

# Untersuchungen zur assoziativen Ionisation von Atomen und Molekülen und zu anderen Ionisationsprozessen in Stößen mit Wasserstoff-Atomen

vom Fachbereich Physik

der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

–Dr.rer.nat.–

genhmigte Dissertation

von

**Dipl.-Phys. Peter Wilhelms**

geboren am 09.03.1964

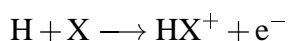
in Hameln

Dezember 2001

Referent: Prof. Dr. B. Brehm  
Coreferent. Prof. Dr M. Kock  
Tag der Promotion: 03.12.2001

## Abstract

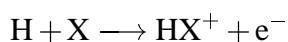
Im Rahmen dieser Arbeit wurden integrale Querschnitte für Ionisationsprozesse in Stößen von H-Atomen mit den Molekülen N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und den Edelgasatomen He, Ne, Ar, Kr und Xe gemessen. Der Stoßenergiebereich erstreckt sich dabei von 10 bis 100 eV. Es ist gelungen einen durch Photodetachment erzeugten atomaren H-Strahl durch sorgfältige Justage und Optimierung aller relevanten Komponenten bis zu einer Minimalenergie von 10 eV zu kontrollieren. Damit konnten Messungen im experimentell nur schwer zugänglichen Bereich der Schwellenenergien der auftretenden Ionisationsprozesse durchgeführt werden. Mit Ausnahme der Targets He und Ne tritt in allen Stoßsystemen bei kleinen Stoßenergien die assoziative Ionisation



auf. Dieser Prozess kann nur in einem schmalen Energiebereich nahe der Schwellenenergie beobachtet werden. Es ist erstmalig gelungen die assoziative Ionisation in Stößen mit Neutralteilchen im elektronischen Grundzustand nachzuweisen. Die zugehörigen integralen Querschnitte weisen ein deutliches Maximum auf und erreichen im Falle der Edelgastargets etwa  $3 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ . Für die molekularen Targets N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O liegen die Querschnitte bei  $3 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ .

**Stichworte:** Assoziative Ionisation, Atom-Atom-Stöße, Ladungspaarzeugung.

This work reports experimental integral cross sections for ionization processes in collisions of H atoms with the molecules N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and the rare gas atoms He, Ne, Ar, Kr and Xe. The collisional energies cover the range from 10 to 100 eV. We successfully established an atomic hydrogen beam produced by photodetachment. Carefully adjusting and optimizing all components relevant to this beam lead to a reliable beam control down to energies as low as 10 eV. This was the main requirement to investigate ionization processes in neutral collision pairs in the range of the energetic threshold. At low collision energies the associative ionization process



occurs in all collision systems, except from those with He or Ne as targets. This is the first experimental observation of associative ionization with atoms or molecules prepared in their groundstates. This process takes place only in a small region of collisional energy close to threshold. Using rare gas atoms as targets the cross sections show a distinct maximum with a typical value of about  $3 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ . In the case of the molecular targets the cross sections reach a maximum value of  $3 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ .

**Keywords:** Associative ionization, atom-atom-collisions, charge producing collisions.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Ionisation in Stößen zwischen neutralen Teilchen</b>	<b>3</b>
1.1 Ionisation in Atom-Atom-Stößen . . . . .	4
1.2 Ionisation in Atom-Molekül-Stößen . . . . .	5
<b>2 Das Experiment</b>	<b>9</b>
2.1 Die Erzeugung des atomaren Wasserstoffstrahls . . . . .	9
2.2 Das Tandem-Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	12
2.3 Messprinzip, Nachweiselektronik . . . . .	14
2.4 Abschätzung der erwarteten Zählrate . . . . .	16
2.5 Aufbereitung der Spektren . . . . .	18
<b>3 Die Absolutskalierung der Wirkungsquerschnitte</b>	<b>21</b>
3.1 Messung der partikelabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit . . . . .	21
3.2 Skalierungsverfahren . . . . .	24
<b>4 Messungen mit Wasserstoff-Edelgas-Systemen</b>	<b>27</b>
4.1 Die Stoßsysteme $H + He$ und $H + Ne$ . . . . .	27
4.2 Das Stoßsystem $H + Ar$ . . . . .	32
4.3 Das Stoßsystem $H + Kr$ . . . . .	35
4.4 Das Stoßsystem $H + Xe$ . . . . .	39

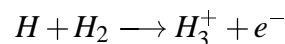
---

<b>5</b>	<b>Stöße von <math>H</math>-Atomen mit Molekülen</b>	<b>43</b>
5.1	Das Stoßsystem $H + N_2$ . . . . .	43
5.2	Das Stoßsystem $H + H_2O$ . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Fehlerquellen</b>	<b>53</b>
6.1	Unsicherheiten der gemessenen Querschnitte . . . . .	53
6.1.1	Zählstatistik . . . . .	53
6.1.2	Nachweiswahrscheinlichkeit . . . . .	54
6.1.3	Die Absolutskalierung . . . . .	54
6.2	Feldionisation . . . . .	54
6.3	Diskussion weiterer Fehlerquellen . . . . .	56
<b>7</b>	<b>Diskussion, Theoretische Modelle</b>	<b>59</b>
7.1	Modelle zum qualitativen Verständnis der Querschnittverläufe . . . . .	59
7.2	Assoziative Ionisation . . . . .	61
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>69</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>

# Einleitung

Ionisationsprozesse in Stößen von Atomen und Molekülen sind von Bedeutung in der Plasmaphysik (z.B. am Rande von Fusionsplasmen) und der Physik von Sternatmosphären. Insbesondere ist hier die Kenntnis integraler Wirkungsquerschnitte einzelner Ionisationskanäle von Interesse. Für Stoßpartner, die sich im elektronischen Grundzustand befinden liegen die Schwellenenergien für ionisierende Stöße in der Größenordnung der Ionisierungsenergien, also unter  $20eV$ . Dieser Stoßenergiebereich ist für neutrale Partikel experimentell schwer zugänglich. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Atomstrahlapparatur sind in den letzten Jahren unter anderem auch Experimente zur Untersuchung ionisierender Stöße durchgeführt worden [1, 2]. Die Erzeugung des  $H$ -Strahls geschieht durch Photodetachment eines aus einer Ionenquelle beschleunigten  $H^-$ -Ionenstrahls. Die  $H$ -Projektil-Energien können von  $\approx 10eV$  bis einige  $100eV$  variiert werden, wobei eine Strahlkontrolle unter  $15eV$  durch Strahlverbreiterung als Folge von Raumladungseffekten problematisch sein kann.

Ruscheinski [2] hat integrale Querschnitte für Ionisationsprozesse in Stößen von  $H$ -Atomen mit Molekülen atmosphärischer Gase gemessen. Bei einer  $H$ -Projektilenergie von  $15eV$  beträgt die Relativenergie im Stoßsystem  $H + H_2$   $10eV$ . Im untersuchten Relativenergiebereich ( $10eV$  bis  $170eV$ ) stellen die Messwerte eine einzigartige Datensammlung dar. Darüber hinaus wurde bei Relativenergien zwischen  $11.5eV$  und  $15eV$  der assoziative Ionisationsprozess

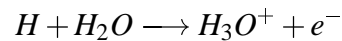


erstmalig beobachtet [3]. Die assoziative Ionisation war bis dahin ausschließlich aus Stoßexperimenten mit elektronisch angeregten Molekülen oder Atomen bei thermischen Energien bekannt, häufig wurden Stoßkomplexe mit  $H$ -Atomen und metastabilen Edelgasen untersucht [4].

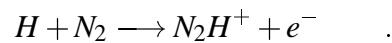
Die Untersuchung assoziativer Ionisation in anderen Stoßsystemen, insbesondere in Atom-Atom-Stößen, kann dazu beitragen, den Mechanismus dieses bisher nicht vollständig erklärten Prozesses besser zu verstehen. Deshalb stellt die Untersuchung von Stößen zwischen  $H$ -Atomen und Edelgasatomen im Grundzustand einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Die theoretischen Schwellenenergien für assoziative Ionisation liegen unter  $10eV$ , sodaß das Hauptaugenmerk auf dem Relativenergiebereich um  $10eV$  liegt. Bei schweren

Targetatomen, z.B. *Ar*, *Kr* und *Xe* entspricht dies etwa der *H*-Projektilenergie. Die Untersuchungen erstrecken sich also auf den energetischen Grenzbereich, der uns gerade noch zugänglich ist.

Weiterhin wird das Stoßsystem  $H + H_2O$  in einem weiten Energiebereich (10eV bis 100eV) untersucht. Einerseits stellen diese Messungen eine Ergänzung der von Ruscheinski durchgeführten Messungen mit atmosphärischen Gasen dar. Andererseits kann auch hier, wegen der hohen Protonenaffinität von  $H_2O$  (7.2eV), bei kleinen Stoßenergien das Auftreten des assoziativen Prozesskanals



vermutet werden. In dem von Ruscheinski bereits detailliert untersuchten System  $H + N_2$  wurden erneut Messungen integraler Querschnitte von Ionisationsprozessen durchgeführt, in diesem Fall jedoch bei kleineren Relativenergien (10eV bis 25eV) mit dem Ziel der Beobachtung des assoziativen Ionisationsprozesses





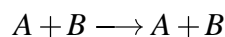
# Kapitel 1

## Ionisation in Stößen zwischen neutralen Teilchen

Stoßprozesse zwischen Atomen und Molekülen werden oft in eine Unzahl verschiedener Gruppen eingeteilt. Eine konsistente Klassifizierung erscheint jedoch unmöglich. Die im folgenden vorgenommene Einteilung stellt nur eine von vielen möglichen dar.

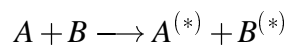
1. Stöße ohne Änderung der Zusammensetzung der Stoßpartner können als konservativ bezeichnet werden, weil die spezifischen, chemischen Stoffeigenschaften erhalten bleiben. Weiterhin kann unterteilt werden in

- (a) Elastische Stöße:



beide Stoßpartner haben vor und nach dem Stoß dieselbe innere Energie.

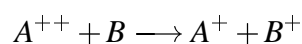
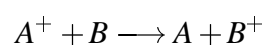
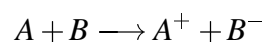
- (b) Inelastische Stöße:



die innere Energie mindestens eines Stoßpartners ändert sich.

2. Stöße, in denen sich die Zusammensetzung der Stoßpartner ändert, also nicht-konservative Stöße. Dazu gehören

- (a) Ladungsaustausch, Ionenpaarbildung:



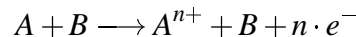
Die Zahl der Elektronen der Stoßpartner ändert sich, ohne daß freie Elektronen erzeugt werden.

(b) Stoßreaktion



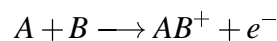
Die Zusammensetzung ändert sich bezüglich der Schwerteilchen, neue chemische Bindungen entstehen.

(c) Target- oder Projektilionisation



Es werden freie Elektronen produziert, die Produkte setzen sich aus mindestens drei Teilchen zusammen.

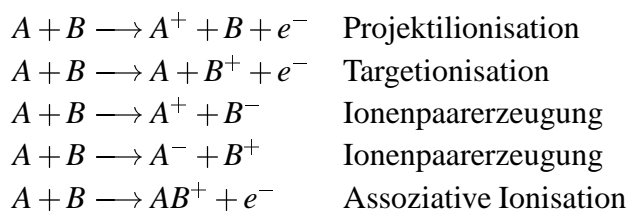
Es sind weitere Prozesse denkbar, die sich als Kombinationen der oben angeführten auffassen lassen. Dazu gehört die assoziative Ionisation



die im Mittelpunkt unserer Untersuchungen steht. In dieser Arbeit werden Stoßprozesse untersucht, bei denen geladene Stoßprodukte entstehen. Die Laborenergie der Projektile ist, wie in Kapitel 2.2 erläutert, auf den Bereich unter  $100eV$  beschränkt.

## 1.1 Ionisation in Atom-Atom-Stößen

Wir betrachten ein beliebiges atomares Stoßsystem  $A + B$ , wobei sich sowohl das Projektil  $A$  als auch das Target  $B$  im elektronischen Grundzustand befinden. Die Prozesse, die zu Ladungspaarernerzeugung führen sind



In den angegebenen Reaktionsgleichungen sind mögliche angeregte Zustände der Stoßprodukte nicht unterschieden. Mehrfachionisation wird im untersuchten Energiebereich nicht beobachtet.

Für viele Stoßionisationsprozesse existieren umfangreiche Datensammlungen gemessener Ionisationsquerschnitte [5]. Die Querschnittsverläufe sind oft in einem weiten Energiebereich bekannt, etwa von  $100eV$  bis  $10MeV$ . Die Schwellenenergien für die aufgeführten Prozesse liegen in der gleichen Größenordnung wie die Ionisierungsenergien

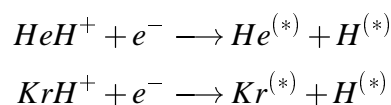
der beteiligten Stoßpartner, typischerweise zwischen  $10\text{eV}$  und  $20\text{eV}$ . Dieser Energiebereich ist experimentell nur schwer zugänglich und die einzigen Ionisations- und Anregungsquerschnitte in diesem Bereich sind mit der auch für diese Arbeit verwendeten Wasserstoff-Atomstrahl-Apparatur in Hannover gemessenen worden [1, 6, 2].

Bei der Untersuchung atomarer Stöße mit einem angeregten Partner, also des Paares  $A + B^*$ , kommen als Ausgangskanäle mit geladenen Produkten prinzipiell dieselben Ladungspaare in Frage, wie oben aufgeführt. Es ergibt sich aber ein gravierender Vorteil in Bezug auf die Schwellenenergie der Ionisationsprozesse: Nun steht dem Stoßkomplex zusätzlich die innere Energie des angeregten Atoms  $B^*$  zur Verfügung, während sich die Gesamtenergie in Stößen von Atomen im Grundzustand ausschließlich auf die kinetische Relativenergie der Stoßpartner beschränkt. Naiv gesprochen verringert sich die für einen Ionisationsprozess notwendige kinetische Energie um die Anregungsenergie von  $B^*$ . Die erforderliche Stoßenergie verschiebt sich dabei oft in den experimentell leicht zu handhabenden thermischen Bereich. So ist zum Beispiel die assoziative Ionisation in thermischen Stößen zwischen atomarem Wasserstoff und metastabilen Edelgasen ein seit Jahren bekanntes Phänomen [4, 7, 8]. Die Reaktion



hat sogar exothermen Charakter, das heißt: Die innere Energie des Stoßkomplexes ist nach dem Stoß geringer als in der Ausgangskonfiguration. Eine Untersuchung des Energiespektrums der erzeugten Elektronen gibt Aufschluss über die Vibrationsstruktur von  $\text{ArH}^+$ .

Der umgekehrte Prozess wird als dissoziative Rekombination bezeichnet. Thermische Stöße sowohl von Edelgashydrid-Ionen als auch anderen Molekülonen mit Elektronen sind Gegenstand einer Reihe neuerer Experimente [9, 10, 11]:



Die in dieser Arbeit (siehe Kapitel 4 und 5) angegebenen Querschnitte repräsentieren jedoch die erste experimentelle Beobachtung assoziativer Ionisation in Stößen zwischen Wasserstoffatomen und Edelgasen im Grundzustand.

## 1.2 Ionisation in Atom-Molekül-Stößen

Im Fall atomarer Stöße beschränkt sich die Zahl der Ionisationsprozesse auf die fünf oben angegebenen Reaktionsgleichungen. Bei Atom-Molekül-Stößen kommt mit wachsender

Molekülgröße eine Vielzahl zusätzlich möglicher Ionisationskanäle hinzu. Schon bei 2- und 3-atomigen Molekülen kann durch Dissoziation in geladene Fragmente die Zahl der verschiedenen Ionisationsprozesse sehr groß werden. Ruscheinski [2] beobachtete im Stoßsystem  $H + O_2$  acht verschiedene Ionisationskanäle, im System  $H + CO_2$  sogar zwölf:

- Projektilionisation  

$$H + CO_2 \longrightarrow H^+ + e^- + \text{neutraler Rest}$$
- Targetionisation  

$$H + CO_2 \longrightarrow CO_2^+ + e^- + \text{neutraler Rest}$$
- Ionenpaarerzeugung  

$$H + CO_2 \longrightarrow CO_2^+ + H^-$$
- Targetdissoziation in geladene Fragmente  

$$H + CO_2 \longrightarrow CO^+ + O^- + \text{neutraler Rest}$$
- Targetdissoziation und Fragmentionisation  

$$H + CO_2 \longrightarrow O^+ + e^- + \text{neutraler Rest}$$

$$H + CO_2 \longrightarrow CO^+ + e^- + \text{neutraler Rest}$$

$$H + CO_2 \longrightarrow C^+ + e^- + \text{neutraler Rest}$$
- Targetdissoziation und Ladungstransfer  

$$H + CO_2 \longrightarrow O^+ + H^- + \text{neutraler Rest}$$

$$H + CO_2 \longrightarrow CO^+ + H^- + \text{neutraler Rest}$$

$$H + CO_2 \longrightarrow C^+ + H^- + \text{neutraler Rest}$$

$$H + CO_2 \longrightarrow H^+ + O^- + \text{neutraler Rest}$$
- Targetdissoziation in neutrale und geladene Fragmente  

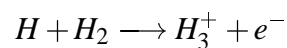
$$H + CO_2 \longrightarrow C^+ + O^- + \text{neutraler Rest}$$

Die Klassifizierung der einzelnen Ionisationskanäle, wie sie hier vorgenommen wurde, wird bei der Vielzahl der Prozesse unübersichtlich und verliert dadurch ihren Sinn. Häufig findet man eine Einteilung in Prozesse, die ein Produkt gemeinsam haben. Im System  $H + CO_2$  könnte man z.B. alle Prozesse zu einer Gruppe zusammenfassen, die zur Produktion von  $C^+$  oder  $e^-$  führen. Eine solche Einteilung ist jedoch nicht eindeutig. Erst genaue Kenntnisse der Potentialkurven, bzw. -flächen und der tatsächlichen physikalischen Prozesse während des Stoßes erlauben eine Charakterisierung der Prozesskanäle.

Wie im Fall der Atom-Atom-Stöße sind die in Datensammlungen angegebenen Querschnitte [5, 12] in Bezug auf Stoßenergien nahe der Prozessschwellen meist unvollständig. Außerdem ist es in Stößen mit Molekülen auf Grund der vielen Prozesskanäle oft nicht möglich, den Querschnitt für einen einzelnen Ionisationsprozess zu bestimmen. Häufig

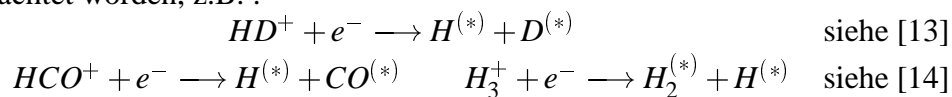
findet man deshalb Gesamt-Querschnitte, beispielsweise für die Erzeugung freier Elektronen oder einer bestimmten Ionenspezies. Unser Nachweisverfahren (siehe Kapitel 2) erlaubt jedoch eine eindeutige Trennung aller auftretenden Kanäle, abgesehen von der exakten Bestimmung neutraler Produkte. Dies dokumentieren die in dieser Arbeit vorgestellten Ionisationsquerschnitte im System  $H + H_2O$  (siehe Kapitel 5), hier konnten 6 verschiedene Ionisationskanäle identifiziert werden.

Wie auch bei den Wasserstoff-Edelgas-Stößen liegt ein Schwerpunkt dieser Arbeit in der Untersuchung assoziativer Ionisationsprozesse in Stößen von  $H$ -Atomen mit Molekülen. Von Ruscheinski [3] wurde bereits der Prozess



beobachtet.

Ebenso sind dissoziative Rekombinationsprozesse in Molekülion-Elektron-Stößen beobachtet worden, z.B. :





# Kapitel 2

## Das Experiment

### 2.1 Die Erzeugung des atomaren Wasserstoffstrahls

Kernstück des Experiments ist die Erzeugung eines atomaren Wasserstoffstrahls, dessen Energie von etwa  $10\text{eV}$  bis  $200\text{eV}$  variiert werden kann. Aufgebaut wurde dieser Teil der Apparatur von W.Aberle, J.Grosser und B.Brehm[1]. Experimente mit atomarem Wasserstoff in diesem Energiebereich sind weltweit einzigartig, deshalb soll die Realisierung des H-Strahls hier näher erläutert werden. Die im folgenden verwendeten Abkürzungen einzelner Komponenten verweisen auf Abb.2.1.

In einer Ionenquelle (IQ), einer mit Ammoniak betriebenen Gleichspannungs-Gasentladung, werden negative Ionen erzeugt, neben anderen, z.B.  $\text{NH}^-$  in hohem Maße  $\text{H}^-$ . Die Blendengeometrie der Ionenquelle gewährleistet die Ionenerzeugung in einem feldfreien Raumgebiet, aus dem die Ionen durch eine Blendenanordnung nach Pierce [15] abgezogen werden. Daraus resultiert ein intensiver Ionenstrahl ( $\approx 5\text{nA}$ ) mit geringer Winkeldivergenz ( $\approx 2^\circ$ ) und definierter Energie ( $E = 600\text{eV}$ ,  $\Delta E \approx 0.1\text{eV}$ ). Eine elektrostatische Einzellinse (L1) fokussiert den Strahl auf den Austrittsspalt eines Wienfilters (WF). Die Filtereigenschaften beruhen auf der Ablenkung geladener Partikel in orthogonal zueinander ausgerichteten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern  $\vec{E} = E \cdot \vec{e}_x$  und  $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_y$ . Für Ionen mit der Geschwindigkeit  $\vec{v} = v_0 \cdot \vec{e}_z$  kompensieren sich die einwirkenden Kräfte, wenn die Bedingung  $v_0 = E/B$  erfüllt ist. Da es sich in unserem Fall um einen monoenergetischen Ionenstrahl handelt, d.h.  $v_{ion} \propto 1/\sqrt{m_{ion}}$ , wirkt das Wienfilter als Massenfilter. Abbildungsfehler durch den endlichen Strahlquerschnitt können in unserem Fall vernachlässigt, bzw. durch die weiteren ionenoptischen Elemente kompensiert werden.  $E$  und  $B$  werden im Betrieb so eingestellt, daß nur  $\text{H}^-$ -Ionen unabgelenkt das Filter passieren. Der so erzeugte  $\text{H}^-$ -Strahl wird von einer zylindrischen Rohrlinse (L2) in das Streuzentrum abgebildet und gleichzeitig auf etwa  $200\text{eV}$  abgebremst. Ein in Richtung des Strahlengangs verlaufendes homogenes elektrisches Feld (Gf) erlaubt eine

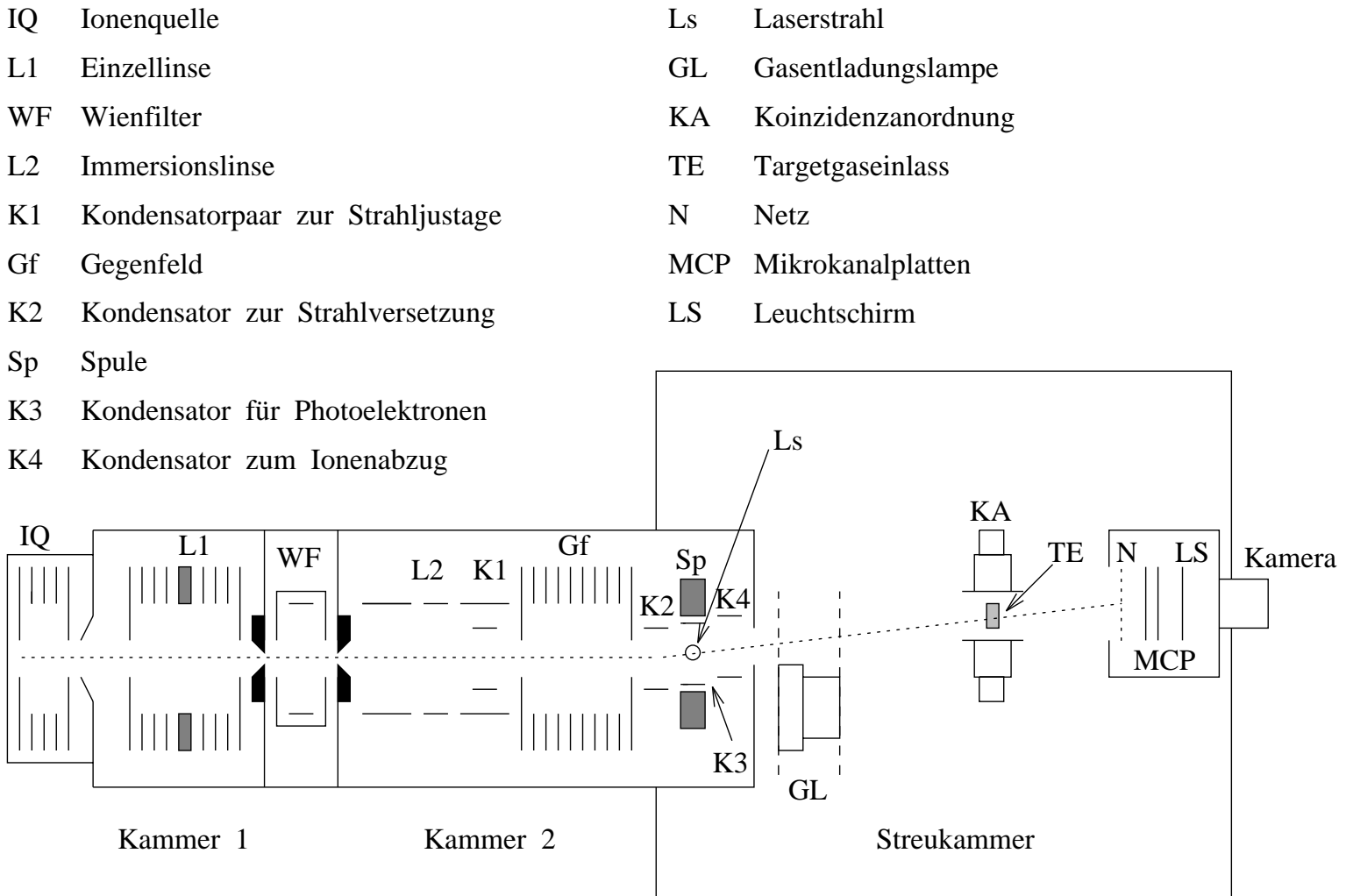
weitere Reduzierung der Ionenenergie auf den gewünschten Wert. Zwischen der Zylinderlinse und dem Bremsfeld sind zwei Plattenkondensatoren (K1) angeordnet, die durch Anlegen kleiner Spannungen eine Feinkorrektur und Justage des Strahlengangs in horizontaler und vertikaler Richtung erlauben.

Der Ionenstrahl kreuzt nach Passieren des Bremsfeldes (GF) einen 1060nm-Laserstrahl (Ls) innerhalb des Resonators eines cw-betriebenen Nd:YAG-Lasers. Die Leistungsdichte des von einer Kryptonbogenlampe gepumpten Lasers beträgt etwa  $10^5 \text{Wcm}^{-2}$ . Der Querschnitt für Photodetachment von  $H^-$ -Ionen (Elektronenaffinität  $E_{EA}(H) = 0.75 \text{eV}$ ) wird für eine Photonenenergie von 1.17eV (1060nm) mit  $\sigma_{PD} \approx 3.8 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$  angegeben [16]. Es wird eine Detachmentrate von etwa 5 – 20% erreicht. Diese Rate zeigt eine Abhängigkeit von der  $H^-$ -Energie: Mit abnehmender Ionenenergie steigt die Aufenthaltsdauer im Laserfeld an, das führt zu einer größeren Detachmentwahrscheinlichkeit. Die Detachment-Elektronen werden in einem schwachen elektrischen Feld ( $3 \text{V/cm}$ ) abgezogen. Ein parallel dazu verlaufendes Magnetfeld (Sp) zwingt die Elektronen auf Spiralbahnen und sorgt dafür, daß alle Elektronen die Kondensatorplatte (K3) erreichen. Auf diese Weise kann durch Messung des Elektronenstroms direkt die Intensität des Neutralstrahls bestimmt werden ( $\approx 10^8 \text{Atome/s}$ ). Die verbleibenden nicht neutralisierten  $H^-$ -Ionen werden in einem elektrischen Feld (K4) ( $\approx 1 \text{kVcm}^{-1}$ ) aus dem Strahl heraus auf eine Blende beschleunigt.

Der Neutralstrahl kreuzt den aus einer Vielkanaldüse austretenden effusiven Targetgasstrahl (TE) und trifft anschließend auf einen Strahlmonitor (MCP). Dieser besteht aus einer Chevron-Anordnung von zwei Mikrokanalplatten und einem nachfolgenden Fluoreszenzschirm (LS). Die von den auftreffenden  $H$ -Atomen in den MCPs ausgelösten Elektronenlawinen werden durch ein elektrisches Feld auf  $15 \text{keV}$  beschleunigt und erzeugen auf dem Leuchtschirm ein präzises Abbild des Atomstrahlquerschnitts. Eine einfache Videokamera überträgt das Strahlbild auf einen Bildschirm. Während der Messungen ist so eine komfortable Kontrolle des Strahlprofils möglich. Die Effizienz der MCPs fällt mit der  $H$ -Strahlenergie jedoch drastisch ab, eine Strahlkontrolle ist für Auftreffenergien um  $10 \text{eV}$  gerade noch möglich - das ist der Energiebereich in dem die in dieser Arbeit gemessenen Querschnitte für assoziative Ionisation beobachtet werden.

Im Ionenstrahl werden auf dem Weg bis zum Ionen-Ablenkkondensator (K4) unkontrolliert neutrale  $H$ -Atome durch Stoßdetachment am Restgas erzeugt. Um diese energetisch nicht definierten Atome vom Ionenstrahl abzutrennen, ist unmittelbar vor dem Neutralisationsgebiet ein weiteres Kondensatorplattenpaar (K2) installiert. Das zwischen den Platten herrschende elektrische Feld bewirkt eine Ablenkung des Ionenstrahls um einen Winkel von etwa  $4^\circ$ . Neutrale Partikel hingegen behalten ihre Bewegungsrichtung bei und können somit wirkungsvoll aus dem weiteren Strahlverlauf ferngehalten werden.





**Abbildung 2.1:** Skizze des experimentellen Aufbaus. Die hier mit KA bezeichnete Koinzidenzanordnung ist in Kapitel 2.2, bzw. in Abb. 2.2 im Detail beschrieben.

In der Experimentierkammer ist zusätzlich eine Niederdruck-Kalkathoden-Gasentladungslampe (GL) [17] installiert, die in den Strahlengang des  $H$ -Strahls positioniert werden kann. Damit können — alternativ zur Stoßionisation — Photoionisationsexperimente durchgeführt werden. Aus Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmessungen (PEPICO) können z.B. die Nachweiswahrscheinlichkeiten von Ionen bestimmt werden [18, 19, 20]. In dieser Arbeit wird die Lampe außerdem als UV-Quelle für das in Kapitel 3.2 erläuterte Verfahren zur Absolutskalierung von Stoßionisationsquerschnitten eingesetzt. Sie liefert beim Betrieb mit  $Ne$  oder  $He$  annähernd monochromatisches Licht mit einer Photonenenergie von  $16.6eV$ , bzw.  $21.2eV$ . Anteile anderer Photonen liegen bei geringen Intensitäten unter 3% [21]. Eine einfache Photozelle kontrolliert die für die Skalierungsmessungen (Kapitel 3.2) notwendige Konstanz der Intensität.

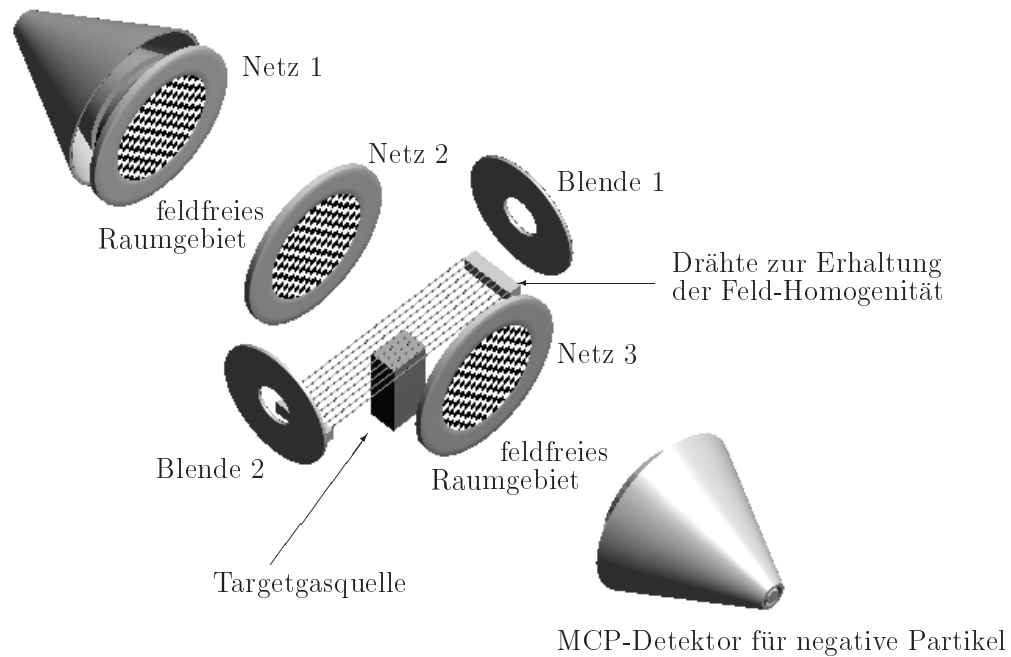
Die Evakuierung der Gesamtapparatur bewerkstelligen zwei Drehschieber-Vorpumpen und drei Öldiffusionspumpen, von denen eine, mit einem Saugvermögen von  $1700l/s$  zur Evakuierung der Streukammer verwendet wird. Zwei weitere, mit einem Saugvermögen von je  $1000l/s$ , evakuieren die Kammern 1 und 2, die als differentielle Pumpstufen wirken. So wird trotz eines Betriebsdrucks von einigen  $mbar$  in der Ionenquelle (IQ) ein Streukammerdruck von  $3 \cdot 10^{-6}mbar$  erreicht.

## 2.2 Das Tandem-Flugzeitmassenspektrometer

Das Reaktionsvolumen, gebildet aus dem Kreuzungsbereich des  $H$ -Strahls mit dem thermischen Targetgasstrahl, ist in einem elektrischen Feld ( $2.7kVcm^{-1}$ ) eines Tandem-Flugzeitmassenspektrometers lokalisiert. In Abb. 2.2 ist der Aufbau des Spektrometers dargestellt. Der  $H$ -Strahl durchläuft vor und hinter dem Kreuzungsbereich jeweils eine Blende. Ein kontrollierter Strahlverlauf zentral durch die Blenden ist durch die in Kapitel 2.1 erläuterten ionenoptischen Komponenten (elektrostat. Linsen, Ablenkkondensatoren) in Verbindung mit dem Neutralstrahlmonitor gewährleistet. Durch Stoßionisation generierte Ladungsträgerpaare werden im Feld auf jeweils einen von zwei gegenüberliegenden Detektoren beschleunigt und nachgewiesen. Die Flugzeit eines Partikels ist ein charakteristisches Maß für seine Masse. Zwei auf  $+4kV$  und  $-4kV$  gelegte Kupfernetze erzeugen das Abzugsfeld. Sie sind spiegelsymmetrisch zum Reaktionsvolumen im Abstand  $2 \cdot S_b$  angeordnet. Die Detektoren liegen jeweils im Abstand  $S_k$  hinter den Netzen. Wir betrachten das Reaktionsvolumen zunächst als punktförmige Quelle von Ladungsträgern, die exakt in der Mitte des Abzugsfeldes liegt. Die Flugstrecke der geladenen Partikel setzt sich dann zusammen aus der Strecke  $S_b$ , auf der sie auf eine Energie von  $4 keV$  beschleunigt werden, und der Strecke  $S_k$ , die sie mit konstanter Geschwindigkeit durchfliegen. Für die Flugzeit  $T$  ergibt sich

$$T = \sqrt{\frac{m}{qE}} \cdot \left( \sqrt{2S_b} + \frac{S_k}{\sqrt{2S_b}} \right) \quad (2.1)$$

MCP-Detektor für positive Partikel



**Abbildung 2.2:** Prinzipieller Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers. Die kegelförmigen Fängeranoden der Detektoren gewährleisten eine reflexionsfreie Auskopplung der Signale.

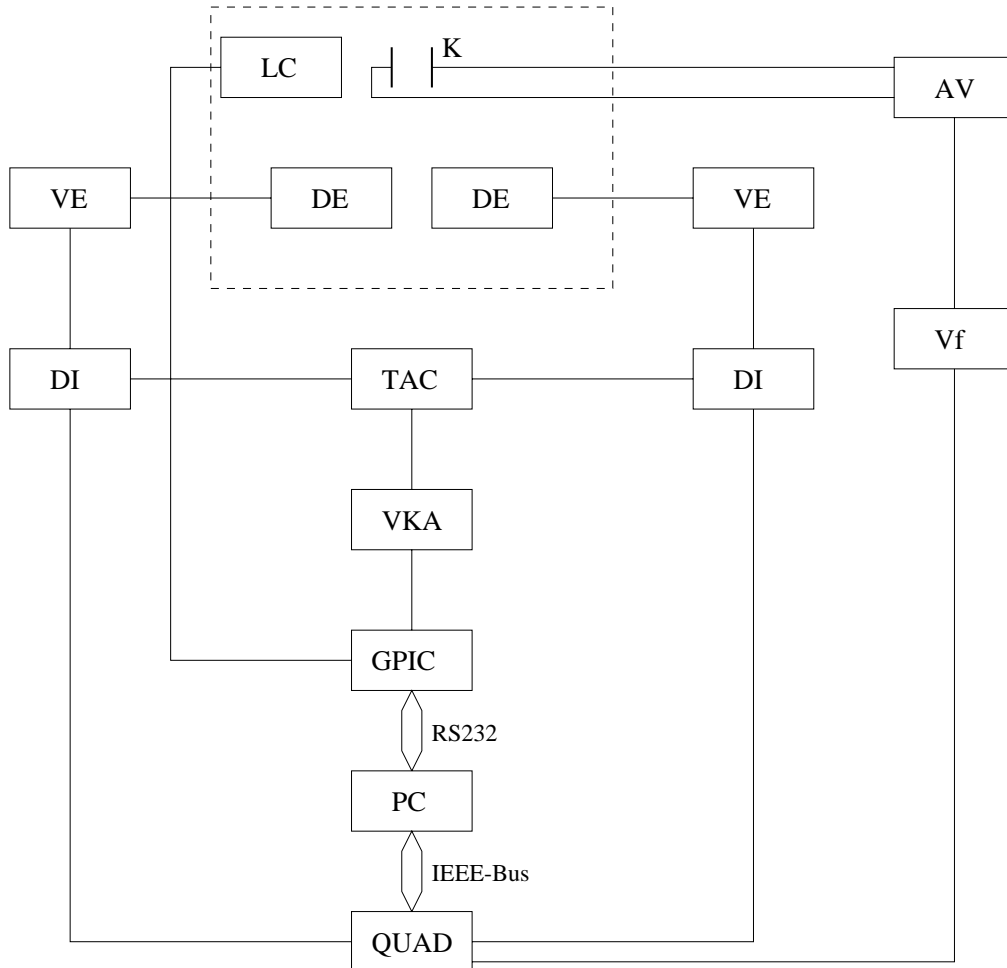
Tatsächlich ist das Reaktionsvolumen aber über einen kleinen Raumbereich ausgedehnt und damit die Flugzeiten vom Entstehungsort abhängig. Wie Brehm und Ruscheinski [2] jedoch gezeigt haben, führt eine geschickte Wahl der Strecken  $S_b$  und  $S_k$  zu Flugzeiten, die in erster Ordnung unabhängig vom Entstehungsort innerhalb des Feldes sind. Die Ableitung von Gleichung 2.1

$$\frac{dT}{dS_b} = \sqrt{\frac{m}{qE}} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{2S_b}} - \frac{S_k}{(\sqrt{2S_b})^3} \right)$$

verschwindet nämlich, wenn man  $S_k = 2 \cdot S_b$  wählt. dies bewirkt eine Laufzeitfokussierung und damit eine Verbesserung des Auflösungsvermögens gegenüber einem Aufbau ohne feldfreie Flugstrecke.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde das Massenspektrometer vollständig neu aufgebaut. Insbesondere kommt nun eine kegelförmige Anode zum Einsatz, die eine bessere Anpassung an den Wellenwiderstand des verwendeten BNC-Kabels bewirkt. Die Detektorpulse können so reflexionsfrei ausgekoppelt und problemlos weiterverarbeitet werden. Mit dem neuen Aufbau und neuen MCPs ist im Vergleich zu Ruscheinski [2] auch eine deutlich höhere Nachweiseffizienz erreicht worden (siehe Kapitel 3.1).

## 2.3 Messprinzip, Nachweiselektronik



K	Photoelektronenkondensator	TAC	Time-to-Amplitude-Converter
LC	Laserchopper	Vf	Spannungs-Frequenz-Wandler
DE	Detektor	VKA	Vielkanalanalysator
VE	Verstärker	GPIC	General-Purpose-Interface-Controller
AV	Strom-Spannungs-Wandler	PC	Personal Computer
DI	Diskriminator	QUAD	Vierfachzähler

**Abbildung 2.3:** Blockschaltbild der Signalauswertung und -speicherung

Die wesentliche Messgröße ist die Zählrate als Funktion der Flugzeitdifferenz von geladenen Partikeln, die aus ein und demselben Ionisationsprozess hervorgegangen sind. Diese Differenz ist für jedes Paar eindeutig bestimmt. Ein registriertes negatives Ion oder Elektron löst eine Zeitmessung aus, die vom nächsten registrierten positiven Ion gestoppt

wird. Nun löst das nächste detektierte negative Teilchen wieder ein Startsignal für eine erneute Zeitmessung aus usw. . Jedes Koinzidenzereignis wird als Funktion der Zeit  $T$  gespeichert. Nach ausreichend langer Messzeit kann die Anzahl  $N$  registrierter Flugzeiten im Intervall  $dT$  angegeben werden. Ein Flugzeitspektrum ist die Darstellung der Verteilungsfunktion  $N(T)dT$ .

Das skizzenhaft dargelegte Prinzip der Zeitmessung bedarf einer zuverlässigen Auskopplung und elektronischen Verarbeitung der MCP-Pulse. Ein Blockschaltbild ist in Abb.2.3 zu sehen. Die kegelförmige Fängeranode[22], mit einem an das verwendete BNC-Kabel angepassten Wellenwiderstand ( $50 \Omega$ ), garantiert eine reflexionsfreie Auskopplung der Detektorpulse. Die Verarbeitung der Signale der beiden Detektoren (DE) unterscheidet sich zunächst nicht voneinander. Beide werden von jeweils einem schnellen Vorverstärker (VE, Ortec Mod. VT120A) 200fach verstärkt und einer Diskriminatoreinheit (DI, Ortec Mod. 583 CF) zugeführt. Diese stellt für jeden Eingangspuls, der eine einstellbare Mindestamplitude überschreitet, zwei Standard-Ausgangssignale zur Verfügung. Ein Rechteckpuls wird einem Ereigniszähler (QUAD) zugeführt, ein kurzer Logikpuls ("Timing-Output") liefert das Start- bzw. Stoppsignal für den "Time-to-Amplitude-Converter"(TAC). Das Startsignal wird vom Detektorpuls für negative Ionen ( $I^-$ ), das Stoppsignal vom Detektorpuls für positive Ionen ( $I^+$ ) ausgelöst. Der TAC liefert einen analogen Ausgangsspannungspuls  $U = const. \cdot T$ , wobei  $T$  die Zeit zwischen Start- und Stoppsignal bezeichnet. Die analogen Spannungspulse werden in einem Vielkanalanalysator (VKA) digitalisiert und in Abhängigkeit der Pulshöhe einem von 1024 Kanälen  $k$  der Breite  $\Delta T$  zugeordnet.

$$(k - 1) \cdot \Delta T < T < (k) \cdot \Delta T$$

Jedem Kanal entspricht eine Speicheradresse, unter der die Anzahl der diesem Kanal zugeordneten Signale gespeichert ist. Der Speicher des MCA wird während der Messungen von einem Steuerprogramm ausgelesen und der Inhalt graphisch dargestellt.

Eine einstellbare Signalverzögerungseinheit, die in die Signalleitung des  $I^+$ -Detektors eingebaut ist, bewirkt daß das  $I^-$ -Signal stets vor dem damit korrelierten  $I^+$ -Signal am TAC eintrifft, auch wenn die Flugzeit des positiven Ions kleiner ist als die des negativen.

Der Elektronenstrom aus dem Photodetachmentprozess (Kapitel 2.1) wird in einem Strom-Spannungswandler (AV) verstärkt, ein Spannungs-Frequenzwandler (Vf) generiert eine Rechteckspannung deren Frequenz der Eingangsspannung proportional ist. Ein Zähler (QUAD) registriert die Rechteckpulse, deren Anzahl ist der Zahl produzierter Detachment-Elektronen proportional. Das Steuerprogramm protokolliert diese Anzahl und damit die relative  $H$ -Strahlintensität während der Messung.

Durch den Versatz des Ionenstrahls (siehe Kapitel 2.1) wird zwar ein wesentlicher Anteil unkontrolliert entstandener Neutralteilchen entfernt, auf der Flugstrecke zwischen Strahlversatz und dem Ionenablenkkondensator (K4 in Abb.2.1) produzierte H-Atome werden

jedoch nicht erfaßt. Die Länge dieser Strecke beträgt zwar nur etwa 10 mm, doch die ungesteuerte Neutralisationsrate ist nicht unerheblich. Um den Anteil dieser  $H$ -Atome an den gezählten Ereignissen zu eliminieren, wird der Laser während eines jeden Messzyklus' mit Hilfe eines vom Messprogramm gesteuerten Choppers alternierend betrieben. Der VKA speichert jeweils für zwei Sekunden die Messdaten bei ein- bzw. ausgeschaltetem Laser. Die registrierten Ereignisse pro Kanal werden getrennt gespeichert. Die Differenz der aufgenommenen Spektren beinhaltet dann nur den Anteil aus kontrolliert neutralisierten  $H$ -Atomen, deren Anzahl aus der Messung des Photodetachment-Elektronenstrom bestimmt wird.

Der Messprozess zur Aufnahme eines Spektrums ist vollautomatisiert und wird zentral von einem Computerprogramm gesteuert. Alle zur weiteren Bearbeitung der Spektren notwendigen Daten werden erfasst. Dazu gehören

- Jeweils ein Flugzeitspektrum  $N(k)$  bei ein- und ausgeschaltetem Laser, sowie ein Differenzspektrum
- Die Gesamtzahl aller detektierten negativen und positiven Ladungsträger
- Die Zahl der aus Photodetachment hervorgegangenen Elektronen
- Die Gesamtmesszeit

Der bisher beschriebene Aufbau ermöglicht die Aufnahme von Flugzeitspektren, die die Grundlage zur Ermittlung von Ionisationsquerschnitten darstellen.

## 2.4 Abschätzung der erwarteten Zählrate

Der Targetgasstrahl strömt effusiv aus einer Mikrokapillardusche und wird unmittelbar nach dem Düsenaustritt vom  $H$ -Strahl gekreuzt. Wir gehen davon aus, daß der Projektilstrahl (Teilchenstrom  $I_p$ ) ein Raumgebiet der Länge  $L$ , in dem die konstante Targetgasdichte  $n_T$  herrscht, mit seinem gesamten Querschnitt durchdringt. Der Zusammenhang zwischen dem integralen Querschnitt  $\sigma_i$  für einen Ionisationskanal  $i$  und der Zählrate  $N_i$  ist dann gegeben durch

$$N_i = \sigma_i \cdot n_T \cdot I_p \cdot L \cdot p_i \quad (2.2)$$

wobei  $p_i$  die Nachweiswahrscheinlichkeit des zugehörigen Ladungsträgerpaares bezeichnet.

Eine grobe Abschätzung der Targetgasdichte im Reaktionsvolumen erhält man durch Gleichsetzen der einströmenden und abgepumpten Gasmenge bei stationärem Kammerdruck. Für die Targetgasdichte  $n_T$  ergibt sich

$$n_T = \frac{n_K \cdot S}{\bar{v} \cdot A} \quad (2.3)$$

mit

- $n_T$  : Targetgasdichte
- $n_K$  : Gasdichte in der Experimentierkammer mit Gaseinlass, bei einem Kammerdruck von  $p_K \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  ergibt sich aus  $n_K = p/k_B T$  für  $n_K \approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$
- $\bar{v}$  : mittlere Geschwindigkeit der Targetgaspartikel
- $A = 36 \text{ mm}^2$ , Effektive Austrittsfläche der Mikrokapillardusche,
- $S$  : Saugvermögen der Öldiffusionspumpe, Herstellerangabe: 3000 l/s für  $H_2$ , 1700 l/s für  $N_2$

Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  eines effusiven Gasstrahls erhält man nach Dunning [23] aus

$$\bar{v} = \frac{3}{4} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot k_B T}{m}}$$

mit

- $k_B$  : Boltzmann-Konstante
- $T$  : Temperatur in K
- $m$  : Masse des Atoms bzw. Moleküls

Aus Gleichung 2.3 ergeben sich für  $H_2$  und  $N_2$  folgende Targetgasdichten

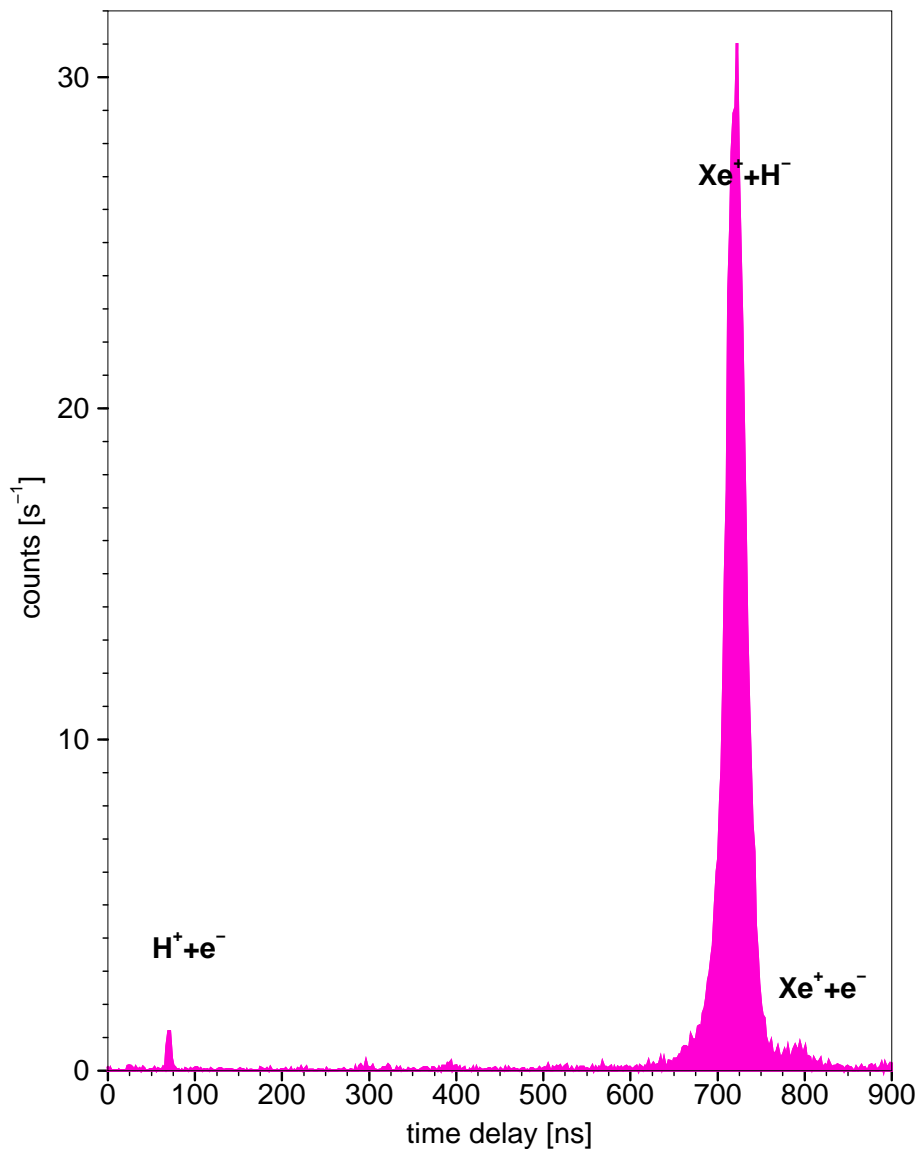
$$n_T(H_2) \approx 5.5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3} \quad n_T(N_2) \approx 1.2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

Für andere Targetgase, insbesondere für Edelgase, ist das Saugvermögen der Pumpe nicht bekannt. Zusätzlich sind die zur Druckmessung verwendeten Ionisationsvakuummeter gasartabhängig. Wir müssen uns deshalb mit den Targetgasdichte-Abschätzungen für  $H_2$  und  $N_2$  begnügen, sie erlauben zumindest eine Einschätzung der Größenordnung der Gasdichte in anderen Targetstrahlen.

Mit den Größen

- $\sigma_i \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$  typische Größenordnung
- $n_T \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  Abschätzung nach Gleichung 2.3
- $I_P \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$
- $L = 1.20 \text{ cm}$
- $p_i \approx 10\%$

läßt sich die zu erwartende Größenordnung der Zählrate bestimmen (Gleichung 2.2). Es ergibt sich:  $N_i \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$ .

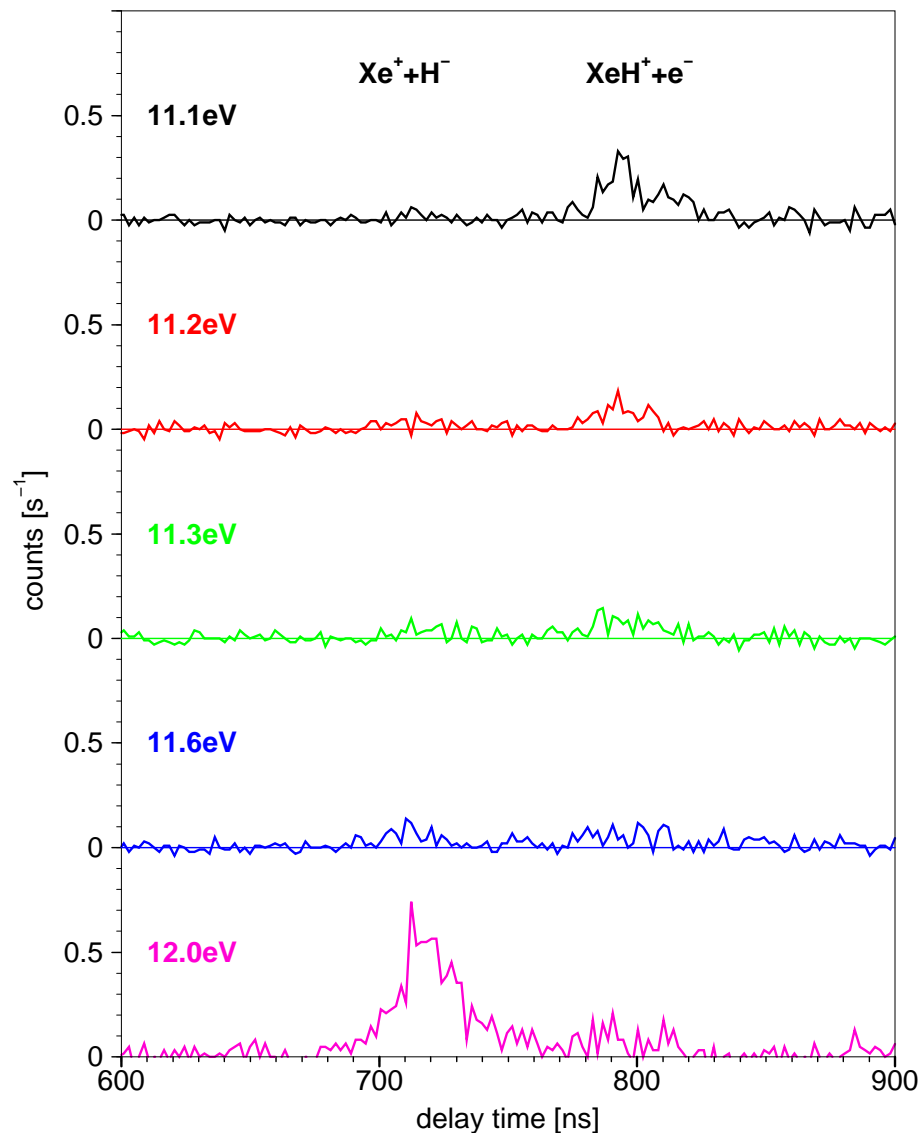


**Abbildung 2.4:** Flugzeitdifferenzspektrum für das Stoßsystem  $H + Xe$  bei einer Projektilenergie von  $E_H^- = 40\text{eV}$ . Der dominierende Prozess bei dieser Kollisionsenergie ist die Ionenpaarbildung  $Xe^+ + H^-$ . Die Zählrate bezieht sich auf die Zeitfensterbreite des Vielkanalanalysators, sie betrug hier  $1.95\text{ns}$

## 2.5 Aufbereitung der Spektren

Für ionisierende Stöße mit dem Targetgas außerhalb des eigentlichen Kreuzungsbereichs sind sowohl die Flugzeiten als auch die Auftreffenergien und damit die Nachweiswahrscheinlichkeiten undefiniert. Um die Einflüsse dieser Partikel auf die Spektren zu eliminieren, wird für jede  $H$ -Strahlenergie ein weiteres Spektrum mit diffusem Gaseinlass aufgenommen, das heißt es wird in der Experimentierkammer der gleiche Hintergrundgasdruck eingestellt, wie er bei einer Messung mit Gaseinlass durch die Targetgasdüse entstände. Auch für dieses Spektrum wird der Laser, wie in Kapitel 2.3 erläutert, alternierend betrieben und ein Differenzspektrum erstellt. Insgesamt werden also für jede





**Abbildung 2.5:** Flugzeitspektren für das System  $H + Xe$  bei Stoßenergien von 11.1 eV bis 12.0 eV. Hier ist deutlich die untere Energieschwelle für die Ionenpaarbildung  $Xe^+ + H^-$  zu sehen. Gleichzeitig wächst der Querschnitt für den assoziativen Prozess  $H + Xe \rightarrow XeH^+ + e^-$  mit abnehmender Energie. Der in Abb.2.4 bei  $E = 40eV$  identifizierte Prozess  $Xe^+ + e^-$  ist erst oberhalb von 12.1 eV energetisch möglich.

eingestellte Stoßenergie vier Spektren aufgenommen:

1. Spektrum 1 : Targetstrahl AN, Laser AN
2. Spektrum 2 : Targetstrahl AN, Laser AUS
3. Spektrum 3 : Targetstrahl AUS, Laser AN, diffuser Gaseinlass
4. Spektrum 4 : Targetstrahl AUS, Laser AUS, diffuser Gaseinlass

Die Differenzspektren (1-2) und (3-4) müssen bezüglich der während der Messzeit gezählten  $H$ -Atome, normiert und wiederum subtrahiert werden. Die Fläche innerhalb eines peaks ergibt die Zahl der registrierten Ladungspaare des zugehörigen Prozesskanals. Aufgrund des Messverfahrens besteht jedoch die Möglichkeit, daß Ladungspaare nachgewiesen werden, die nicht aus demselben Einzelprozess hervorgegangen sind [18]. Die Wahrscheinlichkeit für solche Ereignisse ist für kleine Prozessraten zufällig verteilt. Sie stellen daher einen Signaluntergrund dar, der über das gesamte Spektrum gleichmäßig verteilt ist. Aus den gezählten Ereignissen außerhalb der Koinzidenz-peaks läßt sich ein mittlerer Untergrund pro Kanal ermitteln, der von den Flächen unter den peaks subtrahiert werden muss.

Typische Flugzeitspektren sind in Abb.2.4 und 2.5 zu sehen. Die einzelnen peaks können eindeutig den zugehörigen Ionisationsprozessen zugeordnet werden. Um den relativen Ionisationsquerschnitt  $\sigma_{rel,i}$  für einen Prozesskanal  $i$  als Funktion der Stoßenergie zu vermessen, werden in sinnvoll gewählten Energieintervallen Spektren aufgenommen. Aus der Ratengleichung 2.2 ergibt sich unmittelbar

$$\sigma_i = \frac{N_i}{I_P} \cdot \frac{1}{n_t \cdot L} \cdot \frac{1}{p_i}$$

Es gilt

- $N_i/I_P$  kann aus dem Experiment direkt bestimmt werden.
- $1/(n_t \cdot L)$  ist eine für alle Prozesskanäle eines Stoßsystems gemeinsame Konstante,  $n_t \cdot L$  ist die Targetgas-Flächendichte
- $1/p_i$  ist die inverse Nachweiswahrscheinlichkeit und für jeden einzelnen Prozesskanal konstant

Damit ist es für jeden Prozesskanal möglich, den Querschnitt als Funktion der Stoßenergie in relativen Einheiten anzugeben. Um die Querschnitte aller auftretenden Prozesskanäle untereinander zu vergleichen, müssen die Nachweiswahrscheinlichkeiten für alle Stoßprodukte ermittelt werden (Kapitel 3.1). Die unzureichende Abschätzung der Targetgasdichte mit Gleichung 2.3 erlaubt jedoch keine seriöse Aussage über die absolute Größe der Querschnitte. In Kapitel 3.2 werden deshalb alternative Methoden zur Absolutskalierung der gemessenen Querschnitte entwickelt.

# Kapitel 3

## Die Absolutskalierung der Wirkungsquerschnitte

### 3.1 Messung der partikelabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit

Unter der Nachweiswahrscheinlichkeit  $p_x$  für ein Teilchen  $x$  wollen wir im folgenden das Verhältnis aus der Anzahl  $N_{x,det}$  detektierter Teilchen  $x$  und der Anzahl  $N_{x,total}$  im Reaktionsvolumen tatsächlich produzierter Teilchen  $x$  verstehen, also

$$p_x = \frac{N_{x,det}}{N_{x,total}} \quad (3.1)$$

Daß ein produziertes Ion oder Elektron nicht detektiert wird kann zwei grundsätzlich verschiedenen Gründe haben: Entweder es erreicht den Detektor nicht, oder der Detektor registriert das auftreffende Teilchen nicht. Beide Ursachen schlagen in unserem Experiment zu Buche. Das Abzugsfeld des Flugzeitspektrometers ist zwar so gewählt, daß prinzipiell alle produzierten Ladungsträger die Detektoren erreichen, die Netze innerhalb der Flugstrecke transmittieren jedoch nur etwa 95% aller Teilchen. Die Nachweiseffizienz der verwendeten MCP-Detektoren ist partikelabhängig und erreicht für Auftreffenergien von 4 keV höchstens 60% [20]. An dieser Stelle brauchen wir uns jedoch nicht mit abgeschätzten Richtwerten für die Nachweiswahrscheinlichkeit zu begnügen. Unser experimenteller Aufbau mit dem koinzidenten Nachweis geladener Stoßproduktpaare ermöglicht ein ebenso einfaches wie effizientes Verfahren zur Messung von  $p_x$ .

Betrachten wir ein Stoßsystem, in dem für bestimmte Stoßenergien nur ein Ausgangskanal beobachtet wird. Das generierte Stoßproduktpaar nennen wir  $A^+ + B^-$ , die Zahl produzierter Teilchen  $A^+$  und  $B^-$  ist identisch:

$$N_{A^+,total} = N_{B^-,total} =: N_{total}$$

Die Anzahl detektierter Teilchen  $A^+$  und  $B^-$  hängt von den partikelabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeiten  $p_+$ , bzw.  $p_-$  ab:

$$N_{A^+,det} = p_+ \cdot N_{total} \quad N_{B^-,det} = p_- \cdot N_{total} \quad (3.2)$$

Für die in Koinzidenz detektierten Paare gilt:

$$N_{ko} = p_+ \cdot p_- \cdot N_{total} \quad (3.3)$$

Aus den Gleichungen 3.3 und 3.2 ergeben sich für die Nachweiswahrscheinlichkeiten

$$p_+ = \frac{N_{ko}}{N_{B^-}} \quad p_- = \frac{N_{ko}}{N_{A^+}} \quad (3.4)$$

Damit lassen sich  $p_+$  und  $p_-$  auf einfache Weise aus messbaren Größen bestimmen. Voraussetzung ist dabei, daß die Zahl detektierter Ladungsträger, die nicht in Stoßprozessen im Streuvolumen generiert worden sind, vernachlässigbar ist. Das ist in unseren Messungen gewährleistet.

Für alle Stoßsysteme mit Wasserstoffatomen und Edelgasen konnten auf diese Weise die Nachweiswahrscheinlichkeiten aller auftretenden Ionen, sowie der Elektronen bestimmt werden. In Tabelle 3.1 sind die zur Messung der Nachweiswahrscheinlichkeiten verwendeten Systeme aufgelistet, die bei der angegebenen Energie nur einen Ausgangskanal mit Ladungspaarzeugung aufweisen.

Stoßpaar	Stoßenergie	auftretender Ionisationskanal
$H + Ne$	100eV	$H^+ + e^-$
$H + Ar$	22eV	$Ar^+ + H^-$
$H + Ar$	12eV	$ArH^+ + e^-$
$H + Kr$	22eV	$Kr^+ + H^-$
$H + Kr$	11eV	$KrH^+ + e^-$
$H + Xe$	22eV	$Xe^+ + e^-$
$H + Xe$	10.5eV	$XeH^+ + e^-$

**Tabelle 3.1:** Verwendete Stoßpaare zur Messung der Nachweiswahrscheinlichkeiten der in Wasserstoff-Edelgas-Systemen beobachteten Produkte

Die gemessenen Nachweiswahrscheinlichkeiten sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Messungen wurden nach der Erneuerung der MCPs und der in Kapitel 2.2 erläuterten Modifikation des Detektors vorgenommen. Die Effizienz der neuen MCPs und die Nachweiswahrscheinlichkeiten fallen deutlich höher aus. Während mit dem Detektoraufbau von Ruschinski [2] lediglich 14% aller Elektronen detektiert werden konnten, sind es nunmehr 22%.

Treten mehrere Prozesskanäle gleichzeitig auf, so kann die Nachweiswahrscheinlichkeit  $p_{-j}$  bzw.  $p_{+j}$  für das negative oder positive Produkt aus dem Prozesskanal  $j$  dennoch

Ladungsträger	Nachweiswahrscheinlichkeit
$e^-$	$(22 \pm 1)\%$
$H^-$	$(35 \pm 1)\%$
$H^+$	$(28 \pm 1)\%$
$Ar^+$	$(35 \pm 1)\%$
$Kr^+$	$(33 \pm 1)\%$
$Xe^+$	$(33 \pm 1)\%$
$ArH^+$	$(30 \pm 2)\%$
$KrH^+$	$(30 \pm 2)\%$
$XeH^+$	$(30 \pm 2)\%$

**Tabelle 3.2:** Mit erneuerten MCPs gemessene Nachweiswahrscheinlichkeiten für alle beobachteten Stoßprodukte in Wasserstoff-Edelgas-Systemen

bestimmt werden, wenn für alle anderen Prozesse die Nachweiswahrscheinlichkeiten der Produkte bekannt sind. Man erhält:

$$p_{-j} = \frac{N_{koj}}{N_+ - \sum_{i \neq j} \frac{N_{koi}}{p_{-i}}} \quad (3.5)$$

mit

$p_{-i}$  : Nachweiswahrscheinlichkeit des negativen Stoßprodukts aus dem Prozess  $i$

$N_{koi}$  : koinzident gezählte Produktpaare aus dem Prozess  $i$

$N_+$  : insgesamt gezählte positive Produkte aller Prozesskanäle

Die in Kapitel 5.2 präsentierten Ionisationsquerschnitte für das System  $H + H_2O$  sind noch mit dem Detektoraufbau von Ruschinski gemessen worden. Die Nachweiswahrscheinlichkeiten wurden nach demselben Verfahren ermittelt und sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Für das negative Ion  $OH^-$  gibt es jedoch keine direkte Möglichkeit zur Messung der Nachweiswahrscheinlichkeit, weil dieser Prozesskanal von uns nicht isoliert beobachtet werden kann. Die angegebene Nachweiswahrscheinlichkeit ist mit Formel 3.5 bestimmt worden.

Ladungsträger	Nachweiswahrscheinlichkeit
$e^-$	$(14 \pm 1)\%$
$H^-$	$(30 \pm 2)\%$
$H^+$	$(16 \pm 1)\%$
$H_2O^+$	$(23 \pm 2)\%$
$H_3O^+$	$(22 \pm 3)\%$
$OH^-$	$(24 \pm 5)\%$

**Tabelle 3.3:** Nachweiswahrscheinlichkeiten für die Produkte des Stoßsystems  $H + H_2O$  (vor dem Detektoraufbau gemessen)

Die Nachweiswahrscheinlichkeit für den koinzidenten Nachweis eines Produktpaares ergibt sich aus dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. Diese variieren von 2.24%

für  $H^+ + e^-$  bis 6.9% für  $H_2O^+ + H^-$ . Mit dem neuen Aufbau werden deutlich höhere Nachweiswahrscheinlichkeiten erreicht, gleichzeitig fällt die Abhängigkeit vom Produkt-paar geringer aus. Sie liegt zwischen 6.16% für  $H^+ + e^-$  und 12.25% für  $Ar^+ + H^-$ . Auf die Messungen der relativ kleinen Querschnitte für assoziative Ionisation wirkt sich dies besonders günstig aus: Bei gleicher Messzeit erhält man höhere Zählraten und damit kleinere statistische Fehler.

## 3.2 Skalierungsverfahren

Die relativen Querschnitte aller in einem Stoßsystem auftretenden Ionisationsprozesse können, soweit die Nachweiswahrscheinlichkeiten aller erzeugten Ladungsträger bekannt sind, direkt gemessen werden. Die Angabe in absoluten Einheiten ist möglich, wenn für eine uns zugängliche Kollisionsenergie der Querschnitt für mindestens einen Prozesskanal oder aber für die Gesamtladungsproduktion bekannt ist. Dies ist für die Messungen in Wasserstoff-Edelgas-Systemen ausnahmslos der Fall. In Tabelle 3.4 sind die verwendeten Daten im einzelnen aufgeführt.

System	Energie $E_H$ [eV]	Produkt	$\sigma(E_H)$ [ $10^{-18} \text{ cm}^2$ ]	Quelle
$H + He$	50-100	$H^+ + e^-$	0.225-1.08	van Zyl[24]
$H + Ne$	60	$H^+ + e^-$	0.78	Aberle[1], Fleischmann[25]
$H + Ar$	30	$Ar^+ + H^-$	1.63	Aberle[1], van Zyl[26]
$H + Kr$	25	$Kr^+ + H^-$	2.20	Aberle[1], Fleischmann[27]
$H + Xe$	30	$Xe^+ + H^-$	5.00	Aberle[1], Fleischmann[27]

**Tabelle 3.4:** Zur Absolutskalierung benutzte Messungen anderer Arbeitsgruppen. Der relative Fehler der verwendeten Eichpunkte [24, 25, 26, 27] wird von allen Autoren mit  $\approx 20 - 50\%$  angegeben.

Für andere Systeme, z.B  $H + H_2O$ , liegen solche Daten jedoch nicht vor. Deshalb soll nun eine allgemeine Methode zur Absolutskalierung des integralen Querschnitts  $\sigma_i$  des Ionisationsprozesses  $i$  im System  $H + X$  vorgestellt werden. Dabei müssen als Voraussetzungen folgende Größen bekannt sein:

- Der Querschnitt  $\sigma_k$  eines Ionisationsprozesses  $k$  in einem weiteren Stoßsystem  $H + Y$
- Die Photoionisationsquerschnitte  $\sigma_{PI}^X$  von  $X$  und  $\sigma_{PI}^Y$  von  $Y$  für eine Photonenenergie von  $h\nu = 21.2 \text{ eV}$  (Helium-Entladung) oder  $h\nu = 16.6 \text{ eV}$  (Neon-Entladung)

Betrachten wir die Photoionisation von  $X$  und  $Y$  durch monochromatisches UV-Licht der Frequenz  $\nu$ , so ergeben sich für die Zählrate der koinzident nachgewiesenen Photoelektron-Photoion-Paare

$$N_{PI}^X = \sigma_{PI}^X \cdot n_X \cdot I_\nu \cdot L \cdot \eta_{PI}^X \quad (3.6)$$

und

$$N_{PI}^Y = \sigma_{PI}^Y \cdot n_Y \cdot I_\nu \cdot L \cdot \eta_{PI}^Y \quad (3.7)$$

mit

$\sigma_{PI}^X, \sigma_{PI}^Y$	Photoionisationsquerschnitt für $X$ bzw. $Y$
$n_X, n_Y$	Teilchendichte im Gasstrahl
$\eta_{PI}^X, \eta_{PI}^Y$	Detektionswahrscheinlichkeiten für $X^+ + e^-$ bzw. $Y^+ + e^-$
$I_\nu$	Photonenstrom
$L$	Länge des Kreuzungsvolumens der Strahlen

Die Größe  $I_\nu$  ist zwar nicht bekannt, aber in beiden Gleichungen identisch. Für das Verhältnis der Teilchendichten erhält man dann

$$\frac{n_Y}{n_X} = \frac{N_{PI}^Y \cdot \sigma_{PI}^X \cdot \eta_{PI}^X}{N_{PI}^X \cdot \sigma_{PI}^Y \cdot \eta_{PI}^Y} \quad (3.8)$$

Betrachten wir nun die Prozesskanäle  $i$  im System  $H + X$  und  $k$  im System  $H + Y$ . Für die Detektion der Stoßionisationsprozesse  $i$  und  $k$  gelten folgende Koinzidenz-Zählraten:

$$N_i = \sigma_i \cdot n_X \cdot I_H \cdot L \cdot \eta_i \quad (3.9)$$

und

$$N_k = \sigma_k \cdot n_Y \cdot I_H \cdot L \cdot \eta_k \quad (3.10)$$

mit

$\sigma_i, \sigma_k$	Integrale Stoßionisationsquerschnitte für die Prozesskanäle $i$ bzw. $k$
$n_X, n_Y$	Teilchendichte im Targetstrahl
$\eta_i, \eta_k$	Detektionswahrscheinlichkeiten für die Kanäle $i$ bzw. $k$
$I_H$	Teilchenstrom des Projekttilstrahls
$L$	Länge des Kreuzungsvolumens der Gasstrahlen

Für das Verhältnis der integralen Querschnitte erhält man, wenn die Größe  $I_H$  in Gl. 3.9 und 3.10 unverändert ist:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_k} = \frac{N_i \cdot n_Y \cdot \eta_k}{N_k \cdot n_X \cdot \eta_i} \quad (3.11)$$

Die Targetgasdichten  $n_X$  und  $n_Y$  können, auch wenn sie nicht explizit angegeben werden können, auf die gleichen Werte wie für die Photoionisation in Gl. 3.6 und 3.7 eingestellt werden. Unter Verwendung von Gl. 3.8 ergibt sich dann der gesuchte integrale Querschnitt für den Prozess  $i$  zu

$$\sigma_i = \sigma_k \cdot \frac{N_i \cdot N_{PI}^Y \cdot \sigma_{PI}^X \cdot \eta_{PI}^X \cdot \eta_k}{N_k \cdot N_{PI}^X \cdot \sigma_{PI}^Y \cdot \eta_{PI}^Y \cdot \eta_i} \quad (3.12)$$

Handelt es sich bei den Prozesskanälen  $i$  und  $k$  um einfache Targetionisationen, sind die erzeugten Ion-Elektron-Paare dieselben wie im Photoionisationsprozess. Für die Detektionswahrscheinlichkeiten gilt dann:

$$\begin{aligned}\eta_{PI}^X &= \eta_i \\ \eta_{PI}^Y &= \eta_k\end{aligned}$$

Der Ausdruck für den integralen Querschnitt  $\sigma_i$  vereinfacht sich dann zu

$$\sigma_i = \sigma_k \cdot \frac{N_i \cdot N_{PI}^Y \cdot \sigma_{PI}^X}{N_k \cdot N_{PI}^X \cdot \sigma_{PI}^Y} \quad (3.13)$$

Diese Gleichung enthält auf der rechten Seite nur die als bekannt vorausgesetzten Photoionisationsquerschnitte und die gemessenen Koinzidenzzählraten. Durch Ausnutzen der bekannten Querschnitte für  $N_2$  können auf diese Weise die Querschnitte für alle Ionisationsprozesse im System  $H + H_2O$  in absoluten Einheiten angegeben werden.

Für den Ionisationsprozess  $H + H_2O \longrightarrow H_2O^+ + H^-$  wurden folgende Querschnitte ermittelt:

Energie $E_H$	$\sigma_{absolut}$
50eV	$4.47 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$
80eV	$1.73 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
100eV	$3.27 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$

**Tabelle 3.5:** Aus Vergleichsmessungen mit  $N_2$  erhaltene Querschnitte für den Prozesskanal  $H_2O^+ + H^-$ . Aus den Unsicherheiten in den verwendeten Photoionisationsquerschnitten [28, 29, 30, 31, 32, 33] resultiert eine Genauigkeit der Absolutskalierung von etwa 40%.



# Kapitel 4

## Messungen mit Wasserstoff-Edelgas-Systemen

### 4.1 Die Stoßsysteme $H + He$ und $H + Ne$

Die Systeme  $H + He$  und  $H + Ne$  unterscheiden sich von den Stoßsystemen mit schweren Edelgasen dadurch, daß in einem weiten Energiebereich nur ein Stoßionisationsprozess beobachtet wird. Es handelt sich um die Projektilionisation, also um das Produktpaar  $H^+ + e^-$ . Alle beobachteten, bzw. energetisch möglichen Prozesskanäle sind in Tabelle 4.1 aufgelistet, dabei gelten die angegebenen Daten für Stoßpaare im elektronischen Grundzustand. Beispielsweise sind die von uns nicht beobachteten assoziativen Prozesse für Stöße mit angeregtem Helium oder Neon bekannte Phänomene [4, 7, 8].

Stoßsystem	Prozess	Schwelle [eV]	beobachtet bei	Quelle
$H + He$	$H^+ + e^-$	13.6	$E > 21eV$	diese Arbeit, Roussel[34]
	$He^+ + e^-$	24.6	-	-
	$He^+ + H^-$	23.8	$E > 1keV$	Roussel[34]
	$HeH^+ + e^-$	11.8	-	-
$H + Ne$	$H^+ + e^-$	13.6	$E > 24eV$	diese Arbeit, Aberle [35]
	$Ne^+ + e^-$	21.6	$E > 500eV$	Aberle [35]
	$Ne^+ + H^-$	20.8	$E > 200eV$	Aberle [36], Roussel [34]
	$NeH^+ + e^-$	11.5	-	-

**Tabelle 4.1:** Energetisch mögliche Ionisationsprozesse in den Systemen  $H + He$  und  $H + Ne$  im elektronischen Grundzustand. Mehrfach geladene Stoßprodukte sind hier nicht aufgeführt und werden in dem von uns untersuchten Energiebereich auch nicht beobachtet.

Die Schwellenenergien für Target- und Projektilionisation sind identisch mit der jeweiligen Elektronenbindungsenergie. Die theoretische Schwelle für Ionenpaarerzeugung ist

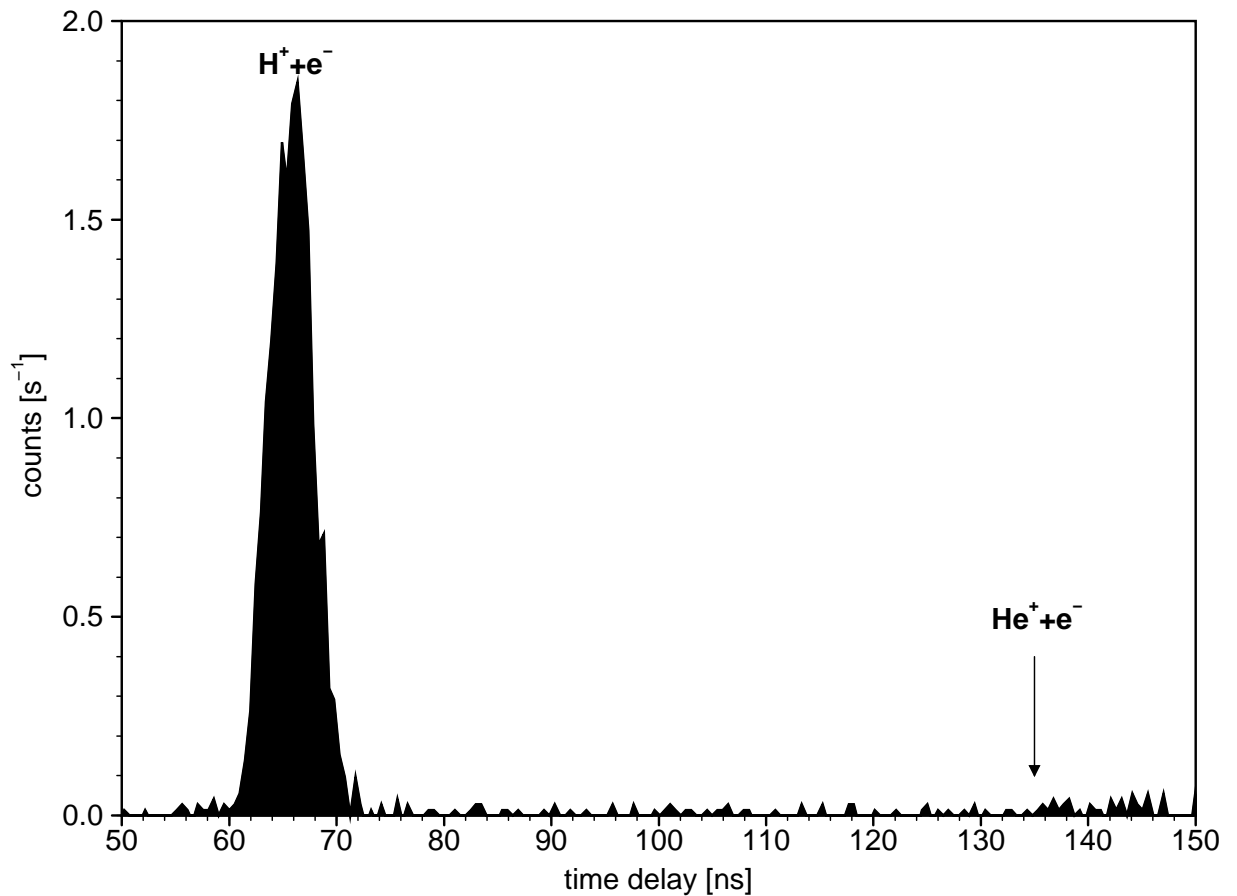
gegeben durch die Differenz aus der Ionisierungsenergie  $E_I$  von  $He$  ( $24.6eV$ ), bzw.  $Ne$  ( $21.6eV$ ) und der Elektronenaffinität  $E_{EA}$  von  $H$  ( $0.75eV$ ). Die Mindestenergie für assoziative Stoßionisation erhält man durch Subtrahieren der Protonenaffinität  $E_{PA}$  von  $He$ , bzw.  $Ne$  von der Ionisierungsenergie von  $H$  ( $13.6eV$ ). In der Datensammlung von Hunter [37] werden folgende Werte angegeben:

$$E_{PA}(He) = 177.8kJ/mol \hat{=} 1.8eV/Atom \quad E_{PA}(Ne) = 198.8kJ/mol \hat{=} 2.1eV/Atom$$

Im System  $H + He$  ergibt sich mit unserem symmetrisch betriebenen ToF-Massenspektrometer (siehe 2.2) zunächst ein Problem: Die Laufzeiten  $\tau$  der Ionen mit der Masse  $m$  lassen sich durch  $\tau = G(L, F) \cdot \sqrt{m}$  ausdrücken, wobei  $G(L, F)$  eine Funktion der Länge  $L$  der Laufstrecke und der Größe  $F$  der elektrischen Felder ist. Bei symmetrischem Aufbau sind die Laufzeitdifferenzen daher proportional zu den Differenzen der Wurzeln aus den Teilchenmassen. Die Flugzeitdifferenzen der Produktpaare  $H^+ + e^-$  und  $He^+ + H^-$  sind identisch,  $\tau_{H^+} - \tau_{e^-} = \tau_{He^+} - \tau_{H^-}$  und dadurch im Spektrum nicht unterscheidbar. Eine Veränderung der Felder führt aber zu einer Verschlechterung des Auflösungsvermögens des Spektrometers. Dennoch konnte durch Flugzeitmessungen mit variierten Potentialen in der Flugstrecke für positive Ladungsträger eindeutig die Projektilionisation  $H^+ + e^-$  bei Stoßenergien unter  $100eV$  als einziger auftretender Prozess identifiziert werden.

Abbildung 4.1 zeigt ein gemessenes Flugzeitdifferenzspektrum für  $H + He$  bei einer  $H$ -Strahlenergie von  $E_H = 45eV$ . Im Schwerpunktsystem entspricht dies einer Energie  $E_{SP} = 36eV$ . Die Auswertung der Spektren ergibt den in Abbildung 4.2 graphisch dargestellten integralen Querschnitt als Funktion der Energie  $E_{SP}$ . Die Skalierung in absoluten Einheiten wird durch eine Anpassung an die Messungen von van Zyl [26] und Fleischmann [27] erreicht. Dabei muss ein Skalierungsfaktor berechnet werden, mit dem jeder unserer Messwerte multipliziert wird. Dieser Faktor ist für fünf Messwerte bei Projektilenergien zwischen  $50eV$  und  $100eV$  bestimmt worden. Eine der Messgenauigkeit entsprechend gewichtete Mittelung liefert dann den endgültigen Skalierungsfaktor. Die theoretische Schwelle für die Projektilionisation liegt bei  $13.6eV$ , beobachtet wird dieser Prozess von uns jedoch erst bei Stoßenergien über  $\approx 20eV$ . Der relative Fehler für die Größe des Querschnitts beim energetisch tiefsten Messpunkt liegt bei  $\approx 90\%$ . Damit kann die untere Grenze der für uns messbaren Querschnitte mit  $\approx 1 \cdot 10^{-21}cm^2$  angegeben werden. Bei einer Strahlenergie von  $E_{SP} < 21.6eV$  konnten keine Ionisationsprozesse beobachtet werden. Die Messungen wurden bis hinunter zur theoretischen Schwelle für die assoziative Ionisation ( $E_{SP} \approx 11.8eV$ , bzw.  $E_H \approx 15eV$ ) fortgesetzt. Der Querschnitt wächst mit zunehmender Energie stark an, von  $25eV$  bis  $70eV$  um etwa zwei Größenordnungen und erreicht bei  $80eV$  eine Größe von  $1.8 \cdot 10^{-18}cm^2$ .

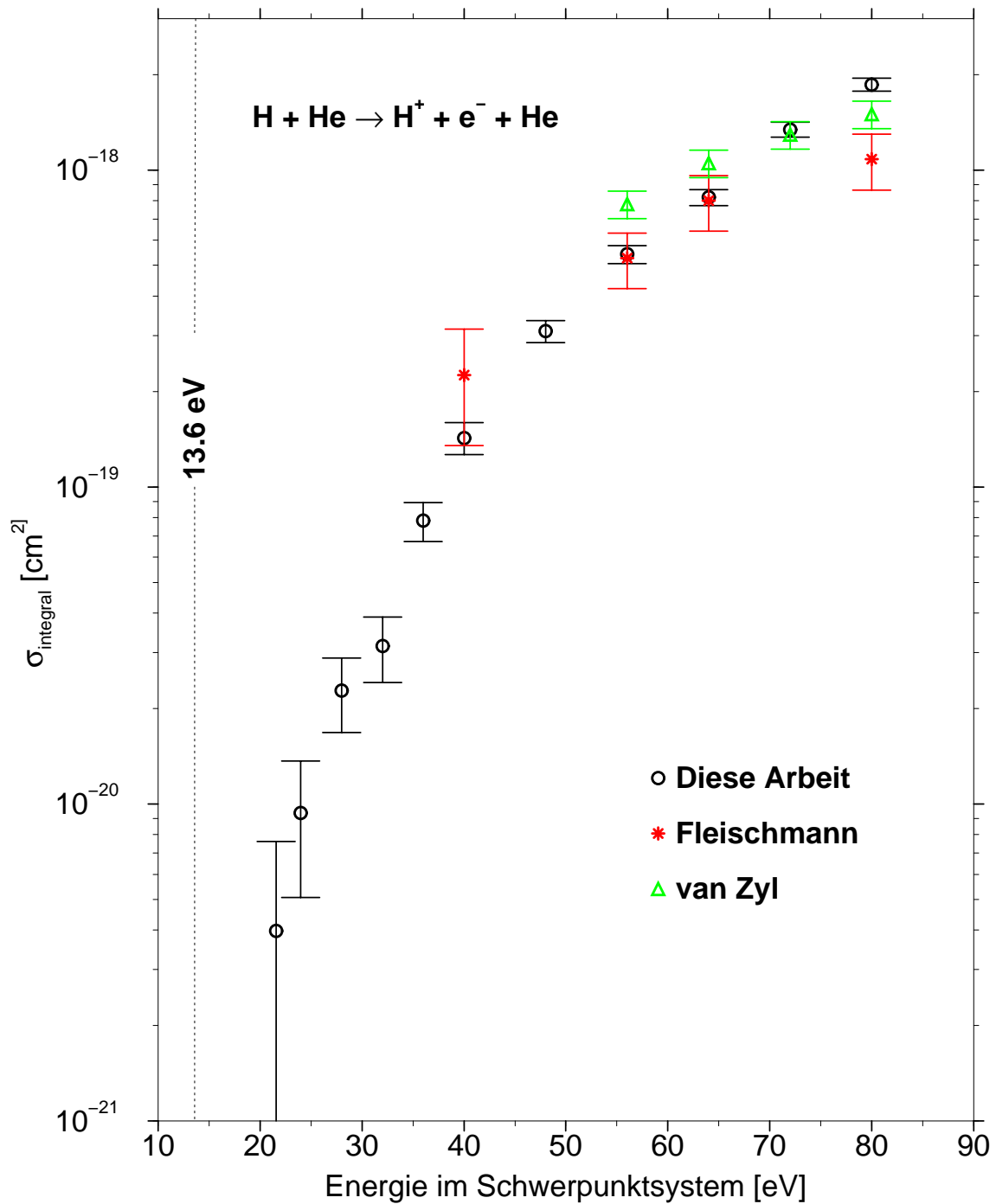
Das System  $H + Ne$  ist einerseits von Aberle [36, 1], andererseits von Fleischmann [25] im Energiebereich  $45eV < E_H < 1000eV$  untersucht worden. Wie im System  $H + He$



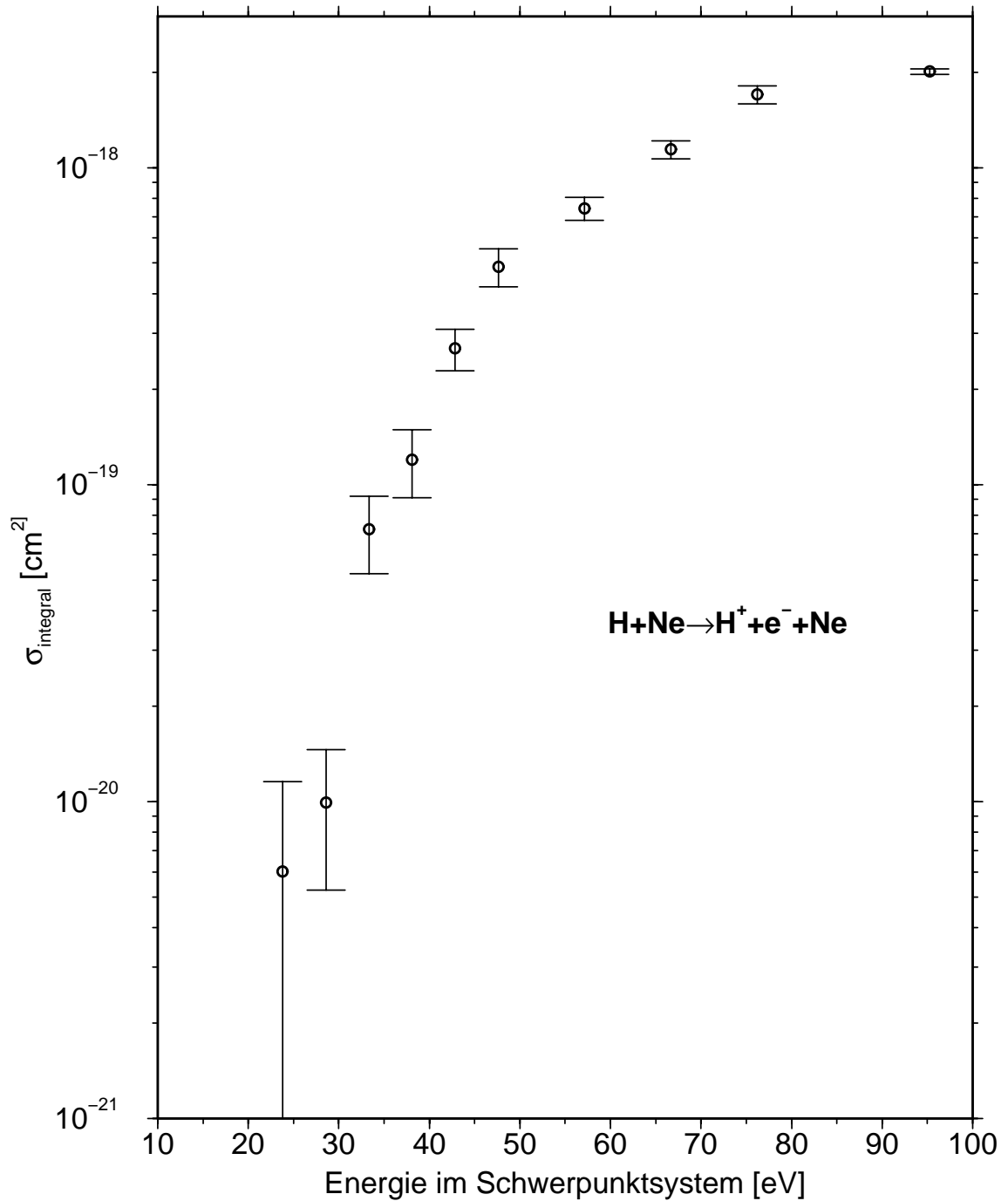
**Abbildung 4.1:** Flugzeitdifferenzspektrum für das System  $H + He$  aufgenommen bei einer  $H$ -Strahlenergie von  $E_H = 45 eV$ . Als einziger Ionisationsprozess kann die Projektionisation  $H + He \rightarrow H^+ + e^- + He$  identifiziert werden.

wird bei Energien unter  $100 eV$  ausschließlich der Ionisationsprozess  $H^+ + e^-$  beobachtet. Wie im Falle der Messungen mit  $He$  wurden auch hier bis zur theoretischen Schwellenenergie der assoziativen Ionisation Spektren aufgenommen. Diese Schwelle liegt für  $Ne$  bei  $11.5 eV$ , das entspricht einer  $H$ -Strahlenergie von  $\approx 12.1 eV$ . Für kleinere Stoßenergien werden jedoch wie bei den  $He$ -Messungen keine weiteren Ionisationsprozesse beobachtet. Abbildung 4.3 zeigt den gemessenen Ionisationsquerschnitt. Auffällig ist die Ähnlichkeit mit dem gemessenen Querschnitt im System  $H + He$ . Auch hier wächst der Querschnitt im Energiebereich von  $\approx 25 eV$  bis  $\approx 70 eV$  um etwa zwei Größenordnungen.

Zunächst stellen die vorgelegten Querschnitte für Stoßionisation in den Systemen  $H + He$  und  $H + Ne$  eine Vervollständigung bisher gemessener Querschnitte dar. Die wenigen zusätzlichen Daten für Energien unterhalb von  $50 eV$  sind jedoch dadurch bemerkenswert, daß bei noch kleineren Stoßenergien kein weiterer Ionisationskanal, also weder Ionenpaarbildung noch assoziative Ionisation beobachtet wird. Das heißt, die Querschnitte für diese Prozesse liegen deutlich unter  $5 \cdot 10^{-21} cm^2$ . Dies ist ein signifikanter Unterschied zu den anderen Wasserstoff-Edelgas-Systemen.



**Abbildung 4.2:** Querschnitt für Stoßionisation im System  $H + He$ . Es wird ausschließlich der Kanal  $H^+ + e^-$  beobachtet. Der gemessene relative Querschnitt wurde an die von Fleischmann [27] und van Zyl [26] gemessenen Absolutwerte angepasst. Die vertikale Linie markiert die theoretische Schwellenenergie für die Projektilionisation  $H + He \rightarrow H^+ + e^-$ .



**Abbildung 4.3:** Querschnitt für Stoßionisation im System  $H + Ne$ . Im untersuchten Energiebereich erscheint als einziger Prozess die Projektilionisation  $H + Ne \rightarrow H^+ + e^- + Ne$ . Der gemessene Querschnitt wurde an die Absolutwerte von Fleischmann [27] angepasst.

## 4.2 Das Stoßsystem $H + Ar$

In dieser Arbeit wurde das System  $H + Ar$  mit  $H$ -Projektilenergien von  $11.5eV$  bis  $30eV$  untersucht. Damit wurden erstmalig Ionisationsquerschnitte unterhalb von  $20eV$  Stoßenergie gemessen. In diesem Bereich werden die Produktpaare  $H^+ + e^-$ ,  $Ar^+ + H^-$  und  $ArH^+ + e^-$  beobachtet. Die Targetionisation  $H + Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$  taucht erst bei Stoßenergien ab  $150eV$  auf.

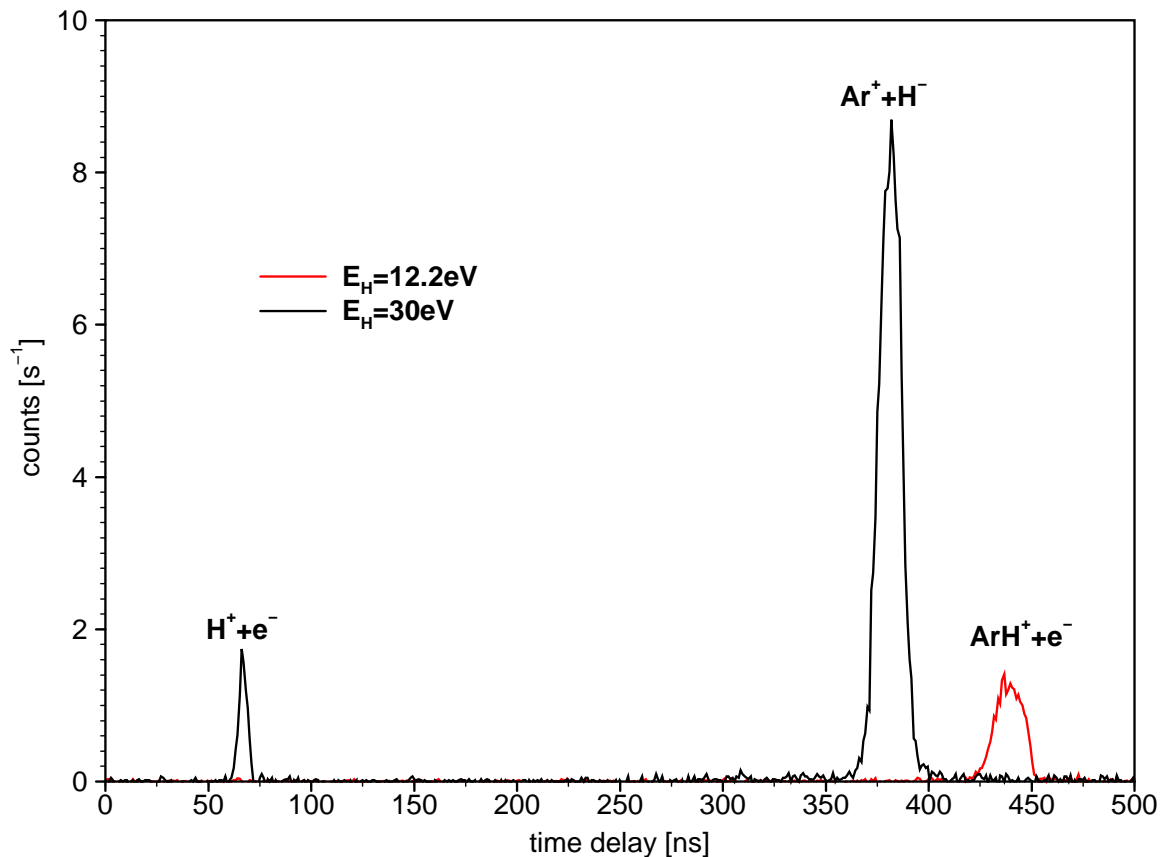
Tabelle 4.2 zeigt die möglichen Prozesskanäle und den Energiebereich, in dem sie beobachtet werden. Die Protonenaffinität von Argon beträgt  $E_{PA}(Ar) = 3.8eV$  [37]. Die angegebenen Schwellenenergien sind wie in 4.1 ermittelt worden und hier mit lediglich einer Nachkommastelle angegeben.

Produktpaar	Schwelle [eV]	beobachtet bei	Quelle
$H^+ + e^-$	13.6	$E_{SP} > 20eV$	Aberle [1]
$Ar^+ + e^-$	15.8	$E_{SP} > 150eV$	van Zyl [26], Aberle [1]
$Ar^+ + H^-$	15.0	$E_{SP} > 19eV$	Aberle, diese Arbeit
$ArH^+ + e^-$	9.8	$11.2eV < E_{SP} < 13.2eV$	diese Arbeit

**Tabelle 4.2:** Mögliche Prozesskanäle mit einfach geladenen Stoßprodukten im System  $H + Ar$ . Alle Energien sind auf das Schwerpunktsystem bezogen.

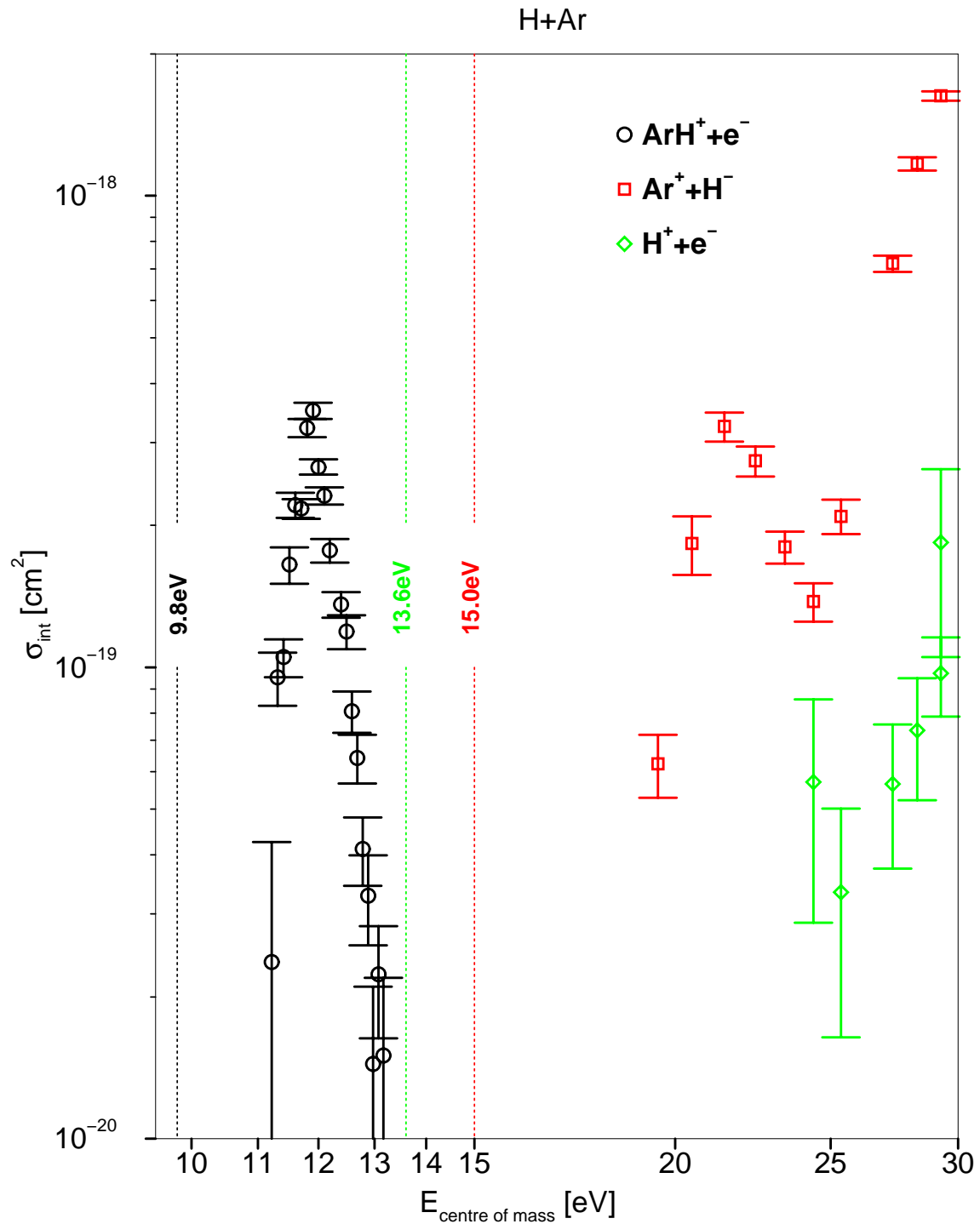
Abbildung 4.4 zeigt gemessene Flugzeitdifferenzspektren für die  $H$ -Projektilenergien  $E_H = 30eV$  und  $E_H = 12.2eV$ . Während bei  $30eV$  der Kanal  $H^+ + e^-$  und der deutlich dominierende Kanal  $Ar^+ + H^-$  identifiziert werden können, erscheint bei  $12.2eV$  nur ein peak bei einer Flugzeitdifferenz von etwa  $437ns$  und einer Halbwertsbreite von  $\approx 15ns$ . Die berechneten Flugzeitdifferenzen für die Teilchenpaare  $Ar^+ + e^-$  ( $430.1ns$ ) und  $ArH^+ + e^-$  ( $435.5ns$ ) liegen sehr eng beieinander. Aufgrund des relativ geringen Auflösungsvermögens des Spektrometers ( $m/\Delta m \approx 20$ ) lässt die Lage des peaks keine zweifelsfreie Zuordnung zu. Da die Stoßenergie ( $E_H = 12.2eV$  entspricht einer Schwerpunktenenergie  $E_{SP} = 11.9eV$ ) jedoch deutlich unterhalb der Schwellenenergie des Kanals  $Ar^+ + e^-$  ( $15.76eV$ ) liegt, kann dieser Prozess ausgeschlossen werden. Der beobachtete Prozess kann also eindeutig als assoziative Ionisation  $H + Ar \rightarrow ArH^+ + e^-$  identifiziert werden.

Die ermittelten Querschnitte in Abhängigkeit von der Stoßenergie sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Projektilionisation  $H^+ + e^-$  setzt wie bei  $He$  und  $Ne$  bei etwa  $25eV$  ein und steigt für höhere Energien stark an. Dieses Verhalten wird auch in Stößen von  $H$ -Atomen mit Molekülen beobachtet, sogar die absoluten Querschnitte für diesen Prozess sind nur schwach abhängig vom Stoßpartner. Der Querschnitt für die Ionenpaarerzeugung  $Ar^+ + H^-$  zeigt in einem weiten Energiebereich - von der Schwelle bis zu einigen  $keV$  - ausgeprägte Oszillationen. Im hier dargestellten Energiebereich ist ein deutliches Maximum bei  $\approx 21.5eV$  und ein Minimum bei  $\approx 24.4eV$  zu sehen. Eine detaillierte Interpretation dieser Interferenzerscheinung findet man bei Aberle und Grosser [38].



**Abbildung 4.4:** Flugzeitdifferenzspektrien für das Stoßsystem  $H + Ar$  bei  $H$ -Projektilenergien von  $12.2 eV$  und  $30 eV$ .

Im dem schmalen Stoßenergieintervall zwischen  $11.2 eV$  und  $13.2 eV$  (bezogen auf den Schwerpunkt) beobachtet man den assoziativen Prozess  $H + Ar \rightarrow ArH^+ + e^-$ , dessen Querschnitt bei  $\approx 11.9 eV$  ein ausgeprägtes Maximum besitzt und eine Größe von  $\approx 3.5 \cdot 10^{-19} cm^2$  erreicht. Auffällig ist weiterhin die Tatsache, daß in dem zu höheren Energien anschließenden Bereich zwischen  $13.2$  und  $19 eV$  überhaupt keine Ionisationsprozesse beobachtet werden. Das bedeutet, daß der Abfall des Querschnitts für assoziative Ionisation nicht durch die Konkurrenz eines anderen Ionisationsprozesses erklärt werden kann. Als Grund muss vielmehr angenommen werden, daß zwischen  $13.2$  und  $19 eV$  alle Stoßprozesse zu neutralen Stoßprodukten, vermutlich angeregten  $Ar$ - und  $H$ -Atomen, führen. Die Existenz des assoziativen Ionisationskanals wurde mit den vorliegenden Messungen erstmalig experimentell belegt.



**Abbildung 4.5:** Ionisationsquerschnitte für das System  $\text{H} + \text{Ar}$  bei Stoßenergien unterhalb von  $30\text{eV}$ . Die Skalierung in absoluten Einheiten wurde durch Anpassung an die von Aberle [1] angegebenen Querschnitte für die Ionenpaarerzeugung realisiert. Die unterbrochenen senkrechten Linien markieren die Schwellenenergien der beobachteten Prozesskanäle.



### 4.3 Das Stoßsystem $H + Kr$

Wie im System  $H + Ar$  wurden auch mit  $Kr$  erstmals Querschnitte für ionisierende Stöße unterhalb von  $20\text{eV}$  Stoßenergie gemessen. Der untersuchte Messbereich erstreckt sich von  $10.3\text{eV}$  bis  $29.6\text{eV}$ , bezogen auf das Schwerpunktsystem. Die beobachteten Produktpaare sind  $H^+ + e^-$ ,  $Kr^+ + H^-$  und  $KrH^+ + e^-$ , in völliger Analogie zum  $Ar$ -System. In Tabelle 4.3 sind alle möglichen Prozesskanäle mit ihren Schwellenenergien und dem Energiebereich, in dem sie beobachtet werden, aufgeführt. Die Berechnung der Schwellenenergien geschieht auf dieselbe Weise wie in den vorherigen Abschnitten für  $He$ ,  $Ne$  und  $Ar$  bereits beschrieben. Die Protonenaffinität  $E_{PA}$  von  $Kr$  wird von Hunter [37] mit  $424.6\text{kJ/mol}$ , also  $E_{PA}(Kr) = 4.4\text{eV/Atom}$  angegeben.

Produktpaar	Schwelle [eV]	beobachtet bei	Quelle
$H^+ + e^-$	13.6	$E_{SP} > 20\text{eV}$	Aberle [1]
$Kr^+ + e^-$	14.0	$E_{SP} > 70\text{eV}$	Fleischmann [27], Aberle [1]
$Kr^+ + H^-$	13.2	$E_{SP} > 14.8\text{eV}$	Aberle [38], diese Arbeit
$KrH^+ + e^-$	9.2	$10.3 < E_{SP} < 13.2\text{eV}$	diese Arbeit

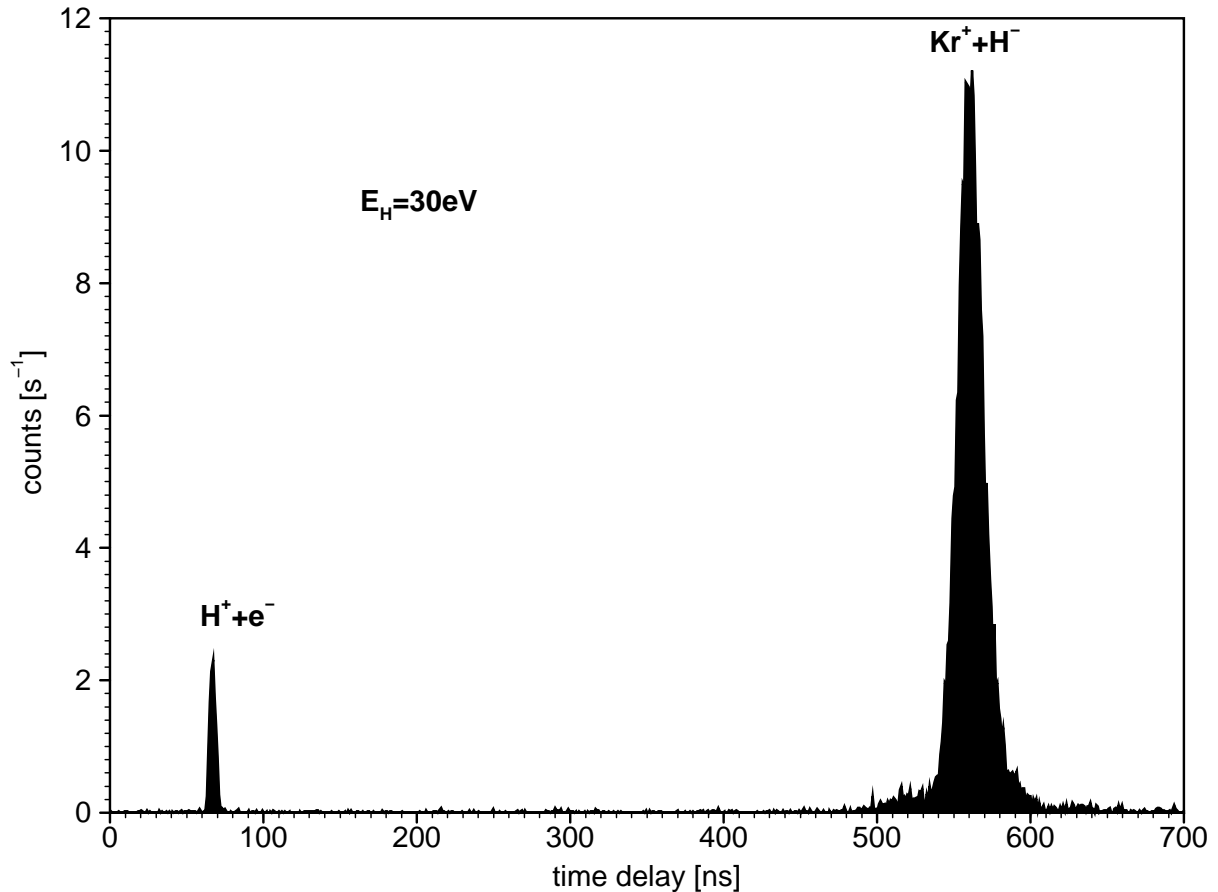
**Tabelle 4.3:** Beobachtete einfach geladene Produktpaare im Stoßsystem  $H + Kr$ .

Die Abbildungen 4.6 bis 4.8 zeigen gemessene Flugzeitspektren bei  $H$ -Strahlenergien von  $30\text{eV}$ ,  $15\text{eV}$  und  $11.4\text{eV}$ . Bei  $30\text{eV}$  sind zwei peaks zu erkennen: Der erste peak, bei einer Flugzeitdifferenz von  $67\text{ns}$  ist mit dem Produktpaar  $H^+ + e^-$  korreliert, der zweite bei  $560\text{ns}$  kann eindeutig dem Ionenpaar  $Kr^+ + H^-$  zugeordnet werden. Dieser Prozesskanal ist bei  $15\text{eV}$  der einzige auftretende. Im Vergleich zu den peaks in den anderen bisher vorgestellten Spektren besitzt er eine sehr viel breitere Struktur. Der Grund dafür ist die Existenz mehrerer stabiler  $Kr$ -Isotope, die wegen des zu geringen Auflösungsvermögens des Spektrometers nicht zu separaten peaks führen. Die relativen Häufigkeiten der  $Kr$ -Isotope sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Massenzahl	Häufigkeit	Flugzeit $T(Kr^+)$ [ns]
78	0.35%	602.9
80	2.25%	610.6
82	11.6%	618.2
83	11.5%	622.0
84	57.0%	625.7
86	17.3%	633.1

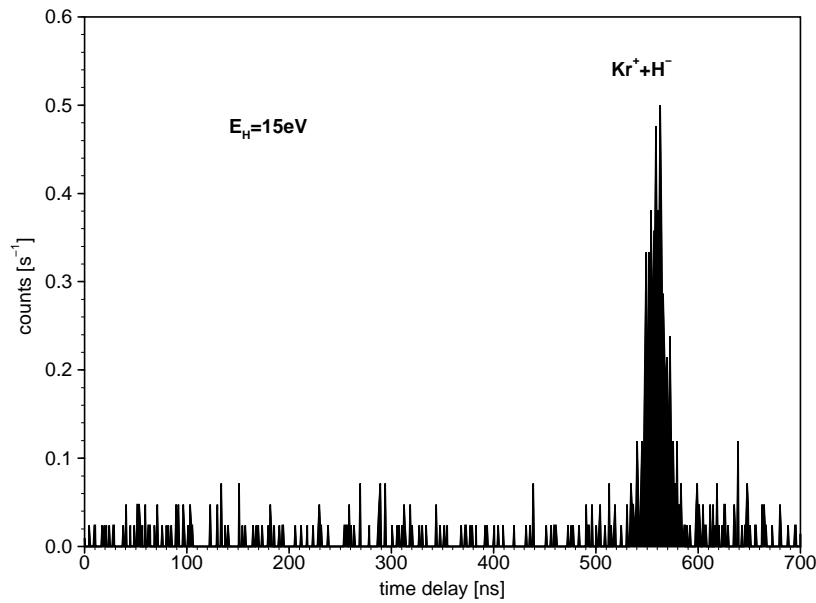
**Tabelle 4.4:** Häufigkeit stabiler Krypton-Isotope und die berechneten Flugzeiten im Massenspektrometer.

Für  $H^-$  berechnet man eine Flugzeit  $T(H^-) = 69.7\text{ns}$ . Für die Ionenpaarproduktion ergibt sich für die Flugzeitdifferenz  $\Delta T = T(Kr^+) - T(H^-)$ . Für das häufigste Isotop  ${}^{36}_{84}\text{Kr}^+$  erhält man  $\Delta T = 558\text{ns}$ , in Übereinstimmung mit der im Spektrum abgelesenen Flugzeitdifferenz. Bei  $H^-$ -Energien zwischen  $13.2\text{eV}$  und  $15\text{eV}$  werden, ähnlich wie im  $Ar$ -System keinerlei Ionisationsprozesse beobachtet. Unterhalb dieser Lücke taucht dann die assoziative Ionisation in den Spektren auf. Der zugehörige peak bei  $\approx 630\text{ns}$  ist in Abbildung 4.8 zu sehen.

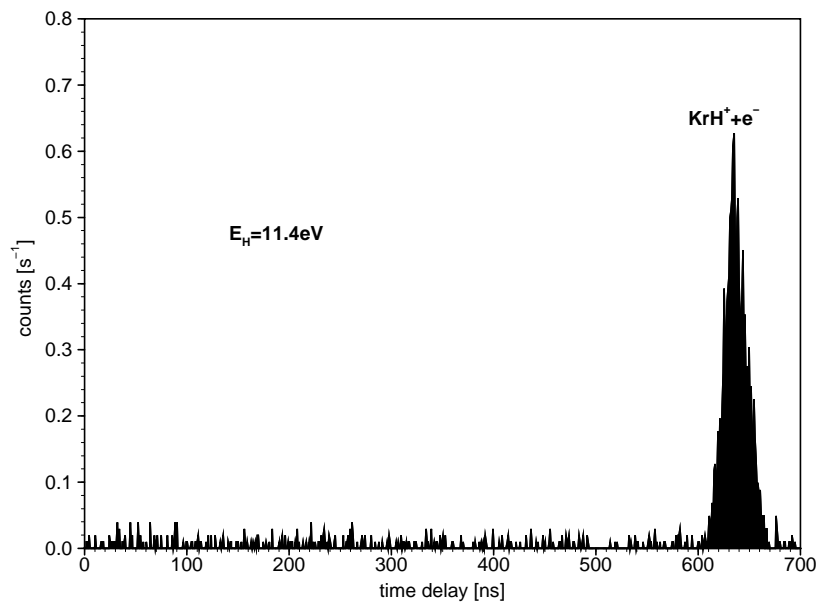


**Abbildung 4.6:** Flugzeitdifferenzspektrum für  $H + Kr$  bei einer Energie  $E_H = 30\text{eV}$ . Es ist der peak für das Produktpaar  $H^+ + e^-$  und derjenige für das Paar  $Kr^+ + H^-$  zu erkennen, dessen breite Struktur durch die nicht auflösenden Flugzeiten der verschiedenen  $Kr^+$ -Isotope verursacht wird.

Die gemessenen Querschnitte für Stoßenergien unterhalb von  $30\text{eV}$  sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Skalierung wurde, wie bei den Querschnitten für  $H + Ar$  durch Anpassung an die von Aberle [1], bzw. Fleischmann [27] angegebenen Absolutwerte erreicht. Wie in den bisher vorgestellten Ergebnissen für  $He$ ,  $Ne$  und  $Ar$ , setzt auch in diesem Fall die Projektilionisation  $H^+ + e^-$  bei Energien knapp über  $20\text{eV}$  ein. Der Ionenpaarkanal  $Kr^+ + H^-$  zeigt ähnliche Oszillationsstrukturen wie  $Ar^+ + H^-$ , auch bei höheren Stoßenergien [38]. Der assoziative Ionisationskanal wird bei Stoßenergien - bezogen auf das Schwerpunktsystem - unter  $12.6\text{eV}$  beobachtet. Der energetisch tiefste Messpunkt liegt bei  $10.3\text{eV}$ , die theoretische Schwelle bei  $9.3\text{eV}$ . Eine  $H^-$ -Strahlkontrolle bei Energien

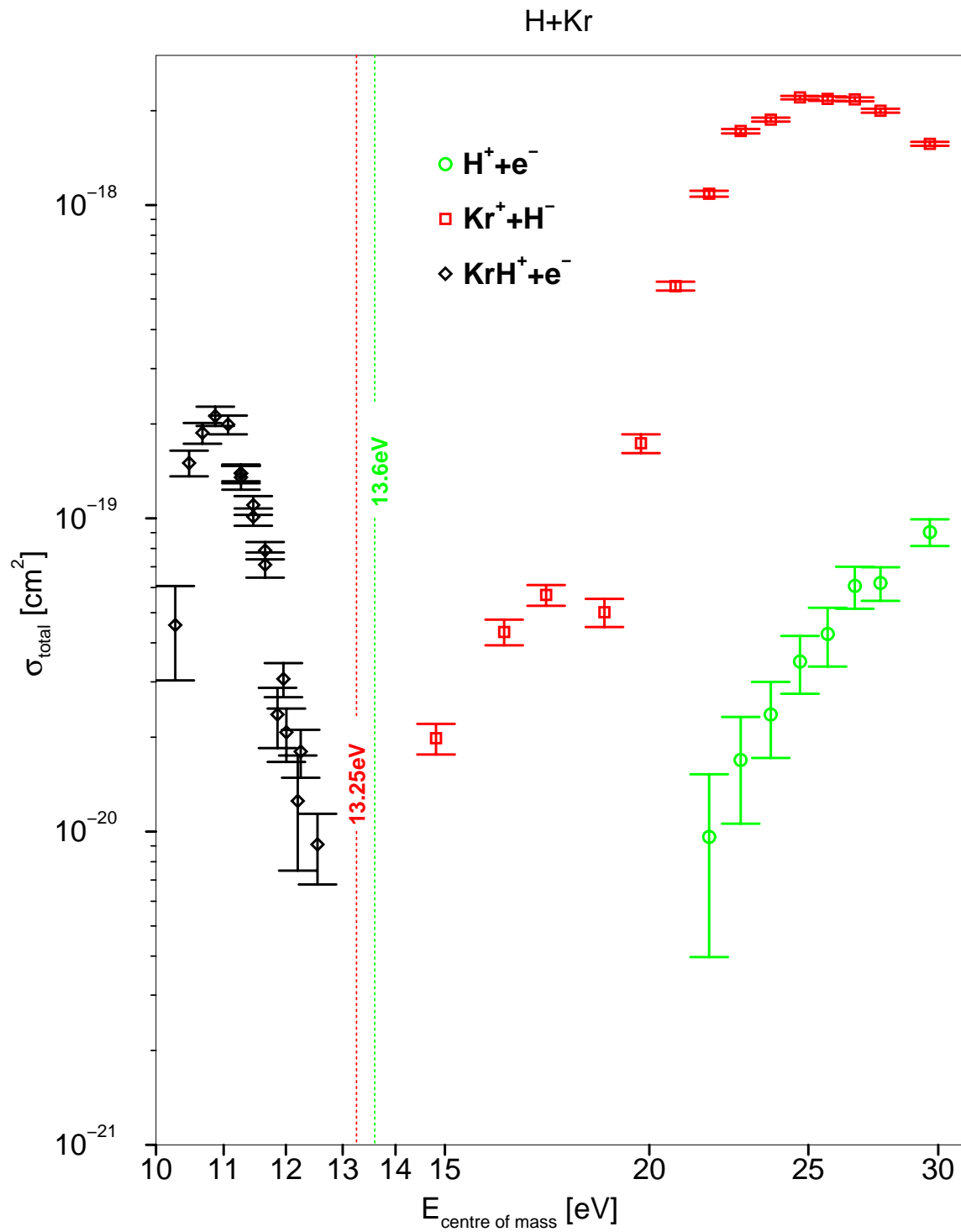


**Abbildung 4.7:** Flugzeitspektrum für  $H + Kr$  bei einer Energie  $E_H = 15 eV$ . Es wird ausschließlich das Produktpaar  $Kr^+ + H^-$  beobachtet.



**Abbildung 4.8:** Flugzeitdifferenzspektrum für  $H + Kr$  mit  $E_H = 11,4 eV$ . Nur assoziative Ionisation mit dem Produktpaar  $KrH^+ + e^-$  wird beobachtet. Die Stoßenergie liegt unterhalb der Schwellenenergie aller anderen Ionisationskanäle.

um  $10 eV$  ist gerade noch möglich (siehe Kapitel 2.1), die vorgestellten Messungen liegen also im Grenzbereich unserer experimentellen Möglichkeiten. Das Abklingen der assoziativen Ionisation bei wachsender Stoßenergie lässt sich — wie bei  $Ar$  — nicht durch einen konkurrierenden Ionisationsprozess erklären, diese setzen erst bei höheren Energien ein. Auch hier ist anzunehmen, daß Stoßprozesse zwischen  $12,5 eV$  und  $15 eV$  zu angeregten  $Kr$ - und  $H$ -Atomen führen.



**Abbildung 4.9:** Querschnitte für Ionisationsprozesse im System  $H + Kr$ . Die vertikale Linien markieren die Schwellenenergien der einzelnen Prozesse. Die Skalierung in absoluten Einheiten basiert auf Messungen von Querschnitten für Gesamtladungsproduktion [27]. Die Unsicherheiten der Messwerte werden in Kapitel 6.1 diskutiert.

## 4.4 Das Stoßsystem $H + Xe$

Ionisierende Stöße im System  $H + Xe$  wurden für Relativenergien von  $10.2\text{eV}$  bis  $29.8\text{eV}$  untersucht. Auch hier handelt es sich um die erstmalige Untersuchung dieses Stoßkomplexes bei Energien unter  $20\text{eV}$ . Die beobachteten Kanäle sind die Ionenpaarproduktion  $Xe^+ + H^-$  und die assoziative Ionisation  $XeH^+ + e^-$ . Der bei allen anderen Wasserstoff-Edelgas-Systemen beobachtete Kanal  $H^+ + e^-$  tritt bei  $H + Xe$  im hier untersuchten Energieintervall nicht auf. Die möglichen Ionisationskanäle sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Die Schwellenenergien sind analog zu denen in den anderen Stoßsystemen berechnet worden. Die Protonenaffinität wurde wiederum aus der Datensammlung von Hunter [37] entnommen, der für Xenon einen Wert  $E_{PA}(Xe) = 499.6\text{kJ/mol} \hat{=} 5.2\text{eV/Atom}$  angibt.

Produktpaar	Schwelle [eV]	beobachtet bei	Quellen
$H^+ + e^-$	13.6	$E > 500\text{eV}$	mehrere, zusammengefasst von Y.Takai et al [5]
$Xe^+ + e^-$	12.1	$E > 70\text{eV}$	van Zyl [27], Aberle [1]
$Xe^+ + H^-$	11.4	$E > 11.5\text{eV}$	Aberle (für $E > 20\text{eV}$ , diese Arbeit (für $11.5\text{eV} < E < 30\text{eV}$ ))
$XeH^+ + e^-$	8.4	$10.2 < E < 11.9\text{eV}$	diese Arbeit

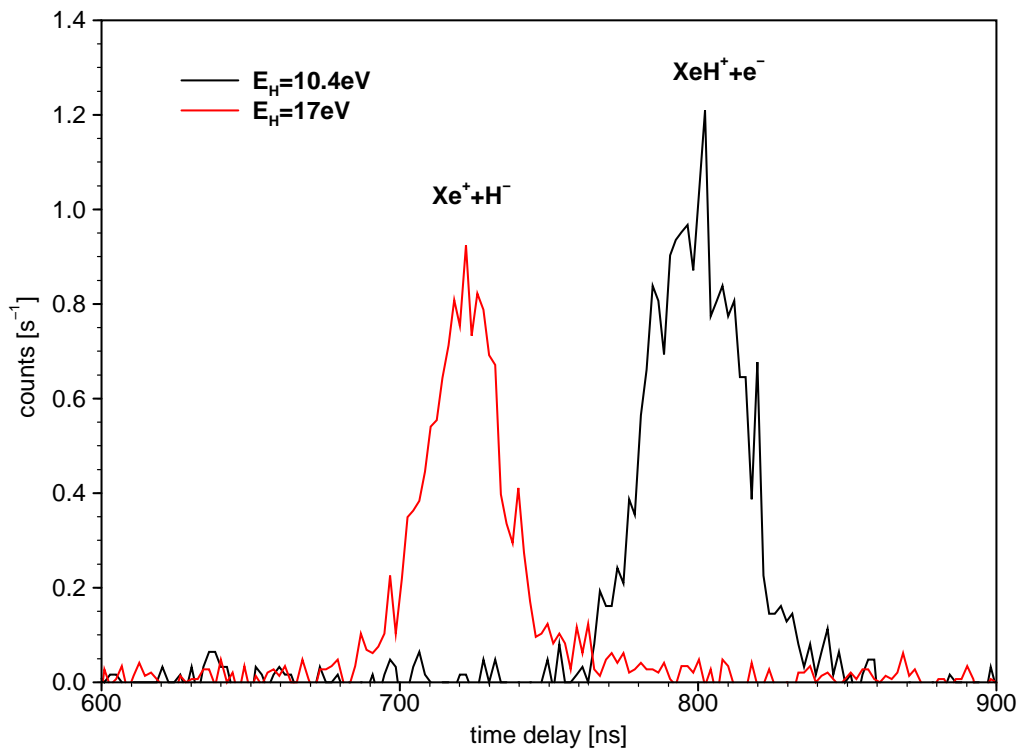
**Tabelle 4.5:** Beobachtete Ionisationskanäle im Stoßsystem  $H + Xe$ . Mehrfach geladene Stoßprodukte sind nicht berücksichtigt und werden im Energiebereich unserer Untersuchungen auch nicht beobachtet.

Beispiele für gemessene Flugzeitdifferenzspektren zeigt Abbildung 4.10. Mit  $17\text{eV}$  Stoßenergie existiert ein peak bei einer Flugzeitdifferenz von  $\approx 720\text{ns}$ , der die Ionenpaarerzeugung  $Xe^+ + H^-$  zugeordnet wird. Bei  $10.4\text{eV}$  erscheint bei  $\approx 800\text{ns}$  der peak aus der Kombination  $XeH^+ + e^-$ , dem Produktpaar der assoziativen Ionisation. Die peak-Breite wird - wie bei  $Kr$  - durch die vielen stabilen  $Xe$ -Isotope erzeugt, die in Tabelle 4.6 mit ihrer relativen Häufigkeit zusammengestellt sind. Abbildung 4.11 zeigt die gemessenen

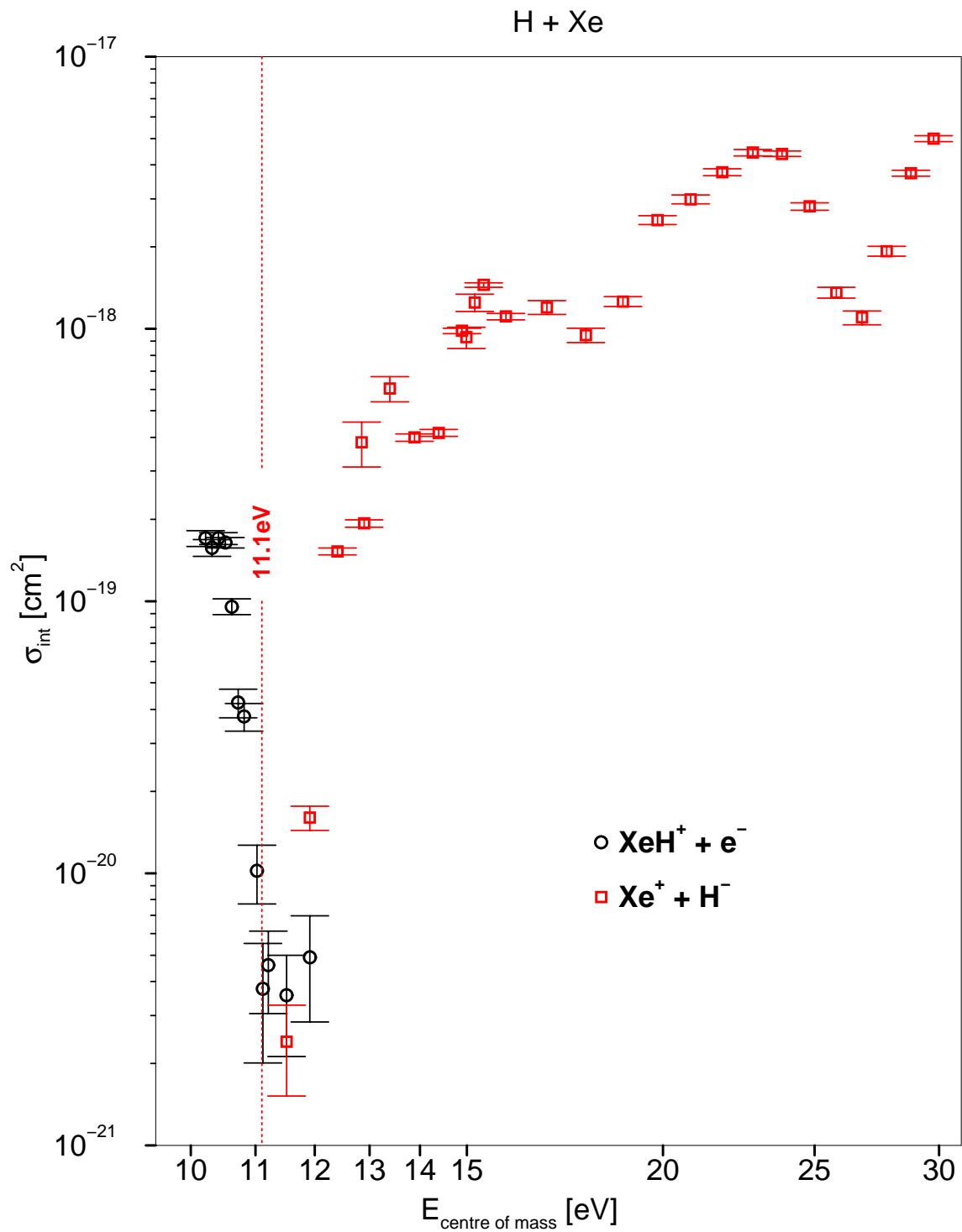
Massenzahl	Häufigkeit	Flugzeit $T(Kr^+)$ [ns]
124	0.10%	760.2
126	0.09%	766.3
128	1.91%	772.4
129	26.4%	775.4
130	4.1%	778.4
131	21.2%	781.4
132	26.6%	784.4
134	10.4%	790.3
136	8.9%	796.2

**Tabelle 4.6:** Häufigkeit stabiler Xenon-Isotope und die berechneten Flugzeiten im Massenspektrometer.

Querschnitte für ionisierende Stöße unterhalb von  $30\text{eV}$  im System  $H + Xe$ . Anders als bei  $Ar$  und  $Kr$  beobachtet man in diesem Fall für jede Stoßenergie mindestens einen Ionisationsprozess. Bei Energien um  $11.5\text{eV}$  treten beide beobachteten Prozesse parallel auf, wenn auch mit sehr kleinen Querschnitten unter  $10^{-20}\text{cm}^2$ . Die Abbildung 2.5 als Beispiele gezeigten Spektren dokumentieren diesen Messbereich. Die assoziative Ionisation ist auch für dieses Stoßpaar erstmals experimentell beobachtet worden. Der vollständige Verlauf des Querschnitts konnte aber auch mit unserem experimentellen Aufbau nicht gemessen werden. Die Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß das Maximum des Querschnitts etwa mit der unteren Grenze des uns zugänglichen Stoßenergiespektrums zusammenfällt, also bei  $\approx 10.3\text{eV}$  liegt. Auch bei diesem Stoßpaar ist der Energiebereich der assoziativen Ionisation vom Bereich der anderen Ionisationsprozesse, insbesondere der Ionenpaarbildung  $Xe^+ + H^-$  getrennt, hier allerdings nur durch ein Minimum im Summenquerschnitt. Auch hier ist die Dissoziation in neutrale, angeregte  $Xe$ - und  $H$ -Atome der vermutlich konkurrierende Prozess.



**Abbildung 4.10:** Flugzeitdifferenzspektren im Stoßsystem  $H + Xe$  bei Projektilenergien  $E_H = 17\text{eV}$  und  $E_H = 10.4\text{eV}$ .



**Abbildung 4.11:** Ionisationsquerschnitte für  $H + Xe$ . Die Absolutskalierung geht auf Messungen der Gesamtladungsproduktion von Fleischmann [27] zurück. Eine Fehlerdiskussion der Messwerte erfolgt in Kapitel 6.1.





# Kapitel 5

## Stöße von $H$ -Atomen mit Molekülen

### 5.1 Das Stoßsystem $H + N_2$

Ionisierende Stöße im System  $H + N_2$  sind von Ruscheinski [2] im Energiebereich zwischen  $\approx 15eV$  und  $170eV$  untersucht worden. Die hier vorgestellten Messungen wurden mit Energien zwischen  $10eV$  und  $25eV$  durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind alle beobachteten Ionisationsprozesse zusammengefasst. Alle von Ruscheinski identifizierten Prozesse

Produktpaar	theoret. Schwelle	beobachtet bei
$H^+ + e^-$	$13.6eV$	$E > 15.4eV$
$N^+ + e^-$	$24.3eV$	$E > 44eV$
$N_2^+ + e^-$	$15.6eV$	$E > 39eV$
$N_2H^+ + e^-$	$8.5eV$	$12eV < E < 14eV$
$N^+ + H^-$	$23.5eV$	$E > 30eV$
$N_2^+ + H^-$	$14.8eV$	$E > 15.4eV$

**Tabelle 5.1:** Beobachtete Stoßionisationsprozesse mit einfach geladenen Produkten.

skanäle werden bei Energien unterhalb von  $15eV$  nicht beobachtet, zwischen  $12eV$  und  $14eV$  taucht jedoch als zusätzlicher Prozess die assoziative Ionisation auf:

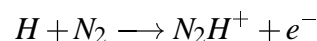
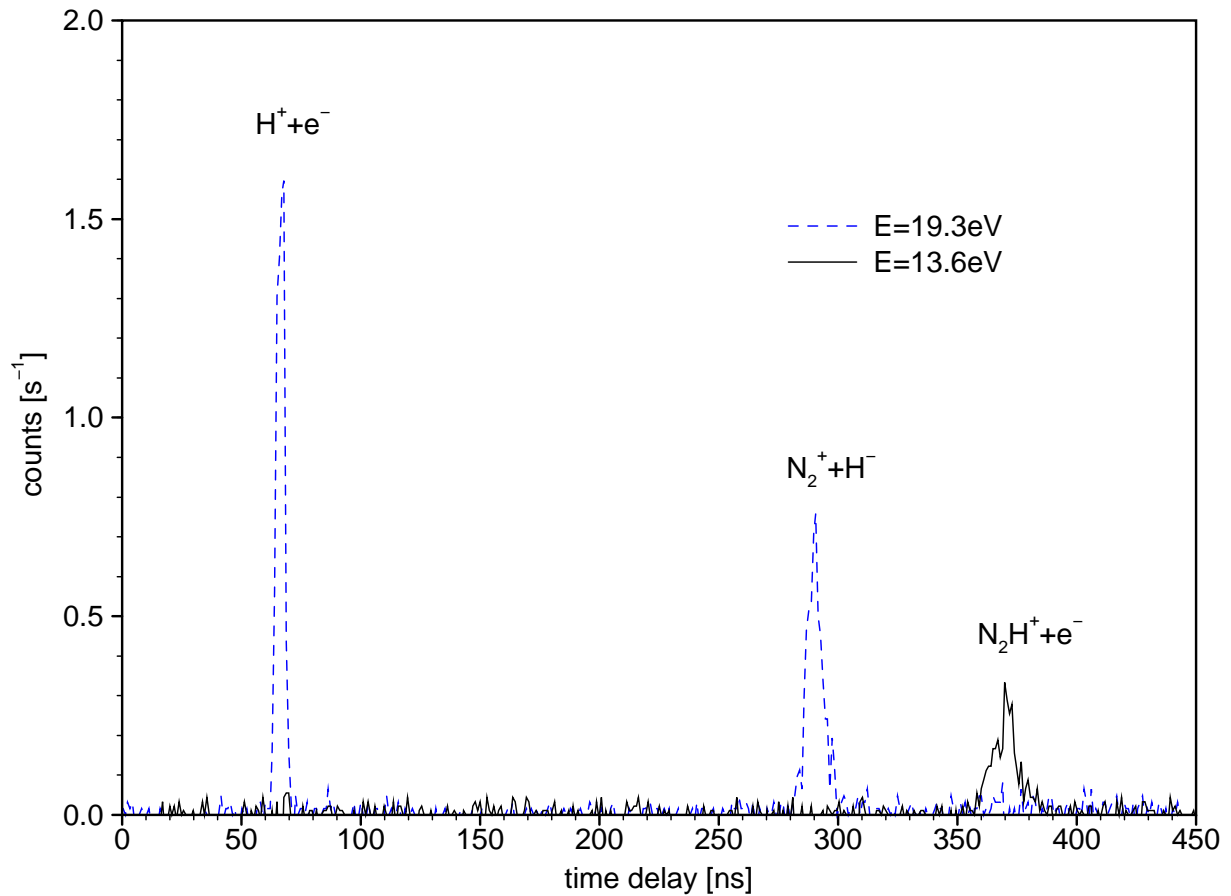


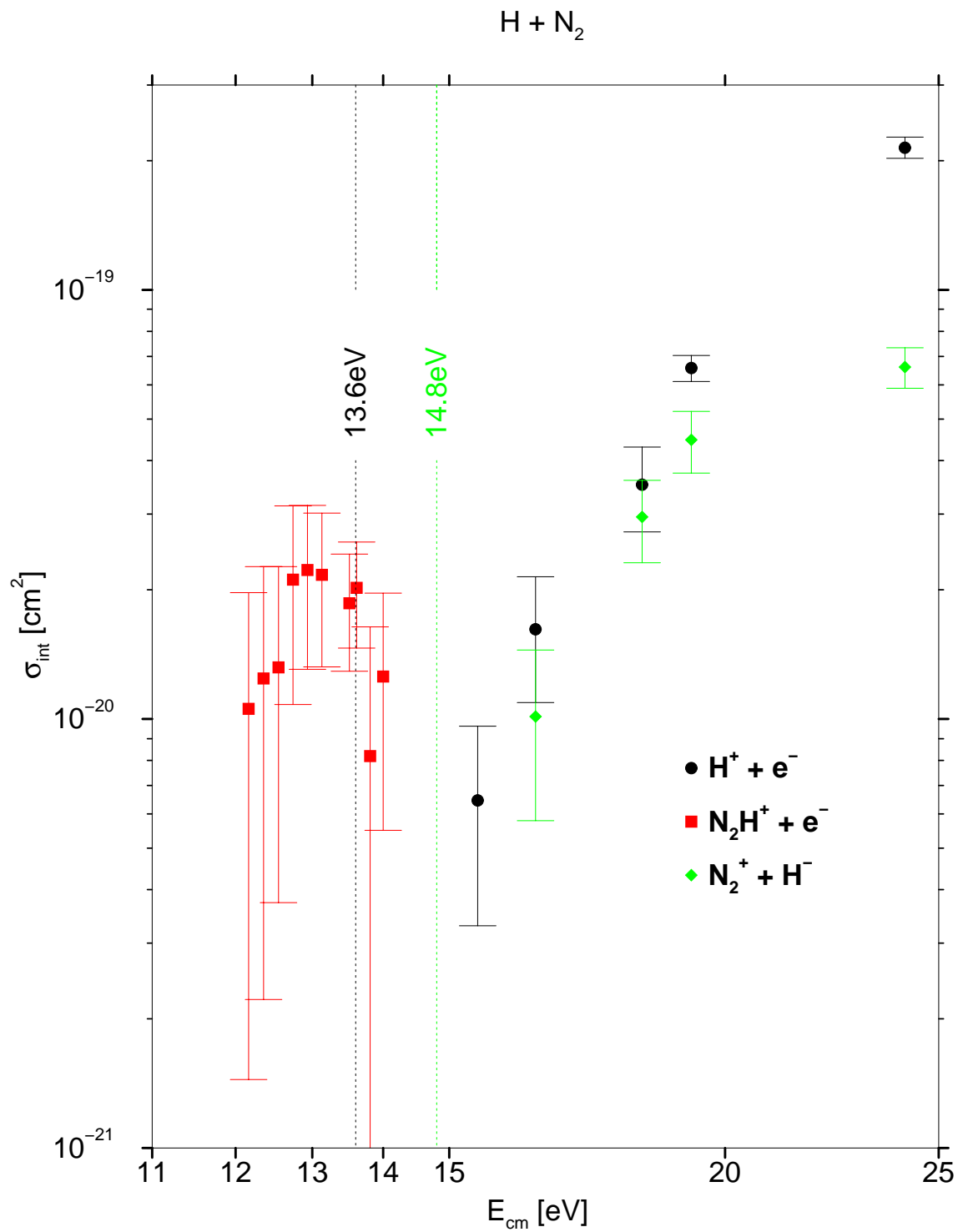
Abbildung 5.1 zeigt gemessene Flugzeitdifferenzspektren für zwei Stoßenergien. Das Spektrum für  $E = 19.3eV$  zeigt zwei deutliche peaks, die den Produktpaaren  $H^+ + e^-$  ( $\Delta T \approx 67ns$ ) und  $N_2^+ + H^-$  ( $\Delta T \approx 292ns$ ) zugeordnet werden können. Bei einer Stoßenergie  $E = 13.6eV$  wird ausschließlich die assoziative Ionisation, also das Produktpaar  $N_2H^+ + e^-$  ( $\Delta T \approx 370ns$ ) beobachtet. Die Protonenaffinität von Stickstoff beträgt

$E_{PA}(N_2) = 493.8 \text{ kJ/mol} \hat{=} 5.1 \text{ eV/Molekül}$ . Die theoretische Schwelle für assoziative Ionisation liegt demzufolge bei  $8.5 \text{ eV}$ .



**Abbildung 5.1:** Flugzeitdifferenzspektren für  $H + N_2$  bei Stoßenergien  $E_{SP} = 19.3 \text{ eV}$  und  $E_{SP} = 13.6 \text{ eV}$ . Während im ersten Fall die Produktpaare  $H^+ + e^-$  und  $N_2^+ + H^-$  auftauchen, beobachtet man bei der kleineren Energie ausschließlich das Produktpaar  $N_2H^+ + e^-$ .

Die gemessenen Querschnitte für Energien unter  $25 \text{ eV}$  sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Skalierung erfolgte durch Anpassung an die Messungen von Ruschinski, dessen Absolutwerte wiederum auf den von van Zyl [39] gemessenen Querschnitt für Gesamtladungsproduktion zurückgehen.



**Abbildung 5.2:** Querschnitte für Ionisationsprozesse im Stoßsystem  $H + N_2$ . Die Absolutskalierung wurde durch Anpassung an die von Ruscheinski [2] angegebenen Absolutwerte für Stoßenergien von  $20\text{eV} - 25\text{eV}$  erreicht. Eine Diskussion möglicher Fehlerquellen erfolgt in Kapitel 6

## 5.2 Das Stoßsystem $H + H_2O$

Die Untersuchung des Stoßkomplexes  $H + H_2O$  ergänzt die von Ruscheinski [2] durchgeführten Messungen von Ionisationsquerschnitten in Stößen von atomarem Wasserstoff mit Molekülen atmosphärischer Gase.

Die Messungen im System  $H + H_2O$  wurden im Energieintervall von  $10eV$  bis  $100eV$  durchgeführt. Es konnten 6 verschiedenen Ionisationskanäle identifiziert werden, die in Tabelle 5.2 aufgelistet sind. Dabei ist es von vorn herein nicht selbstverständlich, daß genau diese Kanäle beobachtet werden und andere nicht. Ein weiterer energetisch mögli-

Produktpaar	Theoret. Schwelle	beobachtet bei
$H^+ + OH^-$	$16.9eV$	$E > 17.1eV$
$H^+ + e^-$	$13.6eV$	$E > 22.7eV$
$H^+ + H^-$	$18.0eV$	$E > 28.4eV$
$H_2O^+ + e^-$	$12.6eV$	$E > 14.2eV$
$H_2O^+ + H^-$	$11.9eV$	$E > 13.1eV$
$H_3O^+ + e^-$	$6.4eV$	$9.9eV < E < 13.1eV$

**Tabelle 5.2:** Beobachtete Ladungsträgerpaare im Stoßsystem  $H + H_2O$  bei Stoßenergien bis  $100eV$ . Mehrfach geladene Produkte werden in diesem Energiebereich nicht erzeugt.

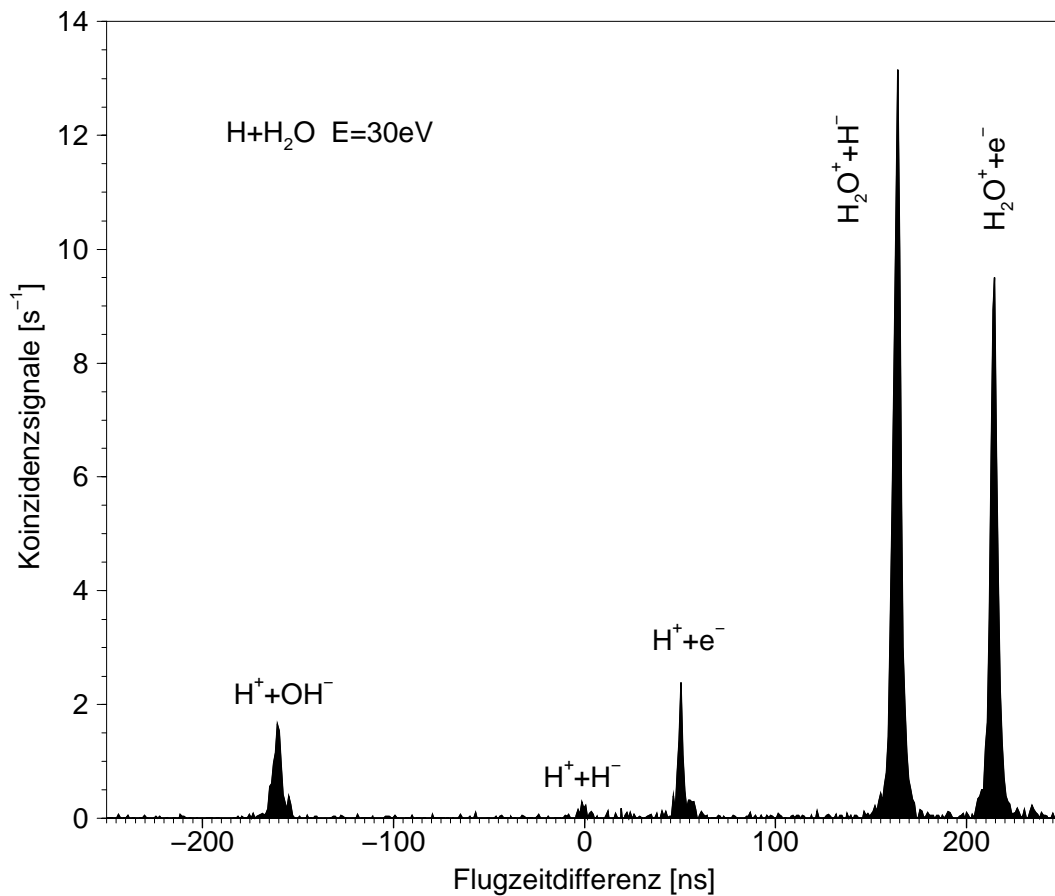
cher, aber in dem von uns untersuchten Energiespektrum nicht messbarer Ionisationsprozess ist beispielsweise



Wegen der geringen Schwellenenergie des Prozesses und der Stabilität der Produkte ist es sogar überraschend, daß er nicht beobachtet wird. Die berechnete Flugzeitdifferenz beträgt  $\Delta T = -139.8ns$ , eine Überlappung mit anderen peaks im Spektrum kann also ebenfalls ausgeschlossen werden. Der Querschnitt eines von uns nicht beobachtbaren Prozesses ist mit Sicherheit kleiner als  $10^{-21}cm^2$ .

Die Protonenaffinität von  $H_2O$  beträgt  $E_{PA}(H_2O) = 7.2eV$  [37] und liegt damit deutlich über den Werten für die Edelgase:  $E_{PA}(Ar) = 3.8eV$ ,  $E_{PA}(Kr) = 4.4eV$ ,  $E_{PA}(Xe) = 5.2eV$ . Damit ist die Schwellenenergie für die assoziative Ionisation entsprechend niedrig und liegt mit  $6.4eV$  unterhalb des uns zugänglichen Messbereichs. Abbildung 5.3 zeigt ein gemessenes Flugzeitdifferenzspektrum bei einer  $H$ -Strahlenergie von  $30eV$ . Bei Energien von  $30eV$  bis  $100eV$  treten alle beobachteten Prozesskanäle, mit Ausnahme der assoziativen Ionisation, gleichzeitig auf.

Abbildung 5.4 zeigt Ausschnitte von Spektren bei Energien zwischen  $11.4eV$  und  $15.2eV$  und dokumentiert den Bereich der Schwellenenergien für die Targetionisation  $H_2O^+ + e^-$  und der Ionenpaarbildung  $H_2O^+ + H^-$ . Gleichzeitig taucht mit dem Abklingen dieser

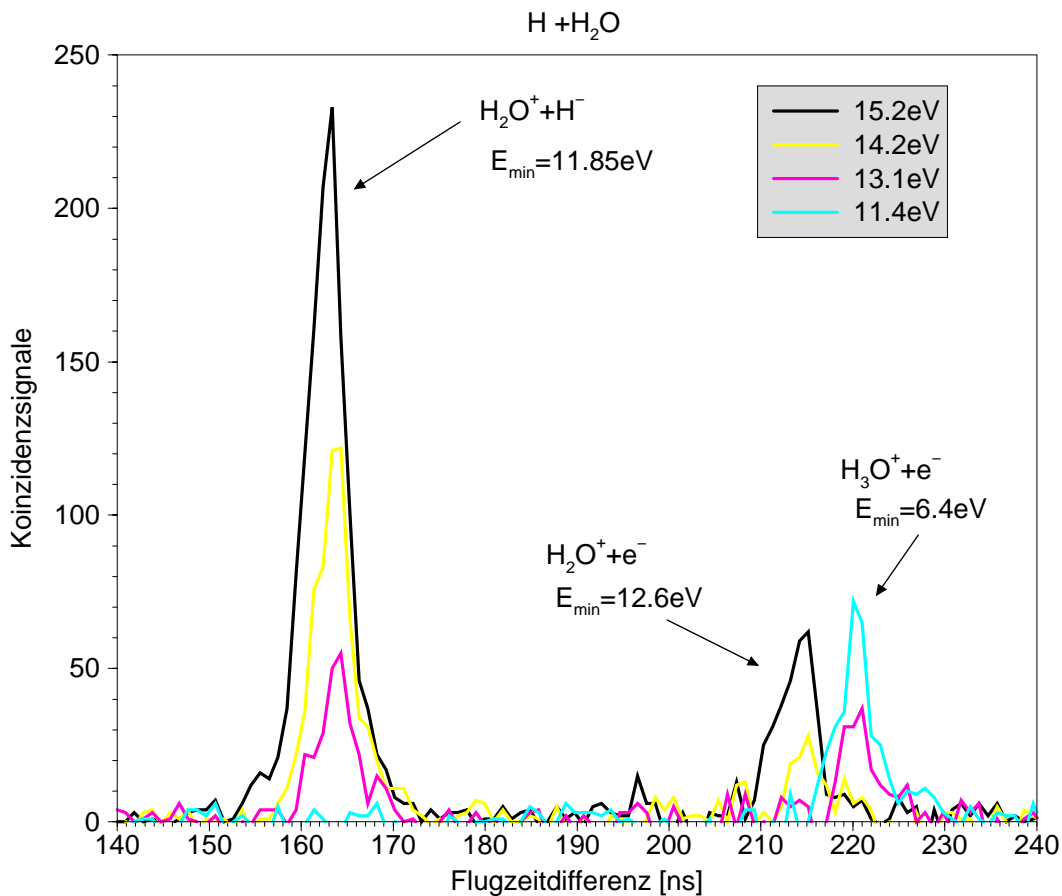


**Abbildung 5.3:** Flugzeitdifferenzspektrum für das Stoßsystem  $H + H_2O$  bei  $E_H = 30\text{eV}$ . Der für kleinere Energien nicht mehr zu beobachtende Prozess  $H + H_2O \rightarrow H^+ + H^-$  kann hier gerade noch identifiziert werden. Bei Stoßenergien von  $30\text{eV}$  bis  $100\text{eV}$  werden stets dieselben Prozesskanäle beobachtet, die relativen Intensitäten variieren jedoch.

beiden Prozesse ein weiterer peak in den Spektren auf, der eindeutig der assoziativen Ionisation also dem Produktpaar  $H_3O^+ + e^-$  zugeordnet werden kann.

Die gemessenen Querschnitte für Ionisationsprozesse im System  $H + H_2O$  sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt. Abbildung 5.5 zeigt die Querschnitte für Ionenpaarzeugung, Abbildung 5.6 diejenigen, bei denen freie Elektronen erzeugt werden. Die Skalierung der Querschnitte in absoluten Einheiten erfolgte in diesem Fall mit Hilfe der in 3.2 ausführlich erläuterten Methode über bekannte Photoionisationsquerschnitte von  $H_2O$  und  $N_2$ .

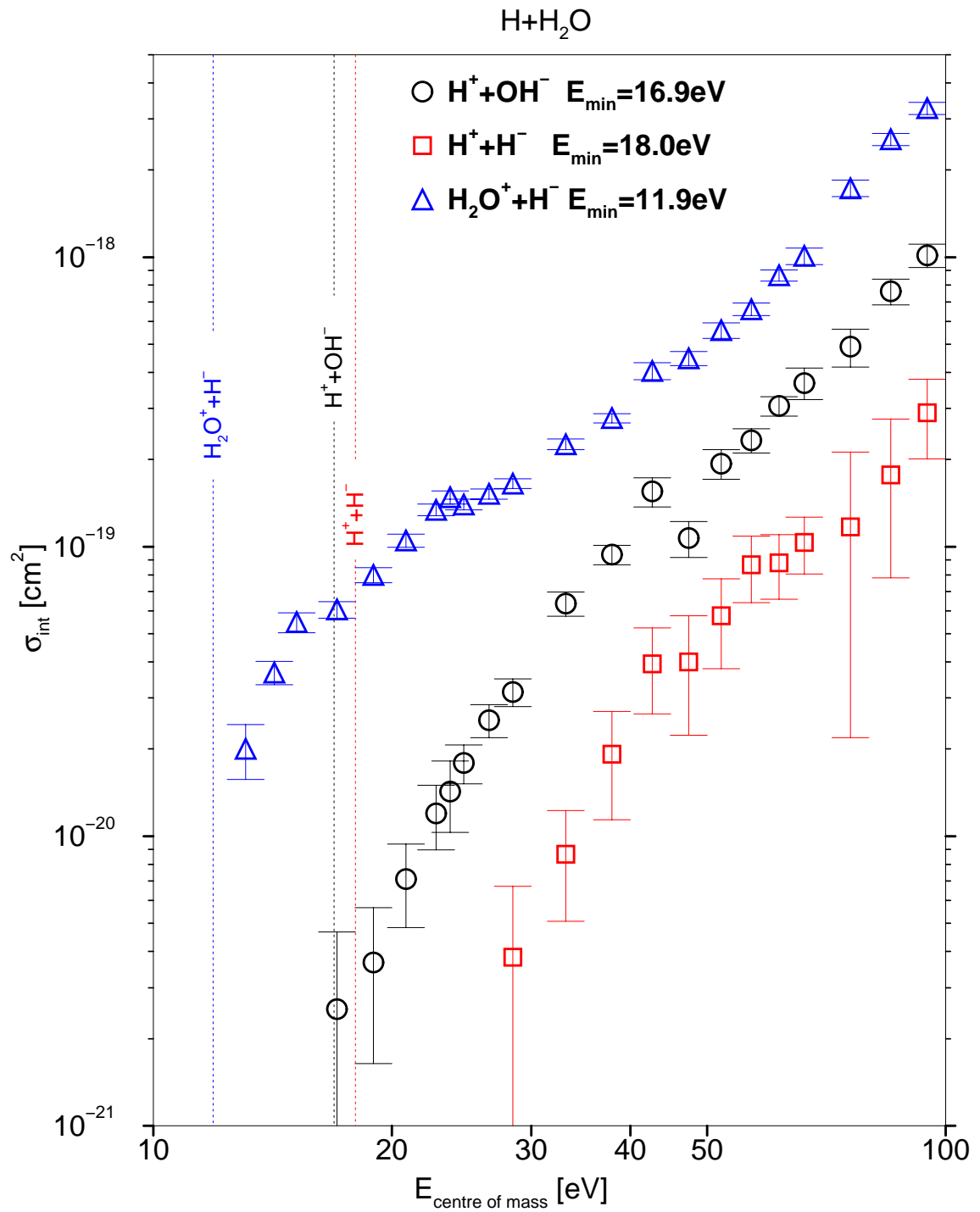
Im Querschnitt für den Prozess  $H + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H^-$  lässt sich eine ‐leichte‐ oszillatorische Struktur erkennen, die aber wesentlich schwächer ausgeprägt ist, als dies für die Ionenpaarkanäle in den Systemen  $H + Ar$ ,  $H + Kr$  und  $H + Xe$  der Fall ist. Das assoziative Ionisationsproduktpaar  $H_3O^+ + e^-$  wird bei Stoßenergien zwischen  $9.9\text{eV}$  und  $13.1\text{eV}$  beobachtet. Der Querschnitt erreicht bei  $\approx 12\text{eV}$  einen Maximalwert von  $\approx 3 \cdot 10^{-20}\text{cm}^2$ . Damit liegt er —wie der entsprechende Querschnitt im System  $H + N_2$



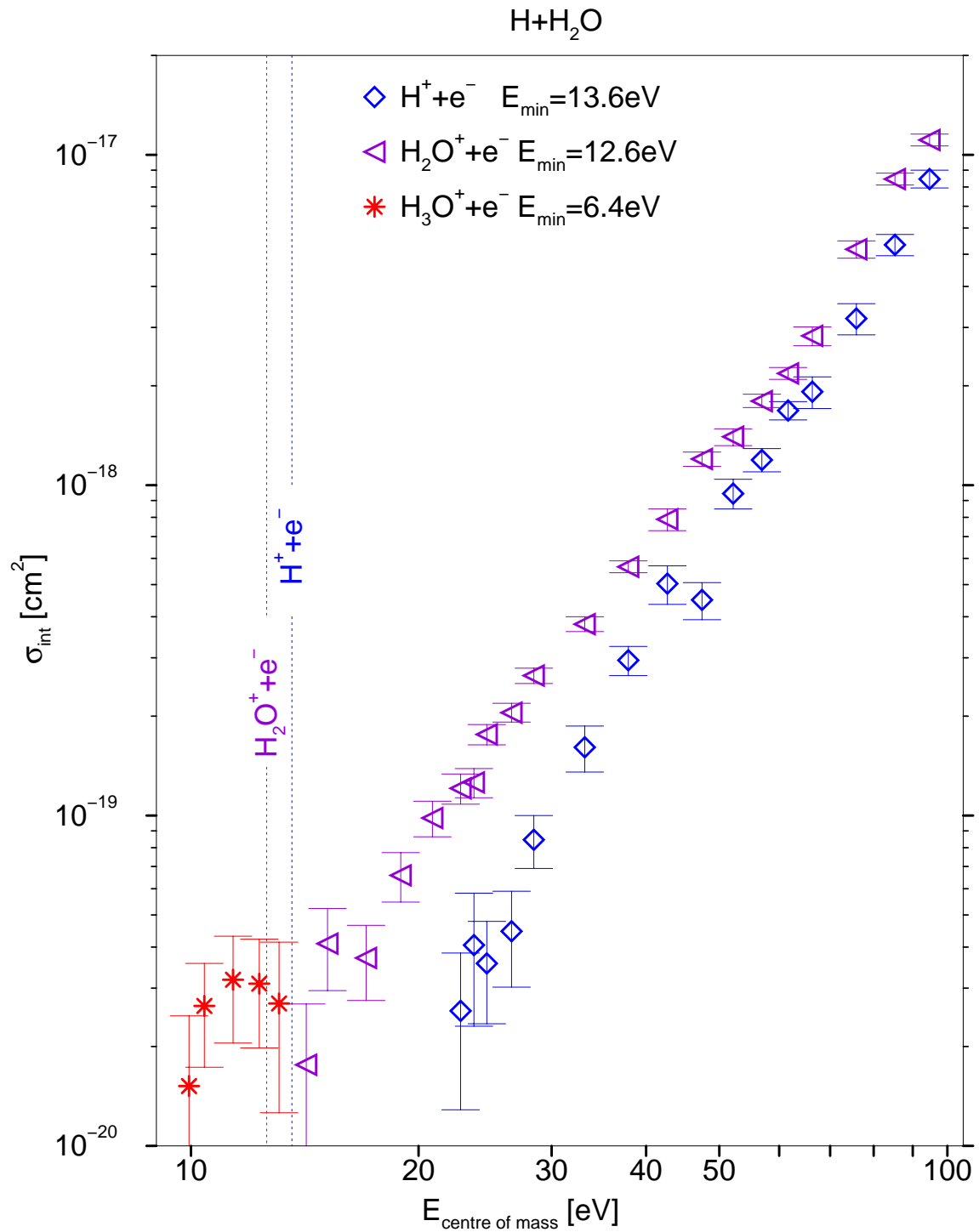
**Abbildung 5.4:** Flugzeitdifferenzspektrum für Stoßenergien von 11.4 eV bis 15.2 eV. Bei 15.2 eV und 14.2 eV können im Spektrum zwei peaks beobachtet werden, die den Produktpaaren  $H_2O^+ + H^-$  und  $H_2O^+ + e^-$  zugeordnet werden können. Bei 13.1 eV ist die Targetionisation nicht mehr beobachtbar, jedoch taucht nun ein weiterer peak bei einer um etwa 8 ns größeren Flugzeitdifferenz auf. Das zugehörige Ladungspaar ist  $H_3O^+ + e^-$ . Bei einer Stoßenergie von 11.4 eV ist dies der einzige auftretende Prozesskanal.

— etwa eine Größenordnung unter den Querschnitten für assoziative Ionisation in den Wasserstoff-Edelgas-Systemen.

Die meisten auch in anderen Stoßsystemen auftretenden Ionisationsprozesse werden erst bei Energien beobachtet, die deutlich über der theoretischen Schwellenenergie liegen. Das Produktpaar  $H^+ + OH^-$  stellt hier eine gewisse Ausnahme dar, es wird schon bei Stoßenergien von 17.1 eV beobachtet, die theoretische Schwelle liegt mit 16.9 eV nur knapp darunter.

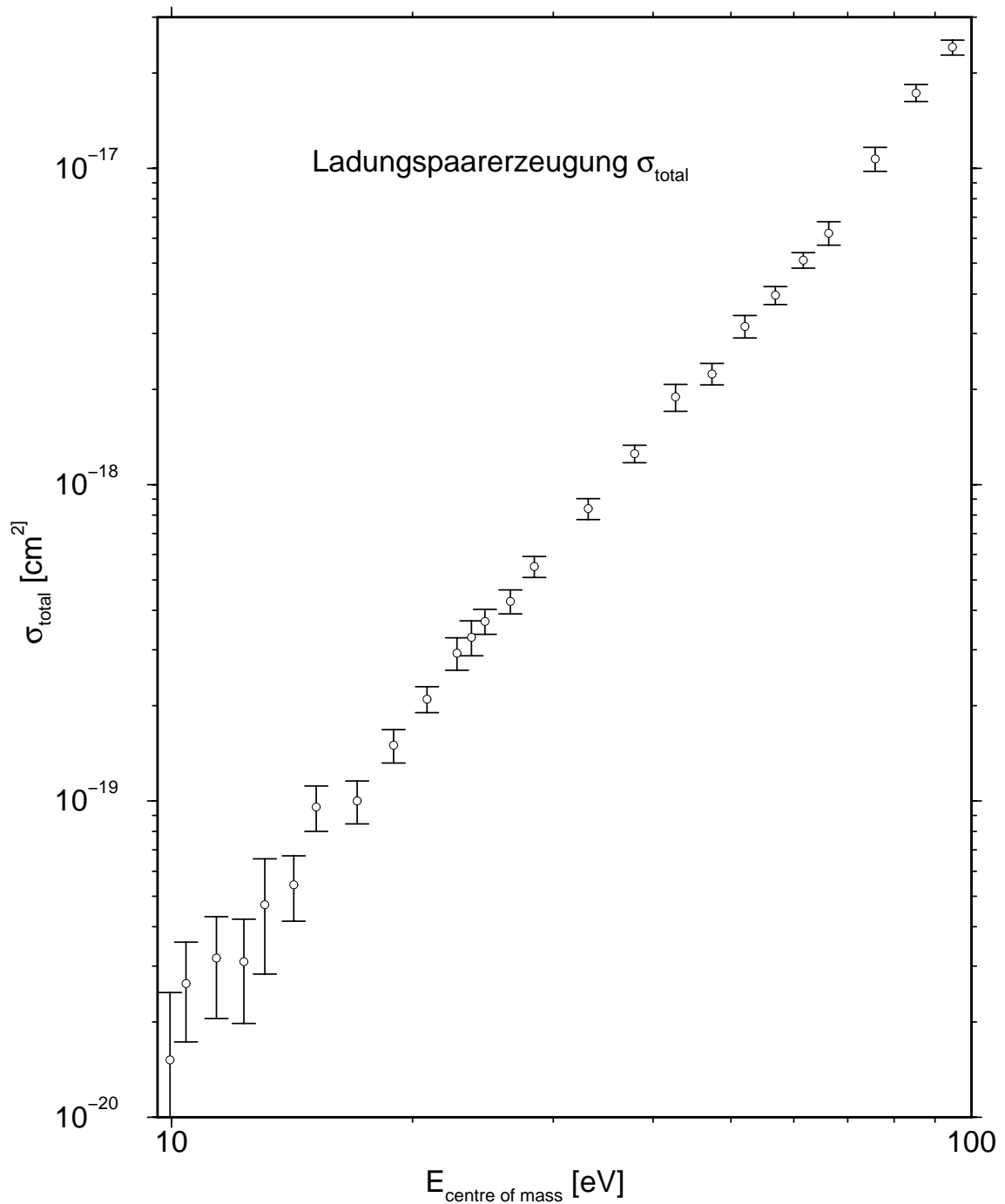


**Abbildung 5.5:** Querschnitte für Prozesse mit Ionenpaaren als Stoßprodukte im System  $H + H_2O$ . Die vertikalen Linien markieren die theoretischen Schwellenenergien der einzelnen Prozesse. Die Absolutskalierung wurde mit der in Kapitel 3.2 erläuterten Methode erreicht.



**Abbildung 5.6:** Querschnitte für Ionisationsprozesse im System  $H + H_2O$  mit Erzeugung freier Elektronen. Eine Fehlerdiskussion erfolgt in Kapitel 6

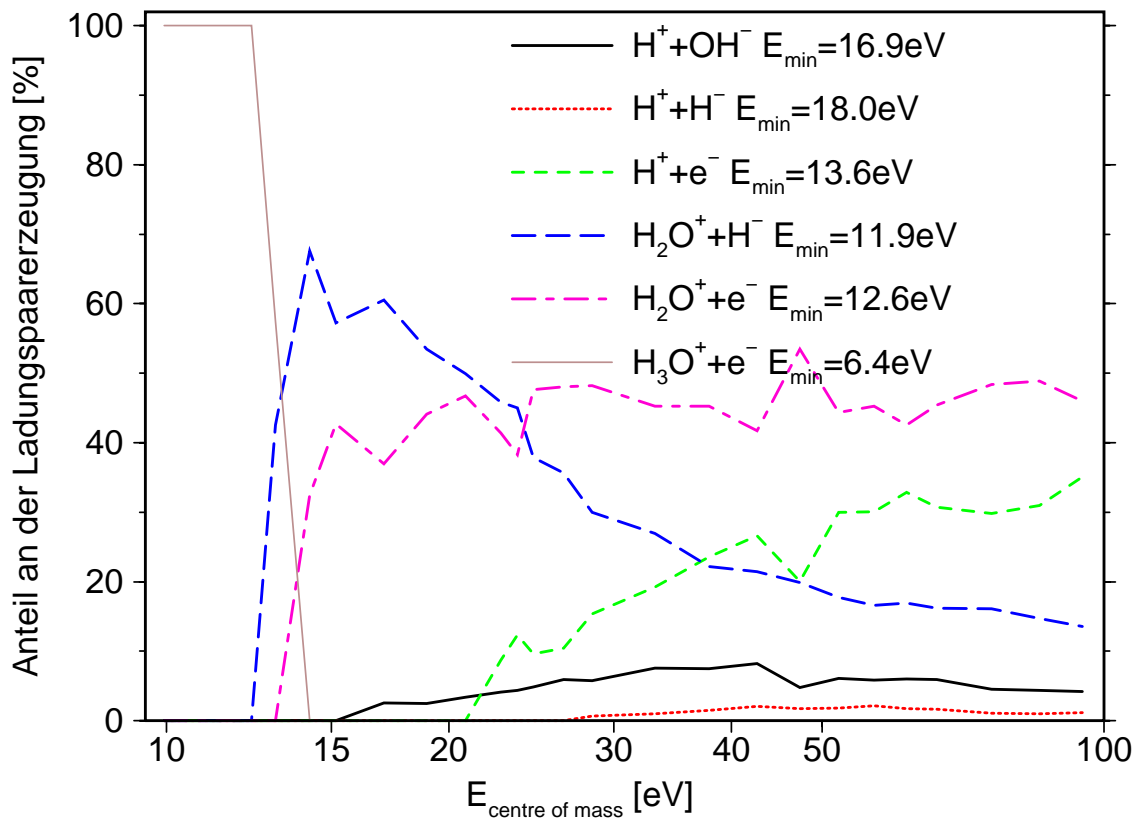




**Abbildung 5.7:** Gesamtladungsproduktion im Stoßsystem  $H + H_2O$ .

In Abb. 5.7 ist der Gesamtquerschnitt aller zur Ladungspaarproduktion beitragenden Kanäle in Abhängigkeit von der Stoßenergie aufgetragen. In der doppelt-logarithmischen Skalierung liegen die Messwerte nährungsweise auf einer Geraden. Es kann ein einfacher funktionaler Zusammenhang angegeben werden:

$$\sigma_{\text{gesamt}} = 5.4 \cdot 10^{-20} \cdot (E - 13.6\text{eV})^{3.07}$$



**Abbildung 5.8:** Anteil der einzelnen Prozesskanäle an der Gesamtladungsproduktion im System  $H + H_2O$

Die Formulierung dieses mathematischen Zusammenhangs drängt sich aufgrund der Messwerte geradezu auf, eine physikalisch haltbare Grundlage dafür ist uns aber nicht bekannt.

Der Anteil der einzelnen Ionisationsprozesse an der Gesamtladungsproduktion ist Abbildung 5.8 dargestellt. Eine gegenseitige Beeinflussung der Querschnittsverläufe kann hieraus allerdings nicht abgeleitet werden, da in dem untersuchten Energiebereich neben den Ionisationen auch Prozesse mit neutralen Stoßprodukten (Anregung und Dissoziation) stattfinden. Erst aus dem Gesamtbild aller Prozesse lassen sich Abhängigkeiten und Konkurrenzen einzelner Prozesse ablesen.

# Kapitel 6

## Fehlerquellen

### 6.1 Unsicherheiten der gemessenen Querschnitte

Die auftretenden Unsicherheiten in den gemessenen Ionisationsquerschnitten (Abbildungen können in drei Gruppen eingeteilt werden, da sie sich unterschiedlich auf die Ergebnisse auswirken.

#### 6.1.1 Zählstatistik

Der aus der Statistik der gezählten Ereignisse resultierende Fehler ist in den dargestellten gemessenen Stoßionisationsquerschnitten als Fehlerbalken notiert. Sie beziehen sich ausschließlich auf die Unsicherheit der Messwerte innerhalb des Querschnitts eines Prozesskanals, also letztlich auf den Kurvenverlauf. Ist die Zahl  $N$  registrierter Ereignisse ausreichend hoch, so lässt sich die absolute Unsicherheit mit  $\pm\sqrt{N}$  angeben. Wie in Kapitel 2.5 ausführlich erläutert, erfordert die Bestimmung der relativen Querschnitte für eine Stoßenergie die Aufnahme von vier Flugzeitspektren, um alle Untergrundsignale zu eliminieren. Die Zählstatistik jedes einzelnen Spektrums geht in die Fehlerrechnung ein. Um den statistischen Fehler klein zu halten, sind zur Messung kleiner Prozessquerschnitte lange Messzeiten notwendig. Andererseits ist es sinnvoll, möglichst viele Messungen bei verschiedenen Stoßenergien aber sonst identischen Betriebsbedingungen durchzuführen, um eine einfache und fehlerfreie Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten. Typische Messzeiten für die Aufnahme eines Spektrums im System  $H + H_2O$  mit  $100\text{eV}$  Stoßenergie liegen bei 1 bis 3 Minuten. Die gemessenen Querschnitte erreichen etwa  $10^{-17}\text{cm}^2$ . Bei kleineren Stoßenergien werden Querschnitte in der Größenordnung von  $10^{-20}\text{cm}^2$  ermittelt. Es wären hier also erheblich längere Messzeiten erforderlich, um die gleiche statistische Genauigkeit zu erzielen.

Wegen der endlichen Energiebreite des  $H^-$ -Strahls von ca.  $0.1\text{eV}$  ist auch die relative Lage der einzelnen Messpunkte in der Kurve eines partiellen Querschnitts mit einem Fehler dieser Größe behaftet. Beim Vergleich der Kurven zweier partieller Querschnitte kommt keine weitere Unsicherheit in der Energie hinzu, da die Messdaten verschiedener Kanäle bei der verwendeten Messmethode gleichzeitig aufgenommen werden. Dagegen ist die absolute Lage der gemeinsamen Energieskala mit einem weiteren Fehler zu berücksichtigen. Zwar können die an den ionenoptischen Komponenten anliegenden Spannungen mit einer Genauigkeit von  $< 0.1\text{V}$  gemessen werden, doch das Vorhandensein von Kontaktpotentialen, die bis zu  $1\text{V}$  betragen können, ist nicht auszuschließen. Entscheidend ist letztlich nur die Potentialdifferenz zwischen dem Entstehungsort der  $H^-$ -Ionen in der Quelle und dem Neutralisierungsgebiet. Da in den gemessenen Querschnitten Strukturen mit Breiten unter  $1\text{eV}$  weder gemessen, noch vermutet wurden, ist auf genauere Verfahren zur Eichung der Energieskala verzichtet worden.

### 6.1.2 Nachweiswahrscheinlichkeit

Die Fehler in den ermittelten partikelabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeiten sind in den dargestellten Querschnitten nicht berücksichtigt. Sie bewirken lediglich eine leichte Unsicherheit in Bezug auf die relative Lage der Querschnittsverläufe unterschiedlicher Prozesskanäle. Für die gemessenen Nachweiswahrscheinlichkeiten liegt der relative Fehler zwischen 3% und 5%, die ermittelten Werte sind für alle Stoßprodukte in Kapitel 3.1 zusammengefasst.

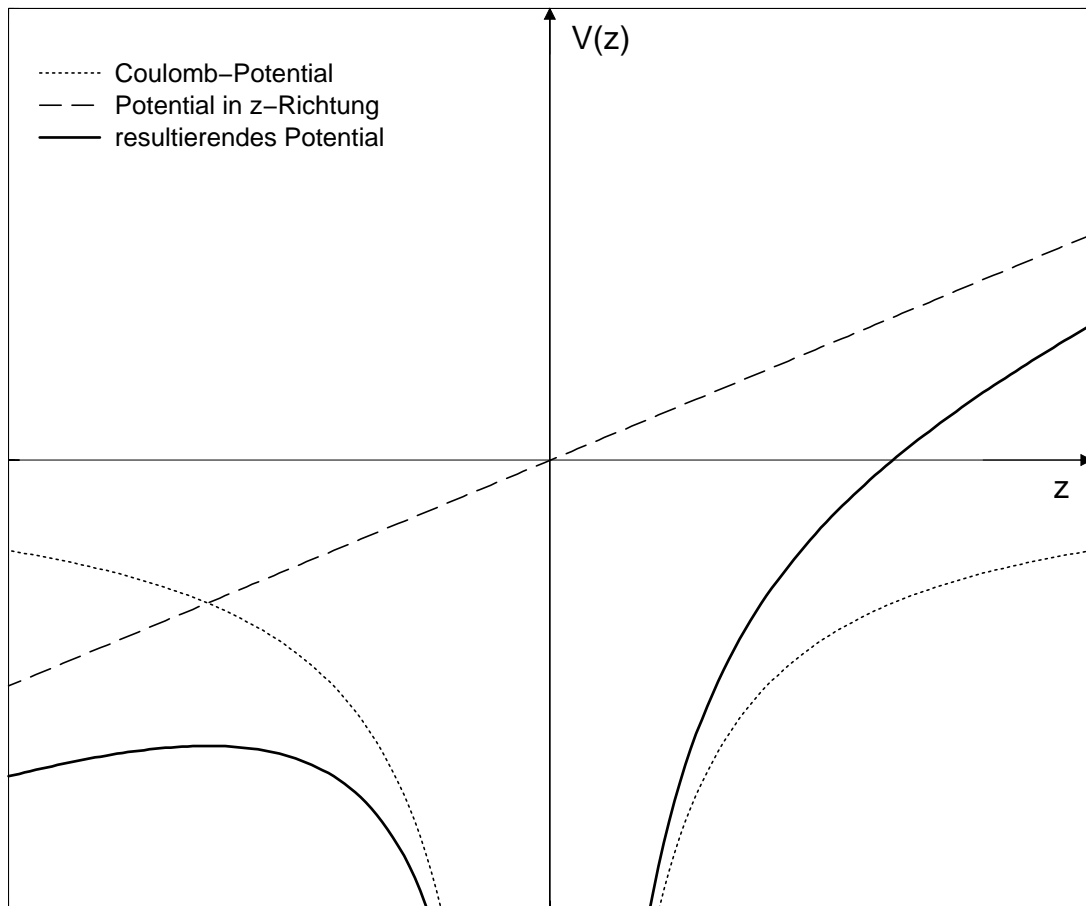
### 6.1.3 Die Absolutskalierung

Eine weitere erhebliche Unsicherheit ist mit der Absolutskalierung der Querschnitte verbunden. Diese Unsicherheit wirkt sich aber auf alle Messwerte in den dargestellten Querschnitten eines Stoßsystems in gleicher Weise aus und ist deshalb auch nicht explizit in den Diagrammen vermerkt. Die Anpassung unserer Messdaten an die ebenfalls mit Unsicherheiten behafteten Absolutwerte lässt lediglich eine Abschätzung der Genauigkeit der Absolutskalierung zu, die generell mit  $\pm 50\%$  angegeben werden kann (siehe Kapitel 3.2).

## 6.2 Feldionisation

Der Nachweis geladener Stoßprodukte geschieht, wie in Kapitel 2.2 beschrieben in einem Flugzeit-Massenspektrometer. Das Stoßvolumen ist in einem elektrischen Feld lokalisiert, das geladene Partikel getrennt nach dem Vorzeichen der Ladung auf die Detektoren

beschleunigt. Dabei stellt sich die Frage, ob das als Komponente des Spektrometers notwendige Feld den Ionisationsprozess beeinflusst. Wir beschreiben die Situation durch ein einzelnes Elektron im Coulombpotential eines Atom- oder Molekülionenrumpfes und einem zusätzlichen in  $z$ -Richtung wirkenden homogenen elektrischen Feld  $\vec{F} = F \cdot \vec{e}_z$ . In Abb.6.1 ist das Problem skizziert.



**Abbildung 6.1:** Einfluss des elektrischen Feldes im Massenspektrometer auf Ionisationsprozesse. Ein einzelnes hochangeregtes Elektron ist neben dem Coulombfeld des Ionenrumpfes zusätzlich dem homogenen Feld in  $z$ -Richtung ausgesetzt. Das resultierende Potential besitzt deshalb auf der  $z$ -Achse einen Sattelpunkt  $V_{SP} < 0$ , die Ionisierungsenergie wird abgesenkt.

Entlang der  $z$ -Achse, d.h. für  $\vec{r} = (0, 0, z)$  ergibt sich für das resultierende Potential:

$$V(0, 0, z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{|z|} + F \cdot c \cdot z$$

Es besitzt einen Sattelpunkt bei

$$z_{SP} = -\sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0 \cdot F}}$$

mit dem Wert

$$V_{SP} = -e \cdot \sqrt{\frac{e \cdot F}{\pi \cdot \epsilon_0}}$$

In unserem Fall beträgt  $F = 2.7kV/cm$ , daraus ergibt sich

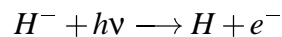
$$V_{SP} = -40meV$$

Eine Absenkung des Ionisationspotentials um diesen Betrag ist die Folge. Ein wesentlicher Einfluss auf die untersuchten Stoßionisationsprozesse ist daher im Vergleich mit der experimentell erzielten Energieauflösung von einigen  $100meV$  zu vernachlässigen.

### 6.3 Diskussion weiterer Fehlerquellen

Eine Abschätzung möglicher Einflüsse auf das Messverfahren, die eine Verfälschung der Ergebnisse zur Folge hätten, finden sich in den Arbeiten von Ruscheinski [2], Steen [6] und Aberle [1]. Einige Komponenten der in dieser Arbeit benutzten Apparatur sind unverändert übernommen worden. Dennoch wurde eine erneute Untersuchung möglicher Fehlerquellen vorgenommen.

- Die Messung des Elektronenstroms aus dem Detachmentprozess (siehe Kapitel 2.1



ermöglicht den direkten Rückschluss auf die  $H$ -Strahlintensität, wenn gewährleistet ist, daß alle Elektronen erfasst werden. Ein elektrisches Feld ( $3V/cm$ ) beschleunigt die Elektronen auf eine Kondensatorplatte, ein gleichgerichtetes Magnetfeld ( $1.5mT$ ) zwingt die Elektronen auf Spiralbahnen. Der Kreisradius ergibt sich aus

$$r = \frac{v_0 \cdot m_e}{e \cdot B}$$

$v_0$  ist die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons direkt nach dem Detachmentprozess. Die Anfangsenergie  $E_0 \leq 0.5$  ergibt aus der Differenz der Bindungsenergie ( $0.75eV$ ) und der Photonenenergie  $h\nu = 1.17eV$  sowie der Anfangsenergie aus der  $H^-$ -Strahlenergie ( $< 0.05eV$ ). Man erhält mit diesen Größen  $r = 1.6mm$ . Die Plattenfläche des Kondensators beträgt  $1cm \cdot 1cm$ , eine Erfassung aller Elektronen sollte demnach gewährleistet sein. Experimentell ist durch Messungen des Elektronenstroms in Abhängigkeit der Felder gezeigt worden, daß mit den oben angegebenen Feldstärken der Elektronenstrom geättigt ist und alle erzeugten Elektronen erfasst werden.

- Totzeiteffekte der Nachweiselektronik konnten bei unseren Zählraten ausgeschlossen werden. Die typischen Zählraten der einzelnen Detektoren bei Energien von  $30eV$  liegen bei etwa  $5 \cdot 10^3 s^{-1}$ . Bei Messungen der Nachweisrate positiver und negativer Partikel in Abhängigkeit vom Targetgasdruck ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

- Räumliche Schwankungen des  $H$ -Strahls sind von Ruscheinski [2] als Fehlerquelle für seine Messungen ausgeschlossen worden. Die kleinste  $H$ -Energie mit der Ruscheinski gemessen hat, liegt bei etwa  $15eV$ . Das ist ausreichend klein, um im Stoßsystem  $H + H_2$  die auf den Schwerpunkt bezogene Energie auf  $10eV$  zu reduzieren. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit schweren Edelgasen sind  $H$ -Energie und Schwerpunktenergie praktisch identisch. Bei den Messungen der Querschnitte für assoziative Ionisation bei  $H$ -Energien um  $10eV$  ist die räumliche Kontrolle des Strahls sehr viel problematischer (siehe Kapitel 2.1). Außerdem nimmt die Aufweitung des Strahls durch Raumladungseffekte bei kleinen Energien zu. In unserem Fall musste erneut geprüft werden, ob auch bei kleinen  $H$ -Strahlenergien tatsächlich alle durch Photodetachment generierten  $H$ -Atome das Kreuzungsgebiet mit dem Targetgasstrahl erreichen. Dazu wurden im Stoßsystem  $H + Ar$  bei einer konstanten Strahlenergie von  $12eV$  insgesamt 5 Spektren aufgenommen, wobei die Strahlachse zunächst durch die Mitte und anschließend sowohl horizontal als auch vertikal an den Rand der Justierblenden (Abbildung 2.2) verschoben wurde. Im Rahmen der statistischen Schwankungen konnte keine Abhängigkeit der Zählraten von der Strahlage festgestellt werden.





# Kapitel 7

## Diskussion, Theoretische Modelle

### 7.1 Modelle zum qualitativen Verständnis der Querschnittverläufe

In der Literatur sind eine Reihe von Modellen angegeben, die die Energieabhängigkeit der Querschnitte von Stoßprozessen qualitativ beschreiben [40, 41, 42, 43]. Letzlich gehen alle diese Modelle auf die erstmals von C. Zener [44] berechnete Übergangswahrscheinlichkeit zwischen adiabatischen Potentialkurven. Die diesem Modell zugrunde liegende Situation ist in Abbildung 7.1 skizziert.

Beim Durchlaufen des Kreuzungsbereichs springt das System mit der Wahrscheinlichkeit  $p_d$  von einer Potentialkurve auf die andere, mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - p_d$  verlässt es die Kurve nicht.  $p_d$  ist gegeben durch

$$p_d = \exp\left(\frac{-2\pi V_{12}^2}{\hbar m_V v_c}\right) \quad (7.1)$$

mit

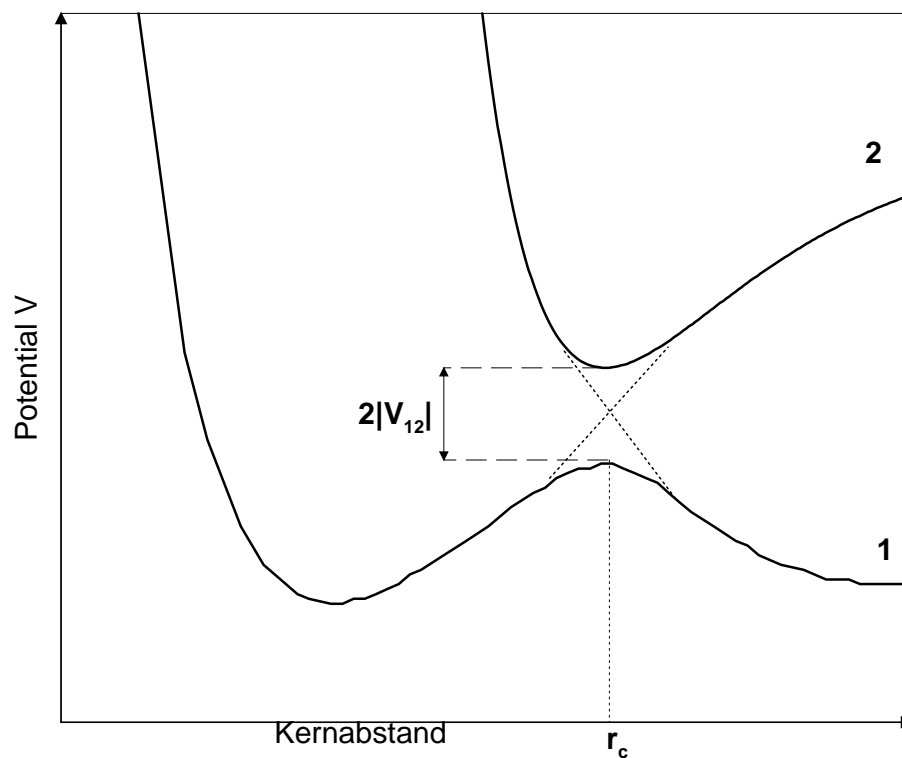
$H_{12}$  : die Hälfte der Differenz der adiabatischen Potentiale bei  $r = r_c$ , das heißt am Ort der vermiedenen Kreuzung

$m_H$  =  $|\partial_r V_{11} - \partial_r V_{22}|_{r=r_c}$ , die Differenz der Steigungen der sich kreuzenden diabatischen Potentialkurven bei  $r = r_c$

$v_c$  : Die Relativgeschwindigkeit beim Durchlaufen der Kreuzung, also wiederum bei  $r = r_c$

Die Situation

$$v_c \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad p_d \rightarrow 0$$



**Abbildung 7.1:** Vermiedene Kreuzung zwischen Potentialkurven gleicher Symmetrie.

beschreibt den adiabatischen Grenzfall, das heißt das System durchläuft den Kreuzungsbereich ohne die ursprüngliche Potentialkurve zu verlassen. Im diabatischen Grenzfall

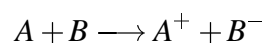
$$v_c \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad p_d \rightarrow 1$$

“springt” das System am Kreuzungspunkt von einer Kurve auf die andere.

Um in einem Stoßprozess einen Übergang zu beobachten, muss beim Ein- und Auslaufen genau einmal ein Übergang stattfinden und das andere Mal nicht, die Reihenfolge spielt dabei keine Rolle. Die Übergangswahrscheinlichkeit beträgt dann

$$p_{1 \rightarrow 2}(v_c) = 2 \cdot p_d \cdot (1 - p_d) \quad (7.2)$$

Viele Übergangsphänomene können durch vermiedene Kreuzungen von Potentialkurven beschrieben werden. In manchen Fällen reicht die in Abbildung 7.1 skizzierte Situation aus, um den Querschnitt für die Ionenpaarbildung



qualitativ zu beschreiben. Unter der Annahme einer Potentialkurvenkreuzung des Systems  $A + B$  mit dem Ionenpaarsystem  $A^+ + B^-$  kann der integrale Querschnitt direkt

angegeben werden, indem über alle Geschwindigkeiten  $v_c$ , bzw. über die damit korrespondierenden Stoßparameter  $b$  integriert wird. Letzlich erhält man:

$$\sigma_{A^{++}B^{-}}(v_c) = 4\pi r_c^2 \int_1^{\infty} \frac{p_d^y - (2pd)^y}{y^3} dy \quad (7.3)$$

Meist ist der Sachverhalt jedoch komplizierter, aber schon ein 2-Zustandssystem mit 2 vermiedenen Kreuzungen liefert ein Modell, mit dem die in den integralen Querschnitten für Ionenpaarbildung in Wasserstoff-Edelgas-Systemen auftretenden Oszillationen plausibel werden [38].

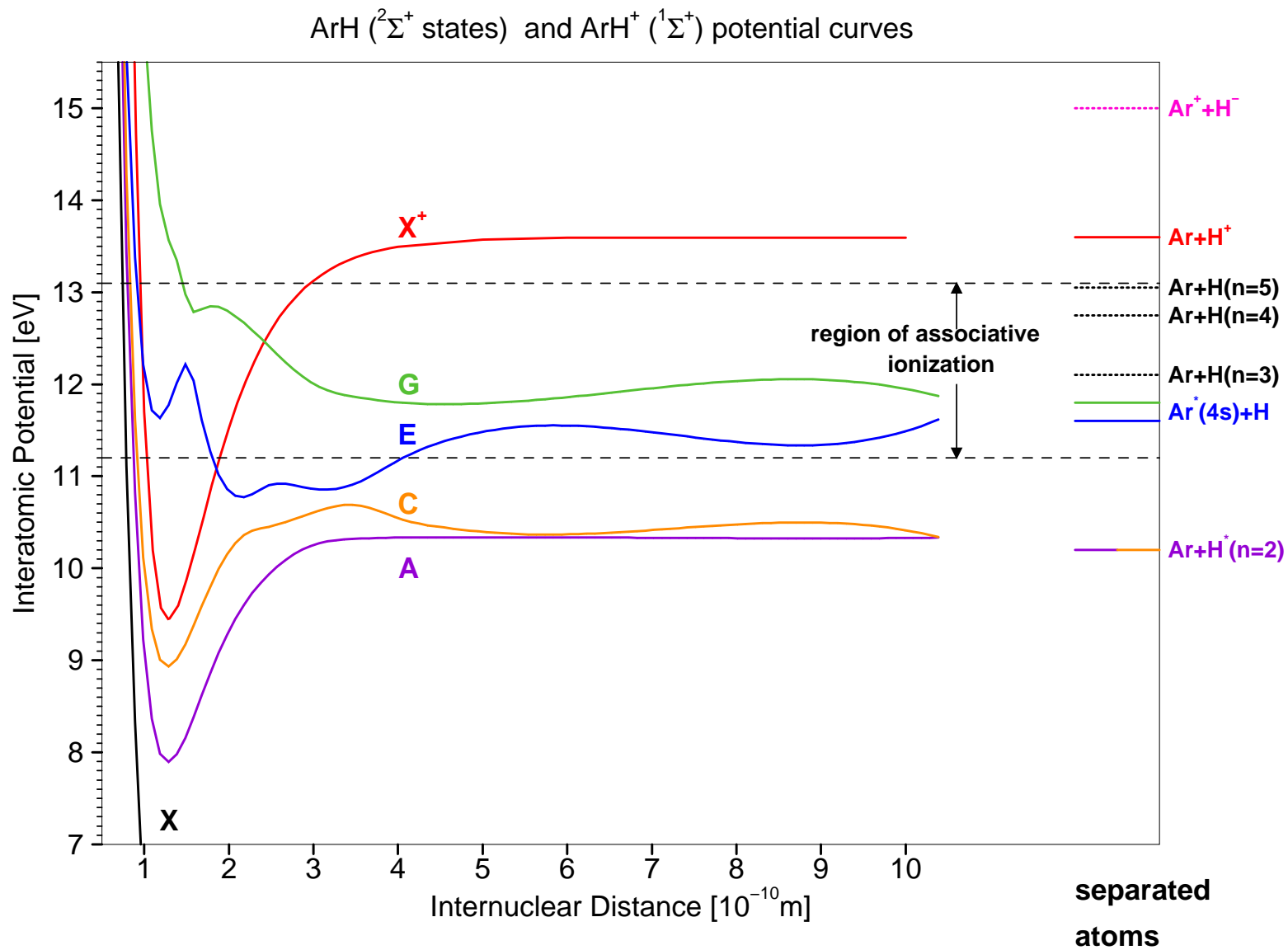
## 7.2 Assoziative Ionisation

In allen Stoßsystemen in denen assoziative Ionisation beobachtet wird, zeigen die zugehörigen Querschnitte eine gemeinsame charakteristische Abhängigkeit von der Stoßenergie. Assoziative Ionisation wird stets in einem schmalen, wenige eV breiten Energiebereich beobachtet. Der Abfall des Querschnitts mit wachsender Stoßenergie kann in keinem System durch einen konkurrierenden Ionisationskanal erklärt werden. Es scheint zunächst durchaus verständlich, daß bei wachsender Stoßenergie ein Prozess mit einem stabilen  $MH^+$ -Ion als Produkt nicht mehr möglich ist, denn die kinetische Energie der Schwerteilchen führt unweigerlich zur Dissoziation in das Produktpaar  $H^+ + M$  oder  $H + M^+$ . Wäre dies der Grund für den Abfall des Querschnitts für assoziative Ionisation mit wachsender Energie, so müßte damit ein Anwachsen eines anderen Ionisationsprozesses einhergehen, im Allgemeinen wäre das der Kanal  $H^+ + e^-$ . Dies ist nicht der Fall, der Kanal  $H^+ + e^-$  wird in allen Systemen erst bei vergleichsweise hohen Energien beobachtet.

Gerade dies ist das bemerkenswerte: An den Energiebereich, in dem assoziative Ionisation beobachtet wird, schließt sich ein Energieintervall an, in dem überhaupt keine geladenen Stoßprodukte beobachtet werden. Dies lässt nur den Schluss zu, daß in diesem Intervall ausschließlich Prozesse stattfinden, die mit dem assoziativen Ionisationskanal konkurrieren, aber zu angeregten neutralen Stoßprodukten führen.

Der diesem Phänomen zugrunde liegende Mechanismus soll am Beispiel des Stoßsystems  $H + Ar$  genauer beleuchtet werden. Für Edelgashydride stehen eine Reihe numerischer Potentiale zur Verfügung [45, 46, 47, 48]. Wir ziehen für die folgenden Erklärungen die numerischen Potentialkurven von Vance und Gallup [49] für die angeregten  $ArH$ -Zustände, sowie das Ionenpotential für  $ArH^+$  von Toennies [50] heran, die in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Wichtig für unsere qualitativen Überlegungen ist in erster Linie die Struktur der Potentialkurven.

Abbildung 7.2: Potentialkurven für  $ArH$  [49] und  $ArH^+$  [50]



Die Frage lautet: Welchen Weg kann das Stoßsystem durch den “Potentialkurvendschun- gel” nehmen, damit als Stoßprodukte ein stabiles  $ArH^+$ -Ion und ein Elektron erzeugt werden?

Bei der Beantwortung gehen wir zunächst von einer konkreten Stoßenergie von  $11.5eV$  aus.

1. Zunächst befindet sich das System bei abnehmendem Kernabstand auf der repulsi- ven Grundzustandskurve  $X$ .
2. Bei kleinem Kernabstand vollführt das System einen Übergang auf die Kurve  $C$ <sup>1</sup>.
3. Der klassische Umkehrpunkt wird erreicht, das System läuft auf Kurve  $C$  bei wach- sendem Kernabstand in den Bereich der vermiedenen Kreuzung zwischen  $C$  und  $E$  bei  $3.5\text{Å}$ .
4. Nun findet ein nicht-adiabatischer Übergang auf die Kurve  $E$  statt.
5. Der Kernabstand wächst zunächst weiter. Weil die Energie des Systems jedoch unterhalb des Potentialmaximums von  $E$  liegt wird ein Umkehrpunkt erreicht und der Kernabstand verringert sich erneut.
6. Wieder erreicht das System die Kurvenkreuzung zwischen  $E$  und  $C$ , verbleibt aber auf Kurve  $E$
7. Bei weiterer Annäherung erreicht das System schließlich bei einem Abstand von  $<2\text{Å}$  einen Bereich oberhalb der Ionenkurve  $X^+$ . Das System autoionisiert und ein gebundenes  $ArH^+$ -Ion und ein Elektron sind die Stoßprodukte.

Bei einer Stoßenergie oberhalb des Maximums der Potentialkurve  $E$  ( $\approx 11.7eV$ ) müs- ste das System in die Produkte  $Ar^* + H$  dissoziieren und die assoziative Ionisation wä- re nicht mehr möglich. Das entspricht jedoch nicht dem beobachteten Querschnitt, der bis  $\approx 13.1eV$  gemessen werden kann. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen wer- den, daß das verwendete Potentialkurvenbild keineswegs vollständig ist: Die Kurve  $E$  — die mit den Atomzuständen  $Ar^*(4s)$  und  $H(1s)$  korreliert ist — kreuzt nämlich nicht nur die Kurve  $C$ , sondern auch alle anderen Potentialkurven, die mit den Atomzuständen  $Ar(3p^6) + H(n = 3, 4, 5, \dots)$  korreliert sind und “verkoppelt” sie untereinander. Das be- deutet aber, daß bei höheren Stoßenergien nicht zwangsläufig eine Dissoziation in neutrale Produkte erfolgen muss. Übergänge in energetisch höhere Zustände, deren asymptotische Potentiale über der Stoßenergie liegen sind denkbar und der unter Punkt 7 beschriebe- ne Autoionisationsprozess bleibt weiterhin möglich. Allerdings nimmt mit wachsender

<sup>1</sup>Daß dies mit signifikanter Wahrscheinlichkeit bei Energien  $> 11.1eV$  möglich ist, belegen experimen- tell bestimmte Anregungsquerschnitte für den Prozess  $H(1s^1) + Ar(3p^6) \longrightarrow H(n = 2) + Ar(3p^6)$  [51].

Energie die Zahl der energetisch offenen Dissoziationskanäle zu. Dadurch nimmt der Querschnitt für assoziative Ionisation ab.

Weiterhin ist ein Autoionisationsprozess auch aus den Rydbergzuständen des  $ArH$ -Systems möglich, wegen der Verletzung des Franck-Condon-Prinzips aber weniger wahrscheinlich. Das Erreichen höherer Rydbergzustände wird wiederum durch das Durchkreuzen der Kurve  $E$  ermöglicht. Sie spielt die zentrale Rolle für den Mechanismus der assoziativen Ionisation.

Vorsichtig verallgemeinernd kann eine notwendige Voraussetzung formuliert werden, die die assoziative Ionisation in einem Stoßsystem  $H + M$  ermöglicht und zu den typischen Querschnitten führt:

Die ersten angeregten Zustände  $M^*$  müssen energetisch unter dem asymptotischen Potential des  $MH^+$ -Ions liegen, das im allgemeinen identisch ist mit der Ionisierungsenergie von  $H$ . Dann existieren sowohl solche angeregten  $(MH)^*$ -Zustände die mit atomarem  $H^*$ , als auch solche, die mit angeregtem  $M^*$  korreliert sind.

In Tabelle 7.1 sind die tiefsten Anregungsenergien der untersuchten Stoßpartner zusammengestellt

Atom, bzw. Molekül	Tiefste Anregungsenergie
$He$	$19.8eV$
$Ne$	$16.6eV$
$Ar$	$11.55eV$
$Kr$	$9.91eV$
$Xe$	$8.31eV$
$H_2$	$11.37eV$
$N_2$	$6.17eV$
$H_2O$	$6.67eV$

**Tabelle 7.1:** Erste Anregungsenergie von Neutralteilchen, bei denen bisher assoziative Ionisation in Stößen mit  $H$ -Atomen beobachtet werden konnte.

Nur für  $He$  und  $Ne$  liegen die Anregungsenergien mit  $19.8eV$  und  $16.6eV$  deutlich über den Ionisierungsenergien von  $H$ . Potentialkurven für angeregte  $NeH$ -Zustände zeigt Abbildung 7.3. Die Molekülzustände sind ausnahmslos mit angeregten  $H^*$ -Atomen korreliert, es existieren keine vermiedenen Kreuzungen. Aus diesem Grund kann auch kein assoziativer Ionisationsprozess erwartet werden.

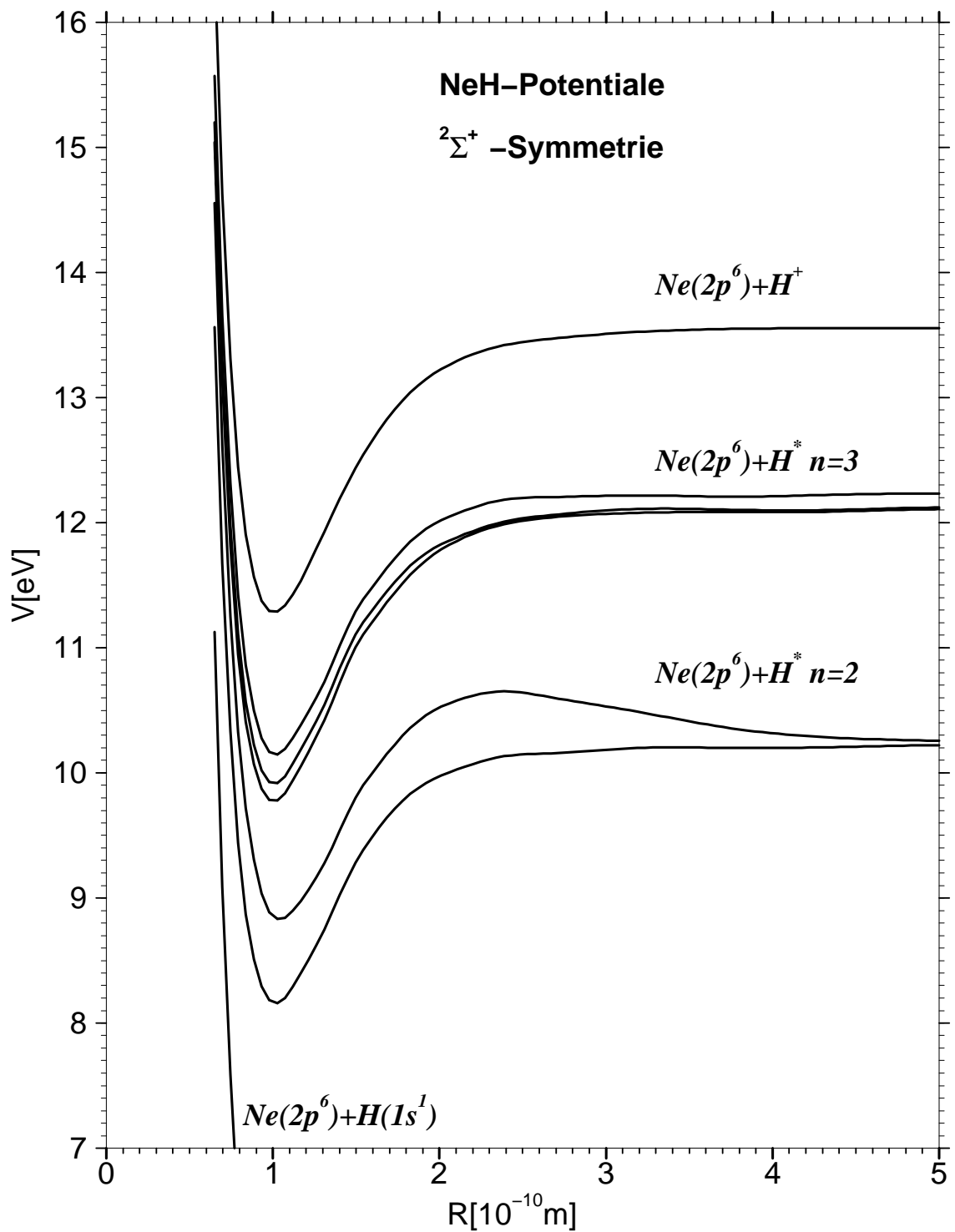


Abbildung 7.3: Numerische Potentiale für das System  $NeH$  [48]





# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden integrale Querschnitte für Ionisationsprozesse in Stößen von Wasserstoff-Atomen mit den Molekülen  $N_2$  und  $H_2O$ , sowie mit den Edelgasen  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$  und  $Xe$  gemessen. Alle Querschnitte können durch Messungen der partikelabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeiten und Anpassung an bekannte Querschnitte für Gesamtladungsproduktion in absoluten Einheiten angegeben werden.

In den Systemen  $H + He$  und  $H + Ne$  wurde gezeigt, daß die Projektionionisation mit dem Stoßproduktpaar  $H^+ + e^-$  der einzige Ionisationskanal ist, der bei Stoßenergien bis  $100eV$  auftritt. Bei Stoßenergien unter  $\approx 22eV$  finden keine Ionisationsprozesse statt, also insbesondere auch keine assoziative Ionisation, obwohl dies energetisch möglich ist.

In den Systemen  $H + Ar$ ,  $H + Kr$  und  $H + Xe$  wurden Querschnitte für Stoßenergien von  $10eV$  bis  $30eV$  gemessen. Es handelt sich damit um die erstmalige Untersuchung dieser Systeme unterhalb von  $20eV$ . Das Nachweisverfahren erlaubt eine Trennung aller auftretenden Prozesskanäle. Die Existenz des zunächst nur vermuteten assoziativen Ionisationskanals konnte für diese 3 Systeme erstmalig experimentell belegt werden. Dieser Prozess wird für Argon bei Energien zwischen  $11.1eV$  und  $13.1eV$  beobachtet. Der Querschnitt zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei  $11.9eV$ . Für Krypton und Xenon verschiebt sich der Querschnitt bei gleicher Breite zu kleineren Energien. Die Maximalwerte liegen bei  $2 - 4 \cdot 10^{-19} cm^2$ .

Das System  $H + N_2$  wurde im Stoßenergiebereich zwischen  $10eV$  und  $25eV$  untersucht. Für Energien über  $15eV$  konnten die Ergebnisse von Ruscheinski reproduziert werden, bei kleineren Stoßenergien wurde aber auch hier der assoziative Ionisationsprozess beobachtet. Er zeigt ein ähnliches Profil wie bei den Edelgassystemen, der Maximalwert des Querschnitts liegt jedoch mit  $2 \cdot 10^{-20} cm^2$  um eine Größenordnung darunter.

Das Stoßsystem  $H + H_2O$  wurde erstmalig im Energiebereich von  $10eV$  bis  $100eV$  untersucht. Für die 6 auftretenden Ionisationskanäle sind die partiellen integralen Querschnitte gemessen worden. Auch hier konnte die assoziative Ionisation beobachtet werden. Der entsprechende Querschnitt zeigt die gleiche charakteristische Energieabhängigkeit wie in den anderen Stoßsystemen und erreicht einen Maximalwert von  $3 \cdot 10^{-20} cm^2$ .

Weil für Ionisationsprozesse in Stößen von Neutralteilchen im Grundzustand nur wenig Datenmaterial zur Verfügung steht, stellen die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse eine wichtige Ergänzung dar. Darüberhinaus können die gemessenen Querschnitte für assoziative Ionisation auch zur Klärung offener Fragen über nicht-adiabatische Übergangsmechanismen in Molekülzuständen beitragen. Die Ergebnisse sind damit nicht nur katalogisierbares Datenmaterial, sondern tragen auch zum Verständnis grundlegender physikalischer Phänomene bei. Die Ähnlichkeit des Querschnittsverlaufs in allen beobachteten Fällen legt die Vermutung nahe, daß auch der Mechanismus bei all diesen Prozessen der assoziativen Ionisation der gleiche ist. Ein Ansatz zur qualitativen Interpretation der assoziativen Ionisation befindet sich im Schlusskapitel dieser Arbeit.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	11
2.2	Das Flugzeit-Massenspektrometer . . . . .	13
2.3	Blockschaltbild der Signalauswertung . . . . .	14
2.4	Flugzeitspektrum für $H + Xe$ bei $E_H = 40eV$ . . . . .	18
2.5	Flugzeitspektren $H + Xe$ bei $11.1eV$ bis $12.0eV$ . . . . .	19
4.1	Flugzeitspektrum für $H + He$ . . . . .	29
4.2	Ionisationsquerschnitte für $H + He$ . . . . .	30
4.3	Querschnitt für Stoßionisation im System $H + Ne$ . . . . .	31
4.4	Flugzeitspektren für das Stoßsystem $H + Ar$ . . . . .	33
4.5	Ionisationsquerschnitte für das System $H + Ar$ . . . . .	34
4.6	Flugzeitspektrum für $H + Kr$ bei $E_H = 30eV$ . . . . .	36
4.7	Flugzeitspektrum für $H + Kr$ bei $E_H = 15eV$ . . . . .	37
4.8	Flugzeitspektrum für $H + Kr$ bei $E_H = 11.2eV$ . . . . .	37
4.9	Ionisationsquerschnitte für $H + Kr$ . . . . .	38
4.10	Flugzeitspektrum für $H + Xe$ . . . . .	40
4.11	Ionisationsquerschnitte für $H + Xe$ . . . . .	41
5.1	Flugzeitspektren für $H + N_2$ . . . . .	44

---

5.2	Querschnitte für Ionisationsprozesse im Stoßsystem $H + N_2$ . . . . .	45
5.3	Flugzeitspektrum $H + H_2O$ bei $E_H = 30eV$ . . . . .	47
5.4	Flugzeitspektren für $H + H_2O$ bei Stoßenergien von $11.4eV$ bis $15.2eV$ .	48
5.5	Ionisationsquerschnitte für $H_2O$ (Ionenkanäle) . . . . .	49
5.6	Ionisationsquerschnitte für $H_2O$ (Elektronenkanäle) . . . . .	50
5.7	Gesamtladungsproduktion im Stoßsystem $H + H_2O$ . . . . .	51
5.8	Anteil an der Gesamtladungsproduktion im System $H + H_2O$ . . . . .	52
6.1	Feldionisation (Skizze des resultierenden Potentials) . . . . .	55
7.1	2-Zustandssystem, vermiedene Kreuzung . . . . .	60
7.2	$ArH$ -Potentiale . . . . .	62
7.3	$NeH$ -Potentiale . . . . .	65

# Literaturverzeichnis

- [1] W.Aberle. *Ionisierende Stöße von Wasserstoffatomen an Edelgasen*. Dissertation Universität Hannover 1978.
- [2] T.Ruscheinski. *Integrale Querschnitte für Ionisationsprozesse bei Stößen von Wasserstoffatomen mit den Molekülen  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $CO$  und  $CO_2$* . Dissertation Universität Hannover 1996.
- [3] B.Brehm, J.E.Doering, J.Grosser, J.Harms, T.Ruscheinski und M.Zimmer. *Integral cross sections for ionizing processes in hydrogen atom-hydrogen molecule collisions at low energy*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 1517–1525 (1995).
- [4] J.Lorenzen, H.Hotop und M.-W.Ruf. *Rovibronic structure in the electron energy spectrum for associative ionization:  $Ne(^3P_2), Ar(^3P_2) + H$* . Z. Phys. A - Atoms and Nuclei **297**, 19–23 (1980).
- [5] Y.Nakai, T.Shirai, T.Tabata und R.Ito. *Cross sections for charge transfer of hydrogen atoms and ions colliding with gaseous atoms and molecules*. Atomic data and nuclear data tables **37** (69) (1987).
- [6] W.Steen. *Integrale Querschnitte für die Anregung von Wasserstoffatomen bei Stößen mit Argon und Xenon*. Dissertation Universität Hannover 1989.
- [7] A.Merz, M.-W.Ruf, H.Hotop, M.Movre und W.Meyer. *Ionization of hydrogen and deuterium atoms in thermal energy collisions with metastable  $He^*(2^3S)$  atoms*. J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 4973–4990 (1994).
- [8] B.K.Sarpal. *Energies and angular characteristics of the resonance important for Penning and associative ionization in  $He(2^3S)$  collisions*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26**, 4145–4154 (1993).
- [9] T.Tanabe, I.Katayama, S.Ono, K.Chida, T.Watanabe, Y.Arakaki, Y.Haruyama, M.Saito, T.Odagiri, K.Hosono, K.Noda, T.Honma und H.Takagi. *Dissociative recombination of  $HeH^+$  isotopes with an ultra-cooled electron beam from a superconducting electron cooler in a storage ring*. J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys **31**, L297–L303 (1998).

- [10] C.Strömholm, J.Semabiak, S.Rosén, H.Danared, S.Datz, W.van der Zande und M.Larsson. *Dissociative recombination dissociative excitation of  $^4\text{HeH}^+$ : Absolute cross sections and mechanisms*. Phys.Rev.A **54** (4), 3086–3094 (1996).
- [11] A.Le Padellec, S.Laubé, O.Sidko, C.Rebrion-Rowe, B.R.Rowe, B.Sarpal und J.B.A.Mitchell. *The dissociative recombination of  $\text{KrH}^+$  and  $\text{XeH}^+$* . J.Phys.B:Mol. Opt. Phys. **30**, 963–967 (1997).
- [12] H.Tawara. *Cross sections for charge transfer of hydrogen beams in gasae and vapors in the energy range 10eV – 10keV*. Atomic data and nuclear data tables **22**, 491–525 (1978).
- [13] D.Zajfman, Z.Amitay, M.Lange, U. Hechtfisher, L.Knoll, D.Schwalm, R.Wester, A.Wolf und X.Urbain. *Curve crossing and branching ratios in the dissociative recombination of  $\text{HD}^+$* . Phys. Rev. Letters **79** (10), 1828–1832 (1997).
- [14] S.Laubé, A.Le Padellec, O.Sidko, C.Rebrion-Rowe, J.B.A.Mitchell und B.R.Rowe. *New FALP-MS measurements of  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{D}_3^+$  and  $\text{HCO}^+$  dissociative recombination*. J.Phys.B:At. Mol. Opt. Phys **31**, 2111–2128 (1998).
- [15] J.R.Pierce. J. Appl. Phys. **11**, 548 (1940).
- [16] S.J.Smith und D.S.Burch. *Relative measurement of the photodetachment cross section for  $\text{H}^-$* . Phys. Rev. **116**, 1125 (1959).
- [17] A.Scheibe. *Bestimmung der absoluten Größe von Querschnitten für ionisierende Stöße von H-Atomen und  $\text{H}_2^-$ ,  $\text{D}_2^-$ ,  $\text{N}_2^-$  und  $\text{O}_2^-$ -Molekülen*. Diplomarbeit Universität Hannover 1995.
- [18] P.Wilhelms. *Aufbau einer Apparatur zur Messung des Nachweisvermögens von Mikrokanalplatten für Ionen*. Diplomarbeit Universität Hannover 1995.
- [19] J.Oberheide. *Messung des Nachweisvermögens von Mikrokanalplatten für Edelgasionen*. Diplomarbeit Universität Hannover 1996.
- [20] J.Oberheide, P.Wilhelms und M.Zimmer. *New results on the absolute ion detection efficiencies of amicrochannel plate*. Meas. Sci. Technol. **8**, 351–354 (1997).
- [21] D.W.Turner. *Molecular photoelectron spectroscopy*. Wiley-Interscience 1970.
- [22] R.M.Nemeyer. *Doppelphotoeffekt an Metallen*. Diplomarbeit Universität Hannover 1994.
- [23] F.B.Dunning und R.G.Hulet. *Experimental methods in the physical sciences* volume 29B. Academic press 1996.
- [24] B.van Zyl, T.Q.Le und R.C.Amme. *Charged-particle production in low-energy  $\text{H} + \text{H}_2$  and  $\text{H} + \text{He}$  collisions*. J. chem. phys. **74** (1), 314–323 (1981).

- [25] H.H.Fleischmann und R.A.Young. *Charge production in collisions between hydrogen atoms and He, Ne, Ar, and H<sub>2</sub> in the energy range from 50 – 1000eV*. Phys. Rev. **178** (1), 254–260 (1969).
- [26] B.van Zyl, T.Q.Le, H.Neumann und R.C.Amme. *H + Ar collisions. I. Experimental charge-production cross sections*. Phys. Rev. A **15** (5), 1871–1886 (1977).
- [27] R.C.Dehmel, R.Meger und H.H.Fleischmann. *Negative-charge production by hydrogen atoms in Ar, Kr, Xe, CO, CO<sub>2</sub>, and CO<sub>4</sub> in the energy range 80 – 2000eV*. The Journal of Chemical Physics **58** (11), 5111–5115 (1973).
- [28] C.R.Wright, M.J.van der Wiel und C.E.Brion. *Dipole excitation, ionization and fragmentation of N<sub>2</sub> and CO in the 10 – 60eV region*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **9** (4), 675–689 (1976).
- [29] K.H.Tan, C.E.Brion, P.E.van der Leeuw und M.J.van der Wiel. *Absolute oscillator strength (10 – 60eV) for the photoabsorption, photoionization and fragmentation of H<sub>2</sub>O*. Cem. Phys. **29**, 299–309 (1978).
- [30] J.W.Gallagher, C.E.Brion, J.A.R.Samson und P.W.Langhoff. *Absolute cross sections for photoabsorption, partial photoionization, and ionic photofragmentation processes*. J. Phys. Chem. Ref. Data **17** (1) (1988).
- [31] J.A.R.Samson, G.N.Haddad und J.L.Gardner. *Total and partial photoionization cross sections of N<sub>2</sub> from threshold to 100 Å*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **10** (9), 1749–1759 (1977).
- [32] G.N.Haddad und J.A.R.Samson. *Total absorption and photoionization cross sections of water vapor between 100 and 1000 Å*. J. Chem. Phys. **84** (12), 6623–6626 (1986).
- [33] J.A.R.Samson, T.Masuoka, P.N.Pareek und G.C.Angel. *Total and dissociative photoionization cross sections of N<sub>2</sub> from threshold to 107eV*. J. Chem. Phys. **86** (11), 6128–6132 (1987).
- [34] F.Rossel, P.Pradel und G.Spiess. *Electron capture, electron loss, and deexcitation of fast H(2<sup>2</sup>s) and H(1<sup>2</sup>s) atoms in collisions with molecular hydrogen and inert gases*. Phys. Rev. **16**, 1854–1866 (1977).
- [35] W.Aberle, J.Grosser und W.Krüger. *Integral cross sections for free electron production in atom-atom collisions*. Chemical physics **41**, 245–255 (1979).
- [36] W.Aberle, B.Brehm und J.Grosser. *Integral cross sections for ion pair and free electron production in collisions with hydrogen atoms*. Chemical Physics Letters **55** (1), 71–74 (1978).

- [37] E.P.L.Hunter und S.G.Lias. *Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update*. J. Phys. Chem. Ref. Data **27** (3), 413–656 (1998).
- [38] W.Aberle, J.Grosser und W.Krüger. *Ion pair formation in H, D + Ar, Kr, Xe collisions from threshold to 100eV*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **13** (10), 2083–2097 (1980).
- [39] B.van Zyl, H.Neumann, T.Q.Le und R.C.Amme. *H + N<sub>2</sub> and H + O<sub>2</sub> collisions: Experimental charge-production cross section and differential scattering calculations*. Phys. Rev. A **18** (2), 506–516 (1978).
- [40] Y.N.Demkov. *Charge transfer at small resonance defects*. Soviet Physics JETP **18** (1), 138–142 (1963).
- [41] Y.N.Demkov und I.V.Komarov. *Ionization in slow two-atom collisions*. Soviet Physics JETP **23** (1), 189–194 (1966).
- [42] R.E.Olson. *Cross-section scaling dependences in low-energy heavy-particle collisions*. Comments At. Mol. Phys. **9** (5), 231–238 (1980).
- [43] E.E.Nikitin und S.Y.Umanskii. *Theory of slow atomic collisions*. Springer-Verlag 1984.
- [44] C.Zener. *Non-adiabatic crossing of energy levels*. Proc. Roy. Soc. A **137**, 696–702 (1932).
- [45] G.Theodorakopoulos, S.C.Farantos, R.J.Buenker und S.D.Peyerimhoff. *MRD-CI calculations on the potential energy curves of the ground and excited electronic states of the noble-gas hydrides, HeH, NeH and ArH*. J. Phys. B: At. Mol Phys. **17**, 1453–1462 (1984).
- [46] G.Theodorakopoulos und I.D.Petsalakis. *Ab initio calculations on the ground and excited electronic states of KrH*. Chem. Phys. Lett. **149** (2), 196–200 (1988).
- [47] I.D.Petsalakis und G.Theodorakopoulos. *Ion-pair and Rydberg states of ArH*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 4483–4489 (1994).
- [48] I.D.Petsalakis, G.Theodorakopoulos, Y.Lin, G.Hirsch, R.J.Buenker und M.S.Child. *Theoretical study on the Rydberg states of NeH: Ab initio quantum defect and complex coordinate calculations*. J. Chem. Phys. (1998).
- [49] R.L.Vance und G.A.Gallup. *Theoretical potential curves for excited states of ArH and the rate of collisional quenching of metastable Ar by H*. J.Chem.Phys. **73** (2), 894–901 (1980).
- [50] F.A.Gianturco, G.Niedner, M.Noll, E.Semprini, F.Stefani und J.P.Toennies. *Potential energy curves for the (ArH)<sup>+</sup> and (NeH)<sup>+</sup> systems from the interplay of theory and experiments*. Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **7**, 281–288 (1987).



- [51] J.Grosser, W.Krüger, W.Steen und H.Voigt. *A detailed analysis of  $H(n=2,3)$  excitation in low-energy  $H + Ar$  and  $H + Xe$  collisions.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, 959–979 (1990).



# Danksagung

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Brehm für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Betreuung während der Durchführung.

Herrn Prof. Dr. J. Großer und den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe danke ich für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bei der Klärung physikalischer Probleme und Fragestellungen, sowie den Mitarbeitern der Elektronik- und Mechanikwerkstatt, ohne deren Fachkenntnisse und präzise Arbeitsweise eine experimentelle wissenschaftliche Arbeit wohl kaum möglich wäre.

Die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre in der Abteilung möchte ich hier noch einmal ausdrücklich betonen. Daraus haben sich einige sehr persönliche Kontakte und Freundschaften entwickelt, die über eine rein berufliche oder wissenschaftliche Zusammenarbeit weit hinausgehen.

Weiterhin danke ich meiner lieben Sylvia und vielen Freunden außerhalb der Physik, die mich in der Zeit meiner Promotion begleitet haben und manchmal wohl auch ertragen mussten.

Dank gilt aber insbesondere meinen Eltern Rolf und Ursula Wilhelms, die durch ihre Unterstützung mein Physikstudium möglich gemacht haben.

Hannover im Dezember 2001