

**Untersuchung der
Photoelektronen-
Winkelverteilungen von
ausgerichteten Molekülen in der
Gasphase**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften
im Fachbereich Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Denis Anielski

Hamburg

2020

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Jochen Küpper
Prof. Dr. Daniel Rolles

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Jochen Küpper
Dr. Michael Meyer

Datum der Disputation: 17.07.2020

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Dr. Robert Zierold

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Günter H. W. Sigl

Dekan der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften: Prof. Dr. Heinrich Graener

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern mittels Photoelektronenbeugung Dynamiken von kleinen Molekülen in der Gasphase mit Femtosekunden-Zeitauflösung und Ångström-Ortsauflösung sichtbar gemacht werden können. An den Synchrotronstrahlungsquellen DORIS und PETRA III wurden in Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten O(1s)-, S(2p)- und F(1s)-Photoelektronen-Winkelverteilungen von orientierten Carbonylsulfid- und Fluormethan-Molekülen aufgenommen (kinetische Energie der Photoelektronen: $16 \text{ eV} < E_{\text{PE}} < 283 \text{ eV}$). Es wurde untersucht, wie sich der Grad der Molekülorientierung auf die Struktur der Winkelverteilungen auswirkt, welchen Einfluss linear und zirkular polarisierte Photonen haben und ob die Winkelverteilungen für hohe Photoelektronenenergien durch ein einfaches Streumodell beschrieben werden können. Mit MSX α -Berechnungen wurden die gemessenen Photoelektronen-Winkelverteilungen mit der Molekülstruktur verknüpft. Am Freie-Elektronen-Laser FLASH wurden S(2p)-Photoelektronen-Winkelverteilungen von OCS-Molekülen, die mit einem Infrarot-Laserpuls adiabatisch ausgerichtet wurden, aufgenommen ($E_{\text{PE}} = 44 \text{ eV}$). In einem 800 nm-Pump-5,8 nm-Probe Experiment am FLASH ist es gelungen, Dynamiken der OCS-Moleküle mittels Photoelektronen-Winkelverteilungen mit Femtosekunden-Zeitauflösung sichtbar zu machen. Der Einfluss der zwei IR-Laser auf die Moleküle und die Photoelektronen wurde diskutiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen Wege auf, wie zukünftig ultraschnelle Strukturänderungen von Molekülen mittels Photoelektronenbeugung beobachtet werden könnten.

Abstract

This work investigates if and how photoelectron diffraction might become a suitable tool to measure structural changes of small molecules in the gas-phase with femtosecond temporal and angstrom spatial resolution. Molecular-frame photoelectron angular distributions (MFPAD) of O(1s)-, S(2p)- and F(1s)-electrons from carbonyl sulfide and fluoromethane molecules have been measured in photoelectron-photoion coincidence experiments at the synchrotron radiation sources DORIS and PETRA III (kinetic energy of photoelectrons: $16 \text{ eV} < E_{\text{PE}} < 283 \text{ eV}$). It has been investigated which degree of molecular orientation is necessary to observe a rich structure in the MFPADs, which influence linearly and circularly polarized photons have on MFPADs, and if MFPADs of photoelectrons with a few 100 eV kinetic energy can be described by a simple scattering model. The relation of the measured MFPADs to the molecular structure was examined by MSX α calculations. At the free-electron laser FLASH, S(2p)-photoelectron angular distributions of adiabatically laser-aligned OCS molecules have been measured ($E_{\text{PE}} = 44 \text{ eV}$). In an IR-pump-XUV-probe experiment at FLASH, molecular dynamics have been observed in the photoelectron angular distributions with femtosecond temporal resolution. The influence of the alignment and the pump laser on molecules and on photoelectrons has been discussed. This work indicates avenues how to reach the goal of observing ultrafast molecular structural changes by photoelectron diffraction.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Photoelektronenbeugung	5
2.1. Photoionisation	5
2.2. Molekulare Photoionisation	7
2.3. Wirkungsquerschnitt für Photoionisation	9
2.4. Photoelektronen-Winkelverteilung	11
2.5. Photoelektronen-Winkelverteilung ausgerichteter Moleküle	13
2.6. Ausrichtung von Molekülen	14
2.6.1. Adiabatische Laser-Ausrichtung	15
2.6.2. Impulsive Laser-Ausrichtung	16
3. Berechnungen von MFPADs	19
3.1. Einfach-Streuung: Single Scattering Model	19
3.2. Strukturbestimmung aus MFPADs	27
3.3. Mehrfach-Streuung: $MSX\alpha$	32
4. Experimentelle Durchführung	37
4.1. Quellen für EUV- und Röntgenstrahlung	38
4.2. Molekülstrahlen	43
4.3. VMI-Spektrometer und Detektoren	45
4.4. Laseraufbau: Molekülausrichtung und zeitaufgelöste Messungen am FEL	49
5. Messungen an Speicherring-Röntgenstrahlungsquellen	55
5.1. Koinzidenzmessungen mit Carbonylsulfid	56
5.1.1. Fragmentationskanäle des OCS-Moleküls	56
5.1.2. Räumliche Orientierung der Moleküle	60
5.1.3. Photoelektronen-Winkelverteilung	64
Detektorkalibration	64
Asymmetrieparameter β von OCS	69
S(2 <i>p</i>)-Winkelverteilungen von orientierten OCS-Molekülen	72
O(1 <i>s</i>)-Winkelverteilungen von orientierten OCS-Molekülen	88
Vergleich S(2 <i>p</i>)- und O(1 <i>s</i>)-MFPADs	96

5.2.	Koinzidenzmessungen mit Fluormethan	103
5.2.1.	Fragmentationskanäle des CH ₃ F-Moleküls	103
5.2.2.	Photoelektronen-Winkelverteilung von CH ₃ F	106
5.3.	Single Scattering Model	119
6.	Zeitaufgelöste Messungen am Freie-Elektronen-Laser	127
6.1.	Ergebnisse aus den Ionenmessungen	128
6.1.1.	Molekülausrichtung	131
6.1.2.	Zeiteffekte in der Ionenverteilung	134
6.2.	Ergebnisse aus den Elektronenmessungen	141
6.2.1.	Energiekalibration des Elektronendetektors	141
6.2.2.	Asymmetrieparameter β	142
6.2.3.	Elektronenverteilung für ausgerichtete OCS-Moleküle	144
6.2.4.	Zeitabhängige Photoelektronen-Winkelverteilung	151
	Zufällig verteilte OCS-Moleküle	151
	Ausgerichtete OCS-Moleküle	161
7.	Zusammenfassung und Ausblick	169
7.1.	Zusammenfassung	170
7.2.	Ausblick	175
A.	Anhang	179
A.1.	MSX α -Parameter	179
A.2.	Pulsenergie am FLASH	182
	Literaturverzeichnis	196

1. Einleitung

Strukturänderungen von Molekülen in photochemischen Reaktionen laufen typischerweise auf einer Zeitskala von Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) ab. Durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist oftmals unbekannt, welche Zwischenzustände die Moleküle dabei annehmen. Um den Ablauf der Strukturänderungen zu verstehen und möglicherweise gezielt zu beeinflussen, ist es daher notwendig, Molekülstrukturen zu diversen Zeitpunkten der Reaktion abzubilden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob dieses Ziel mit Hilfe von Photoelektronenbeugung erreicht werden kann. Bei der Photoelektronenbeugung wird in einem gebundenen Atom ein Photoelektron erzeugt, das an den benachbarten Atomen elastisch streut. Durch die Interferenz aus der direkten und der gestreuten Welle des Photoelektrons entsteht ein Beugungsmuster, das Informationen über die Umgebung des Emitteratoms enthält. Zur Interpretation der Beugungsmuster muss das Photoelektron einen wohl definierten Ursprung besitzen. Daher werden Innerschalen-Photoelektronen eines spezifischen Atoms ausgewählt. Erste Experimente dieser Art wurden in 1970er Jahren in der Oberflächenphysik durchgeführt, die neue Erkenntnisse über Oberflächenstrukturen und die Anordnung von auf Oberflächen absorbierten Atomen und Moleküle brachten [Woo07; Fad10]. Damit Strukturen von Molekülen mittels Photoelektronenbeugung untersucht werden können, muss die räumliche Orientierung der Moleküle im Laborsystem bekannt sein, da die Beugung im Bezugssystem des Moleküls stattfindet. Das Beugungsmuster von orientierten Molekülen wird oft als *molecular-frame photoelectron angular distribution* (MFPAD) bezeichnet. Die ersten MFPADs wurden Ende der 70er Jahre ebenfalls in der Oberflächenphysik gemessen [Pet79], da Moleküle zunächst nur an Oberflächen orientiert werden konnten. In den 90er Jahren gelang es schließlich, mit winkelaufgelösten Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmessungen die MFPADs von Molekülen in der Gasphase, also frei von Einflüssen von Oberflächen, aufzunehmen

[Gol92; Shi95; Hei97; Lan01] und aus der Intensitätsverteilung der Photoelektronen die Bindungslänge im gasförmigen CO-Molekül zu bestimmen [Bec00].

Auf Grund der hohen Bindungsenergien der Innerschalen-Elektronen wurden die meisten MFPAD-Messungen an Speicherring-Röntgenstrahlungsquellen durchgeführt. An Speicherringen ist die Länge der Photonenpulse typischerweise in der Größenordnung von Pikosekunden, so dass Prozesse, die innerhalb von Femtosekunden ablaufen, nicht direkt zeitaufgelöst beobachtet werden können. Mit der Entwicklung von Freie-Elektronen-Lasern (FEL) stehen erstmals intensive Photonenpulse im XUV- und Röntgenbereich mit Längen von einigen Femtosekunden zur Verfügung. Das ermöglicht die Aufnahme von MFPADs in Pump-Probe-Experimenten mit Femtosekunden-Zeitauflösung und somit Untersuchungen, ob Strukturänderungen von Molekülen in photochemischen Reaktionen mittels MFPADs abgebildet werden können.

Als Grundlage für zeitaufgelöste MFPAD-Messungen wurden in dieser Arbeit Eigenschaften von MFPADs in drei Strahlzeiten an den Synchrotronstrahlungsquellen *DORIS* und *PETRA III* untersucht. Dort wurden in Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten MFPADs von O(1s)-, S(2p) und F(1s)-Elektronen von Carbonylsulfid (OCS) und Fluormethan (CH₃F) in der Gasphase mit einem *velocity-map-imaging*-Spektrometer aufgenommen. Die kinetische Energie der Photoelektronen lag in einem Bereich von $16 \text{ eV} < E_{\text{PE}} < 283 \text{ eV}$. Es wurde untersucht, inwieweit mittels der *axial-recoil-approximation* [Zar67] die Orientierung der Moleküle im Experiment *a posteriori* in der Datenanalyse bestimmt werden kann und welcher Grad an Molekülorientierung notwendig ist, um die Strukturen in den MFPADs aufzulösen. Die gemessenen MFPADs wurden mit *multiple-scattering-X α* (MSX α) Berechnungen verglichen. Darüber hinaus wurde geprüft, ob insbesondere die MFPADs mit hohen Photoelektronenenergien mit einem einfachen Streumodell beschrieben werden können. Das würde die Bestimmung der Molekülstruktur aus MFPADs erleichtern. Weiter wurde untersucht, wie sich die MFPADs unterscheiden, wenn die Photoelektronen mit linear bzw. zirkular polarisierten Photonen erzeugt werden, und ob die MFPADs von 1s- oder möglicherweise 2p-Elektronen besser zur Strukturbestimmung geeignet sind. Ferner wurde mit MSX α -Berechnungen betrachtet, inwieweit sich MFPADs ändern, wenn sich die Molekülstruktur verändert.

Zusätzlich zu den Messungen der *statischen* MFPADs bei DORIS und PETRA III wurde am Freie-Elektronen-Laser *FLASH* ein Pump-Probe-Experiment durchgeführt, mit dem Ziel, zeitaufgelöste MFPADs von Carbonylsulfid-Molekülen zu messen. Dazu wurde eine Coulomb-Explosion der OCS-Moleküle mit einem 800 nm-Pump-Puls eines Titan:Saphir-Lasers (Pulsdauer $\Delta t \approx 70$ fs) ausgelöst, bevor der Probe-Puls des FELs die Fragmente ein weiteres mal ionisierte und dabei insbesondere S($2p$)-Photoelektronen zur Messung der MFPADs erzeugte. Eine Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmessung mit ausreichend Statistik war auf Grund der verfügbaren Pulsrate am FLASH (10 Hz) nicht möglich. Damit einige 100 Photoelektronen pro FEL-Puls aufgenommen werden konnten, wurden die OCS-Moleküle im Experiment mit den Photonenpulsen eines Nd:YAG-Lasers adiabatisch ausgerichtet ($\lambda = 1064$ nm, $\Delta t = 10$ ns). Der Einfluss der zwei IR-Laser auf die Moleküle und die Photoelektronen wurde untersucht. Die Vor- und Nachteile von Experimenten mit Laser-ausgerichteten Molekülen gegenüber Koinzidenzexperimenten zur MFPAD-Messung werden diskutiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind ein erster Schritt, um Dynamiken von kleinen Molekülen in der Gasphase mittels Photoelektronenbeugung zu beobachten. Sie zeigen auf, welche experimentellen und theoretischen Herausforderungen noch zu bewältigen sind.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenbeugung in Kapitel 2 betrachtet. In Kapitel 3 werden Berechnungen für MFPADs vorgestellt und erörtert, wie aus den MFPADs auf die Molekülstruktur geschlossen werden kann. Nach der Beschreibung der experimentellen Aufbauten in den verschiedenen Strahlzeiten (Kapitel 4) werden die Ergebnisse der DORIS- und PETRA III- (Kapitel 5) sowie der FEL-Messungen (Kapitel 6) vorgestellt. Abschließend (Kapitel 7) erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit sowie ein Ausblick, ob und wie Photoelektronenbeugung ein Werkzeug zum Beobachten von photochemischen Reaktionen werden kann.

2. Grundlagen der Photoelektronenbeugung

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenbeugung vorgestellt. Dazu wird zunächst die Wechselwirkung von Photonen mit Atomen und Molekülen und anschließend die Winkelverteilung von Photoelektronen beschrieben. Abschließend wird erklärt, wie Moleküle ausgerichtet werden können, um die Winkelverteilung im Bezugssystem des Moleküls zu messen.

2.1. Photoionisation

Wechselwirkt ein Photon mit einem Atom oder Molekül und ist die Energie des Photons $h\nu$ größer als die Bindungsenergie E_B eines Elektrons, kann das Photon absorbiert und ein Photoelektron emittiert werden. Im Fall von freien Atomen oder Molekülen wird dann von Photoionisation gesprochen, ein Spezialfall des photoelektrischen Effekts [Ein05]. Für die kinetische Energie E_{PE} des Photoelektrons gilt:

$$E_{PE} = h\nu - E_B. \quad (2.1)$$

Dieser Prozess ist in Abb. 2.1 a) schematisch für ein Atom gezeigt. Auch wenn die Energie eines Photons geringer ist als die Bindungsenergie, kann es zur Photoionisation kommen. Dazu muss ein Elektron mehrere Photonen aus einem intensiven Photonenpuls absorbieren (Abb. 2.1 b). Dieser Prozess wird *Multi-Photonen-Ionisation* genannt. Werden zur Überwindung der Ionisierungsenergie mehr Photonen absorbiert als nötig, wird die Multi-Photonen-Ionisation als *above threshold ionisation* (ATI) bezeichnet (Abb. 2.1 c). Der Ionisationsprozess in intensiven Laserpulsen wird

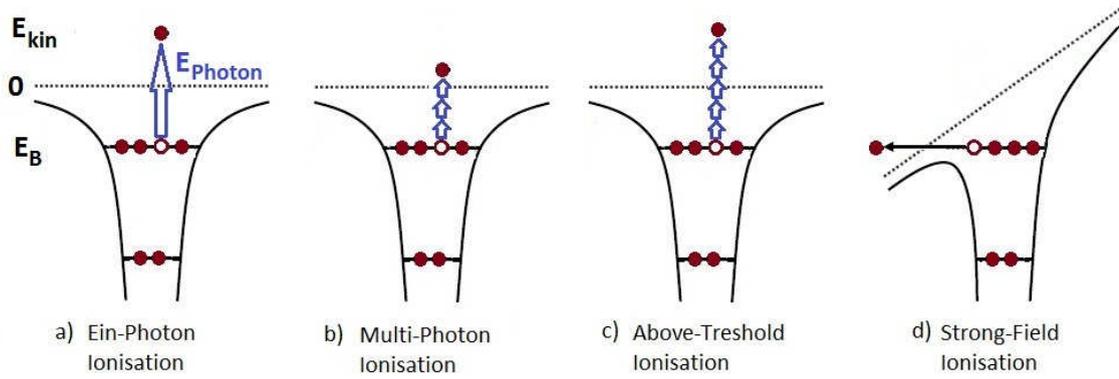


Abb. 2.1.: Vier verschiedene Prozesse für die Photoionisation eines Atoms (s. Text). Blaue Pfeile stehen für die Energie eines einzelnen Photons.

in Abhängigkeit von der Laserintensität I , der Laserfrequenz ω und der Ionisierungsenergie beschrieben. Dazu wird der Keldysh Parameter γ betrachtet [Bra03]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_I}{2U_p}} \quad \text{mit} \quad U_p = \frac{I}{4\omega^2}. \quad (2.2)$$

E_I ist die minimale Energie, die zur Ionisation eines Atoms notwendig ist, und U_p die Ponderomotive Energie des Elektrons, in Gleichung 2.2 in atomaren Einheiten. Während für $\gamma \gg 1$ die Ionisation besser als Absorption mehrerer Photonen beschrieben wird, ist für $\gamma \ll 1$ die *strong field ionisation* (SFI) in der Regel das bessere Modell. Bei der SFI wird das Atompotential durch das elektrische Feld der Photonen derart beeinflusst (s. Abb. 2.1 d), dass Tunnelionisation bzw. *over the barrier ionisation* möglich ist.

Im Fokus dieser Arbeit stehen Winkelverteilungen von Photoelektronen, die durch ein Photon erzeugt werden. In den experimentellen Daten werden jedoch auch Multi-Photonen-Ionisation und ATI beobachtet, siehe Kapitel 6. Die *strong-field-ionisation* wird für die *laser-induced-electron-diffraction* (LIED) Methode verwendet, siehe Kapitel 7.

Neben Multi-Photonen-Prozessen, bei denen im Allgemeinen mehrere Photonen mit einem Elektron wechselwirken, treten auf Grund der Elektronenkorrelation sogenannte Multi-Elektron-Effekte auf [Kut96]. Sie kennzeichnen sich dadurch aus, dass ein oder auch mehrere Photonen den Zustand von mehr als einem Elektron verändern. Im sogenannten *shake-up* Prozess hat das Photoelektron weniger Ener-

gie als $h\nu - E_B$, da ein Teil der Energie durch Coulomb-Wechselwirkung auf ein zweites Elektron übertragen wird, dass dann in ein höheres Energieniveau angeregt wird. Wird dem zweiten Elektron so viel Energie übertragen, dass es ebenfalls emittiert wird, handelt es sich um einen *shake-off* Prozess. Dem ersten Photoelektron fehlt dann keine diskrete Energie, sondern die Energie kann beliebig zwischen dem ersten und dem zweiten Photoelektron aufgeteilt sein [Vie96; Vie97].

Weiter ist zu berücksichtigen, dass sich das Atom bzw. Molekül nach einer Innerschalen-Ionisation in einem angeregten Zustand befindet. Eine Möglichkeit der energetischen Abregung ist die Fluoreszenz, die jedoch für kleine Atome ($Z < 20$) eine eher geringe Wahrscheinlichkeit von $< 15\%$ hat [Tho09]. Sofern energetisch möglich, ist der *Auger-Prozess* dominant. Dabei fällt ein energetisch höher gelegenes Elektron auf das Energieniveau des Elektronenlochs zurück und überträgt die frei werdende Energie mittels Coulomb-Wechselwirkung auf ein anderes Elektron. Dieses wird dann als sogenanntes Auger-Elektron emittiert. Hier können zusätzliche *shake-off*- und *shake-up*-Prozesse auftreten. Beim Auger-Zerfall bleibt somit mindestens ein zweifach geladenes Ion zurück, das sich wiederum in einem angeregten Zustand befinden kann, so dass eventuell ein weiteres Auger-Elektron emittiert werden kann. So können ganze Zerfalls-Kaskaden entstehen.

Für eine weitergehende Diskussion der Photoionisation von Atomen sei z. B. auf [Bra03] verwiesen.

2.2. Molekulare Photoionisation

Bei der Photoionisation von Molekülen muss berücksichtigt werden, dass die Orbitale der Elektronen durch die Nachbaratome gestörte Atomorbitale sind bzw. nicht mehr als Atomorbitale beschrieben werden können [Hak05]. So sind Valenzelektronen nicht mehr zwingend an einen Atomkern gebunden und haben eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit am anderen Atomkern. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird als Molekülorbital bezeichnet. In dieser Arbeit werden Photoelektronen von Innerschalen von Sauerstoff ($O1s$), Schwefel ($S2p$) und Fluor ($F1s$) untersucht, die in Carbonylsulfid (OCS) bzw. Fluormethan (CH_3F) gebunden sind. Diese energetisch tief liegenden Elektronen bleiben auch im Molekül ortsgebunden an ihrem Atom und können bis auf eine kleine Verschiebung in der Bindungsenergie aufgrund

kleiner Störungen durch andere Orbitale in guter Näherung mit einem Atomorbital beschrieben werden.

Zur Beschreibung von Prozessen in Molekülen wird oft die *Born-Oppenheimer-Näherung* verwendet. In dieser adiabatischen Näherung wird die große Massendifferenz zwischen Elektronen und den Atomkernen genutzt. Aus der Massendifferenz folgt, dass sich die Kerne deutlich langsamer bewegen als die Elektronen. Daher wird angenommen, dass die Elektronen der Kernbewegung praktisch instantan folgen und die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung vernachlässigt werden kann. Die Gesamtenergie eines zweiatomigen Systems hängt dann nur parametrisch von der Distanz der zwei Kerne ab und kann durch Potentialkurven beschrieben werden. Die Absorption eines Photons kann im Potentialdiagramm durch einen vertikalen Übergang beschrieben werden. Liegt die Energie des absorbierten Photons oberhalb der Dissoziationsenergie des Moleküls, kann die Bindung des Moleküls brechen und es entstehen Zerfallsfragmente. Dies ist schematisch in Abb. 2.2 für drei verschiedene Prozesse dargestellt. In Abb. 2.2 a) und c) ist die direkte Photodissoziation gezeigt, wobei die Anregung in a) in einen ungebundenen Zustand und in c) in das Dissoziationskontinuum erfolgt. In Abb. 2.2 b) wird das Molekül in einen gebundenen Zustand angeregt, der jedoch von einer weiteren Potentialkurve geschnitten wird. Dadurch ist ein Übergang in einen nicht gebundenen Zustand möglich (Prädissoziation). Die Zerfallsfragmente können neutral und im Grundzustand sein oder sie sind ionisiert und/oder in einem angeregten Zustand, was wiederum eine energetische Abregung, z. B. durch einen Auger-Zerfall, zur Folge haben kann (siehe Kapitel 2.1).

Die Dissoziation kann in bestimmten Fällen genutzt werden, um die räumliche Orientierung des Moleküls zu bestimmen. Dazu wird der Spezialfall eines zweiatomigen Moleküls betrachtet, dass nach der Absorption eines Photons in zwei Ionen zerfällt. Findet der Zerfall so schnell statt, dass keine weitere Rotation des Moleküls stattfindet, zeigt die Flugrichtung eines Ions die Ausrichtung des Moleküls zum Zeitpunkt der Photoionisation an. Dies wird als *axial-recoil-approximation* bezeichnet [Zar67]. Aber auch bei mehratomigen Molekülen ist die Bestimmung der Orientierung der Molekülachse möglich, z. B. wenn das Molekül schnell in zwei Fragmente zerfällt. Diese Näherung wird in Kapitel 5 anhand der experimentellen Daten ausführlicher diskutiert. Sie wird genutzt, um die Molekülorientierung in den durchgeführten Koinzidenz-Experimenten zu bestimmen.

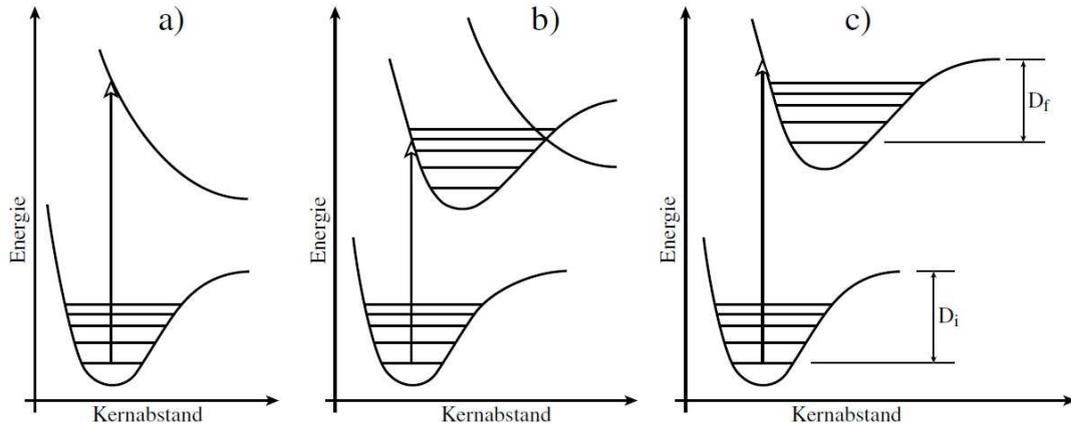


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung der Photodissoziation eines zweiatomigen Moleküls im Potentialdiagramm. Durch die Absorption eines Photons gewinnt das Molekül Energie und wird angeregt: (a) in einen ungebundenen Zustand (direkte Dissoziation), (b) in einen gebundenen Zustand, der mit einem ungebundenen Zustand überlappt (Prädissoziation) oder (c) in das Dissoziationskontinuum eines gebundenen Zustands (direkte Dissoziation) (c). D_i und D_f sind die Dissoziationsenergien der Anfangs- bzw. Endzustände. Entnommen aus [Ges02].

2.3. Wirkungsquerschnitt für Photoionisation

Die experimentell messbare Größe, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass ein Atom oder Molekül ein Photon absorbiert und ein Elektron emittiert wird, ist der Wirkungsquerschnitt. Dieser ist definiert als die Anzahl an Photoelektronen pro Zeiteinheit geteilt durch die Anzahl einfallender Photonen pro Zeit und Fläche. Die Einheit wird üblicherweise in *barn* angegeben ($1 \text{ cm}^2 = 10^{24} \text{ barn}$). Zunächst ist die Übergangswahrscheinlichkeit W_{if} eines quantenmechanischen Systems von einem Zustand i in den Zustand f nach *Fermi's Goldener Regel* gegeben mit [Jel88]:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.3)$$

Dabei ist $M_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{H}_{\text{WW}} | \Psi_i \rangle$ das Übergangsmatrixelement mit \hat{H}_{WW} als Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zwischen System und Photon. Ψ_i und Ψ_f sind der Ausgangs- bzw. Endzustand des Atoms/Moleküls mit den jeweiligen Eigenwerten der Energie E_i und E_f . Der Wirkungsquerschnitt für den Übergang zwischen

zwei spezifischen Niveaus wird *partieller Wirkungsquerschnitt* genannt, und ist in der Dipolnäherung gegeben durch [Bec96]:

$$\sigma_{if}(h\nu) = \frac{4\pi^2\alpha a_0^2}{3} h\nu \left| \langle \Psi_f | \sum_{\mu} r_{\mu} | \Psi_i \rangle \right|^2, \quad (2.4)$$

mit der Feinstrukturkonstanten α , dem Bohrschen Radius a_0 und der Photonenenergie $h\nu$ in Rydberg-Einheiten sowie dem Dipoloperator des n-Elektronen Systems $\sum_{\mu} r_{\mu}$. In der Dipolnäherung wird angenommen, dass die Wellenlänge des Photons im Vergleich zur Größe a des Atoms groß ist, so dass $ka \ll 1$ gilt mit k als Kreiswellenzahl. Anschaulich bedeutet dies, dass die räumliche Variation des elektromagnetischen Feldes über das Atom vernachlässigt wird. [Bra03]

Der *totale Wirkungsquerschnitt* für Photoionisation ergibt sich als Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte:

$$\sigma_{\text{tot}}(h\nu) = \sum_{i,f} \sigma_{if}(h\nu). \quad (2.5)$$

Der Wirkungsquerschnitt für Photoionisation hängt sowohl von der Energie der Photonen als auch der Kernladungszahl Z ab. Ganz allgemein gilt: Der Wirkungsquerschnitt steigt für höhere Kernladungszahlen, sinkt mit höherer Photonenenergie und steigt sprunghaft an, wenn eine tiefer liegende Elektronenschale energetisch erreicht wird, weil dann ein neuer Kanal geöffnet wird. In Abb. 2.3 a) sind die totalen Wirkungsquerschnitte für die drei ungebundenen Atome (O, C, S) für Photonenenergien bis 1500 eV gezeigt. Die in dieser Arbeit betrachteten Moleküle wurden in Energiebereichen untersucht, in denen die Innerschalen den Wirkungsquerschnitt der einzelnen Atome deutlich dominieren. Daher wird in guter Näherung angenommen, dass die Wirkungsquerschnitte für die im Molekül gebundenen Atome ähnlich sind. Die Näherung, Atome im Molekül isoliert zu betrachten, wird als *independent atom model* bezeichnet. Bei passender Wahl der Photonenenergie kann ein Atom im Molekül bestimmt werden, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit ionisiert wird. So ist für eine Photonenenergie zwischen $E_{\text{Ph}} \approx 170$ eV (entspricht ca. der S(2p)-Kante im OCS-Molekül) und $E_{\text{Ph}} \approx 290$ eV (entspricht ca. der C(1s)-Kante) die Wahrscheinlichkeit das Schwefelatom zu ionisieren ca. zehn mal größer als für das Sauerstoffatom und ca. 40 mal größer als für das Kohlenstoffatom. In Abb. 2.3 b)

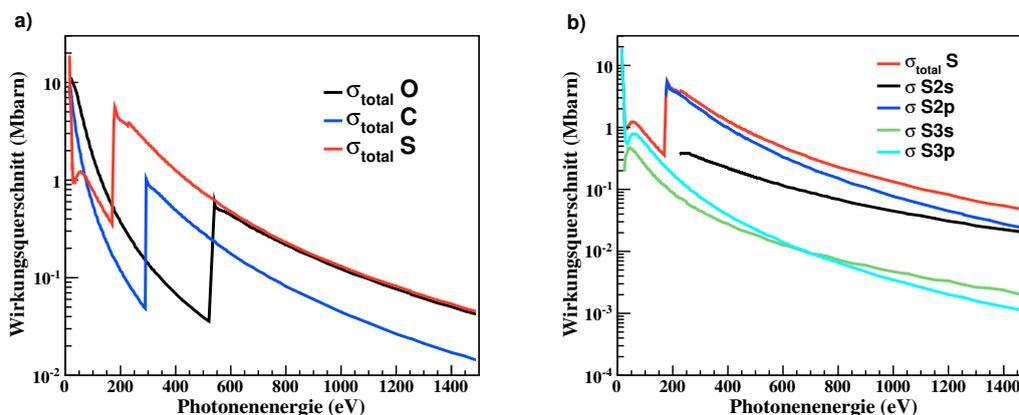


Abb. 2.3.: Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation: In a) sind die totalen Wirkungsquerschnitte der drei Atome O, C und S für Photonenenergien bis $E_{\text{Ph}} = 1500 \text{ eV}$ dargestellt. b) zeigt die Wirkungsquerschnitte für die diversen Elektronen im Schwefelatom. Daten aus [Ele18].

wird am Beispiel des Schwefelatoms deutlich, dass je nach Energie auch die Elektronen einer bestimmten Elektronenschale adressiert werden können. So entspricht der Wirkungsquerschnitt für die S($2p$)-Ionisation einige eV über 170 eV nahezu dem totalen Wirkungsquerschnitt für Schwefel. Somit können für die Photoionisation je nach Photonenenergie sowohl das Atom im Molekül, als auch die Elektronenschale des Atoms mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgewählt werden, was die Messzeit der gewünschten Photoelektronen-Winkelverteilung entsprechend verkürzt. Eine weitere Selektion der zu untersuchenden Photoelektronen erfolgt durch die Messung ihrer kinetischen Energie, siehe Kapitel 5. Die Kenntnis des Ursprungs der Photoelektronenwelle im Molekül ist bedeutend für die Analyse der MFPADs. Daher wurden in dieser Arbeit MFPADs von Innerschalenelektronen untersucht, siehe Kapitel 3.

2.4. Photoelektronen-Winkelverteilung

Die von Atomen oder Molekülen emittierten Photoelektronen werden nicht isotrop in den Raum emittiert, sondern weisen eine Winkelabhängigkeit auf. Der *differentialle Wirkungsquerschnitt* $d\sigma_{if}/d\Omega$ für Atome und zufällig verteilte Moleküle in der

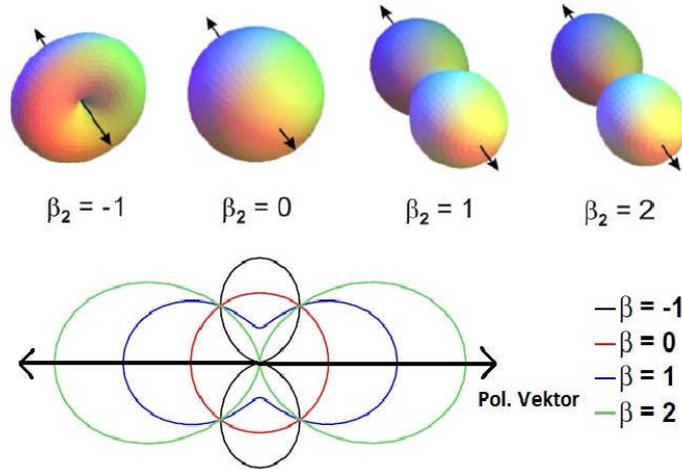


Abb. 2.4.: Die Winkelverteilung der Photoelektronen für vier verschiedene Asymmetrieparameter β und linear polarisierte Photonen. Der Polarisationsvektor ist durch die Doppelpfeile dargestellt. Oben ist die dreidimensionale Darstellung zu sehen (aus [Jah05]) und unten ist die Winkelverteilung in der Ebene des Polarisationsvektors und der Ausbreitungsrichtung der Photonen gezeigt.

Gasphase ist in der Dipolnäherung für linear polarisierte Photonen gegeben durch [Yan48; Coo68]:

$$\frac{d\sigma_{if}(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(h\nu)}{4\pi} [1 + \beta(h\nu) P_2(\cos(\theta))]. \quad (2.6)$$

Hier ist Ω der Raumwinkel, θ ist der Emissionswinkel des Photoelektrons, der bei linear polarisiertem Licht bezüglich des Polarisationsvektors gemessen wird, und P_2 das Legendre-Polynom zweiter Ordnung mit:

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{3}{2} \cos^2(\theta) - \frac{1}{2}. \quad (2.7)$$

Damit hängt die Photoelektronen-Winkelverteilung, wie der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma_{if}/d\Omega$ auch genannt wird, lediglich von einem zusätzlichen Parameter ab: dem *Asymmetrieparameter* β . Dieser kann für linear polarisierte Photonen Werte zwischen $-1 \leq \beta \leq 2$ annehmen, da $d\sigma/d\Omega \geq 0$. In Abb. 2.4 sind für vier β -Werte die entsprechenden Winkelverteilungen gezeigt.

Wird zirkular polarisiertes Licht verwendet gilt:

$$\beta_{\text{zirk}} = -\frac{1}{2}\beta. \quad (2.8)$$

Der Winkel θ wird dann bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Lichts gemessen. Gleichung 2.6 mit β_{zirk} gilt sowohl für links als auch rechts zirkular polarisierte Photonen mit $-1 \leq \beta_{\text{zirk}} \leq 0,5$. [Pow00; Pow00a]

Es sei angemerkt, dass die Dipolnäherung für die partiellen und totalen Wirkungsquerschnitte für Photonenenergien bis zu 1 keV in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist. Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann jedoch bei bestimmten Molekülen schon bei einigen 10 eV Photonenenergie Abweichungen zeigen und die nicht-Dipolbeiträge müssen berücksichtigt werden [Hem04]. Dies wurde jedoch bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen OCS und CH₃F nicht beobachtet bzw. kann experimentell nicht aufgelöst werden.

2.5. Photoelektronen-Winkelverteilung ausgerichteter Moleküle

Die Winkelverteilung von zufällig verteilten Molekülen erlaubt keinen Rückschluss auf die Struktur des Moleküls, da diese schon bei einem dreiatomigen Molekül wie OCS mit zwei Bindungslängen und einem Winkel nur durch den Asymmetrieparameter β unterbestimmt ist ¹.

Werden die Moleküle räumlich orientiert, können deutlich strukturreichere Photoelektronen-Winkelverteilungen (MFPADs) beobachtet werden. Die reiche Struktur in MFPADs wurde bereits in den 1970ern durch Vielfachstreuung des Photoelektrons im Potential des Moleküls theoretisch beschrieben [Dil76; Dil76a; Dav76]. Durch die Streuung im Molekül überlagert sich eine hohe Anzahl von Partialwellen, und das MFPAD für Ein-Photon-Ionisation ist in der Dipolnäherung gegeben durch [Dil76a]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{l=0}^{2l_{\text{max}}} \sum_m A_l^m Y_l^m. \quad (2.9)$$

¹Es ist jedoch eine interessante Frage, ob bei einer photochemischen Reaktion mit zwei theoretisch bekannten Zwischenzuständen mit der Messung des Asymmetrieparameters des Zwischenzustands durch Vergleich mit Berechnungen auf diesen geschlossen werden kann. Dazu gibt es bereits Daten diverser Isomere, die in der Arbeitsgruppe von Daniel Rolles analysiert werden [Rol18].

Dies unterscheidet sich von den zufällig verteilten Molekülen, da hier gerade und ungerade Kugelflächenfunktionen Y_l^m auftreten, wobei l_{max} der größte auftretende Bahndrehimpuls des Photoelektrons ist. A_l^m sind die Expansionskoeffizienten und sind abhängig vom Dipolmatrixelement sowie der relativen Phasenverschiebung der Partialwellen. Prinzipiell geht die Summe über l gegen unendlich. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Verteilungen meist schnell konvergieren und bei den in dieser Arbeit gemessenen MFPADs ein $l_{max} \leq 9$ in den Berechnungen ausreicht. Auf die Berechnung von MFPADs und ihren Bezug zur Molekülstruktur wird in Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

2.6. Ausrichtung von Molekülen

Zur Messung von MFPADs muss die Ausrichtung der Moleküle bekannt sein. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit auf zwei verschiedene Arten gelöst. Zum einen kann in einem Koinzidenzexperiment mittels der zuvor erwähnten *axial-recoil-approximation* die räumliche Orientierung des Moleküls *a posteriori* in der Datenanalyse bestimmt werden [Gol92; Shi95; Lan01; Ull03; Rol05]. Diese Methode wurde für die Experimente an den Speicherringen DORIS und PETRA III verwendet und wird ausführlich anhand der Daten in Kapitel 5 erklärt.

Zum anderen wurden am FLASH OCS-Moleküle im starken Puls eines Nd:YAG-Lasers während des Experiments räumlich ausgerichtet. Dies war notwendig, da das Pump-Probe-Experiment am FLASH, mit einem Ti:Sa-Laser als Probepuls, nur mit einer Repetitionsrate von 10 Hz durchgeführt werden konnte. Damit wäre die Statistik in einem Koinzidenzexperiment zur Messung von MFPADs zu gering gewesen. Zur Ausrichtung von Molekülen mit einem Laserpuls wird die Wechselwirkung zwischen dem Laserfeld und der anisotropen Polarisierbarkeit der Moleküle genutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die *adiabatische* und die *impulsive* Ausrichtung genutzt bzw. im Experiment beobachtet, die beide im Folgenden kurz vorgestellt werden. Dieses Unterkapitel beruht auf [Fri95; Sta03; Sei06; Kum06; Hol10], die als weiterführende Literatur empfohlen werden.

2.6.1. Adiabatische Laser-Ausrichtung

Bei der Wechselwirkung des elektrischen Feldes von linear polarisierten Photonen eines starken Laserpulses mit einem linearen Molekül wirken zwei Potentiale V_μ und V_α auf das Molekül. Diese sind bedingt durch das permanente Dipolmoment μ entlang der Molekülachse und die Polarisierbarkeit α des Moleküls parallel (α_\parallel) und senkrecht (α_\perp) zur Molekülachse. Für Laserpulse, deren Frequenz viel größer als der Kehrwert der Pulsdauer T ist und die keine Resonanz mit dem Molekül haben, bewirkt die Mittelung über T eine starke Verkleinerung von V_μ und das im Mittel wirkende Potential hängt nur noch von der Polarisierbarkeit des Moleküls ab:

$$V_{\text{eff}} = -\frac{1}{4}\epsilon_0^2 [(\alpha_\parallel - \alpha_\perp) \cos^2(\theta) + \alpha_\perp]. \quad (2.10)$$

Dabei ist ϵ_0 die Amplitude des elektrischen Feldes und θ der Winkel zwischen Molekülachse und Laserpolarisation. Für lineare Moleküle gilt $\alpha_\parallel > \alpha_\perp$, so dass das Potential zwei Minima bei 0° und 180° besitzt (s. Abb. 2.5 a). Die Molekülachse mit der größeren Polarisierbarkeit erfährt also eine Kraft Richtung Polarisationsachse der Photonen, so dass die Moleküle um diese pendeln und somit ausgerichtet werden. Daher auch die Bezeichnung *Pendelzustände* in der Quantenmechanik. Ist die Pulsdauer des Lasers deutlich größer als die Rotationsperiode des Moleküls ($T \gg T_{\text{rot}}$), folgt das Molekül dem elektrischen Feld des Lasers instantan und richtet sich adiabatisch aus.

Der Grad der Ausrichtung ist somit im Maximum des Laserpulses am höchsten und hängt vom Rotationszustand des Moleküls vor der Wechselwirkung ab. Dabei gilt: Je kleiner die Rotationstemperatur des Moleküls, desto höher der Grad der Ausrichtung (s. Abb. 2.5 b). Weiter wirken sich eine hohe Laserintensität und eine hohe Polarisierbarkeit des Moleküls positiv auf die Ausrichtung aus. Die Intensität muss jedoch so gewählt werden, dass es nicht zur Photoionisation kommt. Im Experiment wurden ca. 10 ns (FWHM) lange Laserpulse eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm und mit einer Intensität $I \approx 5 \times 10^{11}$ W/cm² verwendet.

Je nach Lage des Moleküls im Raum vor der Wechselwirkung kann das Molekül entlang der Polarisationsachse in beide Richtungen orientiert sein. So kann sich z. B. das Schwefelatom in einem OCS-Molekül durch die Laserausrichtung „oben“ und im benachbarten Molekül „unten“ befinden. Zeigen alle Moleküle in eine Richtung,

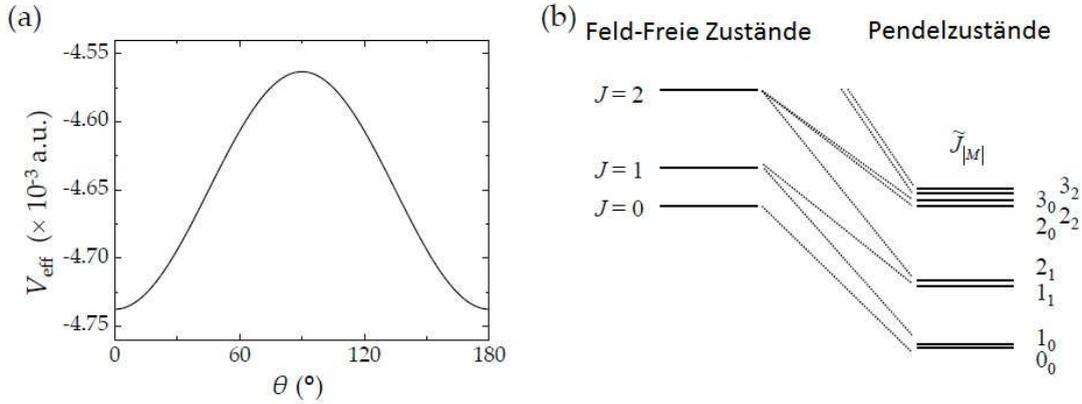


Abb. 2.5.: a) Das durch einen Laserpuls mit linear polarisierten Photonen und einer Intensität von $1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ erzeugte Potential für Carbonylsulfid. b) Skizze der unteren Rotationszustände eines linearen Moleküls ohne Laserpuls (links) mit den Quantenzahlen J und M und mit Laserpuls (rechts) mit den entsprechenden Quantenzahlen \tilde{J} und M . Die Zustände rechts werden als Pendelzustände bezeichnet. Entnommen aus [Hol10].

wird auch von Orientierung statt Ausrichtung gesprochen. Experimentell kann die Orientierung durch das zusätzliche Anlegen eines statischen elektrischen Feldes entlang der Laserpolarisation realisiert werden [Hol09; Gha09]. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht angewendet. Für weitergehende Informationen zur adiabatischen Laser-Ausrichtung von Molekülen wird auf die zuvor genannte Literatur verwiesen.

2.6.2. Impulsive Laser-Ausrichtung

Ist die Pulsdauer des Lasers kurz bezogen auf die Rotationsperiode des Moleküls ($T \ll T_{\text{rot}}$), wird das Molekül nicht mehr adiabatisch ausgerichtet, sondern erfährt einen *Rotations-Kick* in Richtung der Achse der Laserpolarisation [Ros01; Sei06; Sta03; Kar19]. Dies wird im Folgenden mit impulsiver Laserausrichtung bezeichnet. Die Laserpulse haben in diesem Fall eine Länge von Pico- oder Femtosekunden und nicht mehr von Nanosekunden wie beim adiabatischen Ausrichten. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle zur Polarisationsachse bewegen, hängt vom Winkel zwischen der Molekülachse mit der größten Polarisierbarkeit und der Polarisationsachse der Photonen vor der Wechselwirkung ab. Je weniger die bei-

den Achsen übereinanderliegen, desto höher ist die übertragende Winkelgeschwindigkeit. Das hat zur Folge, dass eine gewisse Zeit nach dem Laserpuls viele Moleküle für eine kurze Zeit gleich ausgerichtet sind. Da sie sich jedoch weiter drehen, nimmt der Grad der Ausrichtung anschließend ab und erneut wieder zu. Dieses Prozedere wiederholt sich mit einer bestimmten Periodizität. Bei der impulsiven Ausrichtung werden im Bild der Quantenmechanik viele Rotationszustände kohärent angeregt, die ein Rotations-Wellenpaket formen. Daraus folgt ein periodisches Ausrichten der Moleküle. Der Vorteil dieser Methode ist, dass das Molekül während der maximalen Ausrichtung keinem externen Feld ausgesetzt ist.

Der Grad der Ausrichtung der OCS-Moleküle kann im Experiment wie folgt quantifiziert werden, siehe auch Kapitel 6.1.1. Durch einen Laserpuls wird eine Coulombexplosion der Moleküle ausgelöst. Gilt die *axial-recoil-approximation*, kann anhand der nachgewiesenen Ionen die Ausrichtung der Molekülachse bestimmt werden. Wird nun θ , der Winkel zwischen der Molekülachse und der linearen Laserpolarisation, für ein Molekülensemble gemessen, ist der Erwartungswert $\langle \cos^2(\theta) \rangle$ ein Maß für den Grad der Molekülausrichtung. Für $\langle \cos^2(\theta) \rangle$ ergeben sich Werte zwischen 1/3 (isotrop verteilte Moleküle) und 1 (perfekt ausgerichtete Moleküle). Werden die Ionen mit einem *velocity-map-imaging* (VMI) Spektrometer (s. Kapitel 4.3) gemessen, wird die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Ionen auf einen zweidimensionalen Detektor projiziert, so dass nur die zweidimensionale Projektion des Winkels θ gemessen werden kann. Der entsprechende Erwartungswert $\langle \cos^2(\theta_{2D}) \rangle$ hat Werte zwischen 0,5 und 1 für isotrop bzw. perfekt ausgerichtete Moleküle.

Zum Zeitpunkt des Experiments am FLASH im Jahr 2011 konnte für OCS-Moleküle ein höherer Grad der Molekülausrichtung mit der adiabatischen ($\langle \cos^2(\theta_{2D}) \rangle = 0,91$) als mit der impulsiven Ausrichtung erzielt werden ($\langle \cos^2(\theta_{2D}) \rangle = 0,84$) [Hol10]. Für das Experiment wurde abgewogen, dass ein hoher Grad an Ausrichtung wichtiger ist als eine MFPAD-Messung ohne externes Feld, so dass die adiabatische Ausrichtung gewählt wurde. Dazu sei angemerkt, dass mittlerweile ein höherer Grad an Molekülausrichtung für OCS mit der impulsiven Ausrichtung erzielt werden kann ($\langle \cos^2(\theta_{2D}) \rangle = 0,96$) [Kar19].

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der adiabatischen Ausrichtung der OCS-Moleküle vorgestellt. Dort wird auch deutlich, welchen Einfluss das Feld des Nd:YAG-Lasers auf die MFPADs hat. Außerdem ist zu beachten, dass der Probe-Puls

des Ti:Sa-Lasers¹ am FLASH eine Dauer von wenigen Femtosekunden hatte und möglicherweise einen Rotations-Kick auf die Moleküle übertragen hat. Der experimentelle Aufbau wird in Kapitel 4 vorgestellt.

¹Wellenlänge $\lambda = 800$ nm, Pulsdauer $\Delta t = 70$ fs (FWHM), Intensität $I \approx 1 \times 10^{14}$ W/cm²

3. Berechnungen von MFPADs

In diesem Kapitel wird anhand eines einfachen *single-scattering*-Modells *SSM* zunächst ein intuitiver Zugang zur Photoelektronenbeugung gegeben. Das Modell beschreibt die Photoelektronenbeugung in Analogie zu der Streuung eines Elektrons am Doppelspalt (2-atomiges Molekül) bzw. am Mehrfachspalt (poly-atomiges Molekül). Dies erlaubt ein prinzipielles Verständnis der Charakteristika von MFPADs. Weiter wird mittels einer Fast-Fourier-Transformation gezeigt, dass im MFPAD Strukturinformationen der Moleküle stecken. Im Anschluss wird mit der *MSX α* -Theorie eine quantenmechanische Berechnung der MFPADs beschrieben. Es wird erklärt, wie die entsprechende Software erweitert wurde, um zu berücksichtigen, dass die Moleküle im Experiment nicht perfekt ausgerichtet werden können. Abschließend werden die Resultate der zwei Methoden verglichen.

3.1. Einfach-Streuung: Single Scattering Model

Die Idee des SSM

Das Single-Scattering Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit Samyak R. Tamrakar entwickelt, der mehrfach als Sommerstudent in der Arbeitsgruppe beschäftigt war. Das SSM wurde bereits in einer Veröffentlichung [Rol14] vorgestellt, an die dieses Unterkapitel angelehnt ist. Im SSM wird angenommen, dass die emittierte Photoelektronenwelle an jedem Atom im Molekül genau einmal streut und sich das MFPAD aus der Interferenz der direkten und den gestreuten Wellen ergibt. In diesem einfachen Modell haben die Atome keine räumliche Ausdehnung. Die Streuung findet somit an punktförmigen Streuern statt.

Zunächst wird ein zweiatomiges Molekül mit der Bindungslänge d betrachtet. Bei der Photoionisation einer Innerschale stammt das Photoelektron von einem spezifischen

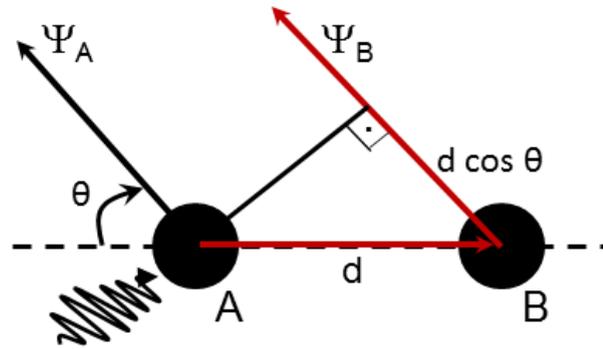


Abb. 3.1.: Das Prinzip der Photoelektronenbeugung am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls mit der Bindungslänge d . Durch die Absorption eines Photons wird ein Innerschalenelektron aus Atom A emittiert und eine lokalisierte Elektronenwelle Ψ_A wird erzeugt. Das Photoelektron kann innerhalb des Moleküls an Atom B gestreut werden und es entsteht eine weitere Streuwelle Ψ_B . Im Fernfeld ist die Interferenz der beiden Wellen als Winkelverteilung $I(\theta) = |\Psi_A + \Psi_B|^2$ zu beobachten.

Atom A im Molekül und hat daher einen lokalisierten Ursprung. Die Photoelektronenwelle, beschrieben durch die Photoelektronenwellenfunktion Ψ_A , wird an Atom B gestreut, wo eine Streuwelle Ψ_B entsteht. Im Fernfeld ist dann die Interferenz aus direkter und gestreuter Welle zu beobachten. Die Phasenverschiebung hängt in diesem Modell neben der Wellenlänge nur von der Weglängendifferenz der beiden Wellen ab.

Der Prozess ist sehr ähnlich zur Interferenz am Doppelspalt. Im Unterschied dazu muss das emittierte Photoelektron jedoch zunächst die Bindungslänge d zurücklegen, bevor es an einem anderen Atom gestreut wird. Dies ist schematisch in Abb. 3.1 gezeigt. Die Weglängendifferenz Δs ist in diesem zweiatomigen Beispiel wie folgt:

$$\Delta s = d + d \cos(\theta). \quad (3.1)$$

Konstruktive Interferenz zwischen direkter und gestreuter Welle kommt unter Beobachtungswinkeln θ vor, wo Δs gleich einem ganzzahligen Vielfachen der de-Broglie-Wellenlänge λ des Photoelektrons ist. Die größte Weglängendifferenz ist für $\theta = 0^\circ$ zu beobachten ($\Delta s = 2d$). Für $\theta = 180^\circ$ gilt stets $\Delta s = 0$, so dass, unabhängig von der

Wellenlänge, in der sogenannten *Vorwärts*-Richtung immer ein Interferenzmaximum zu beobachten ist, sofern Mehrfach-Streuung vernachlässigt wird.

Werden ebene Wellen $\Psi \propto e^{i(kr-wt)}$ für die direkte und gestreute Welle angenommen, gilt bei zweidimensionaler Betrachtung für die Intensität im Fernfeld $I(\theta) = |\Psi_A + \Psi_B|^2$ folgende Gleichung:

$$I(\theta) \propto |A + Be^{i\delta(\theta)}|^2 = |A + B [\cos \delta(\theta) + i \sin \delta(\theta)]|^2. \quad (3.2)$$

Die Koeffizienten A und B sind proportional zu den Amplituden der direkten und der gestreuten Welle Ψ_A bzw. Ψ_B . Die Phasendifferenz δ zwischen den zwei Wellen beträgt:

$$\delta(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s = \frac{2\pi d}{\lambda} (1 + \cos(\theta)). \quad (3.3)$$

Um dreidimensionale MFPADs und MFPADs von polyatomigen Molekülen, deren Atome nicht in einer Ebene liegen, zu berechnen, kann die Formel auf drei Dimensionen und n Atome erweitert werden. Außerdem soll die emittierte Photoelektronenwelle allgemeiner durch eine Kugelflächenfunktion beschrieben werden, um sowohl die ursprüngliche Elektronenschale als auch die Polarisation der Photonen berücksichtigen zu können. Die winkelabhängige Intensität der Photoelektronen bzw. das MFPAD ist dann gegeben durch:

$$I(\theta, \varphi) = \left| AY_m^l(\theta, \varphi) + \sum_n B_n Y_m^l(\Theta_n, \Phi_n) Y_0^0(\theta, \varphi) e^{i\delta(\theta, \varphi, d_n, \Theta_n, \Phi_n)} \right|^2. \quad (3.4)$$

Hier sind θ und φ der Polar- bzw. der Azimutwinkel bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Photoelektrons in Kugelkoordinaten. Das Emitteratom befindet sich im Ursprung des Koordinatensystems und die Hauptachse des Moleküls liegt entlang der z-Achse. Θ_n , Φ_n und d_n sind die Koordinaten der n Atome des Moleküls, an denen die direkte Welle streut. Y_m^l sind die Kugelflächenfunktionen. Die gestreute Welle wird hier mit einer s-Welle, also Y_0^0 , beschrieben, wobei eine Winkelabhängigkeit der Intensität über die Streuamplitude B_n eingeführt werden kann. $Y_m^l(\Theta_n, \Phi_n)$ ist die Intensität der emittierten Welle am Ort des n-ten Atoms. Die Photoelektronenwelle $Y_m^l(\theta, \varphi)$ kann an den konkreten Fall angepasst werden. So wird bei der Photoionisation einer s-Schale die emittierte Welle als p-Welle behandelt (Transfer

des Drehmoments: $\Delta l = \pm 1$) und m und l müssen entsprechend gewählt werden. Für die Polarisationsachse der Photonen gilt dann: Y_0^1 (z-pol), Y_1^1 (x-pol) oder Y_{-1}^1 (y-pol). Ebenso können Photoelektronen beschrieben werden, die durch zirkular polarisierte Photonen emittiert werden, z. B. mit $Y_1^1 \pm iY_{-1}^1$ für den Fall, dass sich die Photonen in z-Richtung ausbreiten. Die Amplitude A ist zu Beginn gleich eins. Auch die Streuamplituden B_n werden der Einfachheit halber zunächst gleich eins gesetzt. Sie können jedoch beliebig erweitert werden, wie z. B. mit Abhängigkeiten von der Wellenlänge, dem Streuwinkel, der Potentialgröße und dem Atomabstand zum Emittor, was auf Seite 34 empirisch gemacht wird. Analog zu Gleichung 3.3 gilt für die Phasenverschiebung δ :

$$\delta(\theta, \varphi, d_n, \Theta_n, \Phi_n) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s = \frac{2\pi d_n}{\lambda} \left[1 - \begin{pmatrix} \sin \Theta_n \cos \Phi_n \\ \sin \Theta_n \sin \Phi_n \\ \cos \Theta_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \right]. \quad (3.5)$$

Unabhängig vom SSM ist eine Besonderheit der Elektronenbeugung, dass bereits mit relativ kleinen Energien der Elektronen Wellenlängen im Ångstrom-Bereich erreicht werden. Für die de-Broglie Wellenlänge des Elektrons mit der kinetische Energie E_{kin} gilt:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2E_{\text{kin}}m_e}} \quad \Rightarrow \quad \lambda(\text{Å}) = \frac{12,26}{\sqrt{E_{\text{kin}}(\text{eV})}}. \quad (3.6)$$

h ist die Planckkonstante, p der Elektronenimpuls und m_e die Elektronenmasse. Bereits bei $E_{\text{kin}} = 150 \text{ eV}$ beträgt die de-Broglie Wellenlänge $\lambda = 1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}$. Dies entspricht der Dimension der Bindungslängen in Molekülen. Zum Vergleich: Ein Photon mit 1 Å Wellenlänge hat eine Energie von 12400 eV . Damit ist die Photoelektronenbeugung prinzipiell schon bei moderaten Energien in der Lage Strukturänderungen im Ångstrom-Bereich sichtbar zu machen. Auf Strukturinformationen im MFPAD wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen.

$E_{PE} = 250 \text{ eV}$

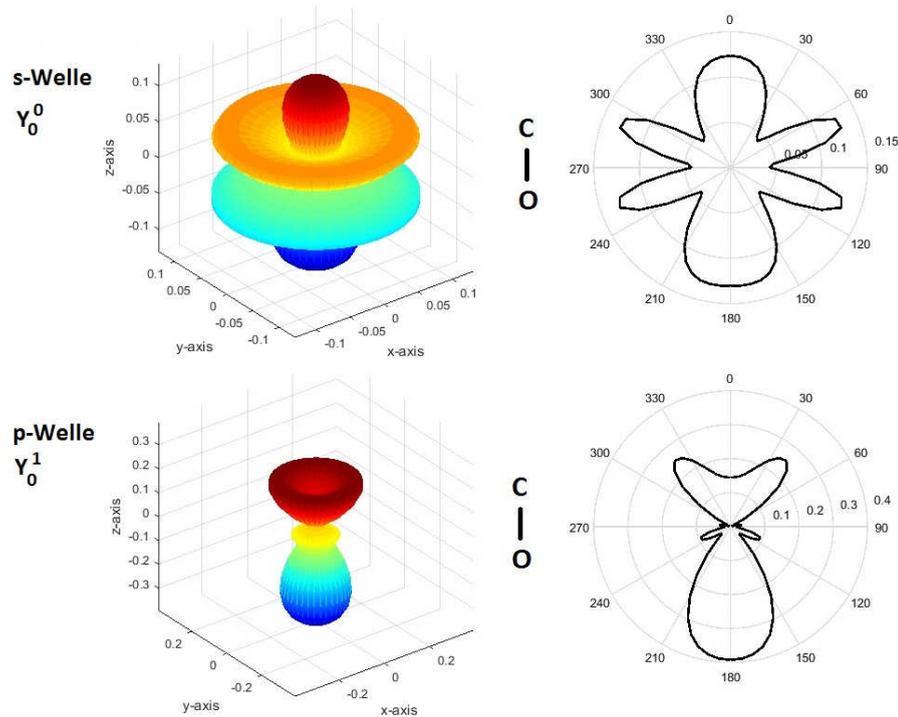


Abb. 3.2.: Mit dem SSM berechnete MFPADs für das CO-Molekül. Für das Photoelektron aus dem C-Atom mit $E_{PE} = 250 \text{ eV}$ wurde in den Berechnungen eine ausgehende s -Welle (oben) bzw. eine ausgehende p -Welle Y_0^1 (unten) verwendet. Die p -Welle entspricht hier dem Fall, dass ein $C(1s)$ -Photoelektron durch ein Photon, das linear entlang der Molekülachse (z -Achse) polarisiert ist, erzeugt wird. Links im Bild ist jeweils die dreidimensionale Intensitäts-Verteilung gezeigt (die Farben dienen der besseren Übersicht und besitzen keine weitere Bedeutung). In den Polarplots ist die Intensität des Photoelektrons in der yz -Ebene unter Berücksichtigung des Emissionswinkels θ zu sehen.

Ergebnisse für das CO-Molekül

In Abb. 3.2 sind beispielhaft mit dem SSM berechnete MFPADs für das CO-Molekül gezeigt. Oben in der Abbildung wurde für das Photoelektron eine s -Welle (Y_0^0) und unten eine p -Welle entlang der z -Achse (Y_0^1) zur Berechnung verwendet. Das Photoelektron stammt vom Kohlenstoffatom und hat eine kinetische Energie $E_{PE} = 250 \text{ eV}$.

Jeweils links im Bild ist die dreidimensionale Verteilung gezeigt. Rechts sind die MFPADs in der yz -Ebene dargestellt, wie sie im experimentellen Aufbau (siehe

Kapitel 4) gemessen wurden. Das Molekül ist entlang der z -Achse ausgerichtet, mit dem C-Atom im Ursprung (entspricht 0° im Polarplot) und dem O-Atom bei $z = -1,128 \text{ \AA}$ (entspricht 180°) [NIS18a]. Die MFPADs sind symmetrisch um die z -Achse. Es sei angemerkt, dass bei der Betrachtung von MFPADs der Beobachtungswinkel θ in dieser Arbeit stets zu einer Molekülachse definiert ist, hier die C-O-Achse. Da MFPADs im Allgemeinen keine Symmetrie aufweisen, wie im weiteren Verlauf der Arbeit deutlich wird, ist $0^\circ < \theta < 360^\circ$. Wie zuvor diskutiert, ist in den MFPADs sowohl für die s - als auch die p -Welle ein Maximum in Vorwärts-Richtung, d. h. in Richtung des Sauerstoffatom, zu erkennen. Ein deutlicher Unterschied zwischen s - und p -Welle zeigt sich in den MFPADs zwischen 0° und 150° , was an den verschiedenen Intensitätsverteilungen der Emitterwellen liegt. So ändert sich das Verhältnis der Intensität in Vorwärts- und Rückwärts-Richtung und teilweise die Lage der Maxima. Es zeigt sich, dass die Form der auslaufenden Welle einen erheblichen Einfluss auf das MFPAD hat.

Der Einfluss der Energie des Photoelektrons auf das MFPAD wird in Abb. 3.3 deutlich. Erneut wird ein CO-Molekül betrachtet. Die MFPADs in der yz -Ebene werden in 5 eV Schritten für Photoelektronenenergien von 5 eV bis 1000 eV berechnet und gegen den Beobachtungswinkel θ aufgetragen.

In Abb. 3.3 a) wurde die ausgehende Welle mit einer s -Welle beschrieben. Wie zuvor erwähnt, tritt über den gesamten Energiebereich bei $\theta = 180^\circ$ stets ein Maximum auf. In die entgegengesetzte Richtung hängt es entsprechend von der de-Broglie-Wellenlänge des Photoelektrons ab, ob konstruktive oder destruktive Interferenz im Fernfeld zu beobachten ist. Weiter ist festzustellen, dass umso mehr Maxima auftreten, je höher die Photoelektronenenergie ist. In Abb. 3.3 b) wurde eine ausgehende p -Welle entlang der Molekülachse (z -Achse) für das Photoelektron angenommen. Es wird deutlich, dass auf Grund der p -Welle die Intensität im MFPAD zwischen ca. 50° und 130° bzw. 230° und 310° deutlich verringert ist. Darüber hinaus sind die Minima und Maxima bezüglich der Photoelektronenenergie verschoben. Eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit der MFPADs ist dennoch für die beiden betrachteten Fälle zu beobachten.

Hier stellt sich die Frage, ob MFPADs von Photoelektronen einer $2p$ -Schale eine reichere Struktur besitzen als Photoelektronen einer $1s$ -Schale. Denn die Photoelektronenwelle eines p -Elektrons ist eine Kombination aus s - und d -Welle und hat somit

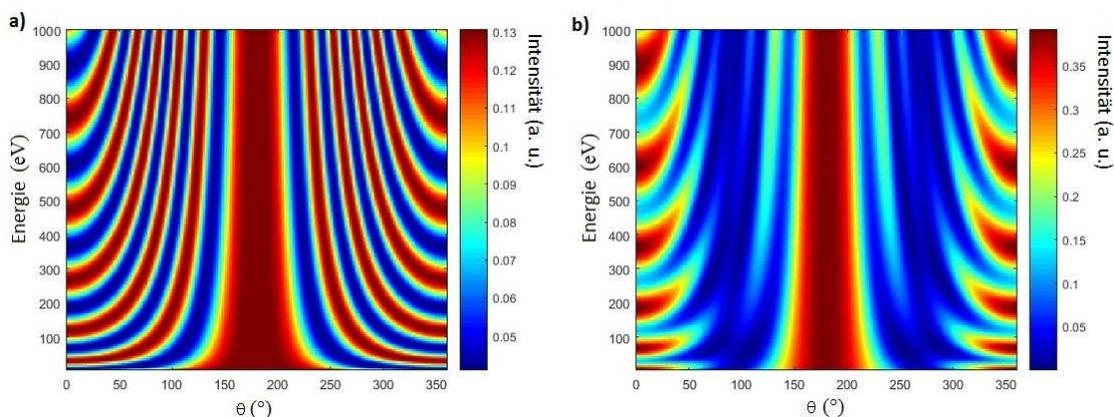


Abb. 3.3.: Die Abbildungen zeigen zweidimensionale MFPADs (s. yz -Ebene in Abb. 3.2) des zuvor beschriebenen CO-Moleküls für Photoelektronenenergien $5 \text{ eV} < E_{\text{PE}} < 1000 \text{ eV}$. Auf der x -Achse ist der Emissionswinkel des Photoelektrons $0^\circ < \theta < 360^\circ$ aufgetragen. In a) wird das emittierte Photoelektron durch eine s -Welle und in b) durch eine p -Welle entlang der Molekülachse (Y_0^1) beschrieben. In beiden Abbildungen fällt auf, dass umso mehr Minima und Maxima zu beobachten sind, je höher die Photoelektronenenergie ist. Die Lage der Minima und Maxima hängt von der Energie des Photoelektrons ab. Bedingt durch die p -Welle ist die Intensität in Abb. b) für $50^\circ < \theta < 150^\circ$ deutlich geringer (bzw. für $210^\circ < \theta < 310^\circ$). Sowohl in a) als auch in b) ist in Vorwärts-Richtung ($\theta = 180^\circ$) stets ein Maximum zu beobachten.

bei Winkeln um $\theta = 90^\circ$ mehr Intensität als die p -Welle eines s -Elektrons. MSX α -Berechnungen zeigen, dass MFPADs von $S(2p)$ -Photoelektronen aus dem OCS-Molekül mehr Intensität für Winkel um $\theta = 90^\circ$ besitzen als $O(1s)$ -Photoelektronen aus dem OCS-Molekül. Darauf wird in Kapitel 5 zusammen mit den experimentellen Daten genauer eingegangen (s. Abb. 5.29).

Da insbesondere im niedrigen Energiebereich Mehrfachstreuung auftritt, die Winkelabhängigkeit der elastischen Elektronenstreuung komplexer ist und die Größe der Atome bzw. deren Potentiale von größerer Bedeutung ist, kann das SSM dort die MFPADs nicht korrekt beschreiben. Aber möglicherweise gibt es einen Energiebereich, in dem diese Effekte deutlich weniger Auswirkung auf die MFPADs haben und das SSM zumindest die Lage der Maxima korrekt beschreibt. In Kapitel 5.3 werden gemessene MFPADs mit $16 \text{ eV} < E_{\text{PE}} < 283 \text{ eV}$ von OCS- und CH_3F -Molekülen mit dem Single-Scattering-Model verglichen.

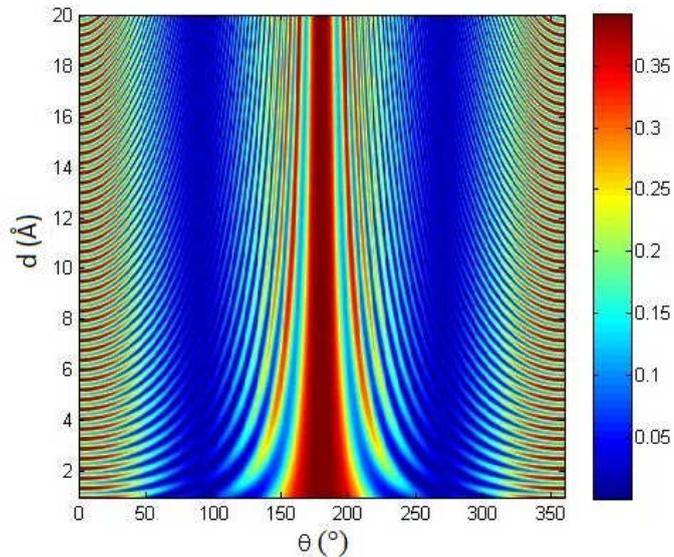


Abb. 3.4.: MFPADs des CO-Moleküls für eine variierende Bindungslänge ($\Delta d_{\text{CO}} = 0,005 \text{ \AA}$) zwischen den beiden Atomen und einer festen Photoelektronenenergie $E_{\text{PE}} = 250 \text{ eV}$. Je größer die Bindungslänge ist, desto mehr Maxima sind zu beobachten. Dies ist analog zum Erhöhen der Energie bei fester Bindungslänge (s. Abb. 3.3). Die in Abhängigkeit von der Molekülstruktur beobachteten Änderungen im MFPAD sind ein Hinweis darauf, dass umgekehrt in einem Pump-Probe-Experiment mit der zeitaufgelösten Messung von MFPADs entsprechende Strukturänderungen im Molekül beobachtet werden können.

„Zeitaufgelöste“ MFPADs

Abb. 3.4 zeigt, wie sich das MFPAD für CO ändert, wenn die Bindungslänge variiert wird ($\Delta d(\text{CO}) = 0,005 \text{ \AA}$). Die Photoelektronenenergie beträgt stets $E_{\text{PE}} = 250 \text{ eV}$ und es wurde eine ausgehende p -Welle entlang der Molekülachse in der Rechnung verwendet. Dieses Beispiel könnten MFPADs von dissoziierenden oder Coulomb-explodierenden CO-Molekülen sein, wobei die MFPADs zu diversen Zeitpunkten nach dem dissoziierenden Pumpimpuls mit einem Probestimpuls gemessen wurden. Ähnlich wie beim Durchfahren der Energie bei festem Atomabstand nimmt hier die Anzahl der Maxima im MFPAD bei größer werdendem Abstand zu. Im SSM ändern sich die MFPADs schon bei kleinen Veränderungen der Bindungslänge deutlich. Dies legt nahe, dass das Beobachten von Strukturänderungen von Molekülen mittels zeitaufgelöster Photoelektronenbeugung im Prinzip möglich sein sollte.

Anhand des Carbonylsulfid-Moleküls (OCS) soll beispielhaft verdeutlicht werden, auf welcher Zeitskala die Veränderungen im MFPAD eines Coulomb-explodierenden Moleküls zu beobachten sind. Um die Coulomb-Explosion zu modellieren, wird angenommen, dass das OCS-Molekül in OC^+ und S^+ zerfällt und sich die Fragmente mit konstanter Geschwindigkeit voneinander entfernen. Wird ein OCS-Molekül durch ein Photon mit $E = 183 \text{ eV}$ ($\approx 10 \text{ eV}$ über der $\text{S}(2p)$ -Kante) ionisiert, hat das S^+ -Ion bei dem zuvor erwähnten Zerfall eine kinetische Energie von $2,4 \text{ eV}$ [Ank97]. Es wird angenommen, dass das S^+ -Ion die gleiche Energie auch für den Fall besitzt, wenn die Dissoziation auf Grund einer Valenzschalenionisation erfolgt, wie in dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experiment. Wird die kinetische Energie klassisch in die Geschwindigkeit umgerechnet und entsprechend der Impulserhaltung die Geschwindigkeit für OC^+ bestimmt, kann die Distanz der beiden Ionen zu gewissen Zeitpunkten bestimmt werden. Bereits nach 50 fs beträgt die Distanz $d \approx 5 \text{ \AA}$, nach 100 fs $d \approx 9 \text{ \AA}$, nach 200 fs $d \approx 17 \text{ \AA}$ und nach 500 fs $d \approx 42 \text{ \AA}$. Zum Verfolgen einer Coulomb-Explosion ist eine entsprechend hohe Zeitauflösung im Experiment notwendig.

Da die sich voneinander entfernenden Ionen durch ein Wellenpaket beschrieben werden und somit Dispersion auftritt, ist die Überlagerung von MFPADs für mehrere Distanzen zu erwarten. Außerdem stellt sich die Frage, bis zu welchen Distanzen eine Streuung des Photoelektrons stattfindet. Eine theoretische Arbeit von Tsuru et al. [Tsu18], in der das dissoziierende IBr-Molekül quantenmechanisch beschrieben wird, zeigt, dass sich die $\text{I}(4s)$ -MFPADs bei einer Distanz von 22 \AA bzw. 300 fs nach Dissoziationsbeginn noch deutlich unterscheiden und sie durch die Dispersion nur in geringem Maße ausschmieren. Ab ca. 120 \AA bzw. 2000 fs entspricht das MFPAD jedoch fast der atomaren β -Verteilung und bei größeren Distanzen sind Unterschiede im MFPAD kaum noch auszumachen.

3.2. Strukturbestimmung aus MFPADs

In diesem Unterkapitel wird anhand einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) gezeigt, dass in den zweidimensionalen MFPADs, die mit dem SSM berechnet wurden, Strukturinformationen der Moleküle stecken. Dazu wird zunächst die Intensitätsverteilung für einen festen Winkel θ über einen großen Energiebereich betrach-

3. Berechnungen von MFPADs

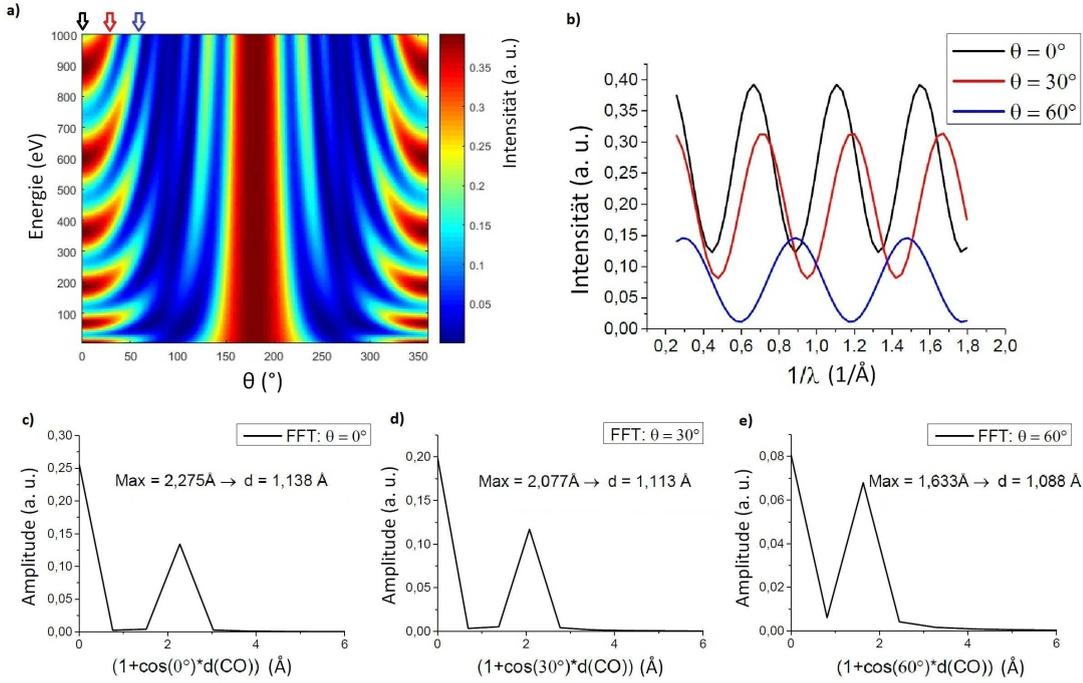


Abb. 3.5.: a) MFPADs des CO-Moleküls über einen Energiebereich von 5 eV bis 1000 eV für eine ausgehende p -Welle. b) Die Intensitätsverteilung zwischen 5 eV und 500 eV für die drei festen Winkel $\theta = 0^\circ$, 30° und 60° (s. Pfeile in Abb. a) aufgetragen gegen $1/\lambda$. Unten: Die Ergebnisse der Fast-Fourier-Transformationen der drei Kurven aus b), deren Maxima die Weglängendifferenzen angeben. Die daraus ermittelten Bindungslängen entsprechen relativ genau den in der Berechnung der MFPADs verwendeten $d = 1,128 \text{ \AA}$.

tet. Eine Messung dieser Art wurde bereits an der Synchrotronstrahlungsquelle ALS durchgeführt, mit der die Bestimmung der Bindungslänge im CO-Molekül gelungen ist [Bec00]. Damit ein solcher *Energie-Scan* in einer Strahlzeit zeitlich möglich ist, muss die Photonenenergie im Experiment entsprechend schnell durchfahrbar sein. Dies ist am FLASH nicht möglich. Da für zeitaufgelöste Messungen die kurzen Pulse des FELs benötigt werden, wird weiter untersucht, ob aus der Intensitätsverteilung über den gesamten Winkelbereich θ und für eine feste Energie ebenfalls die Bindungslänge bestimmt werden kann.

Es wird erneut ein CO-Molekül betrachtet und die MFPADs werden mit einer ausgehenden p -Welle berechnet (s. Abb. 3.5 a). Wird die Intensität für die festen Winkel $\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$ und $\theta = 60^\circ$ nicht gegen die Energie, sondern jeweils gegen die

	0°	30°	60°
$d_{p\text{-Welle}}$ (Å)	1,138	1,113	1,088
$d_{s\text{-Welle}}$ (Å)	1,111	1,113	1,118

Tab. 3.1.: Mittels FFT bestimmte Bindungslängen für das CO-Molekül aus den mit dem SSM berechneten Intensitätsverteilungen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse für eine ausgehende s - bzw. p -Welle für drei verschiedene Winkel θ aufgelistet. Die in der Berechnung verwendete Bindungslänge beträgt $d = 1,128 \text{ \AA}$.

reziproke de-Broglie-Wellenlänge der Photoelektronen aufgetragen, ergeben sich die Intensitätsverteilungen wie in Abb. 3.5 b). Der betrachtete Energiebereich liegt zwischen 5 eV und 500 eV.

Wie mit Gleichung 3.3 zu erwarten, sind die Abstände der Maxima äquidistant. Eine FFT wurde mit der Software *Origin* [Ori] durchgeführt und sie liefert die zum jeweiligen Winkel θ gehörende Weglängendifferenz Δs (vgl. Abb. 3.3 c), d), e). Die Bindungslänge ergibt sich aus der Weglängendifferenz, indem der zum Maximum der FFT gehörende Wert der x-Achse durch $(1 + \cos \theta)$ dividiert wird (vgl. Gleichung 3.1). Die Ergebnisse für die so bestimmten Bindungslängen sind in Tab. 3.1 gezeigt (siehe $d_{p\text{-Welle}}$). Für die Berechnung der MFPADs wurde eine Bindungslänge $d = 1,128 \text{ \AA}$ verwendet. Die mittels FFT bestimmten Werte für d weichen um 0,9%, 1,3% und 3,5% von diesem Wert ab (für $\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$ und $\theta = 60^\circ$). Mit der FFT konnten somit Strukturinformationen aus der Intensitätsverteilung der Photoelektronen für feste Beobachtungswinkel θ gewonnen werden. Zwar sind systematische Abweichungen von der tatsächlichen Bindungslänge zu beobachten, diese sind mit wenigen Pikometern jedoch relativ gering für die Untersuchung von z. B. Coulombexplosionen.

Zum Vergleich wurde das Verfahren zur Bestimmung der Bindungslänge auf MFPADs, die mit einer ausgehenden s -Welle berechnet wurden, angewendet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 3.1 aufgelistet. Die Abweichungen von $d = 1,128 \text{ \AA}$ sind mit 1,5%, 1,3% und 0,9% vergleichbar mit denen der p -Welle bzw. etwas kleiner. Die kleinste Abweichung wird im Gegensatz zur p -Welle für den größeren Winkel ($\theta = 60^\circ$) beobachtet.

Da es sich bei dem SSM um eine sehr einfache Beschreibung der MFPADs handelt, soll hier keine weitergehende Fehleranalyse oder Optimierung der Strukturbestimmung mit der FFT durchgeführt werden. Im folgenden Unterkapitel wird jedoch

3. Berechnungen von MFPADs

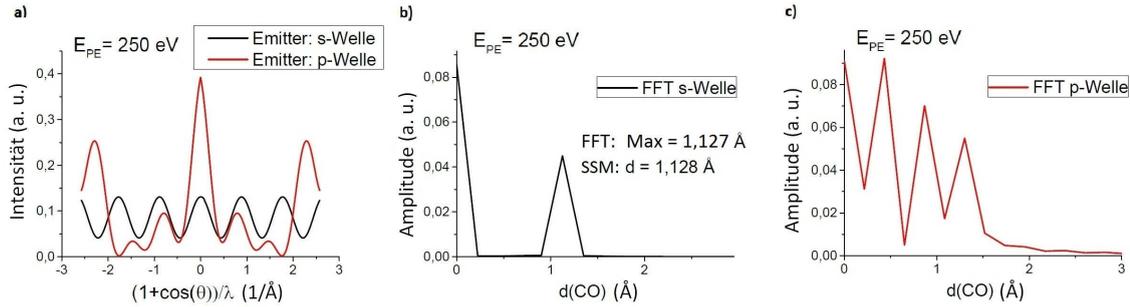


Abb. 3.6.: a) Das MFPAD für CO für Photoelektronen mit $E_{PE} = 250$ eV, wobei die direkte Welle mit einer s -Welle (schwarz) bzw. mit einer p -Welle (rot) beschrieben wurde. Während die Maxima der schwarzen Kurve äquidistant sind und die FFT damit die korrekte Bindungslänge ergibt (b), ist dies bei der roten Kurve nicht der Fall und die Bindungslänge ist aus der FFT nicht ablesbar (c).

eine gewisse Ähnlichkeit für die Resultate des SSM und der MSX α -Methode gezeigt, so dass die hier gezeigten Ergebnisse ein Hinweis sind, dass mit komplexeren Transformationen Strukturinformationen direkt gewonnen werden könnten.

Als Nächstes wird untersucht, ob die Bindungslänge auf vergleichbare Weise bestimmt werden kann, wenn das MFPAD über den gesamten Winkelbereich θ und bei einer festen Energie der Photoelektronen betrachtet wird. Dazu wird die Intensität des MFPADs gegen $(1 + \cos \theta) / \lambda$ aufgetragen. In Abb. 3.6 a) ist dies für eine Photoelektronenenergie $E_{PE} = 250$ eV für eine direkte s - bzw. p -Welle gezeigt. Für die s -Welle sind die Maxima äquidistant und die FFT liefert fast exakt die in der Berechnung verwendete Bindungslänge: $d_{s\text{-Welle}} = 1,127$ Å im Vergleich zu $d_{SSM} = 1,128$ Å (s. Abb. 3.6 b). Im Fall der p -Welle sind die Maxima nicht äquidistant und aus der FFT lässt sich unmittelbar keine Bindungslänge ablesen (s. Abb. 3.6 c).

Dennoch scheint die Information über die Bindungslänge in der FFT zu stecken, wie in Abb. 3.7 a) zu sehen ist. Dazu wurde ein MFPAD wie zuvor mit einer ausgehenden p -Welle und $E_{PE} = 250$ eV berechnet. Für den Abstand zwischen C- und O-Atom wurden jedoch 10 Å gewählt. Die FFT zeigt ein Maximum bei ca. 10 Å, das zuvor nicht beobachtet wurde. Es wird untersucht, ob ein ähnliches Verhalten zu beobachten ist, wenn das CO-Molekül mit der gewöhnlichen Bindungslänge, das Photoelektron jedoch mit einer hohen Energie $E_{PE} = 950$ eV beschrieben wird (s. Abb. 3.7 b). Auch hier taucht in der FFT ein Maximum bei $d \approx 1$ Å auf, dass in Abb. 3.6 c) mit $E_{PE} = 250$ eV nicht beobachtet wurde.

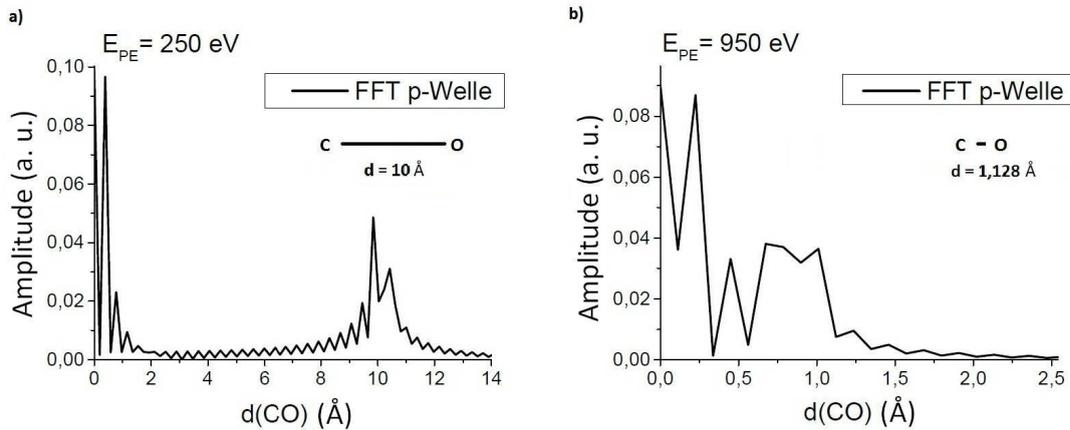


Abb. 3.7.: Die Ergebnisse der FFT für zwei Spezialfälle (für die direkte Welle wurde eine p -Welle angenommen): a) Es wurde ein MFPAD für das CO-Molekül mit $E_{PE} = 250$ eV berechnet, jedoch mit einer Bindungslänge $d_{CO} = 10$ Å. In der FFT zeigt sich ein Maximum für $d_{CO} = 10$ Å, das zuvor nicht beobachtet wurde. b) Hier wurde zunächst ein MFPAD für das CO-Molekül mit normaler Bindungslänge berechnet, jedoch für ein Photoelektron mit $E_{PE} = 950$ eV. Im Vergleich zu Abb. 3.6 c) verändert sich die Peak-Struktur der FFT zwar, aber eine Bindungslänge kann nicht abgelesen werden.

Für den Fall einer ausgehenden p -Welle sind die Bindungslängen allerdings nicht genau abzulesen. Die simple FFT zeigt aber, dass Strukturinformationen im MFPAD bei einer festen Photoelektronenenergie liegen, die möglicherweise mit fortgeschritteneren Berechnungen ermittelt werden können.

In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass die Photoelektronenbeugung auch als Holographie verstanden werden kann. Krasniqi et al. haben in ihrem Model gezeigt, dass mit der Fourier-Transformation des zweidimensionalen Streubildes von Photoelektronen im keV-Bereich und unter Vernachlässigung von Mehrfach-Streuung, die Struktur des Moleküls direkt bestimmt werden kann [Kra10]. Die Umsetzung ist bislang jedoch auf Grund der experimentellen Herausforderungen nicht gelungen. Hindernisse sind zum einen der erforderliche Grad der Orientierung der Moleküle, sowie zum anderen die energetische Auflösung des Elektronendetektors.

Eine andere Möglichkeit, die Molekülstruktur aus MFPADs zu bestimmen, ist die *trial-and-error*-Methode. Das bedeutet, so lange MFPADs für verschiedene Strukturen zu berechnen, bis es dem gemessenen MFPAD entspricht. Zwar kann diese Methode realisiert werden, sie ist jedoch zum einen zeitintensiv und zum anderen

ist es nicht einfach die Kriterien für die Qualität der Übereinstimmung und die Eindeutigkeit festzulegen.[Woo07]

3.3. Mehrfach-Streuung: $MSX\alpha$

Eine quantenmechanische Berechnung der MFPADs ist mit der *multiple-scattering- $X\alpha$* ($MSX\alpha$) Methode möglich, mit der die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit verglichen werden, siehe Kapitel 5 und Kapitel 6. Die Methode beruht auf den Arbeiten von Slater, Johnson, Dill und Dehmer [Sla72; Sla72a; Dil74] und wird im Folgenden kurz vorgestellt. Weitere Details sind der zuvor erwähnten Literatur und den Referenzen darin zu entnehmen. Außerdem finden sich weitere Informationen in zwei Veröffentlichungen von A. Golovin, der zum einen die Molekülpotentiale für diese Arbeit berechnet hat und zum anderen das Programm zum Berechnen der MFPADs zur Verfügung gestellt hat [Gol02],[Gol05].

In der $MSX\alpha$ -Methode besteht der Hamiltonoperator aus vier Termen: einem für die kinetische Energie der Elektronen, einem für die Potentialenergie durch die Kerne, einem für die Coulombwechselwirkung der Elektronen und schließlich einem, der die übrigen Wechselwirkungen der Elektronen untereinander annähert. Der letzte Term wurde in Anlehnung an das freie Elektronengas hergeleitet und wird mit einem Parameter α so gewichtet, dass die Gesamtenergie der $MSX\alpha$ -Berechnung der Hartree-Fock-Energie entspricht. Daher stammt die Bezeichnung $X\alpha$ -Potential.

Das Kernpotential des Moleküls wird mit einer sogenannten *muffin-tin*-Näherung beschrieben. Die Methode unterteilt das Molekül in drei verschiedene Bereiche. Zunächst wird um jeden Atomkern ein sphärisch symmetrischer Bereich gewählt, ein wiederum sphärisch symmetrischer Bereich umschließt das Molekül, und ein dritter Bereich zwischen den Sphären wird konstant gewählt. In den hier vorgestellten Berechnungen überlappen die Sphären der einzelnen Atome. Ein asymptotisches Verhalten des Potentials für große Abstände wird durch ein zusätzliches Coulomb-Potential berücksichtigt, was als *latter-tail* bezeichnet wird [Lat55]. Das ionisierte Potential bzw. der Zwischenzustand bei der Photoionisation wird berücksichtigt, indem die relevante Schale mit einem halben Elektron weniger besetzt ist. In einem iterativen Prozess können dann das Potential und die Wellenfunktionen bestimmt werden. Dabei handelt es sich um ein effektives Ein-Elektron-Potential, das mit der

Ein-Elektron-Schrödinger-Gleichung in den diversen Bereichen und mit entsprechenden Randbedingungen an den Übergängen gelöst wird. Die von Golovin verwendeten Parameter für die Potentialberechnung sind im Anhang A.1 zu finden.

Zur Bestimmung der MFPADs werden Wellenfunktionen im Kontinuum betrachtet und für jeden Winkel werden die Matrixelemente und die Wirkungsquerschnitte berechnet, wozu *multiple-scattering*-Gleichungen gelöst werden. Dazu wurde ein ursprünglich von Davenport geschriebenes Programm verwendet [Dav76], das die Dipolnäherung verwendet. Es werden weder Vibrationen noch Rotationen der Moleküle in diesen Rechnungen berücksichtigt. Zur Berechnung des MFPADs werden Partialwellen mit $l_{max} = 9$ berücksichtigt, so dass die Winkelverteilungen auch für hohe Photoelektronenenergien von bis zu $E_{PE} = 283$ eV konvergieren.

Das Programm wurde im Rahmen dieser Arbeit so modifiziert, dass die experimentellen Gegebenheiten besser berücksichtigt werden können. Zum einen wurde das Programm um eine Subroutine erweitert, in der die Polarisation der Photonen gewählt werden kann (linear oder zirkular). Dies ist notwendig, da die Messungen sowohl mit linear (DORIS, FLASH) als auch zirkular polarisierten Photonen durchgeführt wurden (PETRA III), siehe Kapitel 5 und Kapitel 6. Zum anderen besteht nun die Möglichkeit, die experimentelle Ausrichtung der Moleküle zu berücksichtigen, die insbesondere bei der Ausrichtung mit Lasern limitiert ist und die Struktur der MFPADs deutlich ausschmieren lässt, siehe Kapitel 6. Diese Einstellung erlaubt eine bessere Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. Darüber hinaus sind theoretische Vorhersagen möglich, wie gut die Moleküle ausgerichtet sein müssen, um interpretierbare MFPADs zu messen, siehe Kapitel 5. In der Berechnung kann das Molekül selber nicht bezüglich der Polarisation der Photonen geneigt werden, da es zu aufwendig ist für jede Orientierung ein neues Potential zu berechnen. Stattdessen kann die Polarisation in 5°-Schritten um die Molekülachse gekippt werden (Polarwinkel). Für jede Neigung wird dann in 10°-Schritten der Azimutwinkel durchgeföhren. Die entsprechenden MFPADs werden jeweils berechnet, so gedreht, dass die Polarisation für alle MFPADs gleich liegt, und entsprechend ihrer statistischen Häufigkeit addiert und normiert.

Vergleich von $MSX\alpha$ und SSM

In Abb. 3.8 werden mit der $MSX\alpha$ -Theorie und dem SSM berechnete zweidimensionale $C(1s)$ -MFPADs von CO-Molekülen verglichen ($50 \text{ eV} < E_{PE} < 500 \text{ eV}$). In beiden Methoden wurden linear polarisierte Photonen entlang der Molekülachse (z -Achse) gewählt. Für diesen Vergleich wurde im SSM eine ausgehende p -Welle verwendet und eine Energie- und Winkelabhängigkeit für die Streuamplituden eingeführt.

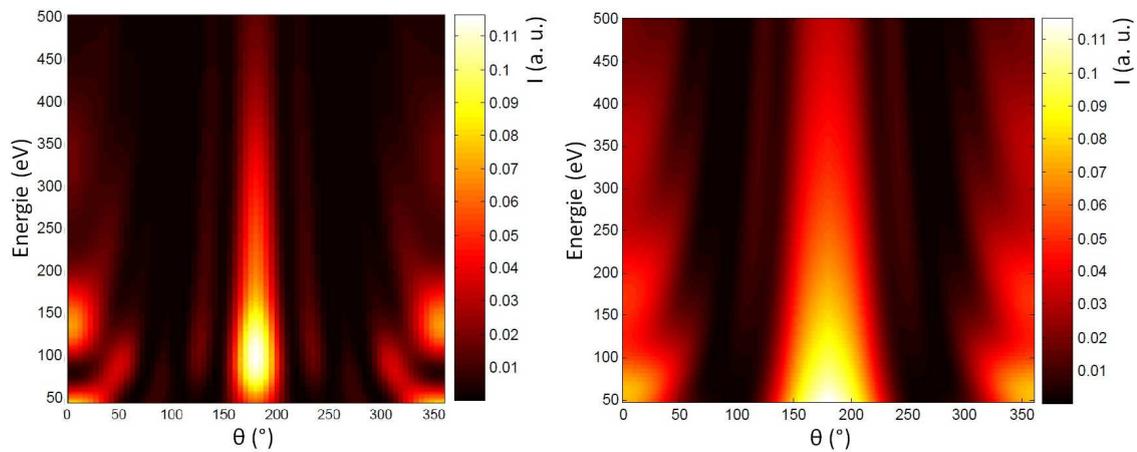


Abb. 3.8.: Zum Vergleich wurden die zweidimensionalen MFPADs von $C(1s)$ -Photoelektronen aus dem CO-Molekül über einen Energiebereich $50 \text{ eV} < E_{PE} < 500 \text{ eV}$ mit $MSX\alpha$ (links) bzw. dem Single-Scattering-Model (rechts) berechnet. In den Berechnungen wurden linear polarisierte Photonen entlang der Molekülachse (z -Achse) berücksichtigt. In dem SSM wurde eine Energie- und Winkelabhängigkeit eingeführt (s. Text).

Um den sinkenden Wirkungsquerschnitt für steigende Photonenenergien für die Photoionisation zu berücksichtigen, wird die Intensität der Winkelverteilungen in Gleichung 3.4 mit einem Faktor X multipliziert. Für X wird vereinfacht ein exponentieller Abfall in Abhängigkeit von der Photoelektronenenergie E_{PE} gewählt. Die Abnahme des Wirkungsquerschnitts für die elastische Elektronenstreuung mit steigender Energie wird in der Streuamplitude des Sauerstoffatoms B_O ebenfalls mit einem exponentiellen Abfall berücksichtigt. Darüber hinaus wird für B_O eine exponentielle Abhängigkeit von θ eingeführt, um zu berücksichtigen, dass die Vorwärts-Streuung

(hier: $\theta = 180^\circ$) wahrscheinlicher ist als die Rückwärts-Streuung. Insgesamt ergibt sich:

$$X = 0,418 \cdot e^{-0,025 \cdot E_{\text{PE}}^{2/3}(\text{eV})}, \quad B_{\text{O}} = e^{-0,002 \cdot E_{\text{PE}}^{2/3}(\text{eV})} \cdot e^{-1,5 \cdot (1 - \theta(^{\circ})/180)}. \quad (3.7)$$

Die Parameter wurden dabei so gewählt, dass bezüglich der Intensität eine gewisse Ähnlichkeit zu der MSX α -Berechnung besteht. Dazu sei angemerkt, dass im zweiatomigen Molekül die eingeführten Abhängigkeiten die relative Intensität, nicht jedoch die Lage der Minima und Maxima, in den MFPADs beeinflussen. Damit das Maximum der Intensitätsverteilung bei $\theta = 180^\circ$ im SSM besser mit dem der MSX α -Berechnung übereinstimmt, skaliert X mit 0,418.

Die auffälligste Gemeinsamkeit der beiden Berechnungen ist das Maximum um $\theta = 180^\circ$ sowie die zwei direkt daneben liegenden lokalen Maxima ($\theta \approx 130^\circ$ bzw. $\theta \approx 230^\circ$). Stark unterschiedlich sind die Lagen der Minima und Maxima für $\theta = 0^\circ$ für Energien $50 \text{ eV} < E_{\text{PE}} < 200 \text{ eV}$. Das ist bei diesen niedrigen Energien auf Grund von Mehrfachstreuung zu erwarten. Die Minima für $\theta = 0^\circ$ um $E_{\text{PE}} = 250 \text{ eV}$ sowie ab $E_{\text{PE}} \approx 400 \text{ eV}$ überlappen relativ gut. Gleiches gilt für das Maximum um $E_{\text{PE}} = 350 \text{ eV}$. Diese Beobachtungen sind ein deutlicher Hinweis auf den Streucharakter bei der Entstehung der MFPADs. Außerdem zeigen sie, dass die Beschreibung der MFPADs durch einfache Streuung im Molekül, insbesondere für höhere Energien, eine sinnvolle intuitive Veranschaulichung ist.

„Zeitaufgelöste“ MFPADs

In Abb. 3.9 sind beispielhaft MFPADs des OCS-Moleküls für O(1s)-Photoelektronen und lineare Polarisierung entlang der Molekülachse gezeigt, die mit MSX α berechnet wurden (schwarze Kurve). Für die Berechnungen der roten MFPADs wurde ein Potential verwendet, in dem die zwei Bindungslängen im OCS Molekül jeweils verdoppelt wurden (siehe Anhang A.1). Das kann näherungsweise als ein Zwischenschritt in einer Coulomb-Explosion betrachtet werden. Es sind deutliche Unterschiede in den MFPADs bei gleicher Photonenenergie zu beobachten. Dass auch die MSX α -Berechnung diese Unterschiede für kleine Änderungen der Bindungslängen im Molekül zeigt, unterstützt nochmals die Idee, Strukturänderungen mittels Photoelektronenbeugung zu untersuchen.

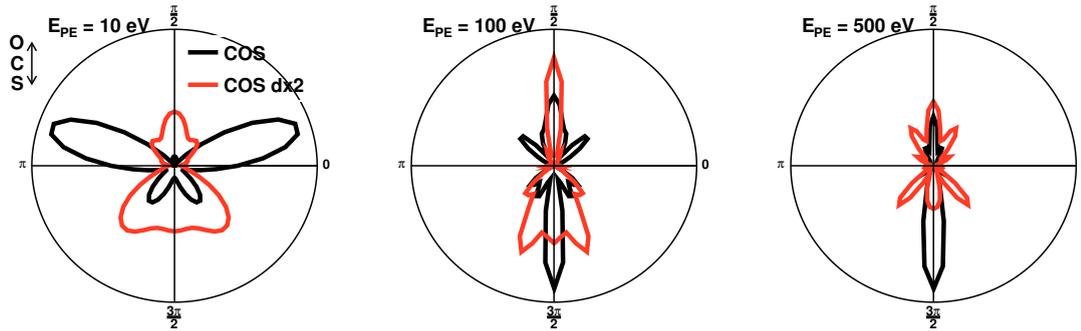


Abb. 3.9.: Mit $MSX\alpha$ berechnete MFPADs für OCS Moleküle für diverse Energien für $O(1s)$ -Photoelektronen und linear polarisierte Photonen entlang der Molekülachse. Die schwarze Kurve zeigt die Verteilung für ein gewöhnliches OCS-Molekül, während die rote Kurve zu einem OCS-Molekül gehört, in dem die zwei Bindungslängen jeweils verdoppelt wurden, siehe Anhang A.1).

Dass in dieser Arbeit die experimentellen Ergebnisse mit $MSX\alpha$ -Berechnungen verglichen werden, hat den pragmatischen Grund, dass die entsprechende Software vorliegt und daher Modifikationen am Programm sowie die Berechnungen der MFPADs eigenständig durchgeführt werden können. In diesem Zusammenhang sei noch auf eine Veröffentlichung von Kazama et al. [Kaz12] verwiesen. Dort wurde gezeigt, dass MFPAD-Berechnungen für Photoelektronen mit $E_{PE} > 100$ eV in der Muffin-Tin-Näherung mit dem Multiple-Scattering Ansatz nach Fujikawa [Shi08] in sehr guter Übereinstimmung mit DFT Rechnungen sind.

In diesem Kapitel wurde mit dem SSM zunächst ein intuitiver Weg aufgezeigt, wie es zur Intensitätsverteilung bei der Photoelektronenbeugung kommt. Ein Vergleich mit der $MSX\alpha$ -Methode zeigt gewisse Ähnlichkeiten, und unterstreicht somit den Streucharakter bei der Entstehung von MFPADs. Die deutlichen Änderungen in den MFPADs für verschiedene Bindungslängen des gleichen Moleküls bei fester Photoelektronenenergie motivieren die experimentelle Untersuchung von MFPADs in einem Pump-Probe-Experiment. Außerdem wurde mit dem SSM und FFT gezeigt, dass Strukturinformationen in MFPADs enthalten sind. Im nächsten Kapitel wird der experimentelle Aufbau vorgestellt.

4. Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Aufbauten beschrieben, mit denen im Rahmen dieser Arbeit MFPADs von Carbonylsulfid und Fluormethan gemessen wurden. Insgesamt wurden Daten von vier Strahlzeiten ausgewertet, von denen im Jahr 2012 eine am DORIS-Speicherring (Messplatz BW3) [Dor18], im Jahr 2013 zwei am PETRA III-Speicherring (Messplatz P04) [Vie13; Pet18] und im Jahr 2011 eine am Freie-Elektronen-Laser FLASH (Messplatz BL3) [Fla18] durchgeführt wurden. Nach einem kurzen Überblick über die Aufbauten werden die einzelnen Komponenten und die Unterschiede der jeweiligen Strahlzeiten detaillierter betrachtet.

Eine schematische Zeichnung der Aufbauten ist in Abb. 4.1 gezeigt. Alle Experimente wurden in der *CFEL-ASG-multipurpose (CAMP) chamber* durchgeführt [Str10]. Ein Molekülstrahl wurde mit einem Überschallgasjet [Sco88] erzeugt. Ein doppelseitiges *velocity-map-imaging* (VMI) Spektrometer [Epp97] beschleunigte und fokussierte die Elektronen und Ionenfragmente auf *micro-channel-plates* (MCP) [Wiz79]. Die in den MCPs erzeugten Elektronenwolken wurden anschließend von ortssensitiven Detektoren aufgenommen. In den Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten an den Speicherringen erfolgte dies mit *delay-line*-Detektoren [Roe18]. Um im Pump-Probe-Experiment am FEL viele Ereignisse pro Photonenpuls aufnehmen zu können, wurde ein Phosphorschirm mit einer außerhalb der Experimentierkammer platzierten CCD Kamera als Detektor gewählt. Am FLASH wurden zudem zwei Laser mit Wellenlängen im nahen Infrarot verwendet: zum einen ein Nd:YAG-Laser (1064 nm) mit 10 ns langen Pulsen zur adiabatischen Ausrichtung der Moleküle, und zum anderen ein Ti:Sa-Laser (800 nm) mit 70 fs langen Pulsen zum *Pumpen* der Moleküle.

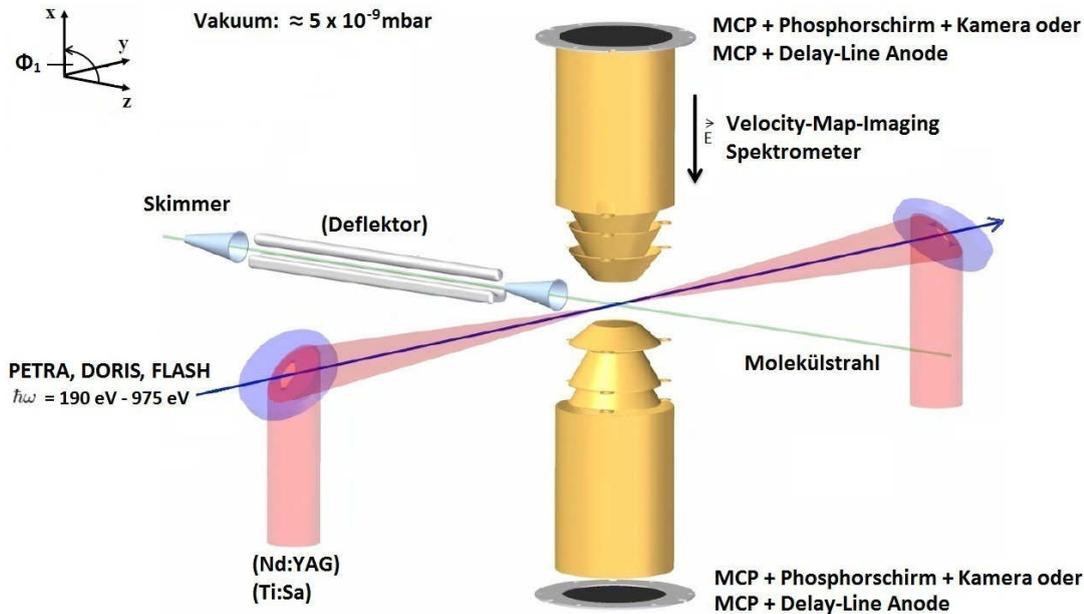


Abb. 4.1.: Der schematische Aufbau der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Die in Klammern stehenden Bestandteile wurden nur während der FLASH-Strahlzeit verwendet. Der Druck in der CAMP-Experimentierkammer betrug jeweils $\approx 5 \times 10^{-9}$ mbar. Ein kalter Molekülstrahl wurde mit einem Überschallgasjet erzeugt und mit zwei Skimmern kollimiert. Am FLASH wurde zur weiteren Selektion der kältesten Moleküle aus dem Strahl außerdem ein *Deflektor* verwendet. Elektronen und Ionen wurden mit einem doppelseitigen VMI-Spektrometer auf MCPs fokussiert, und die daraus resultierende Elektronenwolke mit ortssensitiven Detektoren nachgewiesen: Am FLASH mit einem Phosphorschirm, der mit einer CCD Kamera ausgelesen wurde, bei DORIS und PETRA III mit *delay-line* Anoden. In der FLASH-Messung wurden außerdem die Laserpulse eines Nd:YAG- und eines Ti:Sa-Lasers in die Experimentierkammer fokussiert, um die Moleküle auszurichten bzw. um die Coulomb-Explosion im Pump-Probe Experiment auszulösen. Das Koordinatensystem ist so gewählt, dass die Photonen entlang der y-Achse fliegen, die lineare Polarisation der Photonen entlang der z-Achse liegt, und die Detektoren sich in der yz-Ebene befinden. Abbildung entnommen aus [Bol14].

4.1. Quellen für EUV- und Röntgenstrahlung

Wie in Kapitel 3 erörtert, wurden für die Messung von MFPADs Innerschalen-Elektronen verwendet. Während die Bindungsenergie des 1s-Elektrons im Wasserstoffatom 13,6 eV beträgt, sind es für die Atome Sauerstoff, Fluor und Schwefel, von deren Innerschalen-Elektronen in dieser Arbeit die MFPADs gemessen wurden, be-

reits über 100 eV und für die schwersten Elemente wie Uran über 100 keV [Tho09]. Zur Messung von MFPADs werden demnach EUV- bzw. Röntgenstrahlungsquellen benötigt, deren Wellenlängen variabel eingestellt werden können.

Eine derartige Quelle ist zum Beispiel der Speicherring PETRA III. Dort können Messungen mit Synchrotronstrahlung mit Photonenergien von 150 eV bis zu 200 keV durchgeführt werden [Pet18]. Jedoch haben die Pulse an Speicherringen typischerweise Dauern von 50 ps bis 100 ps [Fal10], so dass dort MFPAD-Messungen mit Femtosekunden-Zeitauflösung nicht möglich sind. Es besteht zwar die Möglichkeit, fs-Pulse mit der *slicing technique* zu erzeugen [Sch00], da dies jedoch die Intensität der Pulse deutlich verringert, können MFPAD-Messungen an Molekülen in der Gasphase nicht durchgeführt werden. Pulse mit Längen im Femtosekunden-Bereich sowie den erforderlichen Photonenergien und -intensitäten können an Freien-Elektronen-Lasern erzeugt werden. So stehen am FLASH Photonenpulse mit Energien von 24 eV bis 295 eV und Dauern von ca. 30 fs bis 200 fs (FWHM) zur Verfügung [Fla18].

Neben Speicherringen und FELs gibt es mit der *high-harmonic generation* (HHG) eine weitere Quelle für Photonenpulse mit Energien bis zu wenigen keV [Pop12]. Dort sind sogar Pulsdauern im Attosekunden-Bereich möglich. Die Anzahl der Photonen pro Puls in den relevanten Energiebereichen ist jedoch noch nicht hoch genug für die hier durchgeführten Experimente, aber die HHG ist diesbezüglich ein interessantes Forschungsfeld. An dieser Stelle sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [Ago04; Cor07; Pop10; Rot16]. Im Folgenden wird näher auf die Speicherringe DORIS und PETRA III sowie den FEL FLASH eingegangen, wo im Rahmen dieser Arbeit Experimente durchgeführt wurden.

Speicherringe DORIS und PETRA III

Synchrotronstrahlung wird erzeugt, indem geladene Teilchen mit relativistischer Geschwindigkeit von ihrer Flugbahn abgelenkt, also beschleunigt, werden [Fal10]. Bei PETRA III werden Elektronenpakete und bei DORIS wurden Positronenpakete in einen Speicherring injiziert und mit Energien von 6 GeV bzw. 4,5 GeV gespeichert. Dort passieren die Teilchenpakete einen *Undulator*, periodisch angeordnete Dipolmagnete mit alternierender Polarität, wo sie senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung ausgelenkt werden und somit auf einer Art *Slalombahn* fliegen. Diese Transversalbe-

schleunigung führt zur Emission von Synchrotronstrahlung, wobei die Photonenenergie von der Energie der Positronen, der Undulatorperiode und der Magnetfeldstärke im Undulator abhängt. Am Messplatz *BW3* bei DORIS wurde mit linear polarisierten Photonen gemessen. Eine Besonderheit am Messplatz *P04* bei PETRA ist, dass zirkular polarisierte Photonen zur Verfügung stehen, die durch eine longitudinale Verschiebung eines Teils der Undulatormagnete erzeugt werden. Die Energieauflösung bei DORIS war im gemessenen Energiebereich besser als 500 meV und bei PETRA III besser als 40 meV. Die Repetitionsrate der Photonenpulse war jeweils in der Größenordnung von MHz. [Dor18; Pet18] Für gewöhnlich wird in Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmessungen nicht mehr als ein Ereignis pro Photonenpuls gemessen. Das liegt daran, dass die Auflösung der Detektoren üblicherweise nicht hoch genug ist, um Photoelektronen aus mehreren Ereignissen mittels Impulserhaltung einem Ereignis konkret zuzuordnen. Das gilt auch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Nur auf Grund der hohen Repetitionsrate der Photonenpulse bei DORIS und PETRA III ist es daher möglich, in Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmessungen ausreichend Statistik für die Messung von MFPADs in einer Strahlzeit zu sammeln.

Freie-Elektronen-Laser FLASH

Freie-Elektronen-Laser vereinen Vorteile von optischen Femtosekunden-Lasern und von Synchrotronstrahlung an Speicherringen [Fal10; McN10; Pel16]. So haben die FEL-Pulse Dauern im Femtosekundenbereich, einen hohen Grad von transversaler Kohärenz und Photonenenergien bis in den Röntgenbereich. Darüber hinaus haben FEL-Pulse hohe Intensitäten von $10^{12} - 10^{13}$ Photonen pro Puls. Zum Vergleich: Bei PETRA III sind es $\approx 10^6$ Photonen pro Puls, bei DORIS $\approx 10^5$ Photonen pro Puls.

Die hohen Intensitäten am FEL sind auf ein Prinzip zurückzuführen, dass *self-amplified spontaneous emission* (SASE) genannt wird [Kim86; McN10; Pel16]. Dazu werden am FLASH zunächst Elektronenpakete in einem Linearbeschleuniger auf Energien zwischen 0,35 GeV und 1,25 GeV beschleunigt. Für das SASE-Prinzip sind sehr kurze Elektronenpakete mit hoher Dichte nötig, die in der notwendigen Qualität bislang nur in linearen Beschleunigern erzeugt werden können und nicht in Speicherringen gespeichert werden können. Bei Eintritt in das Magnetfeld des Undulators

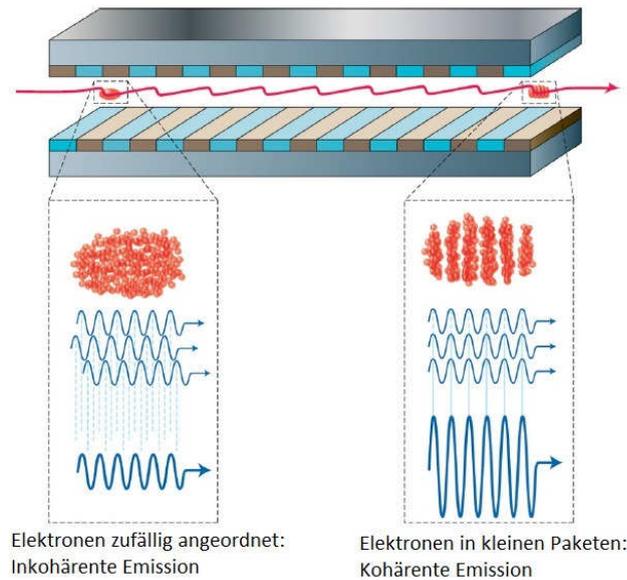


Abb. 4.2.: Das Verhalten eines Elektronenpakets in einem Undulator am FEL. Am Anfang des Undulators wird inkohärente Strahlung emittiert, die dann durch Wechselwirkung mit den Elektronen für das Microbunching sorgt (s. Text) und somit für die hohe Anzahl an Photonen pro Puls (SASE-Prinzip). Entnommen aus [McN10].

sind die relativistischen Elektronen in einem Paket näherungsweise homogen verteilt (s. Abb. 4.2). Durch Wechselwirkung der Elektronen mit dem selbst erzeugten elektromagnetischen Feld, nehmen die Elektronen, in Abhängigkeit von der ponderomotiven Phase, Energie von diesem Feld auf oder geben Energie ab. Dies führt zur Teilung des Elektronenpakets in mehrere kleine Pakete, wobei ihr Abstand der Wellenlänge der emittierten Photonen entspricht. Dieser Effekt wird als *Microbunching* bezeichnet. Dadurch steigt die Anzahl erzeugter Photonen nicht mehr linear zur Anzahl der emittierenden Elektronen, wie es der Fall bei DORIS und PETRA III ist, sondern quadratisch. Das Microbunching ist stochastischer Natur, das entweder durch eine Inhomogenität in der Dichteverteilung der Elektronen oder durch die spontane Emission von Strahlung im Undulator ausgelöst wird. Die Strahlung unterliegt damit statistischen Schwankungen von Puls zu Puls (s. Abb. 4.3). Neben einer geringen zeitlichen Kohärenz gibt es Unterschiede in der durchschnittlichen Photonenenergie, in der Pulsenergie, in der Ankunftszeit und im Strahlprofil.

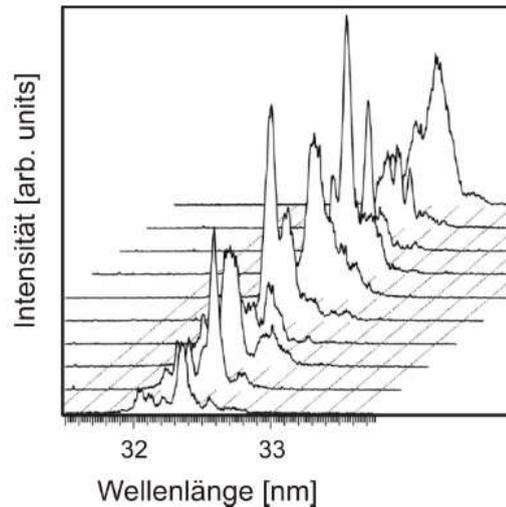


Abb. 4.3.: Bedingt durch den SASE-Effekt schwankt die Wellenlänge, die Energie und die Form der Pulse am FLASH. Hier sind zehn Pulse vom FLASH, der bei einer mittleren Wellenlänge von $(32,2 \pm 0,4)$ nm betrieben wurde, zu sehen. Entnommen aus [Due06].

Die mittlere Photonenwellenlänge betrug im Experiment $\lambda = 5,77$ nm und die spektrale Breite 0,8% (FWHM). Das entspricht einer Photonenenergie von $E_{\text{Ph}} = 214,8$ eV mit einem FWHM zwischen 213,0 eV und 216,8 eV. Die Pulsenergie unterliegt deutlich größeren relativen Schwankungen als die Photonenenergie, wie im Anhang A.2 gezeigt ist. So wurde beispielhaft für 20 Stunden eine mittlere Pulsenergie von $35,1 \mu\text{J}$ mit einer Standardabweichung von $4,7 \mu\text{J}$ gemessen. Da am FLASH für jeden Photonenpuls die Pulsenergie gemessen wird, können die Daten prinzipiell sortiert werden und in der Auswertung nur Pulse berücksichtigt werden, deren Energien in einem definierten Bereich liegen. Auf Grund von fehlerhaften *Bunch-IDs* im Experiment ist eine Zuordnung der Beamline-Parameter zu den einzelnen Pulsen in dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Auf den Jitter zwischen Pump- und Probepuls und die Zeitauflösung im Experiment wird in Kapitel 4.4 eingegangen.

Die Repetitionsrate der Photonenpulse am FLASH betrug für das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Pump-Probe-Experiment 10 Hz. Mit dieser Rate kann in einem Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperiment nicht ausreichend Statistik für MFPAD-Messungen aufgenommen werden. Daher wurden am FLASH einige 100 Ereignisse pro Photonen-Puls aufgenommen, so dass die Moleküle für das Messen

von MFPADs mit einem weiteren Laser adiabatisch ausgerichtet werden mussten (s. Kapitel 4.4).

Es sei angemerkt, dass FLASH im sogenannten *burst-modus* betrieben werden kann, so dass alle 100 ms ein Pulszug mit jeweils bis zu 500 Pulsen zur Verfügung steht [Fla18]. Auch der Ti:Sa-Laser kann in diesem Modus betrieben werden, jedoch ist die Pulsenergie dann zu gering, um in dem Experiment ausreichend Coulomb-Explosionen auszulösen. Weiter besteht die Möglichkeit, die FEL-Pulse mit einem *split-mirror-system* zu teilen und gegeneinander zeitlich zu verschieben [Kur11]. Das ermöglicht Pump-Probe Experimente mit hoher Repetitionsrate, in denen der Pump- und der Probepuls die gleiche Photonenenergie haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in einer weiteren Strahlzeit am FEL daher mit dem *split-mirror-system* und im *burst-modus* (1000 Photonenpulsen pro Sekunde) versucht, zeitaufgelöste Photoelektron-Photoion-Koinzidenzen zu messen. Auf Grund der Hintergrundsignale des Streulichts des FELs gelang es allerdings nicht, die Photoelektronen der Moleküle in Koinzidenz zu messen. Zukünftig könnten zeitaufgelöste Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmessungen am FEL, mit einem Pump-Laser im Nahen Infrarot, z. B. am FLASH 2 oder European XFEL möglich sein [Xfe18], da dort Pump-Laser mit höheren Repetitionsraten und höheren Pulsenergien zur Verfügung stehen.

4.2. Molekülstrahlen

Für die Erzeugung kalter Molekülstrahlen wurde in allen durchgeführten Messungen ein Überschallgasjet verwendet. Die Moleküle im Volumen V_1 mit Druck p_1 werden durch ein Loch, *nozzle* genannt, in ein Volumen V_2 mit deutlich geringerem Druck p_2 expandiert. Ist das Verhältnis der Drücke $p_1/p_2 > 2$, so ist die Geschwindigkeit der Moleküle größer als die Schallgeschwindigkeit und die Expansion erfolgt adiabatisch [Mil88]. Dadurch wird die freie Enthalpie des Gases durch interatomare Stöße in gerichtete Bewegungsenergie umgewandelt. Typischerweise kann die Temperatur der Moleküle in solch einem Jet, je nach Expansionsbedingungen, auf unter 1K heruntergekühlt werden [Sco88]. Die tiefste erreichbare Temperatur ist dabei durch das *condensation limit* begrenzt. Dort kommt es während der Expansion der Moleküle zu einem Gleichgewicht, in dem einerseits die Moleküle durch Stöße gekühlt werden und andererseits Kondensationsenergie durch die Fragmentation von Clustern auf

4. Experimentelle Durchführung

die Moleküle übertragen wird [Hil03]. Kalte Moleküle sind sowohl für einen hohen Grad an Ausrichtung mit einem Laser als auch für die *axial-recoil-approximation* von großer Bedeutung.

Die Gesamtenergie eines Gases ist gegeben durch die Summer der internen Energie U_i (Rotation, Vibration, Elektronen), der durch den Druck gegebenen Energie $p_i V_i$ und der kinetischen Energie mit der Geschwindigkeit v_i . Für die adiabatische Expansion gilt dann:

$$U_1 + p_1 V_1 + \frac{1}{2} m v_1^2 = U_2 + p_2 V_2 + \frac{1}{2} m v_2^2 \quad (4.1)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist $v_1 = 0$, und der Raum, in den das Gas expandiert, hat einen sehr geringen Druck, so dass in guter Näherung $p_2 = 0$ gilt. Daraus folgt:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + \frac{1}{2} m v_2^2 \quad (4.2)$$

$$\frac{3}{2} k_b T_1 + k_b T_1 = \frac{3}{2} k_b T_2 + \frac{1}{2} m v_2^2 \quad (4.3)$$

In der Formel ist direkt zu sehen, dass der Strahl umso kälter ist (T_2), je höher die Geschwindigkeit v_2 der Moleküle ist. Aus dem Strahl wird mit den zwei *skimmern* ein kollimierter Strahl ausgeschnitten (s. Abb. 4.1). Aus diesem ausgeschnittenen Strahl können mit einem elektrostatischen Deflektor wiederum Moleküle mit den niedrigsten Rotationszuständen selektiert werden. Hier wird mit Hilfe eines starken, inhomogenen elektrischen Feldes (120 kV/cm) der *Stark-Effekt* ausgenutzt, um die Moleküle je nach Rotationszustand räumlich zu trennen [Fil09; Cha15; Kar19]. Dies wurde in der FLASH-Strahlzeit genutzt, da kalte Moleküle insbesondere für die Molekülausrichtung mit einem Laser essentiell sind [Kum06; Hol09]. Außerdem wurde am FLASH Helium als Trägergas für das Carbonylsulfid verwendet, das für mehr Stöße und somit für eine weitere Kühlung der Moleküle sorgt.

Da für das Gelingen der Experimente ein gutes Vakuum in der Hauptkammer unabdingbar ist, muss dafür gesorgt werden, dass die Moleküle durch das Spektrome-

ter fliegen, dann aber nicht in der Hauptkammer bleiben. Ebenso dürfen die mit den *skimmern* vom Strahl getrennten Moleküle nicht in die Kammer gelangen. Dazu gibt es vor und hinter der Hauptkammer jeweils zwei kleine Kammern, die der Molekülstrahl durch Lochblenden ungestört passieren kann. Die Kammern wurden jeweils mit einer Vakuumpumpe abgepumpt, so dass in der Hauptkammer ein konstanter Druck von 5×10^{-9} mbar herrschte.

In der FLASH-Strahlzeit sowie in den PETRA III-Messungen wurde ein Jet mit einem Even-Lavie Ventil [Eve00] verwendet, so dass die Moleküle nicht als kontinuierlicher Strahl, sondern in Pulsen in die Kammer expandierten. Das hat den Vorteil, dass bei gleicher Leistung der Vakuumpumpen ein höherer Stagnationsdruck vor dem Ventil bzw. vor dem ersten Skimmer erzielt werden kann als bei einem kontinuierlichen Jet und somit die Moleküle im Strahl tiefer gekühlt werden. Eine detaillierte Beschreibung des dort verwendeten Jets ist in [Ste14] bzw. [Kue14] zu finden. In der DORIS-Strahlzeit wurde mit einem kontinuierlichen Molekülstrahl gemessen. Der dort verwendete Jet ist in [Kur11] ausführlicher beschrieben.

4.3. VMI-Spektrometer und Detektoren

Nach Wechselwirkung der Moleküle mit den Photonen werden die Elektronen und Ionen durch ein inhomogenes elektrisches Feld jeweils in entgegengesetzte Richtungen auf zweidimensionale, ortssensitive Detektoren fokussiert. Dafür wurde ein doppelseitiges VMI-Spektrometer verwendet, das als Modifikation des ursprünglich von Eppink und Parker konventionellen VMI-Spektrometers entwickelt wurde [Epp97] (s. Abb. 4.1).

Auf beiden Seiten des Spektrometers befinden sich Elektroden zur Erzeugung des elektrischen Feldes, gefolgt von einer feldfreien *Driftröhre*. Im Anschluss an die Driftröhre passieren die Teilchen ein Kupfernetz, um Feldinhomogenitäten am Ende des Spektrometers zu vermeiden. Anschließend treffen die Teilchen zur Signalverstärkung auf ein MCP [Wiz79]. Mit dem MCP-Signal kann die Flugzeit der Teilchen bezüglich eines Triggersignals ausgelesen werden. Das in der CAMP-Kammer eingebaute VMI-Spektrometer hat, statt der gewöhnlich planen, konische Linsen, um in anderen Experimenten gleichzeitig gestreute Photonen oder Fluoreszenzphotonen zu messen, ohne dass das VMI Schatten auf den Photonendetektor wirft. Sie

haben für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen keine spezielle Bedeutung. Eine detaillierte Beschreibung des Spektrometeraufbaus ist in [Rud12] zu finden.

Das elektrische Feld im Spektrometer ist in Abb. 4.4 a) beispielhaft für eine Einstellung der Spannungen auf der Elektronenseite gezeigt. Die Simulation wurde mit SIMION durchgeführt [Sim]. Das Besondere am VMI-Spektrometer ist, dass Teilchen mit dem gleichen Anfangsmomentum auf den gleichen Detektorort fokussiert werden, auch wenn sie verschiedene Startpunkte, wenige mm vom Zentrum des Spektrometers, entfernt haben. Dies ist in Abb. 4.4 b) und c) für Elektronen und Ionen gezeigt. Dies ist wichtig, da sowohl der Molekülstrahl als auch die Photonenpulse eine räumliche Ausdehnung haben. Die Molekülstrahlen in den durchgeführten Experimenten hatten eine Ausdehnung von ca. 3 mm, so dass die Startpunkte der Ionen/Elektronen entlang der Photonenrichtung eine entsprechende Abweichung vom Spektrometerzentrum hatten. Die diversen Photonenpulse hatten im Fokus eine Ausdehnung im μm -Bereich, so dass das Wechselwirkungsvolumen in die anderen beiden Raumrichtungen deutlich kleiner war. Lediglich bei PETRA III konnte nur ein Fokussierspiegel verwendet werden, und die Fokusbreite entlang des Molekülstrahls betrug ebenfalls ca. 3 mm.

Im VMI-Spektrometer können auch Teilchen auf den entsprechenden Detektor fokussiert werden, die zunächst in die entgegengesetzte Richtung fliegen. So kann, je nach angelegter Spannung und Teilchenenergie, der volle Raumwinkel detektiert werden. In der zweiten PETRA III Strahlzeit wurde eine verkürzte Driftröhre (50 mm statt 127 mm) verwendet, so dass Elektronen mit kinetischen Energie von bis zu 283 eV, bei Spannungen von bis zu 10 kV am Spektrometer, im vollen Raumwinkel detektiert werden konnten. Eine weitere Besonderheit von VMI-Spektrometern ist, dass der Radius der Teilchen auf dem Detektor, deren Anfangsmomentum in der yz-Ebene liegt, proportional zur Wurzel ihrer kinetischen Energie ist. Somit können Photoelektronen, die durch ATI (s. Kapitel 2) erzeugt wurden, zur Energiekalibration des Detektors verwendet werden (s. Kapitel 6).

Durch die Verwendung eines doppelseitigen VMI-Spektrometers können Elektronen und Ionen gleichzeitig aufgenommen werden. Bei den DORIS- und PETRA III-Messungen waren somit Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmessungen möglich. Sofern die *axial-recoil-approximation* erfüllt ist (s. Kapitel 5), können dann aus den Daten MFPADs für diverse Molekülausrichtungen ausgewertet werden. Am FEL

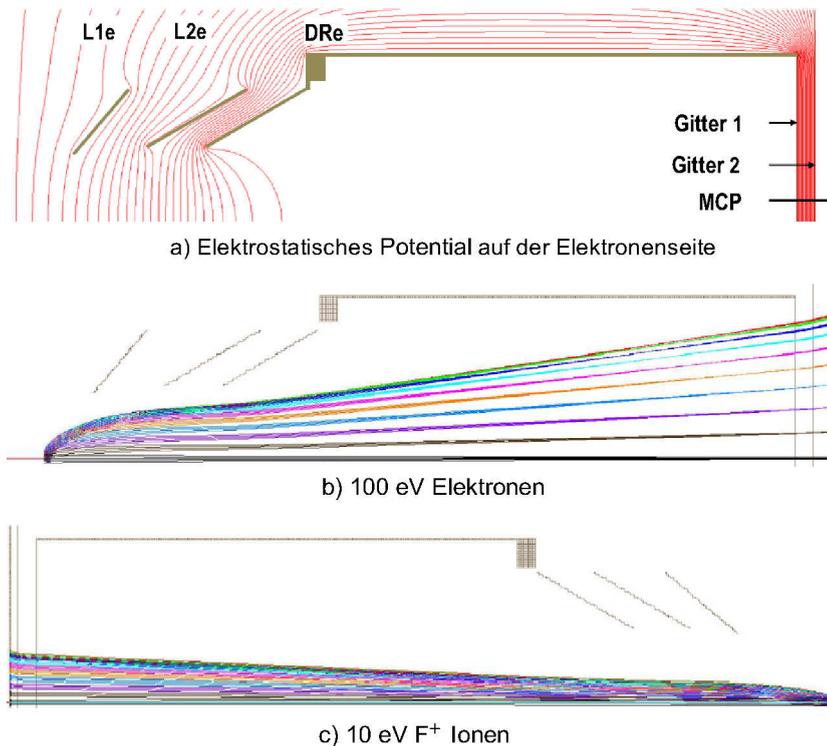


Abb. 4.4.: a) Das elektrostatische Potential im VMI auf Seite der Elektronen. Es wurden folgende Spannungen simuliert: 1 kV an der ersten Linse (L1e), 3 kV an der zweiten Linse (L2e) und 7 kV an der Driftröhre (DRe). In dem Spektrometer ist die dritte Linse mit der Driftröhre verbunden, so dass dort die gleiche Spannung anliegt. b) Die Flugbahnen von Elektronen mit 100 eV kinetischer Energie für Winkel zwischen 0° und 90° in 10° Schritten. Hierbei bedeutet 90° , dass die Elektronen zunächst parallel zum MCP fliegen. Verschiedene Farben gehören zu unterschiedlichen Startwinkeln. Die diversen Trajektorien der gleichen Farbe entsprechen verschiedenen Startpunkten (± 2 mm senkrecht zur Spektrometerachse). c) Die Flugbahn für F^+ -Ionen mit 10 eV kinetischer Energie, analog zur Simulation der Elektronen, wobei die angelegten Spannungen ein negatives Vorzeichen haben. Die Simulationen wurden mit SIMION [Sim] durchgeführt. Bild entnommen aus [Bol14].

wäre mit diesem Spektrometer ein kontinuierliches Überwachen der adiabatischen Molekülausrichtung möglich gewesen. Für die FLASH Strahlzeit stand jedoch nur ein Detektor zur Verfügung, so dass entweder Elektronen oder Ionen detektiert wurden.

Der positionssensitive Nachweis der Elektronen und Ionen erfolgte an den Speicherringen mit *delay-line* Anoden [Roe18; Ali99]. Hier löst die Elektronenwolke aus dem

MCP in speziell gewickelten Drähten Signale aus, anhand deren Laufzeiten der Auftreffort auf der *delay-line* Anode bestimmt wird.

Um am FLASH mehrere Elektronen/Ionen pro Photonenpuls gleichzeitig zu messen, wurde als Detektor ein Phosphorschirm¹ verwendet, der mit einer außerhalb der Vakuumkammer befestigten CCD Kamera² durch einen Fensterflansch fotografiert wurde. Trifft ein Elektron oder Ion auf den Phosphorschirm, leuchtet der Auftreffort durch Lumineszenz für ca. 4 ms, so dass mehrere Ereignisse innerhalb eines Pulses mit einem Bild aufgenommen werden können. Dies hat allerdings den Nachteil, dass den einzelnen auf dem Phosphorschirm nachgewiesenen Teilchen keine Flugzeit zugeordnet werden kann. Somit können zunächst diverse Zerfallsfragmente, insbesondere auf Seiten der Ionen, nicht unterschieden werden. Daher wurde an das MCP mit einem *Behlke Switch*³ für nur ca. 200 ns eine Spannung angelegt, so dass nur in dem entsprechenden Zeitfenster Elektronen oder Ionen detektiert wurden. Bei der Ionen-Messung wurde das Zeitfenster auf die S⁺-Ionen des OCS Moleküls gelegt. Das reduziert den Hintergrund, und so kann mithilfe der S⁺-Ionen der Grad der Molekülausrichtung im Experiment bestimmt werden. Auch bei den Elektronen kann durch den gepulsten MCP-Betrieb der Hintergrund reduziert werden.

Am FLASH wurden mit jedem Photonenpuls ($f = 10$ Hz) Moleküle und Elektronen erzeugt, so dass Daten zu jedem Puls aufgenommen wurden. Dazu wurde ein am FLASH zur Verfügung gestellter Trigger in die Datenaufnahme integriert. Aufgenommen und verarbeitet wurden die Daten mit dem CFEL-ASG Software Suite (CASS) [Fou12], auf die auch in [Bol14] detaillierter eingegangen wird.

An den Speicherringen hingegen wurde auf Grund der deutlich geringeren Anzahl von Photonen pro Puls nicht bei jedem Photonenpuls ein Ereignis ausgelöst. Bei einer Repetitionsrate der Photonenpulse von ca. 5 MHz wurde eine Wechselwirkung mit den Molekülen nur ca. 1000 bis 10.000 mal pro Sekunde beobachtet. Damit ist die Wahrscheinlichkeit p_1 (Poisson-Verteilung), dass bei einem gemessenen Ereignis genau ein Molekül beteiligt war mit $p_1 > 99,67\%$ sehr hoch. Die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als ein Molekül involviert war, ist dementsprechend mit $< 0,33\%$ sehr gering. Damit kann in den Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten davon ausgegangen werden, dass die nachgewiesenen Elektronen und Ionen in einem Er-

¹Photonics APD 2 PS 75/32/25/8 D60:1 NR P20

²Allied Vision Pike F-145B

³MOSFET push-pull switch: Behlke HTS 31-03-GSM

eignis aus dem gleichen Molekül stammen. Außerdem wurde für über 99,33% der Photonenpulse kein Ereignis beobachtet. Das war für die Messung wichtig, da die Flugzeiten der Ionen bis zu $2,5 \mu\text{s}$ betragen (s. Kapitel 5), während die Pulse nur einen Abstand von 192 ns hatten.

Auf Grund der kleinen Ereignisrate sollte die Datenaufnahme in den DORIS- und PETRA III-Messungen nur dann aktiviert sein, wenn auch ein Ereignis zu beobachten war. Dies wurde realisiert, indem zum Starten der Datenaufnahme ein Elektron am MCP detektiert werden musste. Das Signal wurde mit einem *constant fraction discriminator* (CFD) und einem *quad delay/gate generator* weiter verarbeitet, und mit einem logischen *UND* mit dem Signal des *bunchmarker* der Beamline verknüpft, was dann der Startpunkt zur Flugzeitmessung war. Gleichzeitig wurde ein $3 \mu\text{s}$ langes Veto für eine neue Flugzeitmessung ausgelöst. Das ist etwas länger als die Flugzeit des langsamsten nachgewiesenen Ions (s. Kapitel 5), so dass innerhalb einer Flugzeitmessung keine Neue gestartet wurde. Die Signale der *delay-line* Anode wurden über einen Verstärker, einen *quad CFD* und einen *time-to-digital-converter*¹ (TDC) an den Computer gegeben, wo sie mit der *COBOLD* Software [Roe18] verarbeitet wurden. Die Analyse der Daten aus den DORIS-, PETRA III- und FLASH-Experimenten erfolgte mit der Software ROOT [Roo18].

4.4. Laseraufbau: Molekülausrichtung und zeitaufgelöste Messungen am FEL

Zur Ausrichtung der Moleküle am FEL wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$, einer Pulsdauer von 10 ns (FWHM) und einer Intensität $I \approx 5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ verwendet. Die Intensität wurde im Experiment so gewählt, dass keine Ionisation der Moleküle durch die Nd:YAG-Photonen zu beobachten war, aber möglichst hoch, um einen hohen Grad an Ausrichtung zu erreichen. Die Größe des Fokus wurde mit ca. $50 \mu\text{m}$ (FWHM) etwas größer gewählt als die von Pump- und Probepuls, damit letztere möglichst nur mit ausgerichteten Molekülen wechselwirken.

Der Ti:Sa-Laser erzeugte Photonenpulse ($\lambda = 800 \text{ nm}$) mit ca. 70 fs (FWHM) Länge und mit einer Intensität $I \approx 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Der Durchmesser des Fokus betrug

¹Roentdek: TDC8HP

4. Experimentelle Durchführung

ca. $35\ \mu\text{m}$ (FWHM). Eine detaillierte Beschreibung des Ti:Sa-Lasers am FLASH ist in [Red11] zu finden. Die ca. 100 fs (FWHM) langen FLASH-Pulse hatten einen Durchmesser von ca. $30\ \mu\text{m}$ (FWHM) und eine Pulsenergie von $(35,1 \pm 4,7)\ \mu\text{J}$ (s. Anhang A.2). Die Photonen der drei Laser waren linear polarisiert (entlang der z-Achse in Abb. 4.1). Eine schematische Zeichnung des Laseraufbaus ist in Abb. 4.5 zu sehen.

Für das Experiment mussten die Pulse der drei Laser und der gepulste Molekülstrahl sowohl räumlich als auch zeitlich überlagert werden. Dazu wurde zunächst die Experimentierkammer verfahren, so dass der Fokus des FELs im Zentrum des Spektrometers lag. Anschließend wurde der Jet räumlich und die Öffnung der *nozzle* zeitlich durchgefahren, so dass maximal viele Moleküle aus dem Jet ionisiert wurden und die FEL-Pulse und der gepulste Molekülstrahl einen vollen Überlapp hatten.

Außerhalb der Kammer wurden die Pulse des Ti:Sa- und des Nd:YAG-Lasers mit einem halbdurchlässigem Spiegel räumlich überlagert. Dieser transmittierte die 1064 nm-Photonen des Nd:YAG-Lasers und reflektierte die 800 nm-Photonen des Ti:Sa-Lasers. Der kombinierte Strahl von Ti:Sa- und Nd:YAG-Laser wurde mit Hilfe eines Spiegels mit einem 2 mm großen Loch im Zentrum mit dem FEL überlagert. Während die Photonen des FELs durch das Loch flogen, wurden die aufgeweiteten Strahlen des Ti:Sa- und des Nd:YAG-Lasers in die Kammer reflektiert. Kurz vor diesem Spiegel befand sich eine Linse, um die Nd:YAG- und Ti:Sa-Strahlen im Spektrometerzentrum zu fokussieren. Der Fokus des Ti:Sa-Lasers konnte in der yz-Ebene mit dem FEL überlagert werden, indem die Ionisation der Restgase auf dem Detektor beobachtet wurde. Bevor der Überlapp entlang der Spektrometerachse (x-Achse) eingestellt wurde, musste der zeitliche Überlapp gefunden werden. Der Überlapp zwischen FEL- und Ti:Sa-Pulsen konnte mit einer Photodiode auf ca. 50 ps genau eingestellt werden. Und das Maximum der Intensität der Nd:YAG-Pulse konnte, ebenfalls mit einer Photodiode, auf ca. 100 ps genau auf die Ti:Sa-Pulse gelegt werden.

Um die FEL- und die Ti:Sa-Pulse zeitlich genauer zu überlagern, wurde das Signal von Stickstoffionen im Flugzeitspektrum beobachtet [Glo10]. Die FEL-Photonen erzeugten N_2^{++} -Ionen, die anschließend durch die Ti:Sa-Photonen dissoziiert werden konnten. Wenn also die Ti:Sa-Pulse zeitlich nach den FEL-Pulsen kamen, wurden mehr N^+ und weniger N_2^{++} beobachtet. Damit konnte auch der räumliche Überlapp

4.4. Laseraufbau: Molekülausrichtung und zeitaufgelöste Messungen am FEL

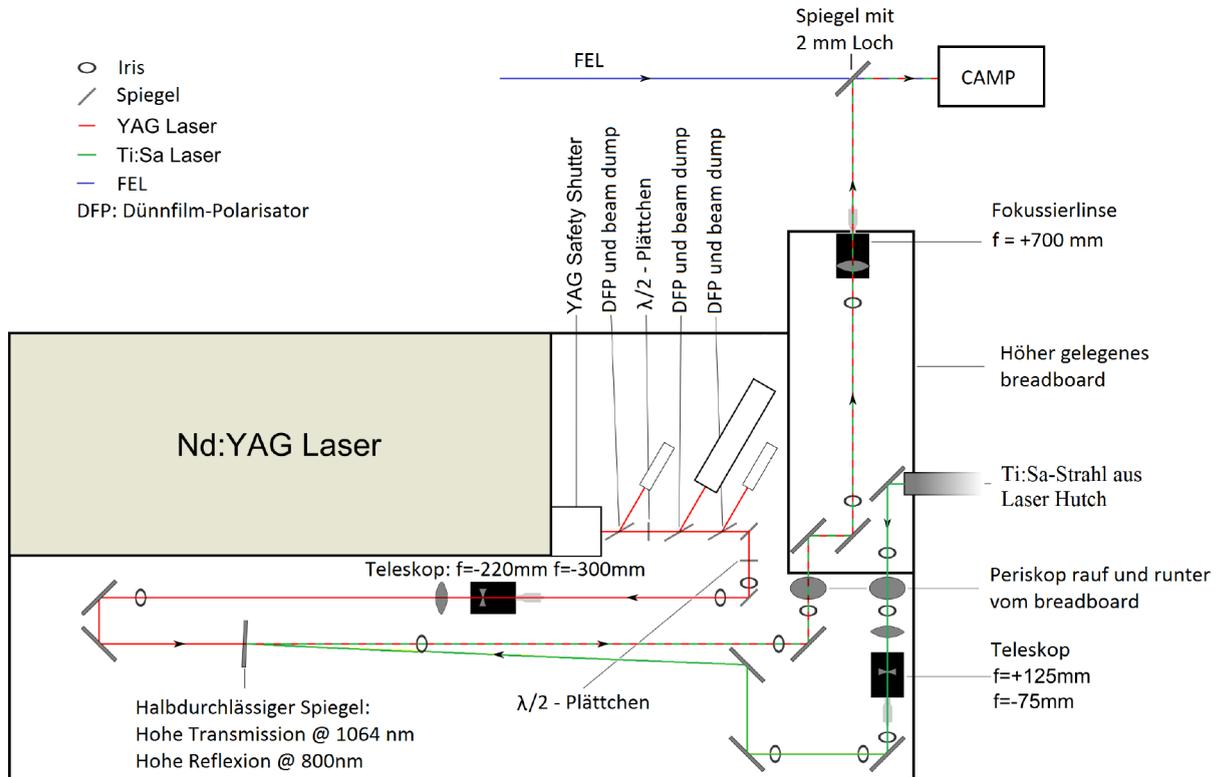


Abb. 4.5.: Schematischer Aufbau der Laser während der FLASH-Strahlzeit. Der Ti:Sa-Strahl wurde mittels eines Periskops auf die gleiche Höhe wie der Nd:YAG-Strahl gebracht und mit einem Teleskop aufgeweitet. Die Intensität, die Polarisation und die zeitliche Ankunft der Ti:Sa-Pulse wurden mit dem Computer gesteuert. Die Intensität sowie die Polarisation der Nd:YAG-Pulse wurden mit Dünnpilm-Polarisatoren und $\lambda/2$ -Plättchen reguliert. Der Nd:YAG-Strahl wurde ebenfalls mit einem Teleskop aufgeweitet. Die beiden Laser wurden mit einem halbdurchlässigen Spiegel (*dichroic mirror*), der die Nd:YAG-Photonen transmittiert und die Ti:Sa-Photonen reflektiert hat, überlagert. Der kombinierte Strahl wurde mit einem weiteren Periskop auf die Höhe des FELs gebracht und mit einem weiteren Teleskop fokussiert. Zur Überlagerung mit dem FEL-Strahl wurde ein Spiegel mit einem 2 mm großen Loch verwendet. Während die FEL-Photonen durch das Loch flogen, wurden die Nd:YAG- und Ti:Sa-Photonen, die hier noch einen relativ großen Durchmesser (ca. 2 cm) besaßen, vom Spiegel in die Experimentierkammer reflektiert.

optimiert werden. Die Überprüfung des Überlapps der Fokusse entlang der Spektrometerachse erfolgte außerdem mit Ionensignalen im Flugzeitspektrum. Lagen die Fokusse nicht gut übereinander, bestand der Peak eines Ions im Flugzeitspektrum

4. Experimentelle Durchführung

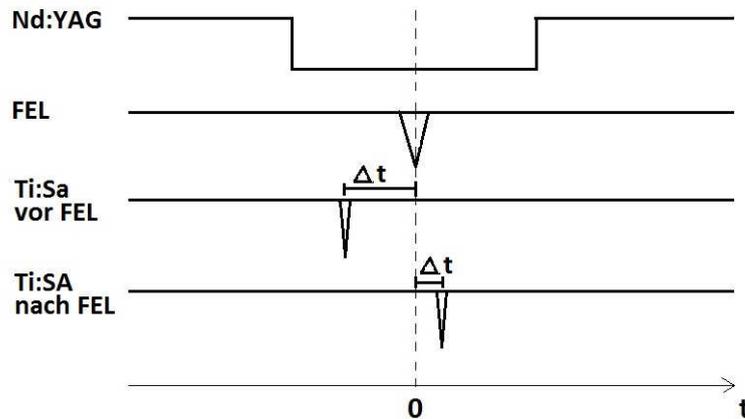


Abb. 4.6.: Schematische Zeichnung der zeitlichen Abfolge der Laserpulse. Die Ti:Sa-Pulse wurden zeitlich verschoben und die Definition des Zeitunterschieds im Pump-Probe Experiment ist wie folgt: wechselwirken die Ti:Sa- vor den FEL-Photonen mit den Molekülen ist Δt negativ, wechselwirken die Ti:Sa- nach den FEL-Photonen mit den Molekülen ist Δt positiv.

auf Grund der verschiedenen Startpunkte aus zwei Peaks, bei gutem Überlapp entsprechend aus einem Peak.

Das Optimieren des Überlapps zwischen Nd:YAG- und Ti:Sa-Pulsen sowie Nd:YAG- und FEL-Pulsen erfolgte durch das Messen der Molekülorientierung. Je besser der räumliche Überlapp der Fokusse, desto höher der Grad der Ausrichtung. Außerdem ist der Grad der Ausrichtung am Höchsten, wenn die Pulse des Ti:Sa bzw. des FELs zeitlich im Intensitätsmaximum des Nd:YAG-Pulses liegen. Wie der zeitliche und räumliche Überlapp von FLASH- und Ti:Sa-Pulsen eingestellt werden kann, wird ausführlich in einem Lehrvideo gezeigt [Rol18a].

Die Definition des Zeitunterschieds Δt für das Pump-Probe Experiment in dieser Arbeit ist in Abb. 4.6 gezeigt. Da die Ti:Sa-Pulse zeitlich durchgefahrene wurde, ist die Definition wie folgt: Befindet sich der Ti:Sa-Puls zeitlich vor dem FEL-Puls, so ist Δt negativ.

Es stellt sich die Frage nach der zeitliche Auflösung, die mit diesem Aufbau erreicht werden kann. Zum Zeitpunkt des Experiments gab es keine Möglichkeit, die Zeitdifferenz zwischen Ti:Sa- und FEL-Pulsen auf einer Puls zu Puls Basis zu korrigieren. Somit ist die Zeitauflösung durch die Pulslängen und den Jitter zwischen Pump- und Probepuls begrenzt. Eine kleine Korrektur der Daten war jedoch mit einer

streak-camera, die Langzeitveränderungen im Zeitunterschied zwischen Ti:Sa- und FEL-Pulsen gemessen hat [Red11], möglich. Dies erfolgte alle 20 Pulse; die Werte für die Pulse dazwischen wurden interpoliert. Diese Korrektur konnte teilweise auf die in dieser Arbeit gemessenen Daten angewendet werden. Auch wenn die gespeicherte Bunch-ID einen unbekanntem Versatz von wenigen Pulsen (< 5) hat, sollte der dann eingeführte Fehler durch diese Langzeitkorrektur gering sein. Außerdem zeigen die Daten, dass die Korrektur sinnvoll ist (s. Kapitel 6). Die Zeitauflösung für Pump-Probe-Experimente am FLASH unter Verwendung der *streak-camera* wird mit ≈ 590 fs (FWHM) angegeben [Red11], wobei dort von einer FEL-Pulslänge von 30 fs ausgegangen wurde. Mit einer Pulslänge $\Delta t_{\text{FEL}} \approx 100$ fs in diesem Experiment beträgt die zeitliche Auflösung dann ≈ 600 fs (FWHM). Diese wird anhand der experimentellen Daten in Kapitel 6 genauer betrachtet.

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der DORIS- und PETRA III-Strahlzeiten vorgestellt.

5. Messungen an Speicherring-Röntgenstrahlungsquellen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den drei Experimenten an den Synchrotronstrahlungsquellen DORIS und PETRA III vorgestellt. An der DORIS Beamline BW3 [Dor18] wurden Carbonylsulfid-Moleküle (OCS) mit linear polarisierten Photonen untersucht. Dort wurden Winkelverteilungen von S($2p$)- und O($1s$)-Photoelektronen mit Energien zwischen 16 eV und 72 eV gemessen. In den zwei Strahlzeiten an der PETRA III Beamline P04 [Pet18] standen hingegen zirkular polarisierte Photonen zur Verfügung. Die dort aufgenommenen F($1s$)-MFPADs von Fluormethan-Molekülen (CH_3F) haben Photoelektronenenergien zwischen 53 eV und 283 eV. Damit handelt es sich um die MFPADs mit den höchsten je gemessenen Photoelektronenenergien¹. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Berechnungen der MSX α -Theorie verglichen. Außerdem wird untersucht, ob die Übereinstimmung zwischen *single-scattering-model* (SSM) und experimentellen Daten ausreichend hoch ist, so dass eine Strukturbestimmung mittels FFT unter den Bedingungen aus Kapitel 3.2 prinzipiell möglich ist.

Es wird erörtert, wie MFPADs aus den durchgeführten Photoion-Photoelektron-Koinzidenzmessungen gewonnen werden und welchen Einfluss der Grad der Molekülorientierung auf die Photoelektronen-Winkelverteilungen hat. Weiter werden Unterschiede zwischen O($1s$)- und S($2p$)-MFPADs diskutiert und untersucht, welchen Einfluss linear bzw. zirkular polarisierte Photonen auf die MFPADs haben. Die Qualität der experimentellen Daten wird bewertet, indem die in dieser Arbeit gemessenen Asymmetrieparameter β und MFPADs mit der Literatur verglichen werden.

¹Dem Autor sind keine MFPAD-Messungen, die mit Ein-Photon-Ionisation durchgeführt wurden, für Photoelektronenenergien $E_{\text{PE}} > 150$ eV bekannt [Ada12].

5.1. Koinzidenzmessungen mit Carbonylsulfid

Zunächst werden die Ergebnisse für die OCS-Moleküle vorgestellt. Da in den hier durchgeführten Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten die räumliche Orientierung der Moleküle unter Annahme der *axial-recoil-approximation* in der Datenanalyse bestimmt wird, müssen zur MFPAD-Bestimmung die Zerfallsfragmente des Moleküls untersucht werden.

5.1.1. Fragmentationskanäle des OCS-Moleküls

Die Ionen aus dem OCS-Zerfall werden beispielhaft für eine Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ betrachtet. Die Energie liegt $\Delta E \approx 34 \text{ eV}$ über der Ionisierungsenergie der S($2p$)-Elektronen im OCS-Molekül². Die totalen Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation für $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ betragen: 3,968 Mbarn (Schwefel), 0,3458 Mbarn (Sauerstoff) und 0,1107 Mbarn (Kohlenstoff). Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation der S($2p$)-Elektronen beträgt 3,721 Mbarn (vgl. Kapitel 2.3) [Ele18]. Im *independent atom model* sind demnach 84% der erzeugten Photoelektronen S($2p$)-Photoelektronen.

Die im Experiment nachgewiesenen Ionen sind im Flugzeitspektrum in Abb. 5.1 zu sehen. Bedingung, dass ein Flugzeitspektrum aufgenommen wurde, war, dass zunächst ein Elektron nachgewiesen wurde (vgl. Kapitel 4.3). Der zeitliche Nullpunkt der Messung wurde dann durch den *bunchmarker* gegeben. Im Flugzeitspektrum der Elektronen können dann Photoelektronen von anderen Elektronen und Reflektionssignalen unterschieden werden. Mittels eines Flugzeitfensters auf die Photoelektronen können somit für die Messung relevante Ereignisse gefiltert werden, so dass auch der Hintergrund der Ionen reduziert wird. Dies wurde für alle Daten angewandt. Auf das Flugzeitspektrum der Elektronen und das Zeitfenster zur Reduzierung des Hintergrunds wird in Kapitel 5.1.3 näher eingegangen.

Die am häufigsten beobachteten Ionen im Flugzeitspektrum sind C^+ , OC^+ , S^+ und OCS^{++} . Außerdem gibt es eine erhöhte Intensität bei einer Flugzeit von ca. 1350 ns, was zu einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/q) von O^+ aber auch S^{+2} passt. Als einziges Ion mit dreifacher Ladung wurde OCS^{3+} detektiert, wenn auch relativ sel-

²Bindungsenergien der S($2p$)-Elektronen im OCS-Molekül: $E_{\text{S}(2p)1/2} = 171,8 \text{ eV}$, $E_{\text{S}(2p)3/2} = 170,6 \text{ eV}$ [Ank97]

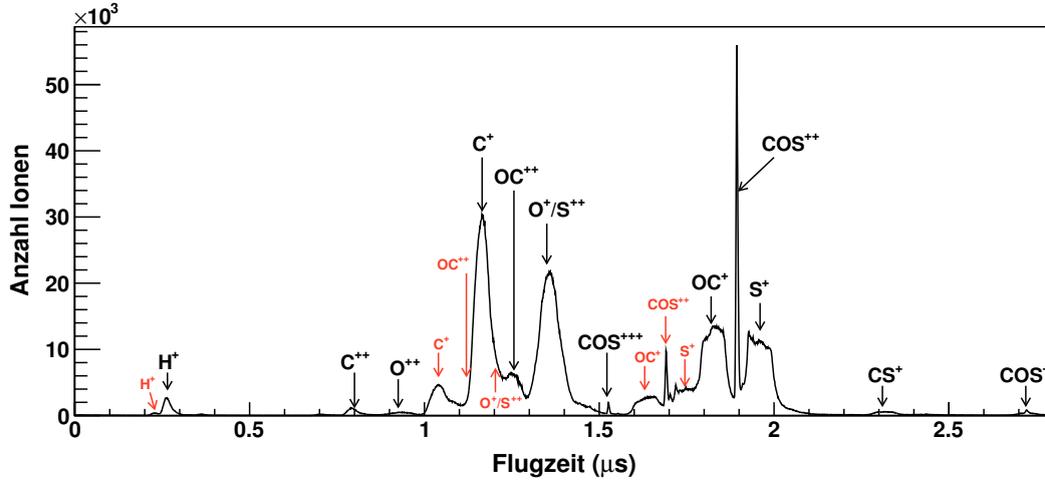


Abb. 5.1.: Flugzeitspektrum der Ionen aus OCS-Molekülen, die mit linear polarisierten Photonen mit $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ gewechselwirkt haben. Die Herkunft der rot beschrifteten Artefakte ist im Text beschrieben. Die Messung wurde an der DORIS Beamline BW3 durchgeführt.

ten. Ebenso selten ist das einfach geladene Mutterion OCS^+ , im Gegensatz zum OCS^{+2} , dessen Peak ca. 100 Mal höher ist. Andere Zerfallsfragmente mit zweifacher Ladung, außer möglicherweise S^{+2} , sind deutlich seltener vertreten als die entsprechenden einfach geladenen Fragmente. Diese Beobachtungen sind stimmig mit einer Innerschalen-Ionisation, in deren Anschluss es durch einen Auger-Zerfall oder Shake-Off Prozess zu einer weiteren Ladung des Ions kommt (s. Kapitel 2.1). Dies kann zu einem OCS^{+2} , oder aber zur Dissoziation des Moleküls mit zwei einfach geladenen Fragmenten führen. Neben den OCS-Zerfallsfragmenten wurden einige wenige H^+ -Ionen gemessen, die von restlichen Wassermolekülen in der Experimentierkammer stammen. Dementsprechend waren einige der nachgewiesenen O^+ -Ionen in H_2O -Molekülen gebunden. Der Kammer-Hintergrunddruck ($p \approx 5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$) war so gut und das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für Photoionisation von OCS ($\sigma_{\text{tot}}^{\text{S}} = 3,968 \text{ Mbarn}$) zu Restgasen so günstig für OCS, dass Restgase wie Sauerstoff ($\sigma_{\text{tot}}^{\text{O}} = 0,3458 \text{ Mbarn}$) und Stickstoff ($\sigma_{\text{tot}}^{\text{N}} = 0,2004 \text{ Mbarn}$) vernachlässigt werden können [Ele18].

Im Flugzeitspektrum fällt auf, dass alle Peaks ein zweites Mal (rot beschriftet) auftauchen, und zwar bei etwas kürzeren Flugzeiten und mit einer um den Faktor $f \approx 6$ reduzierten Höhe. Diese Artefakte können durch das Gitter am Ende der

Driftröhre erklärt werden (s. Kapitel 4.3). Das Gitter hat eine Transmissionsrate von 78%, so dass nicht alle Ionen das Gitter passieren, sondern teilweise Elektronen ausschlagen. Da am darauf folgenden zweiten Gitter eine kleinere negative Spannung ($U = -2600\text{ V}$) anliegt als am ersten Gitter ($U = -4500\text{ V}$), werden die Elektronen beschleunigt und die Ionen abgebremst. Deshalb, und auf Grund der geringeren Elektronenmasse, erreichen die Elektronen das MCP früher als das ursprüngliche Ion.

Um Zerfallspartner aus einem Ereignis zu identifizieren, werden Photoion-Photoion-Koinzidenzen im sogenannten *PiPiCo-Spektrum* betrachtet (s. Abb. 5.2). Dazu wird die Flugzeit der als zweites in einem Ereignis nachgewiesenen Ionen gegen die Flugzeit der zuerst detektierten Ionen aufgetragen. Auf Grund der Impulserhaltung werden im PiPiCo-Spektrum Linien sichtbar. So werden für Zweikörperzerfälle üblicherweise scharfe, diagonale Linien im PiPiCo-Spektrum beobachtet. Für Zerfälle in drei oder mehr Fragmente, die jeweils einen signifikanten Impulsübertrag erfahren, sind die dazugehörigen Linien entsprechend breiter.

So ist in Abb. 5.2 eine intensive, scharfe Linie für den Zerfall in S^+ und OC^+ zu beobachten. Für die Koinzidenzen S^+ und O^+ bzw. S^+ und C^+ sind die Linien im PiPiCo deutlich breiter, was durch Drei-Körper-Zerfälle bedingt ist. Anhand der Steigung m der Linien kann auf die Ladung der Zerfallspartner und somit auf den Zerfallsprozess geschlossen werden [Ela87]. Eine Steigung $m = -1$ bedeutet, dass zwei Ionen aus einem Zwei-Körper-Zerfall die gleiche Ladung haben. Das ist z. B. für die (S^+ , OC^+)-Koinzidenz zu beobachten. Weiter ist im PiPiCo eine (S^{+2} , OC^+)-Koinzidenz zu beobachten. Dass der Zerfallspartner des OC^+ -Ions hier ein S^{+2} und kein O^+ -Ion ist plausibel und wird durch die Steigung $m = -2$ der entsprechenden Linie im PiPiCo bestätigt. Die Steigungen der Koinzidenzen mit drei Zerfallsfragmenten hängen von den genauen Zerfallsprozessen ab und sind schwieriger zu interpretieren. Eine Steigung $m < -1$ lässt deshalb nicht zwingend auf Zerfallsfragmente mit Ladungen $> +1$ schließen. Für eine detaillierte Analyse der Linien im PiPiCo-Spektrum sei auf [Ela87; Ela91] verwiesen. Eine Beschreibung der Zerfallskanäle der OCS-Moleküle mit ihren relativen Häufigkeiten nach Ionisation mit einer Photonenenergie oberhalb der Bindungsenergie der $S(2p)$ -Elektronen ist in [Ank97] zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist der (S^+ , OC^+)-Zerfall zur Bestimmung der Molekülorientierung interessant. Erstens handelt es sich um einen Zwei-Körper-Zerfall,

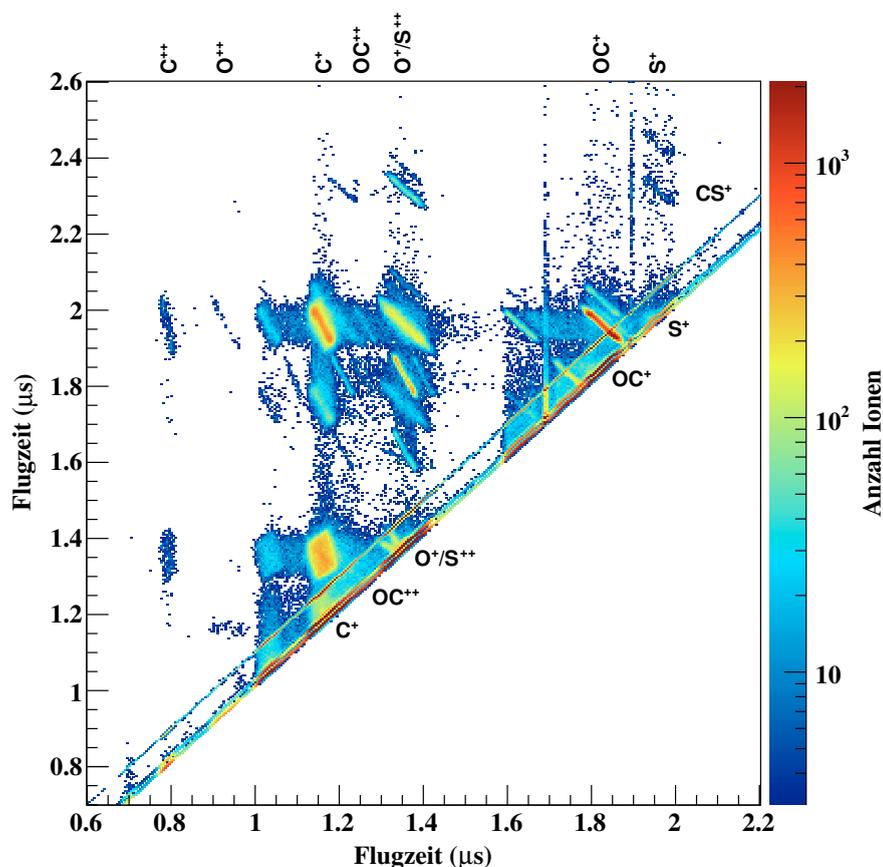


Abb. 5.2.: Das PiPiCo-Spektrum für OCS-Moleküle, gemessen bei einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$. Einige unbeschriftete Linien sind auf die Artefakte im Flugzeitspektrum zurückzuführen (s. Fließtext).

so dass die Orientierung direkt aus der Flugrichtung der zwei Ionen gegeben ist, sofern die *axial-recoil-approximation* gilt. Zweitens ist der Zerfall statistisch relativ häufig vertreten. Und drittens überlappen die beiden Fragmente im Flugzeitspektrum nicht deutlich mit anderen Ionen, was wichtig ist wie im Folgenden klar wird.

In den Flugzeit- und PiPiCo-Spektren der übrigen gemessenen Photonenenergien knapp über der S(2p)-Bindungsenergie (198 eV, 215 eV, 225 eV, 238 eV) sind keine relevanten Unterschiede für die weitere Diskussion zu beobachten. Auf die entsprechenden Spektren für die drei gemessenen Photonenenergien über der O(1s)-Bindungsenergie (557 eV, 592 eV, 612 eV) wird im weiteren Verlauf des Kapitels eingegangen.

5.1.2. Räumliche Orientierung der Moleküle

Um die Orientierung der Moleküle zum Zeitpunkt der Emission des Photoelektrons zu bestimmen, wird angenommen, dass die *axial-recoil-approximation* gilt [Zar67]. Ob diese Annahme berechtigt ist, kann anhand der MFPADs beurteilt werden, z. B. daran, ob feine Strukturen aufgelöst werden können (s. Kapitel 5.1.3).

Wie aus den Daten die Ionen selektiert werden, die in einen definierten Raumwinkel geflogen sind, wird anhand von Abb. 5.3 für OC^+ -Ionen erklärt³. In Abb. 5.3 a) sind zunächst alle detektierten Ionen gezeigt, die bei einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ gemessen wurden. Der Peak im Zentrum besteht aus nachgewiesenen Ionen, deren Impulse in der Detektorebene Null betragen. Damit handelt es sich zumeist um geladene Mutterionen OCS^{+2} . In dem Bereich mit Radius $r < 20 \text{ mm}$ liegen Fragmente aus den zuvor beschriebenen Zerfällen. Bei den Ionen im äußeren Bereich ($r > 20 \text{ mm}$) handelt es sich um Hintergrundsignale. In Abb. 5.3 b) sind ausschließlich Ionen zu sehen, deren Flugzeit zwischen 1780 ns und 1870 ns liegt, was dem OC^+ -Peak (ohne Ausläufer) im Flugzeitspektrum entspricht. Hier sind also neben dem Hintergrund, einigen Signalen aus dem S^+ -Artefakt-Peak und aus dem S^+ -Peak, hauptsächlich OC^+ -Ionen zu sehen. In Abb. 5.3 c) wurde das Flugzeitfenster auf 20 ns verkleinert und in die Mitte des OC^+ -Peaks gelegt (zwischen 1812 ns und 1832 ns). Dort sind also fast ausschließlich OC^+ -Ionen zu sehen, die, entsprechend SIMION-Simulationen [Sim], mit einem Öffnungswinkel $\Phi_1^{\text{Ion}} \leq \pm 12^\circ$ aus der parallel zum Detektor liegenden Ebene geflogen sind (vgl. Φ_1 in Abb. 4.1).

Durch den Vergleich mit dem PiPiCo-Spektrum wird deutlich, dass die meisten Ionen im gelben Ring ($> 80\%$) in Abb. 5.3 c) aus dem (OC^+ , S^+)-Zerfall stammen. Der äußere Rand des gelben Rings liegt $8,25 \text{ mm}$ bis $9,00 \text{ mm}$ vom Zentrum entfernt. Diese Distanz entspricht laut Simulationen mit SIMION OC^+ -Ionen, die mit einer kinetischen Energie zwischen $3,2 \text{ eV}$ und $3,7 \text{ eV}$ parallel zum Detektor geflogen sind. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus [Ank97]. Mit einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 183 \text{ eV}$ wurde dort $E_{\text{OC}^+} = (3,3 \pm 0,5) \text{ eV}$ für den (OC^+ , S^+)-Zerfall gemessen.

³Hier sei angemerkt, dass der Detektor in der Abbildung des experimentellen Aufbaus (s. Abb. 4.1) in der yz -Ebene liegt. Für die Auswertung der Detektorbilder wird jedoch die übliche Bezeichnung für 2D-Histogramme mit x - und y -Achse gewählt.

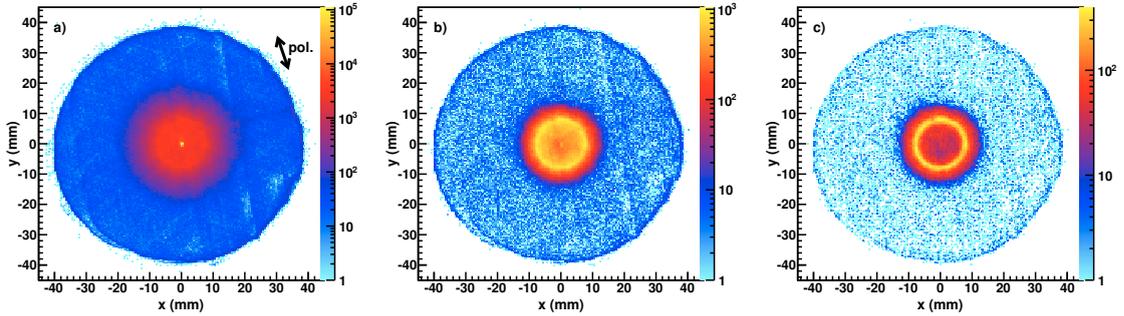


Abb. 5.3.: Gezeigt sind Detektorbilder der Ionen für verschiedene Bedingungen auf die Flugzeit der Ionen: a) Alle detektierten Ionen, gemessen bei einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205$ eV. b) Ionen mit Flugzeiten zwischen 1780 ns und 1870 ns, was dem Peak der OC^+ -Ionen im Flugzeitspektrum entspricht. c) Ionen mit Flugzeiten zwischen 1812 ns und 1832 ns. Das entspricht laut SIMION-Simulationen OC^+ -Ionen, die mit einem Öffnungswinkel $\Phi_1^{\text{Ion}} \leq \pm 12^\circ$ aus der parallel zum Detektor liegenden Ebene geflogen sind. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Ionen.

Nachdem für die OC^+ -Ionen über die Flugzeit ein Öffnungswinkel $\Phi_1^{\text{Ion}} = \pm 12^\circ$ aus der zum Detektor parallel liegenden Ebene bestimmt wurde, wird auch in dieser Ebene (vgl. yz -Ebene in Abb. 4.1) ein Öffnungswinkel $\Phi_2^{\text{Ion}} = \pm 12^\circ$ für die Ionen festgelegt. Da im Folgenden beide Öffnungswinkel stets den gleichen Wert haben, werden beide Öffnungswinkel unter der Bezeichnung Φ_{Ion} zusammengefasst. Mit der Definition von Φ_{Ion} ist die Flugrichtung der ausgewählten OC^+ -Ionen in einen bestimmten Raumwinkel festgelegt. Zusätzlich werden nur Ionen betrachtet, die in einem Radius zwischen 5 mm und 12 mm detektiert wurden (s. Abb. 5.4 a), was das Verhältnis von Signal zu Hintergrund verbessert. Es wurden also Ionen ausgewählt, die in ein definiertes Volumen V_{Ion} geflogen sind. Prinzipiell ist es auch möglich die Daten von verschiedenen Molekülorientierungen so zu drehen, dass die S-CO-Achse stets gleich im Raum liegt, und die Daten dann zu addieren [Wil12]. Das entspräche einem Datensatz für räumlich orientierte Moleküle und unpolarisiertem Licht. In dieser Arbeit werden jedoch MFPADs in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Polarisationsachse zur Molekülachse untersucht.

In Abb. 5.4 a) sind Ereignisse gezeigt, in denen das erste nachgewiesene Ion in das zuvor definierte Volumen V_{Ion} geflogen ist, und das zweite Ion eine Flugzeit hatte, die der von S^+ -Ionen entspricht (1910 ns bis 2000 ns). In Abb. 5.4 b) ist die Win-

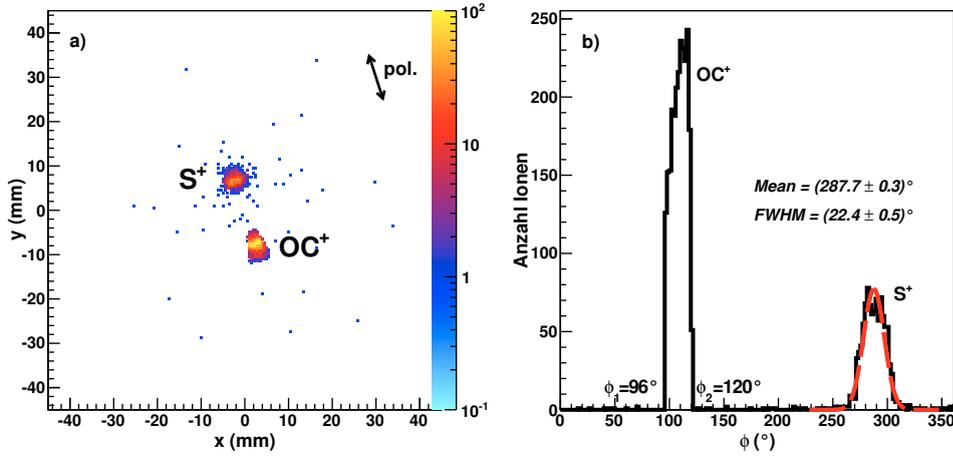


Abb. 5.4.: a) Ereignisse in denen das erste detektierte Ion ein OC^+ war, das in ein definiertes Volumen V_{Ion} (s. Text) geflogen ist, und das zweite detektierte Ion eine Flugzeit hatte, die einem S^+ -Ion entspricht. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Ionen. b) Die Winkelverteilung dieser Koinzidenzen zeigt, dass die zwei Fragmente sich 180° gegenüberliegen. Unter Annahme der *axial-recoil-approximation* ist damit die Orientierung der Molekülachse bekannt, die hier parallel zur Polarisation der Photonen ist mit $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 12^\circ$. Die zu diesen Ionen koinzident gemessenen Elektronen ergeben das MFPAD.

kelverteilung dieser Ionen zu sehen. Die zu den OC^+ -Ionen koinzident gemessenen Ionen, deren Flugzeiten S^+ -Ionen entsprechen, liegen den OC^+ -Ionen gemäß Gauß-Fit $(179,7 \pm 0,3)^\circ$ gegenüber, mit einem $\text{FWHM} = (22,1 \pm 0,5)^\circ$. Unter Annahme der *axial-recoil-approximation* ist damit die Orientierung der Molekülachse bekannt.

In diesem Beispiel stammen die Ionen dann aus im Raum orientierten OCS -Molekülen, die entlang der Polarisationsachse der Photonen, unter Berücksichtigung der Öffnungswinkel von $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 12^\circ$, ausgerichtet waren. Durch eine andere Wahl des Winkelbereichs in der Detektorebene können diverse Molekülorientierungen bezüglich der Polarisationsachse festgelegt werden. Die zu diesen Ionen koinzident gemessenen Elektronen entsprechen dem gesuchten MFPAD.

In der Datenauswertung hat sich gezeigt, dass die Statistik nicht für alle gemessenen Photonenenergien ausreicht, um das MFPAD aus der Dreifach-Koinzidenz (OC^+ , S^+ , e^-) zu bestimmen. Daher soll untersucht werden, ob die Orientierung des Moleküls mit nur einem Ion bestimmt werden kann. Dies würde die Statistik im MFPAD bei der Messung mit der Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ etwa vervierfachen.

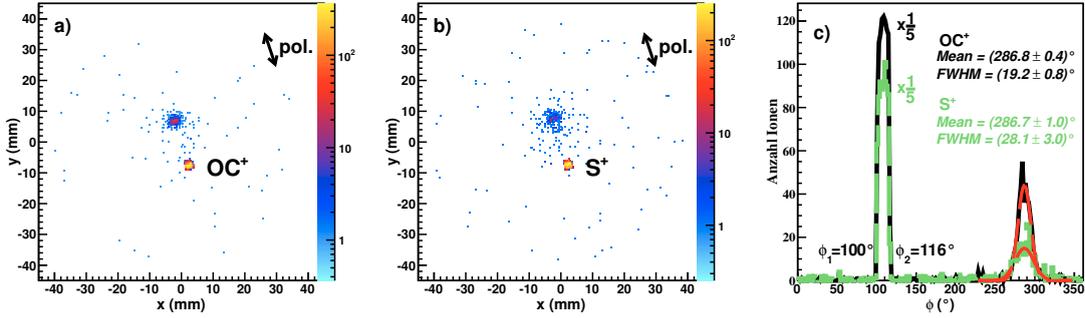


Abb. 5.5.: a) OC^+ -Ionen, die in das definierte Volumen geflogen sind (s. Text), und alle dazu koinzident gemessene Ionen. b) S^+ Ionen im definierten Volumen und alle dazu koinzident gemessenen Ionen. Die Farbskala in a) und b) zeigt die Anzahl der detektierten Ionen. c) Der Vergleich der beiden Winkelverteilungen zeigt, dass das FWHM der zu S^+ koinzident gemessenen Ionen deutlich größer ist (grüne Verteilung), als für die zu OC^+ koinzident gemessenen Ionen (schwarze Verteilung). Zur besseren Übersicht sind die OC^+ - und S^+ -Peaks zwischen $\phi = 100^\circ$ und $\phi = 116^\circ$ in c) um den Faktor 5 runter skaliert.

Dazu wird in Abb. 5.5 die Winkelverteilung der Ionen wie zuvor untersucht, jedoch ohne die Flugzeitbedingung auf das zweite Ion. Auf Grund der höheren Statistik kann der Öffnungswinkel in beiden Dimensionen auf $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$ verkleinert werden. Und auch der Bereich der akzeptierten Radien wird von 5 mm bis 12 mm auf 6,3 mm bis 9,3 mm verkleinert⁴. Die Statistik im MFPAD wird damit immer noch um das 2,5-fache erhöht.

In Abb. 5.5 a) sind OC^+ -Ionen, die in das definierte Volumen geflogen sind, und alle dazu koinzident gemessene Ionen gezeigt. In Abb. 5.5 b) wurden die Bedingungen analog auf die S^+ -Ionen gesetzt, wobei die Parameter sich auf Grund der höheren Masse leicht unterscheiden (s. Seite 74, Tab. 5.2: Fall 1). Trotz kleinerem Öffnungswinkel als bei der (OC^+ , S^+)-Koinzidenz, ist die Statistik deutlich erhöht. Die Hintergrundrate nimmt unwesentlich zu. Je nachdem ob die Bedingungen auf OC^+ oder S^+ -Ionen gesetzt werden, zeigen sich Unterschiede in der Winkelverteilung der Ionen (s. Abb. 5.5 c).

So beträgt das Verhältnis R des $\text{FWHM} = (19,2 \pm 0,8)^\circ$ der zu OC^+ koinzident gemessenen Ionen zum gesamten Öffnungswinkel der OC^+ -Ionen ($\Phi = 16^\circ$) $R = 1,2$.

⁴Diese Parameter haben sich zur Bestimmung der MFPADs als sinnvoll erwiesen, wie im folgenden Unterkapitel gezeigt wird.

Zum Vergleich: Wenn auch auf die koinzident gemessenen Ionen eine Flugzeitbedingung wie in Abb. 5.4 gesetzt wird, beträgt das Verhältnis $R = 0,9$. Das höhere, und damit ungünstige Verhältnis ist auf falsche Koinzidenzen zurückzuführen. Es ist somit zu erwarten, dass die MFPADs eine geringere Auflösung haben, wenn die Molekülorientierung nur mit einem Ion bestimmt wird. Möglicherweise kompensiert der kleinere Öffnungswinkel $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$ diesen Effekt jedoch, so dass insgesamt ein guter Kompromiss zwischen Auflösung und ausreichend Statistik gegeben sein könnte.

Das FWHM= $(28,1 \pm 3,0)^\circ$ der zu S^+ koinzident gemessenen Ionen ist 1,8 mal so groß wie der gesamte Öffnungswinkel. Das erklärt sich dadurch, dass S^+ -Ionen auch aus Drei-Körper-Zerfällen stammen. Hier muss anhand der MFPADs beurteilt werden, ob eine Molekülorientierung mit S^+ -Ionen sinnvoll ist. Dies wird im folgenden Unterkapitel untersucht.

5.1.3. Photoelektronen-Winkelverteilung

Zunächst wird eine Kalibration des Elektronendetektors durchgeführt und die Qualität der experimentellen Daten eingeordnet. Dazu werden Photoelektronen-Winkelverteilungen für Argon-Atome untersucht und mit der Literatur verglichen. Argon wurde gewählt, da es für Ar(2p)-Photoelektronen in der Literatur β -Werte aus zwei verschiedenen Experimenten gibt, die in sehr guter Übereinstimmung sind [Lin88]. Außerdem sind Werte für einen großen Energiebereich bekannt, und zwar für Photoelektronenenergien zwischen 5 eV und 150 eV.

Im Anschluss werden die Asymmetrieparameter für OCS bestimmt und mit der Literatur verglichen. Dort gibt es jedoch nur wenige bekannte β -Werte für S(2p)-Photoelektronen, die sich zudem je nach Quelle deutlich unterscheiden und teilweise große Fehler aufweisen. Sie sind daher weniger gut zur Detektorkalibration geeignet. Und schließlich werden MFPADs von OCS-Molekülen untersucht.

Detektorkalibration

In Abb. 5.6 a) sind beispielhaft für eine Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 283 \text{ eV}$ die zu den Argonionen koinzident gemessenen Elektronen gezeigt. Der experimentelle Aufbau

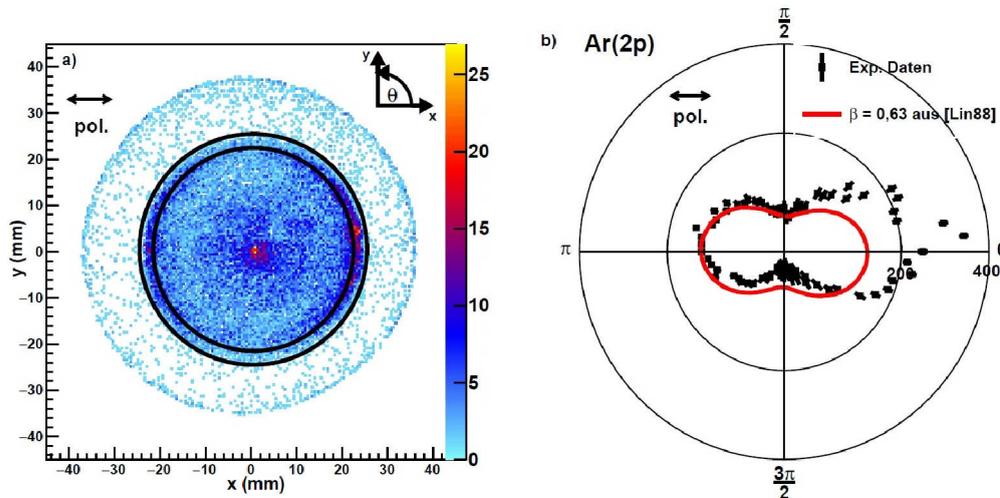


Abb. 5.6.: Bestimmung des Asymmetrieparameters β von Argon: a) Elektronen, die koinzident zu Argon-Ionen detektiert wurden. Die Energie der Ar(2p)-Photoelektronen beträgt $E_{PE} \approx 34$ eV. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen. b) Die Photoelektronen-Winkelverteilung, die sich aus den Elektronen zwischen den beiden schwarzen Kreisen aus Abb. a) ergibt. Zum Vergleich ist das in [Lin88] gemessene $\beta = 0,63 \pm 0,4$ in rot dargestellt. Hier und im Folgenden ist der eingezeichnete Fehler der \sqrt{N} -Fehler aus der Anzahl N der gemessenen Photoelektronen. Es handelt somit um eine untere Schranke des statistischen Fehlers.

kann die Ar(2p_{1/2})- und Ar(2p_{3/2})-Photoelektronen, deren Bindungsenergien⁵ eine Differenz von 2,2 eV haben, nicht auflösen. Damit liegt die Photonenenergie wie zuvor beim OCS-Molekül ≈ 34 eV über der Bindungsenergie der 2p-Elektronen.

In Abb. 5.6. a) sind nur Elektronen gezeigt, deren Flugzeit in einem 1,0 ns großen Zeitfenster liegt, das auf den Peak der Photoelektronen gesetzt wurde. Das Flugzeitspektrum der Elektronen ist in Abb. 5.7 zu sehen. Durch das Zeitfenster können Hintergrundsignale, Detektorartefakte, sowie deutlich schnellere Auger-Elektronen aussortiert werden. Eine Rekonstruktion der dreidimensionalen Impulse der Photoelektronen ist auf Grund der geringen Flugzeit der Photoelektronen von wenigen Nanosekunden und der zeitlichen Auflösung des Spektrometers jedoch nicht möglich. Im Zentrum von Abb. 5.6 a) befinden sich Elektronen, deren Impulse in der Detektorebene null betragen. Es handelt sich zum großen Teil um langsame Elektronen, die z. B. aus Shake-Off Prozessen stammen (s. Kapitel 2). Bei den übrigen Elektronen,

⁵ $E_{Ar(2p)1/2} = 250,6$ eV, $E_{Ar(2p)3/2} = 248,4$ eV [Tho09]

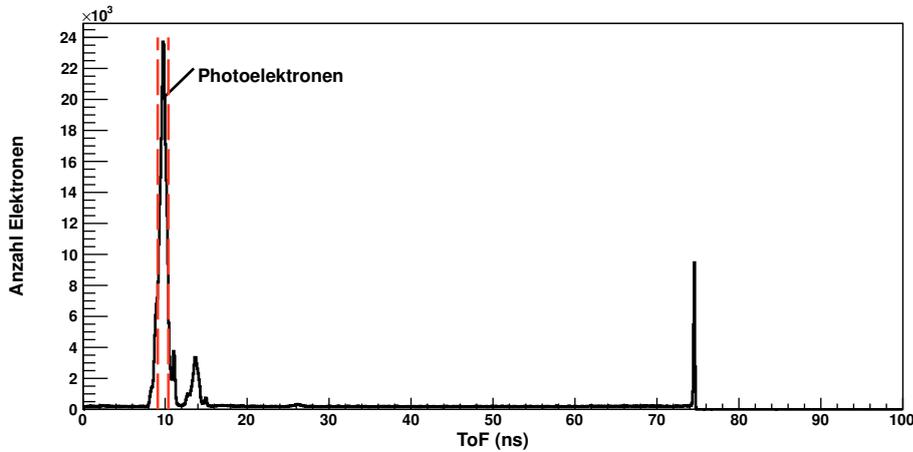


Abb. 5.7.: Das Flugzeitspektrum der Elektronen aus der Argon Messung ($E_{\text{Ph}} = 283 \text{ eV}$). In der Auswertung werden nur Elektronen in dem 1 ns langen Zeitfenster (rot markiert) berücksichtigt, und somit auch nur die Ionen, die dazu koinzident gemessen wurden. Damit wird der Hintergrund deutlich reduziert. Bei den Elektronen mit kürzerer Flugzeit handelt es sich um deutlich schnellere Augerelektronen. Die übrigen Peaks stammen von reflektierten Signalen, Überschwingern oder Sekundärelektronen, die durch Kollisionen von Photo- oder Augerelektronen z.B. mit den Spektrometerelektroden oder durch gestreute Synchrotronstrahlung in der Kammer entstanden sind. Im Experiment wurde der Nullpunkt der Flugzeitmessung durch den *bunchmarker* vorgegeben. Da dieser einen zeitlichen Versatz zum beobachteten Ereignis hatte, konnte keine absolute Flugzeit der Elektronen gemessen werden. Daher ist die Achse der Flugzeit mit SIMION-Simulationen kalibriert.

mit Radius $r \leq 25 \text{ mm}$, handelt es sich zum großen Teil um $\text{Ar}(2p)$ -Photoelektronen. Dabei gilt: die Elektronen mit $r \approx 25 \text{ mm}$ sind parallel zum Detektor geflogen, und je kleiner der Radius, desto größer war der Emissionswinkel aus der Ebene, die parallel zum Detektor liegt. Der Detektorrand befindet sich bei ca. 38 mm. Bei den zwischen $r = 25 \text{ mm}$ und $r = 38 \text{ mm}$ detektierten Elektronen handelt es sich um Hintergrundsignale und Elektronen mit Energien $> 34 \text{ eV}$ wie z. B. Auger-Elektronen.

Aus den Daten können zweidimensionale Photoelektronen-Winkelverteilungen gewonnen werden. Dafür werden Photoelektronen gewählt, die parallel zum Detektor geflogen sind. Da diese nicht wie die Ionen mittels der Flugzeit selektiert werden können, werden die Elektronen in Abb. 5.6 a) zwischen den beiden schwarzen Kreisen ($22 \text{ mm} < r < 25 \text{ mm}$) betrachtet. Dieser Bereich wird als Photolinie bezeichnet. Dabei handelt es sich um $\text{Ar}(2p)$ -Photoelektronen, die entsprechend SIMION-

Simulationen mit Öffnungswinkeln $\Theta_{\text{el}} \leq \pm 30^\circ$ aus der parallel zum Detektor liegenden Ebene emittiert wurden.⁶

In Abb. 5.6 b) ist die resultierende Winkelverteilung der Ar($2p$)-Photoelektronen zu sehen. Das Binning beträgt hier und im weiteren Verlauf der Arbeit stets 5° für die Winkelverteilungen. Die experimentellen Daten dieser Arbeit zeigen eine deutliche links-rechts Asymmetrie, die keinen natürlichen Ursprung hat (s. Kapitel 2.4). Dabei kann nicht eindeutig entschieden werden, welcher Bereich korrekt und welcher fehlerhaft ist, da es sich um Detektorartefakte handelt, die bislang unverstanden sind. Der Einfluss der Artefakte auf die Winkelverteilungen sowie Korrekturmöglichkeiten werden im weiteren Kapitelverlauf diskutiert. Zum Vergleich ist Abb. 5.6 b) der experimentelle Wert $\beta = 0,63$ aus [Lin88] dargestellt (rot). Es zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den Daten in der linken Detektorhälfte um $\theta = 180^\circ$ unter Berücksichtigung der Minima bei $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 270^\circ$. Dementsprechend wurde der Literaturwert aus [Lin88] in Abb. 5.6 b) skaliert.

Ein Fit mit Gleichung 2.6 an die experimentellen Daten dieser Arbeit im Winkelbereich $90^\circ < \theta < 210^\circ$ ergibt $\beta = 0,67 \pm 0,02$. Das stimmt gut mit $\beta = 0,63 \pm 0,04$ aus [Lin88] überein. Ein Fit $\pm 90^\circ$ um das größere Maximum bei $\theta = 0^\circ$ ergibt hingegen $\beta = 1,30 \pm 0,04$, was im Vergleich mit dem Literaturwert deutlich zu hoch ist. Das ist ein Hinweis, dass die Daten in der linken Detektorhälfte in Abb. 5.6 qualitativ besser sind.

Außerdem ist in Abb. 5.6 b) eine leichte oben-unten Asymmetrie in den Daten zu beobachten. Da in [Lin88] nicht von einer solchen Asymmetrie berichtet wird, scheint es sich nicht um Beiträge von nicht-Dipoltermen zu handeln, sondern erneut um ein Detektorartefakt. Möglicherweise war das elektrische Feld im VMI-Spektrometer lokal gestört. Bei genauerer Betrachtung der Photolinie in Abb. 5.6 a) entsteht der

⁶Da im VMI-Spektrometer die dreidimensionale Verteilung der Teilchen auf zwei Dimensionen projiziert wird, werden die VMI-Daten oft invertiert, um einen Schnitt aus der dreidimensionalen Verteilung zu erhalten. Das Invertieren erfordert allerdings eine gute Symmetrie der Daten, und Abweichungen davon können Artefakte in den invertierten Bildern erzeugen. Die Daten, die mit dem in dieser Arbeit verwendeten VMI-Spektrometer aufgenommen wurden, zeigen Symmetrieabweichungen, so dass auf eine Inversion der Daten verzichtet wird. Der Einfluss der Photoelektronen, die nicht exakt parallel zum Detektor fliegen, auf die Winkelverteilungen ist jedoch relativ klein, wie im weiteren Verlauf des Kapitels mit MSX α -Berechnungen gezeigt wird. Dies kann auch anschaulich an den dreidimensionalen MFPADs in Kapitel 3 nachvollzogen werden. Außerdem lässt sich aus Abb. 5.6 a) abschätzen, dass der Anteil an Auger-Elektronen oder sonstigen störenden Signalen in der Photolinie sehr klein ist. Nicht invertierte Daten haben den Vorteil, dass der Fehler gut abgeschätzt werden kann.

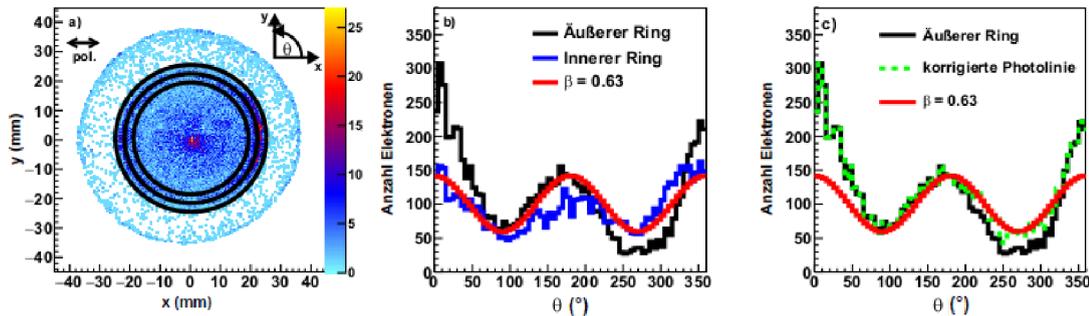


Abb. 5.8.: a) Elektronen, die koinzident zu Argon-Ionen detektiert wurden. Es sind zwei Regionen, „innerer“ und „äußerer“ Ring, mit den schwarzen Kreisen markiert. Der äußere Ring ist die zuvor gewählte Photolinie wie in Abb. 5.6. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen. In b) sind die Winkelverteilung des inneren und äußeren Rings aus a) gezeigt. Nur für Winkel $210^\circ < \theta < 330^\circ$ werden im inneren Ring mehr Elektronen detektiert als im äußeren Ring. Diese Beobachtung unterstützt den Verdacht, dass das Spektrometer die Elektronen für $210^\circ < \theta < 330^\circ$ nicht optimal fokussiert, und diese daher teilweise zu kleineren Radien verschoben sind. Deshalb wird eine korrigierte Photolinie eingeführt (s. Text), die mit der Winkelverteilung aus der Literatur besser übereinstimmt, wie in Abb. c) deutlich wird (grün).

Verdacht, dass die Elektronen für Winkel $210^\circ < \theta < 330^\circ$ nicht gut fokussiert sind. Es scheint als seien einige Elektronen zu kleineren Radien verschoben. Zur Untersuchung dieser Beobachtung ist in Abb. 5.8 a) ein weiter innen liegender Bereich ($19 \text{ mm} < r < 22 \text{ mm}$) markiert, in dem die Elektronenverteilung ebenfalls untersucht wird (s. Abb. 5.8 b). Es zeigt sich, dass nur für $210^\circ < \theta < 330^\circ$ im inneren Ring mehr Elektronen detektiert wurden als im äußeren Ring. Das unterstützt den Verdacht, dass das Spektrometer die Elektronen zwischen 210° und 330° nicht optimal fokussiert hat und diese daher teilweise zu kleineren Radien verschoben sind. Um die Winkelverteilung möglicherweise besser aus den experimentellen Daten zu bestimmen, wird daher testweise eine korrigierte Photolinie eingeführt. Dafür wird die Photolinie für den Datenpunkt um 270° von 3,0 mm auf 4,5 mm in Richtung Mittelpunkt vergrößert. Somit werden für diesen Winkel zusätzlich weiter innen liegende Elektronen für die Winkelverteilung berücksichtigt. Da die Fokussierung der Photolinie von dort aus in Richtung größere und kleiner Winkel besser ist, wird die Breite der Photolinie exponentiell reduziert, bis sie bei 210° bzw. 330° wieder wie ursprünglich 3 mm breit ist. Die so korrigierte Winkelverteilung ist in Abb. 5.8 c)

in grün eingezeichnet. Abgesehen von dem großen Maxima um 0° stimmen die experimentellen Daten dann gut mit der Winkelverteilung aus der Literatur überein. Es sei angemerkt, dass bei der Analyse von VMI-Daten oft sogenannte *Zirkularisierungsroutinen* verwendet werden, um Verzerrungen auszugleichen [Gas17].

Um die deutliche links-rechts Asymmetrie des Detektors zu korrigieren, wird der Detektor für verschiedene Elektronenenergien so kalibriert, dass die in dieser Arbeit gemessenen Winkelverteilungen für Argonatome mit dem β -Werten aus [Lin88] übereinstimmen. Der Einfluss der Kalibration sowie der korrigierten Photolinie wird im Folgenden bei der Bestimmung der Asymmetrieparameter für OCS untersucht.

Asymmetrieparameter β von OCS

Für OCS wurden Winkelverteilungen für fünf Photonenenergien oberhalb der S(2p)-Kante⁷ (198 eV, 205 eV, 215 eV, 225 eV, 238 eV) und für drei Photonenenergien oberhalb der O(1s)-Kante⁸ (557 eV, 592 eV, 612 eV) gemessen. Die $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Elektronen konnten, wie zuvor bei der Argon-Messung, mit dem Detektor nicht getrennt aufgelöst werden.

Und, ebenfalls wie in der Argon-Messung, unterscheiden sich die beiden Maxima in der Winkelverteilung der Elektronen für zufällig verteilte OCS-Moleküle deutlich in ihrer Intensität. Dies ist beispielhaft für eine Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205$ eV in Abb. 5.9 a) gezeigt (schwarze Kurve). Zum Vergleich sind die Winkelverteilungen für die korrigierte (rot) sowie die kalibrierte Photolinie (blau) eingezeichnet. Die Kalibration reduziert den Höhenunterschied der zwei Maxima, führt aber insbesondere um $\theta = 270^\circ$ zu bislang nicht beobachteten statistischen Schwankungen der Intensität. Außerdem scheint die Intensität um $\theta = 270^\circ$ zu stark erhöht, und um $\theta = 0^\circ$ zu stark gesenkt zu sein. Mögliche Ursachen dafür können sein, dass die Statistik in der Argon-Messung zu gering war und/oder die kinetischen Energien der Ar(2p)- und S(2p)-Photoelektronen nicht ausreichend gut übereinstimmten. Für die korrigierte Photolinie wird die Intensität um $\theta = 270^\circ$ erhöht, vermutlich jedoch ebenfalls zu stark, da die Intensität um $\theta = 90^\circ$ kleiner ist.

⁷Bindungsenergie der S(2p)-Elektronen im OCS-Molekül: $E_{\text{S}(2p)1/2} = 171,8$ eV, $E_{\text{S}(2p)3/2} = 170,6$ eV [Ank97]

⁸Bindungsenergie der O(1s)-Elektronen im OCS-Molekül: $E_{\text{O}(1s)} = 540,3$ eV [Bak80]

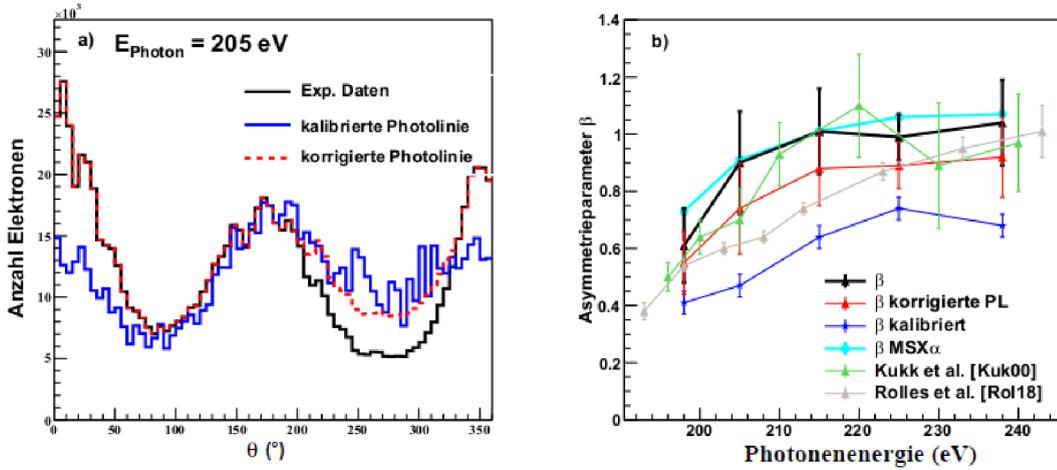


Abb. 5.9.: a) Photoelektronen-Winkelverteilung für zufällig verteilte OCS-Moleküle für eine Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ (schwarze Kurve). Zum Vergleich sind die Verteilungen für die kalibrierte (blau) und die korrigierte (rot) Photolinie gezeigt. b) Die gemessenen β -Werte für S(2p)-Photoelektronen im Vergleich mit Werten aus [Kuk00], [Rol18] und MSX α -Berechnungen. Die Linien zwischen den Punkten wurden zur besseren Übersicht eingezeichnet und haben keine physikalische Bedeutung.

Ein Vergleich der Asymmetrieparameter β mit der Literatur erlaubt eine weitere Einschätzung, ob die Kalibration bzw. die Korrektur der Photolinie sinnvoll ist. In Abb. 5.9 b) sind die Asymmetrieparameter für die S(2p)-Photoelektronen für alle fünf gemessenen Energien gezeigt.

Die schwarzen β -Werte ergeben sich durch einen Fit an die experimentellen Daten ohne Kalibration des Detektors und ohne Korrektur der Photolinie. Der obere Fehlerwert ergibt sich durch einen Fit an das größere Maximum $\pm 90^\circ$, der untere Fehlerwert durch einen Fit an das kleinere Maximum $\pm 90^\circ$. Im Rahmen des Fehlers ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aus [Kuk00] (grün). Im Vergleich mit den unveröffentlichten Daten (grau) von [Rol18], die aus dem in [Gui04] beschriebenen Experiment stammen, sind die β -Werte für zwei Energien größer und stimmen für drei Werte im Rahmen des Fehlers überein. Insgesamt zeigt sich, dass der untere Fehlerwert der experimentellen Werte dieser Arbeit besser mit den Werten der anderen Messungen übereinstimmt. Ein weiterer Hinweis, dass das kleine Maximum in der Photoelektronen-Winkelverteilung eher der Rea-

lität entspricht. Eine gute Übereinstimmung der schwarzen Werte ergibt sich mit den MSX α -Berechnungen (hellblau)⁹.

Die β -Werte der korrigierten Photolinie (rot) sind in sehr guter Übereinstimmung mit den [Kuk00]- und [Rol18]-Daten (Fehlerbestimmung wie zuvor bei den schwarzen Werten). Das ist konsistent mit dem Verdacht, dass die Photolinie in einem gewissen Winkelbereich nicht ideal fokussiert ist. Die MSX α -Berechnungen stimmen teilweise im Rahmen des Fehlers mit den Werten aus der korrigierten Photolinie überein, sind aber tendenziell etwas größer. Die mit der kalibrierten Photolinie ermittelten β -Werte (dunkelblau) sind deutlich kleiner als alle anderen Werte.

Die Resultate machen deutlich, dass der Asymmetrieparameter sehr sensitiv auf kleine Änderungen der Intensität in der Winkelverteilung reagiert.

Für die weitere Auswertung bleibt festzuhalten: Die Kalibration liefert keine überzeugende Verbesserung der Daten, außerdem wird der statistische Fehler stellenweise deutlich erhöht. Die korrigierte Photolinie senkt den β -Wert der unbearbeiteten Winkelverteilung, der dann sehr gut mit den Daten aus den anderen zwei Experimenten übereinstimmt. Nachteilig ist jedoch, dass diese Korrektur einer gewissen Willkür unterliegt. Um diese Willkür zu vermeiden, werden die MFPADs der Moleküle im nächsten Abschnitt daher zunächst mit der unbearbeiteten Photolinie bestimmt, mit dem Wissen, dass das kleinere Maximum der Winkelverteilung besser zu den Literaturwerten passt. Anschließend erfolgt ein Vergleich der MFPADs, die mit der unbearbeiteten, der kalibrierten und der korrigierten Photolinie bestimmt wurden.

Für O(1s)-Photoelektronen aus dem OCS-Molekül sind dem Autor keine β -Werte in der Literatur bekannt. Die aus den experimentellen Daten ermittelten β -Werte (ohne Kalibration des Detektors und ohne Korrektur der Photolinie) werden in Tab. 5.1 mit den MSX α -Berechnungen verglichen. Auch hier ist der Öffnungswinkel der Elektronen¹⁰, der durch die Wahl der Photolinie bedingt ist, in den Berechnungen berücksichtigt. Es sind deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Theorie zu beobachten. Eine Fehlerquelle könnte sein, dass die MSX α -Berechnungen

⁹Die Berechnung berücksichtigt den Öffnungswinkel der Photoelektronen, der durch die Wahl der Photolinie gegeben ist, mit 5° Genauigkeit. Der Öffnungswinkel beträgt bis zu $\Theta_{\text{el}} = \pm 30^\circ$, wodurch die β -Werte in der Berechnung um ca. 3% verringert werden. ($\Theta_{\text{el}}^{198\text{eV}} = \pm 30^\circ$, $\Theta_{\text{el}}^{205\text{eV}} = \pm 30^\circ$, $\Theta_{\text{el}}^{215\text{eV}} = \pm 30^\circ$, $\Theta_{\text{el}}^{225\text{eV}} = \pm 25^\circ$, $\Theta_{\text{el}}^{238\text{eV}} = \pm 25^\circ$)

¹⁰Berücksichtigter Öffnungswinkel der Photoelektronen Θ_{el} in den Berechnungen: $\Theta_{\text{el}}^{17\text{eV}} = \pm 35^\circ$, $\Theta_{\text{el}}^{52\text{eV}} = \pm 30^\circ$, $\Theta_{\text{el}}^{72\text{eV}} = \pm 25^\circ$

Energie Photoelektron (eV)	β (Experiment)	β (MSX α)
17	$1,12 \pm 0,16$	0,55
52	$1,20 \pm 0,11$	1,52
72	$1,16 \pm 0,12$	1,54

Tab. 5.1.: Asymmetrieparameter β für O(1s)-Photoelektronen aus dem OCS-Molekül. Die experimentellen Resultate zeigen deutliche Unterschiede zu den MSX α -Berechnungen.

eine anisotrope Photoionisationswahrscheinlichkeit, bezogen auf die Ausrichtung der Moleküle zur Polarisationsachse der Photonen, nicht berücksichtigen. Diese Anisotropie scheint jedoch klein zu sein, wie in den Ionendaten in Abb. 5.3 zu erkennen ist. Eine sinnvolle Abschätzung der winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit aus den Ionendaten ist auf Grund von Verzerrungen in den Daten und Detektorinhomogenitäten nicht möglich.

S(2p)-Winkelverteilungen von orientierten OCS-Molekülen

Nach der Untersuchung der Photoelektronen-Winkelverteilung für zufällig verteilte OCS-Moleküle werden nun die Winkelverteilungen der S(2p)-Photoelektronen von orientierten OCS-Molekülen (MFPADs) betrachtet. Wie diese aus den Daten gewonnen werden, wird wieder beispielhaft für eine Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ gezeigt.

Nachdem in Kapitel 5.1.2 erläutert wurde wie die Moleküle in der Datenanalyse orientiert werden, ist in Abb. 5.10 die dazugehörige Photoelektronen-Winkelverteilung abgebildet. In Abb. 5.10 a) sind zunächst alle gemessenen Elektronen gezeigt, die in dem 1 ns großen Zeitfenster liegen (vgl. Abb. 5.7). In Abb. 5.10 b) sind Elektronen gezeigt, zu denen koinzident ein Ion gemessen wurde, dessen Flugzeit der von OC^+ -Ionen entspricht. Und in Abb. 5.10 c) wurde auf die koinzident gemessenen OC^+ -Ionen die Bedingung gesetzt, dass sie in das Volumen V_{Ion} (wie in Kapitel 5.1.2 definiert) geflogen sind. Die OC^+ -Ionen sind in diesem Beispiel also entlang der Polarisation in negative x-Richtung geflogen, wobei für die Öffnungswinkel in und aus der Detektorebene gilt $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$. Wie bei der Bestimmung der Asymmetrieparameter kann nun die Photolinie gewählt werden. Bei den Elektronen in der Photolinie handelt es sich dann um das zweidimensionale MFPAD.

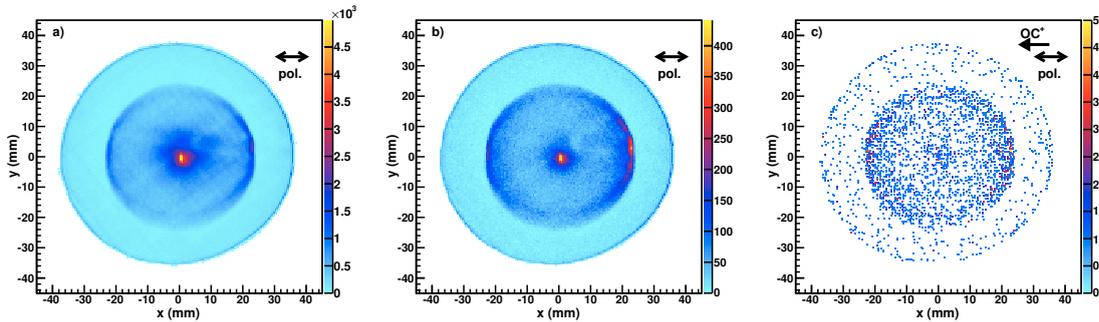


Abb. 5.10.: Bilder des Elektronendetektors für diverse Bedingungen auf die Ionen und die Elektronen: a) Alle gemessenen Elektronen (Zeitfenster 1 ns). b) Elektronen zu denen koinzident ein Ion gemessen wurde, dessen Flugzeit der von OC^+ -Ionen entspricht. c) Elektronen zu denen koinzident ein Ion gemessen wurde, das einem OC^+ -Ion entspricht, das in das Volumen V_{Ion} geflogen ist, und zwar parallel zur Polarisation der Photonen in negative x-Richtung mit $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$. Die Messung wurde mit einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ durchgeführt. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen.

In der Datenanalyse hat sich gezeigt, dass folgende Parameter einen erheblichen Einfluss auf die Form der MFPADs haben:

Parameter der Ionen

- Die Flugzeit zur Festlegung des Öffnungswinkels Φ_1^{Ion}
- Der Öffnungswinkel Φ_2^{Ion} in der Detektorebene
- Der Radiusbereich der Ionen
- Der Winkel der Molekülachse zur Polarisation der Photonen
- Das Molekülfragment zur Bestimmung der Orientierung

Parameter der Elektronen

- Das Flugzeitfenster der Elektronen
- Die Breite der Photolinie
- Die Ausrichtung des Detektors zur Polarisation der Photonen

Im Folgenden werden drei Fälle zur Bestimmung der MFPADs unterschieden, um einen Eindruck von dem Einfluss der Ionenparameter zu bekommen. Erstens wird die Orientierung der Moleküle mit einem Ion (OC^+ bzw. S^+) bestimmt. Dabei wird

5. Messungen an Speicherring-Röntgenstrahlungsquellen

	OC+	S+
Fall 1: Schmale Orientierung		
Flugzeit (ns)	1814 - 1830	1951 - 1967
Öffnungswinkel(°)	±8	±8
Radius (mm)	6,3 - 9,3	5,9 - 8,9
Fall 2: Breite Orientierung		
Flugzeit (ns)	1812 - 1832	1949 - 1969
Öffnungswinkel(°)	±12	±12
Radius (mm)	6,0 - 10,0	5,6 - 9,6
Fall 3: (e⁻, OC⁺, S⁺)-Koinzidenz		
Flugzeit (ns)	1812 - 1832	1910 - 2000
Öffnungswinkel(°)	±12	
Radius (mm)	5,0 - 12,0	

Tab. 5.2.: Parameter für die Bestimmung der Orientierung der Ionen. Fall 1: Die Orientierung der Moleküle wird entweder mit OC⁺- oder S⁺-Ionen bestimmt. Das Flugzeitfenster, der Öffnungswinkel und der Radiusbereich sind möglichst klein gewählt, jedoch so groß, dass eine akzeptable Statistik für die MFPADs gegeben ist. Fall 2: analog zu Fall 1, jedoch ist das Volumen V_{Ion} , das sich aus dem Flugzeitbereich, dem Öffnungswinkel und dem Radiusbereich ergibt (s. Fließtext), etwas größer gewählt. Fall 3: Es werden nur Elektronen für das MFPAD berücksichtigt, zu denen koinzident ein OC⁺-Ion im definierten Volumen V_{Ion} gemessen wurde sowie ein weiteres Ion, dessen Flugzeit der von S⁺-Ionen entspricht.

das Volumen V_{Ion} möglichst klein gewählt, aber so, dass eine noch ausreichende Statistik für das MFPAD gegeben ist. Die Parameter sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Zweitens wird die Orientierung des Moleküls erneut mit einem Ion bestimmt, jedoch wird ein größeres Volumen V_{Ion} definiert. Und drittens werden die MFPADs aus der Dreifach-Koinzidenz (e⁻, OC⁺, S⁺) bestimmt. Für eine ausreichend hohe Statistik muss im letzten Fall der Radiusbereich etwas größer gewählt werden.

Zunächst wird Fall 1 untersucht, der im Folgenden als *schmale Orientierung* bezeichnet wird. In Abb. 5.11 a) ist das entsprechende MFPAD gezeigt. Es ergibt sich aus Abb. 5.10 c), wo die OC⁺-Ionen entlang der Polarisationsachse in negative x-Richtung geflogen sind. Die Photolinie wurde wie beim Argon gewählt (22 mm < r < 25 mm). Die Länge des Zeitfenster für die Elektronen beträgt wie zuvor 1 ns. Der Polarwinkel in den Plots für die MFPADs ist hier und im Folgenden so gewählt, dass das Sauerstoffatom Richtung 0° und das Schwefelatom Richtung

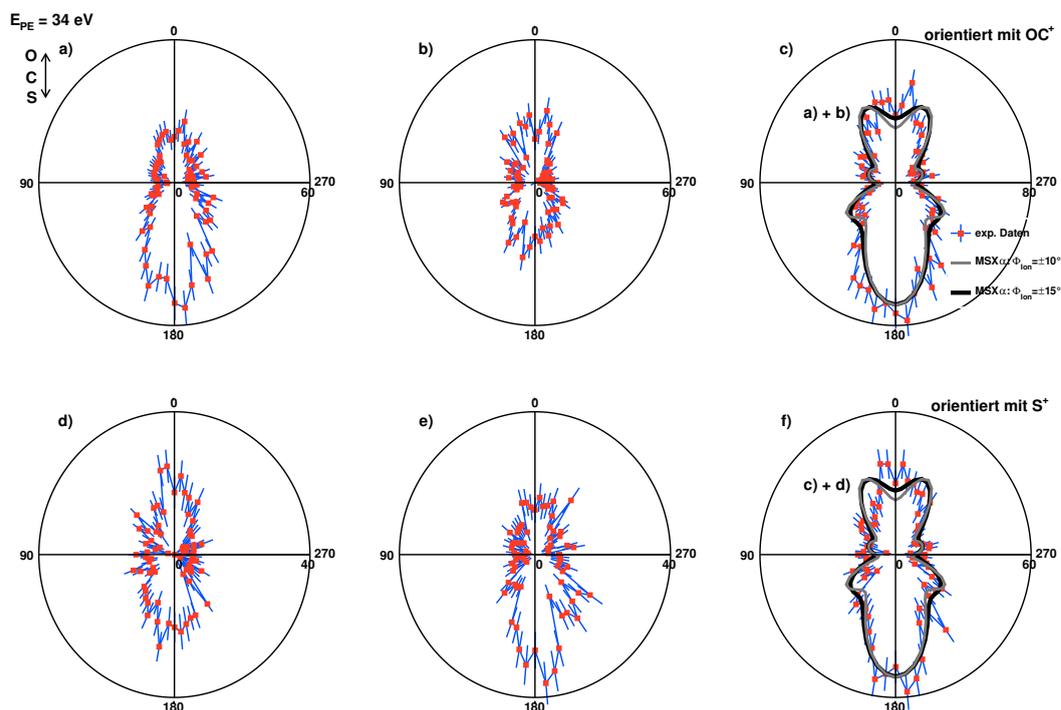


Abb. 5.11.: MFPADs für OCS für die „Schmale Orientierung“ für eine Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$, also für $S(2p)$ -Photoelektronen mit $E_{\text{PE}} = 34 \text{ eV}$. Die Polarisation der Photonen liegt parallel zur Molekülachse. Oben: das Molekül wurde mit OC^+ -Ionen orientiert. a) und b) sind die MFPADs für entgegengesetzt geflogene OC^+ -Ionen. Die Daten in b) sind hier bereits um 180° gedreht, so dass in allen Plots das Sauerstoffatom nach oben und das Schwefelatom nach unten zeigt. Die deutlichen Unterschiede in den MFPADs in a) und b) sind auf den Detektor zurückzuführen (vgl. Abb. 5.6). Der Plot in c) ist die Summe von a) und b). Unten sind die entsprechenden MFPADs für den Fall, dass die Molekülorientierung mit S^+ -Ionen bestimmt wurde. In c) und d) ist zum Vergleich die $\text{MSX}\alpha$ -Berechnung, unter Berücksichtigung der Öffnungswinkel für Ionen und Elektronen, geplottet (s. Text). Es sind die verschiedenen großen Radien der Polarplots zu beachten. Das Binning beträgt 5° .

180° zeigt. Im weiteren Kapitelverlauf besteht also kein fester Bezug mehr zwischen Polarwinkel und Polarisation. Letztere ist daher immer mit einem Doppelpfeil in den Polarplots gekennzeichnet. Die Molekülachse und die Polarisation liegen in diesem Beispiel parallel zueinander.¹¹

¹¹Der Winkel zwischen Polarisation und Molekül war aus dem Experiment auf ca. 5° genau bekannt. Der Winkel wurde in der Datenauswertung so festgelegt, dass die MFPADs für diverse Photoelektronenenergien eine möglichst hohe Symmetrie aufweisen.

In Abb. 5.11 b) ist das MFPAD für OC^+ -Ionen gezeigt, die ebenfalls entlang der Polarisationsachse geflogen sind, jedoch in die entgegengesetzte Richtung, also in positive x-Richtung in Abb. 5.10 c). Deshalb ist das MFPAD in Abb. 5.11 b) bereits um 180° gedreht. Somit gehören die MFPADs in Abb. 5.11 a) und Abb. 5.11 b) zu Molekülen, die gleich orientiert waren. Die Unterschiede in den zwei MFPADs sind auf den statistischen Fehler und insbesondere auf die bereits zuvor beobachteten Detektorinhomogenitäten zurückzuführen (vgl. Abb. 5.6). Auf Grund der gleichen Molekülorientierung in Abb. 5.11 a) und Abb. 5.11 b) können die zwei MFPADs addiert werden (s. Abb. 5.11 c). Die Addition erhöht die Statistik und außerdem wird die durch den Detektor bedingte Asymmetrie der zwei Maxima, die hier unter 0° und 180° zu beobachten ist, ausgeglichen. Das bedeutet allerdings, dass die Intensität für die Winkel um 90° und 270° etwas zu gering ist, wenn die Annahme stimmt, dass der Detektorbereich, wo das größere Maximum in der Winkelverteilung für Argon gemessen wurde, zu viele Elektronen gezählt hat. In der unteren Reihe in Abb. 5.11 wurde die Molekülorientierung mit S^+ -Ionen bestimmt.

In Abb. 5.11 c) und f) werden die addierten MFPADs mit der $\text{MSX}\alpha$ -Berechnung verglichen. Diese berücksichtigt einen Öffnungswinkel¹² für die Orientierung der Moleküle von $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 15^\circ$ (schwarz) bzw. $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 10^\circ$ (grau) bezogen auf die Polarisationsachse der Photonen (vgl. Kapitel 3.3) und für die Elektronen von $\Theta_{\text{el}} = \pm 30^\circ$. Im Folgenden wird in den Berechnungen stets $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 15^\circ$ verwendet, da die Öffnungswinkel der Ionen in der Berechnung und im Experiment nicht exakt die gleiche Bedeutung haben (s. Seite 81). Die Skalierung des theoretischen MFPADs unterliegt einer gewissen Willkür. Hier und im Folgenden sind die MFPADs stets so skaliert, dass der Autor eine möglichst hohe Übereinstimmung mit den gemessenen MFPADs sieht.

Während in den MFPADs in Abb. 5.11 a) und b) bzw. c) und d) auf Grund von Detektorinhomogenitäten und statistischen Ausreißern nicht unmittelbar klar ist, wie das MFPAD tatsächlich aussieht, wird dies für die addierten MFPADs und durch den Vergleich mit der $\text{MSX}\alpha$ -Berechnung deutlicher. Da das MFPAD bezüglich der Molekülachse symmetrisch ist, können die Werte gemittelt werden. Dies reduziert Effekte im MFPAD durch Detektorinhomogenitäten. In Abb. 5.12 sind das nicht gemit-

¹²Der Öffnungswinkel kann in den Berechnungen in 5° -Schritten berücksichtigt werden.

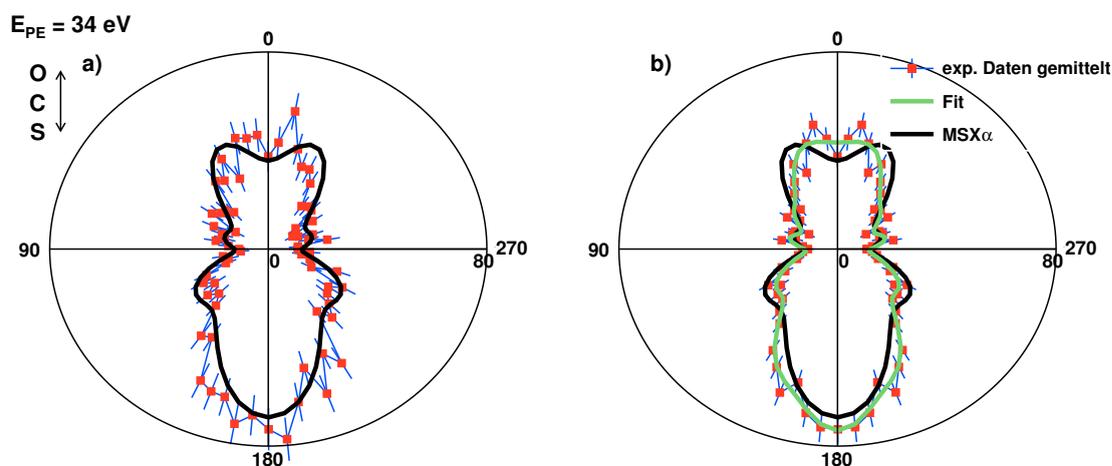


Abb. 5.12.: a) Das gleiche MFPAD wie in Abb. 5.11 c). Die Molekülorientierung wurde mit OC^+ -Ionen bestimmt (Schmale Orientierung). Die experimentellen Werte können auf Grund der Molekülsymmetrie gemittelt werden. In b) ist das aus a) gemittelte MFAPD zusammen mit einem Fit (grün) mit Legendre-Polynomen (bis P_{14}) gezeigt.

telte (a) und das gemittelte MFPAD (b) gegenübergestellt. Die Molekülorientierung wurde mit OC^+ -Ionen bestimmt.

Die $\text{MSX}\alpha$ -Berechnung ist in guter Übereinstimmung mit der Struktur des experimentellen MFPADs. So sind im berechneten und im gemessenen MFPAD auch die kleineren Maxima unter $\theta = 75^\circ$ und $\theta = 115^\circ$ zu erkennen. Dies wird auch durch den Fit (grün) mit Legendre-Polynomen (bis P_{14}) deutlich. Der Fit ergibt ein reduziertes Chi-Quadrat $\chi^2/n = 0,49$, wobei n die Anzahl der Freiheitsgrade ist. Im Folgenden ergibt sich für alle Fits an die MFPADs $0,41 < \chi^2/n < 0,57$. Das Verhältnis der Intensitäten Richtung Sauerstoff- und Schwefelatom in der Rechnung stimmt in Experiment und Theorie überein. Das lokale Minimum bei $\theta = 0^\circ$ erkennt der Fit zwar nicht, aber das experimentelle MFPAD ist mit der Rechnung vereinbar, insbesondere wenn die Datenpunkte für $\theta = 10^\circ$ und $\theta = 20^\circ$ als Ausreißer betrachtet werden, was nach Abb. 5.12 a) plausibel ist. Der Vergleich mit der $\text{MSX}\alpha$ -Berechnung zeigt, dass tendenziell zu wenig Intensität senkrecht zur Molekülachse gemessen wurde. Das deutet erneut darauf hin, dass auf einer Detektorseite entlang der Molekülachse zu viele Elektronen gezählt wurden.

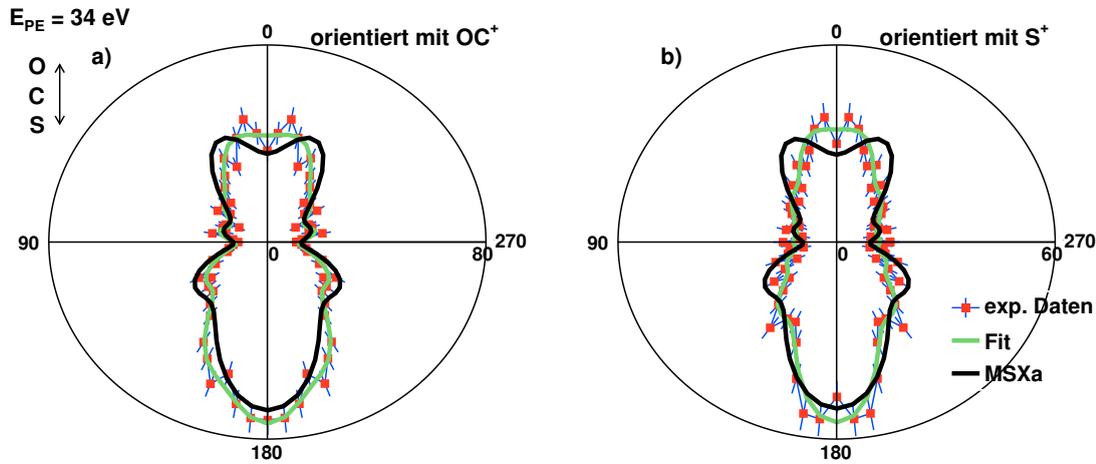


Abb. 5.13.: Es sind gemittelte MFPADs gezeigt, wobei die Molekülorientierung mit OC^+ -Ionen (a) bzw. mit S^+ -Ionen (b) bestimmt wurde.

An dieser Stelle kann bereits festgehalten werden, dass MFPADs mit guter Auflösung aus den Daten gewonnen werden können. Das zeigt, dass die *axial-recoil-approximation* hier zu Recht verwendet wurde.

In Abb. 5.13 wird untersucht, welchen Einfluss das zur Bestimmung der Molekülorientierung verwendete Ion auf das MFPAD hat. Dazu werden die gemittelten MFPADs verglichen, wobei die Molekülorientierung in a) mit OC^+ - und in b) mit S^+ -Ionen bestimmt wurde. Das MFPAD von S^+ weist insgesamt weniger Struktur auf. So ist die Intensität Richtung Sauerstoffatom deutlich verengt und die Maxima unter 75° und 115° sind nicht mehr eindeutig zu erkennen. Wobei letzteres auch zum Teil der etwas geringeren Statistik geschuldet sein könnte. Insgesamt nähert sich das MFPAD der Form der Winkelverteilung für zufällig verteilte Moleküle an. Dies wurde in gewisser Hinsicht erwartet, da S^+ -Ionen auch aus Drei-Körper-Zerfällen stammen und somit aus der Flugrichtung der S^+ -Ionen die Orientierung der Molekülachse nicht so gut bestimmt werden kann wie mit OC^+ -Ionen (vgl. Kapitel 5.1.2). Daher wird im Folgenden die Molekülorientierung nur noch mit OC^+ -Ionen bestimmt, um MFPADs aus den Daten zu gewinnen.

Es stellt sich die Frage, wie groß das Volumen V_{Ion} zur Orientierung der Moleküle definiert sein darf, um strukturreiche MFPADs aus den Daten zu gewinnen. Dazu wird die schmale Orientierung (Fall 1 in Tab. 5.2) mit der breiten Orientierung (Fall 2) in Abb. 5.14 verglichen. Es wird deutlich, dass die Statistik zwar mehr

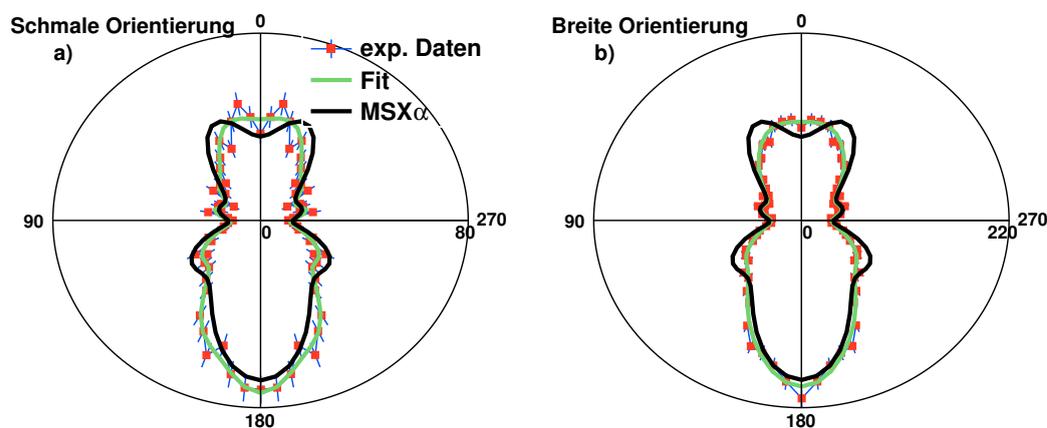


Abb. 5.14.: Im Vergleich die „schmale“ (a) und die „breite“ (b) Molekülorientierung. Die Orientierung wurde jeweils mit OC^+ -Ionen bestimmt. Zwar wird die Statistik durch die breite Orientierung deutlich erhöht, aber die Struktur des MFPADs wird weniger gut aufgelöst.

als verdoppelt wird, die Strukturen im MFPAD für die breite Orientierung aber abnehmen. So ist z. B. die Intensität um $\theta = 0^\circ$ abgerundet und das Maximum um $\theta = 75^\circ$ nicht mehr zwingend als solches zu erkennen. Und das, obwohl die Parameter zur Definition des Volumens V_{Ion} nur geringfügig erhöht wurden.

Die jeweiligen Einflüsse der Parameter Flugzeitfenster, Öffnungswinkel sowie Radiusbereich auf das MFPAD sind vergleichbar groß für die hier gewählten Werte. In der Datenanalyse wurden sehr viele Variationen dieser Parameter ausgewertet, die den Rahmen dieser Arbeit jedoch sprengen würden. Der hier vorgestellte Fall 2 soll verdeutlichen, dass kleine Änderungen der Parameter die Struktur des MFPADs deutlich beeinflussen können. Dass ein größerer Öffnungswinkel die Auflösung des MFPADs reduziert, ist plausibel. Der Einfluss der Radiuswerte muss differenziert betrachtet werden. So wurde in [Web01] für das CO-Molekül gezeigt, dass je größer die kinetische Energie des Ions, desto schärfer ist die Struktur des MFPADs. Das liegt daran, dass das ionisierte CO-Molekül, das in Fragmente mit den kleineren kinetischen Energien zerfällt, eine längere Lebensdauer hat als das ionisierte CO-Molekül, das in Fragmente mit den höheren kinetischen Energien zerfällt. Letzteres CO-Ion hat entsprechend weniger Zeit zum Rotieren bevor es zerfällt. Unter Berücksichtigung der *axial-recoil-approximation* ist der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der Ionen und der Auflösung des MFPADs für das CO-Molekül in dem zitierten Ex-

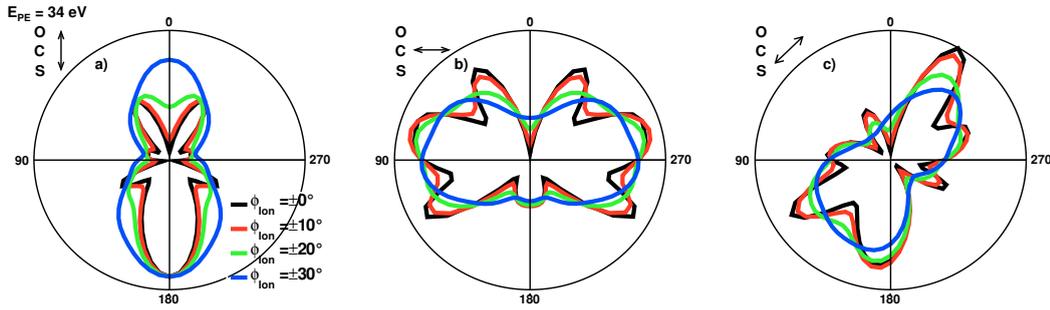


Abb. 5.15.: Mit $MSX\alpha$ berechnete MFPADs für OCS für $S(2p)$ -Photoelektronen mit $E_{PE} = 34 \text{ eV}$. Von links nach rechts steht die Polarisation horizontal, vertikal bzw. im 45° -Winkel zur Molekülachse und der Vektor der Photonausbreitung zeigt in die Ebene. Für jede Orientierung wurde das MFPAD für diverse Öffnungswinkel der orientierten Moleküle Φ_{Ion} berechnet. Insbesondere wenn der Öffnungswinkel von $\Phi_{Ion} = \pm 10^\circ$ auf $\Phi_{Ion} = \pm 20^\circ$ erhöht wird, verschwinden die feinen Strukturen des MFPADs.

periment verständlich. In den Daten dieser Arbeit wird das MFPAD schärfer, wenn der größere Radius begrenzt wird. Das ist auf ein besseres Verhältnis von richtigen zu falschen Koinzidenzen in den vorliegenden Daten zurückzuführen.

Auf Grund des Vergleichs der gemessenen MFPADs mit der schmalen und der breiten Orientierung wird im Folgenden nur noch die schmale Orientierung zur Gewinnung der MFPADs verwendet.

Aus dem hier vorgestellten Beispiel kann jedoch nicht geschlussfolgert werden, dass ein Öffnungswinkel $\Phi_{Ion} = \pm 8^\circ$ stets gut bzw. $\Phi_{Ion} = \pm 12^\circ$ stets nicht gut geeignet ist, um MFPADs aus den Daten zu gewinnen. So können zum Beispiel ab einem gewissen Öffnungswinkel die Ionen aus dem S^+ -Artefakt-Peak einen erheblichen Einfluss auf das MFPAD nehmen (vgl. Abb. 5.1). Das ist ein Aspekt der nicht auf andere Moleküle oder andere experimentelle Aufbauten übertragen werden kann. Es ist auch vorstellbar, dass eine Stelle auf dem MCP mit geringer Nachweiseffizienz auf Seiten der Ionen die Orientierung der Moleküle ungünstig beeinflusst. Die hier vorgestellten Parameter haben also nicht zwingend eine allgemeine Aussagekraft, können aber eine Orientierung bieten.

Um den Einfluss der nicht perfekten Molekülorientierung im Experiment explizit zu untersuchen, sind in Abb. 5.15 die mit $MSX\alpha$ berechneten $S(2p)$ -MFPADs für verschieden gut orientierte OCS Moleküle gezeigt ($E_{PE} = 34 \text{ eV}$). Von links nach rechts

steht die Polarisierung horizontal, vertikal bzw. im 45° -Winkel zur Molekülachse und der Vektor der Photonen ausbreitung zeigt in die Ebene der Polarplots. Es sind nur Elektronen berücksichtigt, die parallel zum Detektor fliegen ($\Theta_{\text{el}} = 0^\circ$). Wird der Öffnungswinkel der Ionen von $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 10^\circ$ auf $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 20^\circ$ erhöht, ist sehr deutlich zu sehen, wie die feinen Strukturen im MFPAD unschärfer werden. Bei einem Öffnungswinkel von $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 30^\circ$ sind die feinen Strukturen kaum noch auszumachen.

Im Gegensatz zu den Ionen hat der Öffnungswinkel der Elektronen, der durch die Wahl der Photolinie bedingt ist, einen geringeren Einfluss auf die MFPADs. Die MFPADs für verschieden große Öffnungswinkel der Elektronen sind in Abb. 5.16 a) gezeigt. Für den Öffnungswinkel der Ionen wurde in den Berechnungen $\Phi_{\text{Ion}} = 0^\circ$ gewählt. Die feinen Strukturen im MFPAD bleiben auch bei einem großen Öffnungswinkel $\Theta_{\text{el}} = \pm 30^\circ$ erhalten. Es werden jedoch mehr Elektronen unter $\theta = 0^\circ$ beobachtet und das Minimum ist weniger stark ausgeprägt. Weiter ändert sich das Verhältnis der Intensitäten Richtung Sauerstoff- und Schwefelatom. In Abb. 5.16 b) ist in schwarz das MFPAD für den Fall gezeigt, dass die Öffnungswinkel für Moleküle und für Photoelektronen jeweils 0° betragen. Zum Vergleich ist in rot das berechnete MFPAD gezeigt, mit dem die experimentellen Daten zuvor verglichen wurden ($\Phi_{\text{Ion}} = \pm 15^\circ$, $\Theta_{\text{el}} = \pm 30^\circ$). Es wird deutlich, dass bei einem Vergleich von Theorie und Experiment, die Berücksichtigung der Öffnungswinkel von Ionen und Elektronen sehr wichtig ist.

Für die Auswertung der experimentellen Daten wurde für die schmale Orientierung für den Öffnungswinkel $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$ gewählt. Es hat sich gezeigt, dass mit $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 15^\circ$ in den MSX α -Berechnungen eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt. Dafür gibt es verschiedene Gründe. In der MSX α -Berechnung ist Φ_{Ion} zur Molekülachse definiert. Der Raumwinkel der orientierten Moleküle hat auf einer Kugel entsprechend ein *kreisförmiges* Flächenelement (vgl. Kapitel 3.3). In der Analyse der experimentellen Daten hingegen bilden die zwei Öffnungswinkel Φ_{Ion} in und aus der Detektorebene ein *quadratisches* Kugelflächenelement, so dass in den experimentellen Daten eine schlechtere Molekülorientierung beschrieben wird als in den MSX α -Berechnungen bei gleich groß gewähltem Φ_{Ion} . Des Weiteren wird die Auflösung des MFPADs reduziert durch das Binning, das Addieren der zwei MFPADs von entgegengesetzt orientierten Mo-

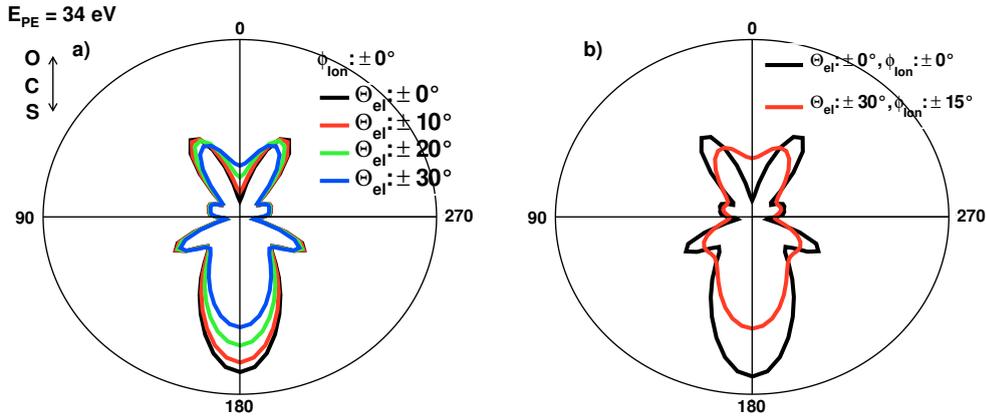


Abb. 5.16.: a) Untersuchung des Einflusses des Öffnungswinkels der Elektronen Θ_{el} auf das MFPAD mit Hilfe von $MSX\alpha$ -Berechnungen. Dazu wird das $S(2p)$ -MFPAD für OCS für Photoelektronen mit $E_{PE} = 34\text{ eV}$ und für perfekt orientierte Moleküle ($\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$) betrachtet. Die Polarisation der Photonen steht parallel zur Molekülachse. Im Gegensatz zum Öffnungswinkel der Ionen, ist der Einfluss des Öffnungswinkels der Elektronen auf die Struktur geringer. Zwar wird die Struktur Richtung Sauerstoffatom nicht mehr so gut aufgelöst, aber bleibt relativ gut erhalten. Das Verhältnis der Intensitätsverteilung Richtung O- und S-Atom ändert sich jedoch deutlich. b) Das MFPAD mit $\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$ und $\Theta_{el} = \pm 0^\circ$ wird mit dem MFPAD verglichen, das zuvor mit den experimentellen Daten verglichen wurde ($\Phi_{Ion} = \pm 15^\circ$, $\Theta_{el} = \pm 25^\circ$). Die MFPADs wurden auf die gleiche Amplitude für $\theta = 90^\circ$ skaliert. Der Einfluss des Öffnungswinkels der Elektronen auf das MFPAD für die Fälle, dass die Polarisation senkrecht bzw. im 45° -Winkel zur Molekülachse steht, ist vergleichbar.

lekülen und das Mitteln der MFPADs, da der Detektor nicht perfekt symmetrisch ist. Auch kleine Abweichungen vom Mittelpunkt, sowohl bei den Ionen als auch bei den Elektronen, haben Einfluss auf das MFPAD. Und die Orientierung der Polarisation der Photonen bezüglich der Detektoren kann nicht auf ein Grad genau ermittelt werden, wodurch die Auflösung reduziert wird. Die Anzahl falscher Koinzidenzen sorgt ebenfalls für eine Verringerung der Struktur des MFPADs. Eventuell rotierte das Molekül nach der Photoionisation ein wenig, so dass der *effektive* Öffnungswinkel der Ionen etwas größer ist. Außerdem werden Molekülvibrationen in der $MSX\alpha$ -Berechnung nicht berücksichtigt. Wie zuvor erwähnt, könnten, bedingt durch den Ausläufer des S^+ -Artefakts im Flugzeitspektrum, auch einige S^+ -Ionen zur Bestimmung der Molekülorientierung verwendet worden sein. All diese Einflüsse

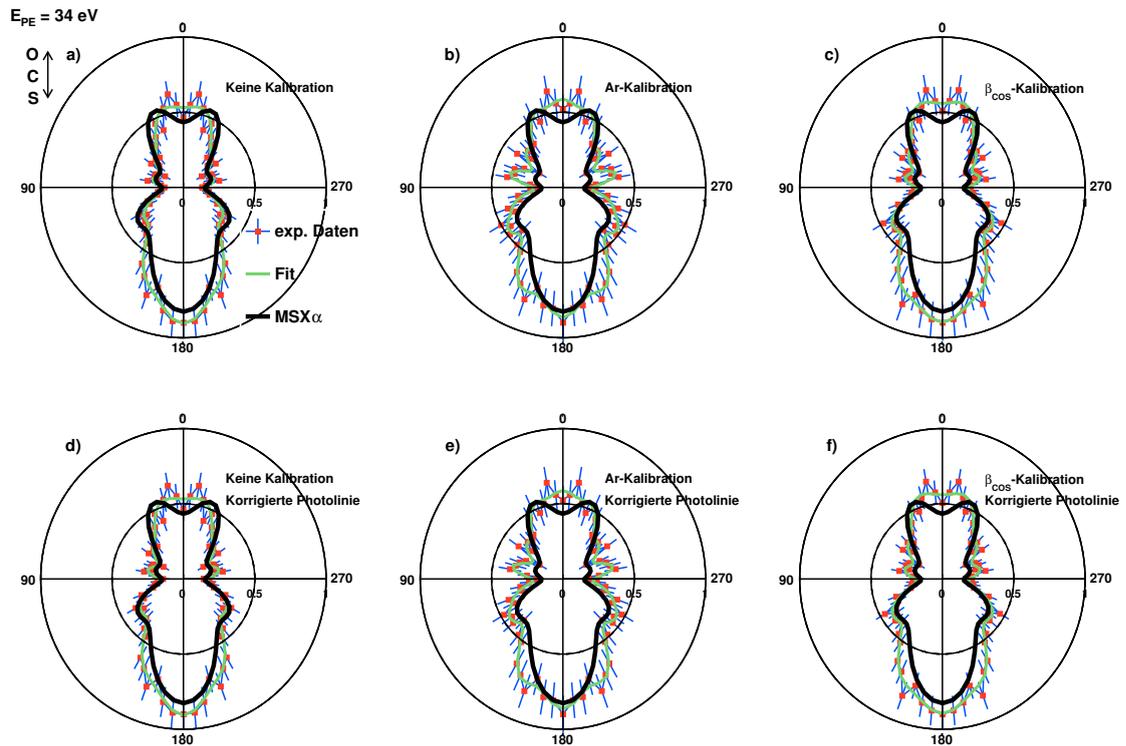


Abb. 5.17.: Die Plots zeigen den Einfluss der korrigierten Photolinie und der Argon- und β_{OCS} -Kalibrationen auf das MFPAD. Die Plots sind auf einen maximalen Radius $r = 0,9$ normiert.

schmieren die Struktur der MFPADs aus, wodurch eine Berechnung der MFPADs mit $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 15^\circ$ gerechtfertigt ist.

Bevor die MFPADs aus der Dreifach-Koinzidenz (Fall 3) betrachtet werden, wird die Auswirkung der Detektorkalibration mit Argon und der korrigierten Photolinie vom Anfang des Kapitels auf die MFPADs untersucht.

In Abb. 5.17 a) ist das MFPAD aus der unveränderten Photolinie zu sehen. In Abb. 5.17 d) wurde die Photolinie wie für Argon korrigiert, jedoch nicht kalibriert. Dadurch wird die Intensität zwischen 30° und 150° leicht erhöht. Theorie und Experiment stimmen dann in dem Maximum um $\theta = 120^\circ$ besser, in dem Maximum um $\theta = 75^\circ$ weniger gut überein. In Abb. 5.17 b) und e) sind die mit der Argon-Verteilung kalibrierten MFPADs ohne und mit Korrektur der Photolinie zu sehen. Wie bei der Bestimmung der Asymmetrieparameter für OCS erhöht auch hier die Kalibration die Intensität um $\theta = 90^\circ$ und um $\theta = 270^\circ$ deutlich. Die Übereinstimmung zwischen

Experiment und $MSX\alpha$ ist insgesamt geringer als mit der korrigierten Photolinie in Abb. 5.17 d). Schließlich wurde in Abb. 5.17 c) und f) noch eine β -Kalibration mit Carbonylsulfid eingeführt. Dafür wurde der Detektor mit der OCS-Winkelverteilung für zufällig verteilte Moleküle mit $\beta = 0,7$, entsprechend dem experimentellen Ergebnis aus [Kuk00] (s. Abb. 5.9 a), kalibriert. Der Effekt ist vergleichbar mit der Argon-Kalibration, jedoch nicht ganz so stark, so dass die experimentellen Daten und die $MSX\alpha$ -Berechnung besser übereinstimmen.

Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die $MSX\alpha$ -Theorie das reale MFPAD exakt berechnet, kann nicht bestimmt werden, welche Korrektur oder Kalibration das reale MFPAD darstellt. Unter Einbezug der Ergebnisse für den Asymmetrieparameter aus Abb. 5.9 b) entsteht jedoch der Verdacht, dass die Argon-Kalibration das Verhältnis der Intensitäten parallel und senkrecht zur Molekülachse zu stark verändert. Auf Grund der geringen Statistik in der Argon-Messung und möglicher kleiner Unterschiede in der kinetischen Energie der Ar($2p$)- und S($2p$)-Photoelektronen kann die Kalibration fehlerhaft sein. Die β_{OCS} -Kalibration wiederum ist nicht eindeutig, da die β_{OCS} -Werte zum Teil relativ große Fehler haben und sich je nach Quelle für bestimmte Energien deutlich unterscheiden (vgl. Abb. 5.9 b). Und auch die korrigierte Photolinie unterliegt in ihrer Definition einer gewissen Willkür. Daher wird im Folgenden auf jegliche Art von Kalibration und Korrektur der Photolinie verzichtet. Der durchgeführte Vergleich gibt jedoch einen guten Einblick, dass in den gemessenen MFPADS tendenziell um $\theta = 90^\circ$ etwas Intensität *fehlt*. Außerdem erlaubt der Vergleich eine Abschätzung des systematischen Fehlers in den Daten. So ist zum Beispiel für $\theta = 90^\circ$ die Intensität in Abb. 5.17 b) 63% größer als in Abb. 5.17 a).

Der systematische Fehler ist in Abb. 5.18 nochmals auf andere Art quantifiziert. Zu Anfang des Kapitels (vgl. Abb. 5.9 b) wurde für OCS $\beta = 0,72$ für die eine und $\beta = 1,08$ für die andere Detektorhälfte bestimmt ($E_{Ph} = 205$ eV). Der Mittelwert beträgt $\beta = 0,9$. Diese drei β -Verteilungen sind in Abb. 5.18 a) geplottet. Für jeden Winkel θ kann nun ein Skalierungsfaktor von $\beta = 0,9$ auf $\beta = 0,72$ bzw. von $\beta = 0,9$ auf $\beta = 1,08$ bestimmt werden. Das ist in Abb. 5.18 a) beispielhaft für $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ gezeigt.

In Abb. 5.18 b) ist in blau das aus den Daten gewonnene S($2p$)-MFPAD für $E_{Ph} = 205$ eV gezeigt. Es wurde keine Kalibration des Detektors und keine Korrektur

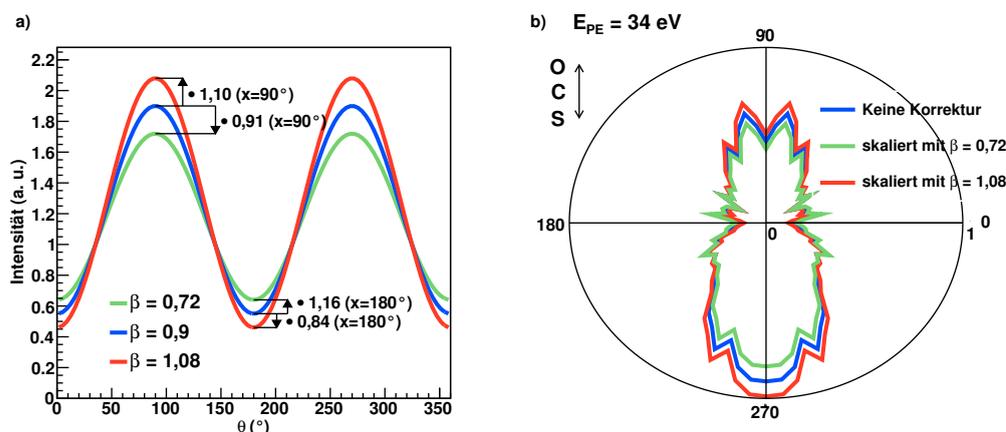


Abb. 5.18.: a) Die Winkelverteilungen für die drei β -Werte, die aus den experimentellen Daten für OCS für $E_{Ph} = 205$ eV ermittelt wurden. Das sind der Mittelwert (blau) sowie die Werte für den oberen (rot) und den unteren Fehler (grün) (vgl. Abb. 5.9 b). Rechts ist in blau das MFPAD zu sehen, wie es aus den Daten gewonnen wurde, also ohne Kalibration oder Korrektur der Photolinie. Dazu sind die mit dem jeweiligen β skalierten MFPADs gezeigt (s. Text). Damit die Winkel in a) und b) konsistent sind, sind die MFPADs in b) nicht wie üblich beschriftet, sondern die Winkel sind um 90° gegen den Uhrzeigersinn gedreht.

der Photolinie durchgeführt. Da das MFPAD aus der Addition der zwei MFPADs der entgegengesetzten Molekülorientierungen gebildet sowie gemittelt wurde, wird angenommen, dass es einen vergleichbaren systematischen Fehler hat, wie das gemittelte $\beta = 0,9$. Werden die Datenpunkte des MFPAD nun mit den zuvor gewonnenen Skalierungsfaktoren multipliziert, ist in Abb. 5.18 b) zu sehen, wie stark das MFPAD gestaucht bzw. gestreckt sein könnte (grün, rot).

Sind die aufgenommenen Daten der Detektorhälfte, in der stets weniger Elektronen nachgewiesen wurden, korrekt, worauf alle Analysen dieser Arbeit bislang hinweisen, wäre das MFPAD entlang der Molekülachse gestaucht (s. grünes MFPAD). Der systematische Fehler kann dann durch das Verhältnis von der Intensität senkrecht zur Molekülachse zu der Intensität entlang der Molekülachse R_I quantifiziert werden. Das Verhältnis R_I des „grünen“ zum „blauen“ MFPAD ist:

$$R_I = \frac{(I_{0^\circ+180^\circ}) \cdot 1,16}{(I_{90^\circ+270^\circ}) \cdot 0,91} = 1,27 \quad (5.1)$$

Das Verhältnis R_I würde sich also um 27% ändern, wenn die Detektorhälfte, mit der $\beta = 0,72$ bestimmt wurde, richtig gemessen hat. Wäre hingegen das $\beta = 1,08$ auf

der anderen Detektorhälfte korrekt, würde mehr Intensität entlang der Molekülachse und weniger senkrecht zu ihr beobachtet werden und es ergibt sich $R_I = 0,76$. Der Vergleich der MFPADs für verschiedene Kalibrationen, Korrekturen und Skalierungen macht deutlich, dass sich die Struktur der MFPADs, also die Anzahl und Lage der Minima und Maxima, nicht ändert, die absoluten Intensitäten jedoch neben dem statistischen Fehler auch einen nicht vernachlässigbaren systematischen Fehler besitzen.

Es wird untersucht, ob die Dreifach-Koinzidenz (e^- , OC^+ , S^+) das MFPAD besser auflösen kann als die Zweifach-Koinzidenz (e^- , OC^+). In Abb. 5.19 werden die entsprechenden MFPADs verglichen. Für beide Fälle sind jeweils drei MFPADs gezeigt: Polarisation der Photonen parallel, senkrecht und im 45° -Winkel zur Molekülachse. Für letztere Orientierung können auf Grund der Asymmetrie die Daten nicht gemittelt werden. Es können jedoch vier MFPADs addiert werden, die zu vier verschiedenen Volumen V_{Ion} bei der Bestimmung der Molekülorientierung gehören. Außerdem besteht hier der Fit aus zwei Fits, da der Fit mit Legendre-Polynomen symmetrisch ist. So wurden in Abb. 5.19 c) und f) ein Fit zwischen 140° und 320° erstellt und ein weiterer für die verbleibenden 180° .

Insbesondere das MFPAD aus der Dreifach-Koinzidenz in Abb. 5.19 f) zeigt etwas feinere Strukturen als das MFPAD aus der Zweifach-Koinzidenz. Das wird auch am Fit deutlich. Daher werden die MFPADs der Dreifach-Koinzidenz zusätzlich mit $MSX\alpha$ -Berechnungen mit einem kleineren Öffnungswinkel für die Ionen verglichen ($\Phi_{Ion} = \pm 10^\circ$). Es lässt sich erahnen, dass die Strukturen der MFPADs der Dreifach-Koinzidenz besser aufgelöst werden, obwohl der Öffnungswinkel für die Ionen größer ist ($\Phi_{Ion} = \pm 12^\circ$ zu $\Phi_{Ion} = \pm 8^\circ$). Das zeigt, dass falsche Koinzidenzen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die MFPADs der Zweifach-Koinzidenz haben. Daher ist es wünschenswert, MFPADs aus der Dreifach-Koinzidenz zu bestimmen. Da die Statistik jedoch um einen Faktor $f \approx 3$ kleiner ist als bei der Zweifach-Koinzidenz, gibt es in den hier vorgestellten Daten einen entsprechenden statistischen Fehler. Die Statistik bei den übrigen gemessenen Photonenenergien ist meist noch geringer, so dass im weiteren Verlauf, wenn nicht anders erwähnt, stets die MFPADs von Zweifach-Koinzidenzen gezeigt werden.

Die $MSX\alpha$ -Berechnungen in Abb. 5.19 sind für alle drei gezeigten Molekülorientierungen bezüglich der Polarisation in sehr guter Übereinstimmung mit

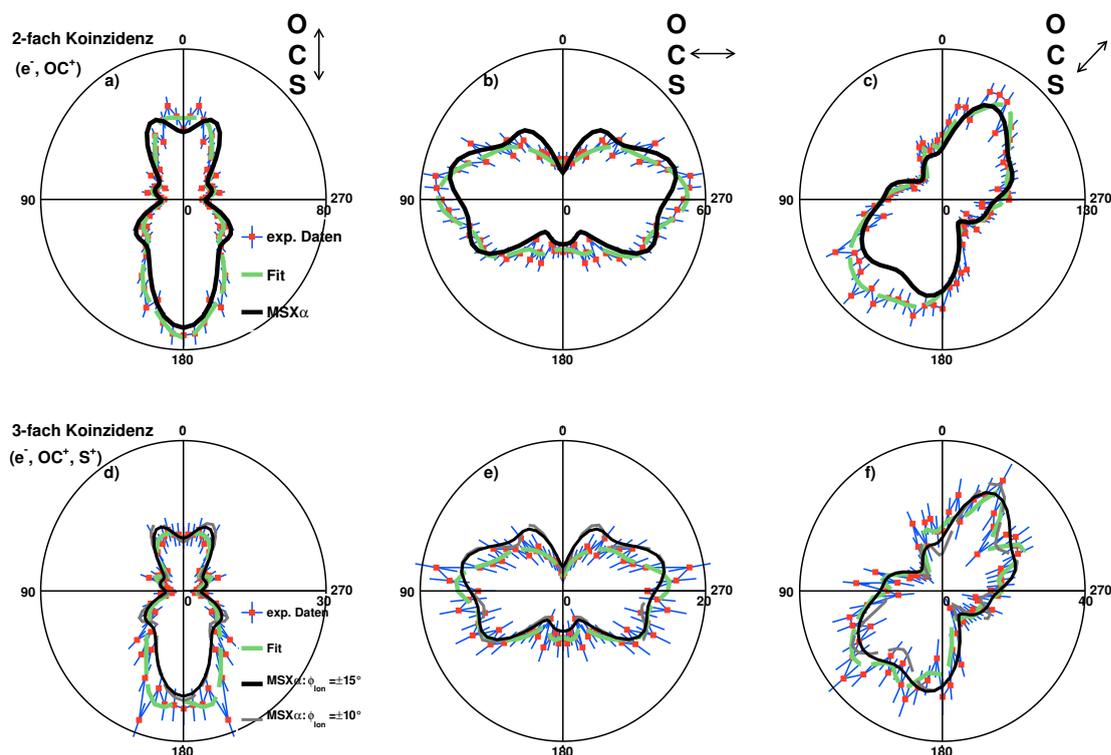


Abb. 5.19.: Von links nach rechts: Die MFPADs für OCS mit $E_{\text{PE}} = 34 \text{ eV}$ für die Fälle, dass die Polarisation der Photonen parallel, senkrecht und im 45° -Winkel zur Molekülachse steht. Oben sind die MFPADs, die aus der Zweifach-Koinzidenz (e^- , OC^+) gewonnen wurden, gezeigt. Zum Vergleich unten die MFPADs, die aus der Dreifach-Koinzidenz (e^- , OC^+ , S^+) bestimmt wurden. Außerdem sind die $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen gezeigt.

den experimentellen Ergebnissen, was die Anzahl und Lage der Minima und Maxima betrifft. Die absolute Intensität ist in den meisten, aber nicht in allen Maxima, übereinstimmend (z. B. in Abb. 5.19c für $\theta = 135^\circ$). Unter Berücksichtigung des statistischen und des systematischen Fehlers sind experimentellen Daten und die $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen jedoch sehr gut vereinbar.

Abschließend wird für dieses Unterkapitel untersucht, welchen Einfluss kleine Änderungen der Photonenenergie auf das MFPAD haben. In Abb. 5.20 werden die $\text{MSX}\alpha$ Berechnungen für Energien zwischen 28 eV und 44 eV in 2 eV Schritten verglichen ($\Phi_{\text{Ion}} = \pm 0^\circ$, $\Theta_{\text{el}} = \pm 0^\circ$). Es wird deutlich, dass die Energieauflösung am DORIS-Speicherring ($< 500 \text{ meV}$, s. Kapitel 4.1) einen vernachlässigbaren Einfluss auf das MFPAD hat. Erst wenn die Energie 6 eV unter den gemessenen 34 eV liegt,

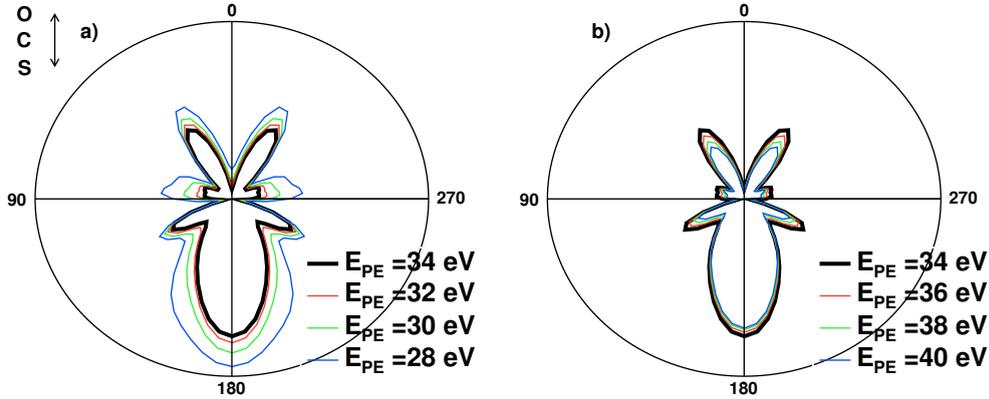


Abb. 5.20.: Hier wird der Einfluss kleiner Änderungen der Photonenenergie auf das MFPAD deutlich. a) MFPADs für den Fall, dass die Photoelektronenenergie $E_{PE} \leq 34 \text{ eV}$. b) MFPADs für den Fall, dass $E_{PE} \geq 34 \text{ eV}$. Der Öffnungswinkel beträgt sowohl für die Ionen als auch die Photoelektronen $\pm 0^\circ$.

sind in diesem Beispiel kleine strukturelle Änderungen im MFPAD direkt sichtbar. Sonst ändert sich hauptsächlich die Gesamtintensität der MFPADs, was auf den sinkenden Wirkungsquerschnitt mit zunehmender Photonenenergie zurückzuführen ist.

Im nächsten Unterkapitel wird die Gewinnung der $O(1s)$ -MFPADs aus den Daten vorgestellt. Anschließend werden die MFPADs von OCS für diverse Photonenenergien verglichen.

$O(1s)$ -Winkelverteilungen von orientierten OCS-Molekülen

Bevor die MFPADs betrachtet werden, wird kurz auf Unterschiede zwischen $O(1s)$ - und $S(2p)$ -Photoionisation eingegangen. Dies wird beispielhaft für eine Photonenenergie von $E_{Ph} = 557 \text{ eV}$ gemacht, also $\approx 17 \text{ eV}$ über der Bindungsenergie der $O(1s)$ -Elektronen im OCS-Molekül ($E_B = 540,3 \text{ eV}$ [Bak80]). Für die beiden weiteren gemessenen Photonenenergien (592 eV, 612 eV) wurden keine relevanten Unterschiede bezüglich der MFPAD-Bestimmung im Vergleich mit $E_{Ph} = 557 \text{ eV}$ beobachtet.

Für $E_{Ph} = 557 \text{ eV}$ betragen die totalen Wirkungsquerschnitte für Photoionisation der einzelnen Atome aus dem OCS-Molekül 0,50 Mbarn (Sauerstoff), 0,56 Mbarn (Schwefel) und 0,21 Mbarn (Kohlenstoff) [Ele18]. Der Wirkungsquerschnitt für die

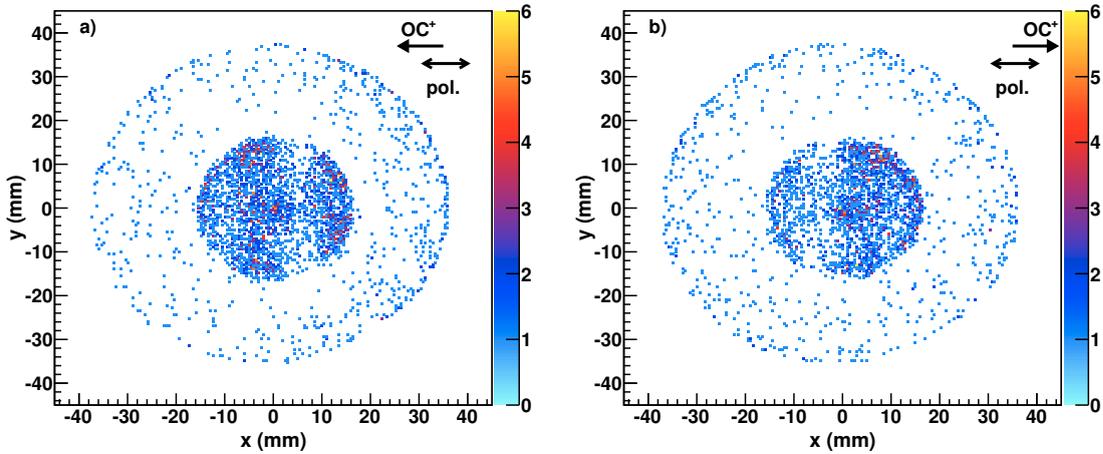


Abb. 5.21.: Gezeigt sind Bilder des Elektronendetektors für orientierte Moleküle, aufgenommen bei einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 557 \text{ eV}$. Die Orientierung der Moleküle wurde entsprechend der schmalen Orientierung aus Tab. 5.2 mit OC^+ -Ionen bestimmt. In den Abbildungen wird deutlich, wie sich die Elektronenverteilung um 180° dreht bzw. umklappt, wenn die OC^+ -Ionen entlang der Polarisation in negative (a) bzw. positive (b) x-Richtung fliegen. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen.

Photoionisation der $\text{O}(1s)$ -Elektronen beträgt $0,47 \text{ Mbarn}$. Unter der Annahme, dass die atomaren Wirkungsquerschnitte im OCS -Molekül erhalten bleiben, wird in 37% der Ereignisse ein $\text{O}(1s)$ -Photoelektron erzeugt. Das ist deutlich weniger als bei den $\text{S}(2p)$ -Photoelektronen, wo für $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ in 84% der Ereignisse ein $\text{S}(2p)$ -Photoelektron erzeugt wird. Andererseits haben für $E_{\text{Ph}} = 557 \text{ eV}$ die übrigen erzeugten Photoelektronen deutlich höhere kinetische Energien, so dass sie oftmals gar nicht auf dem Detektor landen und den Trigger somit nicht auslösen. Auf Grund der deutlich höheren Energie tragen diese Photoelektronen nur schwach zum Hintergrund bei. Dies wird in Abb. 5.21 deutlich, wo die gemessenen Elektronen für orientierte Moleküle ($\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$) gezeigt sind.

Die Daten des Elektronendetektors sind nahezu frei von Hintergrund und die Photolinie der $\text{O}(1s)$ -Elektronen ist deutlich zu erkennen. Es ist außerdem zu sehen, wie die Intensität der Elektronenverteilung *umklappt*, wenn die OC^+ -Ionen in entgegengesetzte Richtungen fliegen.

Zunächst wird kurz auf die Ionen eingegangen, um zu prüfen, wie im Fall der $\text{O}(1s)$ -Photoionisation die Molekülorientierung bestimmt werden kann. In Abb. 5.22 wer-

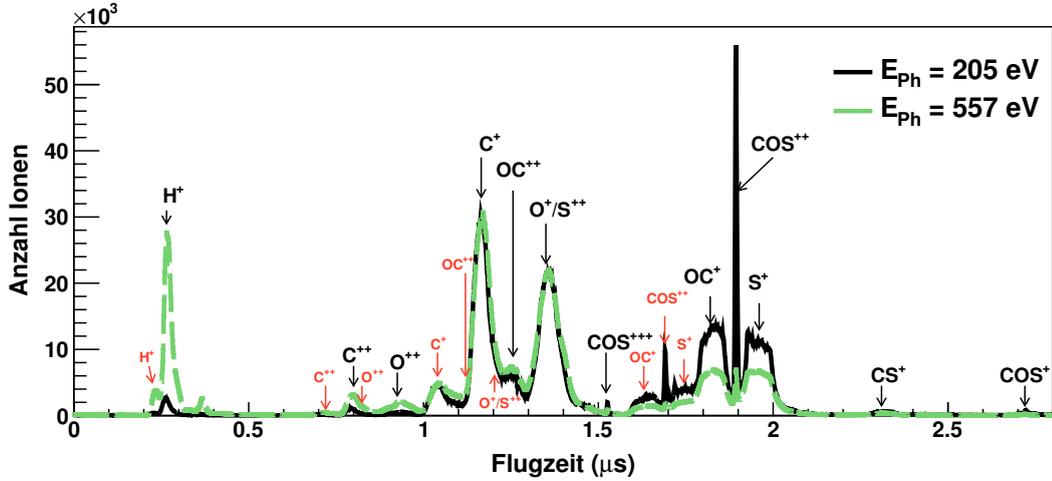


Abb. 5.22.: Im Vergleich die Flugzeitspektren der Ionen aus den OCS-Molekülen für die Photonenenergien $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ (schwarz) und $E_{\text{Ph}} = 557 \text{ eV}$ (grün). Die zwei Verteilungen wurden auf die gleiche Anzahl detektierter Ionen normiert.

den die Flugzeitspektren der Ionen für die beiden Photonenenergien $E_{\text{Ph}} = 557 \text{ eV}$ und $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ verglichen. Die zwei Verteilungen wurden auf die gleiche Anzahl detektierter Ionen normiert. Der Vergleich zeigt, dass für beide Energien die gleichen Zerfallsfragmente nachgewiesen wurden, jedoch unterscheiden sich ihre relativen Häufigkeiten. Es fällt auf, dass für 557 eV deutlich mehr H^+ -Ionen gemessen wurden. Das ist bei einer Photonenenergie knapp über der $\text{O}(1s)$ -Kante und restlichen Wassermolekülen in der Experimentierkammer plausibel. Das PiPiCo-Spektrum bestätigt, dass die H^+ -Ionen koinzident zu O^+ - bzw. OH^+ -Ionen gemessen wurden. Diese Koinzidenz ist im PiPiCo-Spektrum in Abb. 5.23 zur besseren Übersicht jedoch ausgeschnitten.

Außerdem wurden für $E_{\text{Ph}} = 557 \text{ eV}$ deutlich weniger OC^+ - und S^+ -Ionen detektiert. Dass weniger OC^+ nachgewiesen wurden, kann durch mehr Drei-Körper-Zerfälle erklärt werden. Dies wird durch das PiPiCo-Spektrum in Abb. 5.23 bestätigt, wo deutlich mehr Koinzidenzen zwischen C^+ -Ionen und einatomigen Ionen zu beobachten sind als im PiPiCo-Spektrum für $E_{\text{Ph}} = 205 \text{ eV}$ in Abb. 5.2. Der Nachweis von weniger S^+ -Ionen liegt möglicherweise daran, dass der dritte Zerfallspartner der (C^+ , O^+)-Koinzidenz ein ungeladenes Schwefelatom ist. Im Flugzeitspektrum sind außerdem deutlich weniger OCS^{+2} -Ionen zu sehen. Die Wahrscheinlichkeit, dass das OCS-Molekül dissoziiert, ist nach der $\text{O}(1s)$ -Photoionisation also höher als nach

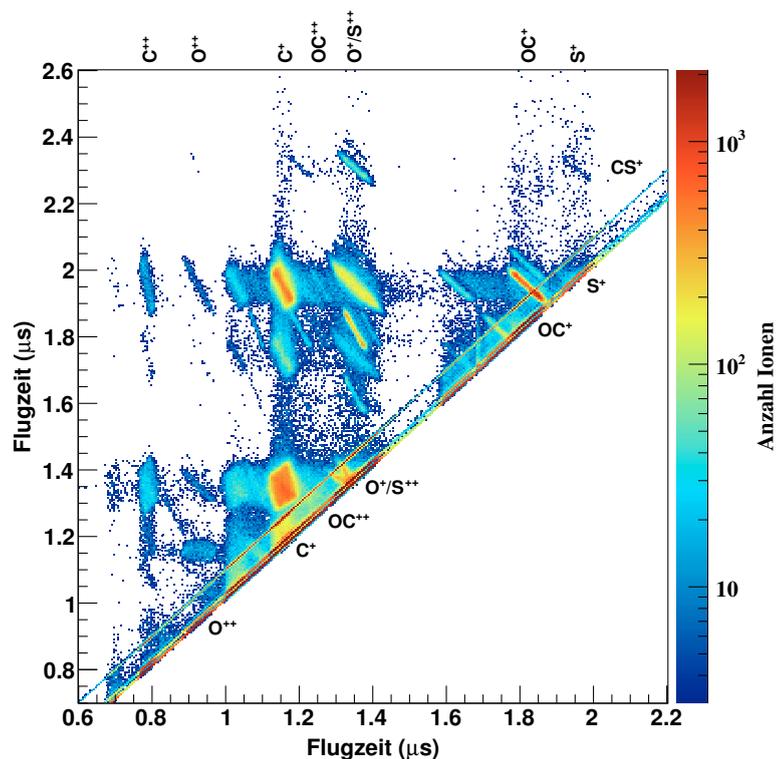


Abb. 5.23.: Das PiPiCo-Spektrum der Ionen aus den OCS-Molekülen für eine Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 557 \text{ eV}$, also 17 eV über der $\text{O}(1s)$ -Kante.

der $\text{S}(2p)$ -Photoionisation. Dies legt nahe, dass nach dem Auger-Zerfall des $\text{O}(1s)$ -Lochs andere dissoziative Zustände bevölkert werden als nach dem Auger-Zerfall des $\text{S}(2p)$ -Lochs. Eine genauere Analyse ist mit den vorhandenen Daten nicht möglich und geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Hochaufgelöste Messungen des Auger-Spektrums in Koinzidenz mit den ionischen Produkten könnten dazu weitere Informationen liefern.

Weitere deutliche Unterschiede sind bei den Ionen nicht festzustellen. Daher sind auch hier die OC^+ -Ionen zur Bestimmung der Molekülorientierung die erste Wahl. Eventuell eignet sich aber auch das S^+ -Ion, denn möglicherweise stammt es nach der $\text{O}(1s)$ -Photoionisation häufiger aus einem Zwei-Körper-Zerfall als nach der $\text{S}(2p)$ -Photoionisation.

Die Orientierung der Moleküle wird wie zuvor mit den Parametern der schmalen Orientierung aus Tab. 5.2 bestimmt. Auch hier landen die zu den OC^+ - bzw. S^+ -Ionen koinzident gemessenen Ionen 180° gegenüberliegend auf dem Detektor (vgl. Abb. 5.5).

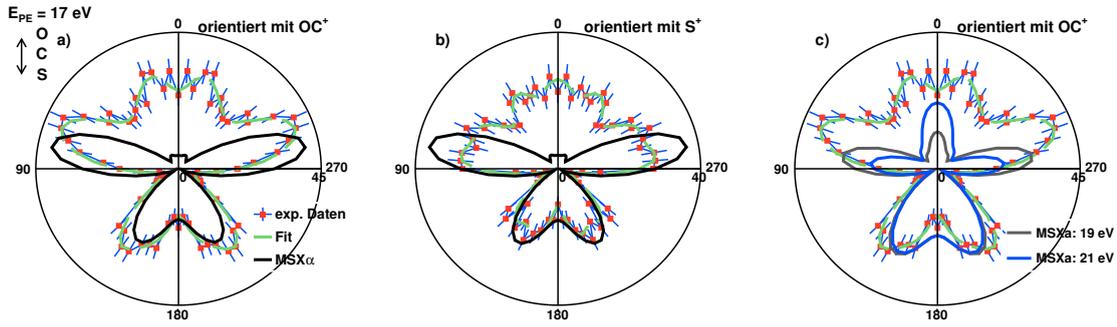


Abb. 5.24.: $O(1s)$ -MFPADs für eine Photonenenergie $E_{Ph} = 557 \text{ eV}$, wobei die Polarisation der Photonen parallel zur Molekülachse steht. In a) wurde das Molekül mit OC^+ orientiert, in b) mit S^+ . In c) wird das MFPAD aus a) mit $MSX\alpha$ -Berechnungen mit $E_{PE} = 19 \text{ eV}$ bzw. $E_{PE} = 21 \text{ eV}$ verglichen.

Die FWHM der Winkelverteilungen betragen für die zu den OC^+ -Ionen koinzident gemessenen Ionen $(26,1 \pm 1,2)^\circ$, für die zu den S^+ -Ionen koinzident gemessenen Ionen $(32,0 \pm 1,8)^\circ$. Sie sind damit größer als für $E_{Ph} = 205 \text{ eV}$ gemessen wurde $((19,2 \pm 0,8)^\circ$ bzw. $(28,1 \pm 3,0)^\circ$). Da der Effekt auch bei dem Zwei-Körper-Zerfall mit OC^+ auftritt, ist das größere FWHM vermutlich durch mehr falsche Koinzidenzen zu erklären (z. B. mit Ionen aus den Wassermolekülen). Dass die FWHM für OC^+ und S^+ hier fast gleich groß sind, stützt die These, dass die S^+ -Ionen im Falle der $O(1s)$ -Photoionisation zur Bestimmung der Molekülorientierung geeignet sein könnten.

Daher wird auch für die $O(1s)$ -Photoionisation die Orientierung der Moleküle zunächst mit OC^+ - sowie S^+ -Ionen bestimmt. In Abb. 5.24 sind die entsprechenden gemittelten MFPADs für $E_{Ph} = 557 \text{ eV}$ gezeigt. Die Polarisation steht parallel zur Molekülachse.

In Abb. 5.24 a) wurde die Molekülorientierung mit OC^+ -Ionen, in Abb. 5.24 b) mit S^+ -Ionen bestimmt. Und tatsächlich ist auch in Abb. 5.24 b) ein strukturreiches MFPAD zu sehen. Beim Vergleich der MFPADs im Minimum um 50° und im Maximum um 70° wirkt das MFPAD aus Abb. 5.24 a) jedoch besser aufgelöst. Dass das MFPAD in Abb. 5.24 b) dennoch relativ gut aufgelöst ist, kann neben weniger Drei-Körper-Zerfällen, auch an der speziellen Form des MFPADs, mit seinen großen Maxima und den relativ großen Winkeln dazwischen, liegen. Die Auswertung hat letztere Vermutung bestätigt, denn bei den übrigen gemessenen Energien liefert die Orientierung mit S^+ -Ionen keine gut aufgelösten MFPADs. Im Folgenden werden da-

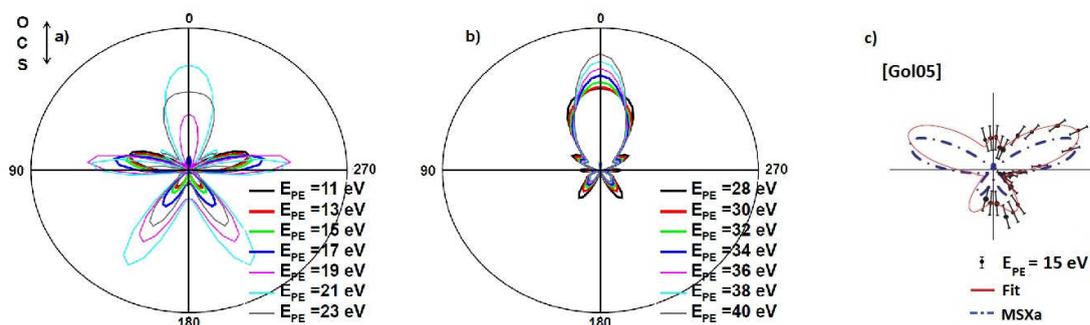


Abb. 5.25.: a) Die $MSX\alpha$ -Berechnungen zeigen, dass sich das $O(1s)$ -MFPAD deutlich ändert, wenn die Energie um $E_{PE} = 17$ eV in kleinen Schritten verändert wird. b) Bei einer höheren Energie um $E_{PE} = 34$ eV haben kleine Änderungen der Photoelektronenenergie einen deutlich geringeren Effekt auf die Struktur des MFPAD. c) Das gemessene $O(1s)$ -MFPAD mit $E_{PE} = 15$ eV aus [Gol05] weist eine große Ähnlichkeit zu dem in dieser Arbeit gemessenen MFPAD mit $E_{PE} = 17$ eV auf (vgl. Abb. 5.24).

her nur $O(1s)$ -MFPADs gezeigt, bei denen die Molekülorientierung mit OC^+ -Ionen bestimmt wurde.

Die $MSX\alpha$ -Berechnung¹³ liefert in Abb. 5.24 bezüglich der Anzahl und der Lage der Minima und Maxima eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Jedoch ist in der Berechnung deutlich weniger Intensität Richtung Sauerstoffatom zu sehen, was nicht mit dem systematischen Fehler in den experimentellen Daten erklärt werden kann. Daher ist der Unterschied möglicherweise auf eine Energieverschiebung in der $MSX\alpha$ -Berechnung zurückzuführen, da das MFPAD bereits für 19 eV deutlich mehr Intensität Richtung Sauerstoffatom besitzt (s. Abb. 5.24 c). In Abb. 5.25 a) wird anhand von $MSX\alpha$ -Berechnungen deutlich, dass sich das MFPAD für kleine Unterschiede in der Photoelektronenenergie um $E_{PE} = 17$ eV deutlich ändert. Bei etwas höheren Energien um $E_{PE} = 34$ eV (Abb. 5.25 b) sind die Veränderungen im MFPAD nicht so ausgeprägt und vergleichbar mit den Änderungen bei den $S(2p)$ -MFPADs um $E_{PE} = 34$ eV (vgl. Abb. 5.20). In Abb. 5.25 c) ist zum Vergleich das gemessene MFPAD für $O(1s)$ -Photoelektronen mit $E_{PE} = 15$ eV aus [Gol05] gezeigt. Dort wurde ebenfalls mehr Intensität Richtung Sauerstoffatom gemessen als die $MSX\alpha$ -Theorie berechnet. Das bestätigt das

¹³Der Öffnungswinkel der Ionen beträgt in den Berechnungen $\Phi_{Ion} = \pm 15^\circ$, der der Elektronen $\Theta_{el} = \pm 35^\circ$.

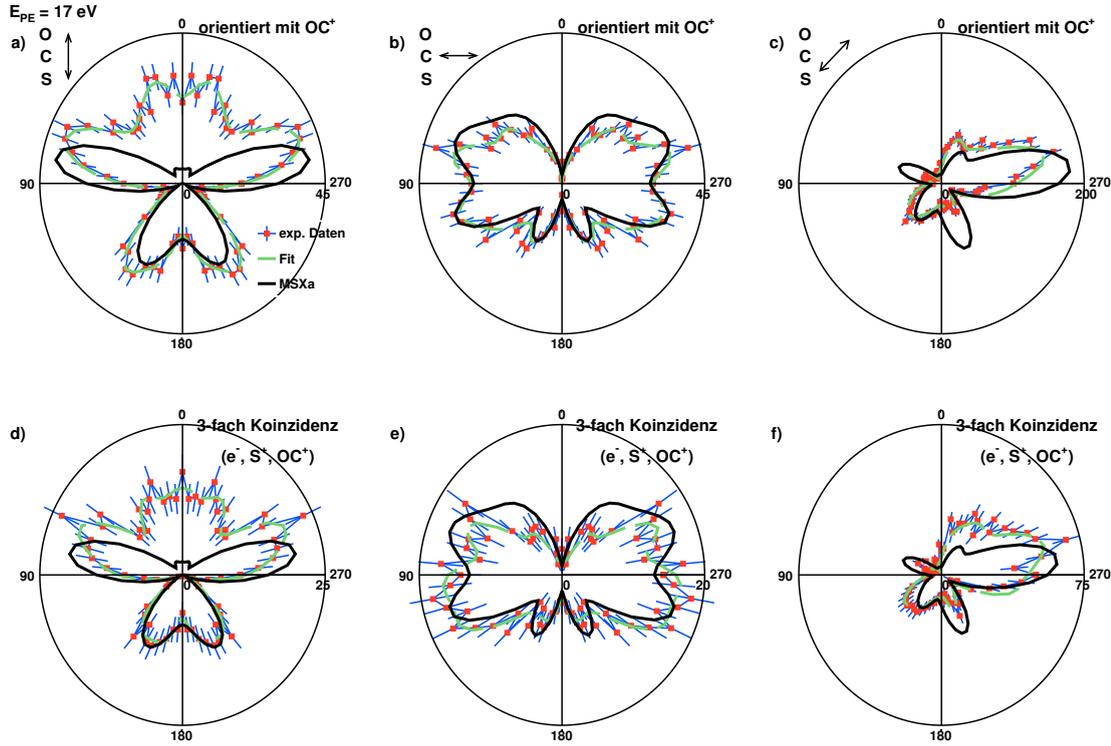


Abb. 5.26.: Vergleich der O(1s)-MFPADs für die Polarisation parallel, senkrecht und im 45° -Winkel zur Molekülachse für die Zweifach-Koinzidenz (oben) und die Dreifach-Koinzidenz (unten). Gemessen bei einer Photonenenergie $E_{Ph} = 557 \text{ eV}$.

experimentelle Ergebnis dieser Arbeit und erhärtet den Verdacht, dass die MSX α -Berechnungen in diesem Energiebereich eine leichte Energieverschiebung gegenüber den experimentellen Daten haben. Das ist auch eine mögliche Erklärung für die sehr große Diskrepanz des Asymmetrieparameters in Tab. 5.1 für $E_{PE} = 17 \text{ eV}$.

Für $E_{Ph} = 557 \text{ eV}$ ist die Statistik ausreichend, um MFPADs aus der Dreifach-Koinzidenz (OC^+ , S^+ , e^-) zu bestimmen. In Abb. 5.26 werden die drei Fälle mit der Polarisation der Photonen parallel, senkrecht und im 45° -Winkel zur Molekülachse betrachtet. Der Vergleich mit der Zweifach-Koinzidenz zeigt keine deutlichen Vorteile der Dreifach-Koinzidenz. Daher ist auf Grund der höheren Statistik die Zweifach-Koinzidenz vorzuziehen. Experiment und Theorie zeigen auch für die beiden Molekülorientierungen in Abb. 5.26 b) und Abb. 5.26 c) eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich Lage und Anzahl der Minima und Maxima. Die Intensität ist nicht im-

mer in guter Übereinstimmung. Auch dann nicht, wenn der systematische Fehler berücksichtigt wird. Dies ist in Abb. 5.26 a) für $\theta = 0^\circ$ sowie in Abb. 5.26 c) für $\theta = 65^\circ$ und $\theta = 205^\circ$ zu sehen.

Vergleich S(2p)- und O(1s)-MFPADs

In Abb. 5.27 sind die MFPADs der OCS-Moleküle für die Photonenenergien 557 eV, 592 eV und 612 eV gezeigt, also für O(1s)-Photoelektronen mit einer Energie von 17 eV, 52 eV und 72 eV. Es werden die drei Fälle mit der Polarisation der Photonen parallel, senkrecht und im 45°-Winkel zur Molekülachse unterschieden. Sowohl die Energie als auch der Winkel zwischen Molekülachse und Polarisation ändern das MFPAD deutlich. Diese Änderungen sind auch in den MSX α -Berechnungen zu beobachten. Mit Ausnahme von Abb. 5.27 d) für $\theta = 180^\circ$ stimmen für alle Energien und Orientierungen die Berechnungen wie zuvor bezüglich der Anzahl und der Lage der Minima und Maxima sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die absolute Intensität ist jedoch nicht in jedem Minimum bzw. Maximum in guter Übereinstimmung (s. Abb. 5.27 a), c) und i). Mit dem experimentellen MFPAD in Abb. 5.27 d) ist die MSX α -Berechnung für $E_{PE} = 58$ eV statt $E_{PE} = 52$ eV in besserer Übereinstimmung, wie ein Vergleich mit Abb. 5.29 a) auf Seite 100 zeigt. Es scheint als würde es hier, wie für das MFPAD in Abb. 5.27 a) mit $E_{PE} = 17$ eV, auch eine kleine Energieverschiebung zwischen Experiment und Theorie geben.

Werden die MFPADs als Interferenz von direkter und gestreuter Photoelektronenwelle interpretiert, hängen die MFPADs von der de-Broglie Wellenlänge der Photoelektronen sowie der Molekülstruktur ab. Somit geben die Veränderungen der gemessenen MFPADs mit kleiner werdender de-Broglie Wellenlänge einen Hinweis auf Veränderungen in den MFPADs für den Fall, dass die MFPADs eines Moleküls mit größer werdenden Bindungslängen mit einer festen Photoelektronenenergie untersucht werden. In diesem Sinne lässt sich aus den Messungen indirekt erschließen, dass MFPADs sensitiv auf Strukturänderungen sind. Dies wird noch deutlicher an den grau gestrichelten MSX α -Berechnungen in Abb. 5.27. Die Berechnungen gehören zu einem OCS-Molekül, in dem die Bindungslängen zwischen C- und O-Atom sowie zwischen O- und S-Atom verdoppelt wurden, was symbolisch für ein dissoziierendes Molekül steht. Die Unterschiede sind außer in Abb. 5.27 b) so deutlich und die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für das „Original“-Molekül so gut, dass dieser Strukturunterschied im Experiment im MFPAD beobachtet werden sollte (experimentelle Herausforderungen außen vorgelassen). Eine Quantifizierung wie gut die Bindungslängenänderung anhand von MFPADs aufgelöst werden kann,

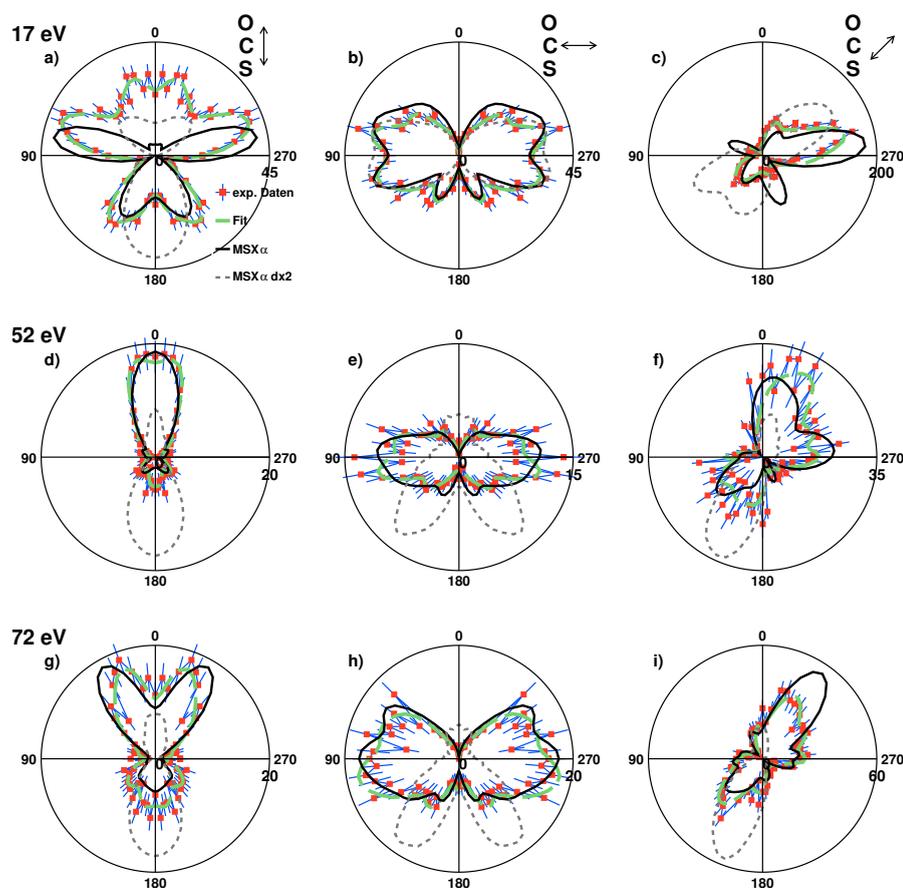


Abb. 5.27.: MFPADs für die drei gemessenen Energien über der $O(1s)$ -Kante von OCS-Molekülen. Von links nach rechts steht die Polarisation der Photonen parallel, senkrecht und im 45° -Winkel zur Molekülachse. Sowohl die Energie als auch der Winkel zwischen Polarisation und Molekülachse beeinflussen das MFPAD deutlich. Die $MSX\alpha$ -Berechnungen liefern sehr gute Ergebnisse bezüglich der Anzahl und Lage der Maxima und Minima. Die Intensität hingegen ist nicht in allen Fällen in guter Übereinstimmung. Die gestrichelte Linie zeigt mit $MSX\alpha$ berechnete MFPADs für OCS-Moleküle, in denen die Bindungslängen zwischen C- und O-Atom sowie zwischen O- und S-Atom verdoppelt wurden.

ist mit den vorhandenen Berechnungen¹⁴ nicht möglich. Außerdem besteht bei einem Vergleich von theoretischen und experimentellen MFPADs, die keine exakte Übereinstimmung aufweisen, das Problem, dass ein minimal verändertes MFPAD nicht eindeutig einer bestimmten Struktur zugeordnet werden kann. Das ermöglicht

¹⁴Es sind keine Molekülpotentiale für andere Bindungslängen im OCS-Molekül für weitere $MSX\alpha$ -Berechnungen vorhanden.

oftmals lediglich vage Aussagen über Strukturänderungen. Prinzipiell ist es mit der *trial-and-error-Methode* (s. Kapitel 3.2) schwierig, Kriterien für die Qualität der Übereinstimmung und die Eindeutigkeit festzulegen [Woo07].

Daher ist es wünschenswert, Molekülstrukturen direkt aus den MFPADs zu bestimmen. Zum Beispiel mit Fast-Fourier-Transformationen wie in Kapitel 3.2 diskutiert. Es muss außerdem bedacht werden, dass bei der zeitaufgelösten MFPAD-Messung MFPADs für diverse Atomabstände im Molekül überlagern, da die Zeitauflösung in Pump- und Probeexperimenten begrenzt ist. Das wird in Kapitel 6 deutlich.

In Abb. 5.28 sind die MFPADs für die fünf gemessenen Energien über der S(2*p*)-Kante gezeigt (198 eV, 205 eV, 215 eV, 225 eV und 238 eV). Die Unterschiede der MFPADs für verschiedene Energien sind im Vergleich zu den O(1*s*)-MFPADs deutlich geringer. Allerdings ist der betrachtete Energiebereich der Photoelektronen mit kinetischen Energien zwischen 27 eV und 67 eV etwas kleiner.

Wie bei den O(1*s*)-MFPADs stimmen auch bei den S(2*p*)-MFPADs die MSX α -Berechnungen in Abb. 5.28 bezüglich der Anzahl und der Lage der Minima und Maxima gut mit den experimentellen Daten überein. Dies gilt jedoch nicht für die absolute Intensität in jedem Minimum und Maximum (s. Abb. 5.28 a, h und n). In den Abb. 5.28 i) und m) sind für $\theta = 135^\circ$ bzw. für $\theta = 0^\circ$ Maxima in den experimentellen Daten zu beobachten, die in den Berechnungen nicht zu sehen sind. Für das MFPAD mit $E_{\text{PE}} = 67 \text{ eV}$ in Abb. 5.28 m) wird jedoch im Vergleich mit Abb. 5.29 b) deutlich, dass die Berechnung für $E_{\text{PE}} = 70 \text{ eV}$ besser zu den Daten passt. Dort ist sowohl das Maximum für $\theta = 0^\circ$ zu finden als auch das in den Daten angedeutete Minimum für $\theta = 180^\circ$. Wie bei dem O(1*s*)-MFPAD für $E_{\text{PE}} = 17 \text{ eV}$ und $E_{\text{PE}} = 52 \text{ eV}$ kann eine kleine Verschiebung in der Energie die Diskrepanzen beheben. Um zu untersuchen, ob es sich tatsächlich um eine Energieverschiebung handelt, könnten MFPADs in kleinen Energiebereichen, in denen starke Änderungen zu beobachten sind, für diverse Energien gemessen werden. Das wäre zum Beispiel für Photoelektronenenergien zwischen 5 eV und 30 eV sowie zwischen 60 eV und 85 eV interessant (s. Abb. 5.29).

In Abb. 5.29 sind MSX α -Berechnungen für OCS-MFPADs für O(1*s*)- und S(2*p*)-Photoelektronen zwischen 2 eV und 100 eV gezeigt. Für die S(2*p*)-Photoelektronen wird ersichtlich, dass sich die Anzahl und die Lage der Maxima und Minima wie im Experiment zwischen 27 eV und 67 eV nur minimal ändern. Wenige Elektronenvolt

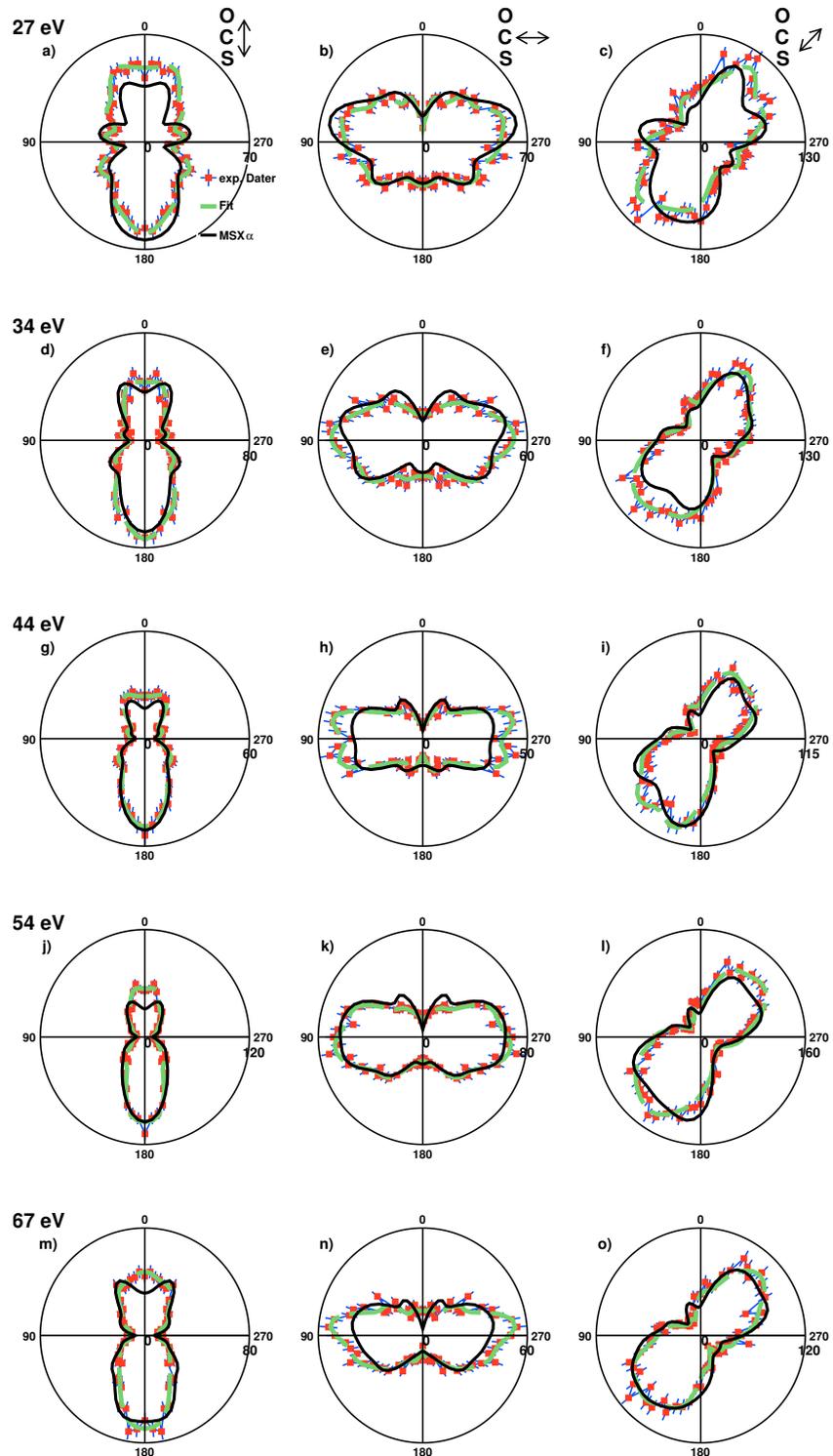


Abb. 5.28.: MFPADs von OCS für die fünf gemessenen Energien über der $S(2p)$ -Kante. Von links nach rechts liegt die Polarisation der Photonen parallel, senkrecht und im 45° -Winkel zur Molekülachse.

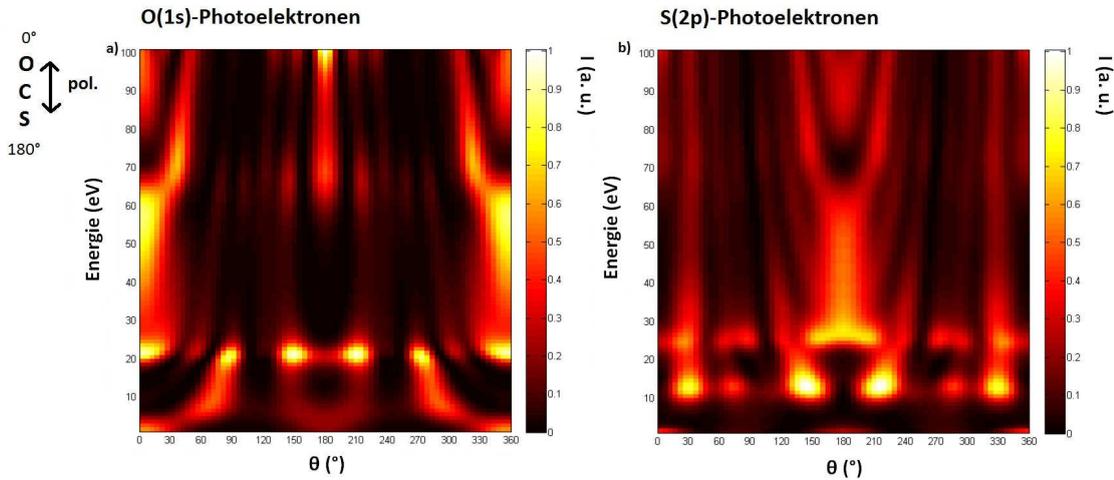


Abb. 5.29.: MSX α -Berechnungen für O(1s)- und S(2p)-MFPADs von OCS über einen Energiebereich von 1 eV bis 100 eV. Sowohl der Öffnungswinkel Φ_{Ion} als auch Θ_{el} beträgt hier $\pm 0^\circ$. Es ist zu beachten, dass die Vorwärtsrichtung in a) $\theta = 180^\circ$ und in b) $\theta = 0^\circ$ bedeutet, da die Molekülorientierung in beiden Histogrammen gleich ist, der Emittor jedoch ein anderer ist.

unter und über diesem Energiebereich sind jedoch deutliche Änderungen zu beobachten, wie für die O(1s)-MFPADs. Auffällig sind die Gemeinsamkeiten für O(1s)- und S(2p)-Photoelektronen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung. In beiden Fällen ist in Rückwärtsrichtung ein Maximum zwischen ca. 20 eV und 65 eV, ein Minimum zwischen ca. 65 eV und 80 eV und wiederum ein Maximum ab ca. 80 eV zu beobachten. Auch die „Aufspaltung“ in zwei Maxima ab ca. 65 eV in Rückwärtsrichtung ist vergleichbar. In Vorwärtsrichtung haben die MFPADs zwischen ca. 25 eV und 60 eV relativ wenig Intensität, gefolgt von einer erhöhten Intensität. Aus den experimentellen Daten lässt sich also nicht schließen, dass sich die O(1s)-MFPADs stärker mit der Energie ändern als die S(2p)-MFPADs. Die Berechnungen zeigen, dass sich auch die S(2p)-MFPADs bei den entsprechenden Energien deutlich ändern sollten.

Die Berechnungen zeigen außerdem, dass die S(2p)-MFPADs im Vergleich mit den O(1s)-MFPADs für einige Energien zwei Maxima mehr besitzen, und dass die Intensität in den S(2p)-MFPADs etwas gleichmäßiger auf alle Maxima verteilt ist. Das könnte an der Superposition von *s*- und *d*-Wellen bei den Photoelektronen der *p*-Schale liegen, wie bereits in Kapitel 3.1 vermutet. Aus den gemessenen MFPADs lässt sich keine Schlussfolgerung ziehen, ob die S(2p)-MFPADs struktureicher sind als die O(1s)-MFPADs. Das liegt daran, dass die O(1s)- und S(2p)-MFPADs mit

unterschiedlichen Energien aufgenommen wurden bzw. die Auflösung der MFPADs nicht ausreichend hoch ist.

Ein Vergleich der experimentellen Daten mit dem Single-Scattering-Model (SSM) aus Kapitel 3 erfolgt in Kapitel 5.3, zusammen mit den MFPADs des CH_3F -Moleküls. Es sei aber vorweggenommen, dass im SSM stets ein Maximum in Vorwärts-Richtung zu erwarten ist. Dies ist nicht in Übereinstimmung mit dem Minimum der $\text{MSX}\alpha$ -Theorie in Vorwärtsrichtung in Abb. 5.29 a) und b). In diesem Energiebereich ist die Mehrfachstreuung und/oder die Phasenverschiebung bei der Streuung offensichtlich nicht vernachlässigbar.

Daher werden im nächsten Unterkapitel die MFPADs von CH_3F mit deutlich höheren Photoelektronenenergien mit bis zu $E_{\text{PE}} = 283 \text{ eV}$ untersucht und anschließend alle gemessenen MFPADs mit dem Single-Scattering-Model verglichen.

Im bisherigen Kapitel wurde gezeigt, wie MFPADs aus den Daten eines Koinzidenzexperimentes unter Annahme der *axial-recoil-approximation* bestimmt werden können. Es ist gelungen $\text{O}(1s)$ - und $\text{S}(2p)$ -MFPADs des OCS -Moleküls für Photoelektronenenergien $16 \text{ eV} < E_{\text{PE}} < 72 \text{ eV}$ am DORIS-Speicherring zu messen. Bei der Bestimmung der MFPADs wurde der Einfluss diverser Parameter in der Datenanalyse auf die Auflösung der MFPADs deutlich, insbesondere der Einfluss des Grads der Molekülorientierung. Es wurde untersucht, ob die Qualität der MFPADs durch eine Detektorkalibration und durch Korrekturen der Photolinie verbessert werden kann. Dabei haben sich keine entscheidenden Verbesserungen gezeigt, aber es wurde deutlich, wie groß die Unsicherheiten in den Winkelverteilungen sind. Der Vergleich der experimentellen Daten mit $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen hat eine gute Übereinstimmung bezüglich der Lage der Minima und Maxima gezeigt. Die Intensitäten weichen jedoch teilweise voneinander ab, was unter Annahme einer Energieverschiebung von wenigen Elektronenvolt zwischen Theorie und Experiment für einige MFPADs korrigiert werden kann. Die Berücksichtigung der Molekülorientierung sowie des Öffnungswinkels der Photoelektronen in der $\text{MSX}\alpha$ -Software hat sich als sinnvoll herausgestellt. Zum einen stimmen experimentelle und theoretische MFPADs besser überein und zum anderen kann nun mit $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen abgeschätzt werden, wie gut Moleküle orientiert sein müssen, um strukturreiche MFPADs zu messen. Bei der Bestimmung der Asymmetrieparameter β ergeben die $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen im Vergleich mit den experimentellen Daten zu hohe Werte. Weiter zeigen die

MSX α -Berechnungen für einige Energiebereiche eine reichere Struktur für die S(2p)-MFPADs als für die O(1s)-MFPADs. Im Hinblick auf die Untersuchung von Strukturänderungen von Molekülen mittels MFPADs konnte mit MSX α -Berechnungen gezeigt werden, dass sich die O(1s)-MFPADs des OCS-Moleküls deutlich von den O(1s)-MFPADs eines OCS-Moleküls unterscheiden, in dem die Bindungslängen verdoppelt wurden.

5.2. Koinzidenzmessungen mit Fluormethan

An der PETRAIII Beamline P04 wurden Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimente mit Fluormethan (CH_3F) mit zirkular polarisiertem Licht ($S_3 = 1$) durchgeführt. Ziel war es, MFPADs mit möglichst hohen Photoelektronenenergien zu messen. In einer ersten Strahlzeit wurden MFPADs für drei $\text{F}(1s)$ -Photoelektronenenergien¹⁵ gemessen: 53 eV, 93 eV, 123 eV. In einer weiteren Strahlzeit konnte mit der gekürzten Driftröhre (s. Kapitel 4.3) die Energie der Photoelektronen auf 183 eV und 283 eV erhöht werden. Damit handelt es sich um die MFPADs mit den höchsten je gemessenen Energien¹⁶.

Auch in diesem Unterkapitel werden zunächst die Ionen betrachtet, um zu untersuchen, wie die Orientierung des CH_3F -Moleküls in den Daten bestimmt werden kann. Anschließend werden die gemessenen MFPADs vorgestellt und diskutiert, wie sie sich von MFPADs unterscheiden, die mit linear polarisierten Photonen erzeugt wurden.

5.2.1. Fragmentationskanäle des CH_3F -Moleküls

Die durch Photoionisation des CH_3F -Moleküls erzeugten Ionen werden beispielhaft für eine Photonenenergie von $E_{\text{Ph}} = 745$ eV untersucht. Für die höheren Photonenenergien werden keine relevanten Unterschiede für die Bestimmung der MFPADs beobachtet. Für $E_{\text{Ph}} = 745$ eV betragen die totalen Wirkungsquerschnitte der Atome für Photoionisation 0,369 Mbarn (F), 0,099 Mbarn (C) und $3,06 \cdot 10^{-5}$ Mbarn (H). Der partielle Wirkungsquerschnitt für die $\text{F}(1s)$ -Photoionisation beträgt 0,346 Mbarn, so dass im *independent atom model* in 74% der Ereignisse ein $\text{F}(1s)$ -Photoelektron erzeugt wird. [Ele18]

In Abb. 5.30 ist das Flugzeitspektrum für die Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 745$ eV gezeigt. Wie bei den Ionen des OCS -Moleküls treten auch hier die rot beschrifteten Detektorartefakte auf (vgl. Kapitel 5.1.1). Dominiert wird das Flugzeitspektrum von Wasserstoffionen, deren Peak um den Faktor $f = 5$ verkleinert dargestellt ist. Neben

¹⁵Die Bindungsenergie der $\text{F}(1s)$ -Photoelektronen im CH_3F -Molekül beträgt: $E_{\text{B}}^{\text{F}(1s)} = 692,4$ eV [Tho70]

¹⁶Dem Autor sind keine MFPAD-Messungen, die mit Ein-Photon-Ionisation durchgeführt wurden, für Photoelektronenenergien $E_{\text{PE}} > 150$ eV bekannt [Ada12].

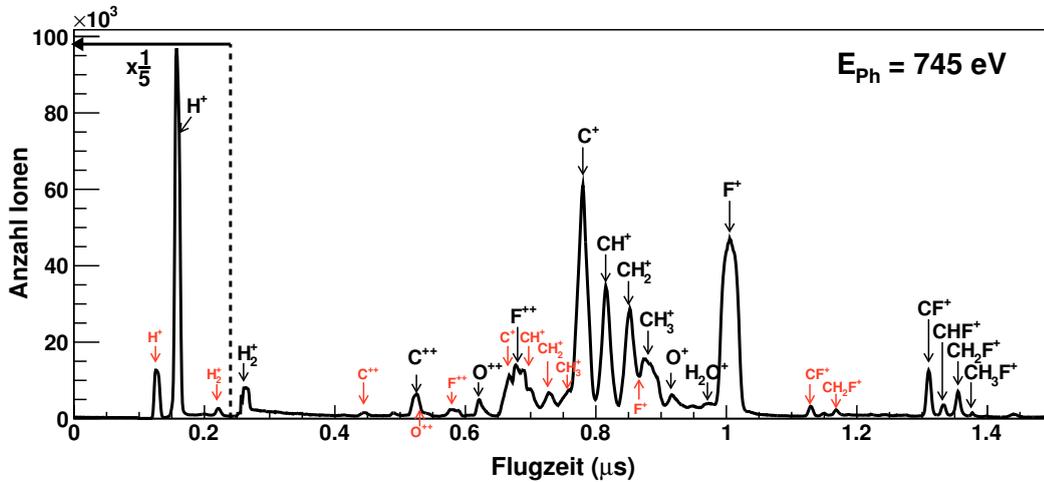


Abb. 5.30.: Das Flugzeitspektrum für CH_3F gemessen bei einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 745 \text{ eV}$ am PETRA III-Speicherring. Die Ereignisse für die Flugzeit $t_{\text{ToF}} < 250 \text{ ns}$ sind um den Faktor $f = 5$ verkleinert dargestellt. Dass der Artefakt-Peak des H_2^+ dann größer als der H_2^+ -Peak ist, ist auf ein Überschwingsignal von den H^+ -Ionen zurückzuführen.

den Ionen aus den CH_3F -Molekülen sind einige wenige Ionen aus Wassermolekülen zu sehen. Die Häufigkeiten der Ionen anderer Restgase sind vernachlässigbar klein¹⁷. Die Molekülorientierung der CH_3F -Moleküle wird idealerweise mit der $(\text{CH}_3^+, \text{F}^+)$ -Koinzidenz bestimmt. Jedoch ist dafür die Statistik in den resultierenden MFPADs zu klein. Daher wäre es wünschenswert, die CH_3^+ -Ionen zum Orientieren der Moleküle zu verwenden, da sie aus Zwei-Körper-Zerfällen stammen. Das ist wiederum nicht möglich, da der Artefakt-Peak des F^+ -Ions eine vergleichbare Flugzeit hat wie die CH_3^+ -Ionen. Während der Datenanalyse hat sich gezeigt, dass die höchste Auflösung der MFPADs erreicht wird, wenn in diesen Daten das F^+ -Ion zur Bestimmung der Molekülorientierung verwendet wird. Es stammt zwar teilweise aus Zerfällen mit mehr als zwei Zerfallsfragmenten (s. PiPiCo-Spektrum in Abb. 5.31), aber da es das schwerste Ion ist und die größte Distanz zu den Wasserstoffionen hat, ist es besser als die C^+ -, CH^+ und die CH_2^+ -Ionen geeignet, um die Molekülorientierung zu bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass Moleküle, die in F^+ -

¹⁷Es sei noch auf den H_2^+ -Peak im Flugzeitspektrum verwiesen. Im PiPiCo wird nämlich deutlich, dass die H_2^+ -Ionen koinzident zu Fragmenten aus dem CH_3F -Molekül gemessen wurden, am häufigsten mit CH^+ . Das zwei Atome eine Bindung eingehen, die im Molekül keine Bindung hatten, ist Gegenstand aktueller Forschung, wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

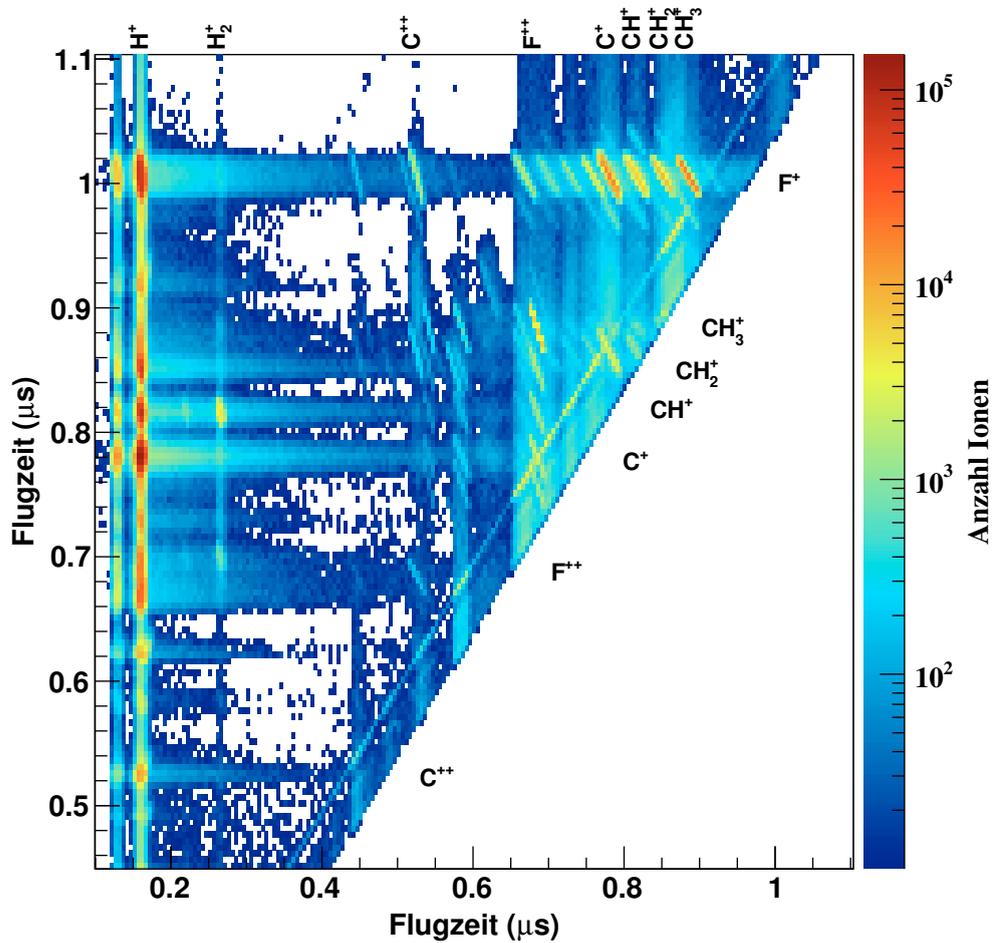


Abb. 5.31.: Das PiPiCo-Spektrum für CH₃F-Moleküle, gemessen bei einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 745$ eV.

und H⁺-Ionen zerfallen sind, eher entlang der F-H-Achse als entlang der gewünschten F-C-Achse orientiert sein könnten.

Zur Orientierung der Moleküle wird wie beim OCS ein Öffnungswinkel $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$ in beiden Ebenen für die F⁺-Ionen gewählt. Der akzeptierte Radius r ist auf den Bereich zwischen 5 mm und 12 mm begrenzt. In Abb. 5.32 a) sind die F⁺-Ionen aus diesem Volumen V_{Ion} sowie alle dazu koinzident gemessenen Ionen gezeigt. Die Datenanalyse hat gezeigt, dass sich gegenüberliegend der F⁺-Ionen die schwereren Zerfallspartner (CH₃⁺, CH₂⁺, CH⁺ und C⁺) befinden, siehe die Region der roten Datenpunkte in Abb. 5.32 a). Die H⁺-Ionen hingegen sind über einen größeren Bereich

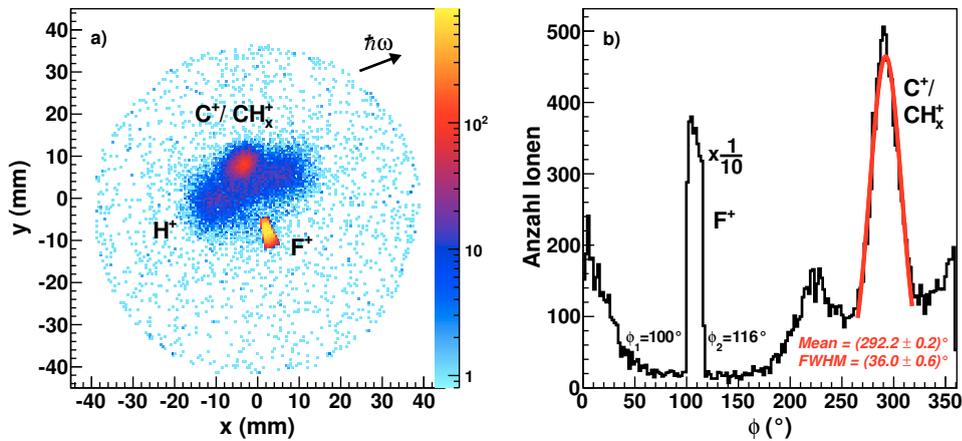


Abb. 5.32.: a) F^+ -Ionen, die in ein definiertes Volumen geflogen sind (s. Text), und alle dazu koinzident gemessenen Ionen ($E_{\text{PH}} = 745 \text{ eV}$). Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Ionen. b) Die Winkelverteilung der Ionen aus a), wobei der Peak der F^+ -Ionen zur besseren Übersicht um den Faktor 10 verkleinert ist. Gegenüber den F^+ -Ionen liegen die Zerfallspartner C^+ bzw. CH_x^+ . Die H^+ -Ionen liegen über einen größeren Bereich verteilt, und zwar nicht symmetrisch um den Mittelpunkt. Das erklärt auch die zwei Peaks $\pm 70^\circ$ um das Maximum bei $\phi = 292^\circ$ in b). In Abb. a) ist zu erkennen, dass die H^+ -Verteilung keine örtlichen Maxima aufweist.

verteilt, siehe den dunkelblauen/lila Bereich. Für sie wurde keine Häufung 180° gegenüber der F^+ -Ionen beobachtet. Das bedeutet, dass bei dem gewählten V_{Ion} kein signifikanter Anteil der F^+ -Ionen entlang der F-H-Achse geflogen ist. Wie gut F^+ -Ionen zur Bestimmung der Molekülorientierung geeignet sind, wird letztendlich anhand der Auflösung der resultierenden MFPADs zu beurteilen sein.

Die Statistik in diesem Experiment reicht nicht aus, um das CH_3F -Molekül in der Datenauswertung in drei Dimensionen auszurichten. Unter der Annahme, dass die Orientierung der C-F-Achse ausreichend gut bestimmbar ist, werden im Folgenden also MFPADs von Molekülen mit orientierter C-F-Achse und gemittelter Position der H-Atome betrachtet.

5.2.2. Photoelektronen-Winkelverteilung von CH_3F

Zunächst stellt sich die Frage, welchen Einfluss die zirkulare Polarisation auf die MFPADs hat. In [Sch90] wurde gezeigt, dass ein zirkularer Dichroismus in dem

MFPAD eines linearen Moleküls zu beobachten ist, wenn die drei Vektoren Photonenmomentum, Photoelektronenmomentum sowie die Molekülachse nicht in einer Ebene liegen. Sind sie koplanar, ist kein zirkularer Dichroismus zu beobachten. In dem experimentellen Aufbau dieser Arbeit ist also kein zirkularer Dichroismus im MFPAD zu beobachten, wenn ein lineares Molekül untersucht wird, dessen Öffnungswinkel aus der Ebene parallel zum Detektor $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 0^\circ$ beträgt und wenn für das MFPAD nur Photoelektronen mit $\Theta_{\text{el}} = \pm 0^\circ$ berücksichtigt werden. Der Grund ist, dass die gemessenen zweidimensionalen MFPADs wie die Moleküle in der yz -Ebene liegen und die Photonen entlang der y -Achse fliegen (vgl. Abb. 4.1).

Wie es sich mit den MFPADs für das nicht-lineare Molekül CH_3F verhält, wurde mit der $\text{MSX}\alpha$ -Theorie in Abb. 5.33 untersucht. Dort sind die berechneten MFPADs für linear und zirkular polarisierte Photonen mit $E_{\text{PE}} = 10 \text{ eV}$ zu sehen¹⁸. In Abb. 5.33 a) ist das dreidimensionale MFPAD für linear polarisierte Photonen gezeigt. Auf Grund der Ausrichtung der Wasserstoffatome ist im MFPAD eine Dreifach-Struktur zu beobachten. Da die Orientierung der Wasserstoffatome im Experiment nicht bestimmt werden kann, wurde in Abb. 5.33 b) über die Position der Wasserstoffatome gemittelt, indem um die C-F-Achse gedreht wurde und die MFPADs dann in 10° -Schritten berechnet, addiert und normiert wurden. Das MFPAD des Moleküls weist dann eine Zylindersymmetrie um die z -Achse auf, wie zuvor das lineare OCS-Molekül. Das zweidimensionale MFPAD in der yz -Ebene ist in Abb. 5.33 c) zu sehen.

In Abb. 5.33 d) ist das dreidimensionale MFPAD von CH_3F für zirkular polarisierte Photonen gezeigt, wobei hier bereits über die Position der Wasserstoffatome gemittelt wurde. Die Photonen fliegen entlang der y -Achse und die Polarisation ist gegeben durch $e_z + i \cdot e_x$. Das MFPAD für CH_3F verhält sich dabei wie ein lineares Molekül: Während in der Ebene der Polarisationsvektoren ein zirkularer Dichroismus im MFPAD zu beobachten ist (vgl. Abb. 5.33 e), ist das MFPAD in der yz -Ebene, in der die MFPADs dieser Arbeit gemessen wurden, symmetrisch um die C-F-Achse (vgl. Abb. 5.33 f). Das gilt auch, wenn ein Öffnungswinkel für die Photoelektronen $\Theta_{\text{el}} > 0^\circ$ berücksichtigt wird. Ob ein zirkularer Dichroismus beobachtet wird, wenn

¹⁸Die Berechnungen wurden mit einer Photoelektronenenergie $E_{\text{PE}} = 10 \text{ eV}$ durchgeführt, da für diese Energie die Unterschiede im 3D-Plot gut sichtbar sind. Die im Folgenden festgestellten Eigenschaften sind jedoch auch bei den übrigen im Experiment gemessenen Energien zu beobachten.

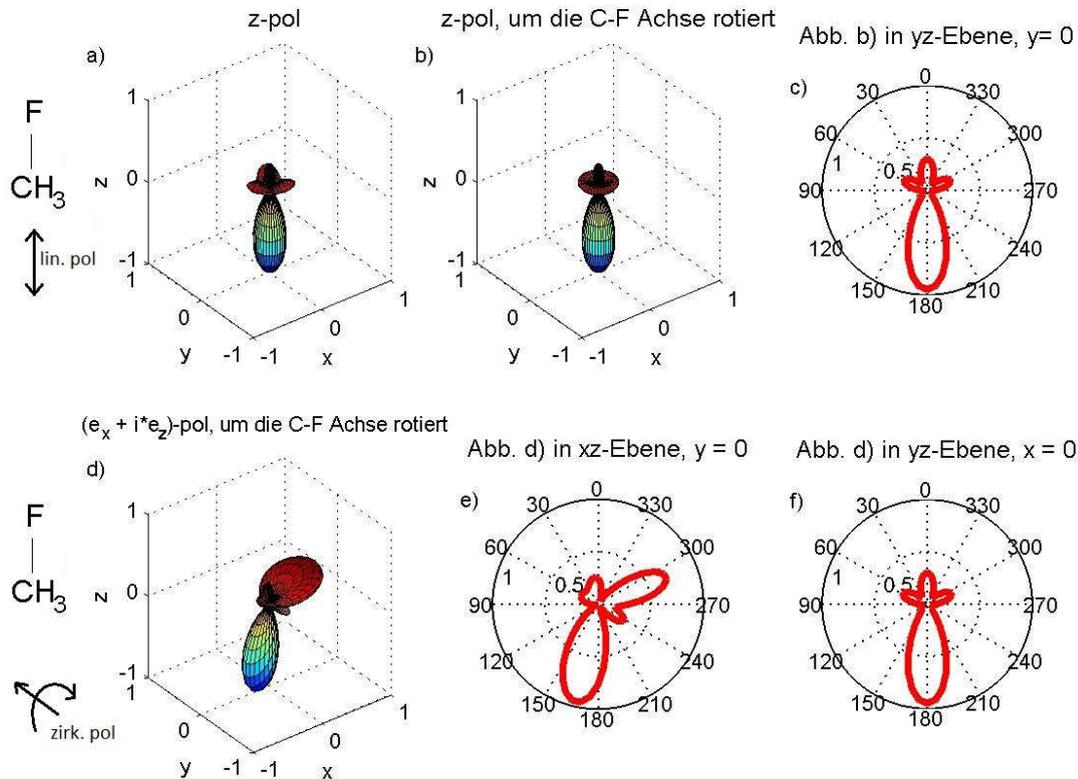


Abb. 5.33.: MSX α -Berechnungen für F(1s)-MFPADs von CH₃F für linear (oben) und zirkular polarisierte Photonen (unten) mit $E_{PE} = 10$ eV. Die Moleküle in der Berechnung sind perfekt orientiert ($\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$). Die zirkular polarisierten Photonen breiten sich entlang der y-Achse aus und die Polarisation liegt in der xz-Ebene ($e_z + i \cdot e_x$). In a) ist das MFPAD auf Grund der Wasserstoffatome nicht symmetrisch um die C-F-Achse. In b) wurde das Molekül um die C-F-Achse gedreht, so dass das MFPAD über alle Orientierungen der Wasserstoffatome gemittelt und dementsprechend symmetrisch um die C-F-Achse ist. c) zeigt das zu b) gehörige zweidimensionale MFPAD in der yz-Ebene, wie es im Experiment gemessen werden konnte. In d) wurde das MFPAD ebenfalls für eine gemittelte Orientierung der Wasserstoffatome bestimmt, jedoch für zirkular polarisierte Photonen. Die zirkulare Polarisation bricht die Symmetrie des MFPADs um die C-F-Achse. In der yz-Ebene ist das MFPAD jedoch weiterhin symmetrisch um die C-F Achse und entspricht dem MFPAD für linear polarisierte Photonen in c) (bei entsprechender Skalierung der Intensität).

die Moleküle nicht perfekt orientiert sind, kann die MSX α -Software nicht berechnen¹⁹.

¹⁹Die MSX α -Software kann für zirkular polarisierte Photonen die experimentelle Orientierung der Moleküle nicht berücksichtigen. Daher werden stets Berechnungen mit $\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$ gezeigt.

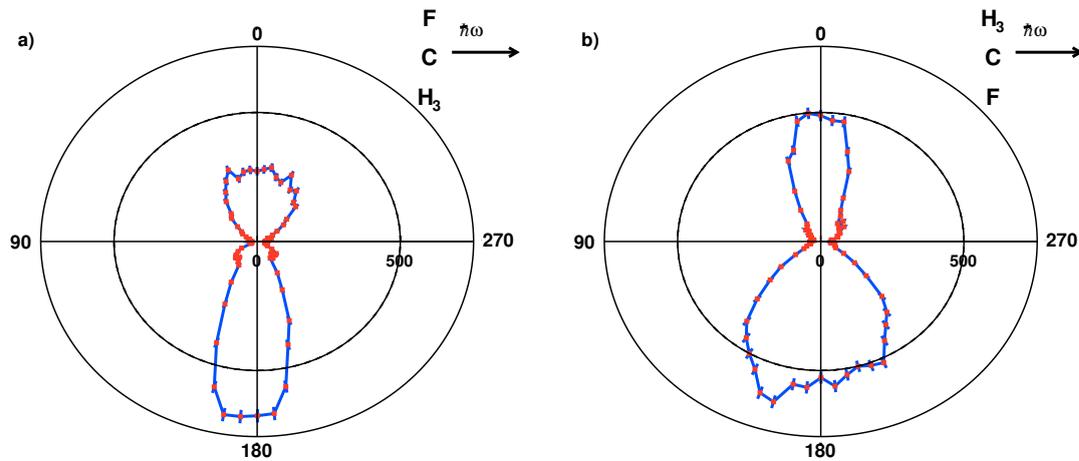


Abb. 5.34.: Experimentelle Daten für die F($1s$)-MFPADs für CH_3F für eine Photoelektronenenergie $E_{\text{PE}} = 53 \text{ eV}$. Das Fluoratom zeigt in a) nach oben und in b) nach unten. Die Photonen ausbreitung steht in beiden Fällen senkrecht zur C-F-Achse. Während in a) das Verhältnis der Intensität Richtung F-Atom ($\theta = 0^\circ$) und CH_3 -Atomen ($\theta = 180^\circ$) ca. eins zu drei beträgt, ist es in b) ca. eins zu eins. Dieser Unterschied ist auf Detektorinhomogenitäten zurückzuführen, da auch für die Photoelektronen-Winkelverteilung von Argon eine entsprechende „oben-unten“-Asymmetrie beobachtet wurde. Gleiches gilt für die „links-rechts“-Asymmetrie im unteren Detektorbereich. Ein deutlicher Hinweis, dass die Symmetrie um die C-F-Achse durch die zirkuläre Polarisation gebrochen ist, ist nicht festzustellen.

Da es jedoch laut $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen keinen zirkulären Dichroismus in der yz -Ebene für perfekt orientierte CH_3F -Moleküle gibt, und der Öffnungswinkel der Ionen $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$ in der Datenauswertung klein ist, liegt die Vermutung nahe, dass in den experimentellen Daten, wenn überhaupt, nur eine kleine Symmetriebrechung um die C-F-Achse zu beobachten ist.

Das wurde überprüft und in den experimentellen Daten ist im Rahmen der Detektoraufösung kein deutlicher Hinweis auf einen zirkulären Dichroismus zu beobachten, weder wenn die Photonen entlang der Molekülachse fliegen noch wenn sie sich senkrecht oder im 45° -Winkel zu ihr ausbreiten. Dies ist beispielhaft in Abb. 5.34 für den Fall gezeigt, dass die Photonenrichtung senkrecht zur C-F-Achse steht. Die Unterschiede in den zwei MFPADs sind auf Detektorinhomogenitäten zurückzuführen, da in der selben Strahlzeit auch für Argonatome beobachtet wurde, dass in der unteren Detektorhälfte entsprechend mehr Elektronen nachgewiesen wurden als in

der oberen, insbesondere zwischen 120° und 180° . Dieses Detektorverhalten wurde bereits in der DORIS-Strahlzeit beobachtet (vgl. Kapitel 5.1.3). In der Datenauswertung für das OCS-Molekül wurden diese Detektorinhomogenitäten durch Drehen und Addieren der MFPADs für entgegengesetzte Molekülorientierungen sowie durch Mitteln der MFPADs um die Molekülachse verringert (vgl. Kapitel 5.1.3). Daher wird im Folgenden für die CH_3F -MFPADs angenommen, dass der kleine Öffnungswinkel bei der Orientierung der Moleküle ($\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$) einen sehr kleinen Einfluss auf den zirkularen Dichroismus im MFPAD hat. Da dieser in den experimentellen Daten nicht aufgelöst werden kann, die Detektorinhomogenitäten die MFPADs jedoch stark beeinflussen, werden die MFPADs wie beim OCS entsprechend der Molekülorientierung gedreht, addiert und anschließend um die C-F-Achse gemittelt.

Bevor die weiteren gemessenen MFPADs vorgestellt werden, wird eine weitere Besonderheit der zirkularen Polarisation untersucht. In den $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen in Abb. 5.33 c) und f) ist zu beobachten, dass die MFPADs in der yz -Ebene für linear und zirkular polarisierte Photonen exakt die gleiche Form haben. Die lineare Polarisation ist in Abb. 5.33 c) entlang der C-F-Achse ausgerichtet und die zirkular polarisierten Photonen breiten sich in Abb. 5.33 f) senkrecht zur C-F-Achse aus. Dies kann wie folgt erklärt werden: Das MFPAD für zirkular polarisierte Photonen ist die kohärente Summe der MFPADs für lineare Polarisation mit dem Polarisationsvektor parallel und senkrecht zur C-F-Achse des Moleküls (hier entlang der z - und x -Achse). Im Fall der parallelen Ausrichtung (e_z) besitzt das MFPAD eine Zylindersymmetrie um die z -Achse. Für den Fall der senkrechten Orientierung (e_x) beträgt die Intensität des MFPAD in der yz -Ebene null (für $x = 0$), so dass bei (kohärenter) Addition der zwei MFPADs als Resultat das MFPAD der parallelen Ausrichtung bleibt.

In Abb. 5.35 werden mit $\text{MSX}\alpha$ berechnete MFPADs für linear und zirkular polarisierte Photonen für drei verschiedene Molekülorientierungen mit $E_{\text{PE}} = 53 \text{ eV}$ verglichen ($\Phi_{\text{Ion}} = \pm 0^\circ$, $\Theta_{\text{el}} = \pm 0^\circ$). Es zeigt sich, dass im Rahmen der $\text{MSX}\alpha$ -Theorie die MFPADs die identische Form haben, wenn die lineare Polarisation parallel zur Molekülachse steht und die zirkular polarisierten Photonen sich senkrecht zur Molekülachse ausbreiten (Abb. 5.35 a) bzw. wenn die lineare Polarisation senkrecht zur Molekülachse steht und die zirkular polarisierten Photonen sich entlang

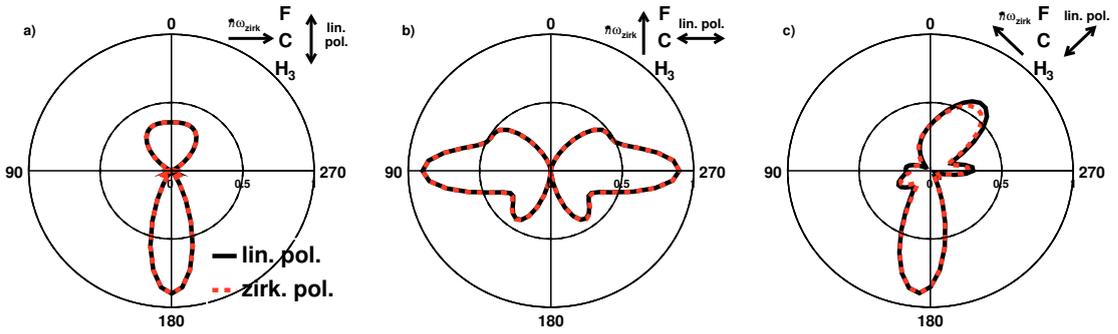


Abb. 5.35.: MSX α -Berechnungen für F(1s)-MFPADs ($E_{\text{Ph}} = 53 \text{ eV}$) für lineare und zirkulare Polarisation. In a) und b) ist die Form der MFPADs identisch. In c) sind kleine Unterschiede für zirkular und linear polarisierte Photonen zu beobachten, die im Experiment jedoch nicht aufgelöst werden können. Die MFPADs für zirkular polarisierte Photonen wurden für den Vergleich in a) und b) mit dem Faktor $f \approx 2$ skaliert (s. Text). Die Öffnungswinkel für Ionen und Photoelektronen betragen $\pm 0^\circ$.

der Molekülachse ausbreiten (Abb. 5.35 b). Im Fall, dass die lineare Polarisation im 45° -Winkel zur C-F-Achse steht und die zirkular polarisierten Photonen im 45° -Winkel zur C-F-Achse fliegen, gibt es minimale Unterschiede in den MFPADs, die jedoch im Experiment nicht aufgelöst werden können. Es sei angemerkt, dass die Intensität der MFPADs in Abb. 5.35 a) und b) in der yz-Ebene für zirkular und linear polarisierte Photonen nicht identisch ist, da bei zirkularer Polarisation mehr Intensität außerhalb der yz-Ebene beobachtet wird (vgl. Abb. 5.33). Die MFPADs für zirkulare Polarisation in Abb. 5.35 a) und b) wurden für den Vergleich daher mit einem Faktor $f \approx 2$ skaliert.

Unter der Voraussetzung, dass die Resultate der MSX α -Berechnung die Realität abbilden, ist ein Vergleich von in dieser Arbeit gemessenen MFPADs ($E_{\text{PE}} = 53 \text{ eV}$) mit MFPADs aus [Ste14a] möglich. Dort wurden F(1s)-MFPADs von CH₃F-Molekülen mit linear polarisierten Photonen für Photoelektronen mit $E_{\text{PE}} = 50 \text{ eV}$ gemessen. Die MFPADs sind in Abb. 5.36 gezeigt. Die Öffnungswinkel zur Orientierung der Moleküle in [Ste14a] betragen $\pm 10^\circ$ in der Detektorebene und $\pm 20^\circ$ entlang der Spektrometerrachse. Sie sind damit größer als die Öffnungswinkel in dieser Arbeit ($\pm 8^\circ$ in beiden Ebenen). In [Ste14a] wurden die MFPADs aus der Dreifach-Koinzidenz (CH₃⁺, F⁺, e⁻) und in dieser Arbeit aus der Zweifach-Koinzidenz (F⁺, e⁻) bestimmt. Der berücksichtigte Öffnungswinkel der Photoelektronen beträgt in

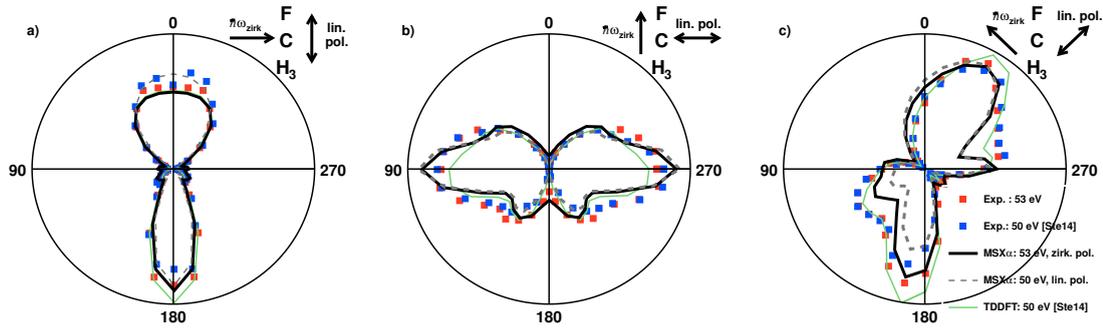


Abb. 5.36.: Vergleich der gemessenen MFPADs dieser Arbeit mit $MSX\alpha$ -Berechnungen, sowie mit experimentellen und theoretischen (DFT) Ergebnissen aus [Ste14a]. Das Binning in den Polarplot beträgt wie in [Ste14a] 10° , statt wie sonst in dieser Arbeit 5° . Ein Vergleich von MFPADS, die mit zirkular (diese Arbeit) bzw. linear [Ste14a] polarisierten Photonen erzeugt wurden, ist unter gewissen Annahmen möglich (s. Text). Der Öffnungswinkel der Elektronen $\Theta_{e1} = \pm 30^\circ$ ist sowohl in den $MSX\alpha$ - als auch in den DFT-Berechnungen berücksichtigt. Letztere berücksichtigen außerdem den Öffnungswinkel der Ionen. Oben rechts ist jeweils die Orientierung des Moleküls gezeigt. Der Pfeil für die Ausbreitungsrichtung der zirkular polarisierten Photonen gibt nur den Winkel zwischen Photonen und C-F-Achse wieder, nicht jedoch die Ausbreitungsrichtung selber. Diese ist auf Grund der Addition und Mittelung der MFPADs und der damit einhergehenden Drehung der MFPADs für verschiedene Molekülorientierungen nicht eindeutig.

beiden Messungen $\Theta_{e1} = \pm 30^\circ$. Dieser Öffnungswinkel ist laut $MSX\alpha$ -Berechnungen für einen kleinen Unterschied in den MFPADs von linear und zirkular polarisierten Photonen verantwortlich, was bei Betrachtung der dreidimensionalen MFPADs in Abb. 5.33 verständlich wird. Die $MSX\alpha$ -Berechnungen in Abb. 5.36 zeigen, dass dadurch, sowie durch den Energieunterschied der Photoelektronen von $\Delta E = 3 \text{ eV}$, die Intensitätsverteilung im MFPAD leicht verändert wird, die Struktur jedoch vergleichbar bleibt.

Wie von der $MSX\alpha$ -Theorie vorhergesagt, zeigen die Daten dieser Arbeit und die Daten aus [Ste14a] für alle drei Molekülorientierungen eine sehr gute Übereinstimmung. Abb. 5.36 a) zeigt, dass die $MSX\alpha$ -Berechnung für $E_{PE} = 53 \text{ eV}$ für zirkular polarisierte Photonen sehr gut mit dem experimentellen MFPAD dieser Arbeit übereinstimmt und dass die $MSX\alpha$ -Berechnung für $E_{PE} = 50 \text{ eV}$ für linear polarisierte Photonen in sehr guter Übereinstimmung mit dem MFPAD aus [Ste14a] ist. Auch in Abb. 5.36 b) zeigen die $MSX\alpha$ -Resultate und die experimentellen Daten ein

E_{Photon} (eV)	$E_{\text{Photoelektron}}$ (eV)	β_{zirk} (Experiment)	β_{lin}
745	53	$-0,78 \pm 0,08$	$1,56 \pm 0,16$
785	93	$-0,83 \pm 0,09$	$1,66 \pm 0,18$
875	183	$-0,74 \pm 0,06$	$1,48 \pm 0,12$
975	283	$-0,72 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,12$

Tab. 5.3.: Asymmetrieparameter β für F(1s)-Photoelektronen aus dem CH_3F -Molekül. β_{lin} wurde mit Formel 2.8 aus den experimentellen Werten β_{zirk} berechnet.

stimmiges Bild. Lediglich in Abb. 5.36 c) ist für den Fall der linearen Polarisation für $90^\circ < \theta < 180^\circ$ deutlich weniger Intensität in den Berechnungen als in den Daten zu beobachten, wobei die Lage der Minima und Maxima gut zueinander passen. Außerdem ist in Abb. 5.36 c) die Struktur der Berechnungen deutlich feiner als die der experimentellen Daten. Dies liegt vermutlich daran, dass die MSX α -Berechnung zwar die Rotation um die C-F-Achse berücksichtigen kann, jedoch nicht den Grad der experimentellen Orientierung der Moleküle. Da die MSX α -Berechnungen für OCS gezeigt haben, dass die Berücksichtigung der experimentellen Orientierung zwar Einfluss auf die Auflösung der Minima und Maxima im MFPAD hat, jedoch nicht das Verhältnis der Intensitäten deutlich ändert, kann in Abb. 5.36 a) und b) von einer sehr guten und in Abb. 5.36 c) von einer guten Übereinstimmung zwischen Experiment und MSX α -Theorie gesprochen werden.

Die DFT-Rechnungen²⁰ aus [Ste14a] stimmen ebenfalls sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Sie berücksichtigen neben dem Öffnungswinkel der Photoelektronen auch die experimentelle Orientierung der Moleküle, so dass sie etwas weniger feine Strukturen zeigen, was insbesondere in Abb. 5.36 c) deutlich wird. Insgesamt ergeben die Daten dieser Arbeit, die MSX α -Berechnungen, die Daten aus [Ste14a] und die DFT-Rechnungen aus [Ste14a] ein konsistentes Bild.

In [Ste14a] wurde außerdem der Asymmetrieparameter β gemessen und berechnet. Die β_{zirk} -Werte für zirkulare Polarisation dieser Arbeit können durch Umrechnung mit Gleichung 2.8 mit den Daten aus [Ste14a] verglichen werden. In Tab. 5.3 sind die in dieser Arbeit bestimmten Asymmetrieparameter β für das CH_3F -Molekül aufgelistet²¹. Der Fehler wurde wie beim OCS-Molekül durch zwei separate Fits an die zwei

²⁰Non-Iterative Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) B-spline LCAO method

²¹Für die Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 815$ eV wird kein Asymmetrieparameter angegeben, da Teile der Photolinie außerhalb des Detektors liegen. Ein Fit an das größere Maximum der Winkelverteilung mit $\theta \pm 90^\circ$ ist jedoch möglich und ergibt $\beta_{\text{zirk}} = -0,84 \pm 0,03$ ($\beta_{\text{lin}} = 1,68 \pm 0,06$).

verschieden großen Maxima bestimmt. Für Photoelektronen mit $E_{PE} = 50 \text{ eV}$ beträgt der experimentelle Wert des Asymmetrieparameters in [Ste14] $\beta = 1,75 \pm 0,06$. Der theoretische Wert wird mit $\beta^{50eV} = 1,75$ bzw. mit $\beta^{53eV} = 1,76$ angegeben. Unter Vernachlässigung des Energieunterschieds der Photoelektronen in den zwei Experimenten, stimmen die beiden experimentell ermittelten Asymmetrieparameter im Rahmen der Fehler überein. Der theoretische Wert aus [Ste14a] ist 2% größer als der Wert für den oberen Fehler in dieser Arbeit.

Zur Auswertung muss angemerkt werden, dass die Bestimmung der Asymmetrieparameter und der MFPADs für die F(1s)-Photoelektronenenergien 53 eV, 93 eV und 123 eV analog zur OCS-Auswertung durchgeführt wurde. Bei den zwei höheren Photoelektronenenergien war dies nicht direkt möglich, da es Verzerrungen im Bild des Elektronendetektors gibt (s. Abb. 5.37). Eine mögliche Ursache für die Verzerrung könnte das Kürzen der Driftröhre und der damit verbundene Umbau des Spektrometers sein. Ein anderer Grund für die Verzerrungen könnte sein, dass die Elektronen mit einer *hex-delay-line* Anode detektiert wurden, bei der nur zwei der drei Layer funktionierten. Möglicherweise haben Moleküle und Photonen auch nicht im Zentrum des VMI-Spektrometers gewechselwirkt.

Im r - θ -Histogramm in Abb. 5.37 b) wird deutlich, dass die Photolinie keinen konstanten Abstand zur Detektormitte hat. Um die Daten dennoch auswerten zu können, wurde versucht die Daten mit einer manuell festgelegten Photolinie zu korrigieren. Diese ist mit den schwarzen Rechtecken markiert.

Außerdem liegen sich in der Winkelverteilung sowohl für zufällig verteilte als auch für orientierte Moleküle die zwei Hauptmaxima in der Photolinie nicht gegenüber. Da dies auch in der Photoelektronen-Winkelverteilung für Argonatome beobachtet wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich um ein Detektorartefakt handelt. Es wurde versucht dieses Artefakt zu korrigieren, indem die schwarzen Rechtecke in Abb. 5.37 b) mit verschiedenen Breiten gewählt wurden. Dabei müssen die zwei Photonenenergien unterschieden werden, da die Verzerrung der zwei Maxima für $E_{Ph} = 975 \text{ eV}$ stärker ist. Insgesamt gibt es 72 Rechtecke, so dass es wie bei den Winkelverteilungen zuvor ein *effektives* 5°-Binning gibt. Dabei ist das Rechteck um 180° das schmalste, ($\Delta\theta = 4,2^\circ$ für $E_{Ph} = 875 \text{ eV}$, $\Delta\theta = 3,3^\circ$ für $E_{Ph} = 975 \text{ eV}$). Die Breite nimmt exponentiell zu und die Rechtecke beginnend bei 0° bzw. endend bei 360° haben die gleiche Breite von $\Delta\theta = 5,8^\circ$ ($E_{Ph} = 875 \text{ eV}$) bzw. $\Delta\theta = 6,7^\circ$

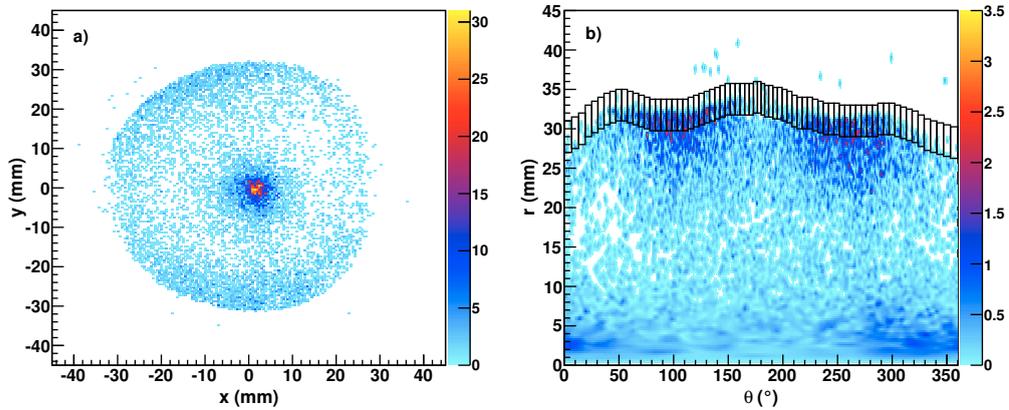


Abb. 5.37.: a) Bei den hohen Photonenenergien $E_{\text{Ph}} = 875 \text{ eV}$ sowie den hier gezeigten $E_{\text{Ph}} = 975 \text{ eV}$ ist das Detektorbild der Elektronen verzerrt. Die Photolinie hat keinen konstanten Abstand zum Mittelpunkt und auch die beiden Hauptmaxima liegen sich nicht gegenüber. Zur Korrektur wurde die Photolinie für jeden Winkelbereich mit den kleinen schwarzen Rechtecken in b) definiert (s. Text). Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen.

($E_{\text{Ph}} = 975 \text{ eV}$). Die Breiten wurden empirisch bestimmt, so dass die Hauptmaxima sich gegenüberliegen.

In Abb. 5.38 sind die F(1s)-MFPADs des CH_3F -Moleküls für alle fünf gemessenen Energien gezeigt²². Es ist die deutlich höhere Statistik im Vergleich mit den OCS-Messungen zu beachten, insbesondere für $E_{\text{PE}} = 53 \text{ eV}$. Wie beim OCS ist die Struktur der MFPADs sowohl von der Energie der Photoelektronen als auch der Molekülausrichtung abhängig. Da MFPADs gedreht, addiert und gemittelt wurden, zeigt der Pfeil der Photonenrichtung in der Abbildung nicht die Richtung der Photonen an, sondern lediglich in welchem Winkel die Photonen auf das Molekül getroffen sind.

Die MSX α -Berechnungen berücksichtigen den Öffnungswinkel der Elektronen, für den je nach Photoelektronenenergie gilt $\Theta_{\text{el}} = \pm 25^\circ$ bzw. $\Theta_{\text{el}} = \pm 30^\circ$. Sie sind mit den experimentellen Daten der drei niedrigeren Energien in guter Übereinstimmung. Dies gilt insbesondere unter der Berücksichtigung, dass der Öffnungswinkel der Ionen $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$ in den Rechnungen nicht berücksichtigt werden konnte. Im Gegensatz

²²Für $E_{\text{PE}} = 123 \text{ eV}$ liegt die Photolinie teilweise außerhalb des Elektronendetektors. Daher sind die MFPADs aus halben Detektorbildern für verschiedene Molekülorientierungen zusammengesetzt.

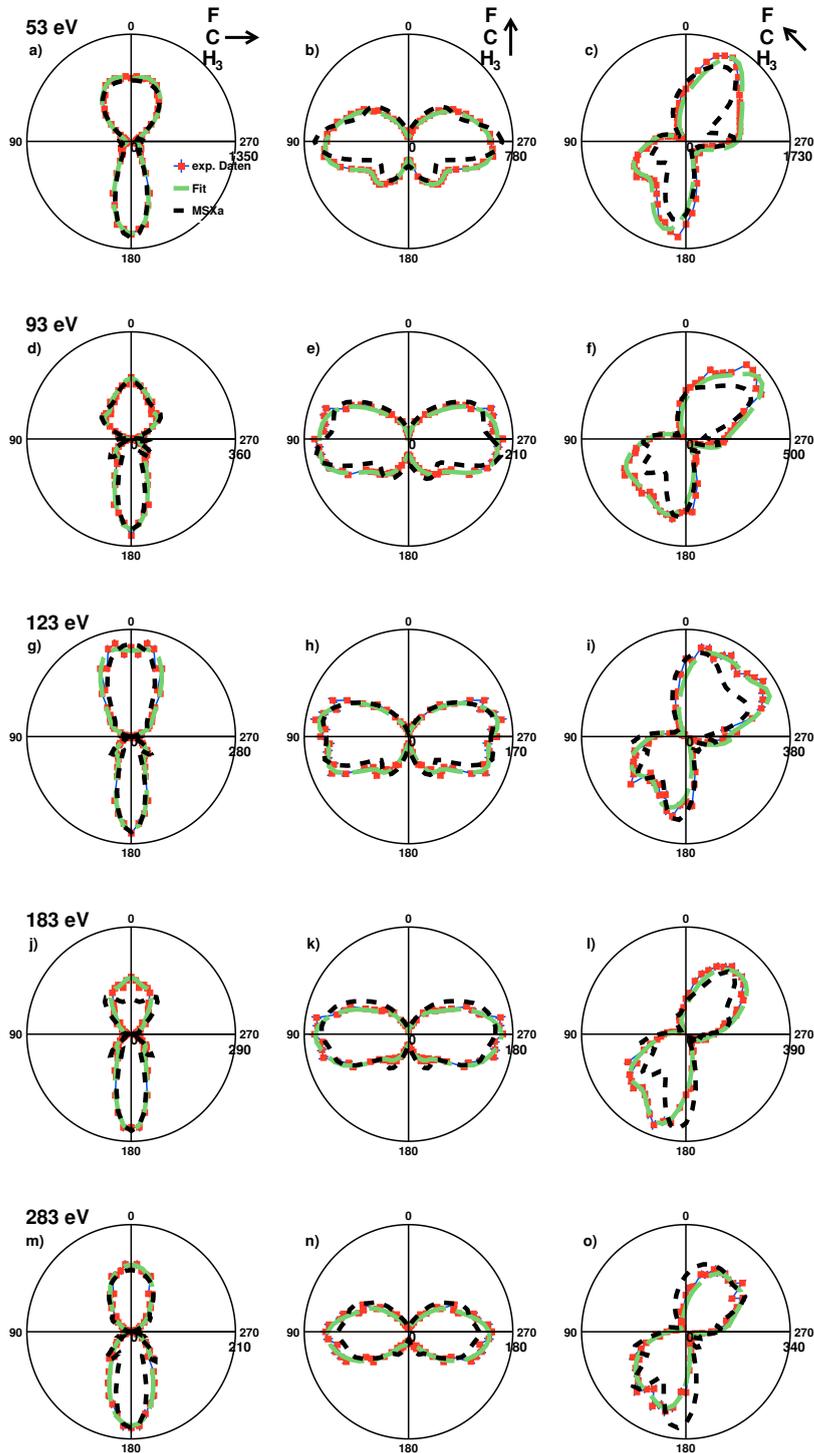


Abb. 5.38.: Gemessene $F(1s)$ -MFPADs des CH_3F -Moleküls für fünf verschiedene Photoelektronenenergien sowie die entsprechenden $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen. Von links nach rechts steht die C-F-Achse des Moleküls senkrecht, parallel bzw. im 45° -Winkel zur Flugrichtung der Photonen. Der Pfeil für die Ausbreitungsrichtung der zirkular polarisierten Photonen gibt den Winkel zwischen Photonen und C-F-Achse wieder, nicht jedoch die Ausbreitungsrichtung selber.

zum OCS-Molekül ist hier die Übereinstimmung der Intensitäten der Maxima mit den experimentellen Daten besser.

Für die zwei höheren Energien ist ebenfalls eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie festzustellen. Es fällt jedoch auf, dass die Maxima in den experimentellen Daten im Vergleich mit der Theorie teilweise dichter zusammen liegen. Das ist in Abb. 5.38j) für $\theta = 0^\circ \pm 90^\circ$ und in Abb. 5.38l) und o) für $100^\circ < \theta < 190^\circ$ zu beobachten. Das könnte mit den verzerrten Elektronenbildern zusammenhängen. Die Korrektur der Photolinie scheint aber prinzipiell sinnvoll zu sein.

Da die Statistik der CH_3F -MFPADs im Vergleich mit den MFPADs der DORIS-Strahlzeit höher ist, wurde versucht die MFPADs besser aufzulösen, indem das Volumen V_{Ion} (Öffnungswinkel und Radius) für die F^+ -Ionen verkleinert wurde. Jedoch konnte weder mit einem kleineren Volumen V_{Ion} noch mit der Dreifach-Koinzidenz (F^+ , CH_x^+ , e^-) die Auflösung verbessert werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Auflösung hier nicht durch die Statistik oder durch das Orientieren mit nur einem Ion und den damit einhergehenden erhöhten falschen Koinzidenzen begrenzt ist. So wird die Auflösung beschränkt durch Detektorinhomogenitäten, das Binning, die Addition von MFPADs von entgegengesetzt orientierten Molekülen, Vibration und Rotation der Moleküle und durch die verzerrte Photolinie. Außerdem spielt im Gegensatz zur OCS-Messung die Energieauflösung des Spektrometers hier eine größere Rolle, da sie auf Grund der höheren Photoelektronenenergien und der damit einhergehenden höheren Spannungen am Spektrometer geringer ist. Durch die gewählte Breite der Photolinie kann sich die kinetische Energie der Photoelektronen in der Photolinie um bis zu $\approx 50 \text{ eV}$ unterscheiden²³. Somit können Photoelektronen aus Multi-Elektron-Effekten die gemessenen MFPADs beeinflusst haben. Im Vergleich dazu war in der OCS-Messung die Energieauflösung für alle gemessenen Photoelektronenenergien $\Delta E_{\text{VMI}} < 10 \text{ eV}$. Es wird davon ausgegangen, dass die Wirkungsquerschnitte für Mehr-Elektron-Effekte deutlich geringer sind als für die einfache Photoionisation. Zur genaueren Untersuchung wäre eine Messung mit entsprechend hoher Energieauflösung notwendig.

²³Die durch die Breite der Photolinie gegebene Energieauflösung des Detektors ΔE_{VMI} für die diversen Photoelektronenenergien beträgt:

$$\Delta E_{\text{VMI}}^{53\text{eV}} = 15 \text{ eV}, \Delta E_{\text{VMI}}^{93\text{eV}} = 20 \text{ eV}, \Delta E_{\text{VMI}}^{123\text{eV}} = 29 \text{ eV}, \Delta E_{\text{VMI}}^{183\text{eV}} = 35 \text{ eV}, \Delta E_{\text{VMI}}^{283\text{eV}} = 52 \text{ eV}$$

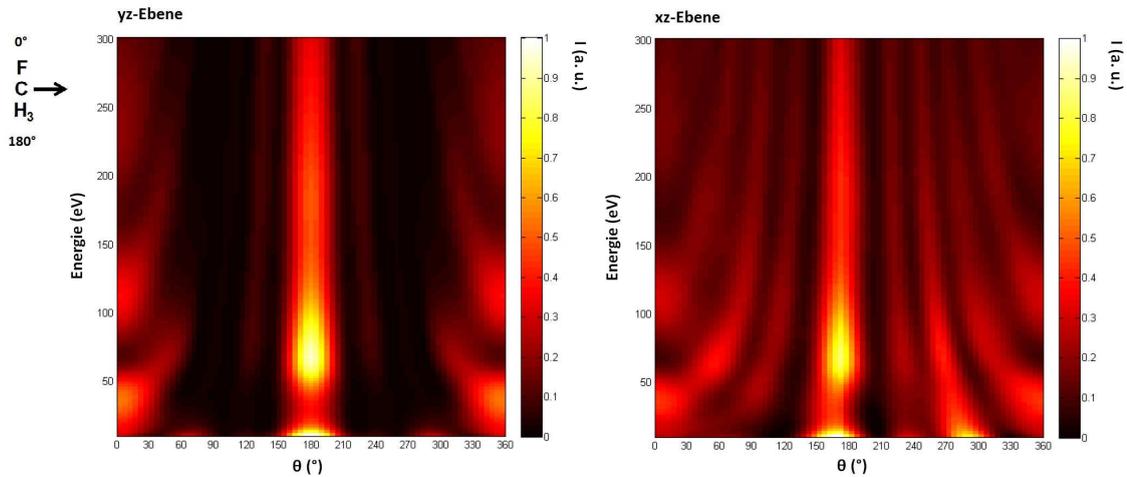


Abb. 5.39.: Mit $MSX\alpha$ berechnete zweidimensionale $F(1s)$ -MFPADs für zirkular polarisierte Photonen für Photoelektronenenergien zwischen 10 eV und 300 eV. a) MFPADs in der yz -Ebene, also in der Ebene, in der im Experiment gemessen wurde. b) Die entsprechenden MFPADs in der xz -Ebene, also der Ebene senkrecht zur Photonenaustrahlung, in der die Symmetrie um die C-F-Achse gebrochen ist. Die MFPADs in b) weisen neben der Asymmetrie auch deutlich mehr Struktur auf.

In Abb. 5.39 sind die mit der $MSX\alpha$ -Theorie berechneten $F(1s)$ -MFPADs für Photoelektronenenergien zwischen 10 eV und 300 eV für zirkulare Polarisation in der Detektorebene (a) und in der Ebene der Polarisationsvektoren (b) gezeigt. Das Verhalten der MFPADs in (a) ähnelt stark den MFPADs des zweiatomigen CO-Moleküls (s. Abb. 3.8) und wenig den MFPADs des dreiatomigen OCS-Moleküls (s. Abb. 5.29). Eine mögliche Erklärung ist, dass der totale Wirkungsquerschnitt für die elastische Elektronenstreuung im untersuchten Energiebereich am H-Atom ca. eine Größenordnung kleiner ist als am C-Atom [IOF18] und das CH_3F -Molekül damit bezüglich der Photoelektronenstreuung einem zweiatomigen Molekül stark ähnelt.

In Abb. 5.39 b) sind die zweidimensionalen MFPADs in der Ebene, in der die zirkulare Polarisation die Symmetrie um die C-F-Achse bricht, gezeigt (vgl. xz -Ebene in Abb. 5.33). Die MFPADs zeigen neben der Asymmetrie um die C-F-Achse deutlich mehr Struktur als die MFPADs in Abb. 5.39 a) und eine gleichmäßigere Verteilung der Intensität auf die diversen Maxima. Mehr Struktur könnte bei zukünftigen Messungen von Vorteil sein, da ein detaillierterer Vergleich mit Theorien möglich wäre.

5.3. Single Scattering Model

In diesem Unterkapitel werden die gemessenen MFPADs von OCS und CH₃F mit dem *single-scattering-model* (s. Kapitel 3) verglichen. Ein Modell, das punktförmige Streuer statt Streuung an nicht-sphärischen molekularen Potentialen annimmt und zudem Mehrfach-Streuung nicht berücksichtigt, wird in den meisten Fällen die MFPADs nicht korrekt beschreiben können. Dennoch kann mit steigender Photoelektronenenergie die Annahme von Einfachstreuung und punktförmigen Streuern mehr und mehr gerechtfertigt werden. Es wird untersucht, ob sich insbesondere für die relativ hohen Photoelektronenenergien von $E_{\text{Ph}} = 183 \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{Ph}} = 283 \text{ eV}$ bereits Übereinstimmungen zwischen dem SSM und den experimentellen Daten zeigen.

Im Gegensatz zum CO-Molekül in Kapitel 3 werden nun mit dem SSM mehrtomige Moleküle betrachtet. Das bedeutet, dass die Streuamplituden B_n aus Gleichung 3.4 unterschiedlich gewichtet werden müssen. Es werden zunächst zwei Aspekte berücksichtigt: zum einen der totale Wirkungsquerschnitt für elastische Elektronenstreuung für die verschiedenen Atome, und zum anderen die Distanz des streuenden Atoms zum Emitter.

Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von Kohlenstoff zu Sauerstoff beträgt im untersuchten Energiebereich für OCS $\sigma_{\text{C}}/\sigma_{\text{O}} \approx 0,75$ [IOF18]. Am Beispiel der S(2p)-MFPADs des OCS-Moleküls bedeutet dies, dass die Streuamplitude des Sauerstoffatoms zunächst unverändert bleibt ($B_{\text{O}} = 1$), während die Streuamplitude des Kohlenstoffatoms mit dem Verhältnis gewichtet wird ($B_{\text{C}} = 0,75$). Um die Distanz der Atome zum Emitter zu berücksichtigen, wird eine relative Distanz d_{rel} eingeführt, mit der die Streuamplituden B_n gewichtet werden. Die Distanz des Streuers, der dem Emitter am nächsten ist, wird $d_{\text{rel}} = 1$ gesetzt. Für die Berechnung der S(2p)-MFPADs gilt also weiterhin $B_{\text{C}} = 0,75$. Die Distanz des Sauerstoffatoms zum Schwefelatom ist $d_{\text{rel}}^{\text{O}} \approx 1,7$ mal so groß wie die des Kohlenstoffatoms. Da die Intensität quadratisch mit dem Abstand abnimmt, soll gelten: $B_{\text{O}} = 1/(1,7)^2$.

Die Streuamplituden für die O(1s)-MFPADs sowie für die F(1s)-MFPADs des CH₃F-Moleküls werden analog bestimmt. Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte variiert dabei mit der Energie. Während es sich für Kohlenstoff- und Schwefelatome im relevanten Energiebereich maximal um 25% unterscheidet, ist der Wir-

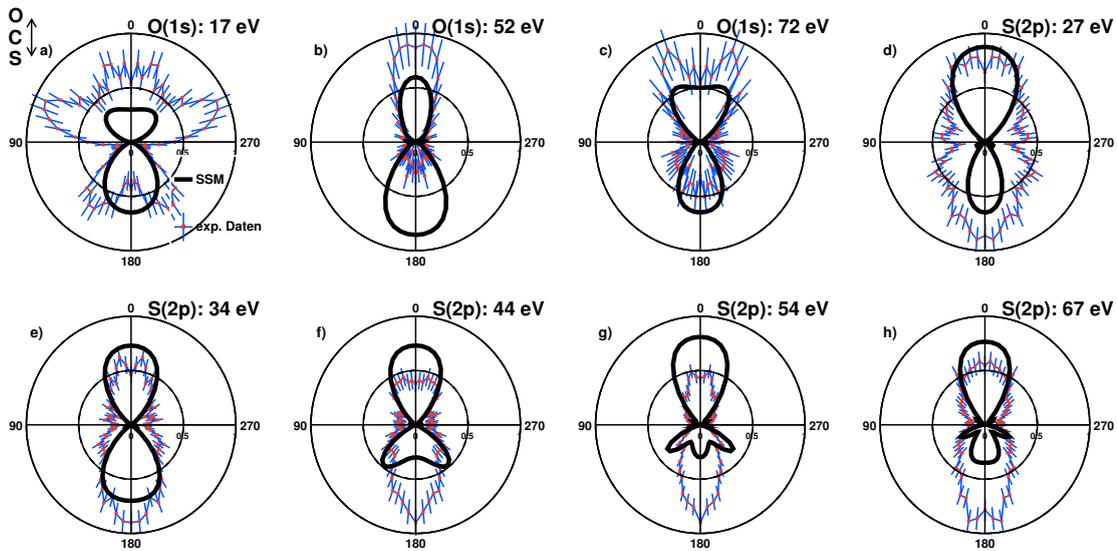


Abb. 5.40.: Vergleich der SSM-Berechnungen mit den experimentellen Daten für OCS für O(1s)- und S(2p)-Photoelektronen. Die lineare Polarisation liegt parallel zur Molekülachse.

kungsquerschnitt für Kohlenstoffatome im Vergleich zu Wasserstoffatomen ca. eine Größenordnung größer (vgl. [IOF18]).

Außerdem muss im SSM die Berechnung der MFPADs der S(2p)-Photoelektronen angepasst werden. Es wird nicht mehr eine p -Welle für die direkte Photoelektronenwelle angenommen, sondern eine Superposition aus s - und d -Welle. Entsprechend den Auswahlregeln für die Photoionisation ($l = \pm 1$ und $m = m'$) werden aus den drei p -Orbitalen Y_1^{-1} , Y_1^0 und Y_1^1 die folgenden vier möglichen ausgehenden Wellen: Y_2^{-1} , Y_2^0 , Y_0^0 und Y_2^1 . Alle vier Wellen werden in der Berechnung gleich gewichtet. Eine Winkel- und Energieabhängigkeit wird zunächst nicht berücksichtigt.

Der Vergleich der gemessenen MFPADs von OCS mit dem Single-Scattering-Model zeigt erwartungsgemäß keine gute Übereinstimmung (s. Abb. 5.40). Auch eine weitere Modifikation der Streuamplituden, wie z. B. die Berücksichtigung von Energie- und Winkelabhängigkeiten oder eine andere Gewichtung von direkter und gestreuter Wellen, bringt keine prinzipielle Verbesserung. Gleiches gilt für die Fälle, dass die lineare Polarisation der Photonen senkrecht bzw. im 45° -Winkel zur Molekülachse steht. Dieses Ergebnis wurde bereits bei der Betrachtung der MSX α -Ergebnisse in Abb. 5.29 für die hier untersuchten Photoelektronenenergien erwar-

tet, da dort Mehrfach-Streuung und/oder Phasenverschiebungen der Partialwellen in den MFPADs zu beobachten sind.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen SSM und experimentellen Daten wird für das CH_3F -Molekül erzielt (graue MFPADs in Abb. 5.41). Für den Fall, dass sich die Photonen senkrecht zur C-F-Achse ausbreiten, wird bereits für das MFPAD mit $E_{\text{PE}} = 53 \text{ eV}$ eine relativ gute Übereinstimmung beobachtet (Abb. 5.41 a). Dabei ist die Intensität in Vorwärtsrichtung jedoch etwas breiter verteilt als in den experimentellen Daten. Das wird für alle Photoelektronenenergien beobachtet. Für $E_{\text{PE}} = 93 \text{ eV}$ wird die Dreifachstruktur in Rückwärtsrichtung in den experimentellen Daten auch vom SSM berechnet. Die Dreifachstruktur für die 183 eV Messung in Rückwärtsrichtung ist zwar deutlich breiter als in den experimentellen Daten, ist in der Form aber auch in der $\text{MSX}\alpha$ -Berechnung zu sehen (vgl. Abb. 5.38). Die Rückwärtsstreuung im MFPAD mit $E_{\text{PE}} = 283 \text{ eV}$ ist nicht korrekt wiedergegeben. Die MFPADs für die Photonenausbreitung entlang der C-F-Achse (mittlere Spalte in Abb. 5.41) sind einer p-Welle sehr ähnlich und strukturarm. Lediglich für die 53 eV Messung sind zwei Maxima bei 150° und 210° zu beobachten, was sich mit den experimentellen Daten vereinbaren lässt.

Breiten sich die Photonen im 45° -Winkel zur C-F-Achse aus, werden die MFPADs im SSM wieder strukturreicher. Die MFPADs des SSM folgen den Veränderungen in den experimentellen Daten grob, aber die Lage der Maxima unterscheidet sich teilweise deutlich.

Es wurde erwartet, dass die gemessenen MFPADs der höheren Photoelektronenenergien prinzipiell besser mit dem SSM übereinstimmen als die mit den niedrigeren Energien. Hier ist es jedoch so, dass die MFPADs für die Photoelektronenenergien 53 eV, 93 eV und 123 eV besser zu den experimentellen Daten passen, als die für 183 eV und 283 eV. Da dieser Trend beim Vergleich mit der $\text{MSX}\alpha$ -Theorie nicht so deutlich wurde, kann die Ursache nicht nur in der verzerrten Photolinie bei den zwei höheren Photoelektronenenergien liegen. Deshalb sind in den gleichen Plots in schwarz SSM-Berechnungen gezeigt, die eine Energie- und Winkelabhängigkeit bei der Streuung berücksichtigen. Dafür wurden die gleichen Abhängigkeiten wie bei dem CO-Molekül verwendet (s. Gleichung 3.7). Und tatsächlich ändern sich die MFPADs derart, dass das SSM nun bei den drei kleineren Energien weniger gut und bei den beiden höheren Energien besser passt. Für den Fall, dass sich die Photonen

5. Messungen an Speicherring-Röntgenstrahlungsquellen

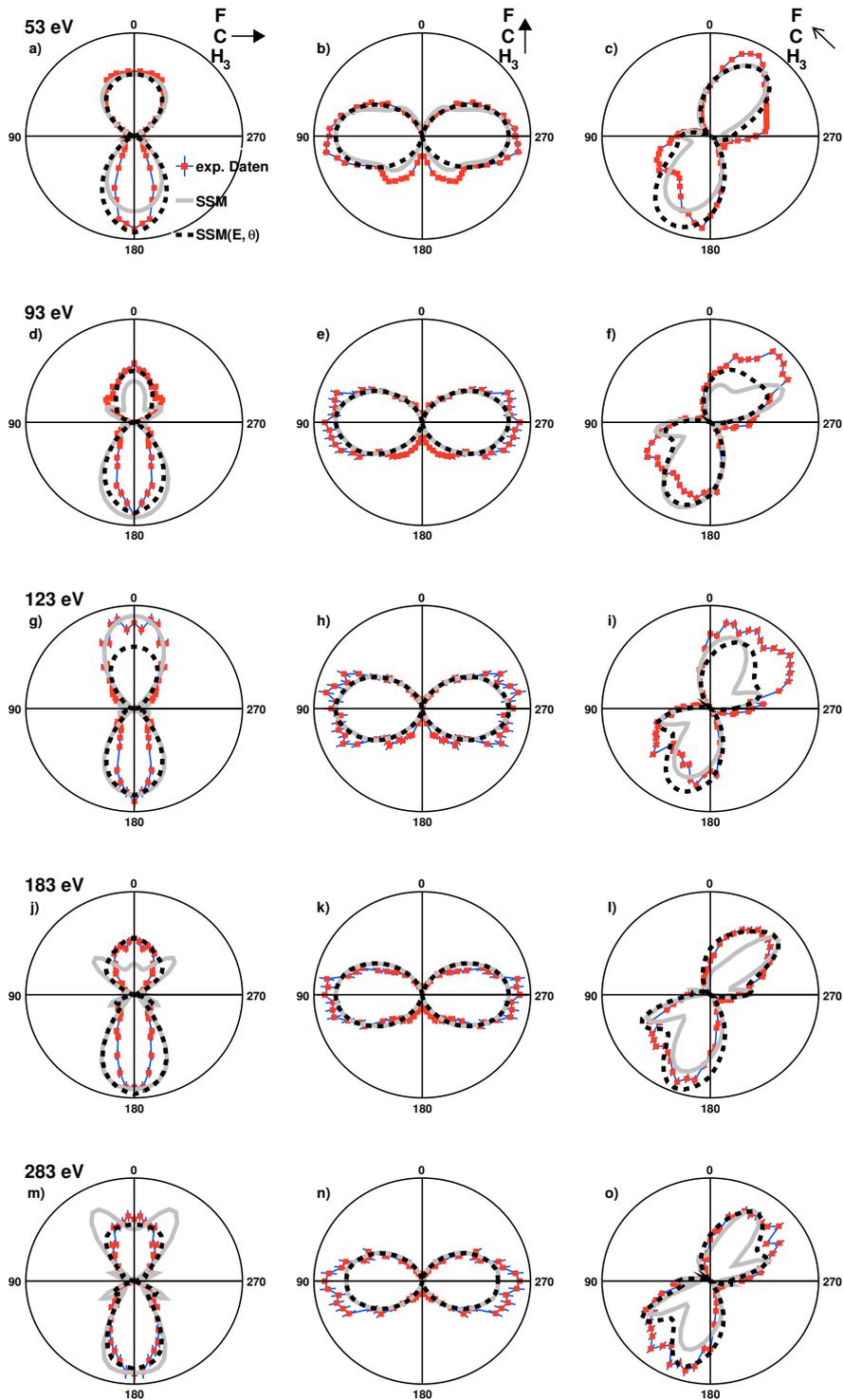


Abb. 5.41.: Vergleich der experimentellen F(1s)-MFPADs von CH₃F mit dem SSM. In den schwarz dargestellten MFPADs wurde im SSM eine Energie- und Winkelabhängigkeit in der Streuamplitude berücksichtigt, in den grauen nicht.

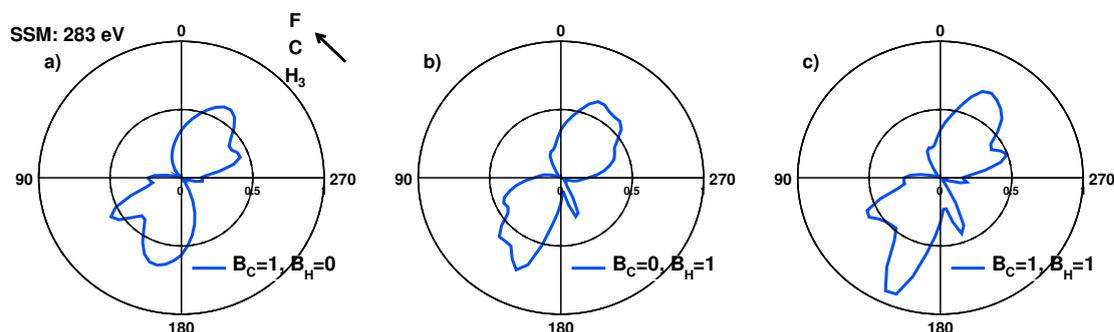


Abb. 5.42.: SSM-Berechnungen für verschiedene Streuamplituden B_C und B_H für das CH_3F -Molekül. Die Photoelektronenenergie beträgt $E_{\text{PE}} = 283 \text{ eV}$ und die Photonen breiten sich im 45° -Winkel zur Molekülachse aus.

senkrecht zur Molekülachse ausbreiten, ist die Übereinstimmung für $E_{\text{PE}} = 183 \text{ eV}$ und $E_{\text{PE}} = 283 \text{ eV}$ relativ gut, wenn auch nicht exakt. Breiten sich die Photonen entlang der Molekülachse aus, haben die MFPADs des SSM kaum Struktur und eine Bewertung ist nicht möglich. Im 45° -Fall ist die Übereinstimmung zwischen SSM unter Berücksichtigung der Energie- und Winkelabhängigkeit und experimentellen Daten für die beiden hohen Energien besser, aber nicht exakt. So fehlt für $E_{\text{PE}} = 283 \text{ eV}$ ein Maximum im SSM für $\theta = 140^\circ$ (s. Abb. 5.41 o).

Für den in Abb. 5.41 o) dargestellten Fall wird daher im SSM näher untersucht, welchen Einfluss das C-Atom und welchen die H-Atome auf das MFPAD haben, um die Diskrepanz zu den experimentellen Daten eventuell erklären zu können. Dafür werden verschieden gewichtete Streuamplituden B_n betrachtet. In Abb. 5.42 a) wurde $B_C = 1$ und $B_H = 0$ gewählt. Das MFPAD entspricht nahezu dem zuvor berechneten Fall in Abb. 5.40 o), da dort die Streuamplituden der H-Atome mit $B_H = 1/(12,5 \cdot 1,46^2)$ bereits sehr klein waren und die Streuamplitude am Kohlenstoff mit $B_C = 1$ definiert wurde. In Abb. 5.42 b) wurde $B_C = 0$ und $B_H = 1$ vorgeben. Für $\theta = 140^\circ$ ist deutlich mehr Intensität im MFPAD zu beobachten, im Vergleich mit den experimentellen Daten fehlt jedoch Intensität für Winkel um $\theta = 180^\circ$. Außerdem taucht ein neues Maximum für $\theta = 200^\circ$ auf. Für den Fall $B_C = 1$ und $B_H = 1$ (Abb. 5.42 c) ist für $\theta = 140^\circ$ wiederum kein Maximum zu sehen. Daraus lässt sich schließen, dass die realen Streuamplituden eine andere Winkelabhängigkeit haben und/oder die Phasen des C- bzw. H-Beitrags anders sind,

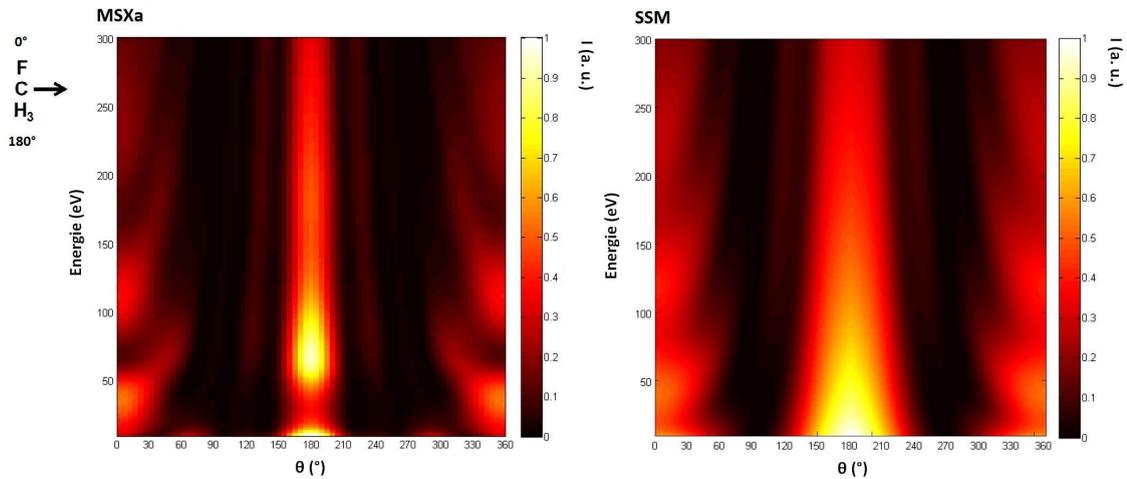


Abb. 5.43.: Vergleich zwischen $MSX\alpha$ -Berechnungen (a) und dem Single-Scattering-Model (b) für CH_3F (yz -Ebene). Eine strukturelle Ähnlichkeit ist zu beobachten.

als im SSM angenommen. Möglicherweise ist auch die Mehrfach-Streuung bei der betrachteten Photoelektronenenergie noch nicht vollständig vernachlässigbar.

In Abb. 5.43 wird das SSM mit der $MSX\alpha$ -Theorie für Energien zwischen 10 eV und 300 eV verglichen. Die Photonen breiten sich senkrecht zur C-F-Achse aus. Das SSM berücksichtigt die zuvor erwähnte Winkel- und Energieabhängigkeit der Streuamplituden. Eine strukturelle Ähnlichkeit ist deutlich zu erkennen. Die Lage der Minima und Maxima in Richtung CH_3 ist bezüglich der Energie in relativ guter Übereinstimmung, auch wenn die Minima im SSM nicht so deutlich ausgeprägt sind. Abschließend lässt sich festhalten, dass das SSM die experimentellen Daten im untersuchten Energiebereich zwar nicht im Detail wiedergeben kann, aber es zeigen sich strukturelle Ähnlichkeiten. Möglicherweise sind die Energien der Photoelektronen, die hier untersucht wurden, noch nicht hoch genug, um eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und SSM zu beobachten. Die Ähnlichkeiten machen deutlich, dass die Beschreibung von MFPADs mittels Photoelektronenbeugung zumindest einen intuitiven und anschaulichen Zugang zum Verständnis von MFPADs bieten kann.

Zusammenfassung der Koinzidenzexperimente

Es ist gelungen MFPADs von Carbonylsulfid und Fluormethan für diverse Energien, für $O(1s)$ -, $S(2p)$ - und $F(1s)$ -Photoelektronen und für verschiedene Orientierun-

gen der Moleküle zu messen. Die F(1s)-MFPADs mit den Photoelektronenenergien $E_{\text{PE}} = 183 \text{ eV}$ und $E_{\text{PE}} = 283 \text{ eV}$ sind die MFPADs mit den höchsten je gemessenen Energien für Ein-Photon-Ionisation, soweit dem Autor bekannt.

Es wurde zunächst ausführlich gezeigt, wie MFPADs aus Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten gewonnen werden können. Dabei hat sich herausgestellt, dass diverse Parameter präzise gewählt werden müssen, um einen guten Kompromiss zwischen der Auflösung und der Statistik der MFPADs zu erhalten. Untersuchungen der detektorbedingten Fehler in den Daten sowie die Diskussion diverser Korrekturen und Kalibrationen haben einen Einblick in die Genauigkeit der gemessenen MFPADs gegeben.

Die gemessenen MFPADs konnten teilweise mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen werden, was ein konsistentes Bild ergab. Bei den Asymmetrieparametern β hat sich herausgestellt, dass sie sehr sensitiv auf kleine Änderungen in der Intensitätsverteilung reagieren, so dass je nach Korrektur und Kalibration die Ergebnisse dieser Arbeit gut oder weniger gut mit der Literatur übereinstimmen.

Der Vergleich der $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen mit den experimentellen Daten des OCS-Moleküls hat bezüglich der Lage der Minima und Maxima eine sehr gute Übereinstimmung gezeigt. Die absoluten Intensitäten stimmen oft, jedoch nicht immer mit den Daten überein. Kleine Diskrepanzen können korrigiert werden, indem eine Energieverschiebung von wenigen Elektronenvolt zwischen Theorie und Experiment angenommen wird. Die Berücksichtigung des Grades der experimentellen Molekülorientierung und des Öffnungswinkels der Elektronen in den $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen hat sich als sehr sinnvolle Erweiterung herausgestellt, da eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt wird. Außerdem konnte mit der Erweiterung der Einfluss der Öffnungswinkel der Ionen und Elektronen auf die MFPADs untersucht werden.

Für das CH_3F -Molekül wurde ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen bezüglich der Lage der Minima und Maxima festgestellt. Die Intensitäten stimmen außerdem etwas besser überein als beim OCS-Molekül. Ein Vergleich der $\text{MSX}\alpha$ -Resultate mit DFT-Rechnungen für die CH_3F -MFPADs mit $E_{\text{PE}} = 50 \text{ eV}$ zeigt übereinstimmende Ergebnisse bezüglich der Form der MFPADs und kleine Unterschiede bezüglich der absoluten Intensitäten.

Die Untersuchung von MFPADs, die durch linear und zirkular polarisierte Photonen erzeugt werden, hat sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten herausgestellt. Unter anderem haben die $MSX\alpha$ -Berechnungen gezeigt, dass mit zirkular polarisierten Photonen sehr strukturreiche MFPADs in der Ebene der Polarisationsvektoren zu erwarten sind. Das ist für zukünftige Messungen interessant, da strukturreichere MFPADs ein anspruchsvollerer Test an Theorien sein können.

Das *single-scattering-model* weist für die MFPADs von CH_3F eine gewisse Ähnlichkeit zu den experimentellen Daten auf, kann aber auch für die hohen Photoelektronenenergien $E_{PE} = 183\text{ eV}$ und $E_{PE} = 283\text{ eV}$ die MFPADs nicht exakt beschreiben. Ob das SSM für noch höhere Energien eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert, kann hier nicht beantwortet werden. Aber die Ähnlichkeiten zwischen dem SSM und den $MSX\alpha$ -Berechnungen für das CH_3F -Molekül über einen großen Energiebereich zeigen, dass die Beschreibung von MFPADs mittels Photoelektronenbeugung zumindest einen intuitiven und anschaulichen Zugang zum Verständnis von MFPADs bieten kann.

Im Hinblick auf zeitaufgelöste MFPAD-Messungen haben die $MSX\alpha$ -Berechnungen für die $O(1s)$ -MFPADs des OCS-Moleküls gezeigt, dass sie sich deutlich von den MFPADs eines OCS-Moleküls unterscheiden, in dem die Bindungslängen verdoppelt wurden. Die Qualität der experimentellen Daten dieser Arbeit und ihre Übereinstimmung mit der $MSX\alpha$ -Theorie für das *reale* OCS-Molekül legen nahe, dass die vorhergesagten Unterschiede aufgelöst werden können, sofern eine solche Messung realisierbar ist. Die experimentelle Umsetzung hat jedoch enorme Hürden, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird. Dort werden Messungen von Photoelektronen-Winkelverteilungen von ausgerichteten OCS-Molekülen in einem Pump-Probe-Aufbau am Freie-Elektronen-Laser FLASH vorgestellt.

6. Zeitaufgelöste Messungen am Freie-Elektronen-Laser

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Strahlzeit am Freie-Elektronen-Laser FLASH (Beamline BL3) vorgestellt. Eines der Ziele dieses Experiments aus dem Jahr 2011 war es, MFPADs von ausgerichteten Carbonylsulfid-Molekülen zu messen. Auf Grund der geringen Repetitionsrate der FEL-Photonenpulse im Experiment ($f = 10$ Hz) konnte kein Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperiment mit ausreichend Statistik durchgeführt werden. Daher wurden die Moleküle mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers¹ adiabatisch ausgerichtet (s. Kapitel 2.6 und Kapitel 4) und mehrere Ereignisse pro Photonpulse aufgenommen. Ein weiteres Ziel der Strahlzeit bestand darin, Photoelektronen-Winkelverteilungen von Coulomb-explodierenden OCS-Molekülen für verschiedene Zeitdifferenzen zwischen Pump- und Probepuls aufzunehmen. Die Coulomb-Explosion wurde durch einen Ti:Sa-Laser² ausgelöst. Mit einer Zeitauflösung von FWHM = 600 fs (s. Kapitel 4) zwischen Pump- und Probepuls ist es unmöglich, die Coulomb-Explosion der OCS-Moleküle im Detail zu verfolgen (s. Kapitel 3.1). Das Experiment dient daher zu untersuchen, ob Photoelektronen-Winkelverteilungen mit Femtosekunden-Zeitauflösung aufgenommen werden können.

Auf Grund des begrenzten zeitlichen Rahmens für Experimente am FEL ist der Umfang der aufgenommenen Daten eingeschränkt. So liegen Ionen- bzw. Elektronendaten nur für gewisse Kombination aus FEL, Nd:YAG- und Ti:Sa-Laser vor. Außerdem stand im Experiment nur ein Detektor zur Verfügung, so dass es für bestimmte Laserkombinationen nur Elektronen-, jedoch keine entsprechenden Ionen-daten gibt. Das erschwert teilweise die Interpretation der Daten. Einige Erklärungen bleiben spekulativ und bedürfen der weiteren Untersuchung.

¹Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm, Pulsdauer $\Delta t = 10$ ns (FWHM), Intensität $I \approx 5 \times 10^{11}$ W/cm²

²Wellenlänge $\lambda = 800$ nm, Pulsdauer $\Delta t = 70$ fs (FWHM), Intensität $I \approx 1 \times 10^{14}$ W/cm²

Weiter sei angemerkt, dass das FLASH-Experiment vor den DORIS- und PETRA III-Experimenten durchgeführt wurde. Die im vorherigen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse standen also im FEL-Experiment nicht zur Verfügung.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse für die Ionen- und anschließend für die Elektronenmessungen vorgestellt. Alle Messungen wurden mit einer FEL-Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = (215 \pm 2) \text{ eV}$ durchgeführt. Mit dieser Energie wurden auch am DORIS-Speicherring Photoelektronen-Winkelverteilungen gemessen (s. Kapitel 5). Die Photonenenergie liegt $\approx 44 \text{ eV}$ über der Bindungsenergie der S(2p)-Elektronen im OCS-Molekül³.

6.1. Ergebnisse aus den Ionenmessungen

Wie in Kapitel 4.2 bereits beschrieben, wurde für eine bessere räumliche Ausrichtung der OCS-Moleküle Helium als Trägergas im Molekülstrahl verwendet. Da die Aufnahmesoftware für das Flugzeitspektrum limitiert auf ein Ion pro FEL-Puls war, konnte auf Grund des Überangebots von Helium-Ionen kein sinnvolles Flugzeitspektrum mitgeschrieben werden. Die Ionenbilder können jedoch über einen Vergleich mit den Daten aus der DORIS-Strahlzeit interpretiert werden, da dort ebenfalls mit einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 215 \text{ eV}$ gemessen wurde.

Zur Messung der Ionen wurde der Detektor im FEL-Experiment für $\Delta t_{\text{FLASH}} = 300 \text{ ns}$ scharf gestellt (vgl. Kapitel 4.3). Das Zeitfenster wurde mittig auf den Peak der S⁺-Ionen gesetzt. In Abb. 6.1 a) ist das entsprechende Ionenbild des Detektors aus der FLASH-Strahlzeit für den Fall, dass nur die FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben, gezeigt⁴. Es wurden Bilder des Phosphorschirms für 2715 Photonenpulse addiert. Insgesamt wurden 241.700 Ionen nachgewiesen. Das entspricht durchschnittlich 89 Ionen pro FEL-Puls. Der äußere Rand des lila Rings ($r \approx 190 \text{ Pixel}$) entspricht laut Simulationen mit SIMION parallel zum Detektor geflogenen S⁺-Ionen mit einer kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$. Die S⁺-Ionen stammen somit zum Großteil aus Zerfällen mit einfach

³Bindungsenergien der S(2p)-Elektronen im OCS-Molekül: $E_{\text{S}(2p)1/2} = 171,8 \text{ eV}$, $E_{\text{S}(2p)3/2} = 170,6 \text{ eV}$ [Ank97]

⁴Die Einheit der x- und y-Achse der Ionenbilder beträgt, entsprechend der verwendeten Kamera, Pixel.

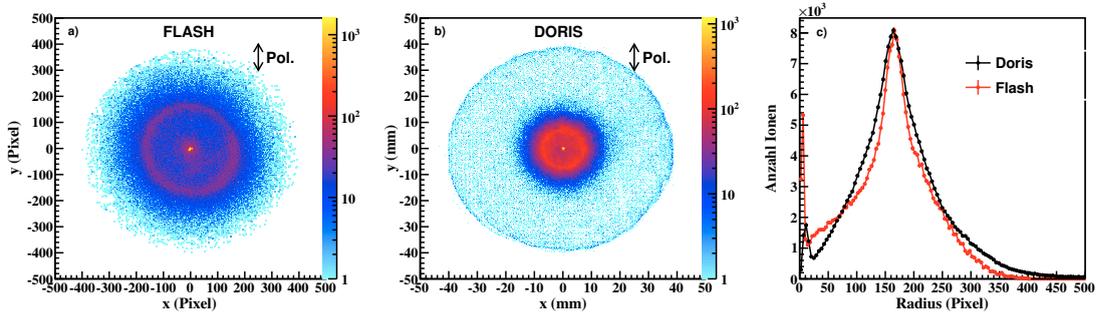


Abb. 6.1.: a) Am FLASH aufgenommene Ionen mit $E_{\text{Ph}} = 215 \text{ eV}$ (ohne Ti:Sa und ohne Nd:YAG). Der Detektor war für ein Zeitfenster $\Delta t_{\text{FLASH}} = 300 \text{ ns}$ scharf gestellt, das mittig auf den Peak der Flugzeit der S^+ -Ionen gesetzt wurde. b) Ein Bild des Ionendetektors aus der DORIS-Strahlzeit mit Ionen in dem Zeitfenster Δt_{DORIS} (s. Fließtext), ebenfalls aufgenommen mit $E_{\text{Ph}} = 215 \text{ eV}$. Die Farbskalen in a) und b) zeigen jeweils die Anzahl der detektierten Ionen. c) Für den Vergleich der Radialverteilungen der beiden Ionenbilder wurde der Radius der Verteilung der DORIS-Messung auf die Pixel-Skala umgerechnet und so skaliert (linear), dass die Hauptmaxima den gleichen x-Wert haben. Außerdem wurden die Radialverteilungen auf das Maximum bei $r = 165 \text{ Pixel}$ normiert. Weitere Informationen sind im Fließtext zu finden.

geladenen Zerfallspartnern [Ank97]. Das wurde in der DORIS-Messung ebenso beobachtet (vgl. Abb. 5.2).

In der FLASH-Strahlzeit konnten zur Aufnahme der Ionendaten deutlich kleinere Spannungen an das VMI-Spektrometer angelegt werden als in dem DORIS-Experiment, da die Elektronen nicht zeitgleich gemessen wurden. Laut Berechnungen mit der Software SIMION betrug am FLASH die Flugzeit t_{ToF} der S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$, je nach Startwinkel, $3836 \text{ ns} < t_{\text{ToF}} < 4232 \text{ ns}$. Das bedeutet, dass nicht alle erzeugten S^+ -Ionen im 300 ns langen Aufnahmezeitfenster des Detektors nachgewiesen werden konnten. Die Flugzeit der Ionen hängt von der kinetischen Energie der Ionen sowie dem Öffnungswinkel Φ_1^{Ion} ab (vgl. Abb. 4.1). Von den S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$ wurden nur die detektiert, die mit einem Öffnungswinkel $\Phi_1^{\text{Ion}} \leq \pm 50^\circ$ aus der Ebene parallel zum Detektor emittiert wurden.

Um die Ionendaten vom FLASH und DORIS besser vergleichen zu können, werden daher in Abb. 6.1 b) ebenfalls nur bestimmte S^+ -Ionen aus der DORIS-Messung berücksichtigt. Dafür wurde das $\Delta t_{\text{FLASH}} = 300 \text{ ns}$ große Zeitfenster aus der FLASH-Messung auf ein äquivalent großes Zeitfenster Δt_{DORIS} (den Spektrometerspannun-

gen entsprechend) für die S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$ für die DORIS-Daten umgerechnet. Das ist die Energie, für die sowohl in der FLASH- als auch in der DORIS-Messung die meisten S^+ -Ionen nachgewiesen wurden. Für S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} \neq 2,5 \text{ eV}$ ist der Vergleich dann jedoch fehlerbehaftet. Der Fehler ist allerdings kleiner, als wenn alle S^+ -Ionen berücksichtigt worden wären⁵.

Zum weiteren Vergleich sind in Abb. 6.1 c) die Radialverteilungen der zwei Ionenbilder zu sehen. Dafür wurde der Radius der Doris-Daten auf die Pixel-Skala umgerechnet. Außerdem ist die x-Achse der DORIS-Daten so skaliert (linear), dass die zwei Peaks der S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$ überlappen. Die lineare Skalierung ist nur für S^+ -Ionen, die mit $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$ parallel zum Detektor geflogen sind, korrekt. Der Fehler auf den umgerechneten Radius ist jedoch für S^+ -Ionen, die nicht parallel zum Detektor geflogen sind und/oder die eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} \neq 2,5 \text{ eV}$ besitzen, relativ klein⁶ ($< 7\%$).

Die zwei Radialverteilungen wurden außerdem auf die gleiche Höhe für $r = 165$ Pixel normiert. Sie haben dann einen sehr ähnlichen Verlauf für $r > 50$ Pixel. Die S^+ -Ionen haben also in beiden Strahlzeiten vergleichbare Energien und die zuvor gemachte Beobachtung, dass auch am FLASH der dominierende Zerfallspartner des S^+ -Ions ein einfach geladenes Ion ist, wird bestätigt. Dass das Maximum in den FLASH-Daten steiler abfällt, könnte an den zuvor beschriebenen Fehlerquellen bei der Umrechnung des Zeitfensters und der Skalierung der x-Achse, an der Normierung auf die Maxima und/oder an einem etwas kleineren Zeitfenster $\Delta t_{\text{FLASH}} < 300 \text{ ns}$ im FLASH-Experiment liegen.

Es fällt auf, dass das Verhältnis der Anzahl der S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 2,5 \text{ eV}$ zur Anzahl der Ionen im Zentrum des Detektors ($r < 30$ Pixel) in der FLASH-Verteilung

⁵Ein Beispiel soll verdeutlichen, welche Auswirkungen Δt_{DORIS} auf die S^+ -Daten aus der DORIS-Messung hat. Während in den FLASH-Daten S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 10 \text{ eV}$ mit Öffnungswinkeln $\Phi_1^{\text{Ion}} < \pm 23^\circ$ nachgewiesen wurden, bedeutet Δt_{DORIS} für S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 10 \text{ eV}$ in den DORIS-Daten $\Phi_1^{\text{Ion}} < \pm 35^\circ$. Beim Vergleich der Ionenbilder in Abb. 6.1 ist also zu berücksichtigen, dass in den DORIS-Daten einige S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} > 2,5 \text{ eV}$ zu viel berücksichtigt sind. Für $E_{\text{kin}} < 2,5 \text{ eV}$ ist es umgekehrt. Für beispielsweise S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 1,8 \text{ eV}$ sind in den FLASH-Daten Ionen mit $\Phi_1^{\text{Ion}} < \pm 62^\circ$ und in den DORIS-Daten Ionen mit $\Phi_1^{\text{Ion}} < \pm 60^\circ$ berücksichtigt. Für S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 1 \text{ eV}$ wird sowohl für FLASH als auch für die DORIS-Daten der volle Raumwinkel berücksichtigt ($\Phi_1^{\text{Ion}} \leq \pm 90^\circ$).

⁶Zum Beispiel müssten parallel zum Detektor geflogene S^+ -Ionen mit $E_{\text{kin}} = 10 \text{ eV}$ zu 7% kleineren Radien verschoben werden als in Abb. 6.1 c). Für $2,5 \text{ eV} < E_{\text{kin}} < 10 \text{ eV}$ ist der Fehler $< 7\%$ und für $E_{\text{kin}} < 2,5 \text{ eV}$ müssten die parallel zum Detektor geflogenen S^+ -Ionen zu etwas größeren Radien verschoben werden (z. B. um 1% für $E_{\text{kin}} = 1 \text{ eV}$).

deutlich kleiner ist als in der DORIS-Verteilung. Dass am FLASH relativ mehr langsame Ionen nachgewiesen wurden, kann durch OCS⁺⁺-Ionen erklärt werden. Deren Peak liegt im Flugzeitspektrum laut SIMION nur ca. 130 ns vor der Peak-Mitte der S⁺-Ionen. Die OCS⁺⁺-Ionen sind somit in das Datenaufnahmefenster $\Delta t = 300$ ns gefallen.

Weitere Aussagen über die Zerfallskanäle der OCS-Moleküle und die Häufigkeiten von Ionen in der FLASH-Strahlzeit können an dieser Stelle nicht getroffen werden. Da durch Verschieben des 300 ns-Zeitfensters im Experiment jedoch beobachtet wurde, dass deutlich mehr S⁺-Ionen entstanden sind als höher geladene Schwefelionen, scheinen die Prozesse am FLASH und DORIS insgesamt vergleichbar zu sein. Das ist darauf zurückzuführen, dass die FLASH-Intensität in der Strahlzeit reduziert wurde⁷.

Im nächsten Unterkapitel wird untersucht, wie gut die OCS-Moleküle mit Hilfe des Nd:YAG-Lasers adiabatisch ausgerichtet werden konnten.

6.1.1. Molekülausrichtung

In Abb. 6.2 sind Bilder des Ionendetektors für die zwei Fälle, dass die OCS-Moleküle nicht ausgerichtet (a) bzw. im Feld der Nd:YAG-Photonen ausgerichtet wurden (b), gezeigt⁸. Dazu sei angemerkt, dass keine Ionen nachgewiesen wurden, wenn nur der Nd:YAG-Laser mit den Molekülen gewechselwirkt hat. Die Polarisationsachsen der Nd:YAG- und FEL-Photonen liegen hier und im Folgenden stets parallel zueinander, und zwar in der Detektorebene (vgl. Abb. 4.1). Abgesehen von Detektorinhomogenitäten sind die S⁺-Ionen in Abb. 6.2 a) bezüglich des Winkels isotrop um den Mittelpunkt verteilt. Eine deutliche anisotrope Ionisationswahrscheinlichkeit auf Grund der Lage der Molekülachse zur Polarisationsachse der FEL-Photonen ($E_{\text{Ph}} = 215$ eV) ist nicht festzustellen. In Abb. 6.2 b) sind deutlich mehr Ionen entlang der Polarisationsachse des Nd:YAG-Lasers als senkrecht dazu zu beobachten. Unter Annahme der *axial-recoil-approximation* (vgl. Kapitel 5.1.2), ist die Winkelverteilung der S⁺-Ionen

⁷Die FLASH-Intensität wurde zum einen reduziert, damit die Positionen von nachgewiesenen Ionen und Elektronen auf dem Detektor gut aufgelöst werden können, und zum anderen, um die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als ein Photon pro Molekül absorbiert wurde, klein zu halten.

⁸Eine Sortierung der Daten nach Puls- und Photonenenergie ist nicht möglich, da die Bunch-IDs im Experiment nicht korrekt mitgeschrieben wurden (vgl. Kapitel 4.4). Verschiedene Datensätze werden zum Vergleichen daher hier und im Folgenden immer auf die gleiche Anzahl FEL-Pulse normiert.

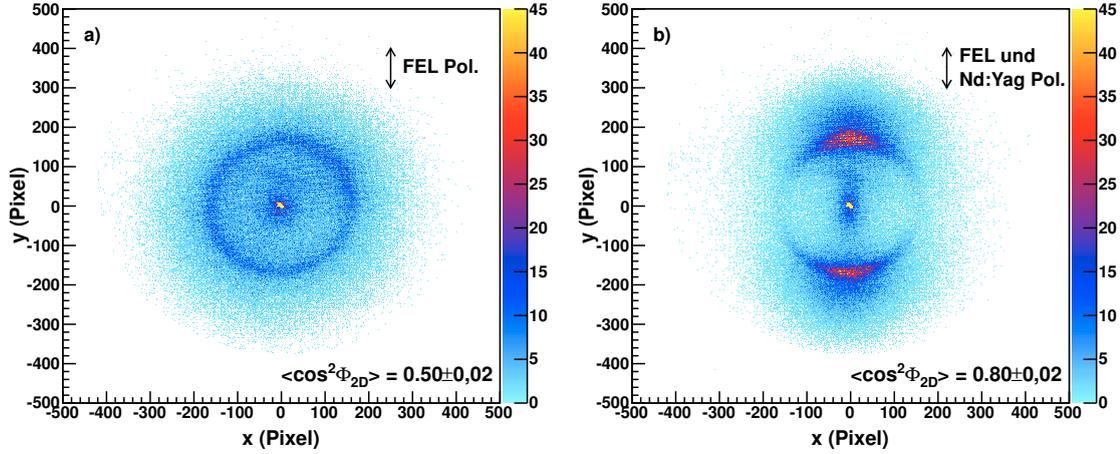


Abb. 6.2.: Die Winkelverteilung der S^+ -Ionen von zufällig verteilten (a) und adiabatisch ausgerichteten (b) OCS-Molekülen ($E_{\text{Ph}} = 215 \text{ eV}$). Die adiabatische Ausrichtung erfolgte mit den Pulsen eines Nd:YAG-Lasers. Die Maxima in den Zentren beider Bilder sind gesättigt und haben Werte von 1687 bzw. 1710. Beide Datensätze wurden auf die gleiche Anzahl $n = 3000$ FEL-Pulse normiert. Die Farbskalen zeigen die Anzahl der detektierten Ionen.

ein Maß, wie gut die Moleküle zum Zeitpunkt der Photoionisation orientiert waren. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, wird die Winkelverteilung der S^+ -Ionen durch Drei-Körper-Zerfälle etwas verbreitert, so dass die Ausrichtung der Moleküle im Experiment vermutlich etwas besser war, als in Abb. 6.2 b) zu sehen ist (vgl. Kapitel 5.1.2).

Der Grad der Ausrichtung der Moleküle kann qualitativ mit dem Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ beschrieben werden, der wie folgt definiert ist:

$$\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = \frac{\sum_{i,j} I(r_i, \Phi_{2Dj}) \cos^2(\Phi_{2Dj})}{\sum_{i,j} I(r_i, \Phi_{2Dj})}. \quad (6.1)$$

$I(r_i, \Phi_{2Dj})$ ist die Anzahl der Ionen, die mit dem Abstand r_i zum Mittelpunkt und dem Winkel Φ_{2Dj} zwischen der Polarisationsachse der Nd:YAG-Photonen und dem Ort der jeweiligen Ionen nachgewiesen wurden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Ionen auf einen zweidimensionalen Detektor projiziert wurden. Indem nur Ionen in einem bestimmten radialen Bereich bei der Berechnung berücksichtigt werden,

können langsame Ionen ausgeschlossen werden, so dass besser auf den Grad der Ausrichtung der OCS-Moleküle geschlossen werden kann.

Für die Bestimmung der Erwartungswerte werden daher nur Ionen mit Radien $120 \text{ Pixel} < r < 350 \text{ Pixel}$ berücksichtigt. Ohne Nd:YAG-Laser ergibt sich $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,50 \pm 0,02$ und somit keine Ausrichtung der Moleküle⁹. Das bestätigt die Beobachtung zu Beginn dieses Unterkapitels, dass keine anisotrope Ionisationswahrscheinlichkeit bezüglich der Lage der Molekülachse zur Polarisationsachse der FEL-Photonen festzustellen ist. Mit räumlich und zeitlich überlagerten FEL- und Nd:YAG-Pulsen wurde im Experiment ein maximaler Wert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,84 \pm 0,03$ beobachtet. Dieser Wert konnte auf Grund nicht stabiler experimenteller Bedingungen nicht konstant gehalten werden. Im Folgenden wird von einem durchschnittlichen Wert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,80$ während der Messungen ausgegangen. Die Verteilung der Ionen kann mit einer zweidimensionalen Gaußverteilung angenähert werden [Fri95]. Unter der Annahme, dass die Gaußverteilung zylindersymmetrisch ist, gilt $\sigma_{\theta} = \sigma_{\phi} = \sigma$ und für $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,80$ ergibt sich $\sigma = 21^\circ$ [Chr12]. Es sei angemerkt, dass für OCS unter Laborbedingungen höhere Erwartungswerte wie $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,91$ durch adiabatisches Ausrichten erzielt wurden [Hol10].

Die Moleküle sind also um die Polarisationsachse des Nd:YAG-Lasers ausgerichtet und die Verteilung hat eine Halbwertsbreite $\text{FWHM} = 47^\circ$. Schon hier wird deutlich, dass die am FLASH gemessenen MFPADs weniger gut aufgelöst sind als die aus den Koinzidenzmessungen im vorherigen Kapitel, wo der Öffnungswinkel mit $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 8^\circ$ festgelegt wurde (s. Kapitel 5.1.3). Außerdem sind die Moleküle im FEL-Experiment entlang der Polarisation lediglich ausgerichtet und nicht orientiert. Es kann also nicht unterschieden werden, ob das Molekül mit dem Schwefelatom nach *oben* oder *unten* zeigt, so dass die MFPADs sich entsprechend überlagern. Bevor auf die Winkelverteilungen der Photoelektronen eingegangen wird, werden zunächst zeitabhängige Effekte in den Ionendaten aus dem Pump-Probe-Experiment vorgestellt.

⁹Der Fehler des Erwartungswerts ergibt sich aus dem $\sqrt{I(r_i, \Phi_{2Dj})}$ -Fehler aus der Anzahl $I(r_i, \Phi_{2Dj})$ der nachgewiesenen Ionen.

6.1.2. Zeiteffekte in der Ionenverteilung

In diesem Unterkapitel wird untersucht, welche Effekte in der Ionenverteilung auftreten, wenn die mit dem Nd:YAG-Laser ausgerichteten OCS-Moleküle nicht nur mit den FEL-Photonen, sondern zusätzlich mit den Photonen des Ti:Sa-Lasers wechselwirken. Die Zeitdifferenz Δt zwischen Ti:Sa- und FEL-Puls wurde variiert. Die Daten konnten mit Hilfe der *streak-camera* (s. Kap 4.4) in 100 fs lange Zeitfenster gruppiert werden¹⁰. Negative Δt bedeuten, dass die Ti:Sa-Photonen vor den FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben, wobei die Zeitauflösung FWHM ≈ 600 fs zu berücksichtigen ist (s. Kapitel 4.4). Das T_0 wurde mit Hilfe schnellerer Effekte in den Elektronendaten festgelegt (s. Kapitel 6.2). Wie im weiteren Verlauf gezeigt wird, ist das T_0 mit den Ionendaten sehr gut vereinbar.

In Abb. 6.3 a) und b) sind die Ionenverteilungen für zwei verschiedene Δt gezeigt. Ein deutlicher Unterschied ist in der Winkelverteilung der S^+ -Ionen zu beobachten. So ist der Erwartungswert für $\Delta t = -1,5$ ps mit $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,69 \pm 0,02$ kleiner als für $\Delta t = 0,3$ ps mit $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,84 \pm 0,02$.

In Abb. 6.3 c) ist der Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ für alle gemessenen Δt dargestellt. Der Grad der Ausrichtung ist umso kleiner, je früher die Ti:Sa- vor den FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben, bis für $\Delta t \approx -1,2$ ps ein minimaler Wert von $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle \approx 0,68$ erreicht ist. Dass der Erwartungswert bereits für $\Delta t > 0,0$ ps leicht abnimmt, ist gut mit der Zeitauflösung im Experiment vereinbar. In der Messung wurden die Δt nicht kontinuierlich in eine Richtung verschoben, sondern es wurde zwischen verschiedenen Zeitdifferenzen „hin- und hergesprungen“. Deshalb ist davon auszugehen, dass der Effekt auf die Zeitdifferenz zwischen Ti:Sa- und FEL-Puls zurückzuführen ist und nicht auf andere Effekte wie ein aus dem Fokus driftender Nd:YAG-Laser.

Für den Fit der Errorfunktion in Abb. 6.3 c) (rot) wurde für $\Delta t > 0,3$ ps ein Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,84$ vorgegeben, da während der gesamten Strahlzeit kein größerer Wert beobachtet wurde. Mit dieser Vorgabe ergibt die gefittete Errorfunktion $\sigma = (450 \pm 70)$ fs, also FWHM = (1061 ± 165) fs. Das reduzierte Chi-Quadrat

¹⁰Für einige Daten wurden die Bunch-IDs in der Datenaufnahme mitgeschrieben. Da diese einen unbekanntem Versatz von wenigen Pulsen (< 5) zu den aufgenommenen Beamlinedaten haben, können die Daten zwar nicht nach der Pulsenergie sortiert werden, jedoch können sie zumindest tendenziell mit den Daten der *streak-camera* korrigiert werden. Denn diese mittelt das zeitliche Driften zwischen den Ti:Sa- und FEL-Pulsen über 20 Pulse (s. Kapitel 4.4).

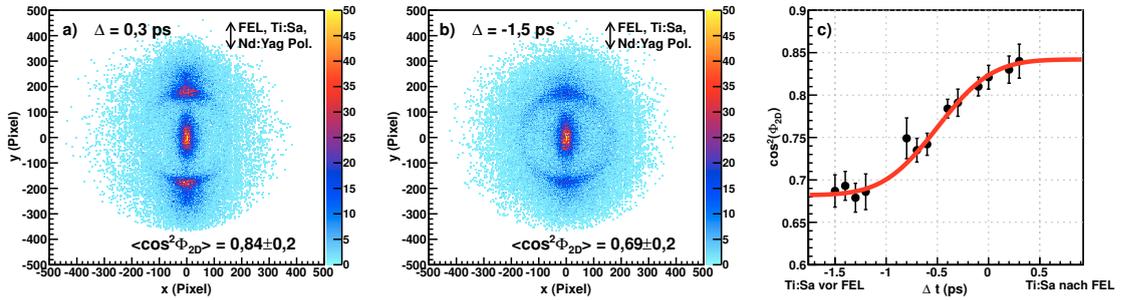


Abb. 6.3.: Die Winkelverteilung der S^+ -Ionen von adiabatisch ausgerichteten OCS-Molekülen hängt von der Zeitdifferenz Δt zwischen FEL- und Ti:Sa-Puls ab. Je früher die Ti:Sa-Pulse vor den FEL-Pulsen mit den Molekülen wechselwirken, desto geringer ist der Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$. a) Ti:Sa-Puls 0,3 ps nach dem FEL-Puls. b) Ti:Sa-Puls 1,5 ps vor dem FEL-Puls. Die Maxima in den Abbildungen a) und b) sind gesättigt und haben Werte von 558 bzw. 557. Die Farbskalen in a) und b) zeigen jeweils die Anzahl der detektierten Ionen. c) Die Erwartungswerte $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ für alle gemessenen Δt und der Fit der Errorfunktion. Das reduzierte Chi-Quadrat beträgt 0,28. Das T_0 in c) wurde mit Hilfe von schnelleren Zeiteffekten in den Elektronendaten bestimmt (s. Kapitel 6.2).

beträgt 0,28. Mit einer Zeitaufösung der Pump-Probe-Pulse von $\text{FWHM} \approx 600$ fs hinterlässt der beobachtete Effekt also eine zeitliche Signatur in den Daten. Unter der Annahme, dass die zeitliche Veränderung der Ionenverteilung durch den noch zu bestimmenden Effekt mit einer Gaußverteilung beschrieben werden kann, ergibt sich für diese aus $\sqrt{(600 \text{ fs})^2 + \text{FWHM}_{\text{Effekt}}^2} = 1061$ fs ein $\text{FWHM}_{\text{Effekt}} = 875$ fs, wobei der Fehler $\approx \pm 202$ fs beträgt. Ein Fehler für die Zeitaufösung wurde bei der Fehlerberechnung nicht berücksichtigt, da er nicht bekannt ist.

Eine mögliche Erklärung dieses Effekts ist, dass die adiabatisch ausgerichteten Moleküle durch den Puls des Ti:Sa-Lasers einen Rotations-Kick erfahren haben und somit der Grad der Ausrichtung reduziert wurde. Dabei handelt es sich also um den gleichen Effekt wie bei der impulsiven Ausrichtung von Molekülen (s. Kapitel 2.6), nur dass die Moleküle in diesem Experiment bereits mit Hilfe des Nd:YAG-Lasers ausgerichtet waren. Die gemessenen Zeitdifferenzen Δt lassen keinen Rückschluss zu, ob sich der Grad der Ausrichtung der Moleküle für $\Delta t < 1,5$ ps wieder erhöht.

Berechnungen zum zeitlichen Verlauf der impulsiven Ausrichtung von OCS-Molekülen ergeben, dass er vergleichbar mit dem zuvor abgeschätzten zeitlichen Verlauf für den Effekt in den experimentellen Daten ist [Kum18]. Die Berechnun-

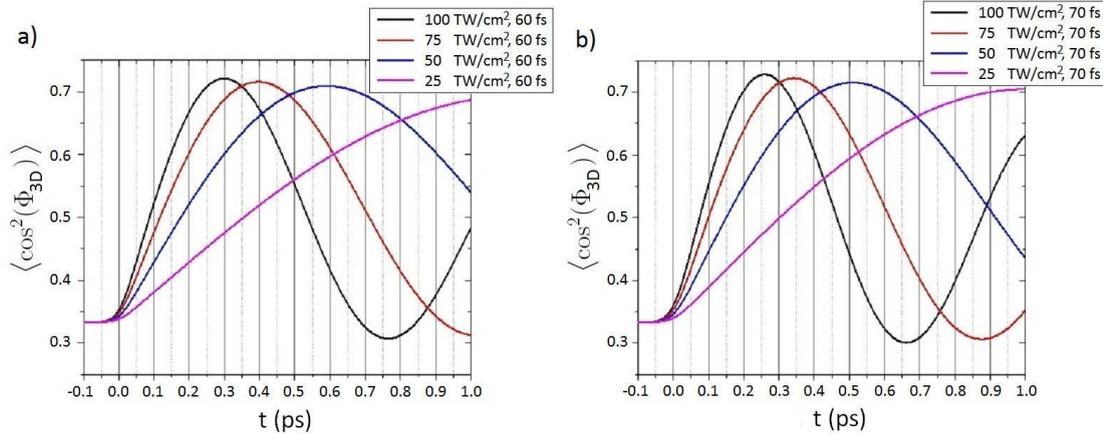


Abb. 6.4.: Berechnungen des Erwartungswerts $\langle \cos^2(\Phi_{3D}) \rangle$ für die impulsive Ausrichtung von OCS-Molekülen mit 800 nm Photonenpulsen mit Pulsdauern (FWHM) von $t = 60$ fs (a) und $t = 70$ fs (b) für Intensitäten zwischen 25 TW/cm^2 und 100 TW/cm^2 . Um die Rotationswellenpakete zu bestimmen, wurden zeitabhängige Schrödingergleichungen (TDSE) numerisch gelöst. Es ist zu beachten, dass der Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{3D}) \rangle$ dargestellt ist¹¹. (Rechnungen und Abbildungen von [Kum18].)

gen sind in Abb. 6.4 für OCS-Moleküle für 800 nm Photonenpulse mit Pulsdauern von $t = 60$ fs bzw. $t = 70$ fs (FWHM) für Intensitäten zwischen 25 TW/cm^2 und 100 TW/cm^2 gezeigt. Es sei darauf hingewiesen, dass es durchaus möglich ist, dass die Intensität des Ti:Sa-Lasers ($I \approx 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) im Experiment um einen Faktor zwei bis drei zu hoch/klein abgeschätzt wurde. Das $\text{FWHM}_{\text{Effekt}} = (875 \pm 202)$ fs müsste prinzipiell mit dem halben FWHM der Kurven aus Abb. 6.4 verglichen werden. Je nach Laserintensität und Pulsdauer ergeben die Berechnungen $200 \text{ fs} < \text{FWHM}/2 < 700 \text{ fs}$.

Ein genauer Vergleich der Zeitskala der Verringerung der Ausrichtung im Experiment mit der impulsiven Ausrichtung ist jedoch ohne weitere Berechnungen nicht möglich, da im Experiment zusätzlich das Feld des Nd:YAG-Lasers präsent war. So ist auf Grund des anwesenden Nd:YAG Pulses gut vorstellbar, dass die Verringerung der

¹¹Es handelt sich um den Erwartungswert für Moleküle, deren dreidimensionale Verteilung bekannt ist und nicht um den Erwartungswert für Moleküle, die auf einen zweidimensionalen Detektor projiziert wurden. Bei guter Molekülausrichtung, die mit einer Gaußverteilung beschrieben werden kann, entspricht der Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{3D}) \rangle = 0,72$ einem $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,82$ [Tri16]. Der theoretisch erwartbare Grad der impulsiven Ausrichtung der OCS-Moleküle mit den im Experiment verwendeten Laserpulsen ist also ähnlich hoch wie der im Experiment erreichte mit der adiabatischen Ausrichtung.

Ausrichtung durch den Ti:Sa-Puls langsamer abläuft als das in Abb. 6.4 dargestellte impulsive Ausrichten. Dass die Zeitskala jeweils einige 100 fs beträgt, ist jedoch ein gutes Indiz dafür, dass die Ausrichtung der OCS-Moleküle tatsächlich durch einen Rotations-Kick durch die Ti:Sa-Photonen verringert wurde.

Eine weitere Möglichkeit den Zeiteffekt in den Erwartungswerten $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ in Abb. 6.3 zu erklären, hängt mit gewinkelten OCS-Molekülen zusammen. Dabei wird angenommen, dass durch die Ionisation einer Valenzschale des OCS-Moleküls mittels Ti:Sa-Photonen ein gewinkeltes OCS^+ -Ion erzeugt wurde. Bei der anschließenden Ionisation durch den FEL könnte die Verbindungsachse der Ionen einen größeren Winkel zur Polarisationsachse der Nd:YAG-Photonen gehabt haben, als die Ionen des nicht gewinkelten Moleküls. Möglicherweise ist für gewinkelte OCS^+ -Ionen der Zerfallskanal in drei Fragmente auch größer als für lineare OCS-Moleküle, so dass der Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ deshalb abnimmt. Allerdings beträgt die Frequenz für die *bending*-Vibration $\nu = 539 \text{ cm}^{-1}$ [Kat02], was einer Periodendauer von 62 fs entspricht. Das ist deutlich schneller als der beobachtete Effekt in den Daten. Die Annahme, dass die zeitliche Auflösung des Experiments deutlich schlechter als 600 fs ist, widerspricht den Elektronendaten, wie später gezeigt wird. Gewinkelte Moleküle hätten außerdem eine höhere kinetische Energiefreisetzung, da sich die Ladungen zum Zeitpunkt der Dissoziation räumlich näher sind. Gewinkelte OCS-Moleküle scheinen also, wenn überhaupt, nur einen untergeordneten Einfluss auf den Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ zu haben.

Wird das Verringern der Ausrichtung der Moleküle also durch einem Rotations-Kick auf die Moleküle verursacht, muss auch in der Radialverteilung der S^+ -Ionen ein zeitabhängiger Effekt zu beobachten sein. Die Radialverteilungen sind in Abb. 6.5 gezeigt. Dort wird deutlich, dass die S^+ -Ionen teilweise zu kleineren Radien verschoben sind, wenn $\Delta t < 0,2 \text{ ps}$ ist. Das ist nach einem erfolgten Rotations-Kick zu erwarten. In Abb. 6.5 a) sind die Radialverteilungen für alle gemessenen Zeitpunkte dargestellt. Es fällt auf, dass je früher die Ti:Sa- vor den FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben, desto mehr nimmt die Intensität im Maximum $r \approx 175$ Pixeln ab und im Minimum $r \approx 110$ Pixel zu. Die Daten wurden für jede Zeitdifferenz Δt auf 500 FEL-Pulse normiert.

Der Effekt wird besonders deutlich in Abb. 6.5 b), wo zwei Radialverteilungen für $\Delta t = -1,5 \text{ ps}$ und $\Delta t = 0,3 \text{ ps}$ gezeigt sind. Um die Abhängigkeit von der schwan-

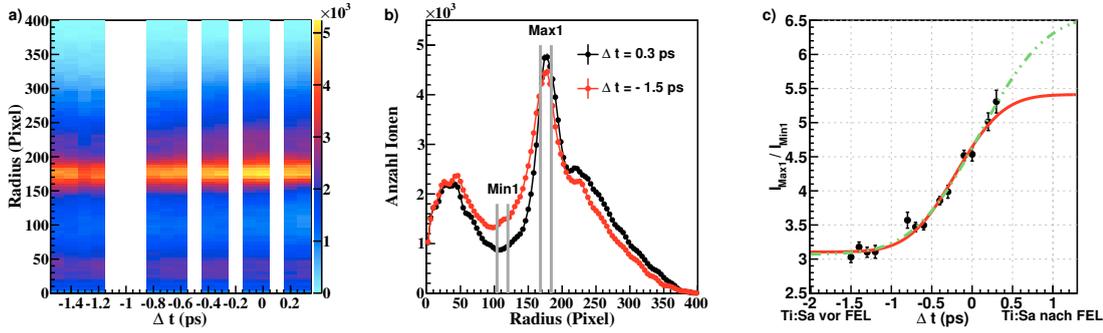


Abb. 6.5.: Ionendaten für den Fall, dass FEL-, Ti:Sa- und Nd:YAG-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben. a) Die radialen S⁺-Verteilungen für alle gemessenen Zeitdifferenzen Δt für die obere Detektorhälfte ($0^\circ < \Phi < 180^\circ$). Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Ionen. b) Die Radialverteilungen für $\Delta t = 0,3 \text{ ps}$ und $\Delta t = -1,5 \text{ ps}$. Wenn der Ti:Sa- vor dem FEL-Puls mit den Molekülen gewechselwirkt hat, wurden die S⁺-Ionen teilweise bei kleineren Radien nachgewiesen. c) Es ist das Verhältnis der Zählrate in Max1 zu Min1 aus b) gegen Δt aufgetragen. Auf die zwei Fits der Errorfunktion (grün, rot) wird im Fließtext eingegangen. Alle Daten wurden auf 500 FEL-Pulse normiert.

kenden FEL-Pulsenergie zu reduzieren, wird für jede Zeitdifferenz das Verhältnis der Anzahl der Ionen im *Max1* und im *Min1* (s. Abb. 6.5 b) gebildet. Dieses Verhältnis ist in Abb. 6.5 c) gegen die Zeitdifferenz Δt aufgetragen. Der zeitliche Effekt hat für $\Delta t \leq 0,3 \text{ ps}$ einen vergleichbaren Verlauf wie bei der Winkelverteilung zuvor, jedoch ist nicht klar, wo die Datenpunkte für $\Delta t > 0,3 \text{ ps}$ liegen.

Ohne weitere Randbedingungen ergibt der Fit einer Errorfunktion an die Daten: $\sigma = (649 \pm 201) \text{ fs}$ bzw. $\text{FWHM} = (1528 \pm 472) \text{ fs}$ (grüne Kurve). Das reduzierte Chi-Quadrat beträgt 1,3. Bei einer Zeitauflösung von 600 fs für die Pump-Probe-Pulse und dem gewählten T_0 ist es jedoch sinnvoll anzunehmen, dass das Verhältnis $I_{\text{Max1}}/I_{\text{Min1}}$ für $\Delta t > 0,3 \text{ ps}$ nicht (deutlich) weiter steigt und in ein Plateau übergeht. Mit dieser Annahme ergibt sich der rote Fit in Abb. 6.5 c) mit $\sigma = (459 \pm 55) \text{ fs}$, also $\text{FWHM} = (1082 \pm 129) \text{ fs}$. Das reduzierte Chi-Quadrat beträgt 1,4. Wird auch hier für den zeitlichen Effekt in der Radialverteilung eine Gaußverteilung angenommen, folgt für diesen ein $\text{FWHM} = (900 \pm 155) \text{ fs}$. Das FWHM ist also im Rahmen des Fehlers in sehr guter Übereinstimmung mit dem zuvor bei der zeitlichen Änderung der Winkelverteilung beobachteten $\text{FWHM} = (875 \pm 202) \text{ fs}$. Mit der gewählten Randbedingungen für den Fit passt die zeitliche Entwicklung der Radialverteilung

zur Annahme, dass die Moleküle einen Rotations-Kick durch die Ti:Sa-Photonen erfahren haben. Es ergibt sich ein schlüssiges Bild.

Für die zeitabhängige Änderung der Radialverteilungen sei noch ein anderer Effekt diskutiert. Angenommen ein OCS-Molekül wird durch den Ti:Sa-Puls in ein neutrales Schwefelatom und ein geladenes Ion dissoziiert. Durch die Dissoziation wird kinetische Energie freigesetzt und die Zerfallspartner fliegen auseinander. Währenddessen wird das Schwefelatom durch den FEL-Puls ionisiert. Je früher die Ti:Sa-Photonen vor den FEL-Photonen mit den Molekülen wechselwirken, desto größer die Distanz der Zerfallspartner, wenn das Schwefelatom ionisiert wird, und desto geringer ist die dann wirkende Coulomb-Kraft auf das S^+ -Ion. Aus der kleineren kinetischen Energie der S^+ -Ionen folgt dann ein kleinerer Radius auf dem Detektor. So entspräche ein mit Radius $r \approx 110$ Pixel nachgewiesenes Ion einem S^+ -Ion, das mit einer kinetischen Energie $E_{\text{kin}} \approx 0,9 \text{ eV}$ parallel zum Detektor geflogen ist.

Es wird eine Abschätzung durchgeführt, wie groß die kinetische Energie der S^+ -Ionen ist, wenn die zuvor geäußerte Annahme zu Grunde gelegt wird. In der (1,0)-Dissoziation durch den Ti:Sa-Puls wird eine gewisse kinetische Energie KER_1 freigesetzt. Aus KER_1 wird eine konstante Geschwindigkeit der zwei Fragmente bestimmt, mit der sich wiederum die Distanz d der Fragmente für eine gewisse Zeit t_{dis} nach der Dissoziation berechnen lässt. Wird das neutrale Schwefelatom zum Zeitpunkt t_{dis} ionisiert, kann für die zwei Fragmente die zusätzlich freigesetzte kinetische Energie KER_2 (in eV) durch die Coulombabstoßung wie folgt abgeschätzt werden [Abl17]:

$$KER_2(\text{eV}) = 14,4 \cdot \frac{q_1 q_2}{d(\text{\AA})}. \quad (6.2)$$

Die Ladungen q_1 und q_2 der zwei Ionen seien hier jeweils gleich eins. Die Distanz d der zwei Ionen hat in der Formel die Einheit \AA . Die kinetische Energie der CO^+ -Ionen aus dem (S, CO^+)-Zerfall nach Valenzschalenionisation beträgt $E_{\text{OC}^+} \approx 0,11 \text{ eV}$ [Sak17]. Daraus folgt $KER_1 \approx 0,20 \text{ eV}$. Wird das Schwefelatom nach $t_{\text{dis}} = 100 \text{ fs}$ ionisiert, ergibt sich nach dem obigen Modell eine Gesamtenergie für das S^+ -Ion von $E_{\text{S}^+} \approx 1,9 \text{ eV}$. Für $t_{\text{dis}} = 500 \text{ fs}$ folgt $E_{\text{S}^+} \approx 0,8 \text{ eV}$ und für $t_{\text{dis}} = 1000 \text{ fs}$ ist $E_{\text{S}^+} \approx 0,5 \text{ eV}$. Das entspricht parallel zum Detektor geflogenen S^+ -Ionen mit Radien von $r_{100\text{fs}} = 160$ Pixel, $r_{500\text{fs}} = 105$ Pixel und $r_{1000\text{fs}} = 84$ Pixel. Somit ist es

im Rahmen dieser Abschätzung möglich, dass zumindest ein Teil der zu kleineren Radien verschobenen S^+ -Ionen auf die zuvor diskutierte (1,0)-Dissoziation mit anschließender Ionisation des neutralen Schwefelatoms zurückzuführen ist. Details der Dissoziationskanäle des OCS-Moleküls nach Ionisation mit dem Ti:Sa-Laser liegen nicht vor. An dieser Stelle kann daher nicht diskutiert werden, wie viele S^+ -Ionen auf Grund der (1,0)-Dissoziation bei kleineren Radien nachgewiesen wurden. Außerdem ist nicht genau bekannt wie viele Moleküle der Ti:Sa-Laser gepumpt hat. Es wird davon ausgegangen, dass ca. 10% – 20% der geproben Moleküle gepumpt wurden [Rol18].

Unter Berücksichtigung der Berechnungen in Abb. 6.4, die zeigen, dass die OCS-Moleküle einen Rotations-Kick durch die Ti:Sa-Pulse erfahren, und dem Zeiteffekt in den Winkelverteilungen scheint ein Rotations-Kick die nächstliegende bzw. dominierende Ursache für die beobachteten Zeiteffekte zu sein. Diese Erklärung wird im weiteren Verlauf des Kapitels auch von den Elektronendaten gestützt.

Dieses Verhalten ist problematisch für die Messung von Photoelektronen-Winkelverteilungen im Pump-Probe-Experiment. Denn bevor der FEL-Puls die Moleküle probt, wird die Ausrichtung der Moleküle mit dem Pump-Puls verringert. Das hat eine entsprechend schlechtere Auflösung der MFPADs zur Folge. Diese Problematik muss generell bei Pump-Probe-Experimenten mit ausgerichteten Molekülen bedacht werden. Idealerweise müsste ein Molekül so gepumpt werden, dass die räumliche Ausrichtung nicht verändert wird. Oder alternativ müsste die Ausrichtung jedes geproben Moleküls einzeln bekannt sein.

Für die Ionen bleibt festzuhalten, dass es gelungen ist, OCS-Moleküle am FLASH adiabatisch auszurichten. Es wurde jedoch festgestellt, dass der Grad der Ausrichtung deutlich geringer war als bei den Koinzidenzexperimenten und somit weniger gut aufgelöste MFPADs in der weiteren Analyse zu erwarten sind. Im Pump-Probe Aufbau wurden Zeiteffekte in der Größenordnung von einigen hundert Femtosekunden in den Ionendaten beobachtet. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass der Pump-Puls den Grad der Ausrichtung der Moleküle durch einen Rotations-Kick reduziert hat. Weitere Ionendaten, wie nur die Ti:Sa-Photonen oder die Ti:Sa- und die FEL-Photonen oder die Ti:Sa- und die Nd:YAG-Photonen gemeinsam mit den OCS-Molekülen wechselwirken, sind nicht vorhanden. Im folgenden Unterkapitel werden die Elektronendaten untersucht.

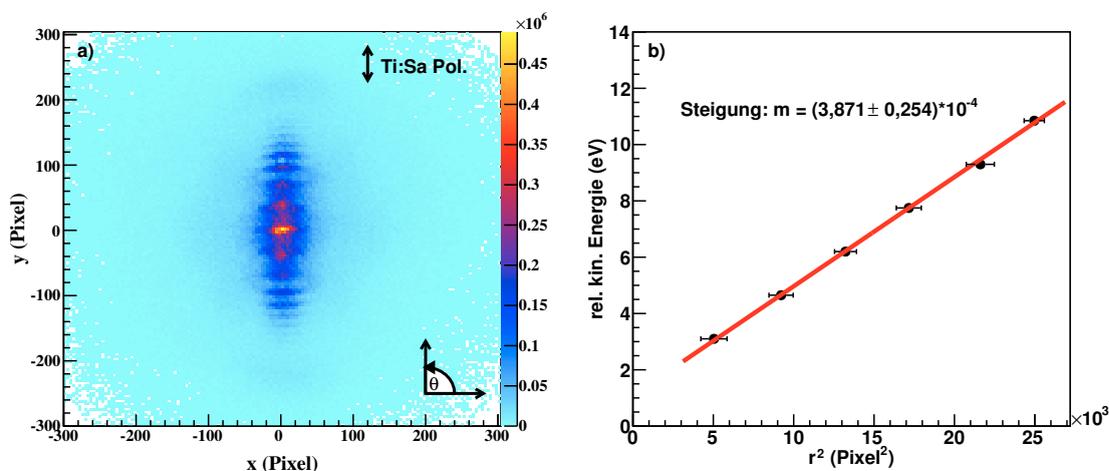


Abb. 6.6.: a) Bild des Elektronendetektors, wenn ausschließlich Photonen des Ti:Sa-Lasers mit Argonatomen gewechselwirkt haben. Die Abfolge von Minima und Maxima ist typisch für ATI-Elektronen. Die Energie der Elektronen unterscheidet sich von Maxima zu Maxima um die Energie der Photoelektronen ($E_{\text{Ph}}^{\text{Ti:Sa}} = 1,55 \text{ eV}$). Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen. b) Wird die relative kinetische Energie der Elektronen gegen den Radius der Maxima zum Quadrat (r^2) aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, und der Detektor kann bezüglich der Energie kalibriert werden. Dazu wurden die Radien der Maxima für Winkel zwischen 80° und 100° bestimmt. Mit $E(r = 0) = 0 \text{ eV}$ folgt $E(\text{eV}) = (3,871 \pm 0,254) \cdot 10^{-4} \cdot r^2(\text{Pixel})$.

6.2. Ergebnisse aus den Elektronenmessungen

Zunächst wird mit ATI-Elektronen (s. Kapitel 2.1) aus Argonatomen eine Energiekalibration des Elektronendetektors durchgeführt. Anschließend erfolgt, wie in der Auswertung der DORIS-Daten (s. Kapitel 5.1.3), eine Einordnung der Qualität der Elektronendaten, indem der Asymmetrieparameter β für zufällig verteilte OCS-Moleküle untersucht wird. Daraufhin werden Photoelektronen-Winkelverteilungen von ausgerichteten OCS-Molekülen vorgestellt. Und schließlich werden die Elektronendaten aus den Pump-Probe-Messungen betrachtet.

6.2.1. Energiekalibration des Elektronendetektors

In Abb. 6.6 a) sind die detektierten Elektronen für den Fall, dass ausschließlich die Ti:Sa-Photonen mit Argonatomen gewechselwirkt haben, zu sehen. Bei einer

Photonenenergie von $E_{\text{Ph}}^{\text{Ti:Sa}} = 1,55 \text{ eV}$ und einer minimalen Ionisationsenergie der Argonatome von $E_{\text{I}} = 15,76 \text{ eV}$ [San14] wird ein Photoelektron emittiert, wenn mindestens elf Photonen absorbiert werden. Jedes weitere absorbierte Photon erhöht die Energie des Photoelektrons um $1,55 \text{ eV}$ und es entsteht die für *above treshhold ionisation* typische radiale Abfolge von Maxima und Minima im VMI-Spektrometer. In Abb. 6.6 b) ist die relative kinetische Energie ($\Delta E = 1,55 \text{ eV}$ zwischen zwei benachbarten Maxima) der Photoelektronen gegen den Radius der Maxima zum Quadrat aufgetragen. Aus der Steigung des Fits sowie der Bedingung $E(r = 0) = 0 \text{ eV}$ ergibt sich die Umrechnung von Radius (Pixel) in Energie (eV). Für die im Experiment gewählten Spannungen gilt für die kinetische Energie der Photoelektronen somit:

$$E_{\text{PE}}(\text{eV}) = (3,871 \pm 0,254) \cdot 10^{-4} \cdot r^2(\text{Pixel}). \quad (6.3)$$

6.2.2. Asymmetrieparameter β

Auch bei den FLASH-Daten wird zunächst die Qualität der Elektronendaten eingeordnet, indem der Asymmetrieparameter β für zufällig verteilte OCS-Moleküle bestimmt wird. In Abb. 6.7 a) ist das Bild des Elektronendetektors für den Fall, dass nur die Photonen des FELs ($E_{\text{Ph}} = 215 \text{ eV}$) mit den OCS-Molekülen gewechselwirkt haben, zu sehen. Es wurden Daten für 24.000 FEL-Pulse aufgenommen. Insgesamt wurden $3,34 \cdot 10^6$ Elektronen nachgewiesen, was durchschnittlich 139 Elektronen pro FEL-Puls entspricht. Wie im DORIS-Experiment sind auf dem Elektronenbild langsame Elektronen durch Shake-Off-Prozesse und die S(2p)-Photoelektronen zu sehen. Außerdem ist ein zweiter Ring von Elektronen bei einem Radius $r \approx 250 \text{ Pixel}$ zu erkennen. Diese Elektronen wurden nur beobachtet, wenn Helium als Trägergas verwendet wurde (s. Kapitel 4.2). Somit sind es vermutlich Sekundärelektronen aus den Spektrometerelektroden, verursacht durch Photoelektronen aus den Heliumatomen. Dass die zwei Ringe verschiedene Mittelpunkte haben, liegt wahrscheinlich an einem leicht geneigten Spektrometer bzw. Detektor im Experiment. Im Vergleich mit den Elektronendaten der DORIS-Messung wurden am FEL deutlich mehr Elektronen außerhalb des Rings der S(2p)-Photoelektronen nachgewiesen. Es handelt sich um Augerelektronen und Photoelektronen aus Valenzschalen aus den OCS-Molekülen und He-Photoelektronen mit entsprechend höherer kinetischer Energie. Da der Elektronendetektor in einem Zeitfenster von 200 ns aktiv war, wurden die schnelleren

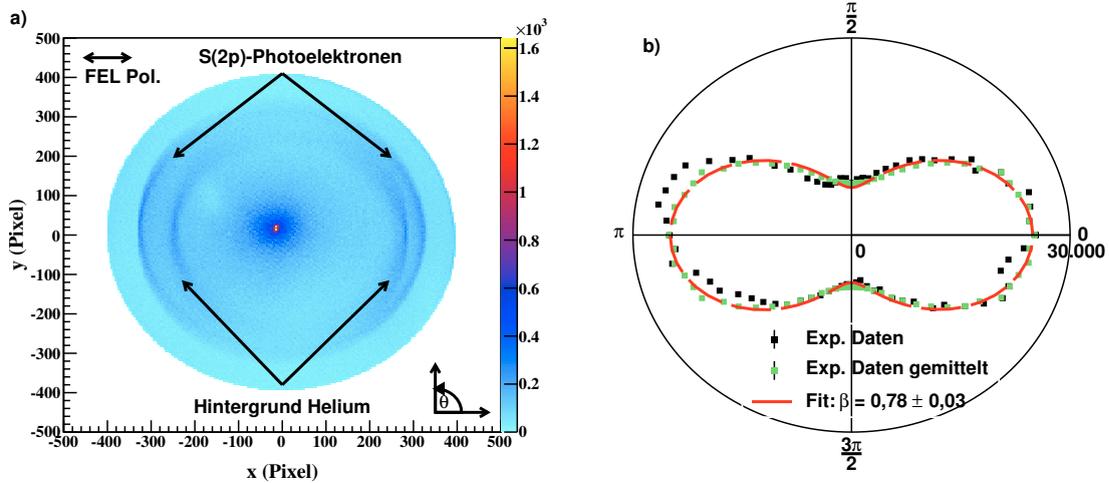


Abb. 6.7.: a): Das Bild des Elektronendetektors für den Fall, dass ausschließlich die FEL-Photonen ($E_{\text{Ph}} = 215 \text{ eV}$) mit dem Molekülstrahl aus OCS-Molekülen und He-Atomen gewchselwirkt haben. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen. b) Die entsprechende Winkelverteilung der Elektronen mit Radien zwischen 308 Pixel und 340 Pixel (schwarz). Ein Hintergrund wurde abgeschätzt und abgezogen (s. Fließtext). Der Fit (rot) erfolgte an die gemittelten Daten (grün). Der \sqrt{N} -Fehler der Zählrate N ist kleiner als die Datenpunkte.

Elektronen mit den S(2p)-Photoelektronen zusammen aufgenommen. Ein Aussortieren der schnelleren Elektronen über die Flugzeit, wie in den Koinzidenzexperimenten bei DORIS und PETRA III, ist nicht möglich (vgl. Abb. 5.7). Um den Hintergrund aus der Photolinie zu entfernen, wurde eine Inversion der Daten mit dem pBasex-Algorithmus [Gar04] durchgeführt. Auf Grund der starken Asymmetrie der Elektronenbilder ist jedoch keine sinnvolle Inversion möglich.

Daher wird zunächst die Winkelverteilung der S(2p)-Photoelektronen mit Hintergrund untersucht. Die Photolinie wird zwischen 308 Pixel und 340 Pixel gewählt, was einem Öffnungswinkel der berücksichtigten Elektronen von $\Theta_{\text{el}} = \pm 30^\circ$ entspricht (vgl. Kapitel 5.1.3). 340 Pixel entsprechen laut Gleichung 6.3 Photoelektronen mit $E_{\text{PE}} = (44,7 \pm 2,9) \text{ eV}$. Das ist im Rahmen der Fehler in guter Übereinstimmung mit der FEL-Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = (215 \pm 2) \text{ eV}$ und der Bindungsenergie der S(2p)-Elektronen im OCS-Molekül¹².

¹²Bindungsenergien der S(2p)-Elektronen im OCS-Molekül: $E_{\text{S}(2p)1/2} = 171,8 \text{ eV}$, $E_{\text{S}(2p)3/2} = 170,6 \text{ eV}$ [Ank97]

Wie bei der Auswertung der Daten im vorherigen Kapitel kann zur Bestimmung des Asymmetrieparameters β die Winkelverteilung aus allen vier Quadranten gemittelt werden (s. Kapitel 5.1.3). Der Fit an die Verteilung ergibt dann einen Asymmetrieparameter $\beta = 0,68 \pm 0,02$. Dieser Wert ist 11% – 32% kleiner als die Werte aus [Rol18] ($\approx 11\%$), [Kuk00] ($\approx 32\%$) und als der Wert für die korrigierte Photolinie aus der DORIS-Messung ($\approx 21\%$) (s. Abb. 5.9). Der deutlich kleinere β -Wert in der FEL-Messung kann durch den Hintergrund in der Photolinie erklärt werden. Dieser wird abgeschätzt, indem für jeden Datenpunkt knapp außerhalb der Photolinie die Anzahl der Elektronen pro Fläche bestimmt wird, und entsprechend von der Winkelverteilung abgezogen. Die resultierende Winkelverteilung ist in Abb. 6.7b) in schwarz bzw. grün gezeigt und der Fit (rot) ergibt $\beta = 0,78 \pm 0,03$. Der Wert stimmt im Rahmen des Fehlers mit den experimentellen Daten aus [Rol18] überein. Insgesamt ergeben die Daten des Elektronendetektors für die kinetische Energie der S(2p)-Photoelektronen und für den β -Parameter (mit Hintergrund-Korrektur) sinnvolle Ergebnisse. Außerdem sind die Asymmetrien in der Winkelverteilung, bedingt durch Detektorinhomogenitäten und die Abbildungseigenschaften des VMI-Spektrometers, deutlich schwächer ausgeprägt als in den Koinzidenzexperimenten (vgl. Abb. 5.6).

6.2.3. Elektronenverteilung für ausgerichtete OCS-Moleküle

In diesem Unterkapitel wird untersucht, wie strukturreich die Winkelverteilungen der S(2p)-Photoelektronen sind, wenn die OCS-Moleküle im elektrischen Feld der Nd:YAG-Pulse adiabatisch ausgerichtet wurden. In Abb. 6.8 sind die Elektronenbilder für zufällig verteilte (a) und ausgerichtete (b) OCS-Moleküle gegenübergestellt (jeweils 24.000 FEL-Pulse). Es wurde kein Pump-Puls verwendet und die Polarisationsachsen der Photonen von FEL und Nd:YAG-Laser liegen parallel in der Detektorebene.

In der Photolinie der S(2p)-Photoelektronen ist in Abb. 6.8b) im Vergleich mit Abb. 6.8a) zunächst keine Veränderung zu erkennen. Dafür unterscheiden sich die Daten für langsame Elektronen im Zentrum des Detektors deutlich. Es wurden mehr langsame Elektronen detektiert, wenn die FEL- und die Nd:YAG-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben, als wenn nur die FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben. Vermutlich hinterlässt der FEL-Puls angeregte

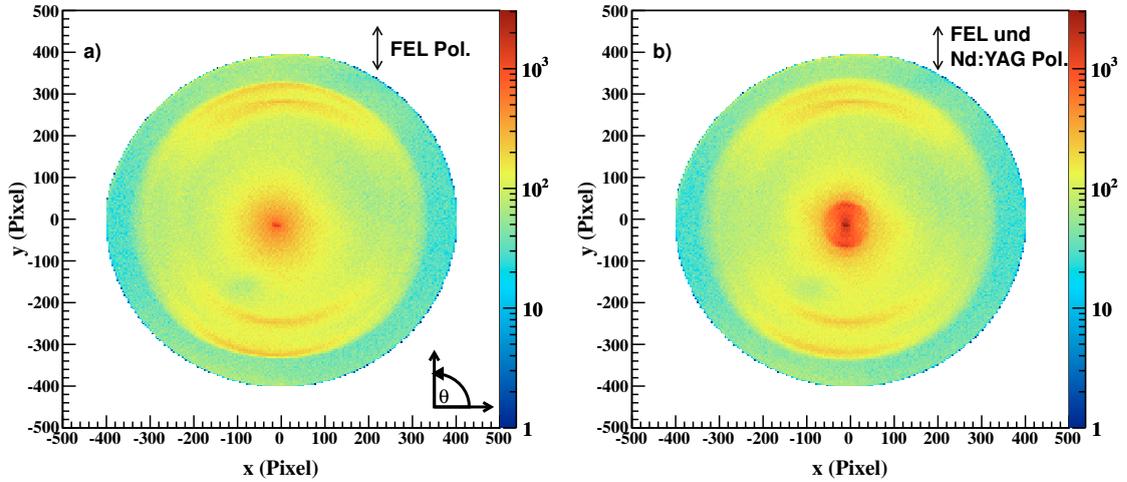


Abb. 6.8.: a) Elektronenverteilung für zufällig verteilte OCS-Moleküle. Nur die FEL-Photonen haben mit den Molekülen gewechselt. b) Elektronenverteilung für OCS-Moleküle, die mit dem Nd:YAG-Laser ausgerichtet wurden („FEL + Nd:YAG“). Beide Datensätze wurden auf 24.000 FEL-Pulse normiert. Die Farbskalen zeigen die Anzahl der detektierten Elektronen.

Molekülfragmente/Ionen, so dass durch den Nd:YAG-Puls eine weitere Ionisation möglich ist. Die kinetische Energie der Elektronen im inneren Ring in Abb. 6.8 b) beträgt $E_{\text{kin}} \approx (0,97 \pm 0,07) \text{ eV}$ ($r \approx 50 \text{ Pixel}$). Außerdem ist ein weiterer, schwacher Ring für Elektronen mit $E_{\text{kin}} \approx (2,18 \pm 0,15) \text{ eV}$ ($r \approx 75 \text{ Pixel}$) zu sehen. Das spricht dafür, dass auch für den Nd:YAG-Laser *above threshold ionisation* beobachtet wird, dessen Photonen eine Energie von $E_{\text{Ph}}^{\text{Nd:YAG}} = 1,17 \text{ eV}$ besitzen.

Um Unterschiede in den Elektronenbildern zu verdeutlichen, ist in Abb. 6.9 die Differenz der Elektronenverteilungen von ausgerichteten minus zufällig verteilten Molekülen gezeigt (Abb. 6.8 a minus Abb. 6.8 b). Das hat außerdem den Vorteil, dass Detektorinhomogenitäten einen weniger starken Einfluss haben und dass das Hintergrundproblem in der Photolinie verringert wird. Die Elektronenverteilungen wurden vor der Subtraktion auf die gleiche Anzahl FEL-Pulse normiert. Da keine anisotrope Ionisationswahrscheinlichkeit bezüglich des Winkels zwischen Molekülachse und Polarisationsachse der Photonen in den Ionendaten beobachtet wurde, wird davon ausgegangen, dass diese Normierung einen sinnvollen Vergleich der Elektronendaten ermöglicht.

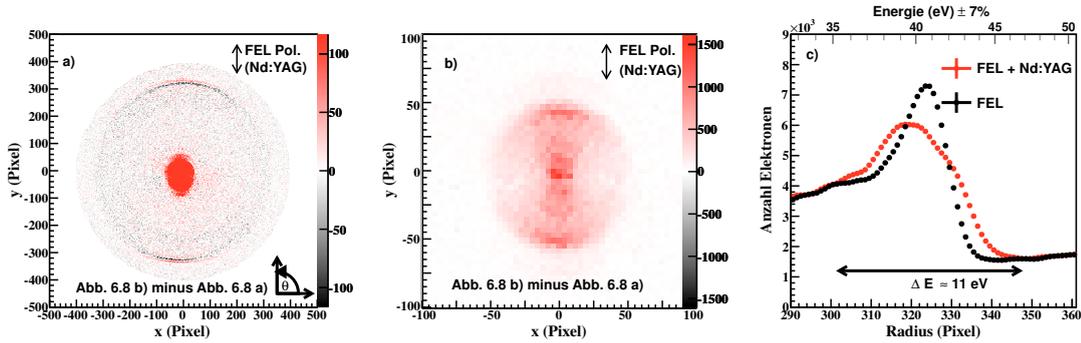


Abb. 6.9.: a) Die Differenz der Elektronenverteilungen aus Abb. 6.8: ausgerichtete minus zufällig verteilte Moleküle (Abb. 6.8 a minus Abb. 6.8 b). Die Farbskala zeigt die Differenz der jeweils detektierten Elektronen und ist gesättigt, um Unterschiede in der Photolinie der $S(2p)$ -Photoelektronen deutlich zu machen. Das nicht gesättigte Zentrum des Bildes ist daher nochmals in b) dargestellt. c) Radiale Elektronenverteilung aus Abb. 6.8 a) und Abb. 6.8 b) für $265^\circ < \theta < 275^\circ$. Es zeigt sich, dass unter dem Einfluss des Nd:YAG-Lasers Seitenbänder auftreten.

Im Differenzbild in Abb. 6.9 a) werden nicht nur Unterschiede für die langsamen Elektronen deutlich, sondern auch für die $S(2p)$ -Photoelektronen in der Photolinie. Um letztere zu verdeutlichen, ist in Abb. 6.9 a) das Maximum der z-Skala auf 115 Ereignisse gesetzt. Daher ist das Zentrum des Histogramms gesättigt und dieses nochmals in Abb. 6.9 b) mit anderer z-Skala dargestellt. Es fällt auf, dass sich die $S(2p)$ -Photolinie im Differenzbild, insbesondere für Winkel um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 270^\circ$, in positive und negative Bereiche aufspaltet. In den radialen Elektronenverteilungen für $265^\circ < \theta < 275^\circ$ zeigt sich eine verbreiterte Photolinie für ausgerichtete Moleküle im Vergleich zu zufällig verteilten Molekülen (s. Abb. 6.9 c). Das lässt auf Seitenbänder schließen [Mey06] [Kru83]. Dabei wechselwirkt das $S(2p)$ -Photoelektron mit den Nd:YAG-Photonen und die Photoelektronenenergie wird um ein n -faches der Photonenenergie $E_{\text{Ph}}^{\text{Nd:YAG}}$ vergrößert oder verringert ($n \in \mathbb{N}$). Die einzelnen Seitenbänder können auf Grund der Energiebreite der FEL-Photonen nicht aufgelöst werden.

Theoretisch lässt sich der Energiebereich ΔE , über den die Seitenbänder beobachtet werden können, wie folgt berechnen¹³ [Kaz12a]:

¹³Es sei angemerkt, dass die Formel nicht explizit für Pulse mit Nanosekunden, sondern mit Femtosekunden Dauer entwickelt wurde.

$$\Delta E = \frac{2F_{\text{Nd:YAG}}}{\omega_{\text{Nd:YAG}}} \sqrt{2E_{\text{kin}}} \cdot \cos(\Theta). \quad (6.4)$$

Dabei ist $F_{\text{Nd:YAG}}$ die maximale elektrische Feldstärke des Nd:YAG-Lasers, $\omega_{\text{Nd:YAG}}$ die Laserfrequenz und E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen, in Gleichung 6.4 in atomaren Einheiten. Θ ist der Winkel zwischen der Polarisationsachse der Nd:YAG-Photonen und der Emissionsrichtung der Photoelektronen. Mit der abgeschätzten Intensität des Nd:YAG-Lasers von $I = 5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ergibt sich $\Delta E = 8,6 \text{ eV}$ für $\Theta = 0^\circ$. Das ist etwas weniger als die im Experiment gemessenen $\Delta E \approx 11 \text{ eV}$ (s. Abb. 6.9 c). Unter Berücksichtigung einer möglicherweise etwas zu gering abgeschätzten Nd:YAG-Intensität stimmen die Ergebnisse jedoch gut überein. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die Seitenbänder die Winkelverteilung der Photoelektronen bezüglich des Winkels nicht verändern. Jedoch muss die Photolinie auf 300 Pixel $< r < 348$ Pixel verbreitert werden.

In Abb. 6.10 a) sind die Winkelverteilungen der S(2p)-Photoelektronen in der Photolinie für ausgerichtete und zufällig verteilte OCS-Moleküle gezeigt. Damit die Hintergründe in den zwei Winkelverteilungen ähnlich groß sind, wurde für beide Fälle die gleiche Breite für die Photolinie gewählt. Da für die adiabatisch ausgerichteten Moleküle unbekannt ist, ob sich das Schwefelatom „oben“ oder „unten“ befindet, können auch hier die Daten aus allen vier Quadranten des Polarplots gemittelt werden. Eine Hintergrund-Korrektur wie bei der Bestimmung des Asymmetrieparameters β hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Struktur der Winkelverteilungen und wurde daher hier nicht durchgeführt. Außerdem wird im Folgenden die Differenz der zwei Winkelverteilungen betrachtet, so dass der Einfluss des Hintergrunds deutlich reduziert wird.

Zum Vergleich sind die mit MSX α berechneten Winkelverteilungen, unter Berücksichtigung des Grades der experimentellen Ausrichtung (Gaußverteilung mit $\sigma = 21^\circ$, s. Kapitel 6.1.1), eingezeichnet (durchgezogene Linien). Sie sind zur besseren Übersicht im Polarplot kleiner skaliert als die experimentellen Winkelverteilungen.

Sowohl in den experimentellen Daten als auch in den Berechnungen sind nur minimale Unterschiede in den Winkelverteilungen für adiabatisch ausgerichtete und zufällig verteilte Moleküle zu beobachten. Für die ausgerichteten Moleküle sind keine detail-

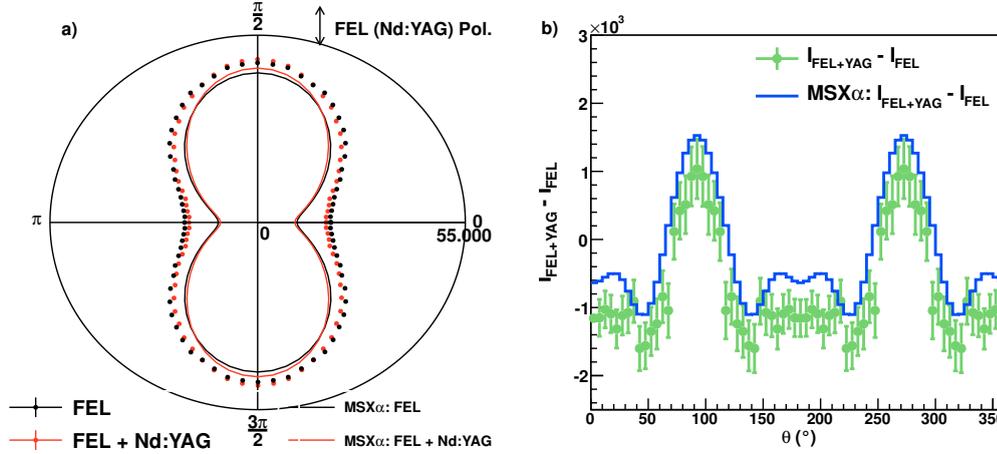


Abb. 6.10.: a) Die Unterschiede in den gemessenen Winkelverteilungen der $S(2p)$ -Photoelektronen sind für ausgerichtete ($\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle \approx 0,80$) und zufällig verteilte Moleküle minimal (Datenpunkte). Auch in den $MSX\alpha$ -Berechnungen sind nur kleine Unterschiede im MFPAD auszumachen (durchgezogene Linien). Zur besseren Übersicht sind die Berechnungen etwas kleiner skaliert. b) Bei Betrachtung der Differenz der zwei experimentellen Verteilungen werden die Unterschiede jedoch deutlicher und durch die $MSX\alpha$ -Berechnung gut wiedergegeben.

lierten Strukturen zu erkennen, wie es bei den DORIS-Messungen der Fall war (vgl. Abb. 5.28). Dies ist auf die deutlich weniger gut ausgerichteten Moleküle am FEL zurückzuführen bzw. darauf, dass sie lediglich ausgerichtet und nicht orientiert sind. Darauf wird im weiteren Verlauf genauer eingegangen.

Der Vergleich von Experiment und Theorie zeigt Ähnlichkeiten. So stimmt die Lage der Minima und Maxima überein, die Intensitäten sind jedoch teilweise zu hoch bzw. zu niedrig berechnet. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die zwei experimentellen Winkelverteilungen ähnliche kleine Unterschiede zeigen wie die zwei theoretischen. Um das näher zu untersuchen, ist in Abb. 6.10 b) die Differenz der beiden Winkelverteilungen gezeigt. Es werden feine strukturelle Verschiedenheiten sichtbar, die auch in der Differenz der zwei $MSX\alpha$ -Berechnungen auftauchen. Die Berechnung der Differenz ist, abgesehen von einer kleinen Verschiebung auf der y-Achse, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Diese Verschiebung könnte auf kleine Unterschiede in der FEL-Pulsenergie in den zwei Datensätzen zurückzuführen sein. Oder darauf, dass die experimentelle Ausrichtung zum Zeitpunkt der Messung

nicht genau bekannt war. Sie wurde mit $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,80$ abgeschätzt und dementsprechend in den Berechnungen mit einer Gaußverteilung mit $\sigma = 21^\circ$ berücksichtigt.

Anhand dieses Beispiels zeigt sich ein weiterer Vorteil von Differenzbildern. Sie sind struktureicher als die einzeln betrachteten Winkelverteilungen und können daher besser mit MSX α -Berechnungen verglichen werden. Auch wenn MSX α bei der Berechnung der absoluten Intensitäten oft von den experimentellen Daten abweicht, heben sich diese Unterschiede bei Bildung der Differenz, zumindest in diesem Beispiel, fast vollständig auf.

Mit Hilfe von MSX α -Berechnungen wird in Abb. 6.11 veranschaulicht, warum keine feinen Strukturen in der Photoelektronen-Winkelverteilung von adiabatisch ausgerichteten Molekülen in diesem Experiment zu beobachten sind. In Abb. 6.11 a) sind Winkelverteilungen für OCS-Moleküle für S(2*p*)-Photoelektronen mit $E_{PE} = 44$ eV gezeigt. In schwarz ist die Verteilung für Moleküle dargestellt, die perfekt entlang der Polarisationsachse der ionisierenden Photonen orientiert sind ($\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$). Das Schwefelatom zeigt nach *oben*. Für die rote Verteilung wurde ebenfalls $\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$ angenommen, jedoch ist das Schwefelatom zu gleichen Anteilen nach *oben* und *unten* orientiert. Die Winkelverteilung besitzt dann nicht nur eine links-rechts- sondern auch eine oben-unten-Symmetrie, und damit nur noch wenig Struktur. Wird nun noch die experimentelle Ausrichtung ($\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,80$) mit einer Gaußverteilung mit $\sigma = 21^\circ$ in den Berechnungen berücksichtigt, ergibt sich die blaue Verteilung. Diese besitzt keinerlei feine Strukturen und ähnelt stark der Winkelverteilung von zufällig verteilten Molekülen (grau gestrichelt).

Diese Ergebnisse zeigen, dass die adiabatische Ausrichtung der Moleküle im Experiment mit $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,80$ keine Messung struktureicher MFPADs von OCS-Molekülen erlaubt.

Es ist fraglich, ob aus ausgerichteten OCS-Molekülen überhaupt Rückschlüsse auf die Molekülstruktur gezogen werden können. Denn auch für höhere Erwartungswerte $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ sind kaum Strukturen in den Winkelverteilungen zu sehen. Dies wird in Abb. 6.11 b) deutlich. In grün ist die Photoelektronen-Winkelverteilung für einen Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,90$, wie er unter Laborbedingungen für OCS-Moleküle mittels adiabatischer Ausrichtung erreicht wurde [Hol10], gezeigt. Die Winkelverteilung wird nicht entscheidend besser aufgelöst. Und auch höhere Erwartungswerte von $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,96$, wie mit impulsiver Ausrichtung für OCS-Moleküle erzielt

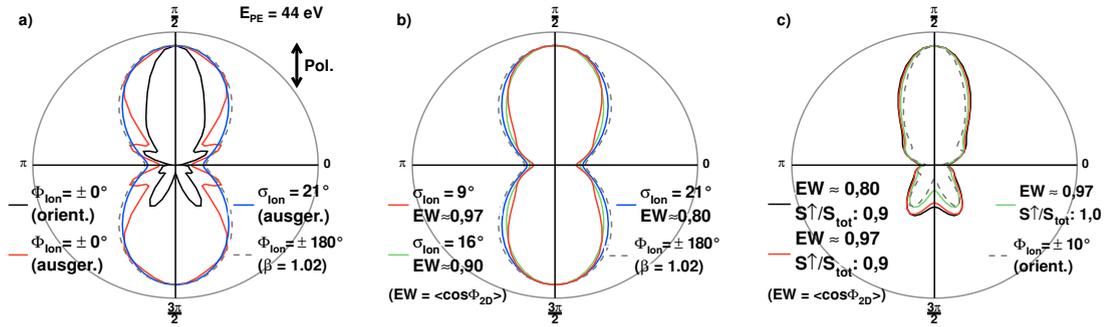


Abb. 6.11.: Mit $MSX\alpha$ berechnete Photoelektronen-Winkelverteilungen für $S(2p)$ -Photoelektronen mit $E_{PE} = 44\text{ eV}$ für OCS-Moleküle mit unterschiedlichen Graden der Ausrichtung bzw. der Orientierung. a) Schwarz: Die Moleküle sind entlang der Polarisation der Photonen mit einem Öffnungswinkel $\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$ orientiert, wobei das Schwefelatom nach oben zeigt. Rot: Auch hier ist $\Phi_{Ion} = \pm 0^\circ$, jedoch sind die Moleküle nicht orientiert, sondern ausgerichtet, so dass das MFPAD eine „oben-unten-Symmetrie“ besitzt. Es gibt also gleich viele Moleküle, deren Schwefelatome nach unten bzw. oben zeigen. Blau: Die Winkelverteilung für OCS-Moleküle, deren Ausrichtung mit einer Gaußverteilung mit $\sigma = 21^\circ$ in der Berechnung berücksichtigt wurde. Das entspricht dem Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,80$ aus dem Experiment. Die Winkelverteilung verliert dann ihre detailreiche Struktur und ähnelt stark der β -Verteilung für zufällig verteilte Moleküle (s. gestrichelte Linie). b) Auch für die relativ hohen Erwartungswerte $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,90$ (grün) und $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,97$ (rot) sind kaum Strukturen im MFPAD sichtbar. Sie unterscheiden sich nur minimal von den Winkelverteilungen für zufällig verteilte Moleküle (grau gestrichelt). c) Berechnungen für verschiedene Erwartungswerte und der Annahme, dass die OCS-Moleküle orientiert sind. Es wurde angenommen, dass 90% der Moleküle mit dem Schwefelatom nach oben und 10% nach unten zeigen (schwarz, rot). Für das grüne MFPAD wurde angenommen, dass alle Schwefelatome nach oben zeigen. Zur besseren Übersicht wurden alle Winkelverteilungen auf das Maximum bei $\theta = 90^\circ$ normiert. Die in den Berechnungen verwendeten σ der Gaußverteilungen für die Erwartungswerte $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,90$ und $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,97$ stammen von [Tri16].

[Kar19], oder $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,97$, wie durch adiabatisches Ausrichten für Iodbenzol-Moleküle erreicht [Fil09], sind laut $MSX\alpha$ -Berechnungen nicht ausreichend, um feine Strukturen in der Winkelverteilung aufzulösen.

Da viel Struktur in der Photoelektronen-Winkelverteilung verschwindet, wenn die Moleküle nicht orientiert, sondern lediglich ausgerichtet sind, werden Winkelverteilungen für Laser-ausgerichtete Moleküle, die zusätzlich zu einem gewissen Grad orientiert sind, untersucht. Die entsprechenden $MSX\alpha$ -Berechnungen

sind in Abb. 6.11 c) gezeigt. Für das schwarze MFPAD wurde angenommen, dass $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,80$ und dass 90% der OCS-Moleküle mit dem Schwefelatom nach *oben* und 10% nach unten zeigen ($S\uparrow/S_{\text{tot}} = 0,9$). Das MFPAD ist deutlich struktureicher als das für lediglich ausgerichtete Moleküle. Es ist jedoch noch immer nicht so struktureich wie das MFPAD, das für die DORIS-Messung mit $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 10^\circ$ berechnet wurde (grau gestrichelt). Eine Erhöhung des Erwartungswerts auf $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,97$ bei gleich bleibender Orientierung hat nur einen geringen Einfluss auf das MFPAD (rote Verteilung). Erst wenn die Orientierung auf $S\uparrow/S_{\text{tot}} = 1,0$ erhöht wird (grün), ist das MFPAD ähnlich gut aufgelöst wie die Berechnung für $\Phi_{\text{Ion}} = \pm 10^\circ$.

Für dieses Unterkapitel bleibt festzuhalten, dass Unterschiede in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von adiabatisch ausgerichteten und zufällig verteilten OCS-Molekülen durch Bilden der Differenz beobachtet wurden. Diese Unterschiede sind in guter Übereinstimmung mit $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen. Struktureichen MFPADs konnten mit den adiabatisch ausgerichteten Molekülen nicht gemessen werden. Erst wenn ausgerichtete Moleküle zusätzlich orientiert werden, können Strukturen in den MFPADs aufgelöst werden, wie $\text{MSX}\alpha$ -Berechnungen gezeigt haben. Ein anderer Nachteil der adiabatischen Ausrichtung war, dass die Nd:YAG-Photonen im Experiment Seitenbänder erzeugt haben.

Im folgenden Unterkapitel werden die Resultate für die Elektronen aus dem Pump-Probe-Experiment vorgestellt.

6.2.4. Zeitabhängige Photoelektronen-Winkelverteilung

Zunächst werden zeitabhängige Effekte in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von zufällig verteilten und anschließend von adiabatisch ausgerichteten OCS-Molekülen untersucht.

Zufällig verteilte OCS-Moleküle

Für zufällig verteilte OCS-Moleküle ist es gelungen, Elektronen für diverse Zeitdifferenzen Δt zwischen Ti:Sa- und FEL-Pulsen aufzunehmen. Wie bei den Ionendaten ist es auch hier möglich, die Daten mit Hilfe der *streak-camera* in 100 fs lange Zeitfenster zu sortieren (vgl. Kapitel 6.1.2).

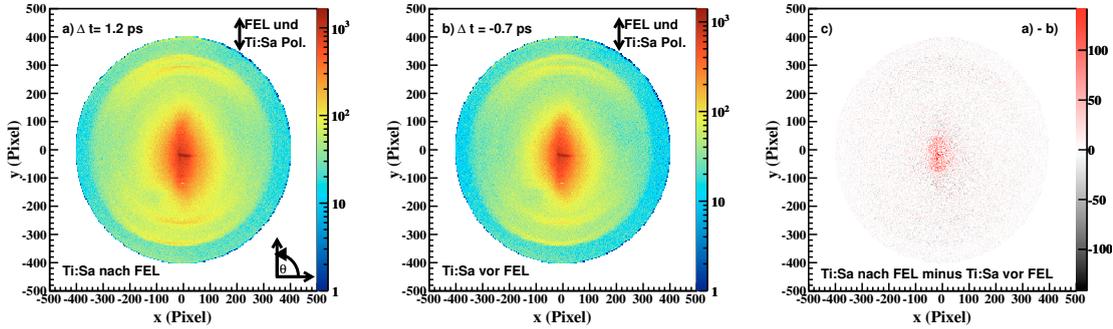


Abb. 6.12.: Zu sehen sind die Elektronendaten für den Fall, dass die Ti:Sa-Photonen ca. 1,2 ps nach den FEL-Photonen (a) bzw. ca. 0,7 ps vor den FEL-Photonen (b) mit den Molekülen gewechselwirkt haben (normiert auf jeweils 3500 FEL-Pulse, keine Nd:YAG-Pulse). Um die Unterschiede der zwei Detektorbilder zu verdeutlichen ist in Abb.c) die Differenz gezeigt ($\Delta t = 1,2 \text{ ps}$ minus $\Delta t = -0,7 \text{ ps}$). Während in der Photolinie der $S(2p)$ -Photoelektronen ohne weitere Untersuchung keine Unterschiede sichtbar sind, wurden im Zentrum des Detektors mehr langsame Elektronen detektiert, wenn die Ti:Sa- nach den FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben. Die Farbskalen zeigen die Anzahl bzw. die Differenz der jeweils detektierten Elektronen.

In Abb. 6.12 sind Bilder des Elektronendetektors für die zwei Fälle gezeigt, dass Ti:Sa-Photonen nach ($\Delta t = 1,2 \text{ ps}$) bzw. vor ($\Delta t = -0,7 \text{ ps}$) den FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben. In beiden Bildern ist wie zuvor die Photolinie der $S(2p)$ -Photoelektronen und der Ring aus Sekundärelektronen (vgl. Abb. 6.7) zu beobachten. Anders als bei den Elektronenverteilungen ohne Ti:Sa-Laser im vorherigen Unterkapitel sind in Abb. 6.12 a) und b) außerdem Photoelektronen zu beobachten, die der Ti:Sa-Laser mittels *above threshold ionisation* bzw. Tunnel-Ionisation erzeugt hat¹⁴. Da keine deutlichen Unterschiede in den Elektronenverteilungen für die zwei Δt sichtbar sind, ist in Abb. 6.12 c) die Differenz der zwei Verteilungen gezeigt. Während in der Photolinie keine großen Unterschiede sichtbar werden, zeigt sich für die langsamen Elektronen eine von der Zeitdifferenz abhängige Zählrate. Dieser Effekt ist möglicherweise zur T_0 -Bestimmung geeignet. Darauf und auf zeitabhängige Effekte in den Photoelektronen-Winkelverteilungen wird später eingegangen.

Zunächst werden die Elektronenverteilungen mit den Daten aus dem vorherigen Unterkapitel verglichen, um den Einfluss des Ti:Sa-Lasers zu untersuchen. Dazu sind

¹⁴Der Keldysh-Parameter beträgt für den Ti:Sa mit $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ für Carbonylsulfid $\gamma = 0,95$ und für Helium $\gamma = 1,41$.

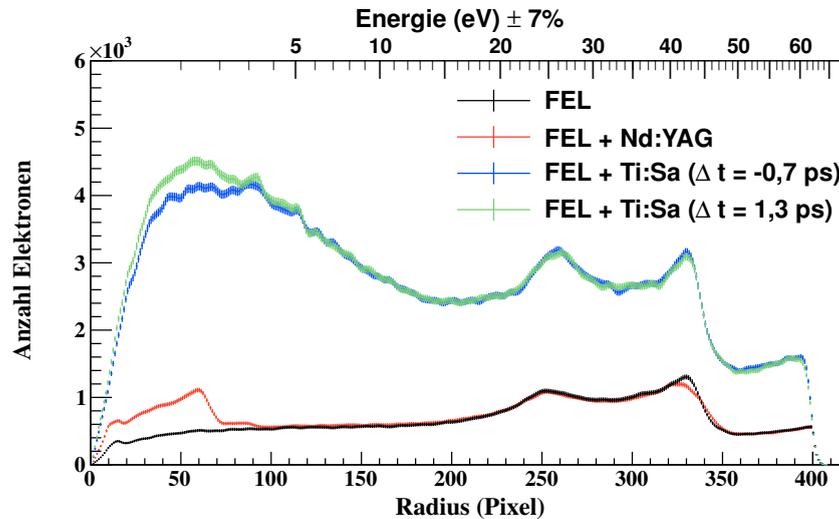


Abb. 6.13.: Um den Einfluss der Ti:Sa-Photonen auf die Elektronen zu verdeutlichen, sind die Radialverteilungen für diverse Kombinationen von FEL, Nd:YAG- und Ti:Sa-Laser gezeigt. Es sind die Elektronen aus der unteren Detektorhälfte ($180 < \theta < 360$) berücksichtigt. Die Verteilungen sind auf 1000 FEL-Pulse normiert. Da die langsamen Elektronen einen anderen Mittelpunkt als die Photolinie haben, und für die Radialverteilungen der Mittelpunkt der Photolinie gewählt wurde, sind die zwei x-Achsen mit Vorsicht zu betrachten. So liegt der Mittelpunkt der langsamen Elektronen in der unteren Detektorhälfte. Das bedeutet, dass die Radien der langsamen Elektronen eigentlich kleiner sind als hier dargestellt. Außerdem ist das Verhältnis von langsamen Elektronen zu Elektronen aus der Photolinie ($r \approx 330$ Pixel) etwas zu hoch. Ein qualitativer Vergleich ist dennoch möglich (s. Fließtext).

in Abb. 6.13 vier Radialverteilungen für diverse Kombinationen von FEL, Nd:YAG- und Ti:Sa-Laser gezeigt. Die Radialverteilungen berücksichtigen die Elektronen aus der unteren Detektorhälfte ($180 < \theta < 360$) und sind auf 1000 FEL-Pulse normiert. Es ist zu beachten, dass die langsamen Elektronen einen anderen Mittelpunkt haben als die Photolinie. Für die Radialverteilungen wurde der Mittelpunkt der Photolinie gewählt. Das bedeutet, dass das Zentrum der langsamen Elektronen in der unteren Detektorhälfte liegt ($y \approx -15$ Pixel) und somit in den Radialverteilungen das Verhältnis von langsamen Elektronen zu Elektronen aus der Photolinie etwas zu hoch ist. Dadurch sind außerdem die Radien der langsamen Elektronen in Abb. 6.13 zu größeren Radien verschoben, was insbesondere bei Betrachtung der Energieskala

zu berücksichtigen ist. Die Radialverteilungen sind jedoch geeignet, um qualitative Unterschiede zu untersuchen.

Die schwarzen und die roten Daten in Abb. 6.13 zeigen die Verteilungen für die Fälle, dass nur die FEL-Photonen bzw. die FEL- und die Nd:YAG-Photonen zusammen mit den Molekülen gewechselwirkt haben. Aus dem vorherigen Unterkapitel ist bekannt, dass für den Fall „FEL + Nd:YAG“ mehr langsame Elektronen und Seitenbänder beobachtet wurden. Das zeigt sich auch hier in den Radialverteilungen. Haben die FEL- und die Ti:Sa-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt, ändern sich die Radialverteilungen sowohl für $\Delta t = 1,2$ ps als auch für $\Delta t = -0,7$ ps erheblich. So wurden mit den Ti:Sa-Pulsen insgesamt deutlich mehr Elektronen nachgewiesen. Das ist über den gesamten Radiusbereich zu beobachten. Die Ti:Sa-Photonen erzeugen Elektronen durch *above threshold ionisation* bzw. Tunnel-Ionisation, wie es auch für die Argonatome beobachtet wurde (s. Abb. 6.6). Es scheint als würden die so entstandenen Elektronen bis zum Detektorrand geflogen sein. Andererseits kann die erhöhte Zählrate in der Photolinie und bei noch größeren Radien auch auf eine erhöhte FEL-Intensität oder -Pulsenergie zurückzuführen sein¹⁵.

Ein genauer radialer Verlauf der durch *above threshold ionisation* bzw. Tunnel-Ionisation erzeugen Elektronen ist schwer abzuschätzen, da die Elektronen auf einen zweidimensionalen Detektor projiziert wurden. Das Maximum der Photolinie bei $r = 335$ Pixel ist bezogen auf den Hintergrund bei $r = 360$ Pixel für die Messungen mit Ti:Sa-Laser (grün, blau) ca. doppelt so hoch wie in der Messung ohne Ti:Sa-Laser (schwarz). Ein ähnliches Resultat ergibt sich, wenn die Höhe der Photolinie auf die Elektronenzählrate bei $r = 300$ Pixel bezogen wird. Die Verdoppelung der Zählrate lässt auf eine erhöhte FEL-Pulsintensität für die Messung mit Ti:Sa-Laser (grüne Kurve) schließen. Denn ob nur die FEL-Photonen oder die FEL- und die Ti:Sa-Photonen mit $\Delta t = 1,3$ ps mit den OCS-Molekülen gewechselwirkt haben, sollte die Zählrate der S(2p)-Photoelektronen in der Photolinie nicht beeinflussen. Während sich die relative Höhe des Maximums in der Photolinie verdoppelt, verdreifacht sich die Zählrate für $r > 360$ Pixel in den Messungen mit Ti:Sa-Laser. Somit wurden einige der Elektronen, die bis zum Detektorrand geflogen sind, von den Ti:Sa-Pulsen erzeugt. Mit den vorhandenen Daten kann nicht abschließend geklärt werden woher diese Elektronen stammen. Eventuell wurden sie durch *above*

¹⁵Zwischen den Messungen der Daten ohne bzw. mit Ti:Sa-Laser lagen fünf Tage, so dass es möglich ist, dass die Messungen mit unterschiedlichen FEL-Intensitäten durchgeführt wurden.

threshold ionisation oder Tunnel-Ionisation erzeugt oder es handelt sich um Sekundärelektronen, die durch Streulicht erzeugt wurden. Das muss bei der weiteren Analyse berücksichtigt werden.

Prinzipiell wäre zu erwarten, dass die Photoelektronen-Winkelverteilungen für die zwei Fälle, in denen die FEL-Photonen bzw. die FEL- und die Ti:Sa-Photonen mit $\Delta t = 1,3 \text{ ps}$ mit den OCS-Molekülen gewechselwirkt haben, identisch sind. Auf Grund der unbekanntem FEL-Intensität in den zwei Messungen und durch den unbekanntem Hintergrund in der Photolinie in der Ti:Sa-Messung ist ein sinnvoller Vergleich jedoch nicht möglich.

Wie zuvor schon im Differenzbild in Abb. 6.12 c) beobachtet, zeigt sich auch in den Radialverteilungen aus den Pump-Probe-Messungen eine von der Zeitdifferenz Δt abhängige Zählrate der langsamen Elektronen (grüne und blaue Daten). Es wurden mehr langsame Elektronen nachgewiesen, wenn die Ti:Sa- nach den FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben. Der rote Kreis im Zentrum von Abb. 6.12 c) hat einen Radius $r \approx 60 \text{ Pixel}$, was einer kinetischen Energie der Elektronen von $E_{\text{kin}} \approx (1,4 \pm 0,1) \text{ eV}$ entspricht. Vermutlich hinterlassen die FEL-Pulse angeregte Molekülfragmente/Ionen, die dann von den Ti:Sa-Photonen ionisiert werden können. Also ein Effekt, wie er auch schon für den Nd:YAG-Laser im vorherigen Unterkapitel beobachtet wurde.

Es wird untersucht, ob anhand der Zählraten der langsamen Elektronen das T_0 zwischen Ti:Sa- und FEL-Pulsen bestimmt werden kann.

T_0 -Bestimmung

In Abb. 6.14 a) ist ein Bild des Elektronendetektors für den Fall gezeigt, dass Ti:Sa- und FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben ($\Delta t = 0,0 \text{ ps}$). Im Zentrum sind zwei Kreisausschnitte in rot markiert, in denen die Elektronenzählrate ausgewertet wird. Um den statistischen Fehler zu reduzieren, werden nur die Bereiche betrachtet, in denen die größten Unterschiede gemessen wurden. In Abb. 6.14 b) ist die Anzahl gemessener Elektronen aus diesen zwei Regionen gegen Δt aufgetragen. Eine Abhängigkeit von der Zeitdifferenz Δt ist deutlich erkennbar.

Für $-0,8 \text{ ps} < \Delta t < -0,6 \text{ ps}$ ist die Zählrate konstant und beginnt dann zu steigen, bis sie ab $\Delta t \approx 0,2 \text{ ps}$ in ein Plateau übergeht. Die Zählrate erhöht sich um 11%,

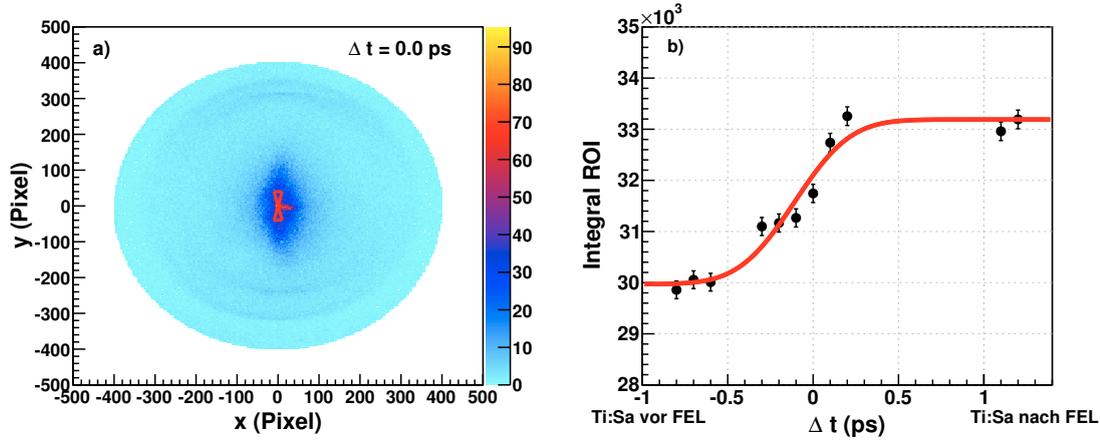


Abb. 6.14.: a) Das Bild des Elektronendetektor für den Fall, dass FEL- und Ti:Sa-Pulse mit den Molekülen gewechselwirkt haben für $\Delta t = 0,0$ ps. Mit rot sind im Zentrum die zwei Kreisausschnitte („ROI“) markiert, in denen die Anzahl der Elektronen ausgewertet wird. Die Farbskala zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen. In b) ist die Anzahl der Elektronen in der ROI gegen Δt aufgetragen. Der Fit der Errorfunktion (rot) ergibt ein $\text{FWHM} = (607 \pm 167)$ fs, was sehr gut der zeitlichen Auflösung des Pump-Probe-Experiments entspricht ($\text{FWHM} \approx 600$ fs). Das reduzierte Chi-Quadrat des Fits beträgt 3,2.

was deutlich höher ist als mögliche Schwankungen der Intensität der Ti:Sa-Pulse ($< 5\%$ [Due19]). Für einen physikalischen Effekt spricht außerdem, dass das Δt im Experiment nicht kontinuierlich durchgefahen wurde, sondern, dass während der Messung zwischen verschiedenen Zeitdifferenzen „hin- und hergesprungen“ wurde.

Der Fit einer Errorfunktion an die Datenpunkte ergibt $\sigma = (258 \pm 71)$ fs und somit $\text{FWHM} = (607 \pm 167)$ fs. Das entspricht sehr gut der Zeitauflösung von Pump- und Probepuls von $\text{FWHM} = 600$ fs. Das Ergebnis des Fits passt ebenfalls gut zu der Vorstellung, dass die Ausbildung der angeregten Zustände nach Wechselwirkung der FEL-Pulse mit den Molekülen höchstens wenige Femtosekunden benötigt. Mit diesem Resultat müsste das T_0 mittig auf der Steigung der Errorfunktion liegen, also laut Fit bei $\Delta t = (-103 \pm 49)$ fs. Auf Grund eines weiteren zeitabhängigen Effekts in dem gleichen Datensatz wurde das T_0 jedoch wie in Abb. 6.14 b) gewählt.

Dieser zweite zeitabhängige Effekt zeigt sich in der radialen Verteilung in der $S(2p)$ -Photolinie. In Abb. 6.15 a) sind Radialverteilungen für drei Δt gezeigt ($255^\circ < \theta < 285^\circ$, normiert auf 1000 FEL-Pulse). Für $\Delta t = 0,1$ ps ist eine Verbreiterung der Photolinie zu beobachten. Es scheint, als wurden mit dem Ti:Sa-Laser

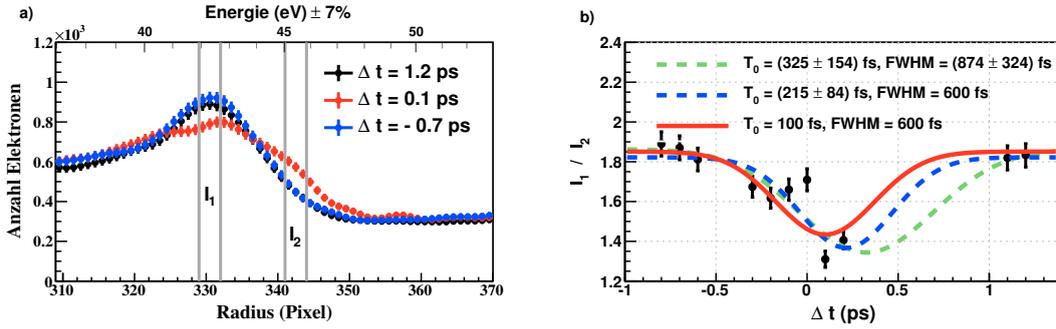


Abb. 6.15.: Elektronendaten für den Fall, dass FEL- und Ti:Sa-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben (keine Nd:YAG-Pulse). a) Die radiale Elektronenverteilung im Bereich der Photolinie für drei verschiedene Zeitdifferenzen Δt für $255^\circ < \theta < 285^\circ$ (normiert auf 1000 FEL-Pulse). Überlappen die FEL- und Ti:Sa-Pulse zeitlich ($\Delta t = 0,1$ ps) sind Seitenbänder zu beobachten (rot). Wenn sie nicht überlappen, tauchen keine Seitenbänder auf. Somit sind die Seitenbänder eine gute Methode, um das T_0 zu bestimmen. Dazu wird das Verhältnis der Anzahl der Elektronen aus Region I_1 und I_2 gebildet und gegen Δt aufgetragen. Die Elektronen in I_2 haben eine um $\Delta E_{\text{kin}} = 3,1$ eV erhöhte Energie, was der Energie von zwei Ti:Sa-Photonen entspricht. Auf die Fits wird im Fließtext eingegangen.

ebenfalls Seitenbänder erzeugt, so wie es auch für den Nd:YAG-Laser beobachtet wurde¹⁶ (vgl. Abb. 6.8). Da Seitenbänder nur auftreten, wenn der Ti:Sa- und der FEL-Puls zeitgleich mit den Molekülen wechselwirken, sind die Seitenbänder prinzipiell gut geeignet, um das T_0 zu bestimmen. Um den Effekt in den Radialverteilungen deutlicher zu machen, ist in Abb. 6.15 b) das Verhältnis der Zählrate aus zwei Regionen der Radialverteilung gegen Δt aufgetragen. Eine Region I_1 befindet sich im Maximum der Photolinie und die zweite I_2 bei einer um 3,1 eV erhöhten Energie. 3,1 eV entsprechen der Energie von zwei Ti:Sa-Photonen. Das Verhältnis I_1/I_2 zeigt eine deutliche Abhängigkeit von Δt .

Die zeitliche Überlappung von Ti:Sa- und FEL-Pulsen kann mit einer Gaußverteilung angenähert werden. Ein Gauß-Fit an die Daten ergibt $T_0 = (325 \pm 154)$ fs und $\text{FWHM} = (876 \pm 275)$ fs (grüne Kurve). Das reduzierte Chi-Quadrat des Fits beträgt

¹⁶In Abb. 6.15 sind Seitenbänder für Energien bis zu $E_{\text{kin}} \approx 50$ eV zu sehen. Die Energie liegt damit ≈ 8 eV über dem Peak der Photolinie. Laut Formel 6.4 sollten Seitenbänder je nach Laserintensität ($I = 1 \cdot 10^{13}$ W/cm² bzw. $I = 1 \cdot 10^{14}$ W/cm²) über einen Energiebereich von $\pm 9,9$ eV bzw. $\pm 31,3$ eV auftreten. Sollte die Formel korrekt sein, spricht das für eine geringere Intensität des Ti:Sa-Lasers im Fokus des FEL als bisher angenommen. Andererseits könnten die äußeren Seitenbänder so gering besetzt sein, dass sie in den Daten nicht sichtbar sind.

$\chi^2/n = 3,6$, wobei n die Anzahl der Freiheitsgrade ist. Das FWHM passt im Rahmen des Fehlers zur Zeitauflösung von Pump- und Probepuls (FWHM ≈ 600 fs). Das ermittelte T_0 ist jedoch mit dem Effekt in den langsamen Elektronen (s. Abb. 6.14) nicht zu vereinbaren. Problematisch sind beim Fitten die fehlenden Datenpunkte für $\Delta t > 0,2$ ps. Das erschwert die genaue Bestimmung der Halbwertsbreite und des T_0 . Daher wurde für den blauen Gauß-Fit ($\chi^2/n = 3,8$) für die Halbwertsbreite die Zeitauflösung FWHM = 600 fs vorgegeben und es ergibt sich $T_0 = (215 \pm 84)$ fs. Auch hier ist das T_0 relativ groß, wenn die Ergebnisse für die langsamen Elektronen berücksichtigt werden.

In den Daten in Abb. 6.15 b) ist ein deutlicher Sprung im Verhältnis I_1/I_2 zwischen $\Delta t = 0,0$ ps und $\Delta t = 0,1$ ps zu beobachten. Da der Datenpunkt $\Delta t = 0,0$ ps stark vom Fit abweicht, haben sich bei dessen Messung eventuell die experimentellen Parameter verändert. Die Möglichkeit, dass die Datenpunkte für $\Delta t = 0,1$ ps und $\Delta t = 0,2$ ps deutlich zu gering sind und die Gaußverteilung dann ein Minimum bei $\Delta t = -0,2$ ps hätte, ist unwahrscheinlich. Denn die stärksten Seitenbänder werden in der Radialverteilung für $\Delta t = 0,1$ ps beobachtet. Das wird im weiteren Kapitelverlauf auch in der Winkelverteilung zu sehen sein. Daher wurde für den roten Fit ($\chi^2/n = 4,2$) in Abb. 6.15 b) für den Gauß-Fit nicht nur FWHM = 600 fs, sondern auch $T_0 = 0,1$ ps vorgegeben. Ob der rote Fit passend ist und die Datenpunkte für $\Delta t = 0,0$ ps und $\Delta t = -0,1$ ps Ausreißer sind, bleibt jedoch spekulativ.

Insbesondere auf Grund der fehlenden Datenpunkte für $\Delta t > 0,2$ ps ist die T_0 -Bestimmung anhand der Seitenbänder ungenau. So wären die Daten prinzipiell auch mit $T_0 = 0,1$ ps und einer Zeitauflösung, die deutlich besser als FWHM = 600 fs ist, vereinbar. Das würde jedoch bedeuten, dass das T_0 bei den langsamen Elektronen in negative Richtung verschoben werden müsste. Denn wäre die Zeitauflösung FWHM < 600 fs, würde die zeitliche Entwicklung des Effekts in den langsamen Elektronen einige 100 fs dauern und folglich wäre $T_0 < -0,1$ ps. Laut dem grünen Fit in Abb. 6.15 b) wäre auch ein FWHM > 600 fs mit $T_0 > 0,1$ ps möglich. Das widerspricht jedoch nicht nur, wie bereits erwähnt, dem Effekt in den langsamen Elektronen, sondern ist auch mit den Winkelverteilungen der S^+ -Ionen schlechter zu vereinbaren (vgl. Abb. 6.3).

Während die Analyse der Seitenbänder also für $T_0 \geq 0,1$ ps spricht, ergibt die Analyse der langsamen Elektronen $T_0 = -0,1$ ps. Normalerweise sind Seitenbänder ein

gutes Mittel, um T_0 festzulegen. Da hier jedoch die Datenlage nicht eindeutig ist, wird $T_0 = 0,0$ ps als Mittelwert aus den zwei Effekten und unter Berücksichtigung der Winkelverteilungen der S^+ -Ionen gewählt.

Nach der T_0 -Bestimmung wird nun die Winkelverteilung der $S(2p)$ -Photoelektronen für verschiedene Δt untersucht.

Photoelektronen-Winkelverteilung

Die Photoelektronen-Winkelverteilungen der zufällig verteilten Moleküle für verschiedene Zeitdifferenzen Δt unterscheiden sich nur minimal. Daher werden erneut Differenzen betrachtet, und zwar die Winkelverteilungen für das jeweilige Δt minus die Verteilung für $\Delta t = 1,2$ ps, die als Referenz gewählt wurde. In Abb. 6.16 sind die entsprechenden Differenzen ΔI , die über die vier Quadranten gemittelt wurden, gezeigt¹⁷.

Für $\Delta t = 1,1$ ps ist im Rahmen der Fehler in der Winkelverteilung kein Unterschied zu $\Delta t = 1,2$ ps zu erkennen. Die Ti:Sa-Photonen haben keinen Einfluss auf die Winkelverteilung der $S(2p)$ -Photoelektronen, wenn sie nach den FEL-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben¹⁸.

Für $\Delta t \leq 0,2$ ps beginnt sich die Differenz der Winkelverteilungen zu verändern. Die zwei Minima um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ$, die insbesondere für $\Delta t = 0,2$ ps und $\Delta t = 0,1$ ps ausgeprägt sind, können mit den zuvor beobachteten Seitenbändern erklärt werden, da die Photolinie relativ schmal, ohne Berücksichtigung von Seitenbändern, gewählt wurde. Wird die Photolinie breiter gewählt, sind die Minima nicht mehr zu beobachten. Ein Grund für die positive Differenz der anderen Winkel könnte sein, dass die FEL-Intensität für die Referenzverteilung etwas niedriger war. Schwach ausgeprägte lokale Minima um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ sind auch für $-0,3$ ps $\leq \Delta t \leq 0,0$ ps zu beobachten. Gleichzeitig nimmt die Intensität in einem größeren Winkelbereich um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ langsam zu. Ab $\Delta t \leq -0,2$ ps bilden sich um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ zwei deutliche Maxima. Diese sind für $\Delta t = -0,6$ ps am stärksten ausgeprägt und verlieren für $\Delta t < -0,6$ ps wieder an

¹⁷Die Photolinie wurde wie bei der Bestimmung des Asymmetrieparameters β in Kapitel 6.2.2 gewählt: $308 \text{ Pixel} < r < 340 \text{ Pixel}$.

¹⁸Wenn hier von „vor“ und „nach“ gesprochen wird, ist stets zu beachten, dass die Zeitauflösung von Pump- und Probepuls $\text{FWHM} \approx 600$ fs beträgt.

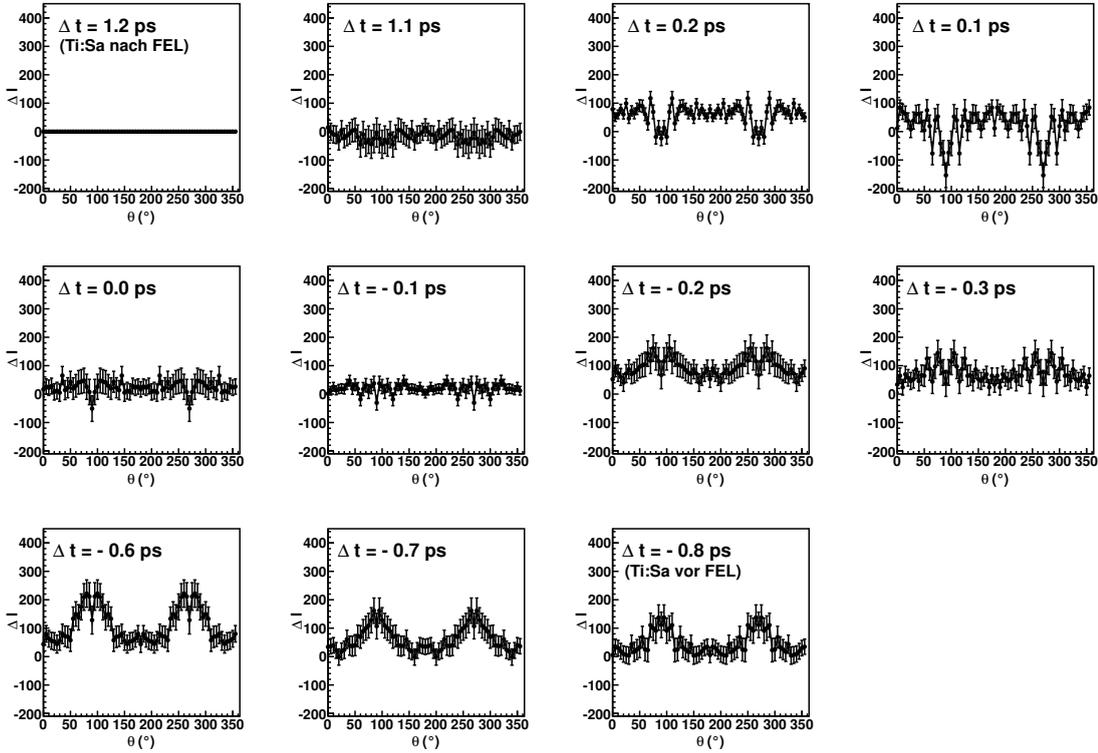


Abb. 6.16.: $S(2p)$ -Photoelektronen-Winkelverteilungen für den Fall, dass FEL- und Ti:Sa-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben (keine Nd:YAG-Pulse). Um die Unterschiede in den Winkelverteilungen für verschiedene Zeitdifferenzen Δt zu verdeutlichen, sind hier Differenzbilder gezeigt. Es sind die Winkelverteilungen für das jeweilige Δt minus die Referenzverteilung ($\Delta t = 1,2$ ps) zu sehen. Eine Abhängigkeit der Winkelverteilung von Δt ist zu beobachten. Die Winkelverteilungen wurden wie bei der β Bestimmung in Kapitel 6.2.2 in den vier Quadranten gemittelt

Intensität. Eventuell sind die Maxima auch für $\Delta t = -0,4$ ps oder $\Delta t = -0,5$ ps am höchsten, was auf Grund fehlender Daten nicht bestimmt werden kann.

Die Zu- und Abnahme der Intensität in den Maxima könnte durch impulsives Ausrichten der Moleküle durch den Ti:Sa-Laser erklärt werden. So passt die Zeitskala sehr gut zu den Berechnungen im Zusammenhang mit Abb. 6.4. Außerdem wurde auch für die mit dem Nd:YAG-Laser adiabatisch ausgerichteten Moleküle mehr Photoelektronen um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ beobachtet als für die zufällig verteilten Moleküle (vgl. Abb. 6.10). Bei der Analyse der Radialverteilungen in Abb. 6.13 wurde festgestellt, dass die Ti:Sa-Photonen durch *above threshold ionisation* bzw. Tunnel-

Ionisation Elektronen erzeugt haben, die möglicherweise bis in die Photolinie geflogen sind. Eine Erhöhung der Signalrate für Winkel um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ durch diese Elektronen ist jedoch unwahrscheinlich. Denn dann sollten die Maxima in den Differenzbildern für $\Delta t < -0,2$ ps nicht zu- und abnehmen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es gelungen ist, mittels Photoelektronen-Winkelverteilungen Moleküldynamiken mit Femtosekunden-Zeitauflösung zu beobachten.

Die kleineren Änderungen in den Winkelverteilungen sind in diesem Experiment sehr schwer zu interpretieren. So ist unbekannt wie viele Moleküle der Ti:Sa-Laser ionisiert hat (ca. 10% – 20% [Rol18]). Das bedeutet, dass sich die Winkelverteilungen von gepumpten und nicht gepumpten Molekülen überlagern. Die gepumpten Moleküle wiederum wurden entweder lediglich ionisiert oder wurden ionisiert und sind anschließend dissoziiert. Da verschiedene Dissoziationskanäle existieren, deren Häufigkeiten hier unbekannt sind, findet eine weitere Überlagerung diverser Winkelverteilungen statt. Und schließlich bedeutet die Zeitauflösung von 600 fs, dass Winkelverteilungen von Coulomb-explodierten OCS-Molekülen, deren Fragmente Distanzen zwischen etwa 1 \AA und 50 \AA hatten (vgl. Kapitel 3.1), mit einem FEL-Puls gemessen wurden. Somit kommt eine weitere Überlagerung von diversen Winkelverteilungen hinzu. Daher können die Daten an dieser Stelle nicht mit Berechnungen verglichen werden.

Ausgerichtete OCS-Moleküle

In diesem Unterkapitel wird untersucht, wie sich die Photoelektronen-Winkelverteilungen im Pump-Probe-Experiment verändern, wenn die OCS-Moleküle adiabatisch ausgerichtet werden.

Es gibt Datensätze für zwei verschiedene Zeitdifferenzen $\Delta t = -1,0$ ps und $\Delta t = 1,0$ ps. Diese Daten können nicht mit der *streak-camera* sortiert werden, da die Bunch-IDs nicht korrekt mitgeschrieben wurden. Allerdings wurden in den mitgeschriebenen Daten für die *streak-camera* keine zeitlichen Drifts beobachtet, die größer als ± 250 fs sind. Somit kann auch im Rahmen der Zeitauflösung davon ausgegangen werden, dass in den zwei Datensätzen nahezu alle Ti:Sa-Pulse vor bzw. nach den FEL-Pulsen mit den Molekülen gewechselwirkt haben.

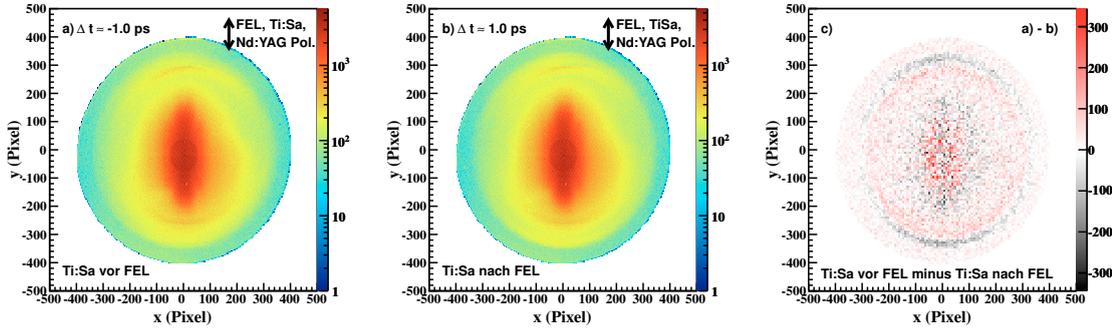


Abb. 6.17.: Die Elektronenverteilungen für ausgerichtete OCS-Moleküle im Pump-Probe Experiment („FEL + Ti:Sa + Nd:YAG“): a) Ti:Sa ca. 1 ps vor dem FEL ($\Delta t \approx -1,0$ ps). b) Ti:Sa ca. 1 ps nach dem FEL ($\Delta t \approx 1,0$ ps). Die zwei Verteilungen sind auf 9000 FEL-Pulse normiert. c) Die Differenz der zwei Verteilungen ($\Delta t \approx -1,0$ ps minus $\Delta t \approx 1,0$ ps). Die Farbskalen zeigen die Anzahl bzw. die Differenz der jeweils detektierten Elektronen.

In Abb. 6.17 a) und b) sind die entsprechenden Elektronenverteilungen zu sehen. In a) haben die Ti:Sa- vor den FEL-Photonen ($\Delta t \approx -1,0$ ps) und in b) nach den FEL-Photonen ($\Delta t \approx 1,0$ ps) mit den Molekülen gewechselt.

Aus der Analyse der vorherigen Elektronendaten ist bekannt, dass langsame Elektronen im Zentrum des Detektors (bis $r \approx 75$ Pixel) vom Nd:YAG-Laser stammen. Dieser kann angeregte Ionen/Molekülfragmente, die der FEL erzeugt hat, weiter ionisieren. Für den Fall $\Delta t \approx 1,0$ ps erzeugt auch der Ti:Sa-Laser einige dieser langsamen Elektronen (vgl. Abb. 6.12). Weiter sind Elektronen zu beobachten, die der Ti:Sa-Laser durch *above threshold ionisation* bzw. Tunnel-Ionisation erzeugt hat. Außerdem ist der Ring aus Sekundärelektronen (vgl. Abb. 6.7) und die Photolinie der S(2p)-Photoelektronen zu erkennen. Um Unterschiede der zwei Elektronenbilder besser sichtbar zu machen, ist in Abb. 6.17 c) die Differenz Abb. 6.17 a) minus Abb. 6.17 b) gezeigt.

Im Differenzbild sind deutliche Unterschiede in der Photolinie zu beobachten. Wenn die Ti:Sa- vor den FEL-Photonen mit den OCS-Molekülen gewechselt haben, wurden weniger Elektronen in der ursprünglichen Photolinie nachgewiesen ($300 \text{ Pixel} < r < 350 \text{ Pixel}$) und mehr Elektronen bei kleineren Radien ($250 \text{ Pixel} < r < 300 \text{ Pixel}$). Da ein Teil der S(2p)-Photoelektronen über den gesamten Winkelbereich zu kleineren Radien verschoben ist (Abb. 6.17 c), kann der Unterschied nicht durch eine veränderte Winkelverteilung erklärt werden. Möglicherweise

hängt die radiale Verschiebung der $S(2p)$ -Photoelektronen mit einer veränderten Bindungsenergie der $S(2p)$ -Elektronen zusammen. Dieser Effekt wurde in den Daten aus dem Pump-Probe-Experiment ohne Nd:YAG-Laser nicht beobachtet. Daher muss der Effekt auf den zusätzlichen Nd:YAG-Laser bzw. die Kombination aller drei Laser zurückzuführen sein. Es scheint als würde der Nd:YAG-Laser die Ionisations- und Dissoziationsdynamiken der OCS-Moleküle beeinflussen. Anhand der Ionen kann das nicht näher untersucht werden, da keine Daten für die Fälle, dass nur die Ti:Sa-Photonen bzw. die Ti:Sa- und die Nd:YAG-Photonen gemeinsam mit den Molekülen gewechselwirkt haben, vorliegen.

Um den Einfluss des zusätzlichen Nd:YAG-Lasers besser zu verstehen, werden daher in Abb. 6.18 die Radialverteilungen der Elektronen für diverse Kombinationen von FEL, Nd:YAG- und Ti:Sa-Laser verglichen. Die Radialverteilungen für die Fälle „FEL“, „FEL + Nd:YAG“ und „FEL + Ti:Sa“ wurden bereits im vorherigen Unterkapitel diskutiert (s. Abb. 6.13). Es zeigt sich, dass die Kombination „FEL + Nd:YAG + Ti:Sa“ die Anzahl nachgewiesener Elektronen im Vergleich mit „FEL + Ti:Sa“ nochmals erhöht. So sind mehr langsame Elektronen zu sehen, die der Nd:YAG-Laser zusätzlich erzeugt hat (vgl. Abb. 6.17). Außerdem gibt es mehr Elektronen, die durch *above threshold ionisation* bzw. Tunnel-Ionisation erzeugt wurden. Dies kann damit erklärt werden, dass die ausgerichteten OCS-Moleküle eine höhere Ionisationswahrscheinlichkeit durch die Ti:Sa-Photonen besitzen als die zufällig verteilten OCS-Moleküle.

Dass die Ti:Sa- und Nd:YAG-Photonen gemeinsam mehr Photoelektronen erzeugen als die Ti:Sa-Photonen alleine, bedeutet, dass mehr OCS-Moleküle ionisiert wurden und/oder höher geladene Ionen erzeugt wurden. Höher geladene Ionen wären eine mögliche Ursache dafür, dass die Bindungsenergie einiger $S(2p)$ -Elektronen verschoben wurde.

Dass der Nd:YAG-Laser die Ionisations- und Dissoziationsdynamiken von Molekülen in der Kombination „FEL + Ti:Sa + Nd:YAG“ beeinflussen kann, wurde in einem vergleichbaren experimentellen Aufbau festgestellt [Bol14a]. Dort wurden 1,4-Dibrombenzene($C_6H_4Br_2$)-Moleküle mit einer FEL-Photonenenergie 20 eV über der $Br(2p_{3/2})$ -Bindungsenergie untersucht. Es wurden deutlich mehr Br^{+2} -Ionen für den Fall „FEL + Nd:YAG + Ti:Sa“ als für den Fall „FEL + Ti:Sa“ nachgewiesen.

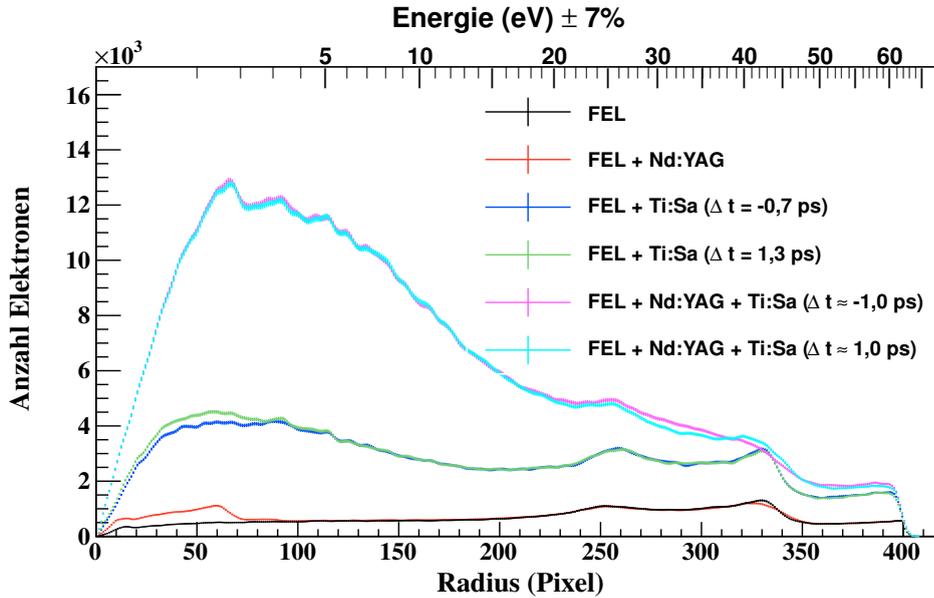


Abb. 6.18.: Hier ist die um den Fall „FEL + Nd:YAG + Ti:Sa“ ergänzte Abb. 6.18 gezeigt. Die Radialverteilungen der Elektronen berücksichtigen die Elektronen aus der unteren Detektorhälfte ($180 < \theta < 360$) und sind auf 1000 FEL-Pulse normiert. Für weitere Informationen sei auf die Bildunterschrift von Abb. 6.13 und den dazugehörigen Fließtext verwiesen.

Wurden analog in diesem Experiment mehr S^{+2} -Ionen erzeugt, ist es möglich, dass die Bindungsenergie der $S(2p)$ -Elektronen entsprechend verschoben war.

Um die Unterschiede in der Radialverteilung für den Fall „FEL + Ti:Sa + Nd:YAG“ für die zwei Zeitdifferenzen Δt näher zu untersuchen, sind sie in Abb. 6.19 a) erneut gezeigt. In Abb. 6.19 b) ist der Bereich um die Photolinie vergrößert dargestellt und in Abb. 6.19 c) ist die Differenz der Radialverteilungen gezeigt ($\Delta t \approx 1,0$ ps minus $\Delta t \approx -1,0$ ps). Für die Verteilungen wurden die Elektronen auf der unteren Detektorhälfte mit $180^\circ < \theta < 360^\circ$ berücksichtigt. Die Verteilungen wurden auf 9000 FEL-Pulse normiert.

In der roten Radialverteilung ($\Delta t \approx 1,0$ ps) ist eine durch Seitenbänder verbreiterte Photolinie, wie im Fall „FEL + Nd:YAG“, zu sehen. In der schwarzen Radialverteilung ($\Delta t \approx -1,0$ ps) ist die Photolinie in Richtung der höheren Energien ebenso verbreitert. Allerdings sind weniger S^+ -Ionen in der Photolinie ($310 \text{ Pixel} < r < 350 \text{ Pixel}$) zu beobachten. Stattdessen ist die Zählrate für Radien $220 \text{ Pixel} < r < 310 \text{ Pixel}$ erhöht. Wie zuvor diskutiert, ist es möglich, dass

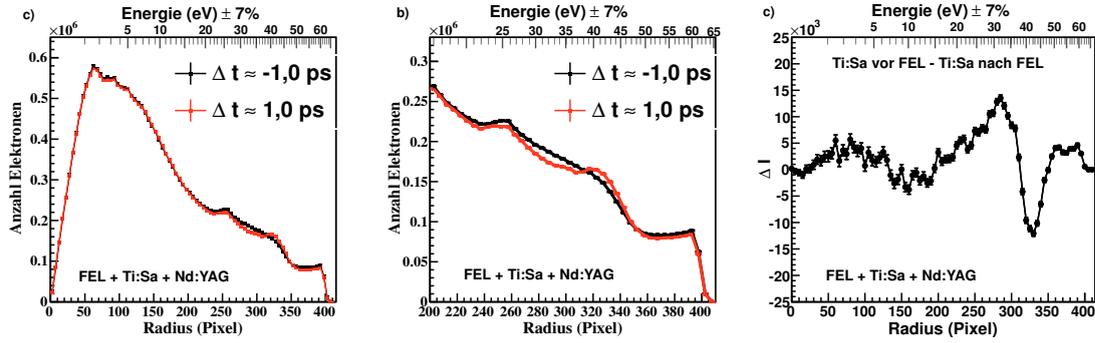


Abb. 6.19.: Die radialen Elektronenverteilungen für ausgerichtete OCS-Moleküle für die zwei gemessenen Zeitdifferenzen Δt („FEL + Ti:Sa + Nd:YAG“). Es sind die Elektronen auf der unteren Detektorhälfte mit $180^\circ < \theta < 360^\circ$ berücksichtigt und die Verteilungen wurden auf 9000 FEL-Pulse normiert. Ein Bin umfasst 5 Pixel. a) Radialverteilungen für den gesamten Radiusbereich. b) Radialverteilungen um die S(2p)-Photolinie. c) Gezeigt ist die Differenz der zwei Verteilungen ($\Delta t \approx -1,0$ ps minus $\Delta t \approx 1,0$ ps), die insbesondere die Unterschiede in der Photolinie nochmals verdeutlicht.

die Bindungsenergie der S(2p)-Elektronen verschoben wurde. Um die mögliche Verschiebung zu quantifizieren, wird die Differenz der zwei Verteilungen in Abb. 6.19 c) betrachtet. Das Maximum liegt bei $E \approx 32$ eV, das Minimum bei $E \approx 42$ eV. Die Energieverschiebung ist nicht exakt abzulesen, würde jedoch in der Größenordnung von $\Delta E \approx 10$ eV liegen. Das ist eine realistische Größenordnung für eine Energieverschiebung. So wurde in [Lot68] die Bindungsenergie der S(2p)-Elektronen für das Schwefelatom mit $E_B = 168$ eV und für das einfach geladene Schwefelion mit $E_B = 185$ eV berechnet.

Eine weitergehende Analyse der Differenz der Radialverteilungen ist komplex und nicht hinreichend eindeutig. So ist nicht klar, ob die erhöhte Zählrate für $r > 350$ Pixel für $\Delta t \approx -1,0$ ps auf eine erhöhte FEL-Intensität in der entsprechenden Messung zurückzuführen ist oder ob mehr Elektronen mit entsprechender Energie durch einen physikalischen Prozess entstanden sind. Möglicherweise muss die Kurve um ca. 4000 Ereignisse nach unten verschoben werden. Daher wird an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion der Differenz der Radialverteilungen verzichtet und untersucht, wie sich die Winkelverteilungen für die zwei Δt unterscheiden.

Die Ausrichtung der Moleküle ist, wie zuvor erläutert, nicht ausreichend, um struktureiche Photoelektronen-Winkelverteilungen aufzulösen. Daher werden auch für

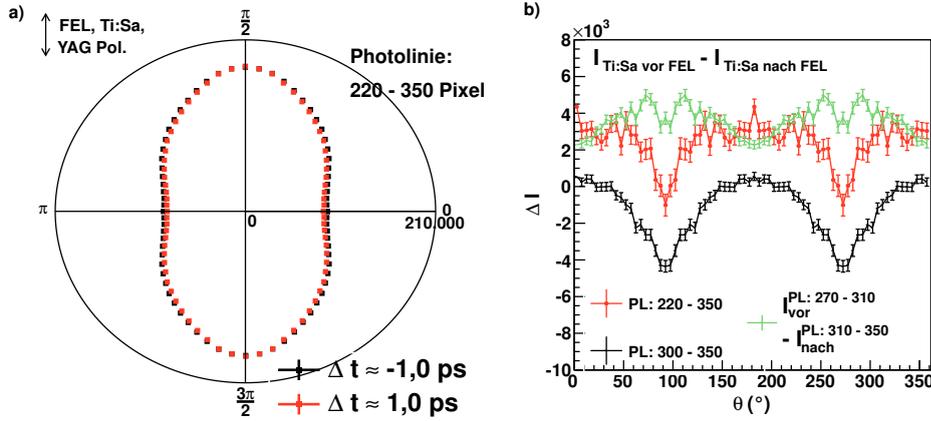


Abb. 6.20.: $S(2p)$ -Photoelektronen-Winkelverteilungen für den Fall, dass FEL-, Nd:YAG- und Ti:Sa-Photonen mit den Molekülen gewechselwirkt haben. a): Die Photoelektronen-Winkelverteilungen für die zwei Fälle Ti:Sa-Pulse ≈ 1 ps vor (schwarz) bzw. ≈ 1 ps nach (rot) den FEL-Pulsen. Die Photolinie wurde zwischen $220 \text{ Pixel} < r < 360 \text{ Pixel}$ gewählt. b) Zur Verdeutlichung der Unterschiede in den zwei Winkelverteilungen ist die Differenz gezeigt (rot). Da die Definition der Photolinie nicht eindeutig ist, sind die Differenzen für verschiedenen breit gewählte Photolinien gezeigt (s. Text).

die Winkelverteilungen Differenzbilder betrachtet. Das gestaltet sich jedoch schwierig, da die $S(2p)$ -Photoelektronen für $\Delta t \approx -1,0 \text{ ps}$ in einem deutlich größeren radialen Bereich nachgewiesen wurden.

Daher werden in Abb. 6.20 die Photoelektronen-Winkelverteilungen für $\Delta t \approx -1,0 \text{ ps}$ und $\Delta t \approx 1,0 \text{ ps}$ für verschieden breit gewählte Photolinien verglichen. In Abb. 6.20 a) wurde eine sehr breite Photolinie gewählt ($220 \text{ Pixel} < r < 350 \text{ Pixel}$), um sicher zu gehen, dass alle Photoelektronen aus der ursprünglichen Photolinie sowie ein möglichst ähnlicher Hintergrund berücksichtigt werden. Der Öffnungswinkel der berücksichtigten Elektronen beträgt dann nicht mehr $\Theta_{\text{el}} = \pm 30^\circ$, sondern $\Theta_{\text{el}} = \pm 42^\circ$. Die Differenz der zwei Verteilungen ($\Delta t = -1,0 \text{ ps}$ minus $\Delta t = 1,0 \text{ ps}$) ist in Abb. 6.20 b) in rot dargestellt. Es zeigen sich zwei Minima bei $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 270^\circ$. Dass die Differenz über den gesamten Bereich positiv ist, liegt möglicherweise an einer erhöhten FEL-Intensität oder an einem erhöhten Hintergrund in der Messung mit $\Delta t = -1,0 \text{ ps}$.

Somit ist die Interpretation der Unterschiede in der Winkelverteilung nicht eindeutig. Wie jedoch bei der Analyse der Ionen festgestellt, beträgt für $\Delta t \approx -1,0 \text{ ps}$ der Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle \approx 0,70$ (s. Abb. 6.3). In diesem Fall waren die Moleküle

also zum Zeitpunkt der Ionisation durch die FEL-Photonen weniger gut ausgerichtet als für $\Delta t = 1,0$ ps ($\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle \approx 0,80$). Die Minima um $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 270^\circ$ in den roten Datenpunkten in Abb. 6.20 bedeuten also, dass für diese Winkel mehr Elektronen für besser ausgerichtete OCS-Moleküle nachgewiesen wurden. Das ist konsistent mit den Beobachtungen für die Fälle „FEL + Nd:YAG“ (s. Abb. 6.10) und „FEL + Ti:Sa“ (s. Abb. 6.16).

In Abb. 6.20 b) ist außerdem die Differenz der Winkelverteilungen für die bislang gewählte Photolinie unter Berücksichtigung der Seitenbänder, die der Nd:YAG erzeugt, gezeigt (schwarze Datenpunkte, Photolinie: $300 \text{ Pixel} < r < 350 \text{ Pixel}$). Der Kurvenverlauf ähnelt den roten Daten, ist jedoch nach unten verschoben, da weniger Photoelektronen aus der Messung $\Delta t = -1,0$ ps berücksichtigt werden.

Und schließlich zeigen die grünen Datenpunkte die Differenz für die Photolinien $270 \text{ Pixel} < r < 310 \text{ Pixel}$ für $\Delta t = -1,0$ ps und $310 \text{ Pixel} < r < 350 \text{ Pixel}$ für $\Delta t = 1,0$ ps. Die erste Photolinie ist die Winkelverteilung für die gepumpten OCS-Moleküle, in denen die Bindungsenergie der S(2p)-Photoelektronen verschoben wurde, plus S(2p)-Photoelektronen, deren Bindungsenergie im OCS-Molekül nicht verschoben wurde und die unter Öffnungswinkeln $30^\circ < \Theta_{el} < 42^\circ$ emittiert wurden. Die zweite Photolinie ist prinzipiell die Winkelverteilung für adiabatisch ausgerichtete OCS-Moleküle. Der grüne Kurvenverlauf zeigt deutliche Unterschiede gegenüber den anderen beiden Kurven. Auch hier ist das Offset der y-Achse nicht aussagekräftig, da die Hintergründe unterschiedlich sind. Möglicherweise ist es hier gelungen, Unterschiede in der Winkelverteilung von Coulomb-explodierten und nicht dissoziierten OCS-Molekülen sichtbar zu machen. Die Unterschiede können allerdings auch auf die unterschiedlichen Hintergründe zurückzuführen sein. Eine eindeutige Interpretation ist an dieser Stelle nicht möglich.

Im Vergleich mit den Winkelverteilungen aus dem Pump-Probe-Experiment für zufällig verteilte OCS-Moleküle zeigen sich für adiabatisch ausgerichtete Moleküle nochmals deutliche Unterschiede. Dies ist allerdings nicht nur auf die Ausrichtung der Moleküle zurückzuführen, sondern insbesondere darauf, dass die Nd:YAG- und die Ti:Sa-Photonen gemeinsam die Ionisations- und Dissoziationsdynamiken verändert haben.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass es möglich ist, Moleküldynamiken anhand von Photoelektronen-Winkelverteilungen mit Femtosekunden-Zeitauflösung zu beobach-

ten. Allerdings ist es nicht gelungen strukturreiche MFPADs zu messen und Strukturänderungen abzubilden. Ersteres ist MSX α -Berechnungen folgend insbesondere darauf zurückzuführen, dass die OCS-Moleküle ausgerichtet jedoch nicht orientiert waren. Ein anderer Nachteil der adiabatischen Ausrichtung war, dass der Nd:YAG-Laser Seitenbänder erzeugt hat und die Ionisations- und Dissoziationsdynamiken der OCS-Moleküle im Pump-Probe-Experiment beeinflusst hat. Diesbezüglich wäre die feldfreie impulsive Laser-Ausrichtung für die Messung von MFPADs besser geeignet. In Pump-Probe-Experimenten muss bei dieser Technik berücksichtigt werden, dass sich der Grad der Ausrichtung zeitlich ändert und die zeitaufgelöste MFPAD-Messung von dissoziierenden Molekülen erschwert. Daher wäre es wünschenswert Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimente auch am FEL durchzuführen. Ein weiterer Vorteil der Koinzidenztechnik ist, dass anhand der nachgewiesenen Ionen möglicherweise gepumpte von nicht gepumpten Molekülen unterschieden werden können. Das würde den Rechenaufwand zur Interpretation der MFPADs verringern. Aber nicht nur die Nd:YAG-, sondern auch die Ti:Sa-Photonen hatten im Experiment einen unerwünschten Effekt, da sie die Ausrichtung der Moleküle beeinflusst haben. Das muss bei der Wahl des Pump-Pulses in zukünftigen Experimenten beachtet werden. Außerdem haben die Ti:Sa-Photonen, wie die Nd:YAG-Photonen, Seitenbänder erzeugt. Dieser Effekt sowie die Anzahl der langsamen Elektronen konnte jedoch genutzt werden, um das T_0 von Pump- und Probe-Puls mit wenigen 100 fs Genauigkeit zu bestimmen.

Das Experiment war so gesehen ein erster Schritt, um in Zukunft möglicherweise Strukturänderungen von Molekülen mit Femtosekunden-Zeitauflösung und Ångström-Ortsauflösung mittels Photoelektronen-Winkelverteilungen zu beobachten.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern ultraschnelle Dynamiken von Molekülen in der Gasphase durch Photoelektronenbeugung und Messung von MFPADs abgebildet werden können. Strukturänderungen von Molekülen mit Femtosekunden-Zeitauflösung und Ångström-Ortsauflösung konnten mit den durchgeführten Experimenten nicht sichtbar gemacht werden. Es konnten diesbezüglich jedoch Fortschritte erzielt werden. Zum einen ist es in den Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimenten an den Synchrotronstrahlungsquellen DORIS und PETRA III gelungen, strukturreiche MFPADs von OCS- und CH₃F-Molekülen zu messen. Ein Vergleich mit MSX α -Berechnungen hat gezeigt, dass Änderungen der Bindungslängen im Molekül mittels MFPAD-Messungen prinzipiell mit Ångström-Ortsauflösung abgebildet werden können. Und zum anderen ist es in dem Pump-Probe Experiment am FLASH gelungen, Photoelektronen-Winkelverteilungen von OCS-Molekülen mit Femtosekunden-Zeitauflösung aufzunehmen. Strukturreiche MFPADs konnten am FLASH nicht gemessen werden, was insbesondere daran lag, dass die Moleküle ausgerichtet jedoch nicht orientiert waren. Außerdem war die Zeitauflösung von Pump- und Probepuls mit FWHW \approx 600 fs zu gering, um die Coulomb-Explosion der OCS-Moleküle zu verfolgen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen einerseits auf, was bei zukünftigen Experimenten besser gemacht werden kann und welche Anforderungen bestehen, und andererseits welche Fragen weiterhin offen sind. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit und die daraus zu ziehenden Konsequenzen für zukünftige Experimente noch einmal kurz zusammengefasst. Außerdem wird die hier vorgestellte Methode mit anderen zeitaufgelösten Techniken verglichen, die in den letzten Jahren ebenfalls große Fortschritte erzielt haben.

7.1. Zusammenfassung

Am DORIS Synchrotron wurden OCS-Moleküle mit linear polarisierten Photonen untersucht und O(1s)- und S(2p)-MFPADs für Photoelektronenenergien $17\text{ eV} < E_{\text{PE}} < 72\text{ eV}$ aufgenommen. Am PETRA III Synchrotron standen im Experiment zirkular polarisierte Photonen zur Verfügung und es wurden F(1s)-MFPADs von CH₃F-Molekülen für Photoelektronenenergien $53\text{ eV} < E_{\text{PE}} < 283\text{ eV}$ gemessen. Die Orientierung der Moleküle wurde *a posteriori* in der Datenanalyse unter Annahme der *axial-recoil-approximation* bestimmt. Es hat sich herausgestellt, dass ein hoher Grad an Molekülorientierung notwendig ist, um strukturreiche MFPADs aus den Daten zu gewinnen. In den hier durchgeführten Experimenten musste für die Orientierung der OCS- sowie der CH₃F-Moleküle ein Öffnungswinkel $\Phi_{\text{Ion}} \leq \pm 10^\circ$ gewählt werden. Schon eine wenige Grad geringere Orientierung der Moleküle ließ die Strukturen in den MFPADs ausschmieren. Dabei ist zu beachten, dass dieser Öffnungswinkel nicht allgemein gültig ist, sondern von der experimentellen Auflösung der Daten sowie der Gültigkeit der *axial-recoil-approximation* abhängt. Für das OCS-Molekül konnte mit MSX α -Berechnungen gezeigt werden, dass Öffnungswinkel $\Phi_{\text{Ion}} \geq \pm 20^\circ$ auch unter idealen experimentellen Bedingungen keine Bestimmung strukturreicher MFPADs aus den Daten erlauben.

Weiter wurde gezeigt, dass sich nur aus bestimmten Zerfallsfragmenten der Moleküle die Molekülausrichtung hinreichend gut bestimmen ließ. So sind für das OCS-Molekül die OC⁺-Ionen besser zur Bestimmung der Orientierung geeignet als die S⁺-Ionen, da letztere eine breitere Impulsverteilung auf Grund von Drei-Körper-Zerfällen besitzen. Eine Erhöhung der Auflösung der MFPADs deutete sich an, wenn die Molekülorientierung nicht nur mit OC⁺-Ionen sondern aus der Zweifach-Koinzidenz (OC⁺, S⁺) ermittelt wurde.

Für die CH₃F-Moleküle konnten strukturreiche MFPADs aus den Daten gewonnen werden, obwohl die Molekülorientierung mit F⁺-Ionen, die zum Teil aus Zerfällen mit mehr als zwei Zerfallspartner stammen, bestimmt wurde. Mit welchem Ion die Molekülorientierung ausreichend hoch bestimmt werden kann, hängt von den Dissoziationsdynamiken des Moleküls ab sowie dem kleinst möglich wählbaren Öffnungswinkel Φ_{Ion} , der wiederum von der Statistik des Datensatzes abhängt. Eine Möglichkeit die Statistik zu erhöhen ist, MFPADs für verschiedene Molekülorientierungen so zu drehen, dass die Molekülachse stets gleich im Raum liegt, und sie dann zu addieren. Das

entspräche der Photoelektronen-Winkelverteilung für räumlich orientierte Moleküle gemessen mit unpolarisiertem Licht.

Die in den Experimenten gemessenen MFPADs zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Photoelektronenenergie, dem Ausgangszustand des Photoelektrons sowie von der Orientierung der Moleküle in Bezug auf die Polarisationsachse bzw. die Ausbreitungsrichtung der Photonen. Somit konnten diverse MFPADs mit $MSX\alpha$ -Berechnungen verglichen werden. Der Vergleich hat bezüglich der Lage der Maxima und Minima insgesamt eine gute Übereinstimmung für die zwei untersuchten Moleküle, die s - und p -Elektronen, die verschiedenen Photoelektronenenergien sowie für die diversen Molekülorientierungen gezeigt. Die absoluten Intensitäten der Maxima stimmten jedoch nicht in allen MFPADs mit den experimentellen Daten überein. Teilweise konnte die Übereinstimmung verbessert werden, indem eine Energieverschiebung von wenigen Elektronenvolt zwischen Theorie und Experiment angenommen wurde. Die Berücksichtigung des Grades der Molekülorientierung und des Öffnungswinkels der Photoelektronen in den $MSX\alpha$ -Berechnungen hat sich als nützliche Erweiterung der Software herausgestellt, da eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt wurde. Mit der Erweiterung konnte der Einfluss der Öffnungswinkel der Ionen und der Elektronen auf die MFPADs systematisch untersucht werden. Damit kann zukünftig in Abhängigkeit von dem zu untersuchenden Molekül und der Photoelektronenenergie abgeschätzt werden, wie gut die Moleküle orientiert sein müssen, um strukturreiche MFPADs zu messen. Für zukünftige Messungen ist es wünschenswert, eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erzielen, insbesondere wenn die Molekülstruktur durch den Vergleich von theoretischen und experimentellen MFPADs ermittelt werden soll.

Weiter wurde anhand von $MSX\alpha$ -Berechnungen deutlich, dass die $S(2p)$ -MFPADs im Vergleich mit den $O(1s)$ -MFPADs tendenziell mehr Struktur besitzen. Da die auslaufende Photoelektronenwelle von p -Elektronen eine Superposition von s - und d -Wellen ist, liegt die Vermutung nahe, dass MFPADs von p -Elektronen allgemein strukturreicher sind. Zur Bestätigung sind Messungen von MFPADs von s - und p -Elektronen des gleichen Atoms eines Moleküls notwendig. Da strukturreichere MFPADs besser für einen Vergleich von Theorie und Experiment geeignet sind, könnten in zukünftigen Experimenten dann MFPAD-Messungen von p -Elektronen

vorteilhaft sein. Allerdings stellt die theoretische Berechnung der MFPADs von p -Elektronen wegen der besagten Superposition von auslaufenden s - und d -Wellen auch höhere Herausforderungen an die Genauigkeit der theoretischen Beschreibung, welches die Strukturbestimmung durch den Vergleich zwischen Theorie und Experiment erschwert.

Mit Hilfe der MSX α -Theorie wurde außerdem der durch zirkular polarisierte Photonen verursachte Dichroismus in MFPADs untersucht. Der Dichroismus ist am stärksten ausgeprägt, wenn die MFPADs in der Ebene der zwei Polarisationsvektoren gemessen werden. Wird in der Ebene von der Ausbreitungsrichtung der Photonen und einem Polarisationsvektor gemessen, zeigt sich in den MFPADs kein Dichroismus, und die untersuchten MFPADs sind für linear und zirkular polarisierte Photonen identisch bzw. unterscheiden sich nur minimal (je nach Ausrichtung der Moleküle). Diese Beobachtung ermöglichte den Vergleich gemessener MFPADs mit experimentellen Daten und mit DFT-Rechnungen aus der Literatur, die jeweils eine sehr gute Übereinstimmung gezeigt haben. Der zirkulare Dichroismus ist für zukünftige Messungen interessant, denn alle diesbezüglich untersuchten MFPADs zeigen eine reichere Struktur als MFPADs, deren Photoelektronen mit linear polarisierten Photonen erzeugt wurden.

Soweit dem Autor bekannt, sind die MFPADs des CH₃F-Moleküls mit $E_{PE} = 183$ eV und $E_{PE} = 283$ eV die MFPADs mit den höchsten gemessenen Photoelektronenenergien für Messungen mit Ein-Photon-Ionisation. Hohe Photoelektronenenergien sind interessant, da die theoretische Beschreibung der Streuprozesse einfacher wird. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Single-Scattering-Modell weist gewisse Ähnlichkeiten mit den experimentellen Ergebnissen für das CH₃F-Molekül auf, kann sie jedoch nicht exakt beschreiben. Neben der Einfachheit des Modells ist vermutlich die Vernachlässigung der Mehrfach-Streuung, auch für die MFPADs mit den relativ hohen Photoelektronenenergien, problematisch. Die Ähnlichkeiten zwischen dem SSM und einem Teil der experimentellen Daten sowie zwischen dem SSM und den MSX α -Berechnungen für das CH₃F-Molekül zeigen jedoch, dass die Beschreibung von MFPADs mittels gestreuter Wellen zumindest einen intuitiven und anschaulichen Zugang zum Verständnis von MFPADs bieten kann. Anhand des SSM wurde außerdem ein Ausblick gegeben, wie Bindungslängen aus den MFPADs mittels Fast-Fourier-Transformation gewonnen werden könnten.

Im Jahr 2011 ist es im Rahmen dieser Arbeit am FEL FLASH gelungen, S(2p)-Photoelektronen-Winkelverteilungen mit $E_{PE} = 44 \text{ eV}$ von OCS-Molekülen, die mit den Pulsen eines Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) adiabatisch ausgerichtet wurden, zu messen. Strukturreiche Winkelverteilungen wie in den Koinzidenzexperimenten an den Synchrotron-Strahlungsquellen konnten nicht aufgenommen werden. Die Differenz der Photoelektronen-Winkelverteilungen von ausgerichteten und zufällig verteilten Molekülen zeigt jedoch deutliche Unterschiede, die in sehr guter Übereinstimmung mit MSX α -Berechnungen sind. Dass keine strukturreichen Winkelverteilungen am FLASH gemessen werden konnten, lag insbesondere daran, dass die OCS-Moleküle lediglich ausgerichtet und nicht orientiert waren, wie MSX α -Berechnungen gezeigt haben. So sind auch für sehr hohe Erwartungswerte $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle = 0,97$ keine Strukturen im MFPAD sichtbar, wenn die OCS-Moleküle nicht orientiert sind. Den MSX α -Berechnungen folgend müssten in zukünftigen Experimenten mindestens 90% der OCS-Moleküle gleich orientiert und $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle > 0,8$ sein, um erste Strukturen im MFPAD aufzulösen. In den Rechnungen wurde deutlich, dass mit der *a posteriori* Orientierung der OCS-Moleküle die MFPADs prinzipiell besser aufgelöst werden können als mit der Laserausrichtung. Für Moleküle, für die die *axial-recoil-approximation* nicht gilt, kann die Laserausrichtung jedoch eine Option sein. Dann muss allerdings berücksichtigt werden, dass die zur Molekülausrichtung verwendeten Photonen des Nd:YAG-Lasers Seitenbänder erzeugt haben und dass das starke Laserfeld die Dissoziations- und Ionisationsdynamiken der OCS-Moleküle im Pump-Probe-Experiment beeinflusst hat. Diesbezüglich ist dann die feld-freie impulsive Ausrichtung besser geeignet.

In dem in der selben Strahlzeit durchgeführten Pump-Probe-Experiment mit zufällig verteilten OCS-Molekülen ist es gelungen, Moleküldynamiken in den Photoelektronen-Winkelverteilungen mit Femtosekunden-Zeitauflösung sichtbar zu machen. Die Datenanalyse deutet darauf hin, dass die sich mit variierender Zeitdifferenz Δt zwischen Pump- und Probe-Puls geänderten Winkelverteilungen auf die Übertragung eines Rotations-Kicks auf die OCS-Moleküle durch den Ti:Sa-Puls zurückzuführen sind. In dem Pump-Probe-Experiment mit adiabatisch ausgerichteten Molekülen wurde ebenfalls ein von der Zeitdifferenz Δt abhängiger Effekt für die Photoelektronen beobachtet. Einige S(2p)-Photoelektronen hatten eine um $\approx 10 \text{ eV}$ verringerte kinetische Energie, wenn die Ti:Sa- vor den FEL-Photonen mit den OCS-

Molekülen gewechselwirkt haben. Vermutlich wurden durch die Wechselwirkung der OCS-Moleküle mit Ti:Sa- und Nd:YAG-Photonen Ionen erzeugt, in denen die Bindungsenergie der $S(2p)$ -Elektronen entsprechend erhöht wurde, bevor die Ionen durch den FEL-Puls gepulst wurden. Auch hier hatte der Nd:YAG-Laser also einen störenden Einfluss auf die Messung, da dieser Effekt im Pump-Probe-Experiment ohne Nd:YAG-Laser nicht beobachtet wurde. Rückschlüsse auf die Bindungslängen in den Molekülen konnten aus den Winkelverteilungen auf Grund ihrer geringen Auflösung und auf Grund des unbekanntem Hintergrunds nicht gezogen werden. Zum anderen existieren zur Zeit keine Potentiale für die $MSX\alpha$ -Berechnungen für die diversen Zerfallskanäle und die diversen Bindungslängen, so dass keine entsprechenden Winkelverteilungen mit $MSX\alpha$ berechnet werden konnten. Der dazu notwendige Rechenaufwand macht deutlich, warum es prinzipiell vorteilhaft ist, MFPADs in Energiebereichen zu messen, in denen die Streuprozesse durch einfachere Berechnungen beschrieben werden können. Der Rechenaufwand könnte auch reduziert werden, wenn in Koinzidenzexperimenten nur ausgewählte Strukturänderungen untersucht werden, indem Ereignisse mit bestimmten Zerfallsfragmenten und bestimmten kinetischen Energien betrachtet werden. Damit Strukturen direkt aus den experimentellen Daten bestimmt werden können, ist es wünschenswert, dass die experimentellen Entwicklungen derart voranschreiten, dass die Idee der Holographie-Messung realisiert werden kann [Kra10].

Eine weitere Überlagerung diverser MFPADs ist auf die Zeitauflösung im Pump-Probe-Experiment ($\text{FWHM} \approx 600 \text{ fs}$) zurückzuführen, die zu gering war, um die Coulomb-Explosion des OCS-Moleküls zu untersuchen. Es ist also eine deutlich bessere Zeitauflösung von wenigen Femtosekunden in zukünftigen Experimenten notwendig oder es müssen entsprechend langsamer ablaufende Prozesse untersucht werden.

Im Pump-Probe-Experiment wurde weiter beobachtet, dass nicht nur die Nd:YAG-Photonen, sondern auch die Ti:Sa-Photonen Seitenbänder erzeugt haben. Dieser Effekt sowie die Anzahl der gemessenen langsamen Elektronen in Abhängigkeit von der Zeitdifferenz Δt konnten jedoch genutzt werden, um den zeitlichen Überlapp für Pump- und Probepuls mit wenigen 100 fs Genauigkeit zu bestimmen.

Auch in den Ionendaten wurden von der Zeitdifferenz Δt abhängige Effekte beobachtet. So hat der Ti:Sa-Puls den Erwartungswert $\langle \cos^2(\Phi_{2D}) \rangle$ der adiabatisch

ausgerichteten Moleküle reduziert, wenn die Ti:Sa- vor den FEL-Photonen mit den OCS-Molekülen gewechselwirkt haben. Die Datenanalyse hat gezeigt, dass die Übertragung eines Rotations-Kicks auf die Moleküle durch den Ti:Sa-Puls die nächstliegende Erklärung ist. Das ist bei der Messung von MFPADs problematisch. Bei zukünftigen Pump-Probe-Messungen muss beachtet werden, dass die Ausrichtung der gepumpten Moleküle bekannt ist, wenn sie geprobt werden. Dazu muss entweder ein Probe-Puls verwendet werden, der keinen Rotations-Kick auf die Moleküle überträgt, oder die Molekülausrichtung muss theoretisch oder in einem Koinzidenzexperiment aus den Zerfallsfragmenten ermittelbar sein.

7.2. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben insbesondere gezeigt, dass für die Messung von MFPADs eine feldfreie Ausrichtung sowie eine Orientierung der Moleküle mit sehr hoher Kontrolle benötigt wird. Außerdem ist eine erhöhte Zeitauflösung in Pump-Probe-Experimenten notwendig, um Strukturänderungen von kleinen Molekülen in der Gasphase mittels Photoelektronenbeugung sichtbar zu machen. Diesbezüglich wurde vor wenigen Monaten ein großer Fortschritt gemacht. So ist es am European XFEL erstmals gelungen, MFPADs in einem Koinzidenzexperiment an einem Freielektronen-Laser zu messen [Rol19] [Kas19]. Indem ein und derselbe Röntgenpuls als Pump- und Probe-Puls verwendet wurde, konnten im gleichen Experiment außerdem MFPADs dissoziierender O₂-Moleküle mit einer Zeitauflösung von wenigen Femtosekunden aufgenommen werden. Durch den Vergleich mit Berechnungen war es möglich, *Schnappschüsse* der Coulomb-Explosion der Sauerstoffmoleküle für diverse Abstände der Sauerstoffionen zwischen 1,06Å und 1,85Å zu erstellen.

Um zukünftig auch Pump-Probe-Experimente mit einem IR-Pump-Puls am XFEL durchzuführen, wird dort zur Zeit ein IR-Pump-Laser mit Pulslängen von FWHM \approx 20 fs aufgebaut. Es wird eine Zeitauflösung von FWHM $<$ 50 fs für die Pump-Probe-Experimente erwartet.

Das sind vielversprechende Entwicklungen bezüglich der Untersuchung von Moleküldynamiken mittels Photoelektronenbeugung.

Dazu sei angemerkt, dass insbesondere in den vergangenen drei Jahren auch andere Techniken zur Abbildung von ultraschnellen Strukturänderungen von Molekülen

weiterentwickelt wurden. So wurde bei der Elektronenbeugung der *velocity mismatch* durch hochenergetische Elektronenquellen deutlich verringert. Damit ist es gelungen, die Vibrationen von I₂-Molekülen mit einer Ortsauflösung von 0,07 Å und einer Zeitauflösung von 230 fs zu messen [Yan16]. Weiter wurden mit der Elektronenbeugung *conical intersection* Dynamiken und Photodissoziations-Dynamiken des CF₃I Moleküls abgebildet [Yan18]. Dabei konnten die Bindungslängen mit einer Genauigkeit von ±0,01 Å bestimmt werden, die Winkelauflösung betrug ±1° und die Zeitauflösung 150 fs. Und auch mittels zeitaufgelöster Röntgenbeugung konnten die Vibrationen sowie die anschließende Dissoziation von I₂-Molekülen sichtbar gemacht werden. Es wurde eine Auflösung von 30 fs bzw. 0,3 Å erreicht [Glo16]. Die *laser-induced-electron-diffraction* (LIED) Technik hat ebenfalls große Fortschritte gemacht. So konnten mit dieser Methode Änderungen der Bindungslänge im O₂-Molekül nach Valenzschalenionisation mit einer Auflösung von 2-3 fs bzw. 0,05 Å untersucht werden [Bla12]. Außerdem konnte mit der LIED-Technik die Bindungslänge im OCS-Molekül mit einer Genauigkeit von < 5 pm bestimmt werden [Kar19a] und Bewegungen des C₂H₂-Moleküls mit einer Zeitauflösung von ≈ 0,6 fs verfolgt werden [Wol16].

Bislang hat sich jedoch keine dieser Methoden als Standard-Werkzeug etabliert, dass sich für eine größere Anzahl verschiedener Moleküle und Prozesse anwenden lässt. Somit bleibt die zeitaufgelöste Photoelektronenbeugung ein spannendes Forschungsfeld, auch weil sie gegenüber den anderen Methoden Vorteile aufweist. Die Photoelektronenbeugung ist eine Kombination von Spektroskopie und Streuung, so dass mit ihr sowohl die Molekülstruktur und die Kerndynamik als auch die elektronische Struktur und die Elektronendynamik untersucht werden kann. Da die Photoelektronenbeugung auf Innerschalen-Absorption beruht, kann, je nach Photonenenergie, ein spezifisches Atom im Molekül ionisiert werden und dessen direkte Umgebung abgebildet werden. Das könnte in großen Molekülen interessant sein, um die relevanten Bindungsabstände zu untersuchen. Ein Vorteil der Photoelektronenbeugung gegenüber der Elektronenbeugung ist, dass zwei Photonen-Pulse für die Pump-Probe-Experimente verwendet werden. Das ermöglicht eine prinzipiell bessere zeitliche Auflösung.

Für die Photoelektronenbeugung bleibt festzuhalten: Die Technik muss weiterhin Hürden überwinden, aber sind die in der Zusammenfassung beschriebenen experi-

mentellen Rahmenbedingungen gegeben, hat die Methode das Potential nicht nur Photodissoziations-Dynamiken sondern auch Isomerisierungsprozesse zu beobachten. Damit könnte ein spannendes Forschungsfeld mittels Photoelektronenbeugung untersucht werden.

A. Anhang

A.1. MSX α -Parameter

Die MSX α -Methode wurde in verschiedenen Veröffentlichungen von Alexander Golovin zur Berechnung von MFPADs verwendet [Gol02], [Che04], [Gol05], [Haa11]. Die verwendete Software beruht auf den Arbeiten von Davenport [Dav76] und wurde von Alexander Golovin für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Im Rahmen des Austauschprogramms G-RISC des DAAD wurde bei einem zweiwöchigen Forschungsaufenthalt an der St. Petersburger Staatlichen Universität die Software erweitert (s. Kapitel 3.3). Für die in dieser Arbeit vorgestellten MFPAD-Berechnungen mit MSX α hat Alexander Golovin die Potentiale berechnet und dafür folgende Parameter verwendet.

Für das Potential des Carbonylsulfid-Moleküls wurden für die Atomabstände $d(\text{O,C}) = 1,1543 \text{ \AA}$ und $d(\text{C,S}) = 1,5628 \text{ \AA}$ gewählt [Her91]. Mit dieser Geometrie wurden zwei Potentiale erzeugt, eins um MFPADs für O(1s) Photoelektronen zu berechnen und ein weiteres für S(2p)-Photoelektronen. Die für die jeweiligen Regionen berechneten Radien sowie die verwendeten Werte für die α -Parameter sind in Tab. A.1 bzw. Tab. A.2 aufgelistet. Die α -Werte wurden entnommen aus [Sch72]. Die Ionisierungsenergien für O(1s)- bzw. S(2p)-Photoelektronen wurden mit 540,3 eV bzw. 170,6 eV gewählt [All72]. Die Parameter für das OCS-Molekül mit doppelten Bindungslängen sind in Tab. A.3 zu finden.

Für das FCH₃-Molekül wurden für die atomaren Distanzen $d(\text{CF}) = 1,383 \text{ \AA}$ und $d(\text{C,H}) = 1,087 \text{ \AA}$ gewählt. Der Winkel zwischen dem H- und F-Atom beträgt 108,73° und zwischen den H-Atomen 120,0° [Dem99]. Die berechneten Radien und α -Werte finden sich in Tab. A.4. Die F(1s)-Ionisierungsenergie in der Berechnung beträgt 692,4 eV [Tho70].

Für das CO-Molekül beträgt die Distanz der Atome $d = 1,283 \text{ \AA}$ und die C(1s)-Ionisierungsenergie 296,0 eV [Hub79]. Die weiteren Parameter sind in Tab. A.5 aufgelistet.

Region	Radius (\AA)	α
C	0,92288	0,75928
O	0,80823	0,74447
S	1,11127	0,72475
Outer	2,31830	0,73778

Tab. A.1.: Parameter für die MSX α -Berechnung der OCS O(1s) MFPADs.

Region	Radius (\AA)	α
C	0,78511	0,75928
O	0,78697	0,74447
S	0,88909	0,72475
Outer	2,06908	0,74078

Tab. A.2.: Parameter für die MSX α -Berechnung der OCS S(2p) MFPADs.

Region	Radius (\AA)	α
C	1,45206	0,75928
O	1,33740	0,74447
S	1,64045	0,72475
Outer	4,20603	0,73778

Tab. A.3.: Parameter für die MSX α -Berechnung der O(1s) MFPADs im OCS Molekül mit doppelten Bindungslängen.

Region	Radius (\AA)	α
C	0,80805	0,75928
H	0,62701	0,77725
F	0,83028	0,73732
Outer	2,05859	0,75130

Tab. A.4.: Parameter für die MSX α -Berechnung der CH₃F F(1s) MFPADs.

Region	Radius (\AA)	α
C	0,80450	0,75928
O	0,80023	0,74447
Outer	1,44918	0,75082

Tab. A.5.: Parameter für die $MSX\alpha$ -Berechnung der CO C(1s) MFPADs.

A.2. Pulsenergie am FLASH

Hier wird untersucht, wie stark die Pulsenergie am FLASH von Puls zu Puls schwankt. In Abb. A.1 a) ist sie beispielhaft für jeden einzelnen Puls über einen Zeitraum von 20 Stunden während der Strahlzeit gezeigt. In Abb. b) ist die entsprechende Häufigkeitsverteilung (schwarze Kurve) zu sehen.

Es wird deutlich, dass die Pulsenergie über mehrere Stunden deutlichen Schwankungen unterliegt. Die mittlere Pulsenergie über die 20 Stunden beträgt $35,1 \mu\text{J}$ bei einer Standardabweichung von $4,7 \mu\text{J}$. In kürzeren Zeiträumen sind die Schwankungen für gewöhnlich kleiner. So wurden die MFPADs für diverse Zeitdifferenzen zwischen Pump- und Probepuls in Kapitel 6.2.4 in 3,5 Stunden (rote Markierung in Abb. A.1 a) bei einer mittleren Pulsenergie von $(39,9 \pm 2,3) \mu\text{J}$ gemessen. Da lineare Photoionisationsprozesse beobachtet wurden, hat die schwankende Pulsenergie keinen direkten Einfluss auf die Struktur der MFPADs. Sollen jedoch zwei MFPADs, für z. B. verschiedene Zeitdifferenzen zwischen Pump- und Probe-Puls, verglichen werden, können die Schwankungen in der Pulsenergie die Ergebnisse verzerren, da die Anzahl der Photoelektronen linear mit der Pulsenergie skaliert. Diese Fehlerquelle gilt es bei der Bewertung der Resultate zu beachten (s. Kapitel 6).

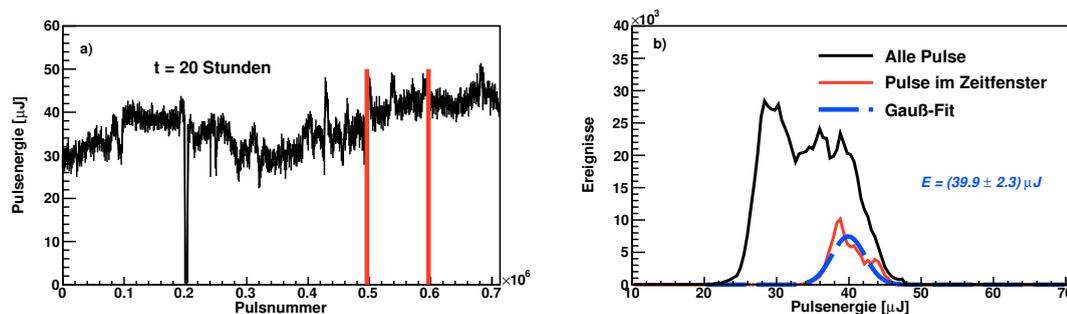


Abb. A.1.: Die während der Strahlzeit am FLASH gemessene Pulsenergie für einzelne Pulse über einen Zeitraum von 20 Stunden (a). Die schwarze Kurve in (b) ist die entsprechende Häufigkeitsverteilung über den gesamten Zeitraum. Die rote Verteilung entspricht dem in (a) markiertem Zeitraum von ca. 3,5 Stunden, in dem die Daten aus Kapitel 6.2.4 aufgenommen wurden. Die angegebene mittlere Energie stammt aus dem Gauß-Fit an die rote Kurve. Der Fehler ist durch die Standardabweichung gegeben.

Literaturverzeichnis

- [Abl17] U. Ablikim et al., *Isomer-dependent fragmentation dynamics of inner-shell photoionized difluoroiodobenzene*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 13419 (2017).
- [Ack07] W. Ackermann et al., *Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window*, Nat. Photon. **1**, 336 (2007).
- [Ada12] J. Adachi et al., *C 1s photoelectron angular distributions from fixed-in-space CO molecules in the high-energy continuum ≥ 50 eV*, J. Phys. B. **45**, 194007 (2012).
- [Ago04] P. Agostini und L. F. DiMauro, *The physics of attosecond light pulses*, Rep. Prog. Phys. **67**, 813 (2004).
- [Ali99] I. Ali et al., *Multi-hit detector system for complete momentum balance in spectroscopy in molecular fragmentation processes*, Nucl. Instrum. Meth. B **149**, 490 (1999).
- [All72] C. J. Allanet al., *ESCA studies of CO₂, CS₂ and COS*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 131 (1972).
- [Ank97] U. Ankerhold et al., *Ionization and fragmentation of OCS and CS₂ after photoexcitation around the sulfur 2p edge*, Chem. Phys. **220**, 393 (1997).
- [Bak80] A. A. Bakke et al., *A table of absolute core-electron binding-energies for gaseous atoms and molecules*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **20**, 333 (1980).
- [Bec96] U. Becker und D. A. Shirley in *VUV and soft X-ray photoionization*, editiert von U. Becker und D.A. Shirley, (Plenum Press, New York, 1996), S. 135.

- [Bec00] U. Becker et al., *Photoelectron scattering in molecules and fullerenes*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **108**, 189 (2000).
- [Bla12] C. Blaga et al., *Imaging ultrafast molecular dynamics with laser-induced electron diffraction*, Nature **483**, 194 (2012).
- [Bol14] R. Boll, *Imaging molecular structure with photoelectron diffraction*, Dissertation. Ruperto-Carola Universität Heidelberg (2014).
- [Bol14a] R. Boll et al., *Imaging molecular structure through femtosecond photoelectron diffraction on aligned and oriented gas-phase molecules*, Faraday Discuss. **171**, 57 (2014).
- [Bra03] B. H. Brandsen und C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, (Prentice Hall, Essex, England, 2003).
- [Cha15] Y. Chang et al., *Spatially-controlled complex molecules and their applications*, Int. Rev. Phys. Chem. **34**, 557 (2015).
- [Che04] N. A. Cherepkov et al., *O K-shell photoemission of the CO molecule: comparison between theory and experiment*, J. Phys. B **37**, 4803 (2004).
- [Chr12] Lauge Christensen, Aarhus University, Denmark, *priv. comm.* (2012).
- [Coo68] J. Cooper und R. Zare, *Angular distribution of photoelectrons*, J. Chem. Phys. **48**, 942 (1968).
- [Cop94] M. A. Coplan, J. H. Moore, und J. P. Doering, *(e, 2e) spectroscopy*, Rev. Mod. Phys. **66**, 985 (1994).
- [Cor07] P. B. Corkum und F. Krausz, *Attosecond science*, Nat. Phys. **3**, 381 (2007).
- [Dav76] J. Davenport, *Theory of photoemission from molecules in the gas phase and solid surfaces*, PhD thesis University of Pennsylvania, USA (1976).
- [Dav76a] J. W. Davenport, *Ultraviolet photoionization cross sections for N₂ and CO*, Phys. Rev. Lett. **36**, 1162 (1976).
- [Dem99] J. Demaison et al., *The equilibrium structure of methyl fluoride*, Struct. Chem. **10**, 129 (1999).

- [Dil74] D. Dill und J. L. Dehmer, *Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method*, J. Chem. Phys. **61**, 692 (1974).
- [Dil75] D. Dill und J. L. Dehmer, *Shape resonances in K-shell photoionization of diatomic molecules*, Phys. Rev. Lett. **35**, 213 (1975).
- [Dil76] D. Dill, J. Siegel und J. L. Dehmer, *Spectral variation of fixed-molecule photoelectron angular distributions*, J. Chem. Phys. **65**, 3158 (1976).
- [Dil76a] D. Dill, *Fixed-molecule photoelectron angular distributions*, J. Chem. Phys. **65**, 1130 (1976).
- [Dor18] DORIS, DESY, http://photon-science.desy.de/facilities/doris_iii_archive/facility_information_archive/index_eng.html, (abgerufen am 20.11.2018)
- [Due06] S. Düsterer et al., *Spectroscopic characterization of vacuum ultraviolet free electron laser pulses*, Opt. Lett. **31**, 1750 (2006).
- [Due19] S. Düsterer, DESY, Hamburg, *priv. comm.* (2019).
- [Ein05] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. **322**, 132 (1905).
- [Ela87] J. H. D. Eland *The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIICO*, Mol. Phys. **61**, 725 (1991).
- [Ela91] J. H. D. Eland *Dynamics of fragmentation reactions from peak shapes in multiparticle coincidence experiments*, Laser Chem. **11**, 259 (1991).
- [Ele18] Elettra - Sincrotrone Trieste S.C.p.A., Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections: <https://vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html>, (abgerufen am 22.11.2018).
- [Epp97] A. T. J. B. Eppink und D. H. Parker *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997).

- [Eve00] U. Even et al., *Cooling of large molecules below 1 K and He clusters formation*, J. Chem. Phys. **112**, 8068 (2000).
- [Fad10] C. S. Fadley , *X-ray photoelectron spectroscopy: progress and perspectives*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **178–179**, 2 (2010).
- [Fal10] J. Falter und T. Moeller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, (Vieweg + Teubner Verlag, Deutschland, 2010).
- [Fil09] F. Filsinger et al., *Quantum-state selection, alignment, and orientation of large molecules using static electric and laser fields*, J. Chem. Phys. **131**, 064309 (2009).
- [Fla18] FLASH, DESY, <https://flash.desy.de/>, (abgerufen am 20.11.2018)
- [Fou12] L. Foucar et al., *CASS: CFEL-ASG software suite*, Comput. Phys. Commun. **183**, 2207 (2012).
- [Fri95] B. Friedrich und D. Herschbach, *Polarization of molecules induced by intense nonresonant laser fields*, J. Phys. Chem. **99**, 15686, (1995).
- [Fri13] W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue , *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Ann. Phys. **346**, 971 (1913).
- [Gar04] G. A. Garcia, L Nahon und I. Powis, *Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion*, Rev. Sci. Instrum. **75**, 4989 (2004).
- [Gas17] J. R. Gascooke, S. T. Gibson und W. D. Lawrence, *A “circularisation” method to repair deformations and determine the centre of velocity map images*, J. Chem. Phys. **147**, 013924 (2017).
- [Ges02] O. Geßner, *Untersuchung der Photoionisationsdynamik räumlich orientierter Moleküle in der Gasphase*, Dissertation, TU Berlin, (2002).
- [Gha09] O. Ghafur et al., *Impulsive orientation and alignment of quantum-state-selected NO molecules*, Nat. Phys. **5**, 289 (2009).
- [Glo10] J. M. Glowonia et al., *Time-resolved pump-probe experiments at the LCLS*, Opt. Express **18**, 17620 (2010).

- [Glo16] J. M. Glowia et al., *Self-referenced coherent diffraction X-ray movie of ångstrom- and femtosecond-scale atomic motion*, Phys. Rev. Lett. **117**, 153003 (2016).
- [Gol92] A. V. Golovin, N. A. Cherepkov und V. V. Kuznetsov , *Photoionization of oriented molecules in a gas phase*, Z. Phys. D Atom Mol. Cl. **24**, 371 (1992).
- [Gol02] A. V. Golovin und N. A. Cherepkov, *Angular distributions of photoelectrons from K-shells of a fixed-in-space CO molecule calculated by the multiple scattering X α method*, J. Phys. B **35**, 3191 (2002).
- [Gol05] A. V. Golovin et al., *Inner-shell photoelectron angular distributions from fixed-in-space OCS molecules: comparison between experiment and theory*, J. Phys. B **38**, 3755 (2005).
- [Gui04] R. Guillemin et al., *Nearest-neighbor-atom core-hole transfer in isolated molecules*, Phys. Rev. Lett. **92**, 223002 (2004).
- [Haa11] T. Haarlammert et al., *1 π resonance of CO on Pt(111) studied by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **83**, 125435 (2011).
- [Hak03] H. Haken und H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, 8. Auflage (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003).
- [Hak05] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Auflage (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005)
- [Hei97] F. Heiser et al., *Demonstration of strong forward-backward asymmetry in the C1s photoelectron angular distribution from oriented CO molecules*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2435 (1997).
- [Hem04] O. Hemmers, R. Guillemin und D. W. Lindle, *Nondipole effects in soft X-ray photoemission*, Rad. Phys. Chem. **70**, 123 (2004).
- [Her91] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure: volume III - Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, (Krieger Publishing Company, 1991).

- [Hil03] M. Hillenkamp, S. Keinan und U. Even , *Condensation limited cooling in supersonic expansions*, J. Chem. Phys. **118**, 8699 (2003).
- [Hol09] L. Holmegard et al., *Laser-induced alignment and orientation of quantum-state-selected large molecules*, Phys. Rev. Lett. **102**, 023001 (2009).
- [Hol10] L. Holmegard, *Laser-induced alignment and orientation: photoelectron angular distributions from strong field ionization*, Dissertation, Aarhus University, (2010).
- [Hub79] K.P. Huber und G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure IV - Constants of diatomic molecules*, (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979).
- [IOF18] Differential and Total Elastic Cross-Sections: <http://www.ioffe.ru/ES/Elastic/>, Ioffe Institut, (abgerufen am 15.12.2018).
- [Jah05] T. Jahnke, *Interatomic Coulombic Decay: Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*, Dissertation, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main (2005).
- [Jel88] R. J. Jelitto, *Theoretische Physik 5: Quantenmechanik II*, (AULA Verlag, Wiesbaden, 1988).
- [Kar19] E. T. Karamatskos et al., *Molecular movie of ultrafast coherent rotational dynamics*, Nat. Commun. **10**, 3364 (2019).
- [Kar19a] E. T. Karamatskos et al., *Atomic-resolution imaging of carbonyl sulfide by laser-induced electron diffraction*, J. Chem. Phys. **150**, 244301 (2019).
- [Kas19] G. Kastirkes et al., *Photoelectron diffraction imaging of a molecular breakup using an X-ray free-electron laser*, submitted to Phys. Rev. X (2019).
- [Kat02] H. Katayanagia und T. Suzuki, *Non-adiabatic bending dissociation of OCS: the effect of bending excitation on the transition probability*, Chem. Phys. Lett. **360**, 104 (2002).
- [Kaz12] M. Kazama et al., *Multiple-scattering calculations for 1s photoelectron angular distributions from single oriented molecules in the energy region above 50 eV*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **185**, 535 (2012).

- [Kaz12a] A. K. Kazansky, I. P. Sazhina und N. M. Kabachnik, *Effect of partial temporal coherence of XUV pulses in IR-laser-assisted photoionization*, Phys. Rev. A **86**, 033404 (2012).
- [Kim86] K. J. Kim, *An analysis of self-amplified spontaneous emission*, Nucl. Instrum. Meth. A **250**, 396 (1986).
- [Kim18] Y.-K. Kim et al., *Electron-impact cross sections for ionization and excitation database*, <https://www.nist.gov/pml/electron-impact-cross-sections-ionization-and-excitation-database>, (abgerufen am 24.11.2018).
- [Kra10] F. Krasniqi et al., *Imaging molecules from within: ultrafast ångström-scale structure determination of molecules via photoelectron holography using free-electron lasers*, Phys. Rev. A **81**, 033411 (2010).
- [Kra18] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, und NIST ASD Team (2018), *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1)*, [Online]. <https://physics.nist.gov/asd>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, (abgerufen am 22.11.2018).
- [Kru83] P. Kruit et al., *Electron spectra from multiphoton ionization of xenon at 1064, 532, and 355 nm*, Phys. Rev. A **28**, 248 (1983).
- [Kue14] J. Küpper et al., *X-ray diffraction from isolated and strongly aligned gas-phase molecules with a free-electron laser*, Phys. Rev. Lett. **112**, 083002 (2014).
- [Kuk00] E. Kukk et al., *Angular distribution of molecular-field- and spin-orbit-split sulfur 2p photoemission in OCS: a sensitive probe of the molecular environment*, J. Phys. B **33**, L51 (2000).
- [Kum06] V. Kumarappan et al., *Role of rotational temperature in adiabatic molecular alignment*, J. Chem. Phys. **125**, 194309 (2006).
- [Kum18] V. Kumarappan, Kansas State University, *priv. comm.* (2018).
- [Kur11] M. Kurka, *Zwei-Photonen-Doppelionisation von Helium und D₂-Molekülen am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg*, Dissertation, Ruperto-Carola Universität Heidelberg (2011).

- [Kut96] M. Kutzner, in *VUV and soft X-ray photoionization*, editiert von U. Becker und D. A. Shirley, (Plenum Press, New York, 1996), Seite 47.
- [Lan92] B. Langer, *Zur Energieabhängigkeit von Photoelektronensatelliten*, (AMS Press, New York, 1992).
- [Lan01] A. Landers *Photoelectron diffraction mapping: molecules illuminated from within*, Phys. Rev. Lett. **87**, 013002 (2001).
- [Lat55] R. Latter, *Atomic energy levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac potential*, Phys. Rev. **99**, 510 (1955).
- [Lin88] D. W. Lindle et al., *Angle-resolved photoemission from the Ar 2p subshell*, Phys. Rev. A **38**, 2371 (1988).
- [Lot68] W. Lotz, *Subshell binding energies of atoms and ions from hydrogen to zinc*, J. Opt. Soc. Am. **58**, 915 (1968).
- [McN10] B. W. J. McNeil und N. R. Thompson, *X-ray free-electron lasers*, Nat. Photonics **4**, 814 (2010).
- [Mey06] M. Meyer et al., *Two-color photoionization in XUV free-electron and visible laser fields*, Phys. Rev. A **74**, 011401 (2006).
- [Mil88] D. R. Miller, *Free jet sources*, in: atomic and molecular beam methods volume 1. Hrsg. von G. Scoles, Oxford University Press (1988).
- [NIS18] National Institute of Standards and Technology (NIST), <https://srdata.nist.gov/SRD64/Elastic>, (abgerufen am 17.11.2018).
- [NIS18a] National Institute of Standards and Technology (NIST), <https://cccbdb.nist.gov/expgeom2x.asp?casno=630080>, (abgerufen am 17.11.2018).
- [Ori] Origin, Version 9.1. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- [Pel16] C. Pellegrini, A. Marinelli und S. Reiche, *The physics of X-ray free-electron lasers*, Rev. Mod. Phys. **88**, 015006 (2016).

- [Pet79] L.-G. Petersson et al., *Determination of adsorbate geometries from intramolecular scattering in deep-core-level X-ray photoemission: CO on Ni(001)*, Phys. Rev. Lett. **42**, 1545 (1979).
- [Pet18] PETRA III, DESY, http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/facility_information/index_eng.html, (abgerufen am 22.11.2018).
- [Pop10] T. Popmintchev et al., *The attosecond nonlinear optics of bright coherent X-ray generation*, Nat. Photonics **4**, 822 (2010).
- [Pop12] T. Popmintchev et al., *Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV X-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers*, Science **336**, 1287 (2012).
- [Pow00] I. Powis, *Photoelectron circular dichroism of the randomly oriented chiral molecules glyceraldehyde and lactic acid*, J. Chem. Phys. **112**, 301 (2000).
- [Pow00a] I. Powis, *Photoelectron spectroscopy and circular dichroism in chiral biomolecules: L-Alanine*, J. Phys. Chem. A **104**, 878 (2000).
- [Red11] H. Redlin et al., *The FLASH pump-probe laser system: setup, characterization and optical beamlines*, Nucl. Instrum. Meth. A **635**, S88 (2011).
- [Roe18] Firma Roentdek, <http://www.roentdek.com>, (abgerufen am 22.11.2018)
- [Rol05] D. Rolles, *Scattering and coherence phenomena in the photoionization of small molecules*, Dissertation. TU Berlin, Berlin (2005).
- [Rol14] D. Rolles et al., *Femtosecond photoelectron diffraction: a new approach to image molecular structure during photochemical reactions*, Proc. SPIE **9198**, Ultrafast Nonlinear Imaging and Spectroscopy II, 91980O (2014)
- [Rol14a] Rolles, Guillemin, Hemmers, Lindle, *unpublished data*.
- [Rol18] Daniel Rolles, Kansas State University, *priv. comm.* (2018).
- [Rol18a] D. Rolles et al., *An experimental protocol for femtosecond NIR/UV - XUV pump-probe experiments with free-electron lasers*, J. Vis. Exp. **140**, 57055 (2018).

- [Rol19] Daniel Rolles, Kansas State University, *priv. comm.* (2019).
- [Roo18] ROOT - A data analysis framework, <https://root.cern.ch>, (abgerufen am 29.11.2018).
- [Ros01] F. Rosca-Pruna und M. J. J. Vrakking, *Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of I₂*, Phys. Rev. Lett. **87**, 153902 (2001).
- [Rot16] J. Rothhardt et al., *High-repetition-rate and high-photon-flux 70 eV high-harmonic source for coincidence ion imaging of gas-phase molecules*, Opt. Express **24**, 18133 (2016).
- [Rud12] B. Rudek, *Multiple ionization of heavy atoms by intense X-ray free-electron laser pulses*, Dissertation. Ruperto-Carola Universität Heidelberg (2012).
- [Sak17] Y. Sakemi et al., *Orientation dependence in multichannel dissociative ionization of OCS molecules*, Phys. Rev. A **96**, 011401(R) (2017).
- [San14] J. E. Sansonetti und W. C. Martin, *NIST Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data* (2014).
- [Sav17] E. Savelyev et al., *Jitter-correction for IR/UV-XUV pump-probe experiments at the FLASH free-electron laser*, New J. Phys. **19**, 043009 (2017).
- [Sch72] K. Schwartz, *Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H through Nb*, Phys. Rev. B **5**, 2466 (1972).
- [Sch90] G. Schönhense, *Circular dichroism and spin polarization in photoemission from adsorbates and non-magnetic solids*, Phys. Scripta **T31**, 225 (1990).
- [Sch00] R. W. Schoenlein et al., *Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation*, Science **287**, 2237 (2000).
- [Sco88] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, (1988)
- [Sei06] T. Seideman und E. Hamilton, *Nonadiabatic alignment by intense pulses. Concepts, theory, and directions*, Adv. Atom. Mol. Opt. Phy. **52**, 289 (2006).

- [Shi95] E. Shigemasa et al., *Angular distributions of $1s\sigma$ photoelectrons from fixed-in-space N_2 molecules*, Phys. Rev. Lett. **74**, 359 (1995).
- [Shi08] H. Shinotsuka, H. Arai und T. Fujikawa, *Depth distribution function calculated by quantum scattering theory*, Phys. Rev. B **77**, 085404 (2008).
- [Sim] SIMION(TM) 8.0 (c) 2003-2007 Scientific Instrument Services, Inc. (SIS)
- [Sla72] J. C. Slater, *Statistical exchange-correlation in the self-consistent field*, Adv. Quantum Chem. **6**, 1 (1972).
- [Sla72a] J. C. Slater und K. H. Johnson, *Self-consistent-field $X\alpha$ cluster method for polyatomic molecules and solids*, Phys. Rev. B **5**, 844 (1972).
- [Sta03] H. Stapelfeldt und T. Seidemann, *Colloquium: aligning molecules with strong laser pulses*, Rev. Mod. Phys. **75**, 543 (2003).
- [Ste14] S. Stern et al., *Toward atomic resolution diffractive imaging of isolated molecules with X-ray free-electron lasers*, Faraday Discuss. **171**, 393 (2014).
- [Ste14a] M. Stener et al., *Off-resonance photoemission dynamics studied by recoil frame $F1s$ and $C1s$ photoelectron angular distributions of CH_3F* , J. Chem. Phys. **140**, 044305 (2014).
- [Str10] L. Strüder et al., *Large-format, high-speed, X-ray pnCCDs combined with electron and ion imaging spectrometers in a multipurpose chamber for experiments at 4th generation light sources*, Nucl. Instrum. Meth. A **614**, 483 (2010).
- [Tho70] T. D. Thomas, *X-ray photoelectron spectroscopy of halomethanes.*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4184 (1970).
- [Tho09] A. C. Thompson et al., *X-Ray Data Booklet, 3rd ed.*, Berkeley, CA, (2009).
- [Tof02] D. Toffoli et al., *Convergence of the multicenter B-spline DFT approach for the continuum*, Chem. Phys. **276**, 25 (2002).
- [Tor05] R. Torres, R. de Nalda und J. P. Marangos, *Dynamics of laser-induced molecular alignment in the impulsive and adiabatic regimes: a direct comparison*, Phys. Rev. A **72**, 023420 (2005).

- [Tri16] S. Trippel, DESY, Hamburg *priv. comm.* (2016).
- [Tsu18] S. Tsuru et al., *Theoretical study of ultrafast X-ray photoelectron diffraction from molecules undergoing photodissociation*, J. Chem. Phys. **148**, 124101 (2018).
- [Ull03] J. Ullrich et al., *Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes*, Rep. Prog. Phys. **66**, 1463 (2003).
- [Vie96] J. Viefhaus et al., *Energy and angle resolved studies of double photoionization of helium by electron time-of-flight coincidence spectroscopy*, J. Phys. B **29**, L729 (1996).
- [Vie97] J. Viefhaus, *Emissionsrichtungskorrelationen bei der Untersuchung von Mehrelektronenprozessen*, Verlag Oberhofer, Berlin, (1997).
- [Vie13] J. Viefhaus et al., *The variable polarization XUV beamline P04 at PETRA III: optics, mechanics and their performance*, Nucl. Instrum. Meth. A **710**, 151 (2013).
- [Web01] T. Weber et al., *K-shell photoionization of CO and N₂: is there a link between the photoelectron angular distribution and the molecular decay dynamics?*, J. Phys. B **34**, 3669 (2001).
- [Wil12] J. B. Williams et al., *Imaging polyatomic molecules in three dimensions using molecular frame photoelectron angular distributions*, Phys. Rev. Lett. **108**, 233002 (2012).
- [Wiz79] J. L. Wiza, *Microchannel plate detector*, Nucl. Instrum. Meth. **162**, 587 (1979).
- [Wol16] B. Wolter et al., *Ultrafast electron diffraction imaging of bond breaking in di-ionized acetylene*, Science **354**, 308 (2016).
- [Woo97] R. M. Wood et al., *Limitations of the axial recoil approximation in measurements of molecular dissociation*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 1382 (1997).
- [Woo07] D. P. Woodruff, *Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: methods and applications*, Surf. Sci. Rep. **62**, 1 (2007).

- [Xfe18] XFEL, https://www.xfel.eu/anlage/ueberblick/zahlen_amp_fakten/index_ger.html, (abgerufen am 22.11.2018).
- [Yan48] C.N. Yang, *On the angular distribution in nuclear reactions and coincidence measurements*, Phys. Rev. **74**, 764 (1948).
- [Yan16] J. Yang et al., *Diffraction imaging of coherent nuclear motion in isolated molecules*, Phys. Rev. Lett. **117**, 153002 (2016).
- [Yan18] J. Yang et al., *Imaging CF₃I conical intersection and photodissociation dynamics with ultrafast electron diffraction*, Science **361**, 64 (2018).
- [Zar67] R. N. Zare, *Dissociation of H₂⁺ by electron impact: calculated angular distribution*, J. Chem. Phys. **47**, 204 (1967).

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Daniel Rolles bedanken, der diese Arbeit betreut und mich stets unterstützt hat. Danke für die vielen Diskussionen, die Ratschläge, gute Gespräche, die finanzielle Unterstützung und deine Geduld. Vielen Dank auch an Prof. Wilfried Wurth, der ebenfalls diese Arbeit betreut hat und vor Kurzem verstorben ist. Neben seiner fachlichen Kompetenz fehlt vor allem sein verschmitztes Lächeln und sein Humor. Ein herzliches Dankeschön an Prof. Jochen Küpper für die kurzfristige Übernahme der Betreuung dieser Arbeit, sowie für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und beim Abschließen der Arbeit.

Vielen Dank an die Mitglieder der ehemaligen Max-Planck Advanced Study Group, in deren Rahmen diese Arbeit entstanden ist. Hier sind insbesondere Artem Rudenko, Sascha Epp, Faton Krasniqi, Lutz Foucar, Benjamin Erk, Benedikt Rudek, Rebecca Boll, Sadia Bari, Carlo Schmidt und Joachim Ullrich zu nennen. Danke auch an Robert Moshhammer und Thomas Pfeifer vom Max-Planck Institut für Kernphysik.

Ein weiteres Dankeschön an alle, die an den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten beteiligt waren: Daniel Rolles, Artem Rudenko, Sascha Epp, Lutz Foucar, Joachim Ullrich, Benjamin Erk, Benedikt Rudek, Rebecca Boll, Sadia Bari, Carlo Schmidt, Cédric Bomme, Robert Moshhammer, Arne Senftleben, Kirsten Schnorr, Sanker De, Lauge Christensen, Henrik Stapelfeld, Stefan Stern, Sebastian Trippel, Terry Mullins, Nele Müller, Thomas Kierspel, Jens Kienitz, Jochen Küpper, Per Johnsson, Arnaud Rouzée, Stefan Düsterer, Harald Redlin, Rolf Treusch, Günter Brenner und Siarhei Dziarzhytski.

Vielen Dank an Alexander Golovin für die Unterstützung bei den Berechnungen und für seine Gastfreundschaft in St. Petersburg.

Vielen Dank an Dr. Meyer, dass er als Gutachter für die Disputation zur Verfügung steht.

Und dann gibt es viele Menschen aus meinem persönlichen Umfeld, die mich in vielerlei Hinsicht großartig unterstützt haben. Ganz besonders danke ich Almut, Jonas, Maren, Mechthild, Peter, Manni, Hilke, Linus, Annabelle, Dominique und Matthies!