
Elektronenemission aus angeregten und anionischen Stoßkomplexen

Dissertation

Frank A. U. Thiel

Fachbereich Physik

Universität Kaiserslautern

Erwin-Schrödinger-Straße · Postfach 3049 · D-67653 Kaiserslautern

Elektronenemission aus angeregten und anionischen Stoßkomplexen

Frank A. U. Thiel

Dissertation

**Vom Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation**

**Betreuer: Prof. Dr. H. Hotop
zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. K. Bergmann**

**Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 15. August 2003
Universität Kaiserslautern D386**

Je planmäßiger die Menschen vorgehen, desto wirksamer vermag sie der Zufall zu treffen.

— *Friedrich Dürrenmatt (1921 – 1990)*

Teile dieser Arbeit wurden bzw. werden gemeinsam mit den Kooperationspartnern wie folgt veröffentlicht:

Publikationen in Fachzeitschriften

M. Čížek, J. Horáček, F. A. U. Thiel and H. Hotop.

Associative detachment in low-energy collisions between hydrogen atoms and atomic halogen anions.

J. Phys. B: At. Mol. Phys. **34** (2001) 983.

S. Živanov, M. Allan, M. Čížek, J. Horáček, F. A. U. Thiel and H. Hotop.

Effects of Interchannel Coupling in Associative Detachment: Electron Spectra for $H + Cl^-$ and $H + Br^-$ Collisions.

Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 073201.

F. A. U. Thiel, L. Thiel, A. Y. Yench, M.-W. Ruf, W. Meyer and H. Hotop.

Electron energy spectra due to ionizing collisions of metastable $Ar^(^3P_2)$, $Ar^*(^3P_0)$, and $Kr^*(^3P_0)$ atoms with mercury atoms.*

J. Phys. B: At. Mol. Phys. (in Vorbereitung)

F. A. U. Thiel, L. Thiel, M.-W. Ruf, W. Meyer and H. Hotop.

Angle-dependent electron energy spectra due to associative ionization in collisions of metastable Ar^ atoms with atomic hydrogen.*

Eur. Phys. J. D (in Vorbereitung)

F. A. U. Thiel, M.-W. Ruf and H. Hotop.

Design and performance of a cylindrical electron analyzer with fringing field correction and position-sensitive detection.

J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (in Vorbereitung)

Konferenzbeiträge

M. Čížek, F. A. U. Thiel, H. Hotop and J. Horáček.

Associative detachment in low energy collisions between atomic negative halogen ions and hydrogen atoms.

DPG-Frühjahrstagung, 3. – 7. April 2000, Bonn.

M. Čížek, J. Horáček, F. A. U. Thiel and H. Hotop.

Nonlocal effects in the electron energy spectra for associative detachment in collisions of F^- , Cl^- and Br^- with hydrogen atoms.

ECAMP VII, 2. – 6. April 2001, Berlin.

F. A. U. Thiel, S. Živanov, M. Čížek, H. Hotop, J. Horáček and M. Allan.

Nonlocal Effects in Associative Electron Detachment for Low-Energy $H + X^-$ Collisions
($X = Cl$ and Br).

CEPAS, 2. – 6. September 2002, Danzig, Polen.

F. A. U. Thiel, L. Thiel, W. Meyer, M.-W. Ruf and H. Hotop.

Angle-dependent electron energy spectra due to associative ionization in slow
 $Ar^(4s\ ^3P_{2,0}) + H(1\ ^2S)$ collisions.*

ICPEAC XXIII, 23. – 29. July 2003, Stockholm, Schweden.

Abstract

The aim of this work was to obtain a deeper insight into autoionization processes of excited as well as anionic molecular collision complexes. In order to achieve this, the energy spectra of the emitted electrons were investigated by high-resolution electron spectrometry. The measurements for the excited collision complexes were partly performed for different electron emission angles and partly using state-selection of the mixed metastable $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0})$ beam. The obtained spectra are compared with quantum mechanical calculations which were performed in cooperation with theoreticians.

One of the specific processes of interest is associative ionization in collisions of metastable argon atoms with hydrogen atoms. In this system the excitation energy of the metastable argon atoms (11.7232 eV for the $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ and 11.5484 eV for the $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ state) is lower than the ionization energy of atomic hydrogen (13.5984 eV) and, thus, only associative ionization $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}(1s) \longrightarrow \text{ArH}^+(v^+, J^+) + e^-(\varepsilon)$ can occur at thermal collision energies. For the first time the energy distribution of the emitted electrons was measured at different emission angles. For one angle the measurements were performed with state-selection of the metastable species. The electron energy spectra show a clear variation in the shape and relative intensity of the rovibrational onsets with angle. For the angle-dependent measurements, a new high-resolution electron spectrometer (with an option for position sensitive detection of the electrons) was constructed and fitted into the existing experimental set-up. Test measurements have shown that spectrometer widths down to 6 meV (slitwidth: 0.2 mm) are possible with the new electron analyzer.

In further experiments involving metastable rare gas atoms, energy distributions of the electrons emitted in the collision complexes $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ and $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ were measured for the first time using state-selection. In these systems, Penning ionization $\text{Rg}^* + \text{Hg} \longrightarrow \text{Rg} + \text{Hg}^+ + e^-(\varepsilon)$ as well as associative ionization $\text{Rg}^* + \text{Hg} \longrightarrow \text{RgHg}^+ + e^-(\varepsilon)$ ($\text{Rg} = \text{Ar}$ or Kr) are possible at thermal collision energies. The measurements were performed at a fixed detection angle (90° relative to the direction of the beam of metastable atoms). The $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ -spectrum exhibits – compared to the $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ -spectrum – an additional structure which can only be explained by coupling to an additional autoionization channel. Parallel to this work, quantum mechanical model calculations for the system $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ were performed by L. Thiel. Using an *ab initio* potential for the exit channel, it was possible to extract a local complex model potential for the entrance channel which allows to reproduce the measured electron energy spectrum well.

Besides these experiments on associative and Penning ionization, the associative detachment processes in anionic collision complexes were investigated in cooperation with other groups. In close collaboration with M. Čížek and J. Horáček (Prague, Czech Republic) electron energy spectra for the systems $\text{X}^- + \text{H} \longrightarrow \text{XH}(v, J) + e^-(\varepsilon)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ or Br) were calculated for realistic experimental conditions, using a nonlocal resonance theory and, alternatively, a local complex potential approach. The nonlocal calculations predict strong *additional* structures in the electron energy spectra, caused by channel-coupling effects. The energy positions of these structures are nearly

independent of collision energy and should therefore be clearly observable even in an experiment with a rather broad collision energy distribution. Motivated by these findings, the first experimental electron spectrometric investigations on the anionic collision complexes $\text{Cl}^- + \text{H}$ and $\text{Br}^- + \text{H}$ were performed in cooperation with S. Živanov und M. Allan (Fribourg, Switzerland). For both systems the measured electron energy spectra show the structures predicted by the nonlocal resonance theory and, thus, document the strong channel-coupling effects and the inadequacy of a description within a local complex potential approach.

Zusammenfassung

Wesentliches Ziel dieser Arbeit war ein verbessertes Verständnis der Autoionisationsdynamik in ausgewählten angeregten und anionischen atomaren Stoßkomplexen. Dazu wurden die Energiespektren der in diesen Prozessen freigesetzten Elektronen, zum Teil in Abhängigkeit vom Emissionswinkel, mit hoher Auflösung untersucht und mit quantenmechanischen Rechnungen (die in Kooperation mit Theoretikern durchgeführt wurden) verglichen.

Ein Schwerpunkt lag dabei auf Experimenten zur assoziativen Ionisation in Stößen metastabiler Argonatome mit Wasserstoffatomen. In diesem System liegt die Anregungsenergie der metastabilen Argonatome (11.7232 eV für den $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ - und 11.5484 eV für den $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Zustand) niedriger als die Ionisierungsenergie von atomarem Wasserstoff (13.5984 eV), und so kann bei thermischen Stoßenergien nur assoziative Ionisation unter Bildung von ArH^+ -Molekülionen gemäß dem Prozess $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}(1s) \longrightarrow \text{ArH}^+(v^+, J^+) + e^-(\varepsilon)$ auftreten, welche über Kurvenkreuzungen ablaufen muss. Erstmals wurden die Energieverteilungen der in diesem Prozess emittierten Elektronen für verschiedene Nachweiswinkel gemessen, wobei die Messungen bei *einem* Nachweiswinkel zustandsselektiert durchgeführt wurden. Die Elektronenenergiespektren zeigen eine deutliche Variation der auftretenden Vibrationsstufen mit dem Nachweiswinkel, wobei verschiedene Winkelabhängigkeiten bei den Stufen zu kleinen und zu großen Vibrationsquantenzahlen v^+ beobachtet wurden. Zur Durchführung der winkelabhängigen Messungen wurde ein hochauflösendes Elektronenspektrometer konstruiert, welches an den bereits vorhandenen apparativen Aufbau angepasst und mit einer Option für positionsempfindlichen Elektronennachweis versehen wurde. Charakterisierungs-Messungen haben gezeigt, dass mit dem neuen Elektronenanalysator bei Spaltbreiten von 0.2 mm Spektrometerbreiten bis hinab zu 6 meV erreicht werden können.

Im Rahmen weiterer Experimente mit metastabilen Edelgasatomen wurden erstmals zustandsselektiv die Energieverteilungen der in den Stoßkomplexen $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^*(5s\ ^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ emittierten Elektronen gemessen. Bei diesen Systemen kann bei thermischen Stoßenergien sowohl Penning-Ionisation gemäß dem Prozess $\text{Rg}^* + \text{Hg} \longrightarrow \text{Rg} + \text{Hg}^+ + e^-(\varepsilon)$ als auch assoziative Ionisation gemäß $\text{Rg}^* + \text{Hg} \longrightarrow \text{RgHg}^+ + e^-(\varepsilon)$ ($\text{Rg} = \text{Ar}$ oder Kr) auftreten. Diese Messungen wurden unter einem festen Nachweiswinkel (90° relativ zur Richtung des Metastabilenstrahls) durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass im $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ -Spektrum im Vergleich zum $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ -Spektrum eine zusätzliche Struktur bei geringerer Elektronenenergie auftritt, welche sich nur durch Kopplung an einen tiefer liegenden Autoionisationskanal erklären lässt. Für das System $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ wurden parallel zu dieser Arbeit quantenmechanische Modellrechnungen von L. Thiel durchgeführt. Aus dem gemessenen Elektronenenergiespektrum konnte unter Verwendung eines *ab initio* Potentials für den Ausgangskanal ein komplexes Modellpotential für den Eingangskanal gewonnen werden, mit welchem das gemessene Elektronenenergiespektrum gut reproduziert wird.

Neben den Experimenten zur assoziativen und zur Penning-Ionisation wurden in Kooperation mit auswärtigen Gruppen Untersuchungen zum assoziativen Detachment in anionischen Stoß-

komplexen durchgeführt. Gemeinsam mit M. Čížek und J. Horáček (Prag, Tschechische Republik) wurden die in einem simulierten Experiment zu erwartenden Elektronenenergieverteilungen aus dem Prozess $X^- + H \longrightarrow XH(v, J) + e^-(\varepsilon)$ ($X = \text{Cl}$ oder Br) zum einen unter Verwendung einer nichtlokalen Resonanztheorie und zum anderen unter Verwendung einer lokalen Näherung berechnet. Dabei sagten die nichtlokalen Rechnungen deutliche *zusätzliche*, durch Kanalkopplungseffekte hervorgerufene Strukturen voraus. Deren energetische Positionen im Elektronenenergiespektrum sind annähernd unabhängig von der Stoßenergie und sollten deshalb auch bei relativ breiter Stoßenergieverteilung gut beobachtbar sein. Motiviert durch diesen Befund wurden in Kooperation mit S. Živanov und M. Allan (Fribourg, Schweiz) erstmals elektronenspektrometrische Untersuchungen an den anionischen Stoßkomplexen $\text{Cl}^- + \text{H}$ und $\text{Br}^- + \text{H}$ durchgeführt. Die gemessenen Elektronenenergieverteilungen zeigen für beide Systeme die im Rahmen der nichtlokalen Resonanztheorie vorhergesagten zusätzlichen Strukturen und dokumentieren damit die starken Kanalkopplungseffekte sowie die für diese Systeme unzureichende Beschreibung durch lokale komplexe Potentiale.

Abkürzungen:

AD	Assoziatives Detachment
AI	Assoziative Ionisation
CM	Schwerpunktsystem (Center of mass system)
CCSD(T)	Coupled-cluster calculations with single und double excitations and perturbative contribution of connected triple excitations
ECP	effektives Rumpfpotential (Effective core potential)
EEA	Elektronenenergieanalysator
EED	Elektronenemissionsdetektor
FWHM	Full Width at Half Maximum
HF	Hochfrequenz
MCP	Microchannelplate
MCSCF	multiconfiguration-self-consistent-field
MRCI	Multi-reference configuration interaction
MCS	Multi-channel-scaling
PI	Penning-Ionisation
PSD	ortsaufgelöster Teilchennachweis (Position sensitive detection)
PTFE	Polytetrafluorethylen
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
UHV	Ultrahochvakuum
VUV	Vakuum-Ultraviolett

Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
Zusammenfassung	9
Inhaltsverzeichnis	13
1 Einführung und Motivation	17
2 Konzepte zur Beschreibung von Penning-Ionisation und assoziativer Ionisation	25
2.1 Das Potentialkurvenmodell	26
2.2 Die klassische Beschreibung	29
2.3 Die semiklassische Beschreibung	33
2.4 Die quantenmechanische Beschreibung	36
2.4.1 Der Projektionsoperator-Formalismus	37
2.4.2 Die lokale Näherung	40
2.4.3 Differentielle Wirkungsquerschnitte	42
2.4.4 Weitere wichtige Näherungen	46
3 Experimenteller Aufbau für die Messungen zu Penning- und assoziativer Ionisation	49
3.1 Die Gesamtanordnung	49
3.2 Präparation des Metastabilenstrahls	53
3.2.1 Die Metastabilenquelle	53
3.2.2 Zustandsselektion mit Hilfe von Diodenlasern	59
3.3 Präparation des Photonenstrahls	63

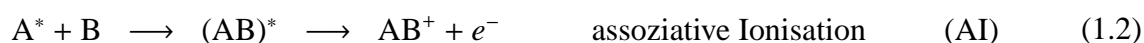
3.3.1	Die VUV-Photonenquelle der Hauptkammer	65
3.3.2	Die VUV-Photonenquelle der Quellenkammer	66
3.4	Erzeugung atomaren Quecksilbers	66
3.5	Der massenselektive Ionennachweis	69
3.5.1	Der massenspektrometrische Reaktionsraum	69
3.5.2	Charakterisierung des Massenspektrometers	70
3.6	Die Gasentladungsquelle für atomaren Wasserstoff	71
3.7	Der energieselektive Elektronennachweis	83
3.7.1	Der elektronenspektrometrische Reaktionsraum	83
3.7.2	Das Doppelhalbkugel-Spektrometer	85
3.7.3	Das Zylinder-Spektrometer	91
3.7.4	Die Datenerfassungssysteme	104
4	Ergebnisse der Untersuchungen zum Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$	107
4.1	Stand der Forschung	107
4.2	Der Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$	113
4.3	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	117
4.3.1	Zustandsselektierte Elektronenenergiespektren	119
4.3.2	Winkelabhängige Elektronenenergiespektren	123
4.4	Modellrechnungen zur direkten Ionisation im Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$	125
4.4.1	Rechnungen in der Näherung $\Delta J = 0$	125
4.4.2	Modellierung der Winkelabhängigkeit	129
5	Ergebnisse der Untersuchungen zu den Stoßkomplexen $\text{Rg}^* (\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}) + \text{Hg}$	135
5.1	Ergebnisse für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{Hg}$	137
5.2	Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Rechnungen	142
5.3	Ergebnisse für das Stoßsystem $\text{Kr}^* + \text{Hg}$	151
6	Konzepte zur Beschreibung von assoziativem Detachment	157
6.1	Die nichtlokale Beschreibung von assoziativem Detachment	158

6.2	Die lokale Beschreibung von assoziativem Detachment	160
7	Experimenteller Aufbau für die Messungen zum assoziativen Detachment	163
7.1	Die Gesamtanordnung	163
7.2	Das trochoidale Elektronenspektrometer	164
7.3	Die Ionenquelle und die Quelle zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff	167
8	Ergebnisse der Untersuchungen zu den Stoßkomplexen $H + X^-$ ($X = Cl, Br$)	171
8.1	Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen	171
8.1.1	Ergebnisse der $H + Cl^-$ - Rechnungen	171
8.1.2	Ergebnisse der $H + Br^-$ - Rechnungen	177
8.2	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	181
8.2.1	Ergebnisse der $H + Cl^-$ - Messungen	181
8.2.2	Ergebnisse der $H + Br^-$ - Messungen	184
9	Zusammenfassung und Ausblick	187
A	Definition des Dissoziationsgrades α	191
B	Bestimmung von Partikel-Dissoziationsgraden	193
C	Berechnung von Relativenergieverteilungen	197
D	Zur Bestimmung der zustandsselektierten $Ar^* + Hg$ Elektronenenergiespektren	205
E	Weitere Charakterisierung des Zylinder-Spektrometers	207
	Abbildungsverzeichnis	223
	Tabellenverzeichnis	229
	Literaturverzeichnis	231

Kapitel 1

Einführung und Motivation

Die Elektronenablösung in angeregten neutralen sowie anionischen Stoßkomplexen gemäß den Reaktionsgleichungen



ist ein wichtiger Elementarprozess der Atom- und Molekülphysik, welcher in Gasentladungen, Flammen und Plasmen eine wesentliche Rolle spielt.

Bei Stoßkomplexen der Form $A^* + B$ unterscheidet man zwei Typen von möglichen Reaktionskanälen: Als Penning-Ionisation (1.1) bezeichnet man den Prozess, bei welchem sich die schweren Teilchen nach dem Stoß wieder trennen und man asymptotisch ein Atom im Grundzustand und ein atomares Ion vorfindet. Als assoziative Penning-Ionisation oder kurz assoziative Ionisation bezeichnet man den Prozess, wenn ein Molekülion als einziges schweres Produktteilchen gebildet wird. Im Jahr 1927 erkannte F. M. Penning die große Bedeutung, welche die Ionisationsmechanismen (1.1) und (1.2) wegen der Entstehung von Ladungsträgern für Gasentladungsplasmen haben [Pen27].

Die Prozesse der assoziativen Ionisation (1.2) bzw. des assoziativen Detachments (1.3) sind wichtige Prozesse zur Bildung von Molekülionen bzw. Molekülen. Sie sind die Umkehrprozesse zu wichtigen Elektronenstoßreaktionen, nämlich der dissoziativen Rekombination (DR) für den Fall von AI und dem dissoziativen Attachment (DA) für den Fall von AD. Detaillierte Untersuchungen von DR wurden in den letzten zehn Jahren durch die Entwicklung von Speicherringen für molekulare Ionen (mit der Möglichkeit der Kühlung der internen Freiheitsgrade) in Verbindung mit superponierten Elektronenstrahlen möglich (siehe z.B. [LBM⁺00]). DA wurde und wird in Experimenten im Rahmen anderer Projekte unserer Arbeitsgruppe untersucht [Web98, Leb99, Bar02]. AI und DR bzw. AD und DA sind dabei hinsichtlich der Ergebnisse teilweise komplementär: Während bei AI bzw. AD eine größere Zahl von Bahndrehimpulsen beteiligt ist und die Moleküle im

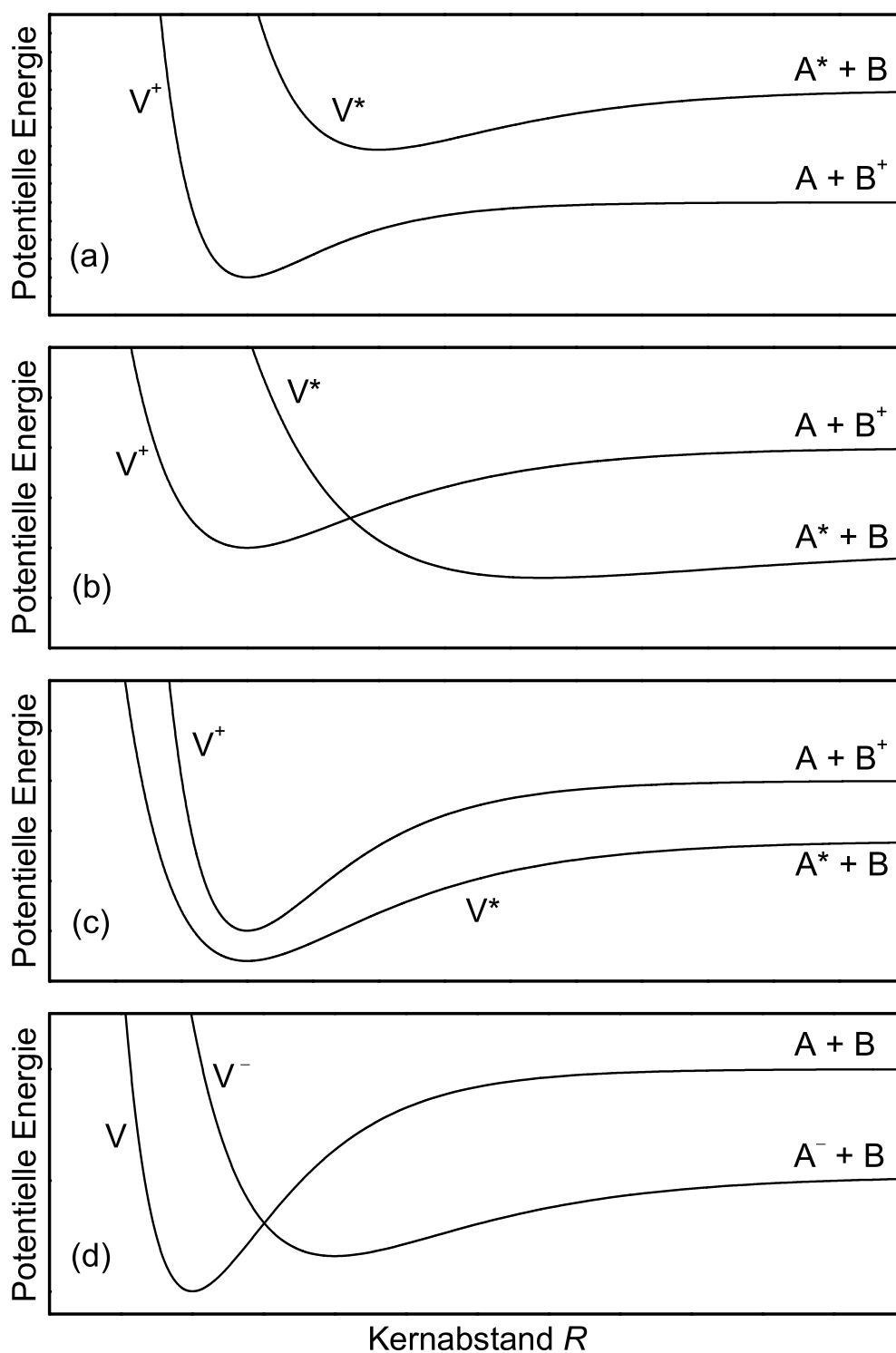


Abbildung 1.1: (a) – (c): Mögliche relative Lagen der Potentialkurven des Eingangs- und Ausgangskanals zur Beschreibung der Elektronenablösung in neutralen angeregten Stoßkomplexen $A^* + B$. (d): Mögliche relative Lage des ionischen Eingangskanals und des neutralen Ausgangskanals für den Fall der mittels assoziativem Detachment autoionisierenden anionischen Stoßkomplexe $A^- + B$ (weitere Erläuterungen siehe Text).

Endzustand demgemäß in vielen Rotationszuständen J und zusätzlich in mehreren Schwingungszuständen v gebildet werden, sind die Umkehrprozesse oft durch Moleküle in $v = 0$ und niedrigen J charakterisiert.

In der Vergangenheit sind eine Vielzahl von Übersichtsartikeln zum Thema PI und AI erschienen [Hot80, Ney80, HLS81, Nie81, Mor82, Nie82, Mor84, Sis84, Yen84, Yen85, Bei87, BP87, Mor88, Bei90, Nie90, OH91, BV93, Sis93]. Der umfassendste Beitrag ist wohl derjenige von A. J. Yencha aus dem Jahr 1984. In diesem Übersichtsartikel wird sowohl über Molekularstrahl- als auch über Schwarm-Experimente berichtet und der Autor gibt eine umfangreiche Liste mit Referenzen an. Der neueste der genannten Artikel von P. E. Siska stammt aus dem Jahr 1993 und kann als eine Aktualisierung der Veröffentlichung von A. J. Yencha angesehen werden. Allerdings beschränkte sich der Autor auf Betrachtungen von Gasphasenreaktionen in Molekularstrahlen und theoretische Arbeiten. In den beiden genannten Veröffentlichungen sind alle relevanten Veröffentlichungen für den Zeitraum von 1980 bis etwa Mitte 1991 zusammengestellt.

Ist die Anregungsenergie des Projektils A^* größer als das Ionisierungspotential des Targets B, so sind die Prozesse der Penning-Ionisation (1.1) und der assoziativen Ionisation (1.2) auch bis hin zum Grenzfall verschwindender Stoßenergie möglich und können als „Konkurrenzprozesse“ angesehen werden. Ist jedoch die Anregungsenergie des Projektils A^* niedriger als das Ionisierungspotential des Targets B, so ist AI unter Umständen noch möglich, während PI bei thermischen Stoßenergien energetisch nicht mehr erlaubt ist. In den Abbildungen 1.1(a) – (c) sind die verschiedenen möglichen Potentialkurvenverhältnisse schematisch dargestellt. Der Fall (a) beschreibt die Potentialverhältnisse für die sogenannten Penning-Systeme, bei denen PI und AI möglich sind. Hier verläuft das Potential des Eingangskanals stets energetisch oberhalb des Potentials des Ausgangskanals, und es kann prinzipiell für jeden Kernabstand durch elektronische Kopplung zur Autoionisation kommen. Bei den in den Abbildungen 1.1(b) und 1.1(c) dargestellten Verhältnissen ist jeweils bei thermischen Stoßenergien nur der Prozess der assoziativen Ionisation möglich, da die asymptotische Energie des Eingangskanals $A^* + B$ unterhalb der des ionischen Ausgangskanals $A + B^+$ liegt. Im Fall (b) taucht das Potential des Eingangskanals über eine Kurvenkreuzung in das elektronische Kontinuum der Endzustände $AB^+ + e^-$ ein, und es kann ab dann durch elektronische Kopplung zur Autoionisation kommen. Im Fall (c) verläuft das Potential des Eingangskanals stets unterhalb des Potentials des ionischen Ausgangskanals. Hier ist Autoionisation nur über eine rovibronische Kopplung möglich.

In vielen bisher durchgeführten Untersuchungen zur Penning-Ionisation und zur assoziativen Ionisation war das Projektilteilchen A^* ein metastabiles Edelgasatom: $He^*(1s\ 2s\ ^1,^3S)$, $Ne^*(2p^5\ 3s\ ^3P_{2,0})$, $Ar^*(3p^5\ 4s\ ^3P_{2,0})$, $Kr^*(4p^5\ 5s\ ^3P_{2,0})$ oder $Xe^*(5p^5\ 6s\ ^3P_{2,0})$. Aufgrund der Vielzahl ionisierbarer Stoßpartner lag dabei ein Schwerpunkt auf He^* und Ne^* . Die Grundzustände der Edelgase sind sehr inert, im Gegensatz dazu weisen die metastabilen Zustände eine hohe Reaktivität auf. Ihre Anregungsenergien nehmen mit wachsender Hauptquantenzahl ab und ihre Lebensdauern sind hinreichend groß¹, um bei thermischen Geschwindigkeiten die Flugstrecken in Vakuumapparaturen

¹Die Lebensdauern der metastabilen Zustände variieren von 20 ms im Fall von $He^*(2^1S_0)$ [DVD69, VDJS70, VDJS71] bis hin zu etwa 8000 s im Fall des $He^*(2^3S_1)$ -Zustandes [Dra71, WM75].

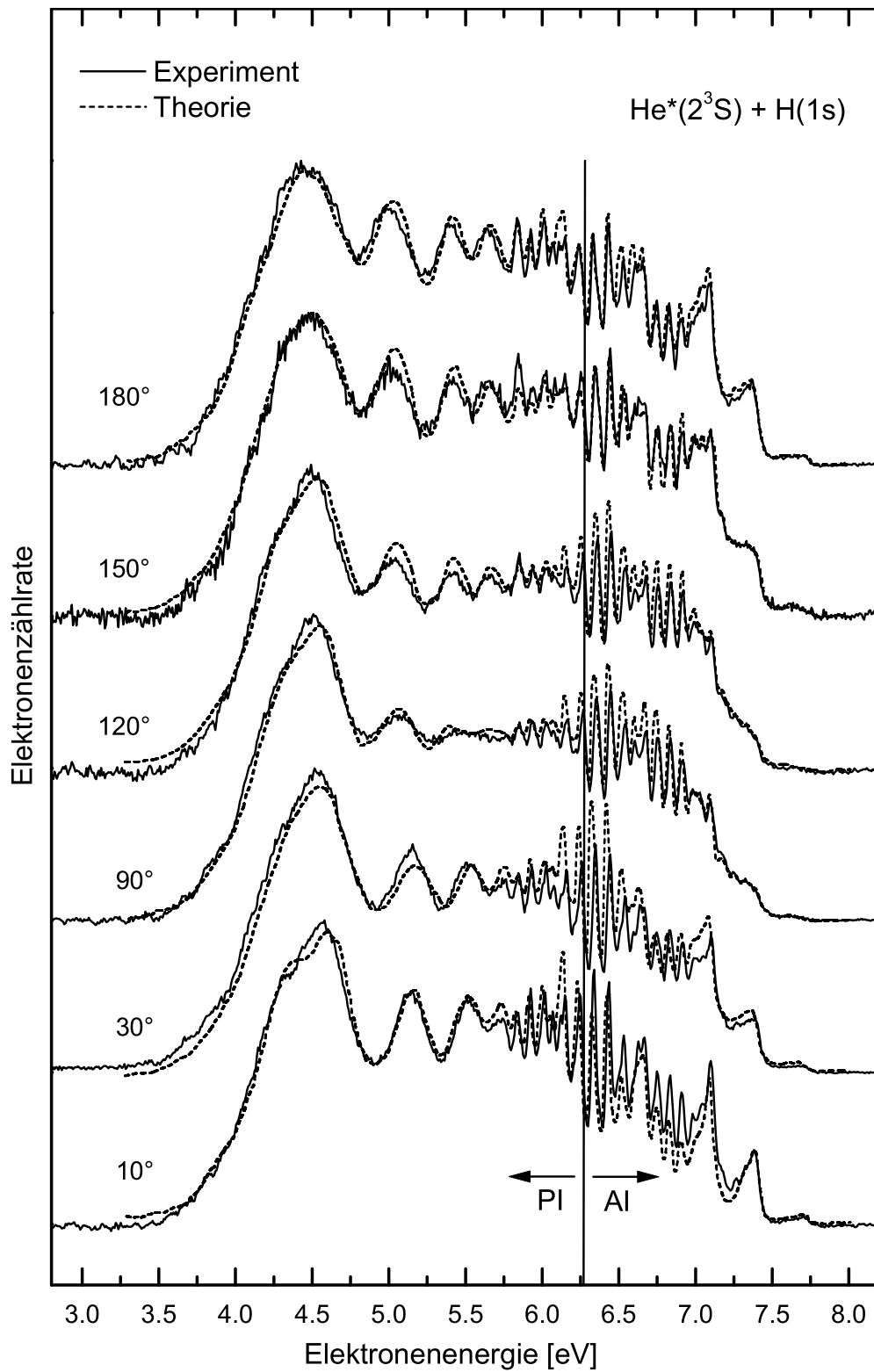
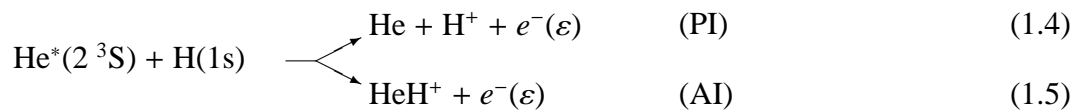


Abbildung 1.2: Vergleich experimenteller [Mer93] und mittels quantenmechanischer *ab initio* Methoden berechneter [MM97] energie- und winkeldifferentieller Elektronenspektren für das Stoßsystem $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}(1\text{s})$.

ohne nennenswerten Strahlungszersfall zu überdauern. Um in Stoßexperimenten einen Vergleich der Reaktivitäten der beiden metastabilen Zustände eines Edelgases anstellen zu können, ist eine genaue Präparation der Eingangszustände im metastabilen Atomstrahl notwendig. Um dies zu erreichen, benötigt man die genaue Kenntnis der Strahlzusammensetzung und das Beherrschen von experimentellen Methoden zur Zustandsselektion.

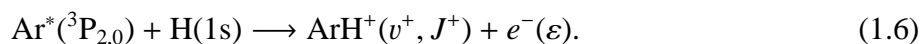
Vor allem die elementaren Stoßsysteme waren in der Vergangenheit oft Gegenstand von experimentellen und theoretischen Untersuchungen [HN68, HIMN71, LMB⁺83, WRH88, MMR⁺90], da sich diese Systeme am besten für einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie eignen. Neben dem System $H^*(2s) + H(1s)$ [UCBGS91] wurde vor allem das fundamentale System der Penning-Ionisation $He^*(2^3S) + H(1s)$ untersucht:



Dieses System spielt als Modellsystem bereits seit über dreißig Jahren eine wichtige Rolle und war Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Arbeiten [HIMN71, Nak71, MSS72, HIM77, Bie78, MN79, Wai86, WRH88]. In diesem System liegt die angeregte neutrale Kurve des Eingangskanals im elektronischen Kontinuum der ionischen Kurve (siehe Abbildung 1.1(a)). A. Merz führte im Rahmen seiner 1993 abgeschlossenen Dissertation die bislang detailliertesten experimentellen Untersuchungen zu den Reaktionen (1.4) und (1.5) durch [Mer93, MRH⁺94b, MMM⁺94]. Er untersuchte die winkeldifferentiellen Elektronenenergiespektren für die Systeme $He^*(2^3S) + H/D$ und $He^*(2^1S) + H/D$ bei Energieauflösungen von etwa 30 meV und konnte mit seinen Ergebnissen die parallel von W. Meyer und M. Movre durchgeführten *ab initio* Rechnungen einem empfindlichen Test unterziehen [MMM⁺94, MM97]. Die formale quantenmechanische Theorie zur Penning-Ionisation liegt zwar seit Anfang der siebziger Jahre vor, sie wurde allerdings erst in diesen, auf lokalen komplexen Potentialen basierenden Rechnungen erstmals vollständig angewandt. Dies lag daran, dass in der Vergangenheit die Interpretation der fast ausschließlich unter einem festen Winkel aufgenommenen Elektronenenergiespektren in den meisten Fällen mit Hilfe von semi-empirisch bestimmten Wechselwirkungspotentialen und totalen Autoionisationsbreiten erfolgte. Dabei wurde stets angenommen, dass ein Drehimpulsübertrag vom Schwerteilchensystem auf das emittierte Elektron vernachlässigbar ist. Diese Näherung bedeutet, dass mögliche Winkelabhängigkeiten in der theoretischen Betrachtung nicht berücksichtigt werden können, da das Elektron im Moment der Autoionisation den Stoßkomplex als s-Welle verlässt. Im Rahmen ihrer *ab initio* Rechnungen gelang es W. Meyer und M. Movre erstmals, die komplexen *l*-abhängigen elektronischen Kopplungsmatrixelemente zu bestimmen [MM97]. Es ergaben sich signifikante Beiträge zur Autoionisationsbreite für Elektronendrehimpulse von $0 \leq l \leq 4$, wobei die relativen Beiträge der einzelnen Drehimpulse stark mit dem Kernabstand variierten. So lieferte z. B. der Elektronendrehimpuls $l = 2$ den wesentlichen Beitrag zur Autoionisationsbreite für kleine Kernabstände, während bei größeren Kernabständen $l = 0, 2$ und 3 vergleichbar stark beitrugen. Die quantenmechanischen Rechnungen zeigten, dass die vom Kernabstand abhängige anisotrope Elektronenemission im molekülfesten Koordinatensystem (interne Elektronenwinkelverteilung) zu beobachtbaren Winkeleffekten in den gemessenen Elektronenenergiespektren führt.

Die von A. Merz experimentell bestimmten und die von W. Meyer und M. Movre berechneten Elektronenenergiespektren für verschiedene Winkel werden in Abbildung 1.2 verglichen. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie untermauert die Gültigkeit einer Beschreibung im Rahmen der Näherung lokaler komplexer Potentiale sowie die große Bedeutung, die dem Drehimpulsübertrag auf das emittierte Elektron, welcher bis dahin in der theoretischen Behandlung nicht berücksichtigt wurde, bei der Autoionisation zukommt. Dieser fundamentale Stoßkomplex der Penning-Ionisation kann in Anbetracht dieser Ergebnisse als im Detail verstanden angesehen werden.

Weit weniger bekannt ist die Situation für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte, rein assoziativ ionisierende System



In diesem Fall eines schweren Edelgasatoms ist die Anregungsenergie von Ar^* geringer als die Ionisierungsenergie des Targetatoms. Ionisation ist bei den relevanten thermischen Stoßenergien ($E_{\text{rel}} \approx 40$ meV) nur durch die große Protonenaffinität von Ar [Ros79, LHRM80, RR80, KR84] und die dadurch energetisch zugängliche Bildung gebundener $\text{ArH}^+(v^+, J^+)$ -Zustände möglich. Es kommt also erst bei relativ kleinen Kernabständen zum Autoionisationsprozess. Systematische Untersuchungen an diesem Stoßkomplex scheinen vor dem Hintergrund des verstandenen fundamentalen Prozesses $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}$ besonders interessant, auch im Hinblick auf die bereits angesprochenen grundlegenden Unterschiede. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollen Informationen darüber liefern, ob in diesem Stoßkomplex ebenfalls winkelabhängige Elektronenenergiespektren zu beobachten sind. Dazu wurde ein hochauflösendes Elektronenspektrometer aufgebaut, mit welchem ein winkelabhängiger Nachweis der entstehenden Elektronen möglich wurde. Von großer Bedeutung ist für dieses Experiment auch die Zustandsselektion des metastabilen Argonstrahls, da man, bedingt durch dessen Erzeugung in einer Gasentladung, stets beide Feinstrukturkomponenten $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ und $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ im Strahl vorfindet. Darüberhinaus sollte die vorliegende Arbeit auch Aufschluß darüber geben, ob die bisher verwendete Theorie der Penning-Ionisation für das Argon-Wasserstoff-System, eventuell mit geeigneten Modifikationen, eine angemessene Beschreibung für die assoziative Ionisation liefern kann. Es stellt sich die Frage, ob die bisher verwandte lokale Näherung in Anbetracht der geringen beobachteten Elektronenenergien (0 – 2000 meV) hier noch Gültigkeit besitzt. In Anbetracht der großen Zahl von Potentialkurven, die bei derartigen rein assoziativ ionisierenden Stoßsystemen involviert sind (Problem der zum ionischen Ausgangskanal gehörenden Rydberg-Mannigfaltigkeit), ist allerdings zu erwarten, dass eine theoretische Beschreibung anders als bei $\text{He}^*(2^3\text{S}_1) + \text{H}(1s)$ weitere Näherungen machen muß. Zur Analyse und Interpretation der gemessenen Elektronenenergiespektren wurden im Arbeitskreis von W. Meyer quantenmechanische Rechnungen auf der Basis geeignet gewählter diabatischer Potentialkurven und lokaler Autoionisationsbreiten durchgeführt.

Neben dem reinen AI-System $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ wurden im Rahmen dieser Arbeit noch die Stoßkomplexe $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ elektronenspektrometrisch untersucht. In diesen Systemen kann es bei thermischen Stoßenergien sowohl zu PI als auch zu AI kommen. V. Čermák und Mitarbeiter haben bereits Elektronenenergiespektren zu den Systemen $\text{Rg}^* + \text{Hg}$ ($\text{Rg} = \text{He}$,

Ne, Ar) [ČH68, ČO71] gemessen, bei diesen Experimenten wurde aber keine Zustandsselektion durchgeführt. In späteren Messungen wurden die Systeme $\text{Ne}^* + \text{Hg}$ und $\text{He}^* + \text{Hg}$ dann in unserer Arbeitsgruppe zustandsselektiv untersucht. Das $\text{Ne}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ -System wurde von H. Hotop und Mitarbeitern elektronenspektrometrisch untersucht und die Ergebnisse veröffentlicht [HLZ81], während die von A. J. Yenchu und M.-W. Ruf gemessenen Elektronenenergiespektren der $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S}) + \text{Hg}$ -Stoßkomplexe bislang nur zum Teil publiziert wurden [HRRY98, YRH98]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die bisher vorliegenden Daten um die zustandsselektiv gemessenen Elektronenenergiespektren der Systeme $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ zu erweitern. Die Ergebnisse der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ -Messungen werden dann mit theoretischen Berechnungen auf der Basis lokaler komplexer Potentiale, welche in der Arbeitsgruppe von W. Meyer durchgeführt wurden, verglichen.

In den AD-Systemen $\text{A}^- + \text{B}$, in welchen das neutrale Molekül im Grundzustand eine nennenswerte chemische Bindung eingeht, ist der Prozess der Elektronenablösung selbst bei niedrigen Stoßenergien möglich [Esa86]. Die beteiligten Potentialkurven sind in Abbildung 1.1(d) schematisch dargestellt. Assoziatives Detachment ist der assoziativen Ionisation insoweit ähnlich, als dass beide dadurch gekennzeichnet sind, dass die jeweiligen Anfangszustände erst bei geringen Kernabständen durch Potentialkurvenkreuzungen in das Kontinuum der Endzustände gelangen. Allerdings entfällt für die negativ-ionischen Stoßsysteme das Problem der Rydberg-Mannigfaltigkeit. Wichtige AD-Modellsysteme sind $\text{H}^- + \text{H}$, welches auch astrophysikalisch von Interesse ist, sowie die Systeme $\text{X}^- + \text{H}$, wobei X für ein Halogenatom steht. Für das System $\text{H}^- + \text{H}$ lagen vor Beginn dieser Arbeit vor allem theoretische Ergebnisse vor [BD79, Bie80, Bie81, SRDW84, LDZ91]. Die meines Wissens einzigen, bei niedrigen Stoßenergien durchgeführten experimentellen Arbeiten stammen von A. L. Schmeltekopf und Mitarbeitern [SFF67], welche den Ratenkoeffizienten für die AD Reaktion mit einem Flowing-Afterglow Verfahren bei $T = 300$ K bestimmten, sowie von der Gruppe um R. L. Champion, die totale Querschnitte für Elektronenablösung und Ladungstransfer im Stoßenergiebereich 3 – 200 eV maßen [HCDW90]. AD spielt erst bei Stoßenergien unter 2 eV eine dominante Rolle und wurde bisher noch nicht in einem Strahlexperiment in diesem Bereich untersucht. R. L. Champion und Mitarbeiter haben auch totale Querschnitte für Elektronenablösung in den $\text{X}^- + \text{H}$ -Systemen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) im Stoßenergiebereich 0.1 – 20 eV bestimmt [HFC⁺94]. Die Systeme $\text{F}^- + \text{H}$ und $\text{Cl}^- + \text{H}$ wurden von J. P. Gauyacq theoretisch mit der Zero-Range-Potential Näherung [Gau82] sowie einem Effective Range Formalismus untersucht [TG84] und es wurden sowohl totale Detachment-Querschnitte wie auch schwingungsrotations-spezifische AD-Querschnitte für $\text{XH}(v, J)$ -Bildung berechnet. Die Querschnitte bzw. Ratenkoeffizienten für Elektronenablösung stimmen mit experimentellen Daten von M. A. Huels und Mitarbeitern [HFC⁺94] bzw. Flowing-Afterglow Ergebnissen von J. C. Howard und Mitarbeitern [HFM74] überein. Auch die für die Schwingungsbesetzung in HF und HCl berechneten Ergebnisse befinden sich in recht guter Übereinstimmung mit den von T. S. Zwier und Mitarbeitern [ZMS⁺80, ZWL81] in Driftröhren mittels Infrarotemissionsnachweis gemessenen Besetzungen. S. E. Haywood und J. B. Delos [HD90] haben eine Close-Coupling Theorie für AD entwickelt und in einer ersten Anwendung Ratenkoeffizienten für AD im System $\text{Cl}^- + \text{H}$ im Bereich thermischer Stoßenergien berechnet, welche mit den experimentellen Daten [HFM74] und den Ergebnissen von

J. P. Gauyacq [Gau82] im wesentlichen konsistent sind. Meines Wissens nach wurden bisher keine Elektronenenergiespektren für die $X^- + H$ -Stoßsysteme bei thermischen Stoßenergien gemessen.

Basierend auf der von W. Domcke in einem Übersichtsartikel beschriebenen nichtlokalen Resonanz-Theorie kann der Prozess des assoziativen Detachments ohne Einführung einer lokalen Näherung beschrieben werden [Dom91]. Insbesondere die Gruppe um J. Horáček hat sich in den letzten Jahren erfolgreich damit beschäftigt, die nichtlokale Resonanz-Theorie zur Beschreibung von niederenergetischen Elektronenstreuprozessen einzusetzen und unter anderem die Systeme H_2 [Dom91, ČHD98], HBr [HD96] und HI [HDN97] bearbeitet. Weiterhin wurde AD in den Systemen $H^- + H$ [ČHD98] und $Cl^- + H$ [ČHD99] theoretisch untersucht. Basierend auf den Planungen, im Rahmen dieser Arbeit elektronenspektrometrische Untersuchungen zu den Stoßsysteme $Cl^- + H$ und $Br^- + H$ durchzuführen, entstand eine Kooperation unserer Arbeitsgruppe mit M. Čížek und J. Horáček. Ziel der gemeinsamen Arbeit war es, AD in den Stoßsystemen $X^- + H$ ($X = F, Cl, Br$) theoretisch zu untersuchen, um Vorhersagen hinsichtlich der zu erwartenden Elektronenenergieverteilungen anstellen zu können. Ganz besonderes Augenmerk lag dabei auf der Frage, ob die nichtlokale Behandlung interessante Effekte vorhersagt, welche unter Umständen in einem Experiment zu beobachten sind. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von M. Allan wurden dann experimentelle elektronenspektrometrische Untersuchungen zu den Stoßkomplexen $Cl^- + H$ und $Br^- + H$ durchgeführt.

In Anbetracht dieser Vorbetrachtungen ergibt sich der inhaltliche Aufbau dieser Arbeit wie folgt: In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen der theoretischen Beschreibung von Penning- und assoziativer Ionisation dargestellt. Danach wird in Kapitel 3 der experimentelle Aufbau beschrieben, mit welchem die winkelabhängigen Untersuchungen des Stoßsystems $Ar^*(^3P_{2,0}) + H$ sowie die Experimente zu den Stoßsystemen $Ar^*(^3P_{2,0}) + Hg$ und $Kr^*(^3P_0) + Hg$ durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind dann in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben. Die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung von assoziativem Detachment werden in Kapitel 6 erläutert. Der Aufbau des Experiments zum assoziativen Detachment in Stößen negativer Cl^- und Br^- -Ionen mit atomarem Wasserstoff, welches an der Universität in Fribourg (Schweiz) durchgeführt wurde, ist in Kapitel 7 beschrieben. Die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen sowie der Experimente werden dann in Kapitel 8 präsentiert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit und ein Ausblick hinsichtlich noch offener Fragen wird dann im abschließenden Kapitel 9 gegeben.

Kapitel 2

Theoretische Konzepte zur Beschreibung von Penning-Ionisation und assoziativer Ionisation

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe von Ansätzen zur Beschreibung autoionisierender Stoßkomplexe. Stöße bei hohen Relativenergien lassen sich klassisch durch (annähernd) gerade Trajektorien beschreiben [HKNR79]. Stöße bei subthermischen Energien, bei welchen Interferenzeffekte eine große Rolle spielen können [MMR⁺91], erfordern eine quantenmechanische Behandlung. Die klassische Behandlung hat den Vorteil, dass sie zu anschaulichen Bildern führt, welche leicht zu interpretieren sind. Die Quantenmechanik hingegen genügt eher dem Anspruch, eine exakte Beschreibung der Phänomene zu liefern, wobei sie aber oft unanschaulich bleibt. Dazwischen ist die semiklassische Beschreibung anzusiedeln, welche es in vielen Fällen erlaubt, eine Brücke zwischen der klassischen Behandlung und der exakten quantenmechanischen Beschreibung zu schlagen.

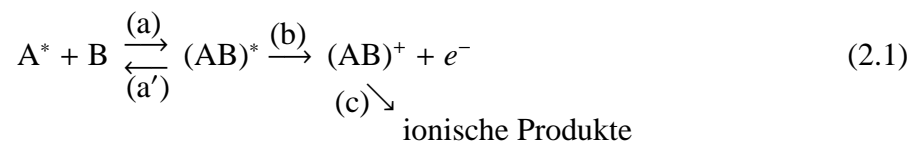
Die wohl grundlegendste Arbeit zur Penning-Theorie wurde von W. H. Miller [Mil70] veröffentlicht. Sie enthält eine Herleitung der klassischen Formeln sowie die wesentlichen Ansätze der semiklassischen Beschreibung der Penning-Ionisation, insbesondere die Methode der stationären Phasenapproximation, welche zur Beschreibung des Elektronenenergiespektrums durch das Quadrat einer Airy-Funktion (siehe unten) führt. H. Nakamura formulierte die erste quantenmechanische Beschreibung von molekularen Autoionisationsprozessen [Nak69, und darin enthaltene Referenzen]. Er erweiterte den von U. Fano entwickelten Formalismus zur Beschreibung von atomaren Autoionisationsprozessen [Fan61] auf ionisierende Quasimoleküle. Neben der Arbeit von W. H. Miller gibt es eine ganze Reihe weiterer grundlegender Arbeiten zur semiklassischen Analyse von Penning-Ionisationsprozessen. Stellvertretend für andere Arbeiten sei hier die Veröffentlichung von J. N. L. Connor und R. A. Marcus [CM71] genannt. Sie gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Näherungsmethoden der semiklassischen Beschreibung von inelastischen und reaktiven Stoßprozessen und bildet damit die Grundlage für eine Vielzahl von späteren Arbeiten. In den nächsten Abschnitten werde nun zunächst das anschauliche Potentialkurvenmo-

dell und dann die Methoden der klassischen, der semiklassischen und der quantenmechanischen Beschreibung autoionisierender Stoßkomplexe vorgestellt.

2.1 Das Potentialkurvenmodell

Autoionisation ist in Stoßkomplexen nur dann mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit möglich, wenn die Lebensdauer hinsichtlich des Zerfalls durch Elektronenemission kleiner oder vergleichbar mit der Stoßzeit ist. Wie bereits erwähnt waren bei zahlreichen Untersuchungen zu diesem Thema metastabile Edelgasatome als Energieträger beteiligt. Für diese Stoßkomplexe ist die Autoionisation im allgemeinen der dominante Zerfallskanal [Sis93]. Man spricht dann davon, dass sich die metastabilen Eingangszustände bei Annäherung an den Stoßpartner zu „Resonanzzuständen“ entwickeln, deren Breite in etwa proportional zur Austauschwechselwirkung der beteiligten Elektronenorbitale ansteigt, das heißt mit abnehmendem Kernabstand im wesentlichen exponentiell. Wird daher erst einmal die Zentrifugalbarriere überwunden, so führt dieser Stoß mit einer relativ großen Wahrscheinlichkeit zur Ionisation, wobei ein Elektron mit einer gewissen kinetischen Energie den Stoßkomplex verläßt. Bei nicht zu kleinen Elektronenenergien spielen Schwelleneffekte keine Rolle und der Ionisationsprozess kann bei den hier betrachteten thermischen Stoßenergien im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoßkomplexen $\text{Ar}^* + \text{H}$ bzw. $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ werden auch Elektronen an der Schwelle bzw. mit niedrigen Energien emittiert. Inwieweit obige Näherung für diese Stoßkomplexe gerechtfertigt ist, kann nur ein Vergleich der experimentellen Daten mit Rechnungen basierend auf dieser Annahme zeigen.

Die Penning-Ionisation kann man als Durchlaufen des Stoßsystems durch zwei intermediäre Zustände auffassen. Diese Unterteilung des Prozesses in Teilschritte führt dazu, dass man die Theorie derart zerlegen kann, dass die einzelnen Schritte (a), (b) und (c) in Gleichung (2.1) separat durch sie behandelbar werden [Sis93].



Der erste Prozessschritt (a) beschreibt die Bildung eines angeregten Quasimoleküls $(\text{AB})^*$ entlang einer entsprechenden Potentialkurve $V^*(R)$. Der Resonanzzustand $(\text{AB})^*$ kann im Prinzip jederzeit unter Elektronenemission über Schritt (b) zerfallen. Die Ionisation wird als ein senkrechter Franck-Condon-Übergang zwischen dem Resonanzzustand $(\text{AB})^*$ und den Kontinuumszuständen $(\text{AB})^+ + e^-$ dargestellt. Dabei bleiben Kernabstand und Kernimpuls zum Zeitpunkt der Elektronenemission erhalten; demgemäß steht die Elektronenenergie in enger Beziehung zur Größe des Differenzpotentials, das bei dem Kernabstand vorliegt, an welchem die Ionisation stattfindet. Schritt (b) wird im allgemeinen als irreversibel betrachtet, so dass eine Beschreibung des Zerfalls von $(\text{AB})^*$ durch Einführung einer lokalen Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ erfolgen kann, welche als Imaginärteil zur potentiellen Energie $V^*(R)$ eingeführt wird. In Anlehnung an die Kernphysik spricht

man in diesem Zusammenhang auch von einem optischen (oder auch lokalen komplexen) Potential $V_{\text{opt}} = V^*(R) - \frac{i}{2} \cdot \Gamma(R)$. Im Rahmen dieses Konzeptes ist $\Gamma(R)$ eine Resonanzbreite für den Zerfall in das elektronischen Kontinuum und kann für feste Kernabstände R streng aus den statischen elektronischen Eigenschaften des Systems bestimmt werden. Die Schwerteilchenbewegung im Eingangskanal wird dann also durch das lokale komplexe Potential V_{opt} bestimmt, durch welches die Schritte (a) und (b) zusammengefasst werden. Der Schritt (a') soll andeuten, dass der Stoßkomplex $(AB)^*$ auch ohne Autoionisation zu seinem Ausgangszustand zurückkehren kann. Während die Schritte (a) und (b) bisweilen ausreichend sind, um einige generelle Aussagen zur Prozessrate der Penning-Ionisation zu erhalten, ist auch die genaue Kenntnis der ionischen Reaktionsprodukte und die Besetzung der Zustände im Ausgangskanal von besonderem Interesse. Zur Beschreibung der Entwicklung des ionischen Komplexes $(AB)^+$ im letzten Prozessschritt (c) wird üblicherweise die entsprechende Potentialkurve $V^+(R)$ herangezogen.

Die eben beschriebenen Zusammenhänge können gut anhand eines Potentialkurvendiagramms veranschaulicht werden (siehe Abbildung 2.1). Aus diesem können einige nützliche, generelle Eigenschaften der Elektronenenergieverteilung abgeleitet werden. Setzt man neben der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung weiterhin voraus, dass es sich bei dem Ionisationsprozess um einen senkrechten Übergang bei festem Kernabstand R handelt, so lautet die Energiebilanz für den Ionisationsprozess:

$$V^*(\infty) + E_{\text{kin}}^*(\infty) = V^+(\infty) + E_{\text{kin}}^+(\infty) + \varepsilon(\infty) \quad (2.2a)$$

$$V^*(R) + E_{\text{kin}}^*(R) = V^+(R) + E_{\text{kin}}^+(R) + \varepsilon(R) \quad (2.2b)$$

Dabei bezeichnet $V^*(\infty) \equiv E(A^*)$ die Anregungsenergie im Eingangszustand und $V^+(\infty) \equiv IP(B)$ das Ionisationspotential für den Ausgangszustand. Das Franck-Condon-Prinzip verlangt, dass die lokale kinetische Energie der Schwerteilchenbewegung bei der Autoionisation erhalten bleibt, das heißt es gilt $E_{\text{kin}}^*(R) = E_{\text{kin}}^+(R)$. Dies entspricht einer separaten Erhaltung der lokalen Schwerteilchenenergie und der elektronischen Energie des Systems. Die Energieverteilung der emittierten Elektronen ergibt sich dann aus dem Differenzpotential von Eingangskanal $V^*(R)$ und Ausgangskanal $V^+(R)$:

$$\varepsilon(R) = V^*(R) - V^+(R) \quad (2.3)$$

Damit kann man bei Kenntnis der Elektronenenergieverteilung Rückschlüsse auf das Differenzpotential ziehen. Kennt man zusätzlich eine der beiden Potentialkurven, so lassen sich detaillierte Angaben zur unbekanntenen Kurve ableiten. Führt man dann zur weiteren Charakterisierung die als Sollenergie bezeichnete Größe $E_0 = E(A^*) - IP(B)$ ein, so sind grundsätzlich zwei verschiedene Abstands- und Energiebereiche zu unterscheiden, bei welchen Autoionisation möglich ist. Man bezeichnet den Teil des Spektrums, für den die resultierende Elektronenenergie $\varepsilon(R)$ kleiner als die Summe von E_0 und $E_{\text{kin}}^*(\infty)$ ist als Penning-Ionisation (PI) und den Energiebereich mit $\varepsilon(R) > E_0 + E_{\text{kin}}^*(\infty)$ als assoziative Ionisation (AI). AI findet im allgemeinen bei kleinen Kernabständen in der Nähe des klassischen Umkehrpunktes der Eingangspotentialkurve statt (siehe Abbildung 2.1). Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die asymptotisch definierte Energie $E_{\text{kin}}^*(\infty)$ in den nachfolgenden Kapiteln oft auch als Stoßenergie E_{rel} bezeichnet wird.

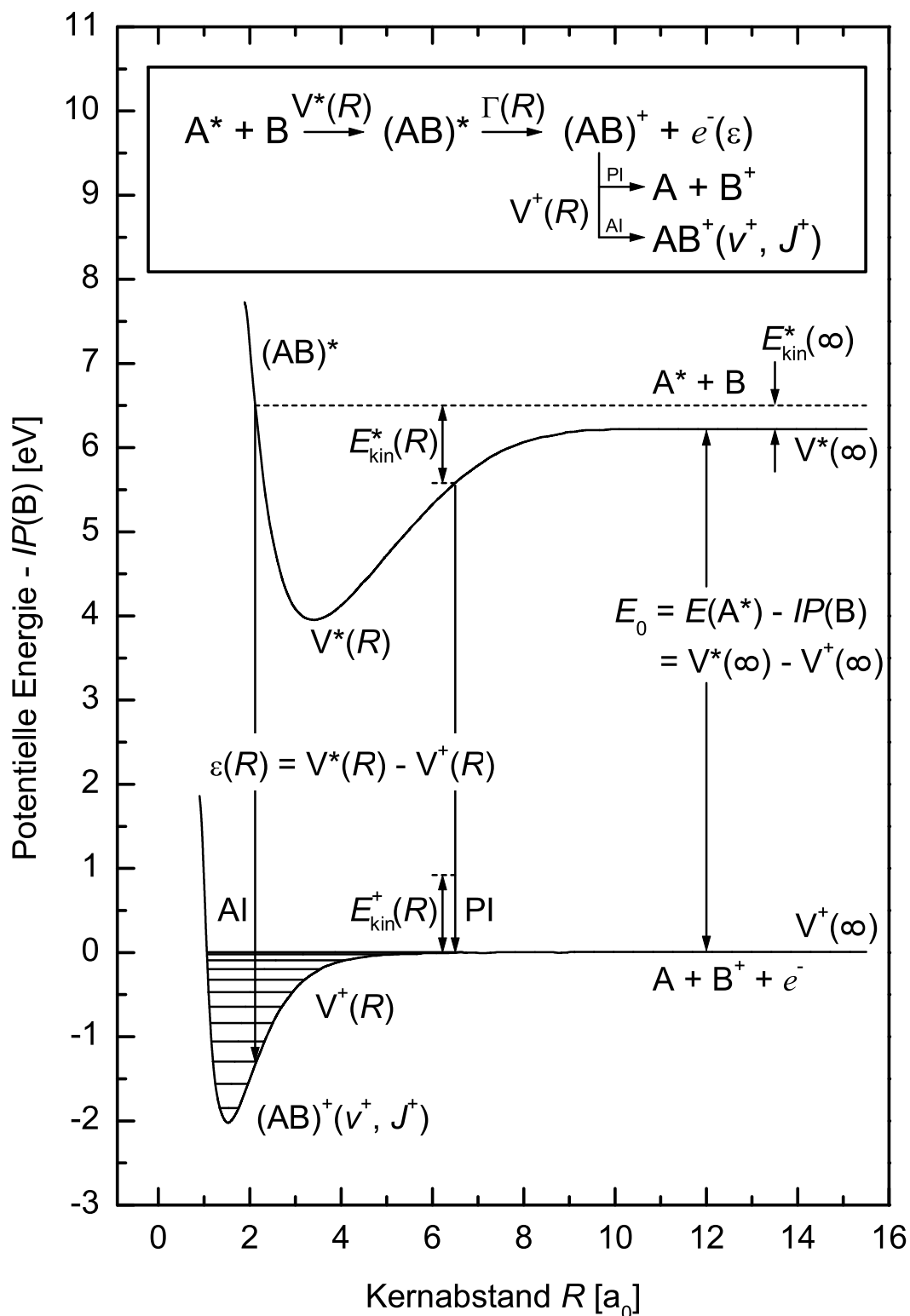


Abbildung 2.1: Potentialkurvenmodell für Penning- und assoziative Ionisation am Beispiel des Stoßsystems $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}(1^2\text{S})$. $E_{\text{kin}}^*(\infty)$ bezeichnet die asymptotisch definierte Stoßenergie, $E_{\text{kin}}^*(R)$ ist die klassische lokale kinetische Energie der schweren Teilchen und $\varepsilon(R)$ ist die kinetische Energie des Elektrons bei Ionisation beim Kernabstand R .

Das Potentialkurvenmodell wird komplizierter, wenn z.B. Entartung von Zuständen im Eingangskanal vorliegt, die infolge der Annäherung der beiden Stoßpartner $A^* + B$ aufgehoben wird, und man es unter Umständen mit mehreren verschiedenen Potentialkurven $V_i^*(R)$ und Autoionisationsbreiten $\Gamma_i(R)$ zu tun hat, wie es beispielsweise bei der Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung für Ar^* der Fall wäre. In der Theorie wird das Potentialkurvenmodell zur Bestimmung von Ionisationsquerschnitten und zur Berechnung von Elektronenenergieverteilungen umgesetzt. Man findet klassische, semiklassische und quantenmechanische Konzepte, die in der Literatur häufig auf das fundamentale Stoßsystem $He^*(2^3S) + H(1^2S)$ angewendet wurden. Diese Methoden werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf dem Herausarbeiten der zugrundeliegenden Näherungen.

2.2 Die klassische Beschreibung

Wie bereits erwähnt, hat die klassische Beschreibung von Autoionisationsprozessen den Vorteil, dass sie zu recht anschaulichen Vorstellungen und Begriffen führt, die relativ einfach zu interpretieren sind. In Studien zur Penning- und assoziativen Ionisation haben klassische Methoden vor allem für die Berechnung von totalen Wirkungsquerschnitten eine große Rolle gespielt [HM76, Den90, Mül90], sie wurden aber auch in einigen Fällen zur Berechnung von Elektronenenergiespektren eingesetzt [BBA⁺85, Bre87]. In jüngerer Vergangenheit wurden klassische Trajektorienrechnungen in Verbindung mit quantenmechanischen Rechnungen zum besseren Verständnis der Prozessdynamik herangezogen [Mer89, MMRH89, MMR⁺90].

Die Formulierung der klassischen Theorie geht auf Arbeiten von W. H. Miller [Mil70, GMS73] zurück und basiert auf reellen lokalen Potentialen für den Eingangskanal V^* und für den Ausgangskanal V^+ . Um die Kopplung zwischen den beiden Kanälen zu beschreiben, wird die vom Schwertheilchendrehimpuls J abhängige klassische Übergangswahrscheinlichkeit $P_J(R)$ im Intervall $[R, R + dR]$ eingeführt, wobei vorausgesetzt wird, dass der Drehimpuls J während des Ionisationsprozesses erhalten bleibt und damit $J^* = J^+ \equiv J$ erfüllt ist. Für die Übergangswahrscheinlichkeit $P_J(R)$ kann man eine Integralgleichung aufstellen, in welcher ein Zusammenhang mit dem noch nicht autoionisierten Teil der Moleküle, ihrer Aufenthaltsdauer im Intervall dR und der Übergangsrate $\Gamma(R)/\hbar$ hergestellt wird. Für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Autoionisationsprozess beim Kernabstand R im Intervall $[R, R + dR]$ auf der einlaufenden Trajektorie stattfindet, gilt:

$$P_J^{\text{in}}(R) dR = \left(1 - \int_R^\infty P_J^{\text{in}}(R') dR' \right) \frac{\Gamma(R)}{\hbar v_J(R)} dR \quad (2.4)$$

Mit $v_J(R)$ wird die Radialgeschwindigkeit bezeichnet, welche sich analog zur Lösung aus dem Keplerproblem der klassischen Mechanik zu

$$v_J(R) = \sqrt{\frac{2}{\mu} \left(E - V^*(R) - \frac{\hbar^2 J^2}{2 \mu R^2} \right)} \quad (2.5)$$

ergibt, wobei μ die reduzierte Masse des Stoßkomplexes ist. Gemäß dem Korrespondenzprinzip wurde in Gleichung (2.5) der klassische Drehimpuls durch den Ausdruck $\hbar J$ ersetzt. Definiert man für die weitere Herleitung die Größe

$$P_J^0(R) \equiv \frac{\Gamma(R)}{\hbar v_J(R)} \quad (2.6)$$

als Übergangswahrscheinlichkeit pro Abstandsintervall im Intervall $[R, R + dR]$ bei einmaligem Durchgang und berücksichtigt man als Anfangsbedingung den Zusammenhang $P_J^0(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0$, so kann man die Integralgleichung (2.4) in eine Differentialgleichung umformen und lösen. Man erhält als Lösung den Ausdruck

$$P_J^{\text{in}}(R) = P_J^0(R) \cdot \exp\left(-\int_R^\infty P_J^0(R') dR'\right). \quad (2.7)$$

Die bis zum Umkehrpunkt R_t aufintegrierte Übergangswahrscheinlichkeit für die einlaufende Trajektorie bezeichnet man als Opazität O_J^{in} . Sie ist gegeben durch

$$O_J^{\text{in}} = \int_{R_t}^\infty P_J^{\text{in}}(R') dR' = 1 - \exp\left(-\int_{R_t}^\infty P_J^0(R') dR'\right). \quad (2.8)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit auf der auslaufenden Trajektorie gilt entsprechend folgende Integralgleichung

$$P_J^{\text{out}}(R) dR = \left(1 - O_J^{\text{in}} - \int_{R_t}^R P_J^{\text{out}}(R') dR'\right) P_J^0(R) dR. \quad (2.9)$$

Mit der Anfangsbedingung $P_J^0(R_t) = 1 - O_J^{\text{in}}$ ergibt sich durch Umformen in eine Differentialgleichung die Lösung:

$$P_J^{\text{out}}(R) = P_J^0(R)(1 - O_J^{\text{in}}) \cdot \exp\left(-\int_{R_t}^R P_J^0(R') dR'\right) \quad (2.10)$$

Betrachten wir den Gesamtprozeß beim Kernabstand R , so ergibt sich die Summe der Beiträge von einlaufender (2.7) und auslaufender Trajektorie (2.10) zu

$$\begin{aligned} P_J(R) &= P_J^{\text{in}}(R) + P_J^{\text{out}}(R) \\ &= P_J^0(R) \cdot \exp\left(-\int_{R_t}^\infty P_J^0(R') dR'\right) \cdot 2 \cosh\left(-\int_{R_t}^R P_J^0(R') dR'\right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Mit der Opazität für den auslaufenden Teil

$$O_J^{\text{out}} = \int_{R_t}^\infty P_J^{\text{out}}(R') dR' = (1 - O_J^{\text{in}}) \left(1 - \exp\left(-\int_{R_t}^\infty P_J^0(R') dR'\right)\right) \quad (2.12)$$

ergibt sich die einfache Formel für die Gesamtopazität O_J

$$\begin{aligned} O_J &= \int_{R_t}^{\infty} P_J(R) dR = \int_{R_t}^{\infty} (P_J^{\text{in}}(R) + P_J^{\text{out}}(R)) dR \\ &= 1 - (1 - O_J^{\text{in}})^2 = 1 - \exp\left(-2 \int_{R_t}^{\infty} P_J^0(R') dR'\right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Durch Summation über alle beitragenden Drehimpulse erhält man den totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_J (2J + 1) O_J, \quad (2.14)$$

wobei $k_0 = \sqrt{2\mu \hbar^{-2} E_{\text{kin}}^*(\infty)}$ der Betrag des asymptotischen Wellenvektors des Eingangskanals ist. Um nun die dreihimpulsabhängige Elektronenenergieverteilung $P_J(\varepsilon)$ zu berechnen, muss man eine Variablentransformation $R \rightarrow \varepsilon$ durchführen. Ist $P_J(\varepsilon) d\varepsilon$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Energie des emittierten Elektrons im Intervall $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ liegt, so muss die Beziehung

$$P_J(\varepsilon) d\varepsilon = P_J(R) dR \quad (2.15)$$

erfüllt sein. Geht man von Franck-Condon-Übergängen aus, so wird der Zusammenhang zwischen den beiden Variablen durch Gleichung (2.3) vermittelt. Mit $\varepsilon(R) = V^*(R) - V^+(R) = \Delta V(R)$ gilt also:

$$P_J(\varepsilon) = \frac{P_J(R)}{\frac{d}{dR}|\varepsilon(R)|} = \frac{P_J(R)}{\frac{d}{dR}|V^*(R) - V^+(R)|} \quad \text{mit } R = R(\varepsilon) \quad (2.16)$$

Das Elektronenenergiespektrum $P(\varepsilon)$ kann nun durch Summation über die einzelnen Drehimpulsbeiträge gewonnen werden:

$$P(\varepsilon) = \sum_J (2J + 1) P_J(\varepsilon) \quad (2.17)$$

Es ist zu berücksichtigen, dass die Funktion $\varepsilon(R)$ im allgemeinen nicht injektiv ist, was dazu führt, dass unter Umständen mehrere Punkte R_i existieren, die zur gleichen Elektronenenergie beitragen. In diesen Fällen muss über die Beiträge der unterschiedlichen R_i summiert werden und es ergibt sich:

$$P_J(\varepsilon) = \sum_i \frac{\tilde{P}_J(R_i)}{\frac{d}{dR}|\varepsilon(R)|_{R=R_i}} \quad (2.18)$$

In diesen Fällen nichtmonotoner Differenzpotentiale (d.h. insbesondere bei attraktiven Stoßsystemen) muss die Funktion $\varepsilon(R)$ eine Extremstelle \hat{R} aufweisen, die zu einer Singularität im Elektronenenergiespektrum führt (vgl. Ausdruck (2.18)). Diese ist unabhängig sowohl von der Stoßenergie $E_{\text{kin}}^*(\infty)$ als auch vom Drehimpuls J des Schwerteilchensystems. Man erwartet demzufolge bei dieser Energieposition einen Peak im Elektronenenergiespektrum. Da gemäß Ausdruck (2.6)

die Autoionisationswahrscheinlichkeit umgekehrt proportional zur Radialgeschwindigkeit v_J ist, wird eine weitere Singularität am klassischen Umkehrpunkt auftreten, da hier $v_J(R_t) = 0$ gilt. Diese sogenannte Umkehrpunkt-Singularität ist abhängig von der Stoßenergie und vom Drehimpuls. In einer genauen Rechnung wird die Mittelung über die Stoßenergieverteilung und die verschiedenen Drehimpulse dafür sorgen, dass diese Singularität im Elektronenenergiespektrum allenfalls durch ein mehr oder weniger deutliches Maximum in Erscheinung tritt. Beide soeben diskutierten Singularitäten sind integrierbar und werden durch Faltung mit der experimentell bedingten begrenzten Energieauflösung in Maxima endlicher Intensität überführt.

Für den Fall der assoziativen Ionisation kann das klassische Modell dahingehend verfeinert werden, dass die zum Beispiel mittels WKB-Eigenwertbedingung berechneten diskreten Vibrations-Rotations-Ausgangszustände berücksichtigt werden. Die WKB-Quantisierungsbedingung (ϱ_1 und ϱ_2 sind der innere und äußere Umkehrpunkt)

$$\pi \left(v^+ + \frac{1}{2} \right) = \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (E_{v^+J^+} - V_J^+(R))} dR \quad (2.19)$$

liefert uns dann den Transformationsfaktor

$$\left| \frac{\partial E_{v^+J^+}}{\partial v^+} \right| = \frac{\pi \hbar^2}{\mu} \left(\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{dR}{\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (E_{v^+J^+} - V_J^+(R))}} \right)^{-1}, \quad (2.20)$$

mit dessen Hilfe man die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen kann, das diskrete Niveau (v^+, J^+) mit der Bindungsenergie $E_{v^+J^+}$ zu bevölkern:

$$P_{v^+J^+} = \left| \frac{\partial E_{v^+J^+}}{\partial v^+} \right| \sum_i \frac{\tilde{P}_J(R_i)}{\frac{d}{dR} |\varepsilon(R)|_{R=R_i}}, \quad (2.21a)$$

wobei

$$J^* = J^+ = J, \quad (2.21b)$$

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_{v^+J^+} = E_0 + E_{\text{kin}}^*(\infty) + E_{v^+J^+} \quad \text{und} \quad (2.21c)$$

$$P_{\text{AI}} = \sum_{J^+} (2J^+ + 1) \sum_{v^+} P_{v^+J^+} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{v^+J^+}) \quad (2.21d)$$

gilt, so dass im Prinzip eine Anwendung der klassischen Theorie zur Beschreibung von assoziativer Ionisation möglich ist. Allerdings sind im allgemeinen die vorgestellten klassischen Konzepte zur Berechnung von Elektronenenergieverteilungen nur bedingt geeignet. Sie wurden deshalb in der Vergangenheit nur für repulsive Stoßsysteme angewendet [Buß84, Bre87]. Dabei konnte dann allerdings eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden.

2.3 Die semiklassische Beschreibung

Zur Beschreibung von Autoionisationsprozessen wurden auch semiklassische Methoden entwickelt und angewendet. Sie gestatten in vielen Fällen eine Verbindung zwischen den eingängigen klassischen Vorstellungen und den zwar exakten, aber in einigen Aspekten doch recht unanschaulichen quantenmechanischen Behandlungen der Phänomene herzustellen. Eine der am meisten zitierten Arbeiten, welche die Theorie der Penning-Ionisation auf der Grundlage von semiklassischen Konzepten formulierte, stammt von W. H. Miller [Mil70]. In Anlehnung an diese Veröffentlichung werden im folgenden die wesentlichen Aspekte der semiklassischen Theorie vorgestellt. In diesem Zusammenhang sollten aber auch die weiteren Arbeiten von W. H. Miller und Mitarbeitern [MSS72], G. Gerber und A. Niehaus [GN76], sowie von W. Hultsch und Mitarbeitern [HKNR79] genannt werden.

Ein grundlegender Unterschied zwischen der klassischen Konzeption und der semiklassischen Formulierung besteht darin, dass man den klassischen Wahrscheinlichkeiten nunmehr Wahrscheinlichkeitsamplituden zuordnet:

$$\sqrt{\tilde{P}_J(R)} \longrightarrow \sqrt{\tilde{P}_J(R)} \cdot \exp(i\Phi_J) \longrightarrow s_\varepsilon^J \quad (2.22)$$

Diese können in Analogie zur Quantenmechanik mit S-Matrixelementen identifiziert werden. Die Einführung von Wahrscheinlichkeitsamplituden führt dazu, dass im Vergleich zu den klassischen Ergebnissen zusätzlich Interferenzterme zwischen einlaufender und auslaufender Trajektorie auftreten. Um die Phasen Φ_J in Ausdruck (2.22) zu berechnen, benötigt man zunächst die den klassischen Impulsen entsprechenden Wellenvektoren. Deren Beträge werden für den neutralen und den ionischen Kanal wie folgt definiert:

$$k_J^* = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V_J^*(R))}, \quad k_0 \equiv k_J^*(\infty) \quad (2.23a)$$

$$k_J^\varepsilon = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - \varepsilon - V_J^+(R))}, \quad k_\varepsilon \equiv k_J^\varepsilon(\infty) \quad (2.23b)$$

Hier bezeichnet ε die Elektronenenergie und $V_J^*(R)$ und $V_J^+(R)$ die effektiven Potentiale für den neutralen bzw. den ionischen Kanal. In diesem semiklassischen Bild betrachtet man den vollständigen Verlauf der Trajektorie durch $\infty \longrightarrow R \longrightarrow R_t \longrightarrow R \longrightarrow \infty$. Entlang dieser findet Ionisation beim Abstand R auf dem ein- bzw. auslaufenden Bereich statt. Dementsprechend hat man es mit zwei Phasen zu tun, die man formal unter Verwendung der Hilfsvariablen \tilde{R} im asymptotischen Grenzfall $\tilde{R} \longrightarrow \infty$ berechnen kann:

$$\Phi_J^{\text{in}}(R) - \pi \left(J + \frac{1}{2} \right) = \lim_{\tilde{R} \rightarrow \infty} \left[\int_R^{\tilde{R}} k_J^*(R') dR' - k_0 \tilde{R} + \int_{R_t}^{\tilde{R}} k_J^\varepsilon(R') dR' - k_\varepsilon \tilde{R} \right] + \int_{R_t}^R k_J^\varepsilon(R') dR' \quad (2.24a)$$

$$\Phi_J^{\text{out}}(R) - \pi \left(J + \frac{1}{2} \right) = \lim_{\tilde{R} \rightarrow \infty} \left[\int_{R_t}^{\tilde{R}} k_J^*(R') dR' - k_0 \tilde{R} + \int_R^{\tilde{R}} k_J^\varepsilon(R') dR' - k_\varepsilon \tilde{R} \right] + \int_{R_t}^R k_J^*(R') dR' \quad (2.24b)$$

In der semiklassischen Formulierung ergibt sich dann, entsprechend den Gleichungen (2.18) bzw. (2.21a) der klassischen Theorie, für den allgemeinen Fall eine Summe von Wahrscheinlichkeitsamplituden

$$s_\varepsilon^J = \sum_n \left[\sqrt{\frac{P_J^{\text{in}}(R_n)}{|\Delta V'(R_n)|}} \cdot \exp(i \Phi_J^{\text{in}}(R_n)) + \sqrt{\frac{P_J^{\text{out}}(R_n)}{|\Delta V'(R_n)|}} \cdot \exp(i \Phi_J^{\text{out}}(R_n)) \right] \quad (2.25)$$

bzw. zur genaueren Beschreibung von assoziativer Ionisation der modifizierte Ausdruck

$$s_{v^+}^J = \sqrt{\left| \frac{\partial E_{v^+ J}}{\partial v^+} \right|} \cdot s_\varepsilon^J. \quad (2.26)$$

Für die Partialwellenentwicklung der Streuamplitude $f_\varepsilon(\theta)$ für Streuung in den Winkel θ (Schwerpunktsystem) gilt der Zusammenhang

$$f_\varepsilon(\theta) = \frac{1}{2ik_0} \sum_J (2J+1) s_\varepsilon^J P_J(\cos \theta). \quad (2.27)$$

Aus den Termen $f_\varepsilon(\theta)$ kann man den totalen Wirkungsquerschnitt $\sigma_\varepsilon^{\text{tot}}$ gemäß

$$\sigma_\varepsilon^{\text{tot}} = 2\pi \int_0^\pi \sigma_\varepsilon(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_J (2J+1) |s_\varepsilon^J|^2 \quad \text{mit} \quad (2.28)$$

$$\sigma_\varepsilon(\theta) = |f_\varepsilon(\theta)|^2 \quad (2.29)$$

gewinnen. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Ergebnis der klassischen Beschreibung (2.14), so ergibt sich der folgende Zusammenhang mit der Opazität:

$$O_J = \int |s_\varepsilon^J|^2 d\varepsilon \quad (2.30)$$

Die in den Gleichungen (2.28) und (2.29) auftretenden komplexen Amplituden s_ε^J können für verschiedene Arten von Interferenzen sorgen. Wegen (2.25) sind einerseits Interferenzen innerhalb einer Trajektorie zwischen verschiedenen Lösungen R_n bei nicht-monotonem Differenzpotential möglich, andererseits können aber auch Interferenzen bei einem bestimmten Abstand R zwischen einlaufender und auslaufender Trajektorie auftreten. Ferner sind Kombinationen von beiden Interferenztypen denkbar.

Im einfachen Fall eines injektiven Differenzpotentials findet man genau einen Kernabstand R , für den eine bestimmte vorgegebene Elektronenenergie ε angenommen wird. Somit findet Interferenz bei diesem Abstand nur zwischen ein- und auslaufender Trajektorie statt und man erhält unter Verwendung der Ausdrücke (2.6), (2.11) und (2.13):

$$|s_\varepsilon^J|^2 = \frac{1}{|\varepsilon'(R)|} \left(P_J(R) + 2 P_J^0(R) \sqrt{1 - O_J \cos \tau} \right), \quad (2.31)$$

τ ergibt sich als Differenz der Phasen zu:

$$\tau = \Phi_J^{\text{in}} - \Phi_J^{\text{out}} = 2 \int_{R_t}^R (k_J^\varepsilon(R') - k_J^*(R')) dR' \quad (2.32)$$

Der erste Term in der Klammer von Ausdruck (2.31) entspricht genau dem Ergebnis (2.18) aus der klassischen Betrachtungsweise. Die Interferenzen werden durch den zweiten Term, welcher proportional zu $\cos(\Phi_J^{\text{in}} - \Phi_J^{\text{out}})$ ist, beschrieben. Im Allgemeinen werden diese Interferenzen sowohl durch die Summation über die verschiedenen beitragenden Drehimpulse als auch durch die Berücksichtigung der experimentellen Stoßenergieverteilung weitgehend ausgemittelt. Allerdings kann es auch vorkommen, dass sich ein Kernabstand R_0 finden läßt, in dessen Umgebung die Phasendifferenz sich lokal nicht ändert. Man spricht dann von einem Punkt „stationärer Phase“, für den die Bedingung $\frac{\partial \tau}{\partial R} = 0$ falls $R = R_0$ erfüllt ist, und der durch die Übereinstimmung der Beträge der Wellenvektoren für den neutralen und den ionischen Kanal ausgezeichnet ist. Demzufolge kann durch die phasenrichtige Addition ein Maximum im Elektronenenergiespektrum ausgebildet werden.

Im allgemeineren Fall werden bei vorgegebener Energie ε mehrere R_n existieren, die die Gleichung $\Delta V(R_n) = \varepsilon$ erfüllen. Wenn diese R_n genügend weit auseinander liegen, entsteht das Elektronenenergiespektrum aus der Summe der partiellen Spektren zu jeder Lösung. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss die Interferenz der Punkte stationärer Phase entlang einer Trajektorie berücksichtigt werden. Ein solcher Fall liegt beispielsweise dann vor, wenn das Differenzpotential ein lokales Extremum etwa bei $R = \hat{R}$ aufweist. Die Form des Elektronenenergiespektrums läßt sich dann durch einen kompakten analytischen Zusammenhang wiedergeben, falls für das Differenzpotential und die Autoionisationsbreite geeignete Näherungen vorausgesetzt werden. In der Literatur wird das Differenzpotential $\Delta V(R)$ üblicherweise in harmonischer Näherung um die Extremstelle betrachtet und die Breite $\Gamma(R)$ als konstant angesehen bzw. linear in einer Umgebung von \hat{R} genähert. Unabhängig vom verwendeten Näherungsverfahren erhält man für das Quadrat des Übergangsmatrixelements vom elektronisch angeregten Eingangskanal zum ionischen Ausgangskanal einen Ausdruck, welcher proportional zum Quadrat der Airy-Funktion ist. G. Gerber und A. Niehaus haben einen auf einem linearen Ansatz für die Autoionisationsbreite beruhenden Ausdruck entwickelt [GN76]:

$$\sigma_J(\varepsilon) \propto \Gamma(\hat{R}) \cdot \left[\text{Ai}(z)^2 + \left(\frac{\Delta V''(\hat{R})}{2 \hbar \hat{v}_J} \right)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{\Gamma'(\hat{R})}{2 \Gamma(\hat{R})} \right)^2 (\text{Ai}'(z))^2 \right], \quad (2.33)$$

wobei

$$\hat{v}_J = \frac{\hbar}{\mu} k_J^*(\hat{R}) \quad (2.34)$$

und

$$z \equiv \frac{\Delta V(\hat{R}) - \varepsilon}{\left(\Delta V''(\hat{R}) - \frac{\hbar^2}{2} \hat{v}_J^2 \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (2.35)$$

gilt. Semiklassische Modelle wurden in der Folge, vor allem in Hinblick auf die in Formel (2.33) zugrundeliegenden Näherungen für $\Gamma(R)$ und $\Delta V(R)$, von W. Hultsch und Mitarbeitern durch weitere Approximationen verfeinert [HKNR79]. Gleichwohl ist die semiklassische analytische Formel (2.33) insbesondere für die Analyse des Energiebereichs der Penning-Ionisation gut brauchbar. Erfahrungsgemäß ist dabei der $A_i(z)$ -Term gegenüber dem $A_i'(z)$ -Term dominant, so dass in der Vergangenheit einige Elektronenenergiespektren, die vorwiegend aus attraktiven Stoßsystemen resultierten, in ihrer Struktur gut mit der Airy-Funktion verglichen werden konnten [Mül90, BMM90]. Am Beispiel des fundamentalen Stoßsystems $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}(1^2\text{S})$ sind diese strukturellen Besonderheiten des Elektronenenergiespektrums ausführlich von A. Merz diskutiert worden [Mer93]. In Abbildung 1.2 kann man diese Airy-Oszillationsstrukturen sehr deutlich im Bereich der Penning-Ionisation in den Spektren erkennen: Im 90° -Spektrum beispielsweise liegt das sogenannte „Haupt-Airy-Maximum“ bei ca. 4500 meV, während man bei 5000 meV und 5400 meV zwei „Neben-Airy-Maxima“ finden kann.

2.4 Die quantenmechanische Beschreibung

Die Theorie zur Penning- und assoziativen Ionisation wurde in den siebziger Jahren vollständig entwickelt. Ausgehend vom Feshbach-Projektionsoperator-Formalismus [Fes58, Fes62], der zuvor erstmals von T. F. O'Malley [O'M66, O'M67] zur Beschreibung von dissoziativem Attachment in die Molekülphysik eingeführt wurde, stellten H. Nakamura [Nak69, Nak71, KN72], W. H. Miller [Mil70] und R. J. Bienenk [Bie78] detaillierte semiklassische und komplette quantenmechanische Formulierungen, einschließlich der lokalen Näherung, vor. Eine quantitative Anwendung der quantenmechanischen nichtlokalen Theorie, wie sie zum Beispiel für Elektron-Molekül-Streuung seit vielen Jahren benutzt wird und wie sie seit neuerem für assoziatives Detachment angewandt wird, ist mir für die Penning- und assoziative Ionisation nicht bekannt. Selbst im Rahmen der lokalen Näherung, mit deren Gültigkeitsbereich sich Arbeiten von K. S. Lam und T. F. George [LG83, LG84] sowie von H. Morgner [Mor90] auseinandersetzen, wird in der Literatur nur von wenigen vollständigen quantitativen Untersuchungen von PI und AI berichtet. Dabei beschränkte man sich meistens auf einige Aspekte der vollständigen Theorie, indem man gewisse Annahmen, beispielsweise über die Wechselwirkungspotentiale oder die Autoionisationsbreiten, für die theoretische Behandlung traf. Diese Gesichtspunkte werden in dem Übersichtsartikel von P. E. Siska [Sis93] und dessen Referenzen detailliert diskutiert.

In der formalen Theorie werden den emittierten Elektronen spezifische Elektronenzustände zugeordnet, die durch die Drehimpulsquantenzahlen l und m charakterisiert sind. Über die damit verbundenen individuellen Kopplungsmatrixelemente liegen allerdings nur sehr selten Kenntnisse vor, was dazu führt, dass zur Beschreibung der elektronischen Kopplung zwischen dem Resonanzzustand und dem Kontinuumszustand in der Praxis häufig Modelle herangezogen werden. Die wohl ersten Arbeiten, in deren Rahmen es gelungen ist, individuelle Kopplungsmatrixelemente zu berechnen, stammen von W. H. Miller und Mitarbeitern [MSS72, HIM77], die für das fundamentale Penning-System $\text{He}^* + \text{H}$ unter einigen Näherungen durchgeführt wurden. In der Folge

wurde aus diesen Arbeiten vor allem die totale Autoionisationsbreite zur Beschreibung des Elektronenenergiespektrums verwendet. Die Beschränkung auf die totale Autoionisationsbreite schien insofern gerechtfertigt, als man damit die wesentlichen Strukturen der Elektronenspektren gut erklären konnte. Daneben führten auch die Verwendung semi-empirischer Modelle für die Autoionisationsbreite zu guten Beschreibungen [Wai86, WRH88], wenn auch auf diese Weise jeglicher Drehimpulstransfer auf das Elektron aus der formalen Theorie herausgenommen wird.

Gerade die hochaufgelösten Elektronenenergiespektren mit attraktiven Wechselwirkungspotentialen, wie sie beispielsweise für die Systeme $\text{He}^* + \text{H}$, Li , Na , Rb und Cs [RYH87, WRH88, MRH92] vorgestellt wurden, legen aber den Schluss nahe, dass eine adäquate Beschreibung ihrer reichhaltigen Interferenzstrukturen nur bei sehr genauer Kenntnis der Resonanzpotentiale und der l -abhängigen Kopplungsmatrixelemente möglich erscheint. Wie bereits angesprochen, konnte dies für das fundamentale System $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}(1^2\text{S})$ [MM97] sowie das System $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{Li}(2^2\text{S})$ [MTM00] eindrucksvoll demonstriert werden.

2.4.1 Der Projektionsoperator-Formalismus

Für den elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_{el} sind weder der Zustand $\text{A}^* + \text{B}$ noch die Zustände $(\text{A}-\text{B})^+ + e^-$ Eigenzustände. Der Zustand $\text{A}^* + \text{B}$ kann durch die in \hat{H}_{el} enthaltenen Kopplungen mit dem Kontinuum von Zuständen $(\text{A}-\text{B})^+ + e^-$ autoionisieren [Mil70, Bie78]. In diesem Sinne bezeichnet man den Zustand $\text{A}^* + \text{B}$ als „Resonanzzustand“. Die Stärke der Wechselwirkung bestimmt die Lebensdauer des Resonanzzustands.

Gemäß dem Formalismus von Feshbach [Fes58] definiert man zwei komplementäre Projektionsoperatoren P und $Q = 1 - P$, die den elektronischen Hilbertraum in zwei Unterräume aufteilen. Die Operatoren haben die folgenden Eigenschaften:

$$\text{Projektoreigenschaft: } P^2 = P, Q^2 = Q \quad (2.36)$$

$$\text{Orthogonalität: } PQ = QP = 0 \quad (2.37)$$

$$\text{Vollständigkeit: } P + Q = 1 \quad (2.38)$$

Ein Unterraum enthält die Kontinuumszustände und der andere die „gebundenen“ Resonanz- oder autoionisierenden Zustände. Die Kontinuumszustände beschreiben asymptotisch betrachtet den Grundzustand (oder niedriggelegene angeregte Eigenzustände) des ionisierten Molekülkomplexes sowie ein freies Elektron, welches mit der Energie ε in die Richtung $\hat{\omega}$ emittiert wurde. Unter der Annahme, dass es sich um einen einzelnen Resonanzzustand handelt, welcher durch die elektronische Wellenfunktion $|\phi_d\rangle$ beschrieben wird, lassen sich die Projektionsoperatoren folgendermaßen definieren:

$$\text{Kontinuumsprojektor: } P = \int |\phi_\varepsilon\rangle \rho(\vec{\varepsilon}) \langle\phi_\varepsilon| d\vec{\varepsilon} \longrightarrow \text{A} + \text{B}^+ + e^- \quad (2.39)$$

$$\text{„discrete-state“ Projektor: } Q = |\phi_d\rangle \langle\phi_d| \longrightarrow \text{A}^* + \text{B} \quad (2.40)$$

Dabei ist $\vec{\varepsilon} = \varepsilon \hat{\omega}$ und $|\phi_{\vec{\varepsilon}}\rangle$ beschreibt die elektronischen Kontinuumszustände, deren Zustandsdichte $\rho(\vec{\varepsilon})$ ist. Liegt nur ein elektronischer Ausgangskanal vor, so gilt $\rho(\vec{\varepsilon}) = 1$. Im Folgenden wird dieser Fall der Einfachheit halber betrachtet. Die Vollständigkeitsbedingung ist dann erfüllt, wenn keine weiteren Zerfallskanäle offen sind. In Anbetracht der langen Lebensdauern der für uns relevanten metastabilen Zustände und der thermischen Stoßenergien, die eine Anregung in höhere Zustände ausschließen, sind diese Voraussetzungen in guter Näherung erfüllt. Die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$ des Systems (sie besteht aus elektronischer und Kernwellenfunktion) beschreibt einen vollständigen quantenmechanischen Zustand und erfüllt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$(\hat{H} - E)|\Psi\rangle = 0, \quad (2.41)$$

mit dem Gesamt-Hamiltonoperator \hat{H} und der Gesamtenergie E . Im Projektionsoperator-Formalismus ist die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle = P|\Psi\rangle + Q|\Psi\rangle$ somit Lösung des gekoppelten inhomogenen Differentialgleichungssystems

$$P(\hat{H} - E)P|\Psi\rangle = -P\hat{H}Q|\Psi\rangle \quad (2.42)$$

$$Q(\hat{H} - E)Q|\Psi\rangle = -Q\hat{H}P|\Psi\rangle, \quad (2.43)$$

dessen allgemeine Lösung sich zusammensetzt aus der allgemeinen Lösung der homogenen und einer speziellen Lösung der inhomogenen Gleichungen. Den homogenen Lösungen $|\Psi_Q^0\rangle$ bzw. $|\Psi_P^0\rangle$ entsprechen unabhängige Zustände des Eingangs- bzw. Ausgangskanals, wie sie asymptotisch betrachtet vorliegen, das heißt Zustände, für die keine Kopplung über Autoionisation besteht. Eine spezielle Lösung der inhomogenen Gleichung erhält man beispielsweise dadurch, dass man den Teil einer dem Q -Raum zugeordneten Streulösung $|\Psi^{\text{out}}\rangle$ mit geeignet gewählten asymptotischen Randbedingungen betrachtet. Anschaulich kann man sich darunter eine gestreute auslaufende Welle im neutralen Eingangskanal vorstellen. Mit der asymptotischen Randbedingung $P|\Psi^{\text{out}}\rangle = 0$ (dies bedeutet, dass der Eingangszustand asymptotisch rein präpariert ist, das heißt ohne Beimischung des ionischen Ausgangskanals vorliegt) und der Beziehung

$$P|\Psi^{\text{out}}\rangle = P(E - \hat{H} + i\eta)^{-1}P\hat{H}Q|\Psi^{\text{out}}\rangle \quad (2.44)$$

erhält man für die Streulösung

$$Q(\hat{H} - E)Q|\Psi^{\text{out}}\rangle = -Q\hat{H}P(E - \hat{H} + i\eta)^{-1}P\hat{H}Q|\Psi^{\text{out}}\rangle. \quad (2.45)$$

Setzt man für die weitere Herleitung die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung voraus, so kann die Gesamtwellenfunktion in ein Produkt aus elektronischer Wellenfunktion $|\phi_d\rangle$ und Kernwellenfunktion $|\chi_d^{\text{out}}\rangle$ faktorisiert werden, das heißt:

$$Q|\Psi^{\text{out}}\rangle = |\phi_d\rangle |\chi_d^{\text{out}}\rangle \quad (2.46)$$

Die Lösung $|\Psi_P^0\rangle$ der homogenen Gleichung des ionischen Ausgangskanals sei ebenfalls durch ein Born-Oppenheimer-Produkt darstellbar:

$$P|\Psi_P^0\rangle = |\phi_{\vec{\varepsilon}}\rangle |\chi_{\vec{\varepsilon}^+}\rangle, \quad (2.47)$$

wobei $E^+ + \varepsilon = E$ und $\vec{E}^+ = E^+ \hat{\Omega}^+$ die Energie und die asymptotische Bewegungsrichtung des ionisierten Komplexes bezeichnen. Da sich der elektronische Teil der Wellenfunktion im Ausgangskanal asymptotisch wie das Produkt der Grundzustandswellenfunktion $|\Phi^+\rangle$ des ionisierten Komplexes und der Wellenfunktion für ein freies Elektron $|\varphi_{\vec{\varepsilon}}\rangle$ verhält, kann man diesen Teil weiter faktorisieren zu $|\phi_{\vec{\varepsilon}}\rangle \rightarrow |\Phi^+\rangle \cdot |\varphi_{\vec{\varepsilon}}\rangle$. Die Kernwellenfunktion für den Ausgangskanal muss dann Lösung der Gleichung

$$|\hat{T}_N + V^+ - E^+|\chi_{\vec{E}^+}\rangle = 0 \quad (2.48)$$

sein, wobei das Wechselwirkungspotential des Ausgangskanals durch

$$V^+ \equiv \langle \Phi^+ | \hat{H}_{el} | \Phi^+ \rangle \quad (2.49)$$

gegeben ist und \hat{T}_N der Operator der kinetischen Energie der Schwerteilchenbewegung ist. Für den Eingangskanal ist die Behandlung komplizierter. Wendet man auf Gleichung (2.45) den Vektor $\langle \phi_d |$ an, so erhält man als Bestimmungsgleichung für die Kernwellenfunktion den Ausdruck:

$$\begin{aligned} |\hat{T}_N + V^* - E|\chi_d^{\text{out}}\rangle &= -\langle \phi_d | \hat{H} P (E - \hat{H} + i\eta)^{-1} P \hat{H} | \phi_d \rangle |\chi_d^{\text{out}}\rangle \\ &= -|\hat{\Delta} - \frac{i}{2}\hat{\Gamma}|\chi_d^{\text{out}}\rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

Das Wechselwirkungspotential V^* für den Eingangskanal ist durch

$$V^* \equiv \langle \phi_d | \hat{H}_{el} | \phi_d \rangle \quad (2.51)$$

gegeben. $\hat{\Delta}$ und $\hat{\Gamma}$ sind energieabhängige nichtlokale Operatoren. $\hat{\Delta}$ beschreibt die Wechselwirkung des metastabilen Eingangskanals mit dem Kontinuum des Ausgangskanals und wird auch Levelshift-Operator genannte. Er führt letztendlich zu einer Niveauverschiebung des Resonanzpotentials V^* . $\hat{\Gamma}$ beschreibt den Flussverlust im Eingangskanal infolge von Autoionisation und wird als Width-Operator (Autoionisationsbreite) bezeichnet. Die Forderung eines vollständigen Satzes von energienormierten Kernwellenfunktionen liefert uns den Einheitsoperator für PI und AI zu

$$1 = \int |\chi_{\vec{E}^+}\rangle \langle \chi_{\vec{E}^+}| d\vec{E}^+, \quad (2.52)$$

mit dessen Eigenschaften und unter Verwendung des Operators P man nach einigen Umformungen die Operatoren $\hat{\Gamma}$ und $\hat{\Delta}$ folgendermaßen schreiben kann:

$$\hat{\Gamma}(E) = 2\pi \iint \bar{V}_{\vec{\varepsilon}} |\chi_{\vec{E}^+}\rangle \langle \chi_{\vec{E}^+}| V_{\vec{\varepsilon}} d\hat{\Omega}^+ d\vec{\varepsilon} \quad (2.53)$$

$$\hat{\Delta}(E) = \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int \frac{\hat{\Gamma}(E')}{E - E'} dE' \quad (2.54)$$

\mathcal{P} bedeutet, dass in Ausdruck (2.54) der Hauptwert des Integrals zu verwenden ist. Die Kopplungsmatrixelemente $V_{\vec{\varepsilon}}$ bezeichnen in obigen Gleichungen die vom Kernabstand abhängigen Übergangsamplituden für Autoionisation und sind durch den Ausdruck

$$V_{\vec{\varepsilon}}(\vec{R}) = \langle \phi_{\vec{\varepsilon}} | \hat{H}_{el} | \phi_d \rangle \quad (2.55)$$

definiert. An dieser Stelle ist festzuhalten, dass die Bestimmungsgleichung (2.50) innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung exakt ist. Allerdings besteht die rechte Seite dieser Gleichung aus nichtlokalen komplexen Integralen. Durch den Übergang zu einer lokalen Beschreibung vereinfacht sich die weitere Behandlung des Problems erheblich. Auch die Anwendung der in der Streutheorie üblichen Partialwellenentwicklung sorgt für eine gewisse Vereinfachung, vor allem wenn es darum geht, Wirkungsquerschnitte zu berechnen. Diese Gesichtspunkte werden im folgenden genauer behandelt werden.

2.4.2 Die lokale Näherung

Die Anwendung der nichtlokalen Integro-Differentialgleichungen (2.50) für die Wellenfunktionen im Eingangskanal auf reale physikalische Probleme der Streutheorie ist schwierig, die Auswertung der auftretenden Integrale teilweise sogar unmöglich. In der Praxis wird oft die über den Born-Oppenheimer-Ansatz hinausgehende lokale Näherung in die Beschreibung eingeführt. Auf diese Weise wird eine numerische Behandlung durchführbar und der angestrebte Vergleich mit experimentellen Daten möglich [HM76, WRH88, PCML89, MMR⁺90, MM97].

Die Operatoren $\hat{\Gamma}$ und $\hat{\Delta}$ können in die Form eines lokalen komplexen Potentials überführt werden, sofern einige Näherungen gerechtfertigt sind. Die Struktur von Gleichung (2.50) wird unter anderem durch die Anwendung des Operators $\hat{\Gamma}$ (2.53) auf die Kernwellenfunktion $|\chi_d^{\text{out}}\rangle$ bestimmt. Sie führt letztlich zu einem Integral über ein Produkt aus zwei schnell oszillierenden Kernwellenfunktionen. Man nimmt nun an, dass die wesentlichen Beiträge zum Integral über $d\vec{\varepsilon}$ aus den Bereichen resultieren, in denen das Produkt der Kernwellenfunktionen $\langle \chi_{\vec{\varepsilon}^+} | \chi_d^{\text{out}} \rangle$ schwach veränderlich ist. Diese Sichtweise entspricht im Grunde genommen der üblichen Näherung der stationären Phase aus der semiklassischen Beschreibung. Sie hat die Erhaltung der kinetischen Energie der Kerne zur Folge und führt zum Franck-Condon-Prinzip für einen vertikalen Übergang beim Kernabstand R_v :

$$\varepsilon_v = \varepsilon(R_v) = V^*(R_v) - V^+(R_v) \quad (2.56)$$

Ein weiterer wichtiger Aspekt der lokalen Näherung ist die Annahme, dass die elektronischen Kopplungsmatrixelemente nur schwach von der Elektronenenergie abhängen. Falls sich die Potentialkurven V^* und V^+ nicht zu nahe kommen, man also Effekte durch Schwellenelektronen vernachlässigen kann, ist diese Voraussetzung erfüllt. Konkret heißt das für das Matrixelement $V_{\vec{\varepsilon}}(\vec{R})$, dass man es in Gleichung (2.53) in einer Umgebung um die vertikale Übergangsenergie ε_v durch eine Konstante $V_{\vec{\varepsilon}_v}(\vec{R}_v)$ ersetzen darf. Das Integral reduziert sich dann zu einem Projektor auf die energetisch erlaubten Wellenfunktionen im Ausgangskanal. Wenn diese ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, wirkt der Projektor dann als Einheitsoperator auf $|\chi_d^{\text{out}}\rangle$. Unter diesen Prämissen lässt sich die nichtlokale Integro-Differentialgleichung (2.50) durch eine lokale Gleichung annähern. Die zugeordneten Operatoren hängen dann nur noch vom Kernabstand ab und lassen sich schreiben als

$$V_{\text{opt}} = V^*(R) + \Delta(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R) \quad (2.57)$$

und die Bestimmungsgleichung für die Kernwellenfunktion im Eingangskanal erhält die Form

$$|\hat{T}_N + V^* + \Delta - \frac{i}{2}\Gamma - E|\chi_d^{\text{out}}\rangle = 0. \quad (2.58)$$

Die Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ und der Levelshift $\Delta(R)$ sind durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$\Gamma(R) = 2\pi \int |V_{\vec{\varepsilon}}(\vec{R})|_{\varepsilon=\varepsilon_\nu(R)}^2 d\hat{\omega} \quad (2.59)$$

$$\Delta(R) = \mathcal{P} \int \frac{|V_{\vec{\varepsilon}'}(\vec{R})|^2}{\varepsilon_\nu(R) - \varepsilon'} d\vec{\varepsilon}' \quad (2.60)$$

Wenn die Kopplungsmatrixelemente weitgehend unabhängig von der Elektronenenergie sind, so verschwindet der Beitrag durch den „Levelshift“ bzw. er ist zumindest vernachlässigbar gegenüber den auftretenden Energien, so dass die wesentlichen Beiträge von den Kernabständen R herrühren, für die die Resonanzbedingung (2.56) erfüllt ist.

Seit der Einführung des Konzeptes der lokalen Näherung in die Theorie der resonanten Stoßprozesse hat die Frage nach deren Gültigkeitsbereich und deren Grenzen theoretische und experimentelle Gruppen in starkem Maße beschäftigt. Als prominentes Beispiel für die Diskussion um die Relevanz einer nichtlokalen Beschreibung sei der Komplex H_2^- genannt. R. J. Bienenick untersuchte mit Hilfe von numerischen Studien den Prozess des assoziativen Detachments $\text{H} + \text{H}^- (^2\Sigma_u^+) \longrightarrow \text{H}_2(^1\Sigma_g^+) + e^-$. Bei diesem System liegt die ionische Eingangspotentialkurve asymptotisch unterhalb der neutralen H_2 -Kurve und kreuzt diese erst bei kleinen Kernabständen. Dies führt dazu, dass für hohe Drehimpulse nur noch wenige Zustände im Ausgangskanal erreichbar sind. Bienenick fand Unstimmigkeiten bei der Gegenüberstellung von Detachmentquerschnitten, welche zum einen aus dem Imaginärteil der Eingangskanal-Streuphase berechnet wurden und zum anderen durch Summation über die (energetisch offenen) Übergangselemente gewonnen wurden. Er folgerte, dass die Gültigkeit der lokalen Näherung auf Systeme beschränkt sei, für die ein kompletter Satz von Endzuständen vorliege, der energetisch erreichbar ist. Es stellt sich die Frage, inwieweit diese Argumentation in analoger Weise auf den verwandten Prozess der assoziativen Ionisation in $\text{Ar}^* + \text{H}$ -Stößen übertragbar ist, in welchem die Potentialkurvenverhältnisse ähnlich sind. Zu dieser grundlegenden Diskussion um die Gültigkeit der lokalen Näherung liefert auch der Übersichtsartikel von W. Domcke und Mitarbeitern [DMC87] einen wichtigen Beitrag. Der Artikel handelt insbesondere von der theoretischen Behandlung von Streuprozessen mit nichtlokaler Dynamik auf komplexen Potentialen (nichtlokale Resonanz-Theorie, siehe auch [Dom91]) und berichtet von Fortschritten, die bei der Beschreibung von Prozessen wie Vibrationsanregung und dissoziativem Attachment in Stößen zwischen Elektronen und Molekülen, oder wie assoziativem Detachment in negativ-ionischen Stoßkomplexen erzielt werden konnten. Die Autoren beobachteten den Zusammenbruch der lokalen Näherung in der Beschreibung von Vibrationsanregung und dissoziativem Attachment in $\text{H}_2 + e^-$ -Stößen. Als Grund hierfür gaben sie die starke Energieabhängigkeit der Autoionisationsbreite und des Levelshifts an. 1998 wurde das nichtlokale Resonanz-Modell für H_2^- von M. Čížek und Mitarbeitern [ČHD98] erweitert und verbessert, so dass assoziatives Detachment

$H + H^- \rightarrow H_2 + e^-$ und dissoziatives Attachment $H_2 + e^- \rightarrow H + H^-$ inklusive Rotationsanregung untersucht werden konnten. Sie fanden, dass die lokale Näherung für den totalen AD-Querschnitt sowie für die Elektronenenergiespektren für Energien kleiner als 1.5 eV Ergebnisse lieferte, die sehr gut mit den Ergebnissen aus nichtlokalen Rechnungen übereinstimmten. Die lokale Näherung versagte nur, wenn $H_2(v, J)$ -Zustände mit kleinen v und J wichtig wurden, wie für dissoziatives Attachment. Zur Beschreibung der Elektronenenergiespektren aus dem Prozess des assoziativen Detachments $H + X^- \rightarrow HX + e^-$ ($X = Cl, Br$) ist eine nichtlokale Beschreibung unerlässlich, wie in Kapitel 8 gezeigt werden wird.

Im Falle von Penning- und assoziativer Ionisation sind vergleichbare Arbeiten zur nichtlokalen Behandlung bislang nicht erschienen. Es gibt Veröffentlichungen zu dem Stoßsystem $He^*(2^3S) + Ar$ von K. S. Lam und T. F. George [LG83, LG84] sowie H. Morgner [Mor90], die sich anhand von Modellstudien mit der Frage der Anwendbarkeit der lokalen Näherung befassen, aber zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen gelangen. Während K. S. Lam und T. F. George aus ihren Analysen folgern, die lokale Näherung sei trotz Erreichbarkeit einer ausreichenden Zahl von Endzuständen für das ausgewählte System $He^*(2^3S) + Ar$ nicht mehr gültig, entwickelt H. Morgner ein erweitertes Modell unter Berücksichtigung von Rydberg-Zuständen, die zum ionischen Ausgangszustand konvergieren. Er gibt an, mit diesem Modell die Diskrepanzen zwischen lokaler und nichtlokaler Behandlung aufzulösen. Eine abschließende Bewertung dieser unterschiedlichen Einschätzungen ist meines Wissens bislang nicht erfolgt. Es sollte allerdings kritisch angemerkt werden, dass den jeweiligen Modellstudien weitergehende Annahmen zugrundeliegen, die wahrscheinlich zu den unterschiedlichen Interpretationen Anlass geben. Es bleibt festzuhalten, dass der lokalen Näherung eine zentrale Bedeutung bei der theoretischen Beschreibung von Streuprozessen der unterschiedlichsten Art zukommt. Ihre Anwendbarkeit hängt fundamental von der Energieunabhängigkeit der elektronischen Kopplungsmatrixelemente ab. Für das Modellsystem $He^*(2^3S) + H$ sowie das System $He^*(2^3S) + Li$ ist dies erwiesenermaßen in sehr guter Näherung erfüllt [HIM77, MM97, MTM00]. Bei anderen Systemen muss von Fall zu Fall sorgfältig unterschieden werden, ob man ihre Gültigkeit voraussetzen kann. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Penning-Systeme $Ar^* + Hg$ und (unter Vorbehalt) $Kr^*(^3P_0) + Hg$ sollte die lokale Näherung in der Lage sein, die Hauptmerkmale der Elektronenenergiespektren zu beschreiben, da der Eingangskanal für alle Kernabstände im elektronischen Kontinuum liegt. Für den Stoßkomplex $Ar^* + H$ kann diese Frage noch weniger leicht entschieden werden.

2.4.3 Differentielle Wirkungsquerschnitte

Um einen Vergleich zwischen experimentellen Daten und quantenmechanischen Rechnungen anstellen zu können, benötigt man Formeln zur Berechnung totaler und differentieller Wirkungsquerschnitte. Die Verbindung zu diesen experimentellen Größen wird in der formalen Theorie durch die T-Matrixelemente hergestellt. Die allgemeinste und zugleich detaillierteste Beschreibung für die Prozesse der Penning- und assoziativen Ionisation ist der dreifach-differentielle Wirkungsquerschnitt. In diesem winkel- und energiedifferentiellen Querschnitt wird unterschieden nach der

asymptotischen Richtung $\hat{\omega}$ des emittierten Elektrons, nach der asymptotischen Richtung $\hat{\Omega}^+$ des auslaufenden Schwerteilchensystems $(A + B)^+$ und nach der asymptotischen kinetischen Energie. Dabei ist es wegen der Energieerhaltung im Prinzip gleich, ob man die kinetischen Energie des Elektrons ε oder des Moleküliions betrachtet. Der Zusammenhang zwischen dem T-Matrixelement T_{fi} für den Übergang von einem Anfangszustand i (Eingangskanal) und einem Endzustand f (Ausgangskanal) und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt ist gegeben durch [Bie78]:

$$\frac{d^3\sigma}{d\hat{\Omega}^+ d\hat{\omega} d\varepsilon} = g_i \frac{(2\pi)^4}{k_i^2} |T_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.61)$$

In dieser Formel bezeichnet g_i das statistische Gewicht des Eingangskanals und k_i den Betrag des asymptotischen Wellenvektors für die Schwerteilchenbewegung im Eingangskanal. Das T-Matrixelement ist definiert als:

$$T_{fi} = \langle \chi_{E^+}^{\vec{a}} | \mathbf{V}_{\vec{\varepsilon}} | \chi_d^{\text{out}} \rangle. \quad (2.62)$$

Die übliche Vorgehensweise zur Bestimmung der T-Matrixelemente besteht darin, die Streuwelle χ_d^{out} nach Partialwellen zu entwickeln, die jeweils aus einem Produkt von Winkel- und Radialwellenfunktionen bestehen. Für die Kernwellenfunktion im Eingangskanal lässt sich daher der folgende Ansatz machen:

$$\chi_d^{\text{out}}(\vec{R}) = \sum_{JM} \bar{Y}_{JM}(\hat{\Omega}) Y_{JM}(\hat{R}) i^J F_J(R) R^{-1} \quad (2.63)$$

Hier bedeutet $\hat{\Omega}$ die Einfallsrichtung der Kerne bezüglich eines beliebig gewählten raumfesten Koordinatensystems (Laborsystem). Zusammen mit Gleichung (2.58) ist die radiale Wellenfunktion F_J für die Schwerteilchenbewegung im Eingangskanal folglich Lösung der folgenden radialen Schrödingergleichung mit einem lokalen komplexen Potential:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V^*(R) + \Delta(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} - E \right) F_J(R) = 0, \quad (2.64)$$

wobei μ die reduzierte Masse des Schwerteilchensystems ist. Eine der Gleichung (2.63) entsprechende Partialwellenentwicklung lässt sich auch für die Kernwellenfunktion des ionischen Ausgangskanals durchführen. Die zugehörige radiale Kernwellenfunktion F_{J^+} muss dann der radialen Schrödingergleichung für den Ausgangskanal

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V^+(R) + \frac{\hbar^2 J^+(J^+ + 1)}{2\mu R^2} - E^+ \right) F_{J^+}(R) = 0 \quad (2.65)$$

genügen. Als Randbedingung wird zusätzlich für beide Radialwellenfunktionen gefordert, dass sie energienormiert sind und sich asymptotisch wie

$$F_J(R) \propto \left(\frac{2\mu}{\pi \hbar^2 k} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\eta_J} \cdot \sin(kR - \frac{\pi}{2}J + \eta_J) \quad (2.66)$$

verhalten. Die Streuphasen η_J , die mit dem komplexen Eingangspotential verbunden sind, sind komplexe Größen, während die Phasenverschiebungen η_{J^+} im Falle des Ausgangspotentials reell

sind. Wichtig ist auch der Hinweis, dass in obiger Notation, die auf M. Movre und W. Meyer zurückgeht [MM97], der Phasenfaktor $e^{i\eta_l}$ als Teil der Radialwellenfunktion $F_J(R)$ behandelt wird.

Für die elektronische Kontinuumswellenfunktion wird angenommen, dass nur der Kanal eine Rolle spielt, der mit dem elektronischen Grundzustand Φ^+ des Kations verbunden ist. Für lineare Stoßkomplexe kann man dann die folgende Entwicklung vornehmen:

$$\phi_{\vec{\varepsilon}} = \hat{A}\Phi^+ \varphi_{\vec{\varepsilon}} = \hat{A}\Phi^+ \sum_{lm} \bar{Y}_{lm}(\hat{\omega}_{\hat{R}}) i^l \varphi_{\varepsilon lm}(\vec{r}_{\hat{R}}) \quad (2.67)$$

Der Operator \hat{A} sorgt dafür, dass das Produkt aus Φ^+ mit der Kontinuumswellenfunktion des emittierten Elektrons antisymmetrisch ist. Der Index \hat{R} in den Winkel- und räumlichen Koordinaten soll anzeigen, dass die Partialwellenentwicklung sich auf das molekülfeste Koordinatensystem bezieht, das heißt auf die Kernverbindungsachse mit dem Targetkern B im Zentrum. Die Quantenzahl l bezeichnet den Drehimpuls des aus dem Stoßkomplex emittierten Elektrons und $m = \Lambda^* - \Lambda^+$ die Projektionsquantenzahl. Da das Kontinuumsselektron sich in einem nicht-kugelsymmetrischen Potential bewegt, kann man seine Wellenfunktion noch allgemeiner entwickeln gemäß [MM97]:

$$\varphi_{\varepsilon lm}(\vec{r}_{\hat{R}}) = \sum_{l'} Y_{l'm}(\hat{r}_{\hat{R}}) f_{\varepsilon l'l}(r) r^{-1} \quad (2.68)$$

Als asymptotische Randbedingung für die Funktionen $f_{\varepsilon l'l}(r)$ verlangt man

$$f_{\varepsilon l'l}(r) \propto \delta_{l'l'} \frac{2m_e}{\pi \hbar^2 k_e} \cdot e^{i\eta_l} \cdot \sin(k_e r + k_e^{-1} \ln(2k_e r) - l\frac{\pi}{2} + \eta_l), \quad (2.69)$$

wobei für den Betrag des Wellenvektors

$$k_e = \frac{\sqrt{2m_e \varepsilon}}{\hbar} \quad (2.70)$$

gilt. Der komplexe Phasenfaktor in der Radialfunktion $f_{\varepsilon l'l}(r)$ resultiert zu einem Teil aus der Coulomb-Streuphase im Feld einer positiven Elementarladung bei B^+ und zu einem anderen Teil aus den atomaren Potentialen von A und B^+ , welche für die Anisotropie verantwortlich sind. Geht man mit Gleichung (2.67) in den Ausdruck (2.55), so erhält man für das elektronische Kopplungsmatrixelement:

$$V_{\vec{\varepsilon}}(\vec{R}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{\omega}_{\hat{R}}) i^{-l} V_{\varepsilon l}(R), \quad (2.71)$$

wobei die $V_{\varepsilon l}(R)$ die komplexen Partialwellenkomponenten des Kopplungsmatrixelements $V_{\vec{\varepsilon}}(\vec{R})$ sind, für welche

$$V_{\varepsilon l} = \langle \hat{A}\Phi^+ \varphi_{\varepsilon lm}(\vec{r}_{\hat{R}}) | \hat{H}_{el} | \phi_d \rangle \quad (2.72)$$

gilt. Für die totale Autoionisationsbreite erhält man dann mittels der Gleichungen (2.59) und (2.71) die folgende Gleichung:

$$\Gamma_{\varepsilon}(R) = 2\pi \sum_l |V_{\varepsilon l}(R)|^2 \quad (2.73)$$

Die partiellen Anteile $V_{\varepsilon l}$ können in einen engen Zusammenhang mit der sogenannten internen Winkelverteilung des emittierten Elektrons gebracht werden. Für einen vorgegebenen Kernabstand R lautet sie

$$P_{\text{int}}(\theta, R) = |\mathbf{V}_{\varepsilon v}|^2 = \left| \sum_l Y_{lm}(\theta, 0) i^{-l} V_l(R) \right|^2, \quad (2.74)$$

wobei θ als der Elektronenemissionswinkel im molekülfesten Koordinatensystem definiert ist. In der obigen Gleichung wurde auf den Index ε in $V_{\varepsilon l}(R)$ verzichtet, da die Elektronenenergie über die Resonanzbedingung (2.56) durch das Differenzpotential festgelegt ist.

Für Querschnittsberechnungen müssen nunmehr die elektronischen Kopplungselemente innerhalb der T-Matrix ausgewertet werden. Dazu ist es erforderlich, dass alle Winkel auf das Schwerpunktsystem (CM-System) der beiden Kerne bezogen werden. Insbesondere müssen die Winkelkoordinaten des emittierten Elektrons, die auf die molekülfeste Kernverbindungsachse bezogen sind, rotiert werden. Unter Verwendung einschlägiger Formeln zur Drehimpulsalgebra [Edm64] kann man damit einen Ausdruck für das T-Matrixelement herleiten [Bie78]. Unter der Annahme, dass das emittierte Elektron ein σ Elektron ($m = 0$) ist, kann man durch geschickte Wahl des Koordinatensystems und durch Integration von Gleichung (2.61) über alle Winkel der Schwerteilchenprodukte den doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt dafür erhalten, dass ein Elektron der Energie ε in den Raumwinkel $\hat{\omega}$ emittiert wird. Durch Transformation in eine für die Analyse und Interpretation von Winkelabhängigkeiten als zweckmäßig erwiesene Form ergibt sich [Mor78, HM79, MM97]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\hat{\omega} d\varepsilon} = g_i \frac{\pi^2}{k_i^2} \sum_L (2L+1) A_L(\varepsilon) P_L(\cos\theta), \quad (2.75)$$

wobei für $A_L(\varepsilon)$ gilt:

$$A_L(\varepsilon) = \sum_{J^+} \sum_{J_1 J_2} \sum_{l_1 l_2} (-1)^{J^+ + l_1 - l_2} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} \\ \times \left\{ \begin{matrix} J_1 & J^+ & l_1 \\ l_2 & L & J_2 \end{matrix} \right\} \bar{C}_{J^+ l_2 J_2} C_{J^+ l_1 J_1} \langle F_{J_2} | \bar{V}_{l_2} | F_{J^+} \rangle \langle F_{J^+} | V_{l_1} | F_{J_1} \rangle \quad (2.76)$$

mit

$$C_{J^+ l J} = i^{J^+ - J - l} (2J+1) \sqrt{2J^+ + 1} \begin{pmatrix} J^+ & l & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.77)$$

Daraus kann man den differentiellen Wirkungsquerschnitt ableiten, der die winkelintegrierte Energieverteilung der emittierten Elektronen beschreibt. Dieser beträgt:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = g_i \frac{4\pi^3}{k_i^2} \sum_{J^+ l J} (2J^+ + 1)(2J+1) \begin{pmatrix} J^+ & l & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 |\langle F_{J^+} | V_l | F_J \rangle|^2 \quad (2.78)$$

Um schließlich den totalen Ionisationsquerschnitt zu erhalten, muss Gleichung (2.78) über die Elektronenenergie ε integriert werden. Bezeichnet man mit $O_J(E_{\text{kin}})$ die Opazität, das heißt die Ionisationswahrscheinlichkeit für einen Stoß mit Drehimpulsquantenzahl J , dann erhält man für den totalen Ionisationsquerschnitt den Zusammenhang

$$\sigma_{\text{tot}}(E_{\text{kin}}) = g_i \frac{\pi}{k_i^2} \sum_J (2J + 1) O_J(E_{\text{kin}}). \quad (2.79)$$

In der quantenmechanischen Theorie wird die Opazität über die komplexe Streuphase im Eingangskanal $\eta_J(E_{\text{kin}})$ vermöge

$$O_J(E_{\text{kin}}) = 1 - \exp(-2i(\bar{\eta}_J(E_{\text{kin}}) - \eta_J(E_{\text{kin}}))) \quad (2.80)$$

definiert.

Im Zusammenhang mit den gerade vorgestellten Querschnitten muss noch präzisiert werden, dass man es im Falle von assoziativer Ionisation mit diskreten Endzuständen $E_{v^+J^+}$ des Moleküliions AB^+ zu tun hat. Die zugehörigen Elektronen mit den Energien $\varepsilon_{v^+J^+}$ werden aber experimentell in einem endlichen Energieintervall $\delta\varepsilon$ nachgewiesen, so dass man die Endzustände als (Quasi-)Kontinuum behandeln kann, indem man formal über $\delta\varepsilon$ integriert.

2.4.4 Weitere wichtige Näherungen

In den vorangehenden Abschnitten wurden die grundlegenden Konzepte der formalen quantenmechanischen Theorie zur Beschreibung von Penning- und assoziativer Ionisation herausgearbeitet. Die dabei angeführten Gleichungen zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten für diese Prozesse stellen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung sowie unter der Annahme, dass der Übergang zu einer lokalen Behandlung des Problems gerechtfertigt ist, „exakte“ Beschreibungen dar. Für eine vollständige Anwendung der Theorie auf ein autoionisierendes Stoßsystem, die in der Lage ist, Elektronenenergie- und -winkelverteilungen zu behandeln, ist es demnach erforderlich, neben den Potentialen $V^*(R)$ und $V^+(R)$ auch die partiellen Kopplungsmatrixelemente $V_l(R)$ zu kennen. Das Fehlen geeigneter *ab initio* Datensätze für die Potentialkurven und vor allem die mangelnde Kenntnis der individuellen Kopplungsmatrixelemente führte in der Vergangenheit häufig dazu, dass weitere Näherungen durchgeführt wurden. Beispielsweise ist es zur Bestimmung von totalen Ionisationsquerschnitten gemäß Ausdruck (2.79) ausreichend, wenn man über genaue Informationen zur totalen Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ verfügt.

In Anbetracht des unzureichenden Wissens über die vom Elektronendrehimpuls abhängigen partiellen Kopplungsmatrixelemente $V_l(R)$ haben A. P. Hickman und H. Morgner [HM76] eine Näherung vorgeschlagen, die seither häufig zur Analyse von experimentellen Elektronenenergiespektren verwendet wurde. Sie setzten voraus, dass die Elemente $V_l(E)$ in eine Funktion $\Gamma(R)^{\frac{1}{2}}$ und Funktionen $\alpha_l(R)$ faktorisieren. Von den Faktoren $\alpha_l(R)$ wird weiterhin angenommen, dass sie sich, verglichen mit den radialen Wellenfunktionen, nur schwach mit dem Kernabstand ändern. Für repulsive Stoßsysteme rühren Beiträge zu Integralen über diese Funktionen hauptsächlich von

ihrem Punkt stationärer Phase her und man kann die $\alpha_l(R)$ dann durch ihren Wert an dieser Stelle annähern.

Von R. J. Bieniek [Bie78] wurde zur einfacheren Berechnung von Elektronenenergieverteilungen eine weitere Näherung in die Theorie eingeführt, welche davon ausgeht, dass die Bedingung

$$\langle F_{J^+}^+ | V_l | F_J \rangle \cong \langle F_J^+ | V_l | F_J \rangle \quad (2.81)$$

näherungsweise erfüllt ist. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass diese Annahme jeglichen Drehimpulstransfer aus der theoretischen Beschreibung herausnimmt, da die Bedingung $\Delta J = J^+ - J = 0$ nur verträglich ist mit der Voraussetzung $l = 0$ einer isotropen Elektronenemission (s-Wellen-Näherung). Dies führt wegen $J^+ = J$ in Gleichung (2.78) nach Summation über J und unter Ausnutzung der Identität

$$\begin{pmatrix} J & J & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \quad (2.82)$$

zu folgender viel benutzten Gleichung:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = g_i \frac{2\pi^2}{k_i^2} \sum_J (2J+1) \left| \langle F_J^+ | \Gamma^{\frac{1}{2}} | F_J \rangle \right|^2 \quad (2.83)$$

Diese Formel für den energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitt hat zur Beschreibung von Penning- und assoziativer Ionisation bis heute weitverbreitete Anwendung gefunden. Diese Tatsache ist vor allem darauf zurückzuführen, dass ungeachtet der zugrundeliegenden Näherungen die wesentlichen Strukturen der Elektronenenergiespektren gut beschrieben werden können, vorausgesetzt man verfügt über genaue Potentiale $V^*(R)$ und $V^+(R)$ und verwendet geeignete Autoionisationsbreiten $\Gamma(R)$ in den Rechnungen. Andererseits lässt sich $\Gamma(R)$ auch recht gut durch semi-empirische Ansätze modellieren. Insbesondere für repulsive Penning-Systeme, für welche die obige Beschreibung (2.83) ursprünglich eingeführt wurde, ist die Funktion $\Gamma(R)$ genügend flexibel, um die experimentellen Elektronenenergiespektren mit einigem Erfolg zu modellieren [Nie81].

Aber auch für attraktive Stoßsysteme wurden Rechnungen auf Grundlage von Gleichung (2.83) durchgeführt, um die deutlich reichhaltigeren Strukturen im Elektronenenergiespektrum zu beschreiben. Der Vergleich wurde üblicherweise mit dem Elektronenenergiespektrum durchgeführt, welches sich aus den unter 90° zur Streuebene nachgewiesenen Elektronen ergibt. Der Grund für diese vereinfachte Beschreibung war die geläufige Annahme, dass für die attraktiven Stoßsysteme die Form des Elektronenenergiespektrums im wesentlichen winkelunabhängig ist, da infolge der Rotation des Stoßkomplexes die Kernverbindungsachse nicht mehr wohldefiniert sei, weil die Mittelung diese „verschmiere“ [RYH87, WRH88]. Detaillierte experimentelle Untersuchungen an attraktiven Stoßsystemen haben allerdings Winkeleffekte aufgezeigt [Mer89, Mer93] und diese Argumentation grundlegend relativiert. Man fand, dass in diesen Systemen die Anisotropie der molekülfesten internen Elektronenwinkelverteilung wegen der Anisotropie des autoionisierenden Stoßkomplexes für kleine J (Vorzugsrichtung der Kernverbindungsachse parallel zum Relativgeschwindigkeitsvektor zum Zeitpunkt der Autoionisation) im Elektronenenergiespektrum direkt

sichtbar ist. Dieser – an sich evidente – Aspekt wurde für AI-Systeme übersehen, bei denen man die Beiträge der kleinen J im Elektronenenergiespektrum deutlich sehen kann. Mithin führt der Drehimpulstransfer auf das emittiert Elektron dazu, dass sich die Elektronenenergie zu höheren bzw. niedrigeren Energie verschiebt. Dies hat seine Ursache letztendlich darin, dass sich die Punkte stationärer Phase unterscheiden, wenn man für die Integration verschiedene J^+ berücksichtigt, statt die Einschränkung auf $J^+ = J$ vorzunehmen [MM97]. Die Konsequenz ist, dass die „exakten“ winkelintegrierten Elektronenenergieverteilungen im allgemeinen etwas breiter und weniger deutlich strukturiert sind als diejenigen, die auf der Basis von Gleichung (2.83) berechnet werden. Dies erklärt auch, warum gute Übereinstimmungen zwischen den quantenmechanischen Rechnungen nach Ausdruck (2.83) und den unter 90° gemessenen Elektronenenergiespektren erzielt wurden, während dies beim Vergleich mit winkelintegrierten experimentellen Spektren weniger gut der Fall war. In der Tat scheint die Näherung $\Delta J = 0$ am besten für den Beobachtungswinkel $\theta \approx 90^\circ$ erfüllt zu sein. Allerdings haben Rechnungen im Rahmen dieser Näherung unter Modellierung von $\Gamma(R)$ zur Beschreibung des 90° -Elektronenenergiespektrums für das System $\text{He}^*(2^3\text{S})+\text{H}$ nicht den gewünschten Erfolg gebracht [WRH88]. Erst die vollständige *ab initio* Behandlung unter Einbeziehung des Drehimpulstransfers hat für dieses fundamentale System eine adäquate Beschreibung geliefert [Mer93, MM97].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Stoßsysteme $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ Elektronenenergiespektren unter einem festen Beobachtungswinkel gemessen. Der maximale Drehimpuls, welcher zwischen dem emittierten Elektron und dem Schwerteilchensystem ausgetauscht wird ($\propto \sqrt{\varepsilon}$), sollte auf Grund der geringen Elektronenenergie für diese Systeme entsprechend gering ausfallen. Für das Stoßsystem $\text{He}^*(^3\text{S}, ^1\text{S}) + \text{Hg}$ haben T. Ebding und A. Niehaus [EN74] eine isotrope Penning-Elektronen-Winkelverteilung gefunden. Man darf also annehmen, dass eine Modellierung der Elektronenenergiespektren dieser Systeme in der Näherung $\Delta J = 0$ durch Gleichung (2.83) ein befriedigendes Ergebnis liefern sollte.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau für die Messungen zu Penning- und assoziativer Ionisation

Im Zentrum dieser Arbeit standen experimentelle Untersuchungen zur Elektronenemission in niederenergetischen Stoßkomplexen. Im Labor in Kaiserslautern wurden Kreuzstrahlexperimente mit (zum Teil) zustandsselektierten metastabilen Edelgasatomen (Argon und Krypton) und Wasserstoff- bzw. Quecksilberatomen durchgeführt. Man kann zur experimentellen Charakterisierung der auftretenden Prozesse sowohl die gebildeten Elektronen als auch die Produkt-Ionen analysieren. Als geeignete Untersuchungsmethoden bieten sich somit die Elektronenspektrometrie beziehungsweise die Massenspektrometrie an. In diesem Kapitel werden die apparativen Aufbauten, welche im Rahmen der Messungen in Kaiserslautern eingesetzt wurden, beschrieben.

Zunächst wird auf die Gesamtanordnung der Atomstrahlapparatur eingegangen. Hier werden die wesentlichen Komponenten und deren Funktion kurz erläutert. Im Folgenden werden diese einzelnen Komponenten dann detailliert beschrieben: Als Erstes wird das System zur Erzeugung und Zustandsselektion des metastabilen Atomstrahls eingehend vorgestellt. Danach werden die für Test- und Kalibrations-Messungen unerlässlichen VUV-Photonenquellen beschrieben. Dann wird auf den Ofen zur Erzeugung des atomaren Quecksilbertargets sowie die Quelle zur Erzeugung des atomaren Wasserstofftargetts eingegangen. Bei der Vorstellung der Wasserstoffquelle werden besonders die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen erläutert. Schließlich werden die beiden Reaktionsräume für die Massenspektrometrie und die Elektronenspektrometrie erklärt. Schwerpunktmäßig werden hier die beiden Elektronenenergieanalysatoren, insbesondere das im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute Zylinder-Spektrometer, vorgestellt.

3.1 Die Gesamtanordnung

Die elektronenspektrometrischen Untersuchungen zu PI/AI wurden an einer ursprünglich von W. Bußert und T. Bregel zur hochauflösenden Elektronenspektrometrie aufgebauten Atomstrahlap-

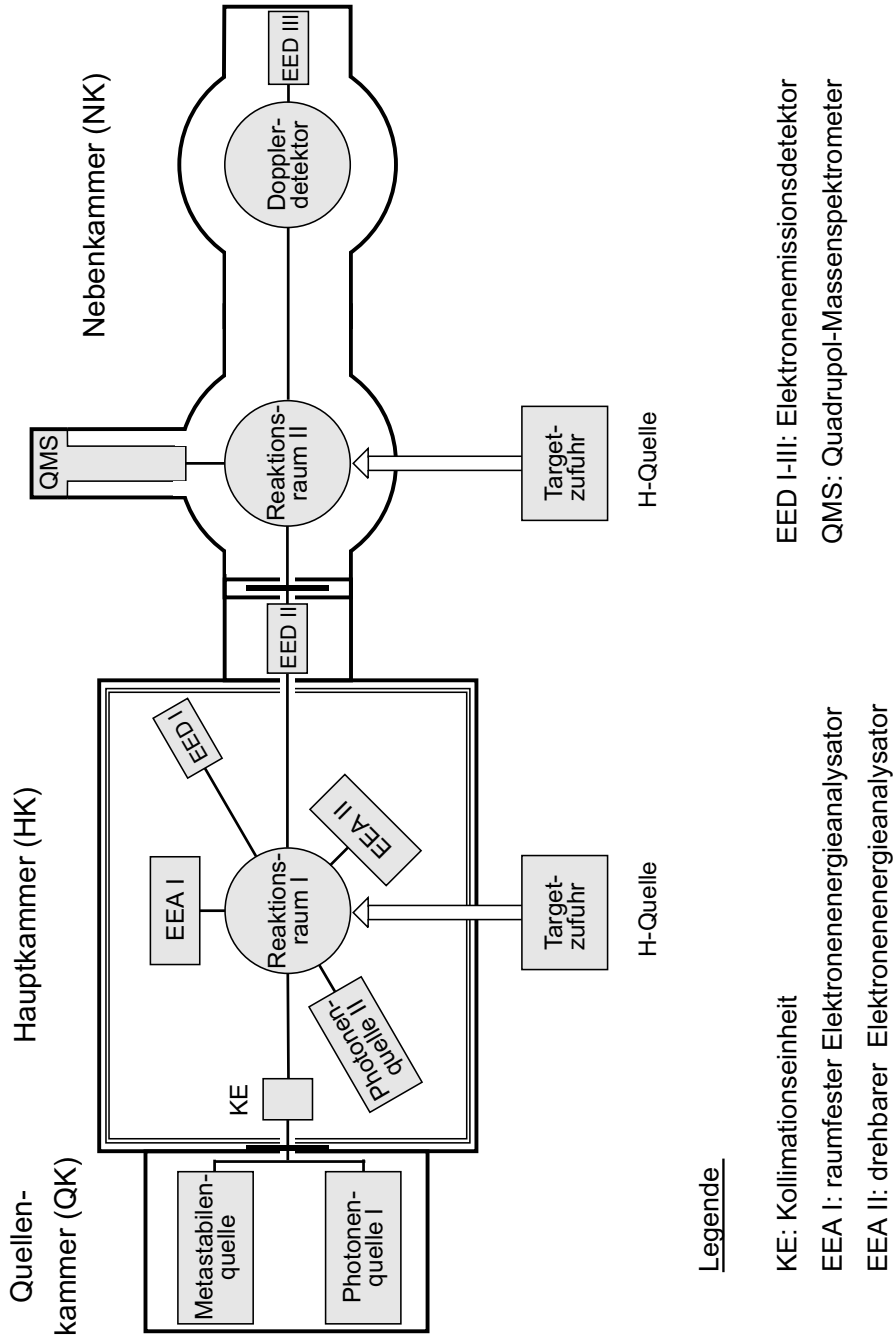


Abbildung 3.1: Schematische Übersicht der Atomstrahlapparatur zur massen- und elektronenspektrometrischen Untersuchung von Ionisationsprozessen in atomaren Stoßkomplexen.

paratur durchgeführt. W. Bußert untersuchte während seiner Dissertation die Zustands- und Polarisationsabhängigkeit von Stößen laserangeregter Neonatome mit Ar, Hg und H₂ [Buß84, BBA⁺85]. T. Bregel analysierte in seiner Diplomarbeit die Elektronen-Winkelverteilung verschiedener Rotationsübergänge bei der Photoionisation von H₂-Molekülen [Bre82, RBH83] und setzte dann im Rahmen seiner Dissertation die Messungen von W. Bußert für höher angeregte Ne-Zustände fort [Bre87]. T. Bregel konnte dabei erstmals in der Penning-Elektronenspektrometrie eine Energieauflösung von ca. 10 meV erzielen. K. Lang nutzte die Apparatur zwischenzeitlich für Experimente zur Laserkühlung [Lan89]. Danach wurde die Apparatur von A. Merz zum Studium der Energie- und Winkelverteilungen der in den Prozessen He* + H und He* + D [MRH92, Mer93, MRH⁺94b] bzw. Ne* + H [MRH94a] erzeugten Elektronen eingesetzt. T. Roth [Rot93] und M. Reicherts [Rei94] demonstrierten in ihren Diplomarbeiten die Zustandsselektion verschiedener metastabiler Edelgase mittels Diodenlasern. Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte T. Roth dann die assoziative Ionisation in Stößen zustandsselektierter metastabiler Edelgasatome (Ar, Kr und Xe) mit H und D [Rot98, HRRY98] mittels massen- sowie elektronenspektrometrischer Methoden. M. Reicherts setzte die Apparatur dann ein, um die Bildung schwach gebundener negativer Ionen in langsamen Stößen zustandsselektierter Ne^{**}(ns, J = 2) und Ne^{**}(nd, J = 4) Rydbergatome mit Calcium- und Strontiumatomen [Rei00] zu untersuchen.

In dieser Arbeit stehen die elektronenspektrometrischen Untersuchungen im Vordergrund. Da es aber für Testmessungen, beispielsweise zur Charakterisierung der Gasentladungsquelle zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff, von Vorteil war, die in den Prozessen erzeugten Produktionen zu untersuchen, wurden ebenfalls massenspektrometrische Untersuchungsmethoden eingesetzt. Die eingesetzte Atomstrahlapparatur ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt, Abbildung 3.2 zeigt zusätzlich eine Übersicht des Vakuumsystems.

Die Apparatur besteht aus drei getrennt bepumpten Hochvakuumkammern, welche jeweils durch ein Schiebeventil gegeneinander abtrennbar sind: der Quellenkammer (QK), der Hauptkammer (HK) und der Nebenkammer (NK). Die Quellenkammer enthält eine Metastabilen- bzw. Photonenquelle und wird mit einer Turbomolekularpumpe (TPU 500) der Firma Balzers bepumpt. Der erreichbare Enddruck liegt bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar¹. Über einen Skimmer ($\varnothing = 0.6$ mm) ist diese Kammer mit der Hauptkammer, welche für elektronenspektrometrische Untersuchungen genutzt wird, verbunden. Darin befindet sich eine Kollimationseinheit, die sich aus einer Blende ($\varnothing = 1.5$ mm), einem Ablenkcondensator zur Diskriminierung von Ladungsträgern (± 100 V), welche möglicherweise in der Metastabilenquelle oder VUV-Photonenquelle der Quellenkammer erzeugt werden, und einem großflächigen Abschirmblech zusammensetzt. Letzteres erfüllt die Aufgabe, die durch Oberflächenionisation entstehenden Elektronen aus dem Reaktionsraum fernzuhalten und ist unmittelbar in die μ -Metall-Abschirmung integriert. Um das Magnetfeld der Erde abzuschirmen, ist die gesamte Hauptkammer mit einer doppelwandigen μ -Metall-Abschirmung ausgestattet. Die magnetischen Restfelder sind kleiner als 1 mG [Rot98]. In der Hauptkammer befindet sich der Reaktionsraum I, welcher im Rahmen dieser Arbeit für den Einsatz einer zweiten Photonenquelle umgebaut wurde. Der Reaktionsraum I dient zum einen der Kollimation des metastabilen Atom-

¹Alle in dieser Arbeit angegebenen Drücke entsprechen, wenn nicht anders angegeben, den unkorrigierten Anzeigen des Ionisationsvakuummeters.

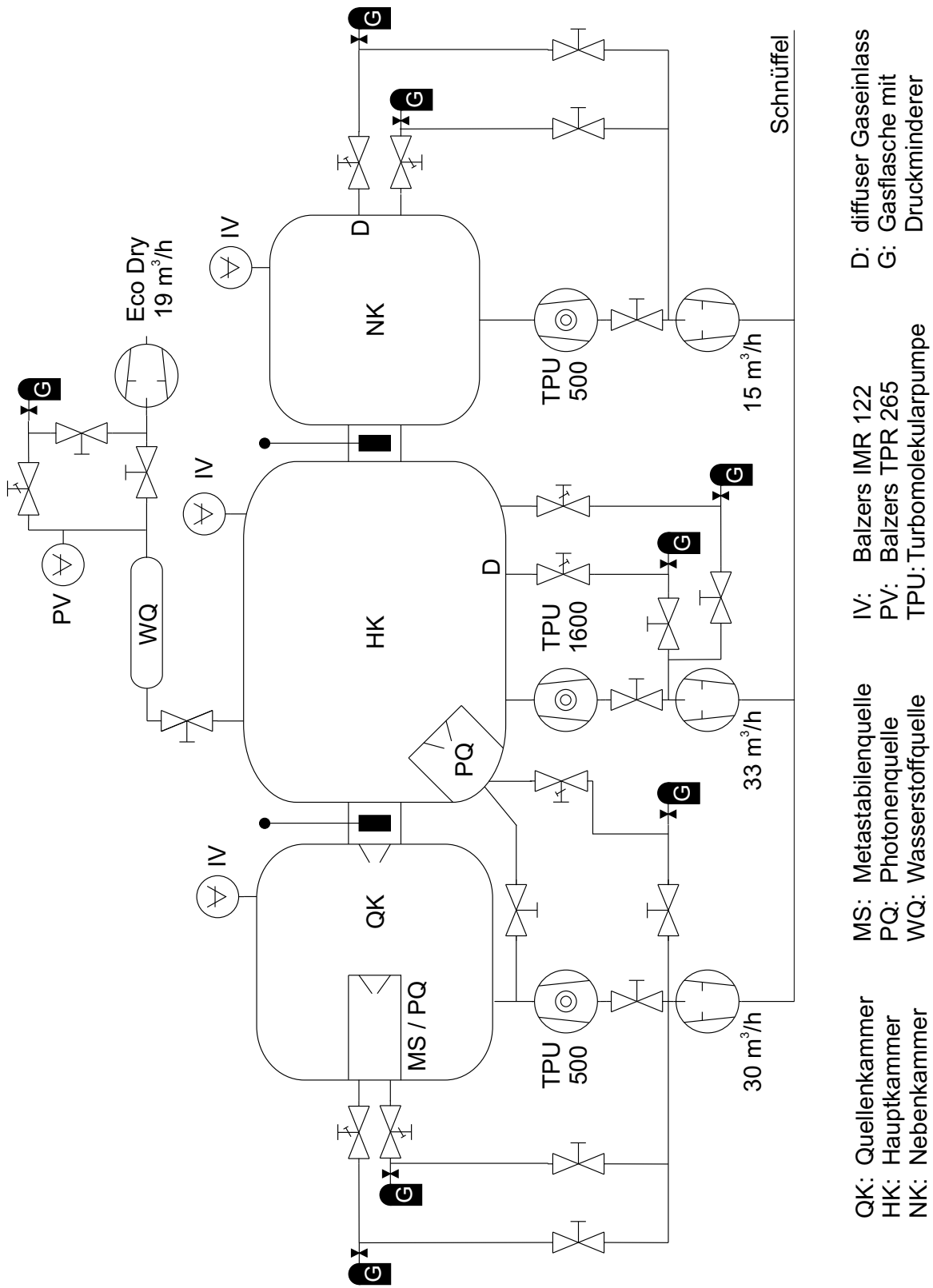


Abbildung 3.2: Schematische Übersicht des Vakuumsystems der Atomstrahlapparatur.

strahls bzw. der von den Photonenquellen I und II erzeugten Photonenstrahlen, und zum anderen zur Justage der Austrittsdüse der Quelle für atomaren Wasserstoff. Ferner fungiert er als Halterung für den raumfesten Elektronenenergieanalysator (EEA I), welcher Elektronen unter 90° zu der von den Richtungen des Metastabilen- und des Wasserstoffstrahls definierten Streuebene detektiert. Das im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute Elektronenspektrometer (EEA II) ist auf einem Drehkranz um das Streuzentrum rotierbar. Der genaue Aufbau des Reaktionsraums I wird in Abschnitt 3.7.1 beschrieben. Eine Turbomolekularpumpe (TPU 1600) der Firma Balzers evakuiert diesen Rezipienten bis zu einem Enddruck von typischerweise $2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Mittels eines Schiebeventils ist die Hauptkammer mit der Nebenkammer verbunden, in welcher sich der Reaktionsraum II befindet. Die Wasserstoffquelle ist alternativ an der Hauptkammer oder an der Nebenkammer einsetzbar. Auch in der Nebenkammer treffen sich der metastabile Atomstrahl und der Wasserstoff-Targetstrahl unter 90° . Ein Quadrupolmassenfilter wird zur Analyse der Produkt-Ionen eingesetzt. Der Aufbau ist so konzipiert, dass der Reaktionsraum II gleichzeitig Halterung für die Ionenoptik und den als Eintauchsystem gehaltene Massenfilter ist. Die Wasserstoffdüse wird ebenfalls am Reaktionsraum justiert. Ebenso wie die Quellenkammer wird auch die Nebenkammer durch eine Turbomolekularpumpe (TPU 500) der Firma Balzers evakuiert, wobei ein Enddruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden kann.

Zur Diagnostik der metastabilen Edelgasatome kann ein Dopplerdetektor eingesetzt werden, welcher am Ende der Nebenkammer montiert ist. Er arbeitet nach dem Prinzip der dopplerverschobenen laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) und dient zur genauen Messung der longitudinalen Geschwindigkeitsverteilung im Atomstrahl [Rot93]. Der Dopplerdetektor wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt. Als Monitore für die Metastabilen- bzw. die Photonenflüsse dienen drei Elektronenemissionsdetektoren (EED). EED I ist fest montiert, während EED II und EED III bei Bedarf in den Strahl geschwenkt werden können.

3.2 Präparation des Metastabilenstrahls

Zur Präparation eines metastabilen Edelgas-Atomstrahls sind verschiedene Schritte erforderlich. Zunächst muss man eine zuverlässige Technik verwenden, um Atomstrahlen mit metastabilen Zuständen zu erzeugen. Relevant ist dann die Charakterisierung des metastabilen Atomstrahls hinsichtlich Strahlkomposition, Metastabilenfluss und Geschwindigkeitsverteilung. Desweiteren ist die Zustandselektion von großer Bedeutung. Sie ist immer dann nötig, wenn man am Studium von Stoßprozessen unter Beteiligung genau eines metastabilen Zustandes interessiert ist.

3.2.1 Die Metastabilenquelle

Es existieren eine ganze Reihe von Methoden zur Erzeugung von metastabilen Atomstrahlen. Einen Überblick hierzu gibt die Arbeit von T. J. Gay [Gay96]. Eine Möglichkeit der Erzeugung eines Metastabilenstrahls ist die Nutzung von Elektronenstoßanregung eines effusiven Gasstrahls

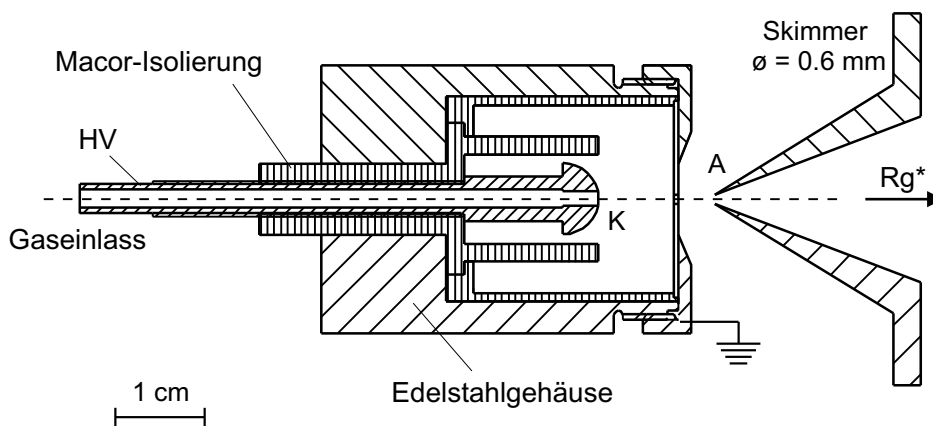


Abbildung 3.3: Schnitt durch die Gasentladungsquelle zur Erzeugung metastabiler Edelgasatome. Die Entladung brennt aus der Quellenöffnung heraus auf den Skimmer, der sich im Abstand von ca. 4 mm vom Quellendeckel befindet. Die massive, pilzförmige Edelstahlkathode dient gleichzeitig als Gaseinlass.

(oder eines Düsenstrahls). Zwei sehr gebräuchliche Verfahren sind dabei herauszustellen: Einerseits können metastabile Zustände dadurch bevölkert werden, daß man Grundzustandsatome eines Gasstrahls unter Verwendung eines Elektronenstrahls durch Elektronenstoß anregt [FSSZ88]. Basierend auf diesem Prinzip wurden Quellen von B. Brutschy und H. Haberland [BH77] sowie von S. Siska und Mitarbeitern [MGJS78] eingesetzt. Andererseits besteht die Möglichkeit, metastabile Zustände in einer Gasentladung zu erzeugen, wie es beispielsweise von H. C. W. Beijerinck und Mitarbeitern [VBV82, VBvM⁺84], G. Baum und Mitarbeitern [BRS88] sowie von B. G. Brunetti und F. Vecchiocattivi (Mikrowellenentladung) [BV93] beschrieben wurde.

Die Anregung eines neutralen Gasstrahls mit einem Elektronenstrahl hat den Vorteil, dass man die Geschwindigkeitsverteilung des metastabilen Atomstrahls durch Anpassung der Düsenparameter, vor allem der Temperatur, gezielt variieren kann. Bei Verwendung eines Überschall-Düsenstrahls konnten auf diese Art sehr schmale Geschwindigkeitsverteilungen erreicht werden. In der Literatur wird von Werten bis hinab zu $\Delta v/\bar{v} \approx 3\%$ berichtet [Gay96]. Im Vergleich dazu ist die Geschwindigkeitsverteilung eines mit einer Gasentladungsquelle erzeugten Atomstrahls nur in engen Grenzen variierbar. Die Temperatur der Entladung und die Expansionsbedingungen des Gases sind hierbei bestimmende Parameter. Im Plasma einer elektrischen Entladung spielen für die Bevölkering metastabiler Zustände unterschiedliche Elementarprozesse eine Rolle. Involviert sind Elektronenstoßanregung, Stöße zwischen Atomen und Ionen sowie Rekombination zwischen Elektronen und Ionen. Zusätzlich werden im Plasma Photonen erzeugt, die man gegebenenfalls für Photoionisationsexperimente nutzen kann. Es hat sich herausgestellt, dass Gasentladungsquellen recht hohe Metastabilenflüsse liefern, wenn man die Austrittsdüse aus nichtleitendem Material anfertigt. Bei L. D. Schearer und Mitarbeitern [FPS80] und bei K. Ohno und Mitarbeitern [OTM91] hat sich beispielsweise Bornitrid als geeignetes Düsenmaterial durchgesetzt. Es wird von typischen Metastabilenflüssen für den Betrieb der Quelle mit Neon von $j_{\text{Ne}^*} = 3.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ [BFGS92] bzw. mit Helium von $j_{\text{He}^*} = 8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ berichtet und kurzfristig konnte bis zu $j_{\text{He}^*} =$

Rg*	Anregungsenergie ^a [eV]	\bar{v}_{Rg^*} [m/s]	j_{Rg^*} [10 ¹⁴ s ⁻¹ sr ⁻¹]	Flussverhältnis ^d
He*(2s ³ S ₁ ; ¹ S ₀)	19.8196; 20.6158	2000 ^b	26.6 ± 5.3 ^b	5.9(6) ^b
Ne*(3s ³ P ₂ ; ³ P ₀)	16.6191; 16.7154	900 ^b	11.0 ± 2.8 ^b	5.2(2) ^b
Ar*(4s ³ P ₂ ; ³ P ₀)	11.5484; 11.7232	640 ^b	6.0 ± 1.5 ^b	6.8(3) ^b
Kr*(5s ³ P ₂ ; ³ P ₀)	9.9152; 10.5624	440 ^b	4.3 ± 2.2 ^b ; 0.33 ± 0.18 ^b	13(1) ^b
Xe*(6s ³ P ₂ ; ³ P ₀)	8.3153; 9.4472	349 ^c	2.5 ± 0.5 ^c ; 0.040 ± 0.008 ^c	60(3) ^c

^a [Hot96] und darin enthaltene Referenzen, ^b [WHRH98], ^c [Rot98]

^d He*: ³S₁/¹S₀ (j_1/j_0); Ne*, Ar*, Kr*, Xe*: ³P₂/³P₀ (j_2/j_0)

Tabelle 3.1: Wichtige Eigenschaften der metastabilen Edelgasatome.

1.8·10¹⁵ s⁻¹sr⁻¹ bei entsprechend höheren Entladungsströmen [OTM91] erreicht werden.

Abbildung 3.3 zeigt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Metastabilenquelle. Sie funktioniert auf der Grundlage einer Gasentladung. Diese wird durch einen Hochspannungspuls gezündet, danach stellt sich die Entladungsspannung dem vorgegebenen Entladungsstrom entsprechend ein. Die ursprüngliche Konzeption der Quelle geht auf Arbeiten von J. Lorenzen [Lor81], K. Treibel [Tre82] und dem ehemaligen Techniker unserer Arbeitsgruppe G. Just zurück. Sie besteht aus einem zylinderförmigen Edelstahlgehäuse, dessen Hohlraum vollständig mit der isolierenden Glaskeramik MacorTM (Corning) ausgekleidet ist. In der früheren Version wurde die Austrittsöffnung der Quelle von der Öffnung im Edelstahldeckel bestimmt, was dazu führte, dass die Entladung zwischen Kathode und dem geerdeten Deckel brannte. In der Folge wurde die Quelle im Rahmen der Dissertation von A. Merz [Mer93] sowie in der Diplomarbeit von Y. Kemp [Kem94] weiterentwickelt. In Anlehnung an andere Arbeiten [OTM91, FPS80, BRS88] veränderte A. Merz den Bereich der Austrittsöffnung. Er vergrößerte die Öffnung im Metalldeckel, so dass jetzt die Macorscheibe, die den Deckelbereich isoliert, das Austrittsloch der Quelle definiert. Diese Veränderung führte dazu, dass die Entladung nun zwischen der Kathode und dem Skimmer brennt und erbrachte eine signifikante Steigerung des Metastabilenflusses auf $j_{He^*} = 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ [Mer93].

Der Abstand zwischen Macordeckel und Skimmer ($\varnothing = 0.6 \text{ mm}$) beträgt ca. 4 mm. Die Öffnung des Metalldeckels hat einen Durchmesser von $\varnothing = 8 \text{ mm}$, während die Öffnung im Macordeckel einen Durchmesser von $\varnothing = 0.4 \text{ mm}$ hat. In dieser Arbeit kam eine massive pilzförmige hochwärmefeste Edelstahlkathode (Werkstoff: 1.4841) zum Einsatz, deren Kopf in Atomstrahlrichtung mit dem ihn umgebenden inneren Macorzylinder abschließt. Dieser Aufbau hat sich vor dem Hintergrund des Betriebs mit schweren Edelgasen aufgrund deutlich längerer erreichbarer Betriebszeiten der Quelle gegenüber den früher benutzten Kathodengeometrien und -materialien [Kem94, Kau96] durchgesetzt. Im üblichen Betriebsmodus liegt die Kathode auf einem Potential von ca. -280 V (Argon) gegenüber dem geerdeten Quellendeckel bei einem geregelten Entladungsstrom von 10 mA (Vorwiderstand 50 kΩ). Der diffuse Untergrundgasdruck in der Quellenkammer beträgt typischerweise $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. Die so betriebene Quelle liefert einen zweikomponentigen

Strahl metastabiler Edelgasatome $Rg^*(^3P_2, ^3P_0)$, dessen Fluss für Ar^* , Kr^* und Xe^* im Bereich von $j_{Rg^*} = (2 - 6) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ liegt. Der Fluss j_{Rg^*} der metastabilen Atome ergibt sich aus der Beziehung

$$j_{Rg^*} = \frac{I_{FC}}{e \cdot \gamma_{Rg^*} \cdot \Omega}, \quad (3.1)$$

wobei I_{FC} der mit dem Elektronenemissionsdetektor (Faraday-Cup) gemessene Verluststrom ist (abzüglich des Photonenanteils). e ist die Elementarladung, γ_{Rg^*} ist der relevante Elektronenauslösekoefizient [Hot96] und Ω ist der relevante, von der Quelle eingesehene Raumwinkel. Aus dem Fluss ergibt sich die Dichte n_{Rg^*} der metastabilen Atome im Streuzentrum nach

$$n_{Rg^*} = \frac{j_{Rg^*} \cdot \Omega}{\bar{v}_{Rg^*} \cdot A}, \quad (3.2)$$

hierbei bezeichnet A die für den Metastabilenstrahl maßgebliche Querschnittsfläche im Bereich des Reaktionszentrums und \bar{v}_{Rg^*} ist die mittlere (longitudinale) Geschwindigkeit des Atomstrahls.

In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht der für die beschriebene Quelle charakteristischen Größen aller Edelgas-Metastabilen, wie mittlere Strahlgeschwindigkeit, Metastabilenfluss und Metastabilenverhältniss, aufgelistet.

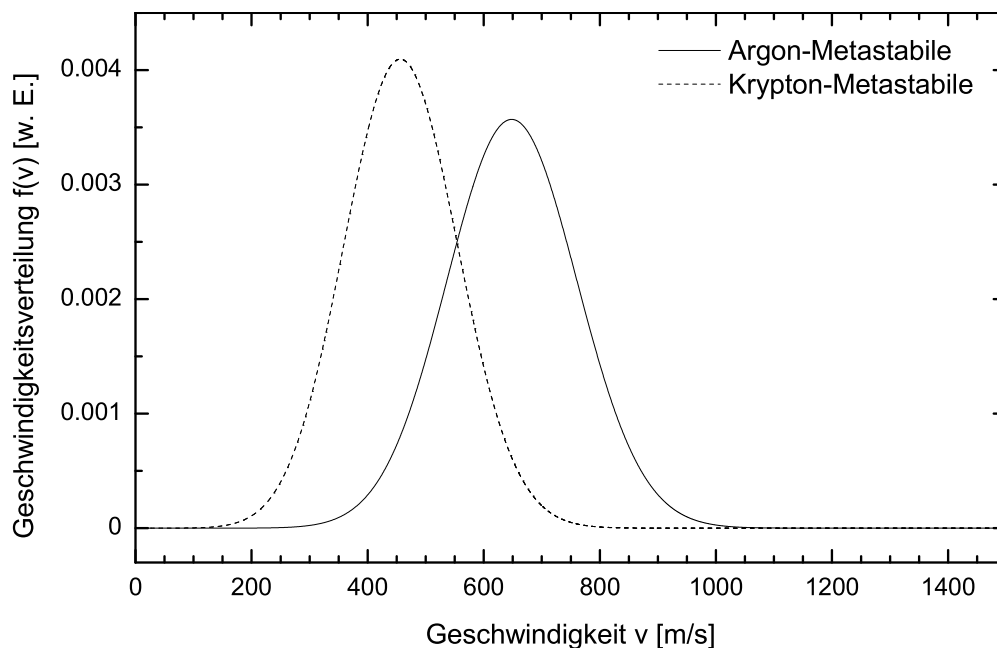


Abbildung 3.4: Mittels Gl. (3.3) und den in Tabelle 3.2 angegebenen Parametern berechnete Geschwindigkeitsverteilungen für den Argon- und den Krypton-Metastabilenstrahl.

3.2.1.1 Geschwindigkeitsverteilung der Metastabilen

Die Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ der metastabilen Atome parallel zur Ausbreitungsrichtung hat Überschallcharakter und kann gemäß [Hab76] mit dem „Modell der virtuellen Quelle“ beschrieben werden. Für die normierte Dichte-Verteilungsfunktion von Überschall-Düsenstrahlen gilt dann:

$$f(v) = K \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m}{2kT_{\parallel}}(v - u)^2\right) \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet m die Masse der Atome, k die Boltzmannkonstante und T_{\parallel} die charakteristische (longitudinale) Düsenstrahltemperatur. Der Parameter u wird als Strahlgeschwindigkeit bezeichnet. Die Normierungskonstante K ist durch

$$K = \frac{\sqrt{\frac{m}{2\pi kT_{\parallel}}}}{\frac{kT_{\parallel}}{m} + u^2} \quad (3.4)$$

gegeben. Die Größe

$$S = \frac{u}{v_{\parallel}} = \frac{u}{\sqrt{\frac{2kT_{\parallel}}{m}}} \quad (3.5)$$

heißt Speed-Ratio und ist eine Maßzahl für die Stärke des Düsenstrahlcharakters. Mit steigendem S nimmt die Breite der Verteilung ab. Die Geschwindigkeitsverteilungen metastabiler Edelgasatome wurden durch Flugzeitmessungen und Laser-Dopplermethoden gemessen und obige Verteilungsfunktion bestätigt [Tre82, KRH89, Rot93, Rei94, Ste97].

Zahlreiche Messungen von Geschwindigkeitsverteilungen der im Rahmen dieser Arbeit benutzten Metastabilenquelle haben gezeigt, dass die Verteilung bei gleichen Bedingungen in der Entladungsquelle, wie z.B. Quellendruck, reproduzierbar ist [Rot93, Kem94, Rei94, Ste97, Rei00]. In Tabelle 3.2 sind die sich bei typischen Betriebsparametern der Metastabilenquelle ergebenden Parameter zur Beschreibung der in dieser Arbeit relevanten Metastabilenstrahlen zusammengefaßt. Eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung vom metastabilen Zustand wurde nicht festgestellt [Rot93, Rot98]. In Abbildung 3.4 sind die mit diesen Parametern mittels Gleichung (3.3) berechneten Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen für die metastabilen Atome $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2, ^3\text{P}_0)$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2, ^3\text{P}_0)$ dargestellt. Diese Verteilungen wurden zur Berechnung der Stoßenergieverteilungen, welche zur Berechnung der Elektronenenergiespektren gebraucht wurden, benutzt (siehe Anhang C).

	m [amu]	u [m/s]	T_{\parallel} [K]	$S=u/v_{\parallel}$
$\text{Ar}^*(^3\text{P}_2, ^3\text{P}_0)$	40	607	64	3.7
$\text{Kr}^*(^3\text{P}_2, ^3\text{P}_0)$	84	410	106	2.8

Tabelle 3.2: Parameter der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion (3.3) für die metastabilen Atome $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2, ^3\text{P}_0)$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2, ^3\text{P}_0)$ [Rot93, Rei00].

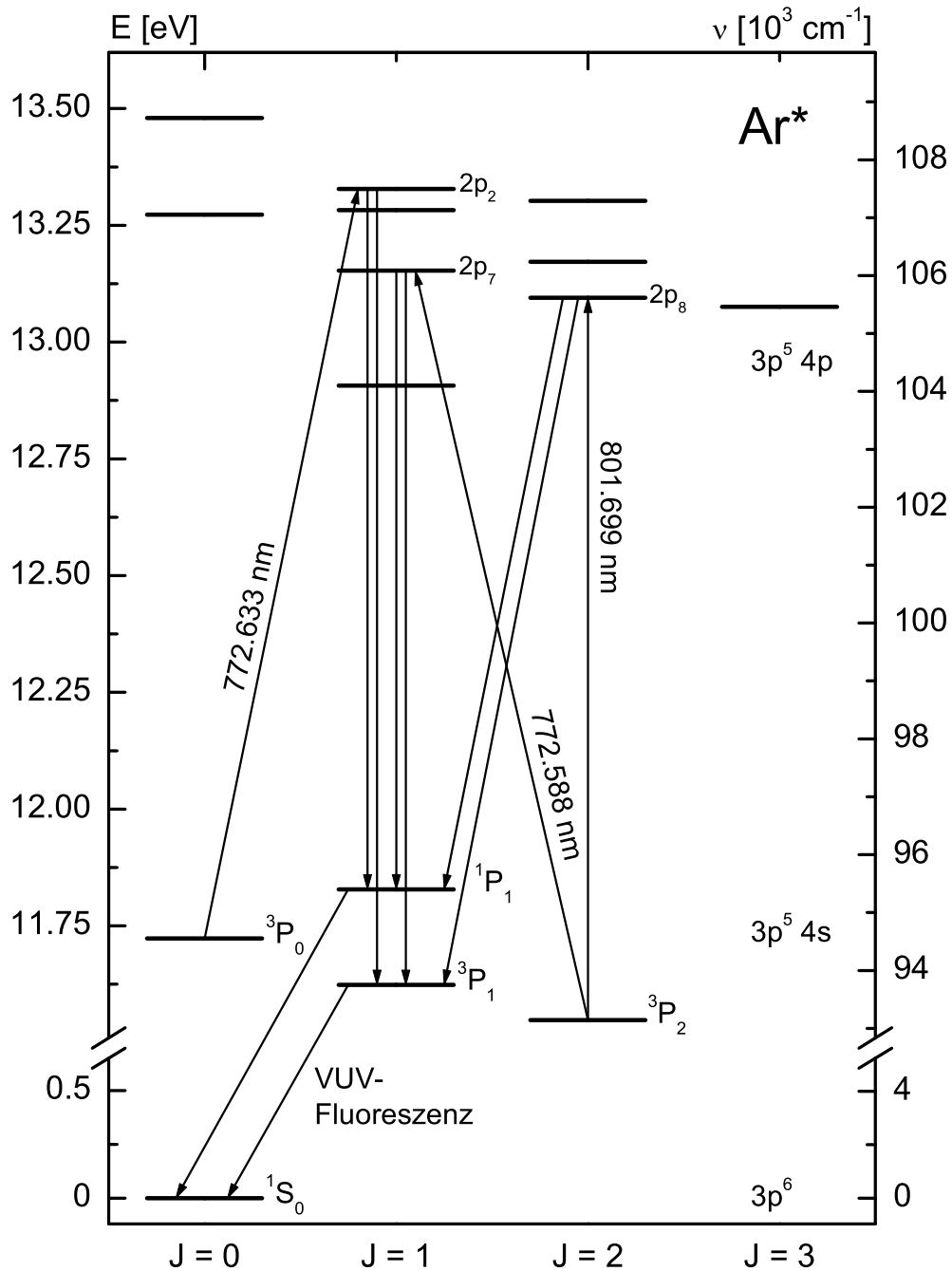


Abbildung 3.5: Termschema von Argon. Mittels Anregung von Übergängen zwischen der $3p^5 4s$ - und der $3p^5 4p$ -Konfiguration kann einer der metastabilen Zustände $\text{Ar}^*(^3P_0)$ oder $\text{Ar}^*(^3P_2)$ selektiv entvölkert werden: Die mit dem Diodenlaser optisch bevölkerten $3p^5 4p$ -Niveaus können in die $\text{Ar}^*(^1P_1, ^3P_1)$ - Niveaus zerfallen, welche dann unter Aussendung von VUV-Photonen in den Grundzustand $1S_0$ übergehen können (siehe Text für Details).

3.2.1.2 Funktionsweise des Elektronenemissionsdetektors

Das Funktionsprinzip des Elektronenemissionsdetektors besteht darin, dass angeregte Teilchen – in unserem Falle metastabile Edelgasatome – oder hochenergetische Photonen bei Auftreffen auf eine spezielle Oberfläche Elektronen auslösen, welche durch eine angelegte positive Spannung auf die Becherwände eines Faraday-Cups abgezogen werden. Dieser Elektronenverluststrom aus der Oberfläche wird mit einem hochempfindlichen Amperemeter (Keithley 610C) gemessen. Kennt man den spezifischen Elektronenauslösekoeffizienten γ der Oberfläche, der im allgemeinen sowohl teilchen- als auch energieabhängig ist, so kann man unter Verwendung von Gleichung (3.1) vom gemessenen Strom direkt auf die pro Zeiteinheit einfallenden Teilchen schließen. Die Zustandsselektion des Metastabilenstrahls durch Laseranregung, welche zu einer Abnahme des Metastabilenflusses führt, kann man direkt an der Abnahme des Elektronenverluststroms beobachten [Rei94, Ste97]. Elektronenauslösekoeffizienten wurden von S. Schohl und Mitarbeitern [SKK⁺91] an unterschiedlichen Oberflächen und für verschiedene metastabile Edelgasatome gemessen. Einen Überblick über die relevanten physikalischen Mechanismen, die zur Elektronenemission aus Oberflächen führen, sowie eine aktuelle Zusammenstellung der Elektronenauslösekoeffizienten findet man bei [Hot96]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Messapparatur drei Elektronenemissionsdetektoren eingesetzt (siehe Abbildung 3.1). In allen Fällen kam eine graphitierte Edelstahloberfläche zum Einsatz (Kontakt Chemie, Graphit 33). Deren Elektronenauslösekoeffizienten γ nehmen für die in dieser Arbeit benutzten metastabilen Edelgasatome unterschiedliche Werte an. So ist beispielsweise $\gamma_{\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)} \approx 0.20(2)$ und $\gamma_{\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)} \approx 0.12(2)$ [Hot96].

3.2.2 Zustandsselektion mit Hilfe von Diodenlasern

Zur selektiven Entvölkerung einzelner metastabiler Zustände kommen Diodenlaser zum Einsatz. Von den Herstellern werden single-mode Laserdioden im Wellenlängenbereich von 750 – 850 nm und mit Leistungen bis zu 100 mW angeboten. Der Bereich des nahen Infrarots ist für unsere Zwecke von besonderem Interesse. Einige Übergänge, welche man von den metastabilen Zuständen $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_0)$ und $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_2)$ aus durch Laseranregung pumpen kann, fallen in diesen Wellenlängenbereich. Typischerweise basieren die Laserdioden auf dem ternären Halbleiter GaAlAs. Die Dioden arbeiten im cw-Betrieb und haben Lebensdauern von bis zu 10^5 Stunden. Diese Eigenschaften und der relativ niedrige Preis einer Laserdioden-Lichtquelle haben in zunehmendem Maße ihren Einsatz für verschiedene Zwecke, unter anderem in der Spektroskopie [WW86, VON88] und Analytik [Man87], zur Folge. Einen guten Überblick zur Verwendung von Diodenlasern in der Atomphysik bietet der Artikel von C. E. Wieman und L. Hollberg [WH91].

Es hat sich herausgestellt, dass eine Zustandsselektion mit Hilfe von Diodenlasern mit relativ geringem Aufwand zu realisieren ist. Die zugrundeliegende Idee der selektiven optischen Entvölkerung metastabiler Edelgasatome ist in Abbildung 3.5 anhand des für diese Arbeit relevanten Beispiels von Argon illustriert. Analoge Überlegungen könne auch für die anderen Edelgase Ne, Kr und Xe angestellt werden. Zu der Abbildung sollte angemerkt werden, dass die Niveaus der

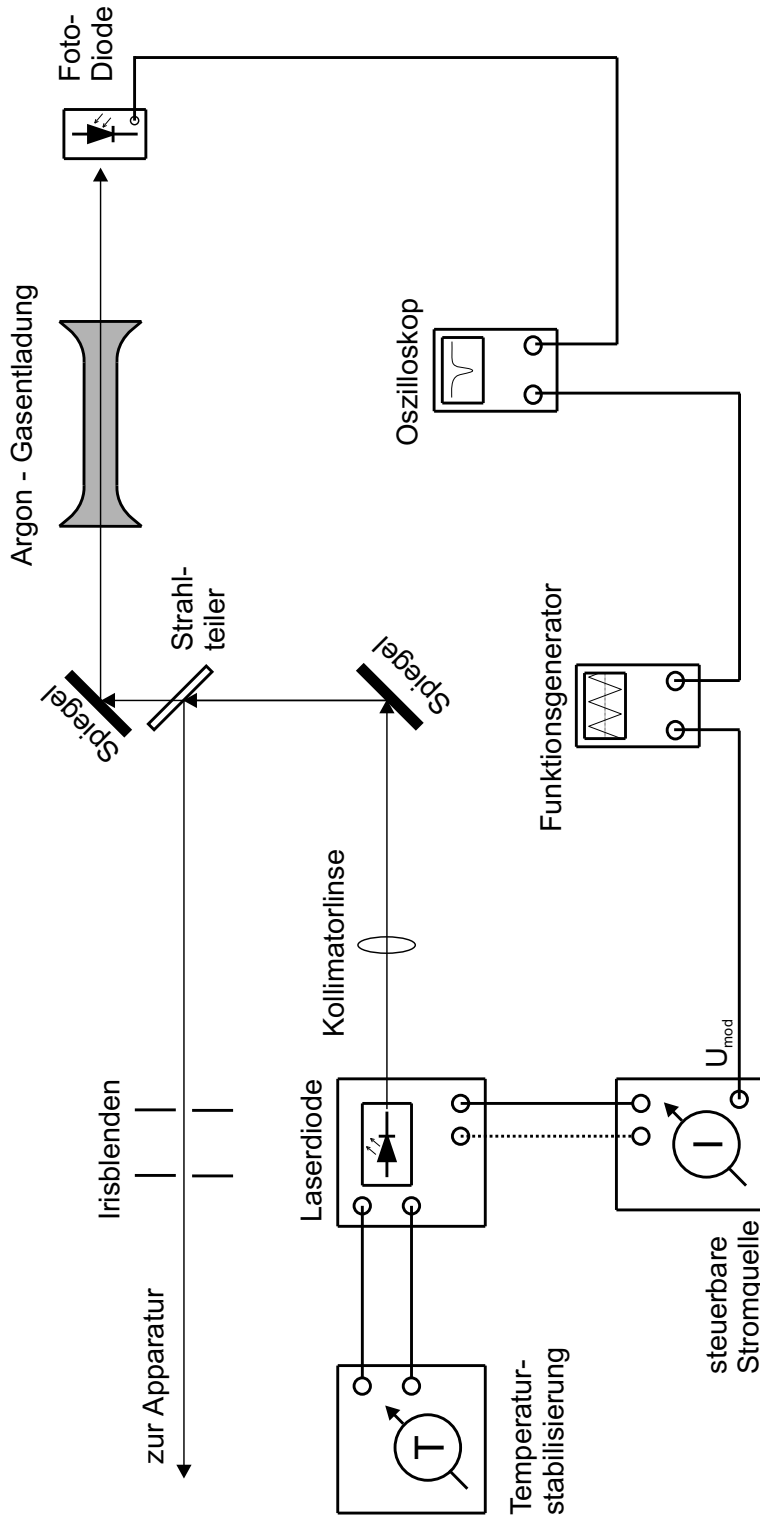


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Diodenlasersystems zur selektiven Entvölkerung metastabiler $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0})$ -Atome aus dem Metastabilenstrahl. Mittels eines Funktionsgenerators wird der Injektionsstrom der Laserdiode moduliert und damit die Frequenz des emittierten Laserlichts mit einer Modulationstiefe von etwa 10 GHz um die Absorption des gewählten Entvölkerungstransitionsübergangs mit einer Wiederholrate von etwa 15 kHz variiert. Das Absorptionssignal einer HF-Gasentladung dient als Referenz. Der Laserstrahl wird antiparallel zum Metastabilenstrahl in die Apparatur eingekoppelt.

	λ_{vac} [nm]	Übergang	f [%]	V
$\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_0)$	772.633	$4s\ ^3\text{P}_0 \rightarrow 4p\ 2p_2, J=1$	27.16	2.01
$\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_2)$	772.588	$4s\ ^3\text{P}_2 \rightarrow 4p\ 2p_7, J=1$	8.53	5.50
$\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_2)$	801.699	$4s\ ^3\text{P}_2 \rightarrow 4p\ 2p_8, J=2$	0	2.48

Tabelle 3.3: Geeignete Übergänge zur selektiven Entvölkerung metastabiler Argon-Zustände. Die Vakuum-Wellenlängen λ_{vac} sind [Moo71] und die zur Berechnung der Umpumpfaktoren f herangezogenen Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission sind [WBD⁺89] entnommen.

$3p^5 4s$ -Konfiguration in LS -Kopplung bezeichnet sind, wohingegen für die Niveaus der $3p^5 4p$ -Konfiguration die Paschen-Notation verwendet wird.

Die Entvölkerung des metastabilen $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Niveaus kann ausschließlich mit einem Übergang der Art $\Delta J = +1$ erfolgen (Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge: $\Delta J = 0, \pm 1$ außer $J = 0 \rightarrow J = 0$). Die so mit einer Wellenlänge von 772.663 nm in den $\text{Ar}^*(3p^5 4p\ 2p_2)$ -Zustand angeregten Atome können dann in tiefer liegende $\text{Ar}^*(3p^5 4s)$ -Niveaus zerfallen. Je nach Zerfallswahrscheinlichkeit, die von den entsprechenden Einsteinkoeffizienten bestimmt wird, fällt ein Teil in den metastabilen Ausgangszustand $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ zurück, während ein anderer Teil über die $^3,^1\text{P}_1$ -Niveaus unter Aussendung von VUV-Fluoreszenzphotonen in den Grundzustand $^1\text{S}_0$ zerfällt. Für einen weiteren Teil besteht die Möglichkeit, in den anderen metastabilen Zustand $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ überzugehen, das heißt beim Entvölkern des $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Zustandes wird stets die Besetzung des $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Niveaus erhöht. Diese „Umpumpübergänge“ sind in Abbildung 3.5 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Zur näheren Charakterisierung des Umpump-Prozesses von $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ nach $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ oder umgekehrt führt man eine Größe ein, die mit Umpumpfaktor f (oder „Conversion Factor“) bezeichnet wird [HLZ81]. Dieser ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit in das andere metastabile Niveau zu der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten in die Niveaus $^3\text{P}_1$, $^1\text{P}_1$ und das metastabile Endniveau $^3\text{P}_2$ bzw. $^3\text{P}_0$, in welches umgepumpt wird. Durch die entsprechenden Einsteinkoeffizienten ausgedrückt ist der Umpumpfaktor also durch

$$f_{i \rightarrow m} = \frac{A_{km}}{\sum_{j \neq i} A_{kj}} \quad (3.6)$$

gegeben, wobei der Index m für das metastabile Niveau steht, in das Population umgepumpt wird, und i sich auf das metastabile Ausgangsniveau bezieht, welches entvölkert wird.

Bei der Entvölkerung des metastabilen $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Zustandes gibt es zwei verschiedene Anregungsmöglichkeiten, die mit den Auswahlregeln verträglich sind. Eine Anregung mit $\Delta J = -1$ führt z.B. in das $\text{Ar}^*(3p^5 4p\ 2p_7)$ -Niveau, welches bei Zerfall zu einer Zunahme der Besetzung des $^3\text{P}_0$ -Niveaus führen kann. Eine andere Anregung ist mit $\Delta J = 0$ möglich. Hier erfolgt der Zerfall des oberen Niveaus $3p^5 4p\ 2p_8$ ausschließlich in die $^3,^1\text{P}_1$ -Niveaus mit weiterem Zerfall in den Grundzustand oder zurück in das metastabile $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Niveau. Bei der Entvölkerung des

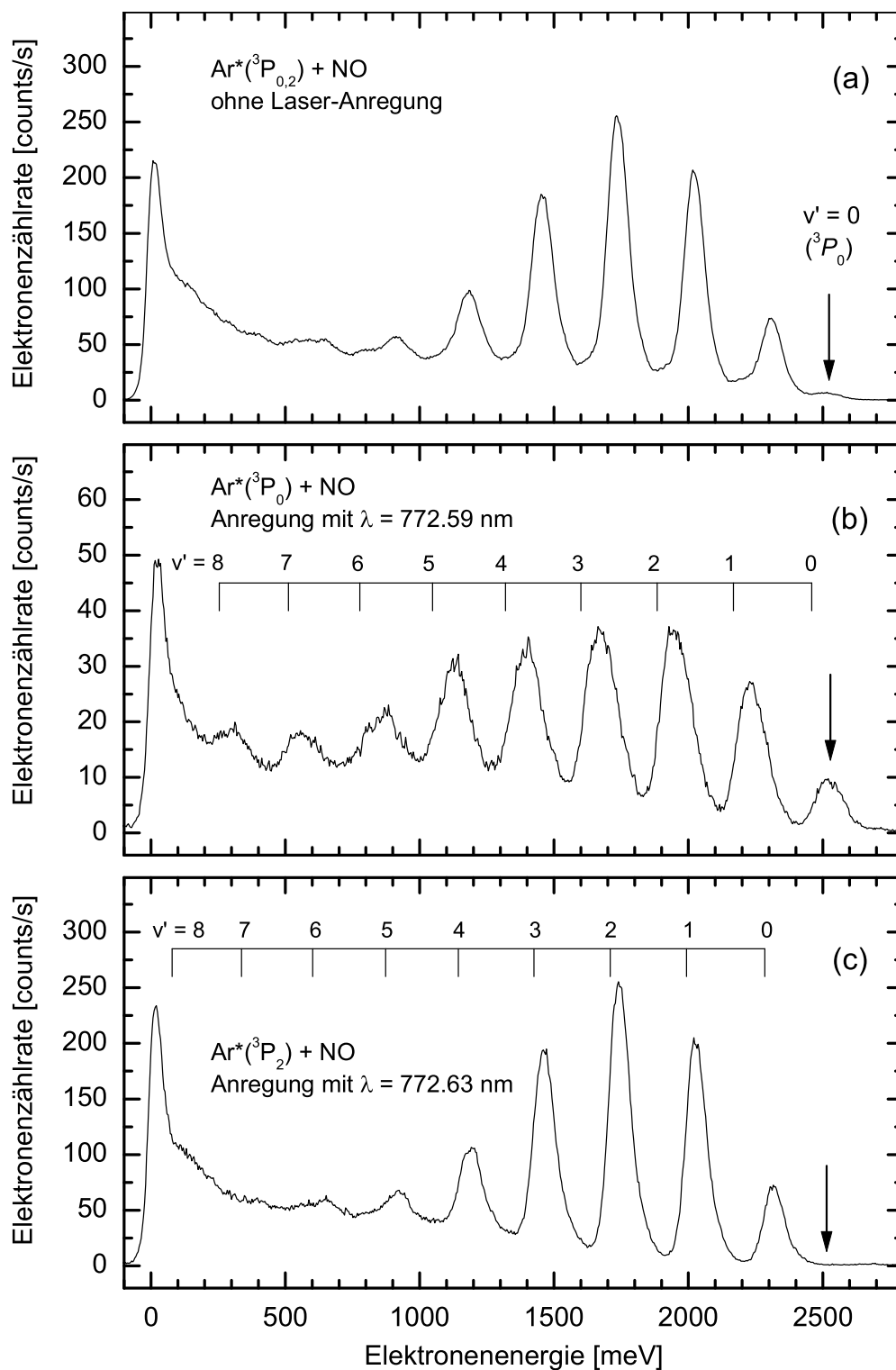


Abbildung 3.7: Demonstration der Zustandsselektion [Rot98] anhand der Reaktion $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{NO}(X\ ^2\Pi, v''=0) \rightarrow \text{Ar} + \text{NO}^+(X\ ^1\Sigma, v') + e^-$: (a) keine Zustandsselektion, d.h es ergibt sich ein gemischtes Elektronenenergiespektrum; (b) der $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_2)$ -Anteil wurde selektiv entvölkert; (c) der $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_0)$ -Anteil wurde selektiv entvölkert. Die energetische Lage der angegebenen Vibrationsniveaus v' in den reinen Spektren entspricht der jeweiligen Sollenergie.

$\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Zustandes mit $\Delta J = 0$ bleibt die Besetzung des $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Zustandes also unbeeinflusst. In diesen Fällen gilt $f = 0$ und man spricht von einem reinen Quench-Übergang.

Die zur Zustandsselektion des Edelgases Argon im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Übergänge und die erforderlichen Laser-Wellenlängen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Weiter sind die entsprechenden Umpumpfaktoren sowie das Verzweigungsverhältnis V angegeben, welches anzeigt, wieviel mal häufiger der optisch gepumpte $\text{Ar}^*(3p^54p)$ -Zustand in andere Zustände als den metastabilen Anfangszustand i übergeht:

$$V = \frac{\sum_{j \neq i} A_{kj}}{A_{ki}} . \quad (3.7)$$

Das Verzweigungsverhältnis ist hilfreich, um z.B. die minimale Anzahl der Pumpzyklen abzuschätzen, die für eine bestimmte Quencheffizienz erforderlich ist.

Auf der Grundlage obiger Überlegungen entstand in der Arbeitsgruppe Hotop ein relativ einfaches und zuverlässiges Diodenlasersystem, mit welchem es gelungen ist, sehr effizient Zustandsselektion an metastabilen Edelgasatomen durchzuführen [Rot93, Rei94, Ste97]. Der schematische Aufbau der in dieser Arbeit eingesetzten Anordnung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die hohen Entvölkerungsraten von $\geq 99\%$ für beide metastabilen Argon-Komponenten können durch antiparallele Inzidenz des Lasers zum Atomstrahl und durch eine dreiecksförmige Modulation des Injektionsstroms – und damit der Frequenz des emittierten Lichts – erzielt und über lange Messzeiten aufrechterhalten werden. Die Modulation erfolgt mit einer hohen Repetitionsrate ($\nu_{\text{mod}} = 15$ kHz), so dass jedes metastabile Atom mehrmals (> 10 mal) auf seinem Weg zum Reaktionszentrum resonant angeregt wird. Die Amplitude der Strommodulation wird dabei so gewählt, dass die Emissionsfrequenz um etwa ± 5 GHz pro Halbperiode variiert wird. Bei den üblichen Dioden lässt sich dies mit Amplituden in der Strommodulation von typischerweise 1 mA realisieren. Das Verfahren ist sehr effektiv und kommt im Vergleich zum Farbstofflaser mit sehr geringen Leistungen der Laserdioden aus. Beim Arbeiten mit den Wellenlängen 772.663 nm bzw. 772.588 nm wurde eine Laserdiode vom Typ Sharp LT027MD eingesetzt. Mit dieser Diode war es möglich, einen Strahl mit einer Leistung von ca. 7 mW in die Apparatur einzukoppeln. Das Laserlicht mit der Wellenlänge 801.699 nm wurden mit einer Diode vom Typ Sharp LT017MD erzeugt und es konnten ca. 12 mW in die Apparatur eingestrahlt werden. Bei den genannten Übergängen konnten mit dem Diodenlaser-System in allen Fällen hohe Entvölkerungsraten über sehr lange Messzeiten erzielt werden. Die Überprüfung der Quencheffizienz erfolgte regelmäßig, z.B. durch Elektronenspektrometrie an geeigneten Testsystemen. Häufig wurden dazu die Penningelektronen aus dem Prozess $\text{Ar}^* + \text{NO} \rightarrow \text{Ar} + \text{NO}^+ + e^-$ analysiert. Abbildung 3.7 zeigt eine solche Messung, und man kann gut den Einfluss der Zustandsselektion auf das Elektronenenergiespektrum erkennen [Rot98].

3.3 Präparation des Photonenstrahls

Zur Charakterisierung eines Elektronenspektrometers ist die Verwendung möglichst monoenergetischer Elektronen wünschenswert. Hierbei sind Fragestellungen wie etwa die von der Energie

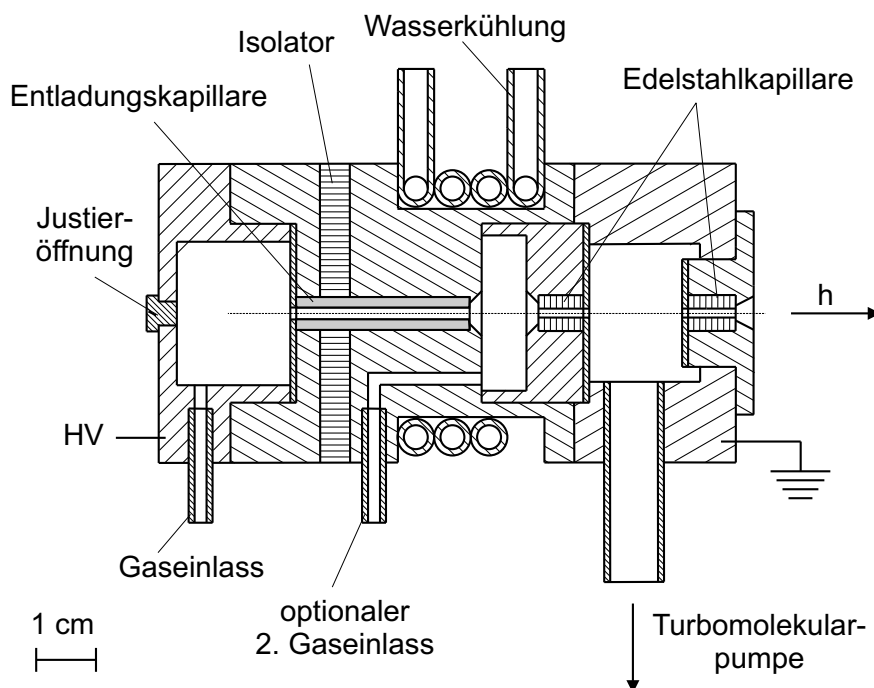


Abbildung 3.8: Schnitt durch die VUV-Photonenquelle der Hauptkammer.

der Elektronen abhängige relative Transmission des Elektronenspektrometers, sein Auflösungsvermögen oder die korrekte Festlegung der Elektronenenergieskala mittels geeigneter Eichstrukturen von Bedeutung. Die entsprechenden Testmessungen müssen in regelmäßigen Abständen und unter gleichen Bedingungen wiederholt werden können. Optimal wäre es, wenn man die Elektronen z.B. durch Laser-Photoionisationsexperimente erzeugen würde, da man mit einem Laser nahezu monoenergetische Elektronen erzeugen kann. Ein entsprechender Laser-Aufbau stand für diese Arbeit aber nicht zur Verfügung. In den regelmäßig durchgeführten Photoionisationsexperimenten wurden deshalb die in einer Gasentladung erzeugten VUV-Photonen verwendet. Diese Photonen besitzen typischerweise eine Linienbreite von wenigen meV und die Energieverteilungen der mit solchen Photonen erzeugten Elektronen sind für die meisten Anwendungen schmal genug bzw. bei bekannter Eigenbreite der Photonen kann man aus den gemessenen Energiebreiten der Photoelektronenpeaks durch Entfaltung auf die Energieauflösung des Spektrometers schließen.

In der Metastabilenquelle werden zwar ebenfalls VUV-Photonen erzeugt, deren Intensität reicht aber typischerweise nicht aus, um die Elektronenspektrometer mit ausreichender Zählrate zu optimieren bzw. zu testen. Deshalb ist eine zur Erzeugung von VUV-Photonen optimierte Gasentladungsquelle in der Quellenkammer vorhanden. Sie wurde eingesetzt, um das im Prinzip bekannte Verhalten des raumfest eingebauten Elektronenspektrometers bezüglich Auflösung und Transmissionsverlauf [Mer93, Rot98] zu kontrollieren. Diese Quelle hat aber in der Praxis zwei entscheidende Nachteile: Zum einen muss zum Betrieb der Photonenquelle die Metastabilenquelle ausgebaut werden. Ein gemeinsamer Betrieb beider Quellen ist nicht möglich und zum Umbau muss die Quellenkammer belüftet werden, so dass ein Umbau immer mit einer mehrstündigen Pause verbunden ist. Zum anderen sorgt der große Abstand zwischen Photonenquelle und Reaktionsgebiet (ca.

235 mm) dafür, dass nur ein relativ geringer Raumwinkel von $\Omega_1 = 5.45 \cdot 10^{-5} \text{ sr}^{-1}$ eingesehen wird. Das bedeutet, dass die Photonendichte im Reaktionsvolumen nicht ausreichend ist, um das neue Elektronenspektrometer bei kleinen Durchlassenergien, welche mit einer geringen Transmission des Spektrometers einher gehen, ausreichend zu charakterisieren, da die resultierenden Zählraten in den Testsystemen zu niedrig sind.

Es war deshalb nötig, im Rahmen dieser Arbeit eine zweite Photonenquelle derart in den elektronenspektrometrischen Reaktionsraum (Hauptkammer) einzupassen, dass ein gleichzeitiger Betrieb von Metastabilenquelle und Photonenquelle bei ausreichender Photonendichte im Reaktionsgebiet möglich ist. Im Folgenden werden die beiden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten VUV-Photonenquellen kurz beschrieben.

3.3.1 Die VUV-Photonenquelle der Hauptkammer

Die VUV-Photonenquelle, welche in der Hauptkammer zum Einsatz kommt, basiert auf einer Entwicklung von T. Bregel [Bre87]. Die Quelle wurde zum Einsatz im Reaktionsraum der Hauptkammer umgebaut und modifiziert. Die Halterung der Photonenquelle und der Reaktionsraum wurden derart umgestaltet, dass der Photonenstrahl in einem Winkel von 30° zur Richtung des Metastabilenstrahls verläuft. Diese Position der Quelle wurde gewählt, damit die Wasserstoffquelle und das um den Reaktionsraum drehbare Elektronenspektrometer nicht gestört werden.

Die benötigten VUV-Photonen werden in einer offenen Gleichstromentladung erzeugt. In Abbildung 3.8 ist der Aufbau der Quelle schematisch dargestellt. Die Entladung brennt in einer Quarzkapillare zwischen dem auf hohem Potential liegenden rückwärtigen Teil und dem Mittelteil. Diese Kapillare hat eine Länge von 30 mm und einen Innendurchmesser von $\varnothing = 2 \text{ mm}$. Diese Werte sind nach J. A. R. Samson [Sam69] optimal hinsichtlich der Erzeugung hoher Photonendichten. Im vorderen Teil der Quelle befindet sich eine differentielle Pumpstufe. Hier kommt über eine Umwegleitung (siehe Abbildung 3.2) die Turbomolekular-Pumpe der Quellenkammer zum Einsatz. Diese Pumpstufe soll zum einen verhindern, dass das Quellengas aus der Photonenquelle in die Hauptkammer gelangt und dort das Vakuum wesentlich verschlechtert, und zum anderen soll sie bewirken, dass die Selbstabsorption der VUV-Photonen zwischen der Entladungskapillare und der Austrittsöffnung der Quelle minimiert wird. Bei den Test- und Kalibrationsmessungen wurde fast ausschließlich mit einer Neonentladung gearbeitet. Die Eigenbreite der Ne(73.6 nm)-Resonanzphotonen beträgt bei dieser Quelle bei typischen Betriebsbedingungen ca. 7 meV [RBH83]. Um eine konstante Betriebstemperatur der Quelle zu erreichen, wird der mittlere Teil der Gasentladungslampe wassergekühlt. Dadurch wird auch das Ausgasen der Kupferoberflächen reduziert. Die Photonenquelle ist in der Höhe und in ihrem Abstand zum Streuzentrum verstellbar und außerdem in der Horizontalen drehbar gehalten. Eine genaue Einjustage ist über eine Justieröffnung im rückwärtigen Teil der Quelle möglich. Der bei Benutzung dieser Photonenquelle im Elektronenspektrum erzeugte Untergrund ist praktisch Null, so dass auch Prozesse mit geringen Zählraten (wie z.B. Ne(73.6 nm, 74.4 nm) + H₂ zur Transmissionsbestimmung) mit hoher Zuverlässigkeit gemessen werden können. Für Ne(73.6 nm, 74.4 nm)-Photonen ergibt sich bei ty-

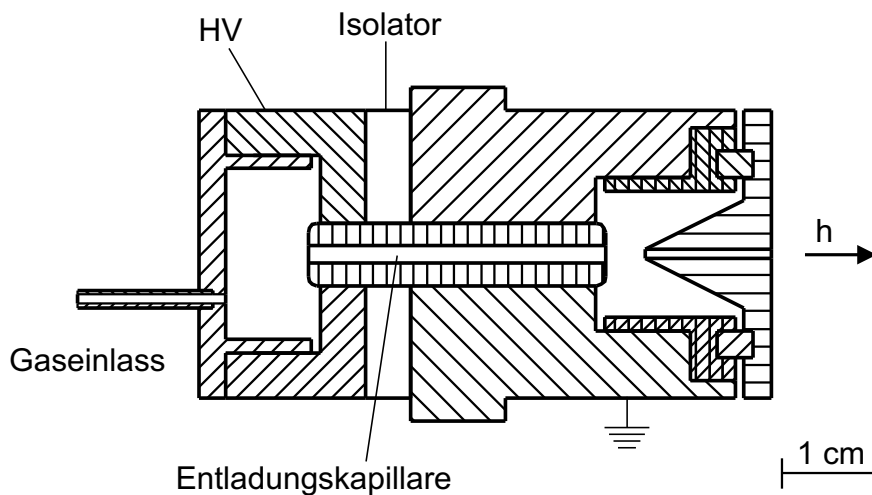


Abbildung 3.9: Schnitt durch die VUV-Photonenquelle der Quellenkammer.

pischen Betriebsbedingungen, unter Berücksichtigung eines Elektronenauslösekoeffizienten von $\gamma = 0.11$ [CS66, Bre82], aus dem gemessenen Strom am Elektronenemissionsdetektor $I = 8 \text{ nA}$ und dem vom Reaktionsgebiet eingesehenen Raumwinkel $\Omega = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ sr}^{-1}$ gemäß Gleichung (3.1) ein Photonenfluss von $j_{\text{hv}}^{\text{HK}} = 2.1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ (vergleiche [Bre82]: $3.5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$).

3.3.2 Die VUV-Photonenquelle der Quellenkammer

Die in der Quellenkammer alternativ zur Metastabilenquelle einsetzbare VUV-Photonenquelle basiert ebenfalls auf einer Kapillarentladungslampe. Abbildung 3.9 zeigt diese von A. Merz [Mer93] hinsichtlich Untergrund und Photonenfluss verbesserte Photonquelle. Die Quelle wurde im Vergleich zu früher [Sah80, Bre82, Wai86, Mül90] maßgeblich im vorderen Brennraum der Lampe modifiziert. Durch eine offenere Gestaltung konnte zum einen der Photonenfluss beträchtlich erhöht werden und zum anderen die Selbstabsorption und somit die Eigenbreite der Resonanzphotonen aus der Quelle verringert werden. Die Quelle liefert für Ne(73.6 nm, 74.4 nm)-Photonen unter typischen Betriebsbedingungen einen Photonenfluss von $j_{\text{hv}}^{\text{QK}} = 7.3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ (gemessener Strom am Elektronenemissionsdetektor: $I = 0.7 \text{ nA}$). Die Eigenbreite der Neon-Resonanzphotonen ($\lambda = 73.6 \text{ nm}$) ist mit der der Photonquelle der Hauptkammer vergleichbar und hat einen Wert von 7 meV [RBH83, Mer93].

3.4 Erzeugung atomaren Quecksilbers

Um die für einige Experimente nötigen Quecksilberatome in der Gasphase zu erzeugen, wurde ein widerstandsbeheizter Verdampfungsofen eingesetzt. Eine ausführliche Übersicht bezüglich Verdampfungsofen zur Erzeugung von Atom- und Molekülstrahlen kann man beispielsweise in [RS95] finden. Der hier verwendete Ofen hat eine rechteckige Form mit einem leicht zu öffnen-

den Deckel, so dass der Schmelztiegel leicht nachfüllbar ist. Im Experiment hat sich gezeigt, dass eine Füllung von flüssigem Hg ausreicht, um den Ofen mehrere Tage zu betreiben. Die Temperatur des Ofens kann mit Hilfe eines vakuumgeeigneten Pt100-Widerstandsthermometers [CEN96] bestimmt werden (siehe Abbildung 3.10(a)). Typischerweise wurde der Ofen bei einer Temperatur von $T = 380$ K betrieben. Der mit dieser Temperatur verbundene Quecksilber-Dampfdruck reicht aus, um mit dem Elektronenspektrometer eine ausreichende Zählrate zu detektieren. Die Austrittsöffnung des Ofens hat einen Durchmesser von $\varnothing = 2$ mm. Der Ofen ist von unten derart am Reaktionsraum I gehalten, dass der standardmäßig eingesetzte Gaseinlass des Reaktionsraums (siehe auch Abbildung 3.18) verwendet werden kann. Beim Durchgang durch den Gaseinlass erfolgt ein Verjüngung der Austrittsöffnung auf $\varnothing = 0.5$ mm. Es hat sich gezeigt, dass es zur Erhöhung der Dichte der Hg-Atome im Reaktionsraum von Vorteil ist, zusätzlich noch eine geringe Menge des Edelgases Xenon durch den Ofen zu leiten, um den Durchfluss an Hg-Atomen zu erhöhen. Mittels Elektronenspektrometrie wurde sichergestellt, dass die Xe-Zufuhr zu keinem Beitrag in den gemessenen Elektronenenergiespektren führt.

Bei der Verdampfung des Quecksilbers kam es zu keinen weiteren Verunreinigungs-Effekten, welche es nötig machen würden z.B. im Ofen erzeugte Ladungsträger mittels einer Blende zu diskriminieren. Eine solche Blende ist z.B. beim Verdampfen von KCl notwendig, wo durch Oberflächenionisation K^+ -Ionen [Thi98] entstehen. Abbildung 3.10(b) zeigt die, unter Berücksichtigung einer (effusiven) Geschwindigkeitsverteilung gemäß Gleichung (3.3) mit $T = 380$ K und $u = 0$ m/s, berechnete Energieverteilung der Hg-Atome. Die mittlere Energie der Hg-Atome beträgt $\langle E \rangle = 49$ meV.

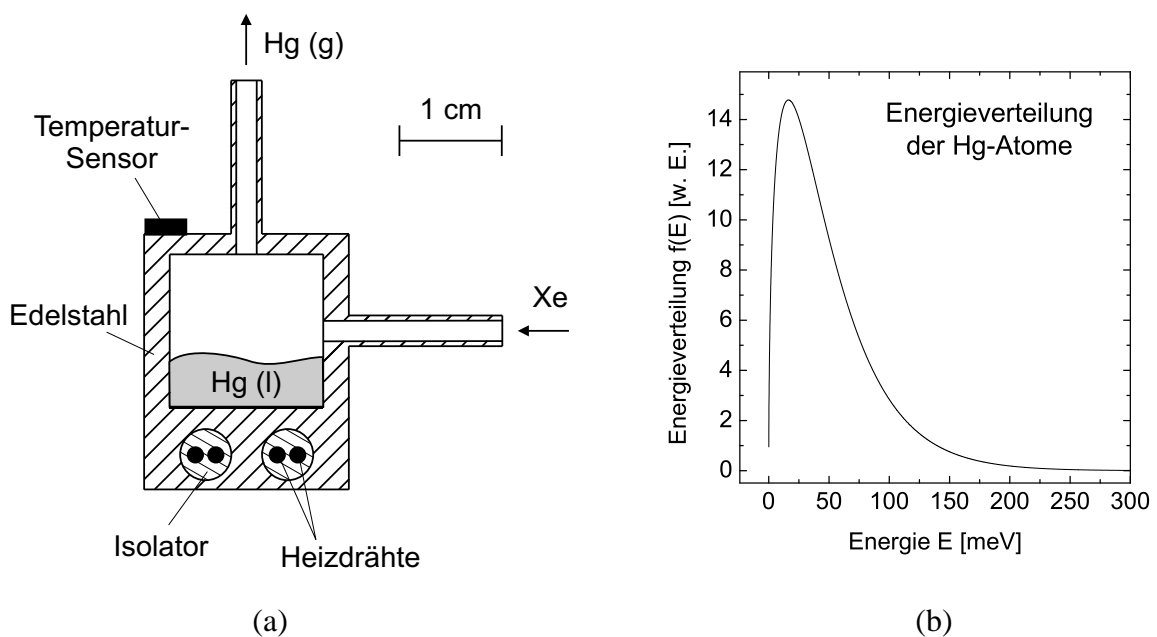


Abbildung 3.10: (a) Schnittzeichnung des Quecksilberofens.
(b) Energieverteilung der Quecksilber-Atome.

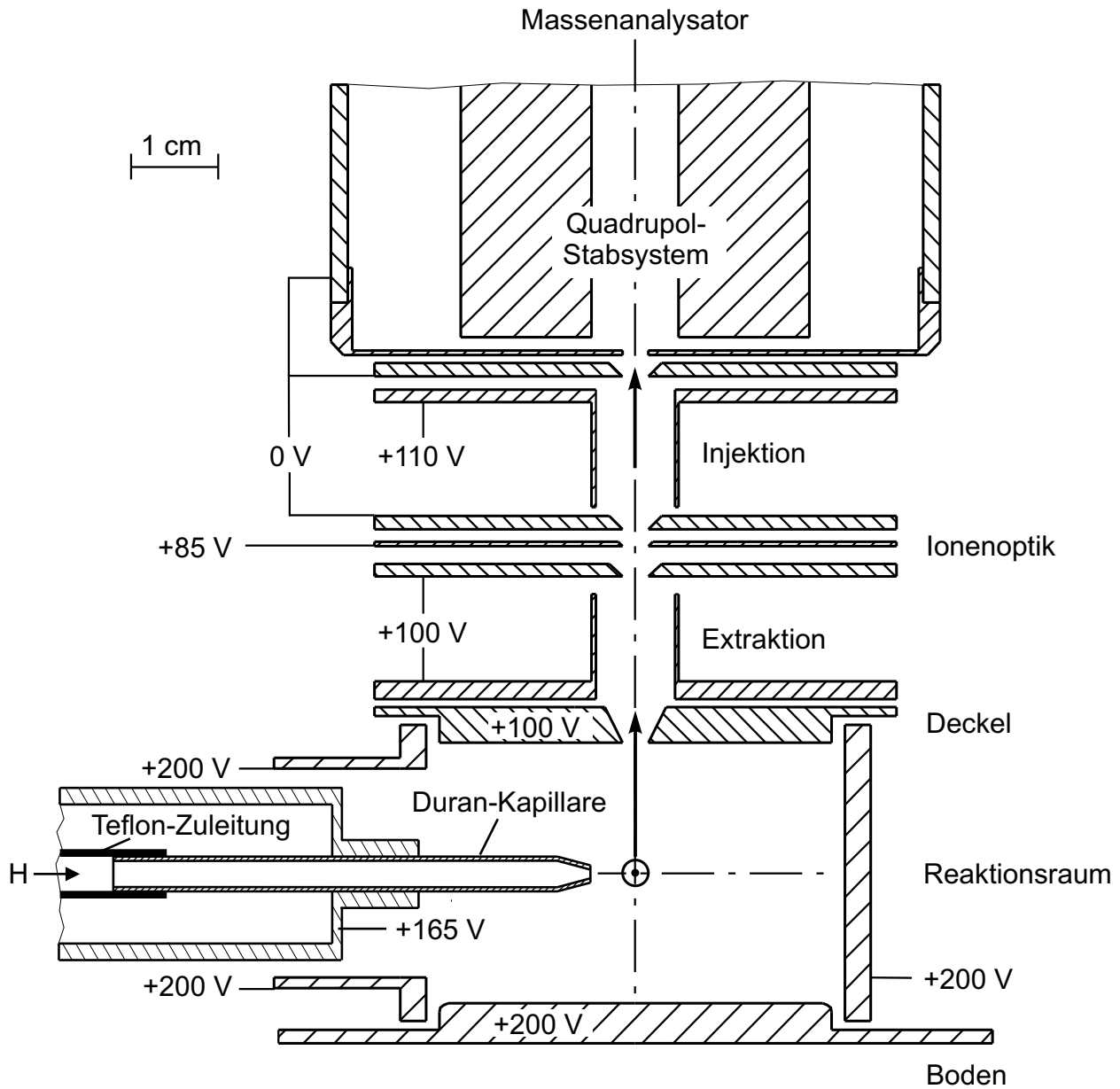


Abbildung 3.11: Schematische Übersicht des massenspektrometrischen Reaktionsraums. Typische Potentiale für die verschiedenen Elektroden sind angegeben (Ansicht gegen den Rg^* -Metastabilenstrahl).

3.5 Der massenselektive Ionennachweis

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf elektronenspektrometrischen Untersuchungen, jedoch wurde der massenspektrometrische Reaktionsraum ebenfalls genutzt. Er kam vor allem bei der Optimierung der modifizierten Wasserstoff-Atomquelle zum Einsatz, weshalb der massenspektrometrische Reaktionsraum und speziell das Massenspektrometer und seine Eigenschaften vor der Wasserstoffquelle beschrieben werden soll. Das vorhandene Quadrupol-Massenspektrometer wurde von D. Klar im Rahmen seiner Dissertation zur Analyse von Anionen in Untersuchungen zur Anlagerung freier Elektronen an Moleküle eingesetzt. Das als Eintauchsystem konzipierte Messinstrument wurde von T. Roth [Rot98] in einigen Teilen modifiziert und in die Apparatur eingesetzt. Im Folgenden sollen die wichtigsten Eigenschaften des massenspektrometrischen Aufbaus kurz beschrieben werden.

3.5.1 Der massenspektrometrische Reaktionsraum

In der massenspektrometrischen Messkammer kreuzen sich der metastabile Atomstrahl und der effusive Strahl atomaren Wasserstoffs unter 90° . In einem CF-Doppelkreuzstück befindet sich als Eintauchsystem konzipiert der massenspektrometrische Reaktionsraum, die nachgeschaltete Ionenoptik, ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMA 160, angesteuert mit QMG 511) und das Ionennachweissystem. Die gesamte Einheit ist auf einem CF-100-Flansch montiert, kann in den Rezipienten eingetaucht und über einen Wellbalg in den drei Raumrichtungen auf den Metastabilenstrahl einjustiert werden. Die Zufuhr von atomarem Wasserstoff (oder anderen Testgasen) in den Reaktionsraum erfolgt über die justierbare Transportröhre der Wasserstoff-Atomquelle. Diese sitzt über einen Membranbalg gedichtet auf einem CF-150-Flansch. Für den Fall, dass die Wasserstoffquelle am massenspektrometrischen Reaktionsraum angebaut ist, hat die Wasserstoff-Driftröhre eine Länge von $l \approx 450$ mm. Der Reaktionsraum ist in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt. Er wird durch einen zylindrischen Ring mit einem Innendurchmesser von 48 mm und einer Höhe von 30 mm gebildet. Nach oben und unten wird er durch jeweils eine isoliert angebrachte Boden- bzw. Deckenplatte begrenzt. An der Außenseite des Rings sind an den Positionen, an denen der Metastabilenstrahl den Reaktionsraum durchläuft und an der die Wasserstoff-Driftröhre in diesen hinein ragt, Rohrstützen zur Verringerung von elektrischen Felddurchgriffen angebracht. Um Elektronen, die beim Auftreffen von metastabilen Atomen oder Photonen auf die kollimierende Eintrittsblende ($\varnothing = 3$ mm) des Reaktionsraums erzeugt werden, aus dem Reaktionsraum fernzuhalten, ist die Eintrittsblende von einem gegen den Reaktionsraum isolierten Zylinderaufsatz umgeben, auf den die gebildeten Elektronen durch eine kleine Potentialdifferenz abgezogen werden können. Die Blende legt den von der Metastabilenquelle eingesehenen Raumwinkel zu $\Omega = 9.56 \cdot 10^{-6} \text{ sr}^{-1}$ für die massenspektrometrischen Experimente fest. Auf der Austrittsseite des Metastabilenstrahls ist die Öffnung etwas größer gehalten ($\varnothing = 5$ mm).

Die elektrostatische Ionenoptik besteht aus gegeneinander isolierten Blenden, Rohr- und Einzellinsensystemen und kann in einen Extraktionsteil und einen Injektionsteil untergliedert werden.

Der Extraktionsteil hat die Aufgabe (gemeinsam mit den Elementen des Reaktionsraums), für eine möglichst effiziente Extraktion der Kationen aus dem Reaktionsgebiet zu sorgen. In dem folgenden Injektionsteil findet die ionenoptische Abbildung auf die Eintrittsblende ($\varnothing = 3$ mm) des Massenanalysators statt. Reaktionsraum und Ionenoptik sind aus unmagnetischem Edelstahl gefertigt und sind an der Eintrittsblende zum Stabsystem des Quadrupol-Massenfilters auf Führungswellen montiert. Beide Komponenten liegen auf einer gemeinsamen Achse mit dem Massenanalysator, dessen Stabsystem eine Länge von 300 mm hat. Die vier symmetrisch zur Achse angeordneten zylindrischen Stäbe aus Molybdän haben jeweils einen Durchmesser von $\varnothing = 16$ mm und bilden einen Analysekanal mit einer lichten Weite von $\varnothing = 20.8$ mm. In dem System sind einander gegenüberliegende Stäbe elektrisch leitend miteinander verbunden. Zwischen den Stabpaaren liegt eine hochfrequente Wechselspannung mit überlagerter Gleichspannung $2 \cdot U + V \cdot \cos(\omega \cdot t)$ an. Die Steuerspannungen werden vom Steuergerät QMG 511 in Verbindung mit einem HF-Generator (Balzers QMH 511) geliefert. Die HF-Stufe wird zwecks Vermeidung von HF-Verlusten nahe am Analysator platziert. Sie wird durch einen 2.2 MHz Schwingquarz gesteuert, weshalb es erforderlich ist, den Ausgangsschwingkreis zusammen mit der Kabelkapazität des Stabsystems auf Resonanz abzustimmen. Eine Neuabstimmung ist im allgemeinen nur nach Transport, Kabelwechsel oder Wechsel des Analysators nötig, die Abstimmung wurde jedoch in regelmäßigen Abständen kontrolliert. Die an den Stäben des Massenfilters anliegenden Spannungen bestimmen, welche Ionen den Massenfilter in axialer Richtung passieren können [PRvZ58, BGM⁺98]. Danach lenkt ein 90°-Kondensator die massenselektierten Ionen auf einen MCP-Detektor in Chevron-Anordnung, an welchem der Nachweis der Ionen erfolgt.

3.5.2 Charakterisierung des Massenspektrometers

Eine wichtige charakterisierende Größe eines Massenspektrometers ist sein Massenaufklärungsvermögen. Es ist als Verhältnis der untersuchten Masse M zu einem in Masseneinheiten ausgedrückten Abstand ΔM definiert. Dabei ist M die Massenzahl, für welche die Auflösung bestimmt werden soll; für ΔM findet man in der Literatur verschiedene Definitionen. Für die meisten Untersuchungen scheint es sinnvoll, die Auflösung nach der Peakbreite bei 10 % oder 50 % der Peakhöhe anzugeben. Hier entspricht ΔM dann der in Masseneinheiten ausgedrückten Breite des Peaks bei der angegebenen Höhe. Mit dieser gebräuchlichen Definition gilt dann

$$R_{X\%} = \frac{M}{\Delta M}, \quad (3.8)$$

wobei ΔM wahlweise bei X % ($X = 10, 50$) der Peakhöhe bestimmt wird. T. Roth hat mittels VUV-Photoionisationsexperimenten unter Verwendung der VUV-Photonenlampe der Quellenkammer das Massenspektrometer hinsichtlich der erzielbaren Massenaufklärung untersucht und optimiert [Rot98]. In Tabelle 3.4 sind die bestimmten Massenaufklärungen einiger Atome bzw. Moleküle angegeben. Man kann sehen, dass das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers ausreicht, um alle Massen deutlich zu trennen.

Neben der Auflösung ist die Nachweiswahrscheinlichkeit des Analysesystems als Funktion der Masse, also die Transmission, ein charakteristischer Betriebsparameter. Unter der absoluten

	H ₂ ⁺	N ₂ ⁺	Ar ⁺	Kr ⁺	Xe ⁺
Masse M	2	28	40	84	132
$R_{50\%}$	12	155	260	500	500
$R_{10\%}$	8	90	140	260	265

Tabelle 3.4: Experimentell bestimmtes Massenauflösungsvermögen verschiedener Kationen [Rot98].

Transmission des Systems versteht man das Verhältnis zwischen am Detektor nachgewiesenen Ionen und aus dem Reaktionsvolumen emittierten Ionen einer bestimmten Masse und Ladung. Die absolute Nachweiswahrscheinlichkeit setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen und ist im allgemeinen schwierig zu bestimmen [Rot98, Rei00]. Es hat sich gezeigt, dass die absolute Transmission des Gesamtsystems bei Verwendung von Standard-Parametern im Bereich von 10 – 30 % liegt und näherungsweise massenunabhängig ist. In der vorliegenden Arbeit ist die genaue Kenntnis der massenabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit nicht von entscheidender Bedeutung. Das Massenspektrometer wurde lediglich zum Optimieren der Wasserstoff-Atomquelle eingesetzt und hierzu ist es nur nötig, jeweils eine Masse zu untersuchen (siehe Anhang B).

3.6 Die Gasentladungsquelle für atomaren Wasserstoff

Zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff ist es erforderlich, H₂-Moleküle durch Energiezufuhr zu dissoziieren. In der Literatur sind verschiedene Verfahren der Energiezufuhr beschrieben, nach welchen man Wasserstoff-Atomquellen klassifizieren kann. Neben Quellen nach dem Prinzip der Photodissoziation [KW66, SSRL⁺91] wurden insbesondere thermische Quellen und Gasentladungsquellen entwickelt.

In Wasserstoff-Atomquellen, die nach der Methode der thermischen Dissoziation arbeiten, erfolgt die Dissoziation der H₂-Moleküle zumeist an heißen Wolframoberflächen, die durch direkten Elektronenbeschuss oder durch hohe elektrische Ströme auf Temperaturen zwischen 2000 und 3000 K geheizt werden [LR50, BRT78]. Thermische Atomquellen liefern ein sehr heißes Wasserstoffgas, das eine breite Geschwindigkeitsverteilung aufweist und durch relativ niedrige Partikel-Dissoziationsgrade $\alpha_P = n_H/(n_H+n_{H_2})$ gekennzeichnet ist. n_H und n_{H_2} bezeichnen die Teilchendichten von atomarem beziehungsweise molekularem Wasserstoff.

In der Gruppe der Gasentladungsquellen findet man solche, bei denen die Entladung zwischen zwei Elektroden im Inneren des Entladungsgefäßes brennt, sowie elektrodenlose Gasentladungsquellen, bei denen ein elektromagnetisches Wechselfeld von außen über einen Hohlraumresonator in die Entladungskammer eingestrahlt wird. Zur ersten Kategorie zählen die sogenannten Wood-Röhren [Woo20], die sowohl in Form von Gleichstromgasentladungen als auch Niederfrequenz-Gasentladungen realisiert wurden. Mit diesem Quellentyp ist man in der Lage, kurzfristig Dissoziationsgrade von bis zu 80 % zu erreichen. Allerdings tritt bei längerem Betrieb dieser Quel-

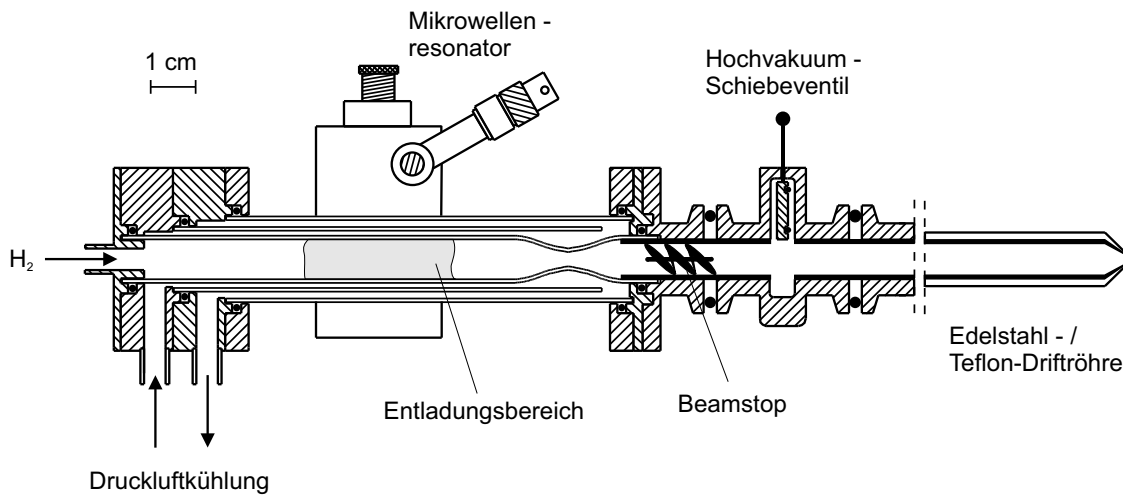


Abbildung 3.12: Die unmodifizierte Mikrowellen-Gasentladungsquelle zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff (nach [Kno85, Rös92, Rot98], siehe Text für Details).

len das Problem der Kathodenzerstäubung auf, so dass der Dissoziationsgrad sich durch die Verunreinigungen stark vermindert. Ein weiterer Nachteil der Wood-Röhren liegt in den beachtlichen Dimensionen der Entladungsröhren, die eine Länge von bis zu 1 m aufweisen. Für den alltäglichen Laborbetrieb ist ein solch großer Aufbau unpraktisch, weshalb sich in den vergangenen Jahren in vielen Arbeitsgruppen die elektrodenlosen Gasentladungsquellen zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff durchgesetzt haben. Bei diesen wird als elektromagnetisches Wechselfeld entweder Hochfrequenz- oder Mikrowellenstrahlung eingesetzt. In Hochfrequenz-Gasentladungsquellen, wie sie z.B. von J. Slevin und W. Stirling realisiert wurden [SS81], wird ein Wechselfeld mit einer Frequenz von typischerweise 20 bis 120 MHz über einen Resonator (Wendeltopfkreis) in das darin befindliche Entladungsröhre eingestrahlt. Mit üblichen Generatorleistungen von 25 bis 250 W können mit diesem Aufbau bei außerordentlich langen Betriebszeiten Dissoziationsgrade von über 90 % erreicht werden. Im Falle von Mikrowellen-Gasentladungsquellen, bei denen von ähnlich hohen Dissoziationsgraden berichtet wird [EKS78, WS82, Kno85, DHGG92], erfolgt die Einkopplung des elektromagnetischen Wechselfeldes in das Entladungsgefäß in analoger Weise über einen Hohlraumresonator. Die Mikrowellenfrequenz liegt im allgemeinen bei 2.45 GHz und die Generatorleistung im Bereich von 50 bis 200 W.

Das Konzept der Mikrowellengasentladung [Mil74, DKW77, WS82] als Quelle zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff wird auch seit einiger Zeit in unserer Arbeitsgruppe verfolgt und dieser Quellentyp wurde bereits in einigen Streuexperimenten eingesetzt [Wai86, Mer93, Rot98]. Die zu Beginn dieser Arbeit an der Apparatur vorliegende Quellenkonstruktion ist in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt. Sie geht auf Vorlagen von H. Waibel und Modifikationen von G. Knoth [Kno85] zurück. Im Folgenden wird sie detailliert beschrieben werden, um die Vor- und vor allem die Nachteile dieser Konstruktion herauszuarbeiten. Dies geschieht vor dem Hintergrund, die Konstruktion einer neuen, in wesentlichen Teilen modifizierten Mikrowellen-Gasentladungsquelle zu motivieren.

Mit ihren wesentlichen Komponenten befindet sich die Mikrowellen-Gasentladung, durch ein Hochvakuum-Schiebeventil abtrennbar, außerhalb der Vakuumapparatur. In der von T. Roth [Rot98] eingesetzten Quelle handelte es sich um ein Edelstahl-Schiebeventil. Die Teflon-Driftröhre wird hier unterbrochen und es kann an der metallischen Oberfläche zu Rekombination des atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff kommen. In der modifizierten Wasserstoffquelle (siehe Abbildung 3.13) wurde dieses Schiebeventil durch ein hochvakuumtaugliches Kugelhahnventil ersetzt. Dieses wurde im Inneren mit PTFE ausgekleidet und die Teflon-Schläuche der Driftröhre derart eingepasst, dass im Bereich des Ventils keine metallischen Oberflächen mehr auftreten. Das Kugelhahnventil dient auch dazu, den Innendurchmesser der Teflon-Driftröhre zu verkleinern.

Der eigentliche Entladungsraum der ursprünglichen Quelle besteht aus einer mit Viton-O-Ringen gedichteten Duran-Glasröhre ($\varnothing = 10$ mm), welche mit der Wasserstoff-Druckgasflasche (Firma Messer Griesheim, Reinheit 5.0) über einen Wellschlauch (KF 16 DN) verbunden ist. In dem Gaszufuhrsystem befindet sich ein Dosierventil und ein Wärmeleitungs-Vakuummeter, mit deren Hilfe der Druck in der Gasentladung eingestellt werden kann. Die ausgangsseitige Verengung auf einen Innendurchmesser von etwa 2 – 3 mm, die in die Glasröhre eingeschmolzen ist, begrenzt das Entladungsgebiet gegen die mit Teflon ausgekleidete Driftröhre. Die Entladungsröhre ist umgeben von zwei ebenfalls mit Viton-O-Ringen gedichteten Glasröhren, durch die zur Kühlung der Entladungsröhre Druckluft mit etwa 2 bar strömt. Neben einem Verhindern übermäßigen Aufheizens der Glasröhre dient die Kühlung dazu, den Rekombinationskoeffizienten² des Duranglases ($\gamma_R = 2 \cdot 10^{-3}$ bei Zimmertemperatur [WW67]) herabzusetzen sowie zur Thermalisierung des Wasserstoffes in der Transportröhre beizutragen. Diese Konstruktion ist bezüglich ihrer Handhabung nicht optimal. Bei nicht optimaler Justage reichen die einfachen O-Ring-Dichtungen nicht aus, die Druckluft vom Vakuumsystem zu trennen, so dass ein Betrieb der Quelle nur nach langwieriger Justage der drei Glaskolben möglich ist. In der modifizierten Quelle wird deshalb auf die beiden die Kühlluft leitenden äußeren Glaskolben verzichtet. Es hat sich gezeigt, dass es völlig ausreicht, Kühlluft mittels einer Düse (Durchmesser: $\varnothing \approx 4$ mm) in den Bereich der Entladung zu leiten. Außerdem ist in der modifizierten Wasserstoffquelle das Entladungsrohr nun auf beiden Seiten je mit einer doppelten Viton-O-Ring-Dichtung versehen. Die neue Konstruktion ist deutlich einfacher zu handhaben und vor allem kann nach einem Austausch des Entladungsrohres die Quelle innerhalb von wenigen Minuten wieder in Betrieb genommen werden. Weiterhin ist das Zünden der Entladung bei nicht vorhandenen äußeren Glaskolben weniger problematisch.

Die Notwendigkeit einer Driftröhre für den Wasserstoff, um die Distanz zwischen Entladungsbereich und Streuzentrum zurückzulegen, ergibt sich aus konstruktiven Randbedingungen der Messapparatur. Zur Minimierung von Rekombinationsverlusten durch Wandstöße besteht die Transportröhre der ursprünglichen Quelle aus einem besonders temperatur- und chemisch-beständigen PTFE-Schlauch (Reichelt Chemietechnik: THOMAFLUID[®]), dessen Rekombinationskoeffizient bei Zimmertemperatur den Wert $\gamma_R = 2 \cdot 10^{-5}$ [WS82] hat. Der Innendurchmesser des Schlauchs beträgt 9.6 mm. Der Transportkanal ist integrierter Bestandteil einer Membranbalg-gedichteten

² $\gamma_R = n_R / n_T$ (n_R : Zahl der Wandstöße, welche zur Rekombination führen, n_T : Gesamtzahl der Wandstöße). Der Rekombinationskoeffizient γ_R hängt von der Temperatur und von der Beschaffenheit der Wandoberfläche ab (siehe z.B. [WW67]).

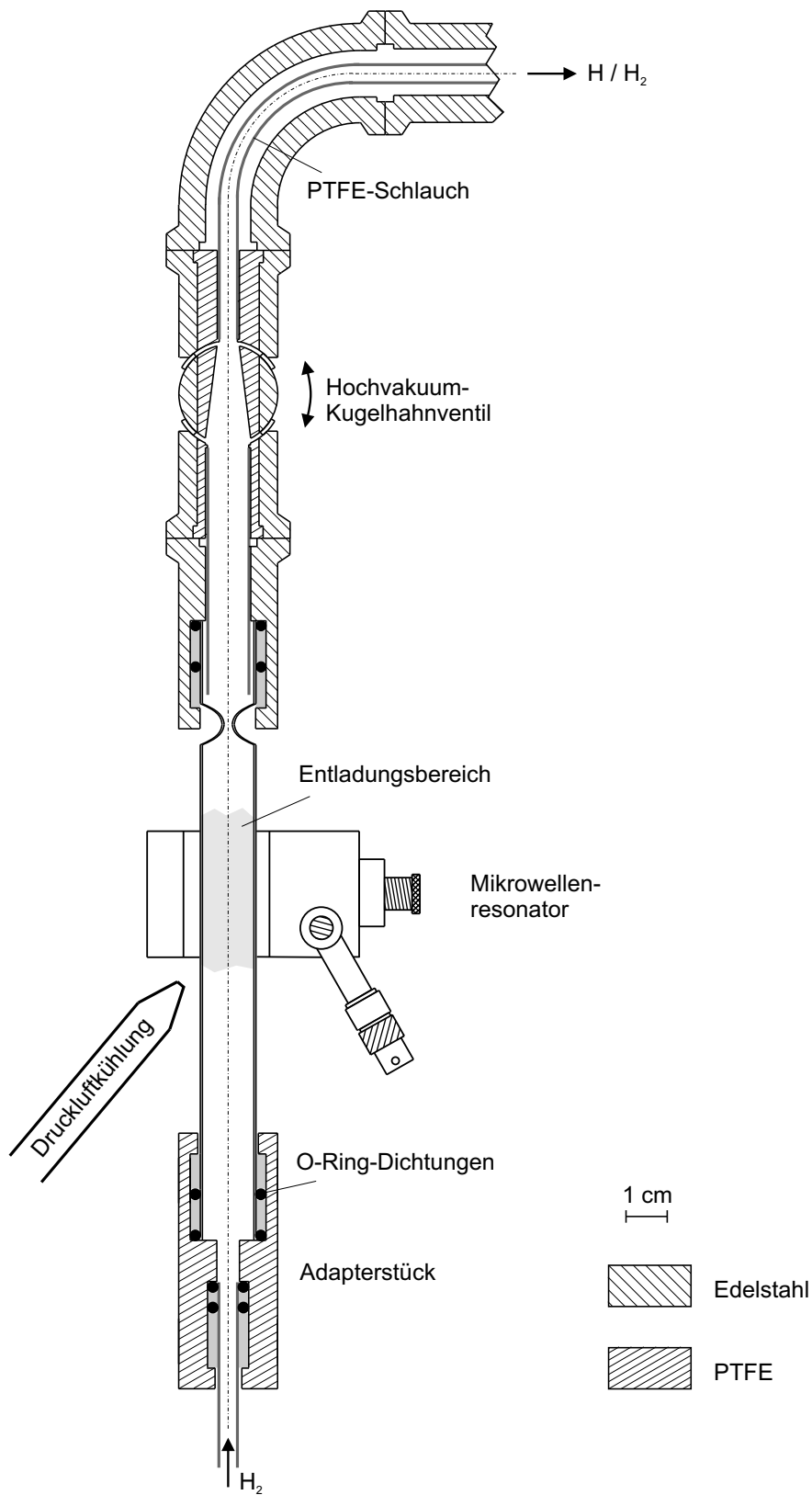


Abbildung 3.13: Die modifizierte Mikrowellen-Gasentladungsquelle zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff (siehe Text für Details).

UHV-Schiebedurchführung und mündet am Ende der Driftstrecke in eine Düse. Die Anordnung ist in ausreichendem Maße auf das Streuzentrum justierbar. Die Düse hat die Form eines Hohlkegels und ist ebenfalls aus Teflon gefertigt. Das Austrittsloch hat einen Durchmesser von 1 mm und befindet sich in einem Abstand von 4 mm vom Streuzentrum. Der Gasfluss tritt als effusiver Strahl ins Wechselwirkungsvolumen mit dem Metastabilenstrahl und kreuzt diesen unter 90° . Um Aufladungseffekte zu verhindern, ist der Gaseinlass von einer zweiten, auf ein beliebiges Potential legbaren Abschirmröhre und einer Abdeckhaube aus unmagnetischem Edelstahl umgeben. In der modifizierten Quelle wurde die Driftröhre und die anschließende Austrittsdüse grundlegend modifiziert, um die Dichte an atomarem Wasserstoff im Reaktionsgebiet zu erhöhen. Zunächst wurde der Innendurchmesser der Driftröhre ab dem Kugelhahnventil von 9.6 mm auf 4 mm reduziert. Der Durchmesser der Teflon-Düse wurde entsprechend angepasst, der Durchmesser der Austrittsöffnung aber bei 1 mm beibehalten. Betrachtet man sich den Austrittsbereich dieser ersten Düsen-Modifikation etwas genauer, so stellt man fest, dass der Wasserstoffstrahl in diesem Bereich in Kontakt mit der metallischen Oberfläche der Abschirmung kommen kann (siehe Abbildung 3.14(a)), wie es auch in der ursprünglichen Düse der Fall war. Da der Rekombinationskoeffizient von Edelstahl einen Wert von $\gamma_R \approx 0.1$ [WW67, Mer93] besitzt, führt ein solcher Kontakt unweigerlich zu einer starken Reduktion der Dichte an atomarem Wasserstoff bei Austritt aus der Düse. Deshalb wurde in einer zweiten Modifikation (siehe Abbildung 3.14(b)) die Teflon-Düse durch eine Duran-Glas-Kapillare mit einem Innendurchmesser von $\varnothing = 3$ mm, einer Länge von $l = 55$ mm und einer Austrittsöffnung mit einem Durchmesser von $\varnothing = 1$ mm ersetzt. Die Glasröhre wurde von außen zunächst mit vakuumtauglichen, auf Glas haftendem Leitsilber (Panacol Elosol GmbH, ELECOLIT[®] 342) bestrichen und dann graphitiert. Somit ist sichergestellt, dass an die äußere Oberfläche der Düse ein definiertes Potential angelegt werden kann und es nicht zu Aufladungseffekten kommen kann.

Die zur Aufrechterhaltung der Gasentladung benötigte Leistung wird von einem Mikrowellenfeld im Inneren eines Hohlraumresonators geliefert. Im normalen Betrieb der Wasserstoff-Atomquelle lässt sich die reflektierte Leistung durch Abstimmen des Resonators auf weniger als 2 % der eingekoppelten Leistung reduzieren. In der Entladung wird für den Anregungsprozess $H(1s) \rightarrow H(2p)$ etwa $2/3$ der eingestrahlten Leistung aufgewendet und nur etwa $1/4$ entfallen auf die dissoziativen Prozesse $H_2 \rightarrow H + H$ [GE62, Kno85, Wai86]. Der Resonator ist mit Hilfe eines abnehmbaren Deckels um die äußere Glasröhre des Kühlsystems (direkt um das Entladungsrohr bei der modifizierten Quelle) aufgebaut und befindet sich etwa 10 – 15 mm vor der Verjüngung der Entladungsröhre. Er wird von einem 2.45 GHz-Magnetron mit stufenlos regelbarer Leistungsabgabe von bis zu 300 W über ein Koaxialkabel versorgt. Das kommerzielle Gerät (Sairem GMP 03 KE) ist mit Messeinheiten ausgestattet, die über die abgegebene und die reflektierte Leistung Auskunft geben. Nach Aktivierung der Druckluftkühlung wird die Gasentladung mit Hilfe eines piezoelektrischen Funkengebers gezündet und der Resonator wird bei einem H_2 -Druck in der Gaszufuhr von etwa 1 – 2 mbar und einer eingestrahlten Mikrowellenleistung von ungefähr 75 W auf ein Minimum an reflektierter Leistung abgestimmt. Während der Einbrennphase wird der H_2 -Vordruck nach und nach reduziert, wobei gleichzeitig die eingestrahlte Mikrowellenleistung in angepasster Weise erhöht und der Resonator eventuell nachgestimmt wird. Es zeigt sich, dass eine bedeutende

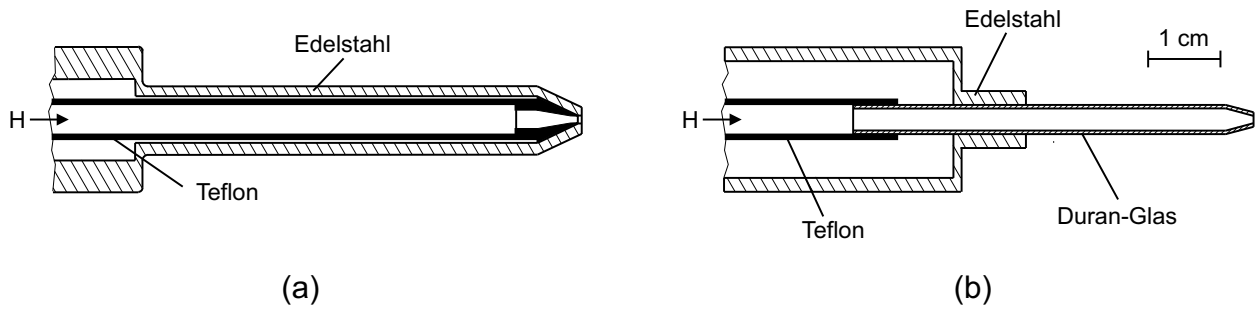


Abbildung 3.14: Vergleich verschiedener Austrittsöffnungen am Ende der Transportröhre der Wasserstoff-Atomquelle: (a) zeigt die erste Version einer neuen Düse. Im Gegensatz zur ursprünglichen Düse wurde der Innendurchmesser der Teflon-Röhre und als Folge der Außendurchmesser des Abschirmrohres reduziert. (b) Bei der zweiten Version wurde die Teflon-Düse durch eine Duran-Glas-Kapillare ersetzt.

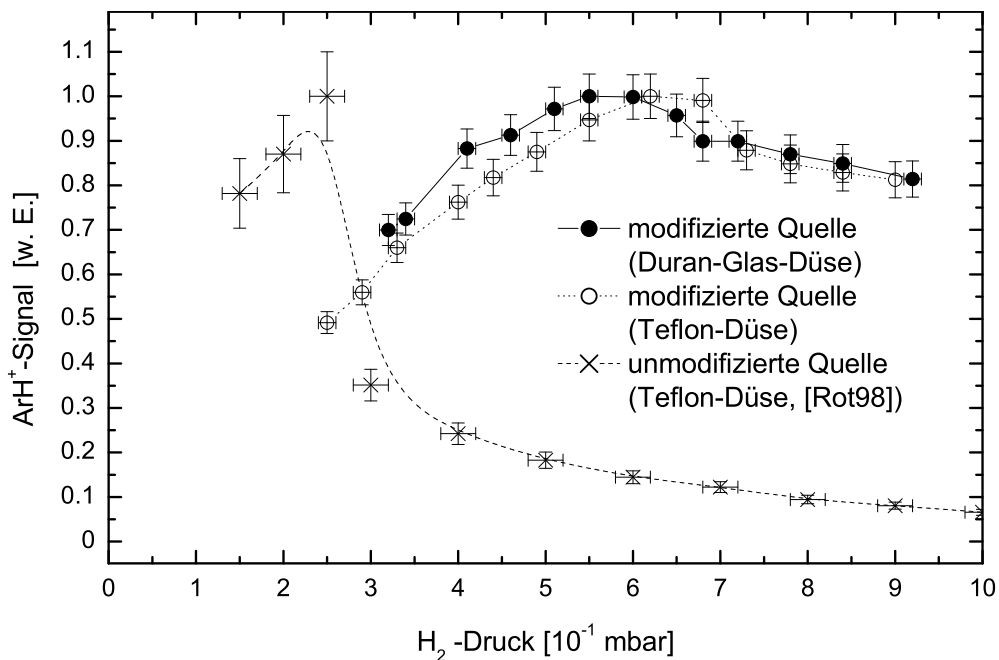


Abbildung 3.15: Vergleich des ArH^+ -Ionensignals als Funktion des Wasserstoffdrucks in der Mikrowellen-Gasentladungsquelle für verschiedene Austrittsdüsen bzw. verschiedene Geometrien der Driftröhre (siehe Text für Details). Die Signalstärke der im Prozess $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{0,2}) + \text{H}(1\ ^2\text{S}) \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{e}^-$ erzeugten Molekülionen ist der Dichte an atomarem Wasserstoff im Reaktionsvolumen proportional. Die Messungen wurden jeweils auf das Maximum normiert.

Stellgröße für den optimalen Betrieb der Quelle der korrekte H_2 -Druck ist. Wählt man ihn zu groß, so nimmt die mittlere freie Weglänge der Elektronen ab und damit auch die mittlere kinetische Energie, die diese im Mikrowellenfeld aufnehmen können. Die Folge ist eine Abnahme des Dissoziationsgrades α_p . Ist der Druck dagegen zu niedrig, nimmt zwar die mittlere Elektronenenergie zu, durch die zu geringe H_2 -Dichte wird sich α_p aber abermals vermindern. Diese qualitativen Überlegungen führen zu der Schlussfolgerung, dass es hinsichtlich der Erzeugung von atomarem Wasserstoff einen optimalen Druck in der Gasentladung geben sollte.

Um die Wasserstoff-Atomquelle hinsichtlich eines solchen Verhaltens zu testen, wurde die Signalstärke der im Prozess $Ar^*(4s \ ^3P_{0,2}) + H(1 \ ^2S) \rightarrow ArH^+ + e^-$ erzeugten Molekülionen als Funktion des Entladungsdruckes bestimmt. Das ArH^+ -Ionensignal ist der Dichte an atomarem Wasserstoff im Reaktionsvolumen proportional. In Abbildung 3.15 sind die Ergebnisse dieser Messungen für die ursprüngliche Quelle und die beiden modifizierte Quellentypen dargestellt. Man sieht, dass das beschriebene Verhalten in allen Fällen qualitativ recht gut bestätigt wird. Besonders stark tritt der Effekt für die unmodifizierte Quelle auf. Man erkennt ein klares Maximum der Messkurve bei etwa $p_{H_2} = 0.25$ mbar. Bei diesem Druck brennt die Entladung jedoch typischerweise am Rande des Stabilitätsbereichs (Gefahr des Erlöschens) und kann nur durch eine vergleichsweise hohe Mikrowellenleistung ($P \geq 180$ W) betrieben werden. Desweiteren ist das ArH^+ -Ionensignal bei diesem Druck starken Schwankungen unterworfen und die Entladungsröhren weisen eine sehr geringe Betriebsstundenzahl auf. Um stabile Bedingungen über längere Messzeiten zu gewährleisten, war es daher nötig, einen höheren Druck zu wählen. Nach der Einbrennphase wurde im Dauerbetrieb typischerweise ein H_2 -Druck von ca. 0.4 mbar benutzt, bei einer eingekoppelten Mikrowellenleistung von 140 – 150 W [Rot98]. Wie Abbildung 3.15 zeigt, bedeutet das aber, dass die Quelle dann nicht im hinsichtlich der Erzeugung von atomarem Wasserstoff optimalen Bereich betrieben wurde. Die Reduktion des Driftröhren-Durchmessers in der modifizierten Quelle hat dafür gesorgt, dass die Handhabung der Quelle bezüglich dieses Aspektes deutlich verbessert ist. Abbildung 3.15 zeigt klar, dass sich der Bereich des Maximums bei den beiden neuen Düsen-Typen deutlich verbreitert hat. Dies bedeutet, dass der H_2 -Druck in der Entladung ein nicht mehr so kritischer Faktor ist. Im Bereich von $p_{H_2} = 0.4 - 0.9$ mbar können die modifizierten Quellen problemlos über einen Zeitraum von mehreren Wochen betrieben werden. Basierend auf den Ergebnissen dieser Testreihe wurde in allen weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten mit der modifizierten Wasserstoffquelle ein Entladungsdruck von $p_{H_2} \approx 0.6$ mbar eingestellt. Die in Abbildung 3.15 vorgestellten Messungen geben wichtige Informationen über die Druckabhängigkeit der einzelnen Messkurven, können aber nicht dazu herangezogen werden, Aussagen über die Unterschiede in den absoluten Dichten von atomarem Wasserstoff im Reaktionsgebiet zu machen. Testmessungen zum Partikel-Dissoziationsgrad haben aber gezeigt, dass die Verjüngung der Wasserstoff-Driftröhre den erreichbaren Dissoziationsgrad im Vergleich zur ursprünglichen Quelle deutlich verbessert hat. Abbildung 3.16 zeigt die Abhängigkeit des gemessenen Partikel-Dissoziationsgrades im Reaktionsraum II (genauere Erläuterungen zur experimentellen Bestimmung des Dissoziationsgrades findet man in Anhang B) von der eingestrahlt Leistung für die beiden verschiedenen Düsen der modifizierten Wasserstoff-Atomquelle bei dem typischen Entladungsdruck von 0.6 mbar. Für die Teflon-Düse zeigt sich ein mit der Leistung ansteigender Dissoziationsgrad. Er erhöht sich von

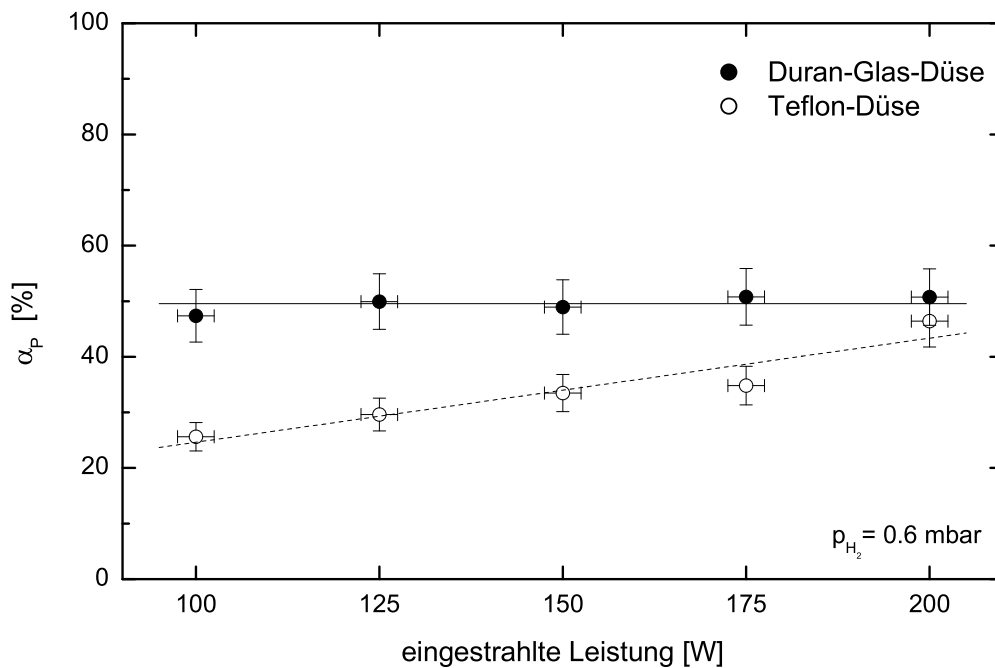


Abbildung 3.16: Abhängigkeit des Partikel-Dissoziationsgrades α_p^{II} von der in die Wasserstoffentladung eingekoppelten Leistung für zwei Düsen-Modifikationen der modifizierten Wasserstoff-Atomquelle.

26% bei 100 W auf 46% bei 200 W. Bei einer typischen eingestrahnten Leistung von 150 W ergibt sich ein zeitlich unveränderlicher Dissoziationsgrad von $\alpha_p^{\text{II}} = 33\%$. Für die Duran-Glas-Düse kann ein leistungsunabhängiger, zeitlich konstanter Dissoziationsgrad von $\alpha_p^{\text{II}} = 50\%$ erzielt werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied bei Verwendung der beiden unterschiedlichen Düsen ist, wie bereits angesprochen, dass der Wasserstoffstrahl beim Austritt aus der Duran-Glas-Düse nicht in Kontakt mit einer metallischen Oberfläche kommen kann, wohingegen der Strahl bei der Teflon-Düse noch über eine Länge von 0.5 mm in einem Edelstahl-Kanal verläuft.

An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass der am elektronenspektrometrischen Reaktionsraum (Reaktionsraum I) gemessene Dissoziationsgrad um etwa einen Faktor 2 niedriger ist. Dies kann, aufgrund des im Prinzip gleichen Aufbaus der Wasserstoffquelle am Reaktionsraum I bzw. II, nur durch den Unterschied in der Länge der Driftstrecke begründet sein. Für Reaktionsraum I beträgt die Länge der Transportröhre ca. 60 cm, beim Reaktionsraum II sind es dagegen nur ca. 45 cm. Auf ihrem Weg durch die Transportröhre unterliegen die Wasserstoffatome Rekombinationsprozessen vor allem infolge von Wandstößen. A. Merz konnte früher mit der unmodifizierten Wasserstoffquelle am Reaktionsraum I einen über mehrere Tage gemittelten Partikel-Dissoziationsgrad von $\bar{\alpha}_p = 17\%$ erreichen [Mer93]. T. Roth konnte am massenspektrometrischen Reaktionsraum sogar nur einen gemittelten Partikel-Dissoziationsgrad von $\bar{\alpha}_p = 7\%$ erzielen. Bei seinen elektronenspektrometrischen Messungen war dieser Wert wahrscheinlich, aufgrund der längeren Transport-Röhre, niedriger. Die mit der modifizierten Quelle im Rahmen dieser Arbeit erzielten Dissoziationsgrade sind somit in allen Fällen höher als die, welche früher mit dem

Gasart	Summenformel	Korrekturfaktor
Helium	He	0.15
Neon	Ne	0.3
Argon	Ar	1.1
Krypton	Kr	1.8
Xenon	Xe	2.5
Wasserstoff	H ₂	0.4
Stickstoff-Monoxid	NO	1.2
Sauerstoff	O ₂	1
Quecksilberdampf	Hg	3.6

Tabelle 3.5: Korrekturfaktoren für Ionisationsmanometer [Var78].

unmodifizierten Quellentyp erreicht werden konnten.

Die Kenntnis des Dissoziationsgrads α_p ermöglicht es, die Dichte an atomarem Wasserstoff im Reaktionsgebiet anzugeben. Diese Größe lässt sich für die elektronenspektrometrischen Untersuchungen am Reaktionsraum I abschätzen zu

$$n_H = \alpha_{\text{rel}} \cdot \frac{p}{kT} = \alpha_{\text{rel}} \cdot \frac{\Delta p \cdot \beta}{\eta \cdot kT} \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}. \quad (3.9)$$

Dabei wurde für den H-Strahl angenommen, dass dieser in der Transportröhre vollständig thermalisiert, d.h. T beträgt 300 K. Der experimentell bestimmte Partikel-Dissoziationsgrad (Duran-Glas-Düse) von $\alpha_p^I = 24$ % entspricht einem relativen Dissoziationsgrad von $\alpha_{\text{rel}}^I = 32$ % (siehe Anhänge A und B). Für den Wasserstoffdruck im Reaktionszentrum gilt $p = 13 \cdot 10^{-3}$ Pa. Er ergibt sich aus dem mit der Ionisationsmessröhre ermittelten Druckanstieg in der Streukammer von $\Delta p = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, korrigiert mit der Nachweiswahrscheinlichkeit³ für Wasserstoff von $\eta = 0.4$ und der Drucküberhöhung im Streuzentrum, die für die elektronenspektrometrische Messkammer bei Einlass des Gases über die Wasserstoffquelle mit $\beta \approx 10$ bestimmt wurde. Gegenüber früheren Messungen konnte n_H somit um einen Faktor 3 – 5 verbessert werden [Mer93, Rot98].

Von T. Roth wurde ein Auftreten von erheblichen Ionenflüssen (vor allem H⁺, H₂⁺ und H₃⁺) sowie von VUV-Resonanzphotonen aus der H-Quelle festgestellt. Insbesondere vor dem Hintergrund von elektronenspektrometrischen Untersuchungen stellt dieser Untergrund ein gravierendes Problem dar. In der unmodifizierten Quelle wird diesem Problem mit einer exakt in die Transportröhre eingepassten, optisch dichten Teflonschraube mit zweieinhalb Windungen entgegengewirkt. Dieses Element (siehe Abbildung 3.12: „Beamstop“) reduziert die H-Dichte nur geringfügig, die Störintensitäten durch Ionen und Photonen im Reaktionsraum hingegen um 3 – 4 Größenordnungen [Rot98]. Bei der modifizierten Quelle wird ein anderes Konzept genutzt. Nach der Wasserstoffentladung ist die Driftröhre um 90° gebogen und man kann feststellen, dass mit diesem Aufbau keine Störintensitäten durch Ionen und Photonen im Reaktionsraum auftreten. Es ist bei Betrieb

³Eine Übersicht der für diese Arbeit relevanten Korrekturfaktoren liefert Tabelle 3.5.

der modifizierten Quelle lediglich festzustellen, dass es bei massenspektrometrischen Untersuchungen zu einem massenunabhängigen Untergrundsignal von ca. 100 – 300 counts/s kommt. Dieser Untergrund ist zeitlich unveränderlich, variiert aber für verschiedene neue Zündvorgänge. Da dieser konstante Untergrund die Qualität der Ergebnisse nicht beeinflusst und in den einzelnen Messungen einfach subtrahiert werden kann, ist dieses Phänomen nicht weiter untersucht worden. Bei den elektronenspektrometrischen Untersuchungen kommt es ebenfalls zu einem Untergrundsignal. Dieser ist elektronenenergieunabhängig und man kann ihn ebenfalls aus den Spektren subtrahieren. Der Untergrund beträgt etwa 0.2 – 0.8 counts/s und ist ebenfalls zeitlich konstant. Er variierte lediglich im Betrag für verschiedene neue Zündvorgänge. Es sei darauf hingewiesen, dass der Untergrund – bei den massenspektrometrischen als auch bei den elektronenspektrometrischen Untersuchungen – nur auftrat, wenn die Entladung auch wirklich brannte. Es handelt sich also nicht einfach um elektrische Störsignale der hochfrequenten Mikrowelle an bzw. in den Detektionssystemen. Es war auch z.B. nicht möglich, das Untergrundsignal durch irgendein elektrisches Potential zwischen der Wasserstoffquelle und dem jeweiligen Detektionssystem zu beeinflussen. Es kann sich somit nicht um Ladungsträger aus der Gasentladung, Ladungsträger aus dem Reaktionsraum (Penning-Ionisation oder Lyman- α -Ionisation) oder Ladungsträger von außerhalb des Spektrometers, welche auf Umwegen zum Detektor gelangen, handeln. Möglicherweise handelt es sich, wie schon von H. Waibel [Wai86] vermutet, um ein von neutralem Wasserstoff an den Detektoren verursachtes Untergrundsignal.

Beim Betrieb der Wasserstoffentladung kommt es im Inneren der Entladungsröhre zu Oberflächeneffekten. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Erfahrungen anderer Experimentatoren [Kno85, Wai86, Mer93]. Es zeigt sich während des Betriebs der Quelle nach und nach eine

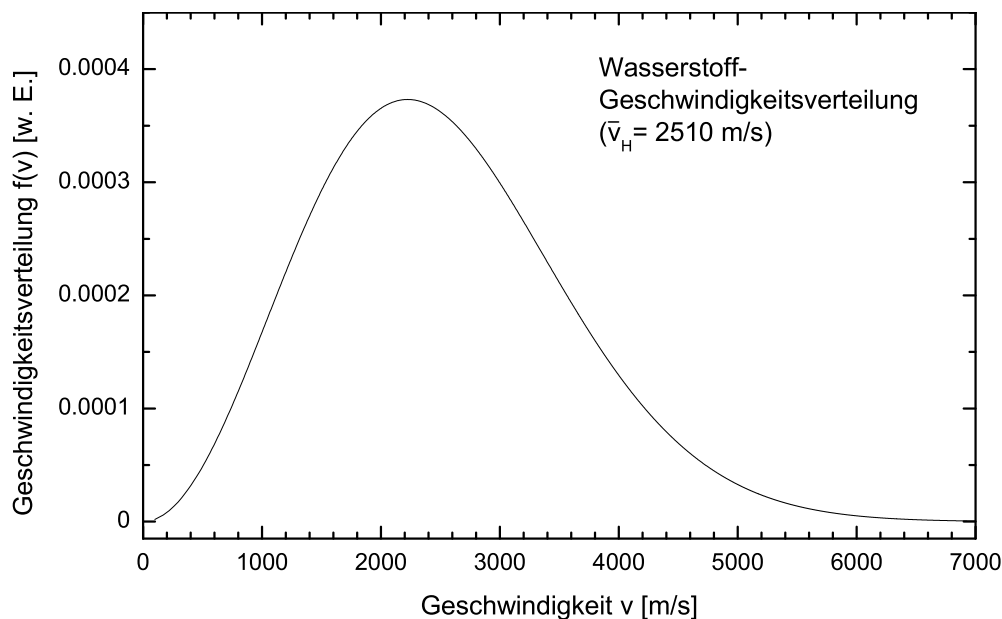


Abbildung 3.17: Gemäß Gleichung (3.3) berechnete Geschwindigkeitsverteilung für den effusiven Wasserstoffstrahl. Zur Berechnung wurden die Strahlparameter $T = 300$ K und $u = 0$ m/s verwendet.

Verschmutzung der Entladungsröhre, die sich durch Bildung eines hell- bis dunkelbraunen Belags äußert. T. Roth hat wie bereits Autoren vor ihm [Kno85, Wai86, Mer93, Rot98] festgestellt, dass in der von ihm eingesetzten Quelle mit der Verschmutzung der Entladungsröhre ein Rückgang des Dissoziationsgrades einhergeht. Deshalb hat er die Entladungsröhren bei zu starker Verschmutzung, typischerweise nach wenigen Tagen Dauerbetrieb, ausgetauscht. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Langzeittests keinen Rückgang des Dissoziationsgrades mit steigender Verschmutzung feststellen. Deshalb wurden in den Experimenten zu dieser Arbeit die Entladungsröhren nur ausgetauscht, wenn aus anderen apparativen Gründen die Quelle belüftet werden musste. Die Ursache für die Verschmutzung ist nicht eindeutig bekannt. Frühere Untersuchungen solcher Verunreinigungen von V. H. Ritz und Mitarbeitern [RBF77] kamen zu dem Ergebnis, dass die Ablagerungen überwiegend aus amorphem Kohlenstoff und SiC sowie zu einem gewissen Anteil aus Si_3N_4 zusammengesetzt sind. Ursache für diese Verbindungen sind möglicherweise Verunreinigungen in den Zuleitungen, die Unreinheit des H_2 -Gases, Ausgasen der Viton-O-Ringe und des Glases sowie Vorpumpenöldämpfe [Zim83, Rot98]. Für den Betrieb der modifizierten Wasserstoffquelle wurde ein neues Gaseinlasssystem aufgebaut. Es wurden alle Dichtungen metallisch aufgebaut (bis auf die das Entladungsrohr dichtenden Viton-O-Ringe) und es wurde eine trockenverdichtende, und damit ölfrei zu betreibende, Vorvakuumpumpe benutzt (Leybold, EcoDry M 20). Allerdings trat auch bei Nutzung dieser sauberen Gaszuleitung eine Verschmutzung der Entladungsröhren in unveränderter Art auf. Dies ist in Einklang mit den Beobachtungen von S. Iselborn [Ise85], der das Wasserstoffzuleitungssystem ausheizen und UHV-mäßig evakuieren konnte und keine Abhängigkeit der Verschmutzung auf der Oberfläche des Entladungsrohres mit der Reinheit des Zuleitungssystems beobachten konnte.

Bei dem für die Entladungsröhre verwendeten Material handelt es sich um Borosilikat-Glas 3.3 (Handelsname: Duran-Glas, Firma Schott Mainz). Seine Bestandteile sind u.a. 81 % Silizium (SiO_2) und 13 % Boroxid (B_2O_3). Nach Herstellerangaben ist dieser Glastype unbeständig gegen Flusssäure (HF), konzentrierte Phosphorsäure und höhertemperierte Laugen. Um das Verschmutzen der Entladungsröhren zu vermindern, kann man neue Glasröhren vor dem Einbau in die Quelle z.B. für 15 Minuten in einem Bad von 5 %-iger Flusssäure behandeln [Kno85, Sch90, Rös92, Mer93, Rot98], anschließend mit hochreinem destilliertem Wasser gründlich spülen und dann trocknen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an Stelle von Flusssäure 85 %-ige ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4) verwendet [PK98, Živ03] und die Glasröhren, sowie alle Teile aus PTFE, mehrere Stunden darin eingelegt. Vor dem Einbau wurden die Teile dann mit destilliertem Wasser ausgespült und getrocknet. In der Literatur [Lor81, ŽAČ⁺02] sind Hinweise zu finden, dass die Beimischung von Wasserdampf in der Gaszuleitung der Wasserstoffquelle eine Erhöhung der Dichte an atomarem Wasserstoff im Reaktionsgebiet zur Folge hat. Dies wurde mit der modifizierten Quelle getestet, aber es konnte lediglich ein gegenteiliger Effekt beobachtet werden. Jede noch so geringe Beimischung von Wasserdampf reduzierte den Dissoziationsgrad, so dass bei den Messungen nur reines H_2 ohne jeglichen Zusatz verwendet wurde.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des atomaren Wasserstoff-Strahls ist seine Geschwindigkeitsverteilung. Es war nicht möglich, diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu messen. Unter der bereits oben benutzten Annahme, dass die Wasserstoffatome auf ihrem Weg durch die rela-

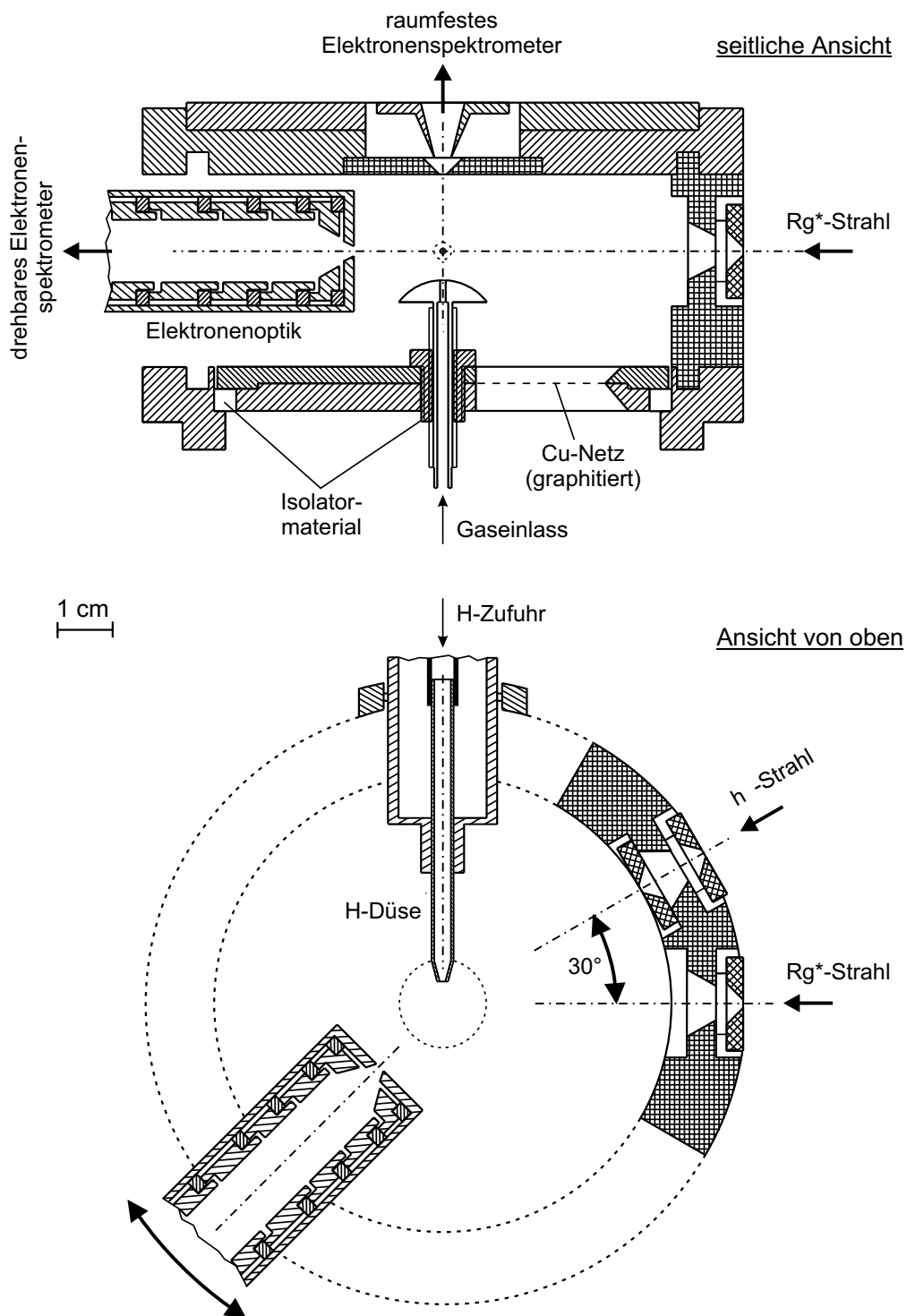


Abbildung 3.18: Schematische Übersicht des elektronenspektrometrischen Reaktionsraums.

tiv lange Transportröhre vollständig thermalisieren, kann ihre Geschwindigkeitsverteilung jedoch durch eine effusive Dichteverteilungsfunktion mit $T = 300$ K und $u = 0$ m/s gemäß Gleichung (3.3) beschrieben werden. Diese Annahme wird gestützt durch die Erfahrungen früherer experimenteller Untersuchungen und Vergleiche mit theoretischen Rechnungen [MN79, LMB⁺83, WRH88, Mer93, MM97]. In Abbildung 3.17 ist die so berechnete Geschwindigkeitsverteilung für atomaren Wasserstoff dargestellt. Bei den verwendeten Strahlparametern ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit zu $\bar{v}_H = 2510$ m/s. Dieser Wert liegt deutlich über den mittleren Projektilgeschwindigkeiten der verwendeten metastabilen Edelgasatome (siehe Abbildung 3.4).

3.7 Der energieselektive Elektronennachweis

Eine allgemeine Übersicht über gängige Elektronenspektrometer-Typen liefern z.B. [Lec87, Ers95]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit in Kaiserslautern durchgeführten Experimenten kamen zwei verschiedene Elektronenspektrometer zum Einsatz. Bei dem Elektronenspektrometer I (EEA I) handelt es sich um ein fest montiertes Doppelhalbkugel-Spektrometer. Dieses Spektrometer kam bei den in Kapitel 5 beschriebenen Stoßexperimenten von metastabilen Ar^{*}- und Kr^{*}-Atomen mit Quecksilberatomen zum Einsatz. Das Elektronenspektrometer II (EEA II) wurde im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaut und wurde bei den Untersuchungen zum Stoßkomplex Ar^{*} + H (siehe Kapitel 4) eingesetzt. Es handelt sich um ein abgewandeltes 127°-Zylinder-Spektrometer. Beim Aufbau des Spektrometers mussten einige Randbedingungen berücksichtigt werden, wie etwa die Möglichkeit, das Spektrometer zwecks winkelabhängiger Messungen in der Apparatur um den Reaktionsraum drehen zu können, oder die Option, zu einem späteren Zeitpunkt ein PSD-System zur orts aufgelösten Detektion der Elektronen einbauen zu können. Die beiden Spektrometer sowie der elektronenspektrometrische Reaktionsraum werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung des neuen Zylinder-Spektrometers.

3.7.1 Der elektronenspektrometrische Reaktionsraum

In gleicher Weise wie beim massenspektrometrischen Aufbau kreuzen sich in der elektronenspektrometrischen Messkammer der atomare Wasserstofftargetstrahl und der Rg^{*}-Metastabilenstrahl unter einem Laborwinkel von 90°. Der in dieser Arbeit eingesetzte Reaktionsraum geht auf Vorlagen von A. Merz zurück [Mer93] und wurde von T. Roth [Rot98] in einigen Teilen abgeändert. Für den Einsatz in den Experimenten zu der vorliegenden Arbeit musste er noch einmal abgeändert werden, um den Einsatz der VUV-Photonenlampe der Hauptkammer zu ermöglichen. In Abbildung 3.18 ist der Reaktionsraum schematisch dargestellt. Der Metastabilenstrahl durchläuft vor Eintritt in den Reaktionsraum eine Blende mit einem Durchmesser von $\varnothing = 1.5$ mm. Diese Blende bestimmt den vom Metastabilenstrahl eingesehen Raumwinkel zu $\Omega = 5.45 \cdot 10^{-5}$ sr. Die Blende ist isoliert angebracht. So ist es möglich, geladene Teilchen, welche sich immer noch im Metastabilenstrahl bzw. im Photonenstrahl befinden, mittels einer geeignet gewählten Potentialdifferenz aus dem Strahl zu entfernen. Der Photonenstrahl der VUV-Photonenquelle der Hauptkammer verläuft

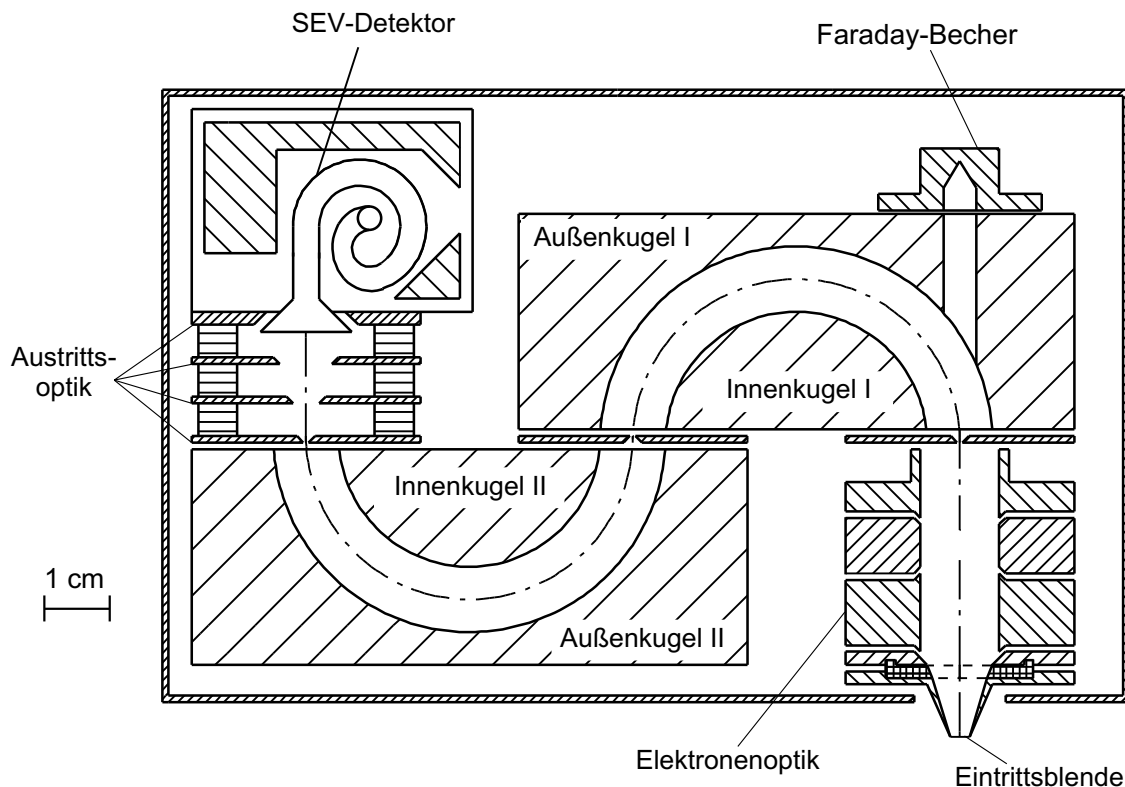


Abbildung 3.19: Schematische Übersicht des Doppelhalbkugel-Spektrometers (EEA I).

unter einem Winkel von 30° zur Metastabilenrichtung. Die den eingesehenen Raumwinkel begrenzende äußere Blende ist ebenfalls isoliert angebracht und hat einen Durchmesser von $\varnothing = 1$ mm. Dadurch wird ein eingesehener Raumwinkel von $\Omega = 2.1 \cdot 10^{-4}$ sr definiert.

Im hinteren Teil des Reaktionsraums befindet sich eine Halterung für die Wasserstoff-Transportröhre mit der Austrittsdüse. Mittels dieser Halterung ist es möglich, die H-Quelle auf den Metastabilenstrahl und die Eintrittsöffnungen der Elektronenspektrometer zu justieren. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die in Abschnitt 3.6 beschriebene Verkleinerung des Radius der Transportröhre einen positiven Einfluss auf den vom EEA II einsehbaren Winkelbereich hat. Durch die Modifikation war es möglich, das Spektrometer um ca. 15° weiter in Richtung der Wasserstoffquelle zu drehen. Der Deckel des Reaktionsraums dient als Halterung für das raumfeste Elektronenspektrometer, er ist mit einer Blende vom Durchmesser $\varnothing = 1.3$ mm versehen. Diese relativ kleine Öffnung begrenzt den maximalen Divergenzwinkel der aus dem ausgedehnten Streuvolumen in die Optik des Elektronenspektrometers (EEA I) eintretenden Elektronen, was sich einerseits günstig auf die Energieauflösung auswirkt, aber andererseits für einen kleinen Wert der absoluten Transmission sorgt. Zusammen mit der nachfolgenden Eintrittsblende der Elektronenoptik legt sie den eingesehenen Raumwinkel des Detektors fest. Die Eintrittsblende der Elektronenoptik wird typischerweise auf ein Potential von $V_{BL} \approx 1$ V gelegt. Die kleine Blende im Deckel des Reaktionsraums lässt dabei glücklicherweise nur einen geringen elektrischen Felddurchgriff in den Reaktionsraum zu. Nach unten hin wird der Reaktionsraum durch ein isoliertes Kupfernetz hoher Transmission ($> 90\%$) begrenzt. Zur Isolation wird ein Ring aus Glaskeramik (MacorTM)

eingesetzt. Der Reaktionsraum ist mit einem Gaseinlass versehen (Austrittsöffnung $\varnothing = 0.5$ mm), welcher ebenfalls separat mit einem Potential versorgt werden kann. Hier erfolgt die Isolierung mit einem kleinen Hohlzylinder aus Vespel mit entsprechenden Gewinden. Auch die Austrittsdüse der Wasserstoff-Atomquelle ist mit einer Potentialzuführung ausgestattet. Diese Potentialversorgungen für Gaseinlass V_{GE} , Reaktionsraumboden V_{RB} und Austrittsdüse der Wasserstoff-Driftröhre V_H ermöglichen ein definiertes Einstellen eines elektrischen Feldes in Richtung der Eintrittsblende des gerade verwendeten Elektronenspektrometers, um so auch Elektronen mit kleiner kinetischer Energie effizient nachweisen zu können.

Im Gegensatz zum massenspektrometrischen Reaktionsraum ist dieser Aufbau offen, wenn man von der Halterung für die Wasserstoff-Transportröhre und die Halterungen der kollimierenden Blenden für den Metastabilen- bzw. den Photonenstrahl absieht. Neben des positiven Einflusses auf das Bepumpen des Reaktionsraums ermöglicht dieser Aufbau das Drehen des neuen Spektrometers um den Reaktionsraum mit dem Ziel, winkeldifferentielle Elektronenspektren aufzunehmen. Die Komponenten des Reaktionsraums sind durchweg als Passungen angefertigt, so dass eine optimale Justage der Komponenten gewährleistet ist. Zur Vermeidung von nichtleitenden Oxidschichten sind alle Komponenten des Reaktionsraums (Aluminium) sowie die Wasserstoff-Düse auf den Oberflächen graphitisiert. Die gesamte Anordnung befindet sich zusammen mit den beiden Elektronenspektrometern innerhalb der doppelten μ -Metall-Abschirmung der Hauptkammer. Dieses Konzept ermöglicht es, die Elektronenspektrometer ohne weitere Abschirmungen aus μ -Metall zu betreiben.

3.7.2 Das Doppelhalbkugel-Spektrometer

Der Kugelkondensator wurde erstmals von E. M. Purcell [Pur38] beschrieben und dann in verschiedenen Experimenten realisiert. Einige Ausführungen sind z.B. in [KS67, BRK77, Jos79b] dargelegt. Bei dem raumfesten Elektronenspektrometer EEA I, welches in Abbildung 3.19 schematisch dargestellt ist, handelt es sich um einen Doppelhalbkugel-Energieanalysator. Er wurde bereits in früheren Arbeiten [RBH83, BBA⁺85, Bre87, WRH88, Mer93, Rot98] erfolgreich eingesetzt. Halbkugel-Analysatoren haben sich in der Vergangenheit als guter Mittelweg zwischen erreichbarer Energieauflösung und damit verbundener Nachweiswahrscheinlichkeit herausgestellt [ML88]. Eine recht kompakte Ausführung bildet die sogenannte Tandemanordnung, bei der zwei Halbkugel-Systeme in S-Form miteinander kombiniert werden. Diese Hintereinanderschaltung ist der einstufigen Lösung überlegen, da sie eine bessere Energieauflösung aufweist und zu einer Reduzierung des Untergrunds führt. Nicht zuletzt aufgrund dieser Vorteile wurde in unserer Arbeitsgruppe diese Konzeption verfolgt. Um die Unterschiede zum neu aufgebauten Zylinder-Spektrometer zu verdeutlichen, werden die wichtigsten Eigenschaften des Doppelhalbkugel-Spektrometers hier kurz zusammengefasst.

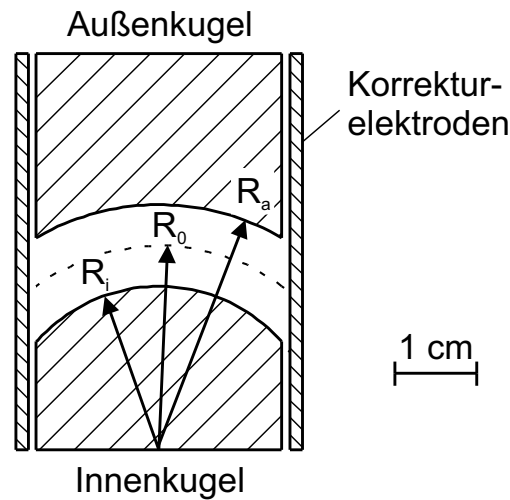


Abbildung 3.20: Schnitt durch ein Halbkugel-Spektrometer zur Veranschaulichung der Geometrie. Die Trajektorien der Elektronen verlaufen aus der Papierebene heraus.

3.7.2.1 Energieselektion

Das elektrische Feld zwischen zwei konzentrischen Kugelschalen ist wegen der Symmetrie des Systems ein Zentralkraftfeld. Der Bahndrehimpuls $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ ist in Zentralkraftfeldern eine Erhaltungsgröße und die Trajektorien der geladenen Teilchen lassen sich durch Keplerbahnen beschreiben. Für die Energieselektion kommen die geschlossenen Lösungen des Kepler-Problems, das heißt Ellipsen oder Kreisbahnen in Betracht. Gibt man die Profile für Eintritts-, Mittel- und Austrittsspalt vor, so lassen sich für einen idealen Kondensator analytische Lösungen für die Teilchenbahnen angeben.

Soll ein Elektron der Energie E_0 nachgewiesen werden, so soll es bei senkrechtem Eintritt in den Kugelkondensator entlang einer Kreisbahn mit dem Radius R_0 verlaufen (siehe gestrichelte Bahn in Abbildung 3.19). Dieser Sollbahnradius ergibt sich aus dem Radius der Außenkugel R_a und dem Radius der Innenkugel R_i gemäß

$$R_0 = \frac{R_a + R_i}{2}. \quad (3.10)$$

Für das verwendete Doppelhalbkugel-Spektrometer beträgt $R_i = 20$ mm, $R_a = 30$ mm und somit $R_0 = 25$ mm. Sinnvollerweise wählt man das Potential auf der Sollbahn gemäß $V(R_0) = 0$, da dann die Gesamtenergie auf der Sollbahn gerade mit der (durchgelassenen) Elektronenenergie übereinstimmt. Mit $\Delta V = V_i - V_a$ kann man für die Potentiale der Innenkugel V_i bzw. der Außenkugel V_a die Beziehungen

$$V_i = \Delta V \cdot \frac{R_a}{2R_0}, \quad V_a = -\Delta V \cdot \frac{R_i}{2R_0} \quad \text{und} \quad \frac{V_i}{V_a} = -\frac{R_a}{R_i} \quad (3.11)$$

herleiten. Der Zusammenhang zwischen der Durchlassenergie E_0 und der angelegten Potentialdifferenz ΔV am Kugelkondensator wird durch die Analysatorkonstante vermittelt. Diese Größe

enthält nur geometrische Parameter des Kondensators und wird definiert durch

$$\chi = \frac{R_a}{R_i} - \frac{R_i}{R_a}, \quad (3.12)$$

so dass für die Durchlassenergie gilt

$$E_0 = \frac{\Delta V}{\chi} \cdot e, \quad (3.13)$$

wobei e die Elementarladung ist. In unserem Fall hat χ den Wert $\chi = 5/6$ und für die Kugelpotentiale ergibt sich $V_i = 0.6 \Delta V$ und $V_a = -0.4 \Delta V$.

Die Halbkugeln sind aus Aluminium angefertigt und werden zur Vermeidung von nichtleitenden Oxidschichten auf der Oberfläche graphitiert. Um möglichst homogene Oberflächenpotentiale zu erreichen, wurden in gleicher Weise auch die Elektronenoptik und alle Blenden und Spalte mit einer dünnen Graphitschicht überzogen. Die Einzelteile des Elektronenspektrometers sind durch passgenau hergestellte Vespelringe justiert und gegeneinander elektrisch isoliert. Zur mechanischen Fixierung der Komponenten wurden Messingwellen und Muttern verwendet. Die beiden Kugelsysteme des Tandemaufbaus sind auf eine Breite von 30 mm seitlich abgeschnitten (historisch bedingt, vor allem aus Platzgründen). Die nachteilige Folge davon ist, dass das elektrische Feld zwischen den Kugelflächen nicht mehr dem eines idealen Kugelkondensators entspricht. Zur Kompensation sind auf den Seitenflächen Korrekturplatten angebracht, welche auf ein negatives Potential gegenüber der Sollbahn gelegt werden, um im Elektronenenergiespektrum möglichst symmetrische Linienformen bei annehmbarer Auflösung zu realisieren. Die Randfeldkorrektur ist in Abbildung 3.20 schematisch dargestellt. Typische Potentiale auf den Korrekturplatten liegen ungefähr in der Nähe von $-0.7 \cdot E_0$, hängen aber im Einzelfall vom aktuellen Zustand der graphitierten Oberfläche ab (Gasbelegung) und müssen jeweils im Experiment optimiert werden. Es hat sich herausgestellt, dass mit dieser Randfeldkorrektur sehr gute Energieauflösungen von unter 10 meV erreicht werden konnten (siehe Tabelle 3.6).

Neben dem Halbkugel-System ist die vorgeschaltete Elektronenoptik ein wesentlicher Bestandteil des Elektronenspektrometers. Zwischen der Eintrittsblende der Elektronenoptik und dem unmittelbar folgenden Linsenelement (siehe Abbildung 3.19 und Detailzeichnung Abbildung 3.21) werden die Elektronen auf die Durchlassenergie E_0 gebracht. Die zwei Kupfernetze (Transmission 90 %) im Abstand von 2 mm, die mit Hilfe von passgenauen Vespelisolierungen eingespannt sind, haben die Aufgabe, für ein homogenes Feld mit nahezu parallelen Feldlinien zu sorgen. Der Durchmesser der sich anschließenden Zylinderlinsen beträgt 12 mm. In diesen Linsenelementen erfolgt die elektronenoptische Abbildung auf den Eintrittsspalt des Tandemanalysators, der bei fester Durchlassenergie betrieben wird. Die dort analysierten Elektronen werden dann durch die Austrittsoptik auf den Sekundärelektronenvervielfacher (VALVO, X919 AL) abgebildet, wo schließlich die Detektion erfolgt.

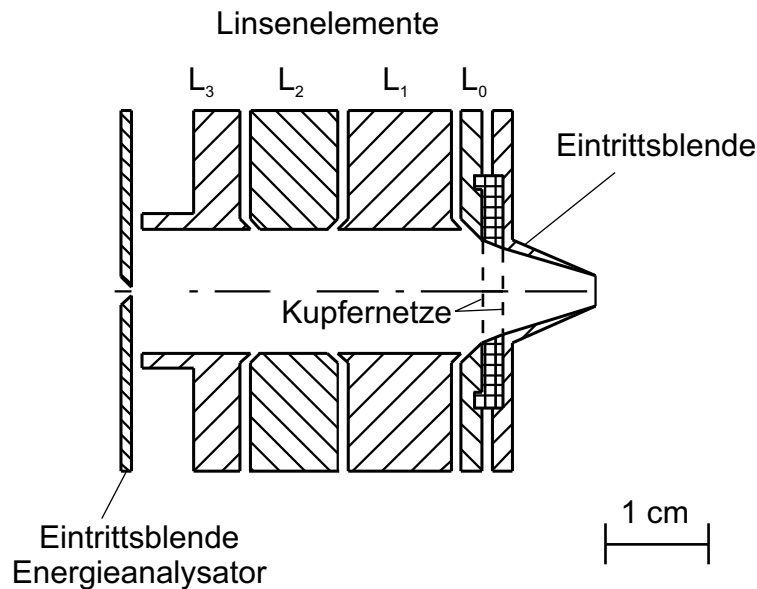


Abbildung 3.21: Schematische Übersicht der dem Eintrittspalt des Doppelhalbkugel-Spektrometers (EEA I) vorgeschalteten Elektronenlinse.

3.7.2.2 Energieauflösung

Für die Energieauflösung des Doppelhalbkugel-Kondensators gilt [ML88]:

$$\frac{dE}{E_0} \approx \frac{1}{4} \cdot \frac{S}{R_0} + \frac{1}{5} \cdot \alpha_{\max}^2 + \frac{1}{50} \cdot \frac{H^2}{R_0^2} \quad (3.14)$$

Dabei bezeichnet S die Breite und H die Höhe von Eintritts- und Austrittspalt. Der Winkel α_{\max} bezeichnet den maximalen Divergenzwinkel der in den Analysator einfliegenden Teilchen in radialer Richtung. Für kleine Divergenzwinkel entspricht die Energieauflösung des Tandemsystems gerade der einer einstufigen Anordnung mit doppeltem Kugelradius. Der Mittelspalt hat gemäß Gleichung (3.14) keinen Einfluss auf das Auflösungsvermögen, er erfüllt jedoch eine wichtige Aufgabe bei der Reduzierung des Untergrunds, da er Elektronen der falschen Energie vom Austrittsbereich zurück hält. Seine Dimensionen sollten jedoch ausreichend groß gewählt werden, so dass alle Teilchen, die den Austrittspalt passieren können, auch tatsächlich in die zweite Analytorstufe des Tandems gelangen können. In der Praxis empfiehlt es sich, alle drei Spalte gleich groß zu wählen [Wai86, ML88, Mer93, Rot98]. Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in diesem Spektrometer drei gleiche Spalte mit einer Breite von $S = 0.5$ mm und einer Höhe von $H = 5$ mm eingesetzt. Mit diesen Werten liefert der erste Term in der Entwicklung von Gleichung (3.14) eine Energieauflösung von $dE/E_0 = 0.5$ %. Die weiteren Terme berücksichtigen die Winkeldivergenzen in radialer und vertikaler Richtung. Für den hier verwendeten Energieanalysator weisen Trajektorienrechnungen von A. Merz darauf hin, dass $\alpha_{\max} \leq 5^\circ$ ist. Berücksichtigt man alle drei Terme in Gleichung (3.14), so verschlechtert sich die Energieauflösung auf 0.6 – 0.7 %.

Die experimentelle Energieauflösung für dieses Spektrometer wurde bereits in der Vergangen-

E_0	$\Delta E_{\text{theoret}}$	$\Delta E_{\text{exp.}}^{\text{Merz}}$	$\Delta E_{\text{exp.}}^{\text{Bregel}}$
[eV]	[meV]	[meV]	[meV]
1.2	6	8	9
2.4	12	12	15
4.8	24	22	24

Tabelle 3.6: Energieauflösungen des Doppelhalbkugel-Spektrometers [Bre82, Mer93] für verschiedene Durchlassenergien.

heit, vor allem von T. Bregel und A. Merz, untersucht. Die Messungen haben einerseits gezeigt, dass man durch geschickte Wahl der Linsenspannungen Auflösungen sogar unter den theoretisch vorhergesagten Werten erreichen kann, dass aber andererseits bei kleinen Durchlassenergien die Winkeldivergenz eine nicht vernachlässigbare Rolle spielt. In Tabelle 3.6 sind die unter optimalen Bedingungen erreichten Auflösungen aufgelistet. Die experimentellen Werte stimmen recht gut mit den theoretischen Werten überein, obwohl die Winkeldivergenz bei der Berechnung von $\Delta E_{\text{theoret}}$ nicht berücksichtigt wurde. Typische Potentialeinstellungen für das Doppelhalbkugel-Spektrometer sind in den Doktorarbeiten von A. Merz [Mer93] und T. Roth [Rot98] aufgelistet.

Bei den in Kapitel 5 beschriebenen Messungen mit Quecksilber wurde das Doppelhalbkugel-Spektrometer mit einer Durchlassenergie von $E_0 = 4.8$ eV betrieben. Bei dieser Durchlassenergie war sichergestellt, dass die Elektronenzählraten nicht zu klein wurden. Das $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ -System lieferte bei diesen Einstellungen im Peakmaximum noch eine Zählrate von 4.5 counts/s. Beim $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ -System waren es ca. 50 counts/s. Abbildung 3.22 zeigt ein mit dem Doppelhalbkugel-Spektrometer bei dieser Durchlassenergie gemessenes Elektronenenergiespektrum nach Ionisation von Argonatomen mit metastabilen Heliumatomen. Die in der Metastabilenquelle ebenfalls erzeugte $\text{He}(I\alpha)$ -Strahlung ist gut geeignet, um aus den gemessenen Breiten der Photoelektronenpeaks bei 5280 meV und 5457 meV die Spektrometerauflösung zu bestimmen. Eine Analyse dieser Peaks liefert eine Spektrometerauflösung von $\Delta E_{\text{Spektr.}} = 30$ meV. Zum selben Ergebnis führt eine Analyse der Penning-Elektronenpeaks.

3.7.2.3 Transmission

Beim Vergleich der Elektronenzählraten bei verschiedenen Elektronenenergien muss man sich über einen weiteren charakteristischen Parameter des Spektrometers genaue Kenntnis verschaffen. Die als Transmission bezeichnete Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektionssystems (inkl. Spektrometer) ist im allgemeinen energieabhängig und muss mittels ausgewählter Eichsysteme experimentell bestimmt werden. Das Transmissionsverhalten der Doppelhalbkugel-Analysatoren wird im wesentlichen vom Betriebsmodus der Elektronenoptik sowie vom Feld zwischen den abgeschnittenen Halbkugeln, d.h. von der Größe des Korrekturpotentials, beeinflusst. Dies bietet die Möglichkeit, durch entsprechende Diagnostik und gezielte Variation der Potentiale die Transmissionsfunktion in geeigneter Weise zu beeinflussen. Dabei ist es wünschenswert, eine möglichst

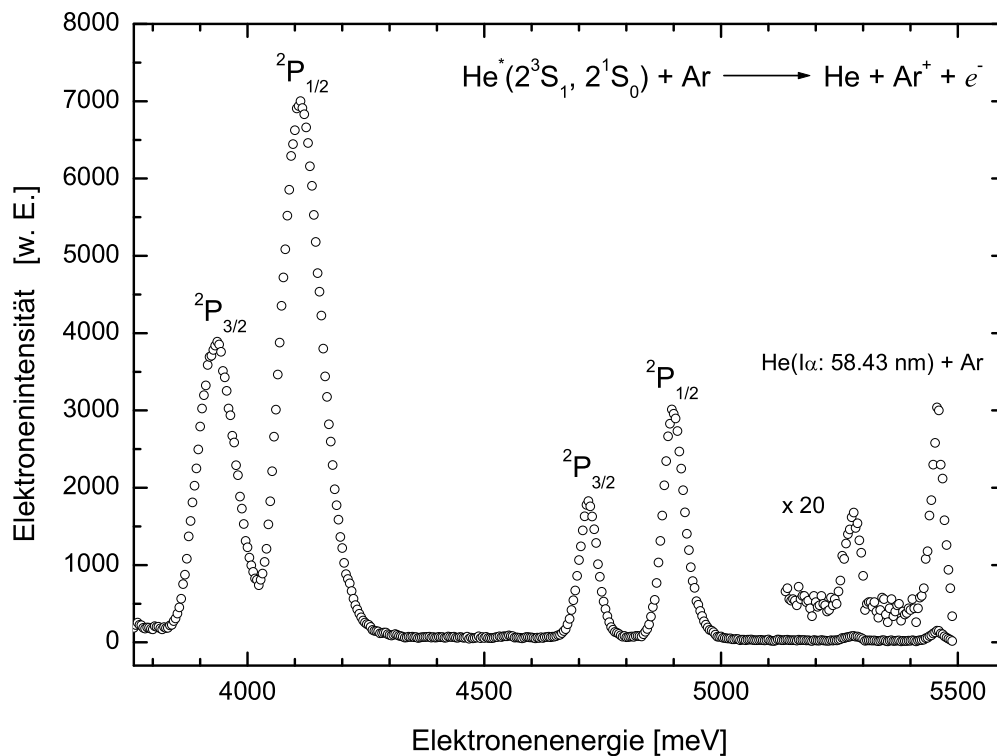


Abbildung 3.22: Mit dem Doppelhalbkugel-Spektrometer aufgenommenes Elektronenenergiespektrum bei Ionisation von Argon durch $He^*(2^3S_1, 2^1S_0)$ -Atome bzw. $He(I\alpha)$ -Strahlung (Durchlassenergie $E_0 = 4.8 \text{ eV}$).

große und weitgehend energieunabhängige Nachweiseffizienz im interessierenden Energiebereich zu erhalten.

Zur Bestimmung der Transmission wird üblicherweise Photoelektronenspektrometrie an ausgewählten Molekülen durchgeführt, wobei häufig Experimente unter Einsatz von $He(I\alpha)$ -Strahlung zur Ionisation von O_2 , N_2 , CO und anderen Systemen zu finden sind [GS76, Lor81, Bre87, Mü190, Mer93, Rot93, Rot98]. Aus den gemessenen Peakintensitäten in den Spektren kann man durch Vergleich mit den geeichten Daten aus der Literatur die Transmission ermitteln.

Es war nicht notwendig, die von A. Merz [Mer93] und T. Roth [Rot98] beschriebenen Untersuchungen zur Transmission des Spektrometers ähnlich detailliert durchzuführen. Die im Rahmen dieser Arbeit mit diesem Spektrometer durchgeführten Experimente überdeckten jeweils nur ein Energieintervall von ca. 500 – 700 meV. Es musste also lediglich in den betreffenden Energiebereichen sichergestellt werden, dass die relative Transmissionsfunktion einen flachen Kurvenverlauf hatte. Dies wurde durch regelmäßiges Messen der Elektronenenergieverteilung der im Stoßsystem $Kr^*(^3P_{2,0}) + NO$ erzeugten Elektronen und Vergleich mit Literaturwerten [Rot93, Rot98] überprüft. Auf diese Weise erübrigte es sich, die gemessenen Elektronenenergiespektren der Hg-Messungen bezüglich der Transmission zu korrigieren.

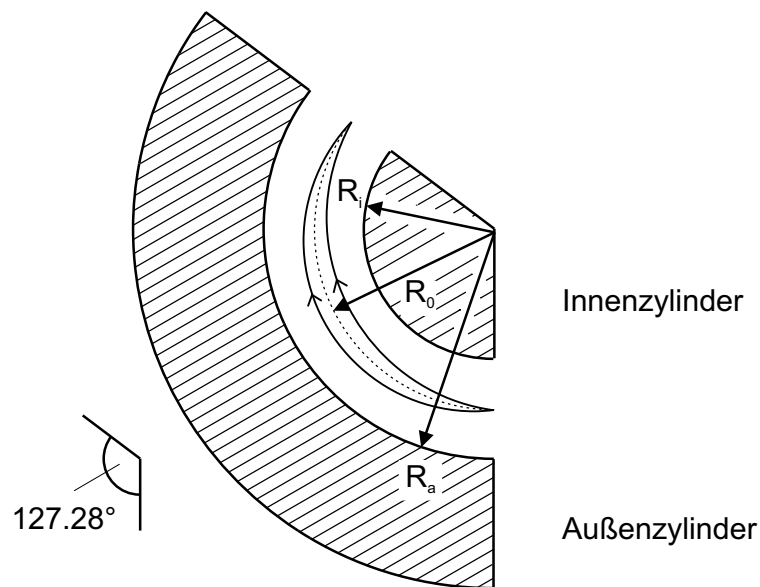


Abbildung 3.23: Schnitt durch einen 127° -Zylinder-Analysator zur Veranschaulichung der Geometrie. Die Eigenschaft der Richtungsfokussierung ist angedeutet (siehe Text für Details).

3.7.3 Das Zylinder-Spektrometer

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Eigenschaften des neu aufgebauten Zylinder-Spektrometers beschrieben. Zunächst werden die grundlegenden Formeln zur Beschreibung eines idealen Zylinder-Spektrometers zusammengestellt, danach werden die Ergebnisse der SIMION-Simulationen beschrieben, welche der Konstruktion des Spektrometers vorausgegangen sind. Am Ende werden dann die Ergebnisse von Testmessungen zur Charakterisierung des neuen Spektrometers vorgestellt.

3.7.3.1 Energieselektion

Ein Zylinder-Kondensator zur Energieselektion von Elektronen wurde erstmals von G. P. Harnwell [Har29] eingesetzt. In seinen Experimenten wurde aber noch nicht die abbildende Wirkung des Zylinder-Analysators ausgenutzt. Diese wurde erstmals von A. L. Hughes, V. Rojansky und J. H. Mc Millen theoretisch vorhergesagt [HR29] und experimentell untersucht [HM29]. Zylinder-Kondensatoren haben sich in der hochauflösenden Elektronenspektrometrie, und dabei insbesondere im Bereich der Elektronenverlustspektrometrie, etabliert. Einige der wichtigsten Arbeiten zu diesem Thema sind z.B. in [Sch62, NMKO82, SH86, KZRR87, NKK⁺87, HME⁺92, IBBL92, Iba93] dokumentiert.

In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Formeln für den idealen Zylinder-Analysator und die Elektronen-Trajektorien in einem solchen beschrieben. Diese Formeln ermöglichen es, die elektronenoptischen Eigenschaften einer solchen Anordnung zu berechnen. In realen Analysato-

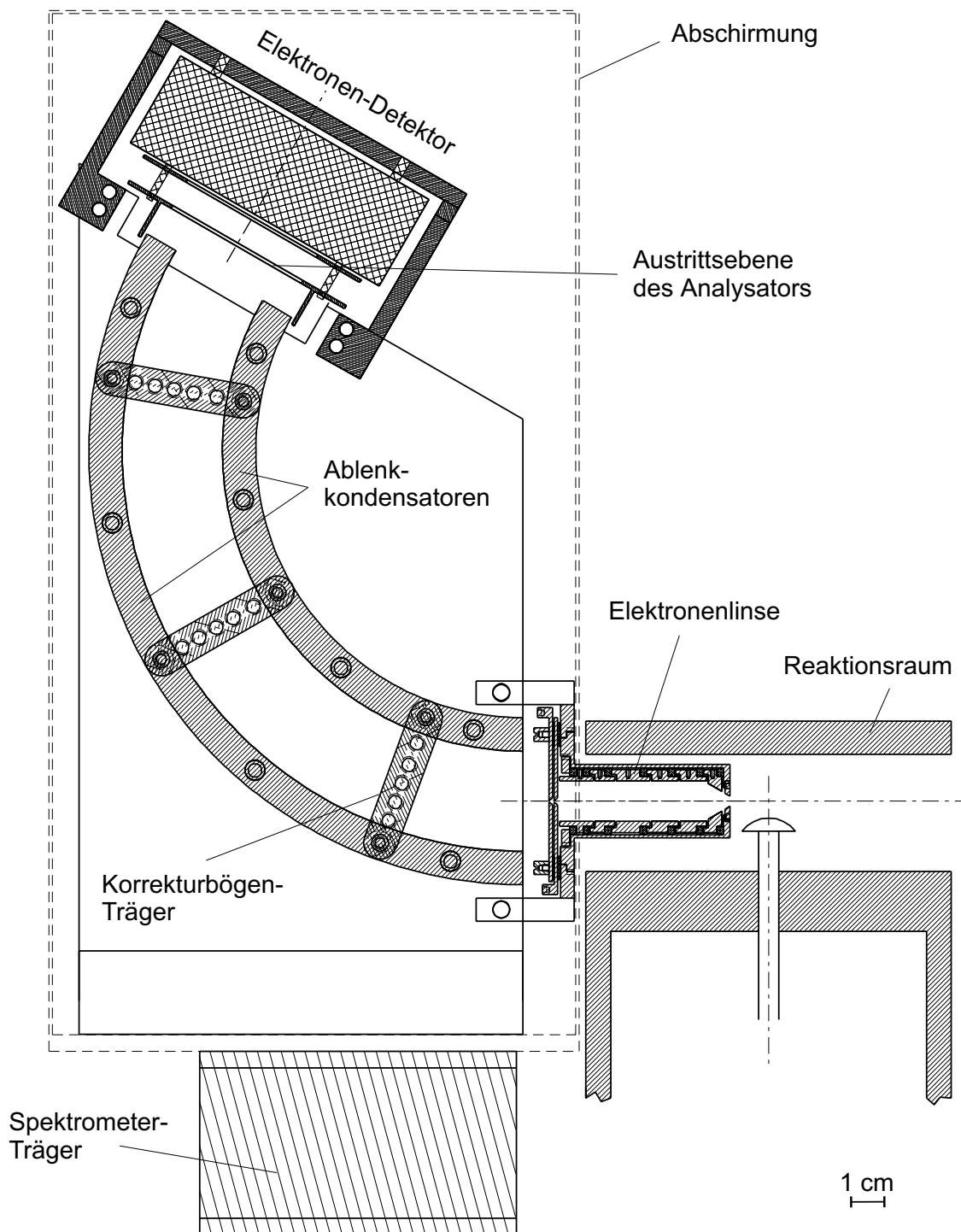


Abbildung 3.24: Schematische Übersicht des Zylinder-Spektrometers. Das Spektrometer ist mittels eines Trägers auf einem Drehkranz gehalten und kann um den Reaktionsraum gedreht werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die von Trägern gehaltenen seitlichen Korrekturbögen sowie die Korrekturstäbe am Eintrittsspalt nicht eingezeichnet (Abbildung E.9 im Anhang zeigt eine Fotografie des Spektrometers).

ren werden die so berechneten Felder durch Randeﬀekte, wie z.B. die Anwesenheit von Eingangs- und Ausgangs-Spalten, gestört. Die sich so ergebenden Feldlinienverläufe weichen im allgemeinen stark vom Idealfall ab und haben einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Elektronenbahnen [Her35, Her40, WE65]. Die folgenden Betrachtungen des idealen Falles haben also eine eingeschränkte Aussagekraft. Sie sind jedoch Ausgangspunkt zu den Betrachtungen des realen Falles und müssen deshalb zunächst angesprochen werden.

Das elektrische Feld zwischen zwei elektrisch leitenden zylinderförmigen Elektroden unendlicher Länge ist durch den Ausdruck

$$E_R = \frac{\Delta V}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \cdot \frac{1}{R} \quad (3.15)$$

gegeben, wobei E_R die radiale Komponente des elektrischen Feldes und ΔV die Potentialdiﬀerenz zwischen den beiden Elektroden ist. R_a bezeichnet den Innenradius des äußeren Zylinders und R_i den Außenradius des inneren Zylinders. R ist die Radialkoordinate in Zylinderkoordinaten. Ein Elektron mit der Geschwindigkeit v_e läuft in diesem Feld auf einer Kreisbahn mit Radius R , wenn gilt:

$$\frac{m_e \cdot v_e^2}{R} = \frac{2 \cdot E_0}{R} = e \cdot E_R \quad (3.16)$$

m_e ist hier die Elektronenmasse, e die Elementarladung und E_0 die Durchlassenergie des Analysators. Für eine Elektron, dass auf dem Mittelradius $R_0 = \frac{1}{2}(R_a + R_i)$ den Kondensator durchlaufen soll (Sollbahn), besteht daher folgender Zusammenhang zwischen der Durchlassenergie E_0 und der Potentialdiﬀerenz ΔV zwischen den Kondensatoren:

$$\Delta V = 2 \cdot \frac{E_0}{e} \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right) \quad (3.17)$$

Wählt man nun wieder für das Potential $V(R)$ (welches über $E_R = -\frac{\partial V}{\partial R}$ definiert ist) $V(R_0) = 0$, so sind die an die Kondensatoren anzulegenden Spannungen nur noch von R_a , R_i und E_0 abhängig und es gelten für die Spannung am äußeren Kondensator V_a und die Spannung am inneren Kondensator V_i die Zusammenhänge

$$V_a = V(R_a) = 2 \cdot \frac{E_0}{e} \cdot \ln\left(\frac{R_0}{R_a}\right) \quad \text{und} \quad V_i = V(R_i) = 2 \cdot \frac{E_0}{e} \cdot \ln\left(\frac{R_0}{R_i}\right). \quad (3.18)$$

Man kann zeigen [HR29, HM29], dass beim idealen Zylinder-Kondensator Richtungsfokussierung erster Ordnung zu erreichen ist. Dies bedeutet, dass Teilchen, welche mit einem kleinen Fehlwinkel zur Sollbahn bei R_0 in den Analysator eintreten, die Sollbahn später in einem gemeinsamen Punkt wieder schneiden. In Abbildung 3.23 ist dieses Verhalten schematisch angedeutet. Für den idealen Zylinder-Analysator ergibt sich Richtungsfokussierung erster Ordnung bei einem Ablenkwinkel Θ von

$$\Theta = \frac{\pi}{\sqrt{2}} = 127.28^\circ. \quad (3.19)$$

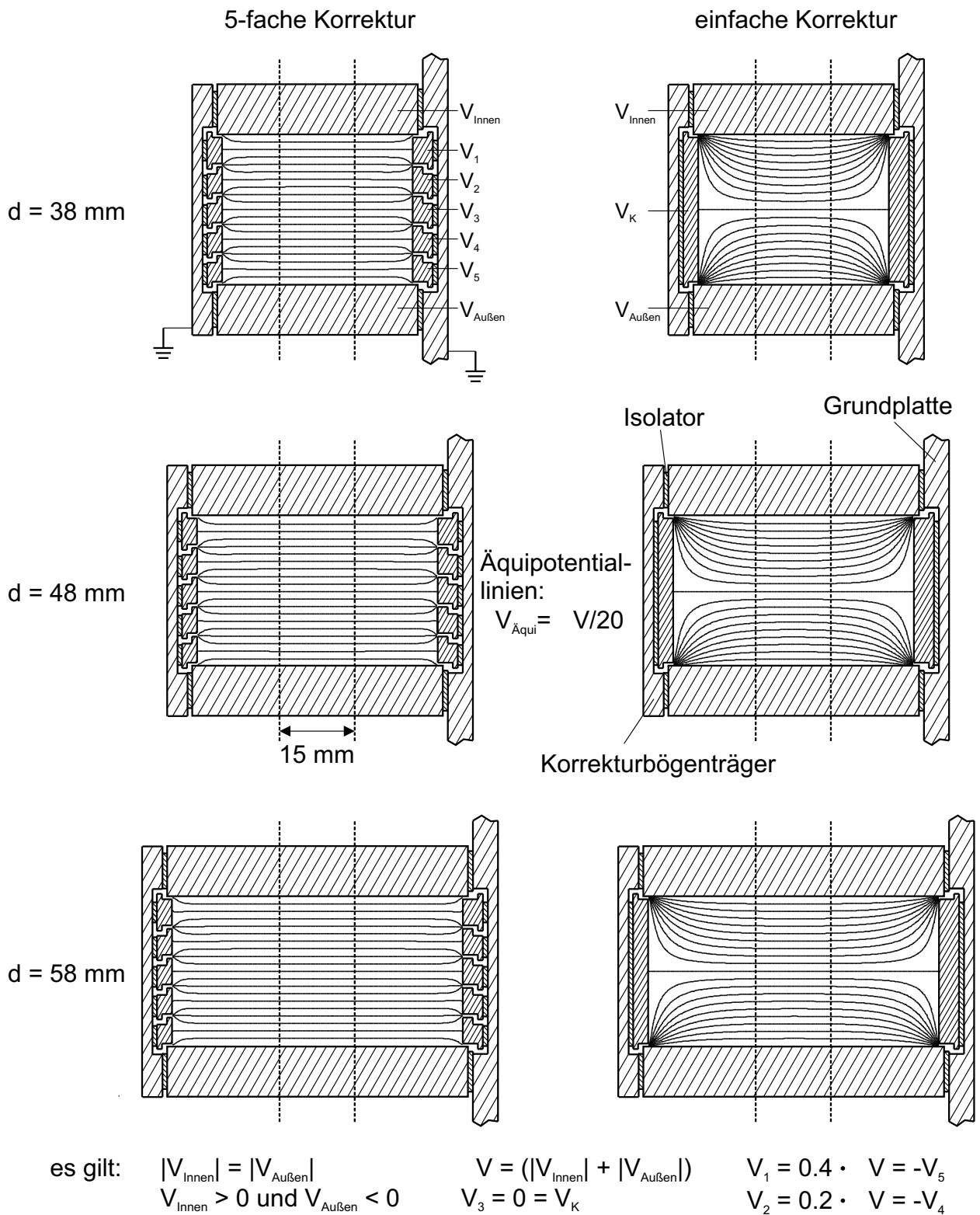


Abbildung 3.25: Vergleich der simulierten Äquipotentiallinienverläufe bei fünffacher und bei einfacher Randfeldkorrektur für verschiedene Breiten d des Zylinder-Spektrometers (siehe Text für Details).

Statt man den Analysator nun, mit dem Ziel Energiewahl zu ermöglichen, mit einem Eintritts- und einem Austrittsspalt aus, so gilt für die Energieauflösung:

$$\frac{dE}{E_0} \approx \frac{S}{R_0} + \frac{2}{3} \cdot \alpha_{\max}^2 + \frac{H^2}{2 \cdot L^2}, \quad (3.20)$$

wobei S die Breite von Ein- und Austrittsspalt, H die Höhe der Spalte und L die Länge der Trajektorie auf der Sollbahn angibt. α_{\max} bezeichnet den maximalen Divergenzwinkel der in den Analysator einfliegenden Teilchen.

3.7.3.2 Simulationen zur Vorbereitung der Konstruktion

Bei der Konstruktion des Analysators waren mehrere Randbedingungen zu berücksichtigen. Zum einen sollte der Analysator um den Reaktionsraum drehbar sein, um so winkeldifferentielle Elektronenspektren messen zu können. Daher musste das Spektrometer senkrecht zu der von Metastabilen- und Wasserstoffstrahl definierten Stoßebene aufgebaut werden. Die sich ergebende Orientierung des Zylinder-Analysators bezüglich des Reaktionsraums ist schematisch in Abbildung 3.24 dargestellt. Um einen größtmöglichen Drehwinkel zu gestatten, sollte die Breite der Zylinder so schmal wie möglich sein. Deshalb war es nötig, eine geeignete Randfeldkorrektur aufzubauen, welche die endliche Breite der beiden Kondensatoren kompensiert.

Eine weitere Randbedingung war, dass das Spektrometer nach erfolgreichem Test und Einsatz mit einem konventionellen Austrittsspalt und Channeltron-Detektor mit einem ortsauflösenden Detektor (PSD) benutzbar sein sollte. Der Einsatz eines positionsempfindlichen Detektors in der Austrittsebene eines Zylinder-Spektrometers wurde bereits von T. S. Padmore und Mitarbeitern beschrieben [PRPT88]. Der Sollbahnradius sollte im Hinblick auf eine gute Auflösung größtmöglich sein, und es wurden die Werte $R_i = 90$ mm und $R_a = 120$ mm gewählt. Die letzte Randbedingung war, dass das Spektrometer auch in der Elektronenstreu-Apparatur der Arbeitsgruppe zum Einsatz kommen sollte und so musste auch die dort vorliegende Geometrie berücksichtigt werden. Um zu verhindern, dass im Spektrometer störenden Magnetfelder Einfluss auf die Elektronenbahnen nehmen können, wurden alle metallischen Teile sowie die Spektrometerabschirmung aus bestem unmagnetischem Edelstahl (Werkstoff: 1.3952 oder 1.3964) oder Titan aufgebaut und nur unmagnetische Schrauben verwendet. Da das Spektrometer komplett in der doppelten μ -Metall-Abschirmung der Hauptkammer aufgebaut ist, wurde darauf verzichtet, die Spektrometerabschirmung aus μ -Metall zu fertigen.

Die seitliche Randfeldkorrektur Um die Störungen des idealen Feldes aufgrund der endlichen Ausdehnung der Kondensatoren in Zylinderachsen-Richtung zu kompensieren, wurde eine seitliche Randfeldkorrektur aufgebaut. Mit Hilfe der Software SIMION [Ida00] wurden dazu Simulationen durchgeführt⁴. Ziel war es, den aufzubauenden Energieanalysator bereits vor der ei-

⁴Bei den Simulationen zur seitlichen Randfeldkorrektur handelt es sich um 2D-Simulationen. Es wurde also nicht die korrekte Zylindersymmetrie des Problems berücksichtigt. Der Potentialverlauf zwischen den Zylinderelektroden

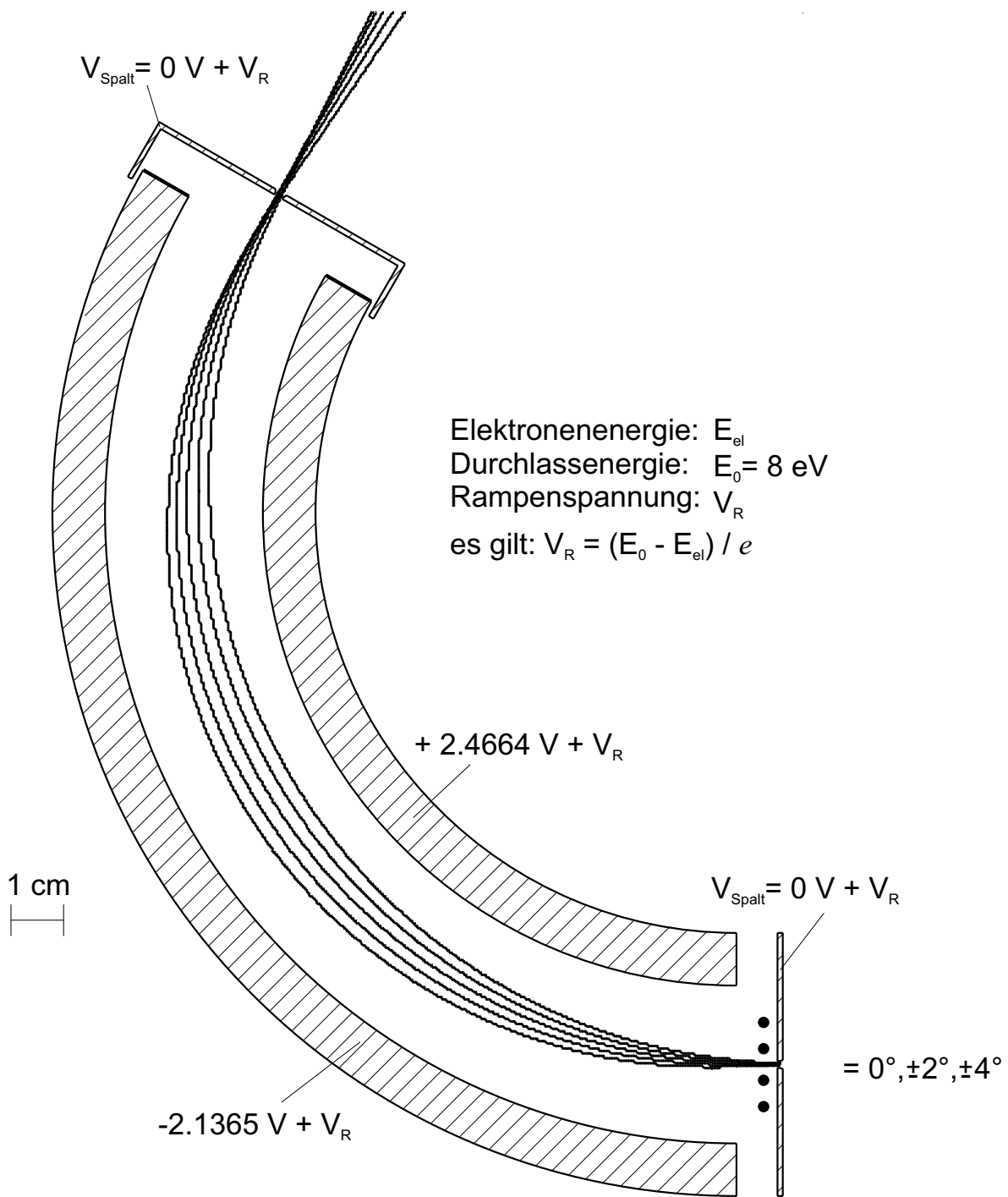


Abbildung 3.26: Simulationen der Trajektorien der Elektronen zum Nachweis der richtungsfo-
kussierenden Eigenschaften des aufgebauten Zylinder-Spektrometers.

gentlichen Konstruktion bezüglich seiner elektronenoptischen Eigenschaften untersuchen zu können. Es stellte sich vorrangig die Frage, ob die Verwendung einfacher Korrektur-Platten, wie sie beim Doppelhalbkugel-Spektrometer realisiert sind, ausreichend ist, um die auftretenden störenden Randfelder zu kompensieren. Ist dies nicht gewährleistet, so muss man mit mehrgeteilten seitlichen Elektroden versuchen, den logarithmischen Potentialverlauf zwischen den beiden Kondensatoren auch nahe des seitlichen Randes aufrecht zu erhalten. Dies wird in Abbildung 3.25 deutlich. Im idealen Fall des unendlich langen Zylinder-Kondensators verlaufen die Äquipotentiallinien parallel zu Innen- und Außenzylinder. Wählt man als Breite der Kondensatoren beispielsweise $d = 58$ mm, so sieht man, dass für den Fall der Korrektur mit fünf Elektroden (5-fache Korrektur) die Äquipotentiallinien fast bis zum Rand hin ideal verlaufen. Für den Fall einer einfachen Korrektur-elektrode (einfache Korrektur) kann man schon eine deutliche Abweichung vom Idealfall zu den Rändern hin beobachten. Verringert man nun die Breite d , so wird dieser Effekt insoweit immer dramatischer, als dass er dafür sorgt, dass selbst die Äquipotentiallinien im Kernbereich des Analysators, wo die Trajektorien der Elektronen verlaufen, gestört werden. In Abbildung 3.25 ist dieser Kernbereich durch zwei vertikal verlaufende, gestrichelt gezeichnete Linien angedeutet. Die Simulationen zeigen, dass es bei der Verwendung von fünf seitlichen Korrektorelektroden noch möglich ist, einen Analysator mit einer Breite von $d = 38$ mm aufzubauen, welcher bis wenige mm an den Rand hin einen nahezu idealen Potentialverlauf aufweist.

Die Störung am Eintritts- und Austrittsspalt Die Randfeldprobleme im Bereich der Eintritts- oder Austrittsspalte eines Elektronenspektrometers hängen vom Spektrometertyp ab [RC71]. In Zylinder- und Halbkugel-Spektrometern werden die Äquipotentiallinienverläufe durch den Einsatz der Spalte stark gestört [Bal68, CERW73, BDK73, SW75]. Für den 127° -Zylinder-Analysator [Bal68, Tur68] und den 180° -Kugelspektrometer [BRK77] sind in der Literatur verschiedene spezielle Anordnungen von Abschirmelektroden beschrieben, mit deren Hilfe die störenden Felder minimiert werden sollen. Die meisten genutzten Methoden basieren auf den Ergebnissen von R. Herzog [Her35, Her40]. R. Herzog berechnete die Randfelder eines mit Blenden versehenen Plattenkondensators für mehrere Geometrien. Seine Ergebnisse sind zumeist in guter Näherung auf Zylinder- und Kugelspektrometer zu übertragen und wurden später experimentell umgesetzt [Sim64, WE65]. In den von Herzog berücksichtigten Geometrien liegt die Ausdehnung des störenden Randfeldes in der selben Größenordnung wie der Abstand der beiden Kondensator-Elektroden. In Elektronenspektrometern mit großem Plattenabstand kann der Einfluss der Störungen auf die Trajektorien der Elektronen so groß werden, dass Rechnungen in zweiter Ordnung [NRH74, SW75] und dritter Ordnung [MW70, Mat71] berücksichtigt werden müssen, um realistische Ergebnisse zu erhalten.

Um die störenden Einflüsse von Eintritts- und Austrittsspalt zu berücksichtigen, wurden Simulationen mittels SIMION durchgeführt. Abbildung 3.26 fasst dabei zunächst das Gesamtergebnis dieser Simulationen – bei Berücksichtigung aller letztendlich auch im Experiment benutzten Korrektorelektroden – zusammen. Bei der verwendeten Anordnung tritt die Richtungsfokussierung

ist in den Simulationen somit linear und nicht logarithmisch. Dennoch sind die Simulationen geeignet, die Notwendigkeit mehrgeteilter seitlicher Korrektorelektroden zu veranschaulichen [Her35, Her40, WE65, Jos79a].

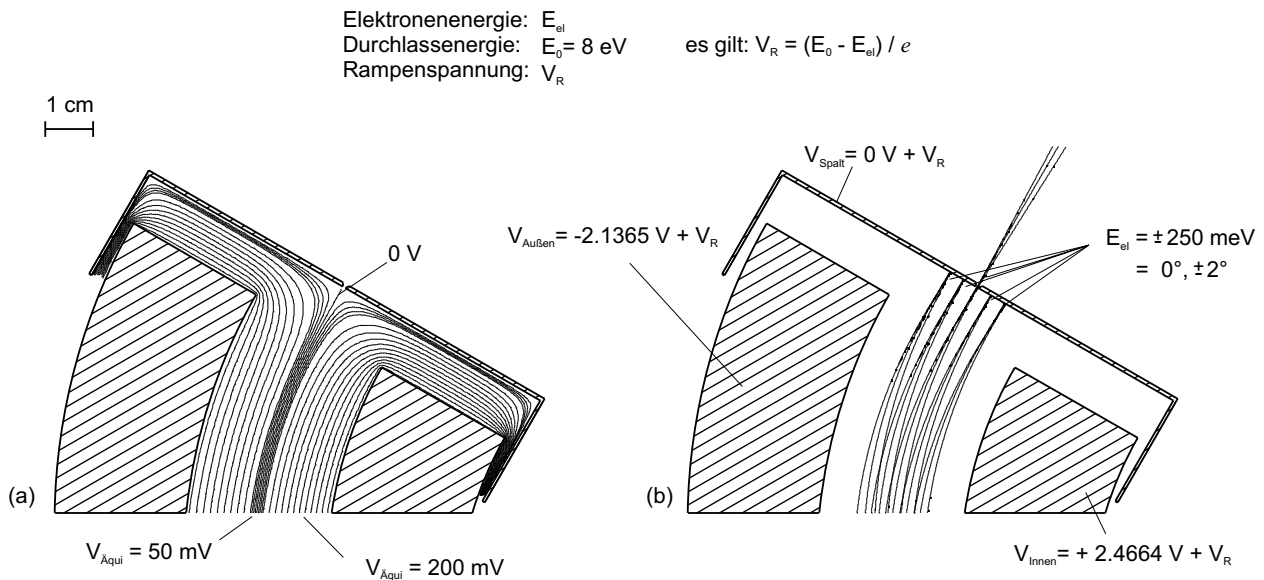


Abbildung 3.27: (a) Äquipotentiallinien im Bereich des Austrittsspalts für realistische Bedingungen im Experiment. (b) Elektronenentrajektorien für verschiedenen Elektronenenergien. Die Eigenschaft der Richtungsfokussierung bleibt über einen großen Bereich der Austrittsebene erhalten.

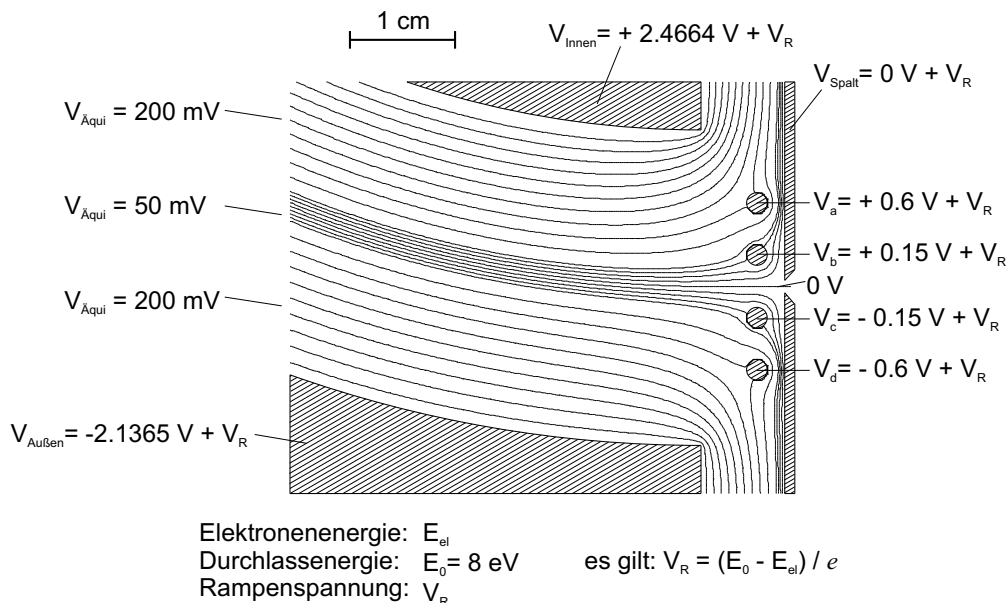


Abbildung 3.28: Äquipotentiallinien im Bereich des Eintrittsspalts für realistische Bedingungen im Experiment. Man sieht deutlich den Einfluss der 4 Korrekturstäbe.

nun bei einem Ablenkwinkel von 120° auf. Die Ebene des Austrittsspalts ist 10 mm von der durch den Abschluss der Kondensatoren definierten Ebene entfernt. Die den Spalt enthaltende Austrittsblende ist derart gestaltet, dass sie „hütchenartig“ die beiden Kondensatoren und die seitlichen Korrekturbögen überdeckt. Auf diese Art können elektronische Störfelder, die z.B. von Potentialzuleitungen erzeugt werden können, keinen Einfluss auf den Feldlinienverlauf im Bereich des Austrittsspalts nehmen. Abbildung 3.27(a) zeigt die Äquipotentiallinien im Bereich des Austrittsspalts, welche deutlich vom Äquipotentiallinienverlauf eines idealen Zylinder-Kondensators abweichen. Abbildung 3.27(b) zeigt aber, dass die Eigenschaften der Richtungsfokussierung auf einem großen Bereich der Austrittsebene erhalten bleiben und dass somit eine orts aufgelöste Detektion möglich ist. Wie in Anhang E.5 beschrieben ist, kann der Austrittsspalt relativ einfach gegen ein für den ortsauflösenden Detektor notwendiges Austrittsnetz ausgetauscht werden.

Der Eintrittsspalt des Spektrometers ist 7.8 mm von der durch das Ende der Kondensatoren definierten Ebene entfernt. Im Bereich des Eintrittsspalts sind vier symmetrisch zum Spalt angeordnete Korrekturstäbe angebracht. Diese Stäbe sind auf separate Potentiale legbar und ermöglichen so eine Korrektur des Potentialverlaufs im Bereich des Spalts. Dies wird in Abbildung 3.28 deutlich, wo die Äquipotentiallinien mit Korrekturstäben dargestellt werden. Die Stäbe haben einen Durchmesser von $\varnothing = 2$ mm und sind 2.6 mm von der Eintrittsblende entfernt. Die beiden inneren Stäbe sind jeweils 3 mm von der Sollbahn entfernt. Anfängliche Befürchtungen, diese Korrektur Elektroden könnten durch ihre Nähe zu den Elektronenbahnen und durch mögliche Unregelmäßigkeiten in ihrer Oberflächenbeschaffenheit die in den Analysator eintretenden Elektronen negativ beeinflussen, haben sich nicht bestätigt. Im Gegenteil, die Möglichkeit, den Potentialverlauf im Bereich des Eintrittsspalts durch Variation der Potentiale an den Stäben verändern zu können, hat sich als wertvolles Werkzeug beim Optimieren des neuen Analysators herausgestellt. Die Wahl dieser Potentiale hat entscheidenden Einfluss auf die Energieauflösung und auf die Linienform in den Elektronenenergiespektren.

3.7.3.3 Aufbau und Konstruktion der Elektronenlinse

Wie bereits aus Abbildung 3.24 ersichtlich wird, war es bedingt durch die Wahl des großen Sollbahnradius des Spektrometers und bedingt durch die Tatsache, dass in der Apparatur nur begrenzt Platz vorhanden ist, notwendig, dem Spektrometer die Elektronenlinse derart vorzustellen, dass sie in den Reaktionsraum hinein ragt. Die Form des elektronenspektrometrischen Reaktionsraums machte eine kompakte Bauform der Elektronenoptik nötig. Außerdem musste die Linse derart konstruiert werden, dass die einzelnen Linsenelemente mit Potentialen versorgt werden können, ohne dass diese Potentiale oder deren Zuführungen die elektrischen Felder im Reaktionsvolumen und auf dem Weg zwischen Reaktionsvolumen und Linse beeinflussen. Dies ist besonders in Anbetracht des Ziels, verlässliche winkelabhängige Messungen durchzuführen, von entscheidender Bedeutung.

Die Linse wurde als Zylinderlinse aufgebaut und ist so gestaltet, dass ein Außenzylinder, welcher am Spektrometerrumpf gehalten ist, sechs Linsenelemente (L1 – L6) aufnehmen kann.

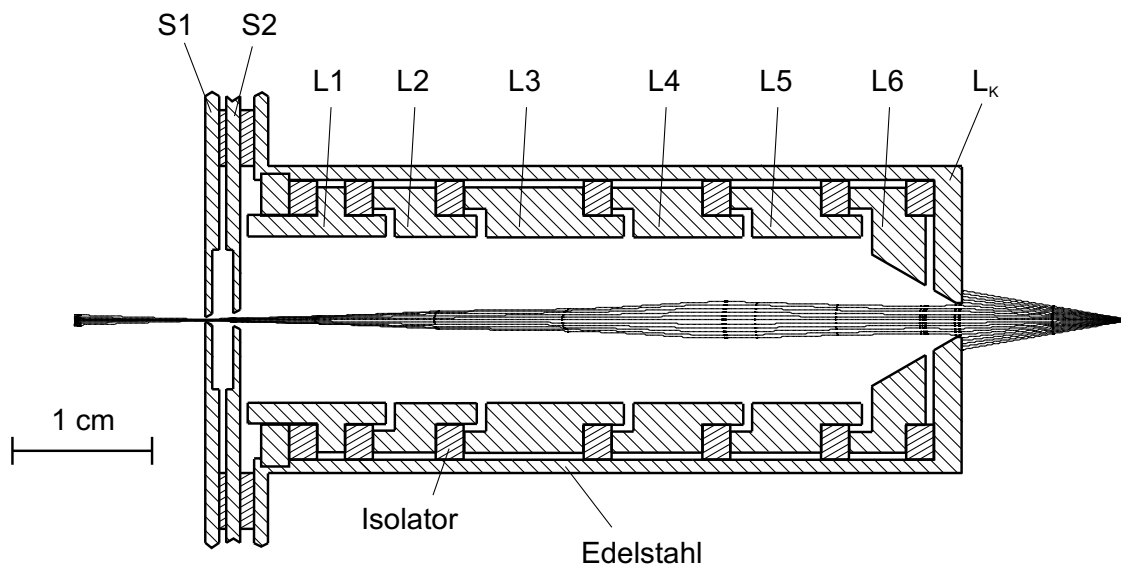


Abbildung 3.29: Schematischer Aufbau der dem Zylinder-Spektrometer vorgeschalteten Elektronenoptik. Die Ergebnisse von Trajektorienrechnungen für typische Potentialbelegungen (siehe Tabelle 3.7) sind ebenfalls eingezeichnet.

Die Elemente sind passgenau in den Linsenkörper (L_K) eingefügt und werden durch ebenfalls passgenau eingefügte, aus PEEKTM (Polyetheretherketon) gefertigte Isolatoren voneinander getrennt. Abbildung 3.29 zeigt den schematischen Aufbau der Linse. Es wurden sechs Elemente gewählt, um eine möglichst hohe Variabilität in den Betriebsmodi der Elektronenoptik zu gewährleisten. So kann die Linse beispielsweise als Drei-Element-Linse [Wei73], als Vier-Element-Linse [MS83, MSR83] oder in einem beliebigen anderen Modus [Kur87, PE92] betrieben werden. Um die Elektronen in X-Y-Richtung ablenken zu können, wurde das Linsenelement L2 als viergeteilte Rohrlinse aufgebaut. Die Linsenelemente werden von außen über abgeschirmte Potentialzuführungen durch den Linsenkörper hindurch kontaktiert. Um einen Einfluss möglicherweise inhomogener Oberflächen der Linsenelemente auszugleichen, wurden alle Linsenelemente graphitiert. Außerdem wurde die Linse derart aufgebaut, dass der Füllfaktor, welcher als das Verhältnis von ausgeleuchteter zu Gesamtquerschnittsfläche definiert ist, möglichst gering wird. Der Innendurchmesser der Rohrlinsen beträgt $\varnothing = 12$ mm.

Die Linse wurde in verschiedenen Betriebsmodi zunächst mit SIMION simuliert und dann im Experiment getestet. Bei der Aufnahme von Elektronenenergiespektren wird die Durchlassenergie E_0 des Energieanalysators konstant gehalten und die mit der kinetischen Energie E_{el} im Reaktionszentrum erzeugten Elektronen werden in der Elektronenlinse auf die Durchlassenergie E_0 beschleunigt bzw. abgebremst. In diesem sogenannten „constant-pass-energy-mode“ passieren alle nachgewiesenen Elektronen den Analysator mit der Energie E_0 . Dieser Modus ist deshalb sinnvoll, da dann alle Elektronenenergien E_{el} mit der gleichen Spektrometerauflösung $\Delta E_{\text{Spektr.}}$ gemessen werden. Dies erleichtert die Analyse und den Vergleich von bei verschiedenen Elektronenenergien auftretenden Peaks im Spektrum. Für das Potential am Eintrittsspalt des Spektrometers (S1 in Abbildung 3.29) gilt dann die Beziehung $V_{S1} = V_R = (E_0 - E_{el})/e$.

Bezeichnung		Experiment	Simulationen
		[V]	[V]
S1	Spalt 1	+ 7.00	+ 7.00
S2	Spalt 2	+ 7.00	+ 7.00
L1	Linsenelement 1	+ 9.00	+ 9.00
L2	Linsenelement 2	+ 2.00	+ 2.00
L3	Linsenelement 3	+ 12.00	+ 12.00
L4	Linsenelement 4	+ 0.60	+ 0.60
L5	Linsenelement 5	+ 0.60	+ 0.63
L6	Linsenelement 6	+ 1.50	+ 1.50
L _K	Linsenkörper	-0.05	-0.05

Tabelle 3.7: Vergleich von im Experiment bestimmten und mittels Simulationen ermittelten besten Parametern für den Betrieb der Elektronenlinse. In diesem Beispiel beträgt die Durchlassenergie des Spektrometers $E_0 = 8$ eV und die nachzuweisende Elektronenenergie $E_{el} = 1$ eV.

Bei den Testmessungen zur Charakterisierung der Elektronenlinse hat sich herausgestellt, dass es in dem uns interessierenden Elektronenenergiebereich zwischen 0 und 3 eV und bei Durchlassenergien nicht kleiner als $E_0 = 4$ eV immer eine von der Elektronenenergie unabhängige Einstellung für die Potentiale an L2 bis L6 sowie L_K gibt, für die alle Elektronen aus diesem Energiebereich nahezu gleichartig auf den Spalt S1 abgebildet werden. Die beiden übrigen Potentiale müssen gemäß $V_{S2} = V_R$ und $V_{L1} = V_R + 2$ V variiert werden. Außerdem hat sich herausgestellt, dass die im Experiment bestimmten, hinsichtlich der Energieauflösung des Spektrometers optimalen Einstellungen an den Linsenpotentialen nahezu identisch mit den vorher simulierten Werten sind. Dies wird anhand von Tabelle 3.7 deutlich, in welcher für eine Elektronenenergie von $E_{el} = 1$ eV und eine Durchlassenergie von $E_0 = 8$ eV simulierte und experimentell bestimmte Linseneinstellungen verglichen sind. Bei dieser, für die späteren Experimente typischen Kombination von Durchlassenergie und nachzuweisender Elektronenenergie nehmen Variationen der Potentiale an L2 bis L6 im Bereich von etwa ± 5 % keinen messbaren Einfluss auf die Energieauflösung des Spektrometers. Abbildung 3.29 zeigt auch simulierte Trajektorien für die in Tabelle 3.7 angegebenen Potentialbelegungen. Es ergibt sich ein Fokus im Bereich von Spalt S1. Um sicherzustellen, dass der maximale Divergenzwinkel im Fokus nicht zu groß wird, ist die Eintrittsöffnung der Elektronenlinse auf einen Durchmesser von $\varnothing = 2$ mm begrenzt.

Für Elektronenenergien zwischen 0 und 3 eV hat sich bei Durchlassenergien unter 4 eV herausgestellt, dass es besser ist, alle Linsenpotentiale als Funktion der Elektronenenergie zu variieren. Dies ist deshalb nötig, da bei den kleinen Durchlassenergien die Linse einen weniger starken Beschleunigungscharakter hat und deshalb der Winkel α , unter welchem die Elektronen in das Spektrometer eindringen, größer wird und somit die Energieauflösung elektronenenergieabhängig wird. Diesen Effekt könnte man unter Umständen dadurch vermeiden, dass der Spalt S2 weiter

von S1 entfernt aufgebaut wird oder dass die Spaltbreite von S2 reduziert wird. Diese Maßnahmen würden dafür sorgen, dass der bei den gewählten Dimensionen maximal mögliche Eintrittswinkel in das Spektrometer (definiert durch die Breite von Spalt S1 (0.2 mm), Spalt S2 (0.5 mm) und den Abstand der Spalte (2.3 mm)) von $\alpha_{\max} = 17^\circ$ deutlich reduziert würde. Der aktuelle Wert scheint aber ein günstiger Kompromiss hinsichtlich guter Auflösung bei hoher Transmission zu sein.

3.7.3.4 Charakterisierung des neuen Elektronenspektrometers

Bei den Messungen zu dieser Arbeit wurde das PSD-System nicht eingesetzt, sondern zunächst eine Lösung mit Spalt unter Verwendung eines Channeltron-Detektors (genaue Angaben zum Aufbau und zur Verschaltung des Detektors findet man in Anhang E.4) realisiert. Beim Optimieren des Spektrometers wurde Wert darauf gelegt, dass das Spektrometer auf Elektronenenergien zwischen 0 und 2 eV optimiert wird. In diesen Energiebereich fallen die Elektronenenergiespektren aus dem Prozess der assoziativen Ionisation in Stößen metastabiler Argonatome mit Wasserstoffatomen.

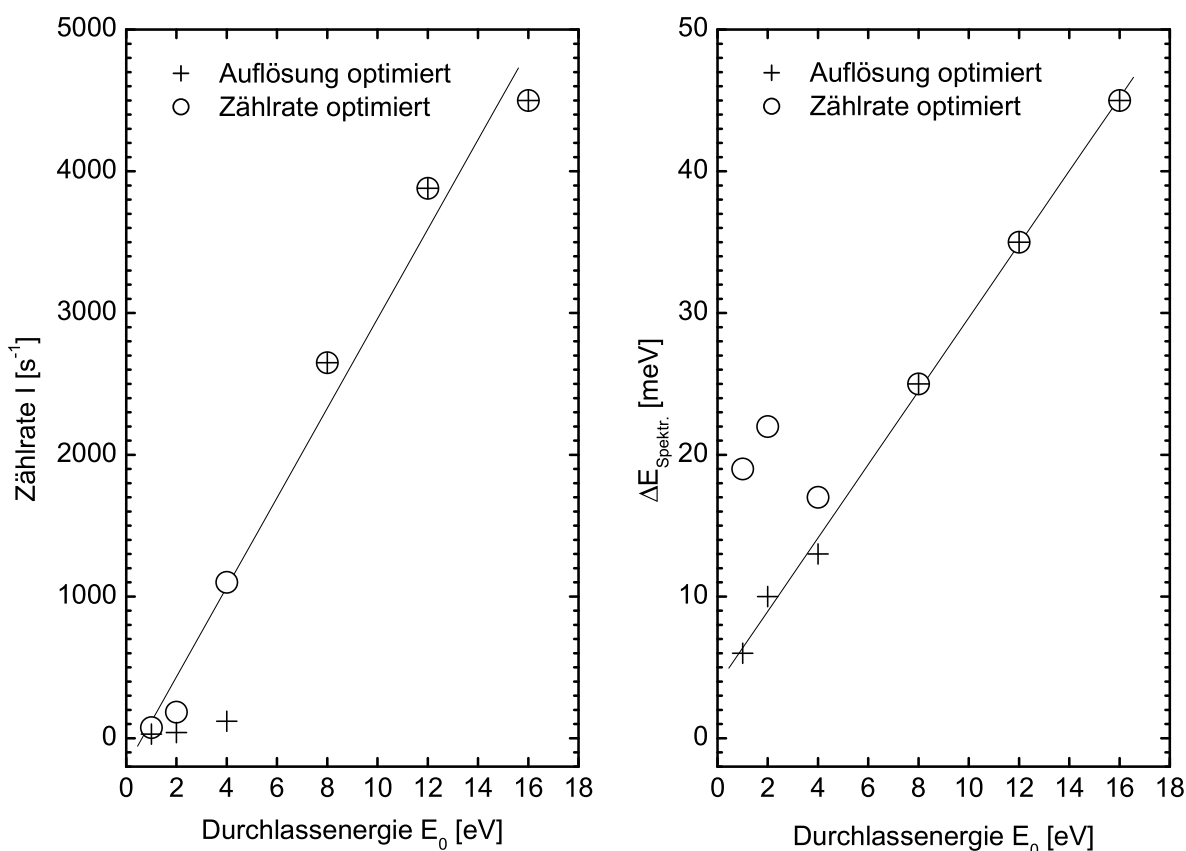


Abbildung 3.30: Verhalten der Zählrate (links) und der Spektrometerauflösung $\Delta E_{\text{Spektr.}}$ (rechts) als Funktion der Durchlassenergie E_0 , wobei entweder hinsichtlich der höchsten Zählrate (o) oder der besten Energieauflösung (+) optimiert wurde. Zur Analyse wurden die Elektronen aus dem Prozess $h\nu(73.59 \text{ nm}) + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2}) + e^-$ benutzt.

Zur Charakterisierung des Spektrometers wurden hauptsächlich zwei Testsysteme verwandt. Zum einen wurde die Photoionisation von H_2 nach Bestrahlung mit den Neon-Resonanzlinien ($\lambda = 73.59 \text{ nm}$ und $\lambda = 74.37 \text{ nm}$) untersucht, um das Transmissionsverhalten zu untersuchen. Die Bestimmung der winkelabhängigen Transmissionsfunktionen, welche dann zur Korrektur der gemessenen Elektronenenergiespektren aus dem Stoßprozess $\text{Ar}^* + \text{H}$ benutzt wurden, wird in Anhang E.1 beschrieben. Das zweite Testsystem, Photoionisation von Argon durch Neon-Resonanzphotonen, eignet sich sehr gut für die Untersuchung der Energieauflösung des Spektrometers. Berücksichtigt man die Linienbreite der Resonanzphotonen, so kann man durch Entfalten aus den gemessenen Energiebreiten der Photoelektronenpeaks (FWHM) auf die Energieauflösung des Spektrometers $\Delta E_{\text{Spektr.}}$ schließen.

Beim Optimieren des Spektrometers stellte sich heraus, dass bei Durchlassenergien unter 8 eV eine Optimierung bezüglich der besten Auflösung ein anderes Ergebnis liefert als Optimieren bezüglich der maximalen Zählrate. Dies wird in Abbildung 3.30 deutlich. Ziel für die Messungen zur assoziativen Ionisation war es, mit einer Auflösung $\Delta E_{\text{Spektr.}}$ von besser als 30 meV zu messen. Deshalb wurde als Standard-Durchlassenergie $E_0 = 8 \text{ eV}$ verwendet. Dies war ein Kompromiss aus guter Auflösung und hoher Zählrate. Das Spektrometer liefert bei $E_0 = 8 \text{ eV}$ eine Spektrometernaufklärung von $\Delta E_{\text{Spektr.}} = 25 \text{ meV}$ und symmetrische, gaußförmige Peakformen, wie es in Abbildung 3.31 zur Dokumentation illustriert ist. Tabelle 3.8 gibt die experimentell bestimmten Spektrometernaufklärungen für verschiedene Durchlassenergien. Vergleicht man diese mit den berechneten Größen nach Formel (3.20) (Spaltbreite 0.2 mm, Spalthöhe 10 mm; gleich für Eintritts- und Austrittsspalt), so stellt man fest, dass der maximale Divergenzwinkel α_{max} mit zunehmender Durchlassenergie steigt. Dies liegt, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt besprochen, an den Abbildungseigenschaften der Elektronenlinse. Das Spektrometer ist bei $E_0 = 1 \text{ eV}$ in der Lage eine Auflösung von $\Delta E_{\text{Spektr.}} = 6 \text{ meV}$ zu erreichen, wie Abbildung 3.32 demonstriert.

Eine mögliche Fehlerquelle beim Betrieb eines Elektronenspektrometers ist eine Kompression der Energieskala. Ein Kompressionsfaktor von z.B. $0.995 \cdot E_{\text{el}}$ kann schnell zu Energieverschiebungen von einigen 10 meV führen. Für den EEA I hat A. Merz [Mer93] gezeigt, dass eine solche

E_0 [eV]	$\Delta E_{\text{Spektr.}}$ [meV]	$\Delta E_{\text{Spektr.}} / E_0$ [$\cdot 10^{-3}$]	α_{max} [°]
1	6	6.0	4.0
2	10	5.0	3.5
4	13	3.3	2.0
8	25	3.1	1.8
12	35	2.9	1.4
16	45	2.8	1.3

Tabelle 3.8: Energieauflösungen des Zylinder-Spektrometers für verschiedene Durchlassenergien E_0 . Zur Bestimmung der Werte für $\Delta E_{\text{Spektr.}}$ wurde das Spektrometer jeweils hinsichtlich der besten Energieauflösung optimiert.

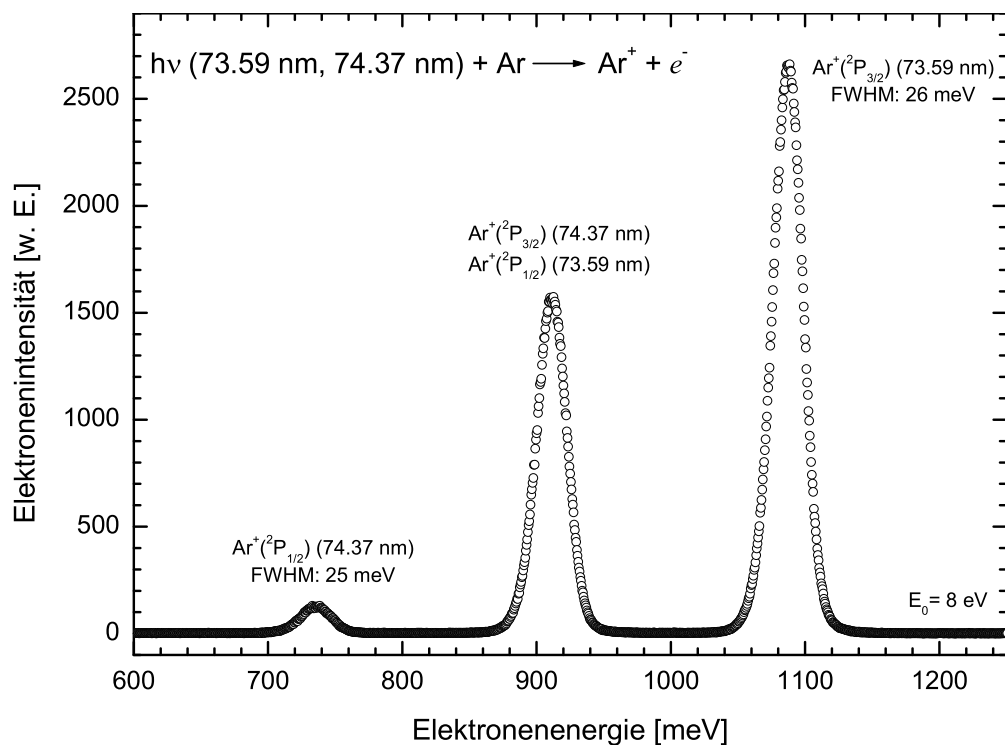


Abbildung 3.31: Elektronenenergiespektrum nach Photoionisation von $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$ mit den Neon-Resonanzlinien bei einer Durchlassenergie von $E_0 = 8 \text{ eV}$. Die für die $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{1/2})$ ($\lambda = 74.37 \text{ nm}$) bzw. $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$ ($\lambda = 73.59 \text{ nm}$) Peaks ermittelten experimentellen Halbwertsbreiten lassen unter Berücksichtigung der Linienbreite der Resonanzphotonen auf eine Spektrometerauflösung von $\Delta E_{\text{Spektr.}} = 25 \text{ meV}$ schließen.

störende Energiekompression durch die von ihm durchgeführte Umgestaltung der Eintrittsoptik des Spektrometers nicht mehr auftritt. Auch das Zylinder-Spektrometer wurde während der Testphase und des Messbetriebs immer wieder hinsichtlich einer solchen Kompression untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass eine Kompression der Energieskala im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtet werden kann und dass es somit nicht nötig ist, die gemessenen Elektronenenergiespektren hinsichtlich dieses Effekts zu korrigieren.

3.7.4 Die Datenerfassungssysteme

3.7.4.1 Datenerfassung mit dem System von Speckert

Das für den EEA I und für das Massenspektrometer verwendete System zur Datenerfassung arbeitet auf der Basis eines AT-kompatiblen Personal Computers. Es wurde von F. Speckert im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgebaut und beschrieben [Spe90]. Seither wurde es in unserer Arbeitsgruppe in erster Linie zur Aufnahme von Elektronenenergieverteilungen genutzt. Das System gestattet die automatische Aufnahme von Elektronenspektren bei einer aktiven Spektrenstabilisierung.

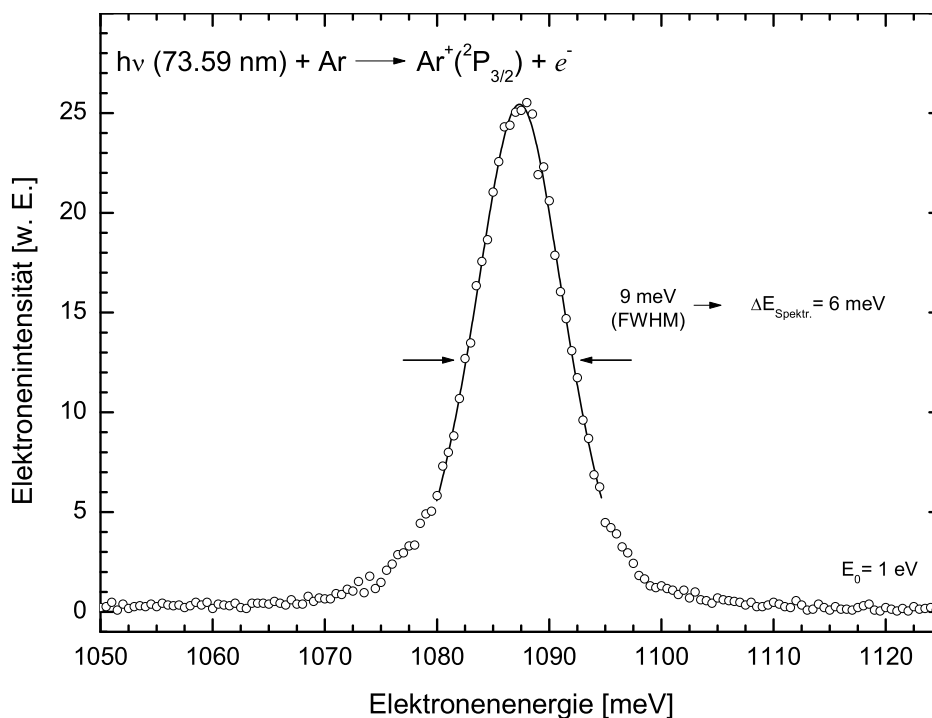


Abbildung 3.32: Ausschnitt des Elektronenenergiespektrums nach Photoionisation von $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$ mit den Neon-Resonanzlinien bei einer Durchlassenergie von $E_0 = 1 \text{ eV}$. Die ermittelte experimentelle Halbwertsbreite läßt unter Berücksichtigung der Linibreite der Resonanzphotonen auf eine Spektrometerraufösung von $\Delta E_{\text{Spektr.}} = 6 \text{ meV}$ schließen.

Das Kernstück bildet eine digitale Ein/Ausgabe- und Zählkarte, die im PC installiert und von diesem aus programmiert wird. Der Rechner liefert über den digitalen Ausgang der Karte ein 16-bit-Spannungswort an eine hoch präzise, binär programmierbare Spannungsquelle (Hewlett Packard, 6130 C), die ihrerseits zur Versorgung des Elektronenspektrometers eingesetzt wird. Zur eigentlichen Datenerfassung ist der Rechner mit einer Multi-Channel-Scaling-Karte (Ortec, ACETM MCS) ausgestattet. Die zu dieser Karte gelieferten Programme bilden die Basis für das realisierte Softwarekonzept. Der Messablauf wird durch eine Kommandodatei gesteuert, die zum Ausgleich von Potentialdrifts neben Messzyklen auch Eichzyklen enthält. Während einer Eichmessung wird die aktuelle Energieverschiebung eines Referenzpeaks gegenüber dem Sollwert ermittelt. Die gemessene Energieverschiebung dient dann im folgenden Messzyklus zur Korrektur der Energieskala. Die auf diese Weise erhaltenen geeichten Einzelspektren weisen typischerweise eine Messzeit von 20 – 30 Minuten auf und werden am Ende aller Messzyklen automatisch zu einem Summenspektrum aufaddiert. Da alle Einzelspektren (temporär) abgespeichert werden, stehen diese nach der Messung zur Verfügung und können einzeln begutachtet und gegebenenfalls nachgeeicht und selektiv aufsummiert werden.

Im Falle der Massenspektrometrie wird das MCS-Modul im externen Modus betrieben und die Steuersignale für den Messablauf vom Steuergerät QMS 511 des Massenspektrometers geliefert.

Durch eine entsprechende MCS-Kommandodatei können in analoger Weise wie bei den Elektronenspektren dann temporäre Massenspektren aufgezeichnet und auf der Festplatte gespeichert werden. Für die Messung von Geschwindigkeitsverteilungen mit dem Doppler-Detektor kann das Speckert-Konzept ebenfalls eingesetzt werden, wobei in diesem Fall die programmierbare Spannungsquelle den Modulationseingang der Stromversorgung des Diodenlasers speist.

3.7.4.2 Die Datenerfassung mit NEMESYS

Zur Steuerung des neu aufgebauten EEA II wurde im Kern das von A. Gopalan im Rahmen seiner Doktorarbeit für eine Apparatur zur Elektronenstreuung entwickelte Messdatenerfassungssystem incl. Zählerkarte NEMESYS („NESA MessSystem“) übernommen. Auf eine genaue Beschreibung dieses Systems wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Referenz verwiesen [Gop02].

Im EEA II sollten mit einem PC ansteuerbare Spannungsquellen zum Einsatz kommen. Die von A. Gopalan entwickelten kompakten Spannungsquellen wurden aufgebaut und die Hauptkammer mit den nötigen neuen Vakuumdurchführungen versehen. Die Spannungsquellen sind modular konzipiert, ein Modul umfasst jeweils bis zu 8 Potentialversorgungen. Die kompakte Bauform ermöglicht es, ein Modul direkt an einen DN40-CF Vakuumflansch anzubauen. Alle im Modul erzeugten Einzelspannungen beziehen sich auf eine gemeinsame Referenz und können als erdfrei angesehen werden. Die D/A-Wandler Module, welche in die für den Betrieb des Elektronenspektrometers notwendige Rampen-Spannungsquelle eingebaut sind, sind auf die Spannungsbereiche 0 – 30 V und -5 – 5 V konfiguriert und ihre Ausgangsspannungen werden durch den addierenden Verstärker aufsummiert. Es ergibt sich dann eine Grobeinstellung in 0.458 mV Schritten und eine Feineinstellung in 0.153 mV Schritten. Normalerweise wird während einer Messung nur die Feineinstellung variiert. Der Ausgang der Rampen-Spannungsquelle dient zum Teil den anderen Potentialversorgungsmodulen als Referenzspannung. Die einzelnen Komponenten kommunizieren über einen seriellen Bus mit dem Messcomputer.

Um eine komfortable Bedienung der Spannungsquellen zu gewährleisten und gleichzeitig die relativ komplexe Ablaufsteuerung zu realisieren, wurde eine eigene Messdatenerfassungssoftware entwickelt [Gop02]. Der Benutzer kann fast beliebig komplexe Messabläufe mit Hilfe der grafischen Oberfläche konfigurieren, indem er die vorhandenen Module zur Hardwareansteuerung und zur Datenverarbeitung über definierte Ein- und Ausgänge zusammenschaltet. Die Software ist aufgrund ihrer objektorientierten Struktur gut erweiterbar. Vor allem für Test- und Optimierungsmessungen ist es von großer Bedeutung, dass die Ansteuerung des EEA II sehr flexibel gestaltet werden kann. So ist es z.B. sehr einfach möglich, ein beliebiges Potential, wie etwa das Potential an einem der Ablenkcondensatoren, mit der Rampenspannung zu variieren. Die Abhängigkeit des Spektrometers von bestimmten Potentialeinstellungen kann so sehr gut untersucht werden. Im Speckert-Konzept sind derartige Umstellungen mit zeitaufwendigen hardwareseitigen Veränderungen, z.B. an den Spannungsteilern, verbunden.

Kapitel 4

Ergebnisse der Untersuchungen zum Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$

4.1 Stand der Forschung

Die in Penning- und assoziativer Ionisation entstehenden Reaktionsprodukte kann man auf zwei komplementären Wegen untersuchen. Zum einen kann man mittels massenspektrometrischer Untersuchungen die Produkt-Ionen nachweisen und so die Wirkungsquerschnitte für PI und AI bestimmen, und zum anderen kann man mittels Elektronenspektrometrie die im Prozess emittierten Elektronen hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysieren. Die Energieverteilung der freigesetzten Elektronen enthält unter anderem wichtige Informationen über die Wechselwirkungspotentiale des Eingangs- und Ausgangskanals der Reaktion. Experimente dieser Art werden unter dem Namen Penning-Ionisations-Elektronen-Spektrometrie (PIES) zusammengefasst.

Penning-Elektronenenergieverteilungen wurden erstmals im Jahr 1966 von V. Cermak [Čer66a, Čer66b] aufgenommen. Seither hat die experimentelle Technik zahlreiche Verbesserungen erfahren, vor allem konnte die Energieauflösung immer weiter verbessert werden. So berichteten beispielsweise J. Lorenzen und Mitarbeiter [LMB⁺83] von Energieauflösungen bis hinunter zu $\Delta E = 18$ meV, die sie in ihren PIES-Experimenten erzielen konnten. Hierbei muss angemerkt werden, dass die Erfahrung zeigt, dass im allgemeinen die natürliche Breite der Penning-Elektronenpeaks darüber liegt, so dass eine weitere Verbesserung der Spektrometerauflösung zum Studium der meisten PI-Systeme nicht unbedingt erforderlich ist [Sis93]. PIES-Experimente wurden bereits für eine Vielzahl von Target- und metastabilen Projektilteilchen, häufig in Kreuzstrahlanordnungen in der Gasphase, durchgeführt [Sis93], allerdings findet man seit geraumer Zeit auch Arbeiten zur Penning-Ionisation organischer Moleküle in Flüssigkeitsstrahlen [KMM86]. Die angeregten Edelgas-Wasserstoff-Stoßsysteme haben in dieser Entwicklung großes Interesse gefunden. Wie bereits erwähnt, wurde in der Vergangenheit das grundlegenden System $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}_1) + \text{H}(^2\text{S})$ besonders intensiv untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen. Aus heutiger Sicht kann man $\text{He}^* + \text{H}$ sicherlich als das

„Modellsystem der Penning-Ionisation“ bezeichnen, dessen Verständnis auch für die Beschreibung anderer Autoionisationsprozesse von Bedeutung ist.

Experimentelle Untersuchungen des Stoßkomplexes $\text{He}^* + \text{H}$ wurden erstmals von H. Hotop und Mitarbeitern im Jahr 1971 durchgeführt [HIMN71]. In dieser Arbeit wurden die Systeme $\text{He}^*(2\ ^1\text{S}_0, 2\ ^3\text{S}_1) + \text{H}$ bereits zustandsselektiv in einer Kreuzstrahlapparatur studiert. Metastabile Heliumatome wurden dabei in einer Heißkathoden-Gasentladungsquelle erzeugt und mit einer Quenchlampe der $\text{He}^*(2\ ^1\text{S}_0)$ -Zustand selektiv aus dem Strahl entfernt. Atomarer Wasserstoff wurde mit Hilfe einer Radiofrequenz-Gasentladungsquelle erzeugt und die Ionisationsprozesse bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 60\ \text{meV}$ untersucht. Zur Energieanalyse der Prozesselektronen kam ein Gegenfeldspektrometer mit einer Energieauflösung von etwa $\Delta E = 60\ \text{meV}$ zum Einsatz. Die klassische Theorie der Penning-Ionisation liefert eine Vorschrift, nach welcher eine Auswertung des gemessenen Elektronenenergiespektrums nach der Topftiefe D_e^* des Eingangskanals vorgenommen werden kann. Als Ergebnis dieser Analysen ergaben sich für die Topftiefen $D_e^*(^1\text{S}_0) = 0.46 \pm 0.05\ \text{eV}$ sowie $D_e^*(^3\text{S}_1) = 2.44 \pm 0.2\ \text{eV}$, welche im Gegensatz zu damaligen theoretischen Vorhersagen standen [FNM70], aber in guter Übereinstimmung mit den neueren MRCI Rechnungen von W. Meyer und M. Movre sind, die Werte von $D_e^*(^1\text{S}_0) = 0.426\ \text{eV}$ und $D_e^*(^3\text{S}_1) = 2.284\ \text{eV}$ angeben [MM97]. Wenige Jahre nach diesen ersten Experimenten führten H. Morgner und Mitarbeiter weitere zustandsselektive elektronenspektrometrische Untersuchungen zu diesem Stoßsystem durch [Mor76, MN79]. In diesen Arbeiten wurde eine differentiell gepumpte Gleichstrom-Gasentladungsquelle zur Erzeugung der metastabilen Heliumatome eingesetzt und eine Radiofrequenz-Entladungsquelle zur Dissoziation des molekularen Wasserstoffs. In den Elektronenenergiespektren, welche mit einem 127° -Analysator bei einer Energieauflösung von $\Delta E \approx 75\ \text{meV}$ aufgezeichnet wurden, konnte eine bessere Statistik im Vergleich zur früheren Arbeit erzielt werden. H. Morgner führte Stoßexperimente bei zwei verschiedenen mittleren Stoßenergien ($\langle E_{\text{rel}} \rangle \approx 45\ \text{meV}$ und $26\ \text{meV}$) durch, wobei jeweils die Verteilung der emittierten Elektronenenergien gemessen wurde. Darüberhinaus wurden absolute Ionisationsquerschnitte für den Triplett- bzw. Singulett-Eingangskanal bestimmt. Die Autoren geben Werte von $\sigma_3 = 120\ a_0^2$ und $\sigma_1 = 253\ a_0^2$ für die mittlere Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle \approx 45\ \text{meV}$ an und schätzen den Fehler mit $\pm 20\ \%$ ab. Zusätzlich wurde erstmals das Elektronenenergiespektrum im Rahmen der Näherung $\Delta J = 0$ durch quantenmechanische Rechnungen modelliert und das optische Resonanzpotential wurde durch Anpassung der numerischen Ergebnisse an die experimentellen Spektren ermittelt. Auf diese Resultate aufbauend wurden stoßenergieabhängige Wirkungsquerschnitte berechnet. In der Folge wurde das Elektronenenergiespektrum des Stoßsystems $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}_1) + \text{H}$ von H. Waibel im Rahmen seiner Dissertation mit deutlich verbesserter Energieauflösung ($\Delta E \approx 35\ \text{meV}$) gemessen und insbesondere im assoziativen Teil des Spektrums im Detail analysiert [Wai86, WRH88]. Durch Verwendung eines Doppelhalbkugel-Spektrometers zum Nachweis der Elektronen senkrecht zur Streuebene gelang es zum ersten mal, Rotations- und Schwingungsstrukturen im AI-Teil des Spektrums aufzulösen. In diesen Experimenten wurde zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff eine Mikrowellen-Gasentladungsquelle eingesetzt. Zur Analyse der Daten führte H. Waibel quantenmechanische Rechnungen zum Elektronenenergiespektrum durch. Dabei verwendete er den von W. Meyer *ab initio* berechneten Realteil der Resonanzkurve und modellierte, im Rahmen

der Näherung $\Delta J = 0$, die Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ durch einen Vergleich mit den experimentellen Daten. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem berechneten Elektronenenergiespektrum erreicht werden [WRH88]. Ausgehend von den klaren experimentellen Hinweisen auf eine Winkelabhängigkeit in den Elektronenenergiespektren für das System $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}_1) + \text{Li}$ [MMRH89, MMR⁺90] führte A. Merz im Rahmen seiner Doktorarbeit dann erstmals detaillierte energie- und winkeldifferentielle Messungen bei Energieauflösungen von ca. 30 meV für die Systeme $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}_1) + \text{H}/\text{D}$ durch. Die dabei gefundenen Winkelabhängigkeiten können durch eine anisotrope Elektronenemission im molekülfesten Koordinatensystem des autoionisierenden Stoßkomplexes $(\text{He} + \text{H})^*$ erklärt werden [Mer93, MRH⁺94b, MMM⁺94]. Der Verzicht auf die bis dahin übliche Näherung $\Delta J = 0$ führte zu vom Drehimpuls l des Elektrons abhängigen partiellen Autoionisationsbreiten in der theoretischen *ab initio* Beschreibung der Elektronenenergiespektren [MM97]. Es stellte sich dabei heraus, dass eine Beschreibung der Elektronenenergiespektren im Rahmen der Näherung lokaler komplexer Potentiale zu Ergebnissen führt, welche in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen stehen (siehe auch Abbildung 1.2). Damit scheint das fundamentale Penning-System $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}_1) + \text{H}$ verstanden zu sein.

Die ersten PIES-Experimente zum Stoßkomplex $\text{Ne}^*(3s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ wurden von H. Morgner durchgeführt [Mor79]. In der Folge wurde dieses System im Rahmen der Dissertation von J. Lorenzen zustandsselektiv und mit hoher Auflösung ($\Delta E \approx 20$ meV) für den Nachweiswinkel $\theta \approx 90^\circ$ untersucht [LHRM80, Lor81, LMB⁺83]. In diesen Messungen wurde eine deutliche Bevorzugung des $\text{Ne}^*(3s\ ^3\text{P}_2) + \text{H}$ Eingangskanals bezüglich des Ionisationsquerschnitts gefunden. Lorenzen verwendete für den Elektronennachweis einen 127° -Energieanalysator sowie eine Radiofrequenz-Entladungsquelle zur Erzeugung des atomaren Wasserstoffs. A. Khan und Mitarbeiter führten quantenmechanische Modellrechnungen zu diesem Elektronenenergiespektrum (AI und PI) und zu eigenen experimentellen H^+ -Ionen-Energie- und Winkelverteilungen (PI) durch. Sie verwendeten dazu die von P. Rosmus und E. A. Reinsch berechnete *ab initio* Potentialkurve für den ionischen Ausgangskanal [RR80] und passten den Realteil $V^*(R)$ und den Imaginärteil $\Gamma(R)$ des Resonanzpotentials durch Vergleich der numerischen Resultate mit den experimentellen Daten an. Sie fanden eine gute Übereinstimmung sowohl mit dem von J. Lorenzen gemessenen Elektronenenergiespektrum als auch mit den Ionenverteilungen [KSS91]. Erste winkelabhängige Elektronenenergiespektren für das System $\text{Ne}^*(3s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ wurden von A. Merz mit einer Energieauflösung von $\Delta E \approx 35$ meV aufgenommen. In diesen Experimenten konnte eine Winkelabhängigkeit zweifelsfrei nachgewiesen werden, welche sich im Bereich der hohen Elektronenenergien – also im Bereich der assoziativen Ionisation – qualitativ von derjenigen des Systems $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}_1) + \text{H}$ unterschied [Mer93, MRH94a]. Meines Wissens nach liegen bisher für das System $\text{Ne}^* + \text{H}$ keine *ab initio* Resultate zur Beschreibung der Elektronenenergiespektren vor.

Die Stoßkomplexe $\text{Rg}^* + \text{H}$ ($\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) sind bisher weit weniger intensiv untersucht wurden. Die ersten Elektronenenergiespektren dieser Systeme wurden von H. Morgner im Rahmen seiner Dissertation gemessen [Mor76]. Von J. Lorenzen wurde das Elektronenenergiespektrum für das System $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ dann mit einer verbesserten Energieauflösung von $\Delta E \approx 20$ meV gemessen und veröffentlicht [LHRM80, Lor81]. In den genannten $\text{Ar}^* + \text{H}$ -Messungen

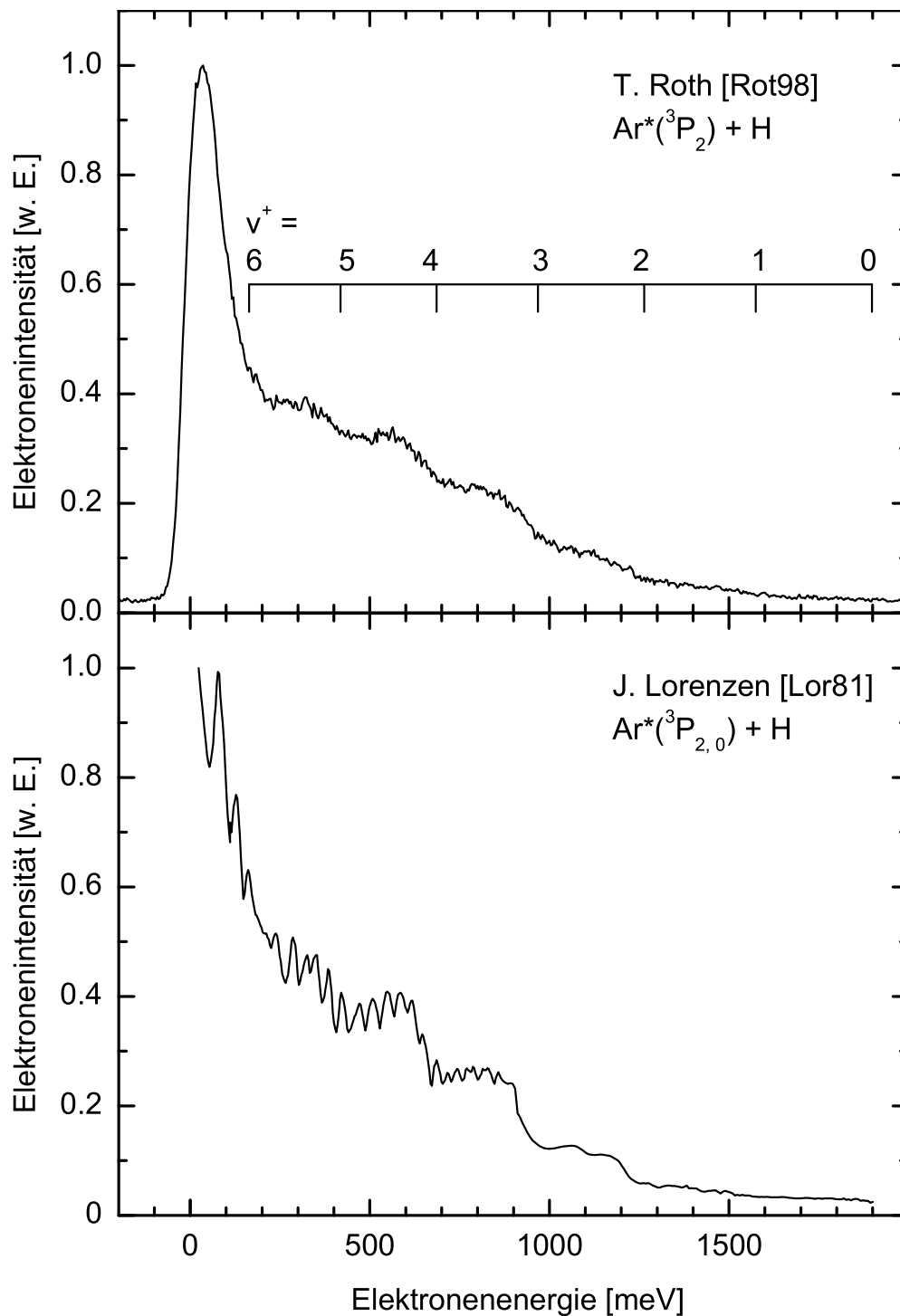


Abbildung 4.1: Vergleich der aus der Literatur bekannten experimentellen Energieverteilungen der im Prozess $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$ emittierten Elektronen. Die Spektren sind jeweils auf das Maximum normiert.

	Rg* = Ar*	Rg* = Kr*	Rg* = Xe*
$\sigma_2(\text{RgH}^+)/\sigma_0(\text{RgH}^+)$	0.80(8)	0.075(4)	$< 1.7 \cdot 10^{-5}$
$\sigma_2(\text{RgD}^+)/\sigma_0(\text{RgD}^+)$	1.41(14)	0.102(5)	$< 1.3 \cdot 10^{-5}$
$\sigma_0(\text{RgH}^+)/\sigma_0(\text{RgD}^+)$	1.19(17)	0.94(9)	0.63(13)
$\sigma_2(\text{RgH}^+)/\sigma_2(\text{RgD}^+)$	0.68(10)	0.69(7)	—
$\sigma_0(\text{RgH}^+) [10^{-20} \text{ m}^2]$	$0.50^{+0.20}_{-0.15}$	$1.8^{+1.0}_{-0.5}$	$8.0^{+6.4}_{-4.0}$

Tabelle 4.1: Relative und absolute Wirkungsquerschnitte σ für die AI-Reaktionen $\text{Rg}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}/\text{D}$ (Rg = Ar, Kr, Xe) [Rot98].

wurde noch keine Zustandsselektion realisiert. Zustandsselektierte Messungen für dieses System wurden erstmals von T. Roth im Rahmen seiner Doktorarbeit gemessen [Rot98], wobei die Elektronenenergiespektren wie in den vorangegangenen Experimenten senkrecht zur Stoßebene aufgenommen wurden. T. Roth gibt in seiner Arbeit eine Energieauflösung von $\Delta E = 35$ meV an. Vergleicht man jedoch das von T. Roth gemessene Elektronenenergiespektrum mit dem von J. Lorenzen gemessenen (siehe Abbildung 4.1), so fällt auf, dass zwar die relativen Stufenhöhen der einzelnen Vibrationsstufen vergleichbare Intensitäten besitzen, die Stufen in dem Spektrum von T. Roth jedoch recht stark ausgewaschen sind. Diese Verbreiterung der Strukturen ist mit der schlechteren Energieauflösung alleine nicht zu erklären. Es liegt die Vermutung nahe, dass in diesen Messungen eine Drift der Elektronenenergieachse auftrat, welche beim Aufaddieren der Einzelmessungen nicht ausreichend kompensiert wurde. Eine solche Drift ist vor allem durch zeitlich veränderliche Oberflächenpotentiale im Reaktionsgebiet zu erklären, welche bei der Verwendung der Wasserstoff-Atomquelle typischerweise auftreten. Elektronenspektrometrische Untersuchungen zu den Stoßsystemen $\text{Kr}^*(5s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ und $\text{Xe}^*(6s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ wurden auch von H. Waibel durchgeführt [Wai86]. Die von ihm gemessenen Elektronenspektren hatten jedoch für das System $\text{Xe}^* + \text{H}$ nur vorläufigen Charakter. Dies liegt an der niedrigen Statistik und der damals noch ungeklärten Frage der zur Ionisation beitragenden metastabilen Zustände. T. Roth hat in seiner Dissertation zustandsselektierte Elektronenenergiespektren für die Systeme $\text{Kr}^*(5s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}/\text{D}$ sowie $\text{Xe}^*(6s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}/\text{D}$ aufgenommen. Neben diesen elektronenspektrometrischen Untersuchungen wurden von ihm auch massenspektrometrische Experimente zur assoziativen Ionisation in den Stoßsystemen $\text{Rg}^* + \text{H}$ (Rg = Ar, Kr, Xe) durchgeführt, und es konnten die in Tabelle 4.1 angegebenen absoluten AI-Wirkungsquerschnitte bestimmt werden. Für die schweren $\text{Rg}^* + \text{H}$ (Rg = Ar, Kr)-Komplexe lagen zu Beginn dieser Arbeit keine *ab initio* Beschreibungen für die Elektronenenergiespektren vor. Lediglich für den Fall $\text{Xe}^*(^3\text{P}_0) + \text{H}$ sind von T. Roth Modellrechnungen durchgeführt worden. Ergebnis dieser Rechnungen war eine qualitative Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment für Elektronenenergien $\gtrsim 200$ meV.

In Abbildung 4.2 sind die besten zu Beginn dieser Arbeit verfügbaren Elektronenenergieverteilungen für die Stoßsysteme $\text{He}^*(2 \ ^3\text{S}_1) + \text{H}$, $\text{Ne}^*(2s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ und $\text{Ar}^*(3s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ vergleichend einander gegenübergestellt. Die Spektren wurden jeweils bei einem Beobachtungswinkel senkrecht zur Streuebene aufgenommen. Die Spektren sind auf gleiche Intensität im jeweiligen

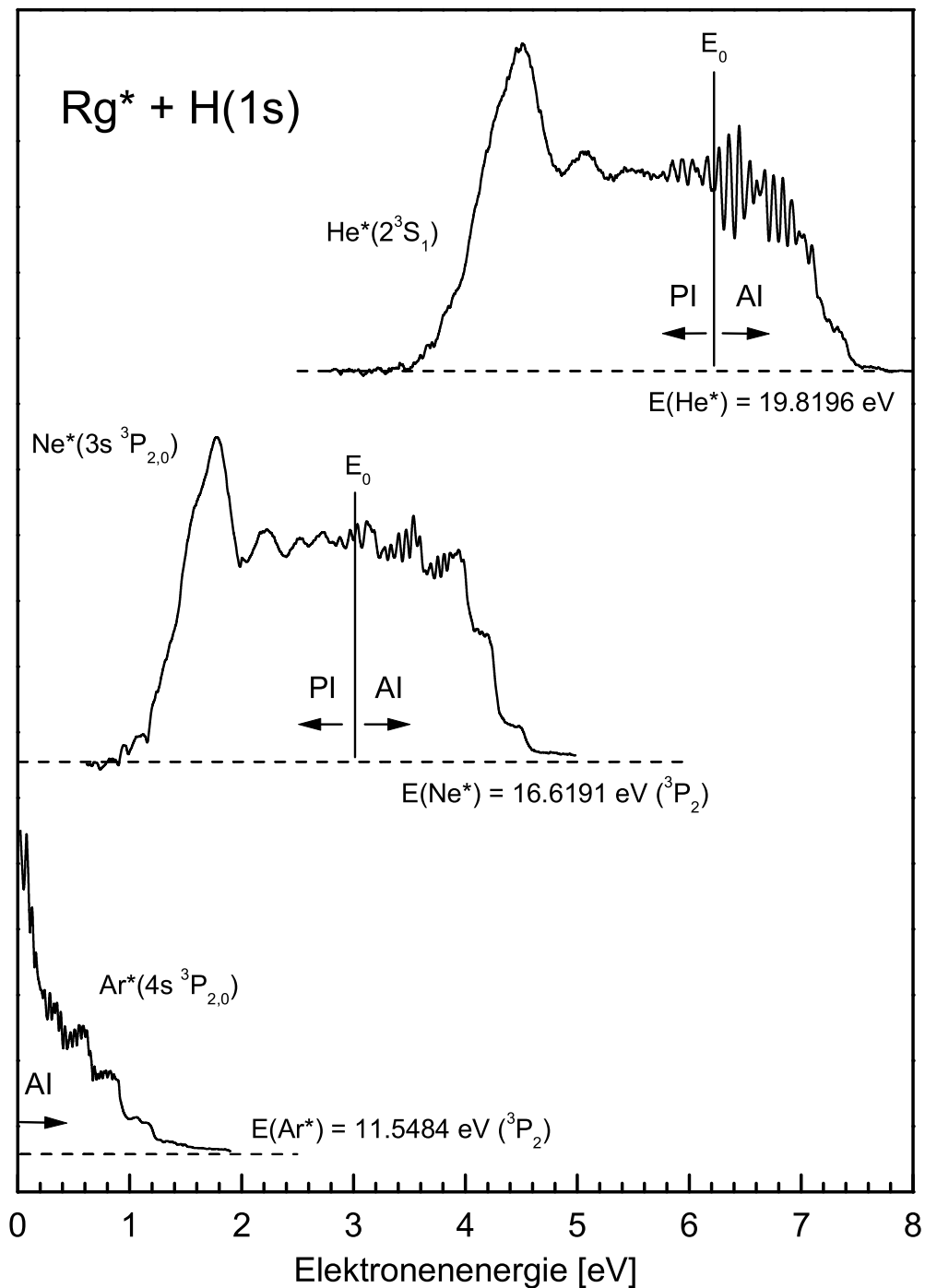


Abbildung 4.2: Vergleich der experimentellen Elektronenenergieverteilungen für die Penning Stoßsysteme $\text{He}^*(2 \ ^3\text{S}_1) + \text{H}(1s)$ und $\text{Ne}^*(3s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}(1s)$ sowie für das rein assoziativ ionisierende System $\text{Ar}^*(4s \ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}(1s)$ [HRRY98]. Der Beobachtungswinkel ist für alle Systeme $\theta = 90^\circ$ bezüglich der asymptotisch definierten Relativgeschwindigkeitsachse.

Maximum normiert. Bei Helium handelt es sich um ein zustandsselektiertes 3S_1 -Spektrum, wohingegen für die Systeme Ne* + H und Ar* + H keine Zustandsselektion durchgeführt wurde. Da der Ne*(3s 3P_2)-Querschnitt in thermischen Stößen mit atomarem Wasserstoff etwa 60 mal größer ist als der entsprechende Ne*(3s 3P_0)-Querschnitt [Lor81] und da bei der verwendeten Quelle der Metastabilenstrahl zu mehr als 80 % aus Atomen im Ne*(3s 3P_2)-Zustand besteht, kann man das gezeigte Elektronenenergiespektrum in guter Näherung ausschließlich der Penning- und assoziativen Ionisation des Reaktionskanals Ne*(3s 3P_2) + H zuschreiben. Der dabei gemachte Fehler ist kleiner als 5 ‰. Anders verhält es sich mit dem Ar* + H-Spektrum. Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass der Ar*(4s 3P_0)-Zustand in Stößen mit Wasserstoffatomen einen etwas größeren AI-Querschnitt hat als der Ar*(4s 3P_2)-Zustand, und die Strahlkomposition beträgt bei der verwendeten Metastabilenquelle etwa $^3P_2 : ^3P_0 = 6 : 1$ [LHRM80, Hot00]. Das gezeigte Elektronenenergiespektrum ist also demzufolge eine Superposition aus zwei sich überlagernden feinstrukturabhängigen Teilspektren. Es ist somit nicht möglich, die im Spektrum auftretenden Strukturen eindeutig auf ionisierende Stöße mit dem einen oder dem anderen metastabilen Zustand zurückzuführen.

4.2 Der Stoßkomplex Ar* + H

In diesem Abschnitt sollen an Hand der in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Meyer (Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern) von L. Thiel berechneten Potentialkurven [THM02] einige Aspekte und Probleme, welche die vollständige Beschreibung des Stoßkomplexes Ar* + H so schwierig machen, erläutert werden. Abbildung 4.3 zeigt in blau das Potential V^+ des ionischen Ausgangskanals ArH⁺ aus CCSD(T)-Rechnungen. Die gezeigten Potentialkurven für ArH stammen aus multiconfiguration-self-consistent-field (MCSCF) Rechnungen. Die erhaltenen adiabatischen MCSCF-Potentialkurven ($\Omega = 1/2$) wurden basierend auf Orbitalbesetzungen (Ar(3p⁶) ↔ Ar(3p⁵)) diabatisiert, wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar⁺-Rumpf berücksichtigt wurde. Die Potentiale der Zustände der Art Ar(3p⁶)H*(nl) sind in schwarz gezeichnet, wobei nur die untersten vier Zustände berechnet wurden. Die Potentiale V^{**} der höheren Rydbergzustände sind schematisch angedeutet. In rot sind die bindenden Potentialkurven zu den Asymptoten Ar* + H eingezeichnet und in grün die repulsiven Potentialkurven zu diesen Asymptoten. Bei thermischen Stoßenergien kann es nur bei Propagation entlang der bindenden Potentialkurven zu Autoionisation kommen, weshalb im folgenden nur diese Potentiale V^* betrachtet werden.

Betrachten wir die niedrigste Metastabilen-Komponente Ar*(3P_2), so sind zwei unterschiedliche Mechanismen denkbar, welche zur Ionisation führen. Das Stoßsystem propagiert entlang der (diabatischen) Eingangspotentialkurve $V^*(R)$ zu geringeren Kernabständen und taucht, sofern die Kopplung von V^* an die Potentialkurven zur Asymptote Ar + H*(n = 2) sowie an die weiteren Rydbergzustände V^{**} vernachlässigbar ist, ins Kontinuum der Endzustände ArH⁺ + e⁻ ein, in die es durch elektronische Kopplung zerfallen kann (direkter Ionisationsmechanismus). In lokaler Näherung ist die Energie der beim Kernabstand R emittierten Elektronen dann durch das Differenzpotential $V^*(R) - V^+(R)$ gegeben. Besteht hingegen ein nennenswerter Transfer aus der Kurve V^* in Rydbergzustände, propagiert das System entlang der Potentialkurven V^{**} . Ein Zer-

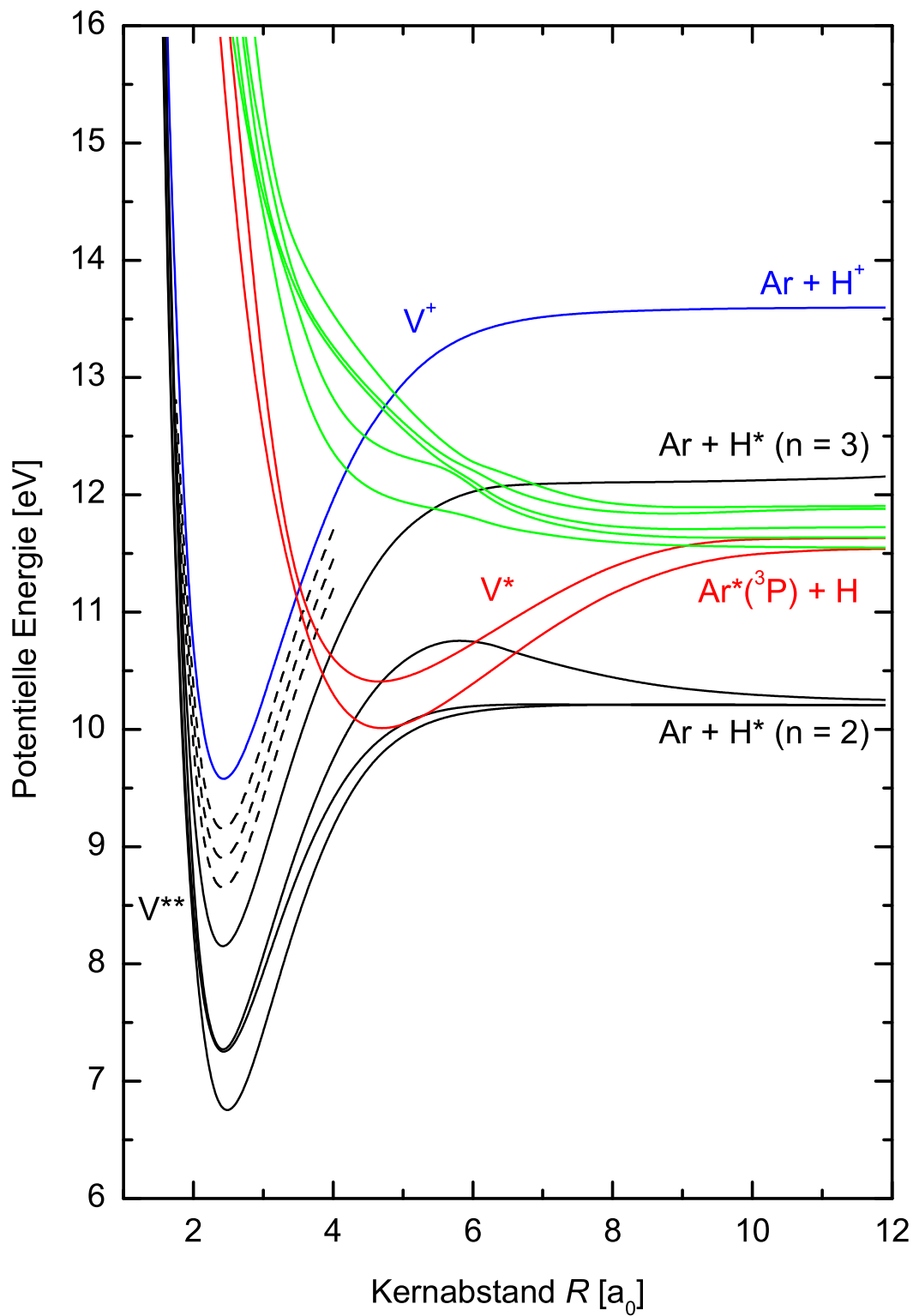


Abbildung 4.3: Diabatisches Potentialkurvenbild für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$ [THM02, Thi03].

fall in das Kontinuum ist dann nur durch dynamische (rovibronische) Kopplung, das heißt unter Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung, möglich (indirekter oder zweistufiger Ionisationsmechanismus). Elektronen, welche aus dem Stoßkomplex mittels dieses Mechanismus emittiert werden, müssen ihre kinetische Energie aus der Schwerteilchenbewegung beziehen. Da diese ihren momentanen Zustand beibehalten will, sind bei thermischen Stoßenergien für das entsprechende Elektronenspektrum lediglich Intensitätsbeiträge nahe Null eV zu erwarten. Solch niederenergetische Elektronen sind experimentell sehr schwierig zuverlässig nachzuweisen, was eine experimentelle Überprüfung der Frage, ob bzw. inwieweit der Transfer in Rydbergzustände mit nachfolgender Autoionisation durch dynamische Kopplung zu AI beiträgt, sehr schwierig macht.

Neben der Autoionisation kann es im Stoßkomplex Ar* + H auch zu einem Energietransferprozess $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H} \rightarrow \text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ kommen. Dieser Prozess kann über Kurvenkreuzungen von V^* direkt in die Potentialkurven zur $\text{H}^*(n = 2)$ -Asymptote oder über die Rydbergzustände in das Dissoziationskontinuum $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ ablaufen. So wurde von M. A. A. Clyne und Mitarbeitern der Querschnitt für den Energietransferprozess zu ungefähr $10 \pm 5 \text{ \AA}^2$ bestimmt, wobei keine Zustandsselektion der metastabilen Argonatome vorgenommen wurde (88 % $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ im Strahl) [CMS78]. Der Prozess wurde später von N. Sadeghi und D. W. Setser zustandsselektiv untersucht und es wurde ein Querschnittsverhältnis von $\sigma(^3\text{P}_0)/\sigma(^3\text{P}_2) = 0.09 \pm 0.025$ bestimmt [SS85]. Mit dem Ergebnis von M. A. A. Clyne und Mitarbeitern ergeben sich für den Energietransferprozess somit absolute Querschnitte von etwa $\sigma(^3\text{P}_2) = 10 \text{ \AA}^2$ und $\sigma(^3\text{P}_0) = 0.9 \text{ \AA}^2$. Sowohl N. Sadeghi und D. W. Setser [SS85] als auch G. Chambaud und Mitarbeiter [CLP85] begründeten diesen Unterschied im Querschnitt damit, dass nur eine repulsive Potentialkurve zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{H}$ korrespondiert, so dass der Energietransferprozess für diese Komponente nicht so effektiv ablaufen kann wie entlang der bindenden Potentialkurve der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{H}$ -Asymptote. Vergleicht man diese Querschnitte mit den totalen Querschnitten für den Kanal der Ionisation $\sigma_2(\text{ArH}^+) = 0.4 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_0(\text{ArH}^+) = 0.5 \text{ \AA}^2$ (siehe Tabelle 4.1), so ist der Energietransferprozess für die Komponente $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ der dominierende Prozess.

Neben den zahlreichen Kurvenkreuzungen bei kleineren Kernabständen zeigt das System Ar^*H auch im asymptotischen Bereich des Eingangskanals mehrere Kreuzungen der Spin-Bahn-Komponenten. So geben die Rechnungen für die Metastabilen-Komponente $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ nur eine repulsive Potentialkurve, so dass die beobachteten Elektronenenergiespektren für diese Komponente nur durch Kopplungen im asymptotischen Bereich zu erklären sind, welche zu einer Propagation des Systems entlang einer der bindenden Potentialkurven führen würden. Aufgrund der komplexen Muster der involvierten elektronischen Zustände ist es sehr schwierig, eine vollständige theoretische Beschreibung des Stoßsystems $\text{Ar}^* + \text{H}$ zu finden und die bisherigen Rechnungen haben sich deshalb nur auf Teilaspekte beziehen können. So werden in Abschnitt 4.4 die Ergebnisse zu Rechnungen für die Modellierung des direkten Ionisationsmechanismus basierend auf einem lokalen komplexen Resonanzpotential gezeigt werden. Rechnungen zum indirekten Mechanismus sind meines Wissens nach bislang nicht durchgeführt worden.

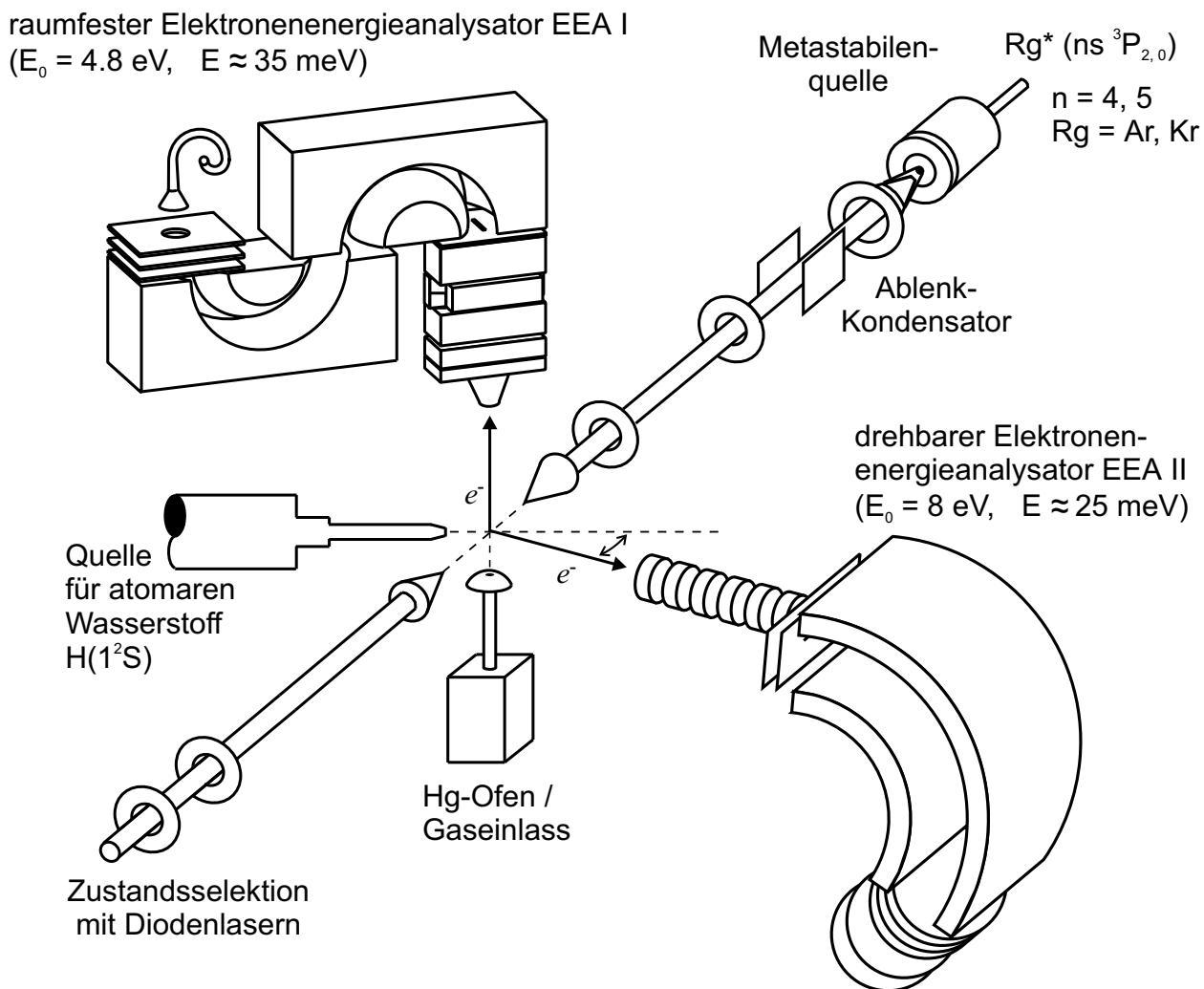


Abbildung 4.4: Halbschematische Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Anordnung. EEA I wurde für die in Kapitel 5 beschriebenen Messungen an den Stoßsystemen $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ eingesetzt. EEA II wurde in den Messungen zum Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ eingesetzt. Die Elektronen werden mit dem drehbaren EEA II in der durch den Metastabilenstrahl und den Wasserstoffstrahl definierten Streuebene nachgewiesen. Somit können in der Streuebene winkelabhängige Elektronenenergieverteilungen aufgenommen werden. Die ebenfalls in der Kammer vorhandene Photonenquelle II ist der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet (siehe auch Abbildung 3.18).

4.3 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Der in Kapitel 3 ausführlich beschriebene Aufbau zur Aufnahme der Elektronenenergiespektren ist in Abbildung 4.4 zur Übersicht noch einmal schematisch dargestellt. Für die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen kam der neue, um den Reaktionsraum drehbare Elektronenenergieanalysator zum Einsatz. Für die elektronenspektrometrischen Untersuchungen am Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$ sind Elektronenenergien im Bereich von 0 bis ca. 2000 meV zu erwarten. Mit den in Kapitel 3 und im Anhang besprochenen Methoden wurde sichergestellt, dass man Kenntnis über die Energieauflösung des Elektronenspektrometers und das elektronenenergieabhängige Transmissionsverhalten des Nachweissystems in diesem Energiebereich besitzt. Vor allem für die winkelabhängigen Untersuchungen ist es wichtig, das elektronenenergieabhängige Transmissionsverhalten und den Untergrund für jede Winkelstellung des Detektors neu zu bestimmen (siehe Anhang E.1). Alle in diesem Kapitel präsentierten experimentellen Elektronenenergiespektren sind entsprechend korrigiert.

Da aus den rein assoziativ ionisierenden Stoßsystemen auch Prozesselektronen an der Schwelle emittiert werden, ist es generell möglich, dieses Elektronensignal zur Energieeichung der Spektren heranzuziehen. Dieser Nullpeak war zwar in allen gemessenen Spektren als charakteristischer Anstieg des Elektronensignals unterhalb von ungefähr 200 meV erkennbar, aber aufgrund der experimentellen Beobachtung, dass sich die Zählraten in diesem Energiebereich während der Messung ändern können, war eine solche Eichung für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Elektronenenergiespektren nicht anwendbar (Ursache für diese zeitlichen Veränderungen der Elektronenintensitäten sind die beim Betrieb der Wasserstoff-Atomquelle auftretenden Kontaktpotentiale im Reaktionsraum, siehe auch Anhang E.2). Die in diesem Kapitel präsentierten Elektronenenergiespektren sind deshalb hinsichtlich der Energiepositionen der Stufeneinsätze der Vibrationsstrukturen energiekalibriert. Diese sind aus den Messungen von J. Lorenzen [Lor81] und aus von L. Thiel auf Basis lokaler komplexer Potentiale modellierten Elektronenenergiespektren [THM02] bekannt. Auf diese Weise kann die absolute Energieachse auf etwa ± 20 meV genau festgelegt werden.

Die Gesamtmesszeiten wurden nach Möglichkeit so angepasst, dass die aufgenommenen Spektren eine vergleichbare Zählstatistik haben. Die Zählraten lagen (beispielsweise bei $E_{\text{el}} \approx 500$ meV) je nach Abstand der Elektronenlinse vom Reaktionsgebiet zwischen 2 und etwa 10 Ereignissen pro Sekunde. Um die gezeigten Spektren zu erhalten, musste entsprechend lange gemessen werden. In der Regel wurden bis zu 1800 Sekunden pro Kanal Daten akkumuliert, das heißt es wurden entsprechend viele Einzelspektren aufaddiert, um eine ausreichende Statistik zu erzielen. Etwaige Shifts der Energieachse in den Einzelspektren wurden durch Vergleich von Referenzstrukturen (beispielsweise der Vibrations-Stufen) in den Einzelspektren ausgeglichen. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 5 meV pro Kanal bei einer Durchlassenergie des Energieanalysators von 8 eV aufgezeichnet. Somit beträgt die Energieauflösung etwa $\Delta E = 25$ meV (siehe Abschnitt 3.7.3.4).

Es wurden bei drei verschiedenen Winkelpositionen des Elektronenspektrometers Elektronenenergiespektren aufgenommen. Bei der vorgegebenen Geometrie und den vorliegenden mittleren

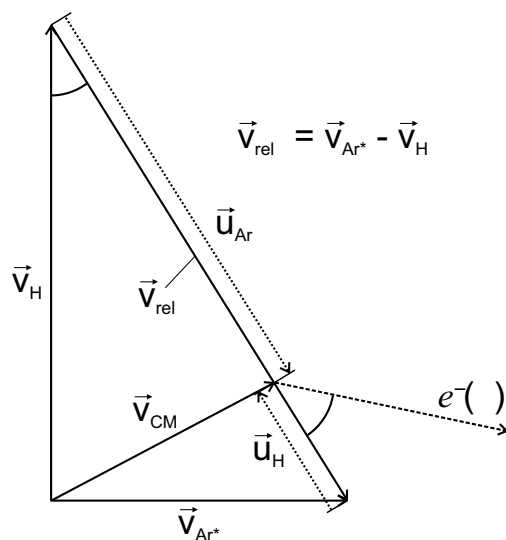


Abbildung 4.5: Definition des Emissionswinkels für Elektronen sowie der Geschwindigkeiten der Atome im Labor- und im Schwerpunktsystem.

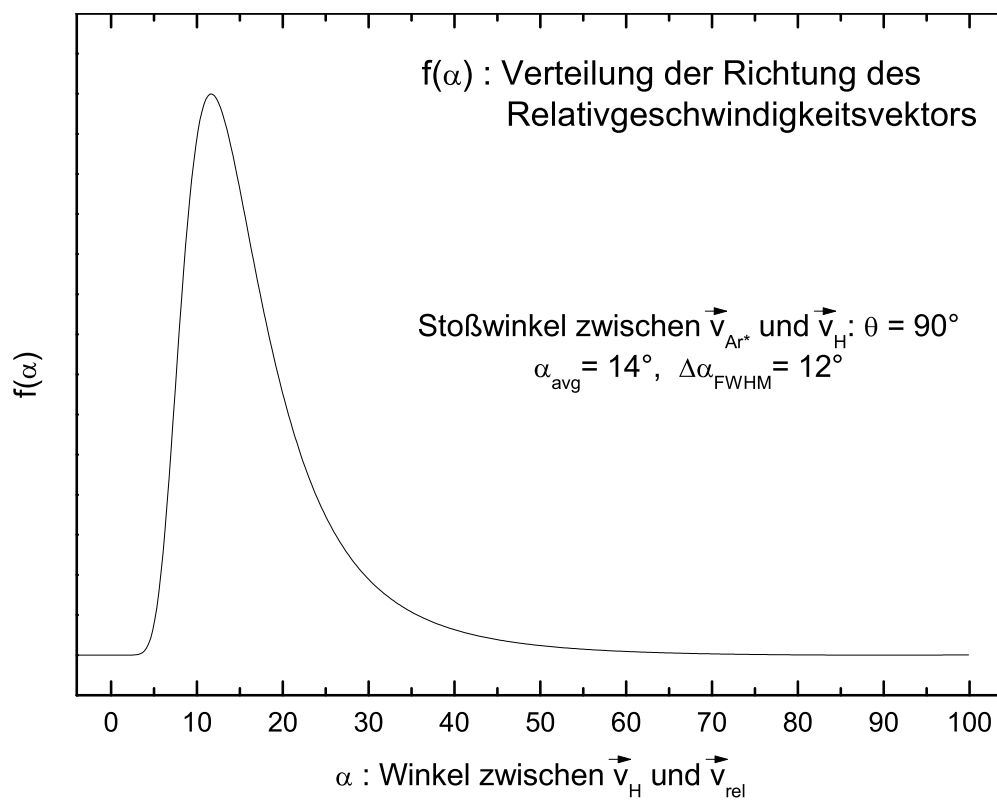


Abbildung 4.6: Relativgeschwindigkeits-Achsenverteilung im Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$.

Geschwindigkeiten der Reaktionspartner ergibt sich der in Abbildung 4.5 dargestellte Zusammenhang zwischen den Winkeln im Laborsystem und dem im Schwerpunktsystem (CM) angegebenen Emissionswinkel der Elektronen. Der Emissionswinkel der Elektronen θ bezieht sich auf die asymptotisch definierte Relativgeschwindigkeitsachse der beiden Atomstrahlen. Die Elektronenemission in Vorwärtsrichtung ($\theta = 0^\circ$) ist mit der Richtung des Geschwindigkeitsvektors der metastabilen Argon Atome im Schwerpunktsystem \vec{u}_{Ar} gleichgesetzt. Alle im folgenden angegebenen Winkelpositionen beziehen sich auf diese Definition. Im Gegensatz zur Energieauflösung ist die im Experiment erreichte Winkelauflösung sehr gering. Zum einen verursacht der von der Eintrittsöffnung der Elektronenoptik und der Höhe des Eintrittsspalts zugelassene Divergenzwinkel¹ eine Verschlechterung der Winkelauflösung, zum anderen ergibt sich durch den effusiven Wasserstoffstrahl und vor allem durch die Geschwindigkeitsverteilungen beider Atomstrahlen eine breite Verteilung der Ausrichtung der Relativgeschwindigkeitsachse. Dies ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Für die vorliegende Geometrie ergibt sich bei alleiniger Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilungen beider Stoßpartner eine Achsenverteilung mit einer Halbwertsbreite von 12° . Diese Verteilung wird durch die Divergenz des Wasserstoffstrahls (etwa $\pm 10^\circ$) nochmals verbreitert. Die bisher durchgeführten Experimente zu den Systemen $\text{He}^* + \text{H}$, $\text{Ne}^* + \text{H}$ [Mer93, MRH⁺94b, MMM⁺94] und $\text{He}^* + \text{Li}$ [Mer89, MMRH89, MMR⁺90] haben jedoch gezeigt, dass Winkeleffekte dort bei vergleichbaren Gegebenheiten beobachtet werden konnten.

4.3.1 Zustandsselektierte Elektronenenergiespektren

Zunächst wurden bei einem Emissionswinkel von 180° zustandsselektierte Elektronenenergiespektren aufgenommen. Um diese zu bestimmen, wurde eine erste Messung ohne den Einsatz der Methoden der Zustandsselektion durchgeführt und ein gemischtes $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ -Spektrum aufgenommen. In einer zweiten Messung wurde dann mittels des Übergangs $4s\ ^3\text{P}_2 \longrightarrow 4p\ 2p_8$ (siehe Tabelle 3.3 und Abbildung 3.5) bei 801.699 nm der $^3\text{P}_2$ -Zustand selektiv aus dem Metastabilenstrahl entfernt und somit ein reines $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{H}$ -Spektrum gemessen. Durch Differenzbildung kann dann das $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{H}$ -Spektrum extrahiert werden. Es ergaben sich die in Abbildung 4.7 dargestellten Elektronenenergiespektren. Aufgrund des nur ungenau bekannten Transmissionsverhaltens der Nachweisanordnung bei Elektronenenergien kleiner als 200 meV (siehe Anhang E) sind die gemessenen Elektronenenergieverteilungen erst ab dieser Elektronenenergie dargestellt. Es ist bis etwa 1800 meV nennenswerte Elektronenintensität zu erkennen. Im $^3\text{P}_{2,0}$ -Spektrum nimmt die Elektronenintensität zu großen Energien hin ab, wobei deutliche stufenförmige Strukturen in regelmäßigen Abständen erkennbar sind, welche schon in den Experimenten von J. Lorenzen und T. Roth beobachtet wurden (siehe Abbildung 4.1). Die energetische Lage dieser Stufen entspricht den Energiepositionen für das Erreichen der niedrigsten $\text{ArH}^+(v^+, J^+ = 0)$ -Schwingungsniveaus im Ausgangskanal der jeweiligen Reaktion. Die im oberen Teil von Abbildung 4.7 eingezeichneten,

¹ Es gelangen Elektronen mit einem Divergenzwinkel von maximal $\pm 3^\circ$ bis 5° in die Elektronenlinse (abhängig vom Abstand der Elektronenlinse zum Entstehungsort der Elektronen).

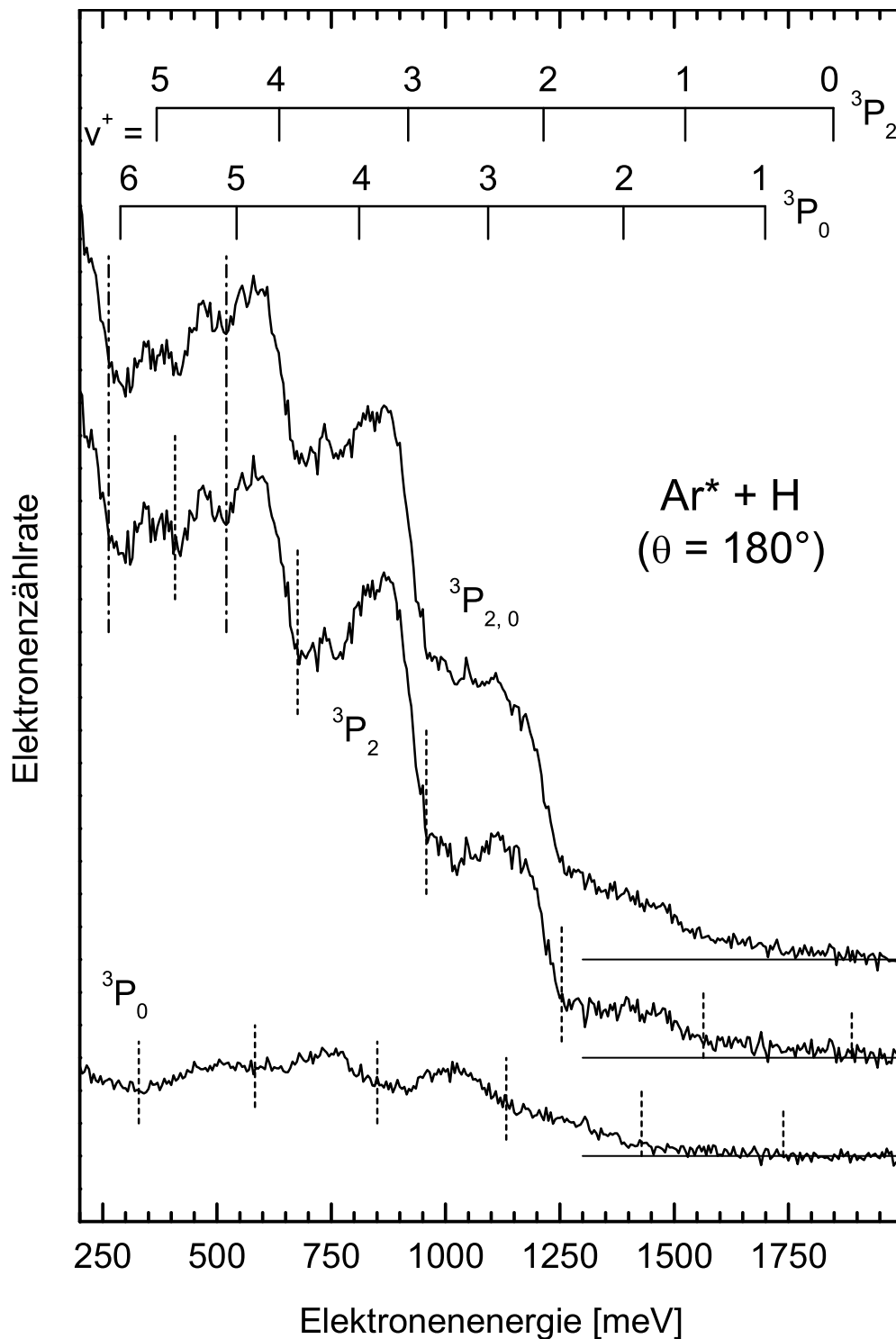


Abbildung 4.7: Zustandsselektierte Elektronenenergiespektren für die Systeme $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{H}$ und $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{H}$ für den Elektronen-Emissionswinkel $\theta = 180^\circ$. Die Energiepositionen ($\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40 \text{ meV}$) der Einsätze der Vibrationsstufen bei $J^+ = 0$ sind durch vertikale Linien in den Spektren angedeutet (---).

sogenannten nominellen Elektronenenergiepositionen der Vibrationseinsätze sind gemäß

$$\varepsilon_0(v^+, J^+ = 0) = E_0 + E_B(v^+, J^+ = 0) \quad (4.1)$$

berechnet. Dabei bezeichnet E_0 die Sollenergie für das betreffende Stoßsystem ($E_0 = E(\text{Ar}^*) - IP(\text{H})$) und E_B die Bindungsenergie des ionischen Endzustandes, die aus Molekülkonstanten gemäß

$$E_B(v^+, J^+ = 0) = D_e - \omega_e \left(v^+ + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(v^+ + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (4.2)$$

berechnet wurde (siehe Tabelle 4.2 und [Ros79]). Im Elektronenenergiespektrum sind die entsprechenden Stufeneinsätze noch um die Stoßenergie zu höheren Elektronenenergien verschoben. In Abbildung 4.7 sind diese sich unter Berücksichtigung der mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40$ meV ergebenden Energiepositionen der Stufeneinsätze für den ${}^3\text{P}_2$ - und den ${}^3\text{P}_0$ -Zustand mittels vertikaler Hilfslinien (---) in den entsprechenden Spektren eingezeichnet. Neben diesen Stufeneinsätzen treten im gemessenen ${}^3\text{P}_{2,0}$ -Spektrum sowie im ${}^3\text{P}_2$ -Spektrum noch weitere Strukturen im Bereich von $v_{3\text{P}_2}^+ = 4$ und 5 auf (-·-·-·-). Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten noch diskutiert werden. Die zustandsselektierten Messungen zeigen klar, dass diese zusätzlichen Strukturen nicht durch die metastabile ${}^3\text{P}_0$ -Komponente zu erklären sind.

Betrachtet man nun die zustandsselektierten Spektren, so kann man einige Aussagen hinsichtlich deren Beiträge zum gemischten Spektrum machen. Das reine ${}^3\text{P}_2$ -Spektrum gibt im Wesentlichen die Form des ${}^3\text{P}_{2,0}$ -Spektrum wieder, da das ${}^3\text{P}_0$ -Spektrum aufgrund der Strahlkomposition der Metastabilen von $j_2/j_0 = 6.8(3)$ nur einen kleinen Beitrag liefert. Dennoch sind substantielle Unterschiede auszumachen. So erkennt man, dass die im reinen ${}^3\text{P}_2$ -Spektrum bei den Stufen $v_{3\text{P}_2}^+ = 1, 2$ und 3 auftretenden „Löcher“ auf den Stufenrücken bei etwa 1300 meV, 1000 meV und 750 meV im ${}^3\text{P}_{2,0}$ -Spektrum durch die ${}^3\text{P}_0$ -Komponente ($v_{3\text{P}_0}^+ = 2, 3, 4$) aufgefüllt bzw. angehoben werden. Für die Stufen $v_{3\text{P}_2}^+ = 4$ und 5 ist ein solcher Effekt aufgrund der weniger stark ausgeprägten Stufenstruktur im ${}^3\text{P}_0$ -Spektrum im relevanten Energiebereich nicht so deutlich zu beobachten.

Vergleicht man das in Abbildung 4.7 dargestellte Elektronenenergiespektrum für ${}^3\text{P}_{2,0}$ mit dem von J. Lorenzen gemessenen (siehe Abbildung 4.1), so fällt auf, dass die von J. Lorenzen beobachteten Rotationsstrukturen, welche man deutlich auf den Stufen bei $v_{3\text{P}_2}^+ = 3, 4, 5$ sieht, in der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung nur partiell aufgelöst werden können. Da die Messungen bei ähnlicher Spektrometerauflösung durchgeführt wurden, kann dies nur einen kleineren Teil der Unterschiede erklären. Die wesentliche Ursache für die Differenzen liegt wahrscheinlich in der verschiedenen Winkelauflösung der Messungen. Das Spektrum von J. Lorenzen wurde senkrecht zur Streuebene gemessen ($\theta = 90^\circ$ off-plane). Hier spielt die Verteilung der Relativgeschwindigkeitsachse aufgrund der Geschwindigkeitsverteilungen der beiden Atomstrahlen keine Rolle, da das Spektrometer, unabhängig von der Verteilung dieser Bezugsachse, immer senkrecht zu ihr ausgerichtet ist. Für die Winkelauflösung ist hier nur die Winkeldivergenz des H-Strahls relevant. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurden in der Streuebene gemessen (in-plane) und die Winkelauflösung ergibt sich, wie oben bereits erwähnt, aus Faltung der Winkeldivergenz des H-Strahls mit den Geschwindigkeitsverteilungen der Atomstrahlen.

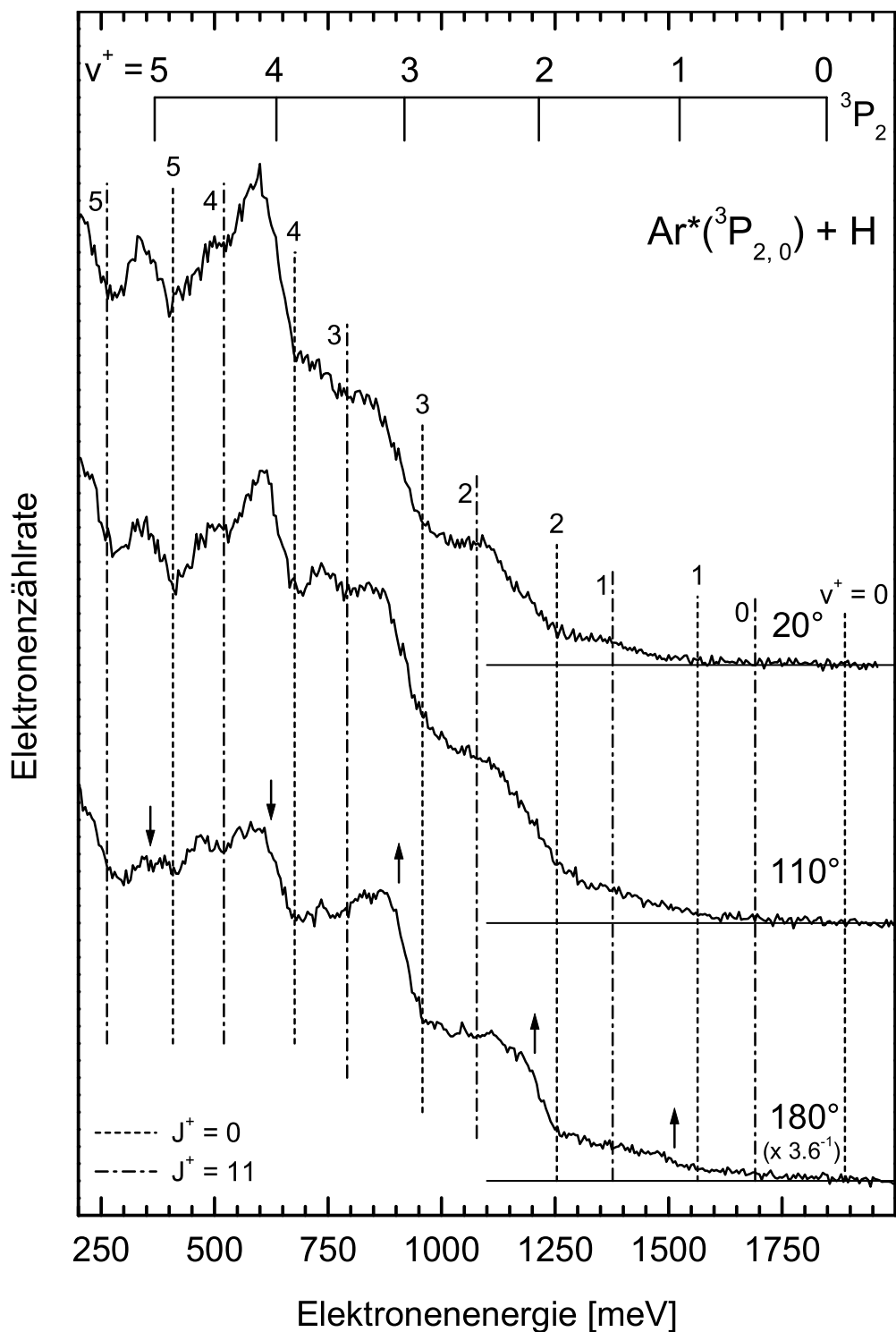


Abbildung 4.8: Energie- und winkeldifferenzielle Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$. Die Energiepositionen ($\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40 \text{ meV}$) der Einsätze der Vibrationsstufen bei $J^+ = 0$ sowie die zu $J^+ = 11$ gehörigen Energiepositionen sind durch vertikale Linien angedeutet.

Aus den zustandsselektiv bestimmten Elektronenenergiespektren kann das Querschnittsverhältnis für AI für die beiden metastabilen Komponenten abgeschätzt werden. Ein Vergleich der Intensitäten der Elektronenenergiespektren im Energieintervall von 250 meV bis 2000 meV ergibt $I(^3P_2)/I(^3P_0) = 5.0(5)$. Berücksichtigt man das Flussverhältnis der Metastabilen von $j_2/j_0 = 6.8(3)$, so ergibt sich für das Wirkungsquerschnittsverhältnis $\sigma_2(\text{ArH}^+)/\sigma_0(\text{ArH}^+) = 0.74(10)$. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem von T. Roth mittels Massenspektrometrie bestimmten Wert von 0.80(8) überein (siehe Tabelle 4.1).

4.3.2 Winkelabhängige Elektronenenergiespektren

Nachdem der Einfluss der Zustandsselektion für den Emissionswinkel 180° untersucht worden war, wurden für zwei weitere Winkelpositionen des Analysators Elektronenenergiespektren aufgenommen. Bei diesen Messungen musste, da leider keine geeignete Laserdiode zur Zustandsselektion mehr zur Verfügung stand², auf Zustandsselektion verzichtet werden. Es wurden, neben dem bereits diskutierten Winkel von 180° (Rückwärtsrichtung), für die Emissionswinkel 20° (Vorwärtsrichtung) und 110° („senkrechte“ Beobachtungsrichtung) Elektronenenergiespektren aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Skalierungsfaktor von 3.6^{-1} für das unter 180° aufgenommene Spektrum ergibt sich aus den veränderten geometrischen Bedingungen. Bei dieser Messung war es möglich, den Abstand zwischen der Eintrittsöffnung der Elektronenlinse und dem Reaktionsgebiet von ca. 21 mm auf ca. 11 mm zu reduzieren und so unter dieser Winkelstellung ein entsprechend größeres Raumwinkelelement einzusehen.

Man kann eine deutliche Variation der relativen Elektronenintensitäten in den Stufen mit dem Winkel beobachten. Beim Einsetzen der zu $v^+ = 2, 3$ (und ansatzweise auch für $v^+ = 1$) gehörenden Rotationsmannigfaltigkeiten (vertikale Linien --- in Abbildung 4.8) werden die Beiträge der kleinen Drehimpulse beim Übergang von der Vorwärtsrichtung (20°) über die senkrechte Emissionsrichtung (110°) zur Rückwärtsrichtung (180°) immer stärker. Hierbei bezieht sich v^+ auf die zum (dominanten) 3P_2 -Zustand gehörenden Energiepositionen. Dies hat in den Elektronenenergiespektren die Folge, dass die bei $v^+ = 2$ und 3 im 20° -Spektrum auftretenden Stufen recht stark ausgewaschen sind, während sich mit steigendem Winkel immer stärker eine deutliche Stufe herausbildet (in Abbildung 4.8 mit \uparrow angedeutet). Die Stufen bei $v^+ = 4$ und 5 dagegen verhalten sich anders. Hier beobachtet man, dass die den kleinen Drehimpulsen zuzuordnenden Intensitäten beim Übergang $20^\circ - 110^\circ - 180^\circ$ fallen. Dadurch wird der im 20° -Spektrum stark strukturierte Bereich von ca. 250 – 650 meV mit steigendem Beobachtungswinkel immer schwächer strukturiert (in Abbildung 4.8 mit \downarrow angedeutet). Die zu beobachtende Variation der Form der gemessenen Elektronenenergiespektren mit dem Winkel ist ein klares Indiz dafür, dass im Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$ das Elektron nicht nur als s-Welle emittiert wird.

Eine solche Änderung der Winkelabhängigkeit zwischen dem Energiebereich, welcher $v^+ = 1, 2, 3$ zuzuordnen ist, und dem Energiebereich, welcher zu $v^+ = 4, 5$ gehört, mag zunächst über-

²Die zuvor eingesetzte Laserdiode stand aufgrund eines Defektes nicht mehr zur Verfügung, und es war nicht möglich, eine geeignete Ersatzdiode zu beschaffen.

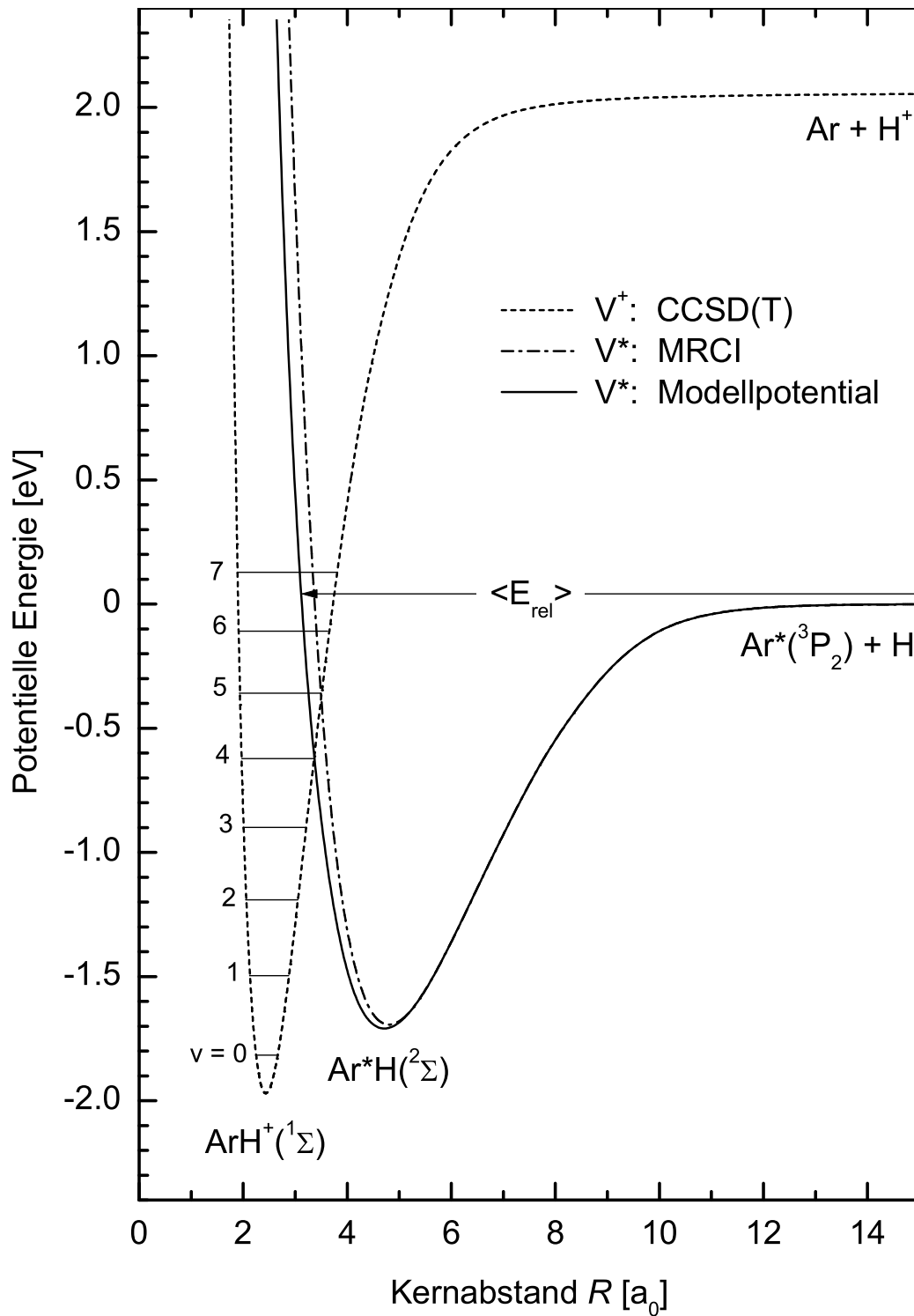


Abbildung 4.9: Potentialkurvenbild zur Beschreibung des direkten Ionisationsmechanismus im Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ [THM02, Thi03].

raschend erscheinen. In den bisher winkeldifferentiell gemessenen Elektronenenergiespektren der Systeme $\text{He}^* + \text{H}$ [Mer93, MRH⁺94b, MMM⁺94], $\text{He}^* + \text{Li}$ [Mer89, MMRH89, MMR⁺90] und $\text{Ne}^* + \text{H}$ [Mer93, MRH94a] wurden Winkelleffekte zwar beobachtet, diese waren aber für ein Stoßsystem im gesamten Energiebereich der assoziativen Ionisation jeweils gleich. Allerdings war für diese Penning-Systeme die Variation der Elektronenenergie im AI-Teil recht klein verglichen mit der absoluten Elektronenenergie (bei $\text{He}^* + \text{H}$ variiert die Elektronenenergie im AI-Teil um ca. 1 eV bei einer Energie von ca. 6 eV). Bei dem rein assoziativ ionisierenden System $\text{Ar}^* + \text{H}$ hingegen ist die Elektronenenergievariation im AI-Teil vergleichbar mit der absoluten Elektronenenergie. Es handelt sich also, relativ gesehen, um grosse Änderungen der Elektronenenergien. So könnte es durchaus möglich sein, dass sich die Form der internen Elektronenwinkelverteilung mit der Elektronenenergie, und damit in lokaler Näherung mit dem Kernabstand, so stark ändert, dass solch unterschiedliche Winkelabhängigkeiten innerhalb verschiedener Energiebereiche des AI-Spektrums auftreten. Um die experimentellen Beobachtungen genauer interpretieren zu können, wurden Modellrechnungen auf Basis lokaler komplexer Potentiale durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

Neben den winkelabhängigen Einsätzen der Rotationsmannigfaltigkeiten fällt das Auftreten von zusätzlichen, schwachen Strukturen bei Elektronenenergien von etwa 260 meV, 520 meV, 790 meV und, wenn auch weniger deutlich, bei 1080 meV und 1380 meV auf. Die beiden letztgenannten „schulterartigen“ Strukturen treten bei dem Winkel $\theta = 20^\circ$ deutlicher auf, da hier die Stufen der Vibrationseinsätze abflachen. Die Intensitäten der „Zwischenstufen“ scheinen, im Gegensatz zu den Einsätzen der Rotationsmannigfaltigkeiten, weniger stark vom Winkel abhängig zu sein. Wie bereits angesprochen, zeigen die zustandsselektiert gemessenen Elektronenenergiespektren (siehe Abbildung 4.7) deutlich, dass die Zwischenstufen bei 260 meV und 520 meV nicht auf einen Beitrag der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Komponente zurückzuführen sind. Unter der Annahme, dass dies auch für die anderen Zwischenstufen der Fall ist, wird in Abschnitt 4.4.2 ein Vorschlag zur Interpretation gegeben. Die bisher unter 90° off-plane gemessenen Elektronenenergiespektren von H. Morgner [MN75, Mor76], J. Lorenzen [LHRM80, Lor81] und T. Roth [Rot98] lassen keine Aussage zu, ob dort die intensitätsschwachen Zwischenstufen vorhanden sind oder nicht.

4.4 Modellrechnungen zur direkten Ionisation im Stoßkomplex $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$

4.4.1 Rechnungen in der Näherung $\Delta J = 0$

Parallel zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurden von L. Thiel theoretische Untersuchungen zum Stoßsystem $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ durchgeführt. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Im Folgenden können deshalb nur einige Teilaspekte bzw. vorläufige Ergebnisse präsentiert werden, welche zum besseren Verständnis der experimentellen Daten dienen.

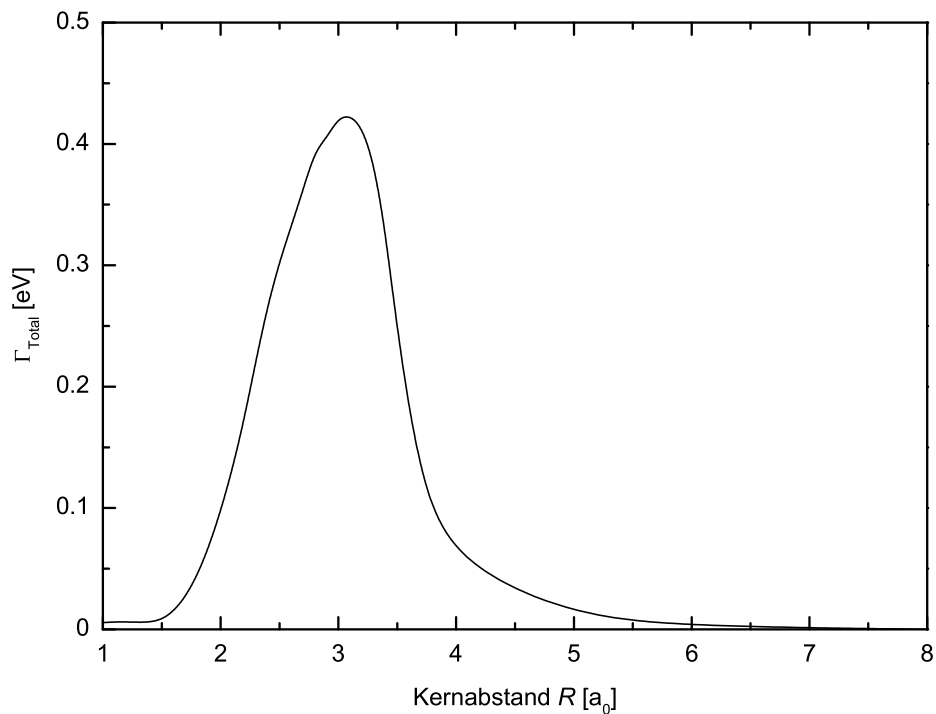


Abbildung 4.10: Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ zur Berechnung des Elektronenenergiespektrums für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$ unter Verwendung der in Abbildung 4.9 dargestellten Potentialkurven [THM02, Thi03].

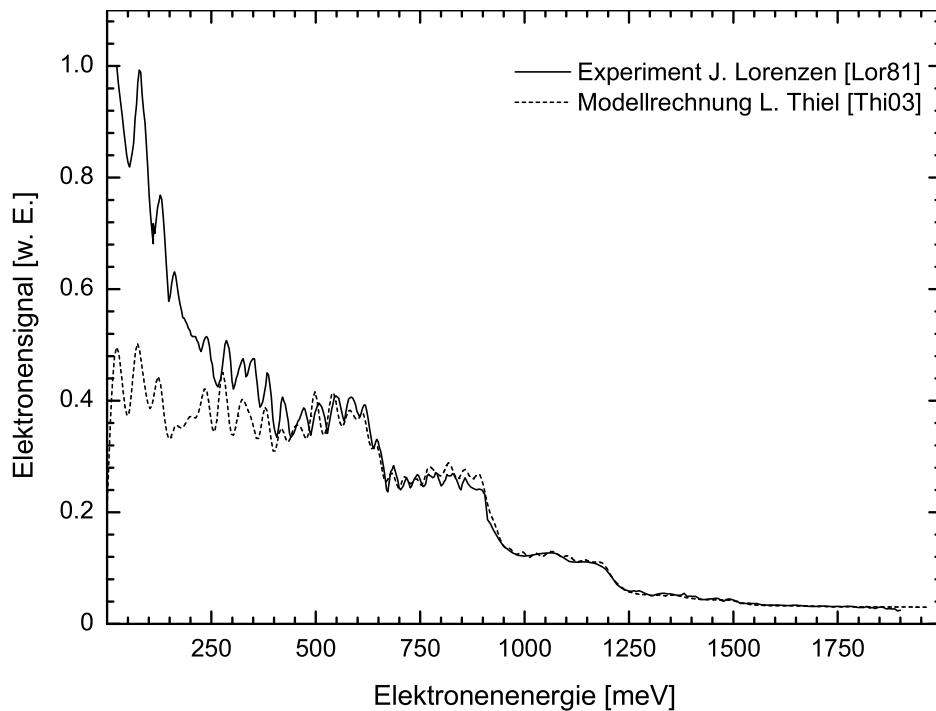


Abbildung 4.11: Vergleich von gemessenem und mittels quantenmechanische Modellrechnung berechnetem Elektronenenergiespektrum für die AI-Reaktion $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ [THM02, Thi03].

		Experiment	Theorie (CEPA) ^d	Theorie (CCSD(T)) ^e
R_e	$[a_0]$	2.420 ^a	2.430(6)	2.428
D_e	$[\text{eV}]$	4.02(3) ^{b, c}	4.06(5)	4.04
w_e	$[\text{cm}^{-1}]$	2710.9 ^a	2723(20)	2703
$w_e x_e$	$[\text{cm}^{-1}]$	61.64 ^a	56	61.3
B_e	$[\text{cm}^{-1}]$	10.46 ^a	10.36	10.39
α_e	$[\text{cm}^{-1}]$	0.379 ^a	0.364	0.374

^a[Joh84], ^b[LHRM80], ^c[HRRY98], ^d[Ros79], ^e[THM02]

Tabelle 4.2: Vergleich von in der Literatur angegebenen Molekülkonstanten des $^1\Sigma$ -Grundzustandes des ArH^+ -Ions mit den Rechnungen von L. Thiel^e.

Zur Modellierung des direkten Ionisationsmechanismus, bei welchem das System, wie in Abschnitt 4.2 bereits beschrieben, entlang einer diabatischen Potentialkurve ins elektronische Kontinuum propagiert, wurden bereits vor der Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten winkelabhängigen Untersuchungen zum Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$ quantenmechanische Rechnungen basierend auf lokalen komplexen Potentialen in Analogie zur früheren Beschreibung der Penningsysteme durchgeführt. In Abbildung 4.9 sind die beteiligten Potentialkurven dargestellt ($1 a_0 = 52.9177 \text{ pm}$). Die Potentialkurve $V^+(R)$ für den ionischen Ausgangskanal $\text{ArH}^+(^1\Sigma)$ wurde mittels einer coupled-cluster Rechnung (CCSD(T)) ermittelt, wobei alle Elektronen außer den Rumpfelektronen $\text{Ar}(1s^2)$ korreliert wurden. Die gute Übereinstimmung der aus dieser Rechnung ermittelten Molekülkonstanten mit Daten aus der Literatur zeigt Tabelle 4.2. Zur Bestimmung der Potentialkurve für den Eingangskanal $V^*(R)$ wurden multi-reference configuration-interaction-Rechnungen (MRCI) durchgeführt, wobei der Resonanzzustand durch Feshbach-Projektion (basierend auf Orbitalbesetzung) definiert wurde. Diese Rechnungen wurden in $^2\Sigma$ -Symmetrie durchgeführt und sie berücksichtigen keine Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die lokale Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ wurde über das Verfahren des Stieltjes imaging gewonnen und ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Mit diesen lokalen komplexen Potentialen wurde unter Verwendung der Näherung $\Delta J = 0$ ein Elektronenenergiespektrum für den Stoßkomplex $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ berechnet. Die relativen Stufenhöhen fielen in der Rechnung allerdings um einen Faktor 2 – 3 zu hoch aus im Vergleich mit dem Experiment von J. Lorenzen. Nur durch eine Modellierung des Potentials im repulsiven Bereich war es möglich, das Experiment richtig wiederzugeben. Das so erhaltene Modellpotential für den Eingangskanal ist ebenfalls in Abbildung 4.9 dargestellt, und es wird im Folgenden zur Beschreibung des Eingangskanals verwendet werden. Da das von J. Lorenzen gemessene Elektronenenergiespektrum nicht zustandsselektiert gemessen wurde, wurde zur Berechnung eines gemischten Elektronenenergiespektrums die Annahme gemacht, dass die selbe Form von Eingangspotentialkurve für beide Metastabilen-Komponenten gelte. Da der Beitrag der Komponente 3P_0 zum Spektrum aufgrund der relativen Häufigkeit der beiden Metastabilen-Komponenten im Strahl relativ gering ist, dürfte diese Annahme keinen großen Fehler im Elektronenenergiespektrum verursachen. Die 3P_0 -Komponente führt, wie in Abschnitt 4.3.1 bereits erläutert, hauptsächlich zu einem Auffüllen der „Löcher“ auf den Stufenrücken des 3P_2 -Spektrums. Zur Berechnung der Elektronenenergiespek-

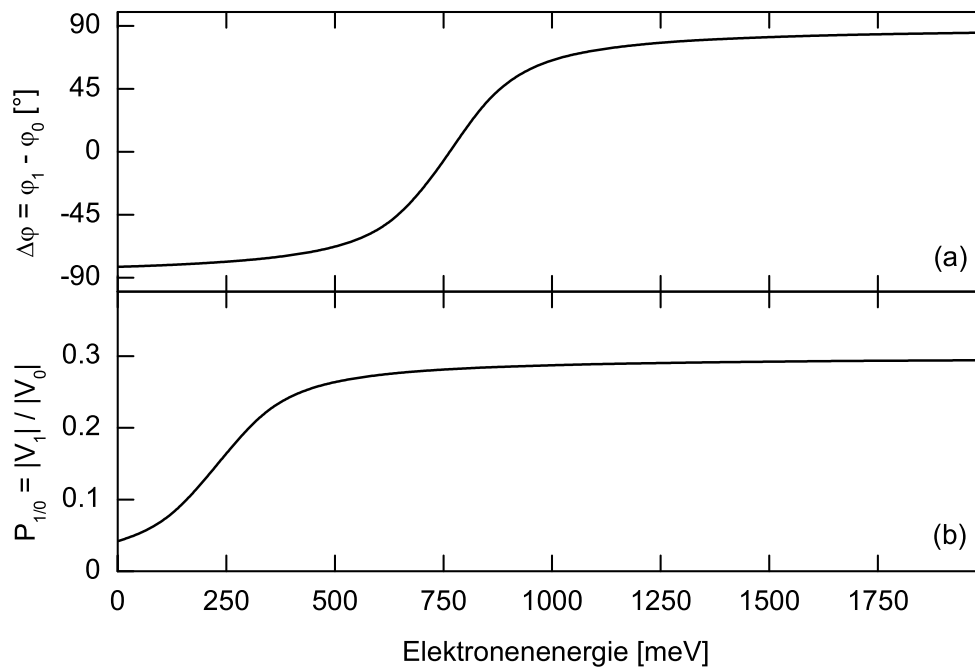


Abbildung 4.12: In den Modellrechnungen zur Winkelabhängigkeit der Elektronenenergiespektren des Stoßkomplexes $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$ berücksichtigte Energieabhängigkeit (a) der relativen Phase $\Delta\varphi$ und (b) des relativen p-Wellenanteils $P_{1/0}$.

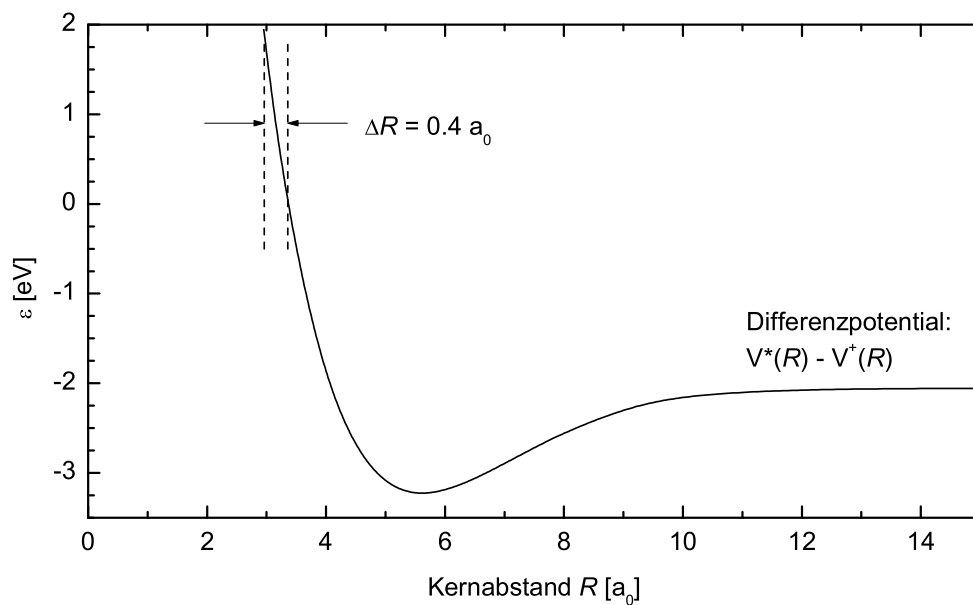


Abbildung 4.13: Differenzpotential für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$. Das im Experiment interessierende Elektronenenergieintervall von $\varepsilon \approx 200 - 1900$ meV entspricht der Änderung des Differenzpotentials im Kernabstandsintervall von etwa $2.9 - 3.3 a_0$.

tren für $^3\text{P}_2$ und $^3\text{P}_0$ wurde also dasselbe Modellpotential für den Eingangskanal benutzt und nur die Asymptote jeweils auf die entsprechende Energie der Metastabilen-Komponente gelegt. Die beiden berechneten Elektronenenergiespektren für $^3\text{P}_0$ und $^3\text{P}_2$ wurden dann im Verhältnis 1 : 6 aufaddiert [LHRM80, Hot00]. Bei der Berechnung der Elektronenenergiespektren wurde dieselbe experimentelle Stoßenergieverteilung berücksichtigt, welche für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren verwendet wurde, da es sich bei J. Lorenzen um einen ähnlichen experimentellen Aufbau handelte und keine genaueren Angaben zur damaligen Stoßenergieverteilung vorliegen. Testrechnungen mit leicht unterschiedlichen Stoßenergieverteilungen haben gezeigt, dass die verwendete Verteilung wenig Einfluss auf die Form des Elektronenenergiespektrums hat. Außerdem wurde in den Rechnungen eine Spektrometerauflösung von $\Delta E = 20$ meV berücksichtigt [LHRM80]. Abbildung 4.11 zeigt das so erhaltene berechnete Spektrum im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum. Das experimentelle Spektrum wird im Elektronenenergiebereich von etwa 400 – 1800 meV sehr gut von der Modellrechnung reproduziert. Für Elektronenenergien von etwa 200 – 400 meV kommt es zu leichten Abweichungen und im Bereich der Schwellenelektronen besteht eine Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment. Da das Spektrum von J. Lorenzen für Elektronenenergien kleiner 200 meV aber aufgrund der unbekanntenen Transmission keine quantitativen Aussagen mehr zulässt [LHRM80], kann aus der Diskrepanz bei kleinen Elektronenenergien keine Aussage über den in den Rechnungen nicht berücksichtigten indirekten Ionisationsmechanismus gemacht werden.

4.4.2 Modellierung der Winkelabhängigkeit

Die bisher präsentierten Rechnungen wurden zu einem Zeitpunkt durchgeführt, als noch nicht klar war, ob im Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$ Änderungen der Elektronenenergiespektren bei verschiedenen Winkeln zu beobachten sind. Wie aber im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden konnte, treten Winkeleffekte auf und um diese in Rechnungen reproduzieren zu können, muss man die Näherung $\Delta J = 0$ aufgeben und einen Drehimpulstransfer auf das emittierte Elektron berücksichtigen. Entsprechende, auf *ab initio* Methoden beruhende Rechnungen zu den l -abhängigen Kopplungsmatrixelementen sind meines Wissens nach bisher noch nicht durchgeführt worden. Um die gemessenen Winkeleffekte in den Elektronenenergiespektren dennoch etwas detaillierter interpretieren zu können, wurde in Zusammenarbeit mit L. Thiel ein Modell entwickelt, welches es ermöglichen soll, die wesentlichen Aspekte der beobachteten Winkeleffekte zu reproduzieren. Es wurden folgende Annahmen gemacht: (1) die Berechnung der winkelabhängigen Elektronenenergiespektren basiert auf der lokalen, mit *ab initio* Methoden berechneten Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ und dem Modellpotential $V^*(R)$, (2) das Elektron verlässt den Stoßkomplex als s- oder p-Welle, höhere Elektronendrehimpulse ($l \geq 2$) werden vernachlässigt, (3) die komplexen Kopplungsmatrixelemente $V_l(R) = |V_l(R)| \cdot \exp(i\varphi_l)$ werden unter Verwendung der Beziehung $\Gamma(R) = 2\pi (|V_0(R)|^2 + |V_1(R)|^2)$ (siehe Gleichung (2.73)) modelliert. Dabei ist $\varphi_0(R) \equiv 0$ und die relative Phase $\Delta\varphi(R) = \varphi_1(R) - \varphi_0(R) = \varphi_1(R)$ und der p-Wellenanteil $P_{1/0}(R) = |V_1(R)| / |V_0(R)|$ werden als R -abhängige Größen modelliert. Zunächst wurden Rechnungen nur für die dominante $^3\text{P}_2$ -Komponente durchgeführt und das Hauptaugenmerk war bei der Modellierung der Parameter $\Delta\varphi(R)$ und $P_{1/0}(R)$ dar-

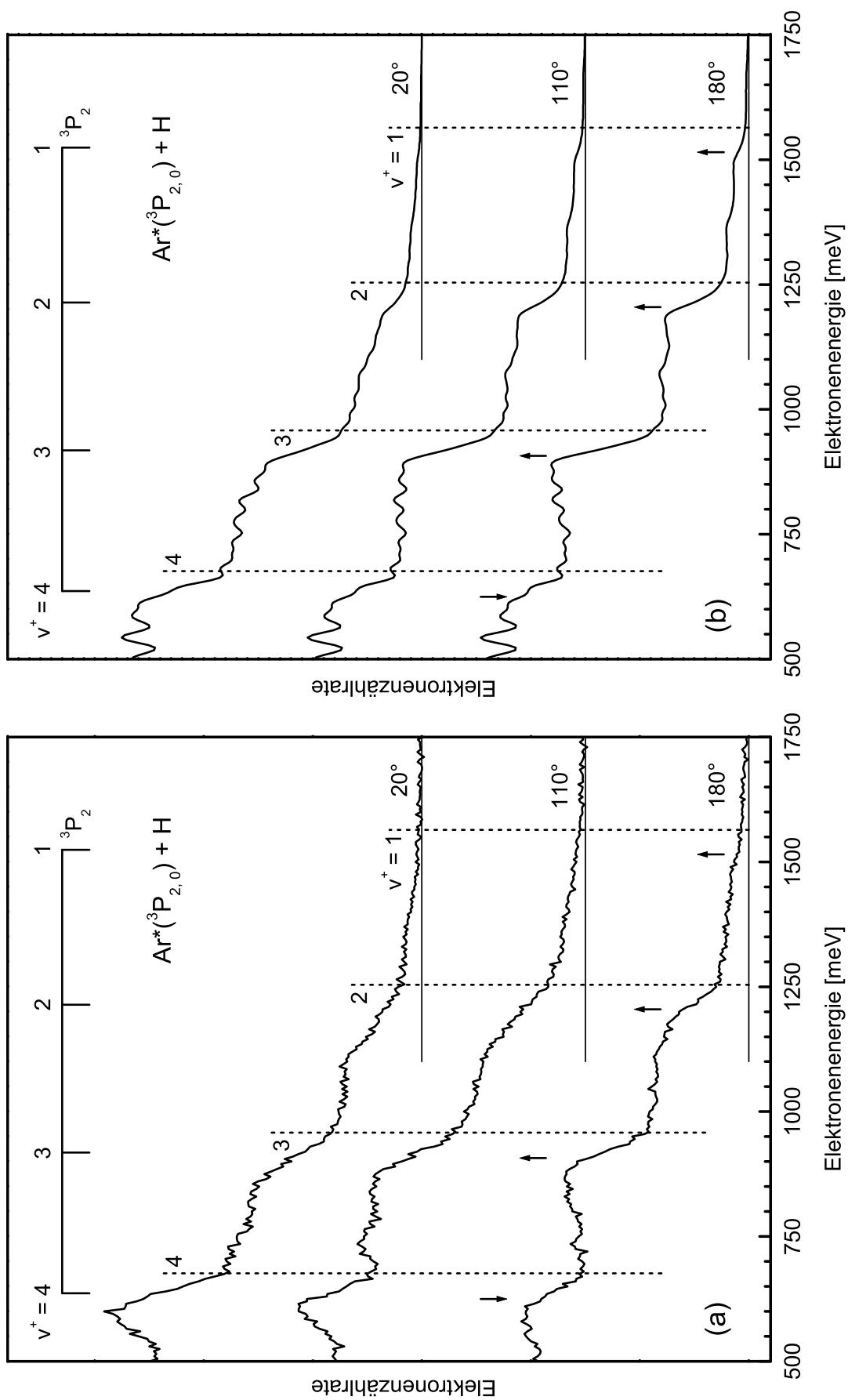


Abbildung 4.14: Vergleich der experimentellen winkeldifferentiellen Messungen (a) und der Ergebnisse der Modellrechnungen (b) für die AI-Reaktion $\text{Ar}^* + \text{H}$.

auf gerichtet, die Änderung in der Winkelabhängigkeit der Stufen zwischen $v^+ = 1, 2, 3$ und $v^+ = 4, 5$ zu reproduzieren. Eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment für die gesamten bei drei Winkeln gemessenen Elektronenenergiespektren kann im Rahmen des hier verwendeten Modells nicht erwartet werden. Dazu wären detailliertere Informationen, wie zuverlässige Spin-Bahn-gekoppelte Potentialkurven und l -abhängige Kopplungsmatrixelemente, nötig.

Es hat sich bei der Modellierung der Parameter herausgestellt, dass sich die relative Phase in dem Kernabstandsbereich, welcher zu Elektronenenergien gehört, die zu $v^+ = 3$ und 4 korrespondieren, rasch ändern muss, um die in den Experimenten beobachteten Winkeleffekte modellieren zu können. Ebenso muss der p-Wellenanteil für kleine Elektronenenergien geringer werden, um eine bessere Übereinstimmung bei $v^+ = 4$ zu erhalten. In Abbildung 4.12 sind die letztendlich verwendeten Abhängigkeiten dargestellt. Zur Erinnerung sei erwähnt, dass in der lokalen Näherung die Energie des Elektrons gemäß der Beziehung (2.3) fest mit dem Kernabstand, bei dem die Autoionisation stattfindet, verbunden ist. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.13 das Differenzpotential $V^* - V^+$ aufgetragen. Man sieht deutlich, dass das relevante Elektronenenergieintervall von etwa 200 – 1900 meV einem sehr schmalen Kernabstandsintervall von $2.9 - 3.3 a_0$ zuzuordnen ist. Die in Abbildung 4.12 dargestellte Variation von $\Delta\varphi$ und $P_{1/0}$ geschieht also in einem Kernabstandsintervall von nur $\Delta R \approx 0.4 a_0$, wobei die relative Variation der Elektronenenergie allerdings nicht klein ist, wodurch sich eine solche Variation der Parameter rechtfertigen läßt. Bei den Berechnungen der Elektronenenergiespektren wurde die experimentelle Stoßenergieverteilung (siehe Abbildung C.5 im Anhang) sowie eine Spektrometerauflösung von $\Delta E = 25$ meV berücksichtigt. Es wurden, analog zur Vorgehensweise bei den Rechnungen in der Näherung $\Delta J = 0$, beide metastabilen Komponenten berücksichtigt, wobei die beiden berechneten Elektronenenergiespektren für 3P_2 und 3P_0 wieder im Verhältnis $j_2/j_0 = 6.8$ aufaddiert wurden. Eine Winkelmittelung aufgrund der Variation der Relativgeschwindigkeitsrichtung wurde nicht berücksichtigt. Die so berechneten Elektronenenergiespektren für die Winkel 20° , 110° und 180° sind in Abbildung 4.14 im Vergleich mit den experimentellen Spektren dargestellt. Man kann erkennen, dass die im Experiment bei den Vibrationsstufen (vertikale Linien --- in Abbildungen 4.7 und 4.14) beobachteten Winkeleffekte für $v^+ = 1, 2, 3$ und 4 tendenziell richtig wiedergegeben werden. Für die Stufen bei $v^+ = 1, 2$ und 3 steigt der Anteil der kleinen J^+ mit zunehmendem Beobachtungswinkel, während bei $v^+ = 4$ der Stufenanstieg von kleinen zu großen Winkeln fällt. Bei der Stufe $v^+ = 5$, welche in Abbildung 4.14 nicht dargestellt ist, kann das im Experiment beobachtete Verhalten in den Rechnungen nicht beobachtet werden. Dies kann an den vereinfachten Modellannahmen liegen oder auch am Modellpotential des Eingangskanals, welches, wie bereits erwähnt, zu einem berechneten Elektronenenergiespektrum führt, welches das experimentelle Spektrum von J. Lorenzen bei dieser Stufe nicht optimal reproduzieren kann. Abschließend kann man sagen, dass die im Experiment beobachtete Änderung der Winkeleffekte zwischen $v^+ = 1, 2, 3$ und $v^+ = 4$ durch die durchgeführten einfachen Modellrechnungen qualitativ reproduziert werden kann.

Die in Abschnitt 4.3.1 bereits angesprochenen, im Experiment beobachteten Zwischenstufen in den Elektronenenergiespektren (vertikale Linien - · - · - in Abbildungen 4.7 und 4.8) treten in den von L. Thiel durchgeführten lokalen Rechnungen nicht auf. Untersucht man die Positionen dieser

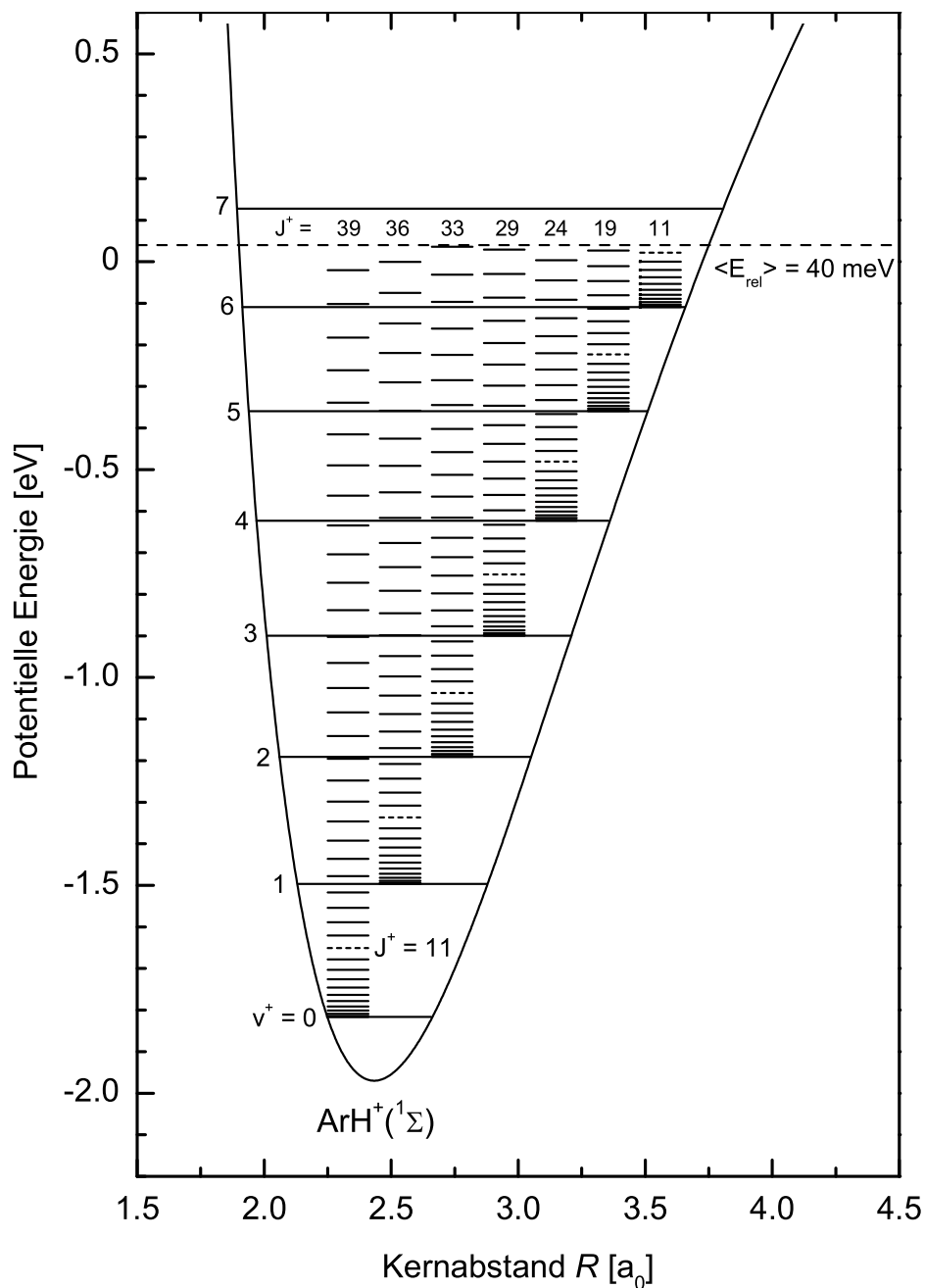


Abbildung 4.15: Ausschnitt der Potentialkurve für den ionischen Ausgangskanal $\text{ArH}^+(^1\Sigma)$. Ein-gezeichnet sind die (v^+, J^+) -Zustände, welche bei der mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40 \text{ meV}$ besetzt werden können (siehe Text für Details).

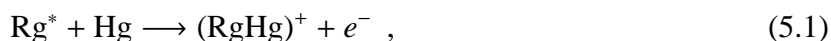
Stufenanstiege etwas genauer, so fällt auf, dass diese Stufen für verschiedene v^+ immer in etwa mit den zu $J^+ = 11$ korrespondierenden Elektronenenergien übereinstimmen. Dies könnte darauf hindeuten, dass es sich hier – in Analogie zu den im Rahmen dieser Arbeit für die AD-Systeme beobachteten Strukturen – um einen Kanalkopplungs-Effekt handelt. An dieser Stelle sei nur kurz vorweggenommen, dass in den im gemessenen Elektronenenergiespektren der Stoßkomplexe $\text{Cl}^- + \text{H}$ und $\text{Br}^- + \text{H}$ starke Kanalkopplungs-Effekte beobachtet wurden, welche durch Rechnungen im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie vorhergesagt worden waren (Kapitel 6 und Abschnitt 8.2). Da für die gemessenen Elektronenenergiespektren des AI-Systems $\text{Ar}^* + \text{H}$ keine nichtlokalen Rechnungen existieren und in den durchgeführten lokalen Rechnungen solche nichtlokalen Kanalkopplungs-Effekte nicht auftreten können, kann die Interpretation der beobachteten Zwischenstufen in den Elektronenenergiespektren als Kanalkopplungs-Effekte nur als Möglichkeit basierend auf energetischen Argumenten in Betracht gezogen werden. Wie Abbildung 4.15 zeigt, ist im Potential des ionischen Ausgangskanals bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40$ meV das letzte im Vibrationsniveau $v^+ = 6$ energetisch erreichbare Rotationsniveau $J^+ = 11$. Kanalkopplungen führen nun möglicherweise zu Strukturen im gemessenen Elektronenenergiespektrum, wenn der AI-Querschnitt beim Übergang $J^+ = 11 \rightarrow J^+ = 12$ nur noch auf die Niveaus $v^+ = 1$ bis 5 verteilt werden kann. Die Zustände $v^+ = 1$ bis 5 „fühlen“ sozusagen das Schließen des Kanals $v^+ = 6$ bei $J^+ = 11 \rightarrow J^+ = 12$. Diese für $v^+ = 6$ beschriebene Kanalkopplung tritt streng genommen auch für die anderen v^+ auf. Man kann aber zeigen (siehe Gleichung 8.3), dass die Energieposition der Struktur, welche im Vibrationsniveau v_1^+ auftritt und durch das Schließen des Kanals in $v_2^+ > v_1^+$ bei J_m verursacht wird, in erster Näherung durch die Energiedifferenzen $\Delta E_{\text{B}}(v_2^+, v_1^+, J^+ = 0)$ zwischen den relevanten Vibrationsniveaus gegeben ist. Diese ist aber in diesem Stoßkomplex annähernd konstant (siehe Gleichung 4.2 und Tabelle 4.2) und die durch das Schließen der verschiedenen v^+ Kanäle verursachten Strukturen fallen im Elektronenenergiespektrum in etwa auf die gleichen Energiepositionen. Außerdem sind die Energiepositionen der Anstiege (nahezu) unabhängig von der Stoßenergie E_{rel} .

Wie bereits erwähnt, sind für das untersuchte Stoßsystem bisher keine theoretischen, nichtlokalen Untersuchungen veröffentlicht worden, welche obige Interpretation unterstützen könnten. Prinzipiell ist die Frage der Gültigkeit der lokalen Näherung für die rein assoziativ ionisierenden Systeme noch nicht geklärt. Die oben diskutierten Überlegungen lassen den Schluß zu, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zum Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$ möglicherweise den ersten experimentellen Hinweis liefern, dass zur korrekten Beschreibung der Ionisation in diesem Stoßkomplex ein lokaler Ansatz nicht ausreichend ist, um alle beobachteten Strukturen in den Elektronenenergiespektren richtig zu beschreiben.

Kapitel 5

Ergebnisse der Untersuchungen zu den Stoßkomplexen Rg^* ($Rg = Ar, Kr$) + Hg

Stoßprozesse von metastabilen Edelgasatomen mit Quecksilberatomen sind wichtige Elementarprozesse in Gasentladungslampen (siehe z.B. [CLL02] und darin enthaltene Referenzen). Bei solchen Stößen kann es prinzipiell zu Ionisationsprozessen der Form



wobei man assoziative und Penning-Ionisation unterscheidet, oder zu Energietransferprozessen der Form



kommen. Ist die Anregungsenergie des Edelgasatoms deutlich größer als das Ionisationspotential von Quecksilber (wie es für Argon der Fall ist), so nimmt man an, dass Ionisation der dominante Reaktionskanal ist [WS81, ABH⁺87]. Im Fall von Krypton, in dem die Anregungsenergie kleiner oder nur geringfügig größer als das Ionisationspotential von Quecksilber ist, ist das Verzweigungsverhältnis beider Kanäle ungeklärt. Schon 1953 untersuchten A. V. Phelps und J. P. Molnar den Einfluss von geringen Spuren von Hg auf die Lebensdauer von metastabile $Ar^*(^3P_2)$ -Atomen [PM53]. In einer Serie von massen- und elektronenspektrometrischen Untersuchungen studierten V. Čermák und Mitarbeiter dann als erste die Ionisation von Quecksilberatomen durch metastabile Edelgasatome [HČ63, ČH68, ČO71]. Seit dieser Zeit sind nur verhältnismäßig wenige Veröffentlichungen zu den Stoßsystemen $Ar^* + Hg$ und $Kr^* + Hg$ erschienen, vor allem sind meines Wissens nach keine weiteren elektronenspektrometrischen Untersuchungen veröffentlicht worden. Nur die leichteren Stoßkomplexe $He^*(2^1S, 2^3S) + Hg$ [HRRY98, YRH98] und $Ne^*(^3P_{2,0}) + Hg$ [HLZ81] sind mit elektronenspektrometrischen Mitteln zustandsselektiert untersucht worden. Zu den Ionisations- beziehungsweise Quenchquerschnitten der Stoßkomplexe $Ar^* + Hg$ und $Kr^* + Hg$ gab es einige weitere Untersuchungen. Die Stoßenergieabhängigkeit der totalen Ionisationsquerschnitte für Stöße von He^* , Ne^* und Ar^* mit Hg wurde von E. Illenberger und A. Niehaus gemessen [IN75]. D. J. Wren und D. W. Setser [WS81] bestimmten 1981 die Ratenkoeffizienten (bei Raumtemperatur) für das Entvölkern der metastabilen Edelgasniveaus $Ne^*(^3P_2)$, $Ar^*(^3P_{2,0})$ und $Kr^*(^3P_2)$

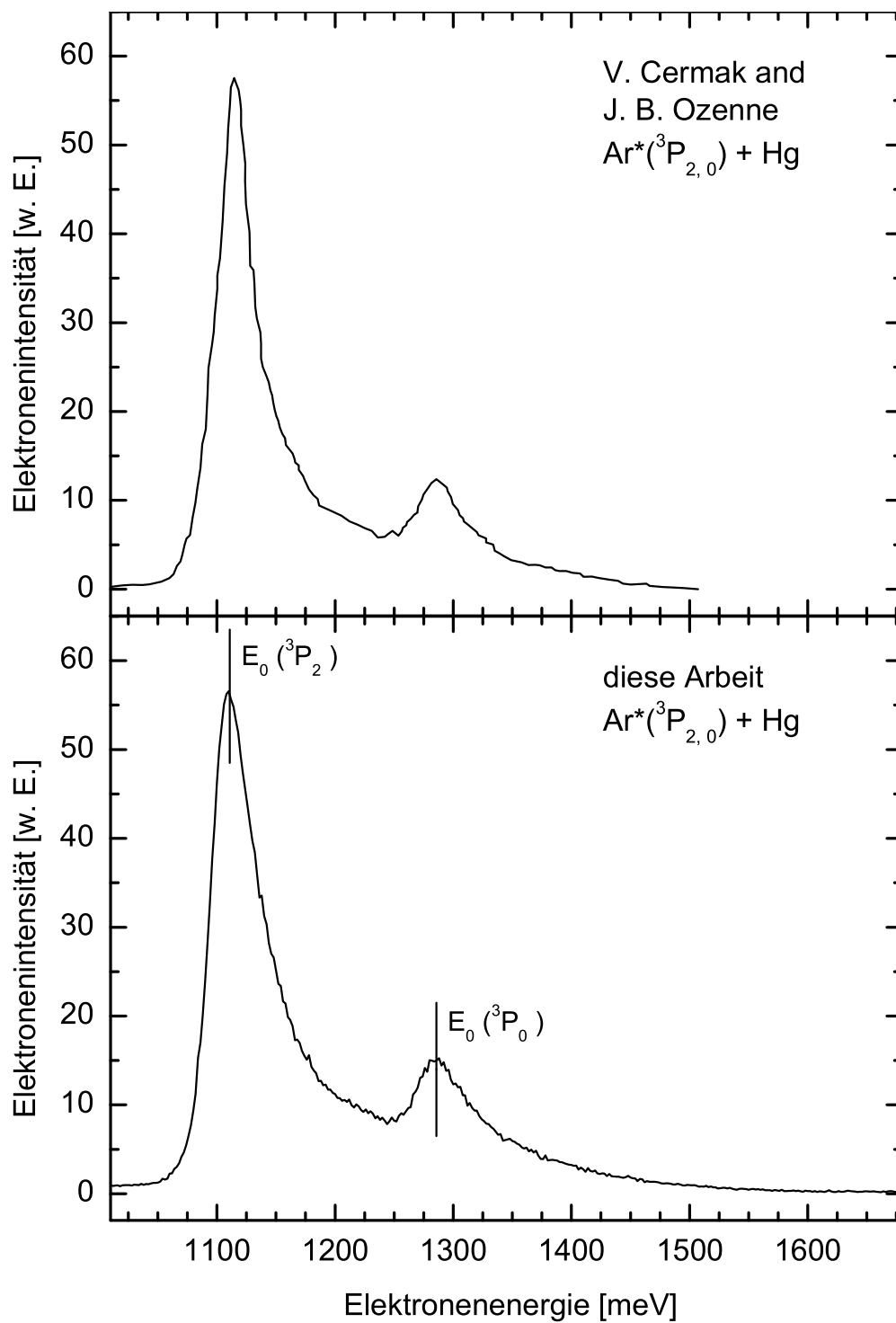


Abbildung 5.1: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Elektronenenergieverteilung für den Stoßkomplex $Ar^*(4s\ ^3P_{2,0}) + Hg$ mit Daten aus der Literatur [ČO71].

durch Hg in einem Flowing-Afterglow Experiment. Dabei erhielten sie für die beiden metastabilen Komponenten von Argon etwa gleich große Quenchkoeffizienten. A. L. J. Burgmans und Mitarbeiter [BS83, BME84] untersuchten die Ionisationskoeffizienten von Ar-Hg und Kr-Hg Gemischen im Feld eines Plattenkondensators als Funktion des Anteils der Hg-Beimischung. Diese Untersuchungen sind interessant für die Anwendung in Gasentladungslampen [Way71], und die Kenntnis der Ionisationskoeffizienten ist beispielsweise hilfreich, um den Zündvorgang besser zu verstehen. Es ergab sich in diesen Untersuchungen, dass bereits kleine Beimischungen von Quecksilber zu Argon bzw. Krypton die Ionisationskoeffizienten stark erhöhen. Dieser Effekt wird den Prozessen der assoziativen und der Penning-Ionisation zugeordnet (siehe auch [PM53, Loe55, Fra73]). L. Appolloni und Mitarbeiter untersuchten dann in einem Kreuzstrahlexperiment mit massenspektrometrischen Mitteln die Penning- und assoziative Ionisation in Stößen von Ne*, Ar* und Kr* mit Hg [ABH⁺86, ABH⁺87]. Sie bestimmten die Stoßenergieabhängigkeit der beiden Ionisationsquerschnitte, wobei sie allerdings keine Zustandsselektion der Metastabilen-Komponenten durchführten. Zur Analyse ihrer gemessenen Wirkungsquerschnitte führten sie Rechnungen basierend auf der Methode der lokalen komplexen Potentiale durch. Anhand dieser Rechnungen waren sie in der Lage, einen Wert für den Ionisationsratenkoeffizienten (bei Raumtemperatur) für den Stoßkomplex Ar* + Hg anzugeben. In einer Arbeit neueren Datums veröffentlichten M. Karov und Mitarbeiter [KRB97] weitere Ionisationsratenkoeffizienten für Ar* + Hg. Sie erhielten für die Metastabilen-Komponente ³P₀ einen ähnlichen Wert wie D. J. Wren und D. W. Setser, aber für die ³P₂-Komponente einen etwa nur halb so grossen Wert. Eine kurze quantitative Zusammenfassung der eben genannten experimentellen Ergebnisse wird am Ende von Abschnitt 5.2 gegeben werden. Wie oben bereits erwähnt, sind für Kr* + Hg sowohl die Ionisation als auch der Energietransfer wichtige Prozesse. Neben den oben erwähnten Untersuchungen zur Ionisation führten W. Lee and R. M. Martin Untersuchungen zur Stoßenergieabhängigkeit des Energietransferprozesses für diesen Stoßkomplex in einem Kreuzstrahlexperiment durch [LM76].

In den folgenden Abschnitten werden die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Doppelhalbkugel-Spektrometer gemessene Elektronenenergiespektren der Stoßsysteme Ar*(³P_{2,0}) sowie Kr*(³P₀) mit Hg(¹S₀) präsentiert, wobei die Spektren für Ar* zustandsselektiert aufgenommen wurden. Außerdem wurden für die Systeme Ar* + Hg und Kr* + Hg in Zusammenarbeit mit L. Thiel quantenmechanische Rechnungen zu den Elektronenenergiespektren sowie Ionisationsquerschnitten durchgeführt. Diese Ergebnisse werden mit vorhandenen experimentellen Daten verglichen.

5.1 Ergebnisse für das Stoßsystem Ar* + Hg

Für die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen kam zur Erzeugung des Hg-Strahls der in Abschnitt 3.4 beschriebene Ofen zum Einsatz. Er wurde bei T = 380 K betrieben, so dass sich für das Ar* + Hg-Stoßsystem die im Anhang in Abbildung C.6 dargestellte Stoßenergieverteilung ergibt, wobei die mittlere Stoßenergie $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 83$ meV beträgt.

Um die absolute Energieachse der gemessenen Elektronenenergiespektren festzulegen, wur-

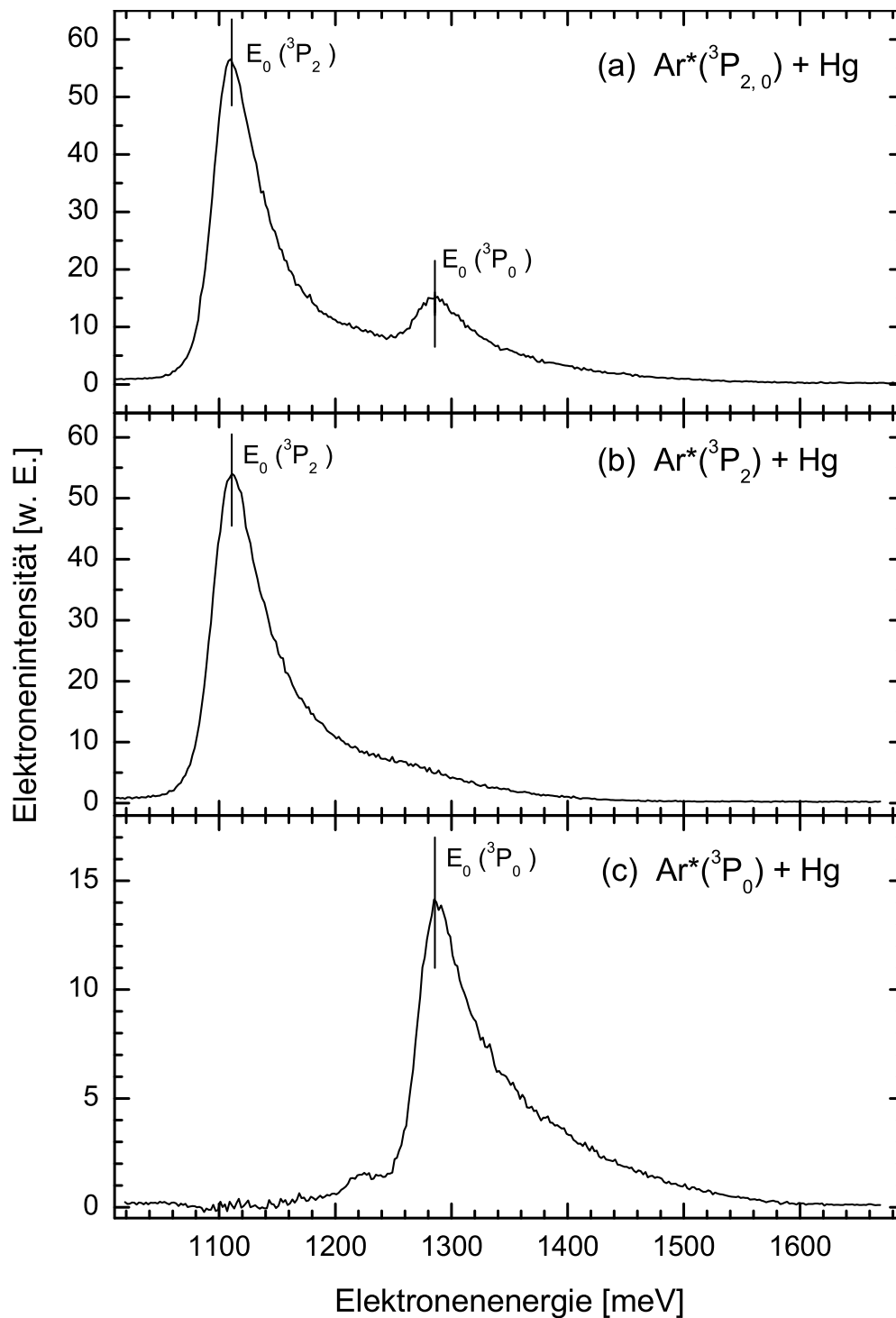


Abbildung 5.2: Energieverteilung der in der Reaktion $Ar^* + Hg$ emittierten Elektronen: (a) keine Zustandsselektion; (b) der $Ar^*(4s\ ^3P_0)$ -Zustand wurde selektiv entvölkert; (c) der $Ar^*(4s\ ^3P_2)$ -Zustand wurde selektiv entvölkert.

de folgende Prozedur angewandt: Neben den Messungen mit einem reinen Ar*-Metastabilenstrahl ([1]: Ar* + Hg) wurde eine Messung mit einem gemischten (Ar*, Kr*)-Metastabilenstrahl ([2]: Ar*/Kr* + Hg) durchgeführt. Weiter wurde ein Kr* + (Hg, NO)-Spektrum ([3]), sowie ein Kr* + NO-Spektrum ([4]) aufgenommen. Durch Vergleich der Spektren [1] bis [4] können nun die Ar* + Hg-Spektren relativ zum Kr* + NO-Spektrum sehr genau energiekalibriert werden. Das gemessene Kr* + NO-Spektrum zeigt neben den Penning-Elektronenpeaks noch Photoelektronenpeaks, welche durch ebenfalls in der Metastabilenquelle erzeugte VUV-Photonen erzeugt werden. Deren Positionen können durch Vergleich mit erst kürzlich von L. Karlson und A. J. Yencha mit sehr hoher Auflösung gemessenen Photoelektronenspektren [KYR00] absolut energiekalibriert werden. Diese Daten von L. Karlson und A. J. Yencha sind mit einer Genauigkeit von $\lesssim 1$ meV durch Vergleich mit Photoelektronenspektren von Argon bestimmt worden. Der Schwerpunkt des NO⁺(X, v' = 0)-Photoelektronenpeaks entspricht bei einem thermisch verteilten NO-Gas ($T = 300$ K) einer effektiven Ionisationsenergie von 9.265(1) eV und das Maximum des NO⁺(X, v' = 0)-Peaks im Elektronenenergiespektrum des Kr*(³P₂) + NO-Systems liegt somit bei 704 meV. Für den bei dieser Energiekalibration verursachten Fehler für das Ar* + Hg-Spektrum kann man eine obere Grenze von 5 Kanalbreiten, dies entspricht 10 meV, abschätzen. Eine Korrektur der gemessenen Elektronenintensität hinsichtlich der relativen Transmission des Nachweissystems als Funktion der Elektronenenergie war aufgrund der in Abschnitt 3.7.2.3 beschriebenen Vorgehensweise nicht notwendig.

In Abbildung 5.1 ist das so aufgenommene Elektronenenergiespektrum für einen gemischten Ar*(³P_{2,0})-Strahl im Vergleich mit dem in der Literatur bekannten Ar*(³P_{2,0}) + Hg-Spektrum von V. Čermák und J. B. Ozenne [ČO71] dargestellt. Das Spektrum weist eine nennenswerte Elektronenintensität über den Bereich von etwa 1000 bis 1600 meV auf. Man erkennt zwei asymmetrische Peaks ohne weitere ausgeprägte Strukturen. Diese Peaks liegen bei den berechneten Sollenergien für die beiden metastabilen Zustände $E_0(^3P_J) = E(\text{Ar}^*(^3P_J)) - IP(\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^+ 6s)$. Die Anregungsenergien von metastabilem Argon sind in Tabelle 3.1 angegeben und das Ionisationspotential von Quecksilber beträgt 10.4375 eV [Bai83]. Die beiden Sollenergien sind in Abbildung 5.1 eingezeichnet. Für jede Metastabilen Komponente stammen Elektronen mit einer Energie $\varepsilon < E_0 + E_{\text{rel}}$ aus einem Prozess der Penning-Ionisation und Elektronen mit $\varepsilon \geq E_0 + E_{\text{rel}}$ aus einem Prozess der assoziativen Ionisation, wobei E_{rel} die mittlere Stoßenergie im Eingangskanal ist. Der Verlauf des in dieser Arbeit gemessenen ³P_{2,0}-Spektrums stimmt, wie Abbildung 5.1 zeigt, mit dem von V. Čermák und J. B. Ozenne gemessenen gut überein. Die leichten Abweichungen lassen sich durch unterschiedliche Energieauflösungen in den Experimenten erklären. Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene Spektrum wurde mit einer Spektrometerauflösung von $\Delta E \approx 35$ meV gemessen, während das Spektrum von V. Čermák und J. B. Ozenne mit einer Auflösung von 25 meV [ČO71] aufgenommen wurde. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die von V. Čermák und J. B. Ozenne durchgeführte Analyse des gemessenen Spektrums bezüglich der Topftiefe der ionischen Potentialkurve fehlerhaft ist, da sie den Beitrag der ³P₀-Komponente zum Gesamtspektrum bei hohen Elektronenenergien unterschätzten. Außerdem ist die Bestimmung des Verhältnisses von assoziativer zu Penning-Ionisation nicht richtig, da eine inkorrekte Aufteilung des Spektrum in Beiträge von AI und PI vorgenommen wurde.

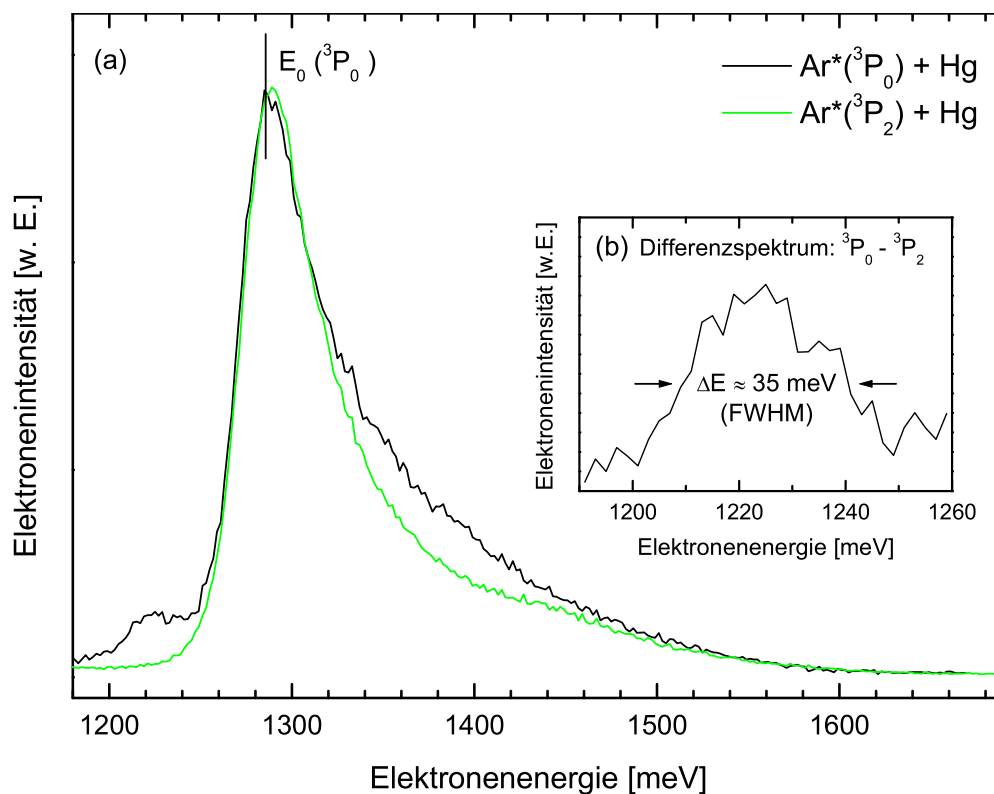


Abbildung 5.3: (a) Vergleich der Peakform der gemessenen Energieverteilungen der in den Reaktionen $Ar^*(4s\ ^3P_2) + Hg$ bzw. $Ar^*(4s\ ^3P_0) + Hg$ emittierten Elektronen. Dazu wurde die Energieachse des $Ar^*(4s\ ^3P_2)$ Spektrums um die Energiedifferenz $E(Ar^*(^3P_0)) - E(Ar^*(^3P_2)) = 175\ meV$ verschoben und die Intensitäten auf das Peakmaximum normiert. (b) Das Differenzspektrum verdeutlicht die Struktur in der Niederenergieflanke des 3P_0 -Spektrums.

Neben der nicht zustandsselektierten $Ar^*(^3P_{2,0}) + Hg$ -Messung wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals zustandsselektive Messungen an diesem Stoßsystem durchgeführt. Die Zustandsselektion wurde mit der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Methode unter Verwendung von Diodenlaser durchgeführt. Mit den verwendeten Laser-Wellenlängen von 772.633 nm bzw. 772.588 nm können die 3P_0 - bzw. die 3P_2 -Komponente selektiv aus dem Metastabilen-Strahl entfernt werden¹. Mittels einer genauen Analyse der Rohdaten (siehe Anhang D) lässt sich anhand der Messung mit selektiver Entvölkerung der 3P_2 -Komponente eine Quencheffizienz von etwa 85 % abschätzen.

Die Abbildungen 5.2(b) und 5.2(c) zeigen die zustandsselektierten Spektren für die metastabilen Komponenten $Ar^*(^3P_2)$ bzw. $Ar^*(^3P_0)$. Aufgrund des Flussverhältnisses der Metastabilen von $j_2/j_0 = 6.8(3)$ (siehe Tabelle 3.1) und der hohen Quencheffizienz kann das in Abbildung 5.2(b) gezeigte, gemessene Spektrum als ein reines 3P_2 -Spektrum angesehen werden. Das in Abbildung 5.2(c) gezeigte Spektrum für den 3P_0 -Zustand ergibt sich aus dem gemessenen Spektrum nach

¹Die $Ar^* + Hg$ -Messungen wurden zeitlich vor den $Ar^* + H$ -Messungen durchgeführt. Hier standen noch geeignete Laserdioden zur Verfügung.

geeigneter Subtraktion des bei der Messung noch gering vorhandenen Ar*(³P₂)-Beitrags. Die zustandsselektierten Spektren für die beiden metastabilen Spezies sind in ihrer Form ähnlich, wenn auch das Ar*(³P₀) + Hg-Spektrum einen deutlich höheren Anteil an Elektronen im AI-Teil aufweist. Um dies zu illustrieren, sind in Abbildung 5.3 die beiden zustandsselektierten Spektren gemeinsam dargestellt, wobei das Ar*(³P₂) + Hg-Spektrum um die Energiedifferenz $E(\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)) - E(\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)) = 175 \text{ meV}$ zu größeren Energien verschoben ist und die beiden Spektren auf gleiche Höhe skaliert wurden. Durch eine Analyse der Fläche des Ar*(³P₂) + Hg-Spektrums, wobei die Energieposition $E_0 + \langle E_{\text{rel}} \rangle$ zur Unterscheidung von AI und PI herangezogen wurde, ergibt sich ein Verhältnis von assoziativer zu Penning-Ionisation von $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{PI}} \approx 30 \%$, während eine Analyse des Ar*(³P₀) + Hg-Spektrums $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{PI}} \approx 38 \%$ ergibt. Diese Werte sind signifikant niedriger als der von L. Appolloni und Mitarbeitern bei einer Stoßenergie von 83 meV bestimmte Wert von $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{PI}} = 46 \%$ [ABH⁺87]. Auf diese Abweichung wird in Abschnitt 5.2 noch einmal etwas näher eingegangen werden.

Aus den gemessenen Elektronenenergiespektren kann man unter der Annahme eines Flussverhältnisses im Metastabilenstrahl von $j_2/j_0 = 6.8(3)$ mittels des gemessenen Intensitätsverhältnisses von $I_2/I_0 = 5.3(5)$ auf ein Wirkungsquerschnittsverhältnis von $\sigma_0/\sigma_2 = 1.3(2)$ schließen. Dies bestätigt im Rahmen der Fehlergrenzen den von D. W. Setser und Mitarbeitern angegebenen Wert von $\sigma_0/\sigma_2 = 1.13$, welcher in einem Flowing-Afterglow Experiment bestimmt wurde [VKS78, WS81], und damit den Befund, dass das Querschnittsverhältnis leicht zugunsten des ³P₀-Zustandes verschoben ist. Bei dem von D. W. Setser angegebenen Wert muss man jedoch berücksichtigen, dass es sich hier um ein Experiment handelt, welches die Ratenkonstanten für das Entvölkern der metastabilen Zustände bestimmte, und dass das Ergebnis nur unter der schon angesprochenen Annahme, dass Energietransferprozesse der Form $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow \text{Ar} + \text{Hg}^*$ zu vernachlässigen sind, mit dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Wirkungsquerschnittsverhältnis zu vergleichen ist. Ein leicht zugunsten des ³P₀-Zustandes verschobenes Querschnittsverhältnis wurde auch für das System $\text{Ne}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ von H. Hotop und Mitarbeitern gefunden. Für den $\text{Hg}^+(5d^{10} 6s ^2\text{S}_{1/2})$ -Ausgangskanal wurde ein Verhältnis von $\sigma_0/\sigma_2 = 1.04(10)$ bestimmt [HLZ81].

In deren elektronenspektrometrischen Untersuchung zum System $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ wurde eine scharfe Struktur in der steigenden Flanke des Penning-Teils des Elektronenenergiespektrums beobachtet [HLZ81]. Die Breite dieser Struktur spiegelte die experimentelle Energieauflösung von $\Delta E \approx 18 \text{ meV}$ wieder. Sie erklärten das Auftreten dieser Struktur durch mögliche Kopplungen des Eingangskanals an die Rydberg-Mannigfaltigkeiten zu den Zuständen $\text{Ne}(^1\text{S}_0) + \text{Hg}^+(5d^9 6s^2 ^2\text{D}_{3/2})$ bzw. $\text{Ne}(^1\text{S}_0) + \text{Hg}^+(5d^{10} 6p ^2\text{P}_{1/2})$ oder durch eine mögliche Kopplung des $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ -Zustands an den $\text{Ne}^*(^3\text{P}_1) + \text{Hg}$ -Zustand. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 5.4 die relevanten Energieniveaus der Metastabilen Ne^* , Ar^* , Kr^* sowie des Quecksilberatoms dargestellt. Wie Abbildung 5.3 zeigt, tritt im gemessenen $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ -Spektrum im Elektronenenergiebereich von etwa 1200 – 1250 meV ebenfalls eine zusätzliche Struktur auf. Die Energiebreite dieser Struktur ist weniger scharf als im beobachteten Fall von $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$, gibt aber ebenfalls in etwa die experimentelle Energieauflösung von $\Delta E \approx 35 \text{ meV}$ wieder. Diese Struktur kann auf ähnliche Kopplungen der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ -Kurve mit anderen Zuständen hindeuten, wie sie für $\text{Ne}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ vermutet wurden. Zunächst könnte ebenfalls eine Kopplung des $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ -Zustands an

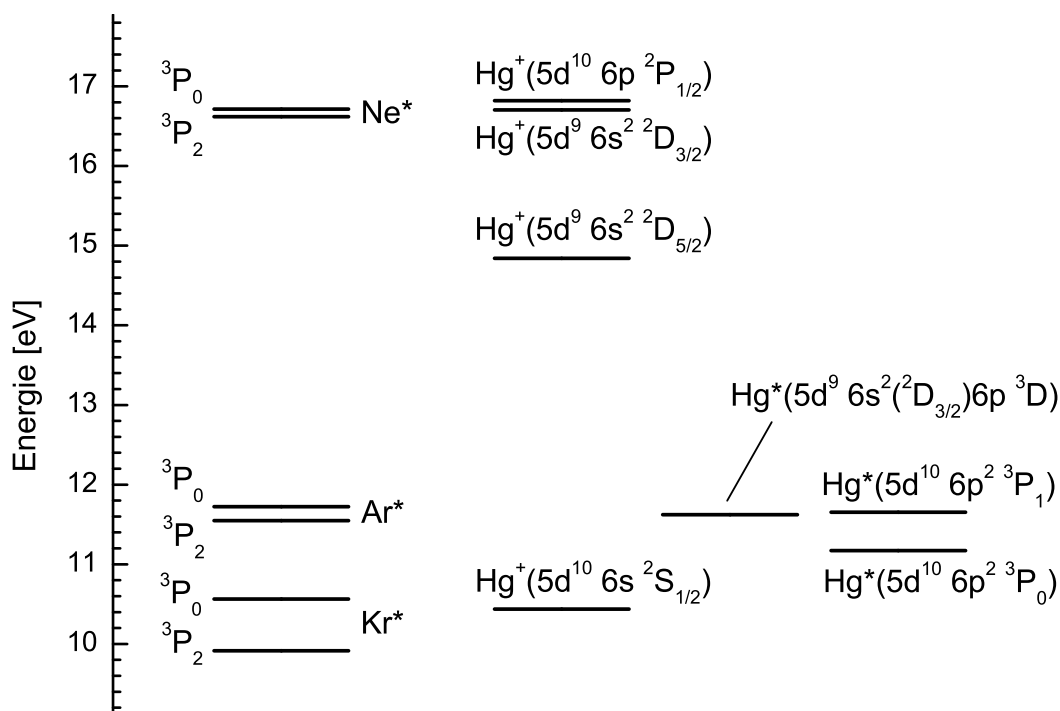


Abbildung 5.4: Für assoziative und Penning-Ionisation relevante Energieniveaus der metastabilen Edelgase Ne^* , Ar^* und Kr^* sowie von Hg und Hg^+ [Moo71].

den $Ar^*(^3P_1) + Hg$ -Zustand möglich sein. In den bislang dazu durchgeführten Rechnungen bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung gibt es jedoch keine Indizien, dass eine solche Kopplung zu einer Struktur im Elektronenenergiespektrum führt [Thi03]. Weiterhin wäre eine Kopplung an Zustände wie $Ar(^1S_0) + Hg^*(5d^9 6s^2 (^2D_{3/2}) 6p^3 D)$ oder $Ar(^1S_0) + Hg^*(5d^{10} 6p^2 ^3P)$ denkbar, welche asymptotisch im für Ar^* interessierenden Energiebereich von ~ 11.6 eV liegen. Solche Zustände wurden in den bisher durchgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt.

5.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse zum Stoßsystem $Ar^* + Hg$ mit quantenmechanischen Rechnungen

In der Arbeitsgruppe von Prof. W. Meyer (Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern) wurden von L. Thiel für das Stoßsystem $Ar^* + Hg$ quantenmechanische Rechnungen, welche die Born-Oppenheimer-Näherung und lokale komplexe Potentiale benutzen, durchgeführt [TSM⁺01]. Die zugrunde liegende Theorie wurde in Abschnitt 2.4 beschrieben. Bei gegebenen Potentialen für Eingangs- und Ausgangskanal werden die Kern-Schrödinger-Gleichungen (siehe Gleichungen (2.64) und (2.65)) numerisch gelöst und dann werden Ionisationsquerschnitte gemäß Gleichung (2.79) sowie Elektronenenergiespektren in der Näherung $\Delta J = 0$ nach Gleichung (2.83) berechnet. Über die bei der Ionisation $Ar^* + Hg \rightarrow (ArHg)^+ + e^-$ involvierten Potentialkurven sind bisher nicht viele detaillierte Informationen verfügbar. Die verschiedenen für die Berechnungen

verwendeten *ab initio* oder Modell-Potentiale werden im Folgenden im Einzelnen diskutiert.

Für die Potentialkurve $V^+(R)$ des Ausgangskanals $\text{ArHg}^+(^2\Sigma)$ wurden von N. J. Bridge [Bri72] aus spektroskopischen Messungen Werte für die Potentialtopftiefe $D_e = 202 \pm 12$ meV, den Gleichgewichtsabstand $R_e = 5.420 a_0$ und die spektroskopischen Konstanten $w_e = 99.0 \text{ cm}^{-1}$ und $w_e x_e = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. S. H. Linn und Mitarbeiter [LBTN85] veröffentlichten 1985 aus Photoionisationsmessungen einen deutlich größeren Wert der Potentialtopftiefe von $D_e = 228 \pm 17$ meV und 1999 gaben A. W. K. Leung und Mitarbeiter [LBJB99] einen Wert zwischen den beiden oben genannten Werten von $D_e = 217 \pm 12$ meV an. Von L. Thiel wurden quantenchemische Rechnungen zur Potentialkurve des Grundzustandes von ArHg^+ durchgeführt. Zur Beschreibung des Quecksilbers ($Z = 80$) wurde dabei das energie-optimierte skalar-relativistische Pseudopotential von U. Häussermann und Mitarbeitern [HDS⁺93] verwendet. Hierbei werden die 60 inneren Elektronen $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14}$ durch ein effektives Rumpfpotential (ECP) ersetzt, so dass nur die äußeren 20 Elektronen $5s^2 p^6 d^{10} 6s^2$ explizit berücksichtigt werden müssen. Bei der molekularen Rechnung für ArHg^+ wurden somit 37 Elektronen explizit betrachtet. Es wurden coupled-cluster Rechnungen (CCSD(T)) durchgeführt, wobei alle Elektronen außer den Argon-Rumpfelektronen $1s^2 2s^2 p^6$ korreliert wurden. Das so erhaltene Potential für ArHg^+ besitzt eine Potentialtopftiefe von $D_e = 199$ meV, einen Gleichgewichtsabstand von $R_e = 5.530 a_0$ sowie die spektroskopischen Konstanten $w_e = 92.0 \text{ cm}^{-1}$ und $w_e x_e = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ und vergleicht sich somit gut mit den vorhandenen experimentellen Daten. Die etwas geringere Topftiefe ist wahrscheinlich auf das für Hg verwendete ECP zurückzuführen. Spätere Rechnungen zu den Alkali-Hg-Systemen haben gezeigt [THM03], dass dieses ECP für schwach gebundene molekulare Systeme nicht optimal ist. Erste Testrechnungen zu ArHg^+ mit einem neu optimierten ECP ergaben eine um ca. 16 meV größere Topftiefe. Im für die Elektronenenergiespektren relevanten Kernabstandsbereich $R \geq 7.0 a_0$ unterscheidet sich der Verlauf der beiden berechneten Potentialkurven aber nur unwesentlich.

L. Appolloni und Mitarbeiter [ABH⁺87] führten unter Benutzung von komplexen Modellpotentialen semiklassische Rechnungen zur Analyse ihrer gemessenen Ionisationsquerschnitte σ_{AI} und σ_{PI} durch. Zum Vergleich wurden von L. Thiel auch diese Potentiale zur Berechnung von Elektronenenergiespektren und Ionisationsquerschnitten herangezogen. Für die Potentialkurve des Ausgangskanals benutzten L. Appolloni und Mitarbeiter eine Morse-Funktion der Form

$$V^+(R) = D_e \left(e^{-2\beta \left(\frac{R}{R_e} - 1 \right)} - 2e^{-\beta \left(\frac{R}{R_e} - 1 \right)} \right), \quad (5.3)$$

wobei sie für die Topftiefe $D_e = 228$ meV [LBTN85] und für $R_e = 5.420 a_0$ und $\beta = 4.6538$ [Bri72] benutzten. Dieses Morsepotential für ArHg^+ ist gemeinsam mit dem berechneten CCSD(T) Potential in Abbildung 5.5 dargestellt. Für den langreichweitigen Teil eines solchen ionischen Potentials ist eine Morse-Funktion keine adäquate Beschreibung, da sich bei großen Kernabständen R das Potential wie ein Polarisationspotential der Form $-\frac{\alpha^d}{2R^4}$ verhalten sollte, wobei α^d hier die Dipolpolarisierbarkeit von Argon ist ($\alpha^d = 1.64 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [CRC96]).

Über die Potentialkurve $V^*(R)$ des Resonanzzustandes $\text{Ar}^*(3p^5 4s)\text{Hg}$ sind meines Wissens nach in der Literatur bisher keine Informationen verfügbar. Von L. Thiel wurden für den Realteil des Potentials Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs-Rechnungen (MRCI) durchgeführt.

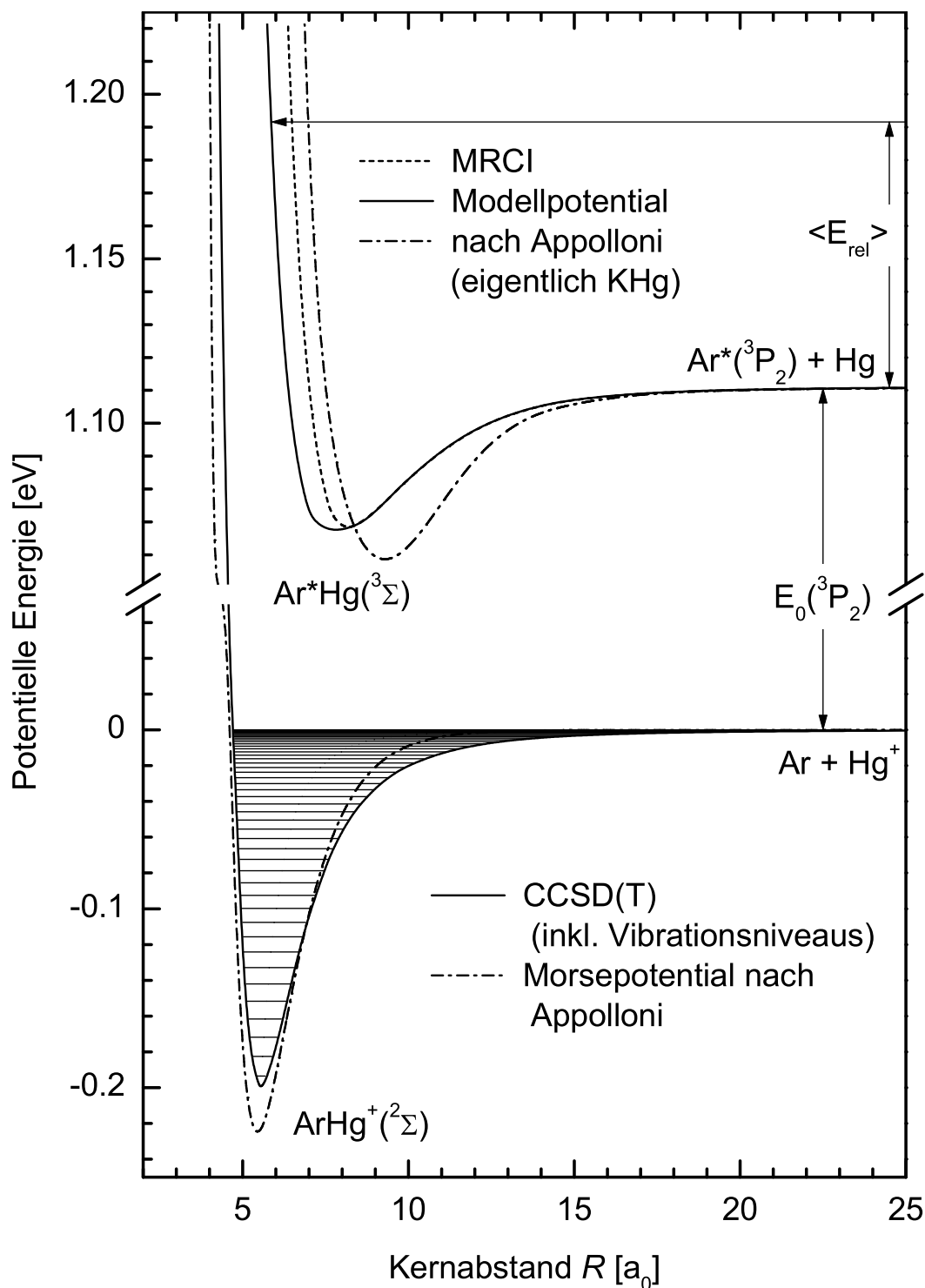


Abbildung 5.5: Potentialkurvenbild für das Stoßsystem $Ar^*(^3P_2) + Hg$ [TSM⁺01, Thi03]. Die verschiedenen Potentialkurven für den Eingangskanal Ar^*Hg sowie für den ionischen Ausgangskanal $ArHg^+$ werden im Text näher erläutert.

Quecksilber wurde wieder durch das oben erläuterte ECP [HDS⁺93] beschrieben. Desweiteren wurde jeweils ein Rumpf-Polarisations-Potential (CPP) für Ar und Hg benutzt, welches die Zwischenschalenkorrelation berücksichtigt, so dass nur die vier äußersten Elektronen, welche Ar 3p_z4s und Hg 6s² entsprechen, korreliert werden müssen. Zur Ionisation kann aus Symmetriegründen in s-Wellen-Näherung wegen ArHg⁺(²Σ) nur ein Zustand mit Σ-Symmetrie, also Ar*(3p_z4s)Hg(³Σ), betragen. Die Definition des Resonanzzustandes geschieht durch Feshbach-Projektion basierend auf Orbital-Besetzung, d.h. in der MRCI-Rechnung werden alle Determinanten mit geschlossener Argon-Konfiguration 3p⁶ aus der Konfigurationswechselwirkungs-Entwicklung der Wellenfunktion gestrichen. Da keine *ab initio* Rechnungen zum Imaginärteil des Potentials des Eingangskanals existieren, wurde die Autoionisationsbreite Γ als Funktion der Form

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{e^{-\alpha(R-R_0)} - e^{\alpha(R-R_0)}}{a \cdot e^{-\alpha(R-R_0)} + e^{\alpha(R-R_0)}} \right) \quad (5.4)$$

angesetzt und die Parameter Γ_0 , R_0 , α und a derart angepasst, dass das gemessene Elektronenenergiespektrum von ³P₂ bestmöglich reproduziert wurde (im Folgenden als Γ_1 bezeichnet, mit $\Gamma_0 = 0.5442$ meV, $R_0 = 4.7 a_0$, $\alpha = 0.85$ und $a = 800$). Diese Form für die Autoionisationsbreite wurde gewählt, da es z.B. aus dem Stoßsystem He*+H bekannt ist [MM97], dass die Autoionisationsbreite bei kleinen Kernabständen nicht immer weiter ansteigt, sondern in Sättigung geht. Für die Form der erhaltenen Elektronenenergiespektren zeigte sich die Form des Realteils des komplexen Potentials als weitaus wichtiger als die spezielle Form der Autoionisationsbreite.

L. Appolloni und Mitarbeiter benutzten in ihren Modellrechnungen für den Realteil des Potentials des Eingangskanals die Potentialkurve des entsprechenden Alkali-Quecksilber-Systems K(4s)Hg von U. Lackschewitz und Mitarbeitern [LMP86]. Dies ist eine oft verwandte Näherung: Da selten etwas über die angeregte Potentialkurve eines Systems Rg*(nl⁻¹ns) + B bekannt ist, wird die Wechselwirkung zwischen dem metastabilen Edelgasatom Rg*(nl⁻¹ns) und dem Atom B durch die Wechselwirkung zwischen dem entsprechenden Alkaliatom A(ns) und dem Atom B angenähert. Dies beruht auf der Annahme, dass für die Wechselwirkung zwischen Rg* und B in erster Linie die Wechselwirkung des äußeren ns Elektrons mit den Valenzelektronen des Atoms B verantwortlich ist. Der Einfluss des inneren Loches nl⁻¹ im Edelgasatom wird dabei völlig vernachlässigt. Für die Autoionisationsbreite setzten L. Appolloni und Mitarbeiter eine Exponentialfunktion

$$\Gamma(R) = A \cdot \exp(-s \cdot R) \quad (5.5)$$

an, deren Parameter A und s so angepasst wurden, dass die von ihnen gemessenen Ionisationsquerschnitte gut reproduziert wurden ($A = 624$ eV, $s = 1.69 a_0^{-1}$).

Wie die im folgenden diskutierten Elektronenenergiespektren zeigen werden, war es mit dem oben beschriebenen MRCI Potential V^* nicht ganz möglich, den AI-Teil des gemessenen Elektronenenergiespektrums bei großen Energien vollständig zu reproduzieren. Die Elektronen in diesem Energiebereich stammen aus Übergängen bei kleinen Kernabständen in tiefliegende gebundene Zustände des ArHg⁺. Um diese kleinen Kernabstände mit genügend großer Wahrscheinlichkeit zu erreichen, muss der Realteil des Eingangspotentials bei kleinen Kernabständen weniger repulsiv sein als im MRCI Potential. Deshalb wurde ausgehend vom MRCI Potential ein effektives Modellpotential V^* konstruiert, mit dem es möglich ist, das gemessenen Elektronenenergiespektrum

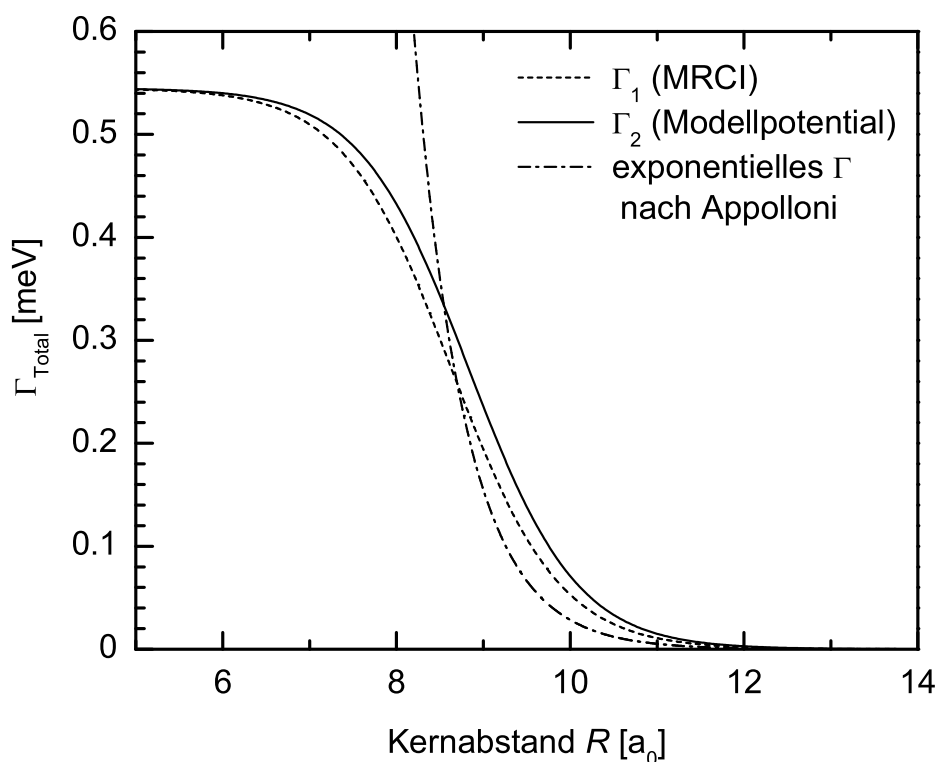


Abbildung 5.6: Autoionisationsbreiten zur Berechnung von Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $Ar^*(^3P_2) + Hg$ unter Verwendung der in Abbildung 5.5 dargestellten Potentialkurven [TSM⁺01, Thi03].

bei Elektronenenergien ≥ 1200 meV noch besser zu reproduzieren. Dieses Modellpotential ist zusammen mit den anderen oben diskutierten Potentialkurven für den Eingangskanal in Abbildung 5.5 dargestellt. Zum Unterschied zwischen MRCI Potential und Modellpotential ist zu sagen, dass ein eventueller Fehler in der MRCI Rechnung, hervorgerufen durch das bereits vorne erwähnte ungenaue ECP zur Beschreibung des Quecksilbers, nicht ausgeschlossen werden kann. Neue MRCI Rechnungen mit einem verbesserten ECP werden von L. Thiel durchgeführt werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass eine Veränderung des berechneten Potentials bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung auftritt. Durch Spin-Bahn-Wechselwirkung werden $Ar^*Hg\ ^3\Sigma$ und $^3\Pi$ Potentialkurven gemischt und das kann, wenn bei kleinen Kernabständen die $^3\Pi$ -Kurve attraktiver als die $^3\Sigma$ -Kurve ist (wie erste Testrechnungen gezeigt haben), zu einem Potential ähnlich dem Modellpotential führen. Für das Modellpotential wurde dann auch eine neue Autoionisationsbreite derselben Form wie in Formel (5.4) anhand des gemessenen 3P_2 -Spektrums optimiert (im Folgenden als Γ_2 bezeichnet, mit $\Gamma_0 = 0.5442$ meV, $R_0 = 4.9 a_0$, $\alpha = 0.85$ und $a = 800$). In Abbildung 5.6 sind die beiden mit der MRCI und der Modellpotentialkurve verwendeten Autoionisationsbreiten zusammen mit der von L. Appolloni und Mitarbeitern verwendeten Breite dargestellt.

Da die hier verwendeten Potentiale für den Eingangskanal keine Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigen, ist es nicht möglich, Unterschiede in der Form der Elektronenenergiespektren für die beiden Metastabilen-Komponenten $Ar^*(^3P_2)$ und $Ar^*(^3P_0)$ in den Rechnungen zu unter-

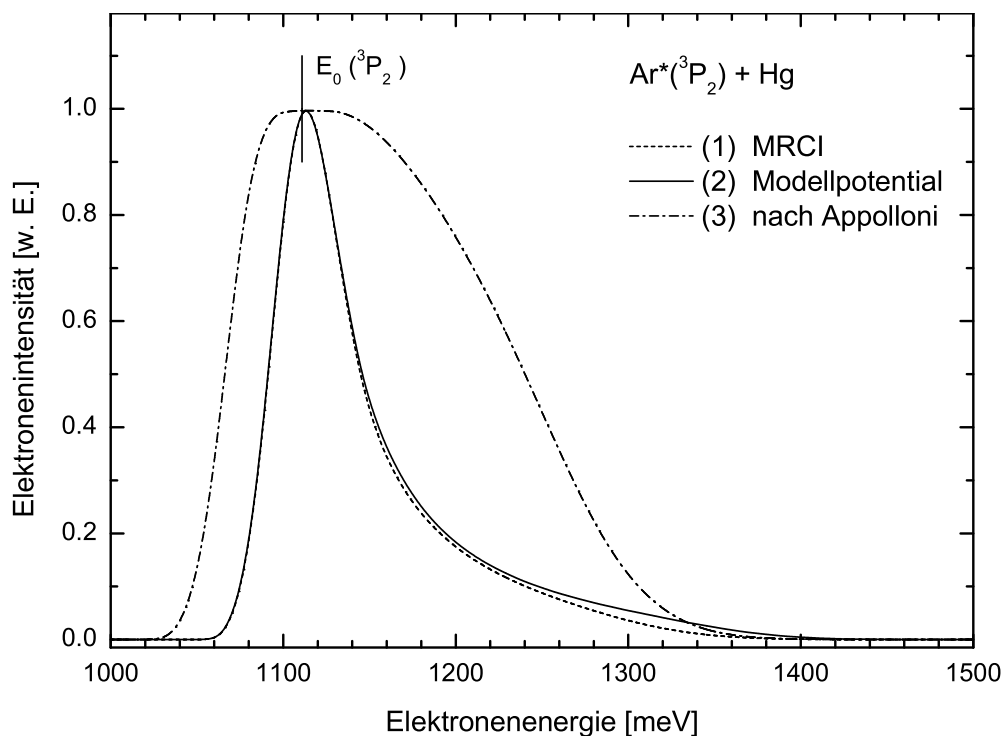


Abbildung 5.7: Vergleich der berechneten Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ (siehe Text für Details) [TSM⁺01, Thi03].

suchen. Die Anpassung des komplexen Potentials des Eingangskanals wurde anhand des $^3\text{P}_2$ -Elektronenenergiespektrums vorgenommen, da die $^3\text{P}_2$ -Komponente in nicht zustandsselektierten Experimenten die dominierende Rolle spielt. Zur Berechnung der Elektronenenergiespektren wurde die im Anhang in Abbildung C.6 dargestellte experimentelle Stoßenergieverteilung mit einer mittleren Stoßenergie von 83 meV sowie eine Energieauflösung des Spektrometers von $\Delta E = 35$ meV benutzt.

Zur übersichtlicheren Kennzeichnung der berechneten Elektronenenergiespektren und Ionisationsquerschnitte wird nun die folgende Nummerierung für die verwendeten Kombinationen von Potentialen eingeführt:

- (1) CCSD(T) Potential für V^+ , MRCI Potential für V^* und zugehöriges modelliertes Γ_1 ,
- (2) CCSD(T) Potential für V^+ , Modellpotential für V^* und zugehöriges modelliertes Γ_2 ,
- (3) nach Appolloni: Morse-Funktion für V^+ , KHg-Potential für V^* und exponentielles Γ .

Es sei nochmals angemerkt, dass bei der Potentialkombination (3) nach Appolloni und Mitarbeitern die Autoionisationsbreite Γ bei vorgegebenen Potentialen V^+ und V^* an von dieser Gruppe gemessene Ionisationsquerschnitte angepasst wurde, wohingegen bei den Potentialkombinationen (1) und (2) die Autoionisationsbreite (sowie V^* bei (2)) an gemessene Elektronenenergiespektren angepasst wurde.

Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen berechneten Elektronenenergiespektren (1) – (3). Die Spektren wurden auf gleiche Höhe im Maximum normiert. Alle drei Spektren

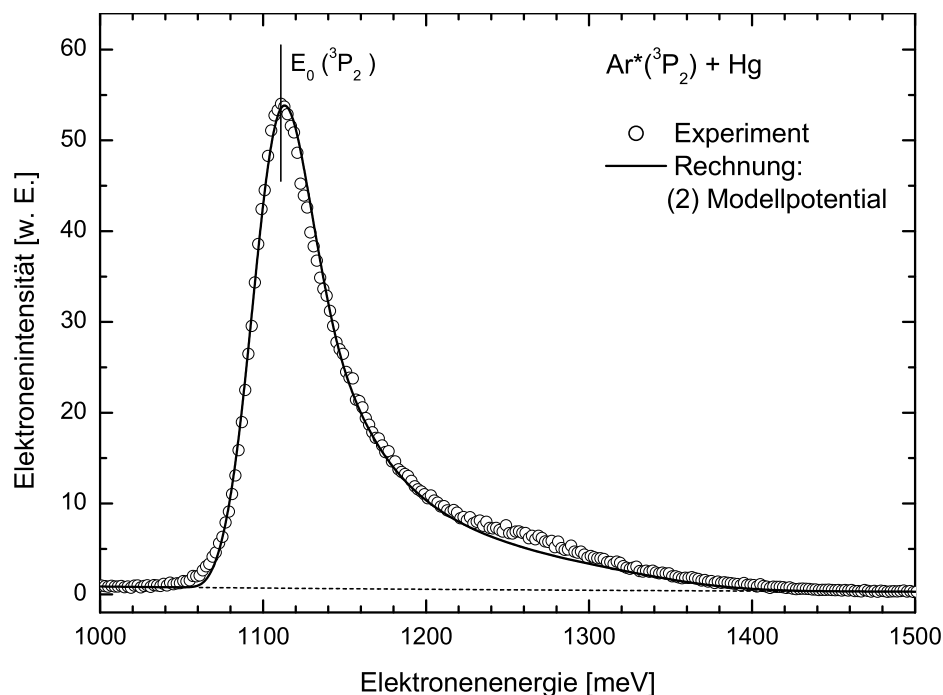


Abbildung 5.8: Vergleich des unter Verwendung des Modell-Potentials berechneten mit dem gemessenen Elektronenenergiespektrums für das Stoßsystem $Ar^*(^3P_2) + Hg$ [TSM⁺01, Thi03].

zeigen keine ausgeprägten Stufen oder Strukturen. Bei der im Experiment vorliegenden Stoßenergieverteilung und der verwendeten Energieauflösung werden die aufgrund der großen reduzierten Masse des Stoßkomplexes energetisch nahe beieinander liegenden Vibrations- und Rotationsniveaus nicht aufgelöst. Beim Vergleich der beiden Spektren (1) und (2) mit (3) fällt sofort die prinzipiell verschiedene Form des resultierenden Elektronenenergiespektrums auf. Unter Verwendung der Potentiale nach Appolloni ergibt sich ein Elektronenenergiespektrum (3) mit einer früher ansteigenden Flanke bei kleinen Elektronenenergien, was auf die größere Topftiefe des Differenzpotentials $V^* - V^+$ zurückzuführen ist. Außerdem ergibt sich ein viel breiterer Elektronenpeak mit einem größeren AI-Anteil. Dies ist in erster Linie auf den flacheren Verlauf von $\Gamma(R)$ bei $R \gtrsim 9 a_0$ (siehe Abbildung 5.6) zurückzuführen. Durch die geringere Autoionisationswahrscheinlichkeit bei größeren Kernabständen steigt die „Überlebenswahrscheinlichkeit“ des Stoßkomplexes zu kleineren Kernabständen hin an und es kann damit zu mehr AI kommen. Spektrum (1) aus dem MRCI Potential gibt die prinzipielle Form des gemessenen Elektronenenergiespektrums viel besser wieder als Spektrum (3). Nur für Elektronenenergien $\gtrsim 1200$ meV wird die Flanke in Spektrum (1) etwas zu flach im Vergleich mit dem Experiment. Es war nicht möglich, dies durch Variation der Autoionisationsbreite zu verändern. Ein Abflachen von $\Gamma(R)$ sorgte lediglich für ein Anheben der gesamten Energieflanke $\varepsilon > E_0$ des Spektrums (wie eben für (3) diskutiert). Ein selektives Anheben der Intensitäten für Energien $\gtrsim 1200$ meV konnte nur durch eine Änderung des Potentials V^* erreicht werden (das Potential des Ausgangskanals wurde bei diesen Modellrechnungen als fest angenommen). Abbildung 5.8 zeigt die so mit dem Modellpotential erreichte gute Übereinstim-

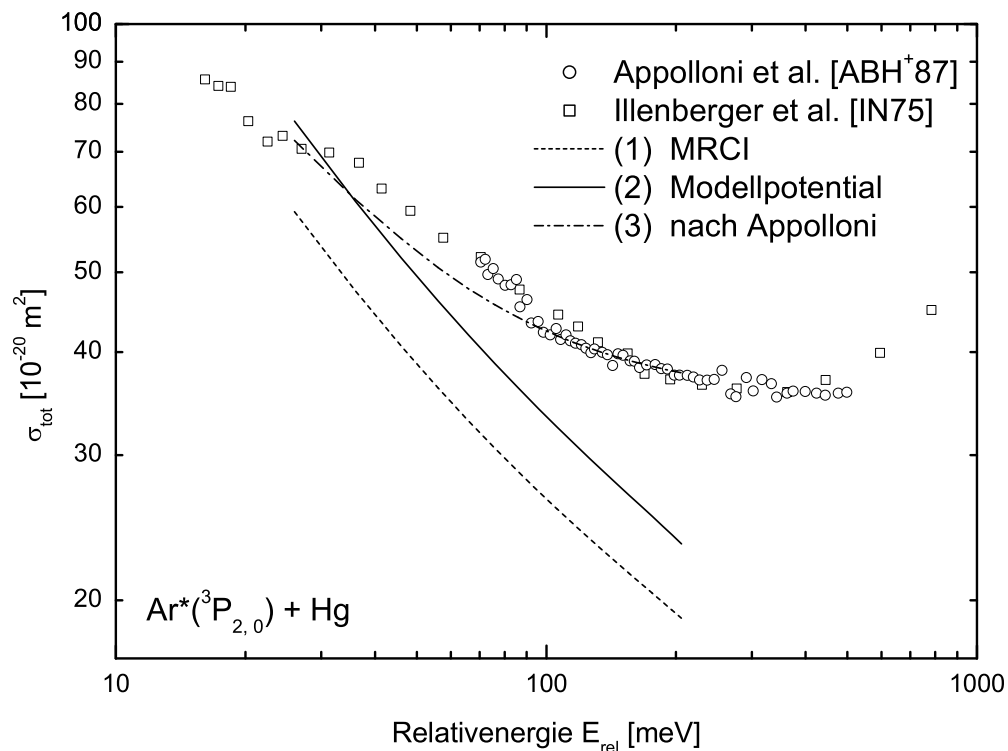


Abbildung 5.9: Vergleich von experimentellen (\circ und \square) und berechneten totalen Ionisationsquerschnitten in der Reaktion $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ als Funktion der Stoßenergie.

mung mit dem Experiment, wenn auch bei großen Energien die berechnete Intensität immer noch etwas zu gering ist. Da die Energieachsen in Experiment und Rechnung unabhängig voneinander festgelegt wurden, ist die sehr gute Übereinstimmung von Spektrum (1) und (2) mit dem Experiment in der Flanke bei kleinen Energien hervorzuheben. Im Experiment wurde, wie bereits vorne erläutert, über die Ionisationsenergie von NO geeicht, wohingegen die Rechnungen über die spektroskopische Sollenergie $E_0(^3\text{P}_2) = E(\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)) - IP(\text{Hg}) = 1.111 \text{ eV}$ festgelegt sind. Dies bedeutet, dass die Topftiefe des Differenzpotentials genau reproduziert wurde. Die „Schulter“ bei ungefähr 1260 meV kann im Rahmen dieser Rechnungen nicht erklärt werden. Eine Analyse der in Abbildung 5.2 gezeigten zustandsselektierten Elektronenenergiespektren führt zu dem Ergebnis, dass diese Schulter nicht durch eine bei unvollständiger Selektion der Metastabilen noch im Atomstrahl vorhandene $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Komponente erklärt werden kann, da deren Beitrag zu einem schmalen Peak bei etwas höheren Energien führen würde.

In Abbildung 5.9 sind die verschiedenen berechneten totalen Ionisationsquerschnitte (1) – (3) im Vergleich mit den experimentellen Querschnitten von E. Illenberger und A. Niehaus [IN75] sowie von L. Appolloni und Mitarbeitern [ABH⁺87] als Funktion der Stoßenergie dargestellt. Die totalen Ionisationsquerschnitte wurden in den Experimenten nicht absolut bestimmt und wurden deshalb derart normiert, dass sie den Verlauf des berechneten absoluten Querschnitts (3) für Energien $E_{\text{rel}} \geq 100 \text{ meV}$ gut beschreiben. Bis auf den Energiebereich $30 \leq E_{\text{rel}} \leq 100 \text{ meV}$, in dem die Rechnung leicht unter den gemessenen Querschnitten verläuft, stimmt der Verlauf des totalen Ionisa-

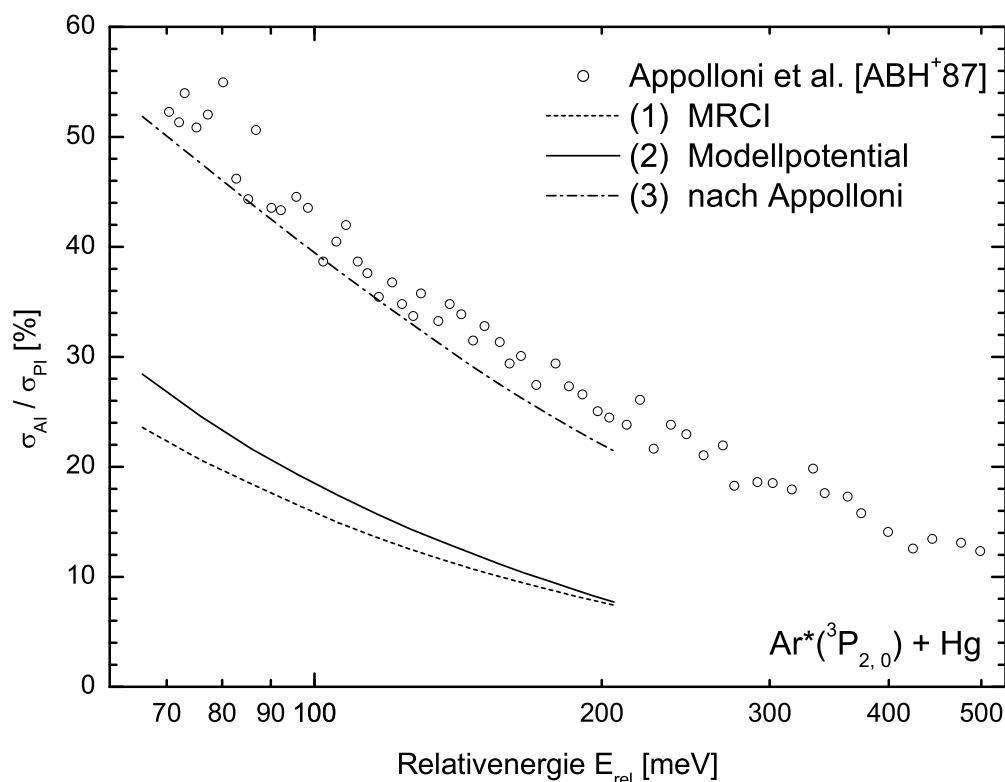


Abbildung 5.10: Verhältnis von assoziativer Ionisation zu Penning-Ionisation in der Reaktion $Ar^* + Hg$ als Funktion der Stoßenergie.

tionsquerschnitts mit der Stoßenergie von Rechnung (3) nach Appolloni gut mit dem gemessenen Verlauf des totalen Querschnitts überein. Dies überrascht nicht, da seine Autoionisationsbreite auf diese Werte angepasst wurde und die spezielle Form der verwendeten Potentialkurven nicht stark in die berechneten totalen Querschnitte eingeht. Die Ionisationsquerschnitte (1) und (2), die mit Hilfe von Autoionisationsbreiten berechnet wurden, welche an die gemessene Elektronenenergiespektren angepasst wurden, zeigen einen stärkeren Abfall des Ionisationsquerschnitts mit der Stoßenergie. Dabei liegt der Ionisationsquerschnitt (1) aus dem MRCI Potential deutlich unter dem Ionisationsquerschnitt (2) aus dem Modellpotential.

In Abbildung 5.10 ist das berechnete Verhältnis von assoziativer zu Penning-Ionisation σ_{AI}/σ_{PI} für die drei Potentialkombinationen (1) – (3) im Vergleich zu dem von L. Appolloni und Mitarbeitern [ABH⁺87] gemessenen Verhältnis als Funktion der Stoßenergie dargestellt. Bei diesem Experiment war die Flugzeit der Ionen von der Entstehung bis zum Nachweis in der Größenordnung von 10^{-5} s. Die mittlere Lebensdauer der quasi- bzw. rotationsgebundenen Molekülonen $ArHg^+$ wurde von Appolloni mit kleiner 10^{-8} s abgeschätzt, so dass bei diesem Experiment die durch quasi-assoziative Ionisation entstandenen metastabilen Molekülonen mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits zu $Ar + Hg^+$ zerfallen sind, bevor sie detektiert wurden. Somit trugen sie nicht zum AI-Querschnitt bei und folglich wurde zum Vergleich mit diesem Experiment bei den Rechnungen der quasi-assoziative Ionisationsquerschnitt nicht zum assoziativen sondern zum Penning-Ionisationsquerschnitt hinzugezählt. Wie man in Abbildung 5.10 sieht, gibt auch hier Rechnung

(3) mit den Potentialen nach Appolloni den experimentellen Verlauf ungefähr richtig wieder. Die beiden Potentialkombinationen (1) und (2), welche die Form der gemessenen Elektronenspektren richtig beschreiben, ergeben ein deutlich niedrigeres Verhältnis von AI zu PI. Bei einer Stoßenergie von $E_{\text{rel}} = 83$ meV (entspricht der mittleren Stoßenergie aus den elektronenspektrometrischen Untersuchungen dieser Arbeit) beträgt das berechnete Verhältnis $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{PI}}$ bei der Potentialkombination (2) 22 %. Eine Hinzunahme des quasi-assoziativen Ionisationsquerschnitts zum assoziativen Ionisationsquerschnitt würde ein Anheben des Verhältnisses für diese Potentialkombination auf 30 % zur Folge haben (das entspricht dem direkt aus dem experimentellen Elektronenenergiespektrum gewonnenen Verhältnis). Die Abweichung der Ergebnisse von Rechnung (2) von den experimentellen Werten von L. Appolloni kann selbst durch eine Berücksichtigung des Beitrages der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Komponente im Experiment in dieser Stärke nicht erklärt werden. Es bleibt also festzuhalten, dass die massenspektrometrischen Ergebnisse von L. Appolloni und Mitarbeitern und die elektronenspektrometrischen Ergebnisse dieser Arbeit hinsichtlich des Verhältnisses von AI zu PI nicht gut übereinstimmen.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch kurz die bisherigen experimentellen Ergebnisse zu den absoluten Werten der Ionisations- bzw. Quenchquerschnitte zusammengefasst. A. V. Phelps und J. P. Molnar [PM53] waren die ersten, die einen absoluten Wert für den mittleren Quenchquerschnitt der Wechselwirkung von $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ mit Hg von $\sigma_{\text{Q}} = 30 \text{ \AA}^2$ angaben. D. J. Wren und D. W. Setser [WS81] bestimmten die Ratenkoeffizienten k_{Q} für das Entvölkern der metastabilen Komponenten $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ und $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ mit Hg bei Raumtemperatur. Über die Beziehung $\sigma_{\text{Q}} = k_{\text{Q}}/\langle v \rangle$ mit $\langle v \rangle = (8kT/\pi\mu)^{1/2} = 437$ m/s wurden diese in die entsprechenden thermisch gemittelten Quenchquerschnitte von $\sigma_{\text{Q}}(\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)) = 194 \pm 39 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_{\text{Q}}(\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)) = 219 \pm 44 \text{ \AA}^2$ umgerechnet, welche deutlich größer waren als der Wert von Phelps und Molnar. Mit Hilfe der von ihnen angenommenen und angepassten Modellpotentiale berechneten Appolloni und Mitarbeiter einen Wert für den Ratenkoeffizienten k_{I} für Ionisation bei Raumtemperatur, welcher einem thermisch gemittelten Ionisationsquerschnitt von $\sigma_{\text{I}}(\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0})) = 50 \text{ \AA}^2$ entspricht, wobei kein Unterschied zwischen der $^3\text{P}_2$ - und der $^3\text{P}_0$ -Komponente gemacht werden konnte. M. Karov und Mitarbeiter [KRB97] bestimmten die Ionisationsquerschnitte bei Raumtemperatur für die beiden Metastabilen zu $\sigma_{\text{I}}(\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)) = 98 \pm 35 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_{\text{I}}(\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)) = 192 \pm 67 \text{ \AA}^2$, was deutlich über den Werten von Appolloni und Mitarbeitern liegt. Ein direkter Vergleich der Quenchquerschnitte mit den Ionisationsquerschnitten ist eigentlich nicht möglich, da nicht bekannt ist, in wie weit Energietransferprozesse für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ eine Rolle spielen. Aufgrund der Streuung der Ergebnisse aus den verschiedenen Experimenten ist eine Aussage dazu anhand der vorhandenen experimentellen Daten nicht eindeutig möglich.

5.3 Ergebnisse für das Stoßsystem Kr* + Hg

Neben den $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ -Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch elektronenspektrometrische Untersuchungen am Stoßsystem $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ durchgeführt. In den Messungen wurde der Hg-Ofen bei $T = 380$ K betrieben und es ergibt sich damit die im Anhang in Abbildung C.6

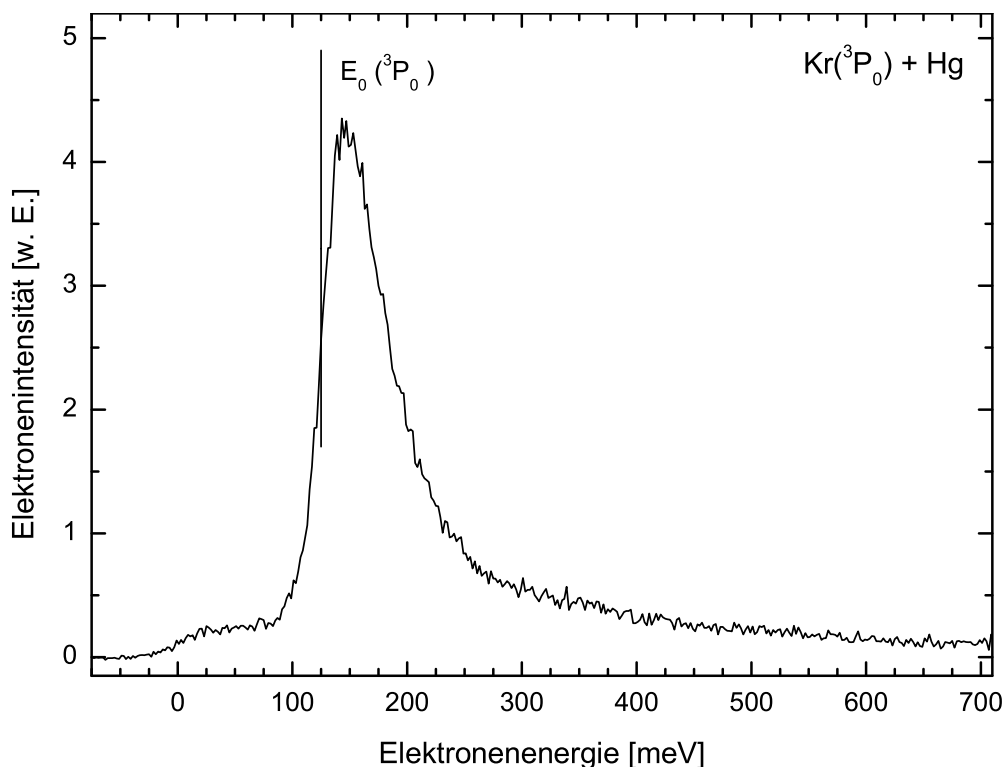


Abbildung 5.11: Energieverteilung der in der Reaktion $Kr^*(5s\ ^3P_0) + Hg$ emittierten Elektronen.

dargestellte Stoßenergieverteilung mit einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{rel} \rangle = 81$ meV. Bei diesem Stoßsystem liegt bei den gegebenen experimentellen Bedingungen eine natürliche Zustandsselektion vor. Nur die Anregung von Hg mit $Kr^*(^3P_0)$ -Metastabilen führt bei thermischen Stoßenergien zur Ionisation, da die Anregungsenergie der $Kr^*(^3P_2)$ -Metastabilen von 9.9152 eV unter dem Ionisationspotential von Quecksilber von 10.4375 eV liegt. In Abbildung 5.12 ist ein Potentialkurvenbild zur Veranschaulichung der relativen Lage der bei der Autoionisation involvierten Potentiale dargestellt. Abgebildet sind die von L. Appolloni und Mitarbeitern verwendeten Modellpotentiale [ABH⁺87], welche von eher qualitativem Charakter sind wie später noch genauer erläutert werden wird. Für die Metastabilen-Komponente $Kr^*(^3P_0)$ liegt die Potentialkurve des Resonanzzustandes für alle Kernabstände im elektronischen Kontinuum $Kr + Hg^+ + e^-$. Für die Metastabilen-Komponente $Kr^*(^3P_2)$ taucht die Potentialkurve des Resonanzzustandes erst bei einem bestimmten Kernabstand ins elektronische Kontinuum ein. L. Appolloni und Mitarbeiter beobachteten für $Kr^*(^3P_2)$ ab einer Schwellenenergie von etwa 150 meV assoziative Ionisation und ab einer Schwellenenergie von 510 meV Penning-Ionisation [ABH⁺87]. Berücksichtigt man nun den Umstand, dass die Stoßenergieverteilung für $E_{rel} \gtrsim 150$ meV nur noch einen vernachlässigbaren Wert hat (siehe Abbildung C.6), so kann man das mit einem gemischten $Kr^*(^3P_{2,0})$ -Strahl gemessene Elektronenenergiespektrum als ein nahezu reines $Kr^*(^3P_0) + Hg$ -Spektrum ansehen. Die Kalibration der Energieachse des Spektrums erfolgte genauso wie für $Ar^* + Hg$ beschrieben und die Energieauflösung des Elektronenspektrometers betrug ebenfalls $\Delta E \approx 35$ meV. Auch hier ist eine Korrektur der gemessenen Elektronenintensität hinsichtlich der relativen Transmission des Nachweissystems als Funktion der Elektronenenergie aufgrund der in Abschnitt 3.7.2.3 beschrie-

benen Vorgehensweise nicht notwendig.

Das gemessene Elektronenenergiespektrum ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Meines Wissens wurde für $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ noch kein Spektrum in der Literatur veröffentlicht. Es erstreckt sich von etwa 75 – 600 meV. Über die Elektronenintensität im Energiebereich 0 – 75 meV läßt sich aufgrund des unbekanntes Untergrundes und des „Nullpunktpeaks“ keine Aussage machen. Das Spektrum besteht aus einem asymmetrischen Peak ohne weitere Strukturen. Es fällt auf, dass die Sollenergie $E_0(^3\text{P}_0) = E(\text{Kr}^*(^3\text{P}_0)) - IP(\text{Hg})$ in der ansteigenden Peakflanke bei kleinen Energien liegt, wohingegen im Fall von $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ die Sollenergie in etwa im Peakmaximum lag. Da die Energieachsen gleich geeicht wurden und die Stoßenergieverteilung sowie die Energieauflösung des Spektrometers in beiden Fällen in etwa gleich ist, kann man folgern, dass die Topftiefe des Differenzpotentials $V^* - V^+$ im Fall von Krypton viel geringer ist als im Fall von Argon.

L. Appolloni und Mitarbeiter haben für das System $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ die relativen Ionisationsquerschnitte für assoziative und Penning-Ionisation als Funktion der Stoßenergie im Energieintervall von ca. 75 bis 450 meV bestimmt. Für eine Stoßenergie von $E_{\text{rel}} \approx 80$ meV kann man aus Abbildung 7 in Referenz [ABH⁺87] einen Wert für das Verhältnis von assoziativer zu Penning-Ionisation von $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{PI}} = 40 \pm 5 \%$ ablesen. Dieser Wert stimmt mit dem durch Analyse des gemessenen Elektronenenergiespektrums bestimmten Verhältnisses von $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{PI}} \approx 42 \%$ überein.

Um das gemessene Elektronenenergiespektrum mittels der schon in Abschnitt 5.2 beschriebenen quantenmechanischen Rechnungen zu reproduzieren, benötigt man genaue Kenntnis der beteiligten Potentialkurven. Hierzu sind noch weniger experimentelle Informationen vorhanden als im Fall von $\text{Ar}^* + \text{Hg}$, und es existieren meines Wissens nach keine quantenchemischen Rechnungen. L. Appolloni und Mitarbeiter führten auch für das Stoßsystem $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ semiklassische Rechnungen unter Benutzung von lokalen komplexen Potentialen zu ihren gemessenen Ionisationsquerschnitten durch. Die von ihnen benutzten Modellpotentiale wurden von mir zur Berechnung eines Elektronenenergiespektrums verwendet. Für die ionische Potentialkurve des Ausgangskanals benutzten sie wieder eine Morse-Funktion (siehe Gleichung (5.3)), wobei sie eine Topftiefe von $D_e = 393$ meV ([LN86]) verwendeten, einen Gleichgewichtsabstand von $R_e = 5.612 a_0$ annahmen und für β den Wert von ArHg^+ benutzten. Den Gleichgewichtsabstand bestimmten sie über die für ein langreichweitiges Potential der Form $\sim R^{-4}$ adaptierte Korrelationsregel von G. Liuti und F. Pirani [LP85]. Für die Potentialkurve des Resonanzzustandes Kr^*Hg sollte wieder das Grundzustandspotential des entsprechenden Alkali-Hg-Systems benutzt werden. Da es keine direkten Daten zur Potentialkurve von RbHg gibt, benutzten L. Appolloni und Mitarbeiter die reduzierte Form des KHg -Potentials von U. Lackschewitz und Mitarbeitern [LMP86] und skalierten es mit dem von P. Barwig und Mitarbeitern vorgeschlagenen Verhältnis für Topftiefe und Gleichgewichtsabstand von KHg zu RbHg [BBHP66]. Die so erhaltenen Potentiale sind in Abbildung 5.12 dargestellt und sind eher als qualitativ zu betrachten. Der Potentialverlauf für $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0)\text{Hg}$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)\text{Hg}$ ist derselbe, die Potentiale wurden nur auf die entsprechenden Asymptoten geschoben. Für die Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ benutzten L. Appolloni und Mitarbeiter die in Gleichung (5.5) definierte Exponentialfunktion mit den optimierten Parametern $A = 811$ eV und $s = 1.51 a_0^{-1}$. Mit diesen Modellpotentialen wurde ein Elektronenenergiespektrum nach Gleichung (2.83) berechnet, wobei

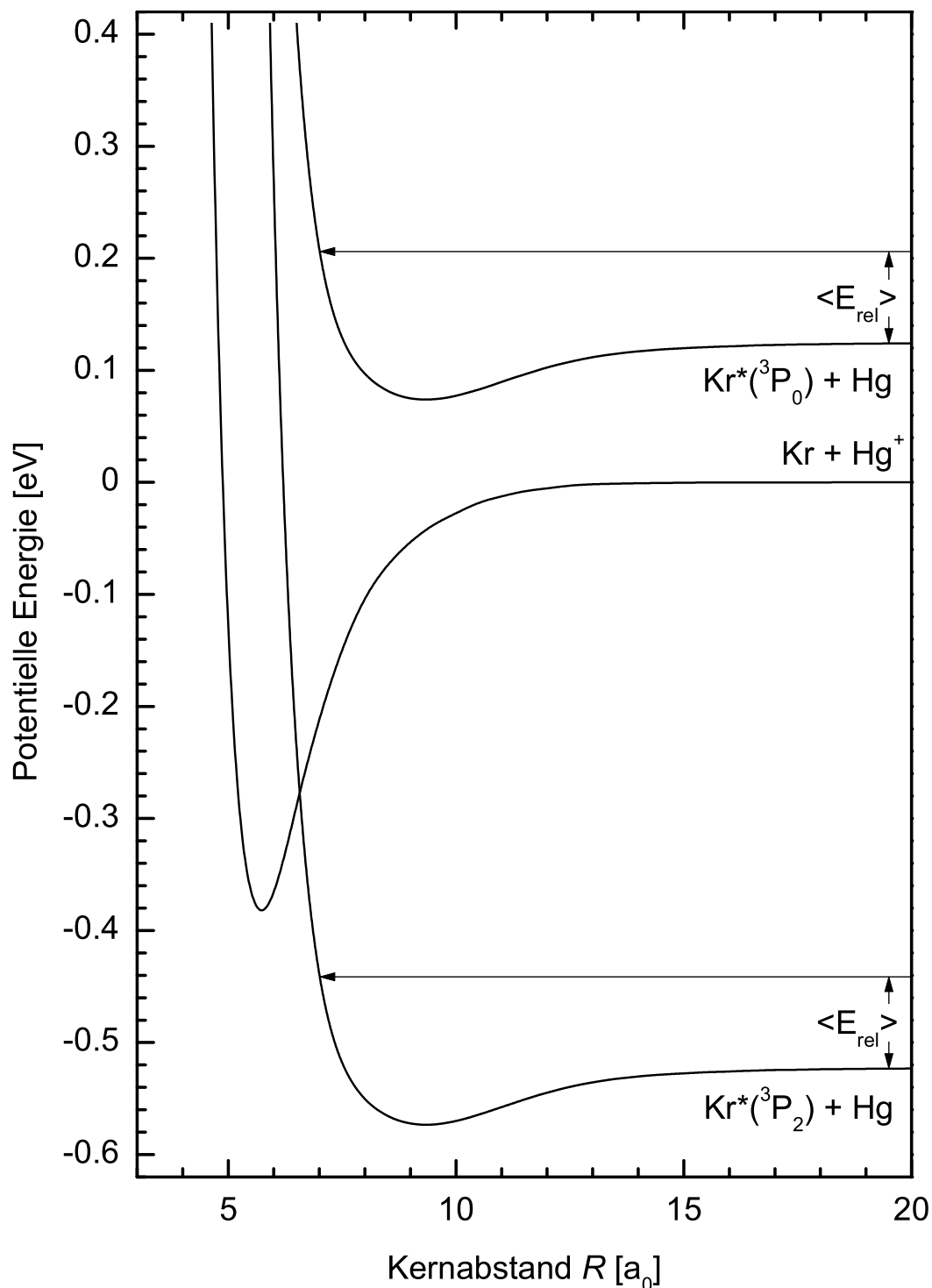


Abbildung 5.12: Potentialkurvenbild zur Beschreibung der Autoionisation im Stoßkomplex $Kr^*(^3P_{2,0}) + Hg$. Die dargestellten Potentiale für den Eingangskanal $Kr^* + Hg$ und den ionischen Ausgangskanal $Kr + Hg^+$ sind Modellpotentiale nach Appoloni und Mitarbeitern [ABH⁺87] (siehe Text für Details zu den Potentialen).

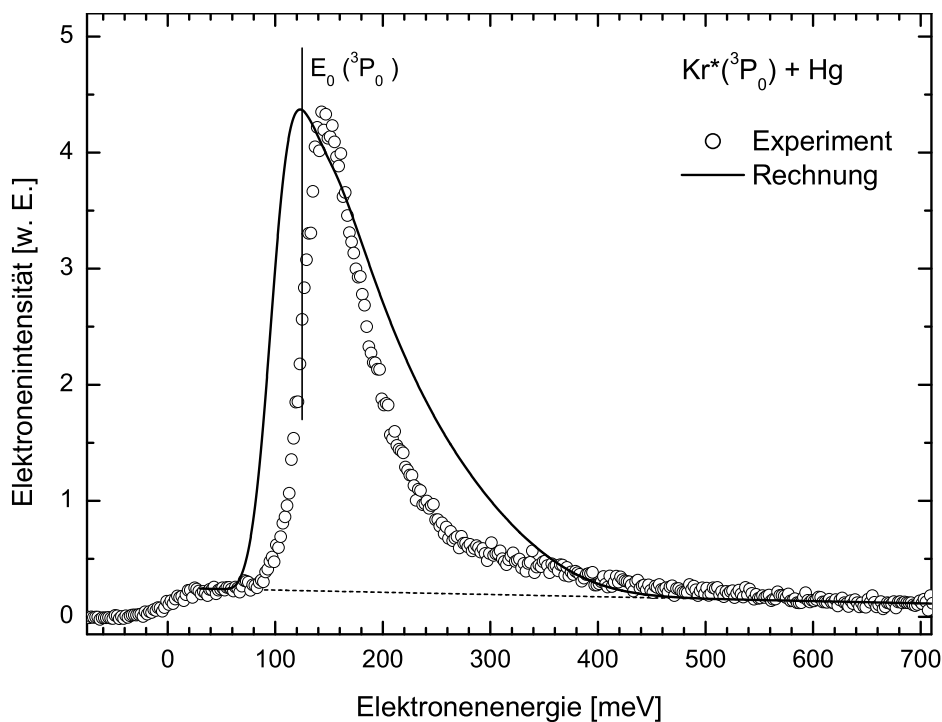


Abbildung 5.13: Vergleich des unter Verwendung der in Abbildung 5.12 dargestellten Potentialkurven berechneten mit dem gemessenen Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Kr}^*(^3P_0) + \text{Hg}$.

auch hier die Stoßenergieverteilung und die Energieauflösung des Spektrometers berücksichtigt wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.13 zusammen mit dem experimentellen Spektrum dargestellt. Das berechnete Spektrum ist deutlich breiter als im Experiment und die Peakflanke bei kleinen Energien steigt bei deutlich niedrigeren Energien an. Wie auch schon für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ beobachtet (siehe Abschnitt 5.1 und insbesondere Abbildung 5.7), kann man mit den von L. Appolloni verwendeten Potentialkurven und der angegebenen Autoionisationsbreite das in dieser Arbeit gemessene Elektronenenergiespektrum nur ungenügend reproduzieren. Ohne genaue quantenchemische Rechnungen zu den beteiligten Potentialkurven ist eine weitere Analyse des gemessenen Elektronenenergiespektrums nicht möglich.

Kapitel 6

Theoretische Konzepte zur Beschreibung von assoziativem Detachment

Die hier verwandte Theorie zur Beschreibung des assoziativen Detachments (AD) ist zu einem großen Teil ähnlich zu der in Kapitel 2.4 vorgestellten Theorie zur Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation. Assoziatives Detachment wird in der Theorie als die temporäre Bildung eines kurzlebigen negativ-ionischen Stoßkomplexes YX^- mit nachfolgender Emission eines Elektrons dargestellt und mittels des Projektionsoperator-Formalismus [Fes58, Bie78] beschrieben. Dadurch läßt sich die Kernbewegung des Prozesses im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie beschreiben, welche von W. Domcke in einem Übersichtsartikel [Dom91] detailliert beschrieben wurde. Damit können prinzipiell alle resonanten Prozesse in niederenergetischen Elektron-Molekül- und Ion-Atom-Stößen im Rahmen einer Theorie beschrieben werden. Die lokale Näherung (LCP-Näherung), welche in Abschnitt 2.4.2 bei der theoretischen Beschreibung von PI und AI bereits erläutert wurde, wurde früher auch zur Beschreibung von AD herangezogen. Beispielfhaft können hier die Arbeiten [BD79, MC69, Sak89] genannt werden. Die lokale Näherung liefert in einigen Systemen jedoch bei der theoretischen Beschreibung der Prozesse keine befriedigenden Ergebnisse. So kann man mit ihr beispielsweise nicht die scharfen Schwellen-Resonanzen, welche in den Systemen $HF + e^-$ oder $HBr + e^-$ auftreten, beschreiben [AT77]. Weiterhin kann man im Rahmen der lokalen Näherung in einigen Fällen die Rotations- und Vibrationsverteilung des beim AD-Prozess entstehenden neutralen Moleküls nicht richtig wiedergeben [Bie80]. In den letzten ca. zwanzig Jahren wurde die nichtlokale Beschreibung dann erfolgreich zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten in der resonanten niederenergetischen inelastischen Elektron-Molekül-Streuung eingesetzt [DC80, DM85, MBD85, GD94, HD96, HDN97, GXF98]. Seit einigen Jahren wird die nichtlokale Resonanz-Theorie auch zur Beschreibung von AD angewandt [ČHD98, ČHD99, ČHTH01].

In den folgenden zwei Abschnitten werden die zur Beschreibung von assoziativem Detachment im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie sowie der lokalen Näherung nötigen Formeln übersichtsartig dargelegt. Der interessierte Leser sei für eine detaillierte Herleitung der Theorie auf den Übersichtsartikel von W. Domcke [Dom91] verwiesen. In den Formeln wird leicht von der

in Abschnitt 2.4 benutzten Nomenklatur and Darstellung abgewichen, um eine dem nichtlokalen Problem und seiner Lösung angepasste Darstellung zu benutzen. Die in Abschnitt 2.4 gewählte Nomenklatur entspricht der von M. Movre und W. Meyer [MM97] zur (lokalen) Beschreibung von Penning- und assoziativer Ionisation benutzen, während die in diesem Kapitel verwandte Schreibweise der in der Veröffentlichung von M. Čížek und Mitarbeitern [ČHTH01] zur (nichtlokalen) Beschreibung von assoziativem Detachment gleicht. Ähnlichkeiten in den beiden theoretischen Modellen und ihren Formeln sind trotzdem leicht zu erkennen und werden, wenn es dem Verständnis dient, im Text erwähnt werden. In den folgenden Abschnitten werden atomare Einheiten ($e = \hbar = m_e = 1$) verwendet.

6.1 Die nichtlokale Beschreibung von assoziativem Detachment

In der nichtlokalen Resonanztheorie wird, analog zu der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Vorgehensweise zur Beschreibung von PI und AI, der elektronische Hilbertraum mittels zweier komplementärer Projektionsoperatoren in zwei Unterräume aufgeteilt. Der eine Unterraum enthält den Resonanzzustand YX^- , welcher durch die elektronische Wellenfunktion $|\phi_d\rangle$ beschrieben sei, und der andere Unterraum enthält die Kontinuumszustände $YX + e^-$, welche durch die zu $|\phi_d\rangle$ orthogonalen Wellenfunktionen $|\phi_\varepsilon\rangle$ beschrieben seien. Man nimmt also an, dass es (für raumfeste Atomkerne) einen diabatischen Basissatz im elektronischen Hilbertraum gibt. Sind die Wellenfunktionen $|\phi_d\rangle$ und $|\phi_\varepsilon\rangle$ bekannt, so kann man das Resonanzwechselwirkungspotential $V_d(R)$ für den Eingangskanal, sowie die Kopplungsmatrixelemente $V_{d\varepsilon}(R)$ gemäß

$$V_d(R) \equiv \langle \phi_d | H_{el} | \phi_d \rangle \quad \text{und} \quad (6.1)$$

$$V_{d\varepsilon}(R) \equiv \langle \phi_d | H_{el} | \phi_\varepsilon \rangle \quad (6.2)$$

angeben. Man beachte, dass für assoziatives Detachment gilt $\langle \phi_\varepsilon | H_{el} | \phi_\varepsilon \rangle = V_0(R) + \varepsilon$, wobei V_0 das adiabatische Potential des Ausgangskanals, das heißt des neutralen Moleküls YX , ist. ε ist die Energie des emittierten Elektrons.

In der zeitunabhängigen Streutheorie wird der Streuprozess $Y + X^-$ durch eine Gesamtwellenfunktion $\Psi(R, r)$ beschrieben¹, welche nach den den elektronischen Hilbertraum aufspannenden Wellenfunktionen $|\phi_d\rangle$ und $|\phi_\varepsilon\rangle$ entwickelt werden kann:

$$\Psi(R, r) = \psi_d(R) \phi_d(R, r) + \int \psi_\varepsilon(R) \phi_\varepsilon(R, r) d\varepsilon \quad (6.3)$$

Man kann zeigen [Dom91], dass die Koeffizienten $\psi_\varepsilon(R)$ aus den Bewegungsgleichungen entfernt werden können und dass sich das Problem auf die Bestimmung von $\psi_d(R)$ reduzieren lässt. Die Kernwellenfunktion $\psi_d(R)$ genügt der Lippmann-Schwinger-Gleichung (Integraldarstellung der Schrödinger-Gleichung), welche nach Partialwellenzerlegung folgende Form hat

$$|\psi_J\rangle = |\phi_J\rangle + G_J(E) [V_d + \mathcal{F}_J(E)] |\psi_J\rangle, \quad (6.4)$$

¹ r bezeichnet die Gesamtheit der elektronischen Freiheitsgrade des Systems.

wobei $|\psi_J\rangle$ die einzelnen Partialwellen von $\psi_d(R)$ sind und $G_J(E)$ die Partialwellenkomponenten der Green-Funktion für ein freies Teilchen sind. Die Funktionen $|\phi_J\rangle$ berücksichtigen die Randbedingungen und sind für $H + X^-$ -Streuprozesse durch sphärische Besselfunktionen gegeben. Der Term $\mathcal{F}_J(E)$ im effektiven Potential beschreibt einen nichtlokalen, energieabhängigen und nicht hermiteschen Operator und wird üblicherweise als „nichtlokales Potential“ bezeichnet. Er entspricht (ohne Partialwellenzerlegung) dem Operator $\hat{\Delta} - \frac{1}{2}\hat{\Gamma}$ in Gleichung (2.50) aus Abschnitt 2.4.1. Der Operator $\mathcal{F}_J(E)$ kann mittels der Kopplungsmatrixelemente $V_{d\varepsilon}$ ausgedrückt werden. Geht man von der Annahme aus, dass die $V_{d\varepsilon}$ sphärische Symmetrie besitzen (entspricht der s-Wellen-Näherung für das emittierte Elektron), kann man schreiben:

$$\mathcal{F}_J(E, R, R') = \int V_{d\varepsilon}(R) g_J(E - \varepsilon, R, R') \bar{V}_{d\varepsilon}(R') d\varepsilon, \quad (6.5)$$

wobei $g_J(E)$ die Partialwellenkomponenten der Green-Funktion für das neutrale Molekül sind:

$$g_J(E) = \left(E + \frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - V_0(R) - \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + i\eta \right)^{-1} \quad (6.6)$$

Die Annahme sphärischer Symmetrie für $V_{d\varepsilon}$ sollte die Ergebnisse für Berechnungen von winkelgemittelten Größen wie z.B. Elektronenenergiespektren oder totalen Wirkungsquerschnitten nur wenig beeinflussen. Modelle mit der gleichen Annahme waren bereits erfolgreich in der Beschreibung von inelastischen Elektron-Molekül-Streuprozessen [HD96, ČHD98, ČHD99, Číž99].

Die Lippmann-Schwinger-Gleichung (6.4) wird mittels der Schwinger-Lanczos-Methode gelöst [MHC91, Hor95]. Kennt man somit die Lösungen $|\psi_J\rangle$, kann man den rotations- und vibrationspezifischen Wirkungsquerschnitt für AD mit Bildung eines neutralen Moleküls YX im Zustand $|\chi_J^v\rangle$ nach

$$\sigma_{v,J}(E) = \frac{2\pi^2}{E} (2J+1) \left| \langle \psi_J | V_{d\varepsilon^v} | \chi_J^v \rangle \right|^2 \quad (6.7)$$

berechnen. Die Energie des emittierten Elektrons ist über die Energieerhaltung gemäß $\varepsilon_J^v = E - E_J^v$ bestimmt, wobei E_J^v die Energie des Moleküls im Endzustand $|\chi_J^v\rangle$ ist. Den totalen Wirkungsquerschnitt gewinnt man nun durch Summation der $\sigma_{v,J}(E)$ aus Gleichung (6.7) über alle energetisch zugänglichen J und v (unter Berücksichtigung der Multiplizitäten) oder über die Beziehung

$$\sigma_{AD}(E) = \frac{2\pi^2}{E} \sum_J (2J+1) \langle \psi_J | \frac{i}{2\pi} (\mathcal{F}_J - \mathcal{F}_J^+) | \psi_J \rangle, \quad (6.8)$$

wobei \mathcal{F}_J^+ für den zu \mathcal{F}_J adjungierten Operator steht. Den energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitt kann man nun mit Hilfe der $\sigma_{v,J}(E)$ ausdrücken²

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\varepsilon, E) = \sum_{J,v} \sigma_{v,J}(E) \delta(\varepsilon - E + E_J^v), \quad (6.9)$$

²Man beachte, dass die Energieskala derart gewählt ist, dass die asymptotische Energie des $H + X^-$ -Zustandes gerade Null ist. Dies bedeutet, dass die Energie E gerade der relativen Stoßenergie E_{rel} im Schwerpunktsystem entspricht.

wobei die Summe nur über die energetisch zugänglichen Endzustände $E_j^v < E$ ausgeführt wird.

Um nun die AD Wirkungsquerschnitte im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechnen zu können, muss man sich Kenntnis über die Größen $V_0(R)$, $V_d(R)$ und $V_{d\varepsilon}(R)$ verschaffen. Man kann diese Größen direkt über die Gleichungen (6.1) und (6.2) aus quantenchemischen Rechnungen gewinnen [MMD85, MM97] oder durch geeignetes Fitten von Daten der Elektron-Molekül-Streuung konstruieren. Eine solche Konstruktion der Potentialkurven und Kopplungsmatrixelemente für die Systeme HCl und HBr wird in den Arbeiten [ČHD99, Číž99, ČHS+01] detailliert beschrieben. In den Abbildungen 8.1 und 8.4 sind die erhaltenen Potentialkurven $V_0(R)$ und $V_d(R)$ für die beiden Systeme dargestellt.

6.2 Die lokale Beschreibung von assoziativem Detachment

Es ist von großem Interesse, mögliche Abweichungen der nichtlokalen Beschreibung von der lokalen Beschreibung herauszuarbeiten. Dafür wurde, auf den Ergebnissen der nichtlokalen Rechnung aufbauend, eine lokale Näherung für die Systeme HCl und HBr konstruiert. Dazu wird der nichtlokale Operator $\mathcal{F}_j(E, R, R')$ durch einen lokalen Ausdruck ersetzt ([Bie78, Dom91], siehe auch Abschnitt 2.4.2):

$$\mathcal{F}_j(E, R, R') \approx \delta(R - R') \left[\Delta(R) - \frac{i}{2} \Gamma(R) \right] \quad (6.10)$$

Der lokale Levelshift $\Delta(R)$ und die lokale Breite $\Gamma(R)$ können im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie über die Beziehungen

$$V_i(R) \equiv V_d(R) + \Delta(R) = V_0(R) + E_{\text{res}}(R) \quad \text{und} \quad (6.11)$$

$$\Gamma(R) = \Gamma(E_{\text{res}}, R) \quad (6.12)$$

definiert werden [Dom91], wobei E_{res} die Lösung der Gleichung

$$E_{\text{res}}(R) = V_d(R) - V_0(R) + \Delta(E_{\text{res}}(R), R) \quad (6.13)$$

ist. Der energieabhängige Levelshift $\Delta(\varepsilon, R)$ und die energieabhängige Breite $\Gamma(\varepsilon, R)$ sind über die Matrixelemente $V_{d\varepsilon}(R)$ folgendermaßen berechenbar:

$$\Gamma(\varepsilon, R) \equiv 2\pi V_{d\varepsilon}(R) \bar{V}_{d\varepsilon}(R) \quad (6.14)$$

$$\Delta(\varepsilon, R) \equiv \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int \frac{\Gamma(\varepsilon', R)}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (6.15)$$

Das lokale Potential $V_i(R) = V_d(R) + \Delta(R)$ beschreibt die Energie des $(\text{HCl})^-$ - bzw. des $(\text{HBr})^-$ -Resonanzzustandes im Rahmen des „fixed nuclei-limit“ und ist in den Abbildungen 8.1 und 8.4 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Für den Fall, dass das neutrale Molekül über ein Dipolmoment verfügt, ist die Lösung von Gleichung (6.13) nicht immer eindeutig und $V_i(R)$ ist im Bereich der

Kurvenkreuzung von $V_i(R)$ und $V_0(R)$ keine eindeutige Funktion. Um dieses Problem zu umgehen, wird das Potential V_{loc} eingeführt, welches gerade $V_i(R)$ entspricht und nur im Bereich der Kurvenkreuzung glatt verläuft. Die Potentiale V_{loc} sind in den Abbildungen 8.1 und 8.4 ebenfalls eingezeichnet. Aus der Beziehung (6.11) ergibt sich $E_{\text{res}}(R) = V_i(R) - V_0(R)$. Ersetzt man nun V_i durch V_{loc} , so kann man analog zu Gleichung (6.12) folgende Definition vornehmen:

$$\Gamma_{\text{loc}}(R) = \Gamma(V_{\text{loc}}(R) - V_0(R), R) \quad (6.16)$$

Um nun die Wirkungsquerschnitte für AD im Rahmen der lokalen Näherung zu berechnen, muss die Gleichung (6.4) gelöst werden, wobei die Größe $V_d + \mathcal{F}_J$ durch die Größe $V_{\text{loc}} - \frac{i}{2} \Gamma_{\text{loc}}(R)$ ersetzt werden muss. Dieser Schritt entspricht der Einführung des optischen Potentials in Gleichung (2.57) in Abschnitt 2.4.2.

Kapitel 7

Experimenteller Aufbau für die Messungen zum assoziativen Detachment

Die Messungen zum assoziativen Detachment in Stößen negativer Halogen-Ionen mit Wasserstoffatomen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Fribourg (Schweiz) in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. M. Allan in Kooperation mit der Doktorandin S. Živanov durchgeführt. Der Versuchsaufbau wurde in der Vergangenheit bereits ausführlich beschrieben [All89, ŽAČ⁺02] und die für diese Messungen notwendigen baulichen Veränderungen werden zu einem späteren Zeitpunkt detailliert beschrieben werden [ŽČHA03]. In diesem Abschnitt wird deshalb der grundlegende experimentelle Aufbau sowie die Funktionsweise der einzelnen Komponenten zum besseren Verständnis nur übersichtsartig vorgestellt.

7.1 Die Gesamtanordnung

Abbildung 7.1 zeigt eine Übersicht der Apparatur. Der experimentelle Aufbau mit dem Elektronenmonochromator, dem Elektronenanalysator, der Ionenquelle und der Wasserstoffquelle sind in einer kreuzförmigen Vakuumkammer untergebracht. Die Kammer ist aus Edelstahlröhren (Innendurchmesser $\varnothing = 150$ mm) aufgebaut und wird typischerweise mittels Viton-O-Ringen gedichtet. Das System wird mit einer Öldiffusionspumpe (Alcatel Crystal 150, Saugvermögen 700 l/s) gepumpt. Als Treibmittel kommt dabei Santovac 5 zum Einsatz. Somit ist sichergestellt, dass es selbst nach mehrjährigem Betrieb ohne Reinigung zu keiner Öl-Kontamination in der Vakuumkammer kommt. Im oberen Arm der Kammer ist eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle plaziert, welche aber bei den durchgeführten Messungen nicht zum Einsatz kam. Der mit diesem Aufbau erreichbare Untergrunddruck beträgt ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Das Gaseinlasssystem ist, um vakuumseitig die Oberflächen zu minimieren, recht kompakt aufgebaut und bietet die Möglichkeit, das Gaseinlasssystem auszuheizen. Weiterhin ist es unter Verwendung zweier Nadelventile möglich, gleichzeitig neben dem Messgas noch ein Kalibrationsgas einzulassen.

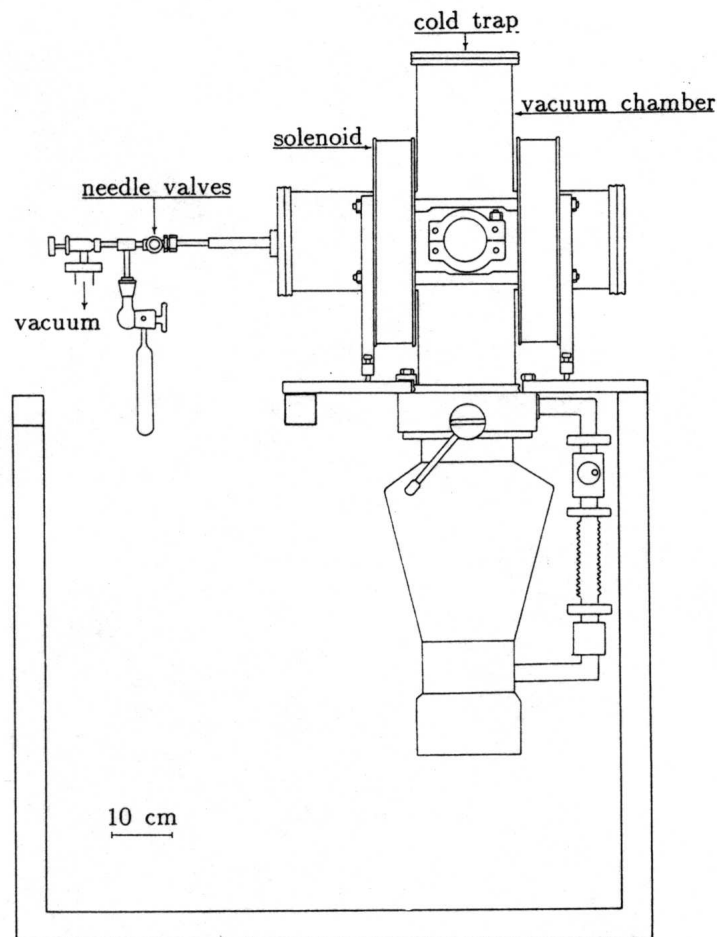


Abbildung 7.1: Schematische Übersicht der Vakuumpumpe für die Messungen zum assoziativen Detachment [All89].

7.2 Das trochoidale Elektronenspektrometer

Das Funktionsprinzip eines trochoidalen Elektronenspektrometers (TES) [SS68, SS70] basiert auf der Überlagerung von magnetischen und elektrischen Feldern. Abbildung 7.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau dieses Typs von Energieselektor. Das Koordinatensystem sei so gewählt, dass das magnetische Feld \vec{B} entlang der z-Achse und das elektrische Feld \vec{E} senkrecht dazu entlang der y-Achse verläuft. Der Elektronenstrahl fällt entlang der z-Achse ein und das magnetische Feld sorgt für die Führung der Elektronen entlang dieser Achse. Dies ist von großer Bedeutung für eine gute Auflösung und eine hohe Nachweiseffizienz auch bei kleinen Elektronenenergien. Die Bewegungsgleichung für ein Elektron in diesem gekreuzten elektrischen und magnetischen Feld ist durch

$$\frac{d\vec{v}_0}{dt} = -\frac{e}{m} \left[\vec{E} + (\vec{v}_0 \times \vec{B}) \right] \quad (7.1)$$

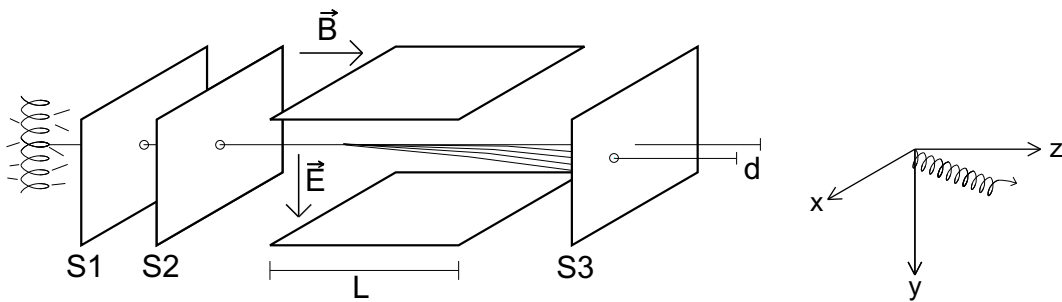


Abbildung 7.2: Funktionsweise des trochoidalen Energieselektors.

gegeben, wobei e die Elementarladung, m die Masse des Elektrons und \vec{v}_0 die Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons ist. Die Geschwindigkeit des Elektrons in z -Richtung v_{0z} bleibt erhalten, da keine Kraft in dieser Richtung auf das Elektron wirkt. In der x - y -Ebene bewegt sich das Elektron auf einer Trochoide mit einer effektiven Ablenkung in x -Richtung, also senkrecht zum magnetischen und senkrecht zum elektrischen Feld. Die Geschwindigkeit in x -Richtung ist durch den Ausdruck

$$\vec{v}_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad (7.2)$$

gegeben. Die Ablenkung d des Elektrons in x -Richtung hängt von v_d und von der in den gekreuzten Feldern verbrachten Zeit t ab

$$d = v_d \cdot t = v_d \cdot \frac{L}{v_{0z}}, \quad (7.3)$$

wobei L die Länge der Anordnung ist. Die Energie E_{el} des Elektrons, welches bei einer Ablenkung d ankommt, ist nun ausdrückbar als Funktion von d und L

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} m v_{0z}^2 = \left(\frac{E \cdot L}{B \cdot d} \right)^2 \frac{m}{2}. \quad (7.4)$$

Mittels Blenden vor und nach der Anordnung der gekreuzten Felder ist eine Energieselektion möglich und die Energieauflösung des Energieanalysators in axialer Richtung ist in erster Näherung durch den Ausdruck

$$\frac{\Delta E_{\text{el}}}{E_{\text{el}}} = \frac{2 \cdot \Delta d}{d} \quad (7.5)$$

gegeben, wobei $\Delta d = S_1 + S_2$ die Summe der Durchmesser der Eintrittsblende (S_1) und der Austrittsblende (S_2) bezeichnet. Im allgemeinen lässt sich sagen, dass die im Experiment mit einem TES erreichbaren Energieauflösungen die der rein elektrostatisch arbeitenden Analysatoren nicht erreichen kann. Allerdings ist die Nachweeffizienz zum Teil um Größenordnungen besser, so dass der Einsatz dieses Systems vor allem bei Experimenten mit zu erwartenden kleinen Elektronenzählraten von Vorteil sein kann.

Der in diesem Experiment eingesetzte TES-Monochromator wurde von Stamatović und Schulz entwickelt [SS68, SS70]. Darauf basierend wurde von M. Allan eine Apparatur zur Elektronenstreuung [All89] aufgebaut. Sie ist schematisch in Abbildung 7.3 dargestellt. Dabei werden tro-

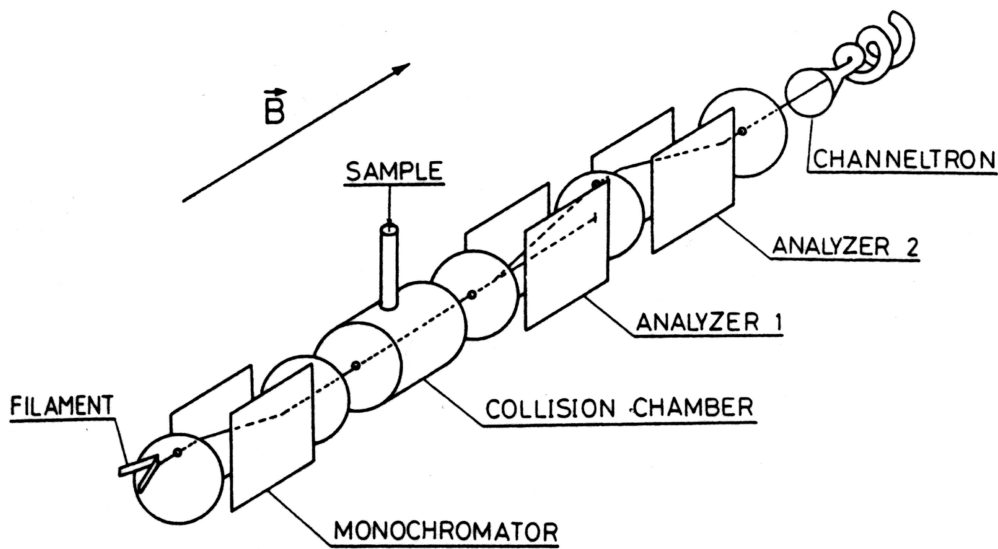


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des aus drei TES-Stufen bestehenden Aufbaus [All89].

choidale Elektronenspektrometer verwendet, um sowohl einen monoenergetischen Strahl von Elektronen zu erzeugen als auch um die Energien der gestreuten Elektronen zu analysieren. Der Elektronenanalysator besteht aus einer zweistufigen Anordnung. Sie ermöglicht es unter anderem, den durch den Primärstrahl verursachten Untergrund zu minimieren. Die Geometrien sind dabei derart gewählt, dass die zweite Stufe die bessere Energieauflösung erreichen kann. Die Anordnung misst eine Superposition von 0° und 180° Wirkungsquerschnitten, da die rückwärts gestreuten Elektronen sehr effektiv mittels einer Potentialbarriere zurückreflektiert werden, den Reaktionsraum passieren und dann in der Tandem-Anordnung nachgewiesen werden [AA97]. Die mit dieser Anordnung erreichbare Energieauflösung beträgt typischerweise 30 – 35 meV [All89]. Aufgrund der hohen Sensitivität der Energieanalysatoren bei niedrigen Elektronenenergien ist es möglich, die nachgewiesenen Elektronen bis hinab zu 30 meV verlässlich zu analysieren. Ein großer Vorteil dieser Anordnung ist es, das System im Transmissions-Modus oder im Elektronenenergieverlust-Modus betreiben zu können. Im Transmissions-Modus arbeitet die Anordnung derart, dass die im Reaktionsgebiet erzeugten oder gestreuten Elektronen als Funktion ihrer Energie nachgewiesen werden. Im Elektronenenergieverlust-Modus dagegen sind Elektronenmonochromator und Elektronenanalysator derart geschaltet, dass am Detektor nur Elektronen mit einer festen Energie E_{res} nachgewiesen werden und die Energie E_M der Elektronen, die den Monochromator durchlaufen können, variiert wird. Nimmt man nun das Signal am Detektor als Funktion von E_M auf, so kann man den Energieverlust E_{loss} , welchen die Elektronen im Reaktionsgebiet erfahren, gemäß der Beziehung $E_{\text{loss}} = E_M - E_{\text{res}}$ bestimmen. Bei den Messungen zum assoziativen Detachment wurde im Transmissions-Modus gearbeitet und der monochromatisierte Elektronenstrahl nur zu Testzwecken eingesetzt.

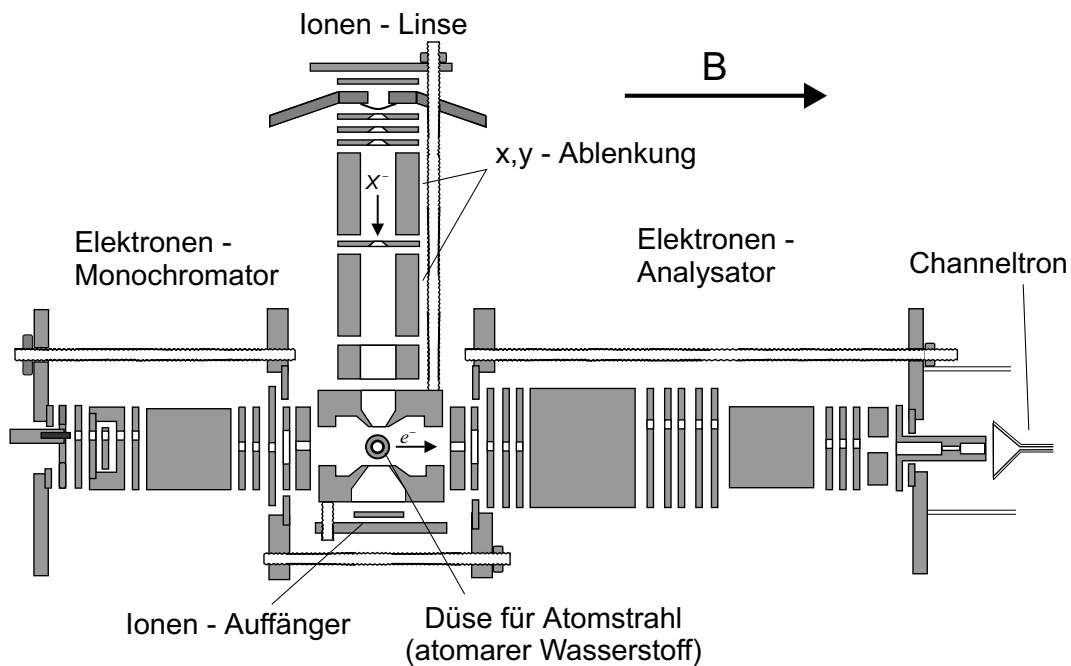


Abbildung 7.4: Schematische Übersicht des in den Messungen zum assoziativen Detachment eingesetzten Aufbaus (nach [ŽAČ⁺02]).

7.3 Die Ionenquelle und die Quelle zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff

Die Ionenquelle Für die geplanten Experimente zur assoziativen Elektronenablösung wurde der existierende Aufbau modifiziert und eine Ionenquelle integriert, welche von S. Živanov entwickelt und realisiert wurde [Živ03, ŽAČ⁺02]. Abbildung 7.4 zeigt den in den Messungen verwendeten Gesamtaufbau inklusive der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen TES-Komponenten. Die Cl^- - und Br^- -Ionen werden durch dissoziative Elektronenanlagerung an CCl_4 bzw. CBr_4 , unter Verwendung von thermisch aus einem Heizdraht emittierten Elektronen, erzeugt. Eine ähnliche Anordnung wurde bereits früher von M. Allan eingesetzt, um einfach geladene Sauerstoff-Anionen zu erzeugen [All82]. Da die Anordnung nicht massenselektiv wirkt, ist es von entscheidender Bedeutung, dass bei der dissoziativen Elektronenanlagerung ausschließlich Cl^- - bzw. Br^- -Ionen erzeugt werden. Dies ist für CCl_4 und CBr_4 bei Elektronenenergien von wenigen eV der Fall [SIB80, III82, OMT86, SS97] und wurde für die hier verwendete Ionenquelle in einem Testexperiment mittels massenspektrometrischer Methoden bestätigt [ŽČHA03].

Die gebildeten Ionen werden dann mit Hilfe einer Drei-Element Linse in das Reaktionsgebiet fokussiert. Die Anionen werden von den am Heizdraht erzeugten Elektronen durch das magnetische Feld des trochoidalen Elektronenspektrometers (≈ 100 Gauss), welches senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Ionen verläuft, getrennt. Die nominelle Ionenenergie im Laborsystem ist durch die Spannungsdifferenz zwischen dem die Elektronen emittierenden heißen Draht und dem Reaktionsgebiet gegeben. Auftretenden Oberflächen- und Kontakt-Potentiale könnten diesen Wert

verfälschen, aber Gegenfeldanalysen haben gezeigt, dass die Ionenenergien bis auf einen maximalen Fehler von 0.3 eV richtig sind [ŽAČ⁺02]. Die Breite der Ionenenergieverteilung (FWHM) ist kleiner als 0.3 eV. Dies ist für die Messungen ausreichend, da die resultierende, im Schwerpunktsystem definierte Relativenergieverteilung für die untersuchten Stoßprozesse hinreichend schmal ist (siehe Abbildungen C.3 und C.4). Am hinter dem Reaktionsgebiet plazierten Ionenkollektor wurden typischerweise Ströme in der Größenordnung von 200 pA gemessen. Der offen gestaltete Reaktionsraum besteht aus zwei konischen Elektroden mit Öffnungen für den Ionenstrahl.

Die Quelle zur Erzeugung des atomaren Wasserstoffs Im Rahmen der Messungen zum assoziativen Detachment kam eine auf einer Mikrowellengasentladung beruhende Quelle zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff zum Einsatz. Die wesentlichen Aspekte einer solchen Quelle wurden bereits in Abschnitt 3.6 beschrieben. Zu Beginn der Experimente kam eine Kopie der in Abbildung 3.12 gezeigten Quelle aus Kaiserslautern zum Einsatz; im Verlauf des Experiments wurde diese Quelle dann modifiziert. Die in Abschnitt 3.6 beschriebenen Modifikationen der für die Messungen in Kaiserslautern eingesetzten Quelle basieren zum Teil auf den von P. Baettig und S. Živanov durchgeführten Veränderungen [Bae01, Živ03]. Im Wesentlichen unterscheiden sich die Quellen aus Kaiserslautern und Fribourg nur im kleineren Durchmesser des Entladungsröhres (Kaiserslautern $\varnothing = 10$ mm, Fribourg $\varnothing = 8$ mm [Bae01]), dem Verzicht auf ein Ventil

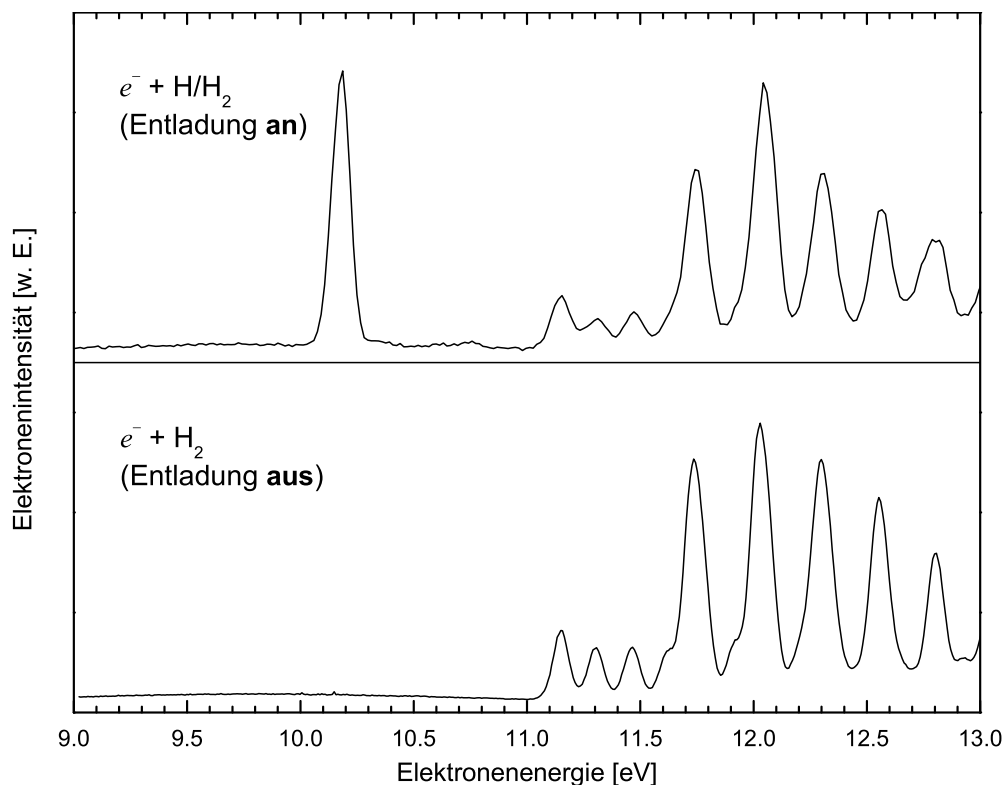


Abbildung 7.5: Elektronenenergieverlustspektrum nach Anregung der $H^*(n=2)$ - und der $H_2^*(B^1\Sigma_u^+, c^3\Pi_u)$ -Zustände. Die eingestellte Restenergie der gestreuten Elektronen beträgt 30 meV.

zwischen der Wasserstoffquelle und der Vakuumkammer, so dass die Teflon-Driftröhre (Innendurchmesser $\varnothing = 4$ mm, Länge ca. 40 mm) auf dem Weg von der Entladung zum Reaktionsgebiet nicht unterbrochen wird und somit mögliche Rekombinationsprozesse im Bereich des Ventils nicht auftreten können, und der Form der Austrittsdüse. Für die durchgeführten AD-Experimente war es ausreichend nachzuweisen, dass atomarer Wasserstoff in den Reaktionsraum gelangt, und sicherzustellen, dass die am Channeltrondetektor am Ende der zweiten Stufe des Energieanalysators nachgewiesenen Zählraten ausreichend hoch sind, um Elektronenenergiespektren guter Qualität messen zu können. Die in Abbildung 7.5 gezeigten Test-Messungen demonstrieren deutlich, dass mit eingeschalteter Wasserstoff-Quelle atomarer Wasserstoff im Reaktionsgebiet vorliegt, während er bei ausgeschalteter Quelle nicht vorhanden ist. In späteren Experimenten wurde der mit dieser Quelle erreichte Dissoziationsgrad weiter verbessert und es konnten Partikel-Dissoziationsgrade von $\alpha_p \approx 47$ % erzielt werden [ŽČHA03].

Die Eichung der Energieskala muss aufgrund der großen, von der Präsenz des atomaren Wasserstoffs im Reaktionsraum verursachten Drifts der Kontaktpotentiale bei eingeschalteter H-Entladung erfolgen. Die Energieachse wurde über das Einsetzen des Elektronensignals bei schmalen Resonanzstrukturen im differentiellen Wirkungsquerschnitt der $n = 2$ Anregung in atomarem Wasserstoff definiert, welche aus Rechnungen von Bray [ŽAČ⁺02] bekannt sind. Die Energieskala kann auf diese Weise mit einer Genauigkeit von ± 30 meV bestimmt werden. Die Energieauflösung des Analysators wurde bei diesen Messungen zu etwa 50 – 60 meV bestimmt. Alle in Kapitel 8 gezeigten experimentellen Elektronenenergiespektren wurden hinsichtlich des relativen Transmissionsverhaltens korrigiert. Die Transmission des Spektrometers ist bei Elektronenenergien über 100 meV [ŽAČ⁺02, AA97] auf 30% genau bekannt, bei niedrigeren Energien ist der Fehler größer anzunehmen. Zur Kontrolle der angelegten Potentiale und zur Aufnahme der Elektronenenergiespektren kam das von M. Allan entwickelte ELS Programm zum Einsatz [ELS02].

Kapitel 8

Ergebnisse der Untersuchungen zu den Stoßkomplexen $\text{H} + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Die Untersuchungen zum assoziativen Detachment in den Stoßkomplexen $\text{H} + \text{X}^- \rightarrow \text{HX} + e^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br) gliedern sich in zwei Teile. Zunächst wurden in Kooperation mit M. Čížek und J. Horáček von der Karls-Universität Prag (Tschechische Republik) Überlegungen und Rechnungen bezüglich der Vorhersage von experimentell realistischen Elektronenenergiespektren durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 8.1 beschrieben. Sie verstärkten die Motivation dafür, die Prozesse auch experimentell zu untersuchen. In Kooperation mit S. Živanov und M. Allan wurden dann in den Labors der Universität von Fribourg (Schweiz) die Energieverteilungen der im oben genannten Prozess des assoziativen Detachments emittierten Elektronen gemessen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Abschnitt 8.2 beschrieben.

8.1 Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen

8.1.1 Ergebnisse der $\text{H} + \text{Cl}^-$ - Rechnungen

In Abbildung 8.1 sind die den folgenden Rechnungen zugrundeliegenden Potentialkurven für HCl und HCl^- dargestellt [ČHD99]. Für große Kernabstände R besitzen sowohl das Resonanzzustandspotential $V_d(R)$ als auch das lokale Potential $V_{\text{loc}}(R)$ einen dem Polarisationspotential entsprechenden Verlauf ($V_{\text{pol}} = -C_4 \cdot R^{-4}$ mit $C_4 = \alpha/2 = 2.25 a_0^3$, gemäß der Polarisierbarkeit α von atomarem Wasserstoff).

Mittels dieser Potentialkurven und den in Kapitel 6 zusammengefassten Formeln wurden die totalen Wirkungsquerschnitte für AD als Funktion der Stoßenergie berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Die im Rahmen der nichtlokalen Resonanztheorie berechneten Wirkungsquerschnitte stimmen recht gut mit den Daten des Experiments von M. A. Huels und Mitarbeitern [HFC⁺94] überein. Der Wirkungsquerschnitt fällt mit steigen-

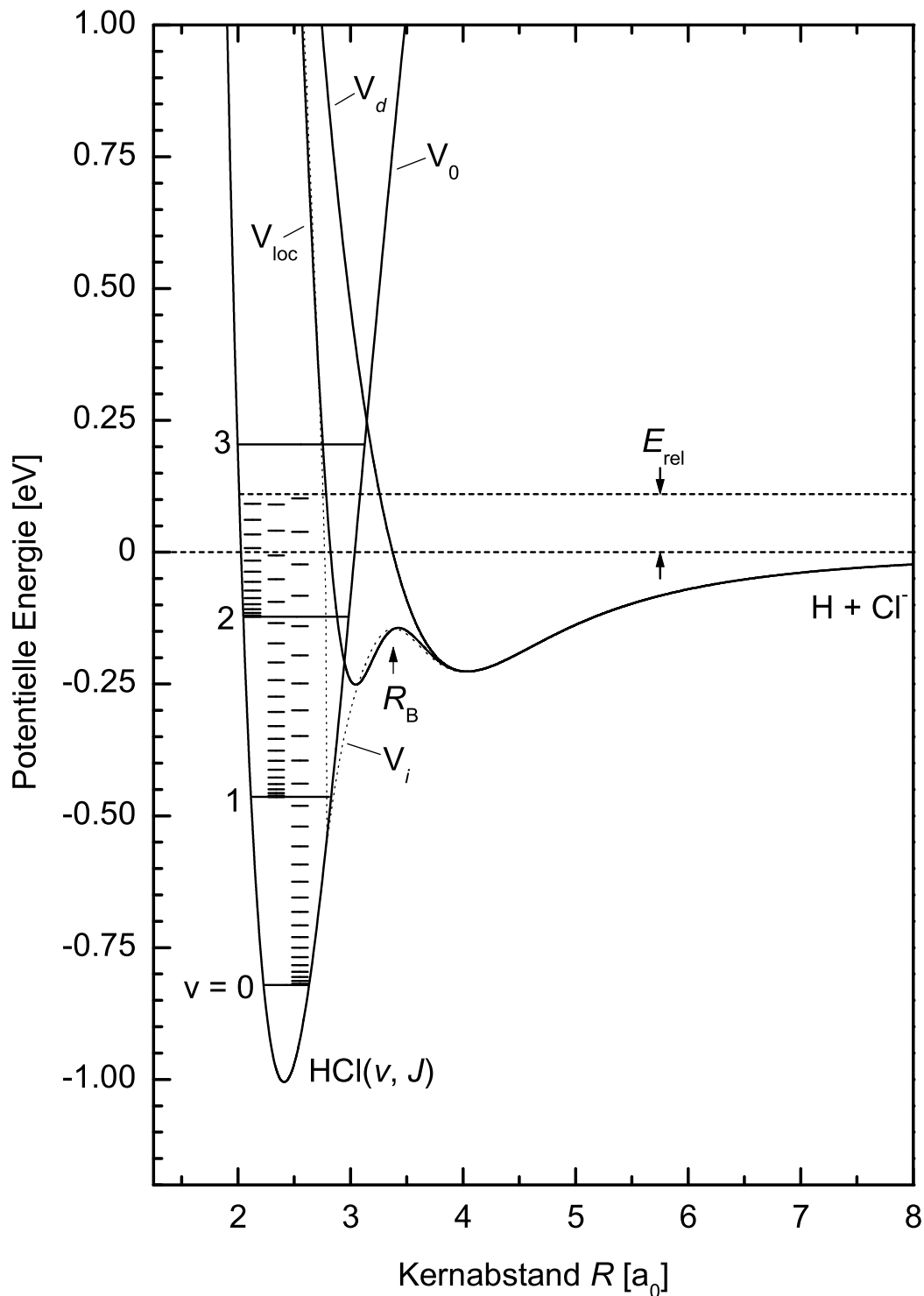


Abbildung 8.1: Potentialkurven für HCl und HCl^- . V_0 bezeichnet das adiabatische Potential für das neutrale HCl-Molekül. Die ersten vier Vibrationsniveaus sowie die Rotationsniveaus bis zur hier relevanten Stoßenergie von $E_{rel} = 110$ meV sind eingezeichnet. V_d ist das Resonanzzustandspotential und V_i bzw. V_{loc} ist der Realteil des optischen Potentials in lokaler Näherung (siehe Kapitel 6).

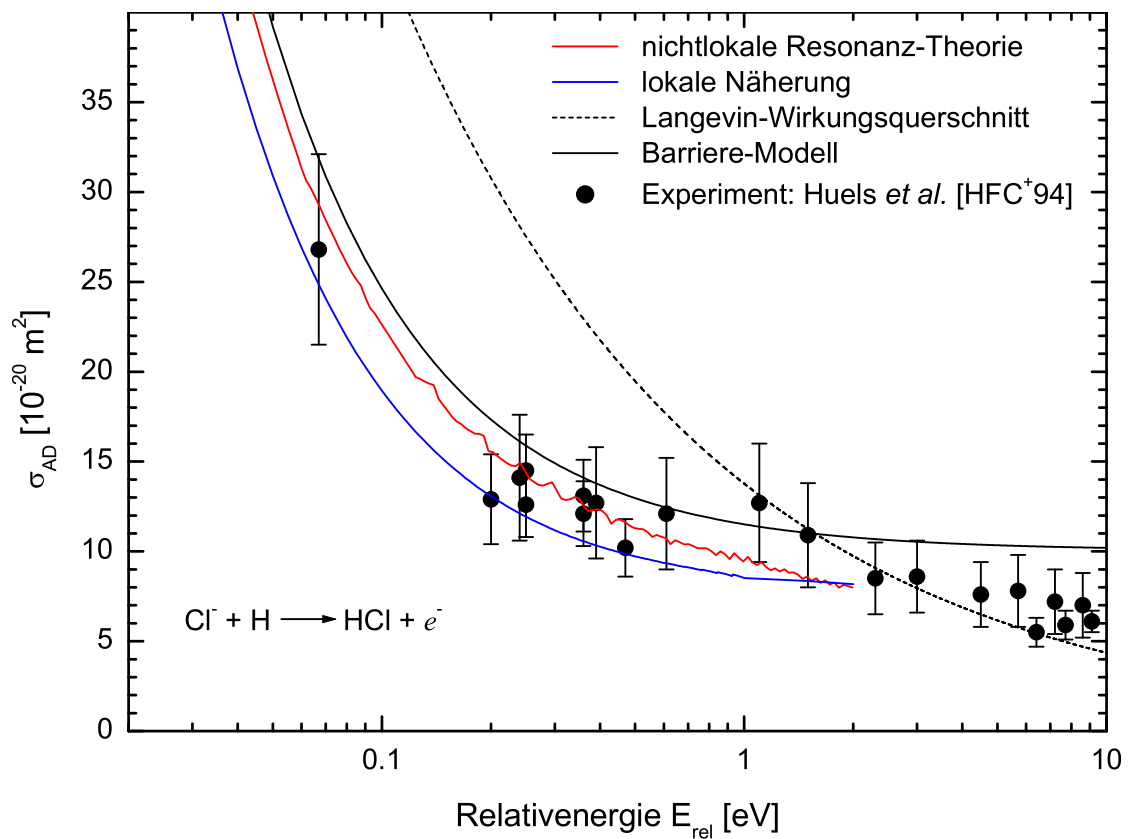


Abbildung 8.2: Verschiedene berechnete totale Wirkungsquerschnitte für assoziatives Detachment im Prozess $\text{Cl}^- + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + e^-$ im Vergleich mit experimentellen Daten (siehe Text für Details).

der Stoßenergie E_{rel} und es treten schwache Schwellenstrukturen auf, welche dem Öffnen neuer Kanäle im Endzustand $\text{HCl}(v, J)$ zuzuordnen sind. Diese scharfen Strukturen treten als Folge der langreichweitigen Wechselwirkung des Elektrons mit dem Dipolmoment des HCl -Moleküls auf und wurden bereits in der Arbeit von M. Čížek und Mitarbeitern [ČHD99] genauer diskutiert. Zum Vergleich ist in Abbildung 8.2 ebenfalls das Ergebnis der in lokaler Näherung berechneten Wirkungsquerschnitte aufgetragen. Obwohl die in lokaler Näherung berechneten Querschnitte durchweg etwa 10 – 20 % niedriger sind als die mit der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechneten Querschnitte, kann man von einer qualitativen Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden sprechen. Die in der nichtlokalen Rechnung beobachteten scharfen Strukturen treten bei der Rechnung in lokaler Näherung nicht auf, da hier das Potential unabhängig von der Stoßenergie ist. Zusätzlich ist in Abbildung 8.2 noch der klassische Wirkungsquerschnitt für Elektronenanlagerung in einem langreichweitigen Polarisationspotential eingezeichnet. Dieser Langevin-Wirkungsquerschnitt ist durch

$$\sigma_{\text{L}} = 2\pi \sqrt{\frac{C_4}{E_{\text{rel}}}} \quad (8.1)$$

gegeben [Lan05, Mac64]. Der berechnete totale AD-Wirkungsquerschnitt ist deutlich niedriger als der Langevin-Querschnitt. Die Ursache dafür ist die Potentialbarriere bei R_{B} im Eingangs-

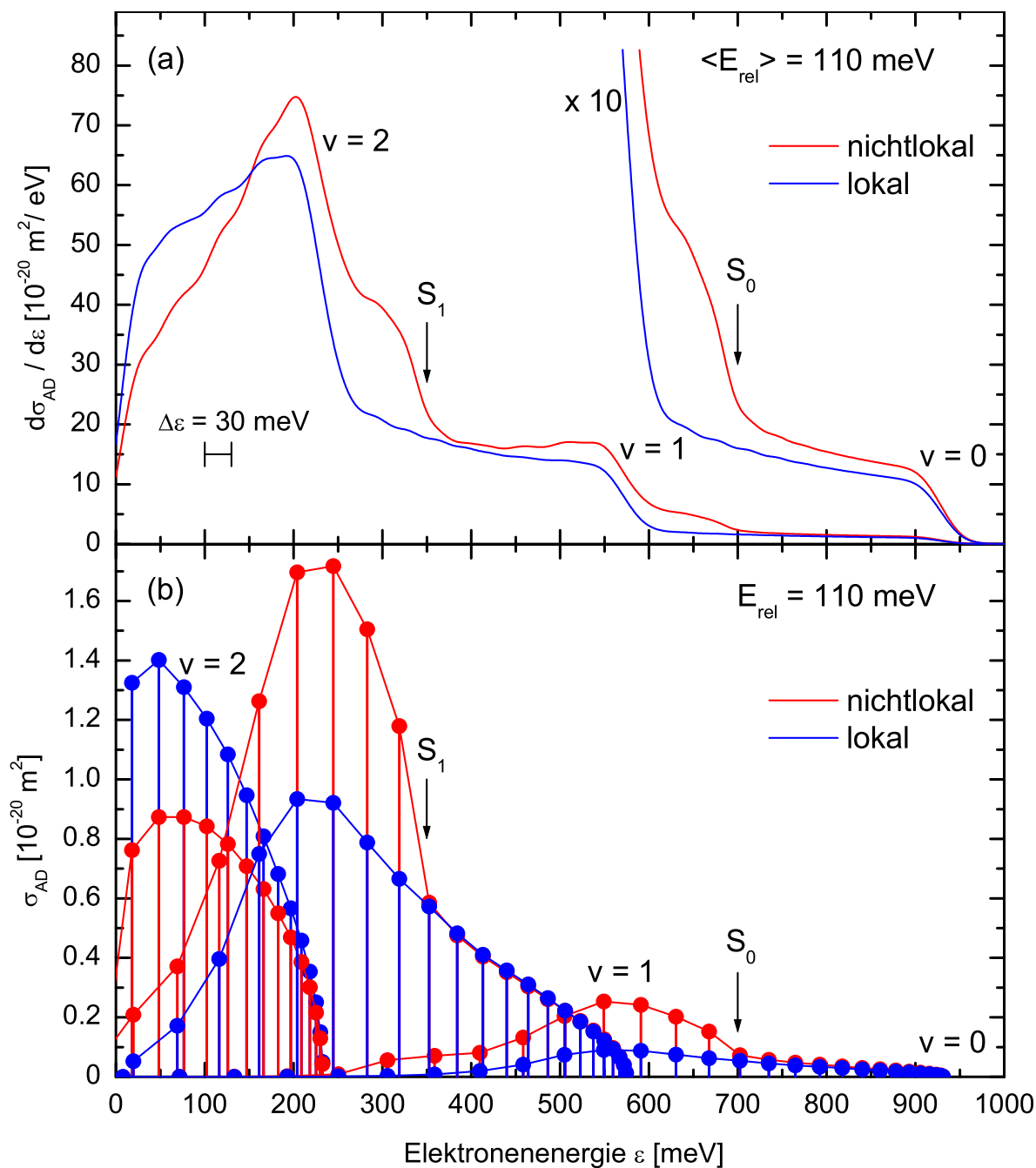


Abbildung 8.3: (a): Mittels der nichtlokalen Resonanz-Theorie (—) und in lokaler Näherung (—) berechnete Elektronenenergiespektren für das AD-Stoßsystem $Cl^- + H$ bei Verwendung der in Abbildung C.2 gezeigten Stoßenergieverteilung mit der mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 110 \text{ meV}$. In den Rechnungen wurde eine Energieauflösung des Elektronenspektrometers von 30 meV berücksichtigt.
 (b): $\sigma_{v,J}$ für die diskrete Stoßenergie $E_{\text{rel}} = 110 \text{ meV}$ als Funktion der diskreten Elektronenenergie $\varepsilon_{v,J}$

kanal (siehe Abbildung 8.1). Um dies zu verdeutlichen, wurde ein einfaches „Barriere“-Modell entwickelt: Ein unendlich scharfer Peak wird bei R_B dem attraktiven Potential, in unserem Fall dem Polarisationspotential, überlagert. Wenn das Potential bei R_B den Wert $-U_B$ annimmt, ist der klassische Wirkungsquerschnitt σ_B , die Barriere zu überwinden, als Funktion des größtmöglichen Stoßparameters b_{\max} , für welchen das effektive Potential $-U_B + b_{\max}^2 E_{\text{rel}} / R_B^2$ niedriger als die Stoßenergie E_{rel} ist, ausdrückbar:

$$\sigma_B = \pi b_{\max}^2 = \pi R_B^2 \left(1 + \frac{U_B}{E_{\text{rel}}}\right) \quad (8.2)$$

Dabei wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit für Elektronenablösung Eins ist, wenn die Teilchen den Kreuzungspunkt erreichen. Der Verlauf von σ_B (für HCl: $R_B = 3.38 a_0$ und $U_B = 0.145$ eV) als Funktion der Stoßenergie E_{rel} stimmt recht gut mit den berechneten Querschnitten für AD überein. Die Abweichungen liegen im Wesentlichen an der nicht hundertprozentigen Wahrscheinlichkeit für Elektronenablösung und an der Idealisierung der Barriere in dem Modell [ČHTH01]. Man kann also sagen, dass der Verlauf des totalen AD-Querschnitts mit einem relativ einfachen Modell befriedigend beschrieben werden kann. Auf der anderen Seite jedoch hängen die Details der Elektronenenergiespektren und die scharfen Strukturen im totalen Wirkungsquerschnitt empfindlich von der Form der Wellenfunktion bei kleinen Kernabständen R ab, wo die dem System zugrundeliegenden Dynamik kompliziert und stark nichtlokal ist.

Es sei erwähnt, dass für das System $F^- + H \rightarrow HF + e^-$ der Langevin-Wirkungsquerschnitt in guter Übereinstimmung mit den berechneten totalen Wirkungsquerschnitten für AD verläuft. Dies liegt darin begründet, dass das Potential für HF^- keine Potentialbarriere aufweist [ČHTH01]. Weiter sollte erwähnt werden, dass eine Erweiterung der Rechnungen auf Stoßenergien höher als 2 eV nicht ohne Weiteres durchzuführen ist. In diesem Fall müsste in den Rechnungen noch der Prozess des Ladungstransfers berücksichtigt werden, welcher je nach System bei Energien zwischen 2.5 und 3 eV einsetzt.

Die im Rahmen der Untersuchung berechneten Elektronenenergiespektren der im Prozess $Cl^- + H \rightarrow HCl + e^-$ emittierten Elektronen sind in Abbildung 8.3(a) dargestellt. Die dabei berücksichtigte Stoßenergieverteilung ist im Anhang in Abbildung C.2 dargestellt und begründet. Als Energieauflösung des Elektronenspektrometers wurden 30 meV angenommen. Durch die Stoßenergieverteilung und die experimentelle Auflösung „verwäscht“ das Elektronenenergiespektrum und es können kaum mehr Rotationsstrukturen aufgelöst werden. Die Rechnungen zeigen, dass Elektronen mit Energien im Intervall von 0 bis etwa 950 meV erzeugt werden, wobei aber die meisten Elektronen mit einer Energie im Intervall von 0 bis etwa 400 meV entstehen. Von besonderem Interesse ist nun, dass das in lokaler Näherung berechnete Spektrum an einigen Stellen deutlich von dem nach der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechneten abweicht. Diese Stellen sind in Abbildung 8.3 mit S_0 und S_1 gekennzeichnet. Bei diesen Energien sagt die nichtlokale Rechnung stufenartige Abfälle des energiedifferentiellen Wirkungsquerschnittes um etwa einen Faktor zwei voraus, während diese Stufen in der lokalen Rechnung nicht auftreten. In beiden Rechnungen treten drei weitere Stufen bei den Elektronenenergien $\varepsilon = 220, 580$ und 940 meV auf.

Um die eben genannten Stufen genauer interpretieren zu können, ist in Abbildung 8.3(b) der

vibrations- und rotationspezifische Wirkungsquerschnitt $\sigma_{v,J}$ als Funktion der (diskreten) Elektronenenergie $\varepsilon_{v,J}$ dargestellt. Für die Berechnung dieser diskreten Verteilung wurde eine Stoßenergie von $E_{\text{rel}} = 110$ meV verwendet, welche dem Mittelwert der zur Berechnung der in Abbildung 8.3(a) gezeigten Elektronenenergiespektren verwendeten Stoßenergieverteilung entspricht. Man sieht in Abbildung 8.3(b), dass die Stufen bei $\varepsilon = 220, 580$ und 940 meV dem Einsetzen der Rotationsmannigfaltigkeit $J \geq 0$ für $v = 2, 1$ und 0 zuzuordnen sind. Die Deutung der Strukturen bei S_0 und S_1 ist nicht ganz so einfach. Man erkennt, dass für $v = 1$ (S_1) und $v = 0$ (S_0) plötzliche Stufen im Querschnitt $\sigma_{v,J}$ für $J = 13 \rightarrow J = 14$ auftreten. Dies liegt darin begründet, dass $J = 13$ der höchste bei der Stoßenergie von 110 meV energetisch erreichbare Rotationszustand für $v = 2$ ist (siehe auch Abbildung 8.1). An dieser Stelle treten nun starke Kanalkopplungs-Effekte auf, das heißt der AD-Querschnitt kann für $J = 14$ nur auf die Niveaus $v = 1$ (S_1) und $v = 0$ (S_0) verteilt werden. Für $J = 13$ ist noch die Verteilung auf drei Vibrationsniveaus ($v = 2, 1$ und 0) möglich. Die Stufen in den Elektronenenergiespektren bei S_1 und S_0 können also als Schwellen-Effekte ähnlich den Wigner-Cusps in der dissoziativen Elektronenanlagerung an HCl [AT77] gedeutet werden. In der in lokaler Näherung durchgeführten Rechnung treten keine Kanalkopplungs-Effekte auf. Die Querschnitte $\sigma_{v,J}$ für $v = 1$ und $v = 0$ der lokalen Rechnung „fühlen“ das Schließen des Kanals für $v = 2, J = 13 \rightarrow J = 14$ nicht. In der formalen Theorie liegt dies darin begründet, dass in der lokalen Näherung die Energieabhängigkeit der Kopplungsmatrixelemente $V_{d\varepsilon}$ vernachlässigt wird (siehe Abschnitt 6.2). Diese Energieabhängigkeit ist aber gerade wichtig, wenn die Kopplung beim sich Schließen bzw. Öffnen von Endzuständen verschwindet. Dies gilt insbesondere für den hier vorliegenden Fall, wenn die Kopplung ein dipol-modifiziertes s-Wellen Schwellen-Verhalten zeigt. Für polare Moleküle mit subkritischem Dipolmoment (wie HBr und HCl) ist das Schwellenverhalten der Kopplungsmatrixelemente bei kleinen Elektronenenergien ε ($l = 0$) durch $V_{d\varepsilon} \propto \varepsilon^\alpha$ gegeben, wobei $0 < \alpha < 0.5$ [Dom91]. Diese starke Energieabhängigkeit verursacht scharfe Strukturen im nichtlokalen Potential $\mathcal{F}_J(E_{\text{rel}}, R, R')$ (siehe Gleichung (6.5)), wenn die Stoßenergie E_{rel} beim Öffnen eines Kanals größer als E_J^v ist. Dadurch wird Kanalkopplung zwischen Übergängen zu Endzuständen mit selbem J aber verschiedenem v berücksichtigt. Konsequenz der Vernachlässigung der Energieabhängigkeit der $V_{d\varepsilon}$ in der lokalen Näherung ist auch, dass die S-Matrix im Bereich sich schließender Kanäle nicht mehr unitär ist [BD79, Bie80, Dom91]. Das hat dann zur Folge, dass die Summe der $\sigma_{v,J}$ über alle zugänglichen v - und J -Werte nicht genau mit dem totalen Querschnitt für AD nach Gleichung (6.8) übereinstimmt. Die Kanalkopplungs-Effekte im AD in Stößen von Halogen-Anionen mit atomarem Wasserstoff wurden bereits von J. P. Gauyacq [Gau82] im Rahmen der ZRP-Methode beschrieben.

Die Kopplung der HCl^- -Resonanz an das Kontinuum ist so stark, dass die Wahrscheinlichkeit für Elektronenablösung fast Eins wird, sobald sich die Potentialkurven des Resonanzzustandes und des neutralen Moleküls kreuzen. Zu dieser Kreuzung kommt es schon bei relativ großen Kernabständen R (siehe Abbildungen 8.1). Das hat zur Folge, dass bei der hier betrachteten relativ niedrigen Stoßenergie von 110 meV das Produkt-Molekül bevorzugt im höchstmöglichen Vibrationszustand $v = 2$ entsteht. Dieser Effekt wird in den berechneten Elektronenenergiespektren deutlich wiedergegeben.

Für die Messung dieser Elektronenenergiespektren ist noch ein weiterer Aspekt von entschei-

dender Bedeutung. Anders als die auf das Einsetzen der Rotationsmannigfaltigkeit für ein bestimmtes v zurückzuführenden Stufen sind die Strukturen S_0 und S_1 schärfer als man es aufgrund der Stoßenergieverteilung zunächst vermuten würde. Begründen kann man dies damit, dass die Energiepositionen der Stufen S_0 und S_1 (fast) unabhängig von der Stoßenergie E_{rel} sind. Die Energieposition $\varepsilon(S_{v_1, v_2})$ der Struktur S_{v_1, v_2} , welche im Vibrationsniveau v_1 auftritt und durch das Schließen des Kanals in $v_2 > v_1$ bei J_m verursacht wird, ist durch

$$\varepsilon(S_{v_1, v_2}) = G_{v_2} - G_{v_1} + F_{v_2}(J_m) - F_{v_1}(J_m) \approx G_{v_2} - G_{v_1} + (B_{v_2} - B_{v_1}) J_m(J_m + 1) \quad (8.3)$$

gegeben, wobei G_v und F_v die Vibrations- und Rotationsenergien sind und B_v die Rotationskonstante ist. Obwohl nun J_m von der Stoßenergie E_{rel} abhängt, ist die Energie $\varepsilon(S_{v_1, v_2})$ (fast) unabhängig von der Stoßenergie, da die Differenz der in Gleichung (8.3) auftretenden Rotationskonstanten fast Null ist. Es gilt dann in erster Näherung $\varepsilon(S_{v_1, v_2}) = G_{v_2} - G_{v_1}$. Dies bedeutet, dass in einem Experiment mit einer nur mäßigen Energieauflösung des Spektrometers und einer recht breiten Stoßenergieverteilung die Energieposition dieser Stufe erhalten bleibt.

8.1.2 Ergebnisse der $\text{H} + \text{Br}^-$ - Rechnungen

Für die Rechnungen zum System $\text{Br}^- + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + e^-$ wurden die in Abbildung 8.4 dargestellten Potentialkurven verwendet [ČHS⁺01]. Ähnlich wie im Fall von HCl existiert im Resonanzzustandspotential eine kleine Potentialbarriere bei $R_B = 3.38 a_0$ (die Übereinstimmung der Werte für R_B in den Systemen HCl und HBr ist zufällig). Die berechneten totalen Wirkungsquerschnitte (siehe Abbildung 8.5) verlaufen deshalb, wie im Fall von HCl, bei niedrigeren Werten als der Langevin-Wirkungsquerschnitt. Wendet man wieder das im vorangegangenen Abschnitt erklärte Barriere-Modell an ($U_B = 0.116$ eV), so kann man diese Abweichung auch hier erklären. Die unter Verwendung der nichtlokalen Resonanz-Theorie durchgeführten Rechnungen für den AD-Wirkungsquerschnitt zeigen wieder scharfe Strukturen, welche in dem in lokaler Näherung berechneten Wirkungsquerschnitt fehlen. Der Gesamtverlauf beider Rechnungen stimmt aber überein. Die Ergebnisse der lokalen Betrachtung verlaufen wieder tendenziell bei niedrigeren Werten als die der nichtlokalen Betrachtung. Eine Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnisse von M. A. Huels und Mitarbeitern [HFC⁺94] ist in diesem System im Rahmen der Fehlergrenzen gegeben.

In Abbildung 8.6(a) ist das mittels der in Abbildung C.2 gezeigten Stoßenergieverteilung berechnete Elektronenenergiespektrum unter Berücksichtigung einer Energieauflösung des Spektrometers von 30 meV für das HBr-System gezeigt. Es treten Elektronen mit Energien von 0 bis etwa 450 meV auf. Die Interpretation der auftretenden Strukturen ist analog zum Fall von HCl. Allerdings muss man berücksichtigen, dass in den Rechnungen für die beiden Systeme Stoßenergieverteilungen mit verschiedenen mittleren Energien und Breiten verwendet wurden. Je höher die Stoßenergie ist, desto mehr Rotationszustände sind besetzt und je breiter die Verteilung ist, desto ausgewaschener ist das Elektronenenergiespektrum. Für die verwendete Stoßenergieverteilung sind im HBr-Molekül nur zwei Vibrationsniveaus energetisch erreichbar. Es kommt wieder zu dem

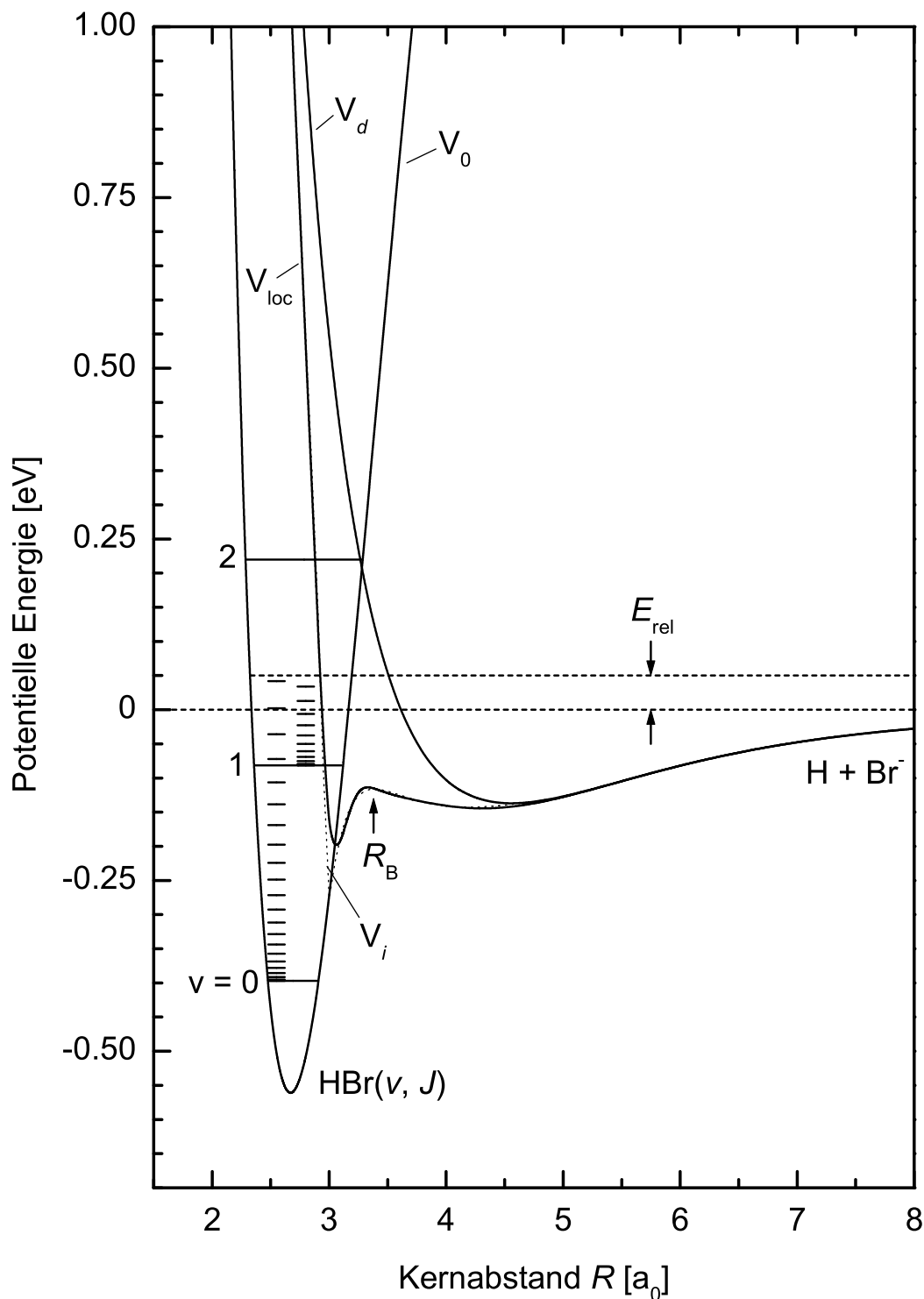


Abbildung 8.4: Potentialkurven für HBr und HBr^- . V_0 bezeichnet das adiabatische Potential des neutralen HBr-Moleküls. Die ersten drei Vibrationsniveaus sowie die Rotationsniveaus bis zur hier relevanten Stoßenergie von $E_{rel} = 50$ meV sind eingezeichnet. V_d ist das Resonanzzustandspotential und V_i bzw. V_{loc} ist der Realteil des optischen Potentials in lokaler Näherung (siehe Kapitel 6).

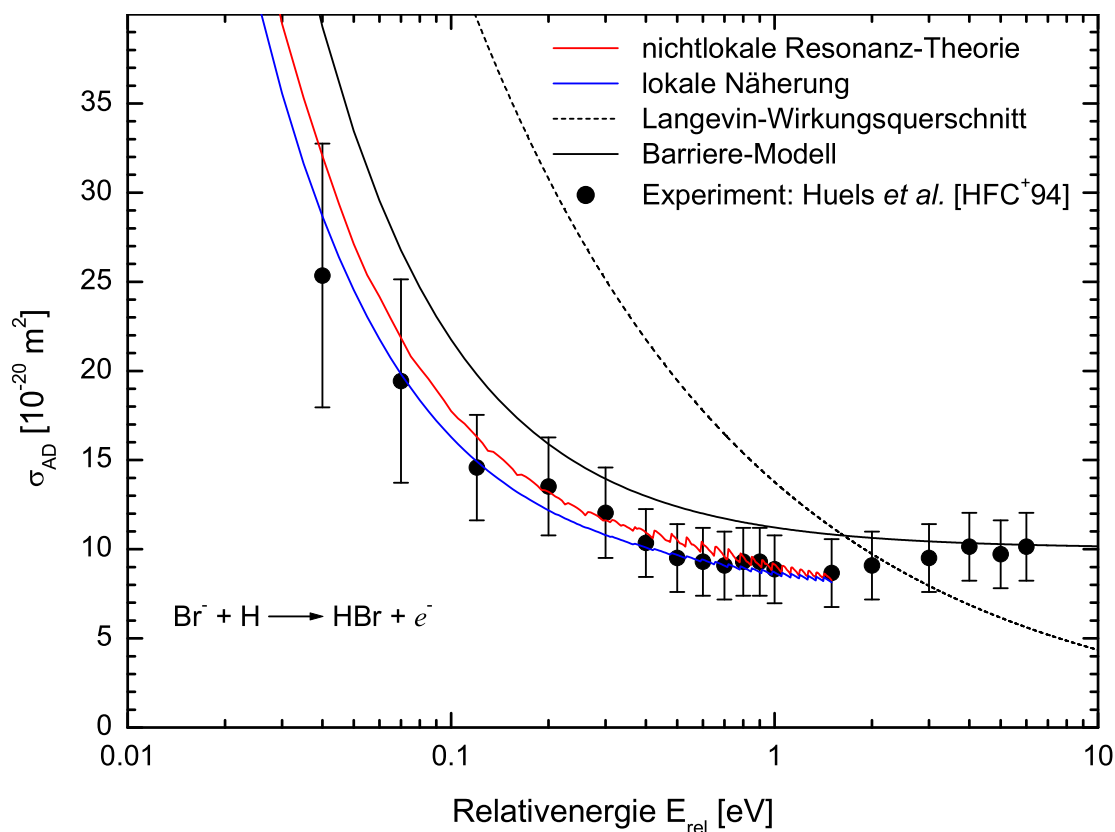


Abbildung 8.5: Verschiedene berechnete totale Wirkungsquerschnitte für assoziatives Detachment im Prozess $\text{Br}^- + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + e^-$ im Vergleich mit experimentellen Daten (siehe Text für Details).

bereits diskutierten stufenartigen Verlauf. Bei Elektronenenergien von etwa 130 meV und 440 meV beginnen die Rotationsmannigfaltigkeiten für $v = 1$ und $v = 0$. Bei ca. 320 meV tritt in den Rechnungen unter Verwendung der nichtlokalen Resonanz-Theorie eine wieder auf Kanalkopplungseffekte zurückzuführende Stufe S_0 auf, welche in der lokalen Rechnung nicht auftritt. Für die mittlere Stoßenergie von 50 meV sind für $v = 0$ Rotationszustände bis $J = 21$ besetzt, für $v = 1$ sind die Zustände bis $J = 10$ besetzt. Dies hat zur Folge, dass im Querschnitt für $v = 0$ beim Übergang $J = 10 \rightarrow J = 11$ die Stufe S_0 auftritt, welche auf das Schließen des Kanals $v = 1$ bei $J = 10 \rightarrow J = 11$ zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann man sagen, dass in Kooperation mit M. Čížek und J. Horáček detaillierte Ergebnisse für die stoßenergieabhängigen totalen AD-Wirkungsquerschnitte $\sigma_{\text{AD}}(E_{\text{rel}})$, für die partiellen Querschnitte $\sigma_{v,J}(E_{\text{rel}})$ und für die entsprechenden Elektronenenergiespektren der untersuchten Systeme $\text{H} + \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) bestimmt wurden. Die Resultate wurden in der gemeinsamen Arbeit [ČHTH01] veröffentlicht. Die berechneten totalen AD-Querschnitte stimmen gut mit experimentellen Daten von M. A. Huels und Mitarbeitern [HFC+94] überein. Diese gute Übereinstimmung gilt auch für den hier nicht weiter diskutierten Vergleich berechneter rotationssummierter Schwingungspopulationen P_v für HF und HCl mit experimentellen Daten, welche von S. R. Leone und Mitarbeitern [ZMS+80, SL83] in einem Flowing-Afterglow-Experiment durch

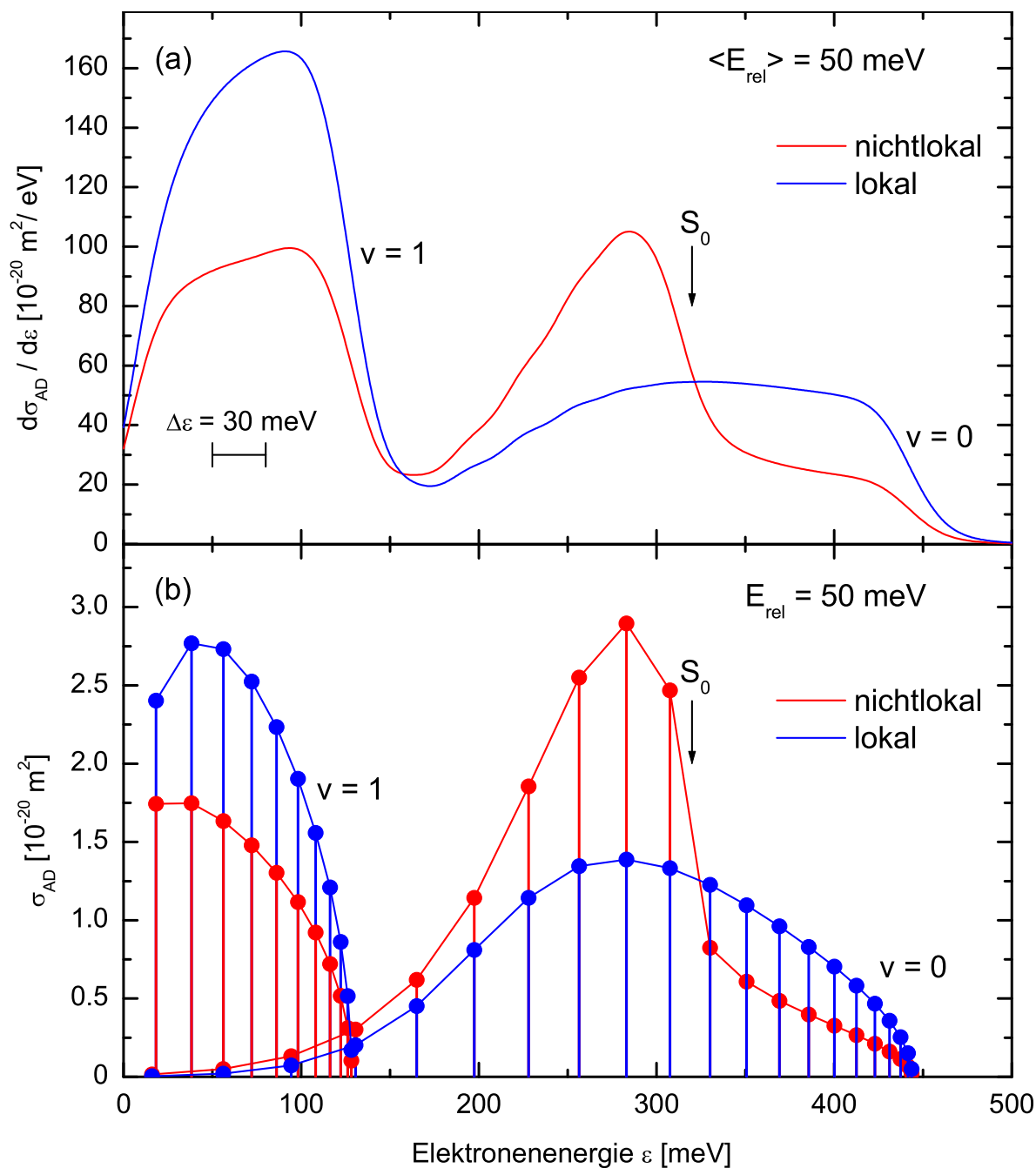


Abbildung 8.6: (a): Mittels der nichtlokalen Resonanz-Theorie (—) und in lokaler Näherung (—) berechnete Elektronenenergiespektren für das AD-Stoßsystem $Br^- + H$ unter Verwendung der in Abbildung C.2 gezeigten Stoßenergieverteilung mit der mittleren Stoßenergie von $\langle E_{rel} \rangle = 50$ meV. In den Rechnungen wurde eine Energieauflösung des Elektronenspektrometers von 30 meV berücksichtigt.
 (b): $\sigma_{v,J}$ für die diskrete Stoßenergie $E_{rel} = 50$ meV als Funktion der diskreten Elektronenenergie $\varepsilon_{v,J}$

Analyse der Infrarot-Strahlung aus den $HX(v)$ -Molekülen bestimmt wurden. Demgegenüber weichen die von M. A. Smith und S. R. Leone [SL83] bestimmten Besetzungen P_v für DF-Moleküle aus der Reaktion $D + F^- \rightarrow DF(v) + e^-$ erheblich von den theoretischen Ergebnissen in Richtung auf eine im Experiment niedrigere mittlere Schwingungsanregung ab, was man auf (bisher nicht verstandene) Schwingungsrelaxationseffekte im Experiment zurückführen kann.

Das wohl interessanteste Resultat der Rechnungen ist das Auftreten starker Kanalkopplungseffekte in den AD-Elektronenenergiespektren in Form von deutlichen Stufen: diese treten bei Elektronenenergien auf, welche für das Stoßsystem charakteristisch und darüberhinaus – was für die Möglichkeit einer experimentellen Beobachtung wesentlich ist – (fast) unabhängig von der Stoßenergie sind. Die unter der Annahme realistischer Stoßenergieverteilungen berechneten Elektronenenergiespektren zeigen in der Tat die klare Präsenz dieser Stufen. In Anbetracht der Tatsache, dass die für die Berechnung der AD-Wirkungsquerschnitte benutzte nichtlokale Resonanz-Theorie bei der Beschreibung der elastischen und inelastischen Elektronenstreuung für die HX-Moleküle ($X = \text{Cl, Br, I}$) [HD96, HDN97, ČHD99] sehr erfolgreich ist (Vergleich mit Daten von M. Allan und Mitarbeitern [AČHD00, ČHS⁺01]) und dass ferner die experimentellen totalen AD-Querschnitte sowie die AD-Schwingungspopulationen für HF und HCl durch diese Theorie gut beschrieben werden, darf man davon ausgehen, dass die von J. Horáček und Mitarbeitern benutzte nichtlokale Resonanz-Theorie insgesamt eine zuverlässige Beschreibung der AD-Prozesse einschließlich der AD-Elektronenenergiespektren liefert.

8.2 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

8.2.1 Ergebnisse der $H + \text{Cl}^-$ - Messungen

In Abbildung 8.7 ist das für den Prozess $\text{Cl}^- + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + e^-$ gemessene Elektronenenergiespektrum im Vergleich mit der im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechneten Energieverteilung dargestellt. Zur Berechnung des theoretischen Spektrums wurde die im Anhang in Abbildung C.3 dargestellte Stoßenergieverteilung verwendet, welche eine mittlere Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 51$ meV besitzt. Als Energieauflösung des Elektronenspektrometers wurden 60 meV benutzt (siehe Abschnitt 7.2). Das gemessene Spektrum zeigt deutlich alle im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie vorhergesagten Stufen. Zum einen sieht man die durch Einsetzen der Rotationsmannigfaltigkeiten hervorgerufenen Vibrationsstufen $v = 2, 1$ und 0 und zum anderen sind die vorhergesagten Strukturen S_0 und S_1 , welche in Abschnitt 8.1 ausführlich erklärt wurden, deutlich erkennbar. Die Übereinstimmung des gemessenen und des berechneten Spektrums ist für Elektronenenergien > 100 meV gut. Bei kleineren Elektronenenergien deutet das Experiment eine etwas höhere Elektronenausbeute an. Hier kann aber auch der größere Fehler bei der Bestimmung der Transmissionsfunktion des Elektronenenergieanalysators eine Rolle spielen. Der zu beobachtende Anstieg im gemessenen Elektronenenergiespektrum bei ca. 75 meV wird deshalb hier und im Folgenden nicht weiter diskutiert. Es kann also festgestellt werden, dass das Experiment bestätigt, dass eine nichtlokale Behandlung des AD-Prozesses $\text{Cl}^- + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + e^-$ notwendig ist und dass

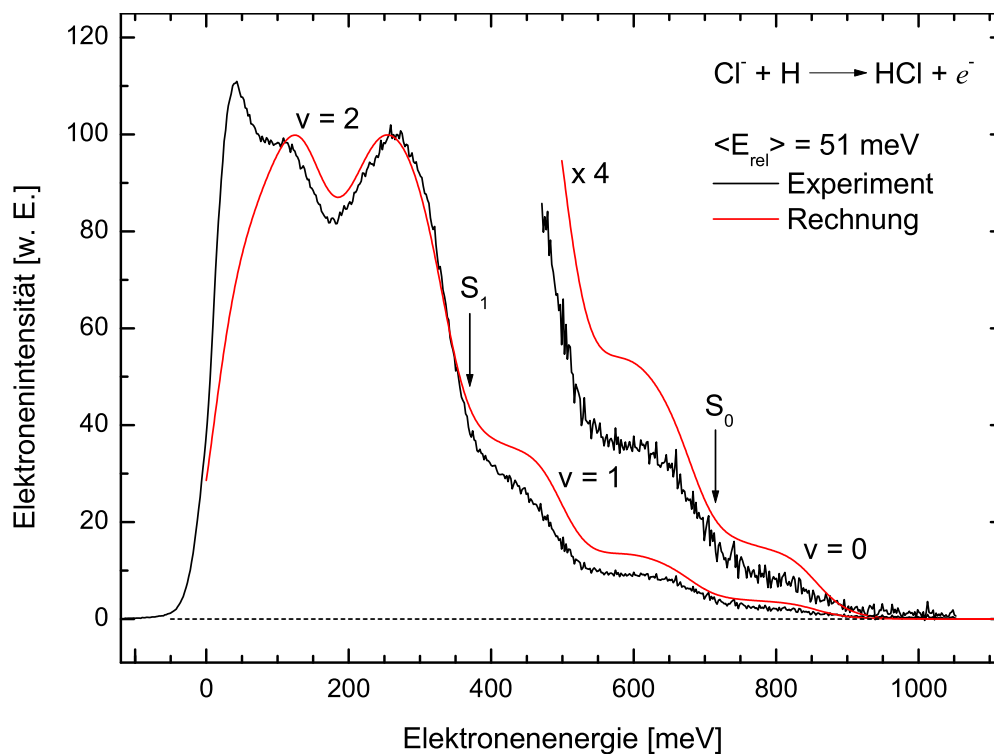


Abbildung 8.7: Vergleich von gemessenem (—) und mittels der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechnetem (—) Elektronenenergiespektrum für das AD-Stoßsystem $Cl^- + H$. Die Spektren wurden auf gleiche Höhe im Maximum bei der Elektronenenergie von ungefähr 250 meV normiert.

eine theoretische Behandlung des Systems im Rahmen der lokalen Näherung kein befriedigendes Ergebnis für die Elektronenenergiespektren liefert.

Eine weitere wichtige Vorhersage der nichtlokalen Theorie war es, dass die durch Einsetzen der Rotationsmannigfaltigkeiten erkläraren Vibrationsstufen sich bei zunehmender Stoßenergie in Richtung steigender Elektronenenergien verschieben, während sich auf der anderen Seite die Positionen der auf Kanalkopplung beruhenden Stufen bei Variation der Stoßenergie nicht verändern. Um dieses unterschiedliche Verhalten experimentell zu untersuchen, wurde in einem weiteren Experiment die nominelle Energie der negativen Ionen von 0.5 eV auf 4 eV erhöht. Dies entspricht einer Erhöhung der mittleren Stoßenergie $\langle E_{rel} \rangle$ von 51 meV auf 148 meV. Die sich ergebende Stoßenergieverteilung ist ebenfalls im Anhang in Abbildung C.3 dargestellt.

In Abbildung 8.8 ist der Vergleich der beiden experimentell bestimmten mit den beiden berechneten Elektronenenergiespektren dargestellt. Die beiden experimentellen Spektren wurden derart normiert, dass zum einen das Maximum bei der Elektronenenergie von ungefähr 250 meV im berechneten und im experimentellen $\langle E_{rel} \rangle = 51$ meV-Spektrum gleich hoch ist und dass zum anderen das Verhältnis der Flächeninhalte unter den Spektren bei den beiden Stoßenergien dem der Rechnung entspricht. Es ist erkennbar, dass das Einsetzen der mit S_1 markierten Stufe näherungsweise unabhängig von der Stoßenergie ist, während die Stufen für $v = 2$ und $v = 1$ gerade soweit zu

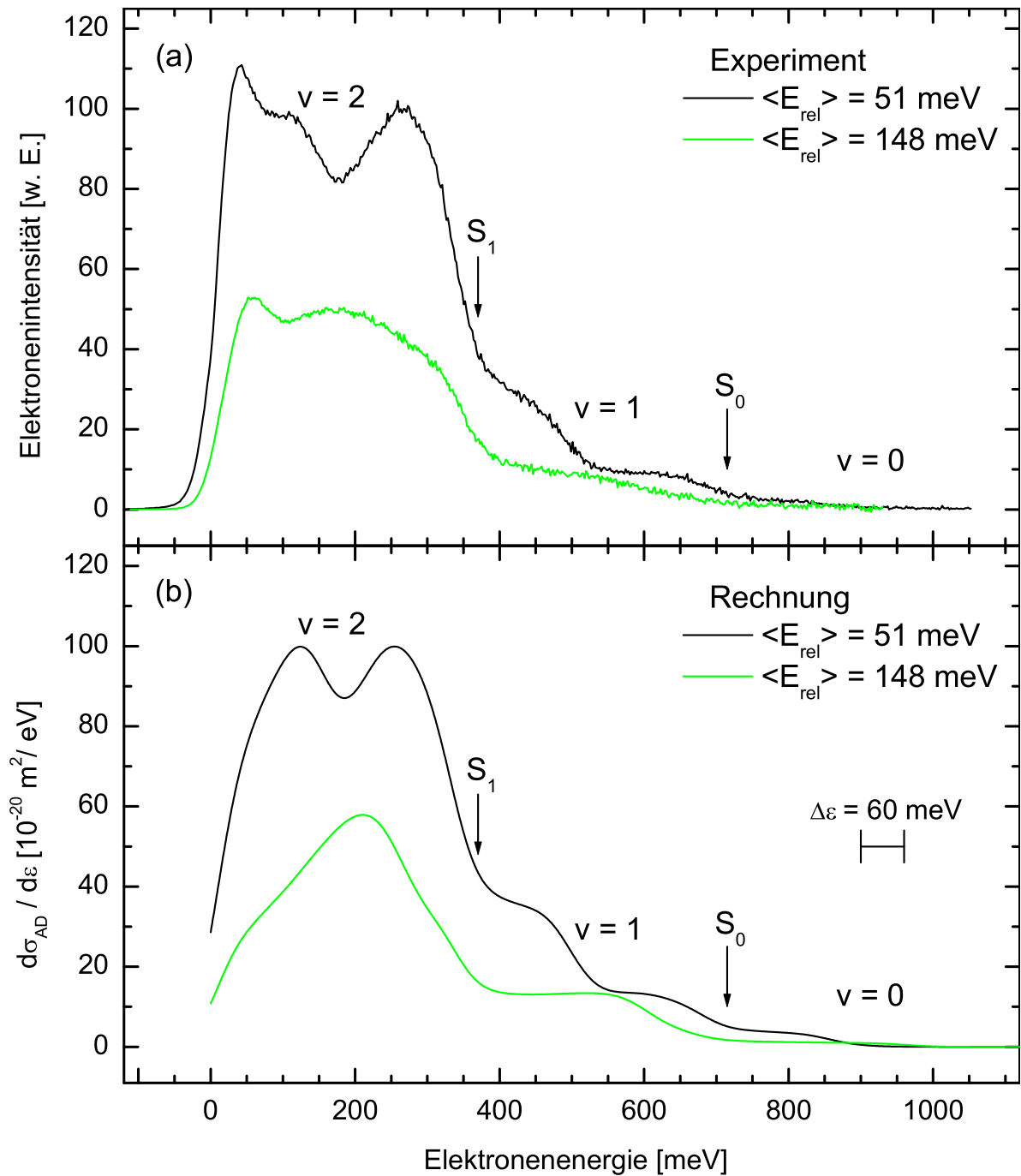


Abbildung 8.8: Vergleich (a) experimentell bestimmter und (b) mittels der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechneter Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Cl}^- + \text{H}$ bei zwei verschiedenen Stoßenergien (siehe Text für Details).

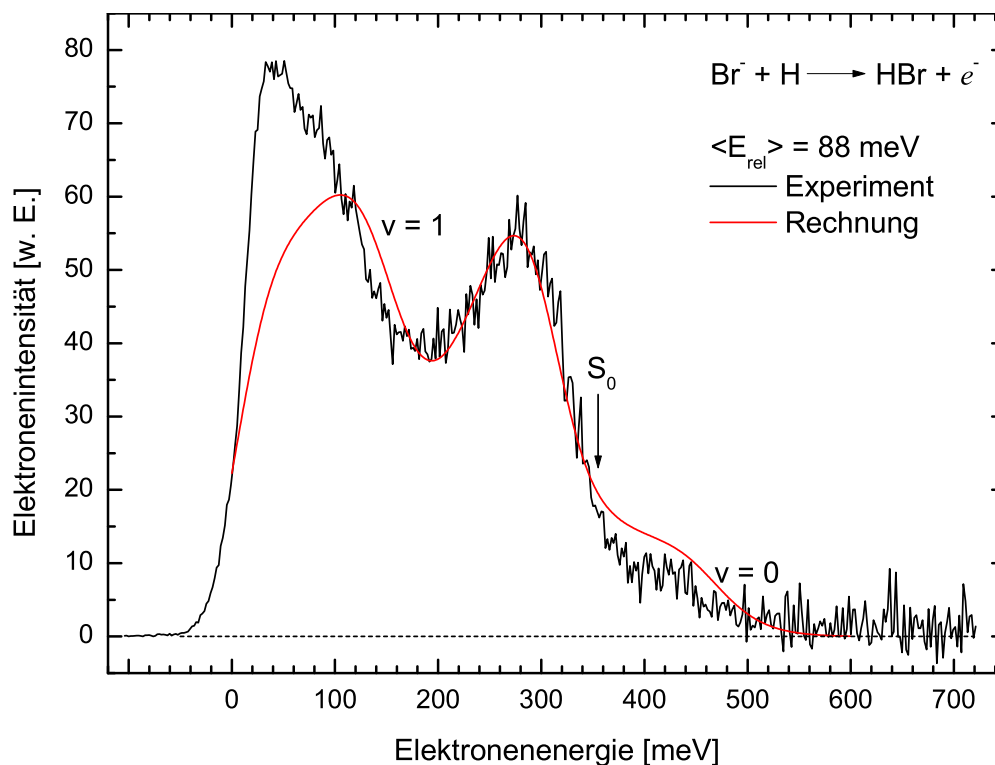


Abbildung 8.9: Vergleich von gemessenem (—) und mittels der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechnetem (—) Elektronenenergiespektrum für das AD-Stoßsystem $Br^- + H$. Die Spektren wurden auf gleiche Höhe im Maximum bei der Elektronenenergie von ungefähr 280 meV normiert.

höheren Energien verschoben sind, dass sie energetisch mit den Stufen S_1 und S_0 übereinstimmen. Diese Übereinstimmung ist zufällig und ein wenig unglücklich, jedoch bestätigt das Experiment die theoretisch vorhergesagten Effekte.

8.2.2 Ergebnisse der $H + Br^-$ - Messungen

In Abbildung 8.9 ist das für den Prozess $Br^- + H \rightarrow HBr + e^-$ gemessene Elektronenenergiespektrum im Vergleich mit dem im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechneten Spektrum (Stoßenergieverteilung siehe Abbildung C.4, Spektrometerauflösung 60 meV) dargestellt. Wieder kann man eine sehr gute Übereinstimmung feststellen. Das Experiment zeigt sowohl die Stufen für das Einsetzen der Rotationsmannigfaltigkeiten für $v = 1$ und $v = 0$ als auch die auf Kanalkopplung beruhende Stufe S_0 . Man kann auch für dieses System festhalten, dass eine theoretische Behandlung der Elektronenenergiespektren eine nichtlokale Betrachtung verlangt.

Auch für das System HBr wurde eine weitere Messung bei einer zweiten Stoßenergie durchgeführt. Neben der eben diskutierten Messung bei einer Ionenenergie von 4 eV wurde noch eine Messung mit einer Ionenenergie von 0.5 eV durchgeführt. Die beiden sich ergebenden Stoßener-

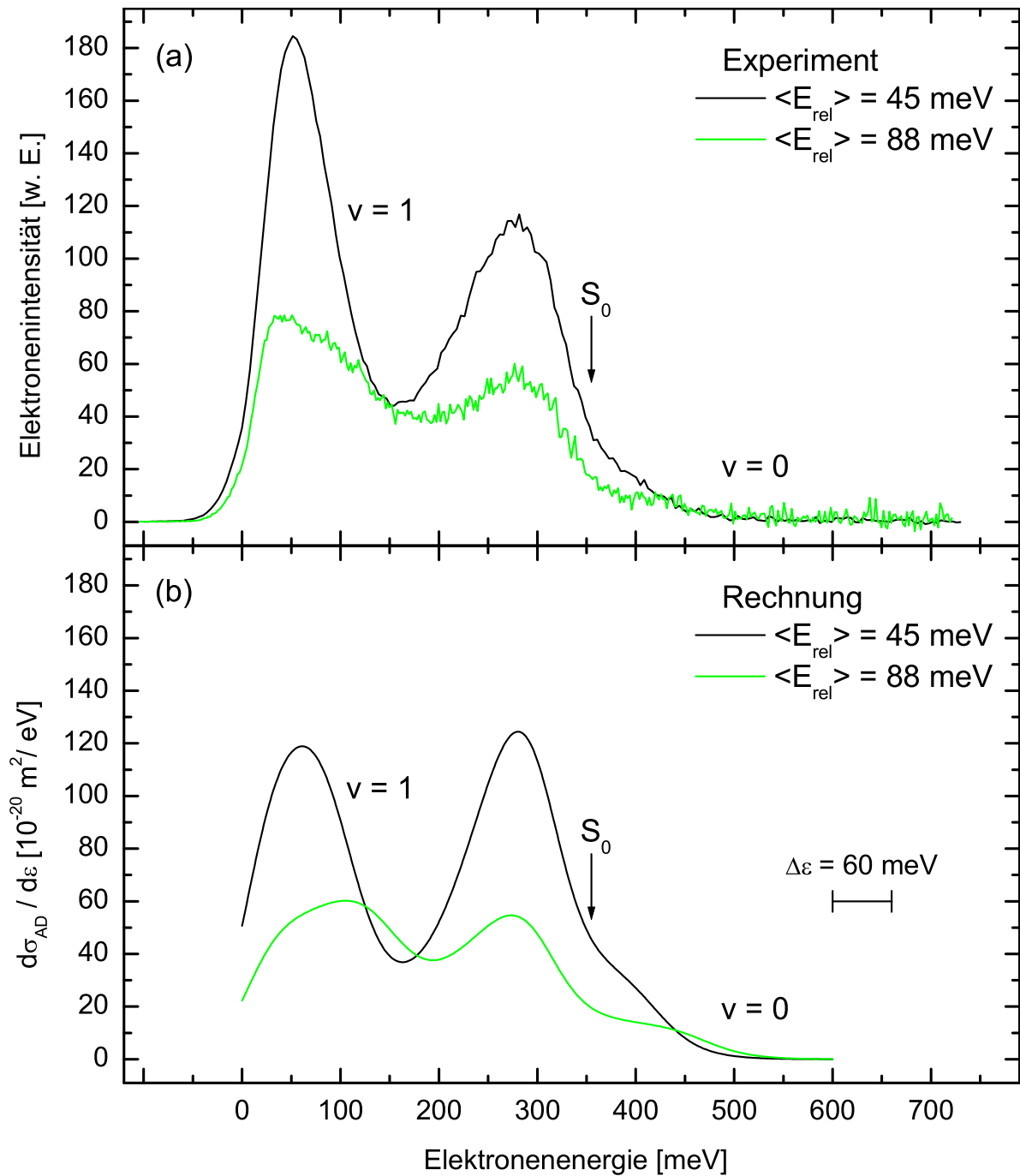


Abbildung 8.10: Vergleich (a) experimentell bestimmter und (b) mittels der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechneter Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Br}^- + \text{H}$ bei zwei verschiedenen Stoßenergien (siehe Text für Details).

gieverteilungen sind im Anhang in Abbildung C.4 dargestellt. Abbildung 8.10 zeigt den Vergleich der beiden Messungen mit den theoretischen Vorhersagen. Die beiden experimentellen Spektren wurden derart normiert, dass zum einen das Maximum bei der Elektronenenergie von ungefähr 280 meV im berechneten und im experimentellen $\langle E_{rel} \rangle = 88$ meV-Spektrum gleich hoch ist und dass zum anderen das Verhältnis der Flächeninhalte unter den Spektren bei den beiden Stoßenergien dem der Rechnung entspricht. Man kann erkennen, dass das Einsetzen der Stufe S_0 nicht mit der Stoßenergie variiert, während das Einsetzen der Stufe bei $v = 1$ mit steigender Stoßenergie zu etwas höheren Elektronenenergien verschoben wird (Verschieben des Minimums von ca. 150 meV nach 190 meV).

Eine genauere Untersuchung der Stoßsysteme $H + Cl^-$ und $H + Br^-$ hinsichtlich der Abhängigkeiten der Elektronenenergiespektren von der Stoßenergie, welche die hier präsentierten ersten Ergebnisse bestätigt, wurde zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt [ŽČHA03]. In dieser weiteren Arbeit wurden auch die Stoßsysteme $D + Cl^-$ und $D + Br^-$ theoretisch und experimentell untersucht. Auch für diese Systeme konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den mittels der nichtlokalen Resonanz-Theorie berechneten Elektronenenergiespektren und den gemessenen Spektren beobachtet werden. Der einzige systematische Unterschied zwischen Experiment und Theorie, welcher in allen untersuchten Stoßkomplexen für alle Stoßenergien auftritt, ist, dass die dem Einsetzen der Rotationsmannigfaltigkeit bei $J = 0$ zuzuordnenden Stufen in den Rechnungen immer etwas intensiver und steiler auftreten. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies auf unzutreffende experimentelle Annahmen zurückzuführen ist, welche den Rechnungen zugrunde liegen. Beispielsweise könnte die Stoßenergieverteilung breiter als angenommen sein, falls der atomare Wasserstoff in der Transportröhre nicht vollständig thermalisiert wird und/oder falls der angenommene Stoßwinkel von 90° nicht mehr zutrifft, da atomarer Wasserstoff ohne zu rekombinieren von metallischen Teilen im Bereich um das Reaktionsgebiet gestreut wird [ŽČHA03].

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein tieferes Verständnis elementarer Autoionisationsprozesse zu erlangen. Dabei wurden die Prozesse der Penning- und der assoziativen Ionisation sowie des assoziativen Detachments untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde, motiviert durch die für die Stoßkomplexe $\text{He}^*(1^3\text{S}) + \text{H}$ und $\text{Ne}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ gefundenen Winkelabhängigkeiten der experimentellen Elektronenenergiespektren, das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ für verschiedene Emissionswinkel elektronenspektrometrisch untersucht. Für diesen Stoßkomplex ist es charakteristisch, dass die Ionisation bei thermischen Stoßenergien energetisch nur aufgrund der hohen Protonenaffinität von Argon und nur unter Bildung eines Molekülions $\text{ArH}^+(v^+, J^+)$ möglich ist. Im Gegensatz zu den Systemen $\text{He}^*(1^3\text{S}) + \text{H}$ und $\text{Ne}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ kann dieser rein assoziativ ionisierende Stoßkomplex den ionischen Ausgangskanal nur über eine Vielzahl von Kurvenkreuzungen mit Rydbergzuständen erreichen. Bei den durchgeführten elektronenspektrometrischen Untersuchungen waren zwei Aspekte von besonderem Interesse: zum einen die Abhängigkeit der gemessenen Elektronenenergieverteilungen vom Feinstrukturzustand $^3\text{P}_2$ oder $^3\text{P}_0$ im Eingangskanal und zum anderen die Abhängigkeit der Elektronenenergiespektren von der Nachweisrichtung. Zur Präparation der metastabilen Ar^* -Atome im Eingangskanal wurde eine effiziente Zustandsselektion durch optisches Pumpen unter Verwendung eines geeigneten Diodenlasersystems durchgeführt. Weiterhin war es gegenüber früheren Messungen nötig, die Dichte des atomaren Wasserstoffs im Reaktionsgebiet zu erhöhen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde der Aufbau der Wasserstoff-Atomquelle grundlegend modifiziert. Es konnte so ein erhöhter Dissoziationsgrad bei stark verbesserter Langzeitstabilität erreicht werden. Um winkelabhängige Messungen durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein hochauflösendes Zylinder-Spektrometer zur Energieanalyse der im Stoßprozess emittierten Elektronen konstruiert, aufgebaut und erfolgreich getestet. Im Rahmen der Konstruktion waren umfangreiche Vorüberlegungen und Simulationen hinsichtlich einer optimalen Randfeldkorrektur notwendig. Die durchgeführten Testmessungen haben gezeigt, dass mit dem aufgebauten Elektronenspektrometer Energieauflösungen bis hinab zu $\Delta E_{\text{Spektr.}} \approx 6 \text{ meV}$ (FWHM) erreicht werden können. Durch den Einbau einer zusätzlichen VUV-Photonenquelle wurde es möglich, das Elektronenspektrometer bei jeder eingestellten Nachweisposition hinsichtlich der Energieauflösung und des

Transmissionsverhaltens *in situ* zu untersuchen und zu optimieren. Es wurden dann erstmals für drei verschiedene Nachweisrichtungen ($\theta = 20^\circ, 110^\circ, 180^\circ$) Elektronenenergiespektren des Prozesses $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H} \longrightarrow \text{ArH}^+(v^+, J^+) + e^-(\varepsilon)$ gemessen, wobei die Messungen bei einer der Nachweisrichtungen zustandsselektiert durchgeführt wurden. Die gemessenen Elektronenenergiespektren zeigen eine deutliche Variation der auftretenden Vibrationsstufen mit dem Nachweiswinkel. Die winkelabhängigen Veränderungen in den Elektronenenergiespektren lassen, wie schon in den Stoßkomplexen $\text{He}^*(^1,^3\text{S}) + \text{H}$ und $\text{Ne}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ beobachtet, darauf schließen, dass die interne Winkelverteilung der emittierten Elektronen im moleküleigenen Koordinatensystem mit dem Kernabstand R variiert. Eine genaue Analyse der Elektronenenergiespektren ist aufgrund der Tatsache, dass keine vollständigen *ab initio* Rechnungen für dieses System existieren, schwierig. Die auf der Basis lokaler komplexer Potentiale durchgeführten Modellrechnungen zum direkten Ionisationsmechanismus sind jedoch in der Lage, die Vibrationsstufen in den gemessenen Elektronenenergiespektren richtig zu beschreiben. Auch die beobachteten Winkeleffekte konnten unter der Annahme, dass das Elektron nur als s- oder p-Welle emittiert wird, mit Hilfe eines einfachen Modells qualitativ richtig reproduziert werden. Es bleibt Aufgabe der Theorie, eine umfassende Beschreibung des Stoßkomplexes $\text{Ar}^* + \text{H}$ zu finden und so vielleicht auch die im Experiment beobachteten Zwischenstufen zu erklären.

Der zweite Themenkomplex dieser Arbeit beschäftigte sich mit elektronenspektrometrischen Experimenten zu den Stoßkomplexen $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$. Bei diesen Stoßkomplexen kann bei thermischen Stoßenergien sowohl Penning- als auch assoziative Ionisation auftreten. Von zentralem Interesse war auch hier die Abhängigkeit der gemessenen Elektronenenergieverteilungen vom Feinstrukturzustand im Eingangskanal, wobei auch hier zur Zustandsselektion der metastabilen Argonatome das bereits angesprochene Diodenlasersystem zum Einsatz kam. Das Hg-Target wurde mittels eines widerstandsbeheizten Ofens erzeugt. Die Experimente wurden mit einem raumfest montierten Elektronenspektrometer unter einem festen Beobachtungswinkel (90° relativ zur Richtung des Metastabilenstrahls) durchgeführt. Es konnten erstmals zustandsselektive Elektronenenergiespektren der Stoßkomplexe $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$, $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ gemessen werden. Bei Kr-Atomen im $^3\text{P}_2$ -Zustand kommt es aufgrund der niedrigeren Anregungsenergie in thermischen Stößen ($E_{\text{rel}} \approx 80 \text{ meV}$) mit Hg-Atomen nicht zu Ionisationsprozessen. Das gemessene Spektrum für $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ wurden mit Modellrechnungen auf Basis lokaler komplexer Potentiale in der Näherung $\Delta J = 0$ verglichen und es konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Die Form des gemessenen Spektrums für $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ ist, abgesehen von einem etwas intensiveren AI-Anteil, ähnlich zu der des $^3\text{P}_2$ -Spektrums, jedoch zeigt sich am Fuß der Niederenergieflanke des Hauptpeaks eine Struktur, welche sich nur durch Kopplung an einen tieferen Autoionisationskanal erklären läßt. Eine vergleichbare Struktur haben H. Hotop und Mitarbeiter schon bei ihren Untersuchungen des $\text{Ne}(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ -Systems [HLZ81] beobachtet.

Das dritte Teilprojekt dieser Arbeit beschäftigte sich mit theoretischen (Kooperation mit der Karls-Universität Prag, Tschechische Republik) und experimentellen Untersuchungen (Kooperation mit der Universität Fribourg, Schweiz) zu den assoziativen Detachment-Prozessen $\text{Cl}^- + \text{H}$ und $\text{Br}^- + \text{H}$. Bei den zuerst durchgeführten theoretischen Untersuchungen lag der Schwerpunkt auf der Beantwortung der Frage, ob es in den Elektronenenergiespektren beobachtbare Strukturen geben

könnte, welche nur durch eine nichtlokale Theorie beschreibbar sind. Anhand der theoretischen Berechnungen von M. Čížek und unter der Annahme realistischer Parameter für ein Experiment, wurden Elektronenenergiespektren für die Prozesse $X^- + H \rightarrow XH + e^-(\varepsilon)$ ($X = \text{Cl}$ und Br) im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie sowie bei Verwendung einer lokalen Näherung berechnet. Die im Rahmen der nichtlokalen Resonanz-Theorie durchgeführten Rechnungen zeigten neben den durch das Einsetzen der zu einem Vibrationszustand gehörenden Rotationsmannigfaltigkeit erklärbaren Strukturen noch weitere, auf Kanalkopplungs-Effekten beruhende, charakteristische Strukturen. Da diese durch die in lokaler Näherung durchgeführten Rechnungen nicht vorhergesagt wurden, war es von großem Interesse, die Stoßkomplexe $\text{Cl}^- + \text{H}$ und $\text{Br}^- + \text{H}$ auch experimentell zu untersuchen. Die daraufhin in Kooperation mit M. Allan in Fribourg durchgeführten elektronenspektrometrischen Experimente konnten die von der nichtlokalen Resonanz-Theorie vorhergesagten Stufen klar nachweisen. Somit konnte gezeigt werden, dass für die untersuchten Stoßkomplexe eine theoretische Behandlung auf Basis einer lokalen Beschreibung nicht ausreichend ist.

Anhang A

Definition des Dissoziationsgrades α

In der Literatur werden drei verschiedene Definitionen des Dissoziationsgrades verwendet, wobei häufig nicht genau spezifiziert wird, welche Definition benutzt wurde. Bezeichnet man mit n_{H} die Teilchendichte der Wasserstoffatome und mit n_{H_2} die Teilchendichte der Wasserstoffmoleküle, so kann man zunächst den relativen Dissoziationsgrad α_{rel} definieren. Dieser ist definiert als das Dichte-Verhältnis von atomarem zu molekularem Wasserstoff

$$\alpha_{\text{rel}} = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}_2}}. \quad (\text{A.1})$$

Die Kenngröße zur Charakterisierung der Qualität einer Gasentladung ist der atomare Dissoziationsgrad. Er ist definiert als das Verhältnis der dissoziierten Moleküle zu der Zahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle und ist durch den Ausdruck

$$\alpha_{\text{A}} = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}} + 2 \cdot n_{\text{H}_2}} \quad (\text{A.2})$$

gegeben. Diese Definition berücksichtigt, dass die Gesamtzahl der Atome bei der Dissoziation erhalten bleibt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte α_{A} nicht direkt bestimmt werden, der Wert liegt typischerweise bei etwa 90 % [WS82, PK98]. Die Targetzusammensetzung im Reaktionsgebiet wird besser durch den Partikel-Dissoziationsgrad α_{P} beschrieben. Hier wird n_{H} relativ zur Gesamtzahl der Partikel betrachtet. Der Partikel-Dissoziationsgrad α_{P} ist durch

$$\alpha_{\text{P}} = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}} + n_{\text{H}_2}} \quad (\text{A.3})$$

gegeben. α_{P} wird hauptsächlich durch Rekombinationsprozesse außerhalb der eigentlichen Entladung bestimmt.

Abbildung A.1 veranschaulicht die Unterschiede der drei Definitionen. Auf der Abszisse ist der prozentuale Anteil der dissoziierten Moleküle aufgetragen und auf der Ordinate ist der Dissoziationsgrad α in % angegeben. Es erscheint sinnvoll, eine Definition zu wählen, in welcher der Dissoziationsgrad Werte zwischen 0 und 100 % annehmen kann. Deshalb ist die Verwendung von α_{rel} ungeeignet, da α_{rel} für einen hohen Anteil an dissoziierten Molekülen divergiert. Der atomare Dissoziationsgrad α_{A} und der Partikel-Dissoziationsgrad α_{P} unterscheiden sich derart, dass bei

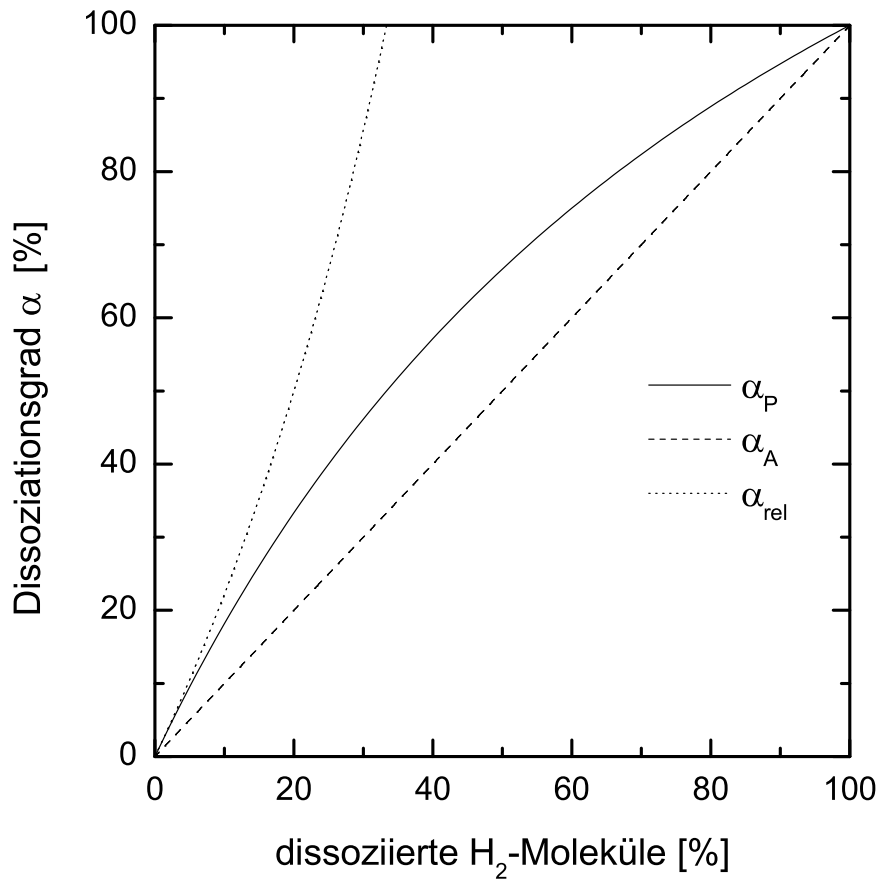


Abbildung A.1: Veranschaulichung verschiedener Definitionen des Dissoziationsgrades.

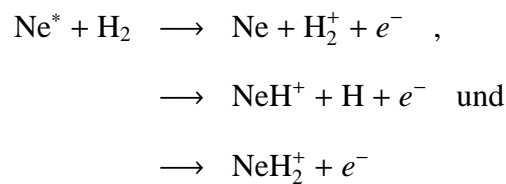
kleinen Dissoziationsgraden $\alpha_P \approx 2 \cdot \alpha_A$ und für hohe Dissoziationsgrade $(1 - \alpha_A) \approx 2 \cdot (1 - \alpha_P)$ gilt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, wenn möglich, die α_P -Definition verwendet.

Anhang B

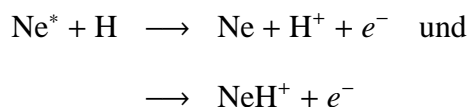
Bestimmung von Partikel-Dissoziationsgraden

B.1 Massenspektrometrische Untersuchungen

Das Testen der Wasserstoffquelle mit dem Ziel, geeignete Standard-Parameter für den optimalen Betrieb zu bestimmen, wurde am massenspektrometrischen Reaktionsraum durchgeführt. Abbildung B.1(a) zeigt ein Massenspektrum nach Ionisation von H₂-Molekülen, welche über die Wasserstoff-Atomquelle zugeführt wurden (Entladung aus), mit metastabilen Neonatomen. Die zu beobachtenden Massenpeaks kann man den in den Prozessen



entstehenden einfach positiv geladenen Ionen zuordnen [HN68, WCD⁺75]. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung B.1(b) das unter den selben Bedingungen aufgenommene Massenspektrum bei eingeschalteter Wasserstoff-Entladung. In dem sich ergebenden Spektrum sind zusätzlich noch die den Prozessen



zuzuordnenden H⁺-Ionen und NeH⁺-Ionen (deutlicher Anstieg der Zählrate) zu beobachten. Weiterhin tritt bei der Masse 20 amu ein Peak auf, welcher der Ionisation von HF-Molekülen zugeordnet werden kann, welche beim Betrieb der Wasserstoff-Entladung in der Quelle erzeugt werden. Zur Bestimmung des Partikel-Dissoziationsgrades eignet sich der H₂⁺- oder alternativ der ²⁰NeH₂⁺-Peak. Deren Veränderung beim Vergleich „Wasserstoff-Entladung an“ zu „Wasserstoff-Entladung

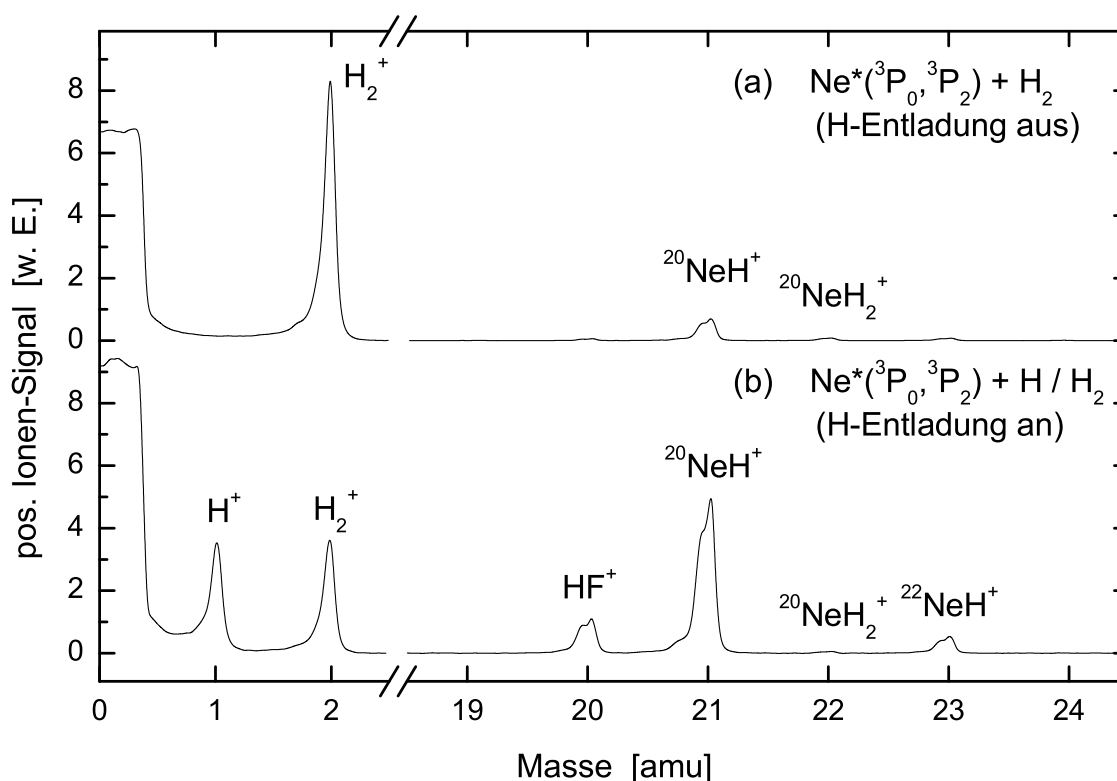


Abbildung B.1: Massenspektrum der positiven Ionen aus Stößen metastabiler Neonatome mit atomarem bzw. molekularem Wasserstoff.

aus“ ergibt jeweils gemäß der Formel

$$\alpha_{\text{P}}^{\text{Ionen}} = \frac{I_{\text{aus}} - I_{\text{an}}}{I_{\text{aus}} - \frac{I_{\text{an}}}{2}}, \quad (\text{B.1})$$

den Partikel-Dissoziationsgrad α_{P} , wobei I_{an} das Peakintegral bei eingeschalteter Entladung und I_{aus} das Peakintegral bei ausgeschalteter Entladung ist. Dabei setzt Gleichung (B.1) die Annahme voraus, dass jedes dissoziierte H₂-Molekül zwei H-Atome ergibt. Aus dem Beispielspektrum in Abbildung B.1, in welchem die Duran-Glas-Düse eingesetzt wurde, gewinnt man einen Partikel-Dissoziationsgrad von $\alpha_{\text{P}}^{\text{Ionen}} = 68 \pm 5 \%$ (Der aus dem H₂⁺-Peak und der aus dem NeH₂⁺-Peak bestimmte Dissoziationsgrad stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein; in den in Abschnitt 3.6 beschriebenen Analysen wurde jeweils nur der H₂⁺-Peak zur Auswertung herangezogen.). Zum Erreichen dieses hohen Dissoziationsgrades mußte jedoch der Wasserstoffdruck in der Entladung auf $2.6 \cdot 10^{-1}$ mbar reduziert werden. Mit diesem geringen Druck geht aber eine geringere Dichte an Wasserstoffatomen im Reaktionsraum einher. Dies wird anhand von Abbildung 3.15 deutlich. Abbildung 3.15 zeigt auch, dass die maximale Dichte an Wasserstoffatomen im Druckbereich von $5 - 7 \cdot 10^{-1}$ mbar in der Wasserstoffquelle erreicht wird. Der Partikel-Dissoziationsgrad beträgt dann (siehe Abbildung 3.16)

$$\alpha_{\text{P}}^{\text{Ionen}} = 50 \pm 5 \%$$

B.2 Elektronenspektrometrische Untersuchungen

Der Partikel-Dissoziationsgrad kann auch mit Mitteln der Elektronenspektrometrie bestimmt werden. Nach Testen und Optimieren der Wasserstoffquelle am Reaktionsraum II wurde die Quelle umgebaut und an den Reaktionsraum I angepasst. Hierzu musste als einzige Änderung die Wasserstoff-Transportröhre um ca. 15 cm verlängert werden.

In Abbildung B.2 ist das resultierende Elektronenenergiespektrum nach Anregung des H/H₂-Strahls mit den Neon-Resonanzlinien der VUV-Photonenquelle der Hauptkammer dargestellt. Im Energiebereich zwischen 0 und 1600 meV treten die der Photoionisation von H₂ zuzuordnenden Elektronenpeaks auf. Es werden auch die Elektronen der hohen H₂⁺-Schwingungsniveaus, wie etwa H₂⁺(*v* = 6) mit $\lambda = 73.59$ nm, die sehr nahe bei 0 eV liegen, nachgewiesen. Bei höheren Energien sind die beiden der Ionisation von atomarem Wasserstoff zuzuordnenden Elektronenpeaks zu erkennen. Im Energiebereich von 0 bis ca. 200 meV wird das echte Elektronensignal noch von einem Untergrundsignal überlagert. Dieses entsteht durch langsame Elektronen, welche an der Oberfläche der Austrittsöffnung der Wasserstoffquelle (siehe Abb. 3.18) durch Photoionisation entstehen und bei ungünstiger Winkel-Position des Elektronenspektrometers nachgewiesen werden. Für das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Dissoziationsgrades ist dieser Untergrund jedoch nicht störend und es wurde daher nicht versucht das Auftreten dieser Störung zu verhindern. Bei Messungen mit der Metastabilenquelle oder der VUV-Photonenlampe der Quellenkammer kommt es nicht zu einem solchen Untergrund.

Am anschaulichsten ist es zunächst den relativen Dissoziationsgrad α_{rel} zu bestimmen. Dieser ist gegeben durch

$$\alpha_{\text{rel}} = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{I_{\text{H}}}{I_{\text{H}_2, v=0}} \cdot \tau \cdot \frac{\sigma_{\text{H}_2, v=0}}{\sigma_{\text{H}}}, \quad (\text{B.2})$$

wobei I_{H} die experimentelle integrale Zählrate des dem atomaren Wasserstoffs zuzuordnenden Peaks bei 3250 meV ist und $I_{\text{H}_2, v=0}$ die integrale Zählrate des *v* = 0-Peaks des molekularen Wasserstoffs bei 1430 meV. τ ist die relative Transmission des Elektronenspektrometers II für die beiden Elektronenenergien und $\sigma_{\text{H}_2, v=0}$ bzw. σ_{H} sind die entsprechenden aus der Literatur bekannten Ionisationsquerschnitte. Die Wahl dieser Elektronenpeaks ist durch die Tatsache motiviert, dass beide Peaks nur durch die 73.59 nm Linie erzeugt werden und die Peaks im Elektronenspektrum klar von den benachbarten Peaks zu trennen sind. Es war also nicht nötig, die Einstellungen am Spektrometer hinsichtlich höchster Auflösung zu optimieren. Das Spektrometer wurde deshalb derart eingestellt, dass die relative Transmission bei den beiden verwendeten Elektronenenergien näherungsweise den Wert 1 hat. Dieser Transmissionsverlauf wurde mit Photoionisationsexperimenten an O₂ getestet und bestimmt. Für die 73.59 nm Linie gilt $\sigma_{\text{H}_2, v=0} = 0.95 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [FTA77] und $\sigma_{\text{H}} = 3.55 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [VFKY96] und man erhält für den relativen Dissoziationsgrad $\alpha_{\text{rel}} = 32 \%$. Der Partikel-Dissoziationsgrad α_{p} ist dann durch $\alpha_{\text{p}} = (1 + \alpha_{\text{rel}}^{-1})^{-1}$ gegeben. Berücksichtigt man noch eine Fehlerabschätzung, erhält man

$$\alpha_{\text{p}}^{\text{Elektr.}} = 24 \pm 5 \%$$

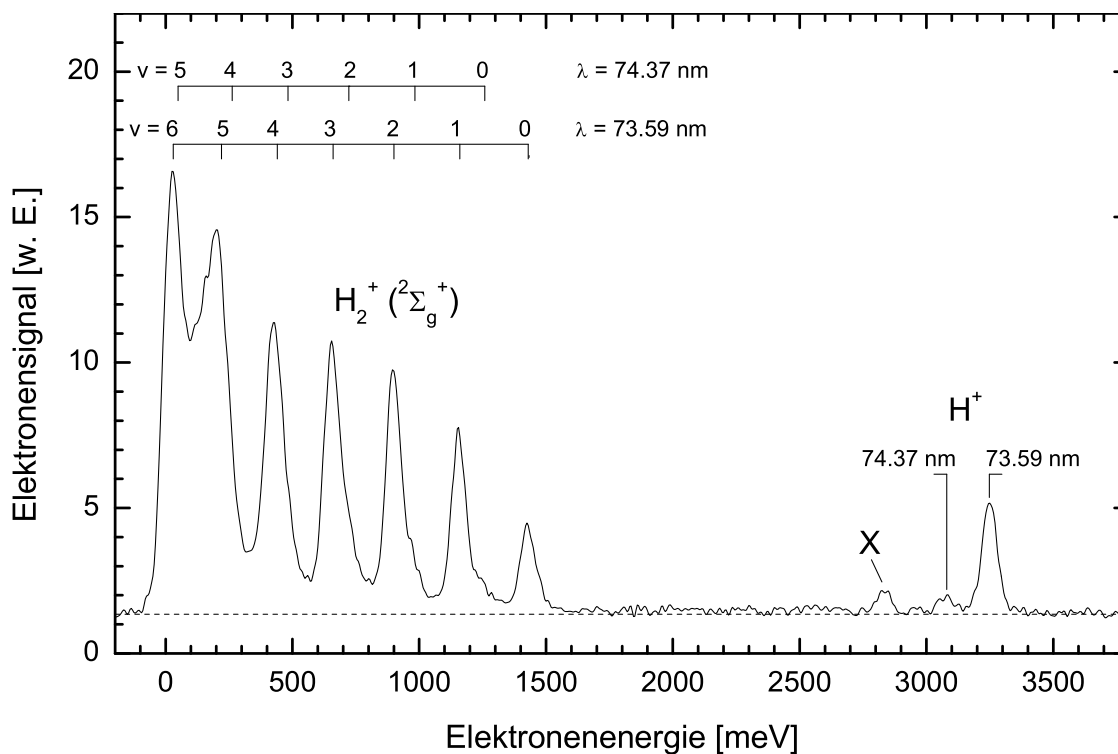


Abbildung B.2: Elektronenenergiespektrum nach Photoionisation von H/H₂ mit den Neon-Resonanzlinien ($\lambda = 73.59 \text{ nm}$ und $\lambda = 74.37 \text{ nm}$). Der mit X bezeichnete Peak kann der Ionisation von CO ($IP(\text{CO}) = 14.01 \text{ eV}$) mit der $\lambda = 73.59 \text{ nm}$ -Linie zugeordnet werden.

Dieser Wert ist um ca. einen Faktor 2 niedriger als der mittels Massenspektrometrie am Reaktionsraum II (bei gleichen Bedingungen in der Wasserstoff-Atomquelle) bestimmte Partikel-Dissoziationsgrad. Dies liegt wahrscheinlich in der verlängerten Wasserstoff-Transportröhre und der damit verbundenen verstärkten Rekombination von atomarem Wasserstoff auf dem Weg von der Entladung zum Reaktionsgebiet begründet.

Anhang C

Berechnung von Relativenergieverteilungen

Um die aus quantenmechanischen Rechnungen bestimmten energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\varepsilon, E_{\text{rel}})$ (siehe Kapitel 2 und 6) mit gemessenen Elektronenenergieverteilungen vergleichen zu können, muss man noch die Verteilung der Stoßenergien $f(E_{\text{rel}})$ (oft auch als Relativenergien bezeichnet) berücksichtigen. Die Energieabhängigkeit der Ratenkoeffizienten $\frac{dk}{d\varepsilon}(\varepsilon)$ läßt sich über die Beziehung

$$\frac{dk}{d\varepsilon}(\varepsilon) = \int \frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\varepsilon, E_{\text{rel}}) v_{\text{rel}}(E_{\text{rel}}) f(E_{\text{rel}}) dE_{\text{rel}} \quad (\text{C.1})$$

bestimmen. Die Relativgeschwindigkeit $v_{\text{rel}}(E_{\text{rel}})$ lässt sich vermöge der Beziehung $E_{\text{rel}} = \frac{1}{2} \mu v_{\text{rel}}^2$ bestimmen, wobei μ für die reduzierte Mass des Stoßsystems steht. Relativenergieverteilungen können, geeignete Annahmen vorausgesetzt, berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei die folgenden Fälle unterschieden:

Relativenergieverteilung im $X^- + H$ -Stoßsystem Für die in Kapitel 8 vorgestellten Rechnungen zu den $X^- + H$ -Stoßsystemen ($X = \text{Cl}$ oder Br) war es nötig, die Stoßenergieverteilung der Systeme zu berechnen. Wie bereits in Kapitel 3.6 angegeben, kann man die Geschwindigkeitsverteilung des Wasserstoffstrahls durch eine effusive Dichteverteilungsfunktion mit $T = 300 \text{ K}$ und $u = 0 \text{ m/s}$ gemäß Gleichung (3.3) berechnen. Die Energieverteilung des negativen Ionenstrahls kann als gaußförmig angenommen werden und ist in normierter Form durch den Ausdruck

$$F_{X^-}^E(E) = \left(\frac{4 \ln(2)}{\pi} \right)^{1/2} \cdot (\Delta E_{X^-}^0)^{-1} \cdot \exp \left(-4 \ln(2) \left(\frac{E - E_{X^-}^0}{\Delta E_{X^-}^0} \right)^2 \right) \quad (\text{C.2})$$

gegeben, wobei $E_{X^-}^0$ die mittlere kinetische Energie der Ionen und $\Delta E_{X^-}^0$ die Energiebreite der Ionenverteilung (FWHM) ist. Zuerst muss die Energieverteilung $F_{X^-}^E(E)$ mit Hilfe der Beziehung $F_{X^-}^v(v)dv = F_{X^-}^E(E)dE$ in eine Geschwindigkeitsverteilung $F_{X^-}^v(v)$ transformiert werden.

Stößt nun ein vermöge Gleichung (C.2) beschreibbarer negativer Ionenstrahl mit der Geschwindigkeitsverteilung $F_{X^-}^v(v_{X^-})$ mit einem Wasserstoffstrahl mit der Verteilung $F_H^v(v_H)$ unter dem Laborwinkel ϑ (Man beachte, dass ϑ als Parameter und nicht als Variable betrachtet wird.), kann

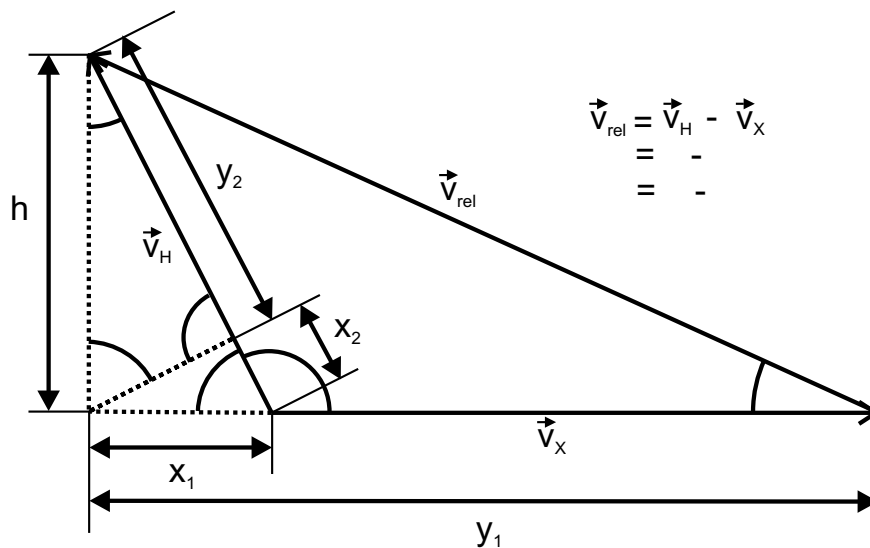


Abbildung C.1: Skizze zur Veranschaulichung der Herleitung für Ausdruck (C.16).

man die Formel zur Berechnung der Verteilung der Relativgeschwindigkeitsverteilung $F^v(v_{\text{rel}}, \vartheta)$ folgendermaßen herleiten (Die folgende Betrachtung gilt für $\pi/2 \leq \vartheta \leq \pi$. Man kann zeigen, dass eine analoge Betrachtung mit $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$ zum gleichen Ergebnis führt.):

Aus Abbildung C.1 ergibt sich

$$x_1 = v_H \cos(\pi - \vartheta) \quad \text{und} \quad (\text{C.3})$$

$$y_1 = v_{\text{rel}} \cos \alpha. \quad (\text{C.4})$$

Mit (C.3) und (C.4) folgt dann:

$$\begin{aligned} v_{X^-} &= y_1 - x_1 \\ &= v_{\text{rel}} \cos \alpha - v_H \cos(\pi - \vartheta) \\ &= v_{\text{rel}} \cos \alpha + v_H \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Aus der Zeichnung folgt weiter, dass gilt

$$x_2 = x_1 \cos(\pi - \vartheta), \quad (\text{C.6})$$

$$y_2 = h \sin(\pi - \vartheta), \quad (\text{C.7})$$

$$h = v_{\text{rel}} \sin \alpha. \quad (\text{C.8})$$

Mit (C.3), (C.6), (C.7) und (C.8) folgt für v_H :

$$\begin{aligned}
 v_H &= x_2 + y_2 \\
 &= x_1 \cos(\pi - \vartheta) + h \sin(\pi - \vartheta) \\
 &= x_1 \cos(\pi - \vartheta) + v_{\text{rel}} \sin \alpha \sin(\pi - \vartheta) \\
 &= v_H \cos^2(\pi - \vartheta) + v_{\text{rel}} \sin \alpha \sin(\pi - \vartheta) \\
 &= v_H \cos^2 \vartheta + v_{\text{rel}} \sin \alpha \sin \vartheta
 \end{aligned} \tag{C.9}$$

Multipliziert man auf der linken Seite von (C.9) mit $[\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta = 1]$, so gilt

$$(\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta) v_H = v_H \cos^2 \vartheta + v_{\text{rel}} \sin \alpha \sin \vartheta \tag{C.10}$$

und es folgt

$$v_H = v_H(v_{\text{rel}}, \alpha) = v_{\text{rel}} \frac{\sin \alpha}{\sin \vartheta}. \tag{C.11}$$

Einsetzen von (C.11) in (C.5) liefert:

$$v_{X^-} = v_{X^-}(v_{\text{rel}}, \alpha) = v_{\text{rel}} \cos \alpha + v_{\text{rel}} \sin \alpha \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \tag{C.12}$$

Nun betrachtet man die Koordinatentransformation $(v_{X^-}, v_H) \longrightarrow (v_{\text{rel}}, \alpha)$. Mit den Ausdrücken (C.11) und (C.12) hat die Jacobi-Determinante den Wert

$$\frac{\partial v_{X^-}}{\partial v_{\text{rel}}} \frac{\partial v_H}{\partial \alpha} = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_{X^-}}{\partial v_{\text{rel}}} & \frac{\partial v_{X^-}}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial v_H}{\partial v_{\text{rel}}} & \frac{\partial v_H}{\partial \alpha} \end{vmatrix} = \frac{v_{\text{rel}}}{\sin \vartheta}. \tag{C.13}$$

Für die Relativgeschwindigkeitsverteilung $F^v(v_{\text{rel}})$ gilt

$$\int_0^\infty F^v(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} = \int_0^\infty \int_0^\infty F_{X^-}^v(v_{X^-}) F_H^v(v_H) dv_{X^-} dv_H \tag{C.14}$$

und unter Berücksichtigung der Koordinatentransformation $(v_{X^-}, v_H) \longrightarrow (v_{\text{rel}}, \alpha)$ sowie (C.13) ergibt sich:

$$\int_0^\infty F^v(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} = \int_0^\infty \int_0^{\pi-\vartheta} \frac{v_{\text{rel}}}{\sin \vartheta} F_{X^-}^v(v_{X^-}(v_{\text{rel}}, \alpha)) F_H^v(v_H(v_{\text{rel}}, \alpha)) d\alpha dv_{\text{rel}} \tag{C.15}$$

Aus (C.15) ergibt sich dann für $F^v(v_{\text{rel}}) = F^v(v_{\text{rel}}, \vartheta)$ unter Verwendung von (C.11) und (C.12) der Ausdruck [ČHTH01]:

$$F^v(v_{\text{rel}}, \vartheta) = \int_0^{\pi-\vartheta} \frac{v_{\text{rel}}}{\sin \vartheta} F_{X^-}^v \left(v_{\text{rel}} \cdot \left(\frac{\sin \alpha}{\sin \vartheta} \cos \vartheta + \cos \alpha \right) \right) F_H^v \left(v_{\text{rel}} \frac{\sin \alpha}{\sin \vartheta} \right) d\alpha \tag{C.16}$$

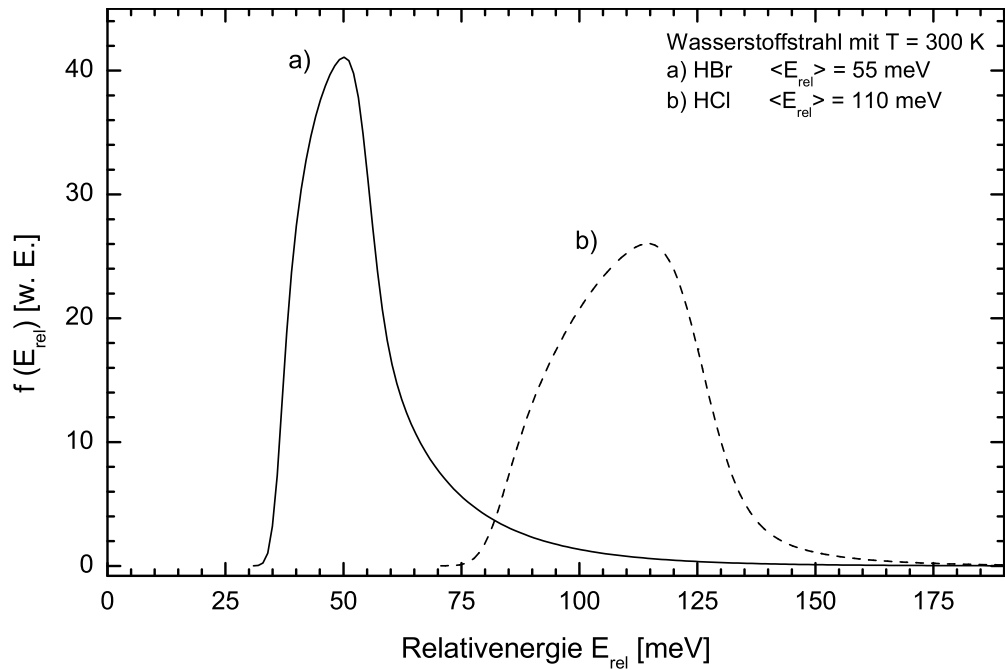


Abbildung C.2: Verteilung der Relativenergie in den Stoßsystemen $\text{Cl}^- + \text{H}$ und $\text{Br}^- + \text{H}$ für eine Ionenenergieverteilung mit $E_{\text{X}^-}^0 = 5\text{ eV}$ und $\Delta E_{\text{X}^-}^0 = 0.5\text{ eV}$ ($\vartheta_{\text{L}} = 60^\circ$, $\Delta\vartheta = 10^\circ$).

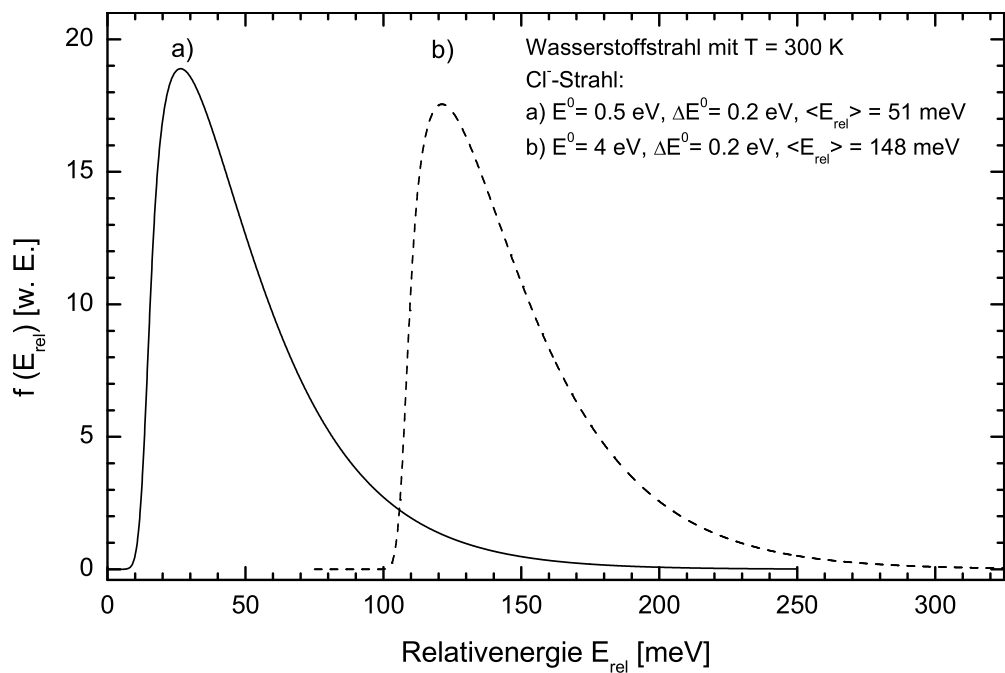


Abbildung C.3: Verteilung der Relativenergie im Stoßsystem $\text{Cl}^- + \text{H}$ für zwei verschiedene mittlere Ionenenergien ($\vartheta_{\text{L}} = 90^\circ$, $\Delta\vartheta = 10^\circ$).

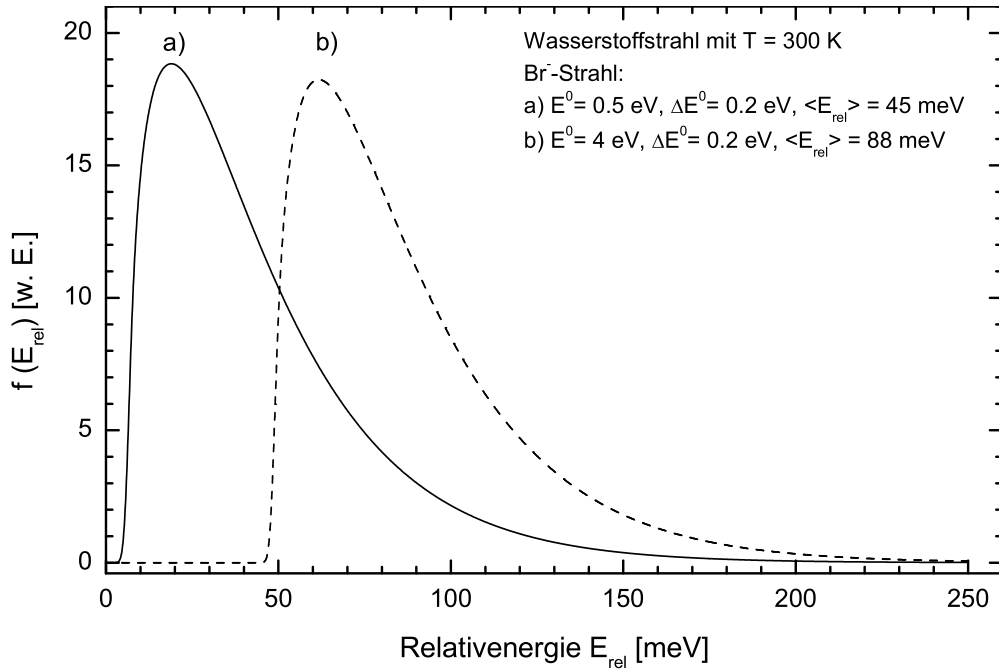


Abbildung C.4: Verteilung der Relativenergie im Stoßsystem $\text{Br}^- + \text{H}$ für zwei verschiedene mittlere Ionenenergien ($\vartheta_L = 90^\circ$, $\Delta\vartheta = 10^\circ$).

Berücksichtigt man nun die Tatsache, dass der Wasserstoffstrahl die Düse effusiv mit einer cos-artigen Intensitätsverteilung verlässt, ergibt sich für die Verteilung der relativen Geschwindigkeit

$$F_*^v(v_{\text{rel}}, \vartheta_L, \Delta\vartheta) = \frac{1}{\Omega} \int_0^{2\Delta\vartheta} F^v(v_{\text{rel}}, \vartheta_L - \Delta\vartheta + \varphi) \cos(\varphi - \Delta\vartheta) d\varphi, \quad (\text{C.17})$$

wobei nur Stoßwinkel ϑ im Bereich $\vartheta_L \pm \Delta\vartheta$ berücksichtigt werden. Der Faktor $\frac{1}{\Omega}$ ergibt sich aus der Normierungsbedingung $\Omega = \int_{-\Delta\vartheta}^{\Delta\vartheta} \cos(\varphi) d\varphi$.

Die Relativenergieverteilung ergibt sich dann aus der Beziehung:

$$F_*^E(E_{\text{rel}}, \vartheta_L, \Delta\vartheta) = \frac{F_*^v\left(\sqrt{\frac{2E_{\text{rel}}}{\mu}}, \vartheta_L, \Delta\vartheta\right)}{\mu \sqrt{\frac{2E_{\text{rel}}}{\mu}}} \equiv f(E_{\text{rel}}) \quad (\text{C.18})$$

Mit Gleichung (C.18) wurden die in den Abbildungen C.2, C.3 und C.4 gezeigten Stoß- bzw. Relativenergieverteilungen berechnet. Die in Abbildung C.2 dargestellten Verteilungen wurden zur Berechnung der in Abschnitt 8.1 beschriebenen Elektronenenergiespektren verwendet. Die verwendeten Werte für $E_{\text{X}^-}^0$ und $\Delta E_{\text{X}^-}^0$ entstammen einer auf den Experimenten von M. A. Huels und Mitarbeitern [HFC⁺94] basierenden Abschätzung und der Annahme, im Experiment einen günstigen Stoßwinkel von 60° realisieren zu können. In Abschnitt 8.2 werden gemessene Elektronenenergiespektren mit der Theorie verglichen. Dazu mussten die im Experiment verwendeten Stoßenergieverteilungen benutzt werden. Die sich ergebenden Stoßenergieverteilungen sind in den Abbildungen C.3 und C.4 dargestellt.

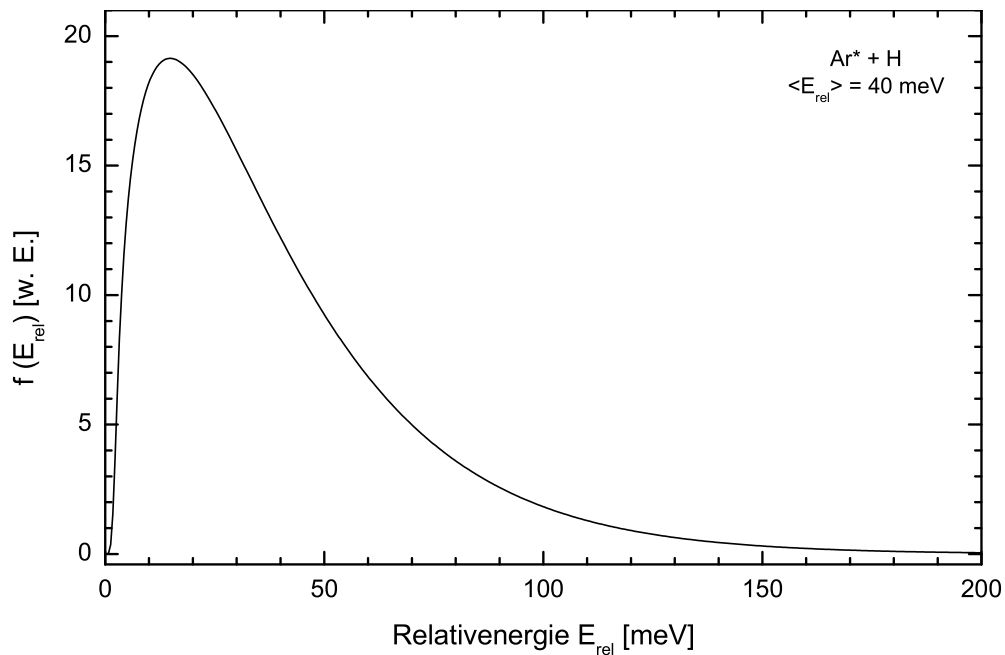


Abbildung C.5: Verteilung der Relativenergie im Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$. Es ergibt sich eine mittlere Relativenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40$ meV ($\vartheta_{\text{L}} = 90^\circ$, $\Delta\vartheta = 10^\circ$).

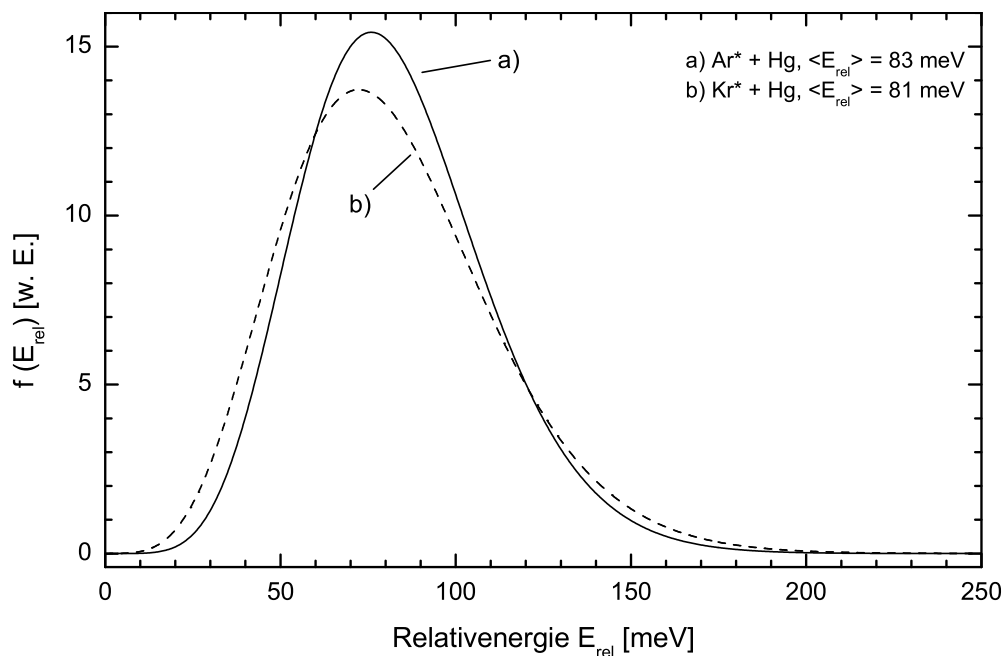


Abbildung C.6: Verteilung der Relativenergie in den Stoßsystemen $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ und $\text{Kr}^* + \text{Hg}$ für eine Temperatur des Quecksilberofens von $T = 380$ K und den in Tabelle 3.2 angegebenen Parametern zur Beschreibung der Metastabilenstrahlen ($\vartheta_{\text{L}} = 90^\circ$, $\Delta\vartheta = 10^\circ$).

Relativgeschwindigkeitsachsenverteilung im Ar* + H-Stoßsystem In Abbildung 4.6 ist die Verteilung der Relativgeschwindigkeitsachse für das Stoßsystem Ar* + H dargestellt. Zur Berechnung dieser Verteilung gilt, ausgehend von Gleichungen (C.14) und (C.15), der Zusammenhang

$$F(\alpha, \vartheta) = \int_0^\infty \frac{v_{\text{rel}}}{\sin \vartheta} F_{\text{Ar}^*}^v \left(v_{\text{rel}} \cdot \left(\frac{\sin \alpha}{\sin \vartheta} \cos \vartheta + \cos \alpha \right) \right) F_{\text{H}}^v \left(v_{\text{rel}} \frac{\sin \alpha}{\sin \vartheta} \right) dv_{\text{rel}}. \quad (\text{C.19})$$

Die Verteilung $F_{\text{Ar}^*}^v(v)$ ist über die in Gleichung (3.3) angegebene Beziehung bekannt und in Abbildung 3.4 dargestellt. Für den bei uns vorliegenden Fall gilt $\vartheta = 90^\circ$ und der Ausdruck (C.19) vereinfacht sich zu

$$F(\alpha, \vartheta = \frac{\pi}{2}) = \int_0^\infty v_{\text{rel}} \cdot F_{\text{Ar}^*}^v(v_{\text{rel}} \cdot \cos \alpha) \cdot F_{\text{H}}^v(v_{\text{rel}} \sin \alpha) dv_{\text{rel}}. \quad (\text{C.20})$$

Auf eine Berücksichtigung der cos-artigen Emissionscharakteristik der Wasserstoff-Düse wurde hier verzichtet.

Relativenergieverteilung für das Ar* + H-Stoßsystem Die Verteilung der Relativenergie für das Ar* + H-Stoßsystem kann mittels Gleichung (C.18) berechnet werden. Man muss dazu lediglich $F_{\text{X}^-}^v(v)$ durch $F_{\text{Ar}^*}^v(v)$ ersetzen (Parameter siehe Tabelle 3.2). Die sich bei der vorliegenden Geometrie ($\vartheta_{\text{L}} = 90^\circ$, $\Delta\vartheta = 10^\circ$) ergebende Relativenergieverteilung ist in Abbildung C.5 dargestellt.

Relativenergieverteilung für das Ar* + Hg- und das Kr* + Hg-Stoßsystem Die Verteilungen der Relativenergie für das Ar* + Hg- und das Kr* + Hg-Stoßsystem können ebenfalls mittels Gleichung (C.18) berechnet werden. Man muss dazu lediglich $F_{\text{X}^-}^v(v)$ durch $F_{\text{Ar}^*}^v(v)$ bzw. $F_{\text{Kr}^*}^v(v)$ und $F_{\text{H}}^v(v)$ durch $F_{\text{Hg}}^v(v)$ (Parameter siehe Tabelle 3.2 und Abschnitt 3.4) ersetzen. Die sich so ergebenden Relativenergieverteilungen sind in Abbildung C.6 dargestellt.

Anhang D

Zur Bestimmung der zustandsselektierten Ar* + Hg Elektronenenergiespektren

In Abbildung D.1 sind die Energieverteilungen der im Prozess $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow (\text{ArH})^+ + e^-$ emittierten Elektronen dargestellt (Rohdaten). Abbildung D.1(a) zeigt zunächst das gemischte $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ -Spektrum. In Abbildung D.1(b) und (c) sind dann die gemessenen Spektren bei selektiver Entvölkerung der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ - bzw. der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Komponente dargestellt. In Abbildung 5.2(a) und (b) sind die identischen Datensätze dargestellt wie in Abbildung D.1(a) und (b).

Wie in Abschnitt 5.1 bereits angesprochen, kann das in Abbildung D.1(b) gezeigte Spektrum aufgrund des Flussverhältnisses der Metastabilen von $j_2/j_0 = 6.8(3)$ (siehe Tabelle 3.1) und einer anzunehmenden hohen Quencheffizienz als ein reines $^3\text{P}_2$ -Spektrum angesehen werden. Bei einer Quencheffizienz von 85% würde man, unter Annahme gleicher Ionisationsquerschnitte für beide metastabilen Komponenten, beispielsweise nur noch einen relativen Beitrag der $^3\text{P}_0$ -Komponente zum Elektronenspektrum von 2% erwarten. Die in Abbildung D.1(b) schwach zu erkennende „Schulter“ bei ungefähr 1260 meV kann nicht durch eine noch im Atomstrahl vorhandene $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Komponente erklärt werden, da deren Beitrag zu einem etwas schmäleren Peak bei etwas höheren Elektronenenergien führen würde.

In Abbildung D.1(c) kann man erkennen, dass im selektierten $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Strahl noch eine geringe $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Komponente vorhanden ist. Subtrahiert man von dem gemessenen Spektrum (c) einen geeignet skalierten Beitrag des $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2)$ -Spektrums (b), so ergibt sich das in Abbildung 5.2(c) gezeigte Elektronenenergiespektrum, welches nur noch der $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0)$ -Komponente zuzuordnen ist. Aus dem Skalierungsfaktor kann man auf eine Quencheffizienz von 85% schließen.

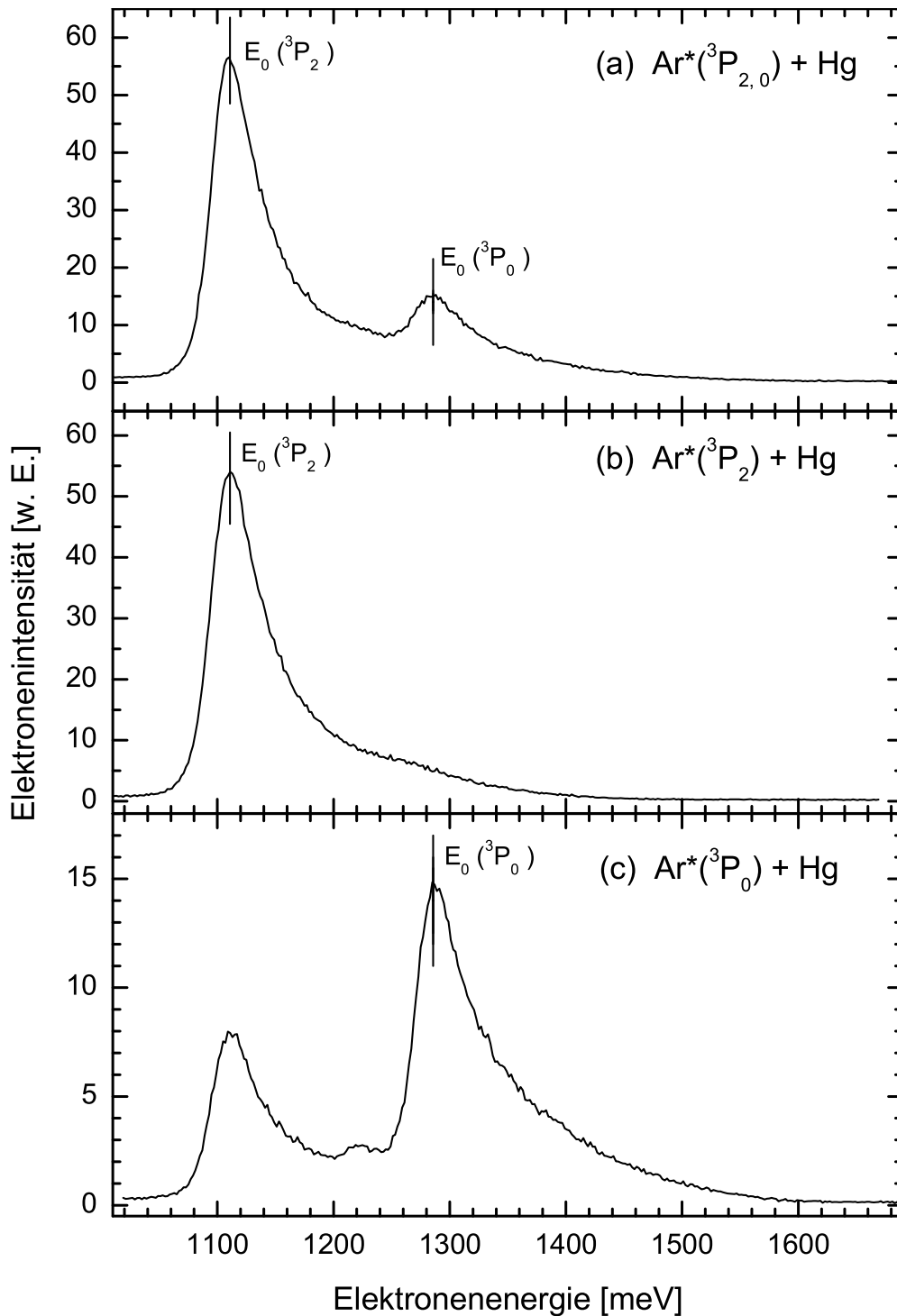


Abbildung D.1: Energieverteilung der in der Reaktion $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ emittierten Elektronen (Rohdaten): (a) keine Zustandsselektion; (b) der $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_0)$ -Zustand wurde selektiv entvölkert; (c) der $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_2)$ -Zustand wurde selektiv entvölkert.

Anhang E

Weitere Charakterisierung des Zylinder-Spektrometers

E.1 Bestimmung der relativen Transmission des Elektronenspektrometers

Um in der Lage zu sein, die mit dem neu aufgebauten Elektronenspektrometer gemessenen relativen Intensitäten in den Elektronenenergiespektren richtig anzugeben, ist es nötig die relative Transmission des Spektrometers, bestehend aus dem Zylinder-Kondensator und der vorgeschalteten Elektronenlinse, bei den verschiedenen Elektronenenergien zu kennen. Da in dieser Arbeit keine absoluten Wirkungsquerschnitte angegeben werden, ist die Kenntnis der relativen Transmission ausreichend. Es ist nötig die relative Transmission für verschiedene Winkelstellungen des Spektrometers im Reaktionsraum neu zu bestimmen. Dies liegt vor allem an der Abhängigkeit des Transmissionsverhaltens von den Potentialeinstellungen der Eintrittsoptik. In der vorliegenden Arbeit wurde die Transmissionsbestimmung anhand des Testsystems $h\nu(74.37 \text{ nm}, 73.59 \text{ nm}) + \text{H}_2$ unter Verwendung von Photonenquelle II bestimmt. Für dieses System sind die relativen Intensitäten der Schwingungsbanden aus der Literatur hinreichend genau bekannt [Ruf71, FTA77]. Der prinzipiell von der Elektronenenergie abhängige Anisotropie-Faktor β ist in diesem System für die betrachteten Energien näherungsweise konstant und hat einen Wert von etwa 2 [Ruf71]. Das bedeutet, dass die Winkelverteilung für alle Energien eine $\sin^2 \theta$ -artige Emissionscharakteristik besitzt. Der Fehler, welcher bei der Annahme eines konstanten Werts für β gemacht wird, kann im Vergleich zum Gesamtfehler bei der Bestimmung des winkelabhängigen relativen Transmissionsverlaufes vernachlässigt werden.

Abbildung E.1 zeigt ein gemessenes Beispielspektrum. Durch Vergleich der gemessenen relativen Intensitäten mit den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen von M. R. Flannery und Mitarbeitern [FTA77] kann die relative Transmission des Elektronenspektrometers bestimmt werden. Es ergibt sich das in Abbildung E.2 gezeigte Transmissionsverhalten für die Winkelpositionen

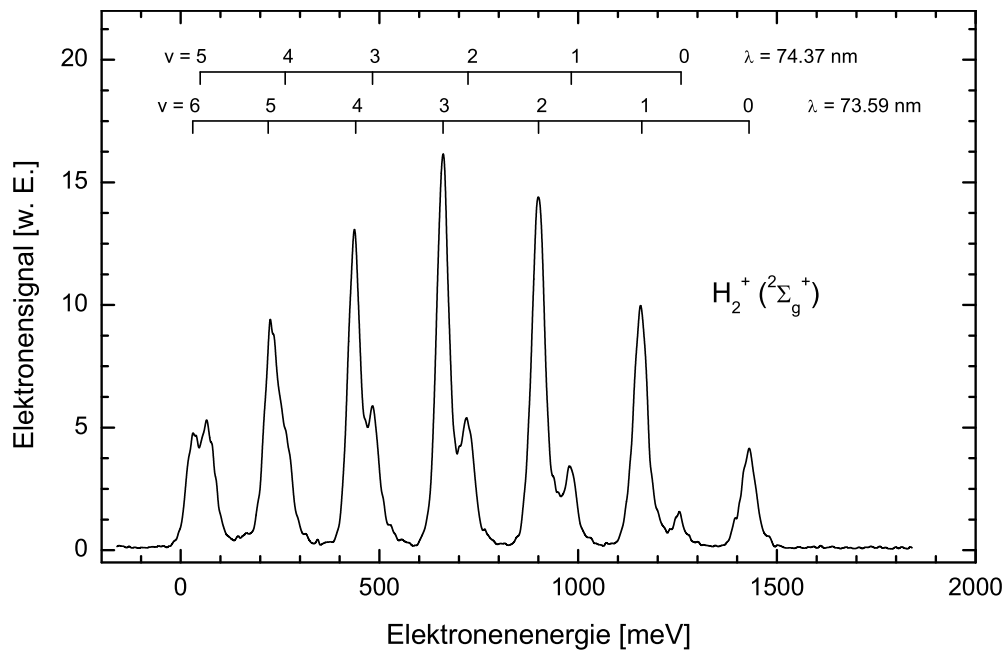


Abbildung E.1: Elektronenenergiespektrum der Photoionisation von H_2 mit den Neon-Resonanzlinien ($\lambda = 73.59 \text{ nm}$ und $\lambda = 74.37 \text{ nm}$). Dieses System eignet sich zur Bestimmung des relativen Transmissionsverhaltens des Zylinder-Spektrometers bei verschiedenen Elektronenenergien (hier: $\theta = 180^\circ$).

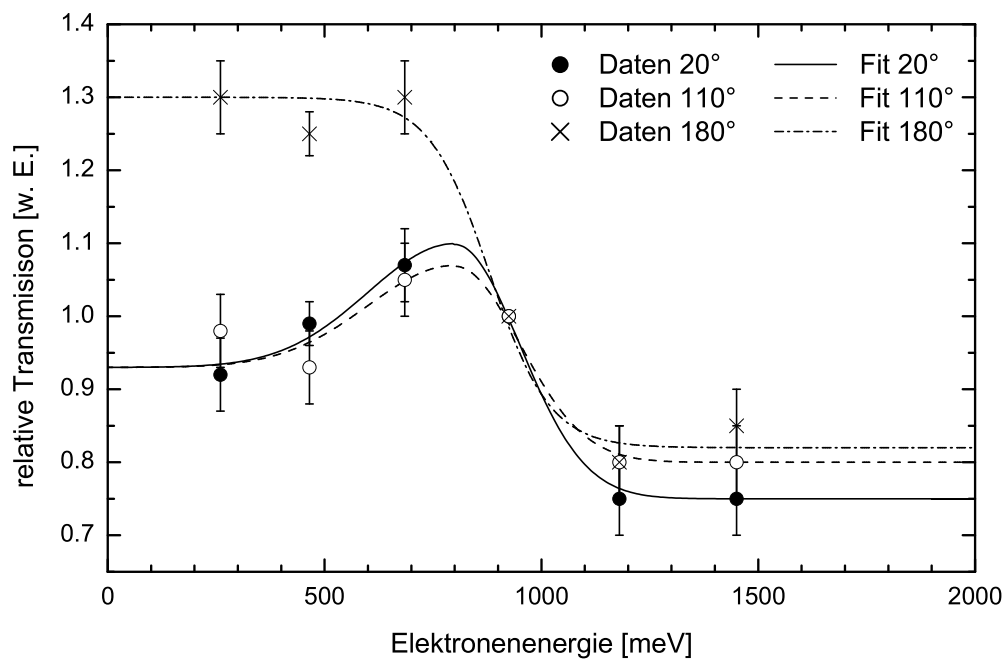


Abbildung E.2: Relativer Transmissionsverlauf des Zylinder-Spektrometers für verschiedenen Winkelpositionen im Reaktionsraum. Die Angabe der Winkel ist über das Schwerpunktsystem des $\text{Ar}^+ + \text{H}$ -Stoßsystems definiert.

20°, 110° und 180°. Die Angabe der drei Winkel ist über das Schwerpunktsystem des $\text{Ar}^* + \text{H}$ -Stoßsystems definiert (siehe Abbildung 4.5). Messungen zum Transmissionsverhalten für einen Winkel wurden jeweils vor und nach den Messungen durchgeführt und verglichen, um sicherzustellen, dass sich das Transmissionsverhalten nicht geändert hat. Es zeigt sich, dass das einmal bestimmte Transmissionsverhalten für eine Winkelstellung und einen Satz von Elektronenlinsen-Potentialen im Rahmen der angegebenen Fehler konstant ist. Lediglich bei den Elektronenenergien unterhalb von 150 meV verändert sich das Transmissionsverhalten mit der Zeit. Dies liegt vor allem an mit der Zeit variierenden Kontaktpotentialen im Reaktionsraum bei Betrieb der Wasserstoffquelle. Es sei noch einmal erwähnt, dass es durch den Einbau von Photonenquelle II (siehe Abschnitt 3.3.1) möglich wurde, die Transmissionsbestimmung *in situ* bei Betrieb der Wasserstoffquelle und der damit verbundenen Kontaktpotentiale zu bestimmen. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber der vor Beginn dieser Arbeit vorhandenen Anordnung.

Alle in Kapitel 4 präsentierten Elektronenenergiespektren sind hinsichtlich des Transmissionsverhaltens mittels der in Abbildung E.2 dargestellten Verläufe korrigiert. Bei Elektronenenergien über 150 meV kann die relative Transmission mit einer Genauigkeit von 10–20 % angegeben werden. Bei niedrigeren Elektronenenergien ist die Transmissionsbestimmung weniger verlässlich und ein Fehler von bis zu 100 % ist nicht ausgeschlossen.

E.2 Untergrund in den $\text{Ar}^* + \text{H}$ -Messungen

Neben der Bestimmung der relativen Transmission ist es in den $\text{Ar}^* + \text{H}$ -Messungen zusätzlich notwendig, den winkelabhängigen Signaluntergrund als Funktion der Energie der emittierten Elektronen zu bestimmen. In Abbildung E.3 ist das Vorgehen exemplarisch für die Winkelposition $\theta = 20^\circ$ dargestellt. Für die anderen Winkelstellungen des Elektronenspektrometers ist die Vorgehensweise analog. Spektrum [S1] zeigt zunächst das gemessene $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ -Spektrum. Die Messzeit pro Kanal betrug 1750 s. Als Gesamtmessdauer ergeben sich damit 219 Stunden. Während des Betriebs der Wasserstoff-Atomquelle strömt auch ein nicht zu vernachlässigender Beitrag an nicht dissoziiertem molekularem Wasserstoff in das Reaktionsgebiet, welcher zu einem störenden Untergrund führt. Die mit [S2] bezeichnete Messung, welche bei abgeschalteter Wasserstoff-Atomquelle durchgeführt wurde, zeigt diesen Untergrund ([S3]: Fit an die Messung). Es ergibt sich ein zu kleinen Elektronenenergien hin leicht ansteigender Verlauf. Neben diesem Untergrund aus dem Prozess $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}_2$ tritt bei der Messung noch ein nicht von der Elektronenenergie abhängiger Beitrag von 0.2 counts/s auf. Dieser Untergrund tritt immer auf, sobald die Mikrowellenentladung gezündet ist. Er ist jedoch nach der Einbrennphase für einen Zündvorgang zeitlich konstant. Für verschiedene Zündvorgänge kann dieser Beitrag Werte zwischen 0.1 counts/s und 0.5 counts/s annehmen. Das untergrundsbereinigte $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$ -Spektrum [S4] ergibt sich dann aus dem gemessenen Spektrum [S1] abzüglich eines konstanten Untergrunds von 0.2 counts/s und des abgeschätzten Beitrags des bei gezündeter Wasserstoff-Entladung noch auftretenden, durch den Prozess $\text{Ar}^* + \text{H}_2$ verursachten, energieabhängigen Untergrunds [S3].

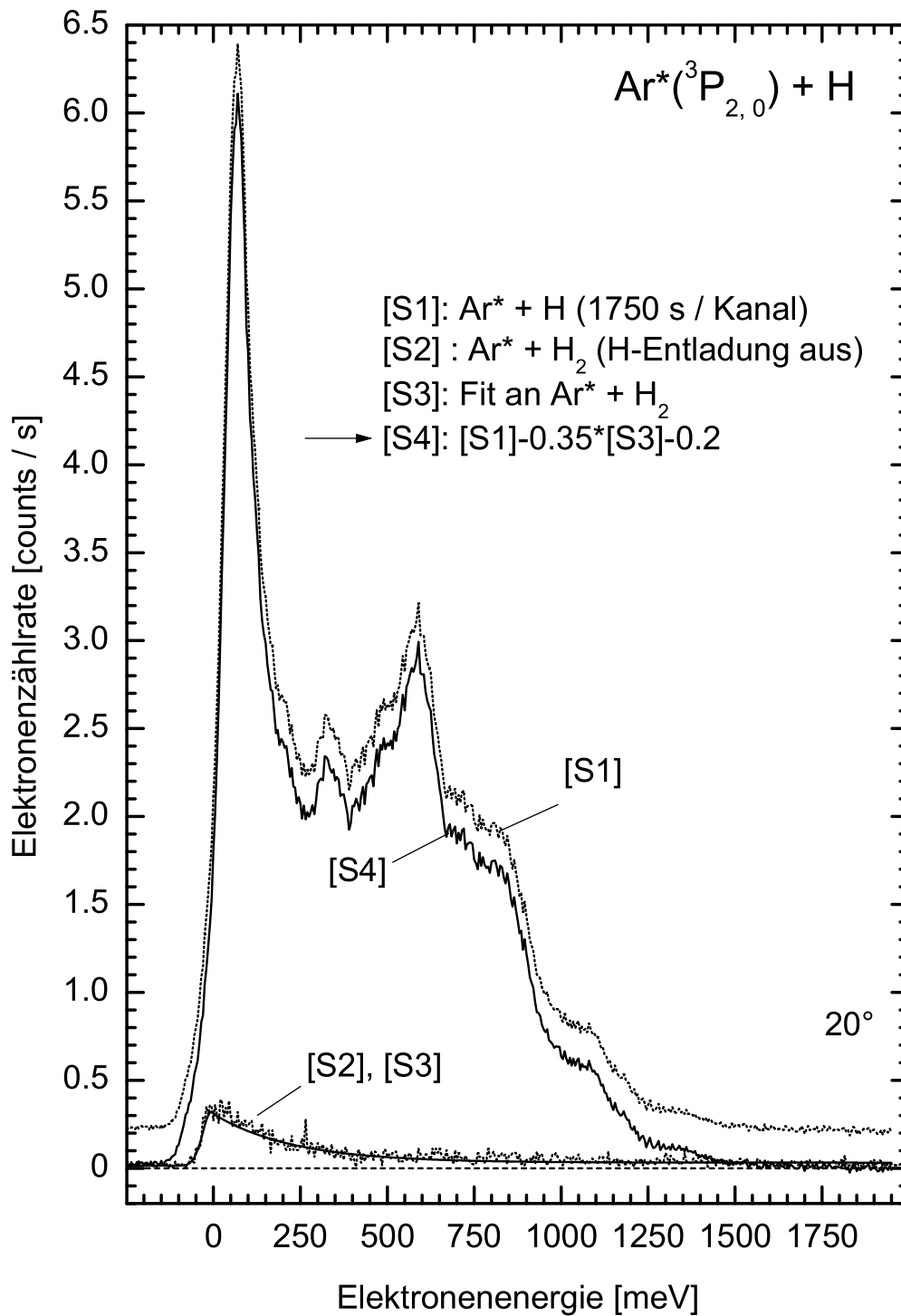


Abbildung E.3: Bestimmung des untergrundbereinigten $\text{Ar}^* + \text{H}$ -Spektrums für die Winkelposition $\theta = 20^\circ$. Neben dem Beitrag des nicht dissoziierten molekularen Wasserstoffs ($\text{Ar}^* + \text{H}_2$) muss noch ein energieunabhängiger Beitrag von 0.2 counts/s berücksichtigt werden. Die dargestellten Spektren sind noch nicht hinsichtlich der relativen Transmission korrigiert.

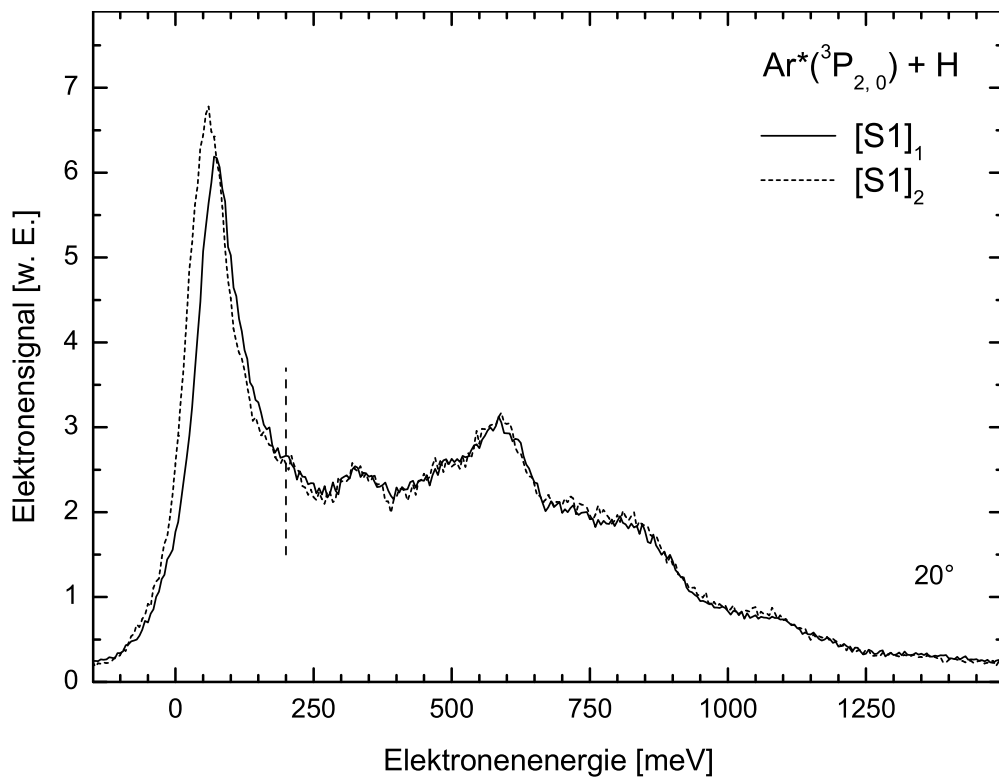


Abbildung E.4: Verhalten des $\text{Ar}^* + \text{H}$ -Spektrums [S1] (siehe Abbildung E.3) bei kleinen Elektronenenergien: Spektrum [S1]₁ zeigt die Summe der Einzelspektren der ersten Hälfte der Messung und Spektrum [S1]₂ die Summe der zweiten Hälfte. Die Messzeit pro Kanal betrug jeweils 875 s.

Die beim Betrieb der Wasserstoff-Atomquelle auftretenden Kontaktpotentiale im Reaktionsraum führen zu einer zeitlichen Veränderung der Elektronenintensitäten bei Elektronenenergien kleiner ≈ 200 meV. Zur Demonstration sind in Abbildung E.4 beispielhaft zwei Teilspektren zu Spektrum [S1] dargestellt. Spektrum [S1]₁ zeigt die Summe der Einzelspektren der ersten Hälfte der Messung und Spektrum [S1]₂ die Summe der zweiten Hälfte. Die Messzeit pro Kanal betrug somit jeweils 875 s. Man sieht deutlich, dass die Spektren für Elektronenenergien größer als 200 meV übereinstimmen, während für Elektronenenergien kleiner als 200 meV eine nicht zu vernachlässigende Abweichung auftritt. Abbildung E.4 demonstriert, dass das Elektronensignal an der Schwelle nicht zur Energieeichung der Spektren geeignet ist.

E.3 Beispiel für eine geeignete Wahl der anzulegenden Potentiale

In Tabelle E.1 sind die Potentialbelegungen aller zur Aufnahme eines Elektronenenergiespektrums relevanten Elektroden bei einer Durchlassenergie von $E_0 = 8$ eV aufgelistet. Mit diesen Einstellungen wird der Elektronenenergiebereich von $E_{\text{el}} = 0$ bis ca. 5 eV abgedeckt. Bei höheren Elektro-

Reaktionsraum			
Boden $V_{RR-Boden}$	+ 0.000	Gaseinlass $V_{RR-Pilz}$	+ 0.000
Wasserstoff-Düse $V_{RR-Düse}$	+ 0.000	Elektronenlinsenkörper L_K	- 0.050
Elektronenlinse			
Linsenelement L6	+ 1.500	Linsenelement L5	+ 0.600
Linsenelement L4	+ 0.600	Linsenelement L3	+ 12.00
Linsenelement L2 (oben rechts)	+ 2.000	Linsenelement L2 (oben links)	+ 2.000
Linsenelement L2 (unten rechts)	+ 2.000	Linsenelement L2 (unten links)	+ 2.000
Linsenelement L1	$U_R + 2.000$		
Eintrittsspalt S2	$U_R + 2.000$		
Energieanalysator			
$V_R = (E_0 - E_{el})/e$			
Eintrittsspalt S1	$V_R + 2.000$	Austrittsspalt $S_{Austritt}$	$V_R + 2.000$
Korrektur V_a	$V_R + 0.600$	Korrektur V_b	$V_R + 0.150$
Korrektur V_c	$V_R - 0.150$	Korrektur V_d	$V_R - 0.600$
äußerer Kondensator $V_{Außen}$	$V_R - 2.137$	innerer Kondensator V_{Innen}	$V_R + 2.467$
Korrektur V_1^{Oben}	$V_R + 2.100$	Korrektur V_1^{Unten}	$V_R + 2.100$
Korrektur V_2^{Oben}	$V_R + 0.900$	Korrektur V_2^{Unten}	$V_R + 0.900$
Korrektur V_3^{Oben}	$V_R + 0.000$	Korrektur V_3^{Unten}	$V_R + 0.000$
Korrektur V_4^{Oben}	$V_R - 1.000$	Korrektur V_4^{Unten}	$V_R - 1.000$
Korrektur V_5^{Oben}	$V_R - 2.100$	Korrektur V_5^{Unten}	$V_R - 2.100$

Tabelle E.1: Typische Potentialeinstellungen (in Volt) zur Aufnahme von Elektronenenergiespektren mit dem neuen Zylinder-Spektrometer bei einer Durchlassenergie von $E_0 = 8$ eV und Elektronenenergien im Bereich von $E_{el} = 0$ bis ca. 5 eV. Die eingestellte Winkelposition beträgt $+104^\circ$ zur Richtung des Metastabilenstrahls, dies entspricht einer Winkelposition von $+180^\circ$ im Schwerpunktsystem des Ar^*+H -Systems (siehe Abbildung 4.5). Bei Messungen unter anderen Winkeleinstellungen müssen, um eine vergleichbare Transmission zu erhalten, die Linsenpotentiale leicht abgeändert werden.

nenenergien müssen die Linsenpotentiale L1 bis L6 als Funktion der Elektronenenergie und damit als Funktion der Rampenspannung $V_R = (E_0 - E_{el})/e$ variiert werden. Die Potentiale im Reaktionsraum liegen typischerweise auf Masse. Das ist für winkelabhängige Messungen von großer Bedeutung und stellt sicher, dass die Winkelverteilung der im Stoßprozess emittierten Elektronen nicht verfälscht werden kann. Lediglich an der Außenhülle der Elektronenlinse L_K wird ein die Elektronen leicht abstoßendes Potential angelegt, um die Elektronen gezielt in die Öffnung der Elektronenlinse zu „führen“.

Die Einstellungen der Elektronenlinse variieren je nach Winkelstellung des Detektors im Reaktionsraum leicht. Dies macht nach jeder Änderung der Winkelposition eine neue Transmissionsbestimmung (siehe Abschnitt E.1) nötig. Die Potentiale des Analysators dagegen sind von der Winkelstellung unabhängig. Sie variieren mit der Rampenspannung V_R der Elektronenenergiemessung. Der Vergleich dieser besten, experimentell bestimmten Potentiale im Spektrometer mit den mittels SIMION simulierten Potentialen (siehe Kapitel 3.7.3.2, insbesondere Abbildungen 3.26 und 3.28), liefert eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Dies lässt den Schluss zu, dass die im Vorfeld der Konstruktion des Spektrometers durchgeführten Simulationen eine gute Voraussetzung geschaffen haben, um ein Elektronenspektrometer zur hochauflösenden Elektronenspektrometrie aufbauen zu können. Insbesondere die Problematik der nötigen Randfeldkorrekturen hinsichtlich der Abweichungen vom idealen Zylinder-Kondensator konnte so gut berücksichtigt werden.

E.4 Aufbau und Verschaltung des Channeltron-Detektors

Im Zylinder-Analysator kommt ein SEV-Kanal („Channeltron“) vom Typ KBL1505 der Firma Dr. Sjuets Optotechnik zum Einsatz. Dieser wird in dem im Lieferumfang enthaltenen Messprotokoll detailliert beschrieben [Sju01]. Deshalb wird im Folgenden lediglich der prinzipielle Aufbau und die Verschaltung des Detektors beschrieben. Die SEV-Kanäle der Serie KBL sind offene Sensoren, welche mechanisch nicht geschlossen sind. Das bedeutet, dass die durch auftreffende Elektronen ausgelöste Elektronenlawine hinter dem Kanal aufgefangen werden muss, um einen Ausgangspuls erzeugen zu können. Hierzu wird eine Anode verwendet, die mit Hilfe einer keramischen Halterung fixiert ist. Die elektrischen Anschlüsse für die Hochspannung erfolgen über Silberschichten auf beiden Seiten des SEV, die zum Trichtereingang und Ausgang geführt sind. Weitere Löcher im keramischen Tragekörper dienen der Montage des SEV in beliebigen Einbaupositionen.

Die Halterung für den SEV wurde so aufgebaut, dass sich der SEV isoliert in einer Edelstahlabschirmung befindet. Lediglich vor dem Trichter sind im Abstand von 3.5 mm zwei elektrisch voneinander isolierte hochtransparente Kupfernetze (Transmission > 90 % im nichtgraphitierten Zustand) plaziert. Das erste Netz (Netz 1) befindet sich direkt (Abstand ca. 1.5 mm) hinter dem Austrittsspalt des Spektrometers und liegt auf dem selben Potential wie der Spalt. Dieses Potential hängt von der nachzuweisenden Elektronenenergie sowie der eingestellten Durchlassenergie des Analysators ab und liegt typischerweise bei Werten kleiner als 10 V. Durch diese Verdrahtung wird sichergestellt, dass das Netz 1 keine störenden Felddurchgriffe in den Austrittsbereich des Analy-

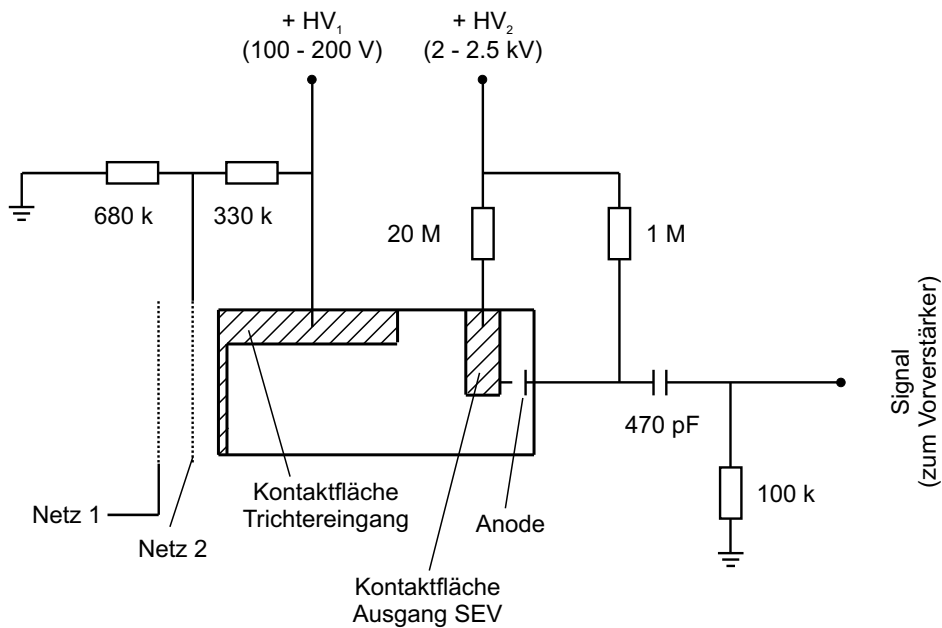


Abbildung E.5: Verschaltung des SEV und der Beschleunigungselemente zum Nachweis von Elektronen.

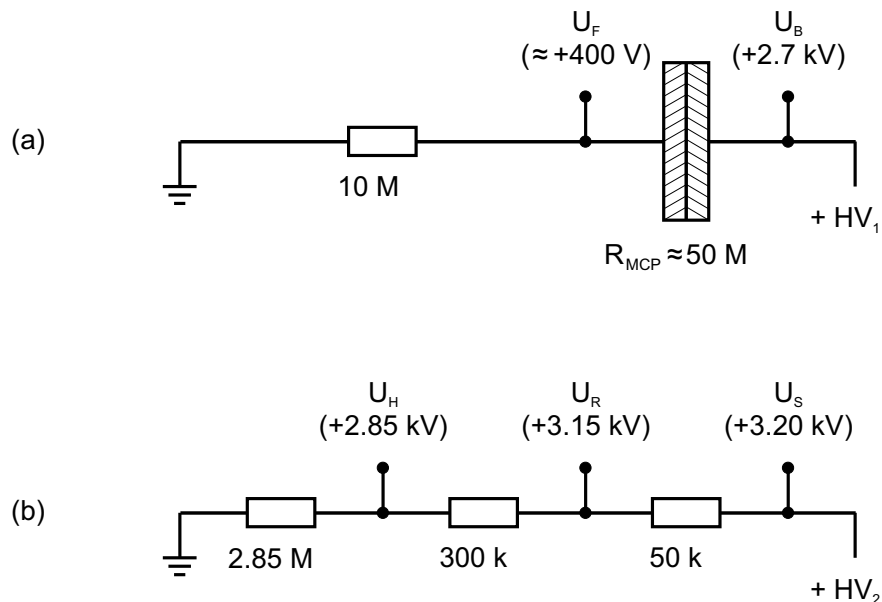


Abbildung E.6: Verschaltung des PSD-Detektors: (a) Spannungsversorgung der MCP-Anordnung; (b) Versorgung des nachgeschalteten Anodenaufbaus. Die Hochspannungen werden von zwei Präzisionshochspannungsquellen (Roentdek, NHQ 214M) bereit gestellt.

sators hinein verursacht. Netz 2 liegt typischerweise auf einem Potential von ca. +100 V und ist im Abstand von 1.5 mm vor dem Trichtereingang des SEV platziert. Zwischen den beiden Netzen sollen die aus dem 10 mm × 0.2 mm großen Spalt austretenden Elektronen in einem möglichst homogenen elektrischen Feld zum Trichtereingang des SEV-Kanals hin beschleunigt werden. Der 15 mm × 5 mm große Trichtereingang selbst liegt auf einem Potential von etwa +150 V. Die rechteckige Geometrie des Trichtereingangs berücksichtigt die Form des Austrittsspalts und ermöglicht es, den SEV kompakt in dem rechteckigen keramischen Tragekörper unterzubringen.

Zum Betrieb des SEV muss eine Potentialdifferenz von 2.0 bis 2.5 kV zwischen dem Trichtereingang und dem Ausgang des SEV angelegt werden. Grundsätzlich gilt, dass sie vom Trichtereingang über den Ausgang zur Anode hin positiv ansteigen muss, so dass die Anode immer auf dem höchsten positiven Potential liegt. Eine Spannungsdifferenz von ca. 100 V zwischen dem Ausgang des SEV und der Anode sorgt für eine effektive Ziehspannung auf die Elektronenwolke und führt zu einer maximalen Verstärkung und schmalen Pulshöhenverteilungen. In Abbildung E.5 ist die elektrische Beschaltung für den Betrieb des Detektors zum Nachweis von Elektronen dargestellt. Alle verwendeten Widerstände und der Kondensator sind vakuumseitig eingebaut. Die Hochspannungsversorgung erfolgt durch ein doppeltes Hochspannungsnetzgerät (Roentdek, NHQ 214M), welches eine empfindlich einstellbare Strombegrenzung besitzt. Diese schützt im Falle eines Gaseinbruchs den SEV vor hohen Ströme durch Gasentladungen. Die an der Anode des SEV erzeugten Pulse werden kapazitiv ausgekoppelt und direkt dem Vorverstärker (WMT-Elektronik, WMT PAD 01A) zugeführt, der sie verstärkt und einem integrierten einstellbaren Diskriminator zuleitet. An dessen Ausgang stehen digitale positive Pulse mit einer Amplitude von 2 V und einer Breite von 40 ns zur Verfügung, die direkt in die Zählerelektronik eingespeist werden können.

E.5 Der optionale ortsauflösende Detektor

Microchannelplates (MCPs) bieten eine Vielzahl von Vorteilen für den Teilchennachweis. Sie kombinieren hohe Nachweiswahrscheinlichkeit mit der Möglichkeit, Ortsauflösungen bis hinab zu einem Bereich von mehreren 10 μm und Zeitaufösungen bis hinab zu 1 ns zu verwirklichen. Zählraten von einigen 10^6 Ereignissen pro Sekunde sind grundsätzlich möglich. Es gibt mehrere Anordnungen von MCPs zum positionsempfindlichen Nachweis. Die von uns verwendete wird im Folgenden kurz beschrieben. Allen Anordnungen gemein ist das Prinzip, das ein auf der Vorderseite des MCP auftreffendes Teilchen auf der Rückseite des MCP eine Elektronenwolke auslöst, die hinsichtlich ihrer räumlichen Position und der Zeit sehr gut aufgelöst ist. Teilchen können in diesem Zusammenhang Elektronen und Ionen sowie energiereiche Neutrale und Photonen in bestimmten Energiebereichen sein. Im Folgenden wird aber nur der Nachweis von Elektronen beschrieben.

Wie bereits in Kapitel 3.7.3 angesprochen, wurde das neue Elektronenspektrometer mit der Option aufgebaut, bei späteren Messungen einen ortsauflösenden Detektor einzusetzen. Eine orts aufgelöste Detektion der Elektronen in der Austrittsebene ist geeignet, um das neu aufgebaute

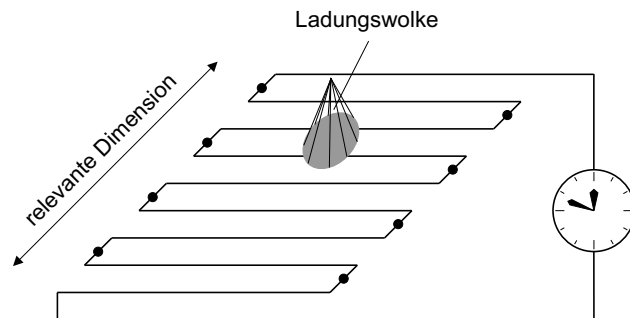


Abbildung E.7: Funktionsprinzip einer Delay-Line Anode (nach [JMUP⁺98]). Die Position des auftreffenden Elektronenschauers wird mittels der Messung von Signallaufzeiten bestimmt (siehe Text für Details).

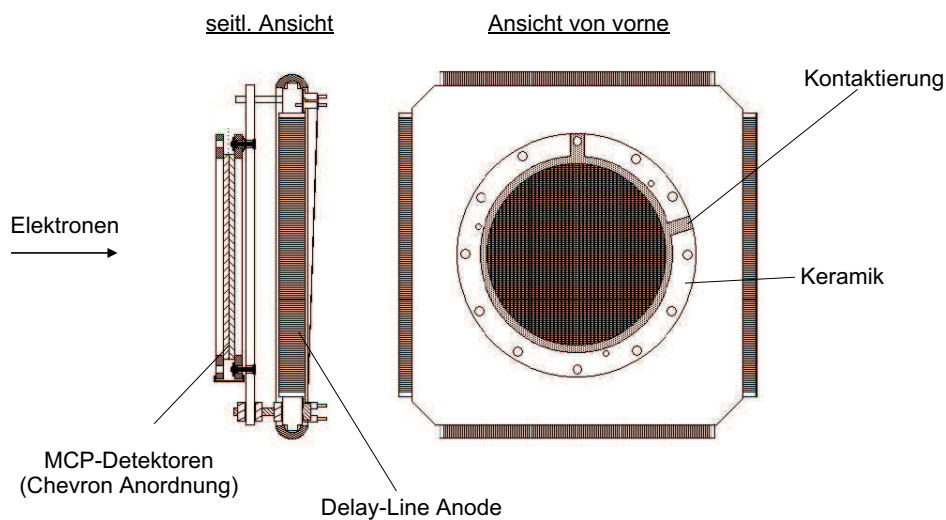


Abbildung E.8: Schemazeichnung des PSD-Detektors (nach [Roea]). Die zwei Netze vor den MCP sind nicht eingezeichnet.

Spektrometer noch detaillierter zu testen und zu charakterisieren. Weiterhin ist es möglich, durch geeignete Analyse und Aufintegration des 2-dimensionalen Bildes die Messzeiten stark zu verkürzen, da man statt nur eines Austrittsspalt eine Austrittsebene zur Detektion zur Verfügung hat. Der Einbau des ortsauflösenden Detektors erfolgte nach erfolgreichem Test und den entsprechenden Messungen zur Charakterisierung des Spektrometers, sowie den in Kapitel 4 beschriebenen winkelabhängigen Messungen zur assoziativen Ionisation in Stößen metastabiler Argonatome mit Wasserstoffatomen unter Verwendung des Channeltron-Detektors. Das Spektrometer ist derart aufgebaut, dass man den Channeltron-Detektor, der auch den Austrittsspalt trägt, lediglich durch Lösen von vier Schrauben komplett aus dem Elektronenspektrometer entfernen kann und durch den positionsempfindlichen Aufbau ersetzen kann. In Kapitel 3.7.3 wurde bereits anhand von Simulationen gezeigt, dass das Spektrometer die Eigenschaft der Richtungsfokussierung über einen großen Bereich der Austrittsebene des Elektronenspektrometers besitzt.

Vor den MCPs sind zwei Kupfernetze hoher Transmission (jeweils $> 90\%$) im Abstand von 5 mm platziert. Das erste Netz, welches den Austrittsspalt ersetzt, muss auf gleichem Potential wie der Austrittsspalt (S_{Austritt} , siehe Tabelle E.1) betrieben werden. Das zweite Netz liegt typischerweise auf einem Potential von + 5 V relativ zum Potential des ersten Netzes. Diese relativ niedrige Spannungsdifferenz zwischen den beiden Netzen sorgt dafür, dass die durch das erste Netz transmittierten Elektronen leicht beschleunigt werden, und dass ein möglicherweise störender Felddurchgriff in den Austrittsbereich des Spektrometers, bedingt durch die hohe Spannung an der Vorderseite des ersten MCP, minimiert wird [RBBW98]. Zwischen dem zweiten Netz und der Vorderseite des aus zwei MCPs in Chevron-Anordnung aufgebauten Elektronenvervielfachers werden die Elektronen auf ca. + 400 V (U_F) beschleunigt. An der Rückseite der MCPs wird ein Potential von + 2700 V (U_B) angelegt. In Abbildung E.6(a) ist die Verschaltung der einzelnen Elemente dargestellt. Um beim Betrieb des Detektors hinsichtlich der einzelnen anzulegenden Spannungen variabel sein zu können, sind in diesem Aufbau im Gegensatz zum Channeltron-Detektor die verwendeten Widerstände außerhalb des Vakuums aufgebaut.

Bei dem kommerziellen PSD-System (PSD: Position Sensitive Detection) handelt es sich um den Delay-Line Detektor DLD40 der Firma Roentdek. Mit dieser Anordnung ist typischerweise eine Ortsauflösung von ≈ 0.1 mm zu erreichen. Die aktive Fläche jedes MCPs (Galileo) hat einen Durchmesser von 47 mm. Der lineare aktive Bereich ist > 40 mm. Die rahmenlosen MCPs sind auf einem Paar von zum Teil metallisierten Keramik-Ringen aufgebaut, und zum Auffangen des Signals kommt eine 2D-ortsauflösende Delay-Line Anode zum Einsatz. Die MCP-Anordnung kann von der Anode gelöst werden, so dass es prinzipiell auch möglich ist, andere Anoden zu verwenden.

Die Delay-Line Methode ermöglicht es, kontinuierlich die Positionsinformation auf einem diskreten Anodenraster auszulesen. Die Methode wurde erstmals bei Proportionalzählern eingesetzt [Smi84], später dann aber in vielen MCP Auslese-Anordnungen verwendet [KKK87, HBC⁺92, Ela94, FCF⁺96]. Das Prinzip beruht darauf, die Zeitverzögerung, welche ein Signal beim Transport über eine Signal-Leitung erfährt, auszunutzen. Die Signalleitung kann dabei entweder mäanderartig oder schraubenartig aufgebaut sein, um die effektive Ausbreitungsgeschwindigkeit des Signals

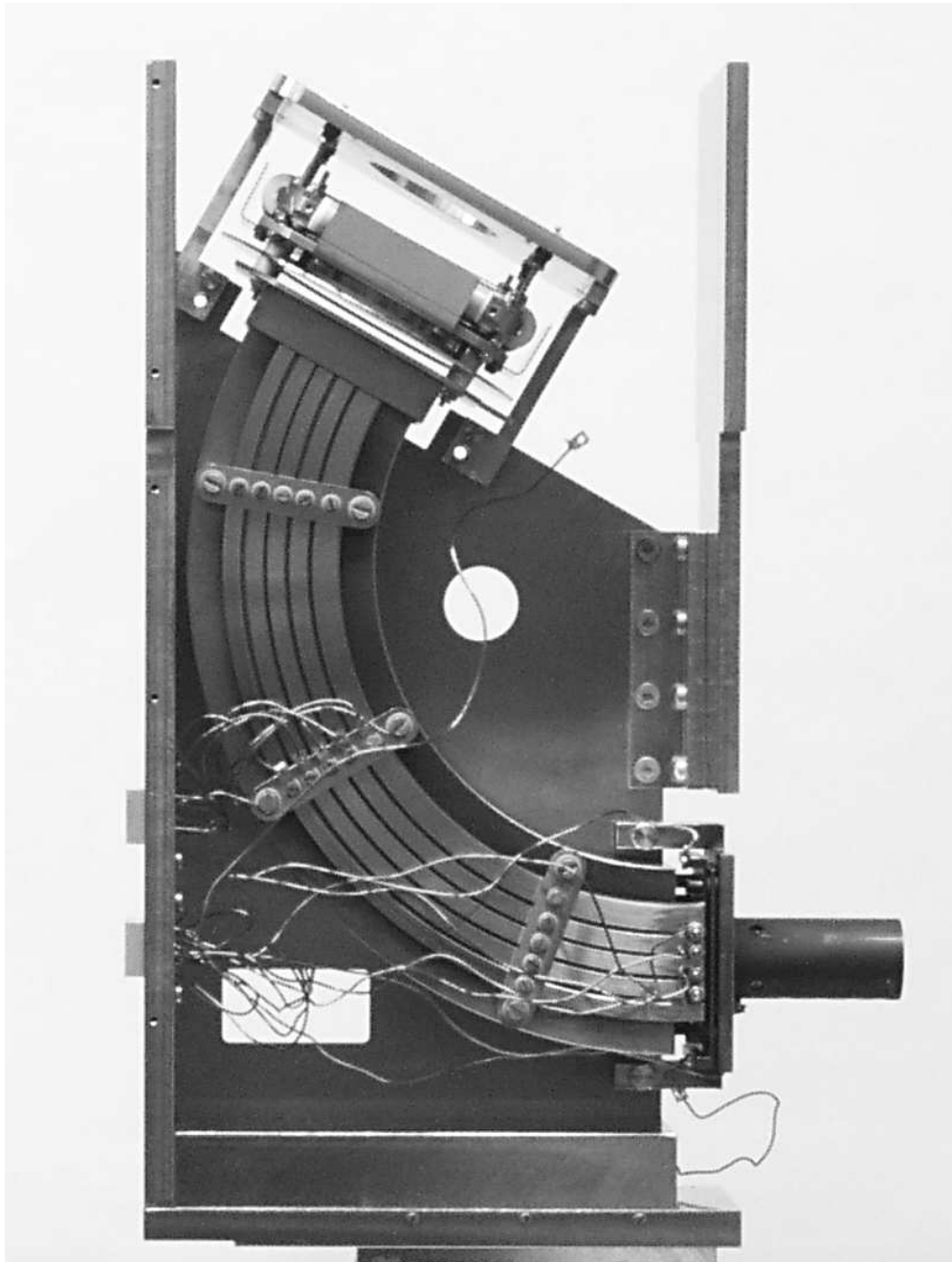


Abbildung E.9: Das Zylinder-Spektrometer ohne Abschirmung. Als Detektor ist das PSD-System eingebaut. Zur besseren Übersicht sind nicht alle nötigen Potentialzuführungen kontaktiert (Details siehe auch Abschnitt 3.7.3 und Abbildung 3.24).

in einer vorgegebenen Richtung zu reduzieren. Schematisch ist dies in Abbildung E.7 für den Nachweis in einer Dimension angedeutet. Ein an einer bestimmten Stelle auf der Verzögerungs-Anordnung (Delay-Line) erzeugtes Signal wird in Richtung der beiden Kabelenden propagieren und dort nachgewiesen werden. Kennt man nun den Zusammenhang zwischen dem Ort der Signalauslösung (beispielsweise das Auftreffen einer Elektronenwolke aus dem MCP-Detektor) und der zeitlichen Verzögerung an beiden Enden der Signalleitung, kann man den Auftreffort bestimmen. Dies gilt so nur für eine Dimension. Möchte man ein 2-dimensionales Bild erzeugen, so muss eine zweite senkrecht zur ersten orientierte Signalleitung aufgebaut werden. Verteilt sich die Ladungswolke über mehrere Auslesestrukturen, so ist es möglich eine Ortsauflösung zu erreichen, welche nicht vom Abstand der Auslesestrukturen abhängig ist. Dies wird möglich, da der Schwerpunkt der aufgesammelten Ladungswolke, welcher dem Auftreffort entspricht, aus den Zeitmessungen interpoliert werden kann.

Für eine Dimension ist für einen Auftreffort der Unterschied der an beiden Enden der Signalleitung gemessenen Zeiten $t_1 - t_2$ der Position proportional. Als Startpuls der Zeitmessung können z.B. durch Elektronen erzeugte Signale an der Vorder- oder der Rückseite der MCP-Detektoren verwendet werden. Die Summe der Signallaufzeiten $t_1 + t_2$ ist für eine gegebene Anoden-Anordnung für alle Positionen eine Konstante. Die Positionsbestimmung in der zweiten Dimension erfolgt in einer analogen Art und Weise. Zwei zusammengehörige Enden einer Delay-Line einer Dimension sind in sich gegenüberliegenden Ecken der Rückseite der Anode angebracht und die einzelnen Zeiten werden mittels eines 4-fach Time-to-Digital (Roentdek, HM1 TDC) Konverters gemessen. Um die Elektronen effektiv nachzuweisen, besteht die Anordnung für jede Dimension genau genommen aus zwei Leitungen, der eigentlichen Signalleitung (U_S) und der Referenzleitung (U_R). Somit wird sichergestellt, dass die sich über mehrere Auslesestrukturen verteilenden Ladungswolke lokal nur auf einer der beiden Leitungen nachgewiesen wird (Prinzip des „Helical Wire Pair“ [Roec]). Die Verschaltung der Anodenpotentiale ist in Abbildung E.6(b) dargestellt. U_H bezeichnet das Potential an der Anodenhalterung. Eine schematische Darstellung der gesamten Detektor-Anordnung liefert Abbildung E.8. Das Roentek System setzt schnelle Elektroniken ein, so dass maximale Signalaraten (nur durch die MCPs limitiert) verarbeitet werden können. Prinzipiell kann der Delay-Line Detektor Signalaraten von bis zu 10 MHz bewältigen. Lediglich die Datenverarbeitungsgeschwindigkeiten der Hardware oder Software können hier einschränkend wirken. Zum Beispiel kann man mit dem HM1 TDC im Histogramm-Modus bei Einzelzählung mit 1 MHz eine Ortsauflösung von 70–100 μm und eine Zeitauflösung von etwa 1 ns erreichen [Roeb].

Nach Abschluss der Messungen mit dem Channeltron-Detektor wurde in Zusammenarbeit mit K. Franz der Einbau des PSD-Systems vorbereitet und realisiert. Es ist geplant, dass das aufgebaute Zylinder-Spektrometer in Zukunft unter Verwendung des PSD-Systems in der Elektronenstreuapparatur unserer Arbeitsgruppe [GBG⁺03] zum Einsatz kommt. In Abbildung E.9 ist das mit dem ortsauflösenden Nachweissystem versehene Zylinder-Spektrometer vor dem Einbau in die Vakuumapparatur zu sehen. Unter Verwendung der mitgelieferten Softwareumgebung für das Auslesen des Time-to-Digital Konverters (CoboldPC 2002 [Roec]) konnten erste Testmessungen erfolgreich durchgeführt werden. Als Testsystem kam Photoionisation von Argon nach Bestrahlung mit den Neon-Resonanzlinien ($\lambda = 73.59 \text{ nm}$ und $\lambda = 74.37 \text{ nm}$) zum Einsatz. Abbildung E.10

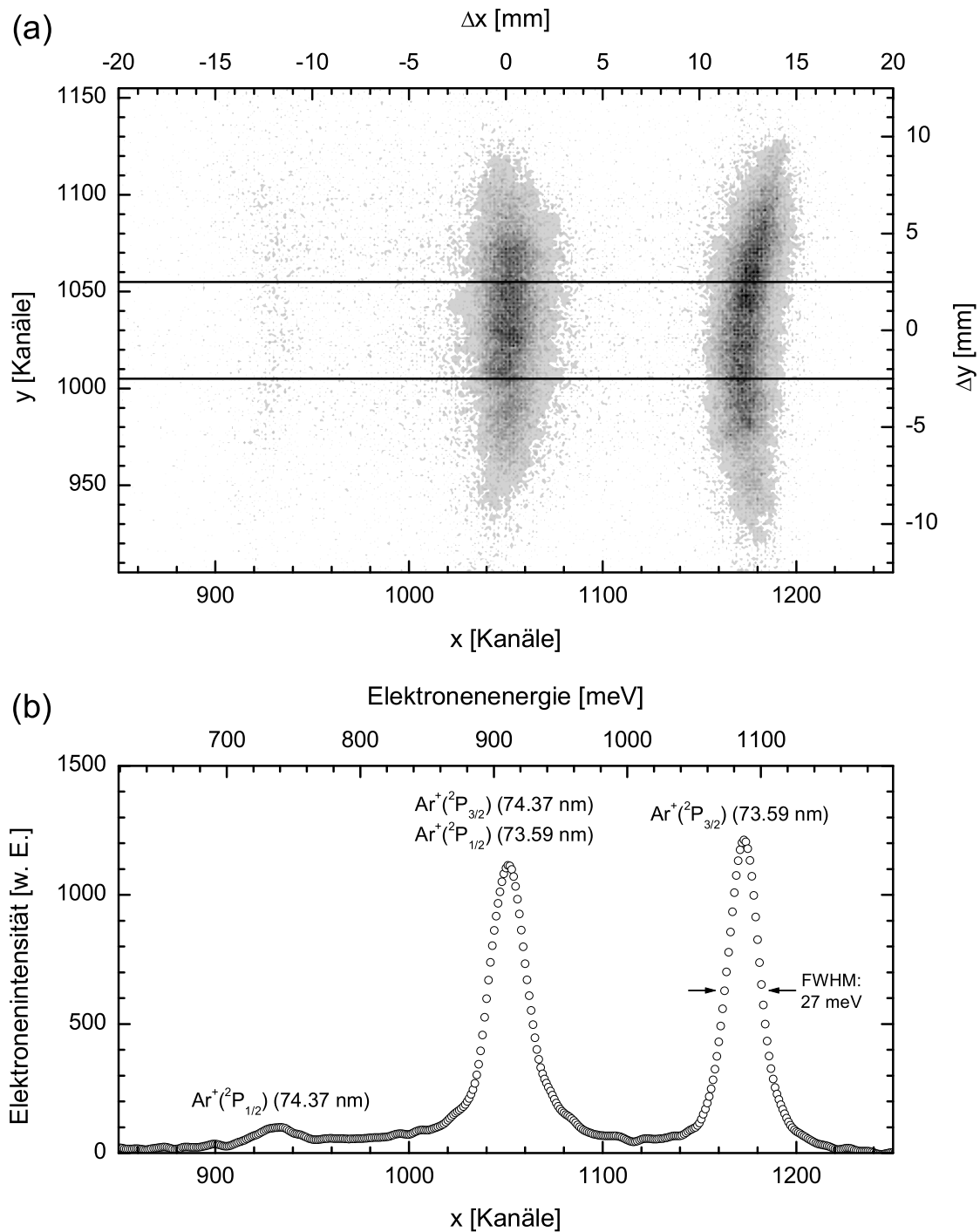


Abbildung E.10: Elektronenenergiespektrum der im Photoionisationsexperiment $h\nu$ (73.59 nm, 74.37 nm) + $\text{Ar}(^1\text{S}_0) \rightarrow \text{Ar}^+ + e^-$ emittierten Elektronen ($E_0 = 2$ eV, $E_n = 1$ eV, die Breite des Eintrittsspalts betrug 0.2 mm): (a) Mit der ortsauflösenden Detektor-Anordnung aufgenommenes Bild der Austrittsebene des Zylinder-Spektrometers. (b) Projektion auf die x -Richtung unter der Berücksichtigung der y -Kanäle 1005 bis 1055 (siehe Text für Details).

zeigt einen Ausschnitt eines der ersten mit dem PSD-System aufgenommenen Elektronenenergiespektren. Die Durchlassenergie betrug $E_0 = 2$ eV und die nominelle Elektronenenergie¹ $E_n = 1$ eV. Es stellte sich heraus, dass die unter Verwendung des Channeltron-Detektors optimierten Potentialereinstellungen schon eine recht gute Abbildung auf der Austrittsebene ergeben. Man kann in Abbildung E.10(a) gut das 2-dimensionale Abbild des Eintrittsspals auf der Austrittsebene des Elektronenspektrometers erkennen, und es ist möglich, die beobachteten Strukturen den zu erwartenden Photoelektronenpeaks zuzuordnen. Dieses Ergebnis demonstriert die Möglichkeit, das neue Zylinder-Spektrometer mit dem ortsauflösenden Detektor einsetzen zu können.

Die y-Kanäle des PSD-Bildes beschreiben die z-Richtung des Spektrometers. In dieser findet keine Fokussierung statt und eventuelle Strahldivergenzen im Bereich des Eintrittsspals werden nicht korrigiert. Die Tatsache, dass das Abbild in y-Richtung in etwa eine Ausdehnung von 10 – 12 mm besitzt² ist ein Zeichen dafür, dass diese mögliche Divergenz nicht dazu führt, dass bei Betrieb mit Spalt sehr viel Elektronensignal verloren geht, da der Austrittsspalt in dieser Richtung eine Ausdehnung von 10 mm besitzt. Der Eintrittsspalt des Detektors hat eine Höhe von 10 mm, wird aber von der Elektronenlinse nicht voll ausgeleuchtet, da die Eintrittsöffnung der Elektronenlinse (siehe Abbildung 3.29) lediglich einen Durchmesser von $\varnothing = 2$ mm besitzt.

Die x-Kanäle bezeichnen die Richtung, in welche das Spektrometer energieselektierend arbeitet. Man kann erkennen, dass sich das bei der verwendeten Durchlassenergie des Zylinder-Spektrometers ergebende Elektronenenergiespektrum über einen Bereich von etwa 25 – 30 mm ausdehnt und somit die Austrittsebene des Zylinder-Spektrometers in dieser Richtung nahezu vollständig ausgehtzt wird, da der Abstand der Ablenkcondensatoren 30 mm beträgt (siehe Abschnitt 3.7.3). Simulationen haben gezeigt (siehe Abbildung 3.27(b)), dass in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen dem Auftreffort und der Energieposition gilt, und man kann anhand der bekannten Energie der Photoelektronenpeaks im untersuchten Testsystem eine Elektronenenergieskala annehmen. Abbildung E.10(b) zeigt eine Projektion des Bildes E.10(a) auf die x-Richtung, wobei die im Zentrum des Bildes gelegenen y-Kanäle 1005 bis 1055 berücksichtigt wurden. Die Projektion zeigt die drei zu erwartenden Photoelektronenpeaks. Für die Energieauflösung ergibt sich anhand des $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$ ($\lambda = 73.59$ nm)-Peaks eine experimentelle Halbwertsbreite von $\Delta E_{\text{Peak}} = 27$ meV (FWHM). Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Wert, welcher bei Verwendung eines Austrittsspals erzielt wurde, so ergibt sich, dass die mit dem PSD-System erreichte Energiebreite der nachgewiesenen Elektronen bei vergleichbarer Potentialbelegung der Elektronenlinse und des Zylinder-Spektrometers etwa um einen Faktor 2 höher ist. Diese Abweichung kann zum einen durch u.U. noch nicht optimalen Einstellungen der am Spektrometer anliegenden Potentiale bei Betrieb mit dem PSD-Detektor erklärt werden, zum anderen ist es aber auch wahrscheinlich, dass die starke Nachbeschleunigung zwischen dem zweiten Netz und der Vorderseite des ersten MCP Ursache für eine verfälschte Abbildung auf der ortsauflösenden Anode ist und so die Auflösung verschlechtert wird. Weiterhin sind störende Felddurchgriffe im Austrittsbereich des

¹Die nominelle Elektronenenergie E_n bezeichnet die Energie der im Reaktionsgebiet erzeugten Elektronen, welche nach Durchlaufen der Elektronenlinse und des Spektrometers den Austrittsspalt passieren und am Channeltron-Detektor nachgewiesen werden würden.

²Die Ortsauflösung des Detektors beträgt wie erwartet etwa 0.1 mm/Kanal.

Elektronenspektrometers, welche die Energieauflösung ebenfalls stark beeinflussen können, nicht auszuschließen. Hinsichtlich dieser Effekte sind weitere systematische Untersuchungen notwendig, deren Ergebnisse aber nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit dokumentiert werden können.

Im Rahmen dieser weiteren Untersuchungen kann das PSD-System dazu eingesetzt werden, die Eigenschaften des Elektronenspektrometers noch detaillierter zu charakterisieren. So kann z.B. der Einfluss der verschiedenen Randfeldkorrekturen (siehe Abschnitt 3.7.3) nicht nur auf die Energieauflösung und die Zählrate, sondern auch auf die Form des Bildes auf der Austrittsebene untersucht werden. Erste Tests haben bereits gezeigt, dass Effekte wie etwa die leichte Krümmung der $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$ ($\lambda = 73.59 \text{ nm}$)-Struktur in Abbildung E.10(a) durch eine optimierte Einstellung der Potentiale an der seitlichen Randfeldkorrektur korrigiert werden können.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Mögliche relative Lagen der Potentialkurven für neutrale angeregte sowie anionische Stoßkomplexe	18
1.2	Energieverteilung der im Stoßsystem $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}(1\text{s})$ emittierten Elektronen . . .	20
2.1	Potentialkurvenmodell für Penning- und assoziative Ionisation am Beispiel des Stoßsystems $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{H}(1^2\text{S})$	28
3.1	Schematische Übersicht der Atomstrahlapparatur	50
3.2	Schematische Übersicht des Vakuumsystems der Atomstrahlapparatur	52
3.3	Gasentladungsquelle zur Erzeugung metastabiler Edelgasatome	54
3.4	Berechnete Geschwindigkeitsverteilungen für den Ar^* - und den Kr^* -Strahl	56
3.5	Termschema von Argon	58
3.6	Schematische Darstellung des Diodenlasersystems zur selektiven Entvölkerung metastabiler $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0})$ -Atome aus dem Metastabilenstrahl	60
3.7	Demonstration der Zustandsselektion der beiden metastabilen Argon-Zustände anhand der Reaktion $\text{Ar}^*(4\text{s } ^3\text{P}_{2,0}) + \text{NO}$	62
3.8	Schnitt durch die VUV-Photonenquelle der Hauptkammer	64
3.9	Schnitt durch die VUV-Photonenquelle der Quellenkammer	66
3.10	Schnittzeichnung des Quecksilberofens	67
3.11	Schematische Übersicht des massenspektrometrischen Reaktionsraums	68
3.12	Die unmodifizierte Wasserstoff-Atomquelle	72
3.13	Die modifizierte Wasserstoff-Atomquelle	74
3.14	Vergleich verschiedener Austrittsöffnungen der Wasserstoff-Atomquelle	76

3.15	Vergleich des ArH^+ -Ionensignals als Funktion des Drucks in der Wasserstoff-Atomquelle für verschiedene Austrittsdüsen	76
3.16	Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der eingekoppelten Leistung	78
3.17	Geschwindigkeitsverteilung für den effusiven Wasserstoffstrahl	80
3.18	Schematische Übersicht des elektronenspektrometrischen Reaktionsraums	82
3.19	Schematische Übersicht des eingesetzten Doppelhalbkugel-Spektrometers	84
3.20	Schnitt durch ein Halbkugel-Spektrometer zur Veranschaulichung der Geometrie	86
3.21	Aufbau der Elektronenlinse des Doppelhalbkugel-Spektrometers	88
3.22	Elektronenenergiespektrum bei Ionisation von Ar durch $\text{He}^*(2^3\text{S}_1, 2^1\text{S}_0)$ -Atome bzw. $\text{He}(\text{I}\alpha: 58.4 \text{ nm})$ -Strahlung	90
3.23	Schnitt durch einen 127° -Zylinder-Analysator	91
3.24	Schematische Übersicht des Zylinder-Spektrometers	92
3.25	Vergleich der Äquipotentiallinienverläufe für verschiedene seitliche Randfeldkorrekturen des Zylinder-Spektrometers	94
3.26	Simulationen zum Nachweis der richtungsfokussierenden Eigenschaften des aufgebauten Zylinder-Spektrometers	96
3.27	Äquipotentiallinien und Elektronentrajektorien im Bereich des Austrittsspalts des Zylinder-Spektrometers	98
3.28	Äquipotentiallinien im Bereich des Eintrittsspalts des Zylinder-Spektrometers	98
3.29	Aufbau der dem Zylinder-Spektrometer vorgeschalteten Elektronenoptik	100
3.30	Zählrate und Spektrometerauflösung als Funktion der Durchlassenergie	102
3.31	Elektronenenergiespektrum nach Photoionisation von Ar mit den Neon-Resonanzlinien bei einer Durchlassenergie von 8 eV	104
3.32	Ausschnitt des Elektronenenergiespektrums nach Photoionisation von Ar mit den Neon-Resonanzlinien bei einer Durchlassenergie von 1 eV	105
4.1	Vergleich der bekannten Elektronenenergiespektren des Systems $\text{Ar}^* + \text{H}$	110
4.2	Vergleich der experimentellen Elektronenenergieverteilungen für die autoionisierenden Stoßsysteme $\text{Rg}^* + \text{H}$ ($\text{Rg}^* = \text{He}^*(2^3\text{S}_1), \text{Ne}^*(^3\text{P}_{2,0}), \text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0})$)	112
4.3	Diabatisches Potentialkurvenbild für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$	114
4.4	Halbschematische Übersicht der experimentellen Anordnung für die Messungen zur Penning- und assoziativen Ionisation	116

4.5	Definition des Emissionswinkels für Elektronen	118
4.6	Relativgeschwindigkeits-Achsenverteilung	118
4.7	Zustandsselektierte Elektronenenergiespektren für die Systeme $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{H}$ und $\text{Ar}^*(^3\text{P}_0) + \text{H}$	120
4.8	Energie- und winkeldifferentielle Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$	122
4.9	Potentialkurvenbild für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{H}$	124
4.10	Autoionisationsbreite zur Berechnung des Elektronenenergiespektrums für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$	126
4.11	Vergleich von gemessenem und berechnetem Elektronenenergiespektrum für die AI-Reaktion $\text{Ar}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{H}$	126
4.12	In den Modellrechnungen zur Winkelabhängigkeit berücksichtigte Energieabhängigkeiten der relativen Phase $\Delta\varphi$ und des p-Wellenanteils $\text{P}_{1/0}$	128
4.13	Differenzpotential für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$	128
4.14	Vergleich der experimentellen winkeldifferentiellen Messungen und der Ergebnisse der Modellrechnungen für die AI-Reaktion $\text{Ar}^* + \text{H}$	130
4.15	Ausschnitt der Potentialkurve für $\text{ArH}^+(^1\Sigma)$	132
5.1	Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Elektronenenergieverteilung für den Stoßkomplex $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$ mit Daten aus der Literatur	136
5.2	Energieverteilung der in der Reaktion $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ emittierten Elektronen	138
5.3	Vergleich der Peakform der gemessenen Energieverteilungen der in den Reaktionen $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_2) + \text{Hg}$ bzw. $\text{Ar}^*(4s\ ^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ emittierten Elektronen	140
5.4	Relevante Energieniveaus der metastabilen Edelgase Ne^* , Ar^* und Kr^* sowie von Hg und Hg^+	142
5.5	Potentialkurvenbild für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$	144
5.6	Autoionisationsbreiten zur Berechnung von Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$	146
5.7	Berechnete Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$	147
5.8	Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3\text{P}_2) + \text{Hg}$	148
5.9	Totaler Ionisationsquerschnitt der Reaktion $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ als Funktion der Stoßenergie	149

5.10	Verhältnis von assoziativer Ionisation zu Penning-Ionisation in der Reaktion $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ als Funktion der Stoßenergie	150
5.11	Energieverteilung der in der Reaktion $\text{Kr}^*(5s\ ^3\text{P}_0) + \text{Hg}$ emittierten Elektronen . . .	152
5.12	Potentialkurvenbild für das Stoßsystem $\text{Kr}^*(^3\text{P}_{2,0}) + \text{Hg}$	154
5.13	Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Kr}^*(^3\text{P}_0) + \text{Hg}$	155
7.1	Schematische Übersicht der Vakuumapparatur für die Messungen zum assoziati- ven Detachment	164
7.2	Funktionsweise des trochoidalen Energieselektors	165
7.3	Schematische Darstellung des aus drei TES-Stufen bestehenden Aufbaus	166
7.4	Schematische Übersicht des in den Messungen zum assoziativen Detachment ein- gesetzten Aufbaus	167
7.5	Elektronenenergieverlustspektrum nach Anregung der $\text{H}^*(n = 2)$ - und der $\text{H}_2^*(\text{B}^1\Sigma_u^+, \text{c}^3\Pi_u)$ -Zustände	168
8.1	Potentialkurven für HCl und HCl^-	172
8.2	Berechnete totale Wirkungsquerschnitte für assoziatives Detachment im Prozess $\text{Cl}^- + \text{H} \longrightarrow \text{HCl} + e^-$	173
8.3	Berechnete Elektronenenergiespektren für das AD-Stoßsystem $\text{Cl}^- + \text{H}$	174
8.4	Potentialkurven für HBr und HBr^-	178
8.5	Berechnete totale Wirkungsquerschnitte für assoziatives Detachment im Prozess $\text{Br}^- + \text{H} \longrightarrow \text{HBr} + e^-$	179
8.6	Berechnete Elektronenenergiespektren für das AD-Stoßsystem $\text{Br}^- + \text{H}$	180
8.7	Vergleich von gemessenem und berechnetem Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Cl}^- + \text{H}$	182
8.8	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Cl}^- + \text{H}$ bei verschiedenen Stoßenergien	183
8.9	Vergleich von gemessenem und berechnetem Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Br}^- + \text{H}$	184
8.10	Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Br}^- + \text{H}$ bei verschiedenen Stoßenergien	185

Anhang:

A.1	Veranschaulichung verschiedener Definitionen des Dissoziationsgrades	192
B.1	Massenspektrum der positiven Ionen aus Stößen metastabiler Neonatome mit H bzw. H ₂	194
B.2	Elektronenenergiespektrum nach Photoionisation von H/H ₂ mit den Neon-Resonanzlinien	196
C.1	Skizze zur Veranschaulichung der Herleitung für Ausdruck (C.16)	198
C.2	Relativenergieverteilung in den Stoßsystemen Cl ⁻ + H und Br ⁻ + H	200
C.3	Relativenergieverteilung im Stoßsystem Cl ⁻ + H für verschiedene Ionenenergien . .	200
C.4	Relativenergieverteilung im Stoßsystem Br ⁻ + H für verschiedene Ionenenergien . .	201
C.5	Relativenergieverteilung im Stoßsystem Ar [*] + H	202
C.6	Relativenergieverteilung in den Stoßsystemen Ar [*] + Hg und Kr [*] + Hg	202
D.1	Energieverteilung der in der Reaktion Ar [*] + Hg emittierten Elektronen (Rohdaten)	206
E.1	Elektronenenergiespektrum zur Bestimmung der relativen Transmission des Zylinder-Spektrometers	208
E.2	Relative Transmission des Zylinder-Spektrometers	208
E.3	Untergrund im Ar [*] + H-Spektrum	210
E.4	Ar [*] + H-Spektrum bei kleinen Elektronenenergien	211
E.5	Verschaltung des SEV zum Nachweis von Elektronen	214
E.6	Verschaltung des PSD-Detektors	214
E.7	Funktionsprinzip einer Delay-Line Anode	216
E.8	Schemazeichnung des PSD-Detektors	216
E.9	Fotografie des Zylinder-Spektrometers	218
E.10	Beispiel für ein mit dem PSD-Detektor gemessenes Elektronenenergiespektrum . .	220

Tabellenverzeichnis

3.1	Wichtige Eigenschaften metastabiler Edelgasatome	55
3.2	Parameter der Geschwindkeitsverteilungsfunktion für Ar* und Kr*	57
3.3	Übergänge zur selektiven Entvölkerung metastabiler Argon-Zustände	61
3.4	Experimentell bestimmtes Massenaufklärungsvermögen verschiedener Kationen . . .	71
3.5	Korrekturfaktoren für Ionisationsmanometer	79
3.6	Energieauflösungen des Doppelhalbkugel-Spektrometers	89
3.7	Parameter für den Betrieb der Elektronenlinse des Zylinder-Spektrometers	101
3.8	Energieauflösung des Zylinder-Spektrometers	103
4.1	Wirkungsquerschnitte für die AI-Reaktionen $Rg^* + H/D$ ($Rg = Ar, Kr, Xe$)	111
4.2	Molekülkonstanten des $^1\Sigma$ -Grundzustandes des ArH^+ -Ions	127
Anhang:		
E.1	Typische Potentialeinstellungen am Zylinder-Spektrometer	212

Literaturverzeichnis

- [AA97] K. R. ASMIS, M. ALLAN. *Measurement of absolute differential cross sections for the excitation of the $n = 2$ states of helium at 0° and 180° .* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **30** (1997) 1961.
- [ABH⁺86] L. APPOLLONI, B. BRUNETTI, J. HERMANUSSEN, F. VECCHIOCATTIVI, G. G. VOLPI. *Ionization of mercury by thermal energy collisions with metastable krypton atoms.* Chem. Phys. Lett. **129** (1986) 287.
- [ABH⁺87] L. APPOLLONI, B. BRUNETTI, J. HERMANUSSEN, F. VECCHIOCATTIVI, G. G. VOLPI. *Penning and associative ionization of mercury by collisions with metastable rare gas atoms.* J. Chem. Phys. **87** (1987) 3804.
- [AČHD00] M. ALLAN, M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, W. DOMCKE. *Electron scattering in cooled HCl: boomerang structures and outer-well resonances in elastic and vibrational excitation cross sections.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **33** (2000) L209.
- [All82] M. ALLAN. *Electron Scattering Experiments: Gas Phase Reactions Involving Free Electrons.* Chimia **36** (1982) 457.
- [All89] M. ALLAN. *Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **48** (1989) 219.
- [AT77] R. ABOUAF, D. TEILLET-BILLY. *Fine structure in dissociative-attachment cross sections for HCl and DCl.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **10** (1977) 2261.
- [Bae01] P. BAETTIG. *Dissociative attachment: Electron spectroscopy on aromatic compounds containing heteroatoms. Associative detachment: Collisions between atomic hydrogen and halogen ions.* Diplomarbeit, Universität Fribourg, Schweiz (2001).
- [Bai83] M. A. BAIG. *High Rydberg transitions in the principal and intercombination series of mercury.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **16** (1983) 1511.
- [Bal68] Y. BALLU. *Source d'électrons lents monocinétiques.* Rev. Phys. Appl. **3** (1968) 46.
- [Bar02] S. BARSOTTI. *High Resolution Electron Attachment to SF₆ and Cl₂ and to Molecular Clusters of O₂, CO₂, OCS and SO₂.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (2002).

- [BBA⁺85] W. BUSSERT, T. BREGEL, R. J. ALLAN, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Polarization Effects in Ionizing Thermal Energy Collisions of Laser-Excited Ne(3p ³D₃) Atoms with Ar Atoms*. Z. Phys. A **320** (1985) 105.
- [BBHP66] P. BARWIG, U. BUCK, E. HUNDHAUSEN, H. PAULY. *Interferenzen bei atomaren Stoßprozessen: Die Systeme Na-Kr und Na-Xe*. Z. Phys. **196** (1966) 343.
- [BD79] R. BIENIEK, A. DALGARNO. *Associative detachment in collisions of H and H⁻*. Astrophys. J. **228** (1979) 635.
- [BDK73] P. BRYCE, R. L. DALGLISH, J. C. KELLY. *The 127° electrostatic analyser: Performance as a spectrometer*. Can. J. Phys. **51** (1973) 574.
- [Bei87] H. C. W. BEIJERINCK. *Inelastic collisions of the metastable rare gas atoms Ne*, Ar*, Kr*, Xe*(³P₀, ³P₂)*. Comments At. Mol. Phys. **19** (1987) 227.
- [Bei90] H. C. W. BEIJERINCK. *Dynamics of inelastic collisions of electronically excited rare gas atoms*. In A. Dalgarno, R. S. Freund, M. S. Lubell, T. B. Lucatorto, (Herausgeber) *16th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XVI), Abstracts of contributed papers* (1990).
- [BFGS92] J. A. BRAND, J. E. FURST, T. J. GAY, L. D. SCHEARER. *Production of a high-density state-selected metastable neon beam*. Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 163.
- [BGM⁺98] K. BLAUM, C. GEPPERT, P. MÜLLER, W. NÖRTERSCHÄUSER, E. W. OTTEN, A. SCHMITT, N. TRAUTMANN, K. WENDT, B. A. BUSHAW. *Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry*. Int. J. Mass Spectrom. **181** (1998) 67.
- [BH77] B. BRUTSCHY, H. HABERLAND. *A high-intensity beam of metastable helium atoms with good velocity resolution*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **10** (1977) 90.
- [Bie78] R. J. BIENIEK. *Complex potential and electron spectrum in atomic collisions involving fast electronic transitions: Penning and associative ionization*. Phys. Rev. A **18** (1978) 392.
- [Bie80] R. J. BIENIEK. *A source of errors in cross sections of curve-crossing processes*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **13** (1980) 4405.
- [Bie81] R. J. BIENIEK. *Corrigenda: A source of errors in cross sections of curve-crossing processes*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14** (1981) 1707.
- [BME84] A. L. J. BURGMANS, H. J. H. MERKS-EPPINGBROEK. *The ionisation coefficient in Kr-Hg mixtures*. J. Phys. D **17** (1984) 1159.

- [BMM90] R. J. BIENIEK, M. W. MÜLLER, M. MOVRE. *Uniform stationary-phase methods for energy spectra resulting from collisions in a complex potential: Penning and associative ionization of $He^*(2^3S) + He^*(2^3S)$* . J. Phys. B: At. Mol. Phys. **23** (1990) 4521.
- [BP87] P. J. BRUNA, S. D. PEYERIMHOFF. *Excited-state potentials*. Adv. Chem. Phys. **67** (1987) 1.
- [Bre82] T. BREGEL. *Die Elektronen-Winkelverteilung verschiedener Rotationsübergänge bei der Photoionisation von H_2 -Molekülen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1982).
- [Bre87] T. BREGEL. *Elektronenspektrometrische Untersuchungen von ionisierenden Stößen laserangeregter $Ne(2p^5nl; n=3,4; l=0,1,2)$ -Atome mit Ar, Kr und Xe*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1987).
- [Bri72] N. J. BRIDGE. *Rotational analysis of the ultraviolet emission spectrum of $HgAr^+$* . J. Mol. Spectrosc. **42** (1972) 370.
- [BRK77] J. N. H. BRUNT, F. H. READ, G. C. KING. *The realisation of high energy resolution using the hemispherical electrostatic energy selector in electron impact spectrometry*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **10** (1977) 134.
- [BRS88] G. BAUM, W. RAITH, H. STEIDL. *Production of a spin-polarized, metastable $He^*(2^3S)$ beam for studies in atomic and surface physics*. Z. Phys. D **10** (1988) 171.
- [BRT78] W. BAUER, L. Y. RUSIN, J. P. TOENNIES. *Reactions of deuterium atoms with hydrogen halides*. J. Chem. Phys. **68** (1978) 4490.
- [BS83] A. L. J. BURGMANS, A. H. M. SMEETS. *The ionisation coefficient in Ar-Hg mixtures*. J. Phys. D **16** (1983) 755.
- [Buß84] W. BUSSERT. *Ionisationsprozesse in thermischen Stößen laserangeregter $Ne(2p^53p)$ Atome mit Ar, Hg und H_2 : Messung und Analyse der Zustands- und Polarisationsabhängigkeit*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1984).
- [BV93] B. G. BRUNETTI, F. VECCHIOCATTIVI. *Autoionization dynamics of collisional complexes*. In C.-G. Ng, (Herausgeber) *Current Topics in Ion Chemistry and Physics*, Band 1 (Wiley and Sons (N.Y.), 1993), S. 359–445.
- [CEN96] CENELEC: Europäisches Komitee für Elektrotechnische Normung. *EN60751: Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Messwiderstände*. (1996).
- [Čer66a] V. ČERMÁK. *Individual Efficiency Curves for the Excitation of 2^3S and 2^1S States of Helium by Electron Impact*. J. Chem. Phys. **4** (1966) 3774.

- [Čer66b] V. ČERMÁK. *Retarding-Potential Measurement of the Kinetic Energy of Electrons Released in Penning Ionization*. J. Chem. Phys. **4** (1966) 3781.
- [CERW73] U. CZOK, K. EULER, M. RAUSCHER, H. WOLLNIK. *Experimental and theoretical fringing field investigations*. Nucl. Instrum. Methods **92** (1973) 365.
- [ČH68] V. ČERMÁK, Z. HERMAN. *Penning ionization electron spectroscopy: ionization of mercury*. Chem. Phys. Lett. **2** (1968) 359.
- [ČHD98] M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, W. DOMCKE. *Nuclear dynamics of the H_2^- collision complex beyond the local approximation: Associative detachment and dissociative attachment to rotationally and vibrationally excited molecules*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **31** (1998) 2571.
- [ČHD99] M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, W. DOMCKE. *Associative detachment, dissociative attachment, and vibrational excitation of HCl by low-energy electrons*. Phys. Rev. A **60** (1999) 2873.
- [ČHS+01] M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, A.-C. SERGENTON, D. B. POPOVIĆ, M. ALLAN, W. DOMCKE, T. LEININGER, F. X. GAEDA. *Inelastic low-energy electron collisions with the HBr and DBr molecules: Experiment and theory*. Phys. Rev. A **63** (2001) 062710.
- [ČHTH01] M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, F. A. U. THIEL, H. HOTOP. *Associative detachment in low-energy collisions between hydrogen atoms and atomic halogen anions*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **34** (2001) 983.
- [Číž99] M. ČÍŽEK. *Resonant processes in atomic collisions: Theoretical considerations and calculations*. Dissertation, Karls-Universität Prag, Tschechische Republik (1999).
- [CLL02] J. J. CURRY, G. G. LISTER, J. E. LAWLER. *Experimental and numerical study of a low-pressure Hg-Ar discharge at high current densities*. J. Phys. D **35** (2002) 2945.
- [CLP85] G. CHAMBAUD, B. LÉVY, P. PERNOT. *Transfer of electronic excitation: The ArH system*. Chem. Phys. **95** (1985) 299.
- [CM71] J. N. L. CONNOR, R. A. MARCUS. *Theory of Semiclassical Transition Probabilities for Inelastic and Reactive Collisions. II. Asymptotic Evaluation of the S Matrix*. J. Chem. Phys. **55** (1971) 5636.
- [CMS78] M. A. A. CLYNE, P. B. MONKHOUSE, D. W. SETSER. *Energy transfer in collisions of Ar($^3P_{0,2}$) metastable atoms with H(2S) atoms. I. Total rate constant and mechanism*. Chem. Phys. **28** (1978) 447.
- [ČO71] V. ČERMÁK, J. B. OZENNE. *Penning ionization electron spectroscopy. Ionization of noble gases, Hg, NO, C₂H₄, C₃H₆ and C₆H₆*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **7** (1971) 399.

- [CRC96] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition* (1995-1996).
- [CS66] R. B. CAIRNS, J. A. R. SAMSON. *Metal Photocathodes as Secondary Standards for Absolute Intensity Measurements in the Vacuum Ultraviolet*. *J. Opt. Soc. Am.* **56** (1966) 1568.
- [DC80] W. DOMCKE, L. S. CEDERBAUM. *On the interpretation of low-energy electron-HCl scattering phenomena*. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14** (1980) 149.
- [Den90] H. DENGEL. *Untersuchung des Ionisationsprozesses von Ar in thermischen Stößen mit metastabilen He(2 ¹S)-Atomen mit einer Elektron-Ion Koinzidenzmethode*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1990).
- [DHGG92] A. DONELLY, M. P. HUGHES, J. GEDDES, H. B. GILBODY. *A microwave discharge atom beam source of high intensity*. *Meas. Sci. Technol.* **3** (1992) 528.
- [DKW77] A. DING, J. KARLAU, J. WEISE. *Production of H-atom and O-atom beams by a cooled microwave discharge source*. *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1977) 1002.
- [DM85] W. DOMCKE, C. MÜNDEL. *Calculation of cross sections for vibrational excitation and dissociative attachment in HCl and DCl beyond the local-complex-potential approximation*. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** (1985) 4491.
- [DMC87] W. DOMCKE, C. MÜNDEL, L. S. CEDERBAUM. *Collision Dynamics with Nonlocal Complex Potentials*. *Comments At. Mol. Phys.* **20** (1987) 293.
- [Dom91] W. DOMCKE. *Theory of resonance and threshold effects in electron-molecule collisions: The projection-operator approach*. *Phys. Rep.* **208** (1991) 97.
- [Dra71] G. W. F. DRAKE. *Theory of Relativistic Magnetic Dipole Transitions: Lifetime of the Metastable 2 ³S State of the Heliumlike Ions*. *Phys. Rev. A* **3** (1971) 908.
- [DVD69] G. W. F. DRAKE, G. A. VICTOR, A. DALGARNO. *Two-photon decay of the singlet and triplet metastable states of helium-like ions*. *Phys. Rev.* **180** (1969) 25.
- [Edm64] A. R. EDMONDS. *Drehimpulse in der Quantenmechanik* (Bibliogr. Inst. Mannheim, 1964), 53. Auflage.
- [EKS78] G. O. ESTE, G. KNIGHT, G. SCOLES. *Scattering Experiments with Hydrogen Atoms: I. Differential Collision Cross Sections for H + Ar, D + Ar and H + CH₄*. *Chem. Phys.* **35** (1978) 421.
- [Ela94] J. H. D. ELAND. *Simple two-dimensional position-sensitive detector with short dead-time for coincidence experiments*. *Meas. Sci. Technol.* **5** (1994) 1501.
- [ELS02] M. Allan. *ELS Spectra Processor*. (1980–2002).

- [EN74] T. EBDING, A. NIEHAUS. *Angular Distribution of Penning Electrons*. Z. Phys. **270** (1974) 43.
- [Ers95] J. L. ERSKINE. *Electron energy analyzers*. In F. B. Dunning, R. G. Hulet, (Herausgeber) *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Charged Particles*, Band 29A von *Experimental Methods in the Physical Sciences* (Academic Press, 1995), S. 209–230.
- [Esa86] V. A. ESAULOV. *Electron detachment from atomic negative ions*. Ann. Phys. Fr. **11** (1986) 493.
- [Fan61] U. FANO. *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Phys. Rev. **124** (1961) 1866.
- [FCF⁺96] P. G. FRIEDMAN, R. A. CUZA, J. FLEISCHMAN, C. MARTIN, D. SCHIMINOVICH, D. J. DOYLE. *Multilayer anode with crossed serpentine delay lines for high spatial resolution readout of microchannel plate detectors*. Rev. Sci. Instrum. **67** (1996) 596.
- [Fes58] H. FESHBACH. *Unified Theory of Nuclear Reactions*. Annals of Phys. **5** (1958) 357.
- [Fes62] H. FESHBACH. *A Unified Theory of Nuclear Reactions. II*. Annals of Phys. **19** (1962) 287.
- [FNM70] H. FUJII, H. NAKAMURA, M. MORI. *Ionization of hydrogen atoms in slow collisions with metastable helium atoms $He^*(2^1S, 2^3S)$* . J. Phys. Soc. Jap. **29** (1970) 1030.
- [FPS80] D. W. FAHEY, W. F. PARKS, L. D. SHEARER. *High flux beam source of thermal rare-gas metastable atoms*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **13** (1980) 381.
- [Fra73] G. FRANCK. *ArHg⁺-ions in the mercury-argon low pressure discharge – mass spectrometric analysis of the formation process*. Z. Naturf. **28a** (1973) 1481.
- [FSSZ88] I. I. FABRIKANT, O. B. SHPENIK, A. V. SNEGURSKY, A. N. ZAVILOPULO. *Electron impact formation of metastable atoms*. Phys. Rep. **159** (1988) 1.
- [FTA77] M. R. FLANNERY, H. TAI, D. L. ALBRITTON. *Cross sections for the photoionization of the $H_2(X^1\Sigma_g^+, v_i = 0-14)$ with the formation of $H_2^+(X^2\Sigma_g^+, v_f = 0-18)$, and vibrational overlaps and R^n -centroids for the associated vibrational transitions*. At. Data Nucl. Data Tables **20** (1977) 563.
- [Gau82] J. P. GAUYACQ. *Associative detachment in collisions between negative halogen ions and hydrogen atoms*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15** (1982) 2721.
- [Gay96] T. J. GAY. *Sources of metastable atoms and molecules*. In F. B. Dunning, R. G. Hulet, (Herausgeber) *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Atoms and Molecules*, Band 29B von *Experimental Methods in the Physical Sciences* (Academic Press, 1996), S. 95–114.

- [GBG⁺03] A. GOPALAN, J. BÖMMELS, S. GÖTTE, A. LANDWEHR, K. FRANZ, M.-W. RUF, H. HOTOP, K. BARTSCHAT. *A novel electron scattering apparatus combining a laser photoelectron source and a triply differentially pumped supersonic beam target: characterization and results for the He⁻ (1s 2s²) resonance.* Eur. Phys. J. D **22** (2003) 17.
- [GD94] P. L. GERTITSCHKE, W. DOMCKE. *Time-dependent wave-packet dynamics with memory: The electron-HCl collision complex.* Z. Phys. D **31** (1994) 171.
- [GE62] C. C. GOODYEAR, A. V. ENGEL. *Dissociation and Ionization of Hydrogen in High Frequency Discharges.* Proc. Phys. Soc. **79** (1962) 732.
- [GMS73] B. J. GARRISON, W. H. MILLER, H. F. SCHAEFER. *Penning and associative ionization of triplet metastable helium atoms.* J. Chem. Phys. **59** (1973) 3193.
- [GN76] G. GERBER, A. NIEHAUS. *Analysis of molecular autoionization electron spectra.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **9** (1976) 123.
- [Gop02] A. GOPALAN. *Entwicklung einer Apparatur zur Untersuchung von Elektronenstreu-
prozessen bei höchster Energieauflösung.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (2002).
- [GS76] J. L. GARDNER, J. A. R. SAMSON. *Collecting efficiency of a cylindrical mirror electron energy analyzer with pre-retarding lens.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **6** (1976) 53.
- [GXF98] G. A. GALLUP, Y. XU, I. I. FABRIKANT. *Nonlocal theory of dissociative electron attachment to H₂ and HF molecules.* Phys. Rev. A **57** (1998) 2596.
- [Hab76] A. H. M. HABETS. *Supersonic Expansion of Argon into Vacuum.* Dissertation, Universität Eindhoven, Niederlande (1976).
- [Har29] G. P. HARNWELL. *Angular scattering of electrons in helium, neon, hydrogen and nitrogen.* Phys. Rev. **33** (1929) 559.
- [HBC⁺92] J. V. HATFIELD, S. A. BURKE, J. CORNER, F. CURELL, J. GOLDFINCH, T. Y. YORK. *A novel position-sensitive detector using an image-sensing integrated circuit.* Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 235.
- [HČ63] Z. HERMAN, V. ČERMÁK. *Mass spectrometric investigation of the reactions of ions and excited neutral particles in mixtures containing mercury vapour.* Collect. Czech. Chem. Commun. **28** (1963) 799.
- [HCDW90] M. A. HUELS, R. L. CHAMPION, L. D. DOVERSPIKE, Y. WANG. *Charge-transfer and electron detachment for collisions of H⁻ and D⁻ with H.* Phys. Rev. A **41** (1990) 4809.

- [HD90] S. E. HAYWOOD, J. B. DELOS. *A close-coupling theory of associative detachment of electrons from negative ions*. Chem. Phys. **145** (1990) 253.
- [HD96] J. HORÁČEK, W. DOMCKE. *Calculation of cross sections for vibrational excitation and dissociative attachment in electron collisions with HBr and DBr*. Phys. Rev. A **53** (1996) 2262.
- [HDN97] J. HORÁČEK, W. DOMCKE, H. NAKAMURA. *Electron attachment and vibrational excitation in hydrogen iodide: Calculations based on the nonlocal resonance model*. Z. Phys. D **42** (1997) 181.
- [HDS⁺93] U. HÄUSSERMANN, M. DOLG, H. STOLL, H. PREUSS, P. SCHWERDTFEGER, R. M. PITZER. *Accuracy of energy-adjusted quasirelativistic ab initio pseudopotentials. All-electron and pseudopotential benchmark calculations for Hg, HgH and their cations*. Mol. Phys. **78** (1993) 1211.
- [Her35] R. HERZOG. *Ablenkung von Kathoden- und Kanalstrahlen am Rande eines Kondensators, dessen Streufeld durch eine Blende begrenzt wird*. Z. Phys. **97** (1935) 596.
- [Her40] R. HERZOG. *Elektronenoptische Zylinderlinsenwirkung der Streufelder eines Kondensators*. Phys. Z. **41** (1940) 18.
- [HFC⁺94] M. A. HUELS, J. A. FEDCHAK, R. L. CHAMPION, L. D. DOVERSPIKE, J. P. GAUYACQ, D. TEILLET-BILLY. *Electron detachment in low-energy collisions of halogen anions with atomic hydrogen*. Phys. Rev. A **49** (1994) 255.
- [HFM74] C. J. HOWARD, F. C. FEHSENFELD, M. MCFARLAND. *Negative ion-molecule reactions with atomic hydrogen in the gas phase at 296 K*. J. Chem. Phys. **60** (1974) 5086.
- [HIM77] A. P. HICKMAN, A. D. ISAACSON, W. H. MILLER. *Feshbach projection operator calculation of the potential energy surfaces and autoionization lifetimes for He(2 ³S)-H and He(2 ³S)-H₂*. J. Chem. Phys. **66** (1977) 1483.
- [HIMN71] H. HOTOPI, E. ILLENBERGER, H. MÖRGNER, A. NIEHAUS. *Penning electron spectra from ionization of hydrogen atoms by He(2 ¹S) and He(2 ³S) metastables*. Chem. Phys. Lett. **10** (1971) 493.
- [HKNR79] W. HULTZSCH, W. KRONAST, A. NIEHAUS, M.-W. RUF. *Investigation of the spontaneous ionisation mechanisms in slow collisions of He⁺ with Ca and Ba, and of Ne⁺ with Ba*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **12** (1979) 1821.
- [HLS81] H. HABERLAND, Y. T. LEE, P. E. SISKKA. *Scattering of noble-gas metastable atoms in molecular beams*. Adv. Chem. Phys. **45** (1981) 487.
- [HLZ81] H. HOTOPI, J. LORENZEN, A. ZASTROW. *Penning ionization electron spectrometry with state-selected thermal energy neon metastable atoms: Ne*(³P₂), Ne*(³P₀) + Ar, Kr, Xe, Hg*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **23** (1981) 347.

- [HM29] A. L. HUGHES, J. H. McMILLEN. *Re-focussing of electron paths in a radial electrostatic field*. Phys. Rev. **34** (1929) 291.
- [HM76] A. P. HICKMAN, H. MORGNER. *Model quantum mechanical calculations for the Penning ionization of Ar by He(2^3S)*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **9** (1976) 1765.
- [HM79] V. HOFFMANN, H. MORGNER. *Interpretation of the angular distribution of electrons emitted in Penning ionisation of argon by metastable helium*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **12** (1979) 2857.
- [HME⁺92] R. I. HALL, A. McCONKEY, K. ELLIS, G. DAWBER, L. AVALDI, M. A. MacDONALD, G. C. GING. *A penetrating field electron-ion coincidence spectrometer for use in photoionization studies*. Meas. Sci. Technol. **3** (1992) 316.
- [HN68] H. HOTOPI, A. NIEHAUS. *Reactions of excited atoms and molecules with atoms and molecules. I. Excited rare gas atoms and hydrogen*. Z. Phys. A **215** (1968) 395.
- [Hor95] J. HORÁČEK. *Application of the Schwinger-Lanczos method to the calculation of dissociative attachment of electrons to diatomic molecules*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **28** (1995) 1585.
- [Hot80] H. HOTOPI. *Electron spectrometric studies of ionizing thermal energy collisions involving excited atoms*. In N. Oda, K. Takayanagi, (Herausgeber) *Proceedings of the 11th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XI)* (1980).
- [Hot96] H. HOTOPI. *Detection of metastable atoms and molecules*. In F. B. Dunning, R. G. Hulet, (Herausgeber) *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Atoms and Molecules*, Band 29B von *Experimental Methods in the Physical Sciences* (Academic Press, 1996), S. 191–215.
- [Hot00] H. HOTOPI. *Private Mitteilung* (2000).
- [HR29] A. L. HUGHES, V. ROJANSKI. *On the analysis of electronic velocities by electrostatic means*. Phys. Rev. **34** (1929) 284.
- [HRRY98] H. HOTOPI, T. E. ROTH, M.-W. RUF, A. J. YENCHA. *Diatomic potential well depths from analyses of high resolution electron energy spectra for autoionizing collision complexes*. Theor. Chem. Acc. **100** (1998) 36.
- [Iba93] H. IBACH. *Electron Energy Loss Spectroscopy with Resolution below 1 meV*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **64/65** (1993) 819.
- [IBBL92] H. IBACH, M. BALDEN, D. BRUCHMANN, S. LEHWALD. *Electron energy loss spectroscopy: recent advances in technology and application*. Surf. Sci. **269/270** (1992) 94.

- [Ida00] Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls. *SIMION 3D, Version 7.0, Users's manual*. (2000).
- [Ill82] E. ILLENBERGER. *Energetics of Negative Ion Formation in Dissociative Electron Attachment to CCl₄, CFCl₃, CF₂Cl₂, and CF₃Cl*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86** (1982) 252.
- [IN75] E. ILLENBERGER, A. NIEHAUS. *Velocity Dependence of Total Penning Ionization Cross Sections*. Z. Phys. B **20** (1975) 33.
- [Ise85] S. ISELBORN. *Die Anhängigkeit der strukturellen und elektrischen Eigenschaften von Wasserstoffreaktionen beim Wachstum von a-Si:H*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1985).
- [JMUP⁺98] O. JAGUTZKI, V. MERGEL, K. ULLMANN-PFLEGER, L. SPIELBERGER, R. DÖRNER, H. SCHMIDT-BÖCKING. *Fast position and time resolved read-out of micro-channelplates with the delay-line technique for single particle and photon detection*. Proc. SPIE **3438** (1998) 322.
- [Joh84] J. W. C. JOHNS. *Spectra of the Protonated Rare Gases*. J. Mol. Spectrosc. **106** (1984) 124.
- [Jos79a] K. JOST. *Fringing field correction for 127° and 180° electron spectrometers*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **12** (1979) 1001.
- [Jos79b] K. JOST. *Novel design of a 'spherical' electron spectrometer*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **12** (1979) 1006.
- [Kau96] R. KAU. *Laser-Photoionisation metastabiler Edelgas-Atome*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1996).
- [Kem94] Y. KEMP. *Charakterisierung und Entwicklung von Gasentladungsquellen für angelegte Edelgasatome*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1994).
- [KKK87] K. KELLER, G. KLINGELHÖFER, E. KRANKELEIT. *A position sensitive microchannelplate detector using a delay line readout anode*. Nucl. Instrum. Methods **A258** (1987) 221.
- [KMM86] W. KELLER, H. MORGNER, W. A. MÜLLER. *Probing the outermost layer of a free liquid surface. Electron spectroscopy of formamide under He(2³S) impact*. Mol. Phys. **57** (1986) 623.
- [KN72] F. KOIKE, H. NAKAMURA. *Associative Ionization in Slow Collisions between Atoms. II*. J. Phys. Soc. Jap. **33** (1972) 1426.
- [Kno85] G. KNOTH. *Aufbau und Test einer Wasserstoff-Atomquelle und Messung absoluter dreifach differentieller Wirkungsquerschnitte der Elektronenstoßionisation von atomarem Wasserstoff und Helium bei 250 eV Stoßenergie*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1985).

- [KR84] R. KLEIN, P. ROSMUS. *Calculation of infrared transition probabilities for the $^1\Sigma^+$ groundstate of XeH^+* . Z. Naturf. **39a** (1984) 349.
- [KRB97] M. KAROV, I. RUSINOV, A. BLAGOEV. *Chemi-ionization of ground-state Hg atoms by excited Ar atoms*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **30** (1997) 1361.
- [KRH89] T. KRAFT, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Formation of negatively-charged ions in thermal energy collisions with state-selected Rydberg atoms*. Z. Phys. D **14** (1989) 179.
- [KS67] C. E. KUYATT, J. A. SIMPSON. *Electron Monochromator Design*. Rev. Sci. Instrum. **38** (1967) 103.
- [KSS91] A. KHAN, H. R. SIDDIQUI, P. E. SISKKA. *Angle-energy distributions of Penning ions in crossed molecular beams. II. Effect of Penning electron recoil in $Ne^*(3s\ ^3P_2) + H, D \rightarrow Ne + H^+, D^+ + e^-$* . J. Chem. Phys. **95** (1991) 3371.
- [Kur87] M. V. KUREPA. *High resolution electron spectroscopy – recent new achievements*. Vacuum **37** (1987) 3.
- [KW66] A. KUPPERMANN, J. M. WHITE. *Energy Threshold for $D + H_2 \rightarrow DH + H$ Reaction*. J. Chem. Phys. **44** (1966) 4352.
- [KYR00] K. KARLSON, A. J. YENCHA, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Private Mitteilung* (2000).
- [KZRR87] G. C. KING, M. ZUBEK, P. M. RUTTER, F. H. READ. *A high resolution threshold electron spectrometer for use in photoionisation studies*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **20** (1987) 440.
- [Lan05] P. LANGEVIN. *Une Formule fondamentale de théorie cinétique*. Ann. Chim. Phys. **5** (1905) 245.
- [Lan89] K. LANG. *Kühlung metastabiler $Ar(4s\ ^3P_2)$ -Atome mit Lasern*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1989).
- [LBJB99] A. W. K. LEUNG, D. BELLERT, R. R. JULIAN, W. H. BRECKENRIDGE. *Resonant two-color photoionization threshold measurements of the $Zn^+(4s) \cdot Ar$ bond strength: Model-potential analysis of $M^+(ns) \cdot Ar$ interactions*. J. Chem. Phys. **110** (1999) 6298.
- [LBM⁺00] M. LARSSON, J. BRAIN, MITCHELL, I. F. SCHNEIDER, (HERAUSGEBER). *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications; Proceedings of the Fourth International Conference* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [LBTN85] S. H. LINN, J. M. BROM, W. B. TZENG, C. Y. NG. *Photoionization study of HgAr*. J. Chem. Phys. **82** (1985) 648.
- [LDZ91] J. M. LAUNAY, M. L. DOURNEUF, C. J. ZEIPPEN. *The $H + H^- \leftrightarrow H_2(v, j) + e^-$ reaction: A consistent description of the associative detachment and dissociative attachment processes using the resonant scattering theory*. Astron. Astrophys. **252** (1991) 842.

- [Leb99] E. LEBER. *Photoionisation laserangeregter Kalium(4p)-Atome: Atomphysikalische Grundlagen und Anwendung für Elektronenanlagerungsexperimente mit molekularen Clustern*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1999).
- [Lec87] R. C. G. LECKEY. *Recent developments in electron energy analysers*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **43** (1987) 183.
- [LG83] K.-S. LAM, T. F. GEORGE. *Collisional Ionization as a Nonlocalized Process and the Breakdown of the Franck-Condon Approximation*. J. Phys. Chem. **87** (1983) 2799.
- [LG84] K.-S. LAM, T. F. GEORGE. *Nonlocal potentials in Penning and associative ionization*. Phys. Rev. A **29** (1984) 492.
- [LHRM80] J. LORENZEN, H. HOTOP, M.-W. RUF, H. MORGNER. *Rovibronic Structure in the Electron Energy Spectrum for Associative Ionization: Ne(3P_2), Ar(3P_2) + H*. Z. Phys. A **297** (1980) 19.
- [LM76] W. LEE, R. M. MARTIN. *Velocity dependence of electronic excitation transfer reactions: (CO*, N₂*, Kr*) + Hg(6 1S_0) → (CO, N₂, Kr) + Hg(6 3P_1)*. J. Chem. Phys. **64** (1976) 678.
- [LMB⁺83] J. LORENZEN, H. MORGNER, W. BUSSERT, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Ionization of Hydrogen and Deuterium Atoms in Thermal Energy Collisions with State-Selected Ne(3s 3P_2 , 3P_0) Metastable Atoms*. Z. Phys. A **310** (1983) 141.
- [LMP86] U. LACKSCHEWITZ, J. MAIER, H. PAULY. *Investigation of the K(2S , 2P)-Hg interaction at collision energies between 0.5 and 6 eV*. J. Chem. Phys. **84** (1986) 181.
- [LN86] C. L. LIAO, C. Y. NG. *Photoionization studies of HgKr and HgXe*. J. Chem. Phys. **84** (1986) 1142.
- [Loe55] L. B. LOEB. *Basic Processes of Gaseous Electronics*. (University of California Press, 1955), zweite Auflage.
- [Lor81] J. LORENZEN. *Penning-Elektronenspektrometrie mit zustandsselektierten metastabilen Neon Atomen*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel (1981).
- [LP85] G. LIUTI, F. PIRANI. *Regularities in van der Waals forces: correlation between the potential parameters and polarizability*. Chem. Phys. Lett. **122** (1985) 245.
- [LR50] W. E. LAMB, JR., R. C. RETHERFORD. *Fine Structure of Hydrogen*. Phys. Rev. **79** (1950) 549.
- [Mac64] E. W. MACDANIEL. *Collision phenomena in ionized gases*, Band XXII von Wiley series in plasma physics (Wiley, New York, 1964).
- [Man87] A. W. MANTZ. *Advances in tunable-diode-laser spectroscopy*. Laser Focus World **3** (1987) 80.

- [Mat71] H. MATSUDA. *The influence of a toroidal electric fringing field on the trajectories of charged particles in a third-order approximation*. Nucl. Instrum. Methods **91** (1971) 637.
- [MBD85] C. MÜNDEL, M. BERMAN, W. DOMCKE. *Nuclear dynamics in resonant electron-molecule scattering beyond the local approximation: Vibrational excitation and dissociative attachment in H_2 and D_2* . Phys. Rev. A **32** (1985) 181.
- [MC69] J. MIZUNO, J. C. Y. CHEN. *Theoretical Investigation of Complex Potentials for Atomic Collisions. I. Numerical Solution of Model (H^-, H) Collisions*. Phys. Rev. **187** (1969) 167.
- [Mer89] A. MERZ. *Theoretische und experimentelle Untersuchung der Ionisationsprozesse in thermischen Stößen metastabiler $He(2^3S, 2^1S)$ -Atome mit H, Li, Na* . Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1989).
- [Mer93] A. MERZ. *Autoionisationsdynamik angeregter Stoßkomplexe: Energie- und Winkelverteilungen der Produkt-Elektronen und -Ionen für die Systeme $He(2^3S, 2^1S) + H, D$* . Dissertation, Universität Kaiserslautern (1993).
- [MGJS78] D. W. MARTIN, R. G. GREGOR, R. M. JORDAN, P. S. SISKKA. *Differential elastic scattering of $He^*(2^1S)$ by Ar, Kr and Xe : Repulsive rainbows and optical potentials*. J. Chem. Phys. **69** (1978) 2833.
- [MHC91] H.-D. MEYER, J. HORÁČEK, L. S. CEDERBAUM. *Schwinger and anomaly-free Kohn variational principles and a generalized Lanczos algorithm for nonsymmetric operators*. Phys. Rev. A **43** (1991) 3587.
- [Mil70] W. H. MILLER. *Theory of Penning Ionization. I. Atoms*. J. Chem. Phys. **52** (1970) 3563.
- [Mil74] T. M. MILLER. *Atomic beam velocity distributions with a cooled discharge source*. J. Appl. Phys. **45** (1974) 1713.
- [ML88] A. MANN, F. LINDER. *Energy resolution and energy profiles of the double hemispherical condenser*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **21** (1988) 805.
- [MM97] M. MOVRE, W. MEYER. *Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes: Computational methods and applications to $He^*(2^3S)+H(1^2S)$* . J. Chem. Phys. **106** (1997) 7139.
- [MMD85] M., C. MÜNDEL, W. DOMCKE. *Projection-operator calculations for molecular shape resonances: The $^2\Sigma_u^+$ resonance in electron-hydrogen scattering*. Phys. Rev. A **31** (1985) 641.

- [MMM⁺94] M. MOVRE, W. MEYER, A. MERZ, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Angle-differential electron energy spectra for the autoionization systems $He^*(2\ ^1S) + H/D(1\ ^2S)$. Comparison between *ab initio* theory and experiment.* Chem. Phys. Lett. **230** (1994) 276.
- [MMR⁺90] A. MERZ, M. MÜLLER, M.-W. RUF, H. HOTOP, W. MEYER, M. MOVRE. *Experimental and theoretical studies of simple attractive Penning ionization systems.* Chem. Phys. **145** (1990) 219.
- [MMR⁺91] M. W. MÜLLER, A. MERZ, M.-W. RUF, H. HOTOP, M. MOVRE, W. MEYER. *Experimental and theoretical studies of the bi-excited collision systems $He^*(2\ ^3S)+He^*(2\ ^3S, 2\ ^1S)$ at thermal and subthermal kinetic energies.* Z. Phys. D **21** (1991) 89.
- [MMRH89] A. MERZ, M. MÜLLER, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Substantial angular dependence of the electron energy spectra for attractive penning ionization systems: $He^*(2\ ^3S, 2\ ^1S) + Li(2\ ^2S)$.* Chem. Phys. Lett. **160** (1989) 377.
- [MN75] H. MORGNER, A. NIEHAUS. *Energy analysis of electrons ejected in thermal collisions of metastable rare gas atoms with atomic hydrogen.* In J. S. Risley, R. Geballe, (Herausgeber) *Abstracts of Papers of the 9th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC IX)* (1975).
- [MN79] H. MORGNER, A. NIEHAUS. *Experimental and theoretical study of the Penning ionisation of H atoms by He metastables.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **12** (1979) 1805.
- [Moo71] C. E. MOORE. *Atomic energy levels*, Band III von NSRDS-NBS 35 (National Bureau of Standards, Washington D.C., 1971).
- [Mor76] H. MORGNER. *Ionisation von atomarem Wasserstoff durch metastabile Edelgasatome.* Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau (1976).
- [Mor78] H. MORGNER. *Angular distribution of electrons emitted in Penning ionisation and similar processes.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **11** (1978) 269.
- [Mor79] H. MORGNER. *Penning ionisation of atomic hydrogen by metastable neon atoms.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. **12** (1979) 2171.
- [Mor82] H. MORGNER. *Symmetry considerations in Penning ionization.* Comments At. Mol. Phys. **11** (1982) 271.
- [Mor84] H. MORGNER. *Penning Ionization of Molecules.* In J. Eichler, I. V. Hertel, N. Stolterfoth, (Herausgeber) *Invited Papers of the 13th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XIII)* (1984).
- [Mor88] H. MORGNER. *Reaction of metastable rare gas atoms.* Comments At. Mol. Phys. **21** (1988) 195.

- [Mor90] H. MORGNER. *The validity of the local approximation in Penning ionization as studied by model calculations*. Chem. Phys. **145** (1990) 239.
- [MRH92] A. MERZ, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Autoionization Dynamics of Excited Collision Systems: Angular Dependence of the Electron and Ion Energy Spectra for $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}) + \text{H}$* . Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3467.
- [MRH94a] A. MERZ, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Angle-dependent electron energy spectra resulting from autoionizing $\text{Ne}^*(3s\ ^3\text{P}_2) + \text{H}(1\ ^2\text{S})$ collisions*. Z. Phys. D **32** (1994) 197.
- [MRH⁺94b] A. MERZ, M.-W. RUF, H. HOTOP, M. MOVRE, W. MEYER. *Ionization of hydrogen and deuterium atoms in thermal energy collisions with metastable $\text{He}^*(2\ ^3\text{S})$ atoms*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **27** (1994) 4973.
- [MS83] G. MARTINEZ, M. SANCHO. *Four-cylinder electrostatic lens I: potential distribution and focal properties*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **16** (1983) 625.
- [MSR83] G. MARTINEZ, M. SANCHO, F. H. READ. *Four-cylinder electrostatic lens II: energy scanning at constant image position and magnification*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **16** (1983) 631.
- [MSS72] W. H. MILLER, C. A. SLOCOMB, H. F. SCHAEFER III. *Molecular Autoionization Lifetimes and Cross Sections for Penning Ionization: Numerical Results for $\text{He}^*(1s2s\ ^3\text{S}) + \text{H}(1s\ ^2\text{S})$* . J. Chem. Phys. **56** (1972) 1347.
- [MTM00] M. MOVRE, L. THIEL, W. MEYER. *Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes: $\text{He}^*(2\ ^3\text{S}) + \text{Li}(2\ ^2\text{S})$* . J. Chem. Phys. **113** (2000) 1484.
- [Mül90] M. W. MÜLLER. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen der biangeregten Stoßsysteme $\text{He}(2\ ^3\text{S}_1) - \text{He}(2\ ^3\text{S}_1, 2\ ^3\text{S}_0)$ bei thermischen und subthermischen Relativenergien*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1990).
- [MW70] H. MATSUDA, H. WOLLNIK. *Third order transfer matrices of the fringing field of an inhomogeneous magnet*. Nucl. Instrum. Methods **77** (1970) 283.
- [Nak69] H. NAKAMURA. *Theoretical Considerations on Penning Ionization Processes*. J. Phys. Soc. Jap. **26** (1969) 1473.
- [Nak71] H. NAKAMURA. *Associative Ionization in Slow Collisions between Atoms. I*. J. Phys. Soc. Jap. **31** (1971) 574.
- [Ney80] R. H. NEYNABER. *Merging-beams experiments with excited atoms*. In N. Oda, K. Takayanagi, (Herausgeber) *Proceedings of the 11th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XI)* (1980).

- [Nie81] A. NIEHAUS. *Spontaneous ionization in slow collisions*. Adv. Chem. Phys. **45** (1981) 399.
- [Nie82] A. NIEHAUS. *Penning Ionization*. In S. Datz, (Herausgeber) *Invited Papers of the 12th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XII)* (1982).
- [Nie90] A. NIEHAUS. *Spontaneous electron emission from slow atomic collisions*. Physics Reports **186** (1990) 149.
- [NKK⁺87] M. NISHIJAMA, Y. KUBOTA, K. KONDO, J. YOSHINOBU, M. ONCHI. *Double-pass high resolution vibrational electron loss spectrometer*. Rev. Sci. Instrum. **58** (1987) 307.
- [NMKO82] M. NISHIJAMA, S. MASUDA, H. KOBAYASHI, M. ONCHI. *Apparatus for high-resolution vibrational electron energy-loss spectroscopy of solid surfaces*. Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 790.
- [NRH74] H. NEDDERMEYER, H. F. ROLOFF, P. HEIMANN. *Design of a high-resolution ultrahigh-vacuum electron spectrometer*. Jap. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Part 2 (1974) 787 .
- [OH91] K. OHNO, Y. HARADA. *Penning Ionization - Outer Shape of Molecules*. In Z. B. Maksic, (Herausgeber) *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Band 3 (Springer-Verlag, Heidelberg, 1991), S. 199–233.
- [O'M66] T. F. O'MALLEY. *Theory of Dissociative Attachment*. Phys. Rev. **150** (1966) 14.
- [O'M67] T. F. O'MALLEY. *Erratum: Theory of Dissociative Attachment*. Phys. Rev. **156** (1967) 230.
- [OMT86] J. K. OLTHOFF, J. H. MOORE, J. A. TOSSELL. *Electron attachment by chloro and bromomethanes*. J. Chem. Phys. **85** (1986) 249.
- [OTM91] K. OHNO, T. TAKAMI, K. MITSUKE. *State-resolved collision energy dependence of Penning ionization cross sections for N₂ and CO₂ by He*(2³S)*. J. Chem. Phys. **94** (1991) 2675.
- [PCML89] N. T. PADIAL, J. S. COHEN, R. L. MARTIN, N. F. LANE. *Theoretical Penning electron-energy distributions for alkali-metal atoms: He*(2^{1,3}S) collisions with sodium and potassium*. Phys. Rev. A **40** (1989) 117.
- [PE92] S. D. PRICE, J. H. D. ELAND. *An electron spectrometer to record gas phase photoelectron-photoelectron coincidence spectra following double photoionisation*. Meas. Sci. Technol. **3** (1992) 306.
- [Pen27] F. M. PENNING. *Electrical discharges in gases*. Naturwissenschaften **15** (1927) 818.
- [PK98] B. P. PAOLINI, M. A. KHAKOO. *An intense atomic hydrogen source with a movable nozzle output*. Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 3132.

- [PM53] A. V. PHELPS, J. P. MOLNAR. *Lifetimes of Metastable States of Noble Gases*. Phys. Rev. **89** (1953) 1202.
- [PRPT88] T. S. PADMORE, K. M. ROBERTS, H. A. PADMORE, G. THORNTON. *A fast multianode detector for solid state ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Nucl. Instrum. Methods **A270** (1988) 582.
- [PRvZ58] W. PAUL, H. P. REINHARD, U. VON ZAHN. *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*. Z. Phys. **152** (1958) 143.
- [Pur38] E. M. PURCELL. *The Focusing of Charged Particles by a Spherical Condenser*. Phys. Rev. **54** (1938) 818.
- [RBBW98] F. H. READ, N. J. BOWRING, P. D. BULLIVANT, R. R. A. WARD. *Penetration of electrostatic fields and potentials through meshes, grids, or gauzes*. Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 2000.
- [RBF77] V. H. RITZ, V. M. BERMUDEZ, V. J. FOLEN. *Characterization of degraded hydrogen dissociator envelopes by AES*. J. Appl. Phys. **48** (1977) 2096.
- [RBH83] M.-W. RUF, T. BREGEL, H. HOTOP. *The electron angular distribution of different rotational branches in the VUV photoelectron spectrum of H₂*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **16** (1983) 1549.
- [RC71] D. ROY, J. D. CARETTE. *Improvement of the resolving power and transmission of electrostatic spectrometers*. J. Appl. Phys. **42** (1971) 3601.
- [Rei94] M. REICHERTS. *Laserdiagnostik an metastabilen Argon- und Xenon-Atomen in Düsenstrahlen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1994).
- [Rei00] M. REICHERTS. *Bildung schwachgebundener atomarer negativer Ionen in Stößen mit zustandsselektierten Rydberg-Atomen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000).
- [Roea] RoentDek Handels GmbH. *Anleitung (DLD 40): Position and time sensitive multi-hit MCP delay-line system*.
- [Roeb] RoentDek Handels GmbH. *Anleitung (DLD 40): Position sensitive MCP detectors (O. Jagutzki)*.
- [Roec] RoentDek Handels GmbH. *CoboldPC 2002 Version 6.2.0.81*.
- [Ros79] P. ROSMUS. *Molecular Constants for the $^1\Sigma^+$ Ground State of the ArH⁺ Ion*. Theor. Chim. Acta **51** (1979) 359.
- [Rös92] T. RÖSEL. *(e, 2e)-Prozesse im Schwellenbereich: dreifach differentielle Wirkungsquerschnitte der Elektronenstoßionisation von Helium und atomarem Wasserstoff*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1992).

- [Rot93] T. ROTH. *Zustandsselektion metastabiler Krypton-Atome mit Diodenlasern und Anwendungen*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1993).
- [Rot98] T. ROTH. *Assoziative Ionisation in Stößen zustandsselektierter metastabiler Argon-, Krypton- und Xenon-Atome mit Wasserstoff- und Deuteriumatomen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).
- [RR80] P. ROSMUS, E.-A. REINSCH. *Calculation of molecular constants for the $^1\Sigma^+$ ground states of the NeH^+ and KrH^+ ions*. Z. Naturf. **35a** (1980) 1066.
- [RS95] K. J. ROSS, B. SONNTAG. *High temperature metal atom beam sources*. Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 4409.
- [Ruf71] M.-W. RUF. *Winkelverteilung von Photoelektronen*. Diplomarbeit, Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau (1971).
- [RYH87] M.-W. RUF, A. J. YENCHA, H. HOTOP. *The Interaction of Metastable Helium Atoms with Alkali Atoms*. Z. Phys. D **5** (1987) 9.
- [Sah80] D. SAHR. *Photoelektronenspektrometrie mit einem differentiellen Gegenfeldspektrometer*. Staatsexamensarbeit, Universität Kiel (1980).
- [Sak89] K. SAKIMOTO. *Ion-Molecule Reactions at Extremely Low Energies: $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$* . Chem. Phys. Lett. **164** (1989) 294.
- [Sam69] J. A. R. SAMSON. *Line broadening in photoelectron spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum. **40** (1969) 1174.
- [Sch62] G. J. SCHULZ. *Vibrational Excitation of Nitrogen by Electron Impact*. Phys. Rev. **125** (1962) 229.
- [Sch90] P. SCHLEMMER. *Dynamik der Dreiteilchenwechselwirkung bei mittleren und niedrigen Stoßenergien sowie im Bereich der Schwelle am Beispiel der Elektronenstoßionisation von atomarem Wasserstoff und Helium*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1990).
- [SFF67] A. L. SCHMELTEKOPF, F. C. FEHSENFELD, E. E. FERGUSON. *Laboratory Measurement of the Rate Constant for $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$* . Astrophys. J. **148** (1967) L155.
- [SH86] J. A. STROSCIO, W. HO. *Design and performance of a double-pass high-resolution electron energy loss spectrometer*. Rev. Sci. Instrum. **57** (1986) 1483.
- [SIB80] H.-U. SCHEUNEMANN, E. ILLENBERGER, H. BAUMGÄRTEL. *Dissociative Electron Attachment to CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 and CH_3Cl* . Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84** (1980) 580.
- [Sim64] J. A. SIMPSON. *High resolution, low energy electron spectrometer*. Rev. Sci. Instrum. **35** (1964) 1698.

- [Sis84] P. E. SISKA. *Molecular dynamics of Penning ionization*. *Comments At. Mol. Phys.* **15** (1984) 155.
- [Sis93] P. E. SISKA. *Molecular-beam studies of Penning ionization*. *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 337.
- [Sju01] Dr. Sjuts Optotechnik GmbH. *Messprotokoll: Elektronenvervielfacher-Kanal Typ KBL1505 Serien-Nr. 1043*. (2001).
- [SKK⁺91] S. SCHOHL, D. KLAR, T. KRAFT, H. A. J. MEIJER, M.-W. RUF, U. SCHMITZ, S. J. SMITH, H. HOTOP. *Absolute detection of metastable rare gas atoms by a cw laser photoionization method*. *Z. Phys. D* **21** (1991) 25.
- [SL83] M. A. SMITH, S. R. LEONE. *Product vibrational state distributions in thermal energy associative detachment reactions: $F^- + H, D \rightarrow HF(\nu), DF(\nu) + e^-$* . *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 1325.
- [Smi84] G. C. SMITH. *High Accuracy Gaseous X-Ray Detectors*. *Nucl. Instrum. Methods* **222** (1984) 230.
- [Spe90] F. SPECKERT. *Aufbau, Test und Einsatz einer computergesteuerten Spektrenstabilisierung zur automatischen Aufnahme von Elektronenspektren*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1990).
- [SRDW84] J. SENEKOWITSCH, P. ROSMUS, W. DOMCKE, H. WERNER. *An Accurate Potential Energy Function of the H_2^+ Ion at Large Internuclear Distances*. *Chem. Phys. Lett.* **111** (1984) 211.
- [SS68] A. STAMATOVIĆ, G. J. SCHULZ. *Trochoidal Electron Monochromator*. *Rev. Sci. Instrum.* **39** (1968) 1752.
- [SS70] A. STAMATOVIĆ, G. J. SCHULZ. *Characteristics of the Trochoidal Electron Monochromator*. *Rev. Sci. Instrum.* **41** (1970) 423.
- [SS81] J. SLEVIN, W. STIRLING. *Radio frequency atomic hydrogen beam source*. *Rev. Sci. Instrum.* **52** (1981) 1780.
- [SS85] N. SADEGHI, D. W. SETSER. *Symmetry constraints in energy transfer between state-selected $Ar^*(^3P_2, ^3P_0)$ metastable atoms and ground state H atoms*. *Chem. Phys.* **95** (1985) 305.
- [SS97] T. SUNAGAWA, H. SHIMAMORI. *Low-energy electron attachment to brominated methanes*. *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 7876.
- [SSRL⁺91] L. SCHNIEDER, K. SEEKAMP-RAHN, F. LIEDEKER, H. STEUWE, K. H. WELGE. *Hydrogen exchange reaction $H + D_2$ in crossed beams*. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **91** (1991) 259.

- [Ste97] G. STEINER. *Effiziente Zustandsselektion metastabiler Neon-Atome mit Diodenlasern*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1997).
- [SW75] A. SKÖLLERMO, B. WANNBERG. *The fringing fields of a spherical electrostatic spectrometer and their influence on the aberration coefficients*. Nucl. Instrum. Methods **131** (1975) 15.
- [TG84] D. TEILLET-BILLY, J. P. GAUYACQ. *Dissociative attachment in e^- -HCl, DCl collisions*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **17** (1984) 4041.
- [Thi98] F. A. U. THIEL. *Electron and ion impact induced multiple ionisation of noble gas atoms and KCl molecules studied by time-of-flight mass spectrometry*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1998).
- [Thi03] L. THIEL. *Private Mitteilung* (2003).
- [THM02] L. THIEL, H. HOTOP, W. MEYER. *Theoretical investigation of the autoionization process in the molecular collision complex $Ar^*(^3P_{2,0}) + H$* . In *2nd Conference on the Elementary Processes in Atomic Systems (CEPAS2002), Book of abstracts* (2002).
- [THM03] L. THIEL, H. HOTOP, W. MEYER. *Ground state potential energy curves of LiHg, NaHg and KHg revisited*. J. Chem. Phys. **119** (2003) 9008.
- [Tre82] K. TREIBEL. *Aufbau und Test einer intensiven, kühlbaren Gasentladungsquelle für metastabile Atome*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1982).
- [TSM⁺01] L. THIEL, D. SPELSBERG, W. MEYER, F. A. U. THIEL, A. J. YENCHA, H. HOTOP. *Penning and associative ionization in collisions of state-selected metastable Ar^* atoms with mercury atoms*. In H. Rottke, U. Eichmann, W. Sandner, (Herausgeber) *7th European Conference on Atomic and Molecular Physics (ECAMP VII), Abstracts of contributed papers* (2001).
- [Tur68] D. W. TURNER. *High-resolution molecular photoelectron spectroscopy. I. Fine structure in the spectra of hydrogen and oxygen*. Proc. Roy. Soc. A **307** (1968) 15.
- [UCBGS91] X. URBAIN, A. CORNET, F. BROUILLARD, A. GIUSTI-SUZOR. *Dynamics of an Elementary Bond-Forming Process: Associative Ionization in $H(1s) + H(1s)$ Collisions*. Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 1685.
- [Var78] Varian. *Operating Instructions: Radiometric Ionization Gauge Control*. (1978).
- [VBV82] M. J. VERHEIJEN, H. C. W. BEIJERINCK, N. F. VERSTER. *An atomic-beam set-up for 0.5 MHz absolute frequency stabilisation of a single-mode cw dye laser*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **15** (1982) 1198.
- [VBvM⁺84] M. J. VERHEIJEN, H. C. W. BEIJERINCK, L. H. A. M. v. MOLL, J. DRIESSEN, N. F. VERSTER. *A discharge excited supersonic source of metastable rare gas atoms*. J. Phys. E: Sci. Instrum. **17** (1984) 904.

- [VDJS70] R. S. VAN DYCK, JR., C. E. JOHNSON, H. A. SHUGART. *Radiative Lifetime of the Metastable 2^1S_0 State of Helium*. Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 1403.
- [VDJS71] R. S. VAN DYCK, JR., C. E. JOHNSON, H. A. SHUGART. *Radiative Lifetime of the Metastable 2^1S_0 State of Helium*. Phys. Rev. A **4** (1971) 1327.
- [VFKY96] D. A. VERNER, G. J. FERLAND, K. T. KORISTA, D. G. YAKOLEV. *Atomic data for astrophysics. II. New analytic fits for photoionization cross sections of atoms and ions*. Astrophys. J. **465** (1996) 487.
- [VKS78] J. E. VELAZCO, J. H. KOLTS, D. W. SETSER. *Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton and xenon*. J. Chem. Phys. **69** (1978) 4357.
- [VON88] C. VADLA, A. OBREBSKI, K. NIEMAX. *Isotope Shift of the $3s^2S_{1/2}$ and $3p^2P_J$ Levels in $^{6,7}Li$* . Opt. Commun. **63** (1988) 288.
- [Wai86] H. WAIBEL. *Assoziative Ionisation in Stößen metastabiler $He(2^3S_1)$ -Atome mit Wasserstoffatomen bei thermischen Energien*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1986).
- [Way71] J. F. WAYMOUTH. *Electric discharge lamps*. (MIT Press, 1971).
- [WBD⁺89] W. L. WIESE, J. W. BRAULT, K. DANZMANN, V. HELBIG, M. KOCK. *Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon*. Phys. Rev. A **39** (1989) 2461.
- [WCD⁺75] W. P. WEST, T. B. COOK, F. B. DUNNING, R. D. RUNDEL, R. STEBBINGS. *Chemiiionization involving rare gas metastable atoms*. J. Chem. Phys. **63** (1975) 1237.
- [WE65] H. WOLLNIK, H. EWALD. *The influence of magnetic and electric fringing fields on the trajectories of charged particles*. Nucl. Instrum. Methods **36** (1965) 93.
- [Web98] J. M. WEBER. *Anlagerung langsamer Elektronen an Moleküle und Cluster*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).
- [Wei73] M. J. WEISS. *A three-element cylindrical electrostatic lens for a photoelectron spectrometer*. Rev. Sci. Instrum. **1** (1972/73) 179.
- [WH91] C. E. WIEMAN, L. HOLLBERG. *Using diode lasers for atomic physics*. Rev. Sci. Instrum. **62** (1991) 1.
- [WHRH98] J. M. WEBER, K. HANSEN, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Penning ionization of C_{60} and C_{70}* . Chem. Phys. **239** (1998) 271.
- [WM75] J. R. WOODWORTH, H. W. MOSS. *Experimental determination of the single-photon transition rate between the 2^3S_1 and the 1^1S_0 states of He I*. Phys. Rev. A **12** (1975) 2455.

- [Woo20] R. W. WOOD. *An Extension of the Balmer Series of Hydrogen and Spectroscopic Phenomena of very long Vacuum Tubes*. Proc. Roy. Soc. A **97** (1920) 455.
- [WRH88] H. WAIBEL, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Improved study of the ionization of hydrogen atoms in thermal energy collisions with metastable He*(2 ³S) atoms*. Z. Phys. D **9** (1988) 191.
- [WS81] D. J. WREN, D. W. SETSER. *Quenching rate constants of metastable states of neon, argon, and krypton by mercury atoms*. J. Chem. Phys. **74** (1981) 2331.
- [WS82] J. T. M. WALRAVEN, I. F. SILVERA. *Helium-temperature beam source of atomic hydrogen*. Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 1167.
- [WW67] H. WISE, B. J. WOOD. *Reactive collisions between gas and surface atoms*. Adv. At. Mol. Phys. **3** (1967) 291.
- [WW86] R. N. WATTS, C. E. WIEMAN. *Manipulating atomic velocities using diode lasers*. Optics Letters **11** (1986) 291.
- [Yen84] A. J. YENCHA. *Penning ionization and related processes*. In C. R. Brundle, A. D. Baker, (Herausgeber) *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Band 5 (Academic Press, London, 1984), S. 197–373.
- [Yen85] A. J. YENCHA. *Penning ionization and chemi-ionization in reactions of excited rare-gas atoms*. In A. Fontijn, (Herausgeber) *Gas-Phase Chemiluminescence and Chemi-Ionization* (North-Holland Physics Publishing, 1985), S. 67–85.
- [YRH98] A. J. YENCHA, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Private Mitteilung* (1998).
- [ŽAČ⁺02] S. ŽIVANOV, M. ALLAN, M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, F. A. U. THIEL, H. HOTOP. *Effects of Interchannel Coupling in Associative Detachment: Electron Spectra for H+Cl⁻ and H+Br⁻ Collisions*. Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 073201.
- [ŽČHA03] S. ŽIVANOV, M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, M. ALLAN. *Electron spectra for associative detachment in low-energy collisions of Cl⁻ and Br⁻ with H and D*. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **36** (2003) 3513.
- [Žim83] M. ZIMMER. *Erzeugung eines kalten Wasserstoff - Atomstrahls*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1983).
- [Živ03] S. ŽIVANOV. *Private Mitteilung* (2003).
- [ZMS⁺80] T. S. ZWIER, M. MATTI MARICQ, C. J. S. M. SIMPSON, V. M. BIERBAUM, G. B. ELLISON, S. R. LEONE. *Direct Detection of the Product Vibrational-State Distribution in the Associative Detachment Reaction Cl⁻+H→HCl(ν) + e⁻*. Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 1050.

- [ZWL81] T. S. ZWIER, J. C. WEISSHAAR, S. R. LEONE. *Nascent product vibrational state distributions of ion-molecule reactions: The $H+F^- \rightarrow HF(\nu) + e^-$ associative detachment reaction*. J. Chem. Phys. **75** (1981) 4885.

Danksagung

An dieser Stelle möchten ich all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Hotop, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe dieses sehr interessante Themengebiet zu bearbeiten. Er hat diese Arbeit in allen Phasen mit vorbildlichem Engagement und stetiger Diskussionsbereitschaft begleitet. Seine Begeisterung für alle physikalischen Fragestellungen erscheint mir einzigartig.

Herrn Prof. Dr. K. Bergmann danke ich für die Übernahme des Korreferats meiner Dissertation.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren bedanken. Dr. M.-W. Ruf verdanke ich wertvolle Hinweise und Ratschläge für die Bearbeitung des Themas. Meinem Zimmerkollegen und Freund Dr. S. Barsotti möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit und seine Hilfsbereitschaft danken. Dank gilt auch Dr. T. Roth und K. Franz für ihre Hilfe während einzelner Etappen meiner Arbeit sowie G. Koschmann und K. Zinsmeister für das gute Verhältnis und ihre Unterstützung. Auch soll den Kollegen gedankt sein, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen beigetragen haben und hier nicht namentlich erwähnt sind.

Herrn Prof. Dr. A. Yenchu von der State University von Albany (USA) bin ich für die hilfreichen Tipps während seines Aufenthalts in Kaiserslautern zu großem Dank verpflichtet. Bei Dr. M. Čížek und Prof. Dr. J. Horáček von der Karls-Universität Prag (Tschechische Republik) möchte ich mich für die sehr konstruktive Zusammenarbeit bedanken. Frau S. Živanov und Prof. Dr. M. Allan von der Universität Fribourg (Schweiz) danke ich ebenfalls für die gute und konstruktive Zusammenarbeit, aber auch für ihre Gastfreundschaft während meiner Besuche in Fribourg.

Dank und Anerkennung gilt auch den zentralen Metallwerkstätten der Universität Kaiserslautern und ihrem Leiter W. Harter. Der Firma Schmidt + Clemens GmbH + Co. und meinen dortigen Ansprechpartnern H. J. Fischer und H. Langusch danke ich für die kostenfreie Überlassung von Vormaterial aus unmagnetischem Edelstahl, welches zum Aufbau des Elektronenspektrometers eingesetzt wurde.

Last, but not least danke ich meiner Frau Linda. Sie hat mich in allen Phasen meiner Arbeit begleitet und in allen Belangen unterstützt. Mit ihrem Wissen über die theoretischen Aspekte meiner Arbeit hat sie mir bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse oftmals helfen können. Besonderer Dank gilt ihr für die Bereitstellung bisher unveröffentlichter Ergebnisse ihrer quantenmechanischen Rechnungen und für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Mehr noch als für die fachliche Hilfe bedanke ich mich aber für die moralische Unterstützung, welche sie mir unentwegt entgegengebracht hat und die mich während der letzten Jahre immer wieder gestärkt hat.

LEBENS LAUF

Persönliche Angaben

Name: Frank Andreas Ulrich Thiel
Anschrift: Baumschulstraße 8
67657 Kaiserslautern
Geburtsdatum: 03.08.1970
Geburtsort: Koblenz
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

Schulbildung

1977 - 1981 Grundschule Schillerschule Lahnstein
1981 - 1984 Werner-von-Siemens-Gymnasium Regensburg
1984 - 1990 Sebastian-Münster-Gymnasium Ingelheim
05/1990 Abschluß: Abitur

Studium

10/1990 - 07/1998 Studium der Physik an der Universität Kaiserslautern
Abschluß: Diplom-Physiker
06/1997 - 07/1998 Diplomarbeit in Experimentalphysik in der Arbeitsgruppe
von Prof. Dr. S. Aksela am Department of Physical Sciences
der Universität von Oulu (Finnland) unter der Anleitung von
Prof. Dr. S. Aksela und Prof. Dr. H. Hotop.
Thema der Arbeit: „*Electron and ion impact induced multiple
ionisation of noble gas atoms and KCl molecules studied by
time-of-flight mass spectrometry*“
05/1997 - 09/1998 Studium der Physik an der Universität von Oulu
Abschluß: Master of Science (Filosofian Maisteri)

Promotionsstudium

08/1998 Beginn der Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von
Prof. Dr. H. Hotop
seit 08/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik der
Universität Kaiserslautern

