

---

# **Untersuchung der Photoelektronen- Emissionswinkelverteilung im Molekülsystem außerhalb der Dipolnäherung**

**Masterarbeit im Fach Physik**

Kim Klysssek

Goethe Universität  
Frankfurt am Main  
Institut für Kernphysik

16.03.2022

---



Vorgelegt beim Fachbereich Physik

Goethe Universität Frankfurt am Main

am 16.03.2022

Gutachter: Prof. Dr. R. Dörner und Prof. Dr. T. Jahnke



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1	Quantenmechanische Beschreibung der Atome .....	5
2.2	Quantenmechanische Beschreibung der Moleküle.....	8
2.3	Photoionisation .....	8
2.4	Eigenschaften des CO-Moleküls.....	10
2.5	Vorangegangene Experimente .....	14
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b> .....	<b>17</b>
3.1	COLTRIMS-Messtechnik.....	17
3.2	Gasjet.....	17
3.3	Vakuumsystem.....	21
3.4	Spektrometer.....	23
3.5	Detektor .....	24
3.5.1	MCPs.....	24
3.5.2	Delay-Line-Anode.....	25
3.5.3	Datenauslese .....	26
3.6	Synchrotronstrahlung.....	27
<b>4</b>	<b>Datenanalyse</b> .....	<b>33</b>
4.1	Datenauslese .....	33
4.2	Berechnung der Flugzeiten .....	33
4.3	Berechnung der Teilchenimpulse .....	34
4.3.1	Elektronen .....	34
4.3.2	Ionen.....	35
4.4	Kalibrierung.....	36
4.5	Nullpunktsbestimmung .....	37
4.5.1	Elektronen .....	38
4.5.2	Ionen.....	39
4.6	Integrierte Energieverteilungen.....	41
<b>5</b>	<b>Modellvorstellungen der Winkelverteilungen</b> .....	<b>45</b>
5.1	Winkelverteilung im Molekülsystem gemäß dem Streumodell.....	45
5.2	Winkelverteilungen im Laborsystem innerhalb und außerhalb der Dipolnäherung .....	46
5.3	Überlagerung Streumodell und Dipolverteilung.....	47

6	Ergebnisse.....	51
6.1	Nicht-dipol-Effekt.....	51
6.2	Berechnung der molekularen Bindungslänge.....	53
7	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	59
8	Anhang .....	61
8.1	MPADs vs. KER.....	61
9	Literatur.....	63

# 1 Einleitung

Die Photoionisation ist ein quantenmechanischer Prozess, der einerseits selbst noch Gegenstand aktueller Forschung ist und andererseits ein wichtiges Werkzeug darstellt, um Struktur und Dynamik der Materie zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Photoionisation von Kohlenmonoxid und insbesondere mit der Photoelektronen-Emissionswinkelverteilung im molekülfesten Koordinatensystem bei hohen Photonenenergien. Dabei wird ein Photon von einem Atom oder Molekül absorbiert und seine Energie wird von einem gebundenen Elektron aufgenommen. Wenn die Energie des Photons größer als die Bindungsenergie des Elektrons ist, wird dieses herausgelöst und als freies Photoelektron emittiert. Gegebenenfalls kann daraufhin ein Auger Zerfall erfolgen. Hierbei besetzt ein Elektron aus einer äußeren Schale diesen freigewordenen Elektronenzustand und überträgt die dabei freiwerdende Energie auf ein Valenzelektron, das anschließend auch emittiert wird. Nach diesen beiden Prozessen liegt ein doppelt positiv geladenes System vor, was im Falle eines Moleküls häufig direkt im Anschluss an die Elektronenemissionen dissoziiert, was bedeutet, dass das Molekül in seine Bestandteile aufbricht. Hierbei ist das Photoelektron, was als erstes emittiert wurde, das Teilchen, was am interessantesten ist. Diesbezüglich ist vor allem von Interesse, unter welchem Winkel es aus dem System relativ zur Photonenausbreitungsrichtung emittiert wurde. Zur vereinfachten Beschreibung dieser Winkelverteilung wird in den meisten Fällen die Dipolnäherung verwendet, bei der die Winkelverteilung symmetrisch im Bezug zur Lichtausbreitungsrichtung ist. Diese Näherung gilt allerdings nur wenn das Licht eine Wellenlänge hat, die viel größer ist als die räumliche Ausdehnung des atomaren und molekularen Systems und verliert ihre Gültigkeit bei einer hohen Photonenenergie, ab der die Lichtwellenlänge mit der Größe von Atomen vergleichbar ist. Deswegen reicht die Dipolnäherung bei großen Photonenenergien nicht mehr aus und es müssen weitere Terme der Multipolentwicklung beachtet werden. Diese induzieren eine Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie der Winkelverteilung in Bezug auf die Photonenausbreitungsrichtung. Bei dem für uns sehr wichtigen nicht-dipol-Effekt ist die Photoelektronen-Emissionswinkelverteilung leicht in Vorwärtsrichtung gekippt. Es gibt bereits zahlreiche Experimente, die diesen Effekt untersucht haben.

Das Experiment wurde am DESY am Elektronenspeicherring PETRA III in Hamburg mit einer Photonenenergie von 905 eV umgesetzt. Dabei wurde das Kohlenstoffmonoxid-Molekül durch die Synchrotronstrahlung ionisiert und es wurden beide Fälle, einmal dass das Photoelektron aus dem Kohlenstoffatom emittiert wurde und zum anderen, dass es aus dem Sauerstoffatom stammt, betrachtet. Neben der Untersuchung des nicht-dipol-Effekts war es ein weiteres Ziel, aus der Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen die molekulare Bindungslänge zu bestimmen und mit Literaturwerten zu vergleichen. Für das Experiment wurde eine sogenannte COLTRIMS-Apparatur zur Messung verwendet, die es ermöglicht alle einzelnen Fragmente der Photoionisation zu detektieren.





## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Quantenmechanische Beschreibung der Atome

Atome sind die Bausteine aller Stoffe und bestehen aus Nukleonen und Elektronen. Das erste Modell, das den Aufbau eines Atoms beschreibt, ist das Rutherford'sche Atommodell. Ernest Rutherford beobachtete bei Streuversuchen mit  $\alpha$ -Teilchen, dass Atome aus einem positiv geladenen Kern mit Protonen und Neutronen sowie einer negativ geladenen Elektronenhülle aufgebaut sind. Weiterhin erkannte er, dass der Atomkern zwar die meiste Masse enthält, aber dennoch eine sehr kleine Ausdehnung im Vergleich zum Rest des Atoms hat. Niels Bohr erweiterte anschließend dieses erste Atommodell, indem er die Bewegungen der Elektronen als nicht willkürlich annahm, sondern ihnen feste Bahnen mit verschiedenen Energieniveaus zuordnete. Weiterhin ging er davon aus, dass die Elektronen auf den Kreisbahnen keine Energie abgeben oder aufnehmen, sondern nur beim Übergang in ein anderes Energieniveau. Einige Jahre später veröffentlichte Louis deBroglie seine Erkenntnis, dass Elektronen zusätzlich Wellencharakter aufweisen. Analog zu Photonen, deren Teilchen- als auch Welleneigenschaften schon bekannt waren, war er der Meinung, dass auch Elektronen eine Wellenlänge besitzen müssen. Diese deBroglie-Wellenlänge ist verknüpft mit dem Impuls des Teilchens [1]:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

Wegen dieser Wellennatur des Elektrons ist es nicht möglich seinen genauen Aufenthaltsort und Impuls gleichzeitig zu bestimmen. Dies wird in der heisenberg'schen Unschärferelation festgestellt:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar \quad (2.2)$$

Aus diesen Erkenntnissen entstand das noch heute anerkannte quantenmechanische Orbitalmodell, in dem sich die Elektronen nicht mehr auf definierten Kreisbahnen bewegen. Stattdessen werden ihnen bestimmte Aufenthaltsbereiche, sogenannte Orbitale, zugeordnet, in denen sie sich mit hoher Wahrscheinlichkeit befinden. Generell wird der Zustand eines Teilchens durch eine Wellenfunktion  $\psi$  beschrieben. Diese muss sowohl die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

als auch die zeitabhängige erfüllen:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\hat{H}$  der Hamilton Operator, der definiert ist als  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$  und  $V(\vec{r})$  das Coulomb-Potential [2].

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion eines Elektrons gibt an in welchem Orbital sich dieses mit hoher Wahrscheinlichkeit aufhält. Die Geometrie und Eigenschaften der Orbitale werden durch die Quantenzahlen charakterisiert, durch die auch die Bestimmung des wahrscheinlichsten Aufenthaltsorts eines Elektrons ermöglicht wird. Dabei ist die Angabe aller vier Quantenzahlen notwendig, um den quantenmechanischen Zustand eines Elektrons bezüglich des Atomkerns eindeutig und vollständig zu definieren.

Die erste Quantenzahl, die **Hauptquantenzahl**  $n$ , gibt die Orbitalgröße an und hat ganze Zahlenwerte größer Null ( $n=1, 2, 3, \dots$ ). Im Bohr'schen Atommodell kennzeichnet sie die Bahn, auf der sich das Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit bewegt. Je größer  $n$  ist, desto weiter weg vom Atomkern befindet sich das Elektron und die Elektronenschalen werden aufsteigend mit dem Abstand vom Atomkern auch K-, L-, M-, ... Schalen genannt.

Jeder Hauptquantenzahl lassen sich **Nebenquantenzahlen**  $l$  zuordnen, die natürliche Werte kleiner  $n$  annehmen können ( $l=0,1, 2, \dots < n$ ). Die Nebenquantenzahl beschreibt sowohl den Drehimpuls der Elektronen als auch die verschiedenen Formen der Orbitale, die auch als s-, p-, d-, f-, ... Orbitale bezeichnet werden. Dabei sind die s-Orbitale kugelförmig, die p-Orbitale bestehen aus zwei aneinandergesetzten Kugeln und die d- und f-Orbitale bestehen aus Anordnungen mehrerer kegelförmiger Formen, die je nach Wert der magnetischen Quantenzahl  $m$  unterschiedlich im Raum ausgerichtet sind.

Genau diese räumliche Orientierung des Orbitals relativ zu einem magnetischen oder elektrischen Feld wird durch die **Magnetquantenzahl**  $m$  angegeben. Sie kann alle Werte zwischen dem negativen und positiven Wert der Nebenquantenzahl annehmen ( $m= -l, \dots, 0, \dots, +l$ ).

Neben dem Bahndrehimpuls besitzt ein Elektron auch einen Eigendrehimpuls, der Spin genannt wird und durch die **Spinquantenzahl**  $s$  ausgedrückt wird. Der Spin eines Elektrons kann nur den Wert  $\frac{1}{2}$  annehmen und somit kann bei Projektion auf die Quantisierungsachse  $s_z$  entweder die Größe  $+\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$  haben.

Nach dem Pauli-Prinzip müssen sich in einem Atom alle Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Wegen der Spinquantenzahl, die nur zwei Werte annehmen kann, dürfen nur zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spins ein Orbital besetzen.

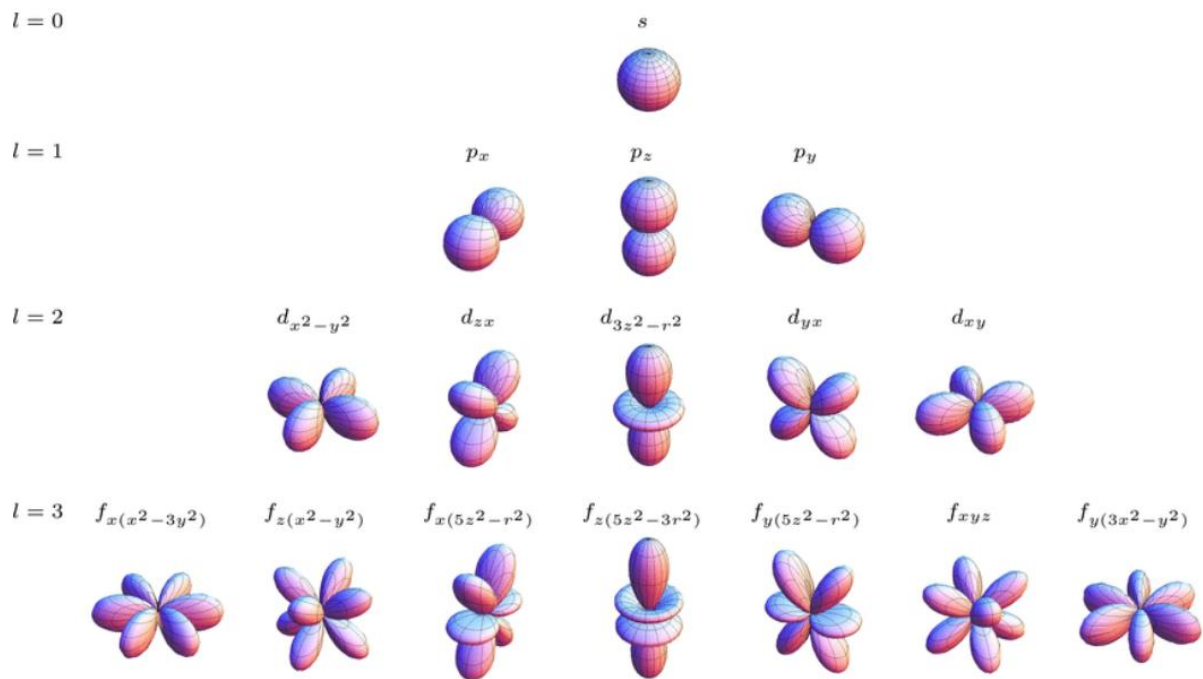


Abbildung 2.1: Darstellung der Form und räumlichen Orientierung der Orbitale für die Drehimpulsquantenzahlen  $l=0$  bis  $l=3$  [3].

Zwei oder mehr Atome können chemische Bindungen miteinander eingehen und sich somit zu einem Molekül zusammenschließen, wenn die energetischen Verhältnisse im gebundenen Zustand günstiger sind als im ungebundenen. Dabei kann zwischen verschiedenen Bindungsarten unterschieden werden, je nachdem welcher Mechanismus für die Bildung dominierend ist. Die **kovalente Bindung** ist eine sehr starke Bindung, die meist zwischen Nichtmetallen eingegangen wird. Hierbei wechselwirken die Valenzelektronen der Atome miteinander und bilden gemeinsame Elektronenpaare, wodurch eine minimale Energie des Systems erreicht wird. Eine weitere sehr stabile Bindung ist die **Ionenbindung**, die zwischen Nichtmetallatomen und Metallatomen zustande kommt. Die Atome versuchen die Edelgaskonfiguration zu erreichen, indem sich negativ und positiv geladene Ionen aneinanderbinden und Elektronen austauschen bis beide Atome abgeschlossene Schalen besitzen. Die Bindung, die zwischen Metallen vorliegt, ist die **Metallbindung**. Die Valenzelektronen der Metallatome weisen nur eine schwache Bindungsenergie auf, wodurch sie sich frei im Metallgitter bewegen können. Dadurch entsteht ein Elektronengas, das mit den positiv geladenen Atomrümpfen aller beteiligten Atome wechselwirkt. Aufgrund dieser frei beweglichen Elektronen kann auch die sehr gute elektrische und thermische Leitfähigkeit von Metallen erklärt werden. Neben diesen starken Bindungstypen gibt es auch noch die Wasserstoffbrückenbindung und die Van-der-Waals-Bindung, die zu den intermolekularen Kräften zählen und deren Wechselwirkungen zwischen den Atomen nur sehr schwach sind. Die **Wasserstoffbrückenbindung** ist eine polare Bindung zwischen zwei Teilchen, bei der ein positiv polarisiertes Wasserstoffatom und ein freies Elektronenpaar beteiligt sind. Sie kann auch zwischen Molekülen auftreten, wodurch z.B. die verschiedenen

Aggregatzustände von Wasser ermöglicht werden. Schließlich stellt die **Van-der-Waals-Bindung**, die zwischen unpolaren Edelgasatomen oder Molekülen auftritt, den schwächsten Bindungstyp dar. Da die Atomhüllen der Teilchen beweglich sind, ist es möglich, dass sie anderen Teilchen für kurze Zeit zu nahekommen, wodurch sich fluktuierende Dipole bilden. Zu diesem Zeitpunkt sind die Moleküle temporär leicht polar und es kann eine Bindung ausgebildet werden [4].

Nachdem zwei oder mehr Atome eine Bindung zu einem Molekül eingegangen sind, unterscheiden sich die Eigenschaften des Moleküls stark von denen der beteiligten Atome. Dabei wechselwirken die Atomkerne miteinander aufgrund der Coulomb-Kraft und werden durch die gemeinsamen Elektronen, die sich in der Hülle befinden, zusammengehalten. Da die Elektronen sich aufgrund des Massenunterschieds viel schneller bewegen als die viel schwereren Kerne, können diese aus Sicht der Elektronen als starr angenommen werden und ihre Bewegung wird vernachlässigbar. Diese Vereinfachung wird Born-Oppenheimer-Näherung genannt und ermöglicht eine Entkopplung der Elektronen- und Kernbewegung. Dadurch kann die Gesamtwellenfunktion für ein Molekül als Produkt aus der elektronischen Wellenfunktion und der nuklearen aufgestellt werden [5]:

$$\psi_{mol}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{elek}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{nukl}(\vec{R}) \quad (2.5)$$

## 2.2 Quantenmechanische Beschreibung der Moleküle

Die quantenmechanische Beschreibung für komplexere Systeme wie Moleküle ist schwieriger als für Atome, weswegen es verschiedene Ansätze gibt, um die molekularen Orbitale zu beschreiben. Hierbei beschreibt ein Molekülorbital die Elektronen Wellenfunktion, welche durch das Molekülpotential sowie die Ladungen der anderen Elektronen in der Hülle beeinflusst wird (siehe z.B. [6]). Eine Möglichkeit der Darstellung der Molekülorbitale ist die LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals), bei der die molekularen Orbitale als Linearkombination der einzelnen Atomorbitale betrachtet werden. Im Falle eines diatomaren Moleküls werden die Wellenfunktionen der Atomkerne mit  $\psi_A$  und  $\psi_B$  bezeichnet und bilden zusammen mit den Wichtungsfaktoren  $c_A$  und  $c_B$  die Molekülwellenfunktion:

$$\psi_{mol}(\vec{r}, \vec{R}) = c_A\psi_A(\vec{r}) + c_B\psi_B(\vec{r}) \quad (2.6)$$

## 2.3 Photoionisation

Atome und Moleküle können durch die Absorption eines Photons dessen Energie aufnehmen und in einen angeregten Zustand übergehen oder ionisiert werden. Die Grundlage dafür bildet der Photoeffekt, der von Hertz entdeckt und einige Jahre später durch Einstein quantenphysikalisch erklärt wurde. Er beschreibt den Wechselwirkungsvorgang von Licht mit den gebundenen Elektronen in einem Atom oder

Molekül. Dabei wird ein eingestrahktes Photon absorbiert und das Elektron nimmt daraufhin dessen komplette Energie auf und wird angeregt. Wenn diese Anregung größer als seine Bindungsenergie im Teilchen ist, wird es emittiert und befindet sich somit nicht mehr in einem gebundenen Zustand. Die Energie, die dem freien Elektron nach diesem Ionisationsprozess als kinetische Energie zur Verfügung steht ist demnach:

$$E_{kin} = E_{\gamma} - E_{bin} \quad (2.7)$$

Dabei ist die Energie des Photons  $E_{\gamma} = h\nu$  und hängt somit nicht, wie es zunächst erwartet wurde, primär von der Intensität des Lichts ab, sondern von dessen jeweiliger Frequenz.

Eine weitere Möglichkeit, die sich ergibt, ist, dass die Energie des Photons auf zwei Elektronen aufgeteilt wird. Wenn hierbei die Energie für die Ionisation beider Elektronen nicht ausreicht, wird das eine Elektron in einen angeregten Zustand gehoben, wobei sich seine Bindungsenergie verringert. Der Übergang eines elektronischen Zustands in einen anderen kann quantenmechanisch mit Hilfe des Hamilton-Operators eines Elektrons in einem elektromagnetischen Feld beschrieben werden:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p} - e\vec{A}(\vec{r}, t))^2 + V(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Dabei ist  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  das Vektorpotential des Feldes,  $V(\vec{r})$  die potenzielle Energie und  $\hat{p}$  der Impulsoperator mit  $\hat{p} = \frac{h}{2\pi i} \nabla$ . Weiterhin kann der Hamilton-Operator in einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen Anteil separiert werden:

$$\hat{H} = \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right\} - \left\{ \frac{1}{2m} (e\hat{p}\vec{A}(\vec{r}, t) - e^2\vec{A}(\vec{r}, t)^2) \right\} \quad (2.9)$$

Hierbei enthält der zeitabhängige Anteil das Vektorpotential, das in Form überlagerter, ebener Wellen mit dem Polarisationsvektor  $\vec{\epsilon}_0$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$ , der in die Ausbreitungsrichtung zeigt, geschrieben werden kann:  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon}_0 \exp(-i\vec{k}\vec{r})$ . Unter der Annahme, dass die Wellenlänge der eingestrahkten Photonen  $\lambda$  viel größer ist als die räumliche Ausdehnung des Atoms oder Moleküls kann das Skalarprodukt als  $\vec{k}\vec{r} = \frac{2\pi r}{\lambda} \ll 1$  angenähert werden. Dadurch kann die Exponentialfunktion  $\exp(-i\vec{k}\vec{r}) = 1$  gesetzt werden und das Vektorpotential reduziert sich zu  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon}_0$ . Diese Annäherung, dass das elektrische Feld im Bereich, den das Atom oder Molekül einnimmt, gleichbleibt, wird als Dipolnäherung bezeichnet. Die Dipolnäherung gilt allerdings nur für Strahlung großer Wellenlänge, d.h. wenn der Impulsübertrag  $\hat{p}$  vernachlässigbar klein ist und kann für Photonen mit höheren Energien nicht mehr genutzt werden.

Insgesamt muss bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie zwischen drei verschiedenen Effekten, nämlich der Photoionisation, die auch als atomarer oder molekularer Photoeffekt bezeichnet wird, sowie dem äußeren und inneren photoelektrischen Effekt, unterschieden werden. Beim inneren photoelektrischen Effekt wird kein Elektron aus der Oberfläche

herausgelöst, sondern im Inneren von Halbleitern oder Isolatoren angeregt. Die Elektronen im Valenzband nehmen die Energie des Photons auf, sodass sie in das energetisch höher liegende Leitungsband übergehen und Löcher im Valenzband entstehen. Deswegen muss die Energie des Photons größer sein als die energetische Breite der Bandlücke, die abhängig vom Material, für jeden Halbleiter unterschiedlich ist. Im Gegensatz dazu wird, sowohl bei dem äußeren Photoeffekt als auch bei der Photoionisation, durch die absorbierte Energie des Photons ein Elektron ins Kontinuum versetzt. Der Unterschied besteht darin, dass der äußere Photoeffekt bei Metallen auftritt und deswegen eine kleinere Photonenenergie ausreicht. Beim atomaren Photoeffekt wird weitaus höher frequentes Licht wie Röntgenstrahlung benötigt, um Gase zu ionisieren. Das durch Photoionisation freigesetzte Elektron wird auch Photoelektron genannt und ist der Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit.

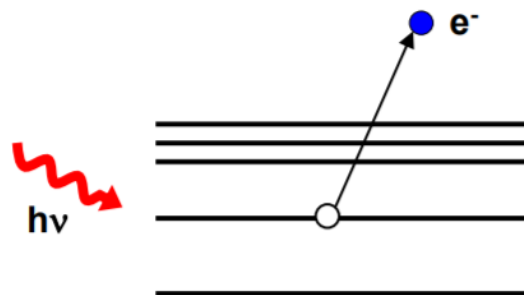


Abbildung 2.2: schematischer Ablauf einer Photoionisation [7].

## 2.4 Eigenschaften des CO-Moleküls

Kohlenstoffmonoxid ist für Lebewesen ein tödliches Gas, da es eine hochtoxische Wirkung auf das Zentralnervensystem, sowie Blut und Lunge hat. Sobald es eingeatmet wird, gelangt es in den Blutkreislauf und kann zum Erstickten und Vergiftungen führen, da sich das Kohlenstoffmonoxid an das im Blut vorhandene Hämoglobin bindet und dadurch den Sauerstofftransport im Gewebe unmittelbar blockiert. Außerdem ist es sowohl farblos als auch geschmacks-, und geruchlos und kann deshalb nicht durch die menschlichen Sinnesorgane wahrgenommen werden. Es kommt nicht auf natürliche Weise in der Atmosphäre vor, sondern entsteht bei unvollständiger Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie Kohle oder Erdöl, und zählt zu den am weitest verbreiteten Luftschadstoffen. Kohlenstoffmonoxid wird auch kurz als CO bezeichnet da es eine chemische Verbindung aus einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom ist. Die Bindungslänge, die den Abstand zwischen den Atomen angibt, beträgt im festen Zustand 106 pm und im gasförmigen Zustand 112,8 pm [8].

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms lautet:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$ . Dies bedeutet, dass Kohlenstoff sechs Elektronen besitzt, die sich auf die s- und p- Orbitale aufteilen. Die vier Elektronen, die sich auf dem Energieniveau  $n=2$  befinden werden als

Valenzelektronen bezeichnet und sind für die Bindung mit anderen Atomen zuständig. Wie im Energieschema des Atoms bildlich gezeigt, sind die beiden s-Orbitale doppelt besetzt und die  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale jeweils mit einem Elektron besetzt, während das dritte p-Orbital leer ist.

Dahingegen unterscheidet sich die Elektronenkonfiguration des Sauerstoffatoms zu der des Kohlenstoffs in der Zahl der Elektronen und somit auch in der Besetzung der Orbitale:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^1(2p_z)^1$ . Somit befinden sich von den sechs Valenzelektronen zwei im s-Orbital und die restlichen vier Elektronen verteilen sich so auf die drei p-Orbitale, dass eins doppelt besetzt ist und zwei einfach. Insgesamt haben beide Atome einen Gesamtspin von  $S=1$  und es handelt sich um Tripletzustände.

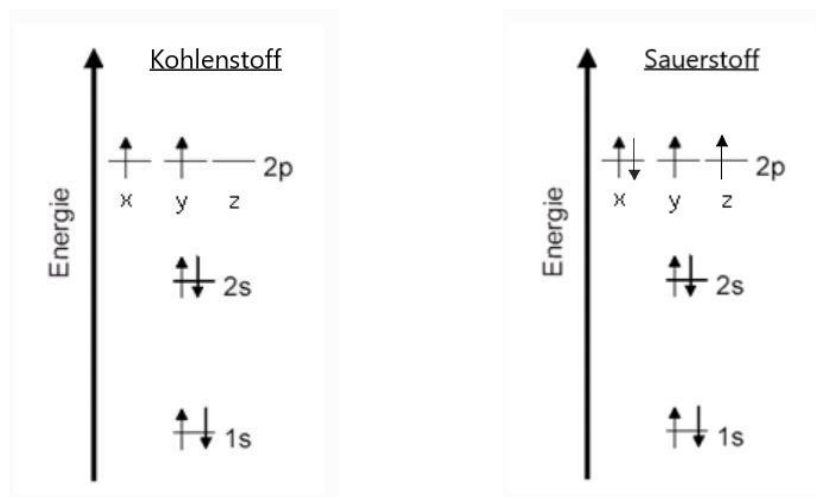


Abbildung 2.3: bildhafte Darstellung der Elektronenkonfigurationen für Kohlenstoff und Sauerstoff [9].

Für die Bildung von einem Kohlenstoffmonoxid-Molekül müssen die beiden gerade vorgestellten Atome eine Bindung eingehen, was durch ihre Valenzelektronen geschieht. Um die Stabilität der Edelgaskonfiguration zu erlangen, braucht das Kohlenstoffatom vier weitere Elektronen und das Sauerstoffatom zwei, was sie durch das Teilen von gemeinsamen Valenzelektronenpaaren erreichen. Demnach können sich die jeweils zwei einfach besetzten p-Orbitale der beiden Atome zusammenschließen und eine kovalente Doppelbindung ausbilden. Zudem gehen die Atome noch eine dritte koordinative kovalente Bindung ein, sodass letztendlich eine Dreifachbindung zwischen ihnen besteht. Diese koordinative Bindung kommt dadurch zustande, wenn beide Bindungselektronen von nur einem der zwei Atome stammen und nicht wie im Falle der Zweifachbindung jeder Bindungspartner ein Elektron pro Bindung stellt. Beim CO bildet somit das Sauerstoffatom mit seinem voll besetzten  $p_x$ -Orbital die dritte Bindung, indem es ein Elektron getreu der Hund'schen Regel in das leere  $p_z$ -Orbital des Kohlenstoffs transferiert. Deswegen ist das Sauerstoffatom formal positiv geladen und das Kohlenstoffatom negativ, wobei diese Polarisierung durch die hohe

Elektronegativität des Sauerstoffs beinahe aufgehoben wird. Aus diesem Grund ist das Dipolmoment des CO-Moleküls sehr klein, während seine Dissoziationsenergie durch die Dreifachbindung sehr hoch ist und 1073 kJ/Mol beträgt. Wie in der Abbildung 2.4 gezeigt lässt sich diese Dreifachbindung in der Valenzstrichformel als drei Striche zwischen den Atomen darstellen [10].

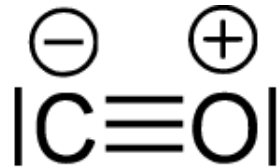


Abbildung 2.4: Strukturformel des Kohlenstoffmonoxid-Moleküls [11].

Zur Veranschaulichung der Bindungen des Kohlenstoffmonoxid-Moleküls können mit Hilfe der LCAO-Methode die Atomorbitale des Kohlen- und Sauerstoffs so kombiniert werden, dass die elektronischen Zustände des Moleküls beschrieben werden. Dabei sind nur die 2s- sowie die drei p-Orbitale der beiden Atome an der Bindung beteiligt während die 1s-Orbitale nicht zur Bindung beitragen. Die Wellenfunktion des Molekülorbitals setzt sich also aus einer Linearkombination der einzelnen Wellenfunktionen der beiden Atomorbitale zusammen:

$$\psi = k_C \varphi_C + k_O \varphi_O \quad (2.10)$$

Hierbei sind  $\varphi_C$ , bzw.  $\varphi_O$  die Wellenfunktionen des Kohlenstoff- bzw. Sauerstofforbitals und  $k_C$  und  $k_O$  sind Koeffizienten.

Bei der LCAO-Methode werden die Atomorbitale so miteinander kombiniert, dass sowohl bindende als auch antibindende Molekülorbitale gebildet werden. Die sich daraus ergebenden Energieniveaus des CO-Moleküls sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Demnach werden die zehn Valenzelektronen auf die bindenden Orbitale  $3\sigma$ ,  $4\sigma$ ,  $1\pi$  und  $5\sigma$  verteilt und die beiden antibindenden Molekülorbitale  $2\pi^*$  und  $6\sigma^*$  bleiben unbesetzt. Dabei weisen die  $\sigma$ -Orbitale ein Überlappungsgebiet in der Bindungsachse aber keine Knotenebene auf während die  $\pi$ -Orbitale durch zwei Überlappungsgebiete außerhalb der Bindungsachse und einer Knotenebene dazwischen gekennzeichnet sind [12].



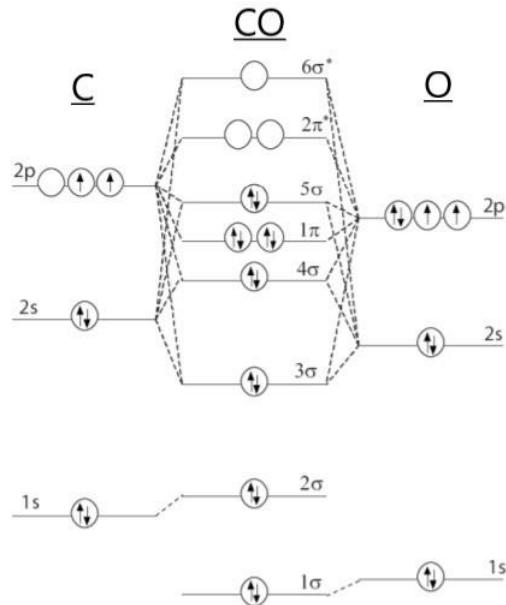


Abbildung 2.5: schematische Darstellung des Kohlenstoffmonoxids-Molekülorbitals. Die Energieniveaus des C-Atoms sind auf der linken und die des O-Atoms auf der rechten Seite gezeigt. Mittig sind die Energieniveaus des Moleküls dargestellt mit ihrer Besetzung im Grundzustand [13].

Bei Bestrahlung des Moleküls durch die Synchrotronstrahlung mit Photonenenergien größer 296,3 eV kommt es zur Photoionisation innerer Schalen beim C-Atom und bei Photonenenergien größer als 542,5 eV beim O-Atom. Bei diesem Experiment wurde eine Photonenenergie von 905 eV verwendet, die dazu führt, dass sich sowohl aus der K-Schale des Kohlenstoffatoms als auch aus der des Sauerstoffatoms ein Elektron herauslösen kann. Dieses emittierte Photoelektron fehlt daraufhin in der Grundzustandskonfiguration des Moleküls. Das entstandene  $C(1s)^{-1}O^{+}$ - oder  $O(1s)^{-1}C^{+}$ - Ion ist angeregt, da ein unbesetzter Elektronenzustand, der auch als Loch bezeichnet wird, vorliegt. Dieses kann durch ein Elektron einer energetisch höher gelegenen Schale aufgefüllt werden, wodurch Energie freigesetzt wird. Diese wird von einem Valenzelektron des jeweiligen Atoms aufgenommen, was dazu führt, dass es als sogenanntes Augerelektron emittiert wird. Das Molekül ist daraufhin doppelt positiv geladen und der zugehörige Zerfall kann folgendermaßen geschrieben werden:



## 2.5 Vorangegangene Experimente

Die Ergebnisse dieser Arbeit stützen sich auf verschiedene, in der Vergangenheit, durchgeführte Experimente. Als erstes stellt das Streumodell, das in [Kapitel 5.1](#) vorgestellt wird, eine gute theoretische Beschreibung der Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen im molekularen Bezugssystem, kurz MFPADs (molecular-frame photoelectron angular distribution) dar. Dies ist ein Modell, das z.B. auch von Gregor Kastirke et al. [14] in seiner Arbeit „Photoelectron Diffraction Imaging of a Molecular Breakup Using an X-Ray Free-Electron Laser“ zur Interpretation der Ergebnisse genutzt wurde. Hierbei verändern sich die theoretisch berechneten Verteilungen mit zunehmendem Abstand zwischen den beiden Atomkernen, indem mehr Ausbuchtungen und Minima sichtbar werden, die auch ihre Ausrichtung abhängig vom internuklearen Abstand variieren. Dieses Verhalten deutet auf Interferenzeffekte zwischen der direkten Welle eines freien Elektrons und der Welle eines Elektrons, das an dem anderen Ion gestreut wird, hin. Somit ist die gestreute Elektronenwelle phasenverschoben um eine Differenz  $\varphi$  und hat die Wellenlänge  $\lambda$ . Durch diese interferierenden Bahnen kann die Emissionswinkelverteilung wie in Formel (5.1) geschrieben werden und die dazugehörige Phasendifferenz abhängig vom Abstand der Kerne wie in (5.2).

Insgesamt ist das Ergebnis der Arbeit, dass das beschriebene theoretische Modell recht gut mit den experimentell gemessenen Daten übereinstimmt und deswegen eine geeignete Möglichkeit darstellt, um die MFPADs der Photoelektronen abzubilden. Aufgrund dieses Ergebnisses wird in [Kapitel 5.3](#) dieser Arbeit das Streumodell verwendet, um die MFPADs der Photoelektronen zu beschreiben. Da in Formel (5.2) der Abstand  $R$  zwischen den Atomen die einzige Variable ist, wird diese so lange angepasst, bis das theoretische Modell möglichst den gemessenen Daten entspricht. Zudem wird dieses Modell in [Kapitel 6.2](#) genutzt, um die Bindungslänge zwischen den beiden Atomen mit der zu vergleichen, die mit Hilfe einer anderen Methode bestimmt wird. Hierbei werden die Winkelverteilungen der Photoelektronen im molekularen Bezugssystem in der Polarisationssebene betrachtet. Für den Fall, dass die Hauptmaxima dieser Verteilungen gegenüber der Molekülachse leicht in die Richtung des Streuatoms geneigt sind, lässt sich daraus die molekulare Bindungslänge bestimmen. Diese Möglichkeit für die Berechnung des Abstandes der Kerne veröffentlichten Isabel Vela-Perez et al. [15] in ihrer Arbeit „High-Energy Molecular Frame Photoelectron Angular Distributions: A Molecular Bond-Length-Ruler“. Dabei fanden sie heraus, dass sich die Bindungslänge eines Moleküls allein aus dem Winkel, den der Peak im MFPAD gegenüber der Molekülachse gekippt ist, berechnen lässt. Dafür reicht eine einfache Formel aus, die nur den bekannten Wellenvektor  $k$  des Photoelektrons und diesen Kippungswinkel  $\varphi_{\text{tilt}}$  als einzige Variable enthält:

$$R_{\text{Hetero}}^{\text{tilt}} = \frac{1}{k \cdot \sin(|\varphi_{\text{tilt}}|)} \quad (2.12)$$

Außerdem ist die Arbeit von Sven Grundmann et al. [16] aus dem Jahr 2020 von großer Bedeutung, da hier der nicht-dipol-Effekt in einem homonuklearen diatomaren Molekül beobachtet wurde. In der Veröffentlichung „Zeptosecond birth time delay in molecular photoionization“ fand die Gruppe um Sven Grundmann heraus, dass die Photoelektronenemission aus dem homonuklearen diatomaren Wasserstoffmolekül analog zu einem Doppelspaltexperiment abläuft. Dabei trifft eine ebene Welle auf zwei Spalte, die sich daraufhin so verhalten, als würden sie jeweils kohärente Kugelwellen emittieren. Die Amplituden dieser beiden Wellen können sich anschließend überlagern und interferieren miteinander, was als Interferenzmuster im Fernfeld sichtbar gemacht werden kann. Es wird gezeigt, dass der Zeitpunkt der Emission des Photoelektrons aus den beiden Zentren des  $H_2$  nicht gleich ist, sondern davon abhängig ist, wie lange das Photon durch das Molekül braucht. Dies führt dazu, dass das daraus resultierende Interferenzmuster gekippt ist. Somit stellt das molekulare Doppelspaltexperiment einen zuverlässigen Indikator für eine anfängliche Phasendifferenz der beiden Wellen dar. Diese Phasendifferenz kann das Ergebnis von nicht-dipol-Effekten sein, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden.



## 3 Experimenteller Aufbau

### 3.1 COLTRIMS-Messtechnik

Mit Hilfe der COLTRIMS-Messtechnik (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) können die Dynamiken von Reaktionen zwischen ionisierenden Teilchen mit Atomen oder Molekülen genauer untersucht werden. Es ermöglicht die Messung der dreidimensionalen Impulsvektoren, der bei dieser Reaktion entstandenen Aufbruchsfragmente. Dafür wird aus den zu untersuchenden Atomen oder Molekülen ein dünner Gasstrahl erzeugt, der auf einen Photonenstrahl trifft. Der Bereich, in dem sich die beiden Strahlen kreuzen, wird Reaktionsvolumen genannt. Hier findet eine Interaktion zwischen dem Gas und den Photonen, was zu einer Ionisation mit darauffolgendem Aufbruch der Atome oder Moleküle führt. Dabei entstehen Elektronen und Ionen, die dann, mittels angelegtem elektrischen und magnetischen Feld, auf zwei verschiedene orts- und zeitauflösende Detektoren gelenkt werden. Durch die Impulsspektroskopie wird dann die Möglichkeit geboten die einzelnen Impulsvektoren  $\vec{p}$  und die Energie der detektierten Teilchen zu berechnen [17].

Im folgenden Kapitel wird die Messtechnik und das Reaktionsmikroskop ausführlicher erklärt. Es wird zuerst auf die Erzeugung des Gasstrahls, dann auf den Aufbau der Vakuum-Kammer und anschließend auf das Spektrometer und die verschiedenen Teile der Detektoren eingegangen.

### 3.2 Gasjet

Der Gasstrahl, der für das Stattfinden einer Reaktion, mit dem Synchrotronstrahl gekreuzt wird, wird auch Target genannt und muss einige Anforderungen erfüllen, damit die Impulsmessung der einzelnen Teilchen ermöglicht wird. Sowohl das Reaktionsvolumen, in dem die Interaktion mit dem Photonenstrahl erfolgt, als auch die Bewegung und somit die Impulse der Gasteilchen sollten möglichst klein sein. Dies ist sehr wichtig, weil die gemessenen Werte nicht nur die Impulse der Teilchen aus der Reaktion darstellen, sondern die Impulse der Targetteilchen vor der Reaktion dazu addiert sind. Um diese Anfangsimpulse so gering wie möglich zu halten, sollte die thermische Energie der Teilchen minimiert werden, indem das Gastarget gekühlt wird. Diese Kühlung wird durch eine Überschallexpansion erreicht, die sich aufgrund eines großen Druckunterschieds, die das Gas erfährt, ereignet. Denn die Gasteilchen expandieren unter sehr hohem Druck durch eine wenige  $\mu\text{m}$  kleine Düse in die erste Expansionsstufe mit sehr viel geringerem Druck. Wie in der Abbildung ersichtlich, besitzt das Gas vor der Düse die Temperatur  $T_0$  mit dem Druck  $p_0$  und in der Expansionskammer herrscht der Druck  $p_E$ . Wenn  $\frac{p_0}{p_E} > 2,1$  gilt, findet dabei eine adiabatische Zustandsänderung statt, bei der das Gas von einem Zustand in einen anderen übergeht ohne Veränderung der Entropie. Die Energie der Teilchen, die aus ihrer inneren Energie und der zusätzlich erlangten Beschleunigung durch den Druckunterschied zwischen Düse und Expansionsstufe besteht, wird während dem Expansionsprozess in

kinetische Energie umgewandelt. Die maximale Geschwindigkeit der Gasteilchen im Jet kann durch die Enthalpie  $H$  angenähert werden [18]:

$$H = U + pV = \frac{1}{2}fk_B T_0 + pV = \frac{f+2}{2}k_B T_0 = \frac{1}{2}m\vec{v}_{jet}^2 \quad (3.1)$$

$$\Rightarrow |\vec{v}_{jet}| = \sqrt{\frac{(f+2)k_B T_0}{m}}$$

Hierbei ist  $U = \frac{1}{2}fk_B T_0$  die innere Energie,  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade des untersuchten Gases und  $T_0$  die Temperatur vor der Düse.

Da die Bewegung des Gases hinter der Düse sehr gerichtet ist und die Ausrichtung der Impulse nahezu parallel ist, erfolgen kaum Stöße der einzelnen Teilchen untereinander und die Temperatur des Gasjets ist klein. Dieser Bereich wird auch zone of silence genannt. Außerhalb dieser Zone kommt es zu Wechselwirkungen des Gases mit den Restgasatomen und es bilden sich Barrel- und Mach Disk-Schockwellen und Kompressionwellen.

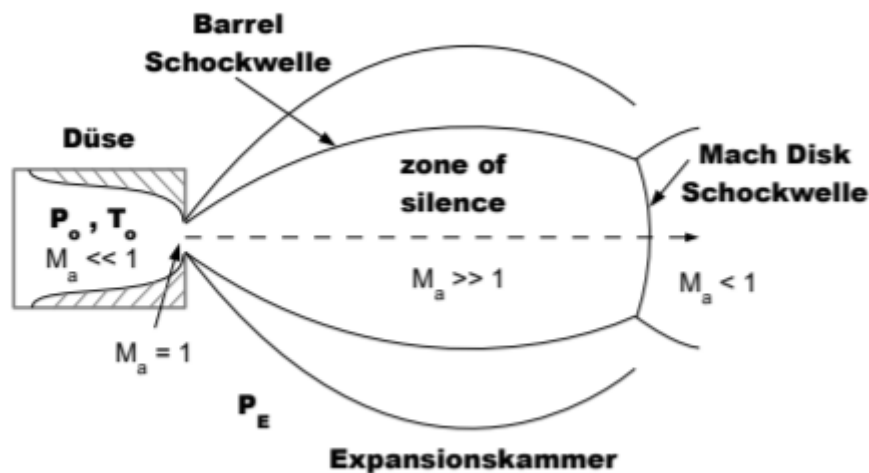


Abbildung 3.1: Darstellung einer Überschallexpansion mit der Düse und den verschiedenen Regionen, die sich bilden, nachdem das Gas durch die Düse expandiert ist [19].

Die sogenannte Machzahl  $M_a$ , die für die verschiedenen Bereiche unterschiedlich ist, gibt das Verhältnis der Gasgeschwindigkeit zur Schallgeschwindigkeit des umgebenden Gases an und ist definiert als [20]:

$$M_a = \frac{v_{Jet}}{v_{Schall}} \quad (3.2)$$

Vor der Düse ist  $M_a \ll 1$  und die Teilchen bewegen sich mit einer geringeren Geschwindigkeit als Schallgeschwindigkeit, was subsonisch genannt wird. Nach Expansion durch die Düse ist  $M_a \gg 1$  und der Gasjet besitzt in der zone of silence Überschallgeschwindigkeit. Diese Bewegung oberhalb der Schallgeschwindigkeit führt dazu, dass sich Schockwellen rund um die zone of silence ausbreiten und wird auch als supersonisch bezeichnet. Der Bereich innerhalb der Barel- und Mach Disk Schockwellen wird auch Machscher Kegel genannt und seine Länge  $l$  ist mit dem  $d_0$  als Düsendurchmesser definiert durch:

$$l = \frac{2}{3} \cdot d_0 \cdot \sqrt{\frac{p_0}{p_E}} \quad (3.3)$$

Diese Reichweite der zone of silence ist bedingt durch das Vakuum in der Expansionskammer. Je besser das Vakuum ist, desto weiter bewegen sich die Gasteilchen geradlinig und wechselwirkungsfrei vorwärts. Um diese für die Messung zu separieren und Teilchen mit transversalen Impulsen auszusortieren, ragt in die Zone of silence der sogenannte Skimmer hinein, der wie ein sehr schmaler, scharfkantiger Trichter funktioniert. Er schneidet einen dünnen Teil des gerichteten Gasstrahls heraus, der dann durch einen weiteren Skimmer oder eine Lochblende in die zweite Expansionsstufe gelangt und dann schließlich im Reaktionsvolumen mit dem Synchrotronstrahl interagiert.

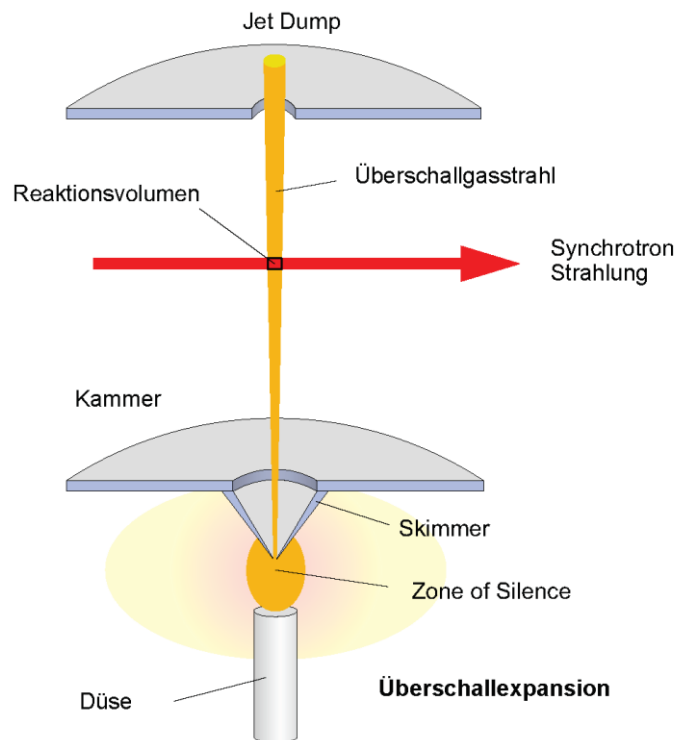


Abbildung 3.2: Dargestellt ist der Aufbau zur Erzeugung einer Überschallgasexpansion. Bearbeitet aus [21].

Die Gasteilchen, die nicht ionisiert werden und reagieren werden von den zweistufigen Jetdumps abgepumpt, damit sie nicht zurückströmen und Hintergrundgas in der Hauptkammer minimiert wird. Die beiden Jetdumps sind aus Metall und haben die Form von langen Zylindern. In den Jetdumps herrscht, wie auch in der Targetkammer, ein Ultrahochvakuum durch zwei eingebaute Turbomolekularpumpen, die differentielles Pumpen ermöglichen.

In der Abbildung ist der Verlauf des Gasjets noch einmal anschaulich dargestellt. Es ist ein Querschnitt durch die Kammer gezeigt mit dem darin liegenden Spektrometer. Das Gas strömt aus dem Kryostatadapter durch die Düse in das Vakuum der ersten Expansionsstufe. Dort fließt es durch die beiden Skimmer und ein geradliniger Gasstrahl wird herausgeschnitten. Dieser erreicht die Targetkammer, in der er mit dem Projekttilstrahl gekreuzt wird und reagiert. Die Teilchen, die nicht ionisiert werden, werden von den beiden, hinter dem Reaktionsvolumen positionierten, Jetdumps abgepumpt, damit die Gasmoleküle nicht wieder zurück in die Targetkammer strömen.



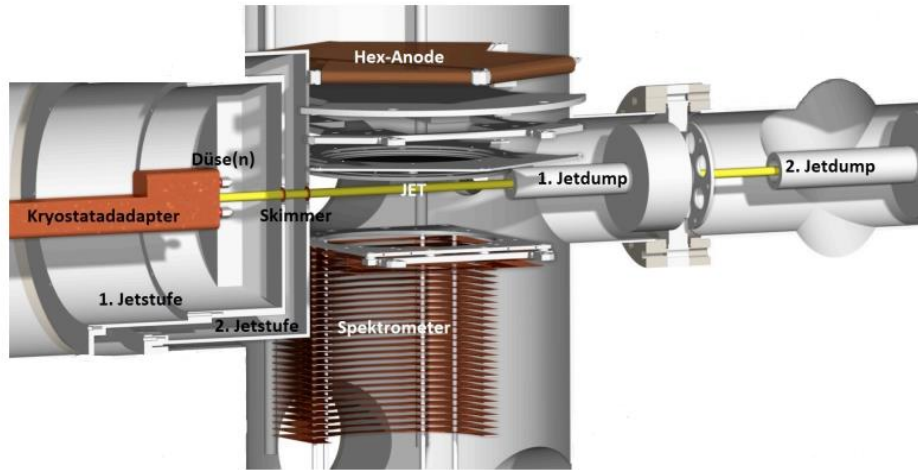


Abbildung 3.3: Aufbau der Experimentierkammer mit den beiden Jetdumps den Jetstufen und dem Spektrometer mit einem Detektor [22].

### 3.3 Vakuumsystem

Für die unverfälschte Durchführung von COLTRIMS-Experimenten ist im gesamten Aufbau ein Vakuum und innerhalb des Spektrometers sogar ein Ultrahochvakuum notwendig, um möglichst viele Ereignisse aus der Reaktion zwischen Projektil und Target zu detektieren. Ohne dieses gute Vakuum würden sich zu viele Restgasmoleküle in der Spektrometer-Kammer befinden, wodurch die Rate der Untergrundereignisse zu hoch wäre.

Das Vakuumsystem kann in mehrere Bereiche unterteilt werden. In der ersten und zweiten Expansionsstufe wird der Druck üblicherweise von  $10^{-4}$  mbar schrittweise erniedrigt auf  $10^{-6}$  mbar. Die erste Expansionsstufe befindet sich zwischen der Gasdüse und dem Skimmer, in der die Überschallgasexpansion stattfindet. Hinter dem Skimmer ist die zweite Expansionsstufe und danach folgt die Hauptkammer, in der die Reaktion stattfindet. Hier ist ein Ultrahochvakuum nötig. Dieses Ultrahochvakuum muss auch in den letzten beiden Vakuumgebieten, dem ersten und zweiten Jetdump, vorhanden sein.

Die Vakuumbereiche unterscheiden sich in der Menge an Restgas, welches noch vorhanden ist, und lassen sich wie in der Tabelle gezeigt aufteilen:

VAKUUMBereich	DRUCK [mbar]
Großvakuum	$10^3 - 10^0$
Feinvakuum	$10^0 - 10^{-3}$
Hochvakuum	$10^{-3} - 10^{-7}$
Ultrahochvakuum	$10^{-7} - 10^{-12}$

Tabelle: Verschiedene Druckbereiche mit den entsprechenden Drücken in mbar [22].

Zur Vakuumerzeugung kommen mehrere Pumpen mit unterschiedlichen Funktionsprinzipien zum Einsatz. Um ein Ultrahochvakuum herzustellen, werden sogenannte Turbomolekularpumpen benötigt und das Vorvakuum für diese wird durch Membranpumpen sowie Scroll- und Rootspumpen erreicht. Eine wichtige Eigenschaft jeder Vakuumpumpe ist ihr Saugvermögen  $S$ , welches durch den mittleren Volumenstrom des wegtransportierten Gases zur dafür benötigten Zeit definiert ist [23]:

$$S = \frac{dV}{dt} \quad (3.4)$$

Mit dem Saugvermögen einer Pumpe lässt sich auch die entsprechende Saugleistung  $q_{pump}$  berechnen:

$$q_{pump} = p \cdot S \quad (3.5)$$

Diese gibt die Menge an Gas an, die von der Pumpe bei einem Druck  $p$  befördert wird. Weiterhin kann auch die Kompression  $K_0$  angegeben werden. Als Kompressionsverhältnis wird das maximale Druckverhältnis zwischen dem Vorvakuumdruck  $p_v$  und dem erreichten Endvakuum  $p_e$  bezeichnet:

$$K_0 = \frac{p_v}{p_e} \quad (3.6)$$

Für die Schaffung dieses Ultrahochvakuums sind sogenannte Turbomolekularpumpen in den Jetdumps und in der Targetkammer eingebaut. Diese bestehen aus runden, abwechselnd angeordneten Rotor- und Statorscheiben mit Schaufeln, die auf einer Achse mit Elektromotor befestigt sind. Während der Motor die Rotorscheiben mit sehr hohen Drehzahlen antreibt, sind die Statorscheiben fest verbaut. Beim Auftreffen der Gasmoleküle auf die schnell rotierenden Schaufeln, erfahren sie eine Beschleunigung in Pumprichtung und erhalten somit einen zusätzlichen Impuls. Dieser addiert sich zu der Molekülgeschwindigkeit und die Gasteilchen bewegen sich vorwärts zur nächsten Scheibe, bis sie die Pumpe verlassen können. Die mittlere Molekülgeschwindigkeit  $\bar{c}$  gibt dabei an, wie schnell sich die Gasmoleküle bewegen:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (3.7)$$

Dabei ist  $R$  die allgemeine Gaskonstante mit dem Wert  $R = 8,314 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}$ ,  $T$  die Temperatur und  $M = \frac{m}{n}$  die molare Masse. Diese wird aus dem Quotienten der Masse eines Gases und der Stoffmenge gebildet.

Beim vorwärts Pumpen der Gasmoleküle entsteht ein entgegengesetzter Druck, der eine Rückströmung herbeiführt. Das Saugvermögen ohne Gegendruck wird als  $S_0$  benannt.

Dieses ist bei einer Turbomolekularpumpe sehr hoch und hängt vom Schaufelwinkel  $\alpha$  ab. Es steigt mit der Ansaugfläche  $A$  und der Drehzahl, also der mittleren Geschwindigkeit, die die Schaufeln für einen Umlauf benötigen [22]:

$$S_0 = \frac{1}{2} \cdot A \cdot v \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha) \quad (3.8)$$

In der Hauptkammer ist eine Turbomolekularpumpe verbaut, während in den Jetdumps sogar zwei vorhanden sind, die differentielles Pumpen ermöglichen.

### 3.4 Spektrometer

Innerhalb des Spektrometers findet die Reaktion statt, indem der Gasjet mit dem Photonenstrahl gekreuzt wird. Das Spektrometer ist aus mehreren quadratischen Kupferplatten aufgebaut, die jeweils mittig einen kreisförmigen Ausschnitt haben. Die einzelnen Platten sind über Widerstände mit jeweils  $100 \text{ k}\Omega$  miteinander verbunden, wodurch durch das Anlegen einer Spannung im Inneren ein homogenes elektrisches Feld erzeugt wird. Dieses bewirkt eine Aufspaltung der Fragmente in ihre Ladungen, die dann in  $180^\circ$  zueinander auseinanderfliegen. An den beiden äußeren Enden des Spektrometers befindet sich jeweils ein Detektor. Einer dient dabei zur Detektion der Elektronen, der andere für die Erfassung der Ionen. Das elektrische Feld beschleunigt die Teilchen und lenkt sie in Richtung des jeweiligen Detektors. Da das elektrische Feld nur ausreicht, um die Ionen zum Detektor hinzulenken und nicht stark genug ist für die viel schnelleren Elektronen, steht parallel zu dem elektrischen Feld zusätzlich ein magnetisches Feld. Dieses wird durch zwei Helmholtz-Spulen, die außen an der Kammer angebracht sind, erzeugt. Während die Elektronen durch das Magnetfeld auf schraubenförmige Bahnen gezwungen werden und dadurch Gyrationbewegungen ausführen, werden die Ionen aufgrund ihrer großen Masse und Ladung nicht beeinflusst. Bevor die Teilchen den Detektionsbereich erreichen, durchfliegen sie jeweils eine Beschleunigungsstrecke. Diese ist auf der Elektronenseite  $16,6 \text{ cm}$  lang und auf der Ionenseite  $11,9 \text{ cm}$ . Die Strecke, die die Ionen auf dem Weg zu dem Detektor durchfliegen, besteht hinter dieser Beschleunigungsstrecke zusätzlich noch aus einer Driftstrecke von  $18,9 \text{ cm}$  Länge. Zwischen den beiden Strecken ist zudem eine elektrostatische Linse eingebaut, die eine Ortsfokussierung der Ionen bewirkt. Die Beschleunigungsstrecke dient dazu die Teilchen mit Hilfe des elektrischen Feldes gleichmäßig zu beschleunigen, wohingegen die Driftstrecke feldfrei ist. Dadurch wird erreicht, dass die Flugzeit der Teilchen unabhängig von ihrem Startort ist, und somit wird eine Flugzeitfokussierung ermöglicht. Dies funktioniert, indem ein weiter vom Detektor entferntes Teilchen die Beschleunigungszone länger durchläuft als eines, das sich schon näher am Detektor befindet. Somit erlangt es eine höhere Geschwindigkeit und kann in der Driftzone das andere Teilchen einholen. Das optimale Streckenverhältnis ist die Wiley-McLaren-Geometrie [24], bei der die Beschleunigungsstrecke genau doppelt so lang ist wie die Driftstrecke.

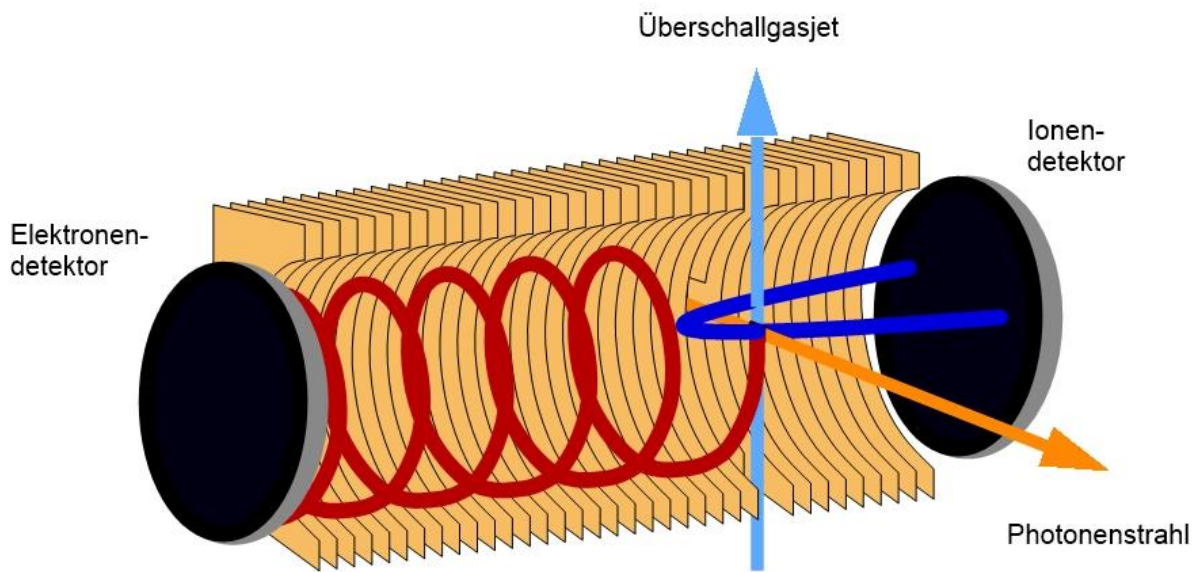


Abbildung 3.4: schematische Darstellung eines COLTRIMS-Spektrometers. Die Elektronen bewegen sich spiralförmig in Richtung des Elektronendetektors nach links und die Ionen werden von dem Ionendetektor rechts aufgenommen.

## 3.5 Detektor

Die beiden Detektoren, die gegenüberliegend hinter den Kupferplatten angeordnet sind, ermöglichen eine koinzidente Messung der Elektronen und Ionen. Es wird jeweils die Zeit und die Position des auftreffenden Teilchens gemessen. Für eine gleichzeitige Flugzeit- und Ortsmessung bestehen die beiden Detektoren jeweils aus zwei hintereinander angeordneten micro-channel plates (MCPs) und einer Delay-Line-Anode. Dabei ermöglichen die MCPs die Bestimmung des Auftreffzeitpunkts, während die Delay-Line-Anode Auskunft über den Auftreffort gibt.

### 3.5.1 MCPs

Die MCPs dienen zur Erzeugung eines messbaren Signals, das den Auftreffzeitpunkt der Teilchen angibt. Dafür werden die auftreffenden Elektronen und Ionen stark verstärkt. Ein einzelnes MCP ist eine runde Bleiglascheibe mit einer Dicke von etwa 1,5 *mm*. Es besteht aus vielen eng aneinander liegenden Kanälen mit einem jeweiligen Durchmesser von etwa 25  $\mu\text{m}$ . Diese Kanäle sind auf der Innenseite mit einem niederohmigen Material beschichtet, aus dem Elektronen leicht ausgelöst werden können. Für die Beschleunigung der Elektronen ist zwischen der Ober- und Unterseite des MCPs eine Spannung von etwa 1000 V angelegt. Um das direkte Durchfliegen der Teilchen zu vermeiden, sind die Kanäle um ein paar Grad

gekippt, sodass das Auftreffen auf die innenliegenden Wände gewährleistet ist. Wenn ein Teilchen die Wand erreicht, werden sogenannte Sekundärelektronen freigesetzt, die sich wiederum auch vervielfältigen, bis eine Elektronenwolke am Ende des Kanals austritt. Um die Verstärkung noch zu vergrößern, werden zwei MCPs hintereinander in einer sogenannten Chevron-Anordnung montiert. Dabei ist das zweite MCP um  $180^\circ$  zu dem ersten verdreht damit die Elektronenwolke wieder auf die Kanalwand auftritt. Durch diese Anordnung kann eine Verstärkung von bis zu 108 erreicht werden. Die Flugzeit der Teilchen und somit der Auftreffzeitpunkt auf den Detektor kann dann aus dem Spannungsabfall, der entsteht, wenn die Elektronenwolke die MCPs verlässt, bestimmt werden.

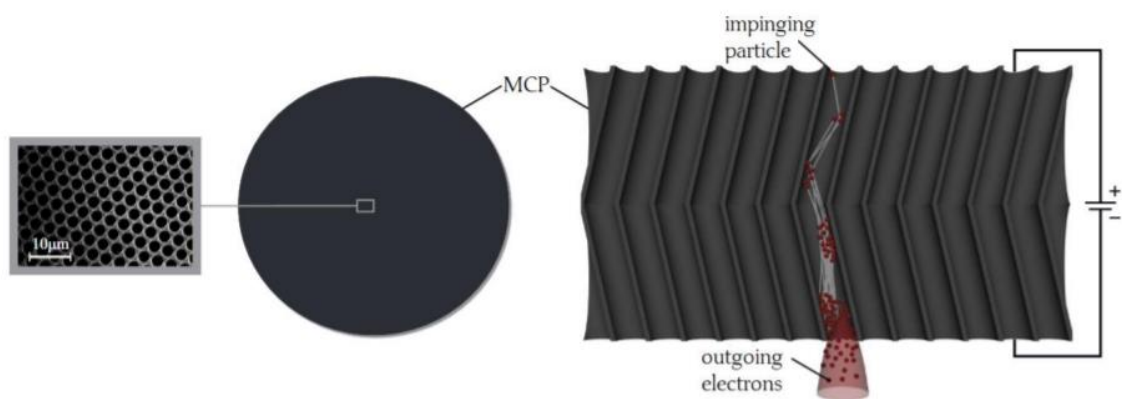


Abbildung 3.5: Aufbau und Funktionsweise eines MCPs. In der Vergrößerung links sind die vielen einzelnen runden Kanäle sichtbar. Rechts sind diese seitlich dargestellt. Durch die leichte Kippung und die angelegte Spannung werden die Elektronen beschleunigt, stoßen an die Kanalwände und vervielfachen sich dadurch [25].

### 3.5.2 Delay-Line-Anode

Die Delay Line Anode nutzt das Prinzip der Laufzeitmessung, um den Auftreffort des Teilchens auf dem Detektor anzugeben. Sie besteht aus einem Metallkörper, um den drei unabhängige Paare von Signal- und Referenzdraht parallel gewickelt sind. Die drei Schichten, die u-, v- und w-Layer heißen, sind jeweils um  $60^\circ$  zueinander gedreht, weshalb die Anode auch Hexanode genannt wird. Diese Anordnung hat im Vergleich zur zweischichtigen Anode den Vorteil, dass durch die zusätzliche Redundanz die Auflösung des Detektors verbessert wird. Außerdem minimiert sich durch die dritte Schicht die Detektions-Totzeit, die die Zeit angibt, in der der Signaldraht nicht sensitiv ist auf zwei gleichzeitig auftreffende Signale und somit ein Signal verloren geht. Wenn die Elektronenwolke aus den MCPs austritt breitet sie sich auf der kurzen Strecke zu der Anode so weit aus, dass sie auf möglichst viele Drahtwindungen der ersten Schicht der Anode trifft. Da der Signaldraht auf einem um 50 V höherem Potential als der Referenzdraht liegt, breiten sich die durch die Elektronenwolke induzierten Pulse fast ausschließlich auf dem Signaldraht aus. Dahingegen bewegen sich elektronische Störungen gleichermaßen auf beiden Drähten. Dies wird ausgenutzt, um das Rauschen zu unterdrücken, indem die Differenz der beiden

Signale der Drähte gebildet wird. Nachdem ein Signal von der Elektronenwolke auf den Draht induziert wurde, breitet es sich in beide Richtungen des Drahtes mit konstanter Geschwindigkeit bis zu den Drahtenden aus. Da die Drahtlänge konstant ist, kann daraufhin aus der Differenz der beiden Ausbreitungszeiten auf die Position des Aufpralls geschlossen werden. Auf den anderen beiden Drahtebenen wird ebenfalls ein Signal erzeugt, das zu den Drahtenden transportiert wird. Somit liegen sechs Laufzeiten vor, aus denen der Auftreffort der Elektronenwolke eindeutig bestimmt werden kann.

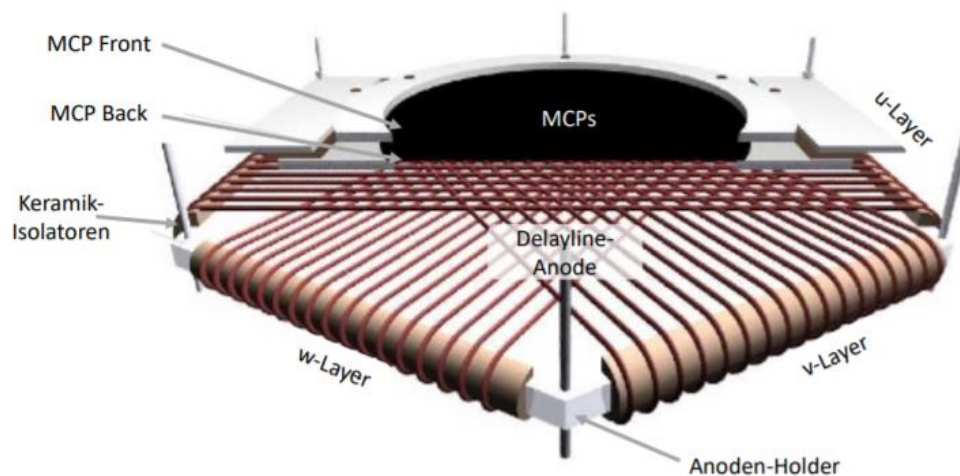


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der MCPs mit der Delay-Line-Anode. Die Hexanode besteht aus 3 Schichten um die die Drähte gewickelt sind. Die aus den MCPs austretende Elektronenwolke, trifft auf die drei Schichten und induziert jeweils ein Signal. Aus den Laufzeiten der Signale kann der genaue Auftreffort der Elektronen auf die Anode berechnet werden [26].

### 3.5.3 Datenauslese

Nach der Elektronenverstärkung durch die MCPs und nach dem Auftreffen auf die Delay-Line-Anode liegen letztendlich acht Signale pro Detektor vor. Diese teilen sich auf in die zwei Signale für die Flugzeitmessung der MCP-Front und -Back sowie die sechs Laufzeiten der Anode, die den Auftreffort auf den Detektor angeben. Diese elektrischen Signale müssen in vielen Schritten weiterverarbeitet und zum Schluss auf dem Computer digitalisiert werden, bis die Informationen über die Impulse aller beteiligten Teilchen erlangt werden können. Dafür müssen die Pulse zuerst aus der Vakuumkammer herausgeleitet werden und dann von der angelegten Hochspannung mit Hilfe von RC-Gliedern kapazitiv ausgekoppelt werden. Danach werden die kurzen elektrischen Pulse, die anfangs nur wenige Millivolt groß sind, durch einen schnellen Vorverstärker („Fast Amplifier“) auf 0,5-1 V verstärkt. Für die Digitalisierung dieser analogen Signale wird ein „Constant Fraction Discriminator“ (CFD) verwendet. Dieser teilt das analoge Signal zunächst in zwei Teile auf, verzögert das eine und spiegelt das andere. Durch Addition beider Teile entsteht ein gaußförmiger Pulszug, dessen Nulldurchgang unabhängig von der Höhe und Breite des Ursprungssignals ist. Um die

echten Signale von elektronischen Störungen zu trennen wird ein Schwellen-Komparator eingesetzt, der den Eingangspulsen eine Schwelle („threshhold“) setzt, um nur die echten Signale zuzulassen, die eine gewisse Pulshöhe haben. Diese wandelt der CFD dann in rechteckige Pulse, sogenannte NIM („Nuclear Instrumentation Modul-Standard“) Pulse um, die an einen „Time to digital Converter“ (TDC) weitergeleitet werden. Dieser erfasst die Zeitinformation der eintreffenden Signale relativ zu einem Referenzsignal. Als Referenzsignal dient bei Ionisationsmessungen am Synchrotron ein gepulster Projektilstrahl, der Bunchmarker genannt wird. Diese Bunchmarker sind von der Synchrotron Anlage bereitgestellte Signale, die im gleichen Abstand wie die Elektronenpakete im Speicherring ausgegeben werden. Mit Hilfe dieser gleichmäßigen Signale lassen sich die Flugzeiten der nach einer Reaktion emittierten Fragmente berechnen. Zu dem Zeitpunkt, an dem ein erstes Signal von einer koinzidenten Schaltung registriert wird, wird ein kleines Zeitfenster von wenigen  $\mu\text{s}$  geöffnet. Wenn in dieser Zeit ein zweites Ereignis aufgenommen wird, gibt der TDC diese beiden Signale an einen Computer weiter. Dort werden alle Ereignisse im Listmode-Format gespeichert[26].

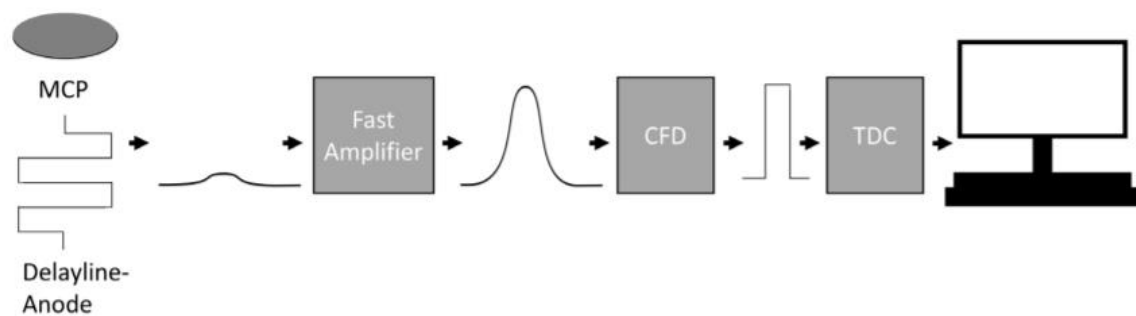


Abbildung 3.7: schematischer Ablauf der Datenauslese. Das vom Detektor ausgegebene Signal ist zunächst sehr klein und wird durch den Fast Amplifier vergrößert. Danach wird es von dem CFD zu einem Rechtecksignal konvertiert und mit Hilfe des TDC an einen Computer übertragen [27].

### 3.6 Synchrotronstrahlung

Für die Ionisation des Gases sind Photonen nötig, die in sogenannten Synchrotrons erzeugt werden. Ein Synchrotron ist eine Anlage, in der hochenergetische Elektronen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Gleichzeitig werden sie mit Hilfe von Ablenkmagneten auf eine Kreisbahn gezwungen, wodurch die geladenen Teilchen eine zusätzliche Beschleunigung senkrecht zu ihrer Bewegung erfahren. Die auf ein Elektron mit der Ladung  $q$  und Geschwindigkeit  $\vec{v}$  resultierende Kraft ist die Lorentz-Kraft, die folgendermaßen definiert ist [2]:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.9)$$

Dabei ist  $\vec{E}$  die Stärke des elektrischen Feldes und  $\vec{B}$  die des magnetischen Feldes. Durch die Ablenkung, die die Elektronen im Magnetfeld erfahren, emittieren sie

Synchrotronstrahlung im Ultraviolett- bis Röntgenbereich tangential zu der Lorentz-Kraft. Synchrotronstrahlung ist eine Form der Bremsstrahlung und entsteht immer dann, wenn relativistische geladenen Teilchen in einem elektrischen oder magnetischen Feld beschleunigt werden und infolgedessen Photonen emittieren. Die pro Umlauf abgestrahlte Leistung ergibt sich zu:

$$P = \frac{e^2 c \gamma^4}{6\pi \epsilon_0 \rho^2} \quad (3.10)$$

Mit dem Krümmungsradius der Elektronentrajektorie  $\rho = \frac{\gamma m_e c}{eB}$  und dem relativistischen Faktor  $\gamma = \frac{W_e}{m_e c^2}$  lässt sich die Strahlungsleistung umschreiben in Abhängigkeit zur Masse des beschleunigten Teilchens  $m_e$  und seiner Gesamtenergie  $W_e$  [2]:

$$P = \frac{e^4 B^2 W_e^2}{6\pi \epsilon_0 c^3 m_e^4} \quad (3.11)$$

Da in der Gesamtenergie des Elektrons auch seine kinetische Energie enthalten ist, wird ersichtlich, dass die abgestrahlte Leistung umso größer wird, je schneller sich das Elektron bewegt. Zudem hängt die Leistung antiproportional von der Teilchenmasse ab, weswegen bei der Erzeugung von Synchrotronstrahlung ausschließlich leichte Teilchen wie Elektronen oder Positronen verwendet.

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung der Strahlung ist neben der Strahlungsleistung auch der Öffnungswinkel, unter dem die Bremsstrahlung emittiert wird. Betrachtet man die Abstrahlung im Ruhesystem des Elektrons hat sie eine Form ähnlich dem Hertz'schen Dipol. Da sich die Elektronen aber mit hochrelativistischen Geschwindigkeiten auf der Kreisbahn bewegen, muss eine Lorentz-Transformation durchgeführt werden, um die Verteilung der emittierten Strahlung im Laborsystem zu erhalten. Die Form der Abstrahlung verändert sich dann von der Dipolform zu einer langgezogenen, schmalen Kegelform in positive z-Richtung, wie in der Abbildung verdeutlicht ist. Der Öffnungswinkel der Strahlung, der auch Divergenzwinkel genannt wird, lässt sich mit dem relativistischen Faktor  $\gamma$  ausdrücken:

$$\delta\theta = \frac{1}{2\gamma} = \frac{m_e c^2}{2W_e} \quad (3.12)$$

Somit ist erkennbar, dass für einen möglichst kleinen Divergenzwinkel, wie zuvor bei der Leistung auch, wieder eine möglichst geringe Teilchenmasse und eine große Energie vorteilhaft sind [26].



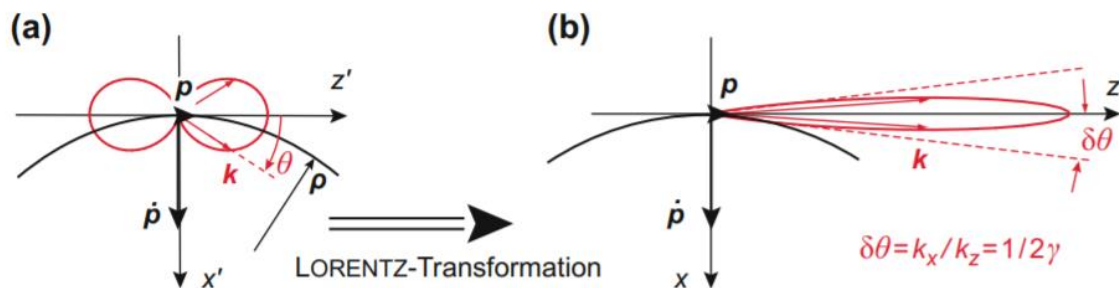


Abbildung 3.8: Darstellung der Abstrahlcharakteristiken der Elektronen auf einer Kreisbahn. In (a) wird die Abstrahlung im Falle klassischer Teilchen gezeigt, die eine Dipolform annimmt. In (b) ist der Fall relativistischer Teilchen gezeigt, bei dem die Abstrahlcharakteristik lorentz-transformiert werden muss [2].

Neben den Ablenkmagneten sind in den Synchrotrons zudem sogenannte Wiggler oder Undulatoren eingebaut, die dazu beitragen, dass die Intensität und Brillanz der Strahlung erhöht wird. Sie bestehen aus mehreren aneinandergereihten Dipolmagneten mit abwechselnder Polung. Dadurch werden die Elektronen im Inneren der Magnete immer wieder abgelenkt, wodurch sie wellenförmig oszillieren. Die Strahlung, die sie bei jeder Ablenkung emittieren, überlagert sich und intensiviert sich bei bestimmten Wellenlängen durch konstruktive Interferenz. Diese Wellenlängen lassen sich über die Undulatorgleichung berechnen [6]:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \theta^2\gamma^2\right) \quad (3.13)$$

Dabei ist  $\lambda_u$  die Periodenlänge des Undulators,  $\theta$  der Winkel, unter dem die Strahlung emittiert wird und  $\gamma$  der Lorentzfaktor mit  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{E}{mc^2}$ . Mit Hilfe des Undulatorparameters  $K$ , der die Magnetfeldstärke  $B$  berücksichtigt, lassen sich Wiggler und Undulatoren voneinander unterscheiden:

$$K = \frac{eB\lambda_u}{2\pi mc} \quad (3.14)$$

Wenn  $K \gg 1$  handelt es sich um einen Wiggler und bei  $K \leq 1$  um einen Undulator. Der Vorteil von Undulatoren gegenüber Wigglern ist, dass das Magnetfeld kleiner ist und die Abstände der Dipolmagneten variiert werden können. Deswegen wird die Strahlung in einem kleineren Winkel emittiert, wodurch sie sich kohärent überlagern kann und eine größere Lichtausbeute erreicht wird. Sowohl bei Wigglern als auch bei Undulatoren entsteht linear polarisiertes Licht. Zirkular polarisiertes Licht wird erzeugt, indem die Magnete eines Undulators gegeneinander verdreht und damit die Elektronentrajektorien verändert werden. Eine weitere Strahlungsquelle für Synchrotronstrahlung stellt der Freie Elektronen Laser (FEL) dar, der aus einem sehr langen Undulator besteht. Er unterscheidet sich von einem

normalen Undulator in seiner Funktionsweise aufgrund der größeren Anzahl an eingebauten Magnetelementen. Dadurch wird ermöglicht, dass die Elektronen mit der von ihnen emittierten Strahlung wechselwirken, was zum sogenannten Microbunching führt. Dabei ordnen sich die Elektronen in mehrere Ladungsscheiben mit einer Wellenlänge Abstand zueinander an, wodurch sie kohärentes Licht mit sehr hoher Intensität und Brillanz erzeugen können [28].

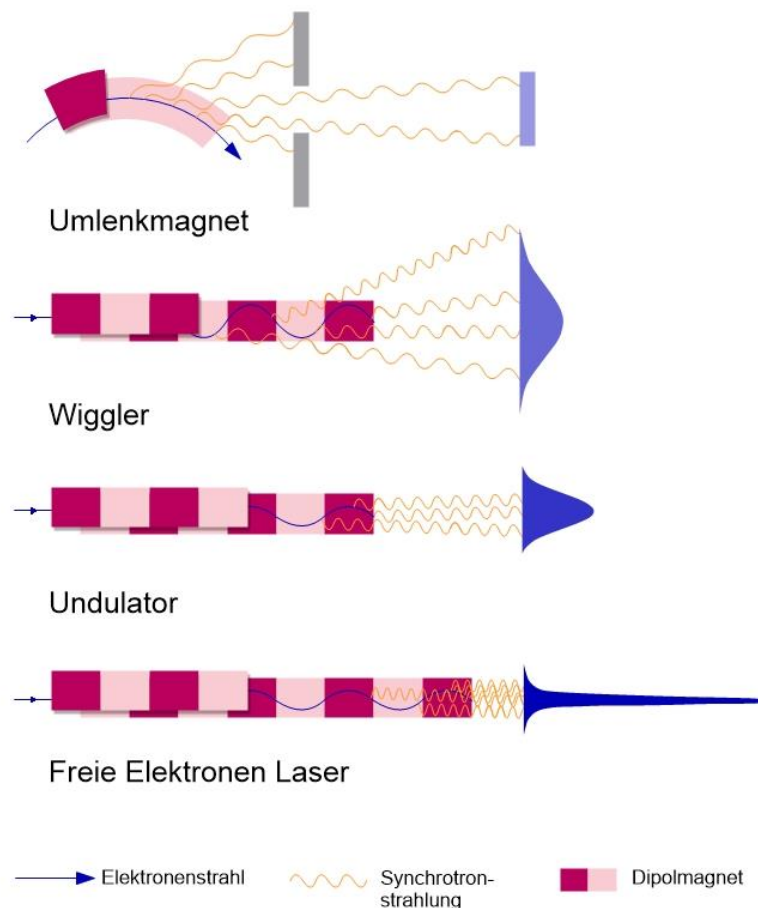


Abbildung 3.9: Übersicht über die unterschiedlichen Quellen und deren Funktionsweisen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung. Bearbeitet aus [29].

Das Experiment wurde am Speicherring Petra III des deutschen Elektronensynchrotrons DESY in Hamburg durchgeführt. Dieser Elektronenspeicherring ist mit einem Umfang von 2,3 km der größte weltweit und liefert hochbrillianten Synchrotronstrahlung. Die Messungen erfolgten an der Beamline P04 in der Max-von-Laue-Experimentierhalle, die weiche Röntgen- und extreme Ultraviolett-Strahlung (XUV) zur Verfügung stellt. Das Besondere an dieser Beamline ist, dass sie außergewöhnlich hohe Photonennflüsse mit einer hervorragenden Energieauflösung von 250 eV bis zu 3000 eV liefert [25].

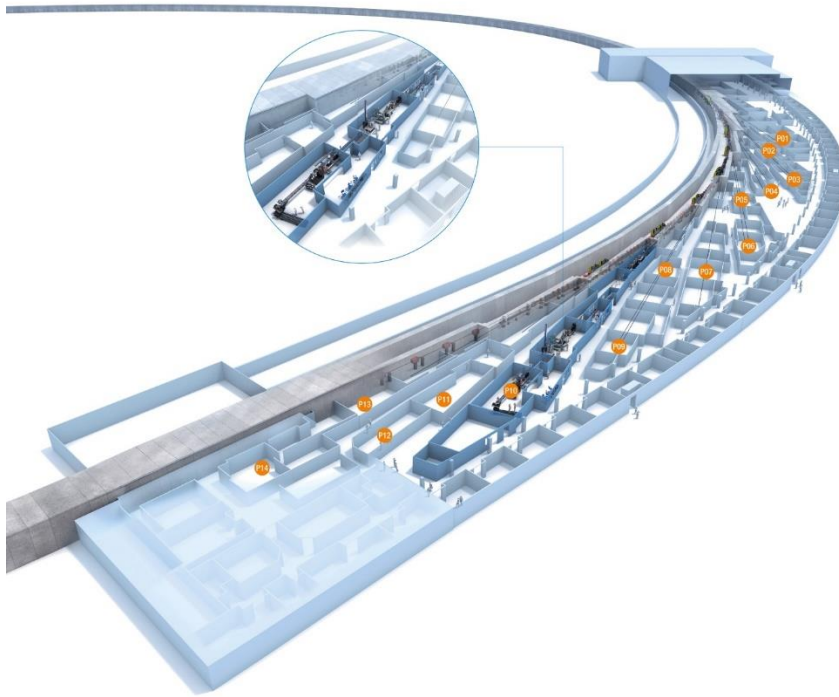


Abbildung 3.10: Ausschnitt eines Teils des Speicherrings PETRA III mit der Experimentierhalle „Max-von-Laue“ und einer beispielhaften Beamline vergrößert [30].



## 4 Datenanalyse

### 4.1 Datenauslese

Nach der Messung liegt eine riesige Menge an Daten vor, die alle detektierten Signale auf der Delay-Line-Anode und auf den MCPs umfasst. Der TDC leitet die Zeitdaten der eintreffenden Signale an das Programm COBOLD der Firma RoentDek weiter, das sie sortiert und analysiert. Dabei werden mit dem Koinzidenzprinzip die Signale, die zeitlich nah beieinander liegen oder gleichzeitig detektiert wurden, von denen getrennt, die nicht mit der Reaktion zusammenhängen. Diese falschen Signale, die zufällig aufgetreten sind und nicht in Folge einer Reaktion, werden zur Reduzierung der Menge an Rohdaten aussortiert und verworfen. Die relevanten Signale werden zu sogenannten Events verarbeitet, die die Rohdaten umfassen, die sich einer physikalisch sinnvollen Reaktion zuordnen lassen. Diese Events werden für spätere Betrachtungen als List Mode Files (LMF) abgespeichert. Aus diesen Dateien lassen sich dann für jedes Event die Flugzeiten und die Impulskomponenten der emittierten Teilchen sowie die kinetischen Energien, die sie, während dem Aufbruch erlangen, berechnen. Für die weitere Analyse und Auswertung der Daten wird das Programm `lmf2root` verwendet, das eine graphische Darstellung der Daten in Histogrammen ermöglicht. Dafür konvertiert das Programm zunächst die aufgezeichneten Zeitsignale der Delay-Line-Anoden und der MCPs aus den `lmf`-Dateien in Flugzeiten und Auftreffpositionen auf dem Detektor für jedes Event um und speichert diese Informationen in einer `root` Datei.

### 4.2 Berechnung der Flugzeiten

Für die Berechnung der Flugzeit eines Teilchens wird neben dem Auftreffzeitpunkt des Teilchens auf dem Detektor zusätzlich das Bunchmarkersignal der Synchrotronanlage benötigt. Dieses wird idealerweise zu dem Zeitpunkt aufgezeichnet, an dem ein Photonenpuls im Reaktionsvolumen mit dem Gasjet wechselwirkt. Aus der Differenz des Zeitpunktes  $t_e$ , an dem das Elektron detektiert wird und dem vorangegangenen Bunchmarkersignal lässt sich die Flugzeit der Elektronen bestimmen. Bei den Elektronen ist es eindeutig, welches Bunchmarkersignal zu dem Erreichen des Detektors passt, da das Elektron in der Zeitspanne  $t_{bm}$  zwischen zwei Bunchmarkersignalen detektiert wird und somit nur eines in Frage kommt. Die Flugzeit der Elektronen lässt sich mit Hilfe der Modulo-Funktion bestimmen, indem solange die Differenz zwischen  $t_e$  und  $t_{bm}$  gebildet wird, bis  $t_e \leq t_{bm}$  gilt [21]:

$$tof_e = \text{mod}(t_e, t_{bm}) - t_0 \quad (4.1)$$

Hierbei muss noch eine Konstante  $t_0$  berücksichtigt werden, die beispielsweise die zeitliche Verschiebung zwischen dem Eintreffen des Photonenpuls in der Reaktionszone und dem zugehörigen Bunchmarkersignal angibt.

Da die Masse der Ionen viel größer ist als die der Elektronen, ist ihre Flugzeit zum Detektor länger als die Zeitspanne zwischen zwei Bunchmarkersignalen, wodurch keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Deswegen kann die Ionenflugzeit mit Hilfe der Koinzidenzmessung aus der Flugzeit der Elektronen berechnet werden. Dafür wird zunächst die Zeitdifferenz zwischen dem Erreichen der Ionen und Elektronen auf dem jeweiligen Detektor gebildet und anschließend die Elektronenflugzeit hinzugefügt:

$$tof_i = t_i - t_e + tof_e \quad (4.2)$$

### 4.3 Berechnung der Teilchenimpulse

Aus den berechneten Flugzeiten  $tof_i$  und  $tof_e$  der detektierten Ionen und Elektronen und ihrer Auftreffposition auf dem Detektor ist es anschließend möglich, die Impulse der Teilchen aus dem jeweiligen gespeicherten Event zu bestimmen. Das elektrische Feld  $E$ , das im gesamten Spektrometer angelegt ist, sorgt dafür, dass die positiv geladenen Ionen von den negativ geladenen Elektronen getrennt werden, und beschleunigt sie in Richtung des jeweiligen Detektors. Da auf der Ionenseite eine zusätzliche Linse zur Ortsfokussierung eingebaut ist und sich die Felder auf beiden Seiten unterscheiden, werden die Ionen- und Elektronenimpulse getrennt voneinander betrachtet.

#### 4.3.1 Elektronen

Die Elektronenseite besteht aus einer Beschleunigungsstrecke mit elektrischem und magnetischem Feld und besitzt keine zeitfokussierende Driftstrecke. Das Magnetfeld ist in z-Richtung angelegt, was zu Impulsen der Elektronen in x- und y-Richtung führt. Durch dieses homogene elektromagnetische Feld wirkt die Lorentzkraft auf die Elektronen [2]:

$$\vec{F} = q \left( E \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \times B \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \quad (4.3)$$

Daraus ergeben sich die Bewegungsgleichungen zu:

$$\begin{aligned} m\dot{v}_x &= B * v_y \\ m\dot{v}_y &= -B * v_x \\ m\dot{v}_z &= Eq \end{aligned} \quad (4.4)$$

Da das Magnetfeld nicht in die z-Richtung, also die Flugzeitrichtung, wirkt, hat in diese Richtung nur das elektrische Feld einen Einfluss auf die Elektronen. In x und y Richtung muss die Gyrationbewegung, die die Elektronen aufgrund des Magnetfelds erfahren, beachtet werden, was zu einer Kopplung der Bewegungsgleichungen führt. Dies verkompliziert die Lösung, weswegen auf die einzelnen Zwischenschritte verzichtet wird. Nach mehreren Umformungen ergibt sich schließlich mit der Kreisfrequenz  $\omega = \frac{q}{m_e} B$  [18]:

$$\begin{aligned}
p_{e,x} &= \frac{m_e \cdot \omega}{2 - 2 \cos(\omega \cdot t o f_e)} [\sin(\omega \cdot t) \cdot x + (\cos(\omega \cdot t) - 1) \cdot y] \\
p_{e,y} &= \frac{m_e \cdot \omega}{2 - 2 \cos(\omega \cdot t o f_e)} [(1 - \cos(\omega \cdot t)) \cdot x + \sin(\omega \cdot t) \cdot y] \\
p_{e,z} &= \frac{m_e \cdot l_B}{t o f_e} - \frac{1}{2} e \cdot E \cdot t o f_e
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Hierbei ist  $e$  die Ladung des Elektrons  $l_B$  die Länge der Beschleunigungsstrecke [31].

Aus den Impulskomponenten lässt sich anschließend auch die kinetische Energie der Elektronen berechnen:

$$E_e = \frac{p_{e,x}^2 + p_{e,y}^2 + p_{e,z}^2}{2m_e} \tag{4.6}$$

### 4.3.2 Ionen

Die Ionenseite ist in eine Beschleunigungsstrecke mit elektrischem Feld und eine feldfreie Driftstrecke unterteilt. Zwischen diesen beiden Bereichen ist eine Linse zur Ortsfokussierung eingebaut. Dabei wirkt das elektrische Feld in z-Richtung, während die Linse in x und y Richtung wirkt. Dadurch ist die Beschleunigung der Impulse analytisch nicht mehr möglich und es wird deswegen zur Vereinfachung angenommen, dass die Linse keinen Einfluss auf die Geschwindigkeiten der Ionen hat. Mit dieser Annahme ergeben sich die Impulskomponenten zu [32]:

$$\begin{aligned}
p_{i,x} &= \frac{m_i \cdot x}{t o f_i} \\
p_{i,y} &= \frac{m_i \cdot y}{t o f_i} \\
p_{i,z} &= 2\sqrt{q \cdot E \cdot l_D \cdot m_i} - E \cdot q \cdot t o f_i
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Dabei ist  $l_D$  die Länge der Driftstrecke der Ionen und  $q$  ist die Ladung eines Ions.

Da in allen Impulskomponenten die Ionenmasse benötigt wird muss diese bei einem heteronuklearen Molekül bestehend aus zwei verschiedenen Atomen, in diesem Fall Kohlenstoff und Sauerstoff, zuerst zugeordnet werden. Dafür werden den beiden detektierten Ionen die zwei Atommassen in allen möglichen Kombinationen zugewiesen und dann die Impulssummen gebildet. Unter Ausnutzung der Impulserhaltung, die verlangt, dass der Gesamtimpuls im Schwerpunktsystem null sein muss, erfolgt die richtige Zuordnung der Massen, indem der Fall mit dem kleinsten Summenimpuls gewählt wird.

Sobald die Massen der beiden Ionen bekannt sind, lassen sich damit ihre Impulse berechnen und somit auch der Relativimpuls, der die einzelnen Impulse beinhaltet:

$$\vec{p}_{rel} = \frac{\vec{p}_{i,1} - \vec{p}_{i,2}}{2} \quad (4.8)$$

Dieser ist bedeutender als die Einzelimpulse, da durch ihn sowohl die Orientierung des ursprünglichen Moleküls im Raum als auch die Aufbruchenergie des Moleküls ersichtlich wird. Diese Energie, die bei der Coulomb-Explosion des Moleküls freigesetzt wird, wird auch KER („kinetic energy release“) genannt und ist die Summe der Energien der freiwerdenden Ionen im Schwerpunktsystem:

$$KER = \frac{(\vec{p}_{rel})^2}{2\mu} \quad (4.9)$$

Hierbei ist  $\mu$  die reduzierte Masse und setzt sich aus den Massen der beiden Ionen zusammen:  $\mu = \frac{m_{i,1} \cdot m_{i,2}}{m_{i,1} + m_{i,2}}$ .

## 4.4 Kalibrierung

Für die korrekte Rekonstruktion der Impulse aus den aufgezeichneten Signalen ist eine genaue Kalibrierung des Reaktionsmikroskops nötig. Hierbei müssen neben dem elektrischen und magnetischen Feld auch die Ortsnullpunkte auf den Detektoren angepasst werden. Zudem werden auch einige Parameter, die den Aufbau der COLTRIMS-Messapparatur betreffen, wie die exakten Längen der einzelnen Strecken im Spektrometer, verändert. Diese Anpassungen sind notwendig, da die gemessenen Werte zum Teil von den tatsächlichen abweichen und zudem Störungen wie beispielsweise externe Felder beachtet werden. Ein Aufbau wird kalibriert, indem die Messung mit bereits gut bekannten Gasen wie Helium oder Argon, von denen bereits Literaturwerte für die erwarteten Ergebnisse vorliegen, durchgeführt wird. Anschließend werden die Parameter des Spektrometers und die Felder so angepasst, dass die berechneten Impulse und der KER möglichst den Literaturwerten entsprechen. Das Angleichen der Parameter kann mit Hilfe des Programms IPA („Interactive Parameter Adjustment“), das ein Bestandteil der Auswertungsroutine *Imf2root* ist, durchgeführt werden. Es vereinfacht das Anpassen der Parameter, indem es eine Variation eines Wertes sofort in einem Histogramm sichtbar macht. Außer der Kalibrierung des Aufbaus müssen auch die beiden Detektoren in der Analyse zueinander richtig angeordnet sein.



## 4.5 Nullpunktsbestimmung

Neben der Kalibrierung dient auch die Nullpunktsbestimmung der Minimierung von Fehlern in der Berechnung der Impulse der Teilchen und ihrem Auftreffort auf dem Detektor. Dafür werden der Zeitnullpunkt, an dem die Reaktion stattgefunden hat, und der Ortsnullpunkt bestimmt. Zudem werden die Detektoren kalibriert damit der Nullpunkt des Detektors, mit dem der Reaktion möglichst genau übereinstimmt. Zuerst kann der Zeitnullpunkt mit Hilfe des magnetischen Feldes auf der Elektronenseite ermittelt werden. Außerdem sind die Impulsverteilungen gut geeignet, um die Nullpunkte zu bestimmen und die Detektoren zu kalibrieren. Diese werden zur zweidimensionalen Darstellung auf die  $x$ - $y$ -,  $x$ - $z$ - und  $y$ - $z$ -Ebenen projiziert. Dadurch entsteht in jeder Ebene eine runde Verteilung, die möglichst um die Null zentriert liegen soll. Dafür müssen die Parameter in IPA so lange angepasst werden bis die Impulskomponenten im richtigen Verhältnis zueinander stehen und die Kreise unverformt um die Nullpunkte der Achsen liegen. Ein weiteres Mittel zur noch genaueren Kalibration ist das Anpassen der Histogramme, in denen die Energie des Teilchens gegen die Winkel  $\varphi$  und den Kosinus des Winkels  $\theta$  aufgetragen ist. Hierbei wird der Kosinus verwendet, damit die Ereignisse auf die Bins des Histogramms gleichmäßig verteilt sind. Nach einer ordentlichen Justierung der Parameter sollte die anfangs noch gewellte Linie in den Histogrammen möglichst gerade sein. Wie in der Abbildung 4.1 erkennbar, spannt  $\varphi$  den Winkel um die  $z$ -Achse auf und ist im kompletten Bereich von  $-180^\circ$  bis  $+180^\circ$  definiert. Er wird auch als Azimutalwinkel bezeichnet, während  $\theta$  den Polarwinkel darstellt. Dieser beschreibt den Winkel zwischen der  $z$ -Achse und der Richtung, in der das Teilchen nach der Reaktion wegfliegt und läuft von  $0^\circ$  bis  $+180^\circ$ .

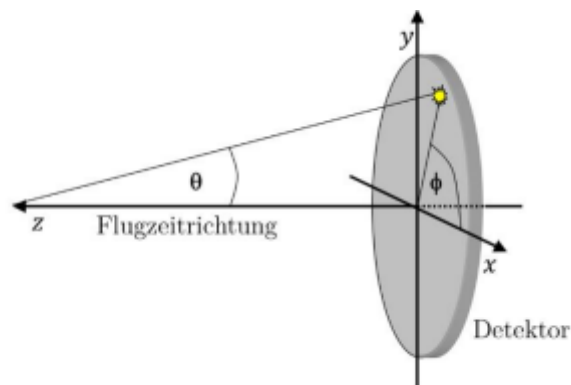


Abbildung 4.1: Darstellung des Koordinatensystems und der beiden Winkel  $\varphi$  und  $\theta$ . Der gelbe Punkt stellt den Auftreffort eines Teilchens auf dem Detektor unter dem Winkel  $\theta$  zur  $z$ -Achse und unter  $\varphi$  zur  $x$ -Achse dar [18].

### 4.5.1 Elektronen

Die Elektronen bewegen sich aufgrund des Magnetfeldes auf schraubenförmigen Bahnen um die Spektrometerachse herum. Durch diese Gyrationbewegung wird es ermöglicht, neben der genauen Stärke des Magnetfelds auch den Startzeitpunkt der Elektronen im Spektrometer zu ermitteln. Dieser Zeitnullpunkt ist von großer Bedeutung, da er für die exakte Impulsbestimmung der Teilchen benötigt wird. Der schraubenförmige Weg, den die Elektronen bis zu dem Detektor hin zurücklegen, lässt sich durch Auftragen der x- bzw. y-Position des Auftrefforts auf dem Detektor gegen ihre Flugzeit darstellen. Dabei werden mehrere periodisch hintereinanderliegende Knoten in Flugzeitrichtung ersichtlich. Die Knoten liegen alle auf demselben Punkt der x- bzw. y-Achse und entsprechen den jeweiligen Komponenten des Nullpunktes. Der Abstand zwischen zwei Knotenpunkten wird Gyrationperiode  $t_{gyr}$  genannt und hängt außer der Masse und Ladung des Elektrons nur vom angelegten Magnetfeld  $B$  ab:

$$t_{gyr} = 2\pi \frac{m_e}{e \cdot B} \quad (4.10)$$

Sie ermöglicht die Berechnung des Zeitnullpunkts. Denn dadurch, dass sich die Teilchen beim Startzeitpunkt der Reaktion im Ortsnullpunkt aufgehalten haben, muss sich dieser Zeitnullpunkt  $t_0$  bei einem Vielfachen  $n$  der Gyrationperiode befinden [33]:

$$t_0 = t_n - n \cdot t_{gyr} \quad (4.11)$$

Hierbei ist  $t_n$  die Zeit, die das Elektron zum n. Knoten hin benötigt.

In Abbildung 4.2 sind die Impulsverteilungen der Photoelektronen gezeigt, die bereits angepasst wurden und somit recht genau auf den Nullpunkten der Achsen liegen. Bei der Projektion der Impulse auf die x-y-Ebene ist die Verteilung relativ kreisförmig, während sie bei den anderen beiden Projektionen für die Werte  $p_z > 0$  abgeschnitten ist. Dies liegt daran, dass auf der Ionenseite eine elektrostatische Linse verbaut ist, durch diese die Flugbahn der Elektronen, die in Ionendetektorrichtung starten, verfälscht wird. Deswegen werden nur die Elektronen betrachtet, die nach der Reaktion in Richtung des Elektronendetektors fliegen. Da in dem verwendeten Aufbau der Ionendetektor auf der rechten Seite angeordnet ist, entspricht dieser einem Punkt in positiver Flugzeitrichtung, während sich der Elektronendetektor gegenüberliegend auf der Flugzeitachse im negativen Bereich befindet. Deswegen werden nur alle Impulse  $p_z < 0$  beachtet. Die Farbskala gibt jeweils die Anzahl der detektierten Teilchen mit den beiden entsprechenden Impulskomponenten an. Während die hellblauen Bereiche angeben, dass dort wenige Elektronen mit den beiden jeweiligen Impulsen gezählt werden, bedeuten die gelben Regionen, dass eine große Anzahl diese beiden Impulse aufweisen.

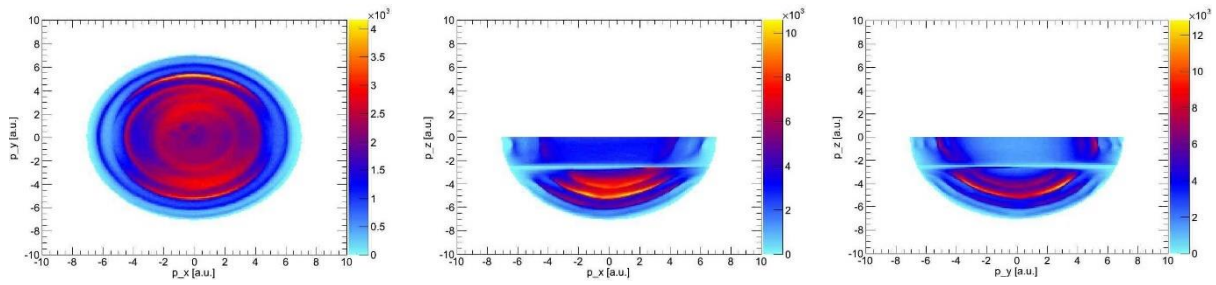


Abbildung 4.2: Darstellung der Photoelektronen-Impulsregen projiziert auf die  $p_x$ - $p_y$ -,  $p_x$ - $p_z$ - und  $p_y$ - $p_z$ -Ebenen.

Anschließend werden in Abbildung 4.3 die Elektronenenergie gegen die Winkel  $\varphi$  und  $\cos(\theta)$  aufgetragen. Hier sind horizontale Linien erkennbar, die nach der Kalibrierung möglichst gerade sein sollen. Im linken Histogramm, in dem die Energie gegen  $\varphi$  gezeigt ist, ist dies auch der Fall und die Linien weisen nur eine minimale wellenförmige Struktur auf. Dahingegen sind im Histogramm der Energie gegen  $\cos(\theta)$  nur Werte für  $\cos(\theta) < 0$  erlaubt und alle anderen Werte abgeschnitten. Außerdem beeinflusst die elektrostatische Linse auf der Elektronenseite die Energie, wodurch die horizontalen Linien unterbrochen sind.

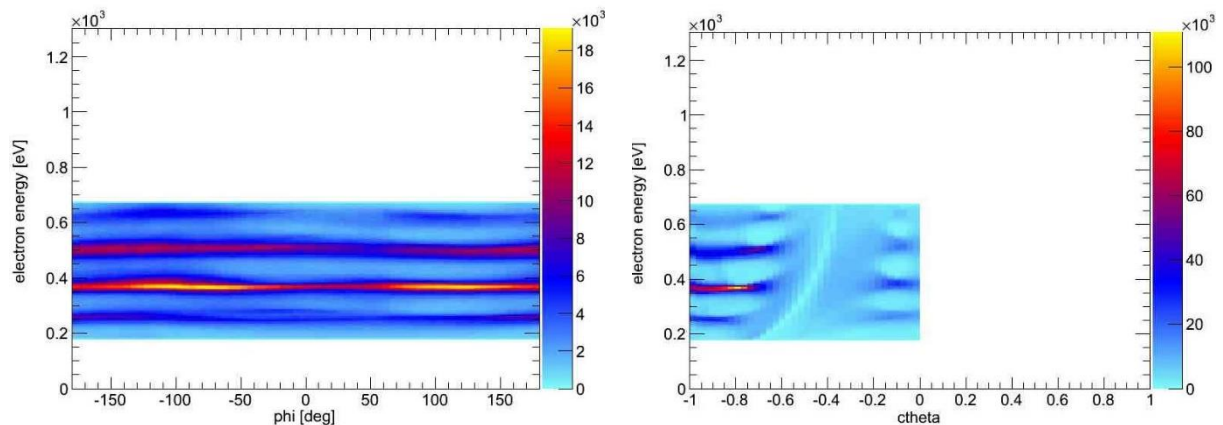


Abbildung 4.3: Darstellung der Elektronenenergie gegen den Winkel  $\varphi$  links und gegen  $\cos(\theta)$  im rechten Histogramm. Bei guter Kalibrierung sollten die Linien möglichst gerade verlaufen ohne wellenartige Formen. Beim  $\cos(\theta)$  sind nur Werte für  $\cos(\theta) < 0$  aufgetragen. Zudem sind die Linien unterbrochen, weil die Linse auf der Ionenseite die Energien beeinflusst hat.

#### 4.5.2 Ionen

Bei den Ionen orientiert sich der Zeitnullpunkt an dem der Elektronen, da sich zum Zeitpunkt der Reaktion alle Teilchen mittig im Detektor und somit im  $x$ - und  $y$ -Nullpunkt befunden haben. Aufgrund der zusätzlichen Driftstrecke und somit unterschiedlicher Nachbeschleunigung wird er zusammen mit dem Parameter für die Spektrometerlänge noch leicht variiert, bis die Impulse der Ionen zentriert um die Null liegen. Auch bei den Ionen werden die Impulsverteilungen wieder auf die  $x$ - $y$ -,  $x$ - $z$ - und  $y$ - $z$ -Ebenen projiziert und es werden so lange Anpassungen vorgenommen, bis sie eine symmetrische, runde

Form haben. Da in der Reaktion sowohl ein  $C^+$ -Ion als auch ein  $O^+$ -Ion entstehen, sind in Abbildung 4.4 oben die drei Impulse des  $C^+$ -Ions und in der unteren Reihe die des  $O^+$ -Ions dargestellt.

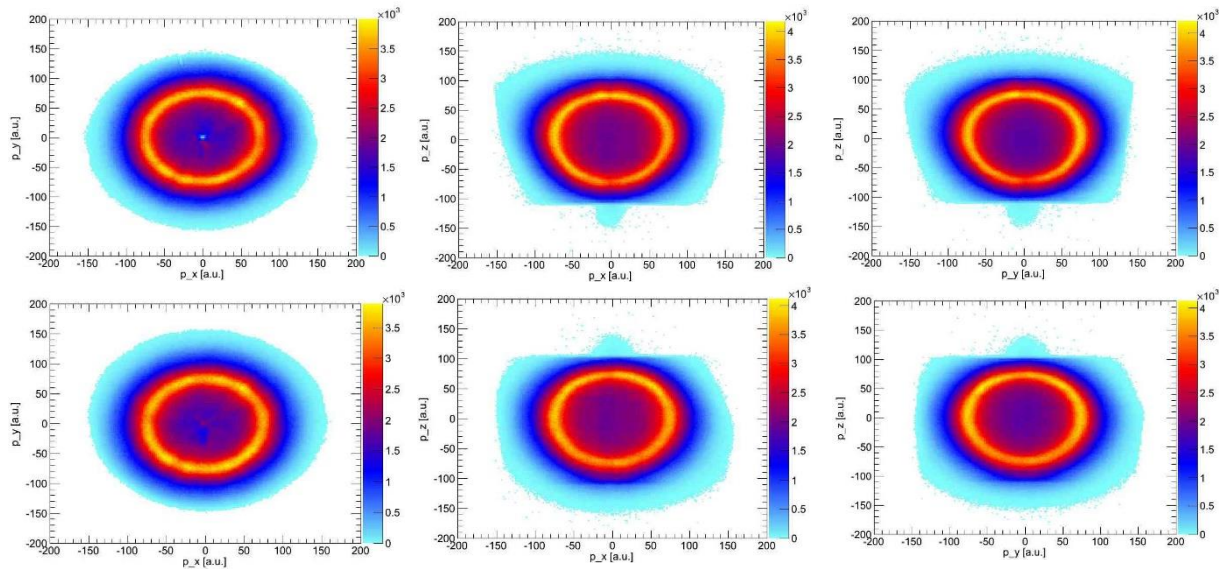


Abbildung 4.4: Veranschaulichung der dreidimensionalen Impulsverteilungen projiziert in die  $x$ - $y$ -,  $x$ - $z$ - und  $y$ - $z$ -Ebenen. Die oberen drei Verteilungen sind die des  $C^+$ -Ions und die unteren die des  $O^+$ -Ions.

Für die Bestimmung der Ortsnullpunkte der Ionen wird der Summenimpuls verwendet. Dieser wird gebildet, indem die Impulse des ersten und zweiten Ions in jeder Raumrichtung addiert werden. Wegen Impulserhaltung sollte die Addition Null ergeben und damit wäre der Nullpunkt in der jeweiligen Richtung korrekt festgelegt. Wenn noch eine leichte Abweichung vorliegt, werden die Achsennullpunkte passend variiert. In der  $y$ -Richtung muss zusätzlich beachtet werden, dass die Ionen neben ihrer Beschleunigung durch das elektrische Feld noch einen Impuls in die Ausbreitungsrichtung des Gasjets erfahren. Diese zusätzliche Jet-Geschwindigkeit führt zu einer Verschiebung des Auftrefforts auf dem Detektor in der  $y$ -Richtung:

$$\Delta y = tof_i \cdot v_{Jet} \quad (4.12)$$

Für die Kalibration der Ionenseite und die Überprüfung der Ortsnullpunkte können zusätzlich die Energie vs.  $\varphi$  und  $\cos(\theta)$  Histogramme betrachtet werden. Hierfür wird die Ionenenergie gegen die beiden Winkel aufgetragen und es sollte, wie auch bei den Elektronen, wieder eine gerade Linie zu sehen sein. Da die Ionen durch die Reaktion in jeder Raumrichtung dieselbe Energie erhalten haben, sollten die horizontalen Linien keine wellenförmigen Strukturen aufweisen. In der Abbildung 4.5 sind die zwei Graphen des  $C^+$ -Ions in der oberen Reihe und die des  $O^+$ -Ions in der unteren abgebildet.

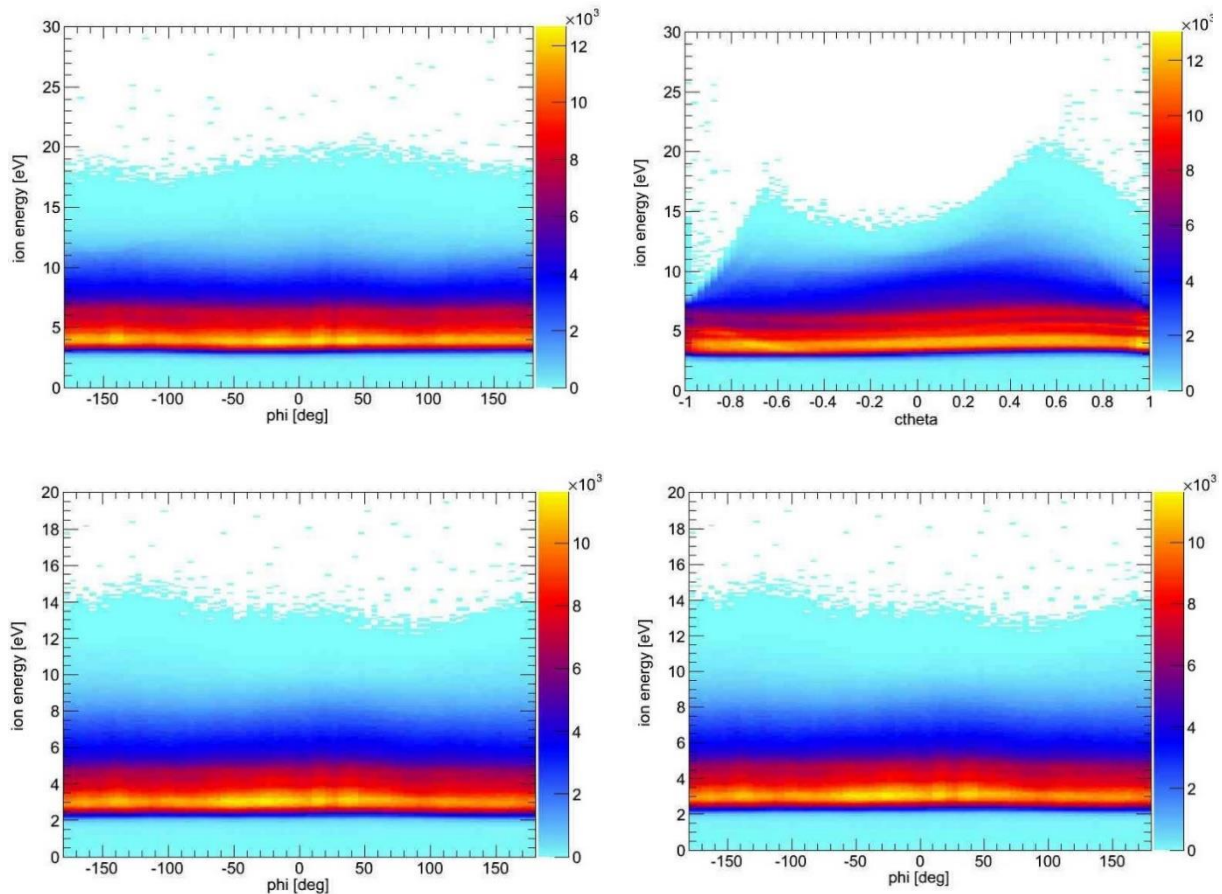


Abbildung 4.5: Darstellung der Ionenenergieverteilung vs. die beiden Winkel  $\varphi$  und  $\cos(\theta)$ . Die zwei oberen Graphen zeigen die Energieverteilungen des  $C^+$ -Ions abhängig vom jeweiligen Winkel und die unteren die des  $O^+$ -Ions.

## 4.6 Integrierte Energieverteilungen

Für die Darstellung der Energieverteilungen wird jeweils die gemessene Rate an Teilchen gegen ihre Energie aufgetragen. In Abbildung 4.6 ist die Energieverteilung der Elektronen gezeigt und die vier Peaks entsprechen jeweils einem Elektron. Dabei stimmen die Maxima in der Verteilung sehr gut mit den bekannten Energien der Photo- und Augerelektronen überein. Demnach hat das Photoelektron, das aus dem C-Atom emittiert wird, eine Energie von 609 eV, was sich sehr passend mit dem vierten Peak in der Verteilung deckt. Das Augerelektron, das nach der C-K-Ionisation entsteht, entspricht dem ersten Peak mit einer Energie von 250 eV. Das danebenliegende Maximum stellt das Photoelektron aus dem O-Atom dar, das eine Energie von 363 eV hat, und der dritte Peak lässt sich schließlich sehr gut dem Augerelektron, das nach der O-K-Ionisation freigesetzt wird, mit 470 eV zuordnen.

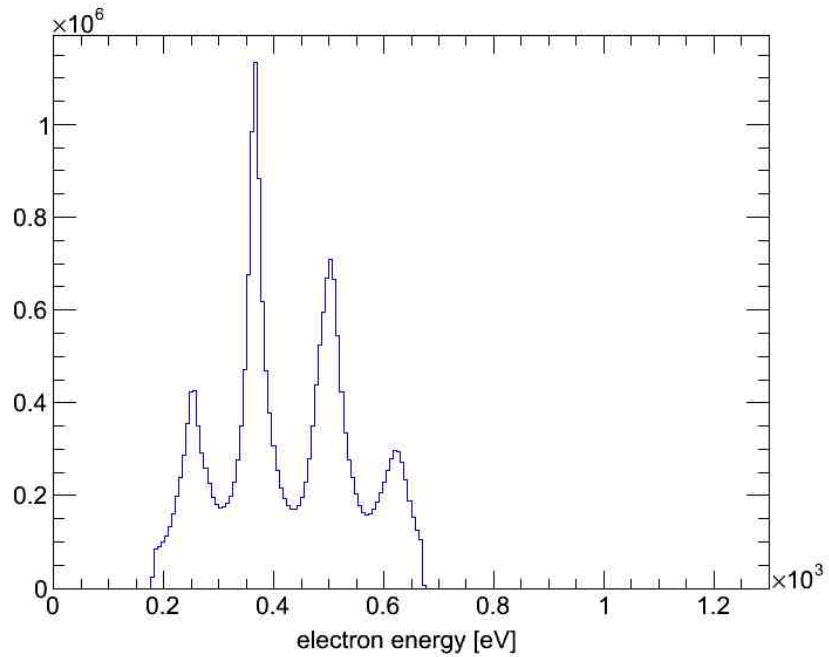


Abbildung 4.6: Darstellung der Energieverteilungen der vier Elektronen. Es ist die Rate der Teilchen gegen die Energie aufgetragen und die vier Peaks entsprechen den vier Elektronen.

Als nächstes sind die Energieverteilungen der beiden einfach geladenen Ionen gezeigt sowie die KER-Verteilung des Aufbruchs in Abbildung 4.8. In der linken Abbildung ist das  $C^+$ -Ion und rechts das  $O^+$ -Ion dargestellt. Hierbei hat die Verteilung des Kohlenstoffions bei ungefähr 5 eV ein Maximum und die des Sauerstoffions eines bei 3 eV. Diese stimmen, wie in [Kapitel 4.5.2](#) abgebildet, beide sehr gut mit den Graphen der Ionenenergie gegen die Winkel  $\cos(\theta)$  bzw.  $\varphi$  überein.

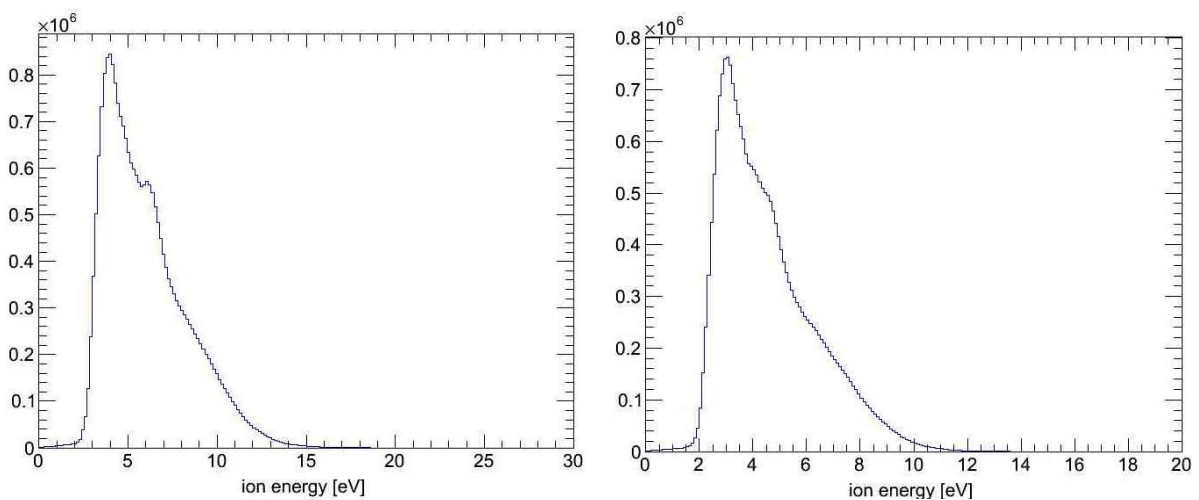


Abbildung 4.7: Darstellung der Energieverteilung des  $C^+$ - Ion links und die des  $O^+$ - Ions rechts.

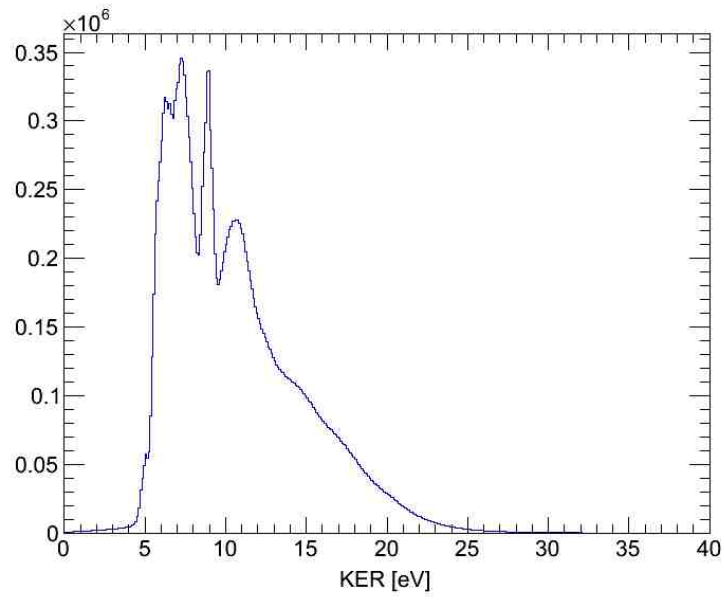


Abbildung 4.8: KER-Verteilung des Kohlenmonoxid Aufbruchs.





## 5 Modellvorstellungen der Winkelverteilungen

### 5.1 Winkelverteilung im Molekülsystem gemäß dem Streumodell

Die Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons kann im molekularen Bezugssystem betrachtet werden. Diese Verteilung, die auch MFPAD genannt wird, gibt Aufschluss darüber, in welchem Winkel und in welcher Wahrscheinlichkeit das Photoelektron in Bezug auf die Molekülachse emittiert wurde. Häufig sind solche MFPADs sehr strukturreich, was darauf schließen lässt, dass verschiedene Effekte beteiligt sind. Diese vielen Strukturen lassen sich dadurch erklären, dass die Elektronenwelle nach der Emission mehrfach durch das molekulare Potential gestreut wird und sich somit ein komplexes Interferenzmuster ergibt. Aus dieser strukturreichen Verteilung können viele molekulare Details herausgelesen werden, wie beispielsweise die gesamte Molekülstruktur oder auch der Abstand der Atomkerne zum Zeitpunkt der Emission. Um die Struktur des MFPADs eines zweiatomigen heteronuklearen Moleküls zu deuten, kann ein einfaches Streumodell herangezogen werden: Die Elektronenwelle startet an einem Atom und wird am zweiten Atom gestreut. Beide Teilwellen interferieren miteinander und die sich ergebende Intensität als Funktion des Winkels zur Molekülachse sollte dem MFPAD entsprechen. Diese theoretisch beschriebene Verteilung stimmt tatsächlich in manchen Strukturen wie beispielsweise der starken Intensität entlang der Richtung des zweiten Atoms, ganz gut mit der experimentell gemessenen Verteilung überein. Dabei ist das Hauptmaximum immer auf das Atom gerichtet, das kein Elektron emittiert hat. Da aber ansonsten nicht alle Strukturen beider Modelle komplett übereinstimmen, wird ersichtlich, dass noch andere Effekte beteiligt sind, die mitberücksichtigt werden müssen. Trotz dessen stellt das Streumodell aber insgesamt eine gute Möglichkeit dar, um die Molekülstruktur abzubilden. Die Intensitätsverteilung des Streumodells ergibt sich aus der Interferenz zwischen der direkten und der gestreuten Elektronen-Teilwelle. Hierbei ist die gestreute Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$  phasenverschoben gegenüber der direkten Elektronenwelle. Diese Phasendifferenz  $\varphi$  zwischen den beiden Wegen hängt nur vom Emissionswinkel  $\theta$  ab und kennzeichnet das Emissionsmuster [14]:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} \propto \cos^2\left(\frac{\varphi(\theta)}{2}\right) \quad (5.1)$$

Dabei wird die Phasendifferenz durch den Weglängenunterschied  $R$  zwischen den beiden Atomkernen verändert:

$$\varphi(\theta) = 2\pi \frac{\cos(\theta) R + R}{\lambda} \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.1 sind die beiden Emissionsmuster, die mit dem Streumodell erstellt wurden, dargestellt. Für eine ähnlichere Darstellung der Formen der echten MFPADs wurden die Verteilungen noch mit einer Ellipse modifiziert. Hierbei stellt das linke Histogramm das MFPAD für ein Molekül dar, das in  $60^\circ$  zur Lichtausbreitungsrichtung steht und das rechte für ein Molekül in  $120^\circ$  zum Licht. Diese beiden Orientierungen des Moleküls relativ zur Lichtausbreitungsachse werden dann in [Kapitel 5.3](#) benötigt, um den nicht-dipol-Effekt sichtbar zu machen. Die Atome des Moleküls werden allgemein als 1 („Emitter“) und 2

(„Streuer“) bezeichnet, wobei 1 das emittierende Atom und 2 das streuende Atom darstellt.

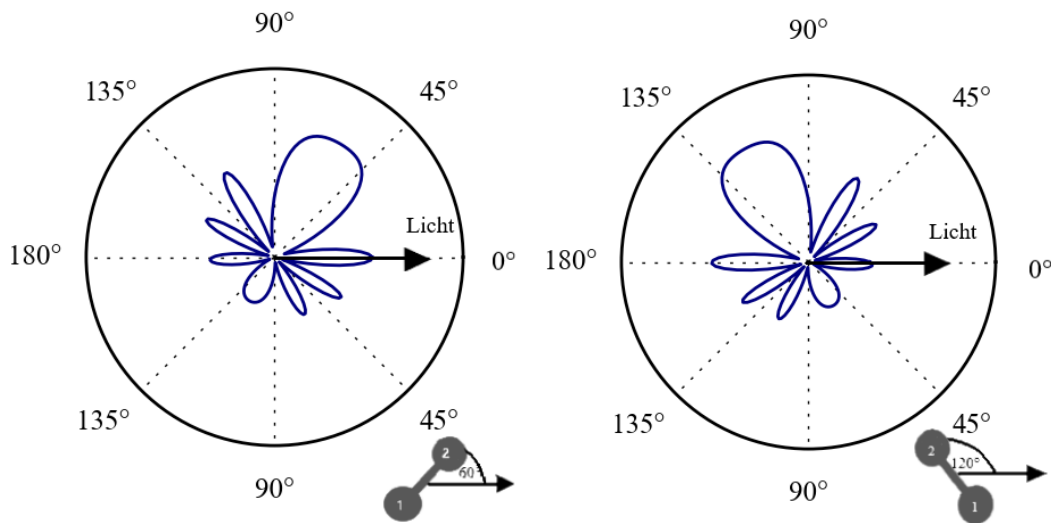


Abbildung 5.1: Darstellung der beiden, mit dem Streumodell erstellten, MFPADs für die Ausrichtung des Moleküls in  $60^\circ$  zur Lichtausbreitungsrichtung (links) und in  $120^\circ$  zum Licht (rechts).

## 5.2 Winkelverteilungen im Laborsystem innerhalb und außerhalb der Dipolnäherung

Für die Beschreibung der atomaren und molekularen Photoionisation wird in der Regel die Dipolnäherung verwendet, die bei niedrigen Photonenenergien gilt. Somit ist der Photoeffekt im Rahmen der Dipolnäherung unabhängig vom Photonenimpuls  $k$  und alle höheren Ordnungen, die statt der Dipolwechselwirkung die auftretenden Mehrpolwechselwirkungen beschreiben, werden vernachlässigt. Bei höheren Photonenenergien reicht die Dipolnäherung allerdings nicht mehr aus und wird ungültig. In diesem Fall muss der Beitrag des nächsten, in  $k$  linearen Terms, der die elektrischen Quadrupol- und magnetischen Dipolkorrekturen der elektrischen Dipolnäherung enthält, berücksichtigt werden. Dadurch tritt eine Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie relativ zur Lichtausbreitungsrichtung in der Photoelektronen Winkelverteilung auf, was wir hier als atomaren nicht-dipol-Effekt bezeichnen. Er bewirkt eine Kippung der Elektronenwinkelverteilungen leicht in die Vorwärtsrichtung in Bezug auf die Photonen Ausbreitungsrichtung. Dabei wird das Elektron im Laborsystem immer in Richtung des Polarisationsvektors und senkrecht zur Photonenausbreitungsrichtung in Form eines Dipols emittiert. Beim atomaren nicht-dipol-Effekt ist die  $1s$  Photoelektronen-Winkelverteilung nach vorne in Richtung der Lichtausbreitung leicht gekippt und somit nicht mehr symmetrisch. Diese beiden Fälle, links die Dipol- und rechts die nicht-dipol-Verteilung, sind in der Abbildung 5.2 dargestellt [34].

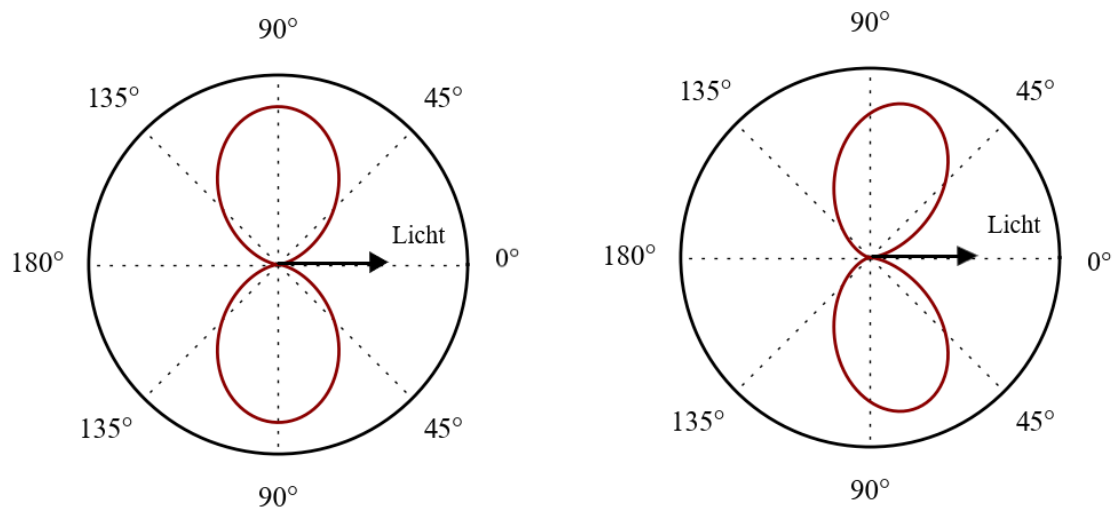


Abbildung 5.2: Darstellung der Elektronenemissionswinkelverteilung für eine Dipolausbreitung rechts und für die nicht-dipol Ausbreitung links. Der nicht-dipol-Effekt ist dadurch erkennbar, dass die Dipolverteilung leicht in Vorwärtsrichtung, zum Licht hin, geneigt ist.

Mit der Korrektur erster Ordnung lassen sich die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen für linear polarisiertes Licht folgendermaßen beschreiben [34]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[ 1 + \frac{\beta}{2} (3\cos(\theta_\epsilon)^2 - 1) + (\delta + \gamma\cos(\theta_\epsilon)^2) \sin(\theta_\epsilon) \cos(\varphi_\epsilon) \right] \quad (5.3)$$

Hierbei ist  $\beta$  der Dipol-Asymmetrieparameter und  $\gamma$  und  $\delta$  sind die nicht-dipol Winkelverteilungsparameter erster Ordnung. Während der Winkel  $\theta_\epsilon$  von dem Polarisationsvektor  $\hat{\epsilon}$  und dem Photoelektronenimpuls  $\vec{p}_e$  eingeschlossen wird, ist  $\varphi_\epsilon$  der Azimutalwinkel relativ zu dem Photonen Wellenvektor  $\hat{k}_\gamma$ .

Für zirkular polarisiertes Licht muss stattdessen der Winkel  $\theta_\gamma$ , der durch den Photonenimpuls  $\vec{p}_\gamma$  und dem Elektronenimpuls  $\vec{p}_e$  gebildet wird, beachtet werden und damit verändert sich die Formel zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta}{4} (3\cos(\theta_\gamma)^2 - 1) + \left( \delta + \frac{\gamma}{2} \sin(\theta_\gamma)^2 \right) \cos(\theta_\gamma) \right] \quad (5.4)$$

### 5.3 Überlagerung Streumodell und Dipolverteilung

Nachfolgend werden das MFPAD im Molekülsystem, das durch das Streumodell beschrieben wird, und die Dipolform im Laborsystem miteinander überlagert, sodass das MFPAD von der Dipolverteilung eingehüllt wird. Da bei der Photoionisation das Molekül ionisiert wird, folgt die Emission eines Photoelektrons. Dabei kann es entweder aus dem Kohlenstoff- oder aus dem Sauerstoffatom freigesetzt werden. Da aber die Ergebnisse sehr ähnlich sind, egal aus welchem Atom ein Elektron emittiert wird, wird hier nur ein Fall gezeigt

und die Atome werden 1 und 2 benannt. Hierbei beschreibt 1 wieder das Atom, dass ein Photoelektron emittiert und 2 das Atom, an dem dieses Elektron dann gestreut wird.

Im Molekülsystem wird das Elektron bevorzugt in Richtung des anderen Atoms emittiert, was dem Hauptmaximum des MFPADs entspricht. Das Molekülsystem wird vom Laborsystem ausgeleuchtet und das Hauptmaximum des MFPADs wird bei  $60^\circ$  und  $120^\circ$  unterschiedlich lang, je nachdem wie viel sie von der Dipolkeule ausgeleuchtet wird. Sowohl im Labor- als auch im Molekülsystem sind diese Effekte allerdings nicht sichtbar, wenn sich das Molekül in der Polarisationssebene befindet. Deswegen wird ein Fall betrachtet bei dem es aus der Polarisationssebene herausgeschwenkt ist. Bei linear polarisiertem Licht kann das MFPAD einfach in der Ebene betrachtet werden, die von Polarisationsvektor und Lichtausbreitungsrichtung aufgespannt wird. Bei zirkular polarisiertem Licht ist die Betrachtungsebene jene, die senkrecht zum Kreuzprodukt aus Molekülachse und Lichtausbreitungsrichtung steht.

Weiterhin muss die Orientierung des Moleküls im Laborsystem beachtet werden. Falls das Molekül im Gasjet beliebig orientiert ist, sind keine nicht-dipol Auswirkungen im Molekülsystem sichtbar. Diese sind nur erkennbar, wenn der Winkel zwischen der Molekülachse und dem Licht festgehalten wird.

In der Abbildung 5.3 ist die Überlagerung des Labor- und Molekülsystems für den Fall eines Dipols gezeigt. Dabei sind das MFPAD und die Dipolverteilung jeweils für eine Molekülausrichtung in  $60^\circ$  und  $120^\circ$  zur Photonenrichtung im linken Bild gezeigt, während rechts die Überlagerung zusammen mit einem Kreis um den maximalen Wert der Verteilung dargestellt ist. Es ist sehr gut erkennbar, dass sich die überlagerte Form bis auf eine Spiegelung analog zu der des MFPADs nicht verändert. Die Richtung des Hauptmaximums entspricht der Ausrichtung des jeweiligen MFPADs und auch der Radius der maximalen Ausdehnung bleibt gleich.

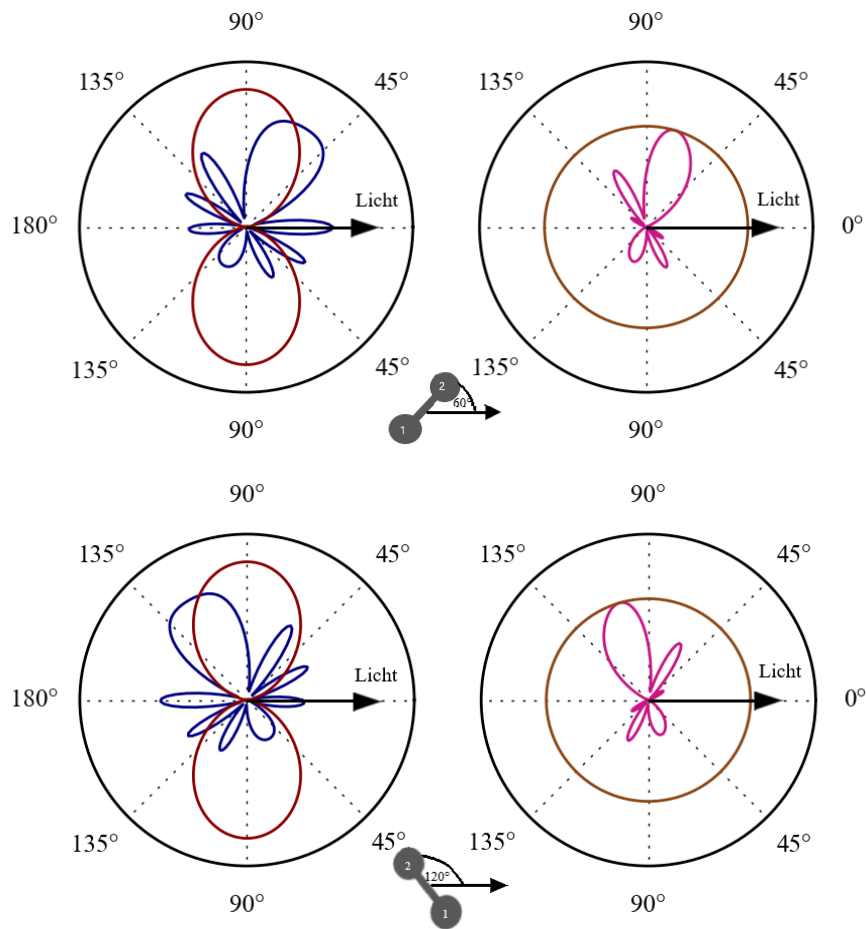


Abbildung 5.3: In den beiden linken Bildern sind jeweils das MFPAD und die Dipolverteilung einmal für den Fall, dass das Molekül in  $60^\circ$  zum Licht steht (oben) und das andere Mal in  $120^\circ$  abgebildet. Rechts davon ist jeweils die Überlagerung gezeigt und es ergibt sich eine Verteilung, deren Form unabhängig von der Molekülorientierung und nur gespiegelt ist.

Dahingegen ist in Abbildung 5.4 die Überlagerung im Falle eines nicht-dipol-Beitrags dargestellt und diese unterscheidet sich deutlich zur vorherigen. Es sind in den beiden Bildern links wieder die MFPADs für das Molekül im Winkel von  $60^\circ$  und  $120^\circ$  zur Lichtachse zusammen mit der diesmal leicht gekippten Form des Dipols erkennbar. Die Plots auf der rechten Seite entsprechen wie zuvor der Überlagerung, aber diesmal sieht man deutliche Unterschiede je nach Molekülorientierung zum Licht. Für den Fall, dass die Molekülachse im Winkel von  $60^\circ$  zur Lichtachse festgehalten ist, ähnelt die Verteilung der in Abbildung 5.3, wobei die maximale Ausbuchtung größer ist. In dem anderen Fall bei einer Molekülausrichtung von  $120^\circ$  zum Licht ist ein großer Unterschied erkennbar und es wird deutlich, dass die Form und Größe der Verteilung im Falle des nicht-dipols nicht mehr unabhängig von der Orientierung des Moleküls ist. Es ist nicht mehr eine große Ausbuchtung in Richtung des Hauptmaximums des MFPADs sichtbar, sondern zwei kleinere, die nur noch bis zu einem geringeren Radius reichen. Somit wird verdeutlicht, dass sich der nicht-dipol-Effekt, bei dem der Dipol leicht in Lichtrichtung geneigt ist, anhand der Überlagerung von Labor- und Molekülsystem deutlich veranschaulichen lässt.

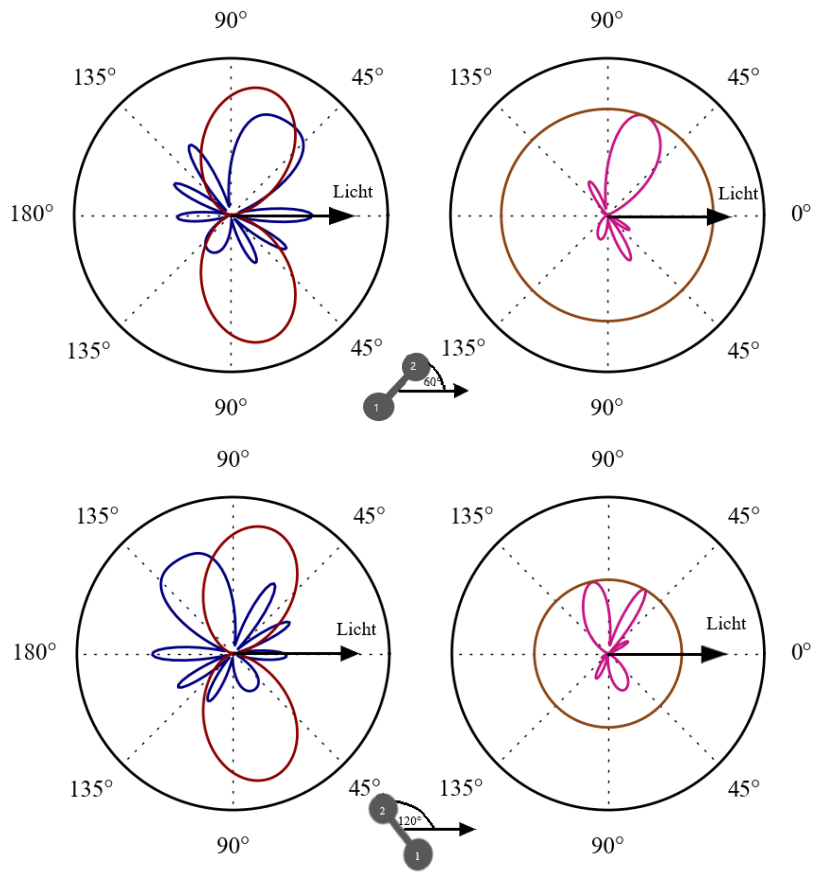
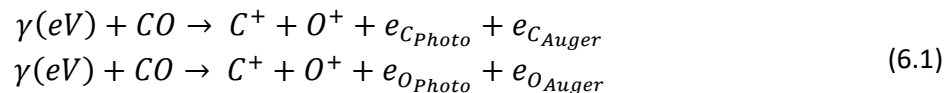


Abbildung 5.4: In den beiden Bildern links ist sowohl die nicht-dipol Form als auch das jeweilige MFPAD für das Molekül in  $60^\circ$  zum Licht (oben) und für  $120^\circ$  (unten) gezeigt. Rechts davon ist die jeweilige Überlagerung abgebildet, die starke Unterschiede aufweist, je nachdem wie das Molekül zur Lichtachse orientiert ist.

## 6 Ergebnisse

Nach dem Sortieren und Kalibrieren der Daten sind die Ergebnisse der aufgenommenen Messungen in diesem Kapitel dargestellt.

Bei der Messung wurde die Ionisation eines Photoelektrons und das darauffolgende Augerelektron sowohl aus der 1s Schale des Kohlenstoffatoms als auch aus der des Sauerstoffatoms bei einer Photonenenergie von 905 eV untersucht. Dabei wurden die folgenden Zerfälle betrachtet:



Im weiteren Kapitel werden zuerst die Energieverteilungen der Elektronen und Ionen gezeigt und danach zwei verschiedene Ergebnisse, die sich aus der Messung ergeben haben. Als erstes wird das [Kapitel 5.3](#) aufgegriffen, in dem der nicht-dipol-Effekt theoretisch erklärt und die Auswirkungen auf die Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons im molekularen Bezugssystem gezeigt wird. Mit den experimentell aufgenommenen Daten wird dieser Effekt bewiesen und sichtbar dargestellt.

Zum Schluss wird die Bindungslänge des Moleküls auf zwei verschiedene Arten bestimmt und mit den Literaturwerten verglichen.

### 6.1 Nicht-dipol-Effekt

Weiterhin war es ein Ziel des Experiments den nicht-dipol-Effekt bei der Photoionisation des Kohlenmonoxidmoleküls nachzuweisen. Hierfür wurde das Molekül mit der hohen Photonenenergie von 905 eV ionisiert und sowohl der Fall betrachtet, dass das Photoelektron aus dem Kohlenstoffatom emittiert wird, als auch der, dass es aus dem Sauerstoffatom freigesetzt wird. Für das Auftreten des in [Kapitel 5.3](#) beschriebenen nicht-dipol-Effekts darf das Molekül nicht in der Polarisations Ebene liegen, damit die Dipolkeule im Laborsystem in Lichtrichtung geneigt ist. Deswegen muss das Molekül aus der Polarisations Ebene herausgeschwenkt und eine neue Ebene muss definiert werden. Da dieses Experiment mit zirkular polarisiertem Licht durchgeführt wurde, war die Darstellung des nicht-dipol-Effekts erschwert im Gegensatz zur Verwendung von linear polarisiertem Licht. Bei linearem Licht ist die Ebene, in der der nicht-dipol-Effekt betrachtet wird, klar definiert und das Molekül wird in dieser Ebene festgehalten. Somit liegen in diesem Fall der Lichtpolarisation der Elektronenimpulsvektor, die Molekülachse und das Licht in einer Ebene. Dies ist bei zirkular polarisiertem Licht nicht der Fall, da sich der Polarisationsvektor dreht. Daher treten zwei Probleme auf, die zunächst gelöst werden mussten. Zum einen ist noch keine Ebene definiert, in der die drei Vektoren liegen und zum anderen ist das Molekül noch nicht festgehalten. Um dies zu erreichen, müssen verschiedene Schritte vorgenommen werden. Als erstes wird eine neue Ebene benötigt, die definiert ist durch einen

Normalenvektor, der senkrecht auf dieser Ebene steht. Dieser Normalenvektor, wird als Kreuzprodukt aus dem Lichtausbreitungsvektor und der Molekülachse festgelegt. Dies ist sinnvoll, da hierdurch auch das Molekül in der neuen Ebene festgehalten wird. Weiterhin muss auch der Elektronenimpulsvektor in dieser Ebene liegen. Deswegen ist es notwendig, dass das Elektron senkrecht auf dem neuen Vektor A steht. Damit der Winkel  $\theta$  zwischen Elektron und Vektor A ungefähr  $90^\circ$  beträgt, beschränken wir ihn für die Darstellung der experimentellen Ergebnisse auf den Bereich  $\cos(\theta) = -0,2$  bis  $\cos(\theta) = +0,2$ . Nachdem alle diese Bedingungen erfüllt sind und das neue Koordinatensystem erstellt ist, können anschließend die Emissionswinkelverteilungen für die beiden Photoelektronen betrachtet werden. Dafür sind in den beiden Histogrammen jeweils zwei MFPADs dargestellt, die den verschiedenen Molekülorientierungen relativ zur Lichtausbreitungsrichtung entsprechen. Dabei ist die Molekülachse bei der roten Verteilung um  $60^\circ$  zur x-Achse und bei der blauen Verteilung um  $120^\circ$  geneigt.

In Abbildung 6.1 sind die Emissionswinkelverteilungen des Photoelektrons aus dem Kohlenstoffatom dargestellt. Die beiden großen Maxima, die jeweils in die Richtung des Sauerstoffatoms zeigen, lassen sich dadurch erklären, dass das aus dem C-Atom emittierte Elektron am wahrscheinlichsten in Richtung des anderen Atoms, also des O-Atoms fliegt. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist sehr gut erkennbar, dass die maximale Ausbuchtung für die Ausrichtung des Moleküls, das zum Licht hingeneigt ist, größer ist als die des vom Licht weggekippten Moleküls. In diesem Fall ist das zum Licht hin geneigte Molekül das, dessen Achse um  $60^\circ$  relativ zur Lichtachse orientiert ist.

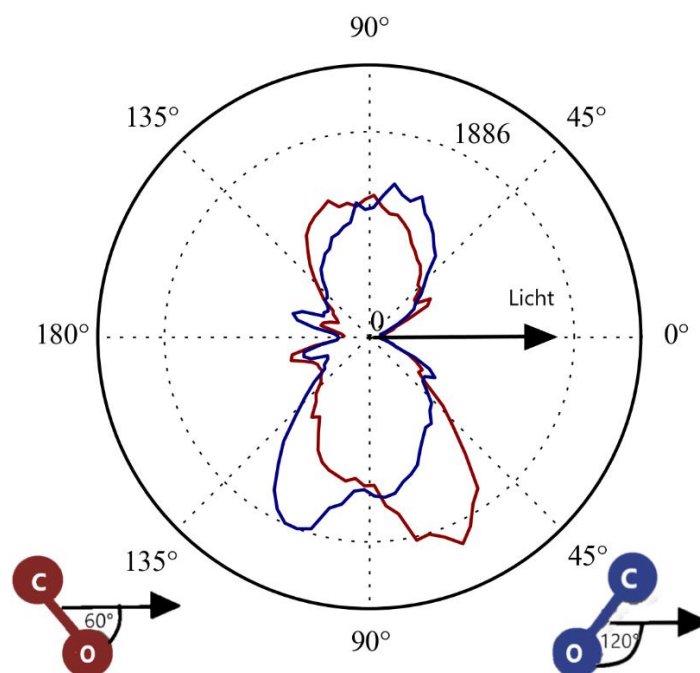


Abbildung 6.1: Darstellung der MFPADs für den Fall, dass das Photoelektron aus dem C-Atom emittiert wurde, für die beiden verschiedenen Molekülorientierungen. Das rote MFPAD entspricht einer Ausrichtung der Molekülachse um  $60^\circ$  zum Licht und das blaue um  $120^\circ$ .



Auch die Verteilungen des aus dem Sauerstoffatom emittierten Elektrons erfüllen die Erwartungen und machen den nicht-dipol-Effekt sichtbar. In diesem Fall zeigen die großen Ausbuchtungen in Richtung des C-Atoms, da das Photoelektron aus dem O-Atom stammt. Das Molekül, das diesmal zur Lichtachse hingeneigt ist, ist das um  $120^\circ$  gekippte.

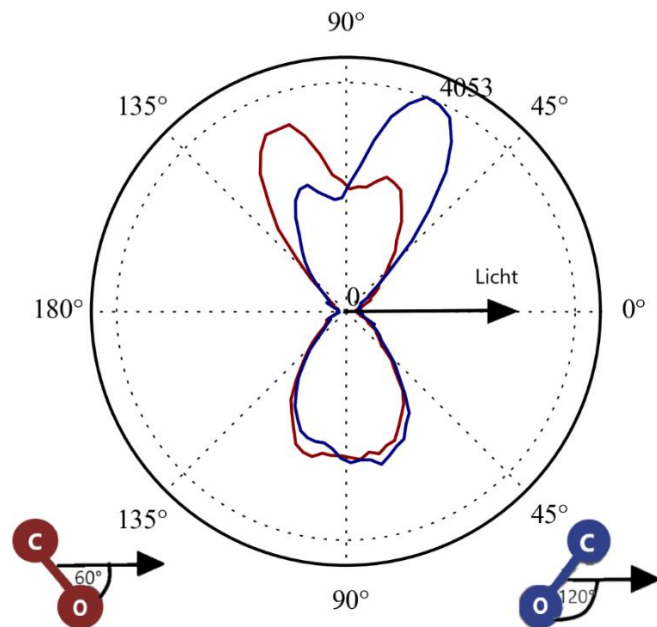


Abbildung 6.2: Darstellung der MFPADs für den Fall, dass das Photoelektron aus dem O-Atom emittiert wurde, für die beiden verschiedenen Molekülorientierungen. Das rote MFPAD entspricht wieder einer Ausrichtung der Molekülachse um  $60^\circ$  zum Licht und das blaue um  $120^\circ$ .

## 6.2 Berechnung der molekularen Bindungslänge

Die aufgenommenen MFPADs geben Aufschluss darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Kohlenstoff 1s sowie das Sauerstoff 1s Photoelektron in die verschiedenen Richtungen im molekularen Bezugssystem emittiert wurde. Aus der Struktur eines MFPADs lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Geometrie des Moleküls (siehe z.B. [35]). Eine Methode dafür ist die folgende. Falls der größte Streuungspeak leicht von der Position des Streuzentrums abweicht, lässt sich daraus mit einer einfachen Formel die Bindungslänge des Moleküls berechnen. Diese direkte Verknüpfung des Neigungswinkels mit der molekularen Bindungslänge wurde in einer vorherigen Arbeit von Isabel Vela-Perez et al. [15] gezeigt. Dafür wird das Molekül zunächst in der Polarisationssebene festgehalten und die dazugehörigen dreidimensionalen MFPADs sind in Abbildung 6.3 zu sehen. Anschließend erfolgt die Integration über einen bestimmten Bereich von  $\cos(\theta)$ , der dann auf die  $\varphi$ -Achse projiziert wird, sodass die Emissionswahrscheinlichkeit des Elektrons im Winkel  $\varphi$  zur Molekülachse sichtbar wird. Daraus lässt sich feststellen, ob die Verteilung in eine Richtung leicht gekippt ist, indem ein gaußförmiger Fit auf den Streuungspeak, der sich am nächsten von  $\varphi = 0^\circ$  befindet, gelegt wird. Der Gaußfit gibt daraufhin einen Winkel aus, um den dieser Peak gegenüber der Molekülachse in die Richtung des Streu-Atoms leicht geneigt ist.

Dies ist in der Abbildung 6.4 sowohl für das Photoelektron aus dem Kohlenstoffatom als auch aus dem Sauerstoffatom gezeigt. Hierbei sind die blauen Linien die gemessenen Verteilungen und die rote Linie stellt den gaußförmigen Fit dar, der auf den Peak in der Nähe von  $\varphi = 0^\circ$  gelegt wurde. Es ist zu beachten, dass sich bei dem dreidimensionalen MFPAD des C-Atoms das Hauptmaximum ungefähr bei  $\varphi = 180^\circ$  befindet, das danach für eine erleichterte und anschaulichere Darstellung des Gauß-Fits in Abbildung 6.4 um  $180^\circ$  verschoben wurde, damit das Maximum wie das des O-Atoms nahe bei  $\varphi = 0^\circ$  liegt.

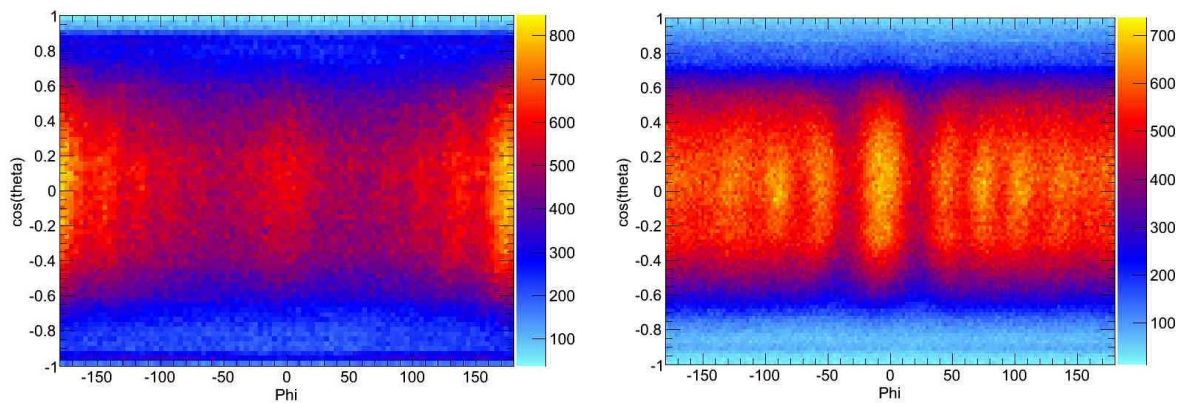


Abbildung 6.3: Abbild der dreidimensionalen MFPADs links für das C-Atom und rechts für das O-Atom. Der  $\cos(\theta)$  ist gegen den Winkel  $\varphi$  aufgetragen und die Farbskala gibt die Häufigkeitsverteilung an.

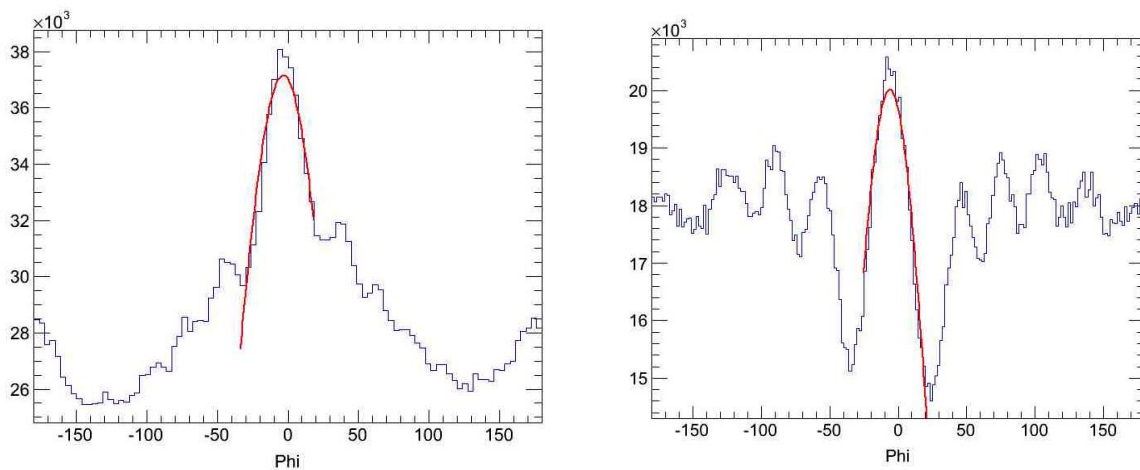


Abbildung 6.4: Darstellung der Häufigkeit, dass das Photoelektron entweder aus dem Kohlenstoffatom (links) oder aus dem Sauerstoffatom (rechts) unter einem bestimmten Winkel  $\varphi$  emittiert wird. In rot ist der Gauß-Fit eingezeichnet, anhand dem sich der Kippungswinkel und daraus die Bindungslänge berechnen lässt.

In ihrem Paper erklären Isabel Vela-Perez et al. wie sie auf den Zusammenhang von dem Kippungswinkel und dem Abstand der Atomkerne kommen. Zuerst haben sie die Elektronen-Winkelverteilungen in der Polarisationssebene des Lichts (CP-MFPAD) als Funktion des Photoelektronen-Wellenvektors  $k$  betrachtet [15]:

$$I^A(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}_\sigma) \propto |t_1^A|^2 \left( \frac{k}{\pi} \right) \frac{3}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{|f(k, \varphi)|^2}{R^2} + 2 \frac{|f(k, \varphi)|}{R} \cos[kR(1 - \cos \varphi) + \phi(k, \varphi) - \sigma\varphi] \right\} \quad (6.2)$$

Diese Formel besteht aus drei Teilen und unterteilt sich in die ersten beiden Terme, die die direkte Welle des Sender-Atoms und die Streuwelle des zweiten Atoms darstellen, und den dritten Term, der für die Interferenz zwischen diesen beiden Wellen steht. Da die direkte Welle und die Streuwelle sowohl konstruktiv als auch destruktiv miteinander interferieren können, ergeben sich Streifen in der Emissionswinkelverteilung, die jeweils Maxima und Minima in der folgenden Streifenfunktion entsprechen:

$$G(\varphi) = \cos[kR(1 - \cos \varphi) + \theta(\varphi) - \sigma\varphi] \quad (6.3)$$

Für die Bestimmung der Winkel, bei denen Maxima und Minima auftreten, wird die Ableitung nach  $\varphi$  gebildet und es ergibt sich schließlich die alleinige Abhängigkeit der molekularen Bindungslänge  $R$  vom Kippungswinkel:

$$R = \frac{1}{k \cdot \sin(\varphi_{Kipp})} \quad (6.4)$$

Dabei stellt  $k$  den Wellenvektor des Photoelektrons dar und hängt nur von der Elektronenmasse sowie der Energie des jeweiligen Elektrons ab:

$$k = 2\pi \frac{\sqrt{2m_e \cdot E}}{h} \quad (6.5)$$

Zum Berechnen der Bindungslänge werden nachfolgend die beiden Energien für das Elektron aus dem C-Atom  $E_{C_{Photo-e^-}} = 608 \text{ eV}$  und für das Elektron aus dem O-Atom  $E_{O_{Photo-e^-}} = 370 \text{ eV}$  angenommen. Die Kippungswinkel, die sich aus dem Fit ergeben sind für das Photoelektron aus dem Kohlenstoffatom  $\varphi_{Kipp} = 2,92051^\circ$  und aus dem Sauerstoffatom  $\varphi_{Kipp} = 5,74036^\circ$ .

Daraus ergibt sich mit der Elektronenenergie aus dem Kohlenstoffatom die molekulare Bindungslänge:

$$k(C_{Photo}) = 2\pi \frac{\sqrt{2m_e \cdot E_{C_{Photo}}}}{h} = 1,263 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1} \quad (6.6)$$

$$\Rightarrow R_{C_{Photo}} = \frac{1}{k \cdot \sin(|\varphi_{Kipp}|)} = 1,554 \text{ \AA}$$

Analog dazu wird die molekulare Bindungslänge für den Fall, dass das Elektron aus dem Sauerstoffatom emittiert wird, berechnet:

$$k(O_{Photo}) = 2\pi \frac{\sqrt{2m_e \cdot E_{O_{Photo}}}}{h} = 0,985 \cdot 10^{11} m^{-1} \quad (6.7)$$

$$\Rightarrow R_{O_{Photo}} = \frac{1}{k \cdot \sin(|\varphi_{Kipp}|)} = 1,015 \text{ \AA}$$

Eine weitere Methode für das Herausfinden der Bindungslänge der Atome ist die Betrachtung des Streumodells aus [Kapitel 5.1](#). Dieses Modell wird anhand von der Formel (5.3) bestmöglich an die gemessenen Daten angefitet und ist nur abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Abstand R zwischen den Atomen. Dabei ist die de Broglie Wellenlänge  $\lambda$  fest und wird mit Hilfe der Energie des jeweiligen Photoelektrons berechnet:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E}} \quad (6.8)$$

Ausschließlich der Längenunterschied der Atome ist variabel und wird so lange angepasst, bis das Streumodell möglichst gut mit dem experimentell aufgenommenen MFPAD übereinstimmt. Die bestmögliche Einstellung von R, die sich für die beiden Photoelektronen ergeben hat, ist:

$$\begin{aligned} R_{C_{Photo}} &= 1,42 \text{ \AA} \\ R_{O_{Photo}} &= 1,34 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Die dazugehörigen Graphen sind in [Abbildung 6.5](#) dargestellt. Hierbei ist im linken Bild das MFPAD des Photoelektrons, das aus dem C-Atom emittiert wurde und rechts das aus dem O-Atom stammende Elektron erkennbar. Die roten Linien entsprechen jeweils den experimentell aufgenommenen Daten und die blauen den dazugehörigen Fits mit den genannten Werten für R.

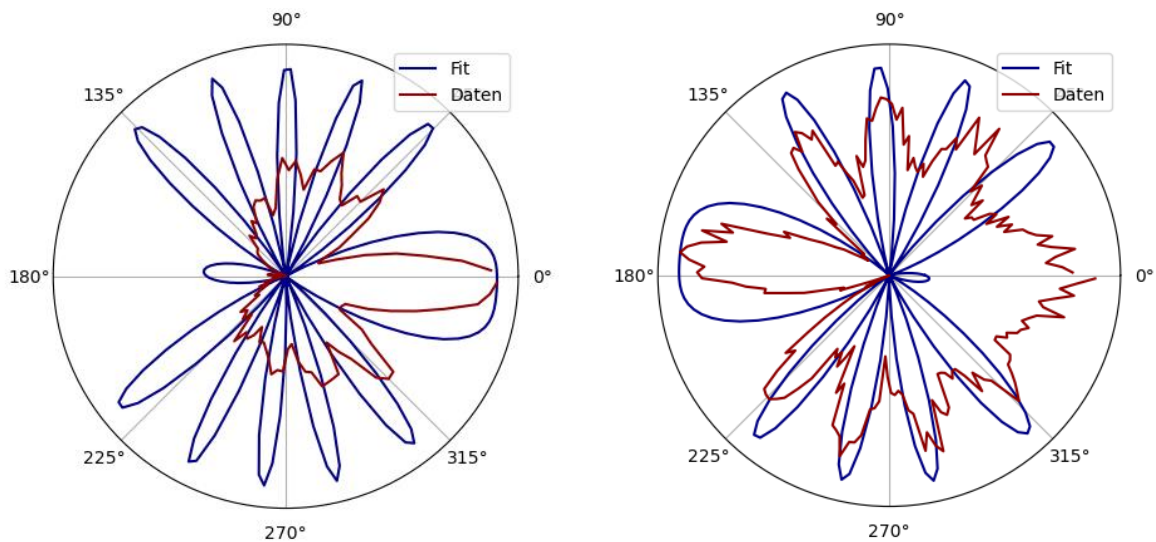


Abbildung 6.5: Darstellung der MFPADs für das Elektron aus dem C-Atom und rechts aus dem O-Atom. In rot sind jeweils die experimentellen Daten markiert und in blau der am besten dazu passendste Fit.

Bei dem Vergleich dieser Werte mit den vorherigen, die mit Hilfe des Kippungswinkels direkt aus dem MFPAD bestimmt wurden, wird ersichtlich, dass die Werte aus dem Streumodell jeweils größer als die Literaturwerte sind. Für einen anschaulichen Vergleich sind in der Tabelle die Werte der Bindungslänge zusammen mit den Literaturwerten zusammengefasst.

	Berechnung aus Kippungswinkel	Anfitten des Streumodells	Literaturwert
C-Photoelektron	$R = 1,554 \text{ \AA}$	$R = 1,42 \text{ \AA}$	$R = 1,077 \text{ \AA}$
O-Photoelektron	$R = 1,015 \text{ \AA}$	$R = 1,34 \text{ \AA}$	$R = 1,163 \text{ \AA}$

Hierbei fällt auf, dass der, aus dem Kippungswinkel des MFPADs, berechnete Wert für R für das C-Atoms um einiges zu groß ist wohingegen der Wert von R für das O-Atom recht nah an dem Literaturwert dran liegt. Dahingegen sind die Werte des Fits beide zu groß und weichen stark von den Literaturwerten ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei dem Streumodell die Born'sche Näherung verwendet wurde, die aber in diesem Fall nicht hundertprozentig gilt. Diese Näherung kann genutzt werden, wenn die Energie der Elektronenwelle hoch ist im Vergleich zu dem Streupotential. In diesem Experiment wird das emittierte Elektron allerdings auf seinem Weg vom Molekülpotential beeinflusst. Deswegen kann das Streumodell zwar als Ansatz zur Erklärung der groben Struktur des MFPADs verwendet werden, aber ist nicht komplett realitätsgetreu da das Molekülpotential nicht beachtet wird [36].



## 7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, die Auswirkungen des atomaren nicht-dipol-Effekts im Molekülsystem sichtbar zu machen und mit der Theorie zu vergleichen. Diese besagt, dass es innerhalb der Dipol Näherung keinen Unterschied in der Überlagerung von Labor- und Molekülsystem macht, wie das MFPAD relativ zur Lichtausbreitungsrichtung orientiert ist. Dahingegen wird in der nicht-dipol Näherung eine Veränderung in den überlagerten Systemen erkennbar. In diesem Fall wird das MFPAD im Molekülsystem mit der leicht in Vorwärtsrichtung hin zum Licht geneigten Dipolkeule überlagert und es werden unterschiedliche Ergebnisse beobachtet, je nach Ausrichtung des Moleküls. In der Theorie ist gut erkennbar, dass bei einer Kippung des Moleküls um  $60^\circ$  zur Lichtausbreitungsrichtung hin, das von der nicht-dipol Verteilung ausgeleuchtete MFPAD ein Hauptmaximum in Vorwärtsrichtung zum Licht hat, dessen maximaler Radius größer ist als der des um  $120^\circ$  geneigten MFPADs. Dies bestätigt sich in den experimentellen Daten. Dabei wurden jeweils die beiden MFPADs für die verschiedenen Orientierungen des Moleküls relativ zur Lichtachse mit der nicht-dipol Verteilung überlagert und die Ergebnisse für beide Photoelektronen betrachtet. In dem Fall, wenn das Photoelektron aus dem C-Atom emittiert wurde, bewegt es sich am wahrscheinlichsten in Richtung des O-Atoms, weswegen dort für beide Molekülausrichtungen das Hauptmaximum erkennbar ist. Dabei fällt auf, dass das Maximum von dem zum Licht hingeneigten Molekül einen größeren Radius hat als das andere. Genau der gleiche Effekt wird auch bei dem Photoelektron aus dem O-Atom ersichtlich. Diesmal zeigen die Hauptmaxima zum C-Atom hin aber das Maximum des zur Lichtachse gekippten Moleküls ist wieder größer als das des weggeneigten Moleküls. Insgesamt wurde somit die Theorie des nicht-dipol-Effekts bestätigt und er wurde für beide Photoelektronen nachgewiesen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die molekulare Bindungslänge zu bestimmen. Dafür wurden zwei Methoden ausprobiert und anschließend mit den Literaturwerten verglichen. Als erstes wurde der Ansatz von Isabel Vela-Perez et al. [15] erprobt, indem anhand des Kippungswinkels des Hauptmaximums die Bindungslänge ausgerechnet wird. Hierfür wird die dreidimensionale Emissionswinkelverteilung der beiden Photoelektronen jeweils auf die  $\varphi$ -Achse projiziert und der größte Peak nahe bei  $\varphi = 0^\circ$  betrachtet. Da er leicht geneigt relativ zur Molekülachse ist, kann dieser Kippungswinkel für die Berechnung des Abstands der Atomkerne genutzt werden. Isabel Vela-Perez et al. haben gezeigt, dass diese beiden Größen miteinander zusammenhängen und es deswegen mithilfe des Kippungswinkels sehr einfach ist die molekulare Bindungslänge zu bestimmen. Allerdings ist die mit dieser Methode berechnete Länge für den Fall das Elektron stammt aus dem C-Atom um einiges zu groß und stimmt somit nicht mit dem Literaturwert überein. Dahingegen passt die Bindungslänge, wenn das Elektron aus dem O-Atom emittiert wird recht gut zu der des Literaturwertes.

Als zweiten Ansatz zur Berechnung dieser Bindungslängen dient das Streumodell, das auch Gregor Kastirke et al. [14] in seiner Arbeit benutzt hat. Dieses theoretische Modell dient zur vereinfachten Beschreibung der Emissionswinkelverteilung eines Photoelektrons und ist definiert durch die Wellenlänge des Elektrons sowie den Abstand zwischen den Atomkernen. Da dieser Abstand in dieser Arbeit die gesuchte Größe darstellt, wird das Streumodell an die experimentell gemessenen Daten bestmöglich angefitet indem der molekulare Abstand variiert wird. Wenn das Streumodell möglichst gut mit dem aufgenommenem MFPAD eines Photoelektrons übereinstimmt, ist somit die molekulare Bindungslänge auf einen Wert festgesetzt. Die Schwierigkeit bestand allerdings darin, dass das Streumodell in keiner Einstellung des molekularen Abstandes perfekt mit dem MFPAD übereinstimmte. Die groben Strukturen wie die Hauptmaxima ähneln sich zwar, aber die zahlreichen weiteren Strukturen des MFPADs werden in dem theoretisch erstellten Modell nicht abgebildet, da hier viele weitere Effekte eine Rolle spielen. Trotzdem sind die mit diesem Ansatz herausgefundenen Werte für die molekulare Bindungslänge in der Nähe der Werte, die mit Hilfe des Kippungswinkels bestimmt wurden, aber auch wieder größer als die Literaturwerte.



## 8 Anhang

### 8.1 MPADs vs. KER

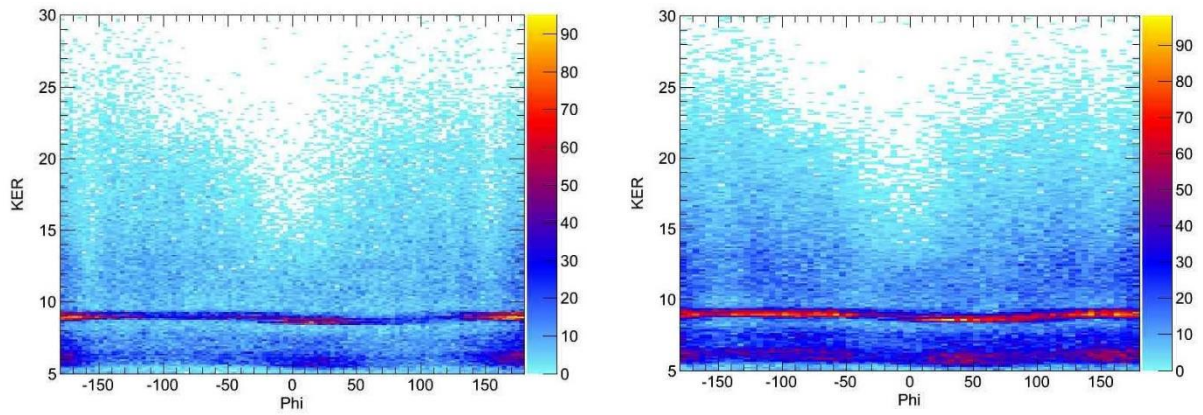


Abbildung 8.1: Histogramme des Kohlenstoffatoms, in denen das MFPAD gegen den KER aufgetragen ist. Links ist die Elektronenwinkelverteilung vs. KER für das Photoelektron und rechts für das Augerelektron gezeigt.

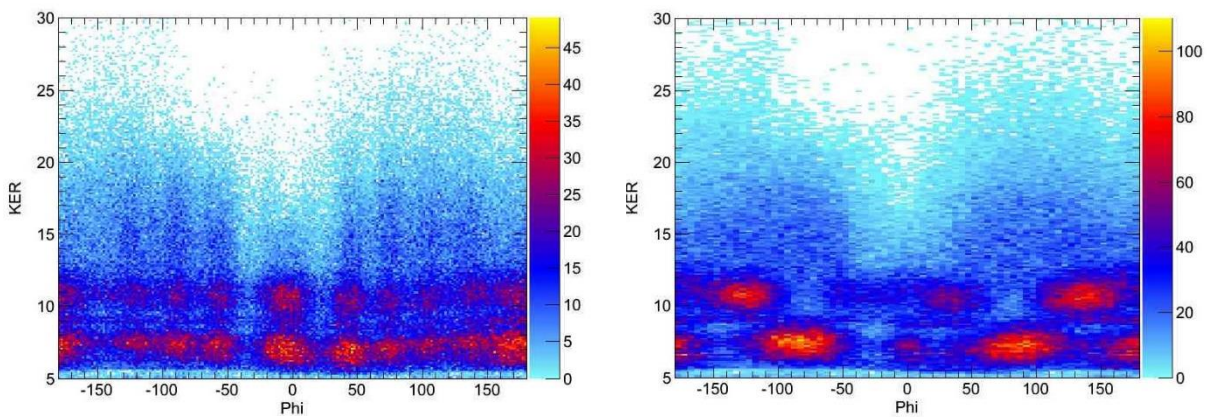


Abbildung 8.2: Histogramme des Sauerstoffatoms, in denen das MFPAD gegen den KER aufgetragen ist. Links ist die Elektronenwinkelverteilung vs. KER für das Photoelektron und rechts für das Augerelektron gezeigt.



## 9 Literatur

- [1] *Wolfgang Demtröder*: Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [2] *Ingolf V. Hertel; C.-P. Schulz*: Atome, Moleküle und optische Physik 1 – Atome und Grundlagen ihrer Spektroskopie, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [3] *ResearchGate*: Figure A.1: Angular dependence of the s, p, d, and f orbitals with l, [https://www.researchgate.net/figure/Figure-A1-Angular-dependence-of-the-s-p-d-and-f-orbitals-with-l-0-1-2-3-The\\_fig11\\_302947449](https://www.researchgate.net/figure/Figure-A1-Angular-dependence-of-the-s-p-d-and-f-orbitals-with-l-0-1-2-3-The_fig11_302947449).
- [4] *Reinhard Weber*: Physik – Teil II: Atom-, Molekül- und Quantenphysik – Experimentelle und theoretische Grundlagen, Springer eBook Collection, Teubner, Wiesbaden, 2007.
- [5] *Lechner, M.D.*: Einführung in die Quantenchemie – Aufbau der Atome und Moleküle, Spektroskopie, Springer eBook Collection, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [6] *Miriam Weller*: Der Auger-Effekt in kleinen Molekülen, 2021.
- [7] *Hendrik Sann*: Photodoppelionisation von Wassermolekülen, 2009.
- [8] Biochemische und strukturelle Untersuchungen der Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen CODH-II und CODH-IV aus *Carboxydotherrhus hydrogeniformans* Ausgabe 2018.
- [9] *Chemiezauber.de*: Kohlenstoffverbindungen, <https://chemiezauber.de/inhalt/q1/aufbau-der-materie/bindungsmodelle/kohlenstoffverbindungen.html>.
- [10] *Biologie-Seite*: Kohlenstoffmonoxid, <https://www.biologie-seite.de/Biologie/Kohlenstoffmonoxid>.
- [11] *Chemie-Schule*: Kohlenstoffmonoxid, <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Kohlenstoffmonoxid>.
- [12] *Till Jahnke*: Atomphysik 2 - OLAT.
- [13] *Florian Trinter*: Doppelter Auger-Zerfall in Kohlenstoffmonoxid, 2011.
- [14] *Gregor Kastirke*: Photoelectron Diffraction Imaging of a Molecular Breakup Using an X-Ray Free-Electron Laser. *In: Physical Review X* 10 (2020), Heft 2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.021052>.
- [15] *Vela-Peréz, I.; Ota, F.; Mhamdi, A. et al.*: High-Energy Molecular-Frame Photoelectron Angular Distributions: A Molecular Bond-Length Ruler Ausgabe Mai 2021.
- [16] *Sven Grundmann*: Zeptosecond birth time delay in molecular photoionization. *In: Science* (New York, N.Y.), Vol. 370 (2020), Iss. 6514, pp. 339-341. <https://doi.org/10.1126/science.abb9318>.
- [17] *Reinhard Dörner*: Kinematically Complete Experiments using Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (1996).
- [18] *Jonas Rist*: Nachweis und Zerfallsraten von ICD in Argon-Dimeren, 2015.
- [19] *Georg Schmid*: Charakterisierung eines Iod-Überschallgasjets für ein Reaktionsmikroskop am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011.
- [20] Machzahl, 2014, <https://www.spektrum.de/lexikon/astronomie/machzahl/285>.
- [21] *Till Jahnke*: Interatomic Coulombic Decay, 2005.
- [22] *Gregor Kastirke*: Konstruktion und Aufbau einer UHV-tauglichen COLTRIMS-Kammer, 2014.
- [23] *Vacuum, P.*: 4.9 Turbomolekularpumpen, <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/vakuumerzeugung/turbomolekularpumpen/aufbau-funktionsprinzip/funktionsprinzip-turbomolekularpumpe/>.
- [24] *Michael Karas*: 'Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution,' W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev.Sci.Instrum.*, 26, 1150 (1955). *In: Journal of Mass Spectrometry* 32 (1997), Heft 1, S. 1-11. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9888\(199701\)32:1<1::AID-JMS467>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(199701)32:1<1::AID-JMS467>3.0.CO;2-6).
- [25] *Sven Grundmann*: Pure Quadrupole Effects, 2018.
- [26] *Gregor Kastirke*: Angeregt und Abgefragt: Moleküle im Reaktionsmikroskop, 2020.

- [27] *Kilian Fehre*: Multikoinzidenzstudien zur Ionisation chiraler Moleküle in kurzen Laserpulsen, 2020.
- [28] *Welt der Physik*: Wie funktioniert ein Freie-Elektronen-Laser?, <https://www.weltderphysik.de/gebiet/teilchen/licht/synchrotronstrahlung/freie-elektronen-laser/>.
- [29] *Welt der Physik*: Die Physik hinter der Synchrotronstrahlung, <https://www.weltderphysik.de/gebiet/teilchen/licht/synchrotronstrahlung/physik-der-synchrotronstrahlung/>.
- [30] *DESY*: PETRA III Beamlines, [https://photon-science.desy.de/facilities/petra\\_iii/beamlines/index\\_eng.html](https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/index_eng.html).
- [31] *Sven Grundmann*: Nondipolar photoionization of single atoms and molecules, 2022.
- [32] *Markus Schöffler*: Entwicklung und Aufbau eines Abbildungssystems zur Messung von Elektronen jenseits niedriger Energien, 2002.
- [33] *Max Kircher*: Zeitaufgelöste Messung des Interatomic Coulombic Decays an kleinen Helium-Clustern, 2016.
- [34] *Hosaka, K.; Adachi, J.; Golovin, A.V. et al.*: Nondipole effects in the angular distribution of photoelectrons from the C K shell of the CO molecule. *In: Physical Review A* 73 (2006), Heft 2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.73.022716>.
- [35] *Owen Dennis McGinnis*: Photoelectron Diffraction Imaging of SF<sub>6</sub>, 2021.
- [36] *Sophie Christiane Bienhaus; Daniela Bongartz*: Streuprozesse in der Quantenmechanik und Bornsche Reihe, 2013.