebenfalls aufgezeigt (siehe auch Abbildung 2.7).

Das für das am European XFEL durchgeführte Experiment gebaute Spektrometer wurde darauf ausgelegt, möglichst viele Geometrien und Feldbereiche abdecken zu können, welche durch Umverkabeln außerhalb des Vakuums realisiert werden konnten. Dies war von Nöten, da während einer Messperiode vier unterschiedliche Experimente an den Targets Neon, Sauerstoff, Iodobenzol und Wasser durchgeführt wurden. Bei der für die hier dargestellte Sauerstoff-Messung verwendete Spektrometergeometrie handelt es sich um eine homogene Beschleunigungstrecke, welche daher nur kurz diskutiert wird.

4.3.2 Ionen-Spektrometer

CH₃Cl-Messung

Bei der am SOLEIL-Synchrotron im Jahr 2016 durchgeführten Messung an Chlormethan handelt es sich um eine vorbereitende Testmessung für das am European XFEL durchgeführte Experiment (siehe Kapitel 5.2). Hierbei können durch die Wechselwirkung der Synchrotronstrahlung mit dem Target verschiedene ionische Fragmente entstehen. Denkbar sind hierbei die positiv geladenen Ionen CH₃Cl⁺, CH₃⁺, Cl⁺, CH₂⁺, H⁺, CH⁺. Diese können aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen und somit Flugzeiten im Spektrometer separiert werden. Da bei der Dissoziation teilweise neutrale Fragmente entstehen, ist der Schwerpunktsimpuls aller Teilchen nicht bekannt und kann daher nicht in der Analyse zur Verbesserung der Impulsauflösung verwendet werden (siehe Glg. 2.22).

Es wurde daher eine elektrostatische Linse im Ionenweig des Spektrometers verwendet und der Ionendetektor entsprechend positioniert. Abbildung 4.27 zeigt die mit dem Computerprogramm SIMION erstellte Spektrometergeometrie mit dazugehörigen Feldlinien. Die Separation der geladenen Fragmente im Targetbereich wurde dort durch ein entsprechend hohes Feld ($E = 198 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$) ermöglicht, welches insbesondere die bei der Reaktion entstehenden hochenergetischen Elektronen (ca. 200 eV) in Richtung des entsprechenden Detektors so stark beschleunigt, dass möglichst viele in verschiedene Raumrichtungen startende Elektronen diesen erreichen können. Tabelle 4.4 gibt genauere Angaben über die verwendeten Feldgeometrien.

| Feldbereich | Länge [mm] | E-Feld [V/cm] | Potential [V] |
|------------------------|------------------|---------------|---------------|
| Elektronen-Detektor | 310 (bis Target) | - | - 127 |
| Elektronen Nachbeschl. | 100 | + 21 | - 127 |
| Elektronen Retarding | 100 | - 212 | - 467 |
| Elektronen Beschl. | 100 | + 198 | + 1630 |
| Target | 0 | - | - 297 |
| Ionen Beschl. | 78 | - 198 | - 1717 |
| Ionen Linse | 5 | - 642 | - 3000 |
| Ionen Drift | 400 | 0 | - 3000 |
| Ionen Detektor | 490 (bis Target) | - | - 3000 |

Tabelle 4.4: Die verschiedenen Feldbereiche des Spektrometers der Chlormethan-Messung in der Übersicht. Das Potential ist jeweils am Ende eines Bereichs angegeben. Die Gesamtlänge der Detektionseinheit inkl. Detektoren beträgt ca. 900 mm.

Zusätzlich wurde eine Driftstrecke im Anschluss an die elektrostatische Linse verwendet, um eine Flugzeitfokussierung zu erreichen. Hierbei musste jedoch beachtet werden, dass die Wiley McLaren Bedingung nicht mehr vollständig gültig ist (Glg. 2.12). In Abbildung 4.26 ist eine Skizze der elektrischen Schaltung der verschiedenen Feldbereiche dargestellt. Um während des Experimentbetriebs möglichst variabel verfahren zu können, wurde das Spektrometer derart entworfen, dass verschiede-

ne Feldbereiche außerhalb des Vakuums durch Überbrücken zweier Anschlüsse umgangen werden konnten.

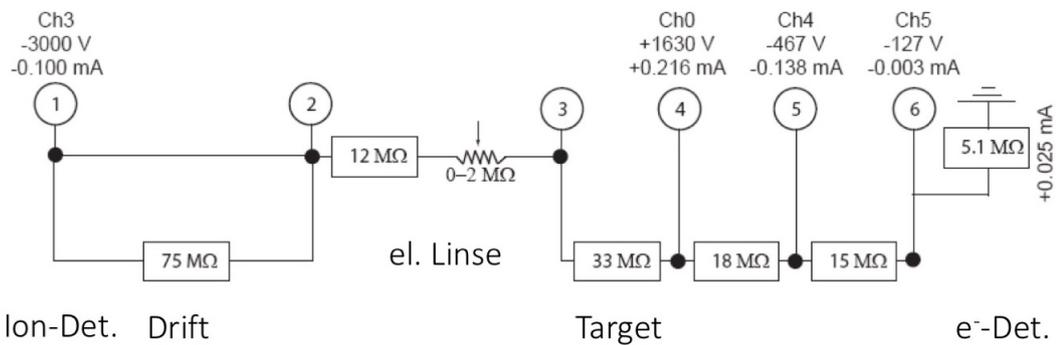


Abbildung 4.26: Schaltbild des am SOLEIL-Synchrotron verwendeten Spektrometers während der Chlormethan-Messung. Die Positionen 1 bis 6 stellen die Vakuumdurchführungen dar. Die Kanäle Ch0, Ch3, Ch4, Ch5 sind die Ausgänge des HV-Netzteils, beschrieben mit angelegten Spannungen und Strömen. Die Detektionsseite der Ionen befindet sich links in der Skizze, die der Elektronen rechts.

Um die korrekte Feldgeometrie ermitteln zu können, wurde daher eine Computersimulation mit dem Programm SIMION erstellt. In dieser werden die Geometrien der Feldbereiche durch die Spektrometerplatten als Elektroden vorgegeben. Das Programm errechnet nun die elektrischen Feldstärken im Raum und kann anschließend die Trajektorien eines Teilchens sowie dessen Flugzeit berechnen.

Der Startort und Startrichtung sowie die Startenergie können hierbei gewählt werden. Es können so verschiedene Bedingungen eines COLTRIMS-Experimentes simuliert werden und somit die finale Spektrometergeometrie optimiert werden.

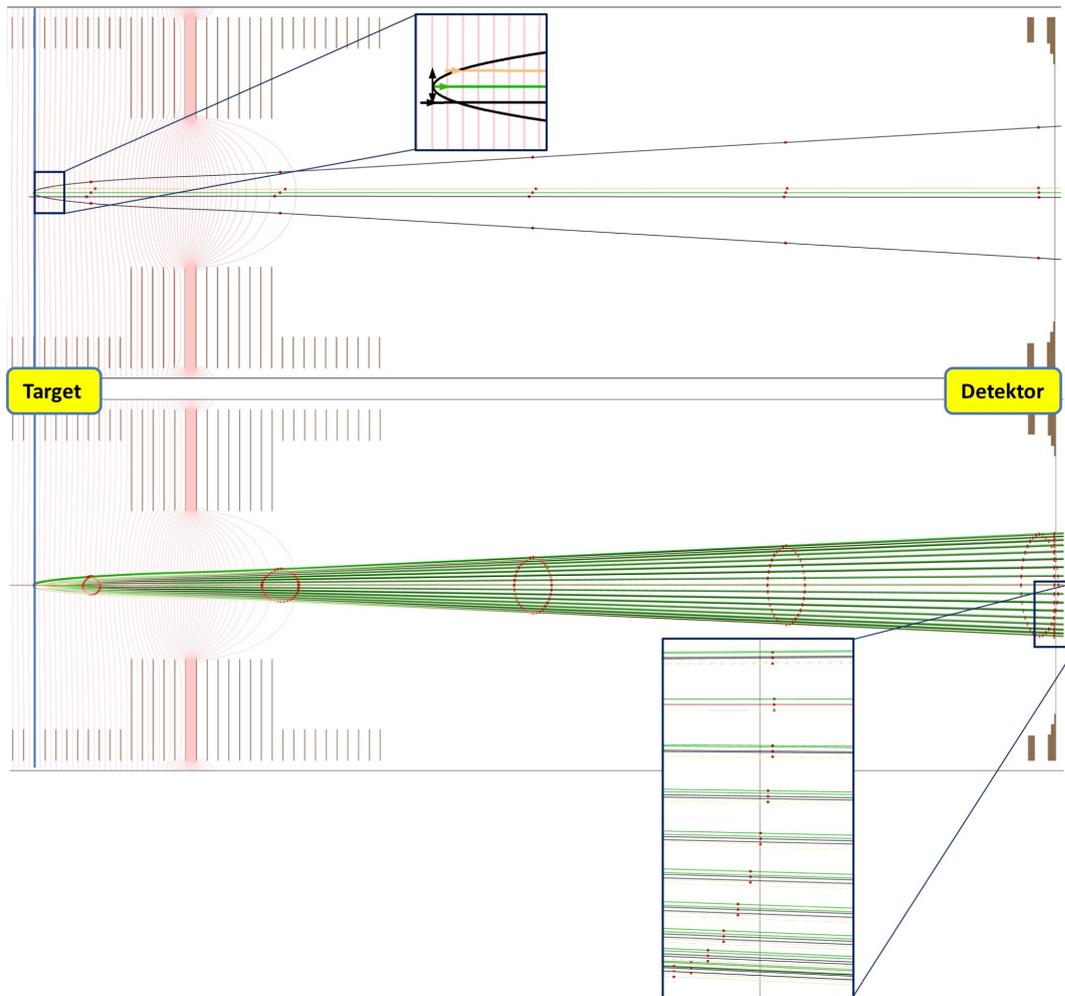


Abbildung 4.27: Simulationen der Ionenseite des Spektrometers mit SIMION für $^{35}\text{Cl}^+$ -Teilchen. Der Durchmesser des Detektors beträgt 120 mm. **Oben:** Trajektorien von fünf gleichzeitig startenden Teilchen innerhalb der Targetzone (Vergrößerung). Die Punkte geben die Position der Teilchen nach jeweils 1 μs Flugzeit an. Gut zu erkennen ist der Effekt der Flugzeitfokussierung. **Unten:** jeweils 36 Teilchen starten isotrop verteilt innerhalb der Targetzone an fünf verschiedenen Punkten. Die Vergrößerung auf der Detektoroberfläche zeigt die Abweichungen der Ortsmessung. SIMION-Simulation erstellt von [Wel19].

Aufgrund der Zylindersymmetrie des Spektrometers genügt es, die Simulation in 2D durchzuführen. In Abbildung 4.27 ist eine solche Simulation der Ionenseite des Spektrometers für Chlormethan dargestellt. Die obere Darstellung zeigt die Zeitfokussierung.

Es wurden $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen mit 3 eV kinetischer Energie angenommen. Die Wechselwirkungszone wurde aus dem Überlapp des Gasjets (ca. 1 mm Durchmesser in der Targetregion) mit einem leicht größeren Synchrotronfokus (200 μm) angenommen. Um nun den Effekt der Targetausdehnung sichtbar zu machen, wurden im Zentrum dieser Fläche jeweils zwei Teilchen entgegengesetzt zueinander und senkrecht zur Spektrometerachse startend angenommen (schwarze Pfeile). Diese führen im

Spektrometerfeld nun eine parabelförmige Flugbahn aus.

Weiterhin wurde ein Teilchen im Zentrum der Fläche zum Detektor hin startend angenommen (grün) sowie zwei weitere auf den Detektor hin startende in den Randbereichen der Fläche angenommen (schwarz und beige). In der Computersimulation kann nun betrachtet werden, ob anhand der elektrischen Felder die Flugbahnen der Teilchen so beeinflusst werden, dass die Detektorfläche in sinnvoller Weise ausgeleuchtet wird und die komplette Verteilung der Ionen detektiert werden kann. Zudem können Zeitmarker gesetzt werden, an welchem Ort sich ein jeweiliges Teilchen nach $1 \mu\text{s}$ Flugzeit befindet (rote Punkte). Die Simulation zeigt deutlich den fokussierenden Effekt der Driftstrecke, da in der Detektorebene alle Teilchen nach einer Flugzeit von etwas mehr als $5 \mu\text{s}$ unabhängig ihres Startortes nahezu gleichzeitig eintreffen.

In der unteren Darstellung sind ähnliche fünf Punkte des Startvolumens bzw. der Startfläche ausgewählt worden: an den vier Eckpunkten sowie ein zentraler Punkt. Allerdings wurden von hier nun jeweils 36 gleichzeitig startende Teilchen isotrop verteilt angenommen. Die Zeitmarker zeigen nun eine Ellipse, welche die auf den Detektor zugewandt startenden und die von ihm weg startenden Ionen darstellen. Eine ähnliche Form zeigt sich später in den realen Flugzeitdarstellungen des Detektors (siehe Abb. 5.34). Im Bereich der Linse ist außerdem zu erkennen, dass die Verteilung der Ionen nicht symmetrisch ist - dies wird durch die Feldinhomogenitäten verursacht und liegt mehr oder weniger stark vor, je nachdem mit welcher Energie und Geschwindigkeit die Ionen in das Feld der Linse eintreten. In der Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Fokussierung der Linse nicht perfekt ist und der Startort nicht vollständig wegfokussiert werden kann. Mittels den aus SIMION ausgegebenen Werten für die Auftreff-Orte auf dem Detektor konnte ein maximaler Fehler von $\Delta y \approx 1,03 \text{ mm}$ berechnet werden. Dies liegt im ähnlichen Bereich wie die Größe der Targetzone selbst - aufgrund der langen Flugstrecke der Ionen ist die Unsicherheit im Startort allerdings auch nicht vergrößert worden. Ebenso kann der zeitliche Fehler simuliert werden. Dieser liegt bei $\Delta t \approx 0,36 \text{ ns}$, welcher bei einer Gesamtflugzeit von $> 5 \mu\text{s}$ keine größere Bedeutung hat und die Funktionsfähigkeit der Flugzeitfokussierung unter Beweis stellt.

O₂-Messung

Die am European XFEL durchgeführten Experimente an Sauerstoff sollten die ersten Messdaten aus einer Elektronen- Ionen Koinzidenz mit einer COLTRIMS-Apparatur an einem XFEL sein. Da es während dieser Messzeit von insgesamt circa 6 Wochen noch weitere Experimente gab (s.o.), wurde ein möglichst modular aufgebautes Spektrometer verwendet.

Dieses besitzt eine Gesamtlänge von ca. 860 mm und insgesamt 160 Elektroden (Spektrometerplatten). Vom Targetbereich aus gesehen hat das Spektrometer zwei unterschiedlich lange Detektionsbereiche mit ca. 255 mm Länge und 600 mm Länge. Je nach Experiment war es also möglich, sowohl die kürzere als auch die längere Seite des Spektrometers für die Elektronenmessung oder Ionenmessung zu

benutzen. Hierzu mussten natürlich die Spannungen für die elektrischen Felder entsprechend ihrer Polarität angepasst werden.

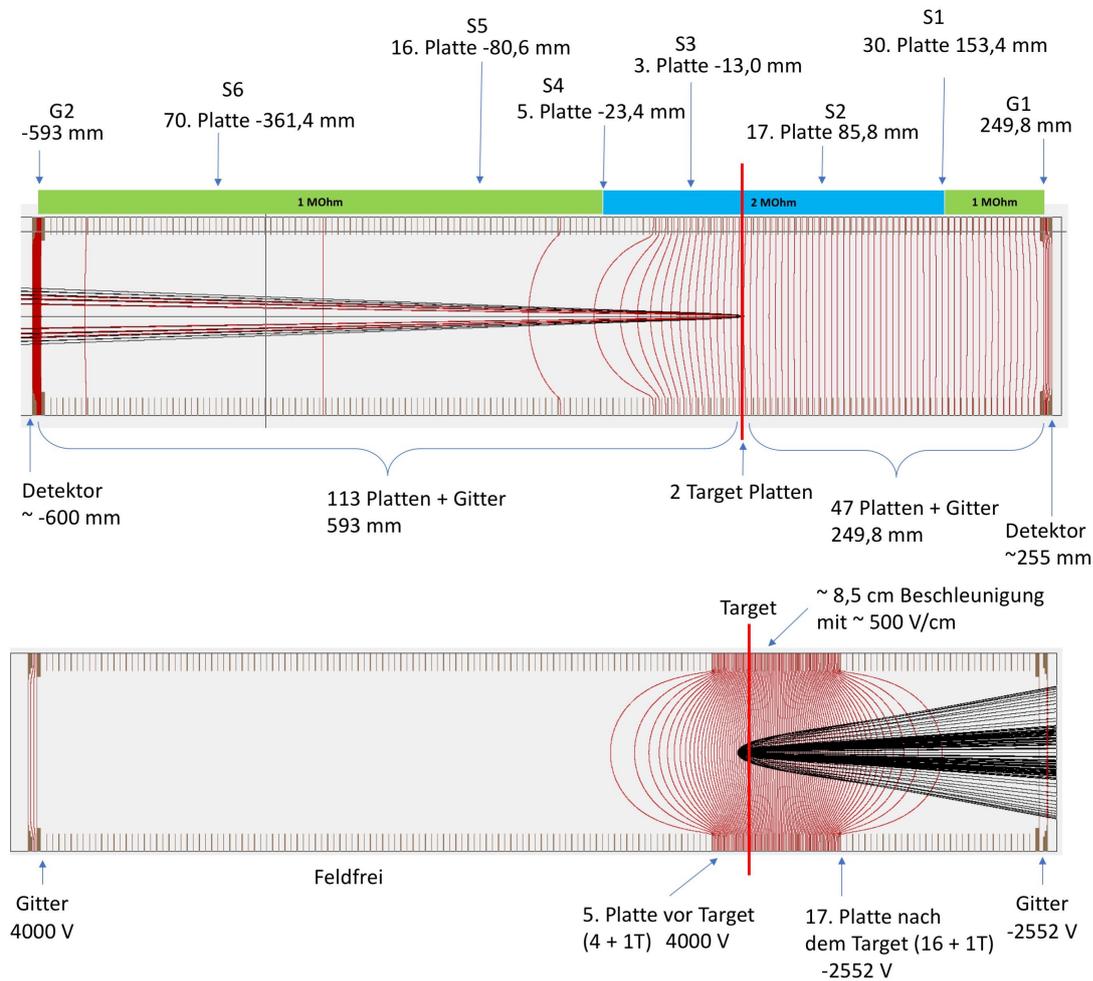


Abbildung 4.28: SIMION-Spektrometersimulationen für XFEL-Experimente. **Oben:** Die verwendeten Geometrien und Widerstände zwischen den Elektroden. Die längere Ionenseite (links) zeigt als Beispiel die Trajektorien von Neon-Ionen. **Unten:** Simulierte Ionen-Trajektorien (Ionen-Detektor rechts) von D^+ , O^{2+} , O^{4+} , O^{6+} mittels sehr hoher elektrischer Felder und zweier elektrostatischer Linsen. Zunächst wurde die Feldgeometrie für dieses Experiment wie hier gezeigt geplant, im tatsächlichen Experiment jedoch für Elektronen und Ionen ein homogenes Feld verwendet. Grafik erstellt von [Ris19].

Abbildung 4.28 zeigt die Möglichkeiten des am European XFEL verbauten Spektrometers. Die Verwendung von hohen Widerstandswerten (1 - 2 M Ω) ermöglicht hohe Feldstärken und viele elektrische Kontaktierungen (G₁, G₂, S₁-S₆) erlauben es, unterschiedliche Feldregionen zu erzeugen. Dies kann außerhalb des Vakuums durch diverse Kontaktierungsmöglichkeiten umgesetzt werden. Insbesondere der lange Arm des Spektrometers kann durch Zusammenschluss als Driftstrecke verwendet werden. Sowohl auf der kürzeren als auch auf der längeren Seite besteht die Möglichkeit, eine elektrostatische Linse umzusetzen.

Während des Experimentbetriebes wurde nach einiger Testzeit die Ionenseite des

Spektrometers (kurze Seite mit $l = 255$ mm) mit einer geringeren Feldstärke von $E = 43,6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ als homogenes elektrisches Feld betrieben. Dies lag nicht zuletzt an den Eigenschaften des FEL, welcher mit einer Wiederholrate von 1,1 MHz betrieben wurde. Hiervon stand jeder 6. Puls für das Experiment zur Verfügung, weshalb sich ein Pulsabstand (*Bunchspacing*) von $t_{BS} = 5317$ ns ergab. Die zu erwartenden Flugzeiten für die jeweiligen Ionen des Sauerstoffs mussten nun mit den elektrischen Feldern so abgestimmt sein, dass eine eindeutige Zuordnung ermöglicht wurde. Die Flugzeiten für verschieden geladene Ionen wurden berechnet und aufgetragen, wie in Abbildung 4.29 dargestellt. Die Flugzeit der ionischen Fragmente aus dem $\text{O}_2^+ / \text{O}_2^+$ -Aufbruch haben die längste Flugzeit der betrachteten Ionen. Diese ist länger als das Bunchspacing und wird daher fälschlicherweise bereits dem nächsten Bunchmarker zugeordnet. Das elektrische Feld konnte jedoch so angepasst werden, dass diese Ereignisse nicht mit denen der hochgeladenen Sauerstoff-Ionen des „nächsten Bunchmarkers“ überlappen und somit noch in der nachträglichen Analyse gut getrennt werden können.

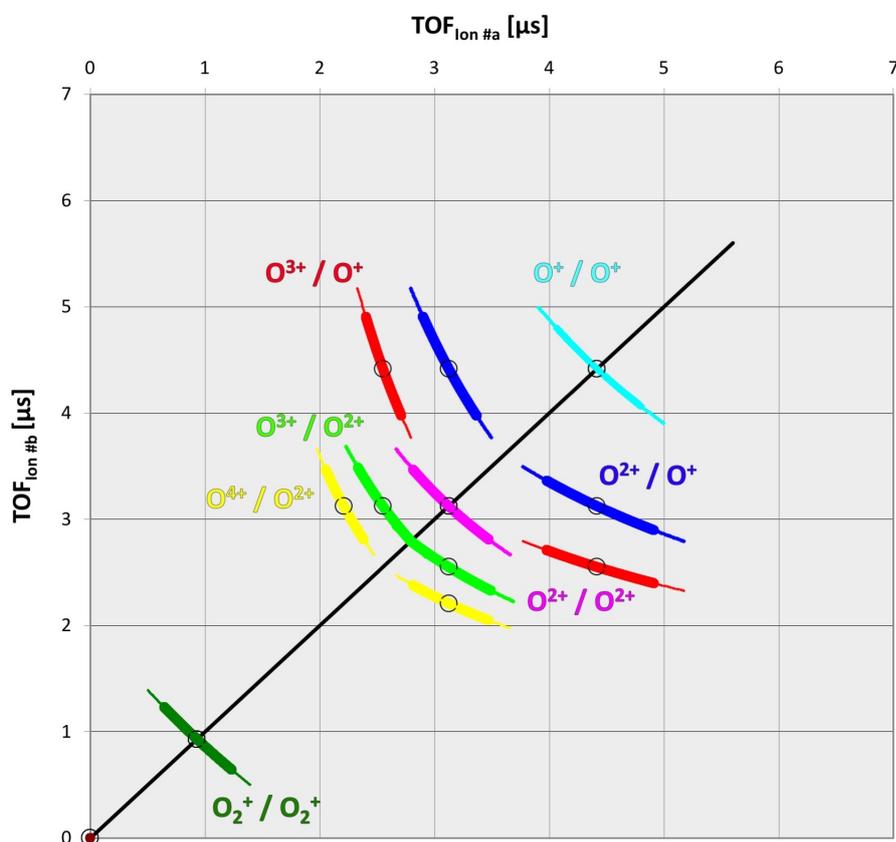


Abbildung 4.29: Berechnete Ionenflugzeiten für verschieden geladene Ionen aus dem Aufbruch des Sauerstoffmoleküls (PIPICO). Die Ionenseite des Spektrometers hat eine Länge von 255 mm und ein homogenes Beschleunigungsfeld von $E = 43,6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$. Das Bunchspacing beträgt 5317 ns. Daher befindet sich der Aufbruch $\text{O}_2^+ / \text{O}_2^+$ mit der längsten Flugzeit absichtlich im „nächsten Bunchmarker“. Grafik erstellt mit [Sch19].

4.3.3 Elektronen-Spektrometer

CH₃Cl-Messung

Das für diese Messung verwendete Elektronenspektrometer stellt mit seinen drei verschiedenen Feldbereichen eine Besonderheit dar. Grund für diese ungewöhnliche Anordnung ist die hohe zu detektierende Elektronenenergie von ca. 180-190 eV. Diese kinetischen Elektronenenergien waren zu erwarten, da die für den Prozess relevante Resonanz des Chlor-Atoms $2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*$ bei einer Anregungsenergie von etwa 201 eV, und die Bindungsenergie bei ca. 20 eV liegt (Weiteres in Kap. 5.2). Um die hochenergetischen Elektronen zunächst in Richtung Elektronendetektor zu beschleunigen, musste ein Beschleunigungs- bzw. Separationsfeld verwendet werden. Zur Verbesserung der Auflösung wurde wie oben beschrieben ein abbremsendes elektrisches Feld verwendet.

Die dadurch in ihrer Flugzeit verbreiterte Elektronenverteilung tritt in eine anschließende Nachbeschleunigungssektion ein, sodass diese mit mehr kinetischer Energie in das MCP auftreffen und dort für eine größere Nachweiseffizienz sorgen. Das Potential am Ende des Retardingfeldes ist um -170 V niedriger als das Potential im Target. Vereinfacht gesagt können somit nur Elektronen mit einer auf den Detektor gerichteten Impulskomponente, welche mindestens einer kinetischen Energie von 170 eV entspricht, diesen auch erreichen. Abbildung 4.30 zeigt deutlich, dass selbst höher energetische Elektronen mit Impulskomponenten senkrecht zur Spektrometerachse den Detektor nicht erreichen können, da sie im Retarding-Feld bis zum Stillstand abgebremst werden und dann umkehren. Sie erfahren nun die Retarding-Sektion in umgekehrter Richtung als Beschleunigungsfeld und nehmen Energie auf. Die meisten von Ihnen verlassen daher das Spektrometer nach außen hin, bzw. treffen auf eine der Spektrometerplatten und sind daher für die Messung nicht mehr von Bedeutung.

Daher ist mit einer solchen Spektrometergeometrie nur ein kleiner Raumwinkelbereich an emittierten Elektronen nachweisbar. Aufgrund des starken Separationsfeldes im Targetbereich können die Elektronen glücklicherweise nicht ganz bis in den Ionenweig des Spektrometers vordringen.

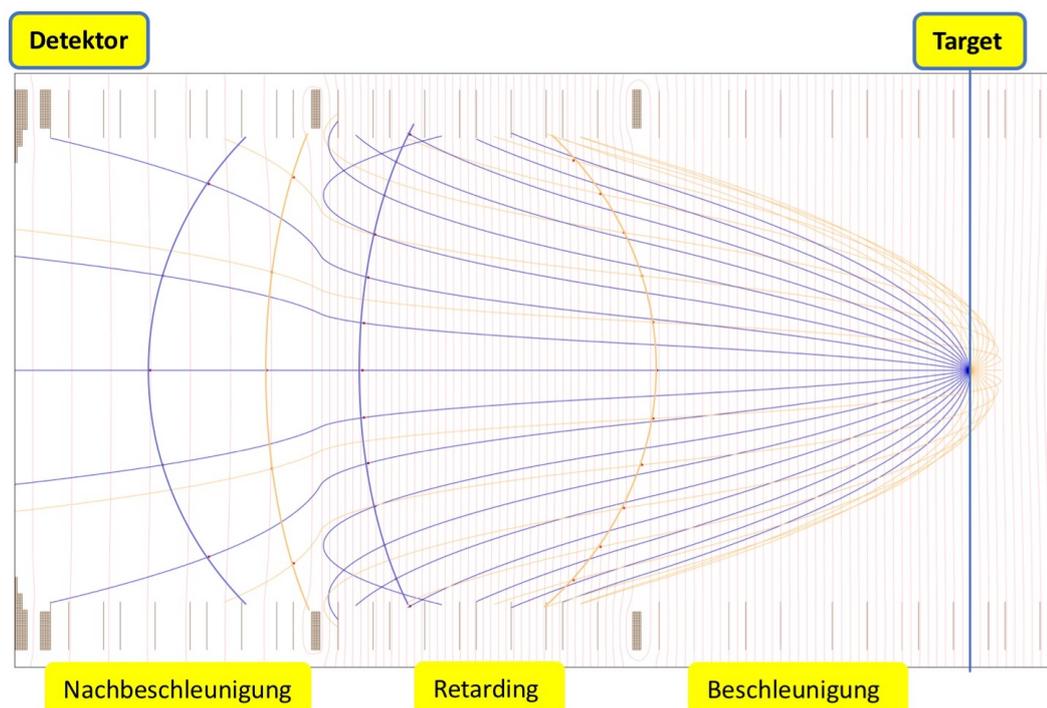


Abbildung 4.30: SIMION-Simulation der Elektronentrajektorien im Spektrometer. Es wurden im Mittelpunkt der Reaktionszone insgesamt 36 startende Elektronen isotrop verteilt angenommen, deren kinetische Energie 190 eV beträgt. Hierbei sind die 18 Stück auf den Detektor zugewandt startenden Elektronen (im Winkelbereich -90° bis $+90^\circ$) blau eingefärbt. Entgegengesetzt startende Elektronen sind orange eingefärbt. Gut zu erkennen ist, dass nicht alle Elektronen das Retarding passieren können - ebenso in der Nachbeschleunigung erreichen nicht alle Elektronen den Detektor. Es sind Punkte als Zeitmarker im Abstand von 10 ns gesetzt worden - die gekrümmten Linien wurden zur besseren Sichtbarkeit eingefügt. Simulation erstellt von [Wel19].

Abbildung 4.30 zeigt außerdem wie es zur besonderen Flugzeitverteilung für die Elektronen in einem Retarding-Spektrometer kommt: Durch die Verwendung von Zeitmarkern im Programm SIMION können die Positionen der Teilchen nach jeweils 10 ns Flugzeit sichtbar gemacht werden.

Man betrachtet hierfür nun die dem Detektor abgewandt startenden Elektronen ($90^\circ < \theta' < 270^\circ$, orange eingefärbt) und die die auf den Detektor zugewandt startenden Teilchen (blau eingefärbt) aus einer im Targetbereich isotropen Verteilung ($\theta' = 0^\circ$ beschreibt die direkt auf den Detektor zu startenden Elektronen). Treten die Elektronen in das abbremsende Retarding-Feld ein, ändert sich die Geschwindigkeitsverteilung der von der Detektornormalen weg gerichtet startenden Teilchen.

Dabei können die als letztes in das Retardingfeld eintretenden Elektronen, welche aus Emissionsrichtungen entgegengesetzt zur Detektornormalen stammen ($\theta' \approx 180^\circ$), jene eher parallel zur Detektorebene startenden ($\theta' \approx 90^\circ$ und $\theta' \approx 270^\circ$), weiter außen im Spektrometer befindlichen Teilchen überholen. Dies ist möglich, da

diese Elektronen eine größere Beschleunigung im elektrischen Separationsfeld im Targetbereich erfuhren.

Die Verteilung der orange eingefärbten Teilchen, welche vom Detektor weg starten, „klappt“ somit um (Abb. 4.30). Deshalb zeigt das Detektorbild in der Darstellung der Auftreffort-Flugzeitrichtung zwei gleichsinnig gebogene Linien (siehe Abb. 4.31). Im Vergleich zur Verteilung auf dem Ionendetektor (siehe Abb. 4.27 unten) zeigt die Verteilung der Ereignisse in Orts-Flugzeitrichtung der Elektronen keine ellipfenförmige Struktur der „nach vorne und nach hinten“ startenden Teilchen.

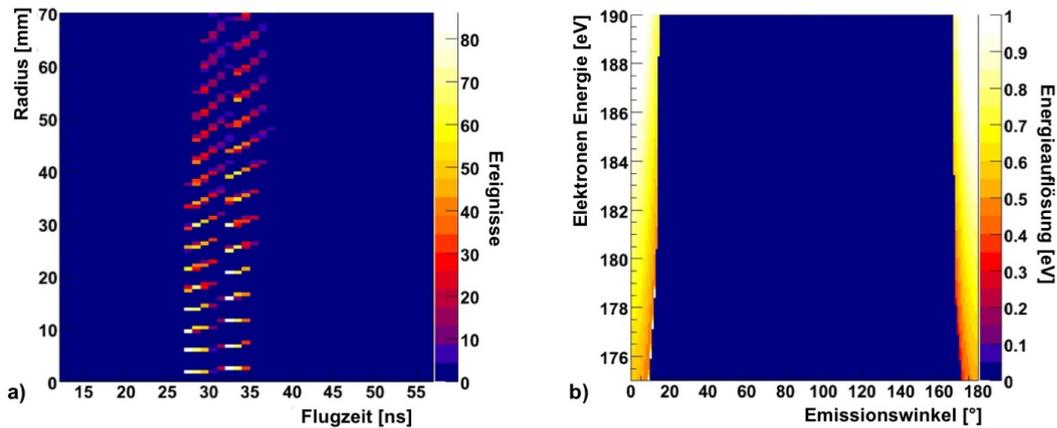


Abbildung 4.31: Orts- und Flugzeitverteilung (links) und zu erwartende Energieauflösung (rechts) im Elektronenspektrometer (Abb. 4.30). Angenommen wurden Elektronen im Energiebereich von 175-190 eV und eine Genauigkeit in der Positionsmessung von 0,2 mm sowie eine Zeitaufösung von 150 ps. Die Dimensionen der Targetzone wurden wie bei den SIMION-Simulationen mit einer Jetgröße von 1 mm und einem Synchrotronfokus von 200 μm festgelegt. a) Zeigt die bereits in Abb. 4.30 vermutete Struktur in der Orts-Zeitrichtung des Detektors. Hier ist der Detektorradius in mm gegen die Flugzeit dargestellt. b) zeigt die errechnete Energieauflösung (FWHM) des Detektorsystems. Erkennbar ist die kleine Raumwinkelabdeckung des Detektionssystems von ca. $\pm 15^\circ$. Grafik erstellt mit [Jah15].

In Abbildung 4.31 ist eine Computersimulation der Elektronenverteilungen gezeigt, welche mit dem Programm Mr. Simulizer erstellt wurde. Die Verteilung im Orts-Flugzeitspektrum entspricht dem bereits oben vermuteten Detektorbild zweier gekrümmter Linien, welche den dem Detektor zu- und abgewandt startenden Elektronen entsprechen. Die Auflösung ist als zu erwartende Energieabweichung des entsprechenden Messbereichs der Elektronen von 175-190 eV gezeigt. Diese ist energieabhängig und liegt bei den vorliegenden elektrischen Feldern zwischen 0,4 eV und 1 eV.

Mit dem in diesem Experiment verwendeten Retarding-Spektrometer wird der Nachteil deutlich, dass nur ein kleiner Raumwinkelbereich der aus dem Target emittierten Elektronen den Detektor erreichen können. Der vom Detektor abgedeckte Azimutwinkel des Systems θ beträgt lediglich etwa 15° .

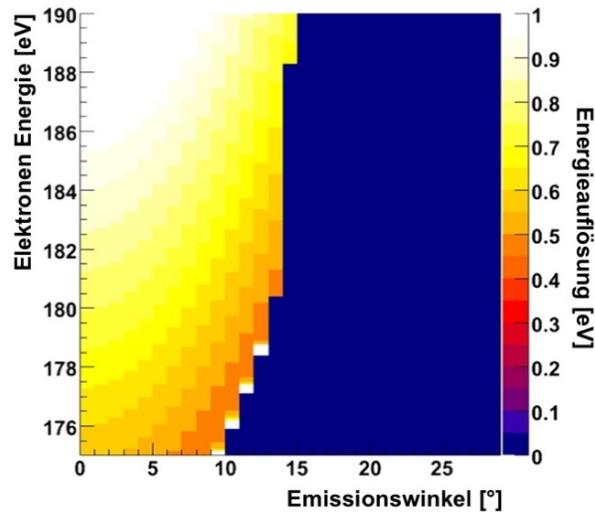


Abbildung 4.32: Genauere Betrachtung der Elektronenenergieauflösung im Messbereich des Systems. Parameter identisch zu Abb. 4.31. Grafik erstellt mit [Jah15].

Abbildung 4.32 zeigt eine vergrößerte Darstellung der Energieauflösung im relevanten Messbereich. Mit zunehmender Elektronenenergie verschlechtert sich die Energieauflösung bis hin zu 1 eV. Zudem können kleinere Emissionswinkel mit geringerer Genauigkeit gemessen werden, als größere. Dies liegt an der Tatsache, dass bei Verwendung dieses Retarding-Feldes die Messung der Impulskomponenten in Flugzeitrichtung etwas schlechter ist, als die Messung der Impulskomponenten senkrecht zur Detektornormalen, also in Ortsrichtung. Somit können Elektronen mit einem höheren Impulsanteil senkrecht zur Flugzeitrichtung mit besserer Auflösung gemessen werden.⁶

O₂-Messung

Die elektronischen Fragmente aus dem Ionisationsprozess des Sauerstoffs zu detektieren, welche aus einer Wechselwirkung mit einem Röntgen Freie-Elektronen-Laser stammen, wurde bereits in der Vorplanung als kritisch eingeschätzt. Da der enorm intensive Lichtblitz des XFEL innerhalb seines Fokus nahezu jedes darin befindliche Atom ionisieren würde, würde auch eine entsprechend hohe Anzahl Elektronen entstehen. Es galt also, durch Koinzidenz mit den entsprechenden Ionen, die Elektronen nachzuweisen, ohne, dass es zu großen Sättigungs- oder Totzeiteffekten auf dem Elektronendetektor kommen würde. Eine schnell arbeitende Elektronik und die damit verbundene optimale Signalführung mit kurzen Signallaufzeiten sollte hierfür die Grundlage schaffen. Hierzu wurde ein Detektor separat auf einem CF300 „Clusterflansch“ aufgebaut, was die Länge der signalführenden Kabel enorm verkürzte (siehe Abb. 4.33).

⁶ Bei anderen Spektrometergeometrien kann diese Tatsache auch genau anderes herum vorliegen!

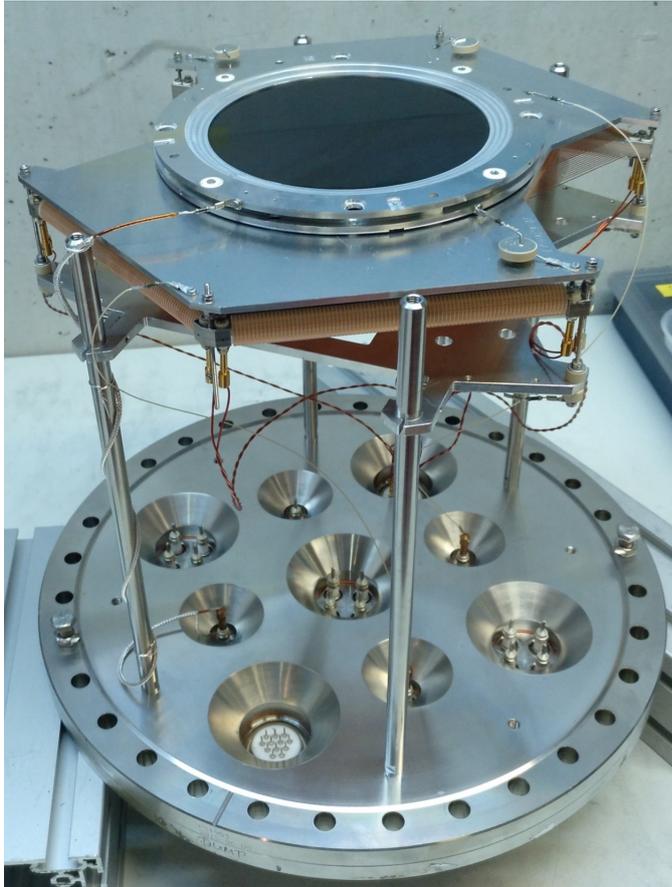


Abbildung 4.33: Fotografie des Detektors, welcher einzeln auf einem CF300-Flansch montiert ist. Durch diesen Aufbau können kurze Kabel für kurze Signallaufzeiten verbaut werden.

Somit wurde die Spektrometereinheit in zwei Teilen zusammengeführt: Der von oben in die Hauptkammer eingesetzte Teil enthält einen Detektor sowie alle Spektrometerplatten (siehe Abb. 2.6) und der einzeln auf einem Flansch aufgebaute Detektor wird von der Unterseite aus in die Hauptkammer eingesetzt. Die hierfür verwendeten Adapterflansche CF300 („Clusterflansch“) wurden ebenfalls speziell entworfen und bieten eine Vielzahl von Möglichkeiten der Montage von elektrischen oder mechanischen Durchführungen. Dieser untere Detektor mit sehr kurzen Signalkabeln wurde zunächst für die Verwendung als Elektronendetektor vorgesehen. Im Falle der Messungen an O_2 musste die Zuordnung jedoch aufgrund des Spektrometerfeldes vertauscht werden.

Die für die Elektronenmessung verwendete elektrische Feldgeometrie des Spektrometers bestand aus einem langen, homogenen Beschleunigungsfeld mit 608 mm Länge und einer elektrischen Feldstärke von $E = 43,66 \frac{V}{cm}$, sowie einem überlagerten Magnetfeld von ca. 13,7 Gauss Feldstärke. Da es sich hierbei um den längeren der beiden Spektrometerarme handelte, wurde das Magnetfeld der Helmholtzspulen zusätzlich mit Hilfsspulen im oberen Bereich der Experimentierkammer gezielt verändert, um die komplette Elektronenverteilung auf dem Detektor abbilden zu können.

Um eine Einstellung der Felder vornehmen zu können, wurde die Flugzeitverteilung der Elektronen berechnet (Abb. 4.34).

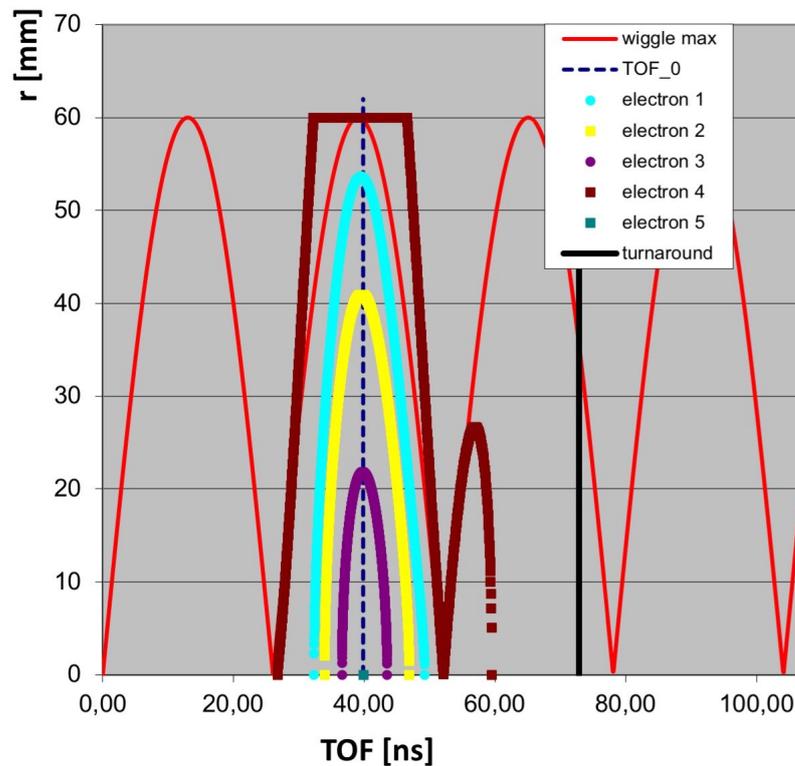


Abbildung 4.34: Berechnete Orts-Flugzeitverteilung der Elektronen. Das angelegte Magnetfeld von 13,7 Gauss ergibt eine Gyrationperiode von ca. 26,01 ns. Gezeigt sind vier Elektronen mit 450 eV, 120 eV, 70 eV, 20 eV, wobei das hochenergetische Elektron nur zum Vergleich dargestellt ist. Durch eine geschickte Wahl der Felder konnte die Verteilung der Elektronen entsprechend auf eine Flugzeit von 40 ns eingestellt werden, sodass hierdurch auch die volle Detektorgröße ausgenutzt werden konnte. Grafik erstellt mit [Sch19].

Diese ermöglicht eine Optimierung der Felder, sodass Elektronen ohne Impuls-komponenten in Feldrichtung eine Flugzeit haben, die in der Mitte zwischen zwei „Knoten“ liegt (siehe Kap. 2.4 und Glg. 2.32). Es wurde somit sicher gestellt, dass der Detektor voll ausgeleuchtet und die größtmögliche Auflösung erzielt wird.

4.3.4 Magnetfeld durch Helmholtzspulen

Besonderes Augenmerk an der Beamline SQS des European XFEL galt den Helmholtzspulen, welche zur Magnetfelderzeugung eines COLTRIMS-Aufbaus gehören. Wie in Abschnitt 2.4 bereits erläutert, ist das durch zwei in Helmholtz-Geometrie um die Reaktionskammer herum angeordnete Spulen erzeugte Magnetfeld essentiell, um Elektronen aus einer Wechselwirkung von Projektil und Target nachzuweisen. Die Helmholtz-Spulen-Anordnung liefert ein möglichst homogenes Feld in einem möglichst großen Raumbereich. In Helmholtz-Konfiguration sind die Spulen parallel zueinander im Abstand deren Radius um die Reaktionszone montiert. Die in diesem Experiment verbauten Helmholtzspulen haben einen Durchmesser

von ca. 1,65 m. Sollen mit diesen Spulen Felder bis 50 Gauss erzeugt werden, muss ein Strom von ca. 300 Ampere in den in Reihe geschalteten Spulen fließen. Dies geschieht mit zwei parallel geschalteten Hochstrom-Netzteilen (siehe Anhang A.6). Es ergibt sich somit ein maximales Magnetfeld von:

$$B = \mu_0 \cdot 15 \cdot 300 \text{ A} \cdot \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{0,825 \text{ m}} = 4,90 \text{ mT} = 49 \text{ Gauss} \quad (4.21)$$

Um die hierbei anfallende (Wärme-) Leistung abzuschätzen, wurde diese berechnet mit:

$$Q_w = I^2 \cdot R \cdot t \quad \text{mit} \quad R = \frac{\rho_{Cu} \cdot l}{A} \quad (4.22)$$

Hierbei ist $Q_w \cdot t = P_{el}$ die elektrische Verlustwärme, R der Widerstand der Spule, welcher mittels des spezifischen elektrischen Widerstandes für Kupfer $\rho_{Cu} = 1,7 \cdot 10^{-2} \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ sowie der Geometrie des Rohres berechnet werden kann. Es ergibt sich hieraus:

$$P_{el} = \frac{(300 \text{ A})^2 \cdot \rho_{Cu} \cdot 77,8 \text{ m} \cdot 2}{14 \text{ mm}^2} = 17005 \text{ W} = 17 \text{ kW} \quad (4.23)$$

Diese Leistung ist problemlos mit entsprechenden mobilen Wasser-zu-Luft Kühlgeräten (Chillern) abführbar.

Als problematisch stellte sich jedoch die Platzierung der Spulen am Experimentplatz an der SQS-Beamline dar. Durch die Geometrie der KB-Spiegel ergibt sich konstruktionsbedingt ein Fokuspunkt, welcher 1334 mm nach dem Ausgangsventil der Spiegelkammer entfernt liegt. Mit diesem Wert wurde der Position des Fokuspunktes ($F_{interim}$) der ersten Messperiode angegeben, bei dem es sich um eine Zwischenlösung mit anderen KB-Spiegeln handelt (siehe hierzu auch Kap. 3.2.2). Der Fokuspunkt muss mit dem Gasjet in der Mitte der Experimentierkammer zum Überlapp gebracht werden. Zwischen Ausgangsventil der Beamline und dem Kammereingangs-Ventil mussten jedoch noch differentielle Pumpstufen sowie die komplette Einkopplungs-Sektion des optischen Lasers untergebracht werden. Zudem sind diese Sektionen zur besseren Fixierung und Vibrationsdämpfung auf Gestellen montiert, welche ebenfalls für Platzprobleme sorgen. Betrachtet man also die lichte Entfernung vom letzten Ventil (Dicke 70 mm) der Beamline zum Fokuspunkt verbleiben lediglich 567 mm.

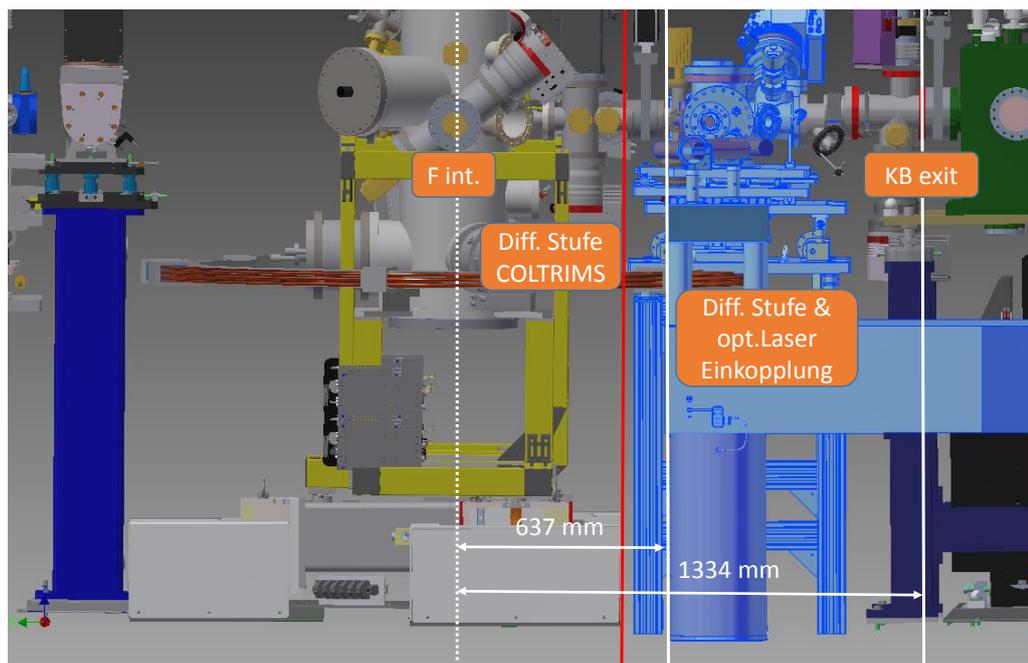


Abbildung 4.35: Seitenansicht der COLTRIMS-Kammer im Fokuspunkt $F_{int.}$ an der SQS-Beamline platziert (CAD-Modell). Am rechten Rand ist die KB-Spiegelkammer zu erkennen (grün eingefärbt), sowie das Laserbreadbord mit Einkopplungs- und differentieller Pumpkammer (bläulich eingefärbt). Die COLTRIMS-Kammer befindet sich auf der motorisierten Plattform. Nicht dargestellt ist der differentiell gepumpte Ausgang des Photonenstrahls links im Bild. Deutlich werden die Platzverhältnisse am Experimentplatz.

In Abbildung 4.35 ist eine Seitenansicht der Beamline als CAD-Zeichnung zu sehen. Diese äußeren Gegebenheiten der differentiellen Pumpstufe sowie der Lasereinkopplung mussten als gegeben angenommen werden und das COLTRIMS-Experiment entsprechend angepasst werden. Dies bedeutete, dass die Helmholtzspulen, insbesondere die untere der beiden, nicht fest mit dem COLTRIMS-Experiment verbunden bleiben konnte und nicht gleichzeitig mit dem restlichen Aufbau an der Beamline montiert werden konnte. Die untere Spulen musste also derart entworfen und gebaut werden, dass sie in den bereits fertig platzierten Aufbau der Beamline nachträglich „integriert“ werden kann.

Die Lösung dieses Problems ist im Anhang ausführlich dargelegt und resultierte schließlich in der Fertigung einer teilbaren Spule, welche mit vielfachen Steckverbindern zur elektrischen- sowie zur Kühlwasserkontaktierung versehen werden musste (siehe Anhang A.1).

4.4 TECHNISCHE VORBEREITUNG DES EXPERIMENTS

Damit der Betrieb des kompletten COLTRIMS-Experimentaufbaus an einer Anlage wie dem European XFEL zuverlässig betreiben werden konnte, waren zunächst eine Vielzahl von technischen Vorarbeiten notwendig, um die einzelnen Komponenten adäquat testen und später bedienen zu können. So kam es beispielsweise in der Vorbereitungsphase zur Entwicklung und Umsetzung verschiedener elektronischer Geräte, welche für das spätere Arbeiten eine große Erleichterung darstellten. Das Betreiben einer COLTRIMS-Apparatur an einer Synchrotronstrahlungsquelle wie dem European XFEL unterliegt den gesetzlichen Strahlenschutzbestimmungen. Da je nach Photonenenergie die lokalen Grenzwerte für einen radioaktiven Kontrollbereich überschritten werden können, wurde der Experimentierbereich der SQS-Beamline am SASE₃-Undulator als Sperrbereich deklariert.

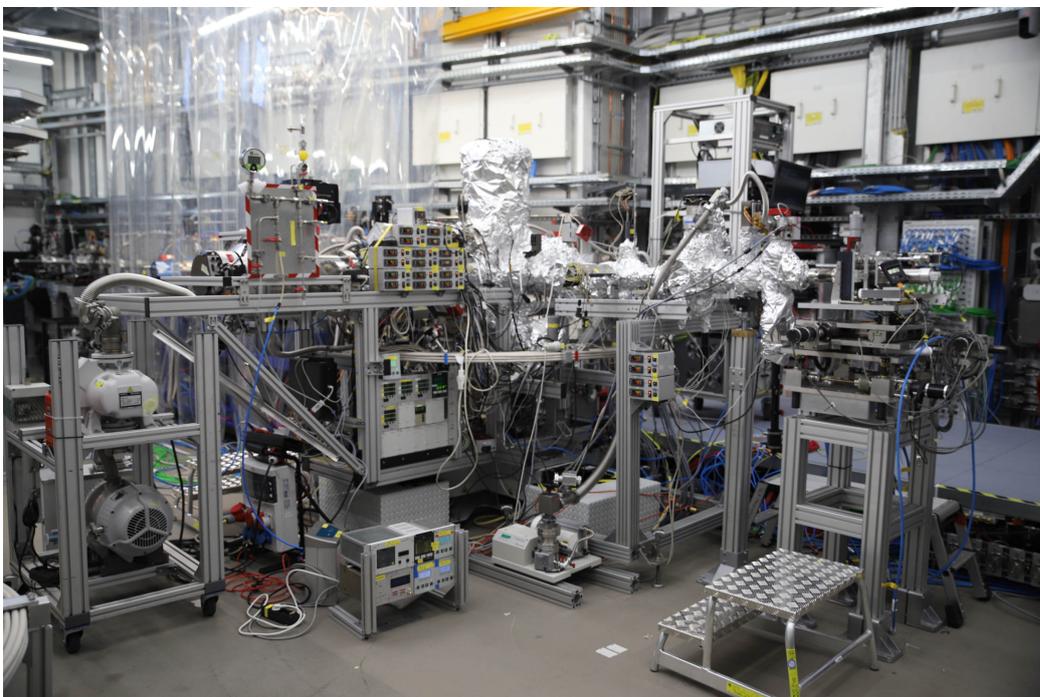


Abbildung 4.36: Fotografie des nahezu fertig installierten Experimentaufbaus am SQS-Instrument des European XFEL. Der Photonenstrahl verläuft von links nach rechts im Bild. Große Teile der Hauptkammer sind während der Ausheiz-Phase in Aluminiumfolie gewickelt.

Dies bedeutet, dass ein Aufenthalt neben dem Experiment während der sich der Photonenstrahl in der Kammer befindet, untersagt ist. Somit sind bisher gewohnte Einstellmöglichkeiten am Experiment nicht mehr manuell umsetzbar und müssen elektrisch fernsteuerbar gemacht werden. Der Experimentierbereich befindet sich in solchen Fällen oft in einer mit Bleiwänden versehenen Hütte, welche nur im Falle des ausgeschalteten Photonenstrahls betreten werden darf.

Die hierfür in der Vorbereitungsphase ausgesuchten und teils neu entwickelten Geräte zum Betrieb des Experiments wurden somit besonders hinsichtlich ihrer Bedienung bzw. Fernsteuerung optimiert. Es handelt sich hierbei unter anderem um einen äußerst kompakten Regler zur Steuerung der Heizbänder im Ausheizprozess

mit PID-Regelung (*SHC 4000*), eine motorisierte Steuerung von Kollimatorblenden in der Beamline vor- und hinter dem Experiment (*SMTS-9A*), sowie einem zur Vorbereitungsmessung entwickelten voll-motorisierten Hubtisch zur ferngesteuerten Bewegung der gesamten Vakuumkammer (*Chamber Mover 344*).

Der Aufbau dieser Geräte, sowie Details und Erklärung zu weiteren Steuerung des Experimentaufbaus befinden sich in Anhang [A](#).

Abbildung [4.36](#) zeigt eine Fotografie des Experimentaufbaus am Bestimmungsort während des Ausheizens in der Vorbereitungsphase zur ersten Messperiode im Januar 2019.

Nachdem der Experimentaufbau des COLTRIMS-Reaktionsmikroskops in seinen grundlegenden Funktionen Vakuum, Gasjet, Detektoren und Spektrometer aufgebaut und eingehend getestet wurde, konnte das komplette Experiment im Oktober 2016 für eine Messreihe am SOLEIL-Synchrotron eingesetzt werden. Bei dieser Messzeit sollte vor allem die Durchführbarkeit komplexerer Experimentiersituationen im Vordergrund stehen: Die genauere Untersuchung des Prozesses der *ultrafast dissociation* an Chlormethan erforderte einige Maßnahmen. Hierbei stellte die korrekte Zuordnung der Ionen-Elektronen Koinzidenzen eine besondere Herausforderung dar und machte daher die Verwendung eines komplexen Spektrometers mit diversen Feldbereichen nötig. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse sowie die nötigen Kalibrationsmessungen werden in diesem Kapitel dargestellt.

Zuvor werden kurz einige allgemeine, physikalische Hintergründe erwähnt.

Der dritte Teil des Kapitels beschreibt die erstmalige Untersuchung eines Elektronenstreuungsprozesses am Sauerstoffmolekül nach einer durch einen Freie-Elektronen-Röntgen-Laser (XFEL) hervorgerufenen Doppelinnerschalen-Vakanz durch Multiphotonen-Absorption. Das Experiment wurde hierfür in seiner finalen Ausbaustufe an seinem endgültigen Bestimmungsort am SQS-Instrument des European XFEL eingesetzt.

Im Einzelnen gliedert sich das Kapitel in die Teile:

- Physikalischer Hintergrund
- Chlormethan CH_3Cl - Messung am SOLEIL-Synchrotron
 - ▷ Ultrafast Dissociation
 - ▷ Kalibrationsmessungen
 - ▷ Energie-Scannmessungen
 - ▷ Elektronenemissionswinkelverteilungen
- Doppelinnerschalen Ionisation von Sauerstoff - Messung am European XFEL
 - ▷ Innerschalen-Vakanzen in Atomen und Molekülen
 - ▷ Photoelektronen-Beugung
 - ▷ Durchführung und Ergebnisse der COLTRIMS-Messung am XFEL
 - ▷ Elektronenemissionswinkelverteilungen
 - ▷ Doppelinnerschalen-Vakanzen

5.1 PHYSIKALISCHER HINTERGRUND

Im Folgenden soll ein kurzer Einstieg in die Beschreibung der physikalischen Effekte der Anregung bzw. Ionisation durch Photonen und den meist darauf folgenden Mechanismen der Abregung gegeben werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messreihen konnten bestimmte Sequenzen dieser Mechanismen beobachtet werden. Außerdem kurz besprochen werden die Prinzipien der Hartree-Fock-Näherung sowie der Franck-Condon-Übergänge, welche häufig zur Beschreibung von molekularen Systemen verwendet werden.

5.1.1 Wechselwirkungen von Photonen mit Materie

Um ein atomares oder molekulares Quantensystem überhaupt untersuchen zu können, muss es zuvor verändert werden. Bei der Änderung bzw. Störung des vorliegenden Systems handelt es sich allgemein um Veränderungen dessen elektrischen Potentials.

Trifft ein Photon auf ein Molekül oder Atom dann kann es absorbiert werden. Bei dieser Absorption überträgt das Photon Energie, Impuls und Drehimpuls auf das System, welches sich nun in einem angeregten Zustand befindet. Wenn die Energie des absorbierten Photons größer ist, als die Bindungsenergie eines Elektrons im angeregten System, kann das Elektron das atomare Potential verlassen und ins Kontinuum übergehen. Dieser Prozess der *Photoionisation* hinterlässt ein (zunächst) einfach positiv geladenes Atom oder Molekül(-ion) und ein ungebundenes Elektron. Dieses Elektron wird hierbei *Photoelektron* genannt. Die kinetische Energie dieses Elektrons entspricht genau der Differenz aus Photonenenergie und Bindungsenergie. Der „Platz“, an welchem sich das Elektron zuvor befand, ist zunächst unbesetzt und wird als *Vakanz* bzw. „Loch“ bezeichnet. Mittels des Schalenmodells kann das „Elektronen-Loch“ genauer angegeben werden durch z.B. „K-Loch“ oder auch durch die Bezeichnung der Elektronenanzahl im jeweiligen Orbital gegenüber der Grundzustandselektronenkonfiguration, z.B. mit $1s^{-1}$ oder auch $1s^2 2s^2 3p^2$ für ein O^{2+} -Ion mit zwei L-Löchern im $3p$ -Orbital (vgl. Abb. 5.5).

Mit der von Planck gefundenen und von Einstein bestätigten Energiequantelung kann die Energiebilanz des Übergangs eines Systems im Energiezustand E_i zum Zustand E_k einfach beschrieben werden durch:

$$E_i - E_k = h\nu \quad (5.1)$$

Befindet sich das System in einem elektromagnetischen Strahlungsfeld mit der spektralen Energiedichte $w_\nu(\nu) = n(\nu) \cdot h\nu$ und wird ein Photon absorbiert, so beträgt die Wahrscheinlichkeit eines solchen Absorptionsprozesses

$$W_{ki} = B_{ki} \cdot w_\nu(\nu) \quad (5.2)$$

Der Zustand E_i wird als energetisch höher liegender gegenüber E_k angenommen. Hierbei ist B_{ki} der Einstein-Koeffizient für die Absorption und $w_\nu(\nu)$ die Zahl der Photonen pro Volumen- und Zeiteinheit.

Ebenso ist der Fall möglich, dass ein angeregtes atomares System E_i durch die

Photonenabsorption dazu veranlasst wird, ein Photon zu emittieren und dadurch in einen energetisch niedrigeren Zustand E_k überzugehen.

Dies wird *stimulierte Emission* genannt und mit dem entsprechenden Einstein-Koeffizienten B_{ik} beschrieben.

Um nun Zugang zur Wahrscheinlichkeit des Übergangs zu erhalten, bietet sich die quantenmechanische Betrachtungsweise an. Beschrieben wird der Wechselwirkungsvorgang durch die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \hat{H}(t) \psi(r, t) \quad (5.3)$$

Technisch gesehen muss hierbei zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eines Zustandes in einen anderen das Übergangsmatrixelement berechnet werden, welches die Wellenfunktionen beider Zustände mit einbezieht (auf die vollständige Herleitung wird hier bewusst verzichtet - diese kann z.B. in [HSo8; Dem10; Jah05] nachvollzogen werden). Allgemein kann das Übergangsmatrixelement beschrieben werden durch:

$$M_{ki} = \langle \psi_k | q\vec{r} | \psi_i \rangle = q \int \psi_k(\vec{r}) \cdot \vec{r} \cdot \psi_i(\vec{r}) \cdot d^3r \quad (5.4)$$

Hierbei verwendet werden die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes ψ_k, ψ_i , die Ladung q des Teilchens sowie sein Ort \vec{r} . Mittels dieses Integrals bzw. dieser Fläche wird beschrieben, wie effektiv ein System elektromagnetische Strahlung aufnehmen oder abgeben kann. Je größer diese „Fläche“ ist, desto wahrscheinlicher kommt es zur Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und Atom bzw. Molekül, also zwischen Projektilteilchen und Targetteilchen.

Man betrachtet die Hamiltonfunktion eines Elektrons in einem elektromagnetischen Feld (z.B. des Photons):

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 - V(\vec{r}) \quad (5.5)$$

Ein Übergang von kanonischen Impulsen und Orten zu den jeweiligen Operatoren, sowie Grundannahmen der Elektrodynamik (Coulomb-Eichung) ergeben schließlich den Hamilton-Operator, welcher sich im Wesentlichen aus dem ungestörten, feldfreien Hamiltonian \hat{H}_0 und einen Wechselwirkungsanteil \hat{H}_{WW} zusammensetzt:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - V(\vec{r})}_{H_0} - \underbrace{\frac{1}{2m} (e\vec{A}\hat{p} + e^2\vec{A}^2)}_{H_{WW}} \quad (5.6)$$

Der Wechselwirkungsanteil enthält die Interaktion des Systems mit dem Vektorpotential. Die Wechselwirkung eines Photons wird im linearen Teil beschrieben, wobei hingegen der quadratische Anteil mehrfache Wechselwirkungen zwischen System und Feld beschreibt. Dieser kann für die hier betrachteten Fälle zunächst vernachlässigt werden. Das Vektorfeld, welches die Störung beschreibt, kann als ebene

Welle beschrieben werden mit dem Einheitsvektor der Polarisation $\vec{\varepsilon}$: $\vec{A} \propto \vec{A}_0 \vec{\varepsilon} e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Die Exponentialfunktion kann nach $\vec{k}\vec{r}$ in einer Taylor-Reihe entwickelt werden zu:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{1}{2}(\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \quad (5.7)$$

Oft wird nun die so genannte *Dipolnäherung* durchgeführt. Diese wird angewendet, wenn $\vec{k}\vec{r} \ll 1$ ist, also die Wellenlänge der elektromagnetischen Störung gegenüber den Abmessungen des Systems (Atom oder Molekül) groß ist.

Die Änderung des elektromagnetischen Feldes am Ort des Teilchens ist also gering, woraus in erster Näherung eine konstante Feldstärke angenommen werden kann und $e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1$ folgt. Der Wechselwirkungsanteil des Hamilton-Operators vereinfacht sich somit zu:

$$\hat{H}_{WW} = A_0 \hat{p}\vec{\varepsilon} \quad (5.8)$$

Der Übergang der Zustände kann nun durch das Übergangs-Dipolelement mit weiterer Umformung entsprechend dargestellt werden durch (bei linear polarisiertem Licht):

$$M_{ki} = \langle k | \hat{H}_{WW} | i \rangle \quad (5.9)$$

Und somit ist:

$$M_{ki} = \vec{\varepsilon} \cdot \langle \psi_i | \nabla | \psi_k \rangle = \vec{\varepsilon} \cdot \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla \psi_k(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (5.10)$$

Die Übergangsrate des Anfangszustandes in den Endzustand unter dem Einfluss der Störung beschreibt Fermis Goldene Regel. Sie wird ausgedrückt durch:

$$W_{k \rightarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ki}|^2 \rho(E_i) \quad (5.11)$$

, wobei $\rho(E_i)$ die Zustandsdichte aller Endzustände mit der entsprechenden Energie E_i ist. Für den totalen Wirkungsquerschnitt einer solchen Wechselwirkung kann schließlich geschrieben werden [BJ90]:

$$\sigma_{ki} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar^2}{m_e^2 \omega} |M_{ki}|^2 \quad (5.12)$$

Hierbei ist $\omega = 2\pi\nu = |E_k - E_i| / \hbar$ die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen und α die Feinstrukturkonstante. Die (zeitliche) Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen solchen Übergang kann schließlich beschrieben werden durch (siehe [Dem10]):

$$W_{ki} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} A_0^2 \left| \int \psi_i^* \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} \psi_k \cdot d\vec{r} \right|^2 \quad (5.13)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit beschreibt unter den hier dargestellten Bedingungen ein Maß für die mittlere „Lebensdauer“ eines Zustandes. Findet ein Übergang zwischen zwei Zuständen sehr schnell statt, dann handelt es sich um eine starke

Kopplung zwischen Anfangs- und Endzustand, das Übergangsmatrixelement ist groß und somit auch die Wahrscheinlichkeit einer Absorption im Anfangszustand. In einem (zunächst neutralen) Molekül heben sich darin enthaltenen Ladungen in ihrer Summe komplett auf. Da sie jedoch in ihren Positionen unterschiedlich verteilt vorliegen können, entstehen trotzdem Dipolmomente, welche mit einem elektromagnetischen Feld koppeln können. Die Richtungsabhängigkeit zeigt außerdem an, dass die Wahrscheinlichkeit für die Absorption oder Emission von der Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Strahlung relativ zur Lage des Moleküls im Raum abhängig ist.

Ebenso kann der absolute Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons angegeben werden durch [HS08]:

$$\sigma \propto \frac{Z^5}{n^3 (2\hbar\omega)^{7/2}} \quad (5.14)$$

Ein Ionisationsprozess wird schließlich möglich, wenn die Photonenenergie größer als Ionisationspotential ist. Dessen Querschnitt fällt jedoch anschließend mit zunehmender Energie $(\hbar\omega)^{-7/2}$. Zudem ist er stark von der Kernladungszahl (Z^5) abhängig.

Unter Anwendung Fermis goldener Regel, welche proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ist, kann dieser schließlich für lineare Polarisation angegeben werden durch [Sch92]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos(\Theta))] \quad (5.15)$$

Hierbei beschreibt der so genannte Anisotropie-Parameter β die Form der Winkelverteilung des Wirkungsquerschnittes relativ zur Polarisationsachse und $P_2(\cos(\Theta))$ ist das 2. Legendre-Polynom. Der Wertebereich ist $\beta \in [-1, 2]$, da der Wirkungsquerschnitt nicht null werden darf.

Anfangs- und Endzustand haben immer unterschiedliche Symmetrie, da das Photon einen Drehimpuls von $1\hbar$ überträgt. Die Winkelverteilung wird durch den Drehimpuls des emittierten Elektrons charakterisiert.

Als Folge aller dieser Beschreibungen müssen zudem für einen Übergang nach Photonenabsorption die so genannten *Auswahlregeln* beachtet werden. Diese beschreiben, dass nicht alle elektronischen Übergänge möglich sind. Im Falle von zirkular polarisiertem Licht besitzt dessen Drehimpulskomponente $\pm\hbar$. Die z-Komponente des Systems ändert sich um diesen Betrag, da die „Photonenrichtung“ ebenfalls die z-Richtung ist. Hierdurch muss sich die magnetische Quantenzahl des Systems entsprechend ändern: $\Delta m = \pm 1$. Im Falle von linear polarisiertem Licht gibt es keine Änderung, da sich dieses als Überlagerung beider Helizitäten des zirkularen Lichts beschreiben lässt.

Die Parität des Systems ändert sich in jedem Fall beim Absorptionsprozess, da das Photon ungerade Parität besitzt. Somit ist $\Delta l = \pm 1$. Für den Betrag des Gesamtspins gibt es keine Änderung $\Delta S = 0$, jedoch kann sich dessen Richtung relativ zum Bahndrehimpuls ändern, sodass hier gilt: $\Delta J = 0, \pm 1$. Allerdings ist der Übergang $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten! Weitere Erklärungen hierzu sind z.B. in [Dem10; HS08] zu finden.

5.1.2 Hartree-Fock-Näherung

Möchte man Moleküle mit mehreren Elektronen quantenmechanisch vollständig beschreiben, so müssen gewisse Näherungen gemacht werden, da sich für solche Mehrteilchensysteme keine analytischen Lösungen mehr finden lassen. Bei der Anwesenheit von zwei oder mehr Elektronen kommt es zur Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander, wodurch die Mehrelektronenwellenfunktion bei der Berechnung der Schrödingergleichung Probleme bereitet. Eine Näherungsmethode ist die einfache Kombination von molekularen Orbitalen, welche die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt und daher nur Ein-Elektronen-Wellenfunktionen zulässt. Um auch bei der Berechnung der Energiezustände jedoch bessere Ergebnisse zu erzielen, wurde die *Hartree-Fock-Näherung* entwickelt.

Diese benutzt als Kompromiss zwar trotzdem die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen, berücksichtigt aber die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zumindest im Mittel. Ebenso wird hier die Annahme der Born-Oppenheimer-Approximation getätigt, dass sich die Atomkerne als statisch annehmen lassen. Auch werden relativistische Effekte der Elektronen vernachlässigt. In das Hartree-Fock-Verfahren fließen nur Naturkonstanten (c_0 , e , \hbar , m_e) und keine Experimentparameter ein, weshalb es sich hierbei um eine so genannte *ab-initio*-Methode handelt.

Bei der Hartree-Fock-Näherung wird eine so genannte Mean-Field-Methode angewandt, welche die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen nur im Mittel betrachtet. Es wird also nicht für jedes Elektronenpaar ein einzelnes Wechselwirkungsfeld berechnet, sondern das von allen Teilchen (im ausgewählten Ausgangszustand) erzeugte, gemittelte Feld. Die Schrödingergleichung wird nun für jedes Teilchen einzeln gelöst, sodass schließlich mehrere einzelne Ein-Körper-Beschreibungen entstehen.

Betrachtet man N Elektronen in einem System, dann beginnt man mit einem Satz von Einteilchenwellenfunktionen $\Phi_i^0(i)$, welcher z.B. aus der LCAO¹-Methode stammen kann. Mit diesen Einteilchenwellenfunktionen berechnet man die Ladungsverteilung von $N - 1$ Elektronen, also das effektive Potential des N -ten Elektrons $\Phi_N^1(N)$. Dies wird für alle N Elektronen durchgeführt, sodass ein verbesserter Satz Wellenfunktionen entsteht $\Phi_i^1(i)$. Dieser dient nun wiederum als Startbedingung für einen weiteren Durchlauf der Berechnungen. Dies wird fortgeführt, bis nach k Iterationen die Berechnung von $\Phi_N^k(N)$ nicht mehr wesentlich von $\Phi_N^{k-1}(N)$ abweicht. Die so gewonnenen Eielektronen-Wellenfunktionen wird als selbstkonsistent (self-consistent field) bezeichnet.

Die Gesamtwellenfunktion kann nun als so genanntes Hartree-Produkt geschrieben werden mit [Dem13]:

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(i) \quad (5.16)$$

Allerdings muss hierbei auch das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden, dass jeder Zustand, welcher durch die räumliche Wellenfunktion und die Spinfunktion $\chi(\vec{s})$ beschrieben wird, von maximal einem Elektron besetzt werden darf. Da Elektronen

¹ LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

Fermionen mit halbzahligem Spin sind, muss es sich beim Produkt der Gesamtwellenfunktion $\Phi(1, 2, \dots, N)$ um eine anti-symmetrische Wellenfunktion handeln. Beim Vertauschen zweier Elektronen muss die Wellenfunktion also ihr Vorzeichen ändern. Die Gesamtwellenfunktion muss dies berücksichtigen und wird daher als *Slater-Determinante* geschrieben [Dem13]:

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\chi_1(1) & \Phi_1(2)\chi_1(2) & \dots & \Phi_1(N)\chi_1(N) \\ \Phi_2(1)\chi_2(1) & \Phi_2(2)\chi_2(2) & \dots & \Phi_2(N)\chi_2(N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \Phi_N(1)\chi_N(1) & \Phi_N(2)\chi_N(2) & \dots & \Phi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (5.17)$$

Mittels dieser Determinante wird das Pauli-Prinzip automatisch erfüllt, da eine Determinante bei zwei gleichen Zeilen oder Spalten null wird. Unterscheiden sich zwei Funktionen $\Phi_i(1)$, $\Phi_j(2)$ nicht in ihrem Ortsanteil, so müssen ihre Spinanteile unterschiedlich sein, da ansonsten $\Phi(1, 2, \dots, N) = 0$ wird. Jedes Molekülorbital, ausgedrückt durch den Ortsanteil der Einelektronenwellenfunktion Φ_i , kann demnach mit maximal zwei Elektronen besetzt werden, wenn diese entgegengesetzten Spin haben.

5.1.3 Abregungsmechanismen

Wurde von einem Atom oder Molekül ein Photon absorbiert, kann also die aufgenommene Energie wie oben beschrieben in Form eines emittierten Photoelektrons abgegeben werden. Der Photoionisationsprozess findet bei Photonenenergien von ca. 5 eV bis 100 keV statt. Ab einer Energie von ca. 50 keV beobachtet man auch den Comptoneffekt und ab 1 MeV Paarbildungseffekte. Wird Energie mittels Photonenabsorption in das System eingebracht, befindet sich dieses zunächst in einem angeregten Zustand. Dieser ist energetisch höher liegend als der Grundzustand, da es Elektronen ermöglicht wird, höhere Energieniveaus zu besetzen. Aufgrund der Tatsache, dass das System allerdings immer nach dem energetisch niedrigsten Zustand strebt, muss die überschüssige Energie wieder „entweichen“ können. Anstatt der Möglichkeit, dass ein Elektron die Energie des absorbierten Photons in Form von kinetischer Energie emittiert, sind noch weitere Abregungsmechanismen in atomaren Systemen möglich. Da der angeregte Zustand nur sehr kurze Zeit besteht (andernfalls spricht man von metastabilen Zuständen), kann im einfachsten Fall das angeregte Elektron wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück fallen und die Energiedifferenz unter Aussendung eines Photons abgeben. Dieser Prozess findet meist nach einer nicht genau zu definierenden Zeitdauer statt und wird daher als *spontane Emission* bezeichnet. Andere Zwischenzustände können ebenfalls erreicht werden, wenn ein energetisch höher befindliches Elektron das nach der Anregung frei gewordene Niveau besetzt und die Energiedifferenz in Form eines Photons abgibt. Dieser Zerfall wird als *Fluoreszenz* beschrieben. Diese strahlenden Zerfälle können sowohl spontan, als auch durch die Absorption eines weiteren Photons induziert werden, sodass zwei kohärente Photonen nach *stimulierter Emission* entstehen.

Mehrfachionisation

Wird durch das Feld der elektromagnetischen Strahlung sehr viel Energie im molekularen oder atomaren System deponiert, so können weitere Abregungsprozesse bzw. Zerfallsprozesse ablaufen, welche schließlich ein mehrfach positiv geladenes System zur Folge haben. Die wichtigsten Prozesse sollen hier kurz aufgeführt werden:

Two-Step-one (TS₁) / Knock-Off

Hierbei handelt es sich um einen Prozess der direkten Doppelphotoionisation. Ein Elektron des Systems nimmt bei der Absorption des Photons dessen komplette Energie auf. Beim Verlassen des Verbunds überträgt es ein Teil seiner kinetischen Energie auf ein anderes Elektron des Systems, welches hierdurch ebenfalls das umgebende Potential verlassen kann und ins Kontinuum übergeht. Es handelt sich also um einen Photoionisationsprozess mit anschließender Elektronenstoßionisation innerhalb des gleichen Systems. Die kinetische Energie des durch das Photon angeregten Elektrons steigt mit der Photonenenergie. Hierdurch wird jedoch der Wirkungsquerschnitt für den Knock-Off des zweiten Elektrons verringert, da die Wechselwirkungszeit dementsprechend abnimmt [Sam90].

Shake-Off

Mit steigender Photonenenergie wird der TS₁-Prozess seltener und der Shake-Off-Prozess häufiger. Die Ionisation geschieht bei hohen Photonenenergien sehr schnell und die „neue“ Wellenfunktion des Ions muss sich nun entsprechend anpassen. Es ist möglich, dass die im System verbleibenden Elektronen sich auf diesen neuen Zustand nicht so schnell einstellen können, sodass es zu einer Störung in der Wellenfunktion kommt. Diese Wellenfunktion kann nun einen kleinen Überlapp-Bereich mit der umgebenden Wellenfunktion des Kontinuums haben, sodass sich ein Elektron nicht mehr im gebundenen Zustand, sondern im Kontinuum befindet. Es wurde somit quasi von der Elektronenhülle „abgeschüttelt“ [Dör+04].

Autoionisation

Betrachtet man in Atomen sowie insbesondere in Molekülen den Fall, dass es zu einer Anregung mehrerer Elektronen kommen kann, ist es möglich, dass diese Zustände mittels Autoionisation zerfallen können. Werden beispielsweise zwei Elektronen in höhere Zustände angeregt, können diese entweder strahlend zerfallen oder eines der beiden Elektronen kann mittels der Coulomb-Wechselwirkung seine Energie auf das andere Elektron übertragen (virtuelles Photon). Hierdurch geht das eine Elektron wieder in den Grundzustand zurück, das andere wird noch höher angeregt. Dieser Prozess ist allerdings nur möglich, wenn für das nun noch höher angeregte Elektron ein „passendes“ Energieniveau existiert, denn die Gesamtenergie im System muss erhalten bleiben. Im Kontinuum ist für ein freies Elektron jedoch jeder Energiezustand möglich, weshalb dieser Prozess erst wahrscheinlich wird, wenn die Gesamtanregungsenergie über der Ionisationsenergie des einfach angeregten Elektrons liegt.

In Molekülen kann die Autoionisation auch zeitversetzt ablaufen, wenn diese im Gleichgewichtszustand der Bindungspartner energetisch nicht möglich ist. Wurde nach der Photonenabsorption das Molekül bereits einfach ionisiert und ein weiteres Elektron befindet sich in einem angeregten Zustand, dann bewegen sich das geladene und das neutrale, angeregte Fragment häufig entlang einer dissoziativen Potentialkurve und entfernen sich voneinander. Nach einer gewissen Zeit und somit einem gewissen Abstand kann sich ein Autoionisationskanal öffnen und ein weiteres Elektron wird aus dem angeregten Fragment emittiert [San+08; San+11]. Besonders die Emissionswinkelverteilung dieses zweiten Elektrons ist oft von Interesse, da dieses das attraktive Potential des bereits einfach geladenen ersten Ions erfährt.

Auger-Zerfall

Wird von einem atomaren oder molekularen System ein Photon von entsprechend hoher Energie absorbiert, dann können auch Elektronen aus inneren Schalen angeregt oder entfernt werden. Die Elektronen der kernnahen Schalen haben eine deutlich höhere Bindungsenergie als Valenzelektronen, da hier die Kernladung ($Z \cdot e$) nicht so gut abgeschirmt werden kann. Ist also eine Innerschalen-Vakanz (Loch) durch die Anregung entstanden, dann kann dieser freie Platz von einem

Elektron eines höher liegenden Energiezustandes besetzt werden. Die hierbei entstehende Energiedifferenz $E_i - E_k = h\nu$ kann das Elektron mittels Abstrahlung eines Photons, wie oben beschrieben, als strahlenden Zerfall bzw. Fluoreszenz ausgleichen. Auch ist es aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung möglich, dass die Energiedifferenz direkt auf ein anderes Elektron im Atom (oder sogar Molekül) übertragen wird. Ist dessen Bindungsenergie wiederum kleiner $E_B < E_i - E_k$ als die übertragene Energie, kann dieses Elektron das System verlassen. Es findet hier also auch eine Form der Autoionisation statt, welche *Auger-Effekt* oder *Auger-Zerfall* genannt wird. Der Prozess kann also als sequentiell ablaufender Zweistufen-Prozess betrachtet werden, welcher in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt ist.

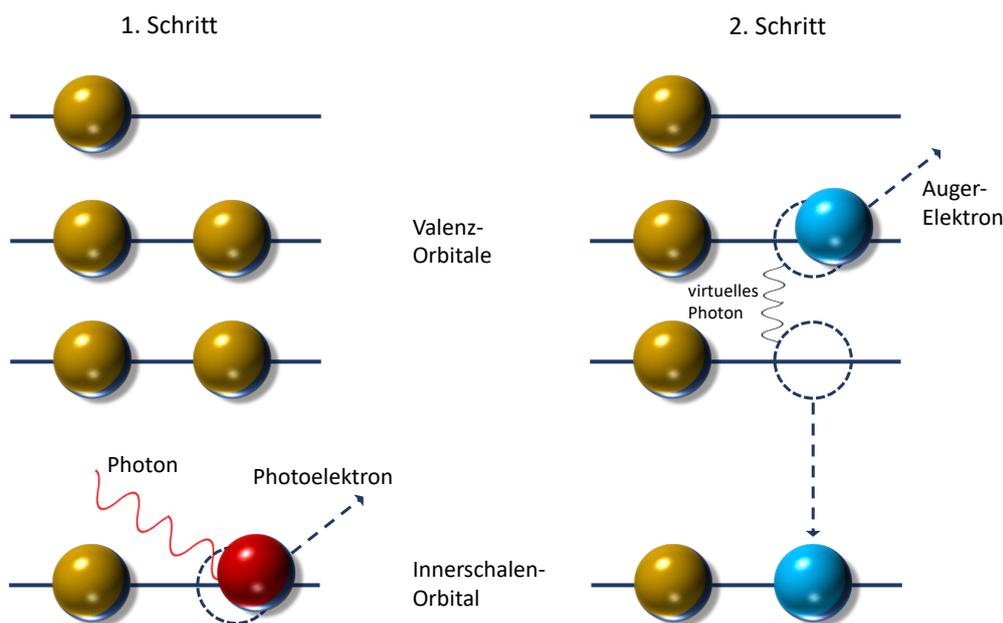


Abbildung 5.1: Darstellung des Auger-Prozesses in zwei Schritten (nicht-resonanter Auger-Zerfall). Nach der Anregung durch ein Photon wird ein Photoelektron aus der inneren Schale erzeugt, welches das System verlässt. Das hierdurch entstandene Loch wird von einem Valenzelektron aufgefüllt, wobei die entstandene Energiedifferenz mittels eines virtuellen Photons auf ein weiteres Elektron übertragen wird, welches schließlich ebenfalls das System als Auger-Elektron verlässt.

Das Atom oder Molekül liegt nun zweifach ionisiert vor. Die kinetische Energie des zweiten Elektrons, Auger-Elektron genannt, beträgt $E_{kin} = E_i - E_k - E_B$ und ist charakteristisch dafür, aus welchem Zustand die Ionisation heraus stattfand. Die Bezeichnung eines Auger-Zerfalls wird daher auch gelegentlich mit den Schalen angegeben, aus welchen die Elektronen stammen. Wird beispielhaft zuerst eine Vakanz in der K-Schale erzeugt, welche durch ein Elektron der L-Schale aufgefüllt wird und dabei die Energie auf ein Elektron der M-Schale übertragen wird, welches schließlich emittiert wird, dann heißt der Prozess KLM-Auger-Zerfall. Erstmals beschrieben wurde der Prozess 1922 von Lise Meitner [Mei22] und unabhängig davon erst mehr als drei Jahre später von Pierre Auger [Aug25].

Die Emission von Photonen (meistens im Bereich der Röntgenstrahlung) oder die Emission des Auger-Elektrons nach dem Anregungsprozess stehen hierbei in Kon-

kurrenz zueinander. Für leichte Atome mit Kernladungszahl $Z < 30$ überwiegt der Auger-Prozess. Auch die Lebensdauern der angeregten Zwischenzustände sind verschieden. Beim strahlenden Zerfall können diese bis zu einigen Pikosekunden dauern [Lab+00], wohingegen beim Auger-Zerfall nur wenige Femtosekunden vergehen (s.u.).

Unterschieden wird außerdem zwischen einem *resonanten* Auger-Zerfall und einem *nicht-resonanten* Auger-Zerfall. Wird nach der Absorption eines Photons das Elektron einer inneren Schale in einen höheren gebundenen Zustand angeregt, muss die Energie des absorbierten Photons exakt zu dieser Energiedifferenz der beiden Niveaus passen (siehe auch Autoionisation). Ebenso entspricht die auf das Auger-Elektron übertragene Energie dieser *Resonanzenergie* und der Zerfall wird als *resonanter* Auger-Zerfall bezeichnet.

Es existieren hier außerdem zwei weitere Fallunterscheidungen: Befindet sich das resonant angeregte Elektron im gebundenen Zustand und sein ehemaliger Platz in der Valenzschale wird von einem anderen Elektron eingenommen, handelt es sich um einen so genannten „Spectator“-Auger-Zerfall. Das resonanz-angeregte Elektron gibt seine erhaltene Energie aus der Photoabsorption also nicht selbst ab, sondern verbleibt in seinem Niveau und „beobachtet“ den weiteren Auger-Zerfall. Das später emittierte Auger-Elektron enthält somit keinerlei Informationen über die Photonen-Absorption bzw. deren Drehimpulsbeitrag zum System.

Wird jedoch die Innerschalen-Vakanz vom resonant angeregten Elektron selbst wieder aufgefüllt und die Energiedifferenz an das Auger-Elektron weitergegeben, dann handelt es sich um einen „Participator“-Auger-Zerfall, da die resonante Anregung direkt mit Emission des Auger-Elektrons verbunden ist. Abbildung 5.2 stellt diese Prozesse schematisch dar.

Im Falle des nicht-resonanten Auger-Effekts, verlässt das Innerschalen-Elektron nach der Photoabsorption das System sofort und geht direkt ins Kontinuum über. Der eigentliche Auger-Prozess findet also bereits in einem Ion statt. Hierbei ist keine resonante Anregung mittels einer bestimmten Photonenenergie nötig, da das Elektron nicht in einen diskreten Zustand gebracht wird.

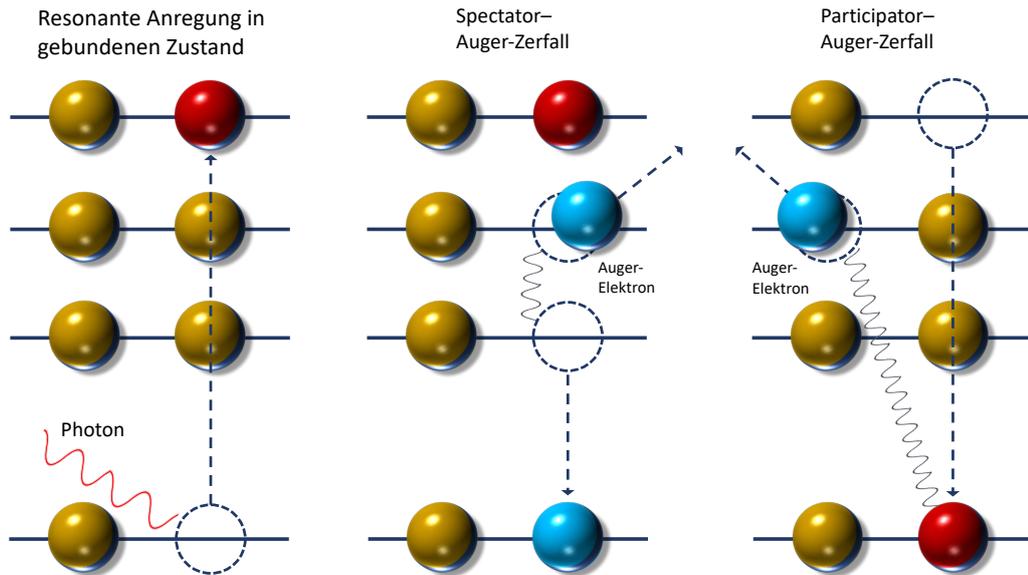


Abbildung 5.2: Veranschaulichung des „Spectator“- und „Participator“-Auger-Zerfalls. Die durch die Photonenabsorption entstandene Innerschalen-Vakanz kann entweder durch das angeregte Elektron selbst wieder besetzt werden - das angeregte Elektron nimmt also am Auger-Zerfall teil (Participator) oder ein anderes Elektron füllt diese auf - das angeregte Elektron verbleibt auf dem Niveau und ist lediglich „Zuschauer“ des Auger-Zerfalls (Spectator).

5.1.4 Franck-Condon-Prinzip

Betrachtet man den Anregungsvorgang eines Moleküls (bspw. durch ein Photon) so kann sich dieses neben der rein elektronischen Anregung auch in energetisch unterschiedlichen Rotations- und Vibrationszuständen befinden. Dieser zusätzliche Energiebeitrag wird mit $\nu = 0, 1, 2, \dots$ für die Vibrationsniveaus und mit $J = 0, 1, 2, \dots$ für die Rotationsniveaus eines Moleküls angegeben. Ihre Ursache haben beide in der Bewegung der Kerne. Rotationsniveaus haben nur sehr geringe Abstände und können daher bereits mit Photonen sehr kleiner Energie ($\approx 10 \mu\text{eV}$) angeregt werden. Vibrationsanregungen finden im Bereich weniger eV Energie statt, während für elektronische Anregungen einige Elektronenvolt nötig sind. Durch das *Franck-Condon-Prinzip* kann nun die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Niveaus beschrieben werden. Hierbei wird bereits die Annahme

der Born-Oppenheimer-Näherung verwendet, dass die Wellenfunktionen der Kerne und der Elektronen getrennt betrachtet werden können. Findet ein elektronischer Übergang sehr schnell statt, ändern sich die Positionen und Geschwindigkeiten der Kerne kaum. Ein elektronischer Übergang ist umso wahrscheinlicher, je mehr die Vibrations-Wellenfunktionen (bei fest gehaltenen Kernen) der Zustände überlappen. Mathematisch kann dies beschrieben werden durch:

$$\frac{d}{dt}(W_{ik}) = |D_{ik}^{el}|^2 \cdot FC_{\nu_i\nu_k} \cdot HL_{J_i,J_k} \quad (5.18)$$

, wobei $|D_{ik}^{el}|^2$ die Wahrscheinlichkeit für einen elektrischen Übergang mit dem Dipolübergangsmoment beschreibt (vgl. Glg. 5.13).

Der Franck-Condon-Faktor $FC_{\nu_i\nu_k} = |\int \psi_{\nu_i} \psi_{\nu_k} dR|$ beschreibt den Überlapp der Vibrationszustände im oberen und unteren Energiezustand und der Hönl-London-Faktor HL_{J_i,J_k} gibt die Orientierung der Rotationsdrehimpulse im Raum an [Dem10].

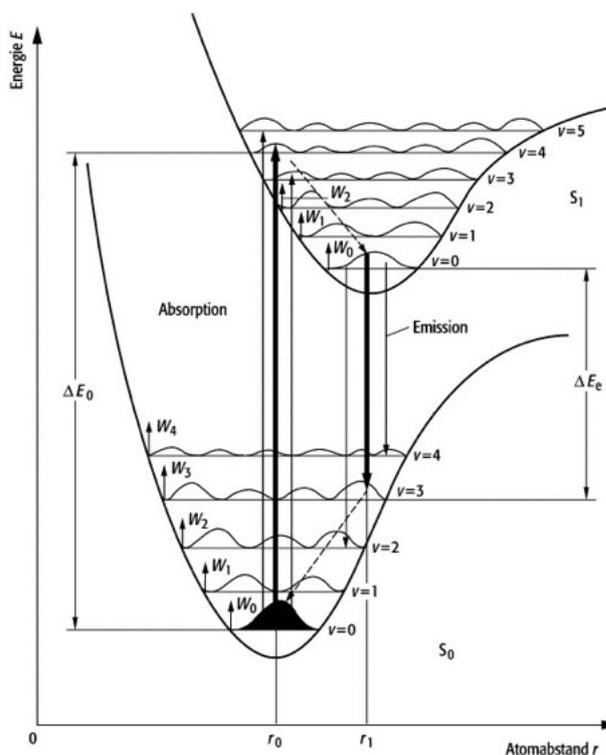


Abbildung 5.3: Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Es ist der Grundzustand mit S_0 und der angeregte Zustand mit S_1 bezeichnet. In den Zuständen sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten durch die Wellenfunktionen der einzelnen Vibrationsniveaus angedeutet. Die vertikalen Pfeile zeigen Absorptions- und Emissions-Übergänge, welche nach dem Franck-Condon-Prinzip ermöglicht werden. Grafik aus [CSAV].

Der Franck-Condon-Bereich beschreibt den Kernabstands-Bereich einer Potentialkurve \overline{R}_{FC} , in welchem mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Übergang stattfindet. Innerhalb dieses Bereiches findet die so genannte *vertikale Ionisation* zwischen zwei Potentialkurven statt (siehe Abbildung 5.3). Dort haben die Vibrationswellenfunktionen den größten Überlapp - der Franck-Condon-Faktor ist hier maximal. Eine *adiabatische Ionisation* hingegen beschreibt einen Übergang in den Vibrations-Grundzustand. Hierfür wird lediglich die minimale Ionisationsenergie benötigt.

5.2 AUGER-ZERFALL IN CHLORMETHAN CH₃Cl

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Mechanismus untersucht, welcher eine dynamische Beobachtung eines Zerfallsprozesses erlaubt: Die so genannte ultraschnelle Dissoziation, *ultrafast dissociation*. Da die ultraschnelle Dissoziation mittels eines Ein-Photonenprozesses ausgelöst werden kann, bot es sich daher an, den neuen COLTRIMS-Experimentaufbau für einen erstmaligen Einsatz an die Synchrotronanlage SOLEIL zu bringen.

In diesem Abschnitt wird zunächst der Zerfallsprozess der *ultrafast dissociation* erläutert und vorangegangene Messungen und Ergebnisse aufgezeigt, insbesondere die des Vorexperiments an Chlorwasserstoff. Schließlich werden die am Synchrotron gewonnenen Daten präsentiert, sowie deren Kalibration und Selektion aufgezeigt. Die Winkelverteilungen der emittierten Elektronen ermöglichen abschließend eine genaue Betrachtung des Prozesses.

5.2.1 *Ultrafast Dissociation*

Beim Prozess der *ultraschnellen Dissoziation* handelt es sich um einen zweistufigen, resonanten Prozess in Molekülen, welcher erstmals 1986 von Morin und Nenner nachgewiesen und charakterisiert wurde [MN86]. Ein Molekül, welches im einfachsten Fall aus zwei Bindungspartnern (AB) besteht, befindet sich zunächst im (gebundenen) Grundzustand. Durch eine schmalbandige Absorption eines Photons einer bestimmten Energie wird das Molekülsystem angeregt (AB*). Hierbei wird ein Elektron einer inneren Schale eines der Atome des Moleküls in das niedrigste freie Molekülorbital angeregt.

Diese erste Stufe des Prozesses kann als Anregungs-Schritt bzw. *Pump-Schritt* verstanden werden. Die nun populierte Potentialkurve des angeregten Systems ist stark repulsiv. Somit entfernen sich die Bindungspartner voneinander (A* + B). Dieses sehr schnelle Entfernen voneinander (Dissoziation) läuft im Falle des HCl-Moleküls innerhalb weniger Femtosekunden ab [Tra+13].

In Abbildung 5.4 ist schematisch der Zerfallsprozess anhand der vereinfachten Potentialkurven dargestellt. Diese einfache Darstellung vernachlässigt zunächst die verschiedenen Möglichkeiten der Initial-Zustände, welche je nach Spin-Bahnkopplung des angeregten Elektrons variieren können. Zudem sind verschiedene Endzustände möglich, je nachdem aus welcher Atomhülle das Auger-Elektron ausgelöst wurde (siehe Kapitel 5.2.2).

Während der Dissoziation geschieht zu einem unbekanntem Zeitpunkt ein Auger-Zerfall des angeregten Atoms. Dieser hat zur Folge, dass nach der Aussendung des Auger-Elektrons die Bindungspartner schließlich als ionisches und neutrales Fragment vorliegen (A⁺ + B). Dieser Schritt bildet quasi die Abfrage des vorliegenden Systems (*Probe-Schritt*).

Anders als bei klassischen Pump-Probe-Messungen wird hier allerdings der Probe-Schritt nicht nach einem festgelegten Zeitversatz (*Delay*) nach dem Pump-Schritt bspw. mittels eines externen eingekoppelten Laserpulses durchgeführt und hiermit die Zeitinformation gewonnen (z.B. [Dav+00]), sondern der Auger-Zerfall dient als Probe. Man macht sich hier stattdessen die intrinsische, „sehr schnelle Uhr“ des

Auger-Zerfalls des Molekülsystems zu Nutze. Der sehr schnelle Zerfall des Systems geschieht durch Autoionisation von selbst, allerdings zu unbekanntem Zeitpunkten, welche im Nachhinein zugeordnet werden müssen (s.u.).

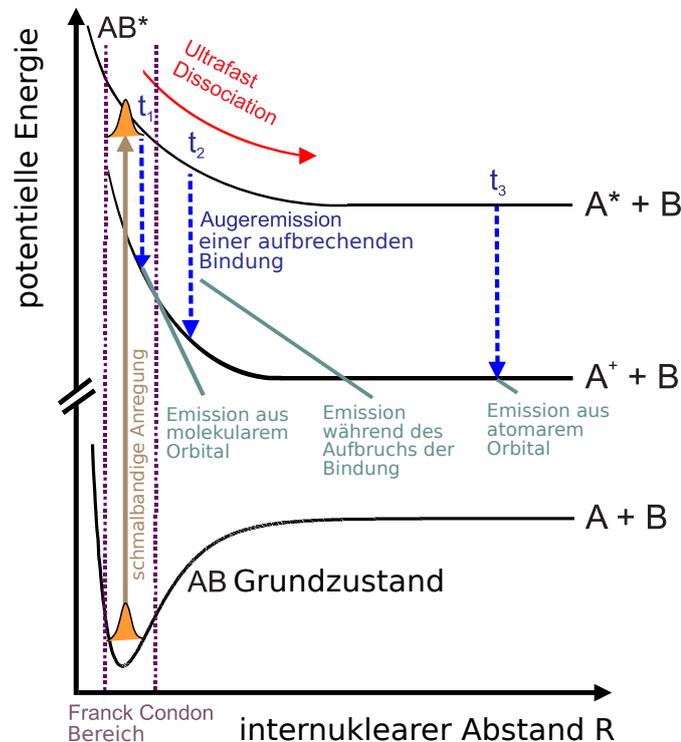


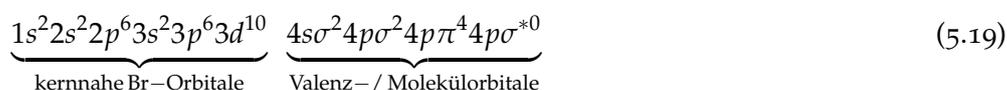
Abbildung 5.4: Darstellung des Ultrafast Dissociation Prozesses anhand der Potentialkurven eines Moleküls AB. Durch Innerschalen-Absorption eines Photons wird das im Grundzustand befindliche Molekül angeregt und folgt nun einem repulsiven, antibindenden Potential (AB^*). Während des Dissoziationsprozesses entfernen sich die beiden Bindungspartner voneinander - die Bindung bricht auf. Unterdessen wird ein Auger-Elektron ausgesandt, was schließlich zu zwei separierten Fragmenten, bestehend aus einem Ion und einem neutralen Atom führt ($A^+ + B$). Die im Experiment gemessene Energie des Ions sowie des Auger-Elektrons gibt Auskunft über den Zeitpunkt dessen Aussendung (blaue Pfeile). Je nach gemessener Energie (und somit Zeitpunkt) entstammt das Elektron einer noch nahezu intakten Molekülbindung oder bereits zwei separierten Atomen. Grafik verändert aus [San+16].

Die Auger-Lebensdauer des angeregten Zustandes ist vergleichbar mit der Dissoziationszeit. Daher ist es möglich, dass das Auger-Elektron ausgesandt wird, wenn beide Atome noch als Molekül vorliegen und die Bindung noch vollständig intakt ist. Die Emission des Auger-Elektrons kann allerdings auch erst dann passieren, wenn sich beide Bindungspartner schon so weit voneinander entfernt haben, sodass sie als separierte Atome betrachtet werden können.

Die Information über den Zeitpunkt ist schließlich in der kinetischen Energie des Auger-Elektrons, sowie der Energie der Ionen enthalten. (Aufgrund der Energieerhaltung ist es möglich, die kinetische Energie des neutralen Fragments aus der Summe der gemessenen kinetischen Energien des ionischen Fragments sowie des Auger-Elektrons zu berechnen.) Wird das Auger-Elektron zu einem frühen

Zeitpunkt emittiert, während die Molekülbindung noch erhalten ist, so ist dessen kinetische Energie geringer, als zu einem späteren Zeitpunkt. Dies kann mit dem antibindenden Charakter der dissoziativen Potentialkurven anschaulich erklärt werden (blaue Pfeile in Abb. 5.4). Durch die koinzidente, hochaufgelöste Messung von Auger-Elektronen und ionischen Fragmenten unter Verwendung der COLTRIMS-Technik ist es nicht nur möglich, die finalen Endzustände energetisch zu separieren, sondern auch für jedes einzelne Ereignis die Ausrichtung der Bindungsachse sowie relativ dazu die Orientierung der Impulsvektoren der ausgesendeten Auger-Elektronen zu bestimmen. So lässt sich das System zu verschiedenen Zeitpunkten während des Aufbrechens der Bindung zu betrachten. Dies ist von besonderem Interesse, da sich das molekulare Orbital, aus welchem das Auger-Elektron emittiert wird und das molekulare Potential, in dem dieses Elektron gestreut wird, mit der Entfernung der Bindungspartner ändern.

Die ersten Untersuchungen von [MN86] aus dem Jahr 1986 mit Bromwasserstoff (HBr) zeigten bereits diesen molekularen Effekt korrekt auf. Morin und Nenner untersuchten sowohl das Röntgenabsorptionsspektrum vom Bromwasserstoff als auch die Elektronenenergie. Sie erkannten das resonante Verhalten des Moleküls und konnten den autoionisierenden Prozess innerhalb der ultraschnellen Dissoziation durch Vergleiche der Zählraten von HBr⁺-Ionen zu Br⁺-Ionen eindeutig zuordnen. Dies erreichten sie mittels Variationen der Photonenenergie, durch welche die Nachweisrate der Br⁺-Ionen an- und abstieg. Im Fall des Bromwasserstoff handelte es sich um die Anregung eines atomaren, kernnahen Elektrons in das erste unbesetzte Molekülorbital: $3d \rightarrow 4p\sigma^*$. Die Elektronenstruktur in HBr ist hierbei:



Mittels Elektronenspektroskopie konnten hierbei auch die elektronischen Endzustände aufgelöst werden, welche durch Auger-Emissionen unterschiedlicher Schalen möglich sind: ¹S, ¹D und ³P.

Die Besonderheit an den Untersuchungen von Morin und Nenner lag darin, dass man bis dato annahm, die Emission des Auger-Elektrons finde zeitlich vor der Bewegung der Kerne statt. Sie zeigten jedoch, dass im Falle einer Innerschalen-Anregung, die Kernbewegung so schnell ist, dass diese mit der elektronischen Umsortierung einher geht. Die neutrale Dissoziation folgt zuerst, bevor es zum Auger-Zerfall kommt.

Eine zeitaufgelöste Beobachtung der elektronischen Umverteilung von Valenzelektronen in einem anderen Rahmen wurde u.A. von Davies et al. durchgeführt [Dav+00]. Untersucht wurde hier das NO₂-Molekül, wobei der Anregungsschritt (Pump-Puls) in einen antibindenden Zustand sowie der Ionisationsschritt (Probe-Puls) mit einem optischen Laser erfolgte. Hierbei konnte die Emissionsrichtung der Photoelektronen relativ zur Polarisationsrichtung des Laserlichtes im Molekülkoordinatensystem bestimmt werden. Bei dieser Reaktion entsteht zunächst ein angeregtes Molekül, welches in ein NO⁺-Ion und ein neutrales Sauerstoffatom dissoziiert. Der Ionisationsschritt wurde hier durch einen einstellbaren, zeitversetzten,

zweiten Laserpuls realisiert. Daher ist es in Pump-Probe Experimenten möglich, den zeitlichen Verlauf einer solchen Photoelektronenemission zu kontrollieren. Allerdings konnten der Ablauf hier lediglich Zeitskalen von einigen Pikosekunden beobachtet werden. Die möglichen Prozesse mit einem optischen Laser beschränken sich auf Anregungen und Ionisationen der Valenzelektronen eines Moleküls. Einige Untersuchungen der Ultrafast Dissociation mit dem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop konnten bisher erfolgreich an Chlorwasserstoff durchgeführt werden und sind im folgenden Abschnitt näher dargestellt.

5.2.2 Messungen mit Chlorwasserstoff HCl

Vorangegangene Messungen mit Chlorwasserstoff konnten bereits den Prozess der ultraschnellen Dissoziation in diesem Molekül nachweisen. Zur besseren Darstellung der Elektronenaufteilung in einem Atom wird gelegentlich die übersichtliche Kästchenschreibweise² verwendet. Diese stellt die Hauptquantenzahl, die Nebenquantenzahl sowie die Spin-Aufteilung der Elektronen dar. Abbildung 5.5 zeigt diese beispielhaft für die zwei Atome Chlor und Sauerstoff.

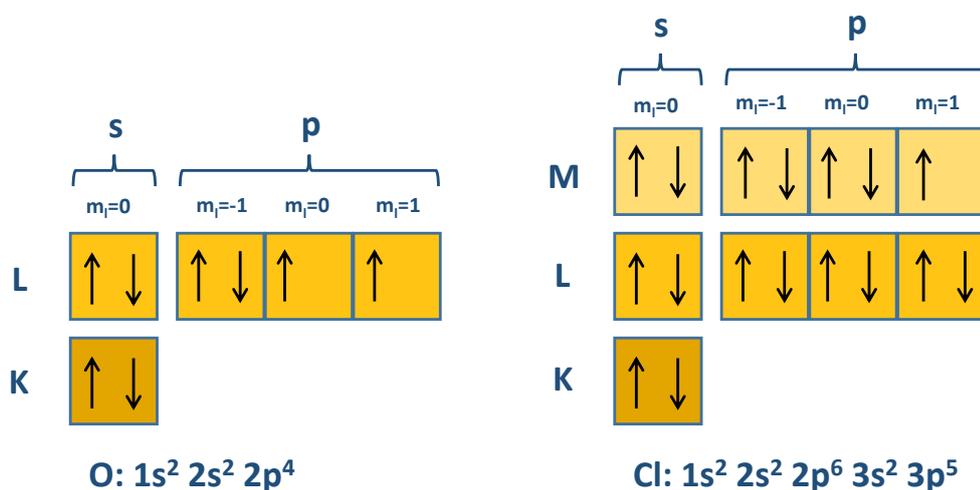


Abbildung 5.5: Elektronenkonfiguration für ein Sauerstoff-Atom (links) und ein Chlor-Atom (rechts) in Kästchenschreibweise.

In der nach Orbitalen sortierten Zahlen- und Buchstabenschreibweise wird die Hauptquantenzahl und die Drehimpulsquantenzahl notiert sowie durch eine hochgestellte Zahl die Anzahl der Elektronen in diesem Orbital ausgedrückt. Die Reihenfolge wird entsprechend der Hundschen Regeln notiert. Um die Schreibweise zu verkürzen werden gelegentlich auch bereits vollständig gefüllte Schalen mit dem jeweiligen Edelgas-Element abgekürzt. Für Chlor könnte man also auch schreiben $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$.

Beispiel: Im Fall des Sauerstoffs können den vier äußersten Elektronen des 2p-Orbitals also folgende Quantenzahlen aus der Kästchenschreibweise entnommen werden (n, l, m_l, m_s) : $(2, 1, -1, +\frac{1}{2})$, $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$, $(2, 1, -0, +\frac{1}{2})$, $(2, 1, 1, +\frac{1}{2})$.

² auch Pauling-Schreibweise genannt.

Die Beschreibung molekularer Orbitale ähnelt der des atomaren Falls (eine genaue Beschreibung findet sich z.B. in [HS10]). Für die Elektronenanordnung wird mit den niederenergetischsten Orbitalen begonnen und weiter zu höherenergetischen gefüllt. Nach dem Pauli-Prinzip darf jedes Molekülorbital mit höchstens zwei Elektronen mit entgegengesetztem Elektronenspin besetzt werden, wobei energetisch gleichwertige Orbitale gemäß den Hundschen Regeln zunächst einfach mit Elektronen mit paralleler Spineinstellung besetzt werden.

Die energetische Reihenfolge der Orbitale bei typischen internuklearen Abständen im einfachen Fall eines zweiatomigen, homonuklearen Moleküls ist:

$$1s\sigma_g < 1s\sigma_u < 2s\sigma_g < 2s\sigma_u < 2p\sigma_g < 2p\pi_u < 2p\pi_g < 2p\sigma_u < 3s\sigma_g < 3s\sigma_u$$

Somit kann festgehalten werden, dass zwei beteiligte atomare Partner sowohl ein bindendes als auch ein anti-bindendes Molekülorbital beitragen, wobei das bindende zuerst mit Elektronen „befüllt“ wird. Die anziehenden und abstoßenden Kräfte von bindenden und anti-bindenden Molekülorbitalen heben sich jedoch gegenseitig auf, weshalb zur Charakterisierung oft nur das LUMO („Lowest Unoccupied Molecular Orbital“), das niedrigste unbesetzte Molekülorbital und/oder das HOMO („Highest Occupied Molecular Orbital“), das höchste besetzte Molekülorbital betrachtet wird.

Beispiel Sauerstoff: Da in Sauerstoff-Atomen die Elektronenkonfiguration in der äußersten Schale $2p^4$ ist (siehe Abb. 5.5), bilden sich hieraus ein bindendes und ein antibindendes σ -Orbital sowie zweifach entartete π -Orbitale aus. Die insgesamt acht an der Bindung beteiligten Elektronen verteilen sich gemäß der oben aufgeführten Regeln so, dass das anti-bindende σ -Orbital leer bleibt (LUMO) und das anti-bindende π -Orbital mit zwei in ihrem Spin parallel ausgerichteten Elektronen besetzt wird (HOMO).

Hierdurch kommt es zu einer Doppelbindung zwischen zwei Sauerstoff-Atomen zum Molekül O₂. Dieser Grundzustand des Sauerstoff-Moleküls ist ein Triplet mit der Bezeichnung $^3\Sigma_g^+$. In Abbildung 5.6 sind zur Veranschaulichung das HOMO und LUMO dargestellt.

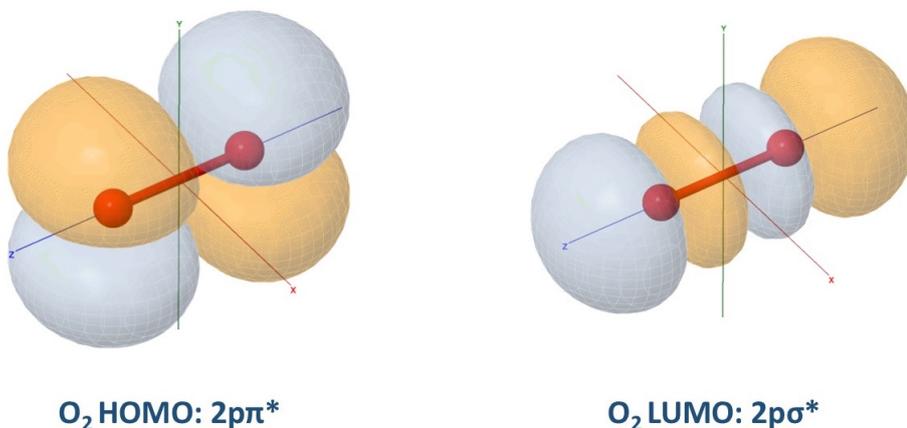


Abbildung 5.6: Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sowie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des Sauerstoff-Moleküls. Grafik erstellt mit: [CT20].

Im Falle des HCl wird ein 2p-Elektron in das molekulare, und im Grundzustand zunächst unbesetzte σ -Orbital, angeregt ($2p \rightarrow 6\sigma^*$). Zudem besteht die Möglichkeit, dass sich das Elektron entweder in einem molekularen π - oder σ -Orbital befunden hat. Als vollständige Reaktionsgleichung kann daher geschrieben werden [San15]:

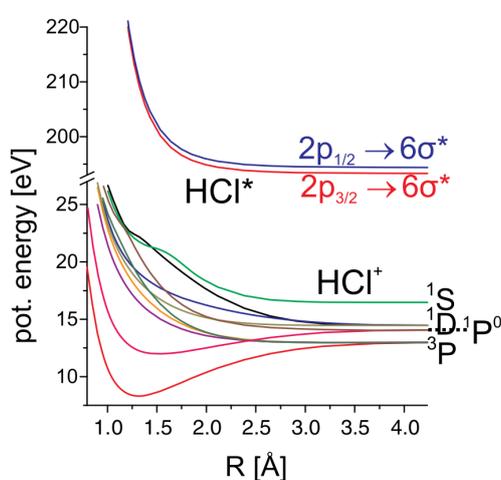
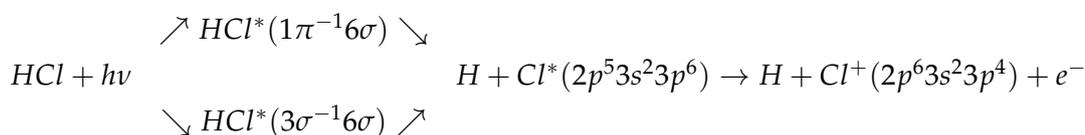


Abbildung 5.7: Potentialkurven des HCl-Moleküls. In blau und rot sind die beiden möglichen dissoziativen, antibindenden Zerfallskurven des angeregten Moleküls HCl^* dargestellt. Die möglichen HCl^+ -Endzustände sind energetisch wenige eV voneinander getrennt. Grafik aus [San+16].

Eine genauere Betrachtung der Potentialverläufe des HCl-Moleküls lässt die vielen verschiedenen Zerfallskanäle bzw. Reaktionspfade errahnen, unter denen die Ultrafast Dissociation ablaufen kann (siehe Abbildung 5.7). Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung sind die zwei energetisch verschiedenen Anregungen $2p_{1/2} \rightarrow 6\sigma^*$ und $2p_{3/2} \rightarrow 6\sigma^*$ möglich. Zudem ergeben sich die energetisch ebenfalls verschiedenen Endzustände ^1S , ^1D oder ^3P . Hier zeigt sich, dass die Vorgehensweise, anhand der kinetischen Energie der Auger-Elektronen den Emissionszeitpunkt bestimmen zu können, nicht ganz trivial ist und die Wirklichkeit nicht der Vereinfachung aus Abbildung 5.4 entspricht. Die Auswirkung der verschiedenen Möglichkeiten bei der Besetzung von Zuständen auf eine durchgeführte Messreihe zeigt sich u.A. in Untersuchungen von Sokell

et al. [Sok+05] oder [Fei+00] et al. ohne koinzident gemessene Ionen sowie zunächst bei Sann et al. [San+16], wobei hier eine selektivere Auswertung vorgenommen werden konnte, deren Strategie im Folgenden kurz erläutert wird.

Da es sich bei der ultraschnellen Dissoziation um einen resonanten Prozess im Molekül handelt, wurde die Photonenenergie am Synchrotron variiert, um den Prozess sowohl direkt auf der Resonanz als auch leicht verstimmt qualitativ beobachten zu können. Es bietet sich die Darstellung der gemessenen Auger-Elektronenenergie gegen die eingestellte, bzw. gescannte Photonenenergie an.

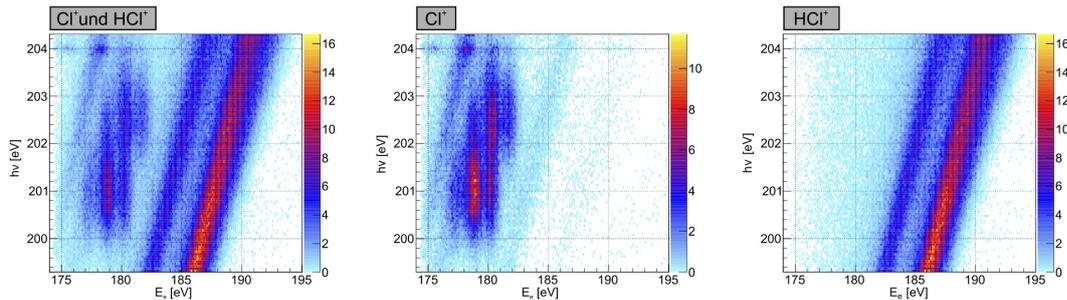


Abbildung 5.8: Gemessene kinetische Elektronenenergien des Chlorwasserstoffs gegen die Photonenenergie des eingestrahlten Synchrotronlichts dargestellt. Prozesse, welche aus direkter Photoionisation stammen zeigen sich als Diagonale, da sie abhängig von der Photonenenergie sind. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen aus den resonanten Prozessen ist dies nicht. Das **linke** Spektrum zeigt die gesamte Messung, **Mitte** und **rechts** zeigen Spektren, welche mit Hilfe des Ionendetektors nur bestimmte Ereignisse zulassen, unter welchen entweder ein Chlor-Ion detektiert wurde oder ein nicht separiertes HCl⁺-Ion. Daten aus [San15].

In Abbildung 5.8 sind entsprechende Histogramme aufgezeigt. Im linken Spektrum ist eine Gesamtaufnahme der Elektronenenergien in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahlten Photonen zu sehen. Unter Zuhilfenahme der Daten, welche mit dem Ionendetektor gemessen wurden, kann das Spektrum nun auch unter der Bedingung dargestellt werden, dass zusätzlich zu den nachgewiesenen Elektronen auch ein Chlor-Ion in Koinzidenz gemessen wurde. Dies zeigt die mittlere Grafik. Alternativ kann hierzu gefordert werden, dass ein Chlorwasserstoff-Ion gemessen wurde, was die rechte Grafik zeigt.

Die Histogramme mit den Bedingungen eines koinzident gemessenen Cl⁺- sowie HCl⁺-Ions zeigen sehr unterschiedliche Strukturen hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie. Das HCl⁺-Spektrum weist diagonale Strukturen auf, welche eine proportionale Abhängigkeit zur Photonenenergie aufzeigen. Es handelt sich hierbei also um die direkte Photoionisation des Chlorwasserstoffmoleküls. Hierbei hat keine Ultrafast Dissociation stattgefunden, da das Molekül nach der Photonenabsorption Valenzschalen-Ionisiert wurde. (Die direkte Photoionisation aus dem Grundzustand (AB⁺) ist in Abbildung 5.4 nicht dargestellt.) Es sind zwei Diagonalen zu erkennen, welche aus der jeweiligen Valenzionisation aus verschiedenen molekularen Orbitalen stammen. Diese elektronischen Vakanzen sind entsprechend in $5\sigma^{-1}$ (linke Diagonale) und $2\pi^{-1}$ (rechte Diagonale) unterteilt. Die ultraschnelle Dissoziation hat demnach nur bei den im Spektrum 5.8, Mitte, gezeigten Ereignissen stattgefunden. Hier werden nur Elektronen dargestellt, welche aus einer Koinzidenz mit Chlor-Ionen stammen und das Wasserstoff-Atom dabei neutral geladen verbleibt. Gut erkennbar sind hier die vielen verschiedenen „Inseln“ welche den verschiedenen, oben erwähnten elektronischen Zuständen entsprechen. Diese müssen nun separiert werden, da nur so eine korrekte Betrachtung der Zerfallszeiten bzw. des elektronischen Übergangs bei unterschiedlichen Kernabständen möglich ist.

Zur weiteren Eingrenzung der Daten wurde nun der KER betrachtet (Glg. 2.25), wel-

cher die Summe aus der kinetischen Energie des Ions und des neutralen Teilchens ist. Es gilt:

$$E_{Sum} = E_e + KER = h\nu - E_B - E_{IP} - E_{Cl^+} \quad (5.20)$$

Hierbei ist E_e die gemessene kinetische Energie des Elektrons, E_B die Dissoziationsenergie von HCl (ca. 4,43 eV) und E_{IP} die verbleibende, asymptotische Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Chlorwasserstoffs sowie des HCl^+ -Ions. Schließlich beschreibt E_{Cl^+} die Anregungsenergie des Chlor-Ions. Die Summenenergie E_{Sum} aus kinetischer Energie des Elektrons und KER stellt also den Energieunterschied zwischen Anfangszustand und Endzustand dar. Abbildung 5.9 zeigt die Summenenergie in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$.

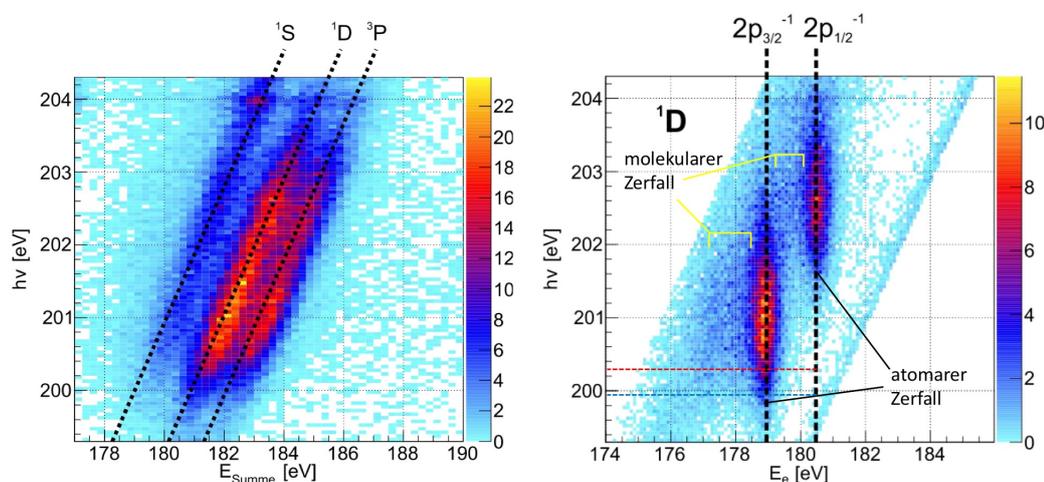


Abbildung 5.9: Energiespektren des dissoziierenden HCl-Moleküls gegen die Photonenenergie aufgetragen. Dargestellt sind lediglich Ereignisse, welche die Bedingung eines koinzident gemessenen Cl^+ -Ions erfüllen (Abb. 5.8, Mitte). **Links:** Summenenergie aus KER und Elektronenenergie - erkennbar sind drei Strukturen, welche zu den jeweiligen Endzuständen gehören (siehe Text). **Rechts:** Gemessene Elektronenenergie des ^1D -Zustands. Die zwei Anregungszustände $2p_{3/2}^{-1}$ und $2p_{1/2}^{-1}$ werden sichtbar. Daten aus [San15].

Dem Histogramm 5.9 links, kann zunächst die beschriebene Energieaufteilung zwischen Elektronenenergie und KER entnommen werden. Die in Gleichung 5.20 gefundene Relation ermöglicht es zudem, die Elektronenenergie mittels festgelegtem KER sowie der gemessenen kinetischen Energie der Ionen zu berechnen. Dies kann von Nutzen sein, da die Messauflösung der Ionenenergie im COLTRIMS-Experiment meistens höher ist, als die der Elektronenenergie.

Die drei Endzustände ^1S , ^1D oder ^3P sind im Spektrum 5.9 links, deutlich als Diagonalen zu sehen. Hiermit wird eine weitere Datenselektion durch Auswahl einer dieser Endzustände ermöglicht. Wird nun erneut die kinetische Energie der Elektronen in Abhängigkeit der Photonenenergie betrachtet, allerdings unter der Bedingung, dass die Elektronen dem Endzustand ^1D entsprechen, sind lediglich

nur noch zwei Maxima sichtbar (Abbildung 5.9, rechts). Diese lassen sich den beiden Anfangszuständen $2p_{3/2}^{-1}$ und $2p_{1/2}^{-1}$ zuweisen. Die beiden Anfangszustände liegen wohl separiert vor und es lässt sich ebenso erkennen, dass die kinetische Energie der hier dargestellten Auger-Elektronen unabhängig von der eingestrahlt Photonenenergie ist, da beide Zustände resonant angeregt werden.

Betrachtet man beispielsweise den $2p_{3/2}^{-1}$ -Kanal so ist neben dem Hauptmaximum bei ca. 179 eV Elektronenenergie zu kleineren Elektronenenergien hin eine breitere Anhäufung von Ereignissen zu verzeichnen. Es handelt sich hierbei um die Zerfälle des HCl-Moleküls, während dieses noch (nahezu) als Molekül vorlag und die beiden Bindungspartner nahe der Ausgangslage waren, wohingegen das schärfere Maximum bei größeren Elektronenenergien auf einen atomaren Auger-Zerfall bei einem größeren Abstand der ursprünglichen Bindungspartner hindeutet. Dies steht im Einklang mit den oben gemachten Annahmen sowie dem in Abbildung 5.4 gezeigten Modell. Weitere Untersuchungen der möglichen verschiedenen Zerfallswege im HCl-Molekül sowie ausführliche spektroskopische Messungen verschiedener Energielevels finden sich z.B. in [Tra+16] und [Kuk+96].

Da nun Anfangs- und Endzustände mittels der oben beschriebenen Technik wohlsepariert betrachtet werden können, wurden ebenfalls Messungen bei fest eingestellter Photonenenergie durchgeführt. Hierfür wurde der Zerfallskanal des Anfangszustandes $2p_{3/2}^{-1}$ mit dem entsprechenden Endzustand 1D ausgewählt. Das resonante Verhalten dieses Zerfallskanals konnte durch die Wahl der Photonenenergien mit 200,3 eV (on-resonance) und 199,8 eV (off-resonance), rot- und blaugestrichelte Linien, Abb. 5.9, beobachtet werden.

Da der Aufbruch des Moleküls sehr schnell von statten geht, ist die Emissionsrichtung des Cl^+ -Ions entlang der ursprünglichen Molekülachse. Durch die koinzidente Messung der Emissionsrichtung von Ionen und Elektronen kann hieraus der Relativwinkel zwischen Molekülachse und Polarisationsachse bestimmt werden. Durch Koordinatentransformation ist es schließlich möglich, die Emission der Auger-Elektronen in einem molekülfesten Koordinatensystem betrachtet werden (siehe auch Abschnitt 5.2.7 und 5.4.1). Die Form der Elektronenemissionswinkelverteilung relativ zur Molekülachse ist für den Fall eines Atoms oder Moleküls unterschiedlich, da sie z.B. in Teilen das Orbital des emittierten Elektrons widerspiegelt.

Aus dem Betrag der Elektronenenergie kann man nun ablesen, ob das Molekül zum Zeitpunkt der Emission noch intakt war oder bereits schon begonnen hat, zu fragmentieren. Zur genaueren Betrachtung wird hierfür ein bestimmter Energiebereich der Elektronen ausgewählt und deren Winkelverteilung dargestellt. Somit kann eine qualitative Darstellung der Winkelverteilung der Auger-Elektronen zu verschiedenen Zeitpunkten, bzw. Entfernungen der Kerne zueinander gewonnen werden.

Abbildung 5.10 zeigt die Daten der Messung von Sann et al. [San+16], bei deren Darstellung die oben genannten Methoden zur Anwendung kamen. Die vier hier dargestellten „Standbilder“ des „molekularen Films“ stellen den Übergang des molekularen Orbitals 6σ zum dipolartigen, atomaren Orbital $3p_{x,y}$ dar.

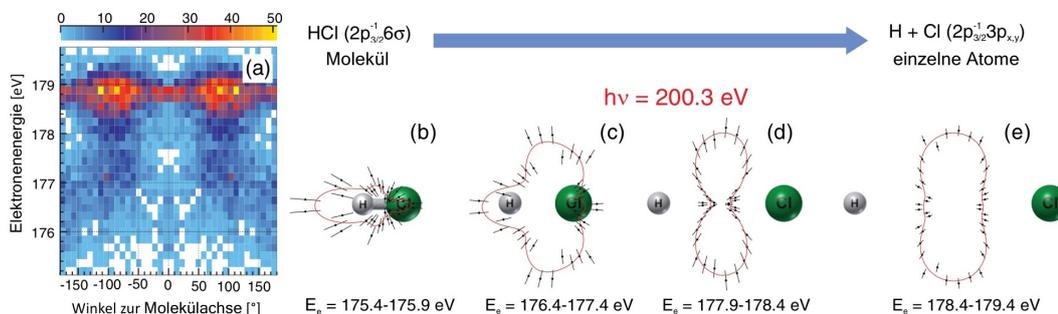
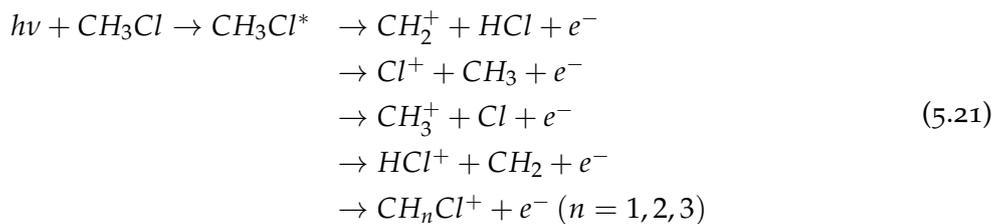


Abbildung 5.10: Elektronenemissionswinkelverteilungen im HCl-Molekül für verschiedene Bereiche der Elektronenenergie. Die dargestellten Verteilungen entstammen dem 1D -Endzustand. Die Photonenenergie betrug $200,3 \text{ eV}$. (a) Zeigt den Winkel der Elektronen relativ zur Molekülachse in Bezug zu den hierbei gemessenen Elektronenenergien. Die Emissionsrichtung 0° zeigt hierbei in Richtung des Cl-Ions. (b)-(e) stellen jeweils Ausschnitte dieser Energiebereiche und somit Einzelsequenzen des separierenden Moleküls und das Aufbrechen der Molekülbindung dar. Grafik verändert übernommen aus [San+16].

Um nun die Zerfalldynamik der Ultrafast Dissociation weitergehend untersuchen zu können, wurde ein Experiment durchgeführt, in welchem ein Molekül untersucht werden sollte, welches anstelle des Wasserstoffatoms einen anderen Bindungspartner für Chloratom besitzt. Die Wahl fiel hierbei auf Chlormethan (CH_3Cl), wobei der Grundgedanke war, die sehr schnell ablaufende Dissoziation anhand der schwereren Methylgruppe etwas zu verlangsamen und außerdem den Prozess mit höherer Auflösung genauer beobachten zu können [MN87].

5.2.3 Bisherige Messungen an CH₃Cl

Bei der Untersuchung von Chlormethan entsteht die grundlegende Problematik, dass es im Gegensatz zu Chlorwasserstoff eine Vielzahl möglicher Molekülaufbrüche gibt. Somit existieren auch mehr elektronische Zustände, welche am Anregungs- und Autoionisationsprozess beteiligt sein können. Den Untersuchungen an Chlorwasserstoff gleich ist jedoch die elektronische Anregung im Molekülsystem: Die resonante Anregung des Chloratoms vom Zustand Cl2p → σ* in das unbesetzte σ*-Orbital des Moleküls, welche eine Anregungsenergie von ca. 201 eV besitzt. Mögliche Aufbruchskanäle nach resonanter Anregung sind:



Verwechslungsgefahr! () : zum einen unbesetztes Molekülorbital, zum anderen angeregtes Molekülsystem*

(Hierbei nicht berücksichtigt sind mögliche elektronische Anregungszustände der erzeugten Ionen.) In jedem Fall handelt es sich um einen Zerfall entlang einer stark repulsiven Potentialkurve. Nach der elektronischen Anregung kann ein „Mutterion“, CH₃Cl⁺ entstehen, welches zudem vibrationsangeregt sein kann und somit eine Vielzahl von anschließenden Zerfällen besteht. Die Bewegung der Molekülfragmente wird entlang der Verbindungsachse von C-Cl charakterisiert. Während sich der Abstand dieser Bindungspartner langsam vergrößert, ist eine elektronische Abregung im molekularen Regime via Auger-Zerfall möglich. Außerdem ist die neutrale Dissoziation in CH₃ und Cl* mit anschließendem Zerfall des angeregten Chloratoms zu Cl⁺ möglich (analog zum HCl). Dieser resonante Auger-Zerfall kann nun durch die Messung der kinetischen Energie der Auger-Elektronen identifiziert werden.

Bisherige Beobachtungen von [Mir+08] zeigten das dynamische Verhalten des resonanten Auger-Prozesses in Chlormethan. In Abbildung 5.11 sind die von Morin et al. aufgenommenen, hochaufgelösten Auger-Elektronenspektren zu sehen.

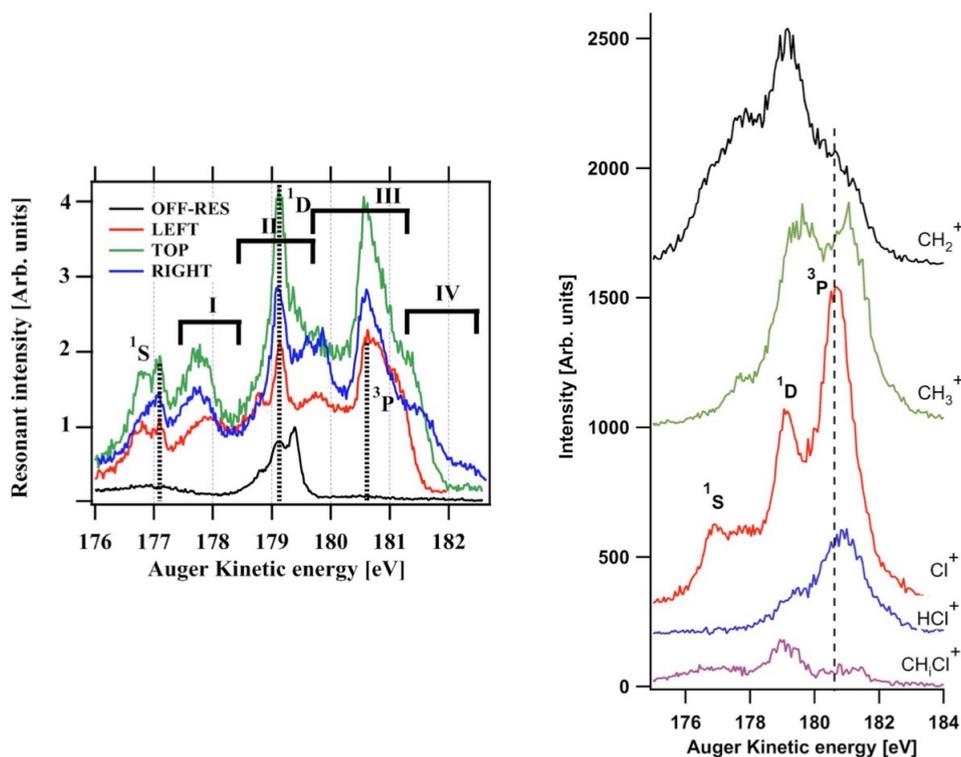


Abbildung 5.11: Auger-Elektronen-Energiespektren von Chlormethan. **Links:** die gemessene kinetische Energie der Elektronen bei verschiedenen Photonenergien 200,3 eV, 200,9 eV, 201,4 eV (von left bis top) sowie off-resonance (2,5 eV verschoben). **Rechts:** Auger-Elektronenenergien, separiert nach verschiedenen koinzident gemessenen Ionen. Die gestrichelte Linie gibt den (atomaren) Cl⁺ 3P-Zustand an. Grafiken aus [Mir+08].

Abbildung 5.11 links, zeigt die kinetische Energie der Auger-Elektronen für verschiedene Photonenergien auf der Resonanz bei 200,74 eV sowie um den Bereich der Cl2p_{3/2} → σ* Resonanz herum. Das Spektrum einer Messung jenseits der Resonanz ist ebenfalls gezeigt und wurde von den anderen Spektren subtrahiert. Die scharfen Maxima in der Elektronenenergie lassen sich den drei Endzuständen zuordnen. Ihre Position verändert sich im Spektrum bei leichter Änderung der Photonenergie nicht, ihre Intensität ändert sich jedoch stark aufgrund des resonanten Verhaltens. Der beobachtete, breite Untergrund der Messung, welcher auch Nebenmaxima enthält, zeigt jedoch ein komplexeres Verhalten. Deutlich ist, dass die Intensitätsverteilung dieser Strukturen nicht so sensitiv auf die resonant eingestrahlte Photonenergie ist.

Die Spektren der kinetischen Energie der Auger-Elektronen von CH₃Cl und CH₃ haben eine ähnliche Gestalt. Die Lage der Maxima, respektive der des Chlor-Ions, stimmt gut überein ([San+16; Tra+16; Bj97; Kok+16], siehe Abb. 5.8, Mitte) und die Identifikation der Endzustände 1S, 1D und 3P gelingt ebenfalls. Der Prozess der Ultrafast Dissociation kann also mit großer Sicherheit ebenfalls in diesem Molekül beobachtet werden.

Hierbei zeigen die im Spektrum markierten Bereiche, analog zu den HCl-Daten, den Auger Zerfall zu verschiedenen Zeitpunkten: bereits separierte Atome (II, III) sowie bei noch intakter Molekülbindung (I, IV). Die scharfen Maxima können also einem

eher atomaren Zerfall bei größeren Bindungsabständen und die Nebenmaxima und Schultern einem molekularen Zerfall bei kleineren Bindungsabständen zugeordnet werden.

Ein Vergleich der Verhältnisse dieser Bereiche zueinander zeigte, dass der Beitrag des atomaren Auger-Zerfalls zu späteren Zeitpunkten deutlich geringer ist, als bei den von Chlorwasserstoff gewonnenen Daten [Mir+08]. Dies steht im Einklang mit der Annahme, der Dissoziationsprozess laufe im Chlormethan aufgrund der größeren Masse des Chlor-Bindungspartners (CH₃ anstatt H) deutlich langsamer ab. Es ist also ein größerer Beitrag molekularer Auger-Zerfälle zu verzeichnen.

Dieser Beitrag wird sogar noch größer, je mehr die Photonenenergie gegenüber der Resonanz „verstimmt“ wird. Hierdurch ergibt sich eine Änderung der Kerndynamik im System welche mit der Propagationsdauer des Photonen-Wellenpakets erklärt werden kann [Gel+99]. Wird die Photonenenergie leicht neben der Resonanz gewählt, so wird die Dauer des Photonen-Wellenpakets verkürzt und der Zerfallsprozess findet hierbei vorwiegend während der noch intakten molekularen Struktur statt (ebenfalls bei Messung 5.9, rechts, 199,8 eV erkennbar).

Weiterhin konnten bereits zu den gemessenen Auger-Elektronenenergien die ionischen Fragmente in Koinzidenz gemessen werden (Abb. 5.11, rechts). Die Elektronenenergie kann nun nach einzelnen Fragmenten separiert betrachtet werden. Auffällig sind hier erneut die scharfen Strukturen des Dissoziations-Schritts, bei welchem das bereits vom CH₃ separierte Chloratom unter Aussendung eines Auger-Elektrons autoionisiert wird (rote Kurve). Der schwache Beitrag bei 178 eV kann durch einen weiteren Dissoziations-Kanal erklärt werden, welcher durch die Aussendung eines Chlor-Ions aus dem angeregten Mutterion (CH₃Cl⁺) entsteht. Zudem auffällig ist die resonante Produktion von HCl⁺-Ionen, welche unter ähnlichen Auger-Elektronenenergien stattfindet, wie jene von CH₃⁺. Es scheint sich hierbei wahrscheinlich um energetisch ähnlich ablaufende Rekombinationsprozesse im angeregten Molekül zu handeln.

Ein Erklärungsansatz dafür ist, dass nach einem sehr frühen Auger-Zerfall das Mutterion im Zustand CH₃Cl^{*+} vorliegt und dessen innere Energie komplett in Translationsenergie der entstehenden Fragmente umgewandelt wird. Anschließend mögliche Kollisionsmechanismen während der neutralen Dissoziation können dann die „Protonenmigration“ erlauben, was zu der Bildung der HCl⁺-Ionen führen kann. Für Details siehe z.B. [Fer+93]. Einen anderen Erklärungsansatz, welcher die Änderung der Bindungswinkel innerhalb des Moleküls betrachtet, liefert hierzu [Kok+16].

Eine weitere interessante physikalische Größe, welche anhand der aufgenommenen Daten berechnet werden kann, ist die Summe der kinetischen Energie der ionischen Fragmente (KER). Dies wurde im hier gezeigten Beispiel für die einzelnen Zonen (I-IV) in Abbildung 5.11, links, durchgeführt (siehe Tabelle 5.1).

| Zone | CH ₂ ⁺ | CH ₃ ⁺ | HCl ⁺ | Cl ⁺ |
|------|------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------|
| I | 2,0 | 2,6 | 2,9 | 3,7 |
| II | 1,5 | 2,2 | 2,7 | 3,4 |
| III | 1,2 | 1,8 | 2,5 | 3,4 |
| IV | 1,1 | 1,5 | 2,4 | 3,1 |

Tabelle 5.1: Gemessene, maximale kinetische Energie KER der Fragmente in eV. Zonen entsprechen der Darstellung der Elektronenenergie in Abb. 5.11. Daten aus [Mir+08].

Hieraus kann entnommen werden, dass die Energie zwischen Elektronen und Ionen nach dem Auger-Zerfall „aufgeteilt“ wird. Im Fall des eher atomaren Zerfalls bei größeren Abständen (II und III) ergeben sich keine Änderungen des gemessenen KER beispielsweise der Cl⁺-Ionen. Die beiden Bindungspartner sind zu diesem Zeitpunkt der Aussendung des Auger-Elektrons bereits zu weit entfernt, dass sich die Energieaufteilung noch ändern könnte. Bei hingegen eher molekular stattfindenden Zerfällen (I, IV) ist diese Abhängigkeit jedoch deutlich zu sehen. Mit steigender Auger-Elektronen-Energie fällt der KER deutlich ab - die kinetische Energie wird zwischen Auger-Elektronen und Ionen aufgeteilt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messreihe an Chlormethan knüpft an dieser Stelle an und soll nun versuchen, gleich den Messungen zu Chlorwasserstoff, die Winkelverteilungen der Auger-Elektronen relativ zur Molekülachse zu bestimmen. Das hierzu nötige, spezielle Spektrometer, wurde in einem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop verbaut. Die Ionen-Seite des Spektrometers sollte in der Lage sein, sowohl den kompletten Raumwinkel der emittierten Fragmente abdecken zu können, als auch genügend Massenauflösung zu besitzen, um die einzelnen Isotope aufzulösen. Es kam daher ein elektrisches Beschleunigungsfeld mit elektrostatischer Linse sowie Driftstrecke zum Einsatz. Damit die hochenergetischen Auger-Elektronen mit hinreichend guter Auflösung detektiert werden konnten, musste die Elektronenseite des Spektrometers mit einem retardierenden Feld ausgestattet werden. Dies geschah allerdings zu lasten des abgedeckten Raumwinkels. Um weiter die Detektionseffizienz zu steigern, wurde die Spektrometereinheit fast ohne Edelstahl-Gitter zur Separation der einzelnen Feldbereiche ausgeführt. Hierbei entstanden Felddurchgriffe, die schließlich zu Verzerrungen in der Abbildung der Teilchentrajektorien führten. Details zum Aufbau des Spektrometers finden sich in Kapitel 4.3.

5.2.4 Kalibration der Detektoren

Eine korrekte Auswertung und anschließende Interpretation der Daten bedarf einer Kalibration des elektronischen und ionischen Detektionszweiges. Hierbei werden zur Kalibration meist Messungen von bekannten und gut charakterisierten Prozessen durchgeführt. Zum einen benötigt man eine genaue Kenntnis der Flugzeit (Time of Flight (TOF)) bzw. des genauen Reaktionszeitpunktes (z-Richtung), zum anderen ist eine Kalibration der Ortsmessung der Detektoren (xy-Richtung) von Nöten.

Bestimmung des Zeitnullpunktes und Berechnung der Flugzeiten

Um die Flugzeiten von Elektronen und Ionen bestimmen zu können, ist es nötig, den Zeitpunkt der Wechselwirkung bzw. das Eintreffen des Photonenpakets am Reaktionsort zu ermitteln. Hierzu dient ein von der Synchrotronanlage bereitgestelltes, elektronisches Digitalsignal, der so genannte „Bunchmarker“. Die Periode dieses Signals entspricht exakt dem zeitlichen Abstand, in welchem sich die Elektronenpakete im Speicherring befinden, bzw. die Photonenpakete am Messplatz ankommen, das so genannte *Bunchspacing* t_{BS} . Es handelt sich hierbei um die Betriebsfrequenz der Anlage mit einigen MHz, welche einem Signalabstand von unter einer Mikrosekunde entspricht (siehe Kap. 3.1.2).

Das Bunchmarkersignal (BM) enthält allerdings nicht die Information, wann genau der Röntgenblitz sich in der Experimentierkammer bzw. Targetzone befindet, da alleine die Laufzeit eines solchen elektronischen Digitalsignals in einem Kabel zu den einzelnen Abgriff-Stellen einen erheblichen Beitrag leistet.

Allerdings lässt sich dieser zeitliche Versatz („Offset“) t_{Offset} zwischen Bunchmarkersignal t_{BM} und Reaktionszeitpunkt t_0 ausmessen. Ist dieser Versatz einmal bestimmt, lässt sich mit dem Bunchmarkersignal ein zuverlässiges Zeitsignal erstellen, welches den exakten Zeitpunkt jeder einzelnen Wechselwirkung in der Targetzone angibt, woraus schließlich die Flugzeit der Elektronen und Ionen leicht ermittelt werden kann. Die zeitliche Abfolge der Ereignisse ist schematisch in Abbildung 5.12 dargestellt.

Im Experiment wird das Bunchmarkersignal ebenfalls mit aufgezeichnet. Es lässt sich also zunächst zu jeder gemessenen Zeit t_{eMCP} für die Elektronen und t_{ionMCP} für die Ionen der zeitliche Abstand zu einem Bunchmarker feststellen.

Die Signalausbreitungsgeschwindigkeit in einem Koaxialkabel beträgt etwa $2/3 c_0$ bzw. $0,2 \frac{m}{ns}$ und somit $5 \frac{ns}{m}$.

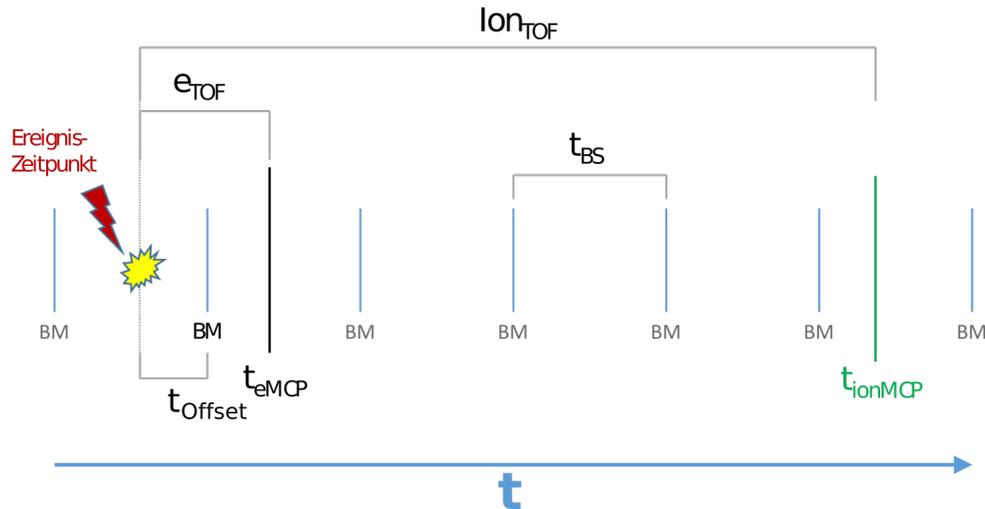


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der zeitlichen Abfolge der Ereignisse in einer COLTRIMS-Messung an einer Synchrotronanlage. Für die Berechnung der Größen siehe Text.

Aus Abbildung 5.12 kann nun entnommen werden, wie es zur Herleitung der einzelnen Größen kommt. Die Elektronenflugzeit ist typischerweise sehr gering, sogar geringer als der Abstand zweier Bunchmarker zueinander. Wichtig ist nun, dass der zur Reaktion „richtige“ Bunchmarker gefunden wird. Die Berechnung der Elektronenflugzeit ist schließlich:

$$e_{TOF} = \text{mod} \left[(t_{eMCP} + \underbrace{t_0 - t_{BM}}_{t_{Offset}}), t_{BS} \right] \quad (5.22)$$

Die Flugzeit der ionischen Fragmente ist in der Regel deutlich länger als einige Bunchmarker-Abstände und liegt im Bereich einer Mikrosekunden. Ist die korrekte Elektronenflugzeit jedoch bekannt, kann hiermit die richtige Zuordnung erfolgen:

$$Ion_{TOF} = t_{ionMCP} - t_{eMCP} + e_{TOF} \quad (5.23)$$

Um nun den zeitlichen Versatz aus Bunchmarker-Signal und eigentlichem Reaktionszeitpunkt inkl. aller im Experiment verbauten Signallaufzeiten ausmessen zu können, macht man sich die Bewegung der Elektronen im magnetischen Feld zu Nutze. Das elektrische Spektrometerfeld wird sehr weit reduziert, sodass die Elektronen aus der Targetzone lediglich in Richtung des Elektronendetektors geleitet werden, jedoch kaum Energie aufnehmen. Das durch die Helmholtz-Spulen erzeugte magnetische Feld wird nun so weit erhöht, dass die Elektronen entlang ihres Weges zum Detektor mehrere Gyrationen ausführen (siehe auch Kapitel 2.4). Die Gyrationenperiode hängt hierbei ausschließlich vom magnetischen Feld ab (siehe Glg. 2.30).

Betrachtet man nun die Flugzeit der Elektronen gegen eine Komponente des Auftreff-Ortes, dann sind die einzelnen, vollständigen Gyrationen der Elektronen durch die Knotenpunkte in diesem Spektrum gut zu erkennen und die Gyrationenperiode kann daran abgelesen werden. Abbildung 5.13 zeigt ein solches Spektrum mit drei gut erkennbaren Knotenpunkten.

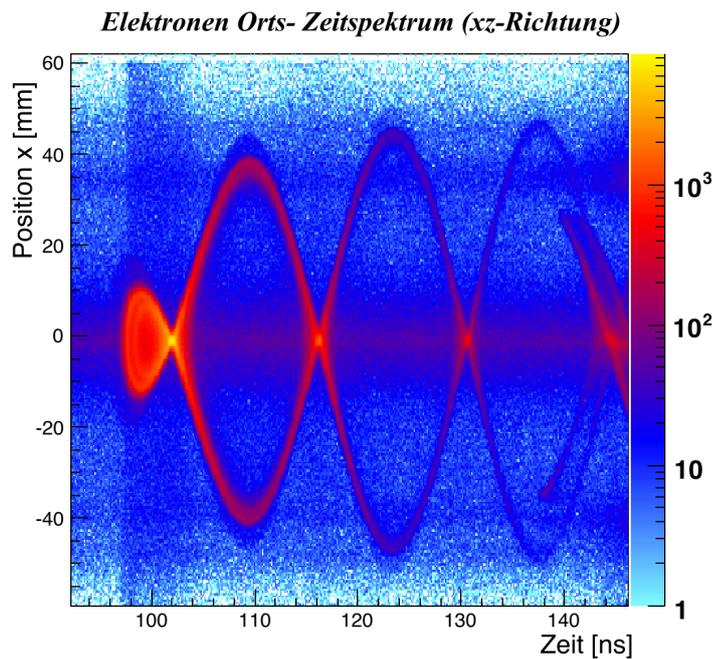


Abbildung 5.13: Elektronenverteilung in der xz -Ebene (Orts-/ Zeitrichtung) zur Nullzeitpunkt-Bestimmung (logarithmische Darstellung). Die vollständigen Gyrationen der Elektronen sind ebenso wie die Knotenpunkte (bei jeweils $x=0$) gut zu erkennen. Als Targetgas wurde Stickstoff verwendet, die Helmholtz-Spulen wurden mit 149 A betrieben.

Das angelegte, starke Magnetfeld von berechneten 29 Gauss (2,9 mT), sowie das sehr schwache elektrische Absaugfeld lässt die Elektronen mehrere Gyrationen auf ihrem Weg zum Detektor vollführen. Der ausgemessene Knotenabstand bei dieser Messung beträgt $T_{Gyr} = 36,042$ ns.

Mittels linearer Regression kann hieraus die zeitliche Verschiebung zum Nullpunkt bestimmt werden, welche im hier vorliegenden Experiment mit $t_{Offset} = 14,275$ ns berechnet werden konnte. Für alle folgenden Messungen wurde hiermit der korrekte zeitliche Versatz bestimmt, sodass zu jedem Ereignis der korrekte Bunchmarker und somit der Nullzeitpunkt ausgewählt wurde.

Die Messung der Flugzeit der Ionen dient u.a. der Bestimmung ihrer Masse, also der Zuordnung, um welches Teilchenfragment es sich handelt (s. Glg. 2.17). Problematisch ist jedoch, wenn das nachgewiesene Elektron und das Ion in verschiedenen Ionisationsprozessen, hervorgerufen durch zwei verschiedene Lichtblitze, entstanden sind. Hierdurch kann es zu falschen Zuordnungen kommen, welche zu einem Untergrund in den Daten führen. Diese *falschen Koinzidenzen* (siehe Abb. 5.14) sind jedoch anhand ihrer periodischen Strukturen gut zu erkennen.

Vermieden werden können falschen Koinzidenzen jedoch, wenn die Aufnahmezeit auf dem Ionendetektor bzw. die Rate der detektierten Ereignisse gering gehalten wird.³ Dies kann z.B. durch eine Regulierung der Photonenzahl geschehen.

³ In weiteren Analyse-Schritten kann z.B. auch eine Überprüfung der Impulserhaltung zur korrekten Zuordnung verwendet werden.

Die Flugzeitmessung der Ionen erlaubt, je nach verwendeter Spektrometergeometrie, eine Massenbestimmung der Fragmente. Können anhand der korrekten Zuordnung der Massen alle Teilchenfragmente bestimmt werden, so lässt sich der Nachweis eines bestimmten Fragments in der späteren Analyse verwenden, um Untergrundereignisse zu identifizieren. Es ist somit möglich, eine selektive Betrachtung einzelner Zerfallskanäle von Molekülen durchzuführen.

Beim Prozess der ultraschnellen Dissoziation kommt es auch zur Entstehung von zwei geladenen Fragmenten. Durch die Darstellung der Flugzeiten der koinzident gemessenen ionischen Fragmente werden die verschiedenen möglichen Zerfallskanäle sichtbar. Abbildung 5.14 zeigt das so genannte PIPICO-Spektrum (Photo-Ion-Photo-Ion Coincidence).

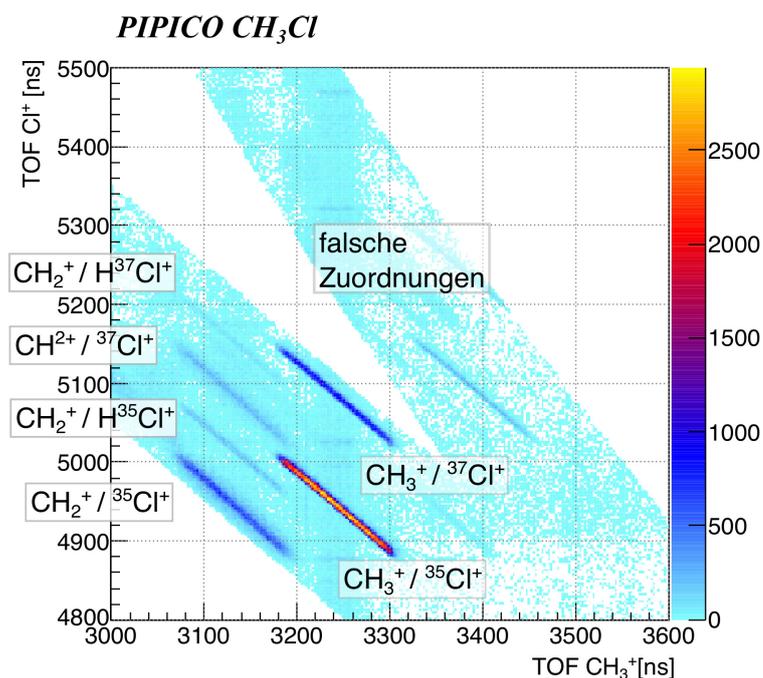


Abbildung 5.14: Photo-Ion-Photo-Ion Coincidence Spektrum (PIPICO) von Chlormethan. Es wurde eine Photonenenergie von 202,3 eV benutzt. Dargestellt ist die Flugzeit des Chlor-Fragments Cl^+ (Ordinate) gegen dessen Counterpart auf der Abszisse (CH_3^+). Durch das verwendete Ionenspektrometer kann eine Massenauflösung von unter 1 amu erreicht werden.

Es sind deutliche Strukturen erkennbar, welche jeweils die koinzident aus einem Reaktionskanal gemessenen Fragmente zeigen. Aufgrund der Impulserhaltung ist hier für jeden Aufbruchskanal eine Diagonale im Flugzeitspektrum zu sehen. Durch eine gute Massenbestimmung ist sogar eine Unterscheidung der beiden Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl möglich.

Die hieraus gewonnenen Informationen ermöglichen nun eine Vorsortierung der Daten. In einem ersten Schritt der Analyse können nun die von Interesse bestehende Reaktionen von Untergrundereignissen getrennt werden. Durch Einschränkungen auf bestimmte Ionen- und Elektronenflugzeiten kann nun eine grobe Selektion der

Reaktionskanäle stattfinden.

Die Selektion berücksichtigte im Wesentlichen die in Glg. 5.21 dargestellten Möglichkeiten mit zusätzlicher Beachtung der Chlorisotope. Durch die Sortierung der „Roh-Daten“ anhand dieser Technik, konnte in der weiteren Analyse zu jeder Zeit eine einfache Auswahl eines bestimmten Reaktionskanals erfolgen. Zuvor mussten jedoch weitere Kalibrationen für den Ionen- und Elektronenzweig des Spektrometers durchgeführt werden.

Kalibration der Ionenimpulse

Um die Impulse der Ionen (sowie auch der Elektronen) genau bestimmen zu können, mussten weitere Kalibrationsmessungen durchgeführt werden.

Damit aus den gemessenen Zeiten schließlich Impulse berechnet werden können, müssen die Parameter x_0 , y_0 , $T_{0,m}$ der Gleichungen 2.18-2.20 sowie die Detektorkalibrationsfaktoren $c_1 - c_3$ aus Glg. 2.35 bestimmt werden.

Die Kalibrationsmessungen dienen vor allem dazu, Unsicherheiten bei der Einstellung der elektrischen und magnetischen Felder durch Abweichungen in der Geometrie, den elektrischen Widerständen zur Erzeugung der Felder sowie Abweichungen in den angelegten Spannungen durch die Hochspannungsnetzteile zu korrigieren.

Um das elektrische Spektrometerfeld genau zu bestimmen, wird dieses anhand einer bereits bekannten Reaktion mit Stickstoffmolekülen kalibriert. Die kinetische Energie der Ionen bei dieser Kalibration liegt in einem ähnlichen Energiebereich wie die mit Chlormethan zu erwartenden Ionenenergien.

Betrachtet wird die Reaktion eines Coulomb-explodierenden Stickstoffmoleküls in zwei gleich geladene Fragmente: $N_2 + h\nu = N^+ + N^+ + 2e^-$. Ein Vergleich der hierbei gewonnenen Darstellung des KER, also der Summe der kinetischen Energie beider Fragmente aus diesem Reaktionskanal mit bereits veröffentlichten Daten bspw. von [Lun+96; Sem+10], ermöglicht so die exakte Anpassung der Parameter des elektrischen Feldes.

Hierbei gilt, dass beide Teilchen zum Zeitpunkt der Reaktion aufgrund der anschließenden Coulomb-Explosion einen gleich großen Impuls in entgegengesetzter Richtung besitzen (siehe Glg. 2.25).

Abbildung 5.15 zeigt den Vergleich der Resultate der Kalibrationsmessung mit den Daten von Lundqvist et al. Die beiden signifikanten Maxima eignen sich hierbei gut für die Anpassung der Spektrometerparameter.

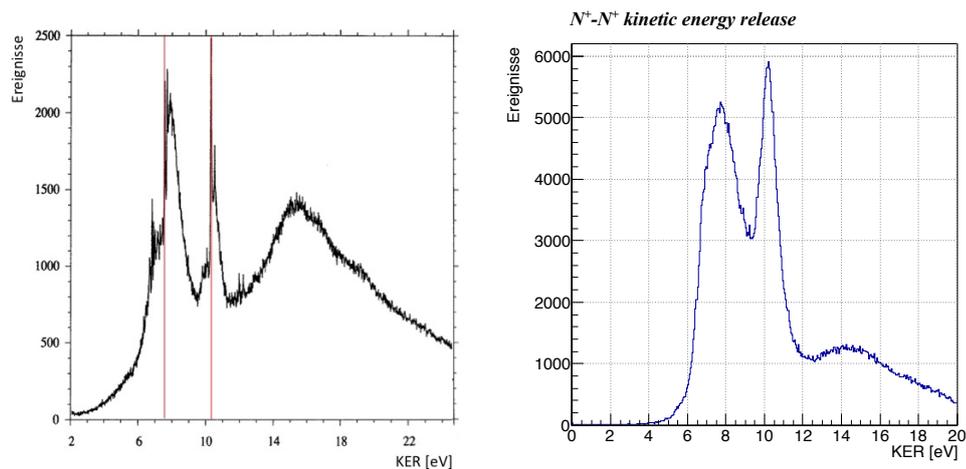


Abbildung 5.15: Kalibrationsmessungen für das elektrische Feld mittels $N^+ - N^+$ KER-Verteilung. **Links:** Die gemessenen Daten von Lundqvist et al. mit den zwei charakteristischen Maxima bei 7,584 eV und 10,316 eV (rote Linien), welche zur Orientierung dienen, Grafik verändert übernommen aus [Lun+96]. **Rechts:** Im Experiment gemessene Energieverteilung nach Anpassung der Parameter. Die verwendete Photonenenergie betrug 419 eV.

Es sei noch angemerkt, dass es sich bei dem Aufbau des Spektrometers auf der Ionenseite um eine Kombination aus Beschleunigungsfeld, elektrostatischer Linse sowie Driftstrecke handelt. Die verschiedenen Feldbereiche wurden in der Analyse jedoch mittels linearer Näherung beschrieben und eine gewählte elektrische Feldstärke von $E = 198 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ erzielte dabei hinreichend gute Ergebnisse.

Eine Auflistung der verschiedenen Feldbereiche mit Potentialen ist in Tabelle 4.4 zu sehen. Die dort dargestellten Werte entsprechen den in der Kalibration ermittelten Einstellungen.

Die elektrische Verschaltung des Spektrometers ist in Abbildung 4.26 skizziert.

Neben der Impuls-Kalibration mittels der kinetischen Energie der Fragmente, welche sich auf den Betrag des Impulses bezieht, müssen auch die Impulsbeiträge in den einzelnen Dimensionen betrachtet werden. Diese können anhand von zweidimensionalen Projektionen in den Ebenen xy , xz , yz überprüft werden. Hierbei wird die Eigenschaft genutzt, dass die Abstoßung beider einfach geladenen Ionen des Stickstoffs in beliebigen Orientierungen des Moleküls stattfindet und sich somit eine isotrope bzw. kugelförmige Impulsverteilung dieser Teilchen ausbildet („Impuls-kugel“).

Abbildung 5.16 zeigt beispielhaft eine Projektion der Impulse in yz -Richtung der Stickstoffionen.

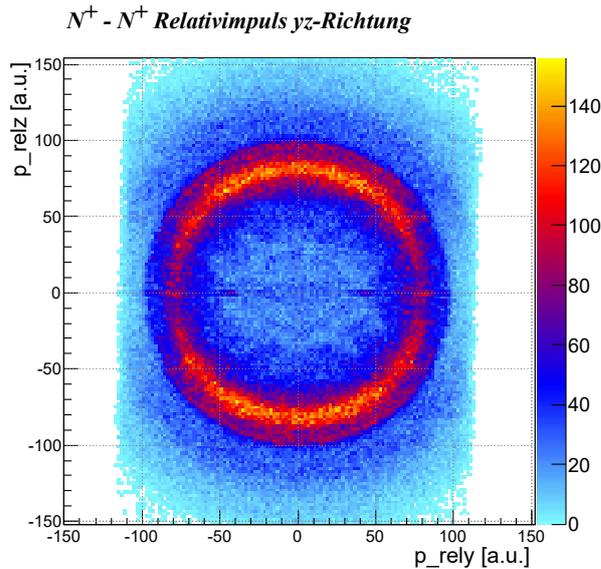


Abbildung 5.16: Projektion des der Ionen-Impulse in yz-Richtung aus der Kalibrationsmessung mit Stickstoff (Relativimpuls).

Ganz analog zur Vorgehensweise der Einstellung des Ionenzweigs des Spektrometers muss mit der Detektionsseite für die Elektronen verfahren werden.

Kalibration der Elektronenimpulse

Oft werden zur besseren Überprüfung der Impulsbeiträge zunächst Kontrollspektren erzeugt, welche die berechneten Impulse in Abhängigkeit zu den Winkeln des Detektorsystems darstellen. Hierbei wird zum einen der Polarwinkel in der Detektorebene $\phi = [-180^\circ, 180^\circ]$ und der Azimutwinkel $\theta = [0^\circ, 180^\circ]$ zwischen der Detektornormalen (z-Achse) und dem Impulsvektor des Teilchens betrachtet. Die beschriebenen Winkel sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

Für diese beiden Winkel gelten die Relationen:

$$\begin{aligned}\phi &= \arctan\left(\frac{p_x}{p_y}\right) \\ \theta &= \arccos\left(\frac{p_x}{|p|}\right)\end{aligned}\tag{5.24}$$

, wobei oft im letzteren Falle direkt der Wert des $\cos(\theta)$ betrachtet wird. Winkelabhängige Abweichungen des gemessenen Betrags des Impulses deuten hierbei auf Ungenauigkeiten in der Einstellung des Ortsnullpunktes oder der Ortsmessung mit der Anode (ϕ -Winkel) oder in der Zeiteinstellung (θ -Winkel) hin.

Werden nun die jeweiligen Impulsbeiträge in Abhängigkeit der entsprechenden Winkel aufgetragen, ist eine Kontrolle der richtigen Einstellungen gut möglich, da das Detektionssystem über alle Winkel gleich große Impulse messen sollte und sich daher eine lineare Struktur im Spektrum zeigen muss. Ist dies nicht der Fall, weist dies auf Verzerrungen bzw. Abbildungsfehler hin, welche zur weiteren Analyse

korrigiert werden müssen.

Zur Kalibration der Elektronenseite des Spektrometers wurden Messungen an Helium durchgeführt. Hierbei wurde eine einfache $1s$ -Photoionisation betrachtet. Das dabei entstehende Photoelektron wurde detektiert und durch Variation der eingestrahlten Photonenenergie konnten mehrere Datensätze unterschiedlicher kinetischer Elektronen-Energie erzeugt werden.

Die Bindungsenergie des He $1s$ -Elektrons beträgt $24,6$ eV. Die Potentialdifferenz zwischen Targetposition und Elektronendetektor betrug -170 V. Es musste somit eine Photonenenergie von mindestens $194,6$ eV verwendet werden, um überhaupt Elektronen auf dem Detektor nachweisen zu können.

Somit wurden unterschiedliche Photonenenergien von $195,6$ eV, 200 eV, 202 eV, 204 eV, 206 eV und 211 eV für diese Kalibrationsmessung verwendet. Mittels dieser Vorgehensweise konnte daher die „Nachweisschwelle“ für die Detektion von Elektronen gefunden werden und unter Kenntnis der Ionisationsschwelle im Heliumatom absolut kalibriert werden.

Als problematisch stellten sich jedoch später die bereits beschriebenen Verzerrungen heraus, welche insbesondere durch die Verwendung der Abbrems-Sektion auf der Elektronenseite hervorgerufen wurde (siehe hierzu insbesondere Kapitel 4.3.3). Abbildung 5.17 zeigt beispielhaft die Impulsverteilung in Abhängigkeit von $\cos(\theta)$ aus einer der Helium-Kalibrationsmessungen.

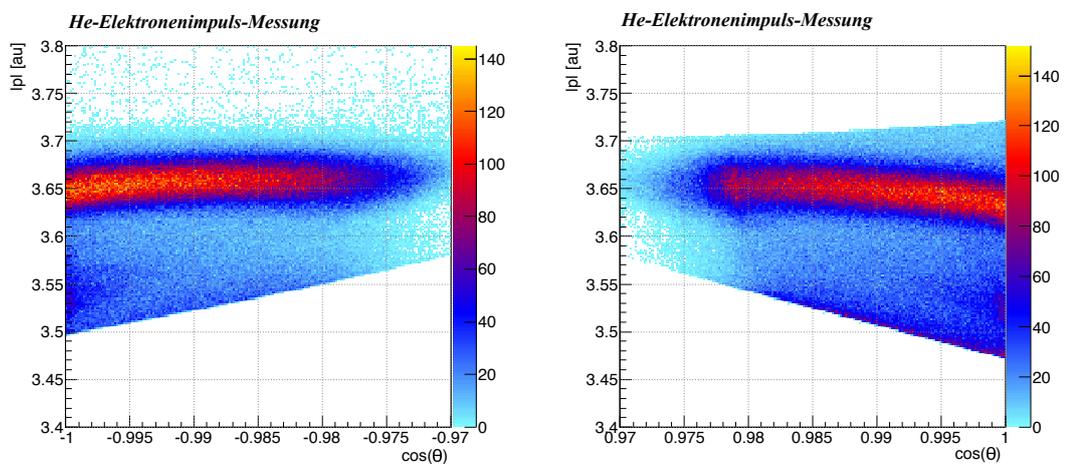


Abbildung 5.17: Impulsverteilung aus einer der Helium-Kalibrationsmessungen. Aufgetragen ist der Betrag des Impulses gegen $\cos(\theta)$. Die Photonenenergie betrug 206 eV, was rechnerisch zu einem Photoelektron mit $3,65$ a.u. Impuls führt. Die gebogenen Strukturen deuten auf Unregelmäßigkeiten durch das Abbrems-Feld hin. Da der Detektor nur einen sehr kleinen Raumwinkel der Elektronenemission erfassen kann, ist hier der vergrößerte Bereich (linke und rechte Darstellung) der Elektronen mit Startrichtung auf den Detektor zu- bzw. abgewandt gezeigt.

Die von $\cos(\theta)$ abhängigen, gebogenen Strukturen zeigen die Unregelmäßigkeiten in der Impulsmessung der Elektronen. Da für die zu untersuchende Fragestellung jedoch explizit eine präzise Energie- bzw. Impulsmessung der Elektronen von

Nöten ist, mussten diese Verzerrungen in der Datenanalyse nachträglich möglichst minimiert werden.

Die Verteilungen wurden dazu in $\cos(\theta)$ -Richtung im Wertebereich von $[1, 0,97]$ bzw. $[-1, -0,97]$ in 100 einzelne Sektionen unterteilt, um anschließend deren Maximum mittels Gaußkurven-Anpassung zu bestimmen.

Die Anpassung erfolgte schließlich mittels Polynomial-Funktionen. Die anhand der Gauss-Kurven berechneten Werte der Maxima wurden als Datenreihen exportiert und mit Polynomen vierten Grades eine Korrekturfunktion ermittelt. Abbildung 5.18 zeigt dies beispielhaft für die Daten aus den Helium-Kalibrationsmessungen bei verschiedenen Photonenenergien bzw. verschiedenen Elektronenenergien des 1s-Elektrons. Die einzelnen Funktionsparameter befinden sich in Anhang B.

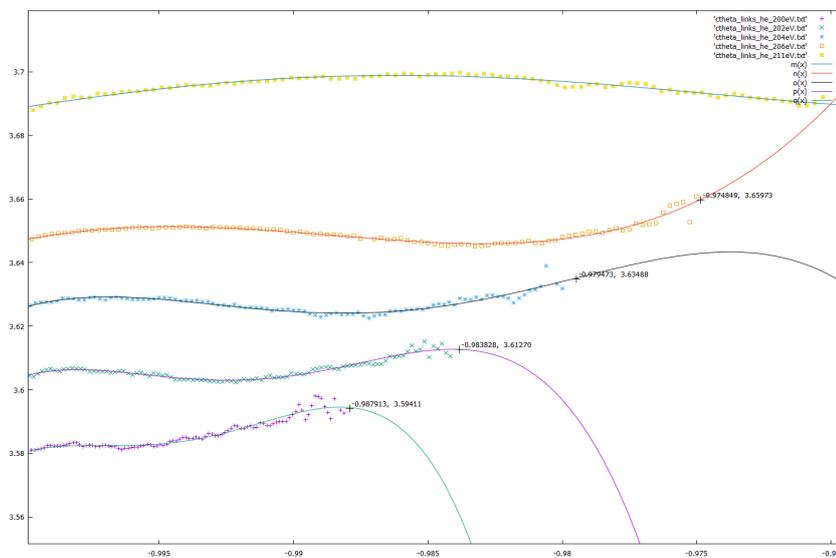


Abbildung 5.18: Darstellung der Maxima der Impulsverteilungen aus den Helium-Kalibrationsmessungen mit Photonenenergien von 200 eV, 202 eV, 204 eV, 206 eV, 211 eV (Datenpunkte). Polynom-Funktionen vierten Grades wurden angepasst und als Linien hindurchgelegt.

Es erfolgte schließlich eine Korrektur der Elektronenimpulse in der Analyse-Software, indem die einzelnen, berechneten Korrekturfunktionen im jeweiligen Wertebereich angewendet wurden. Zwischen den einzelnen Korrekturfunktionen für verschiedene Elektronenenergien wurde anschließend interpoliert, sodass die folgenden, korrigierten Spektren in Abbildung 5.19 erzielt werden konnten.

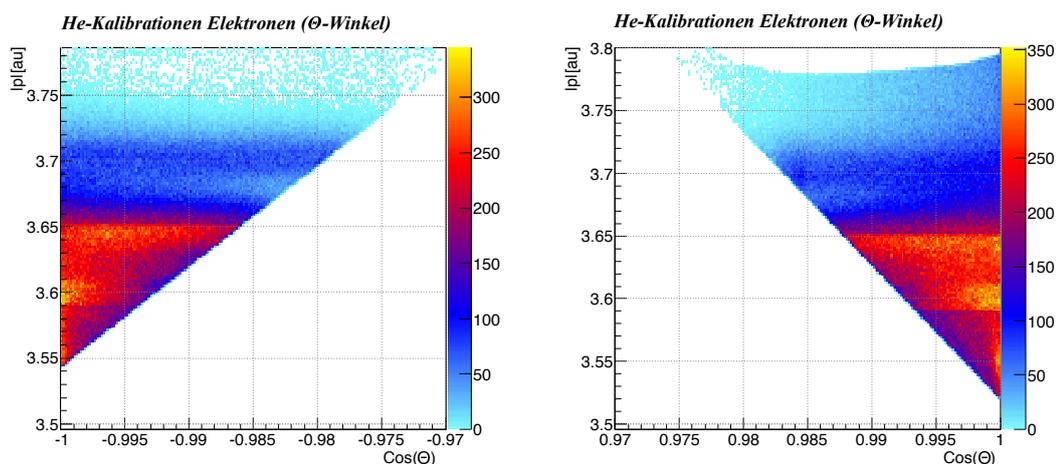


Abbildung 5.19: Korrigierte Elektronenimpulse aus den Helium-Kalibrationsmessungen gegen den Raumwinkel $\cos(\theta)$ aufgetragen. Dargestellt sind hier die Elektronenenergien aus allen Datensätzen.

Der besondere Aufbau des Elektronenspektrometers mit Beschleunigungsfeld, Abbrems-Feld und Nachbeschleunigungsfeld ist nicht standardmäßig in einer Datenauswertung enthalten und muss, wie in den oben beschriebenen Korrekturen gezeigt, gesondert behandelt werden. Hierzu zählt vor allem auch die korrekte Zuweisung der Elektronen zu negativen und positiven z -Impulsen, welche einer Startrichtung der Teilchen auf den Detektor zu- oder abgewandt entsprechen. Diese musste im hier vorliegenden Fall separat geschehen, da die Orts-Flugzeitverteilung der Teilchen durch das Retardingfeld stark deformiert wurde (siehe Abb. 5.20).

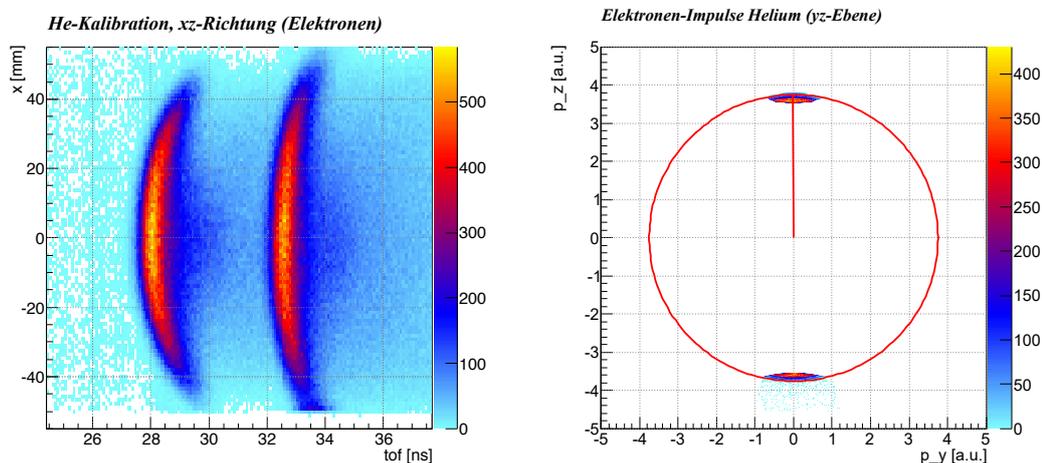


Abbildung 5.20: Elektronenspektren aus der Heliumkalibrationsmessung mit 206 eV Photonenenergie. **Links:** Orts-Flugzeitspektrum in der xz -Richtung, welche die durch das Retarding-Spektrometer verursachten, gebogenen Strukturen zeigt. **Rechts:** Nach der Umsortierung der Elektronenimpulse in der z -Richtung dargestellte, korrekte Impulsverteilung in der yz -Ebene.

Abbildung 5.20 zeigt die bereits durch die Simulation erwartete Verteilung der Elektronen (siehe Abbildung 4.31 sowie Abbildung 4.30). Da der Impuls der Elektronen

nicht vom Winkel im Laborsystem abhängig ist, muss eine kugelförmige Verteilung auf dem Detektor abgebildet werden können.

Durch das abbremsende Feld erfahren jedoch diejenigen Elektronen, welche einen Startimpuls vom Detektor abgewandt haben, eine starke Deformation im Retardingfeld, was zum in Abbildung 5.20, links, dargestellten Spektrum führt (siehe Kap. 4.3.3). Diese sind jedoch aufgrund ihrer längeren Flugzeit gut selektierbar und können in der Analyse nachträglich negativen z-Impulsen zugeordnet werden. Abbildung 5.20, rechts, zeigt die fertig korrigierte „Impulskugel“ der Elektronen in yz-Richtung. Bei Betrachtung dieses Spektrums wird außerdem der durch den Detektor und das Spektrometer abgedeckte kleine Raumwinkel deutlich. Es können lediglich die „Polkappen der Impulskugel“ abgebildet werden.

Ausrichtung der Detektoren

Soll die Elektronenemissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen aus dem dissoziierenden Chlormethan-Molekül bestimmt werden, ist es zunächst wichtig, die Ausrichtung des Elektronendetektors relativ zum Ionendetektor zu kennen. Hierbei ist die z-Richtung durch die Spektrometerachse bereits festgelegt, jedoch sind x- und y-Richtung beider Detektoren relativ zueinander unbekannt. Dies liegt daran, dass die Anordnung Drahtebenen der Anoden beider Detektoren zueinander bzgl. ihrer Einbaurichtung nicht bekannt ist. Zudem kann es auch zu Inkonsistenzen in der Signalführung gekommen sein.

Die Orientierung der Detektoren zueinander kann jedoch nachträglich ermittelt werden. Hierzu wird die bereits zur Energiekalibration des Ionendetektors verwendete Stickstoff-Messung auch unter Betrachtung der Elektronen verwendet. Das bei der Wechselwirkung mit einer Photonenenergie von 419 eV entstehende Photoelektron wird nun in seiner Emissionsrichtung betrachtet, wobei die beiden ionischen Fragmente in Koinzidenz gemessen werden. Da die Bindungsenergie des 1s-Elektrons in Stickstoff ca. 410 eV beträgt, entstehen Photoelektronen mit ca. 9 eV kinetischer Energie. Durch die Coulomb-Explosion der beiden N⁺ – N⁺-Ionen entlang der Bindungsachse kann die Lage eines molekülfesten Koordinatensystems relativ zum Laborsystem bestimmt werden. Das Laborsystem wird allerdings durch Ausrichtung der xy-Ebenen beider Detektoren zueinander bestimmt.

Wird die Ausrichtung der Detektoren zueinander rotiert, ändert sich entsprechend auch die Elektronenemissionswinkelverteilung im Molekül-Koordinatensystem. Ist die Orientierung in x-, y- und z-Richtung korrekt gewählt, dann zeigt sich das richtige Emissionsbild der Elektronen und kann mit früheren Veröffentlichungen verglichen werden. Durch 60°-Drehungen (hexagonale Delayline-Anode) sowie Spiegeln der Detektorbilder zueinander in der Analyse-Software, konnte die richtige Orientierung durch Probieren gefunden werden. Unter Zuhilfenahme der in Abbildung 5.21 dargestellten, dreidimensionalen Emissionswinkelverteilungen wurde ein Vergleich mit [Sch+08; Jah+02] durchgeführt.



Abbildung 5.21: Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons beim $N^+ - N^+$ -Aufbruch.
Links: Zu Kalibrationszwecken erstellte, dreidimensionale Verteilung der Elektronen um die Molekülachse, welche schräg horizontal im Bild verläuft.
Rechts: Die von [Jah+02] gemessene Verteilung der Photoelektronen.

5.2.5 Energie-Scan Messungen

Da es sich beim Prozess der ultraschnellen Dissoziation um einen resonanten Prozess handelt, ist es zum verlässlichen Ausmessen dieser Resonanzen nötig, wie bereits in Abbildung 5.8 gezeigt, die Photonenenergie der Synchrotronstrahlung zu variieren. Diese Messungen werden oft auch als *Energie-Scan* bezeichnet. Die Auger-Elektronen-Zählrate im entsprechenden Energiebereich kann hiermit abhängig von der Photonenenergie ermittelt werden. Der Ultrafast Dissociation-Prozess zeigt sich durch einzelne resonante Strukturen in von der Photonenenergie abhängigen Spektren (z.B. Abb. 5.8 und Abb. 5.24). Die am SOLEIL-Synchrotron verwendete Beamline SEXTANTS ermöglicht ein solches Vorgehen auf verschiedene Arten, da die Energieeinstellung des entsprechenden Undulators automatisiert werden kann.

Es sollte ein Energiebereich von 199 eV - 206 eV in 50 meV Energieschritten durchgestimmt werden. Es ergeben sich somit pro Durchgang 140 einzelne Schritte. Das System der Beamline wurde nun so eingestellt, dass es nach dem Ausführen eines jeden Schrittes ein elektrisches Signal an das Datenaufnahmesystem auf einen separaten TDC-Kanal sendet, welches mit aufgezeichnet wurde. Für jeden Energieschritt wurde eine Verweildauer von 20 Sekunden eingestellt. Nach dem Durchlaufen eines kompletten Durchgangs wurde ein Reset-Signal von Seiten der Beamline gesendet, welches den Beginn eines neuen Scans ankündigt und ebenfalls in der Datenaufnahme erfasst wurde.

In der späteren Sortierung und Analyse der Daten wurde dementsprechend der Photonenenergiewert bei jedem empfangenen Schritt-Signal um 50 meV erhöht, bis ein Reset-Signal vorliegt. Problematisch bei solchen Verfahren sind neben möglichen Berechnungsfehlern, dass die Befehle zur Ansteuerung des jeweiligen Geräts der Beamline, in diesem Fall des Undulators, nicht immer korrekt ausgeführt werden - daher weicht die tatsächlich eingestellte Photonenenergie gelegentlich von der angefragten Energie ab. Gehen beispielsweise ein- oder mehrere Rest-Signale verloren, ist eine nachträgliche Zuordnung der jeweiligen Energie kaum noch möglich.

Die erste Untersuchung der Daten aus der Scan-Messung zeigte daher insbesondere bei Betrachtung der dazugehörigen Elektronenenergien keine zufriedenstellende Auflösung. Deshalb wurde zur Energieberechnung eine weitere Methode herangezogen, welche auf die protokollierten Daten des Beamline-Computers zurückgreift. Hier werden in so genannten „Log-Files“ etwa jede Sekunde sämtliche eingestellten Parameter der Beamline und somit auch des Undulators und des Monochromators in einer Text-Datei abgespeichert. Zunächst zur Kontrolle wurden diese Datenpunkte dargestellt, welche glücklicherweise über eine absolute Zeitsignatur verfügten. In Abbildung 5.22 ist dies für eine Messdauer von ca. 21 Stunden gezeigt.

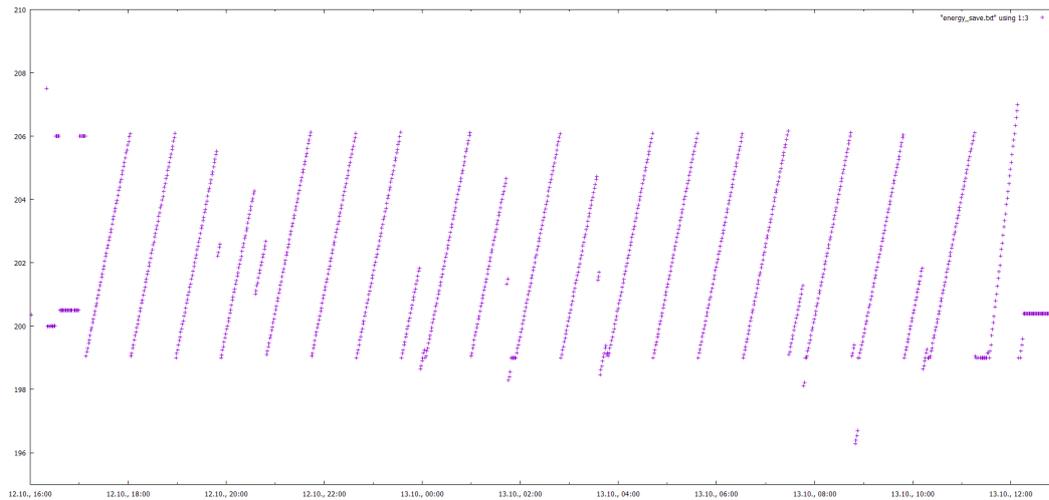


Abbildung 5.22: Photonenergiwerte aus den mitgeschriebenen Daten des Beamline-Computers der Sextants-Beamline am SOLEIL-Synchrotron während der Scan-Messung über einen Zeitraum von 21 Stunden.

Hieraus ist deutlich zu erkennen, dass es einige Abweichungen in den jeweiligen Durchgängen und zwischen den Durchgängen der Scan-Messung gegeben hat. Einige Scans wurden nicht bis zum Ende durchgeführt und haben daher kein Reset-Signal gesendet, zudem wurden teilweise falsche Photonenergien angefahren. Dies machte eine korrekte Zuordnung der Daten, insbesondere im Fall von nicht komplett durchgeführten Scan-Durchgängen sehr kompliziert. Um möglichst wenig Datenverlust zu erleiden, wurde daher die Berechnung der Photonenergie auch anhand der Log-Files vorgenommen. Hierbei gelang es, einen zeitlichen Abgleich der „Zeitstempel“ dieser Aufzeichnungen mit der Messzeit der COLTRIMS-Datenaufnahme durchzuführen. Somit wurde es möglich, (nahezu) jedem einzelnen Event die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Photonenergie zuzuordnen und somit auch nicht komplettierte Durchgänge in die Analyse mit aufzunehmen. Abbildung 5.23 zeigt nun diese Zuordnung der Energie über den kompletten Messzeitraum.

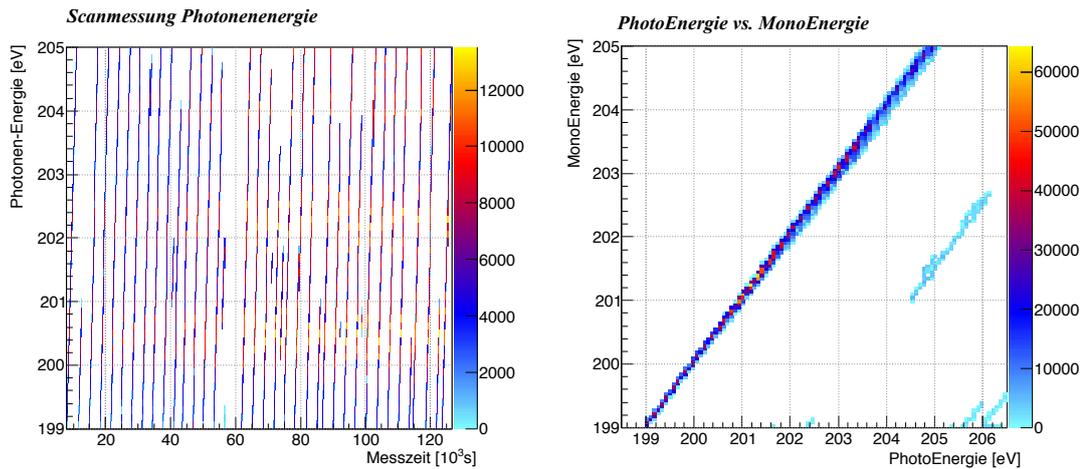


Abbildung 5.23: Berechnete Photonenergien aus den Scan-Messungen. **Links:** Die fertig eingestellten Energien über den abgeglichenen Messzeitraum von ca. 33 Stunden. **Rechts:** Abweichungen der verschiedenen Berechnungsmethoden der Photonenergie. *PhotoEnergie:* Berechnung aus Schritt-Signalen, *MonoEnergie:* Berechnung aus Beamline-Computer-Daten.

Hat die finale Zuordnung der Photonenergie stattgefunden, können nun in Abhängigkeit von dieser, andere Messgrößen betrachtet werden. Um die vorherrschende Dynamik sowie den resonanten Prozess beobachten zu können, bietet sich zunächst die Darstellung der Anzahl der aufgezeichneten Ereignisse gegen die durchgestimmte Photonenergie an. Durch die Koinzidenzmessung ist es zudem möglich, dieses Signal auf den Nachweis eines Cl^+ -Ions einzuschränken. Dies ist in [Abbildung 5.24](#) gezeigt.

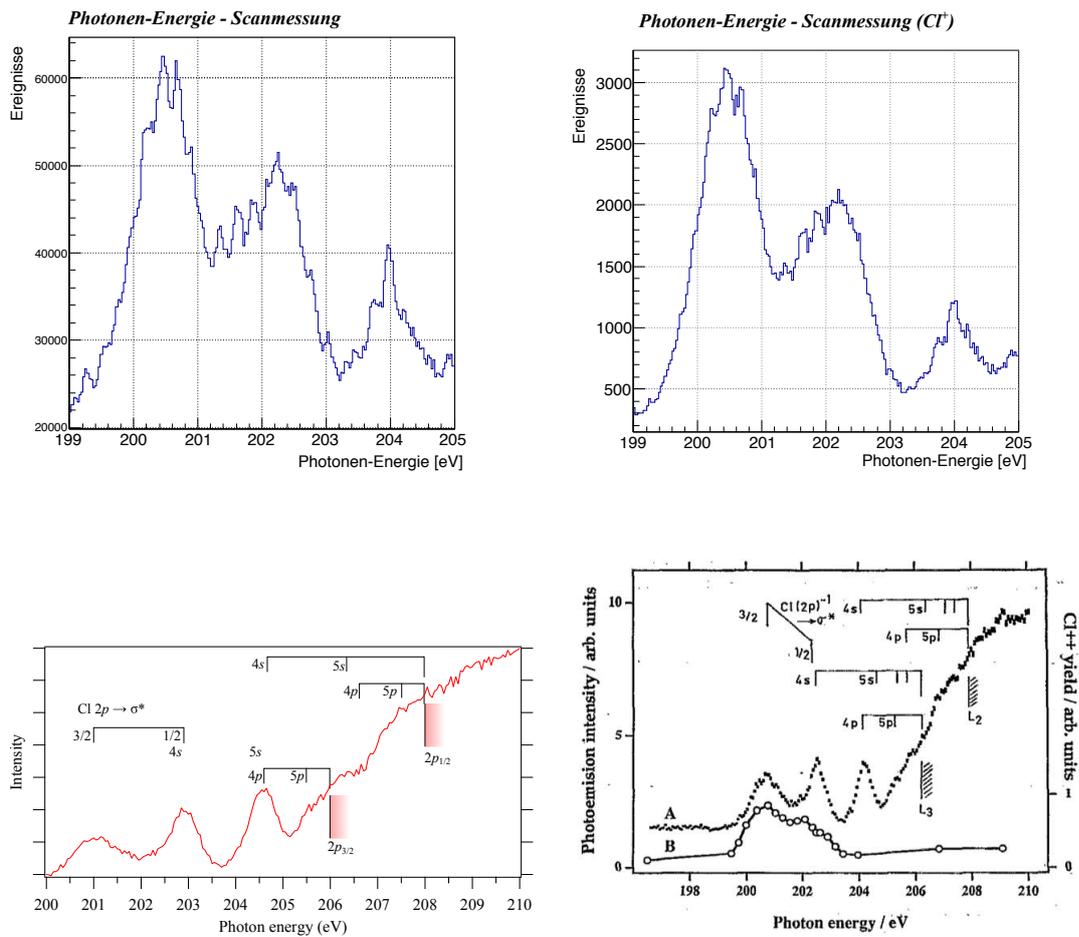


Abbildung 5.24: Photonenenergie-Scannmessungen mit Chlormethan. Dargestellt ist die gemessene Ereignisanzahl gegen die Photonenenergie im Energiebereich von 199 eV–206 eV. Die Energieschrittweite betrug 50 meV, jeder Zwischenwert wurde für 20 Sekunden fixiert. **Links oben:** Alle registrierten Ionen, **Rechts oben:** Selektierte Ereignisse, welche unter der Bedingung eines gemessenen Chlor-Ions stattgefunden haben. **Unten links:** Zum Vergleich die Messdaten von [Kok+16], welche die Zählrate aller gemessenen Ionen, abhängig der Photonenenergie angeben. **Unten rechts:** Messung von [TSH94], von welcher auch die Beschriftungen der Maxima aus Messung unten links stammt. Auch hier ist die Zählrate der Elektronen angegeben. Es sind zwischen allen drei Messungen Abweichungen in den Positionen der Maxima zu sehen.

Gut in den Spektren zu erkennen ist das resonante Verhalten anhand der drei prominenten Maxima. Unter der Bedingung, dass es sich bei den detektierten Ereignissen um Chlorionen handelt (5.24, rechts oben) wird der Hauptbeitrag der Chlorionen zu den Daten deutlich. Dies ist keineswegs verwunderlich, werden schließlich Photonen mit einer Energie im Bereich der atomaren Chlorresonanz-Anregung ($Cl\ 2p \rightarrow \sigma^*$) bei ca. 200 eV verwendet (siehe Kap. 5.2.2). Ein Vergleich dieser Messungen kann durch Heranziehen der Messdaten von [Kok+16; TSH94; HB78] gewonnen werden und ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

(Anmerkung: Die Messungen von [HB78] wurden mittels Elektronen-Streuung durchgeführt.)

| Nr. | diese Arbeit [eV] | Ref. [TSH94] [eV] | Ref. [Kok+16] [eV] | Ref. [HB78] [eV] | Bez. 1 | Bez. 2 |
|-----|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|---------------------------------|--------|
| 1 | 200,5 | 200,7 | 201,1 | 200,8 | $2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*$ | - |
| 2 | 202,3 | 202,5 | 202,9 | 202,4 | $2p_{1/2} \rightarrow \sigma^*$ | 4s |
| 3 | 204,0 | 204,1 | 204,6 | 204,2 | 4p/5s | 4s |

Tabelle 5.2: Vergleich der Maxima aus den Messergebnissen der Chlormethan Scan-Messung mit verschiedenen Referenzen. Siehe hierzu Abbildung 5.24. Die Lage der Maxima aus [Kok+16] wurde der Grafik entnommen.

Anmerkung

Während der Datenanalyse ist ein weiteres Problem aufgefallen, welches während der Messkampagne am SOLEIL-Synchrotron auftrat. Nachdem die elektrischen und magnetischen Felder des Spektrometers kalibriert worden sind, wurde zwischen zwei Messungen die Polarisation der Photonen von links-zirkulares auf rechts-zirkulares Licht geändert; dies jedoch unter Nichtbeachtung der Beamline-spezifischen Spiegel- und Monochromator-Offsets⁴. Als Folge dessen kam es zu einer Energieverschiebung in der Photonenenergie zwischen zwei Durchgängen der Scan-Messung, welche nachträglich mit 0,9 eV ermittelt werden konnte. Dies bedeutet, dass ab diesem Zeitpunkt, welcher glücklicherweise in den Messdaten eindeutig identifiziert werden konnte, die eingestrahlten Photonen in ihrer Energie um ca. 0,9 eV zu niedrig waren.

Abbildung 5.25 zeigt den Vergleich zwischen zwei Datensätzen der Scan-Messung vor und nach der Umstellung der Offsets. Anhand dieser konnte auch der Zeitpunkt der Umstellung rekonstruiert werden. Um die Photonenenergie-Scanmessungen jedoch zu komplettieren, wurde die herausgefundene Energiedifferenz der Photonen im zweiten Teil des Datensatzes nachträglich angeglichen. Da nun der eingestellte Energiebereich der Photonen im ersten Teil der Messung die gewünschten 199 eV - 206 eV enthält, jedoch der zweite Teil Ereignisse von 198 eV - 205 eV enthält, wurde zur Betrachtung lediglich der Energiebereich von 199 eV - 205 eV herangezogen, da es sonst zu einer Unterrepräsentation der Ereignisse um 206 eV kommen würde.

⁴ Offsets sind bauartbedingte Grundeinstellungen, welche an jeder Beamline an Bauteilen vorgenommen werden müssen. Oft gibt es für jede Polarisationsrichtung kalibrierte Werte, damit die Photonenenergie sowie die Fokusposition reproduzierbar bleibt.

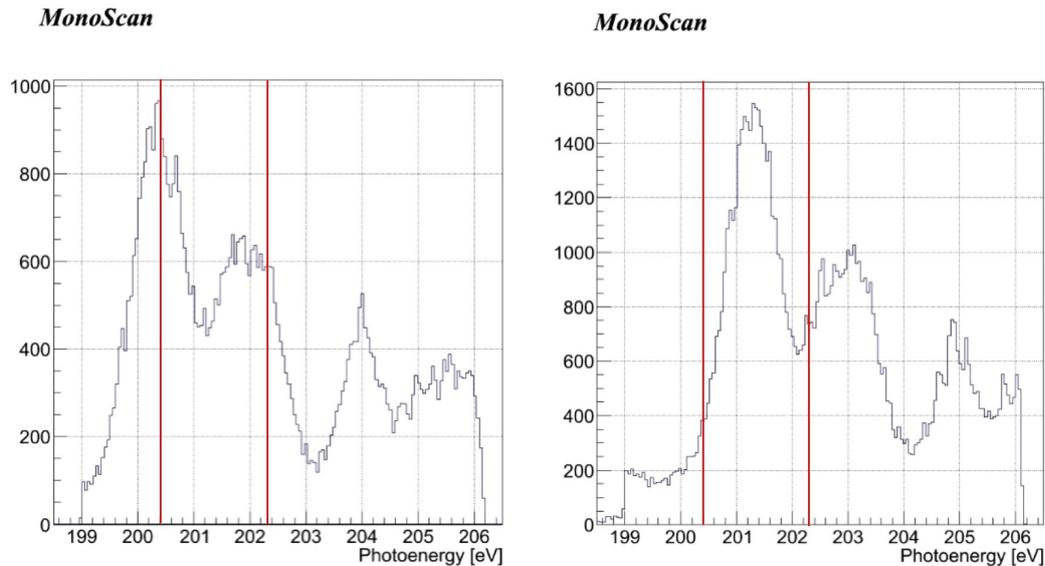


Abbildung 5.25: Verschiebung der Photonenenergie der Beamline Sextants zwischen zwei Datenreihen der Scan-Messungen. Die roten Linien stellen zwei der im weiteren eingestellten Photonenenergien bei 200,4 eV sowie 202,3 eV dar. Die Verschiebung konnte nachträglich mit ca. 0,9 eV ermittelt werden.

Als weitreichenderes Problem stellte sich diese Verschiebung jedoch im Nachhinein für die Messreihen mit fester Photonenenergie heraus, da nun die eingestellte Photonenenergie von der tatsächlichen abweicht. Somit wurden die Messungen, welche sich am aufgenommenen Resonanzspektrum (Abb. 5.25, links, rote Linien) orientierten bei einer um 0,9 eV verschobenen Photonenenergie aufgenommen (Abb. 5.25, rechts). Die geplante Messung auf der $Cl\ 2p \rightarrow 6\sigma^*$ Resonanz bei 200,4 eV (sowie leicht hierzu verstimmt, 202,3 eV) konnte daher nicht direkt stattfinden. Es wurde für die folgenden Betrachtungen bei fester Photonenenergie daher lediglich die Messreihe mit 202,3 eV verwendet. Diese wurde über eine Messdauer von ca. 36 Stunden aufgenommen, wobei nach der halben Messzeit die Polarisation der Synchrotronstrahlung von zirkular-links auf zirkular-rechts umgestellt wurde. Die Datensätze können sowohl getrennt also auch kombiniert betrachtet werden.

5.2.6 Elektronenenergien

Unter Verwendung der ermittelten Photonenenergie aus den Scan-Messungen können nun die Elektronenenergien in Abhängigkeit von dieser dargestellt werden. Abbildung 5.26 zeigt die gemessenen Elektronenenergien in Abhängigkeit von der eingestellten Photonenenergie für alle detektierten Ionen sowie unter den Forderungen, dass es sich bei dem in Koinzidenz gemessenen Ion um ein Cl^+ , CH_3Cl^+ , CH_3^+ , CH_2^+ oder HCl^+ -Ion handelt.

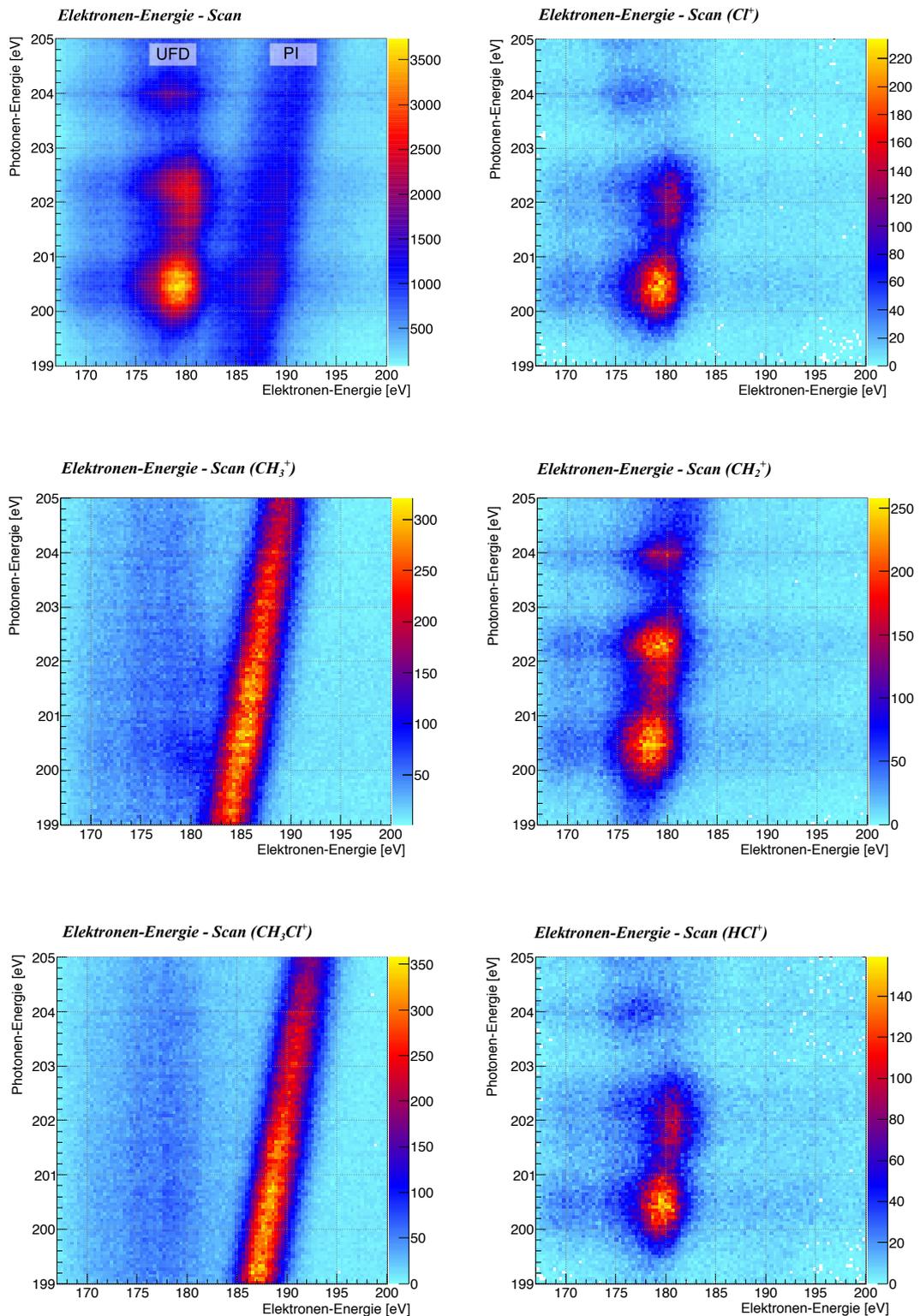


Abbildung 5.26: Elektronenenergien der CH_3Cl - Messungen mit variabler Photonenergie. Das Spektrum **links oben** zeigt die gemessenen Elektronenenergien aus allen Aufbrüchen. Deutlich hierbei zu sehen sind zwei sehr unterschiedliche Strukturen, welche dem Prozess der Ultrafast Dissociation (UFD) sowie der direkten Photoionisation (PI) zugeordnet werden können. Alle weiteren Spektren sind unter der Bedingung eines in Koinzidenz gemessenen Ions aus diesem Datensatz erstellt worden.

Ähnlich wie in den Messdaten von [San+16] und [Sok+05] lassen sich hierbei zwei Strukturen erkennen, welche dem Prozess der Ultraschnellen Dissoziation (UFD) sowie der direkten Photoionisation (PI oder auch DPI) zugeordnet werden können. Hierbei handelt es sich bei den resonanten, kreisförmigen Strukturen um die gemessenen Elektronen aus den Autoionisationsprozessen des Zerfalls. Diese Auger-Elektronen sind, wie zu erwarten, in ihrer kinetischen Energie weitestgehend unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie. Hingegen abhängig von der eingestrahlten Photonenenergie ist die kinetische Energie der Photoelektronen, welche aus einem direkten Ionisationsprozess entstehen. Diese sind in den Spektren durch eine schräg verlaufende, linienartige Verteilung zu sehen. Es erlaubt sich somit eine Zuordnung des jeweiligen Zerfallsprozesses zu den verschiedenen Aufbruchkanälen bzw. Ionenarten. Es zeigt sich, dass die Entstehung der Cl⁺, CH₂⁺, HCl⁺-Ionen durch den Prozess der Ultraschnellen Dissoziation geschieht, wohingegen CH₃Cl⁺, CH₃⁺-Ionen ausschließlich durch den Prozess der direkten Photoionisation generiert werden.

DPI: Achtung Verwechslungsgefahr mit „double photoionization“!

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse beschränken sich zunächst, insofern nicht anderweitig erwähnt, auf das Chlorisotop ³⁵Cl. Das natürliche Vorkommen der Isotope ³⁵Cl und ³⁷Cl im Verhältnis 3:1 verursacht die bereits in den Erklärungen zum verwendeten Spektrometer und dessen geforderte Flugzeitauflösung angesprochene Problematik, welche hier bestmöglich gehandhabt werden konnte. Um einzelne Aufbruchkanäle separieren zu können, konnte eine Massenauflösung von ca. 1 amu erreicht werden. Diese Notwendigkeit zeigt sich insbesondere bei Betrachtung der entstehenden Ionen ³⁵Cl⁺, H³⁵Cl⁺, ³⁷Cl⁺, H³⁷Cl⁺, welche Atommassen von 35, 36, 37 und 38 amu besitzen. Trotz des deutlich geringer vorhandenen Isotops ³⁷Cl muss eine Separation der Massen bzw. Aufbruchkanäle möglich sein. Jedoch konnte bei diesem Isotop kein besonderes Verhalten beobachtet werden, weshalb hier überwiegend das häufiger auftretende ³⁵Cl-Isotop betrachtet wird. Um die im Folgenden zur Betrachtung der Elektronenenergien sowie der Elektronenemissionswinkelverteilungen nötigen Einschränkungen oder Bedingungen jeweiliger Messgrößen im System besser verstehen zu können, verdeutlicht Abbildung 5.27 die geometrische Situation bei der Detektion der Elektronen.

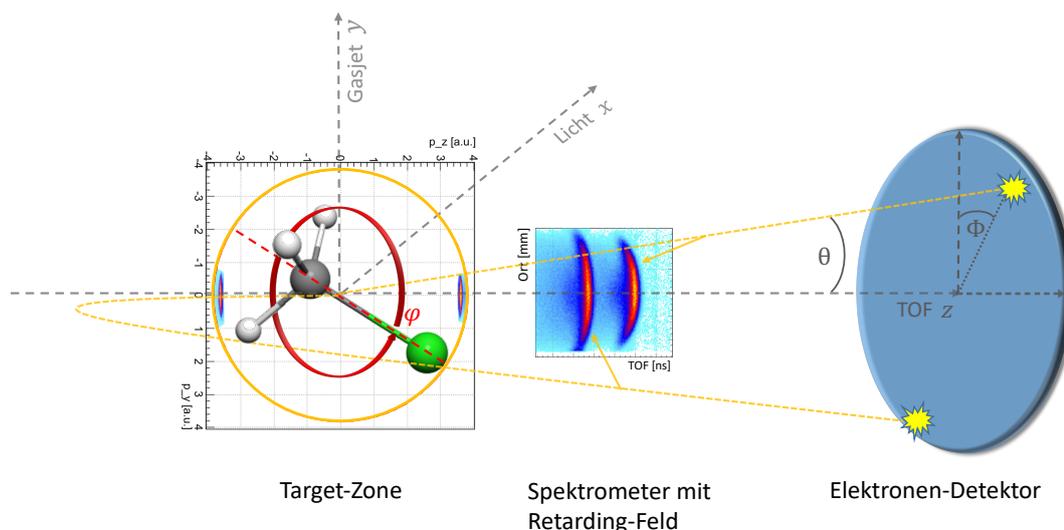


Abbildung 5.27: Die Detektion der Elektronen aus dem Chlormethan-Molekül in einer schematischen Darstellung. Eingetragen sind die Koordinaten im Laborsystem (grau) sowie die darin definierten Winkel θ und Φ . Im Molekülsystem (rot) ist die Molekülachse entlang der C-Cl-Bindung mit dem Emissionswinkel φ gezeigt. Beispielhaft ist die Flugbahn zweier aus dem Molekül emittierten Elektronen dargestellt (orange gestrichelt).

Das im Targetbereich mit der Synchrotronstrahlung wechselwirkende Molekül befindet sich in beliebiger Orientierung zum Laborsystem und emittiert während des Ultrafast Dissociation Prozesses Elektronen entsprechend in alle Raumrichtungen. Die oft als „Impuls-kugel“ beschriebene Verteilung ist in der schematischen Abbildung 5.27 durch eine orange-farbige Kreislinie entsprechend einer Projektion angedeutet. Der hohen kinetischen Energie und den geometrischen Umständen der Messung geschuldet, kann nur ein kleiner Winkelbereich dieser Impuls-kugel auf dem Detektor abgebildet werden. Dies ist durch das Histogramm in der Darstellung angedeutet, welches die gemessene Impulsverteilung in der yz -Ebene zeigt. Gut zu erkennen ist hier, dass lediglich die „Polkappen“ der Elektronenverteilung in z -Richtung auf dem Detektor nachgewiesen werden können. Es handelt sich hierbei um Elektronen welche in einem kleinen Winkelbereich auf den Detektor zugewandt oder abgewandt emittiert werden. Die Trajektorien dieser Elektronen sind schematisch als gestrichelte Linien dargestellt.

Da im Spektrometerbereich des Elektronenzweiges ein abbremsendes, elektrisches Feld verwendet wird, werden die vom Detektor weg startenden Elektronen in ihrer Verteilung gespiegelt, wie das Histogramm der Orts-Flugzeitverteilung deutlich zeigt. Elektronen kürzerer Flugzeit entsprechen denjenigen, welche einen Startimpuls in Richtung des Detektors haben. Dies entspricht den Beiträgen, welchen ein positiver z -Impuls zugeordnet wird (im obigen Bild, rechte Polkappe). Elektronen mit längerer Flugzeit haben einen Startimpuls entgegen der Detektoroberfläche und vollführen eine Umkehrbewegung im Spektrometer. Ihr Impuls wird der negativen z -Richtung zugeordnet. In Kapitel 4.3.3 werden weitere Details des Spektrometers beschrieben.

Als Detektionswinkel sind die bereits in Glg. 5.24 beschriebenen Winkel einge-

zeichnet. Ebenfalls gut aus [Abbildung 5.27](#) zu erkennen ist der kleine Winkelbereich des Polarwinkels θ , welcher mit dieser Messung abgedeckt werden konnte, was zu dem bereits in den Kalibrationsdaten ersichtlichen kleinen Impulsbereich in xy -Richtung führt.

Soll nun die Elektronenenergie bzw. der z -Impuls der gemessenen Auger-Elektronen möglichst genau vermessen werden, so bietet sich eine weitere Einschränkung des Polarwinkels θ an, da dieser zum einen, wie bereits in den Kalibrationen zu erkennen, den Akzeptanzbereich verschiedener Energien unterschiedlich abbildet und zum anderen die z -Impulskomponente anhand der Flugzeit der Elektronen mit einem COLTRIMS-System deutlich genauer gemessen werden kann, als der x - und y -Impuls durch die Messung des Auftreffortes mit der Delayline-Anode.

Die im Folgenden gezeigten Spektren sind daher unter Einschränkung des Winkels θ dargestellt. Es wurde somit versucht, Ereignisse kleinerer Energien gegenüber Ereignissen höherer Energie akzeptanzkorrigiert darzustellen und möglichst genau die Elektronenenergie zu bestimmen. [Abbildung 5.28](#) zeigt die gewonnenen Daten der Messung mit einer Photonenenergie von 202,3 eV, welche bereits nach Ionensorten selektiert wurden.

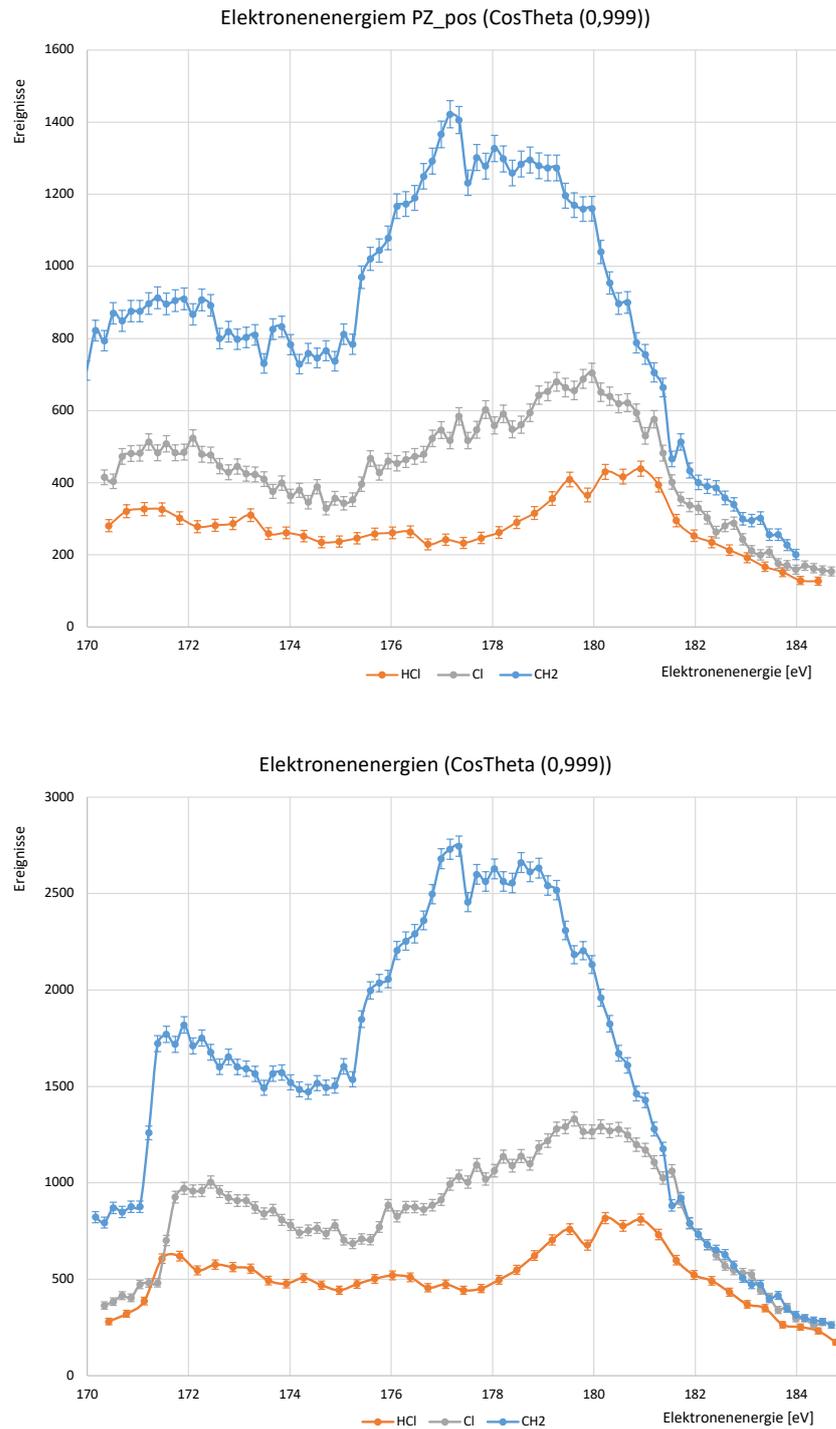


Abbildung 5.28: Gemessene Elektronenenergien aus der CH_3Cl -Messung mit Bedingungen auf den Nachweis verschiedener Ionen. Die Photonenenergie betrug 202,3 eV. Der hier gezeigte Datensatz enthält zu gleichen Teilen zirkular-links sowie zirkular-rechts polarisiertes Licht. Der Kosinus des Polarwinkels θ wurde bei diesen Messungen auf einen Bereich von $[-1, -0,999]$ sowie $[0,999, 1]$ eingeschränkt. **Oben:** Lediglich Beiträge mit positivem z-Impuls werden betrachtet. **Unten:** Es sind alle gemessenen Elektronen im selektierten Winkelbereich dargestellt.

Die hier dargestellten Elektronenenergien wurden nach den ionischen Fragmenten Cl^+ , CH_2^+ , HCl^+ ausgewählt, welche den Ultrafast-Dissociation Prozess erkennen lassen (siehe Abb. 5.26). Eine getrennte Betrachtung der Elektronen mit positivem z-Impuls bietet sich außerdem an, da diese wahrscheinlich eine nicht so starke Deformation durch das Retarding-Feld erfahren haben. (Eine Darstellung beider Emissionsrichtungen findet sich im Anhang C.)

Nun lassen sich die gewonnenen Ergebnisse mit bisherigen Messreihen vergleichen. Hierzu wird eine Messung von [Kok+16] et al. herangezogen, welche ebenfalls Elektronenenergien für verschiedene ionische Endzustände selektiert haben. Abbildung 5.29 zeigt diese Daten im Vergleich mit den aus dieser Messung erzeugten Spektren. Hierbei wurden die Markierungen der möglichen Endzustände des Chloratoms ^1S , ^1D und ^3P aus der Grafik von Kokkonen et al. übernommen. Die Einschränkung im Laborwinkel θ wurde diesmal geringfügig geöffnet, da nur Elektronen mit positivem z-Impuls betrachtet wurden und somit, insbesondere bei dem schwach repräsentierten Aufbruchskanal in ein HCl^+ -Ion, die Statistik verbessert werden konnte.

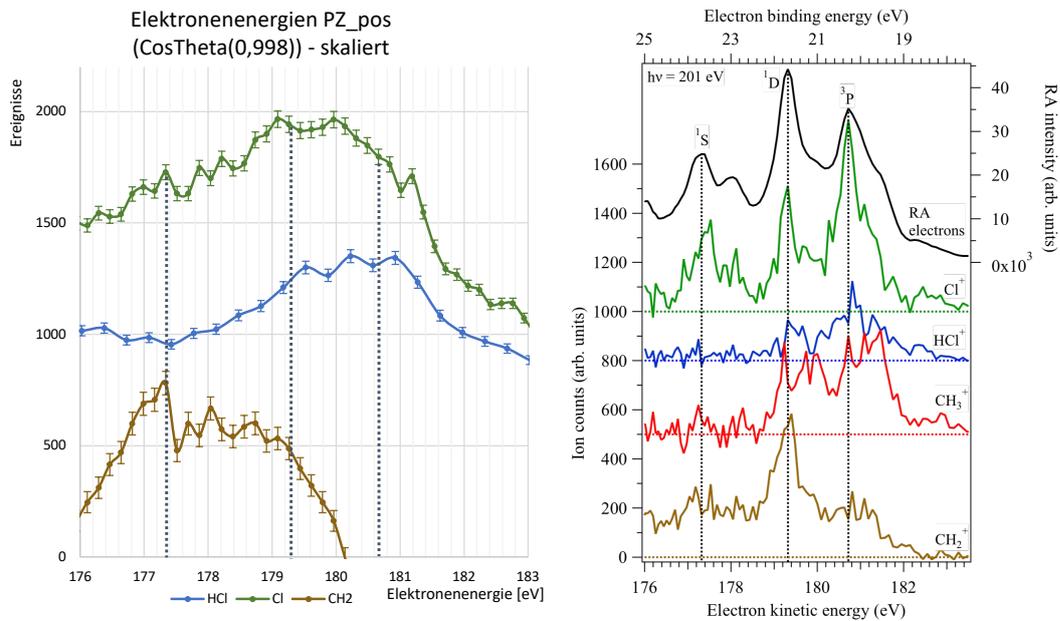


Abbildung 5.29: Elektronenenergien aus dem Ultrafast Dissociation Prozess von Chlormethan für unterschiedliche Zerfallskanäle dargestellt. **Links:** Die Ergebnisse dieser Arbeit, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 202,3 eV, links- und rechts zirkular polarisiertes Licht, mit Einschränkung auf den Aufnahmewinkel θ und Elektronen mit positivem z-Impuls. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Ereignisanzahl jedes Aufbruchs in Ihrem Nullpunkt verschoben. **Rechts:** Messdaten von [Kok+16] et al., aufgenommen bei 201 eV Photonenenergie, ebenfalls nach verschiedenen Ionen selektiert, sowie die kompletten resonanten Auger-Elektronen aller Zerfallskanäle (schwarze Kurve). Die gestrichelten Linien markieren die möglichen Endzustände. Die Positionen dieser vertikalen Linien wurden im linken Spektrum ebenfalls verwendet.

Im direkten Vergleich auffällig ist zunächst die schlechtere Energieauflösung, welche sehr wahrscheinlich auf die differierenden Experiment-Techniken zurückzuführen ist, wobei mit der hier durchgeführten Messung allerdings ein größerer Elektronen-Energiebereich von ca. 170 eV - 195 eV abgedeckt werden konnte (Abb. 5.26). Zudem sei angemerkt, dass die Photonenenergie bei der Messreihe von Kokkonen et al. 201 eV betrug und somit auf einer anderen Resonanz ($\text{Cl } 2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*$, siehe Abbildung 5.24, unten links) des Chloratoms stattfand. Die Lage der Maxima der drei Endzustände konnte jedoch reproduziert werden. In Abbildung 5.30 sind zur besseren Vergleichbarkeit ebenfalls alle gemessenen Elektronenenergien sämtlicher Zerfallskanäle, also alle im relevanten Energiebereich liegenden Elektronen, dargestellt (siehe auch Anhang C).

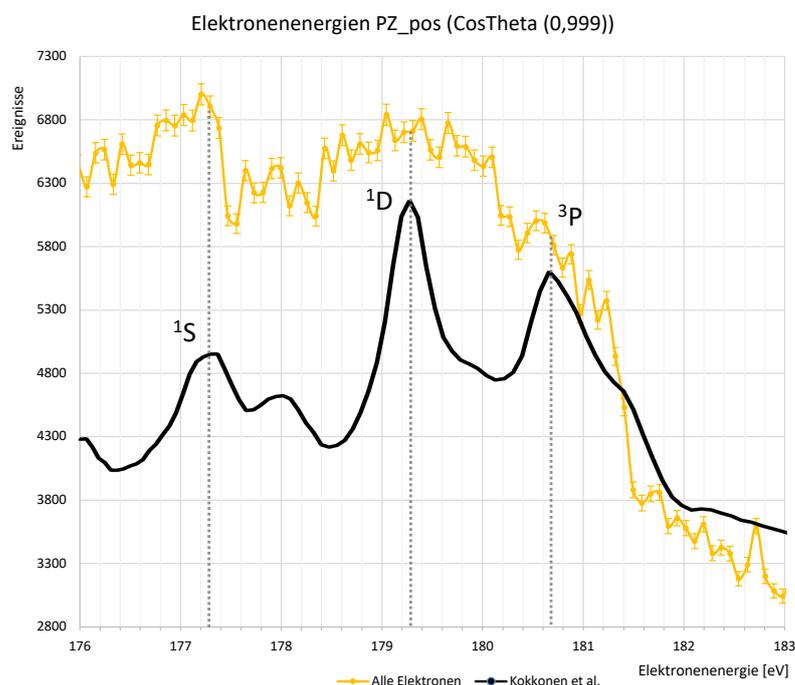


Abbildung 5.30: Energieverteilung aller gemessenen Elektronen der CH_3Cl -Messung mit 202,3 eV Photonenenergie im relevanten Energiebereich der Ultraschnellen Dissoziation. **Gelb:** Durchgeführte Messungen. Einschränkungen fanden wie in den vorherigen Darstellungen im Detektionswinkel $|\cos(\theta)| > 0,999$ und im Elektronen-Impuls in z-Richtung statt. **Schwarze Kurve:** Zum Vergleich eingefügte Messung von [Kok+16] (relative Ereigniszahl). Die gestrichelten Linien dienen lediglich der Orientierung und entsprechen der Lage der drei Maxima der Endzustände.

Zudem lassen sich bereits an dieser Stelle Aussagen zur Dynamik des vorherrschenden Zerfalls machen. Da es sich durch die gezielte Wahl der Photonenenergie um eine schmalbandige resonante Anregung des Chlor $2p$ -Elektrons handelt, können scharfe Beiträge in den Elektronenenergien den drei Endzuständen ^1S , ^1D und ^3P eines Chloratoms zugeordnet werden. Diese Signaturen der drei möglichen elektronischen Endzustände des Chloratoms treten demnach nur auf, wenn das Molekülpotential kaum mehr eine Rolle spielt und die Elektronen zum Emissionszeitpunkt sich lediglich im umgebenden Potential des Chloratoms befinden. Somit können diejenigen Strukturen in den gezeigten Spektren, welche deutliche Beiträge aus den drei Chlor-Endzuständen zeigen, einem späteren Zerfallszeitpunkt bzw. Emissionszeitpunkt der Ultraschnellen Dissoziation zugeordnet werden. Anders ausgedrückt, ist der resonante Auger-Zerfall hier langsamer als die Ultraschnelle Dissoziation. Dies ist logischerweise bei Beiträgen der Elektronen aus dem Zerfallskanal mit einem Cl^+ -Ion der Fall.

Diesen überlagert befinden sich die molekularen Zerfälle, welche die Emission des Auger-Elektrons zu früheren Zeitpunkten der Dissoziation zur Folge haben und demnach aus einem (teilweise) noch intakten Molekül stammen. Dieser breiter verteilte Untergrund gestaltet sich deutlich komplexer. Aus den Energiemessungen ist bereits zu erkennen, dass die Produktion eines HCl^+ -Ions sowie des CH_2^+ -Ions unterschiedliche Endzustände zur Folge haben, was der Vergleich mit Kokkonen et al. ebenfalls verdeutlicht. HCl^+ -Ionen entstehen deutlich mehr unter Beiträgen des ^3P -Zustandes, CH_2^+ jedoch unter ^1S und ^1D -Endzuständen. Die Darstellung der CH_3^+ -Ionen konnte leider nicht als Vergleich hinzugezogen werden, da sich der von [Kok+16] beobachtete Ultrafast Dissociation-Beitrag im gezeigten Energiebereich leider nicht nachvollziehen lassen konnte. Hier wurden lediglich Beobachtungen aus Beiträgen der direkten Photoionisation gemacht (siehe Abb. 5.26). Dies könnte ebenfalls auf die Verschiebung der Photonenenergie zurückzuführen sein, da hier die Resonanz-Energie nicht korrekt eingestellt werden konnte.

Ein Vergleich der Messdaten mit den Ergebnissen von [Mir+08], Abb. 5.31, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, auch wenn die Positionen der Maxima der drei unterschiedlichen Messungen leicht variieren.

In einem nächsten Schritt wurde nun versucht, die Elektronenemissionswinkelverteilungen für die einzelnen ionischen Fragmente zu extrahieren.

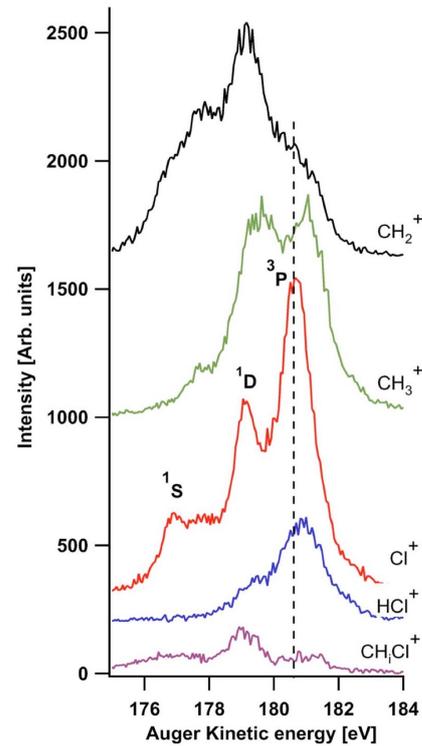


Abbildung 5.31: Messdaten von [Mir+08] zum Vergleich. Gleich Abb. 5.11.

5.2.7 Elektronenemissionswinkelverteilungen

Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 gezeigt, ist die Emissionswinkelverteilung (im Falle von Photoelektronen oft bezeichnet als „Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution (MFPAD)“) von besonderem Interesse. Durch die Bestimmung der Ionen-Impulsvektoren können die gewonnenen Impulse der elektronischen Fragmente in ein molekulares Koordinatensystem transformiert werden (siehe hierzu Abbildung 5.27 und Abschnitt 5.4.1). Als weitere Beispiele für entsprechende Messungen sind hierbei [Jah+02; Jah+04; Lan+01] sowie [Wil+12a; Wil+12b; Web+01] zu nennen.

Wird ein Molekül photoionisiert, dann wird das Photon vom System vollständig absorbiert und überträgt dabei den Drehimpuls \hbar . Die Summe des Drehimpulsbeitrags auf die Ionen und Elektronen entspricht demnach diesem Wert. Die Winkelverteilung der Photoelektronen im molekularen Bezugssystem kann allerdings auch höhere Drehimpulsbeiträge enthalten. Dies ist möglich, da höhere Beiträge durch Rotationsanregung des ionischen Fragments im Rahmen der Drehimpulserhaltung kompensiert werden.

Betrachtet man das ausgehende Elektron als Welle, erfährt diese eine Streuung am molekularen Potential. Die im Molekülsystem gefundene Emissionswinkelverteilung kann somit auch als Beugungsbild einer am molekularen Potential gebeugten Welle verstanden werden (siehe Abschnitt 5.3.2 sowie 5.4.1). Demnach sind es die Elektronen, welche durch Photoionisation aus dem Molekülverbund gelöst werden, die das Molekül „von innen beleuchten“, indem sie von dem zum jeweiligen Zeitpunkt vorherrschenden Potential in ihrer Emission beeinflusst werden.

Das molekülfeste Koordinatensystem wird hierbei aus den Ionenimpulsen und der Photonenausbreitungsrichtung bestimmt. Mittels dieser Informationen ist es möglich, innerhalb der Annahme, dass sich das Molekül zwischen Stattfinden der Ionisation und Emission des Elektrons in seiner Orientierung nicht wesentlich ändert (s.u.), die Lage der Molekülachse im Raum zum Zeitpunkt der Photonenabsorption zu bestimmen. Da das Molekül entlang seiner Bindungsachse aufbricht, liefert die Messung der Emissionsrichtung der Fragmente die Orientierung der Molekülachse anhand der Impulsvektoren mit dem Relativimpuls $\vec{p}_{rel} = \frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2}$ (siehe Glg. 2.21). Zudem wird die Photonenausbreitungsrichtung in Richtung $\vec{\gamma} = (1, 0, 0)$ gelegt.

Das Molekülkoordinatensystem $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$ kann nun definiert werden als:

$$\begin{aligned}\vec{x}' &= \vec{y}' \times \vec{\gamma} \\ \vec{y}' &= \vec{\gamma} \times \vec{p}_{rel} \\ \vec{z}' &= \vec{\gamma}\end{aligned}\tag{5.25}$$

Nach Normierung dieser Vektoren können die im Laborsystem berechneten Impulse der Elektronen \vec{p}_e nun unter Verwendung der neuen Basisvektoren ins molekulare

Koordinatensystem projiziert werden. Es ergibt sich somit der Impulsvektor des Elektrons im molekülfesten Koordinatensystem \vec{p}'_e :

$$\vec{p}'_e = \begin{pmatrix} \vec{e}'_x \cdot \vec{p}_e \\ \vec{e}'_y \cdot \vec{p}_e \\ \vec{e}'_z \cdot \vec{p}_e \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

Durch weitere Transformation in Kugelkoordinaten lässt sich somit im Molekülkoordinatensystem der wichtige Polarwinkel φ angeben durch:

$$\varphi = \arctan2(p'_{e,y}, p'_{e,x}) \quad (5.27)$$

(Hierbei ist der arctan2 die Umkehrfunktion des tan2, welcher zwei reelle Zahlen als Argumente besitzt, um somit einen Wertebereich von 2π abzudecken.)

Es gelten somit auch die Beziehungen:

$$\begin{aligned} p'_{e,y} &= r \cos \varphi \\ p'_{e,x} &= r \sin \varphi \\ r &:= \sqrt{(p'_{e,y})^2 + (p'_{e,x})^2} \end{aligned} \quad (5.28)$$

Die folgenden Elektronenemissionswinkelverteilungen zeigen diesen Winkel φ (siehe auch Abb. 5.27). Um mittels dieses Winkels eine aussagekräftige Elektronenemissionswinkelverteilung darstellen zu können, muss im Laborsystem die Einschränkung getätigt werden, dass der Winkel zwischen Relativimpuls und Lichtausbreitungsrichtung $\angle(\vec{\gamma}, \vec{p}_{rel}) = 90^\circ \pm 15^\circ$ beträgt. Damit ist sichergestellt, dass die Molekülachse (Bindungsachse) im Molekülkoordinatensystem immer in einem Bereich um $\pm 15^\circ$ entlang e'_x ausgerichtet ist.⁵

Die Molekülachse befindet sich nach dieser Einschränkung immer in der Polarisations Ebene ($\pm 15^\circ$). Um ein differenziertes Abbild der Elektronenimpulse im molekülfesten Koordinatensystem zu bekommen, muss zusätzlich der Emissionswinkel der Elektronen auf diese Ebene (mit $\pm 15^\circ$) beschränkt werden.

Einschub Photoelektronen

Mittels des in dieser Arbeit betrachteten Datensatzes soll vor allem das Verhalten des Chlormethans in Bezug auf den Prozess der Ultrafast Dissociation, also der Emission von Auger-Elektronen untersucht werden. Durch die Selektion des Datensatzes in einzelne ionische Aufbruchskanäle (siehe Abb. 5.26) konnte jedoch auch für den Fall der Messung eines CH₃⁺-Ions eindeutig die Zuordnung zum Photoionisationsprozess gelingen, wodurch es sich bei dem Großteil der detektierten Elektronen um Photoelektronen handelt. Da das gemessene Elektron die Drehimpulsinformationen des einfallenden Photons enthält, besitzt es somit auch die Informationen über die Polarisation des Lichts. Da bei der hier durchge-

⁵ Die Berechnung des Molekülkoordinatensystems kann in anderen Fällen auch auf andere Weise geschehen, ist aber in dem hier gezeigten Fall derart nötig, da der Akzeptanzwinkel der detektierten Elektronen nicht volle 4π beträgt.

fürten Messreihe die Polarisation des Lichts nach halber Messzeit von zirkular links auf zirkular rechts umgestellt wurde, konnten bei separater Betrachtung der Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen im Molekülsystem, Effekte des so genannten *Zirkulardichroismus* beobachtet werden (siehe Abbildung 5.32). Dieser beschreibt die Eigenschaft von (optisch aktiven) Medien, zirkular polarisiertes Licht unterschiedlich (stark) zu absorbieren. Die in Abbildung 5.32 gezeigten Spektren der Emissionswinkel der Photoelektronen stellen dies deutlich dar und lassen die Abhängigkeit dieser Verteilung von der jeweiligen Polarisation gut erkennen. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch schon vorangegangene Messungen, wie z.B. [Jah+02; Feh+19], siehe auch Abb. 5.21.

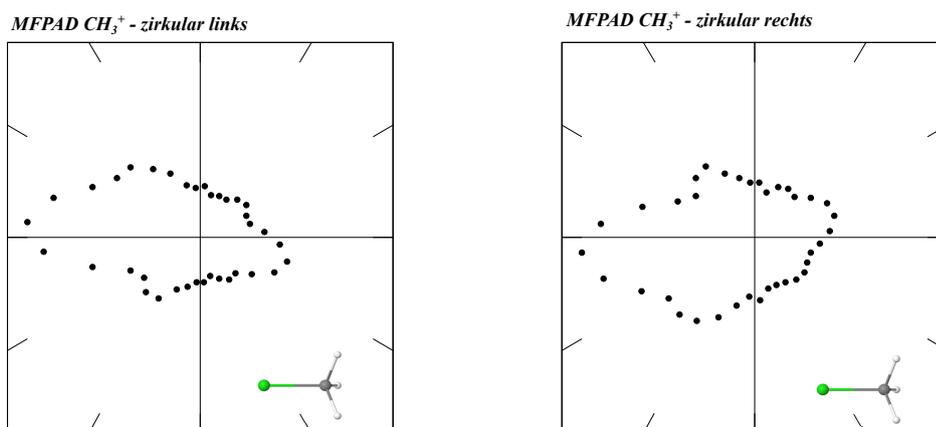


Abbildung 5.32: Elektronenemissionswinkelverteilungen im Molekülsystem des CH_3Cl (MFPAD). Dargestellt sind lediglich Ereignisse des CH_3^+ -Aufbruchskanals, welche durch Photoionisation zustande kommen. In dieser Polardarstellung befindet sich das Chlor-Atom des Moleküls links. Die Photonenenergie betrug 202,3 eV, der Hauptbeitrag der Elektronenenergie liegt zwischen 183 eV - 188 eV. **Links** dargestellt ist die Messreihe mit der Polarisation zirkular-links, **rechts** mit zirkular-rechts polarisiertem Licht.

Den Kern der hier gezeigten Auswertung stellt sicherlich die Emissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen des Ultrafast Dissociation Prozesses dar. Nachdem einige Informationen unter anderem aus den Photonenenergie-Scans (Abbildung 5.26) über die Zerfallskanäle gewonnen werden konnten, wurde bei einer fest eingestellten Photonenenergie von 202,3 eV sowohl bei links- als auch rechts-zirkularer Polarisation gemessen. Beide Messungen wurden zur Verbesserung der Statistik miteinander kombiniert. Um mögliche Polarisierungseffekte auszuschließen, wurde bei der Projektion der Elektronenimpulse ins molekülfeste Koordinatensystem die Helizität des einen Datensatzes gegenüber des anderen ausgeglichen, indem die y -Elektronenimpulse gespiegelt wurden ($p_{e,y} = -p_{e,y}$).

Wie aus Abbildung 5.25 sowie Abbildung 5.24 und obigen Beschreibungen ersichtlich, wurde die eingestellte Photonenenergie bewusst gewählt.

Von besonderem Interesse sind diejenigen Auger-Elektronen, welche entsprechend ihrer kinetischen Energie einem bestimmten Zeitpunkt im Zerfallsschema der Ultraschnellen Dissoziation zugeordnet werden können. Wie schon in Abbildung 5.26 erkennbar, konnten solche Auger-Elektronen in denjenigen Zerfallskanälen gefunden werden, welche die Produktion eines CH₂⁺, Cl⁺ oder HCl⁺-Ions zur Folge hatten.

Als Darstellungsform wurde in den folgenden Spektren der Winkel φ (Glg. 5.27) im Molekülkoordinatensystem gegen die Elektronenenergie aufgetragen (siehe auch Abb. 5.27). Abbildung 5.33 zeigt diese Spektren für den Fall des Nachweises eines CH₂⁺-Ions.

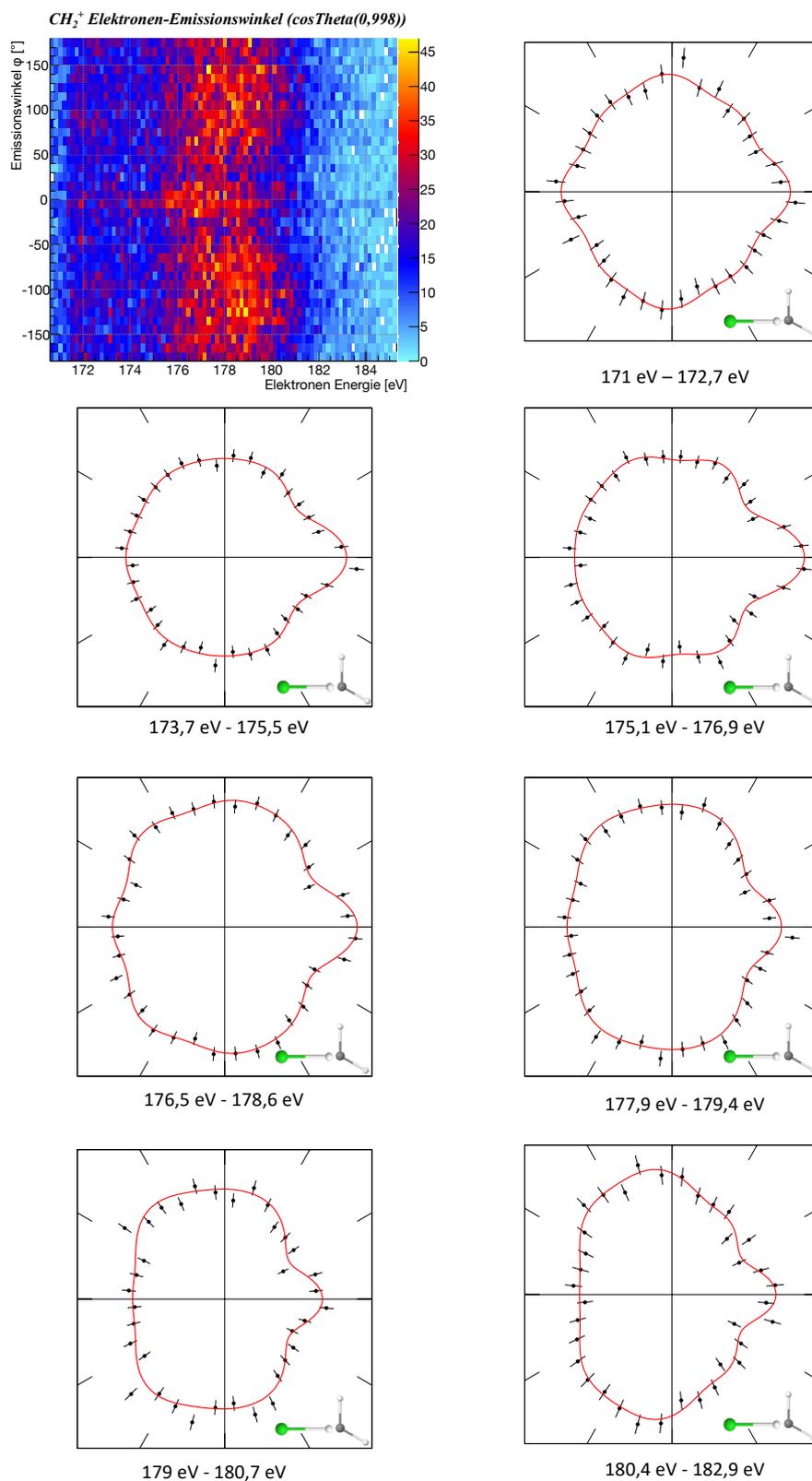


Abbildung 5.33: Emissionswinkelverteilungen der Auger-Elektronen für den Aufbruchkanal CH_2^+/HCl . Oben links ist der Emissionswinkel φ im molekulfestem Koordinatensystem gegen die gemessene Elektronenenergie aufgetragen. Hierbei wurde erneut eine Einschränkung im Detektionswinkel $|\cos(\theta)| > 0,998$ getätigt. Die nachstehenden Polardiagramme zeigen die Emissionswinkelverteilung in verschiedenen Energiebereichen (schwarze Datenpunkte), wobei die Molekülachse horizontal festgehalten wurde und das CH_2^+ -Ion rechts positioniert ist. Die rote Linie stellt eine Anpassung an die Daten mittels Legendre-Polynomen dar und dient der besseren Sichtbarkeit der Strukturen.

Der Verteilung des Winkels φ kann nun für verschiedene Elektronenenergiebereiche getrennt betrachtet werden. Die Darstellung in Polardiagrammen bietet sich hier an, wobei weit vom Zentrum entfernte Datenpunkte einer hohen Emissions-Intensität entsprechen. Jedes einzelne Polardiagramm ist dabei auf die jeweils größte auftretende Intensität normiert. Die Fehlerindikatoren geben den statistischen Fehler an. Die Molekülachse ist hierbei horizontal in der Ebene ausgerichtet, wobei sich das ionische Fragment, in diesem Fall das CH₂⁺-Ion, rechter Hand befindet. Um die Strukturen besser erkennen zu können wurde eine Anpassung der Daten mittels Legendre-Polynomen bis zur 12. Ordnung durchgeführt, dargestellt durch die roten Linien.

Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 erläutert, kann über die Elektronenenergie ein Zusammenhang zu verschiedenen Ionisations- bzw. Auger-Zerfallszeitpunkten hergestellt werden. Kleinere Auger-Elektronenenergien entstehen, wenn der Auger-Zerfall im frühen Stadium des noch im Molekülverbund befindlichen Systems stattfindet. Je größer die kinetische Energie der Elektronen, je weiter sind die atomaren Zentren des ursprünglichen Moleküls voneinander entfernt. Das Auger-Elektron entstammt mit zunehmender Energie mehr einem atomaren als einem molekularen Orbital. Ganz allgemein kann bei der Betrachtung der Elektronenemission beobachtet werden, dass mit zunehmender Elektronenenergie (somit zu späteren Zerfallszeiten) die Form der Verteilung von einer mehr isotropen Verteilung zu einer länglichen, keulen- bzw. dipolartigen Verteilung übergeht.

Dies steht zunächst im Einklang mit den Beobachtungen an Chlorwasserstoff, welche in Abschnitt 5.2.2 und Abbildung 5.10 beschrieben wurden. Auffällig ist weiterhin bei dieser Verteilung zunächst das präzente Maximum in Richtung des ionischen CH₂⁺-Fragments. Dieses ist in einem Elektronen-Energiebereich zwischen ca. 174 eV - 179 eV besonders ausgeprägt. Bei sehr kleinen Energien, welche einem geringen Bindungsabstand beider Partner entsprechen, ist jedoch auch die Emission in Richtung des Chlor-Atoms zu erkennen.

Damit es zur Bildung und schließlich zur Detektion eines CH₂⁺-Ions kommen konnte, sind zwei Wege denkbar: Zum einen ist es möglich, dass es während der sich bereits separierenden Bindungspartner (Cl - CH₃)* zu mehreren Auger-Zerfällen des angeregten Systems gekommen ist, und daher mehrere Ionen vorliegen können, z.B.: CH₂⁺, H⁺, Cl⁺. Weiterhin ist es möglich, dass sich ein Proton im Molekül bereits in der frühen Phase nach der Anregung in Richtung des Chloratoms bewegt, um eine spätere Bindung mit diesem zu formen (siehe unten).

Soll nun eine ähnliche Betrachtung für den Aufbruchskanal Cl⁺/CH₃ geschehen, so müssen weitere Einschränkungen erfolgen. Wie im Kapitel 4.3 bereits angesprochen, musste eine hohe Massenauflösung auf der Ionenseite des Spektrometers erzielt werden, um eine Trennung der Massen von besser 1 amu zu erreichen. Dieses Ziel konnte leider nach den Ergebnissen dieser Auswertung zumindest nur teilweise erfüllt werden. Abbildung 5.34 zeigt das Orts-Flugzeitspektrum des Ionendetektors der hier verwendeten Messreihe. Es handelt sich hierbei um unsortierte Rohdaten, welche alle aufgezeichneten Ereignisse enthalten.

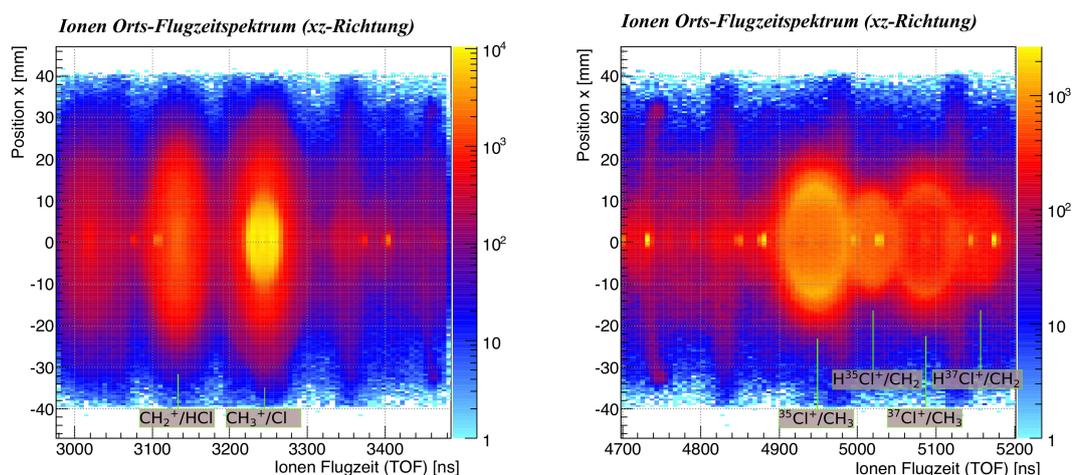


Abbildung 5.34: Orts-Flugzeitspektren des Ionendetektors bei der Chlormethan-Messung. Ungefilterte Rohdaten in logarithmischer Darstellung. Die eingestellte Photonenenergie betrug 202,3 eV. Im **linken** Spektrum sind die Aufbrüche mit Methyl-Ionen zu sehen, im **rechten** Spektrum zeigen sich die Aufbrüche mit Chlor-Ionen.

Dieses lässt gut erkennen, dass die Aufbrüche, bei welchen ein Methyl-Ion CH_2^+ , CH_3^+ entsteht, mittels ihrer unterschiedlichen Flugzeiten aufgrund der unterschiedlichen Massen (14 amu, 15 amu) gut voneinander getrennt sind. Bei den Aufbrüchen mit Chlor-Ionen zeigt sich jedoch das Problem, dass diese ihrer höheren kinetischen Energie wegen in ihren Flugzeitbereichen überlappen. Dies betrifft vor allem die Aufbrüche $^{35}\text{Cl}^+$, H^{35}Cl^+ , $^{37}\text{Cl}^+$, H^{37}Cl^+ mit den Massen 35 amu, 36 amu, 37 amu, 38 amu. Da allerdings die Vorsortierung der Messdaten, sowie eine gute Selektion eines einzelnen Aufbruchskanals lediglich über die Auswahl der jeweiligen Flugzeit eines Ions möglich ist, überlagern sich hier die Ereignis-Bereiche zweier Kanäle.

Wie schon in Abbildung 5.34 zu erkennen ist, musste daher bei der Betrachtung des $^{35}\text{Cl}^+$ und H^{35}Cl^+ -Aufbruchskanals dieser Überlapp-Bereich der Ereignisse verworfen werden. Da die die Impulse in z-Richtung direkt betroffen sind, wurden hier Bedingungen auf die Relativimpulsberechnung⁶ der Ionen angewendet, welche im Falle des $^{35}\text{Cl}^+$ einen Halbschnitt in der Impulskugel erforderte. Abbildung 5.35 zeigt die für den Fall des $^{35}\text{Cl}^+$ -Ions erzeugten Spektren.

⁶ Da das neutrale Teilchen nicht detektiert werden konnte, wurde der Relativimpuls unter Annahme der Impulserhaltung berechnet.

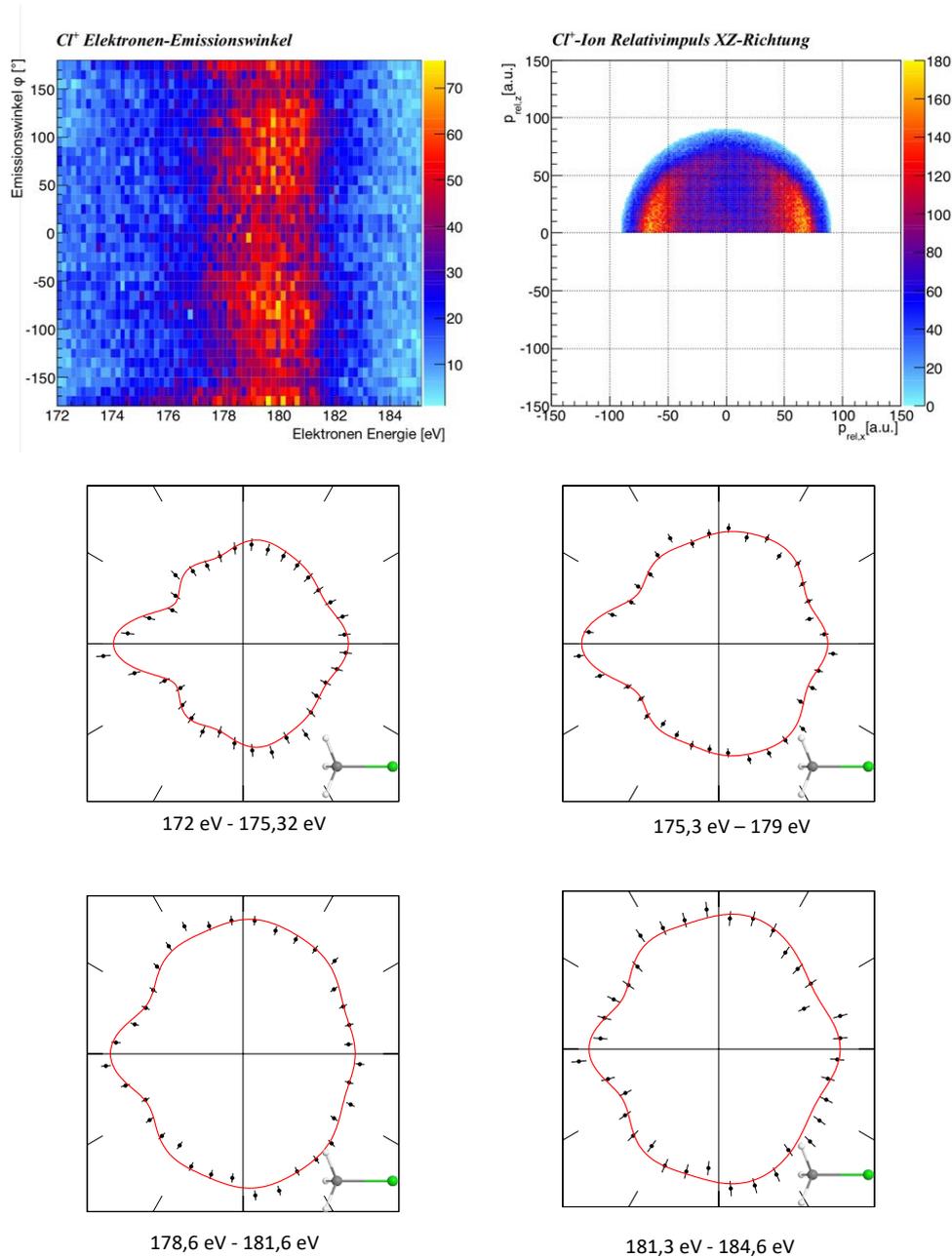


Abbildung 5.35: Auger-Elektronen-Emissionswinkelverteilung für den Aufbruchskanal Cl^+/CH_3 . Oben links ist der Emissionswinkel φ im molekülfesten Koordinatensystem gegen die gemessene Elektronenenergie aufgetragen. Oben rechts ist die Bedingung auf den Relativimpuls der Teilchen zu sehen, welche eine differenziertere Betrachtung ermöglicht. Polardiagramme zeigen die Emissionswinkelverteilung in verschiedenen Energiebereichen (schwarze Datenpunkte), wobei die Molekülachse horizontal festgehalten wurde und das Cl^+ - Ion rechts positioniert ist. Die rote Linie stellt eine Annäherung an diese Daten mittels Legendre-Polynomen dar und dient der besseren Sichtbarkeit der Strukturen.

Ebenso wie die für den Aufbruchskanal CH_2^+/HCl gezeigte Emissionswinkelverteilung, wird hier der Übergang einer isotrop wirkenden Verteilung zu einer keulenartigen Verteilung mit zunehmender Elektronenenergie deutlich. Zudem wird hier das aus dem Chlor-Atom stammende Auger-Elektron bei kleineren Elektronenenergien (kleinen Bindungsabständen) deutlicher am Bindungspartner CH_3 gestreut als bei größeren Abständen der Atome, was durch das ausgeprägte Maximum in Richtung der Methylgruppe deutlich wird.

Bei den in Abbildung 5.35 gezeigten Verteilungen muss jedoch beachtet werden, dass der Aufnahmebereich der Ionen nicht mehr volle 4π beträgt. Demnach werden nur Elektronen aus Molekülaufbrüchen dargestellt, welche in diesem eingeschränkten Bereich stattfinden. Die detektierte Anzahl der in unterschiedliche Richtungen startenden Elektronen (in Richtung des Detektors, positiver z -Impuls) oder entgegengesetzt (negativer z -Impuls) ist hierbei verschieden und fällt daher auch bei der Darstellung der Emissionswinkelverteilung ins Gewicht. Da allerdings auch nach Überprüfung keine Unstetigkeiten in den Verteilungen bzgl. einer dezidierten Richtung festgestellt werden konnten, dürfen die Darstellungen mit diesem Vorwissen jedoch weiterhin in Betracht gezogen werden.

Abbildung 5.34 zeigt ebenso, dass die Ereignisse der H^{35}Cl^+ -Verteilung sowohl zu schwereren als auch zu leichteren Fragmenten hin überlagern. Hier musste leider die Maßnahme ergriffen werden, die z -Impulse der Ionen in beiden Richtungen zu begrenzen. Abbildung 5.36 zeigt die hieraus erzeugten Polardarstellungen der Auger-Elektronen-Emission.

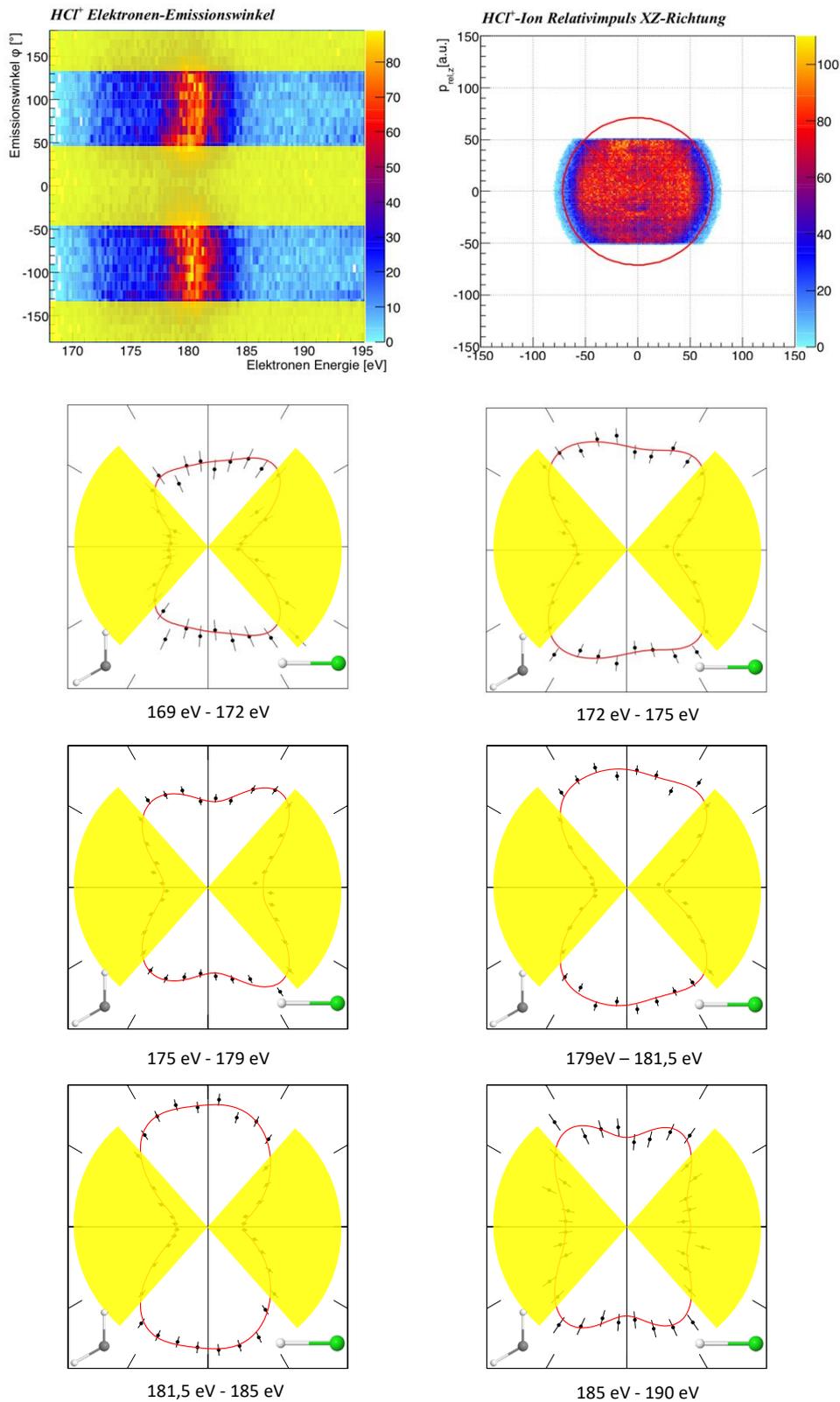


Abbildung 5.36: Auger-Elektronen-Verteilung des HCl^+ -Aufbruchskanals. Nötige Einschränkungen im Relativimpuls der Ionen (oben rechts) lassen lediglich eine begrenzte Betrachtung des Emissionswinkels der Elektronen zu. Dieser verlässliche Winkelbereich wurde zwischen $\pm (41^\circ - 138^\circ)$ um die Molekülachse festgelegt. Die gelb markierten Strukturen deuten den Bereich an, welcher nicht zur Betrachtung hinzugezogen werden darf. Das HCl^+ -Ion befindet sich in der Darstellung rechts.

Leider sorgen die nötigen Einschränkungen im Relativimpuls dafür, dass in der besonders interessanten Richtung entlang der Molekülachse keine Aussagen über die Elektronenemission getätigt werden können. Der verlässliche Aufnahmebereich wurde mit einem Winkel von ca. 97° um die Senkrechte zur Molekülachse herum gewählt. Trotzdem ist eine große Ähnlichkeit mit den zuvor beobachteten Entwicklungen der Verteilungen bei den anderen Aufbruchskanälen zu finden. Insbesondere die Polardarstellung der Elektronenverteilung im Energiebereich zwischen 181,5 eV - 185 eV zeigt eine gute Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen.

Ein Erklärungsansatz, wie es zur Bildung des HCl^+ -Ions kommt, liefert eine Simulation von [Kok+16] et al. Sie berechneten, dass es noch innerhalb der Lebensdauer einer Chlor $2p$ -Elektronen-Vakanz (3-7 fs) zu einer sehr schnellen Rotation der Methylgruppe kommen kann. Die hierfür berechnete kinetische Energie liegt bei 181 eV und entspricht damit auch dem hier dargestellten Maximum (Abb. 5.36 und 5.29). Als Folge dieser Rotation verkürzt sich der Abstand eines Wasserstoff-Atoms zum Chlor-Atom, wohingegen die verbleibenden beide Wasserstoff-Atome sich schließlich mit dem Kohlenstoff-Atom in nahezu einer Ebene befinden. Mittels dieses Erklärungsansatzes kann das Übergehen eines Wasserstoff-Atoms aus dem Methylgruppenverbund zum benachbarten Chlor-Atom verstanden werden, wodurch es schließlich zur Bildung des HCl^+ -Ions kommt.

5.3 MULTIPHOTOIONISATION VON SAUERSTOFF

Eines der Ziele bei der Planung der ersten Freie-Elektronen-Laser (FEL) im Röntgenbereich (XFELs) war unter anderem die Möglichkeit, einen zeitaufgelösten Zugang zu den in einzelnen Molekülen stattfindenden (Zerfalls-)Prozessen mit atomarer Auflösung zu erhalten. Die Tatsache, dass bei einem XFEL eine extrem hohe Photonenanzahl von etwa 10^{14} Photonen/Puls in sehr kurzer Zeit (ca. 20 fs und weniger) zur Verfügung steht, macht es möglich, die Zerfallsdynamik auf solch kurzen Zeitskalen untersuchen zu können.

Ein besonders interessanter Zustand eines Atoms oder Moleküls ist eine Doppel-Innerschalen-Vakanz, hervorgerufen durch Photoionisation eines K-Schalen Elektrons. Während am Synchrotron dieser Zustand durch ein Photon erzeugt werden muss (Einzel-Photon Doppel-Innerschalen-Vakanz) kann an einem XFEL ein weiteres Photon innerhalb eines Pulses vom System absorbiert werden. Dieses trifft zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des anschließenden Zerfallsprozesses ein und ermöglicht es daher, diesen in seiner zeitlichen Entwicklung entsprechend „beobachten“ zu können. Im Falle der hier gezeigten Daten konnte die Fragmentation eines Sauerstoff-Moleküls in zwei geladene Fragmente anhand dieser Technik zeitlich verfolgt werden. Bei immer größer werdendem Abstand der Bindungspartner bis zum anschließendem Aufbrechen der Molekülbindung konnten die Photoelektronen im Molekülsystem winkelaufgelöst gemessen werden.

Durch den hohen Photonenfluss am European XFEL ermöglicht das verwendete COLTRIMS-Reaktionsmikroskop somit einen *Pump*-Schritt (das System wird gestört bzw. präpariert) sowie einen *Probe*-Schritt (das System wird zu unterschiedlichen Zeitpunkten untersucht) innerhalb der Dauer eines Photonenpulses von ca. 2-20 fs Länge.

Zuvor werden vorangegangene Experimente diskutiert, welche das Auftreten von Doppel-Innerschalen-Vakanzen sowie Multiphotonen-Prozessen untersucht haben.

5.3.1 *Innerschalen-Vakanzen in Atomen und Molekülen*

Bis zum Aufkommen der ersten Freie-Elektronen-Laser waren Multiphotonenprozesse in der Atom- und Molekülphysik nur mit Lasern im optisch sichtbaren sowie Infrarotbereich möglich. Diese Laser stellen die hierfür nötige Photonenanzahl bzw. Photonendichte zur Verfügung um Prozesse mit mehreren Photonen wie „Above Threshold Ionization“ (ATI), „Higher Harmonics Generation“ (HHG) oder Attosekunden-Phänomene beobachten zu können. Durch das Prinzip der Self-amplified spontaneous emission (SASE) an Freie-Elektronen-Lasern (Kap. 3.2) konnte der Bereich dieser Strahlungsquellen auf Wellenlängen der VUV⁷- und Röntgenstrahlung erweitert werden. Werden die XFELs mit Elektronenenergien bis 20 GeV betrieben, so stehen innerhalb der kurzen Pulsdauer von etwa 20 fs enorme Leistungen zur Verfügung.

Bei optischen- und Infrarot-Lasern wird die Ionisation eines Targets durch die gleichzeitige Absorption von mehreren Photonen realisiert, sodass meist Vakanzen

⁷ VUV: Die Vakuumultraviolettstrahlung grenzt im Spektralbereich an die weiche Röntgenstrahlung.

in den äußeren Elektronenhüllen entstehen. Ebenfalls sind Starkfeldionisationen möglich, bei welchen Elektronen mittels Tunnelprozessen das elektrische Potential des Atoms verlassen können. Durch die sequentielle Tunnelionisation kann es dann zu mehrfach geladenen Atomen kommen, wofür jedoch Intensitäten von bis zu 10^{18} W/cm^2 nötig sind.

Mit den im Röntgenbereich arbeitenden Freie-Elektronen-Lasern ist es hingegen möglich, bereits mit einem Photon eine Vakanz in einer inneren, kernnahen oder sogar der innersten (K-)Elektronenhülle zu erzeugen. Werden vom eingestrahnten Photonenpuls mehrere Photonen sequentiell vom Target absorbiert, kann es zur mehrfachen Innerschalen-Ionisation kommen. Hierbei spricht man von „*double core photoionization*“ (DPI). Die Wahrscheinlichkeit für eine gleichzeitige Absorption zweier oder mehrerer Photonen, ähnlich wie bei optischen- und Infrarot Lasern, bleibt selbst für XFELs sehr gering. Allerdings gelang eine gleichzeitige zwei-Photonen Absorption am Freie-Elektronen-Laser Linac Coherent Light Source (LCLS)⁸ beim Ionisationsschritt von Ne^{8+} zu Ne^{9+} nach sequentieller 1s-Ionisation und Auger-Zerfall [Dou+11]. Es sind also Atome bzw. Moleküle möglich, deren K-Schale durch sequentielle Zwei-Photonen Doppelinnerschalenionisation durch einem im Röntgenstrahlungsbereich arbeitenden FEL komplett leer ist [You+10].

Auf diese Weise doppelt ionisiert vorliegende Atome oder Moleküle zerfallen bereits nach einigen Femtosekunden, da die Vakanz in der inneren Schale durch Elektronen der äußeren Schalen wieder aufgefüllt werden. Die hierbei entstehende Energiedifferenz wird entweder durch die Aussendung zweier Photonen durch strahlenden Zerfall (Röntgenstrahlung bzw. Röntgenfluoreszenz) oder Auger-Elektronen frei. Diese beiden Prozesse stehen dabei in Konkurrenz zueinander, wobei der strahlende Zerfall mit steigender Kernladungszahl Z zunimmt.

Eine der ersten Beobachtungen dieses Röntgenspektrums von doppelt K-Schalen-ionisiertem Gallium gelang 1971 u.a. J.P. Briand [Bri+71]: Er bemerkte zunächst bei einem Experiment, dass bei einer doppelten Vakanz in der L-Schale zusätzliche Spektrallinien auftreten, welche deutlich von den charakteristischen Röntgenlinien verschoben sind. Er nannte diese Linien *Hypersatellit-Linien*. Zuvor beobachtete er bereits die *Satelliten-Linien*, welche im Röntgenspektrum entstehen, wenn die Doppelvakanz des Atoms sich in unterschiedlichen Schalen befindet. Diese Emission nach Auger-Zerfall nannte er auch KLX-Auger Linien. Die Hypersatelliten-Linien, welche nur bei einer Doppelvakanz in der selben Schale auftreten, waren jedoch zunächst nur schlecht sichtbar, da eine Doppelvakanz in der L-Schale sehr unwahrscheinlich ist.

Er führte daher Experimente mit doppelt K-Schalen-ionisierten Germanium durch. Er benutzte für seine Messung ^{71}Ge , welches durch K-Schalen-Elektroneneinfang mit einer Halbwertszeit von ca. 11 Tagen zu ^{71}Ga zerfällt. Die Doppelionisation der K-Schale erklärte er mit einem atomaren oder nuklearen *Shake-Off-Prozess* (siehe Kap. 5.1.3), welche bis dato zwar nicht nach K-Schalen Photoionisation nachgewiesen wurde, allerdings bei radioaktiven Elementen durch Elektroneneinfang bekannt war.

⁸ Beheimatet am Stanford National Accelerator Laboratory (SLAC).

Die Wahrscheinlichkeit für einen Shake-off Prozesses verläuft proportional zu $\frac{1}{Z^2}$, die Fluoreszenz nimmt allerdings bei schwereren Elementen gegenüber dem Auger-Zerfall zu.

Als mögliche Zerfallskanäle wurden zwei K-Photonen, ein Photon mit anschließendem Auger-Elektron, ein Auger-Elektron mit anschließendem Photon oder zwei Auger-Elektronen identifiziert. Briand konnte nur den ersten Fall zweier Photonen untersuchen und versuchte deren Korrelation zu erforschen. Die bei der Emission des ersten Photons im Spektrum entstehende Hypersatelliten-Linie (K_{α}^H) zeigt daher klar den Zerfall



auf und ist aufgrund der größeren Verschiebung gegenüber der charakteristischen Röntgenlinie sowie der Satelliten-Linie des zweiten Photons $K^{-1}L^{-1} \rightarrow L^{-2}$ oder $K^{-1}L^{-1} \rightarrow LX$ ein eindeutiger Fingerabdruck einer Doppelinnerschalen-Vakanz. Das Spektrum der Satelliten-Linien ist erheblich schwieriger zu deuten, da es hier eine Vielzahl von Beiträgen aus verschiedenen Übergängen gibt. Lange Zeit war die Röntgenspektroskopie der Hypersatellit-Linien die Methode der Wahl bei der Untersuchung von Doppelinnerschalen-Löchern [Hos+09]. Die Beschreibung der Hypersatellit-Auger-Elektronen ist hier eher selten [Sou+03].

Am Beispiel eines Moleküls mit den Atomen A und B kann man notieren:



Die kernnahen Elektronen-Vakanzen werden vom Molekülsystem durch Auger-Zerfälle wieder aufgefüllt, wodurch Emission von Elektronen oder Photonen stattfindet und das Molekül anschließend dissoziieren kann.

Zum Beispiel: $AB(K^{-2}) \rightarrow A(K^{-1}) + B(L^{-1})$.

Theoretisch beschrieben und analysiert wurden diese Zustände der Doppelinnerschalen-Vakanzen „double core holes“ (DCH) in Molekülen (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) im Jahr 1986 u.a. von Cederbaum [Ced+86; Ced+87].

Hier wurden Moleküle betrachtet, bei welchen sich beide Innerschalen-Löcher in einem der Atome befinden. Sie fanden heraus, dass dieser Zustand stark davon beeinflusst wird, wie die anderen Atome des Moleküls um das Atom mit der Doppelinnerschalen-Vakanz angeordnet sind. Es wurde sogar in Betracht gezogen, dass sich hierdurch neue Möglichkeiten ergeben würden, Moleküle durch die Doppel-Innerschalenionisation zu charakterisieren und zu untersuchen. Anhand der betrachteten Moleküle, bei welchen es aufgrund der chemisch sehr ähnlichen Umgebung zu kaum einer Verschiebung der Ionisationsenergie der K-Schale kommt, wurde hier gezeigt, dass die Bindungsenergie für Doppel-K-Schalen-Ionisation sehr sensitiv zur Bindungslänge ist, wenn unterschiedliche Atome gleichzeitig ionisiert werden.

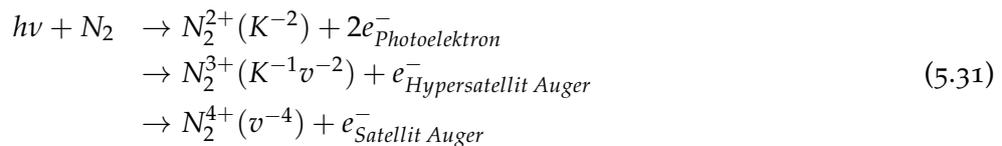
Theoretisch ist es möglich, dass sich die Doppel-Elektronenvakanz der K-Schale in einem Atom des Moleküls befindet „single site double core hole“ (ss-DCH) oder

auf zwei Atome verteilt ist „*two site double core hole*“ (ts-DCH). Da jedoch die Wahrscheinlichkeit für einen ts-DCH mittels Ein-Photon-Absorption nahezu null beträgt, wurden zunächst die ss-DCH untersucht, welche mittels Ein-Photonen-Prozessen und daher mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an Synchrotronanlagen zugänglich sind [Sou+03; Pen+15].

Experimente zur Ein-Photonen Doppelinnerschalenionisation wurden auch von Lablanquie u.A. [Lab+11] an einer Synchrotronanlage durchgeführt.

Im Folgenden sollen diese Experimente genauer betrachtet werden, welche unter anderem die oben genannte elektronische Verschiebung bei Anwesenheit eines Moleküls, den „*chemical shift*“ beobachten.

Anstatt jedoch die Röntgenphotonen wie bei schweren Elementen zu detektieren, wurden hier leichtere Elemente in Molekülen in der Gasphase untersucht. Die zwei entstehenden Photoelektronen und auch die zwei Hypersatelliten-Auger-Elektronen und Satelliten-Auger-Elektronen wurden detektiert. Der deutlich unwahrscheinlich stattfindende Ein-Photonen Doppelionisations-Prozess wurde unter Verwendung eines sehr sensiblen Elektronendetektors, der so genannten magnetischen Flasche, von der einfachen Ionisation selektiert. Untersucht wurden hier die Moleküle N_2 , O_2 , CO , CO_2 . Die einzelnen Schritte der Sequenz können wie folgt beschrieben werden, wobei v eine Valenzschale bezeichnet:



Die Energie der zwei Photoelektronen wurden hierbei in Korrelation gemessen. In Koinzidenz hierzu wurden die beiden Auger-Elektronen gemessen und dienen daher der Sortierung, um nur gewünschte Ereignisse der Ein-Photon Doppelinnerschalen-Ionisation betrachten zu können (Abb. 5.37).

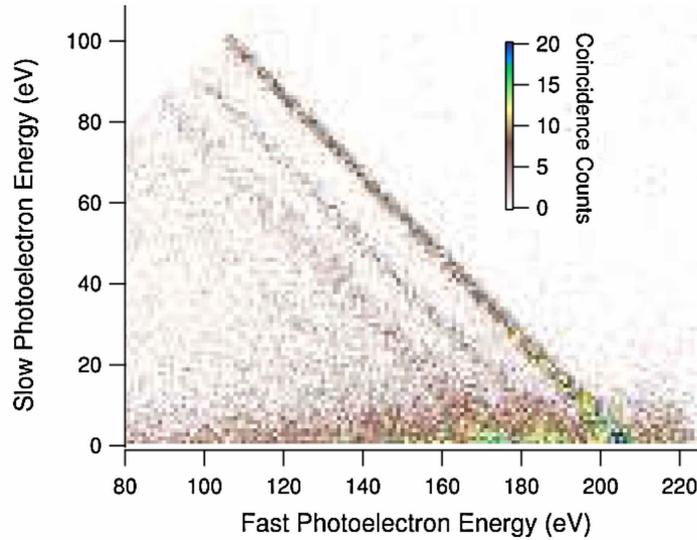


Abbildung 5.37: Gemessene Energien der beiden Photoelektronen in Korrelation aus N_2 . Die gezeigten Daten stellen eine Koinzidenzmessung dar, welche nur Ereignisse unter der Bedingung der beiden Hypersatellit- und Satelliten-Auger-Elektronen in den Energiebereichen 375-450 eV und 300-375 eV enthalten. Die prominenteste Linie konstanter Energieaufteilung der Elektronen zeigt die Photoelektronen aus dem Prozess $N_2^{2+} K^{-2}$. Die Photonenenergie betrug 1110 eV bei ca. 1 eV Auflösung. Entnommen aus [Lab+11].

Betrachtet man nun die Summe aus beiden Elektronenenergien und kennt die Energie der Synchrotronstrahlung genau, so lässt sich hieraus die Bindungsenergie eines Zustandes berechnen, welche charakteristisch für diesen ist. Die hier gezeigten Werte stimmen gut mit Berechnungen aus [TEU10] überein.

In Abbildung 5.38 a) lässt sich neben dem K^{-2} -Zustand (Hypersatellit) auch der Satellit $N_2^{2+} K^{-2} \pi_u^{-1} \pi_g$ erkennen. Dieser ist bei der Doppelionisation deutlich ausgeprägter als bei der Einzelionisation $N_2^+ K^{-1} \pi_u^{-1} \pi_g$. Dies lässt sich gut dadurch erklären, dass eine Doppelvakanz einen größeren Einfluss auf die Valenzschalen eines Systems hat, als eine einfache Vakanz (Abb. 5.38 b)).

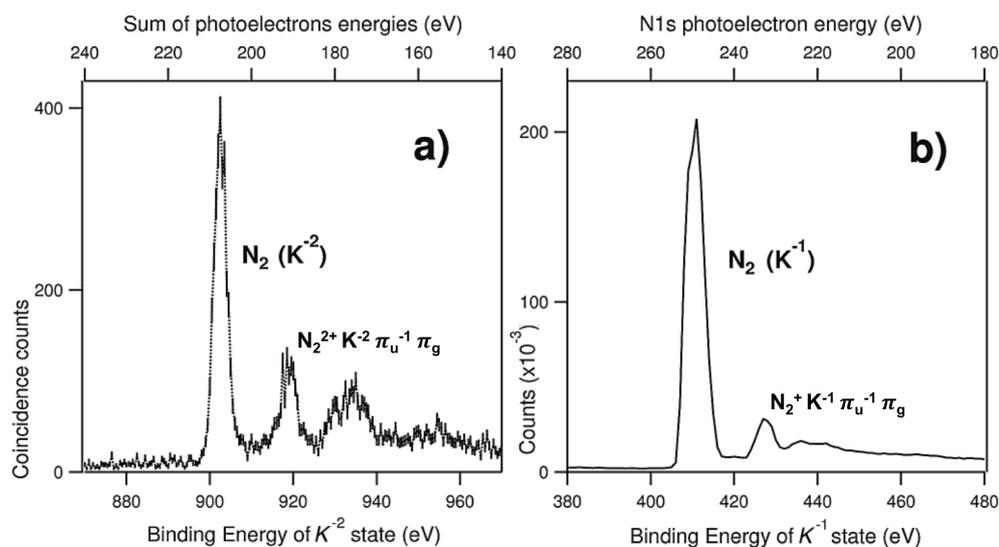


Abbildung 5.38: **a)** Summenenergie der beiden Photoelektronen aus Stickstoff (Bindungsenergie des K^{-2}). Der Datensatz ist identisch zu Abb. 5.37. **b)** Als Vergleich hierzu das Spektrum der Einfachionisation, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 659 eV. Grafik entnommen aus [Lab+11].

Unter anderem wird bei der Messreihe von Lablanquie auch die Möglichkeit der zweiatomigen Doppelinnerschalen-Vakanz im Stickstoffmolekül (ts-DCH) in Betracht gezogen. Diesen Zustand mit nur einem absorbierten Photon zu erzeugen ist sehr unwahrscheinlich, da die Ein-Photon-Doppelphotoionisation nur anhand von Elektronenkorrelationen stattfinden kann. Die hierfür nötige Coulomb-Wechselwirkung ist allerdings zwischen zwei benachbarten Atomen eines Moleküls deutlich geringer ausgeprägt als innerhalb eines Atoms. Die Bindungsenergie für einen solchen ts-DCH Zustand $N_2^{2+} K^{-1}K^{-1}$ wurde in [TEU10] berechnet, sodass die Ereignisse im entsprechenden Energiebereich mit dem ss-DCH verglichen werden konnten. Eine Abschätzung ergab ein Verhältnis von ca. 1,2 %. Auch [Pen+15] gelang der Nachweis von ts-DCH in Ethan und konnte das Verhältnis mit ca. 2 % von $K^{-1}K^{-1}$ zu K^{-2} und von $K^{-1}K^{-1}$ zu K^{-1} mit $2 \cdot 10^{-5}$ angeben.

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Zustand betrifft die Doppelinnerschalen-Vakanz des Sauerstoff-Moleküls $O_2^{2+} (K^{-2})$. Auch hier finden sich in [Lab+11] bereits erste Messungen mit Ein-Photonen-Doppelionisation. Die bereits erwähnten, elektronischen Verschiebungen aufgrund des in einem Molekül stattfindenden Prozesses konnten ebenfalls beobachtet werden. Hierzu wurden drei unterschiedliche Moleküle untersucht, welche jeweils Sauerstoff-Atome enthalten: CO_2 , CO , O_2 (siehe Abb. 5.39).

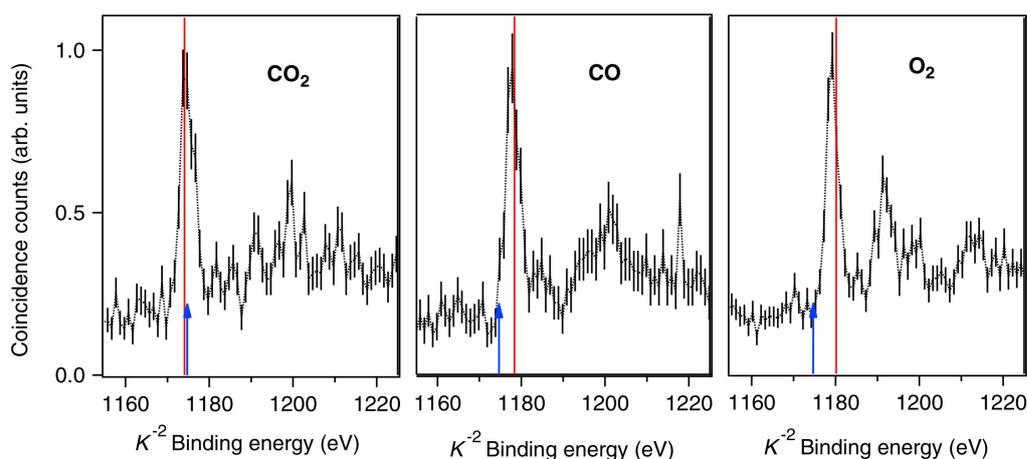


Abbildung 5.39: Summe der Energien der beiden Photoelektronen aus O^{2+} (K^{-2}) in verschiedenen Molekülen. Der blaue Pfeil hält die gemessene Energie für CO_2 fest. Als Vergleich zeigt die rote Linie den von Lablanquie theoretisch berechneten „chemical shift“ im jeweiligen Molekül an. Die Photonenenergie betrug jeweils 1,3 keV. Entnommen aus [Lab+11].

Ebenfalls wurden die Bindungsenergien berechnet und sowohl mit Rechnungen von [TEU10] sowie den experimentellen Daten verglichen. Die Verschiebung in der Energie des O^{2+} (K^{-2}) zwischen CO und CO_2 wurde mit ca. 3,3 eV gemessen ([TEU10] berechnete lediglich 1,94 eV.)

Die Zugänglichkeit von Zwei-Photonen-Absorptionsprozessen durch die Verwendung von XFELs und somit die Möglichkeit von Röntgen-Zwei-Photonen Photoelektronen-Spektroskopie „*X-ray two-photon photoelectron spectroscopy*“ (XTPPS) ist daher von großem Interesse. Um Informationen über diesen speziellen Zustand, sowie dessen Zerfallskinetik zu bekommen, wird hier zunächst die Summe der kinetischen Energie des ersten und zweiten Photoelektrons betrachtet, aus welcher sich schließlich das Ionisationspotential für diese Doppel-Innerschalenvakanz gewinnen lässt. Eine theoretische Berechnung dieser Ionisationspotentiale findet sich ebenfalls in [TEU10; Hos+09].

Die durch die Entwicklung der XFELs aufkommenden, neuen Möglichkeiten von Experimenten wurden bereits im Jahre 2000 unter anderem von [Neu+00] et al. theoretisch beschrieben und modelliert. Sie zeigten, dass insbesondere die kurze Pulsdauer der Röntgenphotonen eines Freie-Elektronen-Lasers die Möglichkeit bei Biomolekülen eröffnet, eine Untersuchung der strukturellen Dynamik durchzuführen, ohne das Atom oder Molekül zu zerstören. Eine Anzahl von ca. 200 Röntgenphotonen pro \AA^2 bei einer Energie von 12 keV führt mit großer Wahrscheinlichkeit zur Zerstörung eines Moleküls.

Durch die extrem kurze Pulsdauer und die Absorption von wenigen Photonen, welche bereits zur Ionisation eines Moleküls führen, kann daher eine Untersuchung bspw. von Proteinen möglich sein, bevor diese zerstört werden. Auch damals

standen die Bausteine der organischen Chemie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel im Zentrum der Überlegungen: ca. 95 % des Photoeffekts führt bei ihnen zu K-Löchern, welche durch den dominanten Prozess des Auger-Zerfalls (> 95 %) [KO79] aufgefüllt werden und daher Informationen zur Zerfallsdynamik preis geben. Da die meisten chemischen Verbindungen mit diesen Elementen nicht oder nur sehr kompliziert in eine kristalline Struktur gebracht werden können, besteht die Notwendigkeit für die Targetpräparation als Gas bzw. Flüssigkeit. Sie modellierten für ein Sauerstoff-Atom eine Lebensdauer einer K-Schalen Vakanz von 6,6 fs [Neu+00].

Etwa zehn Jahre später konnten die ersten Messungen an Neon-Atomen mit dem im Röntgenbereich arbeitenden Freie-Elektronen-Laser LCLS durchgeführt werden. Hierbei war es nun möglich, die „elektronische Antwort“ eines atomaren Systems auf die eingestrahlteten Röntgenphotonen zu beobachten sowie die im Einzelnen ablaufenden Ionisations-Mechanismen nachzuweisen und zuzuordnen [You+10]. Auch hierbei wurde erneut die Produktion von Atomen mit Doppel-K-Schalen-Vakanzen beobachtet, welche auch als „hollow atoms - hohle Atome“ bezeichnet werden. Durch die sequentielle Absorption von bis zu sechs Photonen pro Atom konnten finale Ladungszustände von bis zu Ne^{10+} nachgewiesen werden.

Young u.a. beobachteten dabei, dass die durch die Photoabsorption hervorgerufenen, elektronische Verschiebung in einem Atom sensitiv auf den Photonenfluss der jeweiligen Anlage ist. Bei etwa $10^5 \text{ Phot}/\text{\AA}^2$, was einer Leistung von $10^{18} \text{ W}/\text{cm}^2$ entspricht, absorbierte ein von ihnen untersuchtes Neon-Atom gleich mehrere Photonen innerhalb eines Pulses. Trotz der extrem kurzen Pulsdauer von einigen zehn Femtosekunden, befindet sich das Atom am Ende eines jeweiligen Pulses bereits in einem anderen elektronischen Zustand als am Anfang. Somit „verändern“ bzw. regen die ersten absorbierten Photonen das Atom an, während die zuletzt eintreffenden und absorbierten Photonen dieses „untersuchen“ oder „beleuchten“.

Es bot sich ab diesem Zeitpunkt nun ein Zugang zur *Dynamik* eines atomaren Systems auf Femtosekundenskala an, welcher durch einen *Pump*- sowie ein *Probe*-Schritt innerhalb eines Photonenpulses ermöglicht wird. Eine Technik, welche mit bisherigen Synchrotronanlagen praktisch unzugänglich war, da es hier sehr unwahrscheinlich ist, dass pro Photonenpuls mehrere Photonen absorbiert werden, da der Fluss an Photonen ca. 10^6 -fach geringer ist, als an Freie-Elektronen-Lasern.

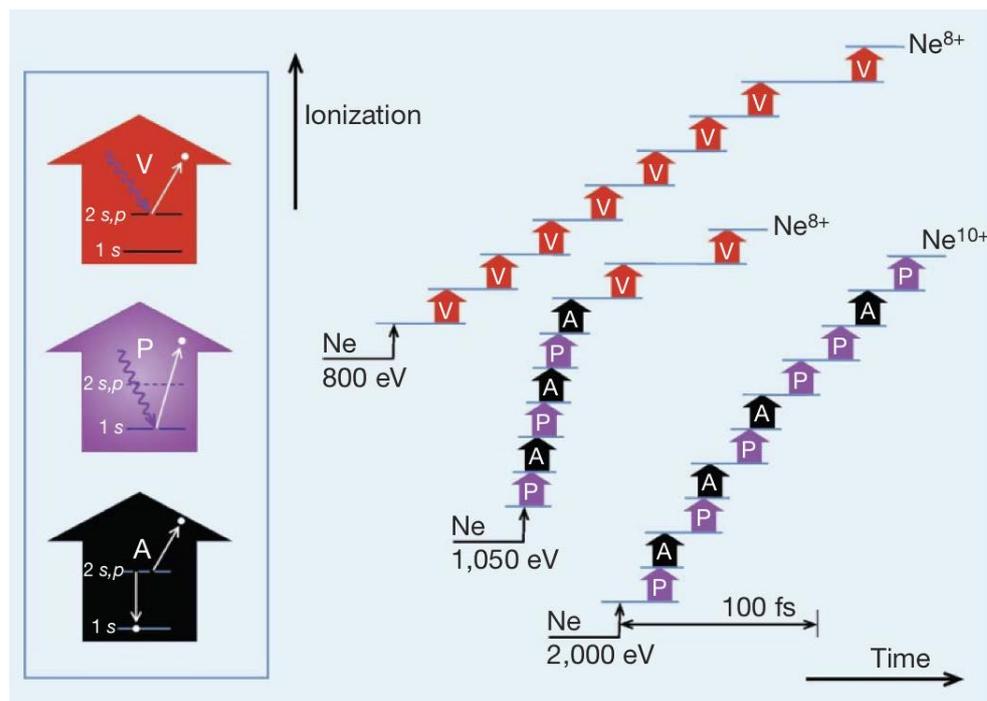


Abbildung 5.40: Schema von Multiphotonen Absorptions-Mechanismen in Neon am Freielektronen-Laser. Es sind die möglichen Einzelschritte Valenzionisation, Photoionisation und Auger-Zerfall dargestellt. Die Bindungsenergie eines $1s$ Elektrons beträgt in Neon 870 eV. Ein Pfeil in vertikaler Richtung zeigt einen jeweiligen Ionisationsschritt um eine Ladung an, in horizontaler Richtung ist die Zeit aufgetragen, in welcher das Atom der Strahlung mit einem Fluss von ca. 150 Photonen/ $\text{\AA}/\text{fs}$ ausgesetzt ist. Grafik aus [You+10].

Abbildung 5.40 zeigt die von [You+10] et al. beobachtete Multiphoton-Absorption von Neon bei drei verschiedenen Photonenenergien. Unterhalb der Bindungsenergie des $1s$ -Elektrons von Neon (870 eV) kommt es nur zur Valenz-Ionisation von $2s$ und $2p$ -Elektronen. Bei Photonenenergien um 1 keV werden bevorzugt Innerschalen-Elektronen durch Photoionisation ausgelöst. Diese Vakanz wird mittels Auger-Zerfall ausgeglichen (PA -Sequenz). Überhalb einer Photonenenergie von 993 eV beobachteten sie die Doppelionisation (DCH) mittels PP -Sequenz, falls die zweite Photoabsorption schneller als der Auger-Zerfall stattfindet. Überhalb $1,36$ keV gelang es, Neon mittels mehrerer PA -Sequenzen komplett zu ionisieren. (Zudem fanden sie heraus, dass die Auger-Lebensdauer bzw. die Lebensdauer der K^{-1} und K^{-2} -Zustände mit zunehmendem Ladungszustand des Atoms ansteigt - für weitere Details sei hier auf die Literatur [You+10] verwiesen.)

Ebenso konnten die K^{-2} -Zustände beobachtet werden - allerdings im Gegensatz zu den Messungen von [Lab+11], Abbildung 5.38, durch einen sequentiellen zwei Photonenabsorptionsprozess (PP -Sequenz). Der Nachweis gelang auch hier mit Elektronenspektroskopie der Photoelektronen als auch der Auger-Elektronen. Findet, auch abhängig von der Pulslänge des FELs, genügend Photoionisation pro Zeiteinheit im Vergleich zu Auger-Zerfällen statt, können die K^{-2} -Zustände anhand der gemessenen Elektronenenergie nachgewiesen werden.

Das doppelt K-Schalen-ionisierte Atom zerfällt unter Aussendung des charakteris-

tischen doppel-K-Schalen Auger-Elektronen (*PPA*-Sequenz). Abbildung 5.41 zeigt das von [You+10] gemessene, charakteristische Elektronenenergie-Spektrum (mit Flugzeitspektrometer gemessen), in welchem die Signatur deutlich erkennbar ist. Hieraus konnte auch das Verhältnis zwischen Doppel-Innerschalen Ionisation zu Einfach-Innerschalen Ionisation an einem Freie-Elektronen-Laser, abhängig von dessen Pulsenergie, erstmals gemessen werden. Das ermittelte Verhältnis von etwa 10 % ist somit etwa 30-fach höher als am Synchrotron beobachtete Prozesse, welche bei ca. 0,3 % liegen [Sou+03].

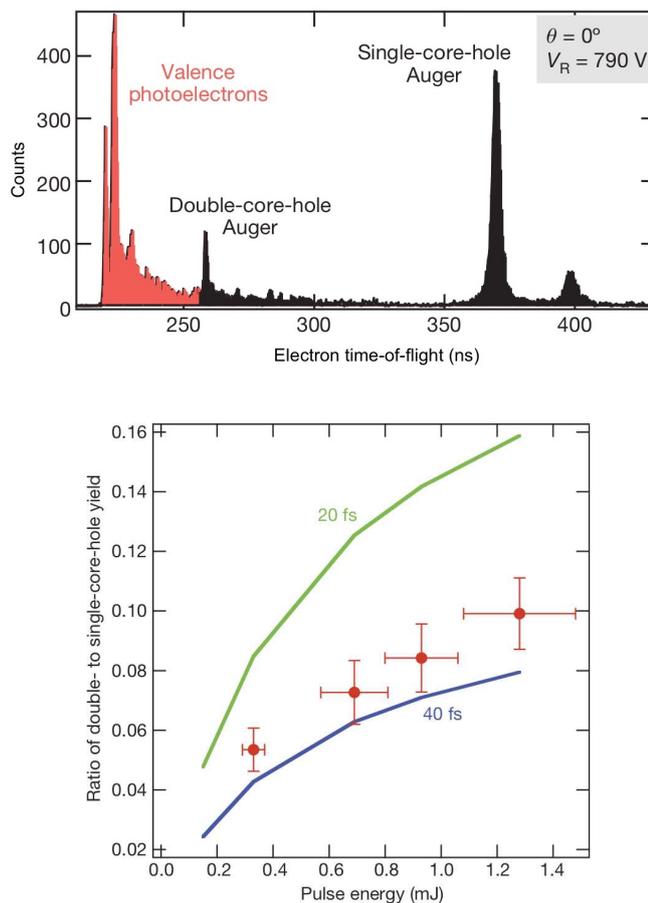


Abbildung 5.41: **Oben:** Elektronenspektrum von Neon mit Valenzschalen Photoelektronen sowie einfach- und doppelinnerschalen Auger-Elektronen nach *PP*- und *PA*-Sequenzen. Die eingestrahlte Photonenenergie betrug 1050 eV, angelegt wurde ein Retardingfeld von 790 V. Aus den beiden Maxima der Auger-Elektronen konnte das Einfach- zu Doppelinnerschalen-Ionisations-Verhältnis, abhängig von der Pulsenergie des Freie-Elektronen-Lasers berechnet werden (**unten**, rote Punkte). **Unten:** Die (roten) Messpunkte wurden mit Elektronen-Lasing im FEL von 80 fs Länge und 250 pC Ladung aufgenommen. Die Pulsenergie wurde mittels Gasabschwächer gemessen. Die grüne und blaue Linie stellen Simulationen mit 20 fs und 40 fs Photonenpuls-Länge dar. Somit scheint ein 80 fs langer Puls der Elektronen im FEL einen Photonenpuls von ca. 20-40 fs zu erzeugen. Daten und Grafiken von [You+10].

Weitere Experimente zu Doppel-Innerschalen-Vakanzen in Molekülen, welche mittels sequentieller Photonenabsorption an Freie-Elektronen-Lasern durchgeführt wurden, lieferten Erkenntnisse zur einseitigen oder zweiseitigen Aufteilung der Ladung im Molekül [Fan+10].

Hier gelang es, die zweite Absorption eines Photons innerhalb der Auger-Lebenszeit, also schneller als ein Auger-Zerfall in Stickstoffmolekülen zu beobachten. Sie machten sich zu Nutze, dass die Auger-Lebensdauer in höheren Ladungszuständen des Moleküls zunimmt und daher die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines zweiten Photons und somit für die Produktion eines zweiten Innerschalen-Lochs steigt. Als Nachweis diente auch hier wieder die Elektronenspektroskopie von Photo- und Auger-Elektronen. Besonders von Interesse waren hier auch die ss-DCH und ts-DCH-Zustände. Ihnen gelang es zudem, die Beiträge der Mechanismen von Einzelphotonen *shake-up* und *shake-off* hierzu besser zu deuten. Demnach müssen alle Beiträge zum Photoelektronenspektrum, welche nicht aus der einfachen Photoionisation stammen und nicht aus *shake-up* und *shake-off* Prozessen resultieren, aus Zwei-Photonen-Prozessen stammen. Dies ist für den ts-DCH den Fall, wobei auch hier die Zuordnung insbesondere bei Betrachtung der Auger-Elektronen-Energie durch den Beitrag vieler verschiedener Zustände im Molekül schwierig ist.

Ebenso schwierig ist die Einordnung dynamischer Effekte während der molekularen Fragmentation [Fan+10]. Dies liegt u.A. daran, dass es in Molekülen eine Vielzahl unterschiedlicher elektronischer Zustände gibt, welche anhand verschiedener Mechanismen erreicht werden können, beschrieben u.A. in [Bao+08; Liu+17; Fan+12]. Verwendet man Elektronenspektroskopie zur Untersuchung eines Moleküls, so kann jedoch auch die Technik der Elektronenbeugung verwendet werden, wobei die vom System emittierten Elektronen Auskunft über dessen Zustand enthalten [Neu+00; You+10].

5.3.2 Mechanismus der Photoelektronen-Beugung

Zunächst wurden und werden die Auswirkungen von Photonen aus Freie-Elektronen-Röntgen-Lasern auf Atome und Moleküle untersucht. Die oben beschriebenen Prozesse führen daher zu einem von Pulsenergie und Pulsdauer abhängigen hohen Ladungszustand des Targets, wie er zuvor noch nicht zu beobachten war [Fuk+13]. Bei den aus einem Molekülsystem emittierten Elektronen wurde bisher nur deren Nachweis und kinetische Energie bzw. damit verknüpfte Flugzeit in einem Spektrometer diskutiert. Anhand dieser lässt sich, wenn auch schwierig und nicht immer eindeutig, bestimmen, welcher Prozess einem Photo- oder Auger-Elektron voran gegangen ist.

Werden Photoelektronen in einem Molekül erzeugt, dann wird die ausgehende Photoelektronenwelle durch das umgebende Molekülpotential beeinflusst, sodass es zur *Beugung* der Elektronenwelle kommt. Wird das Beugungsbild im Molekülsystem vermessen, können hieraus Aussagen zum Potential und zum Bindungsabstand getroffen werden.

Für die *de-Broglie*-Wellenlänge λ_e eines Elektrons gilt:

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot E_{kin} \cdot m_e}} \quad (5.32)$$

wobei h die Planck'sche Konstante, p der nichtrelativistische Elektronenimpuls und m_e die Elektronenmasse ist. Die Wellenlänge der Photoelektronen in dem hier besprochenen Experiment liegt also bei rund 1 Å. Es gilt die vereinfachte Beziehung:

$$\lambda_e [\text{Å}] = \frac{12,26}{\sqrt{E_{kin} [\text{eV}]}} \quad (5.33)$$

Das beobachtete Beugungsbild setzt sich aus einer Überlagerung aus direkt emittierter Elektronenwelle und der an einem Bindungspartner im Molekül gebeugten Welle zusammen. Ähnlich dem Verhalten am Doppelspalt gibt es auch hier konstruktive und destruktive Interferenz. In Abbildung 5.42 ist das Schema der Photoelektronen-Beugung dargestellt.

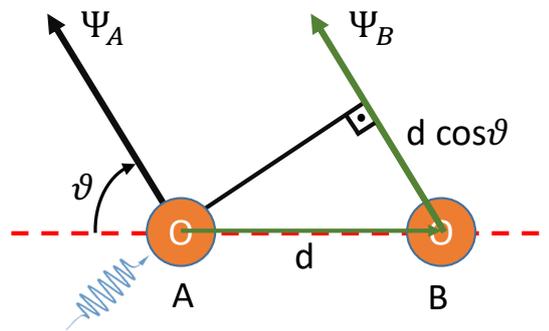


Abbildung 5.42: Prinzip der Photoelektronenbeugung am Beispiel des Sauerstoffmoleküls: Das Atom A wird K-Schalen ionisiert und sendet die Photoelektronenwelle Ψ_A aus. Diese trifft innerhalb der Bindungslänge d auf ein anderes Atom B im Molekül, wodurch die am Potential gebeugte Welle Ψ_B entsteht. Im Fernfeld wird das Interferenzmuster beider Wellen mit der Intensitätsverteilung $I(\vartheta) = |\Psi_A + \Psi_B|^2$ gemessen, welches die Information über das Molekül zum Zeitpunkt der Aussendung des Photoelektrons enthält.

Aus dieser Abbildung lässt sich gut erkennen, wie es zu einem Phasenversatz zwischen Primärwelle und gebeugter Welle am Nachbaratom kommt, welcher vom Gangunterschied abhängig ist. Die beiden Atome werden als Punktquellen angenommen.

Der Gangunterschied Δs zwischen der direkten, am Atom A ausgelösten Photoelektronenwelle und der am Atom B im Abstand d auslaufenden, gestreuten Welle beträgt:

$$\Delta s = d \cdot \cos \vartheta + d \quad (5.34)$$

Der größte Gangunterschied mit $\Delta s = 2d$ tritt somit bei $\vartheta = 0^\circ$ auf - also vom Nachbaratom abgewandt. Bei $\vartheta = 90^\circ$ beträgt $\Delta s = d$ und bei einem Winkel von $\vartheta = 180^\circ$, was der Aussendung in Richtung des Nachbaratoms entspricht, ist der Gangunterschied null. Vernachlässigt man die Effekte von Mehrfachstreuung, dann tritt hier, unabhängig der Wellenlänge des Elektrons, ein Interferenzmaximum auf. Unter der Annahme, dass es sich bei direkter und die gebeugter Welle um eine Kugelwelle mit $\Psi \propto \frac{1}{r} \cdot e^{i(kr - \omega t)}$ handelt, wird die Überlagerung beider Wellen im Fernfeld als Intensitätsverteilung $I(\vartheta) = |\Psi_A + \Psi_B|^2$ beschrieben. Sind, wie

im Falle des Sauerstoffmoleküls, nur zwei Atome beteiligt, hängt die gemessene Intensitätsverteilung lediglich von der Phasenbeziehung beider Wellen zueinander ab. Es gilt für die Phasendifferenz:

$$\delta(\vartheta) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s = \frac{2\pi d}{\lambda} (1 + \cos \vartheta) \quad (5.35)$$

Und somit:

$$I(\vartheta) \propto \left| A + B \cdot e^{i\delta(\vartheta)} \right|^2 = |A + B [\cos \delta(\vartheta) + i \sin \delta(\vartheta)]|^2 \quad (5.36)$$

Hierbei sind die Koeffizienten A und B proportional zu den Amplituden der dazugehörigen Wellenfunktionen. Geht man davon aus, dass es sich im Falle einer Innerschalen-Ionisation bei der Primärwelle um eine (Kugel-)Welle mit Dipolcharakter ($l=1$, p-Welle) handelt, welche sich in Richtung des Polarisationsvektors ε ausbreitet, so gilt:

$$I_{\Theta_\varepsilon}(\vartheta) = |A \cos(\vartheta - \Theta_\varepsilon) - B \cos \Theta_\varepsilon [\cos \delta(\vartheta) + i \sin \delta(\vartheta)]|^2 \quad (5.37)$$

,wobei Θ_ε den Winkel zwischen Molekülachse und Polarisationsvektor der Photonen beschreibt (siehe auch Abbildung 5.46). In Glg. 5.37 beschreibt $\cos(\vartheta - \Theta_\varepsilon)$ die winkelabhängige Amplitude der direkten Welle von Atom A und $\cos \Theta_\varepsilon$ dabei das gleichzeitige Abnehmen der Amplitude der gebeugten Kugelwelle an Atom B [Rol+14].

Dieses Phänomen der Photoelektronen-Beugung wurde bereits vielfach mit einem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop untersucht [Lan+01].

In einem CO-Molekül wurde gezielt eine K-Schalen-Vakanz des Kohlenstoffatoms erzeugt, was mittels genau eingestellter Photonenenergie von 294 eV etwa 10 eV über der K-Schalen-Ionisationsschwelle liegt. Die Absorptionsquerschnitte in diesem Energiebereich sind besonders hoch - diese so genannten *shape-Resonanzen* treten auf, wenn es zu einer resonanten Wechselwirkung der ausgehenden Photoelektronenwelle mit dem Molekülpotential durch Änderungen der Ladungsverteilungen kommt. Weitere Ausführungen hierzu finden sich unter [DSD76; Shi95].

Das erzeugte K-Photoelektron wechselwirkt nun beim Verlassen des Moleküls ins Kontinuum mit dem entsprechenden Potential der beiden Kerne. Nach der Elektronenemission befindet sich das Molekül in einem Ionisierten und angeregten Zustand CO^{+*} , welcher vorwiegend durch den Auger-Effekt zerfällt, sodass es zur Dissoziation der beiden Atom-Ionen kommt. Mit dem Reaktionsmikroskop werden die beiden entstandenen C^+ - und O^+ -Ionen in Koinzidenz mit dem Photoelektron gemessen. Unter der Annahme, dass die Dissoziation schneller von statten geht, als eine mögliche Rotationsbewegung des Moleküls, werden sich die beiden ionischen Fragmente entlang der ursprünglichen Molekülachse zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom abstoßen (*axial recoil approximation*). Zudem muss der Autoionisationsprozess, welcher zur Bildung der zwei ionischen Fragmente führt, schneller stattfinden als die mögliche Rotation zwischen diesem und der Photoionisation. Ist dies gegeben, kann ein molekülfestes Koordinatensystem mit Bezug zum Polarisationsvektor der Photonen gebildet werden. Bei der K-Schalen-Ionisation von

Kohlenstoffmonoxid zeigen die Experimente, dass die axial recoil approximation nur für einen Bereich mit $KER > 10$ eV gültig ist [Web+01].

Das Detektorsystem wurde so ausgelegt ist, dass dabei der volle Raumwinkel der Elektronen detektiert werden konnte. Es wurde eine Orts- und Flugzeitmessung der Elektronen und Ionen durchgeführt. Unter Kenntnis der Impulsvektoren der Ionen konnte somit zum Zeitpunkt des Photoionisationsprozesses eine winkel aufgelöste Emission der Photoelektronen relativ zum Molekülsystem dargestellt werden. Das hierbei entstehende Beugungsbild der Elektronenwelle spiegelt das Molekülpotential wider, zeigt jedoch auch Effekte der Drehimpulskopplung, da das Elektron, insbesondere in der Nähe einer shape-Resonanz, höhere Drehimpulsbeiträge aufnimmt, was sich in den charakteristischen Minima und Maxima der Elektronenemissionswinkelverteilungen zeigt.

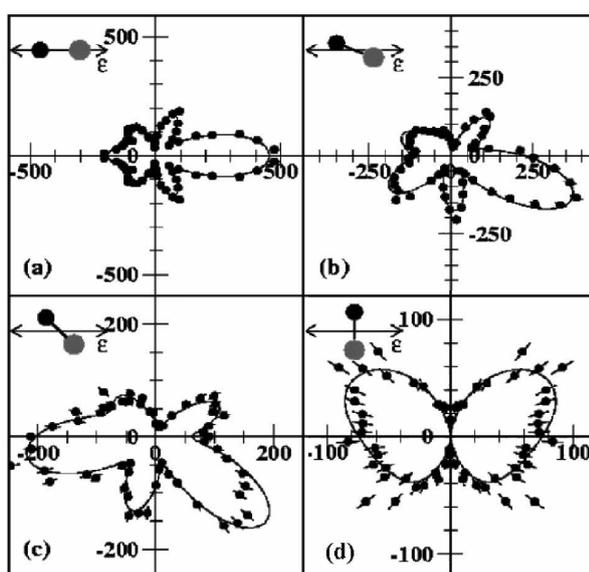


Abbildung 5.43: Photoelektronenemissionswinkelverteilung von $1s$ -Elektronen (10,2 eV) in verschiedenen Orientierungen aus CO-Molekülen in Polardarstellung. Schwarzer Kreis: Kohlenstoffatom, roter Kreis: Sauerstoffatom. Die Polarisation der Photonen relativ zur Molekülachse ist mit ϵ gekennzeichnet. Die schwarzen Punkte stellen die Messpunkte dar, die Linie eine Annäherung mittels Legendre-Polynomen. Daten und Grafik aus [Lan+01].

Abbildung 5.43 zeigt eine solche Photoelektronenemissionswinkelverteilung im Molekülsystem dargestellt, welche durch ein Beugungsbild am CO-Molekül gewonnen wurde. Hierbei gut zu erkennen ist der Übergang von einem σ -Zustand in einen π -Zustand.

Abbildung 5.43 a) zeigt den Übergang $1s \rightarrow \epsilon l \sigma$, wohingegen bei Abb. 5.43 b) der Übergang $1s \rightarrow \epsilon l \pi$ sichtbar ist.

Da dieses Experiment den Energiebereich einer shape-Resonanz untersucht, können die Ergebnisse nicht mittels der vereinfachten Näherung nach Glg. 5.36 beschrieben werden. Für weitere Details sei hier auf Referenz [Lan+01] verwiesen.

5.4 COLTRIMS-MESSUNG AM SQS-INSTRUMENT DES EUROPEAN XFEL

Ziel des ersten Experiments mit dem neuen COLTRIMS-Reaktionsmikroskop am European XFEL war es, den Prozess der sequentiellen K-Schalen Photoionisation in Molekülen mittels Photoelektronen-Beugung zu untersuchen. Hierdurch sollte es möglich sein, einem einzelnen Molekül bei der Mehrfach-Ionisation und Coulomb-Explosion (also ein Aufbrechen der Molekülbindung) „zuschauen“ zu können, indem einzelne „Bildsequenzen“ aufgenommen werden und schließlich zu einem „Film“ über den molekularen Aufbruch zusammengesetzt werden können.

Die aufeinander folgende Absorption von zwei Photonen des XFELs macht es möglich, innerhalb der Pulsdauer des Röntgenblitzes des Freie-Elektronen-Lasers einen *Pump*-Schritt (K-Schalen-Photoionisation mit anschließendem Auger-Zerfall) sowie einen *Probe*-Schritt (erneute K-Schalen-Photoionisation mit anschließendem Auger-Zerfall) zu erzeugen. In dieser *PAPA*-Sequenz wird sowohl das erste Photoelektron detektiert, welches die Störung im Molekül auslöst, als auch die Elektronenemissionswinkelverteilungen des zweiten Photoelektrons ermittelt, welche schließlich das Beugungsbild des Molekülpotentials zu unterschiedlichen Zeiten enthalten.

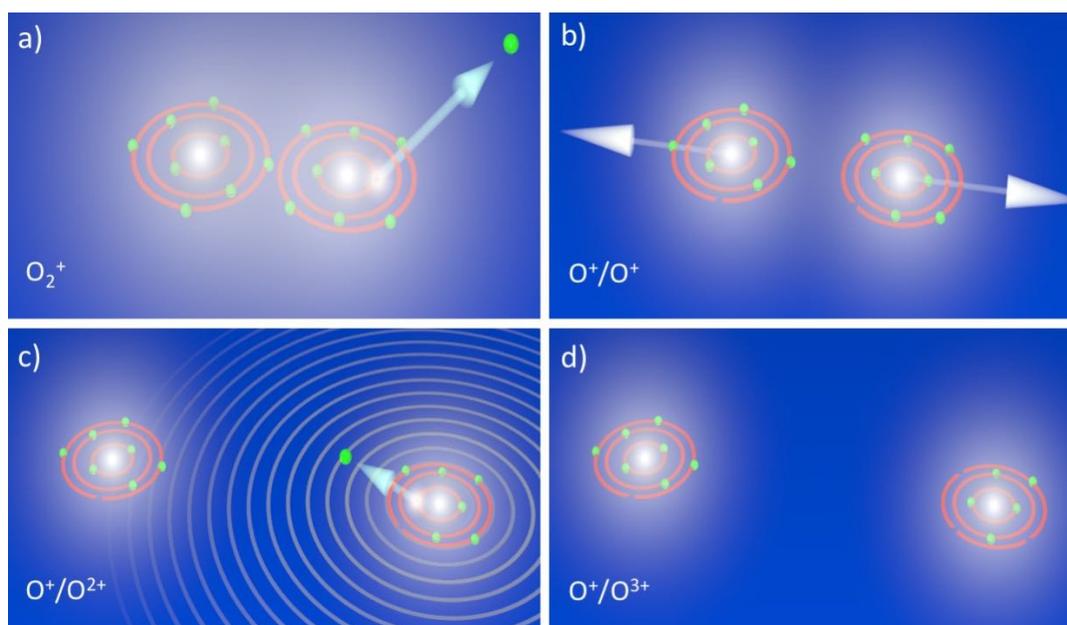


Abbildung 5.44: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte bei der *PAPA*-Sequenz mit Photoelektronen-Beugung und Coulomb-Explosion an O₂. **a)** Das Sauerstoffmolekül wird durch die Absorption eines XFEL-Photons ionisiert (*P*). **b)** Nachdem die innerschalen-Vakanz durch einen Auger-Zerfall aufgefüllt wurde (*A*), ist das Molekül doppelt geladen. Hierdurch stoßen sich die beiden Kerne ab und es kommt zu einer Coulomb-Explosion. **c)** Während des fortschreitenden Fragmentationsprozesses wird ein weiteres Photon absorbiert, wodurch erneut ein Photoelektron ausgesendet wird (*P*), welches am nun veränderten Molekülpotential gebeugt wird. **d)** Ein Auger-Zerfall füllt die Vakanz der K-Schale auf (*A*). Die beiden O⁺ und O³⁺-Ionen entfernen sich weiter voneinander, bis sie schließlich detektiert werden. Zwischen den Schritten a) bis c) vergehen etwa 25 fs.

In Abbildung 5.44 sind die einzelnen Schritte des hier untersuchten Mechanismus der sequentiellen Photoabsorption dargestellt:

Während das erste Photon in der K-Schale eines Atoms des Sauerstoffmoleküls eine Vakanz erzeugt und es hierdurch zur Emission des ersten Photoelektrons kommt, befindet sich das Molekül in seiner Ausgangslage und hat einen Bindungsabstand von ca. $1,2 \text{ \AA}$ bzw. $2,28 \text{ a.u.}$. Es ist ebenso möglich, die Emissionsrichtung dieses ersten Photoelektrons zu bestimmen (Abb. 5.48).

Die in einem der Atome befindliche Vakanz der K-Schale zerfällt über den Auger-Prozess unter Emission eines weiteren Elektrons. Das hierbei ausgesandte Auger-Elektron hat eine Energie von ca. 500 eV und kann daher vom Detektorsystem nicht nachgewiesen werden. Das doppelt geladene O_2^{2+} -Molekül dissoziiert in zwei O^+/O^+ -Ionen.

Während der Bindungsabstand bei der Dissoziation wächst, kann das Molekül ein weiteres Photon absorbieren, was zu einer erneuten K-Schalen-Vakanz und einem emittierten Photoelektron führt. Dies ist möglich, da die Schritte a) - c) innerhalb der Dauer eines Photonenpulses von ca. 25 fs stattfinden und es zur sequentiellen Photoionisation durch den XFEL kommen kann.

Das zweite Photoelektron ist von besonderem Interesse, da es während seiner Emission in einem veränderten Molekülpotential (im Gegensatz zum ersten Photoelektron) gestreut wird. Diese vom nun doppelt geladenen Sauerstoffatom ausgehende Photoelektronenwelle „beleuchtet“ das umgebende Potential, welches durch das aussendende Atom sowie das einfach geladene Sauerstoffatom gebildet wird. Durch die Absorption zweier Photonen innerhalb der Dauer eines XFEL-Photonen-Pulses von ca. 25 fs kommt es somit zu einem *Pump*-Schritt, welcher das Molekülsystem verändert bzw. stört und die Aussendung des ersten Photoelektrons zur Folge hat, sowie zum *Probe*-Schritt, welcher das veränderte System nach einer gewissen Dauer „abfragt“.

5.4.1 Experimentelle Parameter und theoretische Beschreibungen

Die Messung der elektronischen und ionischen Fragmente geschieht mit der bereits beschriebenen COLTRIMS-Methode. Für Details zum Aufbau des Detektorsystems sowie der Spektrometergeometrie und Einstellungen der Beamline siehe Kapitel 4.3 und 5.4.1. Das Spektrometer ist für die Messungen so konzipiert worden, dass beide Photoelektronen sowie die Ionen in Koinzidenz gemessen werden konnten. Somit konnte der für die Interpretation wichtige Zusammenhang einer Ion-Ion-Elektron-Koinzidenz hergestellt werden. Mittels eines zusätzlichen magnetischen Führungsfeldes konnte die komplette Photoelektronenverteilung auf dem Detektor abgebildet werden. Das erste Photoelektron hatte hierbei eine Energie von ca. 127 eV , das zweite je nach Zeitpunkt der Aussendung zwischen 80 eV und 105 eV . Die Photonenenergie betrug $h\nu = 670 \text{ eV}$. Die Ionisationsenergie für ein Sauerstoffatom liegt bei $O(\text{K}^{-1}) = 543 \text{ eV}$.

Das Separationsfeld im Targetbereich hatte eine Feldstärke von $43,5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$, das Gesamtmagnetfeld für die Elektronen hatte eine Stärke von ca. $13,7 \text{ Gauss}$ bei einer Gyrationperiode von 26 ns . Die Länge des Spektrometerbereiches zur Messung

für die Elektronen betrug 60,8 cm, für die ionischen Fragmente 25,5 cm. Beide Feldbereiche bestanden aus homogenen elektrischen Beschleunigungsfeldern. Die Detektion erfolgte durch eine Orts- und Flugzeitmessung mittels MCP- und Delayline-Hex-Detektoren mit 120 mm aktiver Fläche an den jeweiligen Enden der Spektrometerbereiche. Hierdurch konnten die Impulsvektoren aller Teilchen (mit Ausnahme der schnellen Auger-Elektronen) rekonstruiert werden. Mittels der Flugzeitmessung der Ionen ist es möglich, diese nach Ihren Ladungszuständen separieren zu können (siehe Abbildungen 5.45 und 4.29).

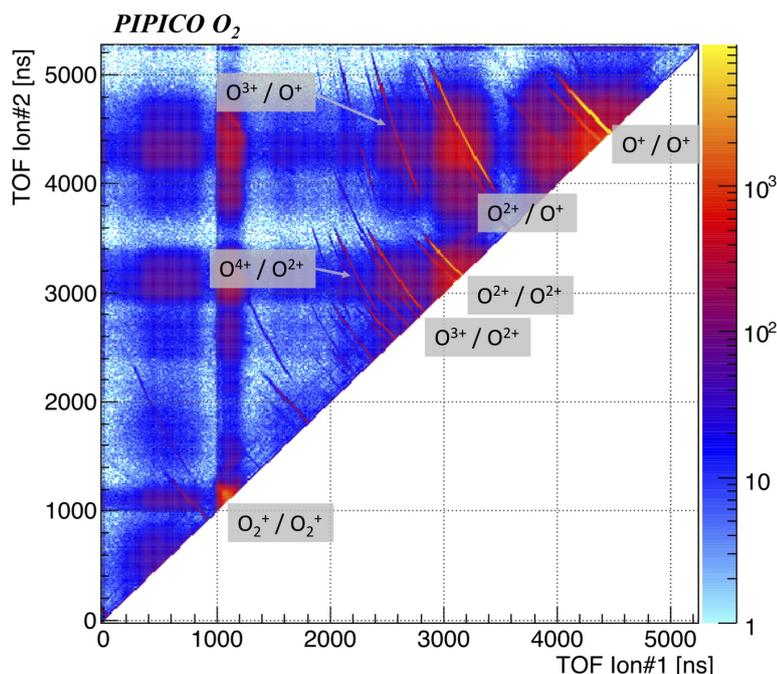


Abbildung 5.45: Photo-Ion-Photo-Ion Coincidence Spektrum der *XFEL*-Messung mit Sauerstoff (logarithmische Ereignisdarstellung). Die verschieden geladenen Sauerstoffatome der Aufbrüche sind anhand ihrer Steigung im Spektrum gut zu erkennen. In dieser Darstellung ebenfalls erkennbar sind Reaktionen mit dem Restgas sowie falsche Zuordnungen der Ionen.

Der für diese Messung interessante Endzustand mit O^+/O^{3+} -Ionen kann so gezielt selektiert werden, welcher im Folgenden näher betrachtet wird.

Die vom European *XFEL* bereitgestellten Photonen hatten eine ursprüngliche Energie von 2,4 mJ/Puls, welche in einem 15 Meter langen Stickstoff-Gasabsorber auf $30 \pm 5 \mu\text{J}/\text{Puls}$ abgeschwächt wurden. Die Beamline des SQS-Instruments hat für die eingestellte Photonenenergie von 670 eV eine Transmission von 0,46, was eine berechnete Pulsenergie von ca. $14 \pm 2 \mu\text{J}$ auf dem Target ergibt. Die Größe des Fokus wurde mit einem Wavefrontsensor ermittelt und betrug etwa $0,9 \times 1,6 \mu\text{m}^2$ (gemessen bei 1 keV).

Der European *XFEL* wurde mit einer Wiederholrate von 10 Hz betrieben, wobei jeder Photonenzug eine Unterteilung in kleinere Pulse mit 1,1 MHz hatte. Dies ergibt einen Abstand der „Mikropulse“ von ca. 886 ns. Hiervon wurde jeder 6. Puls benutzt, was schließlich in einem Pulsabstand von 5,32 μs resultierte und für

die Flugzeitmessung der ionischen Fragmente ideal war. Die Gesamtlänge eines Photonenpulses konnte nicht direkt gemessen werden, wurde jedoch für ein Elektronenpaket im Laser mit einer Ladung von 250 pC auf ca. 25 fs berechnet. (Siehe auch Kapitel 3.2 für weitere Details.)

Für die Kalibration des Ionen-Detektors wurde der KER aus zwei fragmentierenden Stickstoff-Ionen gemessen und entsprechend an bekannten Messungen angepasst [Lun+96; Web+01]. Hierdurch wurde eine präzise Energiekalibration ermöglicht.

Für eine Betrachtung der Elektronenemissionswinkelverteilungen wurden zunächst alle Ereignisse ausgewählt, ganz gleich in welcher Ausrichtung die Molekülachse zur Polarisationsrichtung der (linear) polarisierten Photonen des XFEL stand. Einen Überblick über die Definition der Winkel gibt Abbildung 5.46.

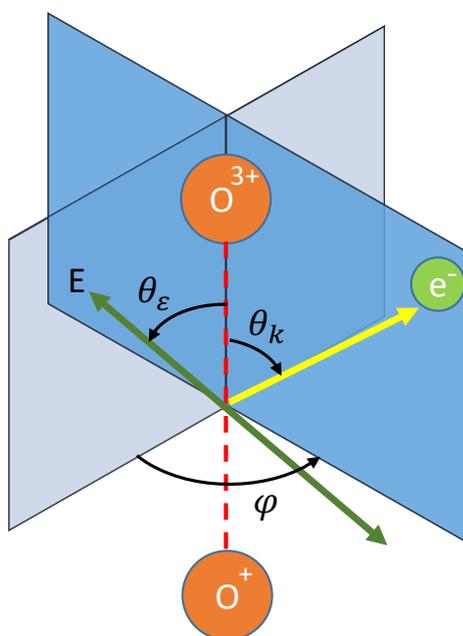


Abbildung 5.46: Winkeldefinitionen und Ebenen für Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen im molekularen Bezugssystem. Die rote gestrichelte Linie stellt die Molekülachse dar, welche aus der Impulsmessung der ionischen Fragmente rekonstruiert werden kann. Der Winkel θ_k stellt den Winkel zwischen Molekülachse und Impulsvektor des emittierten Elektrons dar. θ_ϵ beschreibt den Winkel zwischen Molekülachse und dem Polarisationsvektor E der Photonen. Zwischen den beiden aus Elektronenimpulsvektor und Polarisationsvektor aufgespannten Ebenen wird der Winkel φ definiert. Beide Ebenen enthalten die Molekülachse.

Die über die Polarisationsrichtung gemittelte Elektronenverteilung schließt somit alle Winkel θ_ϵ und φ in der hellgrauen Ebene ein. Prinzipiell steht durch die Verwendung der COLTRIMS-Technik die Information über die Lage der Molekülachse relativ zur (linearen) Polarisation der Photonen des Freie-Elektronen-Röntgen-Lasers zur Verfügung, allerdings dient eine gemittelte Darstellung der Verbesserung der Statistik, da selbst nach einer Messzeit von 17 Stunden lediglich ca. 50.000 Ereignisse nachgewiesen werden konnten.

Der Wirkungsquerschnitt für eine K^{-1} -Vakanz in Sauerstoff bei einer Photonenenergie von 665 eV beträgt ca. $\sigma_O \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (vgl. Kap. 4.1.1). Anhand der unterschiedlichen Energien lassen sich die beiden Photoelektronen aus der *PAPA*-Sequenz gut selektieren. Abbildung 5.47 zeigt die gemessene Elektronenenergieverteilung, bezogen auf den untersuchten (O^+ / O^{3+})-Endzustand.

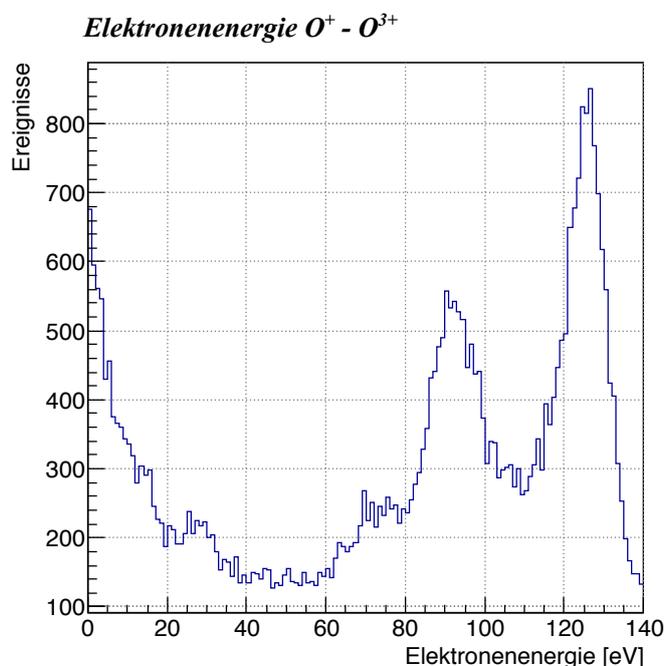


Abbildung 5.47: Aufgenommenes Elektronenenergiespektrum des (O^+ / O^{3+})-Aufbruchkanals. Das Maximum bei ca. 127 eV entspricht der Emissionsenergie des ersten Photoelektrons. Im Bereich von ca. 80-105 eV liegen ca. 11.000 Ereignisse des zweiten Photoelektrons, welche, je nach Emissionszeitpunkt, in ihrer Energie variieren.

Dargestellt werden die Elektronenemissionswinkelverteilungen, wie auch schon in Abb. 5.43, in der Polarkoordinatendarstellungen des Winkels θ_k . Da das zuerst emittierte Photoelektron aus dem pump-Schritt durch dessen verschiedene Energie vom Photoelektron des probe-Schrittes getrennt werden kann, bietet sich eine Darstellung der Emissionswinkelverteilung des ersten Photoelektrons als Kontrolle an (Abbildung 5.48).

Zum Zeitpunkt der Emission dieses Elektrons ist das Molekül noch vollständig erhalten und die beiden Atome befinden sich in der Ausgangsposition. Die Bindungslänge ist zu diesem Zeitpunkt noch unverändert. Das bedeutet, dass noch keine Störung stattgefunden hat und die Symmetrie des Moleküls noch vollständig erhalten ist.

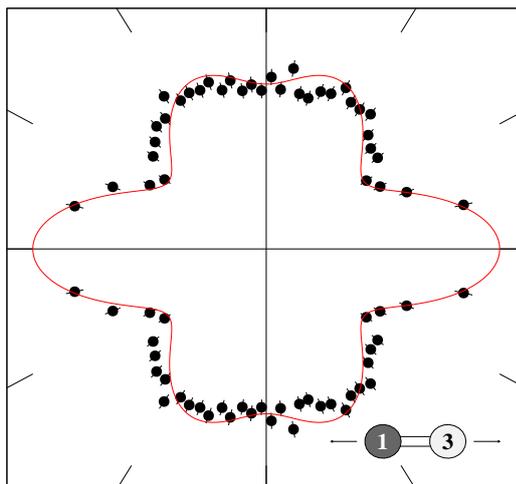


Abbildung 5.48: Elektronenemissionswinkelverteilung des *ersten* K-Schalen Photoelektrons mit einer kinetischen Energie von 127 eV (pump-Schritt). Darstellung in Polarkoordinaten - die Molekülachse des Sauerstoffmoleküls ist horizontal ausgerichtet, mittig im Nullpunkt, wobei das (später) dreifach geladene Sauerstoffatom rechts dargestellt ist. Schwarze Punkte sind Messpunkte, die rote Linie die Kalkulation. Die Photonenenergie des XFEL betrug 670 eV. Die hier gezeigte Darstellung enthält alle Ereignisse aus verschiedenen Ausrichtungen der Molekülachse zur Polarisationsrichtung der Photonen.

Abbildung 5.48 zeigt die Emissionswinkelverteilung des ersten Photoelektrons sowie die theoretisch berechnete Verteilung dieser und lässt die Symmetrie des Moleküls in diesem Zustand gut erkennen. Noch ist nicht zu sehen, welches Atom später das zweite Photoelektron emittieren wird und schließlich die dreifache Ladung tragen wird.

Die gemessene Verteilung stimmt gut mit den Berechnungen von P. Demekhin [Dem+07; DES11; Gal+15] überein. Hierbei wurde die Emissionsverteilung der Photoelektronen eines zweiatomigen Moleküls innerhalb der Dipolnäherung (siehe auch Kap. 5.1.1) im molekularen Bezugssystem berechnet:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta_{\epsilon}, \Theta_k, \varphi) = \left| \sum_{lmk} (-i)^l D_{k0}^1(\Theta_{\epsilon}) A_{\epsilon lmk} Y_{lm}(\theta, \varphi) \right|^2 \quad (5.38)$$

Hier sind Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen und D_{k0}^1 die Wigner'sche Rotationsmatrix. Die Elektronendynamik spiegelt sich in der Beschreibung deren Amplitude in $A_{\epsilon lmk}$ mit der Energie der Elektronenwelle ϵ sowie den Drehimpulszahlen l und m wider, wobei die Absorption des Photons mit $k = 0 \pm 1$ beschrieben wird. Für die theoretischen Berechnungen wurde ein im Grundzustand befindliches O_2 -Molekül angenommen, dessen Kernabstand in der Ruhelage 2,28 a.u. bzw. 1,206 Å beträgt. Als Elektronenenergie wurde 127 eV angenommen; die Beiträge der beiden Orbitale $1\sigma_{g/u}$ wurden gemittelt angenommen.

Ebenso zur Beschreibung des zweiten Photoionisationsschritts wurde der Grundzustand des doppelt ionisierten Moleküls O_2^{2+} angenommen. Hierbei wurde eine

kinetische Energie von 93 eV genutzt und verschiedene Bindungsabstände angenommen. Nur Beiträge des Orbitals $1\sigma_g$, welches dem Atom, welches schließlich die dreifach-Ladung tragen wird, angehört, wurden hier berücksichtigt. Alle Elektronenemissionswinkelverteilungen wurden für alle möglichen Orientierungen der Molekülachse zur Polarisationssebene der Photonen im Intervall $\Theta_\epsilon \in [0, 180^\circ]$ in Schritten von $\Delta\Theta_\epsilon = 1^\circ$ berechnet und gemittelt (Abb. 5.50). Für weitere Details zur Berechnung dieser Modellierung sei an dieser Stelle auf [Kas+20b] verwiesen.

Nachdem es gelungen war, die Photoelektronenemissionswinkelverteilung des *ersten* K-Schalen-Elektrons des pump-Schritts zu selektieren, darzustellen und mit den Berechnungen in Einklang zu bringen, so werden nun die Ereignisse der *zweiten* K-Schalen-Photoelektrons des probe-Schrittes betrachtet.

Problematisch ist nun bei der Beurteilung dieser Ergebnisse, dass der Zeitpunkt, an welchem die Welle des zweiten Photoelektrons startet, um das in diesem Moment vorliegende System zu „beleuchten“, unbekannt ist. Lediglich die Randbedingungen zwischen ca. 6 fs (Auger-Lebensdauer) und 25 fs (Länge des XFEL-Pulses) wurden hierbei als fest angenommen. Die Information über den zeitlichen Versatz zwischen erster Photoabsorption und zweiter Photoabsorption kann jedoch indirekt über die Messung der ionischen Fragmente gewonnen werden.

Am Beispiel eines Wasserstoffmoleküls lässt sich diese Strategie gut darlegen: Nach einer Coulomb-Explosion wird die kinetische Energie der beiden Ionen bestimmt. Diese hängt alleine vom Abstand beider Kerne zum Startzeitpunkt der Coulomb-Explosion ab: haben sich diese bereits weiter voneinander entfernt, so sind die durch die beiden Ladungen verursachten, abstoßenden Kräfte kleiner und die Summe aus den kinetischen Energien der Teilchen ist geringer. Starten die Kerne näher zusammen, so ist auch die Abstoßung entsprechend größer und es wird mehr kinetische Energie beim Dissoziationsprozess frei [Web+00]. Diese Energie wird oft als *KER* bezeichnet und es gilt die einfache Beziehung zum Bindungsabstand R :

$$KER \propto \frac{1}{R} \quad (5.39)$$

Im hier vorliegenden Fall der Betrachtungen im Sauerstoffmolekül ist die Beziehung zwischen *KER* und dem internuklearen Abstand R jedoch nicht ganz so einfach, da die *PAPA*-Sequenz zu einer vierfachen Ladung führt, welche vier angeregte Sauerstoff-Potentialkurven mit einbeziehen. Die komplexe elektronische Struktur im Sauerstoff-Atom ergibt außerdem noch viele Möglichkeiten für Zerfalls- bzw. Abregungswege. Weitere Informationen zur detaillierten elektronischen Struktur sind in [Bao+08; Liu+17] zu finden. Eine vereinfachte Darstellung des Zerfallsschemas für die hier vorliegenden Fälle ist in Abbildung 5.49 gezeigt.

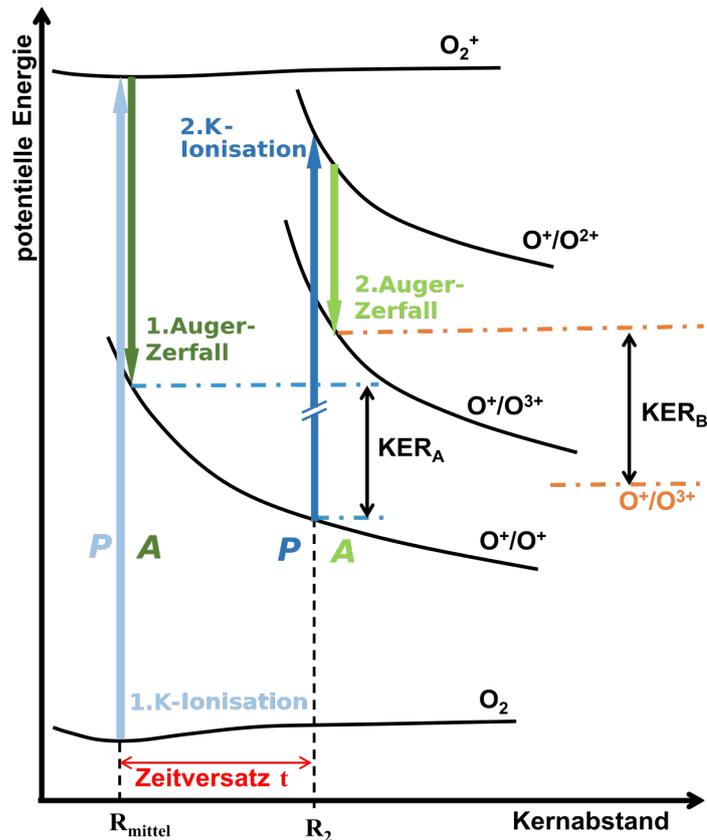


Abbildung 5.49: Vereinfachte schematische Darstellung der Potentialverläufe des Sauerstoffmoleküls zur späteren Herstellung einer Relation zwischen KER und internuklearem Abstand R . Dargestellt ist die PAPA-Sequenz: Das im Grundzustand befindliche O_2 -Molekül wird durch Absorption des ersten Photons ionisiert (O_2^+) und erfährt direkt darauf folgend den ersten Auger-Zerfall, welcher zu zwei sich voneinander entfernenden Ionen führt, die sich entlang einer repulsiven Potentialkurve (O^+/O^+) bewegen. Nach einem nicht bekanntem Zeitversatz t wird ein zweites Photon von einem der Ionen absorbiert (O^+/O^{2+}) worauf ebenfalls ein Auger-Zerfall folgt, welcher das System in den hier untersuchten Endzustand (O^+/O^{3+}) bringt. In unserem Experiment wird die Summe der frei werdenden kinetischen Energie der Fragmente gemessen: $KER = KER_A + KER_B$.

Das hier angenommene Szenario vernachlässigt bereits eine Vielzahl an elektronischen Beiträgen des O^+/O^+ -Aufbruchs nach K-Schalen Ionisation, wodurch mehrere Zerfallsmöglichkeiten entlang der repulsiven Kurve entstehen können. Die hier gemachten Annahmen, sehen für den O^+/O^+ -Aufbruchskanal eine vereinfachte Kurve mit $\frac{1}{R}$ -Potential vor, in welchem sich das fragmentierende Sauerstoffmolekül befindet. Der Bindungsabstand R_2 kann aus der Messung der gesamt-kinetischen Energie $KER = KER_A + KER_B$ gewonnen werden.

Weiterhin wurden die Auger-Zerfälle als instantan auf die Ionisationsprozesse folgend angenommen. Diese Annahme ist nötig, da ein mögliches Verweilen der Teilchen auf einer von ihnen populierten Potentialkurve eine Berechnung des internuklearen Abstandes aus der Messung des KER nahezu unmöglich macht. Geschieht der Auger-Zerfall nicht instantan, kann nicht mehr rekonstruiert werden, ob und zu welcher Zeit bzw. internuklearem Abstand sich ein Teilchen auf der angenommenen

Potentialkurve befand.

Die beiden Potentialverläufe wurden mit einer einfachen Annäherung versehen, dass sich bei der Coulomb-Explosion die beiden Fragmente in einem Coulomb-Potential befinden. Analog zur Annahme des $\frac{1}{R}$ -Potentials in atomaren Einheiten für die repulsive Kurve des O^+ / O^+ -Zustandes, in welchem sich das System befindet, während das zweite Photon des probe-Pulses absorbiert wird, wurde für die Potentialkurve des finalen Zustands (O^+ / O^{3+}) analog ein $\frac{3}{R}$ -Potential, ebenfalls in a.u. angenommen.

5.4.2 Elektronenemissionswinkelverteilungen

Zunächst sollen die durchgeführten Simulationen der Elektronenemissionswinkelverteilung des zweiten Photoelektrons bei verschiedenen Bindungsabständen (s.o.) betrachtet werden. Diese wurden von P. Demekhin durchgeführt [Kas+20b] und sind in Abbildung 5.50 dargestellt.

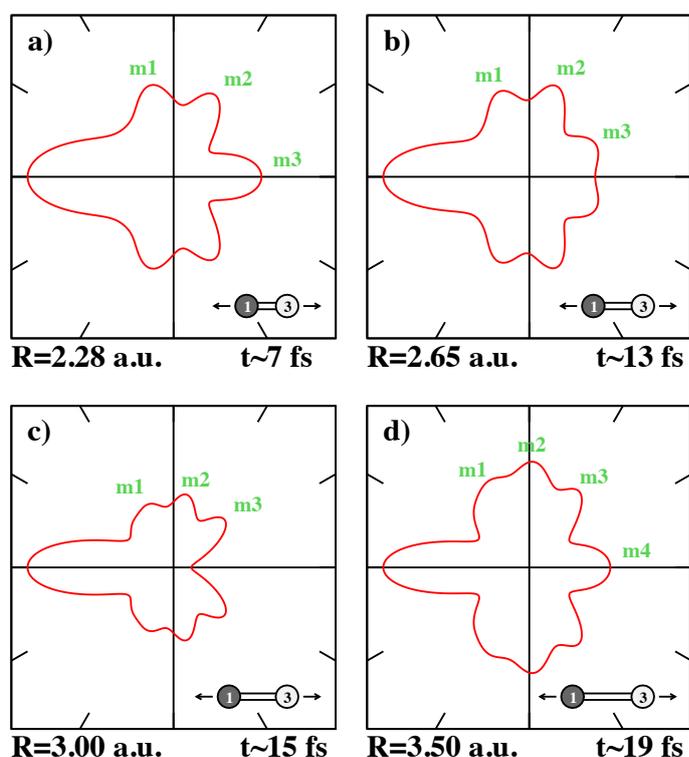


Abbildung 5.50: Theoretische Berechnung der Elektronenemissionswinkelverteilung des zweiten Photoelektrons (probe-Schritt) im molekülfesten Koordinatensystem, über alle Polarisierungen gemittelt für unterschiedliche Kernabstände. Gezeigt sind Abstände von der Ausgangslage im Grundzustand.

a) bei 2,28 a.u. Abstand ($\sim 1,206$ Å) bis zu einem Abstand von 3,5 a.u. ($\sim 1,852$ Å) **d).** Dieser maximale Abstand entspricht der Dauer, welche innerhalb eines Photonenpulses des XFEL erreicht werden kann. Das später dreifach geladene Sauerstoffatom, welches das zweite Photon absorbiert, befindet sich auf der rechten Seite. m1 bis m4 bezeichnen die charakteristischen Maxima einer solchen Verteilung.

Es handelt sich hierbei um eine simulierte Elektronenenergie von 93 eV. Der Bereich der hier dargestellten Bindungsabständen entspricht dem Abstand, welchen zwei Punktladungen (Masse=16 amu, q=1) innerhalb eines XFEL-Photonenpulses von ca. 25 fs Dauer allein durch ihre Coulomb-Abstoßung erreichen können. Das Sauerstoffatom, welches das zweite Photon absorbiert und das zweite Photoelektron aussendet ist in dieser Darstellung rechts gezeigt - es erfährt wenig später noch den zweiten Auger-Zerfall und ist schließlich zum Zeitpunkt des Nachweises dreifach geladen. Das Hauptmaximum befindet sich in Richtung des einfach geladenen, benachbarten Sauerstoffions, da das Elektron hier ein attraktives Potential erfährt und hierdurch eine Vorzugsrichtung erhält. Dies zeigt deutlich, dass mit der Photoelektronenbeugung das Molekülpotential bzw. das Nachbaratom entsprechend gut abgebildet werden kann. Auffällig ist auch, wie mit zunehmendem Bindungsabstand die Anzahl der Maxima ($m_1 - m_4$) zunimmt und sich deren Abstände zueinander verkleinern.

Es handelt sich hierbei um ein „Interferenzmuster“ aus direkter Elektronenwelle, welche aus dem später dreifach geladenen Ion stammt (rechts dargestellt) sowie der überlagerten Welle, welche am atomaren Potential des Nachbaratoms (links) gestreut wurde. Dieses Beugungsbild ist abhängig vom Abstand der beiden (Punkt-) Quellen der Elektronenwelle - ganz analog zu den Beobachtungen von optischem Licht am Doppelspalt oder bei der Bragg-Reflexion an Gitterebenen. Vergrößert sich der (Spalt-) Abstand der Quellpunkte, verkleinert sich der Abstand der Maxima und Minima zueinander. Hierbei muss beachtet werden, dass bei der Beobachtung des überlagerten Wellenbildes die am Nachbar-Ion gebeugte Elektronenwelle mit einem Phasenschub, abhängig von dem zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden Bindungsabstand „gestartet“ ist (siehe Glg. 5.34).

In dem hier betrachteten homonuklearen Fall des O_2 -Moleküls kann die beobachtete Verteilung der Elektronenemissionswinkel also auch direkt im Bild der Photoelektronen-Beugung verstanden werden (Kap. 5.3.2). Zur Veranschaulichung wurde daher eine Berechnung eines Modells mit zwei Punktquellen durchgeführt, welches die entstehenden Winkelverteilungen im Molekülsystem durch Interferenz aus emittierter Elektronenwelle und gebeugter, phasenverschobener Elektronenwelle zeigt. Die beobachteten Strukturen sind dabei durch die Phasendifferenz $\delta(\theta)$ zwischen den zwei „Wegen“ charakterisiert, welche wiederum vom Emissionswinkel θ abhängig ist (siehe Gleichung 5.35). Es gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} \propto \cos^2\left(\frac{\delta(\theta)}{2}\right) \quad (5.40)$$

Abbildung 5.51 zeigt die hiermit berechneten Verteilungen, welche das Verhalten zwischen dem „Emitter-“ und dem „Streuer-“ Ion bei verschiedenen Bindungsabständen R mit gegebener Wellenlänge λ darstellen. Hier wird ebenfalls das mit anderen Interferenz-Phänomenen vergleichbare Verhalten deutlich: Mit zunehmendem Abstand zwischen beiden Ionen bilden sich weitere Nebenmaxima aus.

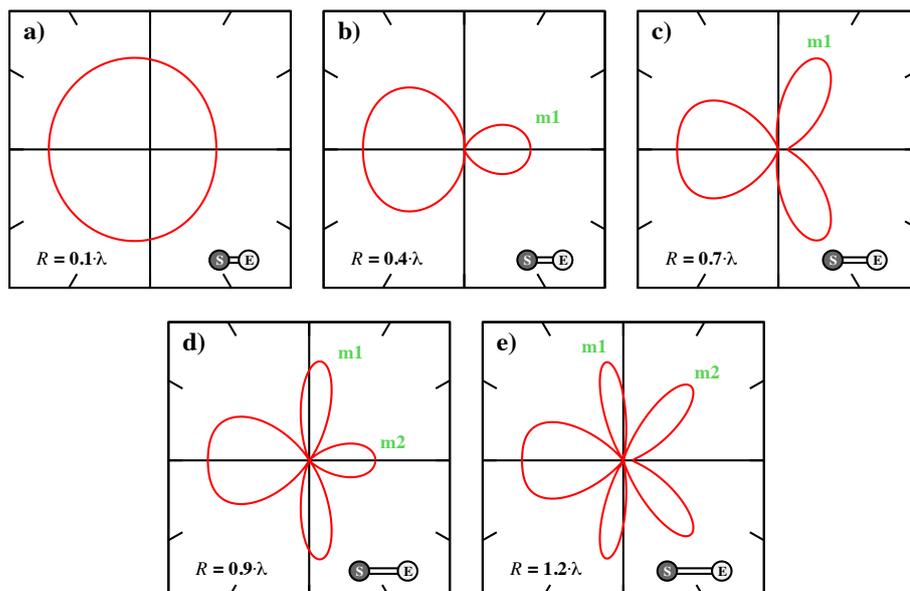


Abbildung 5.51: Theoretische Beschreibung der Emissionswinkelverteilungen aus der Überlagerung von emittierter Welle (E), rechts mittig und gestreuter Welle (S), links mittig. Das Hauptmaximum in Richtung „Streu-Ion“ ist bei allen gezeigten Abständen gut erkennbar.

Messergebnisse

Der Multiphotonen-Absorptionsprozess, welcher in dieser Form nur an einem XFEL stattfinden kann, ist in Abbildung 5.52 dargestellt. Hierbei wurden die Elektronenenergien des ersten und des zweiten Photoelektrons gegeneinander aufgetragen, unter der Bedingung, dass die koinzident gemessenen Ionen des (O^+ / O^{3+})-Zustandes detektiert wurden. Es konnten somit beide Photoelektronen der jeweiligen Energiebereiche aus der PAPA-Sequenz nachgewiesen werden. Die entstehenden Auger-Elektronen konnten aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie von ca. 500 eV nicht erfasst werden.

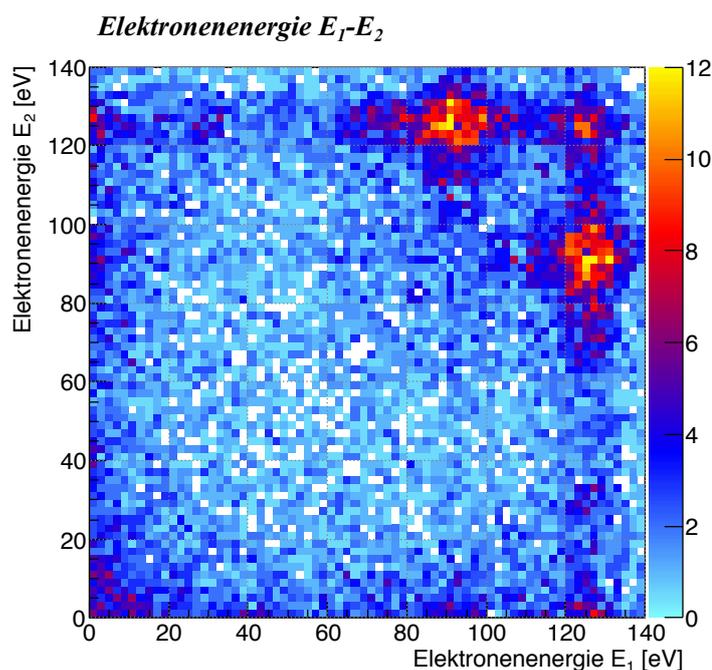


Abbildung 5.52: Gemessene Elektronenenergien des ersten und zweiten Elektrons gegeneinander aufgetragen. Es handelt sich lediglich um Ereignisse, welche aus dem (O^+ / O^{3+})-Endzustand stammen. Die Dreiecks-Form im rechten oberen Bildrand zeigt, dass es hierbei verstärkt zu Ereignissen kommt, bei denen sowohl das erste Photoelektron des Pump-Schritts mit ca. 127 eV als auch das zweite Photoelektron zwischen 80 eV und 105 eV nachgewiesen werden konnten. Dies ist nur mit dem Prozess der Multiphotonabsorption zu erklären (vgl. auch Abb. 5.37).

Zur Polarkoordinatendarstellung der Elektronenemissionswinkelverteilung im Molekülsystem wurden verschiedene Abschnitte des KER, welche in die Bindungslänge R umgerechnet wurden, und somit die einzelnen „Bildsequenzen“ des „molekularen Aufbruchfilms“ darstellen, normiert. Dadurch ist es möglich, tatsächlich Einzelaufnahmen zu definierten Zeitpunkten des dissoziierenden Sauerstoffmoleküls zu erstellen.

Um nun einzelne „Schnappschüsse“ bei verschiedenen Bindungslängen in Polar-darstellung gewinnen zu können, wurde Abbildung 5.53 erstellt. In den Bereichen des KER zwischen 28 eV und 36 eV konnte eine gute Übereinstimmung mit den Berechnungen gefunden werden. Auch das bereits angesprochene Verhalten der Maxima (m1-m4), welche aus der Interferenz stammen, lässt sich im zeitlichen Verlauf gut nachvollziehen.

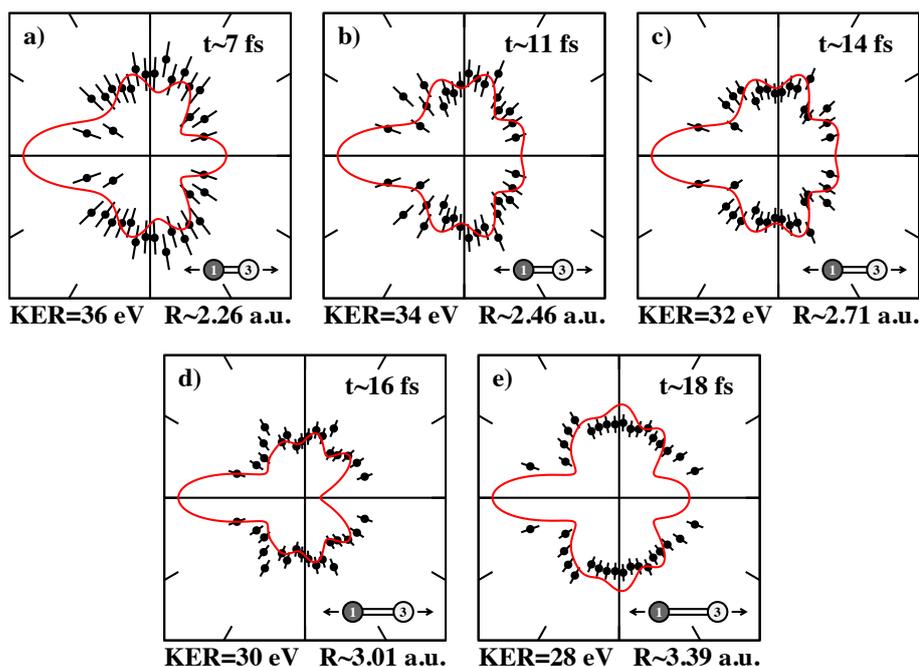


Abbildung 5.53: Experimentelle Daten der Emissionswinkelverteilung des zweiten Photoelektrons beim (O^+ / O^{3+})-Aufbruch. Ebenfalls über alle Richtungen aus Photonen-Polarisation relativ zur Molekülachse gemittelt. Die schwarzen Punkte sind Messdaten, die rote Linie entspricht den Kalkulationen aus Abb. 5.50, wobei die Abbildungen b) und c) den gleichen Verlauf aus Abb. 5.50 b) zeigen. Die Berechnung des KER und des zeitlichen Verlaufs stammen aus der Berechnung der Coulomb-Explosion.

Allerdings sind diese Übereinstimmungen nur qualitativ. Wie bereits erläutert, gelingt es nicht aus jeder einzelnen Messung des KER-Wertes immer genau einen bestimmten internuklearen Abstand zuzuordnen. Die theoretischen Berechnungen können sich allerdings nur auf einen fixen Abstand bei einer fest angenommenen Elektronenenergie von 93 eV, welche die mittlere Energie der Elektronen ist, beziehen. Die experimentellen Daten sind jedoch über einen Energiebereich der Elektronen integriert, welcher zwischen $80 \text{ eV} < E_e < 105 \text{ eV}$ liegt. Dieser Bereich stellt den erwarteten Energiebereich des zweiten, emittierten K-Schalen Elektrons dar (siehe Abb. 5.47). Zusätzlich sind mögliche Beiträge von Zuständen enthalten, in welchem das zweite Photon nicht vom atomaren System auf der angenommenen Potentialkurve des Zustands (O^+ / O^+) absorbiert wurde. Der voran gegangene Auger Zerfall kann auch zu einer elektronisch anderen Potentialkurve geführt haben, welche von der Annahme der einfachen Coulomb-Abstoßung zweier Punktladung abweicht.

Auch wenn die getätigten Annahmen teilweise stark vereinfachend sind, so ist doch die qualitative Übereinstimmung aus Messdaten und Theorie sehr gut: Wie in Abbildung 5.53 a) gut zu erkennen ist, sind bei hohen KER-Werten (kleinen Bindungsabständen) neben dem Hauptmaxima zur linken Seite in Richtung des Nachbarions drei weitere Maxima sichtbar. Bei größerem Bindungsabstand (Abb. 5.53 e)) wird der Abstand der Maxima zueinander kleiner und ein weiteres Maximum zeigt sich in Richtung des emittierenden Ions (O^{3+}). Insbesondere die Anzahl

der Maxima, welche auch als Interferenzmuster angesehen werden können, stimmt mit denen in Abbildung 5.50 gut überein, was die Annahme einer vereinfachten Betrachtung entlang einer einzigen repulsiven (O^+ / O^{3+})-Kurve in dieser Hinsicht legitimiert.

Abbildung 5.54 zeigt die gemessenen KER-Verteilungen, selektiert nach dem (O^+ / O^+)-Endzustand sowie dem (O^+ / O^{3+})-Endzustand. Hieraus kann die gute Übereinstimmung der Messdaten mit dem einfachen Modell des $\frac{3}{R}$ -Potentialverlaufs vermutet werden. Während sich bei der Betrachtung des KER des (O^+ / O^+)-Kanals viele Strukturen zeigen, welche aus Zwischenzuständen des O_2^+ mit teilweise nicht repulsiven Potentialkurven stammen (siehe z.B. [Bao+08]), zeigt sich bei Betrachtung des (O^+ / O^{3+})-Kanals nur ein Maximum. Einhergehend mit der kurzen Pulsdauer des XFEL kann hieraus abgeleitet werden, dass dieser hohe Ladungszustand vierer Ladungen sehr schnell erzeugt wird und dementsprechend die kinetische Energie der Ionen in großem Ausmaß von den Coulomb-Kräften entlang einer steilen, repulsiven Potentialkurve beeinflusst wird.

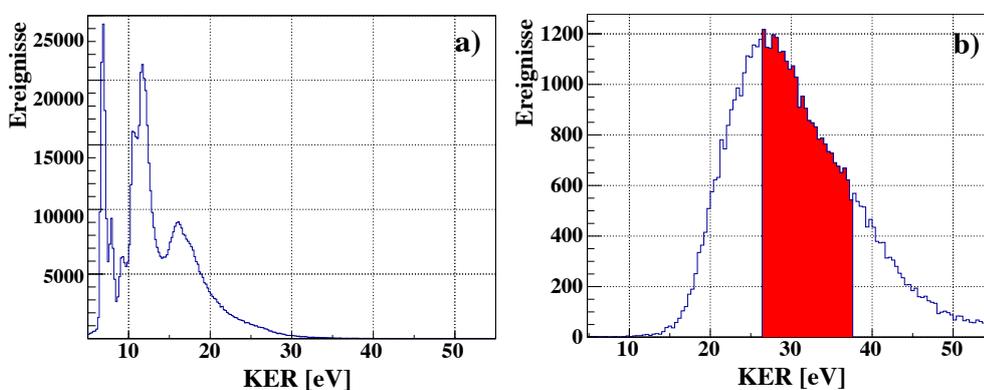


Abbildung 5.54: Gemessene KER-Verteilungen der Sauerstoff-Messungen. a) Für den Fall des (O^+ / O^+)-Endzustandes, b) für den Fall des (O^+ / O^{3+})-Endzustandes. Die rot markierte Fläche gibt den Bereich von 28 eV - 36 eV an, welcher zur Darstellung der Winkelverteilungen im Abb. 5.53 verwendet wurde.

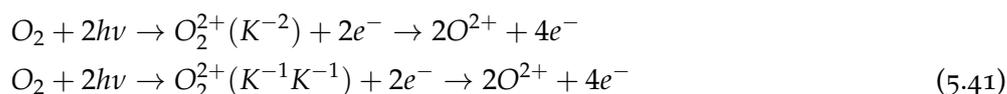
Doppelinnerschalen-Vakanzen

Weiterhin stand ebenso die Betrachtung der anfänglich beschriebenen Doppel-Innerschalen-Vakanzen im Sauerstoff-Molekül an, welche sowohl in einem Atom des Moleküls (ss-DCH) als auch in je einem Bindungspartner (ts-DCH) auftreten können. Wie eingangs erwähnt, sollen insbesondere die Zerfallsprozesse dieser Doppel-Vakanzen aussagekräftiger sein als die einfach ionisierten Systeme und somit das Molekül und das umgebende Potential besonders gut abbilden (siehe Kapitel 5.3.1, [Ced+87]).

Durch die koinzidente Messung zweier Ionen und zweier Photoelektronen aus dem Sauerstoff-Molekül nach Absorption zweier Photonen sollte ein Vergleich beider auftretenden Fälle in dem hier betrachteten Datensatz generell möglich sein. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Daten dürfen die Photoelektronen jedoch nicht einer Sequenz aus Photoelektronen-Emission und Auger-Zerfall entstammen (PAPA-Sequenz bzw. PAP-Sequenz), sondern die Absorption zweier Photonen und

somit die Erzeugung der beiden Vakanzan der K-Schale muss *vor* den Auger-Zerfällen stattfinden. Dies muss also innerhalb der typischen Auger-Zerfallszeit von ca. 5 fs geschehen. Der hier untersuchte Prozess findet daher unter Verwendung klassischer Synchrotronstrahlungsquellen kaum statt und erfordert unbedingt die hohen Intensitäten eines Freie-Elektronen-Lasers im Röntgenbereich.

In dem folgenden Fall soll die Ionisation von Sauerstoff diesmal für die Detektion zweier doppelt geladenen Fragmente betrachtet werden. Es ergeben sich die zwei Fälle für die einseitige Doppelinnenschalen-Vakanz (ss-DCH) sowie die zweiseitige Doppelinnenschalen-Vakanz (ts-DCH) durch Doppel-Photoionisation mit anschließendem doppeltem Auger-Zerfall:



Es wird wie in den vorangegangenen Abschnitten der gleiche Datensatz mit identischen Aufnahme-Bedingungen gezeigt, jedoch nach Ereignissen sortiert, welche dem Aufbruchskanal in zwei doppelt geladene Sauerstoff-Ionen O^{2+}/O^{2+} entsprechen. Ebenso konnten hier aus energetischen Gründen lediglich die beiden zum Ion zugeordneten Photoelektronen und keine Auger-Elektronen detektiert werden. Abbildung 5.55 zeigt das Elektronenenergiespektrum dieses Aufbruchs (vgl. auch Abb. 5.47 und 5.52).

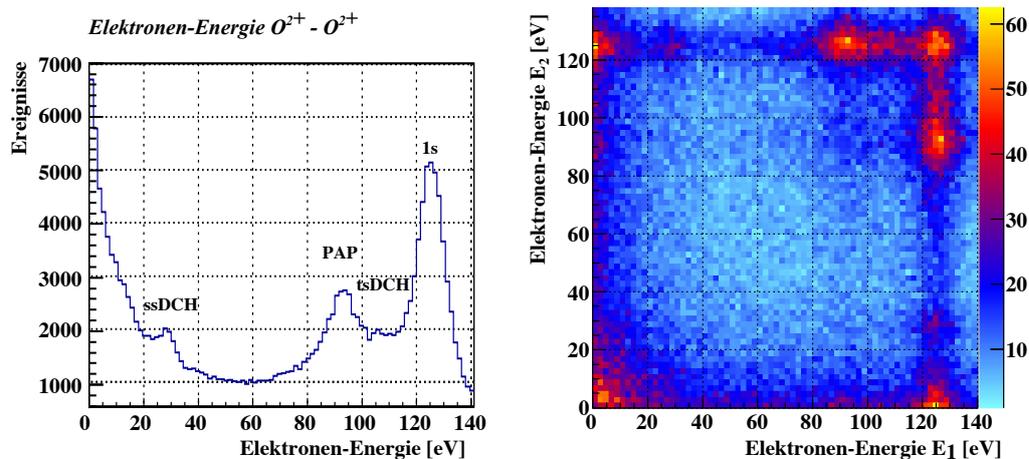


Abbildung 5.55: Elektronenenergie-Spektren des O^{2+}/O^{2+} -Aufbruchskanals. **Links** ist die Energieverteilung aller gemessenen Elektronen dieses Aufbruchs gezeigt. Das **rechte** Spektrum zeigt die koinzident gemessene Energie-Aufteilung zwischen zwei gemessenen Elektronen.

Das Elektronenenergiespektrum aller zu diesem Aufbruch gehörenden Elektronen zeigt vier erkennbare Maxima. Das Hauptmaximum bei einer kinetischen Energie von ca. 127 eV beschreibt hier das „erste“ K-Photoelektron (1s). Befindet sich die K-Schalen-Vakanz im selben Atom, dann ist die dazugehörige Energie des zweiten K-Elektrons deutlich geringer und liegt bei ca. 30 eV (ss-DCH). Wie im Falle des O^+/O^{3+} -Aufbruchs (Abbildung 5.47) liegen die Prozesse der sequentiellen Absorption (PAP) in einem Energiebereich um ca. 95 eV.

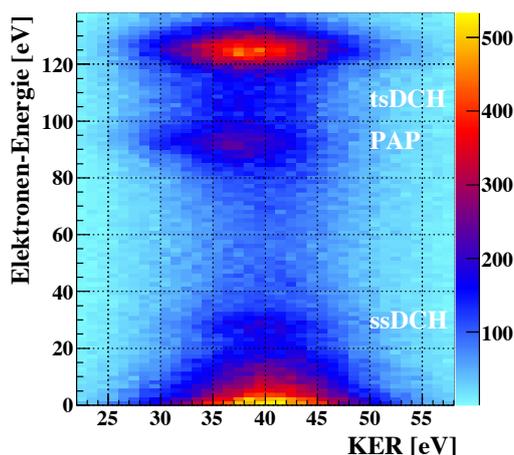


Abbildung 5.56: Elektronenenergie der Ereignisse aus dem O^{2+}/O^{2+} -Aufbruch in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Ionen (KER) aufgetragen. Insbesondere die Bereiche des ss-DCH sowie des ts-DCH sind hier besser zu erkennen.

Koinzidenzspektrum (Abb. 5.55) die entsprechenden Bereiche, welche als „Inseln“ zu erkennen sind, ausgewählt. Diese Auswahl ermöglicht eine Koinzidenz zwischen dem ersten Photoelektron mit 127 eV kinetischer Energie und dem zweiten Photoelektron in einem Energiebereich von 22 eV - 33 eV im Falle des ss-DCH und im Energiebereich von 106 eV - 115 eV für den Fall des ts-DCH (vgl. auch [Cry+10]). Die unter diesen Bedingungen erstellten Photoelektronenemissionswinkelverteilungen sind die ersten ihrer Art und zeigen das unterschiedliche Verhalten bei einseitiger Doppelinnerschalen-Vakanz gegenüber zweiseitiger Doppelinnerschalen-Vakanz (siehe Abbildung 5.57).

Das Maximum bei 0 eV resultiert aus einem anderen Prozess. Denkbar ist hier eine Mehrfachionisation des Moleküls durch eine Auger-Kaskade, bei welcher sehr niederenergetische Auger-Elektronen entstehen.

Der Bereich der zweiseitigen Doppelinnerschalen-Vakanz (ts-DCH) liegt in einem Energiebereich um 110 eV. Um diesen genauer identifizieren zu können wurde auch die Elektronenenergieverteilung in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Ionen (KER) aufgetragen, welche eine bessere Sichtbarkeit dieses Bereiches erlaubt (Abbildung 5.56). Mittels dieser Informationen kann nun die Emissionswinkelverteilung des zweiten Photoelektrons im molekülfesten Koordinatensystem (MFPAD) dargestellt werden. Hierzu werden zur Selektion der beiden Prozesse im Elektronen-

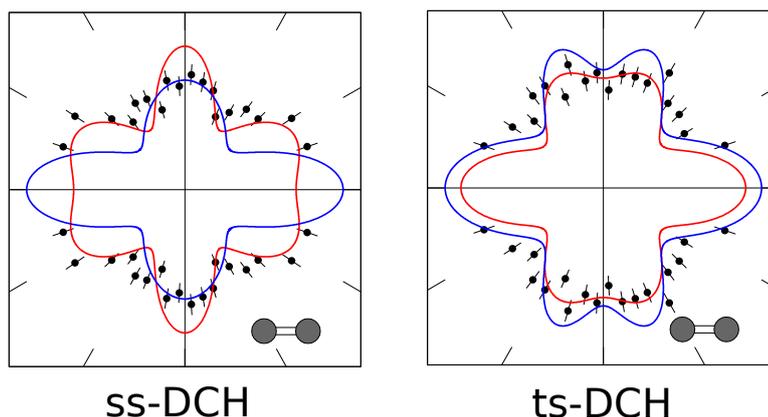


Abbildung 5.57: Photoelektronenemissionswinkelverteilungen aus Aufbrüchen in O^{2+}/O^{2+} -Fragmente. **Links** für den Fall der einseitigen Doppelinnenschalen-Vakanz (ss-DCH) und **rechts** für die zweiseitige Doppelinnenschalen-Vakanz (ts-DCH). Die Daten (schwarze Punkte) sind Ausschnitte aus dem Elektronenenergiespektrum (siehe Beschreibung im Text). Die gezeigten Daten wurden über alle Polarisationsrichtungen relativ zur Molekülachse gemittelt. Die blaue Linie stellt das theoretische Modell einer frozen-core Hartree-Fock Rechnung dar - die rote Linie die einer relaxed-core Hartree-Fock Rechnung.

Die theoretische Modellierung wurde ebenfalls von P. Demekhin auf Basis der stationären single center-Methode durchgeführt [Kas+20a]. Details hierzu sind in [Dem+07; DES11; Gal+15] zu finden. Die Berechnung des MFPAD des zweiten Photoelektrons wurden im Gleichgewichtszustand und im neutralen Grundzustand des Sauerstoffmoleküls durchgeführt.

Hierbei wurde jeweils der Ansatz der frozen-core Hartree-Fock-Näherung sowie der relaxed-core Hartree-Fock-Näherung getätigt. Die Berechnungen wurden im Elektronenenergiebereich der gemessenen Elektronen durchgeführt und über die Beiträge des linken bzw. rechten Atoms entlang der Molekülbindung gemittelt. In Abbildung 5.58 wird zusätzlich eine Darstellung der Emissionswinkelverteilungen für Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zur Molekülachse gezeigt.

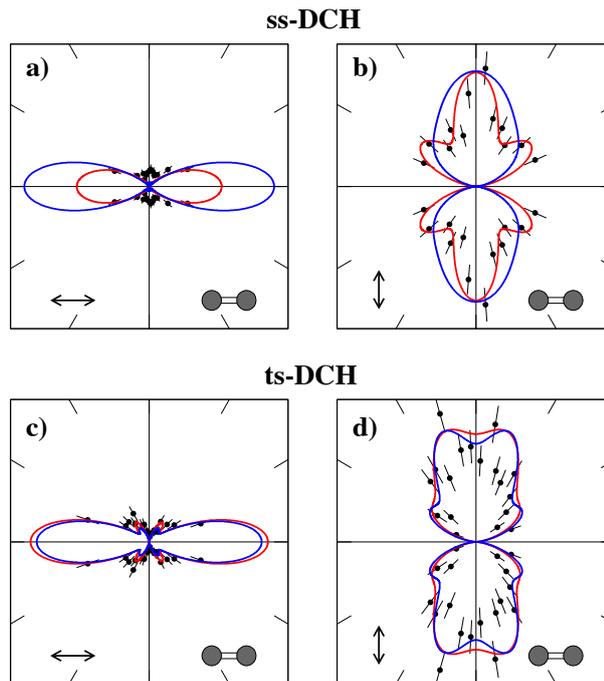


Abbildung 5.58: Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen des zweiten Photoelektrons nach ss-DCH und des ts-DCH Prozessen im O_2 -Molekül. Zusätzlich wurden die Fälle paralleler [a), c)] und senkrechter [b), d)] Ausrichtung der Molekülachse zur Polarisationsachse der Photonen unterschieden. Datenpunkte: schwarz, FC-HF: blaue Linie, RC-HF: rote Linie.

Da nicht alle Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen berechnet werden können, ermöglicht die Hartree-Fock-Näherung die Berechnung einer Ein-Elektronen-Wellenfunktion unter Berücksichtigung der gemittelten Wechselwirkung der Elektronen untereinander (siehe Kap. 5.1.2). Die Berechnungen beziehen sich jeweils auf das hier betrachtete, als zweites emittierte Photoelektron. Im Falle der verwendeten frozen-core Hartree-Fock-Näherung (FC-HF), blaue Linie, des ss-DCH verlässt das zweite Photoelektron das Atom bevor es zum Auger-Zerfall kommen kann. Das Potential, in welchem sich das Elektron befindet, wird also von einem doppelt geladenen Atom und einem neutral geladenen Atom gebildet. Im ts-DCH-Szenario wird das Potential zweier einfach geladener Atome angenommen, in welchem sich das zweite Photoelektron bewegt und entsprechend gestreut wird.

Da der Auger-Zerfall jedoch sehr zeitnah nach dem zweiten Photoionisationsschritt folgt, wird dadurch das Molekülpotential beeinflusst. Mittels der relaxed-core Hartree-Fock-Näherung (RC-HF), rote Linie, wird versucht, dies zu beachten. Gut erkennbar ist, dass diese Rechenmethode die gemessenen Winkelverteilungen besser beschreibt, da hier die Abregung des Moleküls während der Elektronenemission mit einfließt [Kas+20a].

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Den bisherigen Kapiteln konnte entnommen werden, dass sich der speziell für das **SQS**-Instrument entworfene **COLTRIMS**-Experimentaufbau in mehreren Testreihen sowie unter „realen“ Messbedingungen bewährt hat. Mit der nun dauerhaft am European **XFEL** zur Verfügung stehenden Apparatur konnte die Leistungsfähigkeit des **REMI** in puncto Vakuumtauglichkeit, Flexibilität zwischen unterschiedlichen Messreihen sowie Detektions- und Auflösungsvermögen der Teilchen unter Beweis gestellt werden. Da der Experimentaufbau nun ein Teil des **SQS**-Instruments ist, haben weltweit Forschergruppen die Möglichkeit, Ideen zu weiterführenden Experimenten vorzubringen und eine Messkampagne mit diesem durchzuführen.

6.1 ZUSAMMENFASSUNG

Zum besseren Verständnis der Experimentiertechnik mit einem **COLTRIMS**-Reaktionsmikroskop wurde zunächst das Messprinzip eines solchen Gerätes eingehend beschrieben und erläutert (Kap. 2.1). Mit einer solchen Apparatur ist es möglich, alle geladenen Fragmente einer Wechselwirkung aus einem Projektil- mit einem Targetteilchen mittels zweier orts- und zeitauflösender Detektoren nachzuweisen. Bei den entstehenden Fragmenten handelt es sich um positiv geladene Ionen sowie negative geladene Elektronen. Elektrische Felder, erzeugt durch eine Spektrometer-Einheit, sowie durch Helmholtz-Spulen erzeugte magnetische Felder ermöglichen es, die geladenen Fragmente in Richtung der Detektoren zu lenken. Die Orts- und Zeitmessung eines einzelnen Teilchens (z.B. eines Ions) findet in Koinzidenz mit den anderen Teilchen (z.B. weitere Ionen bzw. Elektronen) statt. Anhand dieser Messmethode können die Impulsvektoren und Ladungszustände aller geladenen Fragmente in Koinzidenz gemessen werden.

Der Vakuumrezipient eines **REMI** besteht im Wesentlichen aus einer Expansionskammer, einer Hauptkammer und einem Jetdump. Die Expansionskammer dient der Präparation der zur untersuchenden Substanz (Target) welche überwiegend in der Gasphase vorliegt. Die als Molekularstrahl präparierte Targets substanz wird in Mitten der Hauptkammer zentral im Spektrometer mit einem Projektilstrahl zum Überlapp gebracht, sodass die Wechselwirkung dort stattfinden kann. Die Detektion der Fragmente geschieht ebenfalls in dieser Sektion. In einer Jetdump-Kammer wird der Molekularstrahl schließlich eliminiert.

Hieraus erschließt sich leicht, dass die geometrische Anordnung für die Leistungsfähigkeit des Experiments eine entscheidende Rolle spielt. Ein Rückblick auf die bislang existierenden, teilweise sehr unterschiedlichen Experimentaufbauten (Kap. 2.2) zeigte deren Stärken und Schwächen auf, welche nun bei der Neukonstruktion bedacht wurden.

Anschließend wurden einige physikalische Grundlagen der Präparation eines Molekularstrahls mittels Überschallexpansion beleuchtet (Kap. 2.3). Die mikroskopischen Vorgänge sowie die Druck- und Geschwindigkeits-Bedingungen einer Überschall-expansion wurden betrachtet. Besonders diese Einheit der Targetpräparation erfuhr im neu entworfenen Experimentaufbau eine grundlegende Überarbeitung (s.u.). Die Teilchenbewegungen im elektrischen und magnetischen Feld wurden beispielhaft berechnet (Kap. 2.4). Der Zusammenhang zwischen den Messgrößen der Detektoren zu den entsprechend berechneten Impulskomponenten der Teilchen konnte hergestellt werden. Die Parameter der schraubenförmige Bewegung der Elektronen im Magnetfeld (Gyration) wurden hergeleitet. Diese Beschreibungen bilden die Grundlage für die in den späteren Kapiteln beschriebene Analyse von Messdaten.

In ihrer Funktionsweise wurden ebenso die verwendeten Detektoren erklärt (Kap. 2.5), welche aus einem Teil für die Zeitinformation und Elektronenvervielfachung (MCP) (Kap. 2.5.1) sowie aus einer Delayline-Anode zur Ortsmessung (Kap. 2.5.2) bestehen. Der Aufbau der für den explizit in dieser Arbeit verwendeten Anodentyp Hex120L-Batman wurde beschrieben (Kap. 2.5.3).

Besonderes Augenmerk bei der Beschreibung der Delayline-Anode wurde auf die genaue Beschreibung der Signalausbreitung auf den Drahtpaaren gelegt. Die Signalausbreitung auf dieser Lecherleitung-ähnlichen Zweidraht Leitung wurde in Zusammenhang mit einer differentiellen Signalausbreitung gesetzt. Ebenso wurde detailliert das verwendete System der passive Signalauskopplung sowie Spannungsversorgung der Detektoren und die weiteren Signalbearbeitung beschrieben. Eine Übersicht über das verwendete Datenaufnahmesystem findet sich ebenfalls in Kapitel 2.6.

Da die in dieser Arbeit besprochenen Messungen und Ergebnisse nahezu ausschließlich die Wechselwirkungsprozesse von Röntgenstrahlung bzw. Synchrotronstrahlung mit Materie thematisieren, wurde die Entstehung von Synchrotronstrahlung in Beschleunigeranlagen erklärt. Die wichtigsten Parameter wie Öffnungswinkel, Energie und Leistung der abgegebenen Strahlung konnten im Ansatz hergeleitet werden (Kap. 3.1.1). Der Aufbau einer Synchrotronanlage mit ihren verschiedenen Komponenten, insbesondere dem magnetischen Element des Undulators findet sich ebenso in Kapitel 3.1.2 wie die Herleitung des Undulatorparameters und der Undulatorgleichung.

Das Funktionsprinzip der derzeit modernsten Röntgenstrahlungsquellen, den Freie-Elektronen-Lasern, ist in Abschnitt 3.2 kurz beschrieben, ebenso wie das derzeit erfolgreich in diesen Anlagen verwendete Prinzip der Selbst-Verstärkung durch spontane Emission (SASE). Der im Röntgenbereich arbeitende Freie-Elektronen-Laser European XFEL, welcher u.A. als Strahlungsquelle für die hier gezeigten Experimente diente, ist eine von derzeit noch wenigen Anlagen ihrer Art weltweit. Seine Lichtintensität beträgt bis zu acht Größenordnungen über den von bisher verwendeten Synchrotronanlagen. In Abschnitt 3.2.1 sind einige Fakten zu dieser Anlage aufgeführt.

Kapitel 4 beschreibt die konstruktionstechnischen Details, Überlegungen und Rahmenbedingungen, welche bei dem Neuaufbau eines COLTRIMS-Apparates an einem FEL beachtet werden mussten. Besonders die hohen Vakuumvoraussetzungen an den Experimentaufbau mussten aufgrund der enormen Lichtintensität eines FEL bei der Konstruktion beachtet werden. Abschätzungen hatten ergeben, dass sich ein Restgasdruck in der Hauptkammer von mindestens $p = 1 \cdot 10^{-11}$ mbar und ein lokaler Targetdruck von ca. $p_{Target} \approx 1 \cdot 10^{-7}$ mbar einstellen musste, damit im Experiment eine eindeutige Teilchenzuordnung stattfinden kann.

Hierzu wurde ein neuartiger und bis dato einzigartiger Hauptrezipient entworfen und gebaut (Kap. 4.1.2). Die verbauten Materialien für die Vakuumanwendung sowie die verschiedenen Vakuumpumpen wurden daher zunächst sorgfältig betrachtet und schließlich für die unterschiedlichen Einsatzorte am Experiment ausgewählt (Kap. 4.1.3 und 4.1.4).

Das hierbei verwendete Targetpräparations-System ist ebenfalls einzigartig und hochmodular (Kap. 4.2.1). Es erlaubt die Verwendung von einer bis zu vier mehrfach differentiell gepumpten Sektionen mit einer integrierten, nanometer-genauen Steuerung von Schlitzblenden. Somit konnte der lokale Targetdruck in der Hauptkammer durch mehrere Parameter flexibel, selbst während einer laufenden Messzeit, an die jeweilige Experimentiersituation angepasst werden.

Das Zusammenspiel der vielen Einzelkomponenten konnte erstmalig in mehreren Vakuumtestreihen überprüft werden (Kap. 4.1.5). Diese Testreihen erstreckten sich über mehrere Wochen, da ein sorgfältiges Ausheizen der Apparatur unumgänglich ist. Mit unterschiedlichen Einbauten in der Vakuumkammer wurde der erreichte Enddruck unter verschiedenen Bedingungen beobachtet sowie die Gaszusammensetzung analysiert. Der Ausheizvorgang konnte hieran ebenfalls optimiert werden, sodass bereits in den Testreihen ein minimaler Gesamtdruck von $1,4 \cdot 10^{-11}$ mbar erzielt werden konnte.

Auch das Targetpräparations-System wurde in mehreren Testreihen in unterschiedlichen Ausbaustufen erprobt. Es konnten hiermit sehr gute Ergebnisse sowohl für eine maximierte Jetdichte ($\rho_{Jet} = 2,2 \cdot 10^{11} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2}$) als auch für eine niedrig eingestellte Jet-, bzw. Targetflächendichte ($\rho_{Jet} = 3,7 \cdot 10^8 \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2}$, $p_{Target} = 2,1 \cdot 10^{-7}$ mbar) erzielt werden.

Ebenso wichtig wie eine auf das Experiment angepasste Target-Präparation ist die geschickte Wahl der elektrischen und magnetischen (Spektrometer-) Felder. Da insbesondere die elektrischen Felder über ihre Geometrie und die entsprechenden angelegten Spannungen bestimmt sind, mussten diese im Vorhinein eines jeden Experiments simuliert werden.

Ab dieser Stelle wurden zwei getrennte Messreihen betrachtet: Zum einen handelt es sich um den erstmaligen Einsatz des neu gebauten COLTRIMS-Aufbaus an einer Synchrotronanlage, zum anderen um die mit dem Freie-Elektronen-Laser European XFEL durchgeführte Messreihe am endgültigen Bestimmungsort des Experimentaufbaus in seiner finalen Ausbaustufe.

Daher wurde die Entwicklung von zwei Typen Spektrometern in Kapitel 4.3 beschrieben, welche für die Messreihen entsprechend aus unterschiedlichen Feldregionen zusammengesetzt wurden. Beim Einsatz an der Synchrotronstrahlungsanlage

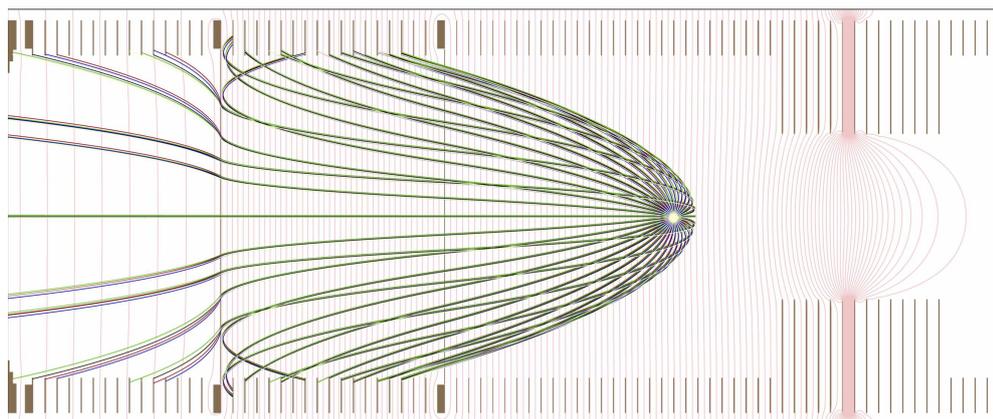


Abbildung 6.1: Simulation der Elektronentrajektorien bei Verwendung der Feldbereiche Beschleunigung, Abbremsen und Nachbeschleunigen (von rechts nach links). Der Detektor befindet sich links im Bild. Grafik erstellt von [Wel19].

SOLEIL wurde mit der COLTRIMS- Technik der ultraschnelle Dissoziationsprozess an Chlormethan untersucht. Während dieses Zerfallsprozesses entstehen hochenergetische Auger-Elektronen, welche in Koinzidenz mit verschiedenen zusammengesetzten Molekülfragmenten nachgewiesen wurden. Die Auswahl von verschiedenen Feldbereichen des Spektrometers geschah im Vorhinein durch Anfertigen einer Simulation, welche die Teilchenflugbahnen sowie deren Flugzeiten bestimmt.

Hiermit wurde folgende Konfiguration ermittelt: Zur Separation der Fragmente wurde ein entsprechend hohes Beschleunigungsfeld in der Targetregion verwendet. Auf der Detektionsseite der Ionen wurde eine elektrostatische Linse zur Ortsfokussierung sowie eine Driftstrecke eine gute Massenauflösung von etwa 1 amu erreicht werden.

Der Detektionszweig für die Elektronen wurde mit einem derzeit noch selten Verwendung findenden Abbremsfeld ausgestattet. Hiermit wurden die Elektronen gezielt verzögert, um trotz ihrer hohen Energie eine hinreichende Energieauflösung erreichen zu können (Abb. 6.1). Die Simulation der Elektronentrajektorien zeigte dabei den nur kleinen erfassten Raumwinkelbereich sowie Verzerrungen in der zu erwartenden Impulsverteilung der Elektronen. Zudem konnte die elektronenenergie- und winkelabhängige Auflösung der zu erwartenden kinetischen Energie der Elektronen berechnet werden (Kap. 4.3.3).

Da während der Messzeit am European XFEL mehrere unterschiedliche Experimente über einen wochenlangen Zeitraum durchgeführt wurden, musste das Spektrometer für diese Messreihe möglichst flexibel aufgebaut werden, indem durch Mehrfachkontaktierungen unterschiedliche Feldbereiche ohne Umbaumaßnahmen realisiert werden konnten. Da in den Messungen mit Sauerstoff als Targets substanz hohe Ladungszustände in den Molekülen zu erwarten waren, wurde das elektrische Beschleunigungsfeld der Ionen entsprechend für eine gute Trennung der Flugzeiten der verschiedenen Aufbruchkanäle berechnet.

Einleitend zu Kapitel 5 wurde zunächst die Wechselwirkung von Photonen mit Materie theoretisch dargelegt. Die zur Beschreibung von Elektronen in Molekülen wichtige Hartree-Fock-Näherung wurde anschließend in ihren Grundzügen besprochen sowie verschiedene Mechanismen von Abregungsprozessen wie dem Auger-Zerfall, Autoionisationsprozessen, Shake-Prozessen und Mehrfachionisationen schematisch beschrieben (Kap. 5.1).

In den zwei darauffolgenden Teilen sind die gewonnenen Ergebnisse der Messungen mit Chlormethan an einer Synchrotronanlage und mit Sauerstoff-Molekülen an einem Röntgen Freielektronen-Laser aufgeführt. Erstere diente zur weiteren Beobachtung des ultraschnellen Dissoziationsprozesses.

Hierbei wurden zunächst der Mechanismus dieses Zerfalls erklärt (Kap. 5.2.1). Die Grundannahme der Untersuchungsmethode beruht darauf, dass ein Auger-Elektron nach einer resonanten Molekülanregung während des Entfernens der Fragmente des Moleküls emittiert wird. Dessen kinetische Energie des Elektrons ist dabei abhängig von seinem Emissionszeitpunkt. Somit können die gemessenen Auger-Elektronen ein „Standbild“ der zeitlichen Abfolge des Dissoziationsprozesses liefern.

Bisher zu diesem Thema durchgeführte Messungen wurden in Abschnitt 5.2.1 präsentiert und erläutert. Insbesondere die bereits aus Messungen mit dem ähnlich aufgebauten Molekül HCl gewonnenen Messergebnisse von [San+16] und [Sok+05] dienten als Ideengeber für die hier durchgeführte Messreihe. Eine hieraus ersichtliche gewordene Schwierigkeit war die Selektion nach verschiedenen molekularen End- sowie Anfangszuständen anhand der aufgenommenen Messdaten, da das Molekül nach der resonanten Anregung durch das Photon über mehrere Zerfallswege verfügt. Stückweise konnte jedoch der prominente Aufbruchkanal nach resonanter Anregung $\text{Cl}2p_{3/2} \rightarrow \sigma^*$ sowie der atomare Endzustand Cl^+ , ^1D identifiziert und selektiert werden. Die energieabhängige Emissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen konnte hier im Falle des HCl-Moleküls bereits gewonnen werden und zeigte einen Übergang von einer sphärischen zu einer dipolartigen Verteilung, abhängig vom vorherrschenden Abstand der Bindungspartner des Moleküls. Diese Ergebnisse sollten im Falle des leicht veränderten Moleküls CH_3Cl nachvollzogen und ggf. Änderungen in der Zerfalldynamik beobachtet werden. Um Vergleichswerte für die Untersuchungen mit Chlormethan zu haben, wurden hierzu ebenfalls bereits veröffentlichte Ergebnisse diskutiert (Kap. 5.2.3).

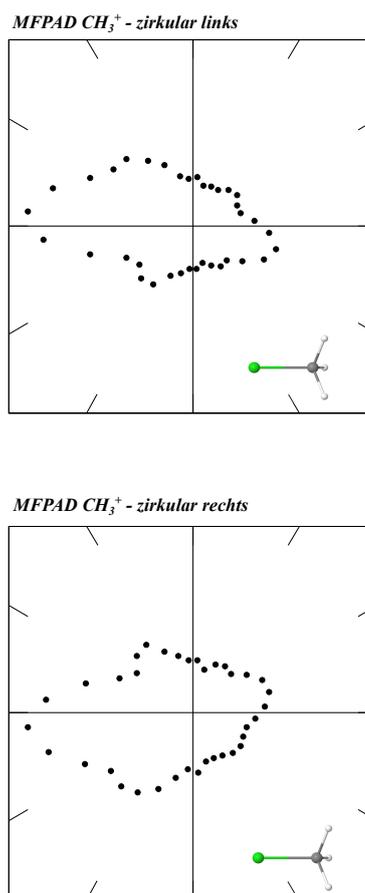


Abbildung 6.2: Photoelektronen-Zirkular-Dichroismus von CH_3^+ -Ionen.

Im Folgenden wurde eine detaillierte Beschreibung der Datenanalyse vorgenommen. Hierbei wurden die Einstellungen für die Auswertungen der Chlormethan-Messung schrittweise beschrieben (Kap. 5.2.4). Unter anderem zählte hierzu die Bestimmung des Zeitnullpunktes der Reaktion durch Ausmessen der Elektronengyrationsperiode in einer Stickstoff-Kalibrationsmessung 5.2.4 sowie einer Betrachtung der möglichen Aufbrüche in unterschiedliche Molekülfragmente im so genannten Photo-Ion-Photo-Ion-Koinzidenzspektrum.

Um eine korrekte Impulsrekonstruktion von Ionen und Elektronen zu ermöglichen, wurden Kalibrationsmessungen zur korrekten Einstellungen der Spektrometerfelder in der späteren Datenanalyse durchgeführt. Hierbei konnte das Ionen-Spektrometer mittels Anpassung an etablierte Messwerte einfach eingestellt werden, im Elektronenspektrometer kam es jedoch zu den bereits in den Simulationen erkannten Feldverzerrungen. Damit schlussendlich eine korrekte Impuls- bzw. Energieberechnung der Elektronen vorgenommen werden konnte, gelang es schließlich in mehreren Verfahrensschritten die Berechnungen entsprechend anzupassen (Kap. 5.2.4).

Um die resonante Struktur des Dissoziationsprozesses verifizieren zu können, wurden automatisierte Messungen bei variabler Photonenenergie (Scanmessung) durchgeführt. Wie sich in der späteren Analyse herausstellte, war diese Messmethode jedoch äußerst fehlerbehaftet, sodass eine nachträgliche, aufwändige Sortierung und Zuordnung der Messdaten erfolgen musste (Kap. 5.2.5).

Glücklicherweise gelangen hier die Zuordnungen, sodass eine umfassende Reproduktion und ein Vergleich der Messergebnisse mit [Kok+16], beschrieben in Kapitel 5.2.6, möglich wurde.

Die abschließende Betrachtung bestand in der Darstellung der Elektronenemissionswinkelverteilungen im molekülfesten Koordinatensystem, dessen Berechnung zunächst durchgeführt werden musste (Kap. 5.2.7). Durch die in Koinzidenz gemessenen Ionen wurde eine Selektion der Daten für einzelne Aufbrüche des CH_3Cl möglich. Da während der Messreihe die Helizität der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung gewechselt wurde, ergeben sich zwei Datensätze, welche sowohl getrennt als auch kombiniert betrachtet wurden. Bei einer getrennten Betrachtung konnte nebenbei der Zirkulardichroismus-Effekt von CH_3^+ -Ionen beobachtet werden (Abb. 6.2).

Die Einbeziehung aller aufgezeichneten Daten machte eine getrennte Betrachtung der Zerfallskanäle des Chlormethans unter Bildung eines CH_2^+ -Ions, eines Cl^+ -Ions sowie eines HCl^+ -Ions möglich. Deren Entstehung während des ultraschnellen Dissoziationsprozesses konnte mittels den zuvor durchgeführten Scanmessungen zugeordnet werden.

Teilweise erforderten die anschließenden Darstellungen der Emissionswinkel der Auger-Elektronen in unterschiedlichen Energiebereichen jedoch scharfe Einschränkungen, welche den Messbedingungen geschuldet waren. Hierunter litt schließlich die Statistik der Messdaten. Trotzdem konnten aus den Datensätzen die ersten winkelaufgelösten Emissionsspektren der Auger-Elektronen während der ultraschnellen Dissoziationsprozesses von Chlormethan erzeugt werden, deren Strukturen ausreichend gut mit den bisher beobachteten Effekten in HCl verglichen werden konnten.

Hierbei konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden: Betrachtet man niedere-energetische Auger-Elektronen, so entsprechen diese einer Emission aus einem eher molekularen System, in welchem sich die beiden Bindungspartner während des Zerfalls noch nicht weit voneinander entfernt haben. Die Winkelverteilung der Auger-Elektronen wird hier vom umgebenden Molekülpotential beeinflusst und zeigt deutliche Strukturen entlang der Bindungsachse. Entfernen sich die Bindungspartner voneinander und das Auger-Elektron wird währenddessen emittiert, so verschwinden diese Strukturen zunehmend und eine Vorzugsemissionsrichtung senkrecht zur Molekülachse wird sichtbar.

Die Analyse der Messreihe zur Untersuchung von Multiphotonen-Ionisation an Sauerstoff-Molekülen am Freielektronen-Laser European XFEL ermöglichte unter anderem die Beobachtung „hohler Moleküle“, also Systemen mit Doppelinnerschalen-Vakanzen. Die Auswertung dieser Messreihe wurde in Kapitel 5.3 gezeigt. Zunächst wurden bisherige Erkenntnisse aus Veröffentlichungen zu Doppelinnerschalen-Vakanzen („double core holes“) besprochen. Diese Zustände können überwiegend durch die sequentielle Absorption zweier Photonen entstehen, wobei die hierbei nötige Photonendichte nur von FEL-Anlagen bereit gestellt werden kann.

Da sich hier auch als Ziel gesetzt wurde, die Emissionswinkelverteilungen der Elektronen (hier Photoelektronen) von mehrfach-ionisierten Sauerstoff-Molekülen erstmalig beobachten zu können, wurde die Deutungsweise der Photoelektronenbeugung aufgezeigt (Kap. 5.3.2), welche es ermöglicht, die von der ausgesendeten Elektronenwelle erzeugte Winkelverteilung als Beugungsmuster des Molekülpotentials zu interpretieren.

Zur Betrachtung der Mehrfachionisation der Sauerstoffmoleküle wurde der Aufbruch in die Molekülfragmente (O^+ / O^{3+}) gewählt. Diese entfernen sich aufgrund ihrer Ladungen in einer Coulomb-Explosion. Hierzu wurde ein vereinfachtes Schema der verschiedenen Zerfallsschritte erstellt und hieraus ermittelt, den Ablauf durch eine PAPA-Sequenz beschreiben zu können. Bei dieser handelt es sich um die Abfolge von Photoionisation, Auger-Zerfall und erneuter Photoionisation mit Auger-Zerfall. Somit werden vier positive Ladungen im Molekül erzeugt. Das zweite Photon des XFEL wird dabei während der Dissoziation der sich Coulomb-abstoßenden Fragmente absorbiert, weshalb es sich um einen zweistufigen Prozess aus Anrege- und Abfrage-Schritt (Pump-Probe) handelt.

Es konnten somit erneut Sequenzen eines molekularen Zerfalls anhand von Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen aufgenommen werden. Diesmal allerdings während einer Coulomb-Explosion in einem molekularen System mit mehreren Ladungen, wobei die Abfrage des Zustandes durch Multiphotonen-Absorption

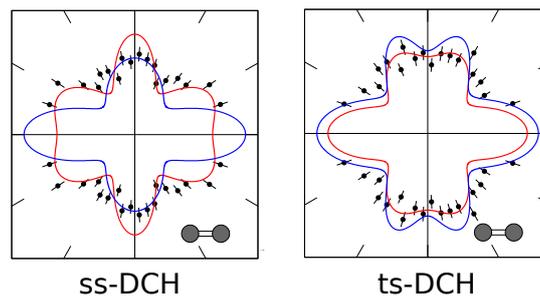


Abbildung 6.3: Elektronenemissionswinkelverteilungen der einseitigen (ss) und zweiseitigen (ts) Doppel-Innerschalen-Vakanzen (DCH).

geschehen konnte. Es handelt sich hierbei um die wahrscheinlich ersten an einem FEL aufgenommenen molekularen Elektronenemissionswinkelverteilungen, welche zusätzlich mit femtosekunden-genauer Auflösung die Abfolge eines molekularen Zerfalls darstellen.

Schlussendlich gelang zudem der Nachweis von Doppelinnerschalen-Vakanzen im Sauerstoff-Molekül nach Selektion des O^{2+}/O^{2+} -Aufbruchkanals. Hierfür konnten durch Einschränkungen in der Elektronenenergie die beiden Möglichkeiten einer zweiseitigen oder einseitigen Doppelinnerschalen-Vakanz getrennt betrachtet werden und ebenfalls erstmalig das Verhalten der Elektronenemission dieser beiden Zustände verglichen werden.

6.2 EINORDNUNG DER O_2 -MESSERGEBNISSE UND AUSBLICK

Die hier gezeigten Ergebnisse stellen zunächst deutlich die Machbarkeit der Methode der Röntgen-zwei-Photonen Photoelektronenspektroskopie als *Pump-Probe*-Prozess zur zeitaufgelösten Untersuchung der Fragmentation kleiner Moleküle in der Gasphase dar. Als besonders großer Erfolg dieser Messreihe, welcher die Leistungsfähigkeit der aufgebauten Apparatur nachdrücklich demonstriert, ist der koinzidente Nachweis von Elektronen und Ionen unter den Bedingungen eines XFEL gelungen.

Der in den vorherigen Abschnitten besprochene Zustand von Atomen und Molekülen mit Innerschalen-Vakanzen konnte hier eingehend beobachtet werden. Die verwendeten Photonen des Freie-Elektronen-Röntgenlasers des European XFEL erzeugten am verwendeten Target des Sauerstoffmoleküls innerhalb der Länge eines Photonenpulses zweimal sequentiell eine K-Schalen Vakanz im O_2 -System. Die hierdurch entstehenden, vielfältigen Möglichkeiten elektronischer Zustände sowie Abregungsmechanismen im Molekül konnten mit einfachen Mitteln und Überlegungen rekonstruiert werden.

Der Prozess zweier sich von einander entfernenden Sauerstoff-Ionen (O^+ / O^{3+}) während des Aufbrechens der Molekülbindung in einer Coulomb-Explosion, konnte dabei durch die Absorption eines zweiten Photons, welches aus dem gleichen Photonenpuls des Röntgenlasers stammt, zu verschiedenen Zeitpunkten untersucht werden. Die Information über den jeweiligen (elektronischen) Zustand zu diesen Zeitpunkten wird in den unterschiedlichen Elektronenemissionswinkelverteilungen des zweiten Photoelektrons dargestellt. Hierbei zeigt sich das Konzept der Photoelektronenbeugung als leistungsstarkes Werkzeug: Das Wellencharakter besitzende Elektron der K-Schale „startet“ im nun zweifach geladenen Ionen und wird am Potential des einfach geladenen Nachbarions gebeugt. Im Molekülsystem betrachtet, zeigt die Winkelverteilung der Photoelektronen zum jeweiligen Zeitpunkt der Coulomb-Explosion das Interferenzbild aus direkter und am Nachbarion gebeugter Welle. Das zweite Photoelektron, welches zu einem Zeitpunkt, wenige Femtosekunden nach dem vorangegangenen Ionisationsprozess emittiert wurde, „beleuchtet“ somit diesen Zeitpunkt.

Im untersuchten (O^+ / O^{3+})-Endzustand konnten zwar ansatzweise ss-DCH beobachtet werden, jedoch war kein Vergleich mit den ts-DCH möglich. Vermutlich

geschieht der zweite Auger-Zerfall der PAPA-Sequenz sehr schnell, sodass keine Ladungsumverteilungen im Molekül möglich sind.

Trotzdem konnten die Möglichkeiten, welche mit einer präzise erzeugten Innerschalen-Vakanz in Verbindung mit Multiphoton-Absorptionsprozessen zur Verfügung stehen, deutlich gemacht werden. Um eine eingehendere Beobachtung solcher Zustände vorzunehmen, wäre dies eventuell durch eine anderweitige Anregung des Targetmoleküls gegeben. Hierbei könnte z.B. der pump-Schritt durch die Verwendung eines optischen Lasers erfolgen. Höhere Ladungszustände, welche auch durch Variationen der Pulslänge des XFEL bzw. dessen Intensität erreicht werden können, zeigen längere Lebenszeiten für K-Vakanzen [You+10]. Hierdurch könnte eine präzisere Bestimmung der Auger-Lebensdauer und damit verbunden ein Ausschluss dieser Effekte, deutlichere Signaturen anderer Beiträge ermöglichen [Fan+10; Fan+12].

Zudem steht die Analyse weiterer Aufbrüche (siehe Abb. 5.45) derzeit noch aus. Ebenso konnte der angesprochene *chemical shift* (siehe oben, [Lab+11]) (noch) nicht beobachtet werden, da die Energieauflösung des Elektronen-Zweiges des Spektrometers (ca. 50 meV) grenzwertig für die Beobachtung solch kleiner Effekte ausgelegt war. Um hiervon eine Beobachtung durchführen zu können, müsste das Experiment im Allgemeinen, im Speziellen aber das Spektrometer, auf solch hohe Elektronenauflösung weiterentwickelt und optimiert werden.

Weitere technische Umbauten und Erweiterungen stehen zudem für die kommende Messzeit mit dem REMI-Aufbau am SQS-Instrument an. Durch den Einbau von neuen Fokussierspiegeln im Strahlrohr werden sich andere Abstände ergeben. Die teilbaren Helmholtzspulen werden dann unverzichtbar sein und müssen entsprechend getestet werden. Strahleingangsseitig muss daher die Einheit für differentielles Pumpen überarbeitet werden. Für weiterführende Experimente wird zudem eine Abänderung der Spektrometergeometrie von Nöten sein.

Nach Fertigstellung des im Nebenraum befindlichen optischen Femtosekundenlasers, kann dieser zusätzlich im Experiment verwendet werden. Hauptsächlich muss hierbei der kombinierte und synchronisierte Betrieb von optischem Laser und XFEL erprobt werden. Dazu muss auch eine Finalisierung der Einkopplungs-Sektion für den optischen Laser vorgenommen werden, welche direkt in Kombination mit einer differentiellen Pumpstufe einhergehen soll (s. Kap. 4.1.4).

Die optischen Laserpulse sollen rechtwinklig hinter den Fokussierspiegeln eingekoppelt und anschließend coaxial zum Röntgenstrahl geführt werden. Die zeitliche Differenz zwischen XFEL und optischem Laser ist hierbei flexibel einstellbar und wird nach Durchlaufen der Wechselwirkungszone mittels Diagnose-Einheiten möglichst exakt nachvollzogen werden. Eine technische Herausforderung wird hierbei sicherlich die präzise Fokussierung auf die Wechselwirkungszone sowie die mechanische Stabilität werden, da selbst kleinste Vibrationen, bspw. durch verbaute Pumpen, eine Instabilität des optischen Lasers zur Folge haben.

Durch die Verwendung des optischen Lasers erhofft man sich eine präzise kontrollierbare Dynamik bzw. Anregung eines Quantensystems, welche schließlich mit einem zeitversetzt eingestrahnten Röntgenpuls abgefragt werden kann [SSo3].

Als finale Ausbaustufe des [SQS](#)-Instruments steht zudem noch die Verwendung von zwei Experimenten in Reihe an einem Strahlrohr aus. Dies ist möglich, da die Fokussierung der Röntgenstrahlen so entworfen wurde, dass zwei hintereinander liegende Foki entstehen (Kap. [3.2.2](#)), wodurch zwei Experimentierkammern gleichzeitig betrieben werden können.

Die erstmalige Verwendung der [COLTRIMS](#)-Messmethode am Freie-Elektronen-Röntgenlaser European [XFEL](#) zur dynamischen Untersuchung molekularer Zerfallsprozesse, dargestellt durch Photoelektronenemissionswinkelverteilungen in Femtosekunden-Auflösung mittels Photoelektronen-Beugung nach sequentieller zwei-Photonen K-Schalen-Photoionisation, bereitet den Weg für eine Vielzahl weiterführender Experimente in der Atom- und Molekülphysik. Es wurde bereits jetzt gezeigt, dass mit der zur Verfügung stehenden Photonenzahl, Multiphotonenprozesse jetzt auch in ihrer Dynamik auf extrem kurzen Zeitskalen beobachtet werden können. Die nun am European [XFEL](#) beheimatete Technik des [COLTRIMS](#)-Reaktionsmikroskops ermöglicht es schon heute, dass bereits ein Photonenpuls als Anregung (*pump*-Schritt) sowie zur Abfrage (*probe*-Schritt) eines molekularen Systems dienen kann.

ANHANG

DETAILS ZUR TECHNISCHEN VORBEREITUNG

A.1 DETAILS ZUM ENTWURF DER HELMHOLTZSPULEN

Um möglichst viel Arbeitsbereich an der Vakuumkammer zu haben, wurde eine Spulengröße von $\varnothing=1,65$ m vorgesehen, was einen Radius und somit einen Spulenabstand von 825 mm ergibt. Damit die Geometrien möglichst eingehalten werden, besteht der Grundrahmen der Spule aus einem konventionellen Aluminium Vierkant-Rohr (30 mm x 50 mm x 2 mm) welches in zwei Hälften auf den entsprechenden Außenradius von ca. 750 mm gebogen wurde. Diese beiden Hälften konnten nun bequem miteinander verschweißt oder verschraubt werden. Die eigentlichen stromdurchflossenen Leiter bestehen aus handelsüblichem Kupferrohr (10 mm x 1 mm) welches PVC-ummantelt ist (WICU-Rohr). Das Außenmaß dieses Rohres beträgt 13 mm. Es ist in 15 Windungen in der Anordnung 3 x 5 Stk. um den Aluminium-Grundrahmen gebogen. Damit hier die Anordnung der Rohre erhalten bleibt, wurden Führungshilfen konstruiert, welche die Rohre entlang des Grundrahmens sowohl im richtigen Radius führen, als auch in ihrer Position fixieren (siehe Abb. A.1).

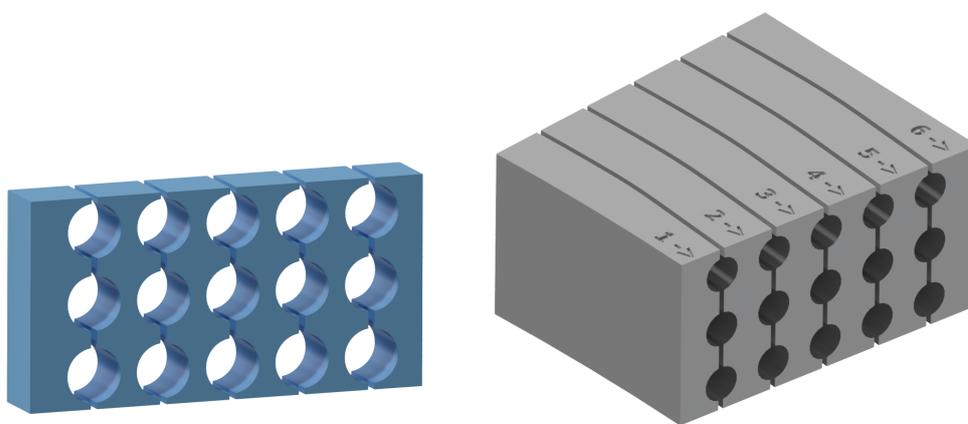


Abbildung A.1: Führungshilfen für die wassergekühlten Helmholtz-Spulen. **Links** die einfache Variante, **rechts** die Führungshilfe, welche an der Position der Spulenkupplung verbaut wird und bei Biegen der Rohre die entsprechenden Radien vorsieht, sodass die Rohre zusammengeführt werden können.

Die Herstellung dieser Teile erfolgte bequem aus dem 3D-Drucker des Instituts, da der hier verwendete PLA¹-Kunststoff für diese Anwendung vollkommen ausreichend ist. Bewusst wurde erneut auf die Verwendung des isolierten Kupferrohres gesetzt, da bei hohen Strömen eine deutliche Erwärmung durch den Strom-Wärmeverlust stattfindet und einfache Wasserkühlung der Spulen so ermöglicht werden kann.

Ein erster Versuch der Platzierung dieser im CAD ist in Abb. [A.2](#) zu sehen.

¹ PLA: Abkürzung für Polyactide. Synthetische Polymere, welche zur Gruppe der Polyester gehören. Diese kommen oftmals in 3D-Druckern als Filament zum Einsatz, da es sich um Thermoplasten handelt, welche sich unter Wärmezufuhr gut verformen lassen. Im Druckkopf eines 3D-Druckers wird das PLA extrudiert.

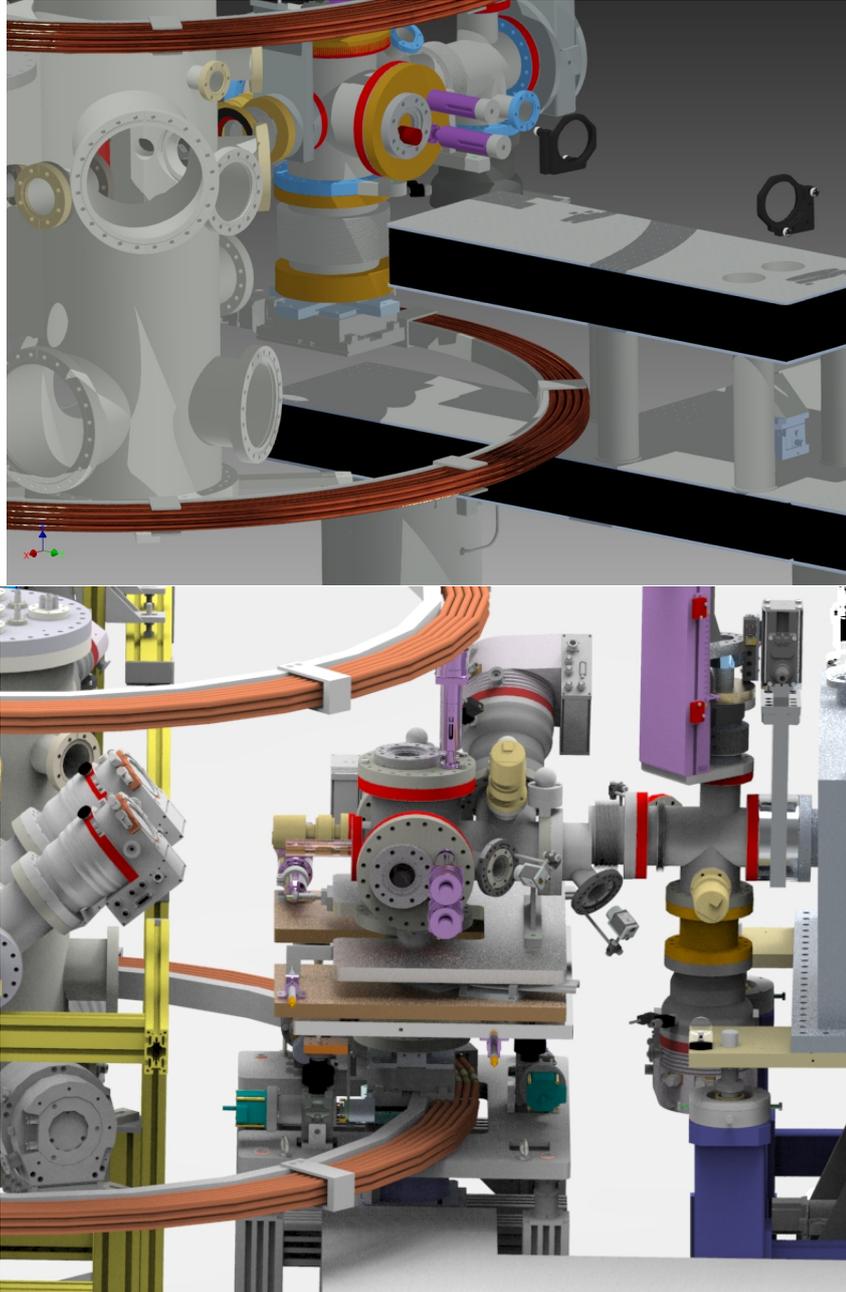


Abbildung A.2: Im CAD bereits ersichtliche Probleme mit der Positionierung der unteren Helmholtzspule. **Oben:** mögliche Platzierung am Lasertisch, **unten:** Kollision der Spule mit dem Spiegelhalter, welcher in der oberen Abbildung nicht dargestellt wurde. Gut zu erkennen ist die Notwendigkeit, die untere Spule möglichst abnehm- und teilbar zu machen.

Da es sich bei dem COLTRIMS-Aufbau an der Beamline SQS um ein auswechselbares Experiment handelt, musste die ausladende Helmholtzspule demnach zwangsweise so entworfen werden, dass sie aus zwei Hälften bestehend um das Gestell des Lasertisches und der Spiegelhalterung herum gelegt werden kann. Um dies zu ermöglichen benötigt man einen Steckverbinder, welcher sowohl den elektrischen Kontakt für max. 300 A herstellen kann, als auch das Kühlwasser des jeweiligen Rohres miteinander verbindet. Da eine solche Lösung kommerziell nicht erhältlich ist, wurde ein entsprechender Stecker konstruiert (Abb. A.3). Es wurde bei der Konstruktion besonderes Augenmerk auf die einfache Ausführung und Herstellung geachtet, da der Stecker verständlicherweise in 30-facher Anzahl in der Spule verbaut werden muss. Diese Strom- und Wasserkupplung besteht aus einem inneren Stecker mit zwei O-Ringen welcher für den Durchfluss des Kühlwassers sorgt, sowie einer äußeren Hülse, welche unter genügend Anpressdruck auf das Gegenstück den elektrischen Kontakt herstellt.

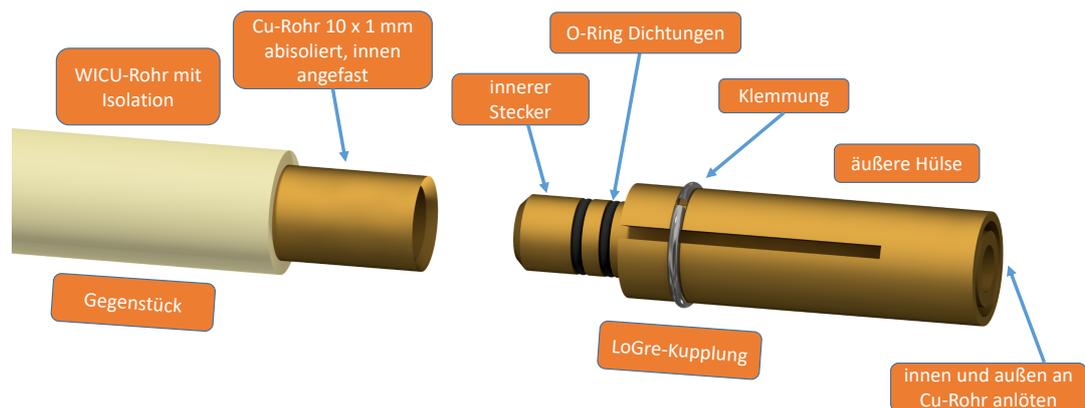


Abbildung A.3: Skizze des speziell für diese Spule entwickelten Steckers (rechts im Bild) und dem entsprechenden Gegenstück (links im Bild).

Der Kupplungsteil muss lediglich an einer Seite an das 10 x 1 mm Cu-Rohr innen und außen angelötet werden - das Gegenstück benötigt lediglich eine innere Fase. Die Tests mit einem Prototyp dieses Modells verliefen vielversprechend - allerdings wäre die Fertigung in großen Stückzahlen in der hauseigenen Werkstatt sehr aufwändig geworden. Auf Nachfrage beim Hersteller Stäubli/Multi-Contact konnte uns eine Lösung angeboten werden.

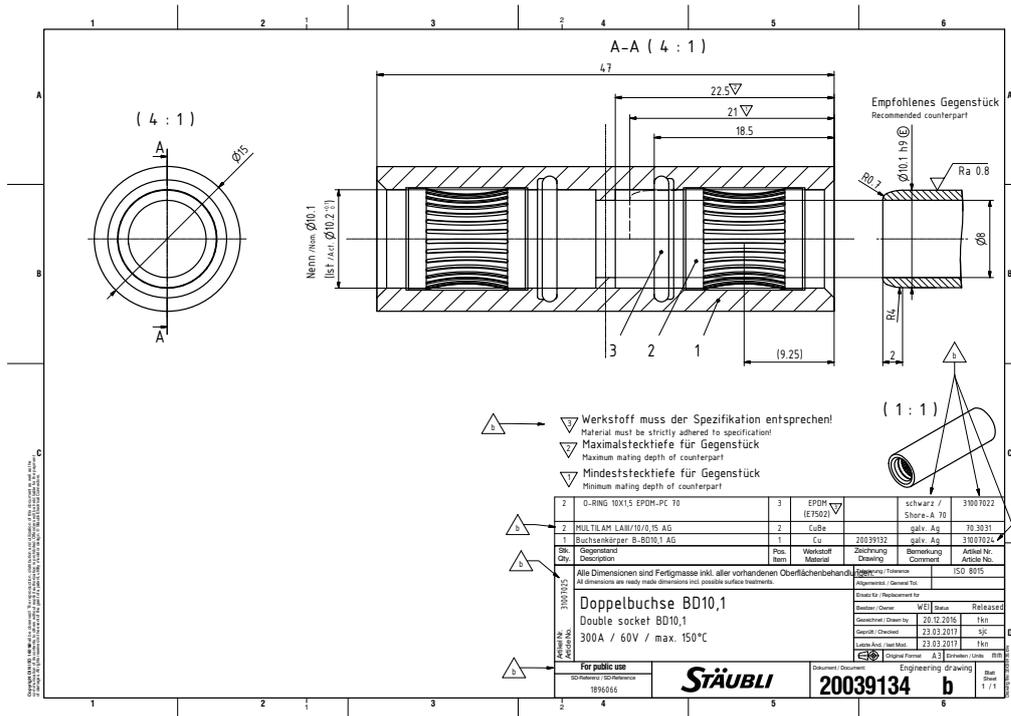


Abbildung A.4: Fertigungszeichnung einer kommerziellen Lösung zur Kontaktierung der Helmholtzspulen der Firma Stäubli.

Hauptgrund für die Entscheidung eine industriell gefertigte Kupplung zu benutzen, war die sicherere Verbindung des elektrischen Kontaktes durch die Verwendung von Lamellen-Kontakten. Die nun verwendete Doppelbuchse hat außerdem den Vorteil, dass sie leicht entfernbar ist und keine Lötarbeiten nötig sind, welche zu einer möglichen Deformation des Kupferrohres führen könnten.

Für die Verbindung beider Spulenhälften musste nun auch ein Verschlussmechanismus einhergehend mit einer exakten Halterung der insgesamt 15 Rohre gebaut werden. Die Führung der Rohre muss an der Steckverbindung entsprechend so ausgelegt werden, dass auf der Länge der verwendeten Doppelbuchse das Rohr keine Krümmung mehr aufweist und eine lineare Steckverbindung ermöglicht werden kann. Hierfür wurde mittels 3D-Druck eine Rohrführung mit den zwei entsprechenden Biegeradien konstruiert (siehe rechts in Abb. A.1) sodass der ursprüngliche Radius der Spule nicht verändert werden musste. Um die auftretenden Kräfte beim Verbinden der Spulenhälften aufzubringen und die Verbindung verriegeln zu können, wurde ein System mit zwei Schubstangenspannern erdacht.

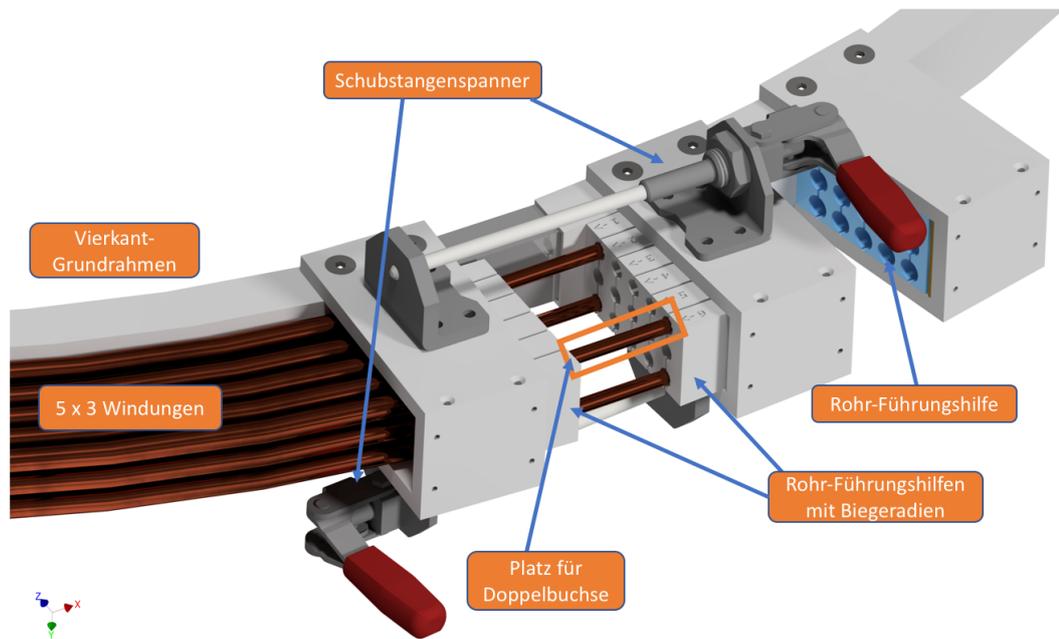


Abbildung A.5: Modell der teilbaren Helmholtzspule am Steckverbinder. Mittig ist der Freiraum zu erkennen, an welchem die Doppelbuchse für die Wasser- und Stromkupplung platziert werden kann. Rohrführungen und Schubstangenspanner sorgen für eine korrekte Positionierung der insgesamt 15 Rohrhälften.

Abbildung A.5 zeigt die fertige Konstruktion der Verbindungsstelle der zwei Spulenhälften. Die finale Umsetzung dieser Konstruktion bedurfte einiger Arbeitszeit, weshalb sie für die erste Messperiode noch nicht zur Verfügung stand. Hingegen wurden hierfür die noch nicht teilbaren Spulen verwendet und die entsprechenden Halterungen für differentielle Pumpstufen an der SQS-Beamline entfernt und nach dem Positionieren des COLTRIMS-Experimentes wieder angebaut.

A.2 PID-REGLER

Im Folgenden soll kurz die Funktionsweise eines Proportional-Integral-Differential-Reglers (PID) erläutert werden. Diese Art Regler ist häufig in technischen Anlagen verbaut, welche selbsttätig physikalische Größen auch bei Störungseinflüssen so beeinflussen, dass der Prozess entsprechend der eingestellten Parameter geregelt wird. Das Schema eines allgemeinen Standardregelkreis ist in Abb. A.6 dargestellt.

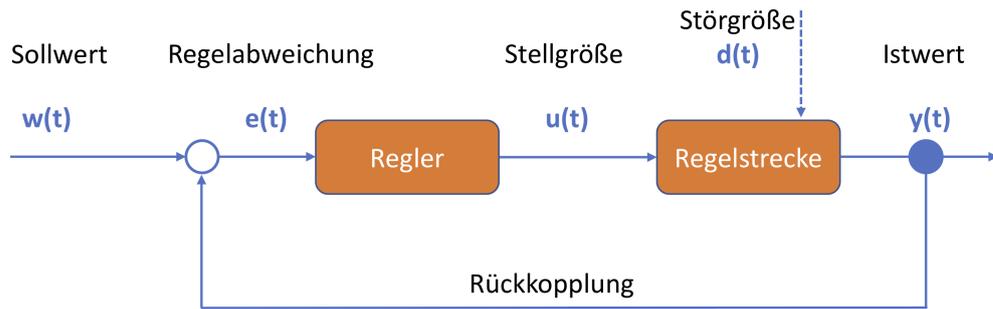


Abbildung A.6: Schaltbild eines Standardregelkreises. Der Sollwert $w(t)$ wird auch als Führungsgröße, sowie der Istwert $y(t)$ als Regelgröße bezeichnet.

Im Allgemeinen wird in einem solchen Regelkreis der Istwert mit dem Sollwert und verglichen und an den Regler gegeben. Hieraus ergibt sich die Regelabweichung. Es ist somit: $e(t) = y(t) - w(t)$. Unter Zuhilfenahme weiterer Parameter (z.B. der PID-Parameter) bildet der Regler die entsprechende Stellgröße $u(t)$ welche oft auch als Sprungantwort bezeichnet wird.

Im Proportionalteil des Reglers ist die Stellgröße (Ausgangssignal) $u(t)$ proportional zur Regelabweichung (Eingangssignal) $e(t)$. Der Proportionalitätsfaktor wird mit K_P als Verstärkung bezeichnet. Es gilt also:

$$P - \text{Regler} : u_P(t) = K_P \cdot e(t) \quad (\text{A.1})$$

Je größer die Regelabweichung ist, desto größer ist auch die Stellgröße. Somit berücksichtigt der P-Regler nur die gegenwärtigen Regelabweichungen!

Im Integralteil des Reglers wird die zeitliche Abweichung des Eingangssignals berücksichtigt. Die Stellgröße wird mit der sogenannten Nachstellzeit T_N gewichtet. Es ergibt sich:

$$I - \text{Regler} : u_I(t) = \frac{1}{T_N} \int_0^t e(\tau) d\tau \quad (\text{A.2})$$

Für dessen Verstärkung gilt: $K_I = \frac{1}{T_N}$.

Es werden hier alle Regelabweichungen integriert, bis diese nicht mehr existieren. In diesen Abschnitt gehen also die vergangenen Regelungen ein.

Im Differenzierer hingegen wird lediglich die zeitliche Änderung der Regelabweichung - also deren Geschwindigkeit berücksichtigt, nicht jedoch deren Wert. Er verhindert somit, dass sich künftig zu große Regelabweichungen einstellen können. Hierbei ist T_V die sogenannte Vorhaltzeit:

$$D - \text{Regler} : u_D(t) = T_V \cdot \frac{d}{dt} e(t) \quad (\text{A.3})$$

Seine Verstärkung ergibt sich direkt aus: $K_D = T_V \cdot \delta(t)$. Beispielhaft ist dies in Abb. A.7 dargestellt.

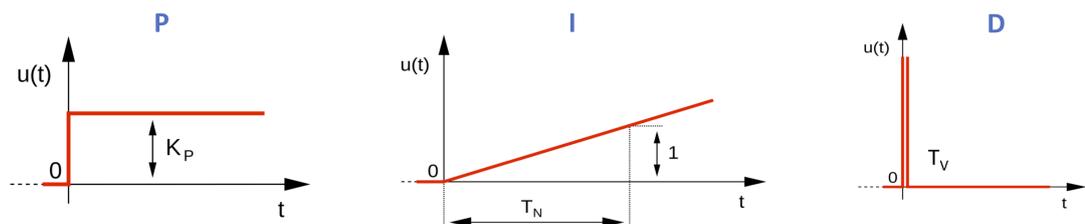


Abbildung A.7: Stellgrößen (Ausgangssignale) $u(t)$ der Regler-Sektionen (idealisiert). Links: Proportionalanteil, Mitte: Integralanteil, rechts: Differentialanteil [Wik].

Werden diese drei Regler entsprechend in Parallelstruktur kombiniert betrieben, ergibt sich der zusammengesetzte Ausdruck für die Stellgröße:

$$u_{PID}(t) = K_P \left[e(t) + \frac{1}{T_N} \int_0^t e(\tau) d\tau + T_V \frac{d}{dt} e(t) \right] \quad (\text{A.4})$$

Im idealisierten Prozessdiagramm ergibt sich schließlich der in Abbildung A.8 dargestellte Verlauf eines PID-Regelkreises.

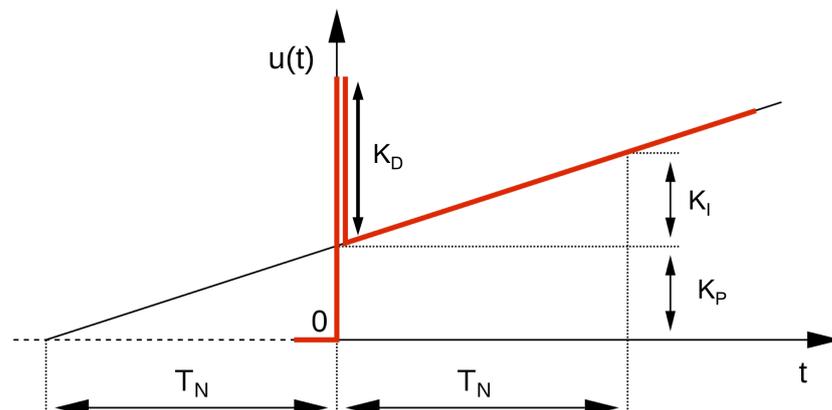


Abbildung A.8: Stellgröße $u(t)$ eines idealen PID-Reglers. Frei nach [Wik].

A.3 AUSHEIZEN MIT DEM SHC 4000

Wie bereits erwähnt, stellten die Anforderungen an das extrem gute Vakuum im Hauptrezipienten einen zentralen Bestandteil des Experiments und dieser Arbeit dar. Um den angestrebten Enddruck von ca. $1 \cdot 10^{-11}$ mbar in der Targetkammer nach einer typischen Vorbereitungszeit von ca. 2 Wochen erreichen zu können, ist ein kontrollierter und gleichmäßiger Ausheizvorgang der Vakuumkomponenten von Nöten (siehe insbes. Kap. 4.1.5). Die hierfür nötige Ausheizprozedur beruht auf jahrelangen Erfahrungswerten der Frankfurter Atomphysik-Gruppe. Daher werden typischerweise Glasfaser-ummantelte Heizbänder mit einer Heizleistung von ca. 100 W/m, 230 V Wechselspannung und einer maximalen Temperatur von 400 °C verwendet. Diese haben neben der kostengünstigen Anschaffung auch den

Vorteil, dass sie sehr einfach an die verschiedensten Vakuumbauteile angebracht werden können. Je nach gewünschter Heizleistung können sie in unterschiedlicher Anzahl befestigt werden. Bisher wurden diese mittels Schutzkontakt-Stecker an einem Phasenanschnittsdimmer betrieben, um deren Leistung bzw. maximale Temperatur zu begrenzen. Für die Vorbereitungen und die Vakuumtests des neuen XFEL-Experimentaufbaus sollte jedoch eine stabilere, genauere, komfortablere und auch fernsteuerbare Lösung gefunden werden.

Da kommerzielle Produkte oft nur nach Kundenwunsch gebaut werden und sich hieraus ein großes System für eine festgelegte Anzahl Heizbänder ergeben hätte, wurde die Entwicklung eines Gerätes selbst in Angriff genommen. Voraussetzungen für die Umsetzung waren:

- Verwendbarkeit der bisherigen Heizbänder (ca. 100 W/m, Schuko-Stecker)
- PID-Steuerung mit automatischen Parametern
- Verwendung kostengünstiger Typ-K Temperatursensoren
- über PC-Schnittstelle fernsteuerbar (RS-485)
- keine mechanischen Bauteile (Lüfter, Relais)
- gute Bedienbarkeit und Übersichtlichkeit
- handliches Format und einfache Platzierung überall an verschiedenen Experimentteilen

Dies führte zum Bau des Heizcontrollers *SHC 4000*. Kernstück dieses bildet der PID-Regler *Wachendorff UR3274*.

Dieser erhält die Messwerte der aktuellen Temperatur über einen handelsüblichen Typ-K-Sensor (Widerstandsthermometer). Der Regelausgang des PID-Reglers steuert ein Solid-State-Relais² an. Dieses schaltet die Netzeingangsspannung des Gerätes (230 VAC) über einen Schalter (zur einfachen Abschaltung) und einer automatischen Sicherung direkt zum Ausgang für das Heizband durch. Das Gerät ist zweikanalig aufgebaut und kann zwei getrennte Heizkreise mit jeweils max. 1000 W betreiben. Die Regelung der Ausgangsleistung zur Temperaturstabilisierung geschieht also lediglich durch zeitweises Ein- und Ausschalten der Spannung. Die hierfür nötigen Parameter dieses PID-Prozesses kann der Regler selbst mittels der „Autotune-Funktion“ ermitteln. Damit der Regler des Gerätes optimal auf den Ausheizvorgang einer Vakuumapparatur eingestellt werden kann, sind in Tab. A.1 die wichtigsten Einstellungen zusammengefasst.

² Solid-State-Relais (kurz: SSR) sind Relais auf Halbleiterbasis. Ähnlich wie mechanische Relais können sie große Ströme und Spannungen schalten. Allerdings besitzen sie keine beweglichen Bauelemente wie Spulen oder Federn und sind daher verschleißfrei und für hohe Schaltzyklen ausgelegt.

| Parameter - Nummer | Name | typ. Wert für SHC 4000 | Funktion |
|--------------------|---------|------------------------|--|
| 1 | c.out | c.SSr | Regelausgang auf Solid-State-Relais |
| 2 | Sen. | tc.K | Sensor-Typ K |
| 5 | uP.L.S. | 200 | Oberer Grenzwert Sollwert in °C |
| 22 | o.Po.L. | 100 | Leistungsbegrenzung am Ausgang in % |
| 46 | tunE | Auto | PID-Parameter werden bei Gerätestart und Änderung des Sollwertes automatisch berechnet |
| 47 | S.d.tu. | 10 | Abweichung in zehntel Grad Celsius zwischen Soll- und Istwert, ab welcher die PID-Parameter neu berechnet werden |
| 49 | Au.NA. | En.St. | speichert die letzten Regelparameter bei Spannungsverlust oder Sensorverlust |
| 57 | SL.Ad. | 0-255 | Slave-Adresse für die Kommunikation über RS485 |

Tabelle A.1: Die wichtigsten Parameter des Wachendorff U3274 im SHC 4000

A.4 SMTS-9A

Ein wichtiger Teil in der Positionierung und Strahlführung bei Synchrotronexperimenten ist die Verwendung von Kollimator-Blenden. Diese bestehen meistens aus vier unter 90° angeordneten Plättchen aus Metall (Aluminium, Edelstahl, Tantal) welche einzeln an je einer mechanischen Vakuum-Lineardurchführung angebracht sind. Diese werden in einem Vakuum 6-Wege Kreuz montiert und können so den Photonenstrahl radial beschneiden. Wichtig ist jedoch meist nicht die räumliche Begrenzung des Primärstrahls sondern das Abhalten von Streulicht. Dieses um den Primärstrahl befindliche Streulicht ist räumlich wesentlich ausgedehnter und könnte daher an Target-nahen Bauteilen wie Lochblenden auftreffen und störende Sekundärelektronen auslösen. Die exakte Position des Photonenstrahls und insbesondere des Streulichtes um diesen herum ist entlang der Strahlachse nicht sehr gut bekannt. Daher müssen die Kollimator-Blenden während des Strahlbetriebs nacheinander jeweils in den Strahl hineingefahren werden und auf einem Diagnose-Element (z.B. Leuchtschirm mit Kamera, Wavefront-Sensor) die Auswirkung beobachtet werden. Da dies im Falle des Experiments an einem XFEL ferngesteuert passieren musste, wurde hierfür eine entsprechend motorisierte Lösung entwickelt.

Die vier eigentlich handbetriebenen Lineardurchführungen wurden mit Schrittmotoren und einer entsprechenden Ankopplung versehen. Vorgabe für die Ansteuerung der Schrittmotoren war jedoch, dass eine bestimmte Position reproduzierbar angefahren gekonnt werden musste. Demnach musste jeder einzelne Schritt, welchen der Schrittmotor tätigt, „mitgezählt“ werden. Da kommerzielle Schrittmotorsteuerungen entweder nicht genügend Kanäle hatten, die Motorströme zu gering dimensioniert waren, eine Steuerung meistens nur mit einem kompletten PC-System möglich war und nicht genügend Flexibilität für mögliche Abänderungen bestanden, wurde die Erstellung eines solchen Steuerungssystems selbst durchgeführt.

Als Rahmenbedingungen wurden, ähnlich zur Entwicklung des SHC 4000, die kompakte Bauform, die sehr einfache, auf den Aufgabenfall angepasste Bedienung und Übersichtlichkeit, sowie die Möglichkeit der Erweiterung angesetzt.

Mit dem kompakten 3HE halb-19-Zoll Gerät SMTS-9A konnten diese Anforderungen erfüllt werden (siehe Blockschaltbild A.9). Die Steuerung erfolgt über einen Arduino-due-Mikrokontroller, dessen Programmierung selbst vorgenommen wurde. Im Gerät befindliche Taster geben über digitale Pulldown-Eingänge einen Befehl an den Mikrokontroller. Dieser schaltet nun für einen kurzen Moment (einige ms) den entsprechenden Digitalausgang auf den Logikpegel. Dies ist das Oszillator-Signal (auch Clock-Signal genannt), welches vom Schrittmotortreiber als einen Schritt interpretiert wird. Das Signal wird von diesem auf die angelegte Spannung des Netzteils verstärkt und an den Motor weitergegeben, welcher den Schritt ausführt. Die verwendete Schrittmotor-Karte Tiny-Step II kann mit 24 V aus einem Netzteil einen entsprechenden Motor mit bis zu 2,25 A Maximalstrom ansteuern. Die Anzahl der Schritte (Oszillationen) werden vom Programm mitgezählt und können einfach in eine entsprechende Längeneinheit umgerechnet und auf dem Display ausgegeben werden. Über einen ADC-Eingang kann der eingestellte Spannungswert eines Potentiometers eingelesen werden, welcher den Abstand der Oszillationen und somit die Drehgeschwindigkeit des Motors bestimmt. Der Schrittmotortreiber selbst kann, wenn gewünscht, die eingehenden Oszillator-Pulse nochmals unterteilen, und somit die vom Motor vorgegebene Schrittweite verkleinern, sodass sehr langsame und ruckelfreie Bewegungen durchgeführt werden können (Mikro-Steps). Schrittmotoren verfügen üblicherweise über 200 Schritte/Umdrehung - also $1,8^\circ$ Schrittweite. Diese 200 Schritte können nun über die Mikroschritt-Einstellungen weiter verfeinert werden - allerdings kann hierdurch die Positionsgenauigkeit nicht erhöht werden. Die Mikroschritt-Einstellung wird einmalig auf der Treiberkarte eingestellt. Über die Betätigung des Mode-Tasters am Gerät kann zwischen einer Einzelsteuerung der Motoren oder der paarweisen, simultanen Steuerung umgeschaltet werden. Hiermit kann dann eine horizontale sowie vertikale Größe eines durch die Kollimator-Blenden gebildeten Schlitzes bzw. Rechtecks eingestellt werden, sowie dessen horizontale und vertikale Position verstellt werden.

Arduino ist eine Soft- und Hardwareplattform zur einfachen Programmierung von Mikrocontrollern. Das Eingangs-Ausgangs-Bord besitzt analoge und digitale Ein- und Ausgänge, die Programmierung erfolgt über eine C++-ähnliche Programmiersprache.

A.5 CHAMBER MOVER 344

Die positiven Erfahrungen mit der Schrittmotorsteuerung über den Mikroprozessor Arduino-due sollten nun auch bei einem etwas größer dimensionierten Objekt eingesetzt werden. Die Notwendigkeit der fernsteuerbaren Bedienung ei-

nes COLTRIMS-Experimentes an einer Beamline ist nicht nur an einem XFEL nötig, sondern auch bei Synchrotron-Beamlines mit harter Röntgenstrahlung.

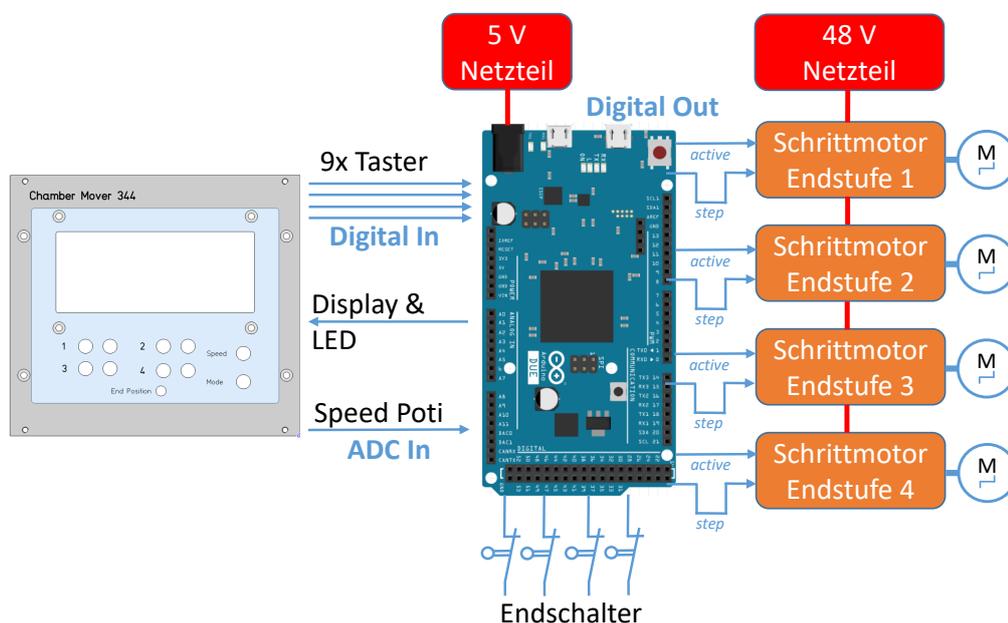


Abbildung A.9: Aufbau des Chamber Mover 344. Links dargestellt ist die Bedieneinheit mit Display und Tastern, welche als „Fernsteuerung“ über eine Kabelverlängerung bedient werden kann. In der Mitte das E-/A- Board des Arduino Due, rechts sind schematisch die Schrittmotoren und deren Endstufen dargestellt, welche mit den entsprechenden Signalen angesprochen werden. Der SMTS-9A ist sehr ähnlich aufgebaut - lediglich die Schrittmotorkomponenten sind anders dimensioniert. Siehe auch [A.3](#)

Daher wurde als Vorbereitung für das Experiment am European XFEL, bei welchem eine komplett motorisierte Plattform verwendet werden soll, eine motorisierte Höhenverstellung entworfen werden. Diese sollte aus vier von Schrittmotoren angetriebenen Gewindespindeln bestehen, welche an den Aluminiumprofilen des Kammerbodens befestigt werden können (siehe Abb. [A.10](#)). Hierfür wurde der Bau von Trapezgewindespindeln mit Schneckengetriebe in Auftrag gegeben. Diese wurden nach Kundenauftrag komplett in Edelstahl und Aluminium gefertigt. Durch die Gewindeuntersetzung von 24:1 ergibt sich bei einer Umdrehung der Antriebswelle ein Hub von 0,25 mm. Durch die Verwendung des Getriebes ergibt sich unter anderem die nötige Präzision in der Höheneinstellung des Experimentaufbaus. Der wenige Millimeter im Fokuspunkt messende Jet soll mit dem μm -Photonenstrahl zur Überlappung gebracht werden. Außerdem kann die Position ohne einen vom Schrittmotor bereitgestellten Haltestrom fixiert werden. Die Trapezgewindespindel, an deren Unterseite der Stellfuß montiert ist, ermöglicht außerdem hohe Traglasten. Damit Verkippungen von wenigen Grad um die Quer- und Längsachse ermöglicht werden können (einige Beamlines sind gegenüber dem Untergrund ansteigend), wurden zudem Ausgleichsplatten mit Axialgelenklagern entworfen.

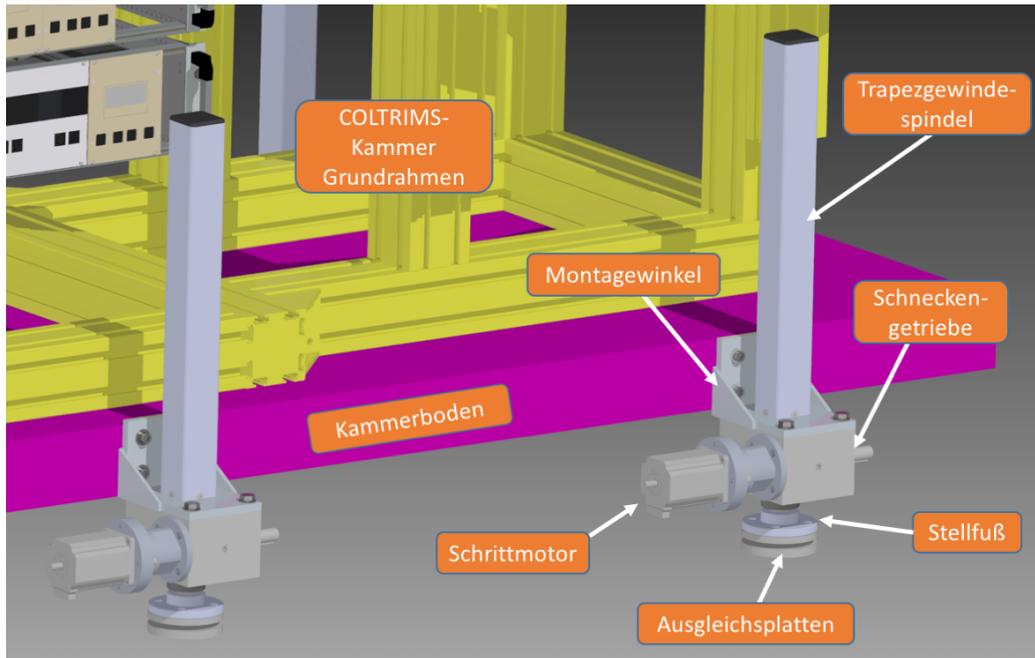


Abbildung A.10: 3D-Modell des Kammerbodens mit Gewindespindeln und Schrittmotoren. Der Kammerboden (lila eingefärbt) besteht in Wirklichkeit aus den gleichen Aluminium-Profilen wie der Grundrahmen.

Für die Motorisierung wurde ein entsprechend groß dimensionierter Schrittmotor verwendet. Hier kam ein Motor mit einem max. Drehmoment von 2 Nm bei 500 U/min zum Einsatz. Dieser wird mit 48 V betrieben und benötigt bis zu 4 A. Die Ansteuerung dieser Motoren wurde ebenfalls nach der Idee des *SMTS-9A* im Eigenbau entworfen. Das Gerät *Chamber Mover 344* verfügt über eine ähnliche Software für den Mikrokontroller Arduino-due. Die Bedieneinheit mit Tastern und Display für die Positionsanzeige ist hierbei als „Fernsteuerung“ ausgeführt und per langem Kabel an die Schrittmotor-Endstufen *LAM DS10* angeschlossen.

Das aus vier Füßen bestehende Komplettsystem wurde am bereits bestehenden Reise-Experimentaufbau verbaut und auf einer Messzeit im April 2018 an ES-RF in Grenoble erfolgreich getestet. Somit konnten wertvolle Erfahrungen in der Mikrometer-genauen Positionierung eines ca. 1 to. wiegenden COLTRIMS-Experiments gesammelt werden.

A.6 STEUERUNG WEITERER PERIPHERIE-GERÄTE

Einzelne technische Daten zu den Geräten finden sich auch in den Tabellen [A.2](#) und [A.3](#).

A.6.1 Vakuumpumpen PFEIFFER HiPACE

Die insgesamt zwölf an der Apparatur verbauten Turbomolekularpumpen bedurften ebenfalls einer Steuerung und Überwachung aus der Entfernung. Die wichtigsten Parameter der Pfeiffer HiPace-Pumpen sollten über einen PC von beliebiger Stelle aus überwacht werden können. Dies sind z.B. die aktuelle Rotordrehzahl, die Strom-

aufnahme, der Fehlerstatus sowie Temperaturen von Motor, Rotor und Lagern. Außerdem sollten auch Parameter gesetzt werden können, wie z.B. eine Absenkung der Rotordrehzahl sowie das Ein- und Ausschalten. Die von uns verbauten Pfeiffer-Pumpen der HiPace-Serie haben ein externes, im Rack verbautes Netzteil (*TPS*), welches die Pumpe mit einer Gleichspannung (je nach Typ 24 V oder 48 V) versorgt. Die entsprechende Antriebselektronik mit Frequenzwandler (*TC*) ist an der Pumpe selbst angebracht. Davon unabhängig werden die von der Pumpe ausgelesenen Parameter über einen separaten Daten-Bus (RS-485) gesendet. Diese Daten können nun wahlweise mit einer Display-Controller Einheit (*DCU*) ausgelesen werden oder mittels eines Konverters über den USB-Bus eines PC verbunden werden. Hierbei ist wichtig, dass jede Pumpe im RS-485 Bus eine unterschiedliche Bus-Adresse besitzt (1-255). Das USB-Interface (FTDI-Chip) erstellt am PC zunächst eine virtuelle serielle Schnittstelle (COM-Port mit RS232). Mittels eines handelsüblichen RS232-RS485 Konverters können nun die differentiellen Signale der Pfeiffer-Pumpen bequem mit der Software *PVTurboViewer* ausgelesen und die entsprechenden Parameter verwaltet werden.

A.6.2 HV-Detektor- und Spektrometerspannungsversorgung

Die an den Detektoren sowie dem Spektrometer anliegenden Hochspannungen von bis zu ± 4 kV werden mittels hochpräziser HV-Netzgeräte erzeugt. Hier kommen die Geräte NHS 6040x von iseg zum Einsatz. Diese sind 6-kanalig aufgebaut und in nur einem NIM-Modul (1/12 NIM-Kassette) untergebracht. Die bis zu 2 mA pro Kanal liefernden Geräte sind besonders gut für Detektorspannungsversorgungen geeignet, da sie zum einen einen sehr kleinen Ripple³ von < 10 mV besitzen und zum anderen über die *Enable-Kill*-Funktion verfügen, welche den jeweiligen Kanal schon bei einem sehr kurz anliegendem Kurzschlussstrom automatisch abschaltet. Die im Experiment verbauten Geräte sind voll digital aufgebaut und können sowohl über den USB- als auch den CAN⁴-Bus gesteuert werden. Der Betrieb über den USB-Bus am PC geschieht sehr benutzerfreundlich über eine virtuelle Serielle Schnittstelle.

Diese Möglichkeit des Fernsteuerns ist von großer Wichtigkeit für die Einstellung des Experiments am European XFEL, denn nur im laufenden Messbetrieb mit in der Reaktionskammer befindlichem Gasjet und Röntgenlicht können die Signale der Detektoren optimal eingestellt werden. Um die volle Dynamik von Detektor, Verstärker und Digitizer auszunutzen zu können (siehe auch Kap. 2.6), muss hierbei die korrekte Spannungseinstellung gefunden werden. Ebenso können die Spektrometerspannungen optimiert werden. Durch Toleranzen in den Längen des Spektrometers sowie Ungenauigkeiten der Widerstände kommt es zu Abweichungen in den einzelnen Sektionen des elektrischen Feldes. Dies kann zur Folge haben, dass ein Detektor räumlich nicht optimal mit der zu erwartenden Verteilung von Ionen oder Elektronen „ausgeleuchtet“ werden kann. Durch Nachstellen der Spektrometerspannungen

³ Ripplestrom: „überlagerter Wechselstrom“

⁴ CAN-Bus: Controller Area Network. Ein von Bosch und Intel gemeinsam entwickeltes, serielles Bus-System, welches zu den Feldbussen gehört. Oft wird es heutzutage im Automobilbau eingesetzt.

im laufenden Experimentierbetrieb mittels der ferngesteuerten HV-Netzteile kann die optimale Ausnutzung der Detektorfläche jedoch eingestellt werden.

A.6.3 Netzteile für Helmholtzspulen

Wie bereits erwähnt, müssen die gemessenen Elektronenverteilungen auf die Detektorfläche mittels der anliegenden elektrischen Felder des Spektrometers, allerdings auch durch das im Experiment verwendete Magnetfeld, optimal eingestellt werden. Dieses sollte also ebenfalls aus der Ferne bei laufendem Betrieb einstellbar sein. Als Spannungsquelle dienen hierbei zwei Hochstrom-Gleichspannungsnetzteile, welche über eine Schnittstellen-Interface-Karte sowohl per Ethernet als auch RS485 angesteuert werden können. Die verwendeten delta Elektronika Netzteile besitzen einen maximalen Ausgangsstrom von 150 A bei max. 50 V. Durch Parallelschaltung dieser Netzteile können so Ströme von bis zu 300 A an die Helmholtzspulen angelegt werden. Durch den eingebauten Master-/Slave-Modus muss nur die Kommunikation mit dem Master-Gerät erfolgen - das Slave-Gerät wird dann automatisch mitgesteuert.

Damit derart große Ströme übertragen werden, muss auf die richtige Dimensionierung der Anschlusskabel geachtet werden. Der nötige Leitungsquerschnitt für eine Gleichstromversorgung berechnet sich aus:

$$A = \frac{2 \cdot L \cdot I}{\kappa \cdot \Delta u} \quad (\text{A.5})$$

Hierbei ist A der einfache Leiterquerschnitt in $[\text{mm}^2]$, L die Leiterlänge $[\text{m}]$, κ $[\frac{\text{S}}{\text{m}}]$ die elektrische Leitfähigkeit des Leiters ($\text{Cu} = 58 \cdot 10^6 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ bzw. $58 \frac{\text{m}}{\Omega \cdot \text{mm}^2}$) und Δu $[\text{V}]$ der maximal zulässige Spannungsabfall.

Nimmt man eine Kabellänge von 10 m, einen Strom von 300 A und einen typischen Spannungsabfall von 3 % bei 50 V Betriebsspannung in einem Kupferleiter an, ergibt sich ein nötiger Kabelquerschnitt von $A = 71,4 \text{ mm}^2$.

Ebenso sollte die Dimensionierung VDE-konform sein. Die VDE 0298 T4 06/13 zur Belastbarkeit von Leitungen mit Nennspannungen bis 1000 V und von wärmebeständigen Leitungen sieht bei einadrigen Leitungen, frei in Luft verlegt und PVC-isoliert einen Leitungs-Nenn-Querschnitt bei 292 A von 95 mm^2 vor.

A.7 TABELLE MIT GERÄTEN

Im Folgenden sind einige in dieser Arbeit verwendeten Geräte aufgelistet und deren wichtige Spezifikationen aufgeführt.

| Hersteller | Typenbezeichnung | Gerät | Sektion | siehe Kap. | Verwendungszweck | Spezifikationen |
|------------------|-------------------|----------------------------------|----------|------------|--|--|
| SAF Wärmetechnik | KMT-HT-B530 | Heizschlange | alle | A.3 | Ausheizen | Leistung: ca. 130W/m, Schutzleitergeflecht aus Glasseide |
| Wachendorf | UR3274 | PID-Regler | alle | A.3 | Ausheizen, Temp. Stabilisierung Jet-Zuleitung | SSR-Ausgang, Typ-K Eingang |
| Eigenbau | SHC 4000 | Heiz-Controller | alle | A.3 | Ausheizen | 2-kanalig, 2x 400W Ausgangsleistung, Schuko-Ausgang |
| Roentdek | JetCon 2000 | Heiz-Controller | Jet | 4.2 | Temp. Stabilisierung Jet-Zuleitung | DC-Eingang, DC-Ausgang, ext. Netzteil |
| LakeShore | 335 | Kryostat-Controller | Jet | 4.2 | Temp. Stabilisierung des Kryostatadapters | mit USB, Gegenheizung integriert |
| LakeShore | DT-670B-SD | Silizium-Dioden Temperaturfühler | Düse | 4.2 | Präzisionsmessung der Düsentemperatur | Messabweichung $\pm 0,5$ K (2 K - 300 K) |
| McAllister | MB1500 | XYZ-Manipulator | Jet | 4.2 | Positionierung der Düse relativ zu den Skimmern. | mit Tilt-Funktion! Z-Travel: 2", X/Y-Travel: 1" |
| Janis | ST-400 UHV | He-Durchfluss Kryostat | Jet | 4.2 | stabile Kühlung- und Heizung der Düsensektion | Temperaturbereich 2 K - 500 K, 1" Kalkopf |
| SmarAct | SLC-1720 | Piezo-Linear-Actuator | Jet | 4.2 | räumliche Beschneidung des Jets | mit optoelektronischem Encoder, Genauigkeit.... |
| Pfeiffer | QM6220 PrismaPlus | Quadrupol-Massenspektrometer | Jetdumpp | 4.1.5 | Bestimmung der Zusammensetzung des Gasjets, Dichtebestimmung | Offene Ionenquelle, bis Masse 300 amu |

Tabelle A.2: Tabelle mit Geräten und Typenbezeichnungen der im Experiment verbaute Komponenten. (Teil 1)

| Hersteller | Typenbezeichnung | Gerät | Sektion | siehe Kap. | Verwendungszweck | Spezifikationen |
|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------|------------|--|--|
| VAT | Mini-UHV-Gate DN ₄₀ CF | Vakuumschieber | Strahl | 4.1 | pneumatisches Ventil mit Fenster (Borosilikat) | ausheizbarer Lagemelder bis 200°C, 24 VDC |
| Eigenbau | SMTS-9A | Schrittmotor-Steuerung | Strahl | A.4 | Betrieb der motorisieren Kollimatorblenden | „Schrittzähler“ |
| DESK | 074 000 o B | NIM-Überrahmen | Elektronik | A.6 | Spannungsversorgung aller NIM-Geräte | 300 W Netzteil ($\pm 6V$ 16A, $\pm 12V$ 3A, $\pm 24V$ 2,5A) |
| iseg | NHS 6040x-K1 | HV - Netzteil | Elektronik | A.6 | Detektor- und Spektrometer HV-Versorgung, 6 Kanäle | max. 4 kV, 2 mA pro Kanal, SHV-Stecker |
| Delta Elektronika | DEo861 | Hochstrom-Netzteil | Elektronik | A.6 | Spannungsversorgung Helmholtzspulen | jew. 150 A max., 50 V max., Master-Slave Betrieb, Ethernet |
| Roentdek | FAMP6 | schneller Vorverstärker (NIM) | Elektronik | 2.6.2 | Verstärkung von Detektorsignalen | bis zu 200 MHz Bandbreite |
| Roentdek | MixA | NIM-Signalsplitter | Elektronik | 2.6.2 | Detektorsignal-Verteilung nach FAMP | 8-Kanalig mit 3 Ausgängen pro Kanal |
| isel | | Schrittmotor | Beam | A.4 | Kollimatorblenden-Motorisierung | |
| mechapro | Tiny-Step II | Schrittmotor-Endstufe | Beam | A.4 | für SMTS-9A | max. 35 V / 2,25 A |
| Eigenbau | Chamber Mover 344 | Schrittmotor-Steuerung | Plattform | A.5 | Ansteuerungs-System für Schrittmotoren | mit Kabelfernbedienung |
| LAM | DS10 | Schrittmotor-Endstufe | Plattform | A.5 | Chamber Mover 344 | max. 50 V / 5,6 A, Logikeingang 3 V - 28 V |
| Fluro | GX10T/XY | Axial-Gelenklager | Plattform | A.5 | Verkippen der Experimentierkammer | |

Tabelle A.3: Tabelle mit Geräten und Typenbezeichnungen der im Experiment verbauten Komponenten. (Teil 2)

IMPULS-KORREKTURFUNKTIONEN

Hier befindet sich eine Übersicht über die ermittelten Funktionen zur winkelabhängigen Impuls-Korrektur ($\cos(\theta)$) der Elektronenimpulse mit Helium. Es wurden fünf Datenreihen mit den Photonenenergien 211 eV, 206 eV, 204 eV, 202 eV, 200 eV aufgenommen. Die Bindungsenergie des He 1s- Elektrons beträgt 24,6 eV. Die Ermittlung der Datenpunkte geschah durch durch 100 Schnitte mit anschließender Gauß-Anpassung zur Bestimmung des Maximums. Verweis zu Abschnitt 5.2.4.

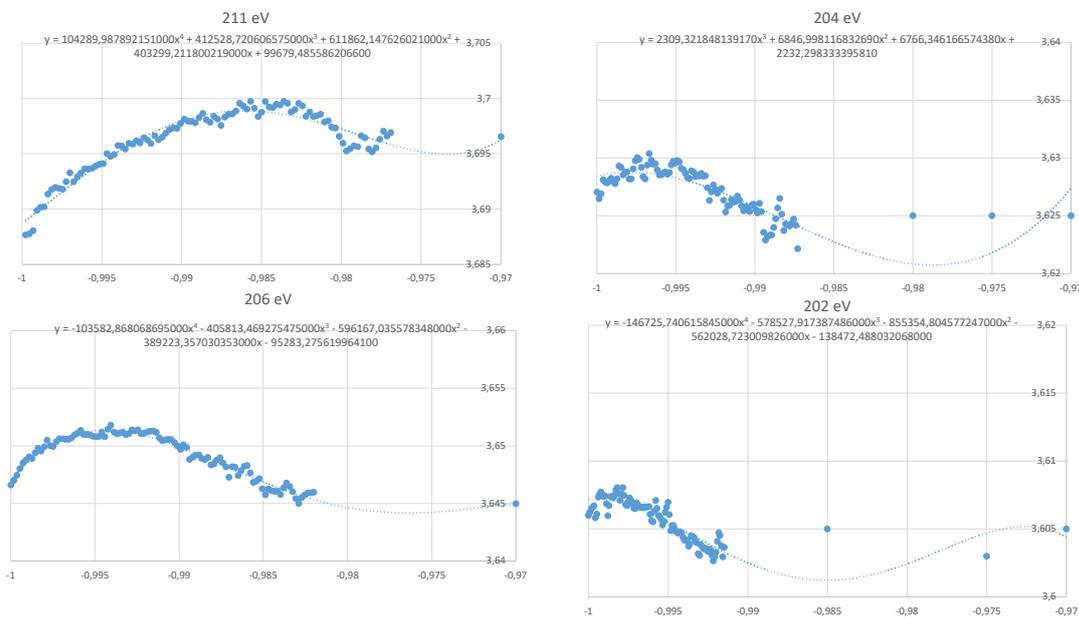


Abbildung B.1: Berechnete Korrekturfunktionen für negativen $\cos(\theta)$ -Winkelbereich bei verschiedenen Photonenenergien. Die Kalibrationsmessungen fanden mit Helium als Targetgas statt.

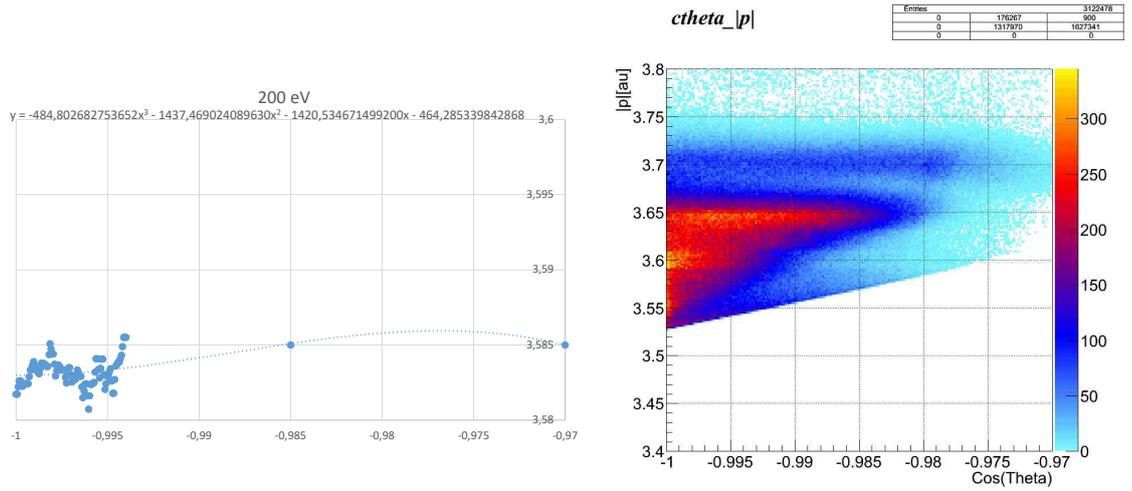


Abbildung B.2: Weitere Korrekturfunktion des negativen $\cos(\theta)$ -Winkelbereiches (links) sowie das unter Verwendung aller Funktionen korrigierte Impulsspektrum der Elektronen (rechts).

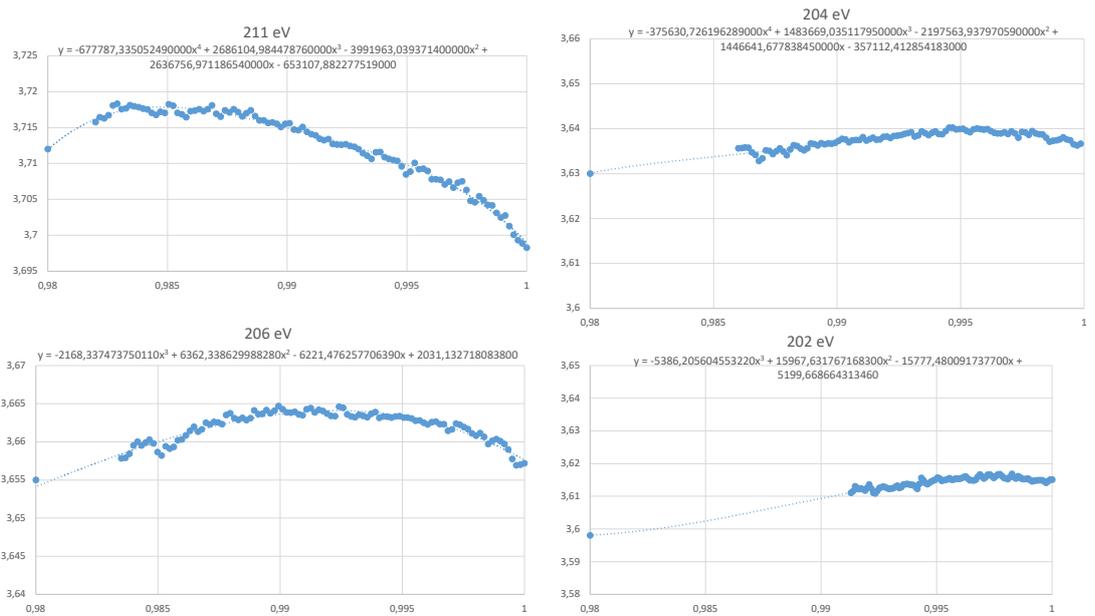


Abbildung B.3: Berechnete Korrekturfunktionen für positiven $\cos(\theta)$ -Winkelbereich bei verschiedenen Photonenenergien. Helium-Kalibrationsmessung.

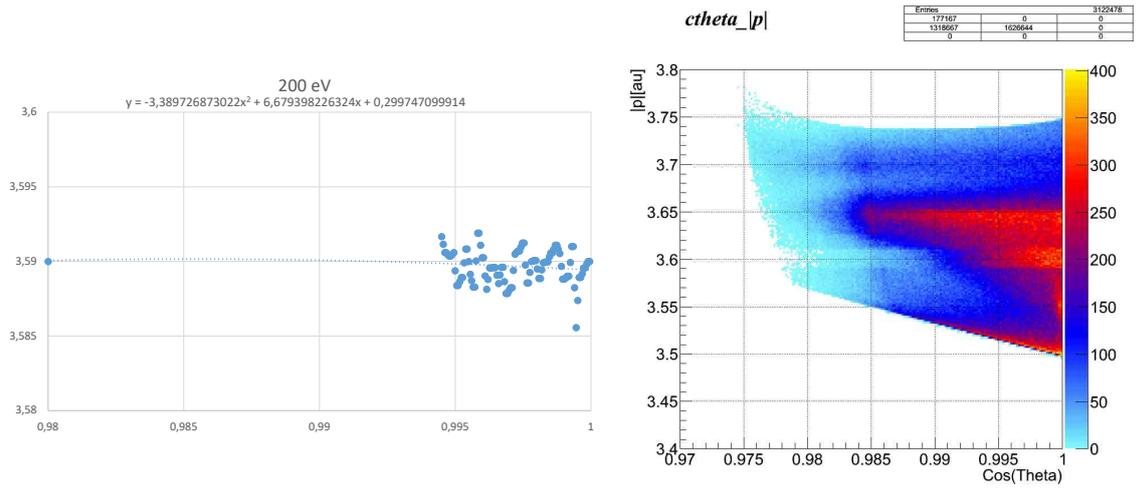


Abbildung B.4: Weitere Korrekturfunktion des positiven $\cos(\theta)$ -Winkelbereiches (**links**) sowie das unter Verwendung aller Funktionen korrigierte Impulsspektrum der Elektronen (**rechts**).

CHLORMETHAN-MESSUNG

Folgende Elektronenenergien bei verschiedenen ionischen Aufbruchkanälen ergeben sich zusätzlich bei nicht getrennter Sortierung nach negativen und positiven z-Impulsen der Elektronen. Vergleiche Kap. 5.2.6.

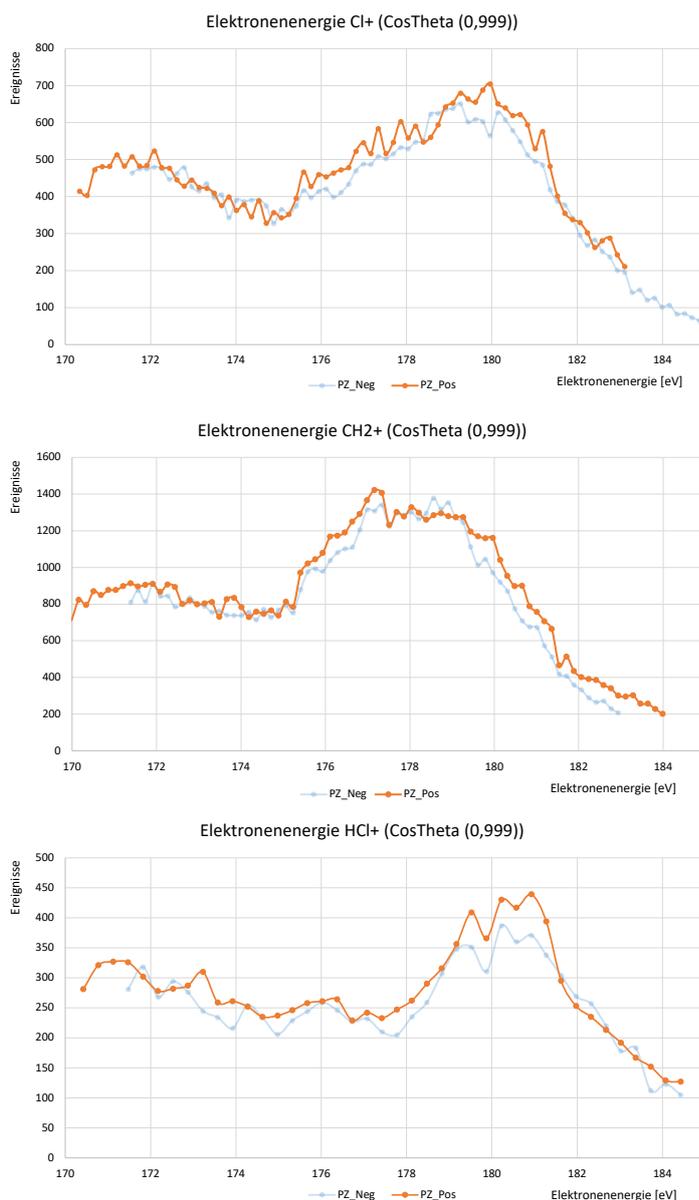


Abbildung C.1: Elektronenenergien unterschiedlicher Aufbruchkanäle, sowohl für negative als auch positive Elektronen z-Impulse.

Ein weiterer Vergleich der gemessenen Elektronenenergien aller Zerfallskanäle mit den Ergebnissen von [Kok+16] ist hier für alle z-Impulse der Elektronen aufgetragen.

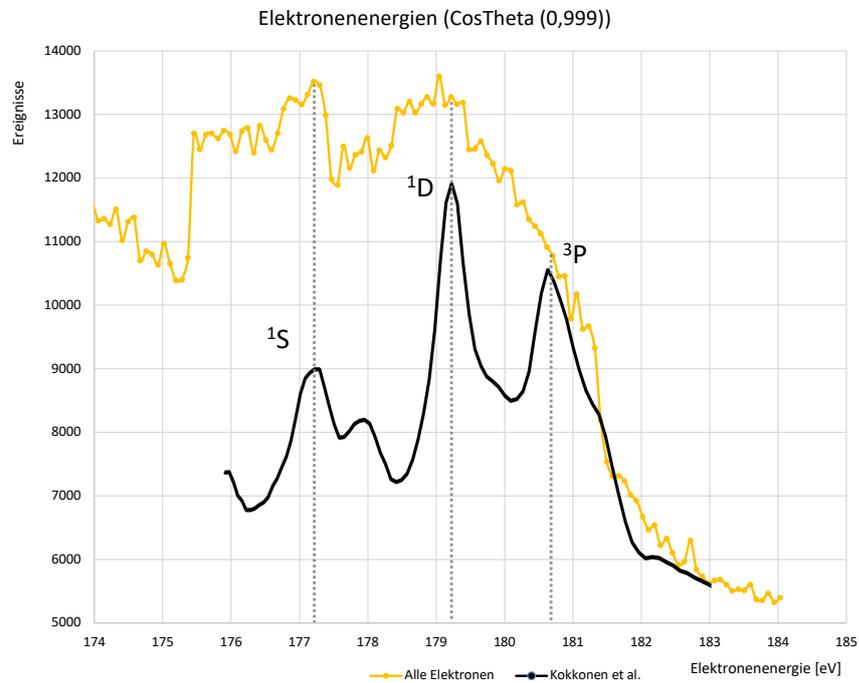


Abbildung C.2: Gemessene Elektronenenergien aller Zerfallskanäle. Sowohl negative als als positive z-Impulsbeiträge wurden zur Darstellung verwendet.

LITERATUR

- [Alt13] M. Altarelli. „The European X-ray Free- Electron Laser Facility in Hamburg“. In: European XFEL GmbH. 2013 (siehe S. 77).
- [Alt+07] Massimo Altarelli, Reinhard Brinkmann, Majed Chergui und Winfried Decking et al. *The European X-Ray Free-Electron Laser, Technical design report*. Techn. Ber. European XFEL, 2007 (siehe S. 82).
- [Ama+12] J. Amann u. a. „Demonstration of self-seeding in a hard-X-ray free-electron laser“. In: *Nature Photonics* 6.10 (2012), S. 693–698 (siehe S. 79).
- [AS65] H. Ashkenas und F.S. Sherman. „The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels“. In: *Rarefied Gas Dyn.* 2 (1965) (siehe S. 30).
- [Aug25] P. Auger. „Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X“. In: *Comptes rendus* 180 (1925), S. 65 –68 (siehe S. 17, 162).
- [Bao+08] Zhuo Bao, Reinhold F Fink, Oksana Travnikova, Denis Ceolin, Svante Svensson und Maria Novella Piancastelli. „Detailed theoretical and experimental description of normal Auger decay in O₂“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 41.12 (2008), S. 125101 (siehe S. 227, 237, 244).
- [Bar+12] M. Barr, K.M. O'Donnell, A. Fahy, W. Allison und P.C. Dastoor. „A desktop supersonic free-jet beam source for a scanning helium microscope (SHeM)“. In: *Meas. Sci. Technol* 23 (2012) (siehe S. 31).
- [Bau15] T. Bauer. „Koinzidente Photoelektronenspektroskopie an Kuprat -Hochtemperatursupraleitern“. Diss. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2015 (siehe S. 56).
- [Bau+17] T. M. Baumann, A. De Fanis, P. Grychtol, M. Ilchen, T. Mazza, Y. Ovcharenko, H. Zhang, P. Ziolkowski und M. Meyer. „The Small Quantum Systems - SQS Instrument at the European X-Ray Free Electron Laser“. In: European XFEL GmbH. 2017 (siehe S. 81, 82).
- [Ber13] Wolfgang Bergmann. *Werkstofftechnik 1*. Carl Hanser Verlag, 2013 (siehe S. 98).
- [Bj97] O. Björneholm, S. Sundin, S. Svensson, R. R. T. Marinho, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov und H. Ågren. „Femtosecond Dissociation of Core-Excited HCl Monitored by Frequency Detuning“. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) (siehe S. 178).
- [BC85] R. Bonifacio und F. Casagrande. „The Superradiant regime of a free elektron laser“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 239 (1985), S. 36–42 (siehe S. 74).
- [BPN84] R. Bonifacio, C. Pellegrini und L. M. Narducci. „Collective instabilities and high- gain regime in a free electron laser.“ In: *Opt. Commun.* 50 (1984) (siehe S. 74).

- [BJ90] B. H. Bransden und C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. 1. Aufl. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1990 (siehe S. 156).
- [Bri+71] J. P. Briand, P. Chevallier, M. Tavernier und J. P. Rozet. „Observation of K Hypersatellites and KL Satellites in the X-Ray Spectrum of Doubly K-Ionized Gallium“. In: *Phys. Rev. Lett.* 27.12 (1971) (siehe S. 218).
- [Ced+86] L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, A. Sgamellotti und J. Schirmer. „On double vacancies in the core“. In: *J. Chem. Phys.* 85.11 (1986), S. 6513–6523 (siehe S. 219).
- [Ced+87] L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, A. Sgamellotti und J. Schirmer. „Double vacancies in the core of benzene“. In: *J. Chem. Phys.* 86.4 (1987), S. 2168–2175 (siehe S. 219, 244).
- [CT20] Sorbonne Université Laboratoire de Chimie Théorique. *Orbimol-Website*. März 2020. URL: <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml> (siehe S. 171).
- [CRE06] W. Christen, K. Rademann und U. Even. „Efficient cooling in supersonic jet expansions of supercritical fluids CO and CO₂“. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006) (siehe S. 29).
- [Cla04] James A. Clarke. *The Science and Technology of Undulators and Wigglers*. Oxford University Press, 2004 (siehe S. 59, 67, 68).
- [CSAV] Heidelberg Copyright 1998 Spektrum Akademischer Verlag. *Lexikon der Physik, Farbstofflaser*. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/farbstofflaser/4771> (siehe S. 165).
- [Cry+10] James P. Cryan u. a. „Auger Electron Angular Distribution of Double Core-Hole States in the Molecular Reference Frame“. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) (siehe S. 12, 246).
- [Dav+00] J. A. Davies, R. E. Continetti, D. W. Chandler und C. C. Hayden. „Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Angular Distributions Probed during Photodissociation of NO₂“. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) (siehe S. 167, 169).
- [Dea+77] D. A. G. Deacon, L. R. Elias, J. M. J. Madey, G. J. Ramian, H. A. Schwettman und T. I. Smith. „First Operation of a Free-Electron Laser“. In: *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977) (siehe S. 72).
- [DES11] Ph. V. Demekhin, A. Ehresmann und V. L. Sukhorukov. „Single center method: A computational tool for ionization and electronic excitation studies of molecules“. In: *J. Chem. Phys.* 134.2 (2011) (siehe S. 236, 247).
- [Dem+07] Ph. V. Demekhin, D. V. Omel’yanenko, B. M. Lagutin, V. L. Sukhorukov, A. Werner L. and Ehresmann, K.-H. Schartner und H. Schmoranzler. „Investigation of photoionization and photodissociation of an oxygen molecule by the method of coupled differential equations“. In: *Optics and Spectroscopy* 102.318 (2007) (siehe S. 236, 247).
- [Dem10] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. 4. Aufl. Heidelberg: Springer, 2010 (siehe S. 155–157, 165).

- [Dem13] W. Demtröder. *Molekülphysik*. 2. Aufl. München: Oldenbourg, 2013 (siehe S. 28, 29, 158, 159).
- [DF87] W. Demtröder und H.J. Foth. „Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen“. In: *Phys. Blätter* 43.1 (1987) (siehe S. 29, 30).
- [DES20] Webthema der Woche: Röntgen DESY Expo2000. *Wilhelm Conrad Röntgen und die Entdeckung der X-Strahlen*. 2020. URL: https://www.desy.de/expo2000/deutsch/dhtmlbrowser/webthemen/05_roentgen/roentgen_druck.htm (siehe S. 5).
- [Des] *Desy Photon Science*. 2020. URL: https://photon-science.desy.de/research/students__teaching/primers/synchrotron_radiation/index_eng.html (siehe S. 60, 65, 69, 73).
- [DSD76] Dan Dill, Jon Siegel und J.L. Dehmer. „Spectral variation of fixed-molecule photoelectron angular distributions“. In: *J. Chem. Phys.* 65 (1976) (siehe S. 229).
- [Dom01] Wilhelm Domke. *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. Cornelsen-Velhagen & Klasing, 2001 (siehe S. 98).
- [Dör+00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshammer und H. Schmidt-Böcking. „Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics“. In: *Phys. Rep.* 330.95 (2000) (siehe S. 15, 32).
- [Dör+04] R. Dörner u. a. „Double ionization by one and many photons“. In: *Rad. Phys. Chem.* 70.191 (2004) (siehe S. 161).
- [Dou+11] G. Doumy u. a. „Nonlinear Atomic Response to Intense Ultrashort X Rays“. In: *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) (siehe S. 218).
- [Eid20] D. Eidemüller. *Als die Welt durchsichtig wurde*. 2020. URL: <https://www.spektrum.de/news/entdeckung-der-roentgenstrahlen/1715798> (siehe S. 7).
- [Emm+10] P. Emma u. a. „First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser“. In: *Nature Photonics* 4.9 (2010) (siehe S. 74).
- [Fan+10] L. Fang u. a. „Double Core-Hole Production in N₂: Beating the Auger Clock“. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) (siehe S. 227, 257).
- [Fan+12] L. Fang u. a. „Multiphoton Ionization as a clock to Reveal Molecular Dynamics with Intense Short X-ray Free Electron Laser Pulses“. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) (siehe S. 12, 227, 257).
- [Feh+18] K. Fehre u. a. „Absolute ion detection efficiencies of microchannel plates and funnel microchannel plates for multi-coincidence detection“. In: *Rev. Sci. Instr.* 89.045112 (2018) (siehe S. 43).
- [Feh+19] K. Fehre u. a. „Link between Photoelectron Circular Dichroism and Fragmentation Channel in Strong Field Ionization“. In: *J. Phys. Chem. A* 123 (2019) (siehe S. 208).
- [Fei+00] R. Feifel u. a. „Observation of a Continuum-Continuum Interference Hole in Ultrafast Dissociating Core-Excited Molecules“. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) (siehe S. 172).

- [Fel+97] J. Feldhaus, E. L. Saldin, J. R. Schneider, E. A. Schneidmiller und M. V. Yurkov. „Possible application of X-ray optical elements for reducing the spectral bandwidth of an X-ray SASE FEL“. In: *Optics Communications* 140.4 (1997), S. 341–352 (siehe S. 79).
- [Fer+93] M. A. Almoester Ferreira, B. J. Costa Cabral, M. C. Oliveira und T. Baer. „Dissociation mechanisms of energy-selected chlorobutane ions: Experiment and theory“. In: *Organic Mass Spectroscopy* 28.10 (1993), S. 1229–1237 (siehe S. 179).
- [Fuk+13] H. Fukuzawa u. a. „Deep Inner-Shell Multiphoton Ionization by Intense X-Ray Free-Electron Laser Pulses“. In: *Phys. Rev. Lett.* 110.173005 (2013) (siehe S. 12, 227).
- [Gal+15] S. A. Galitskiy, A. N. Artemyev, K. Jänkälä, B. M. Lagutin und Ph. V. Demekhin. „Hartree-Fock calculation of the differential photoionization cross sections of small Li clusters“. In: *J. Chem. Phys.* 142.3 (2015) (siehe S. 236, 247).
- [Gel+99] Faris Gel'mukhanov, Paweł Sałek, Timofei Privalov und Hans Ågren. „Duration of x-ray Raman scattering“. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999) (siehe S. 179).
- [GHP17] Gianluca Geloni, Zhirong Huang und Claudio Pellegrini. „The Physics and Status of X-ray Free-electron Lasers“. In: *X-Ray Free Electron Lasers: Applications in Materials, Chemistry and Biology* (2017) (siehe S. 75).
- [Gmb18] European XFEL GmbH. *Licht der Zukunft - Broschüre*. 2018 (siehe S. 76).
- [Grü+11] G. Grübel, M. Martins, E. Weckert und W. Wurth, Hrsg. *Methoden moderner Röntgenphysik I und II Struktur und Dynamik kondensierter Materie*. Universität Hamburg. Skript zur Vorlesung WS 10/11 und SS 11, 2011 (siehe S. 61, 66, 67, 70).
- [HS08] I. V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 1 - Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Heidelberg: Springer, 2008 (siehe S. 59, 66, 155, 157).
- [HS10] I. V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 2 - Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Heidelberg: Springer, 2010 (siehe S. 171).
- [HB78] A. P. Hitchcock und C. E. Brion. „INNER-SHELL EXCITATION AND EXAFS-TYPE PHENOMENA IN THE CHLOROMETHANES“. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14 (1978) (siehe S. 195, 196).
- [Hos+09] J. Hozowska u. a. „Physical Mechanisms and Scaling Laws of K-Shell Double Photoionization“. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) (siehe S. 219, 223).
- [Jag+02] O. Jagutzki u. a. „Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode“. In: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 49:2477, 2002. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 49:2477, 2002. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 49.2477 (2002) (siehe S. 44).

- [Jah15] T. Jahnke. *Computerprogramm Mr. Simulizer! V1.0.* 2015 (siehe S. 145, 146).
- [Jah19] T. Jahnke. „Beamtime Report“. private Kommunikation. 2019 (siehe S. 11).
- [Jah+02] T. Jahnke u. a. „Circular Dichroism in K-Shell Ionization from Fixed-in-Space CO and N₂ Molecules“. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) (siehe S. 191, 192, 206, 208).
- [Jah+04] T. Jahnke u. a. „Multicoincidence studies of photo and Auger electrons from fixed-in-space molecules using the COLTRIMS technique“. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 141 (2004), S. 229–238 (siehe S. 38, 206).
- [Jah05] Till Jahnke. „„Interatomic Coulombic Decay“ – Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus“. Diss. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2005 (siehe S. 32, 36, 155).
- [Jou04] Karl Jousten. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik.* Vieweg Verlag, 2004 (siehe S. 104).
- [Kas14] G. Kastirke. „Konstruktion und Aufbau einer UHV-tauglichen COLTRIMS-Kammer“. Magisterarb. Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2014 (siehe S. 19, 27, 48, 108, 126, 127).
- [Kas+20a] G. Kastirke u. a. „Double core hole generation in O₂ molecules using an X-ray free-electron laser: Molecular frame photoelectron angular distributions“. In: *to be published* (2020) (siehe S. 247, 248).
- [Kas+20b] G. Kastirke u. a. „Photoelectron diffraction imaging of a molecular break-up using an X-ray free-electron laser“. In: *Phys. Rev. X* 10 (2020), S. 021052 (siehe S. 237, 239).
- [Kha01] Shaukat Khan, Hrsg. *Beschleunigerphysik Teil 1.* TU Dortmund. Skript zur Vorlesung WS 16/17, 20.01.2020 (siehe S. 66).
- [Kha20] Shaukat Khan, Hrsg. *Beschleunigerphysik Teil 2.* TU Dortmund. Skript zur Vorlesung SS2019, 2020 (siehe S. 74).
- [Kim86] K.-J. Kim. „Three-Dimensional Analysis of Coherent Amplification and Self-Amplified Spontaneous Emission in Free-Electron Lasers“. In: *Phys. Rev. Lett.* 57.15 (1986) (siehe S. 74).
- [K.K19] Hamamatsu Photonics K.K. *MCP and MCP Assembly.* 2019 (siehe S. 42).
- [Kli95] Klaus von Klitzing. *100 Jahre Röntgenstrahlen.* Blick Sonderheft. 1995 (siehe S. 4).
- [Kok+16] E. Kokkonen, M. Vapa, K. Bučar, K. Jänkälä, W. Cao, M. Žitnik und M. Huttula. „Formation of stable HCl⁺ following resonant Auger decay in CH₃Cl“. In: *Phys. Rev. A* 94 (2016) (siehe S. 178, 179, 195, 196, 203–205, 216, 254, 284).
- [KS80] A. M. Kondratenko und E. L. Saldin. „Generation of coherent radiation by a relativistic electron beam in an undulator“. In: *Part. Accel.* 10 (1980), S. 207–216 (siehe S. 74).

- [KO79] M.O. Krause und J.H. Oliver. „Neutral width of atomic K and L level Ka X-Ray lines and several KLL Auger lines“. In: *J. Chem. Phys.* 8 (1979), S. 329–338 (siehe S. 224).
- [Kre+05] M. Krems, J. Zirbel, M. Thomason und R. D. DuBois. „Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions“. In: *Rev. Sci. Instr.* 76.093305 (2005) (siehe S. 43).
- [Kuk+96] E. Kukk u. a. „Auger decay of the dissociating core-excited states in the HCl and DCl molecules“. In: *J. Chem. Phys.* 104.12 (1996), S. 4475–4480 (siehe S. 175).
- [Lab+00] P. Lablanquie u. a. „Coster-Kronig Decay of the Ar2s Hole Observed by Auger-Threshold Photoelectron Coincidence Spectroscopy“. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) (siehe S. 163).
- [Lab+11] P. Lablanquie u. a. „Properties of Hollow Molecules Probed by Single-Photon Double Ionization“. In: *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) (siehe S. 220–223, 225, 257).
- [Lan+01] A. Landers u. a. „Photoelectron Diffraction Mapping: Molecules Illuminated from Within“. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) (siehe S. 206, 229, 230).
- [LE30] E. O. Lawrence und N. E. Edlfsen. „On the Production of High Speed Protons“. In: *Science* 72.376 (1930) (siehe S. 62).
- [Liu+17] Xiao-Jing Liu, Christophe Nicolas, Minna Patanen und Catalin Miron. „Disentangling Auger decays in O₂ by photoelectron-ion coincidences“. In: *Scientific Rep.* 7 (2017) (siehe S. 227, 237).
- [Lun+96] M. Lundqvist, D. Edvardsson, P. Baltzer und B. Wannberg. „Doppler-free kinetic energy release spectrum of N₂²⁺“. In: *J. Phys. B* 29.1489 (1996) (siehe S. 185, 186, 234).
- [Mad71] John M. J. Madey. „Stimulated Emission of Bremsstrahlung in a Periodic Magnetic Field“. In: *Journal of Applied Physics* 42.1906 (1971) (siehe S. 72).
- [MR11] G. Margaritondo und Primoz Rebernik Ribic. „A simplified description of X-ray free-electron lasers“. In: *J. Synchrotron Rad.* 18 (2011) (siehe S. 74).
- [McM45] E. M. McMillan. „The Synchrotron -A Proposed High Energy Particle Accelerator“. In: *Phys. Rev.* 68.143 (1945) (siehe S. 63).
- [Mt10] Brian W. J. McNeil und Neil R. thompson. „X-ray free-electron lasers“. In: *Nature Photonics* 4 (2010) (siehe S. 73).
- [Roa] *MCP Delay Line Detector Manual*. 11.0.1403.1. RoentDek Handels GmbH. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain, 2014 (siehe S. 41).
- [Mei22] Lise Meitner. „Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung“. In: *Zeitschrift für Physik* 11.1 (1922), S. 35–54 (siehe S. 162).
- [Meso6] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. 23. Aufl. Heidelberg: Springer, 2006 (siehe S. 34).

- [Met16] D. Metz. „Symmetriebrechung und Elektronenkorrelation“. Diss. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2016 (siehe S. 17).
- [Mey16] M. Meyer. *SQS Report*. XFEL Users Meeting 2016. European XFEL, 2016 (siehe S. 80).
- [Mir+08] Catalin Miron, Paul Morin, Denis Céolin, Loïc Journel und Marc Simon. „Multipathway dissociation dynamics of core-excited methyl chloride probed by high resolution electron spectroscopy and Auger-electron-ion coincidences“. In: *J. Chem. Phys.* 128.15 (2008) (siehe S. 177–180, 205).
- [MN86] P. Morin und I. Nenner. „Atomic Autoionization Following Very Fast Dissociation of Core-Excited HBr“. In: *Phys. Rev. Lett.* 56.18 (1986) (siehe S. 167, 169).
- [MN87] P. Morin und I. Nenner. „Photoionization Decay of Core Excited Molecules“. In: *Phys. Scripta* T17 (1987), S. 171–176 (siehe S. 176).
- [Mos+96] R. Moshhammer, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich und H. Schmidt-Böcking. „A 4π recoil-ion electron momentum analyzer: a high-resolution “microscope” for the investigation of the dynamics of atomic, molecular and nuclear reactions“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 108.4 (1996), S. 425–445 (siehe S. 23, 37).
- [Mot51] H. Motz. „Applications of the Radiation from Fast Electron Beams“. In: *J. Appl. Phys.* 22.527 (1951) (siehe S. 65).
- [Cro] *Ndigo5G-8 & 5G-10 User Guide*. 1.1.1. cronologic GmbH & Co. KG. Jahnstraße 49, Frankfurt am Main, 2019 (siehe S. 55, 56).
- [Neu+00] R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert und J. Hajdu. „Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses“. In: *Nature* 406 (2000) (siehe S. 10, 223, 224, 227).
- [NM12] C. Nicolas und C. Miron. „Lifetime broadening of core-excited and -ionized states“. In: *J. Electron Spectrosc.* 185.267 (2012). DOI: [10.1016/j.elspec.2012.05.008](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.05.008) (siehe S. 91).
- [Obi+19] F. Obier, W. Decking, M. Hüning und J. Wortmann. „Long Pulse Kicker for European XFEL Beam Distribution“. In: *JACoW Publishing* (2019) (siehe S. 82).
- [PSR08] M. Dohlus, P. Schmüser und J. Rossbach. *Ultraviolet and Soft X-Ray Free-Electron Lasers: Introduction to Physical Principles, Experimental Results, Technological Challenges*. Springer Tracts in Modern Physics 229, 2008 (siehe S. 75).
- [Pen+15] F. Penent u. a. „Double core hole spectroscopy with synchrotron radiation“. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 204 (2015), S. 303–312 (siehe S. 220, 222).
- [Püt+15] Ralph Püttner u. a. „Direct Observation of Double-Core-Hole Shake-Up States in Photoemission“. In: *Physical Review Letters* 114.9 (2015), S. 093001– (siehe S. 12).

- [Rai06] Wilhelm Raith. *Bergmann Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 2. 9. Walter de Gruyter, 2006 (siehe S. 46).
- [Ris19] J. Rist. „SIMION-Spektrometersimulation“. private Kommunikation. 2019 (siehe S. 141).
- [Rol+14] D. Rolles, R. Boll, S. R. Tamrakar, D. Anielski und C. Bomme. „Femtosecond photoelectron diffraction: a new approach to image molecular structure during photochemical reactions“. In: *Proc. of SPIE* 9198 (2014) (siehe S. 229).
- [RÖN96] W. C. RÖNTGEN. „ON A NEW KIND OF RAYS“. In: *Science* 3.59 (1896), S. 227–231 (siehe S. 6).
- [Rön95] W.C. Röntgen. „Über eine neue Art von Strahlen (vorläufige Mitteilung)“. In: *Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg* (1895, 1896) (siehe S. 3, 6).
- [Sam90] J. A. R. Samson. „Proportionality of Electron-Impact Ionization to Double Photoionization“. In: *Phys. Rev. Lett.* 65.23 (1990) (siehe S. 160).
- [San+08] A. S. Sandhu u. a. „Observing the Creation of Electronic Feshbach Resonances in Soft X-ray-Induced O₂ Dissociation“. In: *Science* 322.1081 (2008) (siehe S. 161).
- [San15] H. Sann. „Elektronenemission aus dissoziierenden Molekülen“. Diss. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2015 (siehe S. 40, 172–174).
- [San+11] H. Sann u. a. „Electron Diffraction Self-Imaging of Molecular Fragmentation in Two-Step Double Ionization of Water“. In: *Phys. Rev. Lett.* 106.133001 (2011) (siehe S. 161).
- [San+16] H. Sann u. a. „Imaging the Temporal Evolution of Molecular Orbitals during Ultrafast Dissociation“. In: *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) (siehe S. 168, 172, 176, 178, 199, 253).
- [Sch74] P. Schagen. „Advances in image pick-up and display“. In: *Academic Press, New York* 1 (1974) (siehe S. 43).
- [SM17] A. Scherz und M. Meyer. *Status of the SASE₃ area in the experimental hall*. XFEL Users Meeting 207. European XFEL, 2017 (siehe S. 81).
- [Sch11] L. Ph. H. Schmidt. *Spannungsversorgung MCP-Detektoren*. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main. 2011 (siehe S. 51, 52).
- [SK19] L. Ph. H. Schmidt und G. Kastirke. *Ionenimpulsspektroskopie mit einem Delayline-Detektor*. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main. 2019 (siehe S. 36, 54).
- [Sch92] V Schmidt. „Photoionization of atoms using synchrotron radiation“. In: *Rep. on Progress in Physics* 55.9 (1992), S. 1483–1659 (siehe S. 157).
- [Scho2] M. S. Schöffler. „Entwicklung und Aufbau eines Abbildungssystems zur Messung von Elektronen jenseits niedriger Energien“. Magisterarb. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2002 (siehe S. 40).
- [Scho6] M. S. Schöffler. „Grundzustandskorrelationen und dynamische Prozesse untersucht in Ion-Helium-Stößen“. Diss. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2006 (siehe S. 38, 42, 43).

- [Sch19] M. S. Schöffler. *Arbeitsmappe COLTRIMS5f.xls*. 2019 (siehe S. 142, 148).
- [Sch+08] M. S. Schöffler u. a. „Ultrafast probing of core hole localization in N₂“. In: *Science* 320.920 (2008) (siehe S. 40, 191).
- [Sch10] S. Schreiber. „Soft and Hard X-ray SASE Free Electron Lasers“. In: *Rev. Accl. Sci. Tech.* 3 (2010) (siehe S. 74, 75, 78).
- [Sch49] Julian Schwinger. „On the Classical Radiation of Accelerated Electrons“. In: *Phys. Rev.* 75.1912 (1949) (siehe S. 61, 66).
- [Sem+10] S. K. Semenov u. a. „Auger decay of $1\sigma_g$ and $1\sigma_u$ hole states of the N₂ molecule: Disentangling decay routes from coincidence measurements“. In: *Phys. Rev. A* 81.043426 (2010) (siehe S. 185).
- [Sha18] T. Shaftan, Hrsg. *Lecture 2, Synchrotron Radiation*. U.S. Department of Energy. Brookhaven National Laboratory, 2018 (siehe S. 70).
- [Shi95] E. Shigemasa. „Angular distribution of photoelectrons from fixed-in-space molecules“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 99 (1995) (siehe S. 229).
- [Sok+05] E Sokell, A A Wills, M Wiedenhoef, X Feng, D Rolles und N Berrah. „An investigation of dissociative resonant photoionization in HCl and DCl using two-dimensional photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 38.10 (2005) (siehe S. 172, 199, 253).
- [SOL12] Synchrotron SOLEIL. *Malette pédagogique, Sciences en lumière*. L’Orme des Merisiers Saint-Aubin, 2012 (siehe S. 63).
- [Sou+03] S. H. Southworth, E. P. Kanter, B. Krässig, L. Young, G. B. Armen, J. C. Levin, D. L. Ederer und M. H. Chen. „Double K-shell photoionization of neon“. In: *Phys. Rev. A* 67 (2003) (siehe S. 219, 220, 226).
- [SS03] Henrik Stapelfeldt und Tamar Seideman. „Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses“. In: *Reviews of Modern Physics* 75.2 (2003), S. 543–557 (siehe S. 257).
- [Str20] Bundesamt für Strahlenschutz. *Homepage des Bundesamtes für Strahlenschutz*. 2020. URL: www.bfs.de (siehe S. 8).
- [TEU10] M. Tashiro, M. Ehara und K. Ueda. „Double core-hole electron spectroscopy for open-shell molecules: Theoretical perspective“. In: *Chem. Phys. Lett.* 496.1 (2010), S. 217–222 (siehe S. 221–223).
- [Roeb] *TDC8HP System Manual*. 11.0.1505.1. RoentDek Handels GmbH. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain, 2015 (siehe S. 55).
- [Roec] *The RoentDek Constant Fraction Discriminators CFD8c, CFD7x, CFD4c, CFD1c and CFD1x*. 11.0.1403.1. RoentDek Handels GmbH. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain, 2014 (siehe S. 54).
- [TSH94] Roland Thissen, Marc Simon und M.-J. Hubin-Franskin. „Fragmentation of methyl chloride photoexcited near Cl (2p) by mass spectrometry“. In: *J. Chem. Phys.* 101.9 (1994), S. 7548–7553 (siehe S. 195, 196).

- [Tho97] J. J. Thomson. „Cathode Rays“. In: *Philosophical Magazine* 44 (1897), S. 293 (siehe S. 7).
- [Tra+13] O. Travnikova, V. Kimberg, R. Flammini, Xiao-Jing Liu, M. Patanen, C. Nicolas, S. Svensson und C. Miron. „On Routes to Ultrafast Dissociation of Polyatomic Molecules“. In: *J. Chem. Phys. Lett.* 4 (2013) (siehe S. 167).
- [Tra+16] Oksana Travnikova u. a. „Hard-X-Ray-Induced Multistep Ultrafast Dissociation“. In: *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) (siehe S. 175, 178).
- [Tri11] F. Trinter. „Doppelter Auger-Zerfall in Kohlenstoffmonoxid“. Magisterarb. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2011 (siehe S. 40).
- [Tsc+17] Thomas Tschentscher, Christian Bressler, Jan Grünert, Anders Madsen, Adrian P. Mancuso, Michael Meyer, Andreas Scherz, Harald Sinn und Ulf Zastrau. „Photon Beam Transport and Scientific Instruments at the European XFEL“. In: *Appl. Sci.* 7.592 (2017) (siehe S. 10, 77, 79, 82).
- [Tüb20] Universitätsklinik Tübingen. *VRT Angio*. 2020. URL: https://www.medicin.uni-tuebingen.de/-p-9398-path-1,157,589,506,803,2188,3289.html?rewrite_engine=id (siehe S. 8).
- [UHB87] J. Ullrich und H. Schmidt-Böcking. „Time-of-flight spectrometer for the determination of microradian projectile scattering angles in atomic collisions“. In: *Physics Letters A* 125.4 (1987), S. 193–196 (siehe S. 15).
- [Ull+03] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. Ph. H. Schmidt und H. Schmidt-Böcking. „Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction microscopes“. In: *Rep. Prog. Phys.* 66 (2003), S. 1463–1545 (siehe S. 15).
- [Vac10] Pfeiffer Vacuum. *The Vacuum Technology Book Vol.1*. Pfeiffer Vacuum, 2010 (siehe S. 108).
- [Vac13] Pfeiffer Vacuum. *The Vacuum Technology Book Vol.2*. Pfeiffer Vacuum, 2013 (siehe S. 98, 108).
- [Wal+12] Robert Wallauer u. a. „Momentum spectrometer for electron-electron coincidence studies on superconductors“. In: *Rev. Sci. Instr.* 83.103905 (2012) (siehe S. 56).
- [Web+00] T. Weber u. a. „Complete photo-fragmentation of the deuterium molecule“. In: *Nature* 431 (2004), S. 437–440 (siehe S. 237).
- [Web+01] Th Weber u. a. „K-shell photoionization of CO and N₂: is there a link between the photoelectron angular distribution and the molecular decay dynamics?“ In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 34.18 (2001), S. 3669–3678 (siehe S. 206, 230, 234).
- [Wei01] C. Weißbäcker. „Elektrostatische Korrektur der chromatischen und sphärischen Aberration von Teilchenlinsen“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2001 (siehe S. 34).
- [Wel19] M. Weller. „SIMION-Spektrometersimulation“. private Kommunikation. 2019 (siehe S. 40, 139, 144, 252).

- [Wel20] Miriam Weller. „Der Auger-Effekt in kleinen Molekülen“. Diss. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2020 (siehe S. 28, 128).
- [Wie97] E. Wiechert. „Vortrag“. In: *Bericht über die in den Sitzungen der Physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg in Pr. im Jahre 1897 gehaltenen Vorträge* 38 (1897) (siehe S. 7).
- [Wik] Wik. *Wikipedia-Artikel Regler*. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Regler> (siehe S. 268).
- [WM55] W. C. Wiley und I. H. McLaren. „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“. In: *Rev. Sci. Instr.* 26.12 (1955) (siehe S. 34, 35).
- [Wcb] *Wilhelm Conrad Roentgen. Photogravure*. Wellcome Collection, Attribution 4.0 International (CC BY 4.0). 2020 (siehe S. 5).
- [Wil+12a] J. B. Williams u. a. „Imaging Polyatomic Molecules in Three Dimensions Using Molecular Frame Photoelectron Angular Distributions“. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) (siehe S. 206).
- [Wil+12b] J B Williams u. a. „Probing the dynamics of dissociation of methane following core ionization using three-dimensional molecular-frame photoelectron angular distributions“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 45.19 (2012), S. 194003 (siehe S. 206).
- [XFE20] Copyright European XFEL. *Media database*. 2020. URL: media.xfel.eu/XFELmediabank/ (siehe S. 9, 76, 77).
- [Yeh93] J.J. Yeh. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*. Gordon und Breach Science Publishers, Langhorne, PE (USA), 1993 (siehe S. 90).
- [YI85] J.J. Yeh und I.Lindau. *Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: 1 <= Z <= 103*. *Atomic Data und Nuclear Data Tables*, 32, 1-155, 1985 (siehe S. 90).
- [You+10] L. Young u. a. „Femtosecond electronic response of atoms to ultra-intense X-rays“. In: *Nature* 466.7302 (2010), S. 56–61 (siehe S. 12, 218, 224–227, 257).
- [You+18] Linda Young u. a. „Roadmap of ultrafast x-ray atomic and molecular physics“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 51.3 (2018), S. 032003 (siehe S. 10, 11).
- [Zel17] S. Zeller. „Das Heliumdimer“. Diss. Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, 2017 (siehe S. 53).

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abbildung 1.1 Schematischer Aufbau einer Kathodenstrahlröhre, wie sie auch Röntgen in seinen Versuchen verwendete. 3
- Abbildung 1.2 Verschiedene Kathodenstrahlröhren, wie sie Ende des 19. Jahrhunderts verwendet worden sind. Aus [Kli95]. 4
- Abbildung 1.3 Wilhelm Conrad Röntgen. Bild aus [Wcb]. 5
- Abbildung 1.4 Das berühmte Röntgenbild der Hand des Anatomen von Kölliker, aufgenommen bei Röntgens Vortrag am 23. Januar 1896 in Würzburg. Bemerkenswert ist die gute Detailauflösung. Aus [RÖN96]. 6
- Abbildung 1.5 Ein mit einem CT aufgenommenes Röntgenbild (Angiogramm). Aus [Tüb20]. 8
- Abbildung 1.6 Erzeugung von Röntgenstrahlen mittels alternierender Magnetfelder (blau/gelb) in einem sogenannten Undulator. Aus [XFE20]. 9
- Abbildung 1.7 Grundlegende Phänomene in der Atom- und Molekülphysik, welche durch die Verwendung von FELs auf ultrakurzen Zeitskalen beobachtet werden können. Grafik angelehnt an [You+18]. 10
- Abbildung 1.8 „Röntgenbild“ von Iodopyridin aus dem Jahr 2019, mit dem European XFEL erzeugt. Impulsdarstellung im Molekül-Koordinatensystem, erstellt aus Iod-Ion ($p_z=1$) und Stickstoff-Ion ($p_y>0$). Von [Jah19]. 11
- Abbildung 2.1 Die wesentlichen Bestandteile der Detektionseinheit eines COLTRIMS-Experimentes. Aus [Met16]. 17
- Abbildung 2.2 Die erste Generation von COLTRIMS-Hauptkammern. 21
- Abbildung 2.3 Drei Entwicklungsstufen von Zylinderkammern von COLTRIMS Experimenten. Dargestellt sind nur die Hauptkammern. 24
- Abbildung 2.4 Das Koaxial aufgebaute Jetsystem der DN300CF-Kammer. 25
- Abbildung 2.5 Schema einer Überschallexpansion, zur Erstellung eines Molekularstrahls in einem COLTRIMS-Experiment. Aus [Wel20]. 28
- Abbildung 2.6 Aufbau eines Spektrometers für ein COLTRIMS-Experiment. 33
- Abbildung 2.7 Visualisierung der Spektrometerpotentiale für das am SOLEIL-Synchrotron verwendete Experiment. 40
- Abbildung 2.8 Schematische Darstellung eines Detektors mit und Delayline-Anode. Aus [Roea]. 41
- Abbildung 2.9 Vergrößerte Aufnahme der Oberfläche von MCPs sowie Funktionsweise der Sekundärelektronenvervielfachung im Schnitt durch einen MCP-Kanal. Aus [Scho6]. 42
- Abbildung 2.10 Schema einer differentiellen Signalübertragung, auch symmetrische Signalübertragung genannt. 46

- Abbildung 2.11 Schematische Darstellung der Signalführung bei der Anode mit Signal- und Referenzdraht. 47
- Abbildung 2.12 **Links:** Halteplatte des Prototypen „Hex120L-Batman“ noch aus Aluminium gefertigt, **rechts:** einbaufertige Anode mit gewickelten Drähten, Keramiken und Gewindestangen. 48
- Abbildung 2.13 Schnitt-Darstellung in der Target-Ebene mit einer Hex120L-Batman Anode. 49
- Abbildung 2.14 Spannungsversorgung am Beispiel eines Elektronendetektors. Aus [Sch11]. 51
- Abbildung 2.15 Darstellung der Spannungsversorgung sowie Signalauskopplung eines MCPs mit Koppelkisten. Aus [Sch11]. 52
- Abbildung 2.16 Zwei unterschiedlich hohe Analog-Pulse. Aus [Zel17]. 53
- Abbildung 2.17 Funktionsweise eines CFDs. Aus [SK19]. 54
- Abbildung 3.1 Abstrahlcharakteristik von Synchrotronstrahlung in einem Kreisbeschleuniger. Aus [Des]. 60
- Abbildung 3.2 Schema vier verschiedener Kreisbeschleuniger: a) Betatron, b) Zyklotron, c) (Racetrack-)Mikrotron, d) Synchrotron. Das magnetische Feld befindet sich jeweils in der blau gefärbten Fläche. 62
- Abbildung 3.3 Schema der SOLEIL-Synchrotronanlage. Aus [SOL12] 63
- Abbildung 3.4 Verschiedene magnetische Anordnungen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung mit Elektronen. Aus [Des]. 65
- Abbildung 3.5 Darstellung der Emissionswinkel der Synchrotronstrahlung aus Wiggler und Undulatoren. Grafik aus [Grü+11]. 67
- Abbildung 3.6 Bedingung für konstruktive Interferenz im Undulator. Aus [Kha01]. 68
- Abbildung 3.7 Typisches Photonenenergie-Spektrum von Bending-Magneten, Wiggler und Undulatoren (beispielhaft). Aus [Des]. 69
- Abbildung 3.8 Übersicht von verschiedenen Quellen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung. Erklärungen hierzu finden sich im Text. Grafik verändert übernommen von [Sha18]. 70
- Abbildung 3.9 Microbunching der Elektronen im Undulator eines FEL. Aus [Mt10; Des]. 73
- Abbildung 3.10 Vogelperspektive der Anlagen des European XFEL. Aus [Gmb18]. 76
- Abbildung 3.11 Zeitstruktur der Elektronen am European XFEL (bunch-pattern). Aus [Alt13]. 77
- Abbildung 3.12 Elektronen- und Photonen-Strahlaufteilung in verschiedene Beamlines am European XFEL (beamline layout). 77
- Abbildung 3.13 Brillanz verschiedener Synchrotronstrahlungsquellen. Aus [Sch10]. 78
- Abbildung 3.14 Photonen-Energiebereich der Undulatoren am European XFEL bei verschiedenen Elektronenenergien. Aus [Mey16]. 80
- Abbildung 3.15 Skizze des SQS-Instruments am European XFEL sowie Berechnungen der Foki. Aus [SM17; Bau+17]. 81

- Abbildung 3.16 Photonenanzahl N_γ für verschiedene Intensitäten in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen. Siehe Glg. 3.31. 83
- Abbildung 4.1 CAD-Modell der Endsektion der SQS-Beamline am European XFEL. 86
- Abbildung 4.2 Schnittdarstellung in der Jetebene. Alle wesentlichen Bestandteile des -Aufbaus für die SQS-Endstation sind erkennbar. 88
- Abbildung 4.3 Totale Wechselwirkungsquerschnitte von Neon, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Iod (als Vergleich) mit Photonen. Daten stammen aus [YI85; Yeh93]. 90
- Abbildung 4.4 Zwei Ansichten der Hauptkammer des -Aufbaus am European XFEL (CAD-Modell). 94
- Abbildung 4.5 DeLong-Diagramm. Es sind die Bereiche von drei Edelmetallsorten eingezeichnet. Grafik aus [Vac13]. 98
- Abbildung 4.6 Dreiviertelschnitt-Darstellung der geplanten differentiellen Pumpstufe für die Strahleingangsseite des Experiments am XFEL. 105
- Abbildung 4.7 Übersichtsskizze für das Vakuumsystem des REMI-Aufbaus am SQS-Instrument des European XFEL. 107
- Abbildung 4.8 Mit dem QMS im Januar 2019 aufgenommene Partialdrücke der Hauptkammer. 110
- Abbildung 4.9 Erste Vakuumtestreihe. 111
- Abbildung 4.10 Zweite Vakuumtestreihe. Die Hauptkammer wurde ohne Einbauten mit Blindflanschen versehen. 112
- Abbildung 4.11 Dritte Vakuumtestreihe inkl. aller nötigen Einbauten in der Hauptkammer. 113
- Abbildung 4.12 Fotografien der Expansionsseite der Hauptkammer. 116
- Abbildung 4.13 Schnittmodell des Jetsystems in dreistufiger, sehr kurzer Ausführung, welches die Kompaktheit der Expansionsstufen erkennen lässt. 117
- Abbildung 4.14 Fotografien der Jetsektionen der zweiten und dritten Jetstufe bzw. vorletzter und letzter Stufe. 118
- Abbildung 4.15 Modell der vier Piezo-Aktuatoren auf deren Halteplatte montiert. 120
- Abbildung 4.16 Fotografie der fertig montierten Piezo-Aktuatoren in der zweiten Jetstufe. 121
- Abbildung 4.17 Tiefenprofilierung von vier verschiedenen Materialien. Aufgenommen mit einem Digitalmikroskop bei 1000-facher Vergrößerung. 122
- Abbildung 4.18 Schnittmodell des dreifachen Düsenhalters aus Reinkupfer. 124
- Abbildung 4.19 Jetkurven der 1. Testreihe vom September 2016: He-Gasjet, 60µm-Düse, kurze, zweistufige Anordnung. 127
- Abbildung 4.20 Jetkurven der 1. Testreihe vom September 2016: He-Gasjet, 100µm-Düse, kurze, zweistufige Anordnung. 129

- Abbildung 4.21 Jetkurven der 2. Testreihe vom Mai 2017: He-Gasjet, 30µm-Düse, kurze, dreistufige Anordnung. 130
- Abbildung 4.22 Modell der Experimentierkammer mit langer Jetsektion. Blick auf den Spezialflansch DN200-CF inkl. UHV-CF-Schieber, Messzelle und HiPACE80-Pumpe. 131
- Abbildung 4.23 Jetkurven der dritten Testreihe vom Dezember 2018: Der vierstufige Jet in langer Ausbaustufe. Es wurde erneut Helium als Testgas aus einer 30 µm- Düse verwendet. 132
- Abbildung 4.24 Dritte Messreihe mit vierstufigem Jetsystem. 133
- Abbildung 4.25 Potentiale eines Spektrometers mit Extraktionsfeld um das Target (rotes Kreuz) herum, Ionen-Linse, Elektronenretarding und Elektronennachbeschleunigung. Es handelt sich um ein Spektrometer mit insgesamt 140 Spektrometerplatten. 136
- Abbildung 4.26 Schaltbild des am SOLEIL-Synchrotron verwendeten Spektrometers während der Chlormethan-Messung. 138
- Abbildung 4.27 Simulationen der Ionenseite des Spektrometers mit SIMION für Cl_{35}^{+} - Teilchen. 139
- Abbildung 4.28 SIMION-Spektrometersimulationen für XFEL-Experimente. 141
- Abbildung 4.29 Berechnete Ionenflugzeiten für verschieden geladene Ionen aus dem Aufbruch des Sauerstoffmoleküls (PIPICO). 142
- Abbildung 4.30 SIMION-Simulation der Elektronentrajektorien im Spektrometer. 144
- Abbildung 4.31 Mit Mr. Simulizer simulierte Elektronenverteilungen auf dem Detektor. 145
- Abbildung 4.32 Genauere Betrachtung der Elektronenenergieauflösung im Messbereich des Systems. Parameter identisch zu Abb. 4.31. Grafik erstellt mit [Jah15]. 146
- Abbildung 4.33 Fotografie des Detektors, welcher einzeln auf einem CF300-Flansch montiert ist. Durch diesen Aufbau können kurze Kabel für kurze Signallaufzeiten verbaut werden. 147
- Abbildung 4.34 Berechnete Orts-Flugzeitverteilung der Elektronen. Das angelegte Magnetfeld von 13,7 Gauss ergibt eine Gyrationperiode von ca. 26,01 ns. 148
- Abbildung 4.35 Seitenansicht der COLTRIMS-Kammer im Fokuspunkt an der SQS-Beamline platziert (CAD-Modell). 150
- Abbildung 4.36 Fotografie des nahezu fertig installierten Experimentaufbaus am -Instrument des European XFEL. 151
- Abbildung 5.1 Darstellung des Auger-Prozesses in zwei Schritten (nicht-resonanter Auger-Zerfall). 162
- Abbildung 5.2 Veranschaulichung des Spectator - und Participator-Auger-Zerfalls. 164
- Abbildung 5.3 Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Aus [CSAV]. 165
- Abbildung 5.4 Der Ultrafast Dissociation Prozesses anhand der Potentialkurven eines Moleküls AB. 168
- Abbildung 5.5 Elektronenkonfiguration für ein Sauerstoff-Atom (links) und ein Chlor-Atom (rechts) in Kästchenschreibweise. 170

- Abbildung 5.6 Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sowie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des Sauerstoff-Moleküls. Grafik erstellt mit: [CT20]. 171
- Abbildung 5.7 Potentialkurven des HCl-Moleküls. Aus [San+16]. 172
- Abbildung 5.8 Gemessene kinetische Elektronenenergien aus Chlorwasserstoff gegen die Photonenenergie des eingestrahlten Synchrotronlichts dargestellt. Aus [San15]. 173
- Abbildung 5.9 Energiespektren des dissoziierenden HCl-Moleküls gegen die Photonenenergie aufgetragen. 174
- Abbildung 5.10 Elektronenemissionswinkelverteilungen im HCl-Molekül für verschiedene Bereiche der Elektronenenergie. Aus [San+16]. 176
- Abbildung 5.11 Auger-Elektronen-Energiespektren von Chlormethan. Aus [Mir+08] 178
- Abbildung 5.12 Schematische Darstellung der zeitlichen Abfolge der Ereignisse in einer COLTRIMS-Messung an einer Synchrotronanlage. Für die Berechnung der Größen siehe Text. 182
- Abbildung 5.13 Elektronenverteilung in der xz-Ebene (Orts-/ Zeitrichtung) zur Nullzeitpunkt-Bestimmung. 183
- Abbildung 5.14 Photo-Ion-Photo-Ion Coincidence Spektrum (PIPICO) von Chlormethan. 184
- Abbildung 5.15 Kalibrationsmessungen für das elektrische Feld mittels N₂-KER-Verteilung. 186
- Abbildung 5.16 Projektion des der Ionen-Impulse in yz-Richtung aus der Kalibrationsmessung mit Stickstoff (Relativimpuls). 187
- Abbildung 5.17 Impulsverteilung auf dem Elektronendetektor vor der He-Kalibration. 188
- Abbildung 5.18 Darstellung der Maxima der Impulsverteilungen aus den Helium-Kalibrationsmessungen mit Polynomialfunktionen. 189
- Abbildung 5.19 Korrigierte Elektronenimpulse aus den Helium-Kalibrationsmessungen gegen den Raumwinkel $\cos(\theta)$ aufgetragen. 190
- Abbildung 5.20 Elektronenspektren aus der Heliumkalibrationsmessung mit 206 eV Photonenenergie. Orts-Zeitspektrum sowie Impulsverteilung in der yz-Ebene. 190
- Abbildung 5.21 Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons beim N⁺ – N⁺-Aufbruch. 192
- Abbildung 5.22 Photonenenergiewerte aus den mitgeschriebenen Daten des Beamline-Computers der Sextants-Beamline am SOLEIL-Synchrotron während der Scan-Messung über einen Zeitraum von 21 Stunden. 193
- Abbildung 5.23 Berechnete Photonenenergien aus den Scan-Messungen. 194
- Abbildung 5.24 Photonenenergie-Scanmessungen mit Chlormethan. Vergleich der Daten mit [Kok+16]. 195
- Abbildung 5.25 Verschiebung der Photonenenergie der Beamline Sextants zwischen zwei Datenreihen der Scan-Messungen. 197
- Abbildung 5.26 Elektronenenergien der CH₃Cl- Messungen mit variabler Photonenenergie. 198

- Abbildung 5.27 Die Detektion der Elektronen aus dem Chlormethan-Molekül in einer schematischen Darstellung. 200
- Abbildung 5.28 Gemessene Elektronenenergien des Chlormethans mit Bedingungen auf den Nachweis verschiedener Ionen. Die Photonenenergie betrug 202,3 eV. 202
- Abbildung 5.29 Elektronenenergien aus dem Ultrafast Dissociation Prozess von Chlormethan für unterschiedliche Zerfallskanäle dargestellt. Vergleich der Daten mit [Kok+16]. 203
- Abbildung 5.30 Energieverteilung aller gemessenen Elektronen der CH₃Cl-Messung mit 202,3 eV Photonenenergie im relevanten Energiebereich der Ultraschnellen Dissoziation. Vergleich mit [Kok+16] 204
- Abbildung 5.31 Messdaten von [Mir+08] zum Vergleich. Gleich Abb. 5.11. 205
- Abbildung 5.32 Elektronenemissionswinkelverteilungen im Molekülsystem des CH₃Cl. Dargestellt sind lediglich Ereignisse des CH₃⁺-Aufbruchskanals, welche durch Photoionisation zustande kommen. 208
- Abbildung 5.33 Emissionswinkelverteilungen der Auger-Elektronen für den Aufbruchskanal CH₂⁺/HCl. 210
- Abbildung 5.34 Orts-Zeitspektren des Ionendetektors bei der Chlormethan-Messung. 212
- Abbildung 5.35 Auger-Elektronen-Emissionswinkelverteilung für den Aufbruchskanal Cl⁺/CH₃. 213
- Abbildung 5.36 Auger-Elektronen-Verteilung des HCl⁺-Aufbruchskanals mit nötigen Einschränkungen im Relativimpuls. 215
- Abbildung 5.37 Gemessene Energien der beiden Photoelektronen in Korrelation aus Stickstoff. Aus [Lab+11]. 221
- Abbildung 5.38 Summenenergie der beiden Photoelektronen aus Stickstoff. Aus [Lab+11] 222
- Abbildung 5.39 Summe der Energien der beiden Photoelektronen aus O²⁺ (K⁻²) in verschiedenen Molekülen. Aus [Lab+11]. 223
- Abbildung 5.40 Schema von Multiphotonen Absorptions-Mechanismen in Neon am Freie-Elektronen-Laser. Aus [You+10]. 225
- Abbildung 5.41 Elektronenspektrum von Neon mit Valenzschalen Photoelektronen sowie einfach- und doppelinnenschalen Auger-Elektronen nach PP- und PA-Sequenzen sowie Einfach- zu Doppelinnenschalen-Ionisations-Verhältnis, anhängig von der Pulsenergie des Freie-Elektronen-Lasers. Aus [You+10]. 226
- Abbildung 5.42 Prinzip der Photoelektronenbeugung am Beispiel des Sauerstoffmoleküls. 228
- Abbildung 5.43 Photoelektronenemissionswinkelverteilung von 1s-Elektronen (10,2 eV) in verschiedenen Orientierungen aus CO-Molekülen. Aus [Lan+01]. 230
- Abbildung 5.44 Schematische Darstellung der einzelnen Schritte bei der PAPA-Sequenz mit Photoelektronen-Beugung und Coulomb-Explosion am Sauerstoffmolekül. 231

- Abbildung 5.45 Photo-Ion-Photo-Ion Coincidence Spektrum der XFEL-Messung mit Sauerstoff. 233
- Abbildung 5.46 Winkeldefinitionen und Ebenen für Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen im molekularen Bezugssystem. 234
- Abbildung 5.47 Aufgenommenes Elektronenenergiespektrum des (O^+ / O^{3+})-Aufbruchskanals. 235
- Abbildung 5.48 Elektronenemissionswinkelverteilung des ersten K-Schalen Photoelektrons mit einer kinetischen Energie von 127 eV (pump-Schritt). Darstellung in Polarkoordinaten. 236
- Abbildung 5.49 Schematische Darstellung der Potentialverläufe des Sauerstoffmoleküls zur späteren Herstellung einer Relation zwischen KER und internuklearem Abstand. Dargestellt ist die PAPA-Sequenz. 238
- Abbildung 5.50 Theoretische Berechnung der Elektronenemissionswinkelverteilung des zweiten Photoelektrons (probe-Schritt) im molekülfesten Koordinatensystem. 239
- Abbildung 5.51 Theoretische Beschreibung der Emissionswinkelverteilungen aus der Überlagerung von emittierter Welle (E) und gestreuerter Welle (S). 241
- Abbildung 5.52 Gemessene Elektronenergien des ersten und zweiten Elektrons aus dem (O^+ / O^{3+})-Endzustand gegeneinander aufgetragen. 242
- Abbildung 5.53 Experimentelle Daten der Emissionswinkelverteilung des zweiten Photoelektrons beim (O^+ / O^{3+})-Aufbruch. 243
- Abbildung 5.54 Gemessene KER-Verteilungen der Sauerstoff-Messungen. 244
- Abbildung 5.55 Elektronenenergie-Spektren des O^{2+} / O^{2+} -Aufbruchskanals. 245
- Abbildung 5.56 Elektronenenergie der Ereignisse aus dem O^{2+} / O^{2+} -Aufbruch in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Ionen (KER) aufgetragen. Insbesondere die Bereiche des ss-DCH sowie des ts-DCH sind hier besser zu erkennen. 246
- Abbildung 5.57 Photoelektronenemissionswinkelverteilungen aus Aufbrüchen in O^{2+} / O^{2+} -Fragmente. 247
- Abbildung 5.58 Photoelektronen-Emissionswinkelverteilungen des zweiten Photoelektrons nach ss-DCH und des ts-DCH Prozessen im Sauerstoff-Molekül. 248
- Abbildung 6.1 Simulation der Elektronentrajektorien bei Verwendung der Feldbereiche Beschleunigung, Abbremsen und Nachbeschleunigen (von rechts nach links). Der Detektor befindet sich links im Bild. Grafik erstellt von [Wel19]. 252
- Abbildung 6.2 Photoelektronen-Zirkular-Dichroismus von CH_3^+ -Ionen. 253
- Abbildung 6.3 Elektronenemissionswinkelverteilungen der einseitigen (ss) und zweiseitigen (ts) Doppel-Innerschalen-Vakanzen (DCH). 255
- Abbildung A.1 Führungshilfen für die wassergekühlten Helmholtz-Spulen. 261
- Abbildung A.2 Im CAD bereits ersichtliche Probleme mit der Positionierung der unteren Helmholtzspule. 263

- Abbildung A.3 Skizze des speziell für diese Spule entwickelten Steckers (rechts im Bild) und dem entsprechenden Gegenstück (links im Bild). 264
- Abbildung A.4 Fertigungszeichnung einer kommerziellen Lösung zur Kontaktierung der Helmholtzspulen der Firma Stäubli. 265
- Abbildung A.5 Modell der teilbaren Helmholtzspule am Steckverbinder. 266
- Abbildung A.6 Schaltbild eines Standardregelkreises. 267
- Abbildung A.7 Idealierte Stellgrößen (Ausgangssignale) der Regler-Sektionen. 268
- Abbildung A.8 Stellgröße $u(t)$ eines idealen PID-Reglers. Frei nach [Wik]. 268
- Abbildung A.9 Aufbau des Chamber-Mover 344. 272
- Abbildung A.10 3D-Modell des Kammerbodens mit Gewindespindeln und Schrittmotoren. 273
- Abbildung B.1 Berechnete Korrekturfunktionen für negativen $\cos(\theta)$ -Winkelbereich bei verschiedenen Photonenenergien. Die Kalibrationsmessungen fanden mit Helium als Targetgas statt. 279
- Abbildung B.2 Weitere Korrekturfunktion des negativen $\cos(\theta)$ -Winkelbereiches (**links**) sowie das unter Verwendung aller Funktionen korrigierte Impulsspektrum der Elektronen (**rechts**). 280
- Abbildung B.3 Berechnete Korrekturfunktionen für positiven $\cos(\theta)$ -Winkelbereich bei verschiedenen Photonenenergien. Helium-Kalibrationsmessung. 280
- Abbildung B.4 Weitere Korrekturfunktion des positiven $\cos(\theta)$ -Winkelbereiches (**links**) sowie das unter Verwendung aller Funktionen korrigierte Impulsspektrum der Elektronen (**rechts**). 281
- Abbildung C.1 Elektronenenergien unterschiedlicher Aufbruchskanäle, sowohl für negative als auch positive Elektronen z-Impulse. 283
- Abbildung C.2 Gemessene Elektronenenergien aller Zerfallskanäle. Sowohl negative als als positive z-Impulsbeiträge wurden zur Darstellung verwendet. 284
- Abbildung C.3 Nur einige wenige Helfer der „ersten Stunde“ während der Installation des COLTRIMS-Reaktionsmikroskops am European XFEL. 310

TABELLENVERZEICHNIS

| | |
|-------------|---|
| Tabelle 3.1 | Parameter der am European verbauten Undulatoren. 79 |
| Tabelle 4.1 | Experimentelle Parameter des XFEL und daraus berechnete Größen. Hierbei wurde $N_\gamma = \frac{I}{E_1}$ berechnet. 89 |
| Tabelle 4.2 | Zusammensetzung der verschiedenen Edelstahlsorten. Die aktuellen DIN-Normen sind fett markiert und im direkten Vergleich mit der AISI-Norm dargestellt. Quellen: Deutsche Stahlwerke, DIN EN 10088-3, Pfeiffer Vacuum Technology Book, * Vacom-Datenblatt zur Stahlsorte 1.4429 ESU. 97 |
| Tabelle 4.3 | Übersicht der verschiedenen Vakuumbereiche. 103 |
| Tabelle 4.4 | Die verschiedenen Feldbereiche des Spektrometers der Chlor-methan-Messung in der Übersicht. 137 |
| Tabelle 5.1 | Gemessene, maximale kinetische Energie KER der Fragmente in eV. Zonen entsprechen der Darstellung der Elektronen-energie in Abb. 5.11. Daten aus [Mir+08]. 180 |
| Tabelle 5.2 | Vergleich der Maxima aus den Messergebnissen der Chlor-methan Scan-Messung mit verschiedenen Referenzen. Siehe hierzu Abbildung 5.24. Die Lage der Maxima aus [Kok+16] wurde der Grafik entnommen. 196 |
| Tabelle A.1 | Die wichtigsten Parameter des Wachendorff U3274 im SHC 4000 270 |
| Tabelle A.2 | Tabelle mit Geräten und Typenbezeichnungen der im Expe- riment verbauten Komponenten. (Teil 1) 276 |
| Tabelle A.3 | Tabelle mit Geräten und Typenbezeichnungen der im Expe- riment verbauten Komponenten. (Teil 2) 277 |

AKRONYME

| | |
|----------|--|
| COLTRIMS | Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy |
| REMI | Reaction Microscope |
| MCP | Microchannelplate |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| CF | Conflat |
| FAMP | Fast Amplifier |
| ADC | Analog to Digital Converter |
| CFD | Constant Fraction Discriminator |
| TDC | Time to Digital Converter |
| LMF | List Mode File |
| NEG | Non Evaporable Getter |
| EZR | Elektron Zyklotron Resonanzquelle |
| ALS | Advanced Light Source |
| QMS | Quadrupol-Massenspektrometer |
| KER | Kinetic Energy Release |
| SASE | Self-amplified spontaneous emission |
| FEL | Freie-Elektronen-Laser |
| XFEL | X-ray free-electron laser |
| TOF | Time of Flight |
| MFPAD | Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution |
| SLAC | Stanford Linear Accelerator Center |
| SQS | Small Quantum Systems |
| LCLS | Linac Coherent Light Source |

DANKSAGUNG

Am Ende dieser Arbeit steht nun noch ein wichtiger, ja vielleicht sogar der wichtigste Teil an, denn es gilt nun, all denjenigen Menschen zu danken, die mich während meiner Studien- und Promotionszeit unterstützt und begleitet haben.

Auch wenn es vielleicht zunächst nicht den Anschein erwecken mag, aber nahezu alle Teile, welche schließlich zur Anfertigung dieser Arbeit geführt haben, sind in Teamarbeit entstanden. In meinem Fall wurde während der Promotionszeit eine Vielzahl von verschiedenen Stationen durchlaufen, welche Teamwork mit vielen Personen erforderte. Über die daraus entstandene, meist abwechslungsreiche Zusammenarbeit schätze ich mich sehr glücklich.

Im Folgenden werde ich versuchen, die allermeisten Namen dieser Menschen zu nennen und einzuordnen:

Meine „Reise“ mit der Arbeitsgruppe Prof. Dörner begann vor nun fast neun(!) Jahren im August 2011. Hier hielt es [Reinhard Dörner](#) für eine gute Idee als Einstieg für eine Bachelorarbeit, zwei Wissenschaftler der Arbeitsgruppe (D. Metz, J. Lower) für ein paar Tage nach Hamburg an das DESY zu begleiten... (*Oh, Daniel, du Rennfahrer!*). Wahrscheinlich war es tatsächlich eine gute Idee gewesen - denn ich bin geblieben.

Daher gilt mein erster Dank ihm. Reinhard versteht es wie kaum ein zweiter, eine Art von stabilem Gleichgewicht in der Gruppe zu erzeugen, obwohl diese schon aufgrund der Personenanzahl, zumindest als „fragiles“ Gleichgewicht angesehen werden müsste. Seine immer gut gelaunte und sympathische Art scheint alle Mitglieder der Arbeitsgruppe unweigerlich anzustecken.

Immer steht seine Tür für Fragen aller Art und für jeden offen und ein „geht nicht“ gibt es nur in den allerseltensten Fällen zu hören. So ermöglichte er mir unter anderem internationale Forschungsreisen und Konferenzteilnahmen - vielen Dank auch für diese tollen Erfahrungen!

Ohne die gute Arbeitsatmosphäre, welche treffend mit „familiär“ bezeichnet werden kann, wären sicherlich viele von uns bei weitem noch nicht da, wo wir jetzt stehen. Daher gilt der zweite und vielleicht wichtigste Dank dem Grund, warum ich damals zur Arbeitsgruppe Dörner gekommen bin, dem [Team](#).

Gerne denke ich viele „Aktionen“ zurück, welche mit Gruppenmitgliedern stattgefunden haben: Neben den vielen Strahlzeiten am SOLEIL in Paris, BESSY in Berlin, ESRF in Grenoble, LBNL in Berkeley, FLASH, PETRA und XFEL in Hamburg, welche ausschließlich im gut eingespielten Team zu bewältigen waren, erinnere ich mich gerne an „Nebenschauplätze“. Dies waren u.A. Kletterausflug fränkische Schweiz 2015, Kletterausflug ins Pitztal 2018 (Danke an P. Schmitt und T. Schüler), das Team der XFEL-Strahlzeit im K.-M.-Haus 2019, das Team aus mind. zwei Häusern in Cairns mit div. Aktivitäten 2017, Grillen auf dem kleinen Feldberg, Klettern in Grenoble 2018, Nachbusreise Paris - Gif-sur-Yvette, Geburtstagsabend von S. in Paris, Segeln auf dem Müggelsee 2017, Tills Antrittsvorlesung 2013,

Riesen-Fahrradtour 2019, im Schellfischposten 2014, Amerika erkunden mit Carl und Markus 2014, Amerika wieder entdecken mit Miriam 2019, Reise nach Japan 2015, EAS in Riezlern 2017, Beach-Weihnachtsfeier 2019, LKW-Fahrten durch halb Europa, div. Geburtstagsfeiern, Hoffeste, Motorradausflüge mit Atom MC, usw...

Ein weiterer großer Dank gilt auch meinem „zweiten Doktorvater“ [Till Jahnke](#). Insbesondere in der „heißen Phase“ der allerersten XFEL-Strahlzeit wäre ohne ihn nichts gelaufen. Trotz unglaublich vieler Verpflichtungen ist er weiterhin ein Forscher an vorderster Front. Mehr oder weniger freiwillig ist er auch zu meinem Ansprechpartner für diverse Hilfestellungen beim Auswerten des SOLEIL-Strahlzeit-Datensatzes geworden. Viel Arbeit und Zeit hat er zudem in die Datenbewältigung der XFEL-Messung investiert, welche es schlussendlich auch zu einer Veröffentlichung geschafft haben.

Vielen Dank für die jahrelange, gute und vor allem freundschaftliche Zusammenarbeit.

Wahrscheinlich mit kaum einem anderen Arbeitskollegen habe ich in all den Jahren mehr Zeit verbracht als mit [Lothar Schmidt](#). Ihm gilt ein riesen Dank dafür, dass er einfach „überall mitmacht“. Entscheidend war er in fast jeden Schritt im Konstruktionsprozess eingebunden. Mechanische, elektronische oder physikalische Überlegungen liefen immer mit über seinen Tisch (bzw. über den Verbund unserer beiden Schreibtische). Selbst bei Problemen mit meiner Datenauswertung ist er oft aktiv zur Hilfe geeilt. Zum Gelingen der anspruchsvollen XFEL-Strahlzeit hat er maßgeblich beigetragen. Es gibt einfach kaum ein Thema, zu welchem er keinen sinnvollen und humorvollen Beitrag leisten kann. Lothar ist einfach ein Original - vielen Dank, dass ich mit „durch deine Schule gehen durfte“.

Auch bezüglich außeruniversitärer Aktivitäten möchte ich mich bei ihm herzlich dafür bedanken, dass ich u.A. nicht schon mehrfach abgestürzt (Klettern), ertrunken (Segeln), erstickt (Musizieren) oder pleite gegangen (Skatrunde) bin.

Eine weitere wichtige Bezugsperson während meiner Zeit als Doktorand ist [Miriam Weller](#) geworden. Sie trägt großen Anteil an dem Gelingen meiner Datenauswertung - hat sie doch mit enormer Geduld einem „schwierigen Kunden“ wie mir über diverse programmiererische Hürden geholfen. Zudem verdeutlichen ihre für diese Arbeit erstellten, sorgfältigen Simulationen enorm das Verständnis für die Vorgänge im Spektrometerfeld.

Mittlerweile ist sie zur einer begehrten Anlaufstelle für viele Gruppenmitglieder geworden, besitzt sie doch hervorragende programmier- und IT-Kenntnisse in SIMION, LATEX, C++, Python, ROOT, Octave, Linux usw. Bei jeglichen Physikfragen war und ist sie meine erste Anlaufstelle. Oft habe ich das Gefühl, sie kennt die Inhalte meiner Arbeit besser als ich und kann das „nebenbei“ noch mit machen. Zudem war sie für mich während der oft nervenaufreibenden Schreibphase dieser Arbeit sowohl ein Anker als auch wichtiger Motivator, ohne den diese Arbeit vielleicht nie fertig geworden wäre. Vielen, vielen Dank für all das!

In der Konstruktions- und Erprobungsphase sowie dem Einrichten des Experiments am European XFEL stark involviert war [Markus Schöffler](#). Er steuerte diverse Ideen

und Bedenken bei und leitete zudem die Messzeiten am SOLEIL-Synchrotron. Weiterhin ist er über viele Jahre ein guter und treuer Reisebegleiter gewesen - vielen Dank dafür!

[Markus Waitz](#) und [Christoph Goihl](#) waren immer wieder sehr gute Ideen-Geber während der Entwicklungsphase sowie wichtige Helfer während der vielen Testreihen. Danke für die vielen konstruktiven Gespräche und die gedulige Hilfe, welche jederzeit wie selbstverständlich zur Verfügung stand.

Für ihre freundliche Unterstützung sei zudem ganz herzlich dem Team von Roentdek gedankt. [Sven Schössler](#) war als Büro-Kollege immer bei dringender Hilfe zur Stelle, [Achim Czasch](#) und [Klaus Ullmann-Pfleger](#) konnten immer bei Computerfragen helfen und [Ottmar Jagutzki](#) und [Stefan Voss](#) wissen einfach über jedes Detail eines COLTRIMS bescheid.

Ohne [Marianne Frey](#) würde mit Sicherheit die bereits angesprochene Teamarbeit nicht funktionieren. Bei ihr laufen im Sekretariat alle Fäden zusammen. Sie weiß immer über alles bescheid und kann mit Recht als „gute Seele“ der Arbeitsgruppe bezeichnet werden. Auch hat sie immer ein offenes Ohr für Gespräche und macht mit ihrer freundlichen Umgangsweise einen wesentlichen Teil der Arbeitsatmosphäre am Institut aus. Vielen lieben Dank.

Vor allem die Hilfe vor Ort ist es, die einen insbesondere beim Einhalten eines Zeitplanes voran bringt. Für die Umsetzung und Besprechung meiner meist abenteuerlichen Konstruktionen und deren Teilefertigung sei ganz besonders den Werkstätten der Feinmechanik um [Thomas Schwab](#), [Stephan Pohlmann](#) und [Stefan Engel](#) sowie der Schlosserei um [Bastin Chakkalamattath](#) und [Bettina Hoebelt](#) gedankt.

Auf schnelle Hilfe und gute Tips konnte ich außerdem immer vom Beschleuniger-Team um [Patric Ziel](#), [Christoph Stora](#) und [Markus Dworak](#) sowie von [Roland Weirich](#) aus der Elektronik-Abteilung zählen.

Nicht unerwähnt bleiben darf die administrative Verwaltung des Instituts, bestehend aus [Claudia Freudenberger](#), [Bettina Kömpel](#), [Sabine Homberg](#) und [Claudia Schwarz](#).

[Angela Bräuning-Demian](#) gebührt ebenfalls ein großer Dank für die Rettung der Strahlzeit in letzter Sekunde!

Bei meinem langjährigem Freund und (Musiker-)Kollegen [Udo Eisenbarth](#) bedanke ich mich herzlich für das ständige Nachfragen um den Stand meiner Dissertation sowie für das Korrekturlesen und Hilfestellung geben in der schwierigen frühen Schreibphase.

Besonders wichtig für die Durchführung von Messzeiten ist das hierfür aus Arbeitsgruppenmitgliedern zusammengestellte Team, welches auch in der Vorbereitungsphase mit viel Engagement und Zeitaufwand eingespannt ist und ohne deren Arbeitsaufwand eine solche Messreihe undenkbar ist. Dies waren im Falle der in dieser Arbeit gezeigten Messungen gleich zwei Teams für zwei Messzeiten.

Danke daher an die bisher noch nicht genannten Helfer der SOLEIL-Synchrotron Messzeit bei Paris [Kilian Fehre](#), [Juliane Siebert](#), [Josef Höhl](#), [Isabel Vela-Perez](#), [Daniel Trabert](#), [Yannick Hermann](#), [Joshua Williams](#) und [Sven Grundmann](#).

Insbesondere sei an dieser Stelle nochmals allen Helfern gedankt, welche während der zeitlich sehr hektischen Vorbereitungszeit zur XFEL-Messung tatkräftig unterstützt haben. Für das Gelingen dieser Strahlzeit sorgten unter anderem: [Nils Anders](#), [Maksim Kunitski](#), [Andreas Pier](#), [Nico Strenger](#), [Christian Janke](#), [Sebastian Eckart](#), [Alexander Hartung](#), [Max Hofmann](#), [Max Kircher](#), [Niklas Melzer](#), [Giammarco Nalin](#), [Jonas Rist](#) und [Florian Trinter](#).

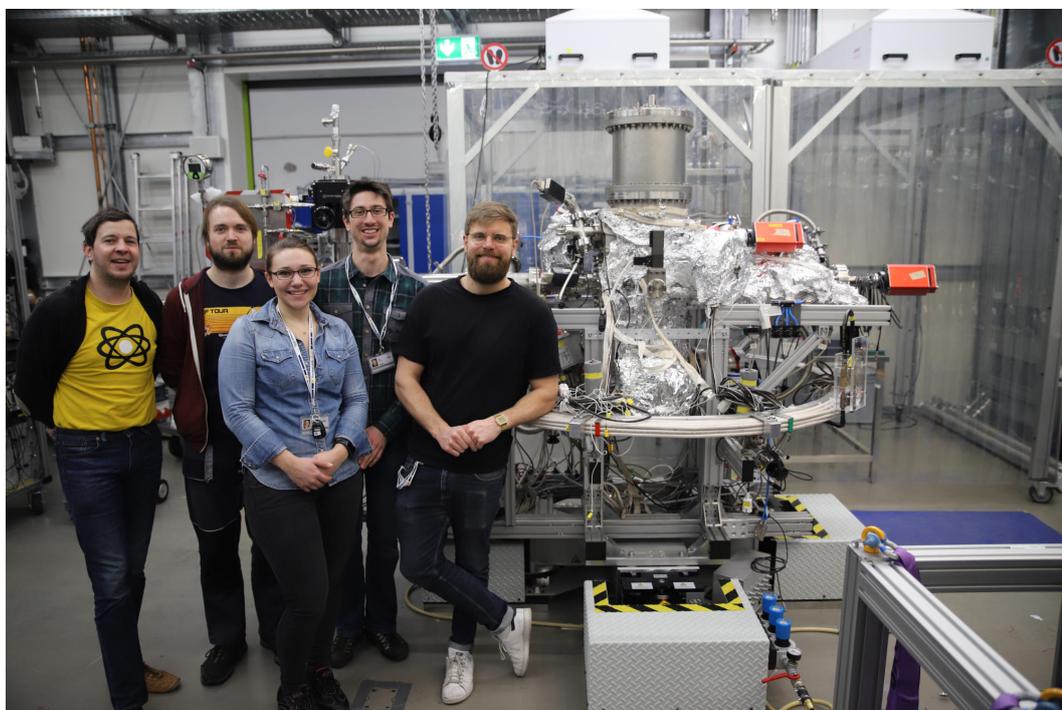


Abbildung C.3: Nur einige wenige Helfer der „ersten Stunde“ während der Installation des COLTRIMS-Reaktionsmikroskops am European XFEL.

Ein weiterer großer Dank gilt dem Team des SQS-Instruments am European XFEL rund um [Michael Meyer](#), mit deren Kooperation und Hilfestellung die allererste Messzeit eines COLTRIMS an einem XFEL als erfolgreich verbucht werden konnte. Zudem geht ein herzlicher Dank an die aus aller Welt angereisten Teilnehmer und Gäste dieser Strahlzeit, welche mit ihren eingebrachten Ideen ebenso maßgeblich zum Gelingen beigetragen haben.

Einen schönen „Ausgleich“ zum Arbeitsalltag boten auch immer wieder die musikalischen Auftritte mit Musikern der Arbeitsgruppe z.B. mit Trio Brutalo oder [Atomic Sax](#), welche uns unter anderem in die legendäre Batschkapp oder zu den Bad Hersfelder Festspielen geführt haben.

Vielen Dank an Flo, Christian, Alex, Alina, Lothar und Horst für diesen tollen Rahmen.

Besten Dank an [Jurema Schmidt](#) für die Gestaltung der Schluss-Seite, die schon im Jahr 2007 als Auftragsarbeit während einer Schulstunde entstand.

Zu guter Letzt geht mein besonderer Dank an [meine Familie](#), die mir immer allen nötigen Freiraum für mein Tun lässt und dabei immer zu mir hält.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name Gregor Maximilian Kastirke
Geburtsdaten 04.10.1988 in Offenbach am Main
Staatsangehörigkeit deutsch

HOCHSCHULBILDUNG

ab 07/2014 Promotion in der experimentellen Atomphysik, Doktorand am Institut für Kernphysik Frankfurt, Arbeitsgruppe Prof. Dörner, Goethe Universität Frankfurt am Main. Titel der Arbeit: Angeregt und Abgefragt: „Moleküle im Reaktionsmikroskop“.

03/2012 - 06/2014 Masterstudium Physik, Gesamtnote: „mit Auszeichnung“, Arbeitsgruppe Prof. Dörner, Goethe Universität Frankfurt am Main. Titel der Abschlussarbeit: „Konstruktion und Aufbau einer UHV-tauglichen COLTRIMS-Kammer“.

10/2008 - 03/2012 Bachelorstudium Physik, Gesamtnote: „gut“, Titel der Abschlussarbeit: „Aufbau eines Praktikumsversuches zur Messung von Ionen-Impulsspektren mittels MCP-Detektor mit Delay-Line Anode“.

SCHULBILDUNG

08/1999 - 07/2008 Gymnasium, Abitur an der Claus-von-Stauffenberg-Schule, Rodgau, Leistungsfächer Physik und Musik.

KONFERENZTEILNAHMEN

DPG DPG Frühjahrstagungen, Berlin (2014), Heidelberg (2015), Mainz (2017) – Posterbeiträge.

EAS Extreme Atomic Systems, Riezlern (2017) – Vortrag.

ICPEAC International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Cairns (2017) – Posterbeitrag.

XFEL XFEL Users Meeting, Hamburg (2014).

FORSCHUNGSaufENTHALTE

| | |
|------------|---|
| BESSY II | Messzeiten am BESSY-Helmholtzzentrum, (Berlin) 02/2012, 07/2014, 01/2015, 07/2015, 02/2016, 06/2016, 06/2017, 05/2018 |
| DESY/FLASH | Messzeiten am Deutschen Elektronen Synchrotron und FLASH (Hamburg) 08/2011, 03/2016, 11/2014 |
| SOLEIL | Messzeiten am SOLEIL Synchrotron (Gif-sur-Yvette, F) 09/2013, 10/2014, 04/2015, 10/2016 |
| ESRF | Messzeit an der European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, F) 04/2018 |
| LBNL | Messzeiten am Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, USA) 07/2014 – 08/2014, 11/2019 – 12/2019 |
| SACLA | Messzeit am freien Elektronenlaser SACLA und SPRING-8 (Hyogo, JPN), 11/2015 |
| XFEL | Messzeit am freien Elektronenlaser European XFEL (Schenefeld) 01/2019 – 03/2019 |

LEHRTÄTIGKEIT

| | |
|------------|--|
| ab 07/2014 | Tutor für den Praktikumsversuch „Ionenimpulsspektroskopie“ am Institut für Kernphysik Frankfurt. |
|------------|--|

HOCHSCHULLEHRER

| | |
|---------------------|--|
| Angewandte Physik | Dr. Alexander Bechtold, Dr. Rolf Schraewer, Dr. Marcus Iberler, Prof. Dr. Holger Podlech, Dr. Giuliano Franchetti, PD Dr. Karl Schnell |
| Experimentalphysik | Prof. Dr. Hartmut Roskos, Prof. Dr. Reinhard Dörner, Prof. Dr. Harald Appelshäuser, Prof. Dr. Ulrich Ratzinger, Prof. Dr. Till Jahnke |
| Theoretische Physik | Prof. Dr. Peter Kopietz, Prof. Dr. Claudius Gros, PD Dr. Marcus Kasner |
| Festkörperphysik | Prof. Dr. Jens Müller, Dr. Franz Ritter |
| Mathematik | PD Dr. Matthias Schneider, Dr. Marco Kühnel |
| Geophysik | Prof. Dr. Andreas Junge, Prof. Dr. Harro Schmeling, Apl. Prof. Nikolai Bagdassarov |
| Nuklearmedizin | Dr. Tilman Kranert, Prof. Dr. Frank Grünwald |

PUBLIKATIONSLISTE

1. F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, **G. Kastirke**, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. S. Schöffler, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, T. Jahnke, and R. Dörner, *Vibrationally Resolved Decay Width of Interatomic Coulombic Decay in HeNe*, Phys. Rev. Lett., 111 (2013) 233004.
2. F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, **G. Kastirke**, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, T. Bauer, R. Wallauer, H. Sann, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, N. Sisourat, and T. Jahnke, *Evolution of Interatomic Coulombic Decay in the Time Domain*, Phys. Rev. Lett., 111 (2013) 093401.
3. P. Burzynski, F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, **G. Kastirke**, C. Müller, C. Goihl, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, G. Schiwietz, N. Sisourat, T. Jahnke, and R. Dörner, *Interatomic-Coulombic-decay-induced recapture of photoelectrons in helium dimers*, Phys. Rev. A, 90 (2014) 022515.
4. M. Pitzer, **G. Kastirke**, M. Kunitski, T. Jahnke, T. Bauer, C. Goihl, F. Trinter, C. Schober, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, M. Waitz, A. Kuhlins, H. Sann, F. Sturm, F. Wiegandt, R. Wallauer, L. Ph. H. Schmidt, A.S. Johnson, M. Mazenauer, B. Spenger, S. Marquardt, S. Marquardt, H. Schmidt-Böcking, J. Stohner, R. Dörner, M. Schöffler, R. Berger, *Absolute Configuration from Different Multifragmentation Pathways in Light-Induced Coulomb Explosion Imaging*, ChemPhysChem, 17 (2016) 2465.
5. M. Pitzer, **G. Kastirke**, P. Burzynski, M. Weller, D. Metz, J. Neff, M. Waitz, F. Trinter, L. Ph. H. Schmidt, J. B. Williams, T. Jahnke, H. Schmidt-Böcking, R. Berger, R. Dörner, M. Schöffler, *Stereochemical configuration and selective excitation of the chiral molecule halothane*, J. Phys. B-At. Mol. Opt., 49 (2016) 234001.
6. M. Waitz, D. Aslitürk, N. Wechselberger, H. K. Gill, J. Rist, F. Wiegandt, C. Goihl, **G. Kastirke**, M. Weller, T. Bauer, D. Metz, F. P. Sturm, J. Voigtsberger, Zeller, F. Trinter, G. Schiwietz, T. Weber, J. B. Williams, M. S. Schöffler, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, R. Dörner, *Electron Localization in Dissociating H_2^+ by Retroaction of a Photoelectron onto Its Source*, Phys. Rev. Lett., 116 (2016) 043001.
7. S. Zeller, M. Kunitski, J. Voigtsberger, A. Kalinin, A. Schottelius, C. Schober, M. Waitz, H. Sann, A. Hartung, T. Bauer, M. Pitzer, F. Trinter, Ch. Goihl, Ch. Janke, Martin Richter, **G. Kastirke**, M. Weller, A. Czasch, M. Kitzler, M. Braune, R. E. Grisenti, Wieland Schöllkopf, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, J. B. Williams, T. Jahnke, R. Dörner, *Imaging the He_2 quantum halo state using a free electron laser*, P. Natl. Acad. Sci. USA, 113 (2016) 14651.

8. T. Takanashi, K. Nakamura, E. Kukkk, K. Motomura, H. Fukuzawa, K. Nagaya, S. Wada, Y. Kumagai, D. Iablonskyi, Y. Ito, Y. Sakakibara, D. You, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, T. Umemoto, K. Kariyazono, K. Ochiai, M. Kanno, K. Yamazaki, K. Kooser, C. Nicolas, C. Miron, T. Asavei, L. Neagu, M. Schöffler, **G. Kastirke**, Xiao-Jing Liu, A. Rudenko, S. Owada, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, H. Kono, and K. Ueda, *Ultrafast Coulomb explosion of a diiodomethane molecule induced by an X-ray free-electron laser pulse*, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017) 19707.
9. M. Tia, M. Pitzer, **G. Kastirke**, J. Gatzke, H.-K. Kim, F. Trinter, J. Rist, A. Hartung, D. Trabert, J. Siebert, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kuhlins, C. Schober, T. Bauer, N. Wechselberger, P. Burzynski, J. Neff, M. Weller, D. Metz, M. Kircher, M. Waitz, J. B. Williams, L. Ph. H. Schmidt, A. D. Müller, A. Knie, A. Hans, L. B. Ltaief, A. Ehresmann, R. Berger, H. Fukuzawa, K. Ueda, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, T. Jahnke, P. V. Demekhin, M. Schöffler, *Observation of Enhanced Chiral Asymmetries in the Inner-Shell Photoionization of Uniaxially Oriented Methyloxirane Enantiomers*, J. Phys. Chem. Lett., 8 (2017) 2780.
10. J. B. Williams, U. Saalman, F. Trinter, M. S. Schöffler, M. Weller, P. Burzynski, C. Goihl, K. Henrichs, C. Janke, B. Griffin, **G. Kastirke**, J. Neff, M. Pitzer, M. Waitz, Y. Yang, G. Schiwietz, S. Zeller, T. Jahnke, R. Dörner, *Born in weak fields: below-threshold photoelectron dynamics*, J. Phys. B-At. Mol. Opt., 50 (2017) 034002.
11. D. You, H. Fukuzawa, Y. Sakakibara, T. Takanashi, Y. Ito, G. G. Maliyar, K. Motomura, K. Nagaya, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, N. Saito, M. Oura, M. Schöffler, **G. Kastirke**, U. Hergenbahn, V. Stumpf, K. Gohkberg, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, and K. Ueda, *Charge transfer to ground state ion produces free electrons*, Nat. Commun., 8 (2017) 14277.
12. A. Mhamdi, F. Trinter, C. Rauch, M. Weller, J. Rist, M. Waitz, J. Siebert, D. Metz, C. Janke, **G. Kastirke**, F. Wiegandt, T. Bauer, M. Tia, B. Cunha de Miranda, M. Pitzer, H. Sann, G. Schiwietz, M. Schöffler, M. Simon, K. Gohkberg, R. Dörner, T. Jahnke, and Ph. V. Demekhin, *Resonant interatomic Coulombic decay in HeNe: Electron angular emission distributions*, Phys. Rev. A, 97 (2018) 053407.
13. S. Grundmann, F. Trinter, A. W. Bray, S. Eckart, J. Rist, **G. Kastirke**, D. Metz, S. Klumpp, J. Viefhaus, L. Ph. H. Schmidt, J. B. Williams, R. Dörner, T. Jahnke, M. S. Schöffler, and A. S. Kheifets, *Separating Dipole and Quadrupole Contributions to Single-Photon Double Ionization*, Phys. Rev. Lett., 121 (2018) 173003.
14. A. Mhamdi, J. Rist, D. Aslitürk, M. Weller, N. Melzer, D. Trabert, M. Kircher, I. Vela-Pérez, J. Siebert, S. Eckart, S. Grundmann, **G. Kastirke**, M. Waitz, A. Khan, M. S. Schöffler, F. Trinter, R. Dörner, T. Jahnke, Ph. V. Demekhin, *Breakdown of the Spectator Concept in Low-Electron-Energy Resonant Decay Processes*, Phys. Rev. Lett., 121 (2018) 243002.

15. Y. Kumagai, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S. Wada, Y. Ito, T. Takanashi, Y. Sakakibara, D. You, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, T. Umemoto, K. Kariyazono, E. Kukk, K. Kooser, C. Nicolas, C. Miron, T. Asavei, L. Neagu, M. S. Schöffler, **G. Kastirke**, X.-J. Liu, S. Owada, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, N.V. Golubev, K. Gokhberg, L.S. Cederbaum, A. Kuleff, K. Ueda, *Following the Birth of a Nanoplasma Produced by an Ultrashort Hard-X-Ray Laser in Xenon Clusters*, Phys. Rev. X, 8 (2018) 031034.
16. A. Hartung, S. Eckart, S. Brennecke, J. Rist, D. Trabert, K. Fehre, M. Richter, H. Sann, S. Zeller, K. Henrichs, **G. Kastirke**, J. Hoehl, A. Kalinin, M. S. Schöffler, T. Jahnke, L. Ph. H. Schmidt, M. Lein, M. Kunitski, R. Dörner, *Magnetic fields alter strong-field ionization*, Nat. Phys., (2019).
17. **G. Kastirke**, M. Schöffler, M. Weller, J. Rist, R. Boll, N. Anders, T. M. Baumann, S. Eckart, B. Erk, A. De Fanis, K. Fehre, A. Gatton, S. Grundmann, P. Grychtol, A. Hartung, M. Hofmann, M. Ilchen, C. Janke, M. Kircher, M. Kunitski, X. Li, T. Mazza, N. Melzer, J. Montano, V. Music, G. Nalin, Y. Ovcharenko, A. Pier, N. Rennhack, D. E. Rivas, R. Dörner, D. Rolles, A. Rudenko, P. Schmidt, J. Siebert, N. Strenger, D. Trabert, I. Vela-Perez, R. Wagner, T. Weber, J. B. Williams, P. Ziolkowski, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, F. Trinter, M. Meyer, K. Ueda, P. Demekhin, T. Jahnke, *Double core hole generation in O₂ molecules using an X-ray free-electron laser: Molecular frame photoelectron angular distributions*, to be published, (2020).
18. **G. Kastirke**, M. Schöffler, M. Weller, J. Rist, R. Boll, N. Anders, T. M. Baumann, S. Eckart, B. Erk, A. De Fanis, K. Fehre, A. Gatton, S. Grundmann, P. Grychtol, A. Hartung, M. Hofmann, M. Ilchen, C. Janke, M. Kircher, M. Kunitski, X. Li, T. Mazza, N. Melzer, J. Montano, V. Music, G. Nalin, Y. Ovcharenko, A. Pier, N. Rennhack, D. E. Rivas, R. Dörner, D. Rolles, A. Rudenko, P. Schmidt, J. Siebert, N. Strenger, D. Trabert, I. Vela-Perez, R. Wagner, T. Weber, J. B. Williams, P. Ziolkowski, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, F. Trinter, M. Meyer, K. Ueda, P. Demekhin, T. Jahnke, *Photoelectron diffraction imaging of a molecular break-up using an X-ray free-electron laser*, Phys. Rev. X, 10 (2020) 021052.



„Unser David Bowie heißt Heinz Schenk“.

-RODGAU MONOTONES