

Photo(doppel)ionisation von Helium und einfachen Molekülen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Physik
der
Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Michael Walter
aus
Lahr

2000

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

1. **Photo-double ionisation of molecular hydrogen**
M. Walter und J.S. Briggs 1999
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **32** 2487-501
2. **Molecular Symmetry in two electron excited and ionised states**
M. Walter, J.S. Briggs und J.M. Feagin 2000
akzeptiert von *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*
3. **Selection rules and Isotope Effects in the full fragmentation of the Hydrogen Molecule**
M. Walter and J.S. Briggs 2000
eingereicht bei *Phys. Rev. Lett.*
4. **Oscillatory structure of Molecular Photoionisation Cross-sections**
J.S. Briggs und M. Walter 2000
eingereicht bei *Physics Essays*

Dekan: Prof. Dr. K. Königsmann
Leiter der Arbeit: Prof. J.S. Briggs
Referent: Prof. J.S. Briggs
Korreferent: Prof. Dr. H. Römer

Tag der Verkündigung des Prüfungsergebnisses: 21.7.2000

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Photodoppelionisation von Helium	5
1.1 Parametrisierung des Photoionisationsmatrixelements	8
1.2 Geometrische Betrachtungen	12
1.3 Wirkungsquerschnitte	15
1.3.1 β -Parameter in molekularen Koordinaten	17
1.4 Vergleich mit dem Experiment	18
1.4.1 Der unkorrelierte Fall	19
1.4.2 Der korrelierte Fall	21
2 Photoionisation von H_2^+	29
2.1 Born-Oppenheimer-Näherung	31
2.2 Coulomb-Explosion der Kerne	32
2.3 Entwicklung des elektronischen Matrixelements	35
2.4 Rechnungen mit unkorreliertem Endzustand	38
2.5 Rechnungen mit korreliertem Endzustand	41
2.6 Oszillationen	45
3 Photodoppelionisation von H_2	49
3.1 Entwicklung des elektronischen Matrixelements	52
3.2 Auswahlregeln	53
3.3 Rechnungen mit unkorreliertem Endzustand	57
3.4 Rechnungen mit korreliertem Endzustand	59
3.5 Konsequenzen der Auswahlregeln	66
3.6 Oszillationen	71
Zusammenfassung	75
A Jacobi Koordinaten	79
B Darstellung des Matrixelements in Kugelflächenfunktionen der Impulse	82

Einleitung

Die Beschreibung der korrelierten Bewegung weniger, miteinander wechselwirkender Teilchen stellt eine große Herausforderung dar. Abgesehen von dem Zwei-Körper-Problem, das in der klassischen Physik und auch in der Quantenmechanik analytisch exakt gelöst werden kann, bietet bereits die korrelierte Bewegung von drei Teilchen die Möglichkeit zu komplexer Dynamik. In der Atomphysik stellen schon die einfachsten Atome und Moleküle, die über das Problem des atomaren Wasserstoffs hinausgehen, solche hoch-korrelierten Systeme dar und gerade zum Verständnis der Eigenschaften des Helium-Atoms sind Aspekte der korrelierten Dynamik, wie doppeltangeregte Zustände, von Bedeutung. Experimentell können die Eigenschaften der korrelierten Bewegung indirekt, z.B. durch Messung der Übergangsraten und Energien verschiedener gebundener Zustände untersucht werden. Durch stetige Verbesserungen der experimentellen Methoden wurde es jedoch auch möglich, den Übergang solch einfacher Systeme in das Kontinuum zu studieren und direkt deren Impulskonfiguration zu vermessen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Übergang weniger geladener Teilchen von einem gebundenen Anfangszustand in einen vollständig fragmentierten Kontinuumszustand durch die Absorption eines einzelnen Photons. Dieser Prozess stellt die am klarsten umrissene Möglichkeit dar, von einem gebundenen Zustand in einen Kontinuumszustand zu gelangen. Durch die festgelegten Symmetrien des Anfangszustands und der bekannten Symmetrie des Photons können im Endzustand nur wenige Zustände mit festgelegter Symmetrie besetzt werden. Jedoch bleibt der Endzustand, obwohl er aus ungebundenen Teilchen besteht, durch die Langreichweiteitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung hoch korreliert.

Als experimentell gut zugängliches Drei-Körper-Problem, wurden die Eigenschaften der korrelierten Bewegung der Teilchen des Helium-Atoms, sowohl für den Fall gebundener Zustände, als auch für den Fall von Kontinuumszuständen intensiv experimentell und theoretisch untersucht. Im Fall der Photodoppelionisation des Helium-Atoms gibt der Übersichtsartikel von Briggs und Schmidt [Bri00] eine Zusammenfassung der veröffentlichten theoretischen Ansätze zur Beschreibung des Problems und der bisherigen experimentellen Ergebnisse. Gerade der Prozess der Photodoppelionisation von Helium aus dem Grundzustand stellt einen Prüfstein für theoretische und experimentelle Arbeiten dar und spielt eine wichtige Rolle für das Verständnis der korrelierten Bewegung der zwei Elektronen

im Feld des positiven Ions. Wegen der Einschränkungen durch den $^1S^e \rightarrow ^1P^o$ -Symmetrie-Übergang¹ ist der Prozess relativ einfach. Die Erfolge der theoretischen Beschreibung der Winkelverteilungen der Elektronenimpulse \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b relativ zum Polarisationsvektor des Photons ϵ können zumindest teilweise durch die reine $^1P^o$ -Symmetrie des Endzustandes erklärt werden. Zum Beispiel muss die Winkelverteilung bei gleicher Elektronenergie $k_a = k_b = k$ unabhängig von der gewählten Näherung die einfache Form

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_a d\hat{\mathbf{k}}_b} = f(k, \theta_{ab}) |\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_a + \epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_b|^2 \quad (1)$$

annehmen, wobei $\theta_{ab} = \cos^{-1}(\hat{\mathbf{k}}_a \cdot \hat{\mathbf{k}}_b)$ der Relativwinkel zwischen den Elektronenimpulsen ist. Dieses Resultat kann durch sehr allgemeine Betrachtungen erhalten werden [Bri00] und wurde zuerst im Rahmen einer „Wannier“-Theorie durch Huetz et al [Hue91] hergeleitet. Die Form (1) wurde nicht nur durch eine große Menge experimenteller Daten, sondern auch durch eine Reihe von „ab initio“-Rechnungen in verschiedensten Näherungen bestätigt.

In letzter Zeit wurde die gleichzeitige Messung der beiden Elektronen im Kontinuum auf die Photodoppelionisation von molekularem Wasserstoff (in der Form des Isotops D₂) erweitert [Red97, Wig98, Sch98, Dör98b]. Diese Messungen sind von fundamentalem Interesse, da der Endzustand sich aus vier geladenen, aber ungebundenen Teilchen zusammensetzt. Die einfache Erweiterung von drei auf vier Teilchen im Endzustand resultiert jedoch nicht nur aus Sammelleidenschaft, sondern es gibt gewichtige Gründe zu vermuten, daß die Doppelionisation von Molekülen neue physikalische Erkenntnisse bringen kann. Zum Beispiel:

- (a) Der endliche Abstand der beiden Kerne \mathbf{R}_N im Anfangszustand und ihr Relativimpuls \mathbf{K}_N im Endzustand sind neue Vektorgrößen und beeinflussen die Verteilungen der Elektronen. Die sphärische Symmetrie im Anfangszustand ist gebrochen und im Endzustand sehen die Elektronen nicht mehr nur eine Punktladung.
- (b) Die Zwei-Zentren Geometrie des Anfangszustands kann Interferenz-Effekte verursachen.
- (c) Im atomaren Fall nimmt der Kern nur geringe Rückstoßenergien auf (typischerweise einige meV). Auch im molekularen Fall haben die Kerne Vibrationsenergien von 10-100 meV, jedoch erreichen die Kerne durch die „Coulomb-Explosion“ nach der Entfernung der Elektronen Energien von mehreren 10 eV, damit in der gleichen Größenordnung der gemessenen Elektronenergien.
- (d) Im atomaren Fall entspricht die Schwelle zum Drei-Teilchen-Aufbruch einer Situation, in der alle Teilchen asymptotisch verschwindende Energie besitzen. Also einer sehr stark korrelierten Konfiguration, die im Zusammenhang mit der Wannier-Theorie intensiv untersucht wurde. Im Fall der Moleküle H₂⁺, H₂ und ihrer Isotope wird die entsprechende Vier-Teilchen-Wannier-Konfiguration jedoch durch die

¹ Wir benutzen die in der Atomphysik übliche Notation: $^{2S+1}L^\pi$, wobei S der Spin, L der Drehimpuls und π die Parität („e“ steht für gerade und „o“ steht für ungerade) des elektronischen Zustands ist [Hak80].

Absorption eines Photons nicht erreicht, da der vertikale Frank-Condon-Übergang das Molekül auf die Coulomb-Explosionsenergie hebt, die weit über der wirklichen Schwelle zum Vier-Teilchen-Aufbruch liegt.

Die Beschreibung der Photodoppelionisation von H_2 und seinen Isotopen ist das eigentliche Ziel dieser Arbeit. Wir betrachten aber auch die Photodoppelionisation von Helium und die Photoionisation von H_2^+ , die zwei Grenzfälle des Problems der Photodoppelionisation von H_2 darstellen. Das Helium-Atom entspricht einem H_2 -Molekül mit verschwindendem Kernabstand und das H_2^+ -Molekül ist der Prototyp eines molekularen Systems.

Bei der Beschreibung dieser Prozesse folgen wir dem Beispiel von Maulbetsch und Briggs [Mau95a, Mau95b] und Malcherek und Briggs [Mal97a, Mal97b] und untersuchen zuerst die analytische Form des Matrixelements der Photoionisation. Durch Entwicklung des Endzustands in Kugelflächenfunktionen der Elektronenimpulse können die Beschränkungen der erreichbaren Symmetrien direkt auf die messbaren Impuls-Konfigurationen übertragen werden. Diese Beschränkungen äußern sich durch Impuls-Konfigurationen, die für bestimmte Symmetrien des Endzustands nicht erreicht werden können und damit „verboten“ sind.

Nachdem wir diese analytischen Rahmenbedingungen abgesteckt haben, verwenden wir approximative Wellenfunktionen in verschiedenen Näherungs-Stufen, um die Übergangs-Matrixelemente der Photoionisation berechnen zu können. Wir nutzen dazu relativ einfache Wellenfunktionen, in denen die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Teilchen „an-“ und „abgeschaltet“ werden können, um den Einfluss der einzelnen Wechselwirkungen auf die Übergangs-Wahrscheinlichkeiten zu studieren. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, die der korrelierten Bewegung zugrunde liegenden Prozesse zu verstehen und können in dieser Hinsicht als eine Erweiterung zu der als „numerisch exakt“ bezeichneten Beschreibung durch Entwicklung der Zustände in großen Basissätzen [Khe98a, Khe98b, Res99] angesehen werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Rechnungen werden immer mit „ab initio“-Wellenfunktionen durchgeführt, das heißt, es gehen keine an das Experiment angepassten Parameter ein.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 1 beschäftigen wir uns mit der Photodoppelionisation von Helium unter dem speziellen Gesichtspunkt der Sattelinversionssymmetrie. Eine detaillierte Analyse des Übergangs-Matrixelements unter Benutzung des Relativimpulses der Elektronen als körperfeste Achse wird gegeben und die Verbindung der Sattelinversionssymmetrie zu molekularen Symmetrien aufgezeigt. Analytisch und numerisch berechnete Wirkungsquerschnitte werden untersucht und mit experimentellen Daten verglichen.

In Kapitel 2 wenden wir uns der molekularen Fragmentation durch ein einzelnes Photon am Beispiel des einfachsten in der Natur vorkommenden Moleküls H_2^+ zu. Die durch die

molekularen Massen-Verhältnisse zwischen Kernen und Elektron nahe liegenden Näherungen werden eingeführt und eine Analyse der Abhängigkeit der Winkelverteilungen des Photoelektrons von der Kernachse wird gegeben. Mit Hilfe von Wellenfunktionen in verschiedenen Näherungen werden die Einflüsse der Kernachse in Anfangs- und Endzustand untersucht.

In Kapitel 3 behandeln wir die Photodoppelionisation von H₂ und seiner Isotope. Die durch den molekularen Charakter begründeten Näherungen aus Kapitel 2 werden angewendet und eine detaillierte Analyse des Matrixelements und der Auswahlregeln im molekularen Fall wird gegeben. Analytisch und numerisch berechnete Wirkungsquerschnitte im Energiebereich der bisherigen Experimente und darüber hinaus werden untersucht und, soweit vorhanden, mit experimentellen Daten verglichen. Durch Vergleiche zu der Photoionisation von H₂ und zu der Photodoppelionisation von Helium werden die Effekte der molekularen Achse und die der Elektron-Elektron-Wechselwirkung herausgestellt.

Soweit nicht anders angegeben, werden in dieser Arbeit atomare Einheiten (a.u.) verwendet. Alle Prozesse werden im Rahmen der nicht-relativistischen Quantenmechanik und in Dipolnäherung betrachtet.

Kapitel 1

Photodoppelionisation von Helium

Das Helium-Atom (mit nur zwei Elektronen) ist das fundamentale und einfachste System um Elektronkorrelationen zu untersuchen. In diesem Sinne sind doppeltangeregte Zustände von großer Bedeutung, denn ihre Existenz hängt stark mit der korrelierten Bewegung der zwei angeregten Elektronen zusammen. Es wurden verschiedene Transformationen der Elektronen-Koordinaten $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b$ in kollektive Koordinaten vorgeschlagen um die unterschiedlichen Aspekte der korrelierten Bewegung zu beschreiben. Ein geeigneter Koordinatensatz, um die näherungsweisen Symmetrien des Problems zu beschreiben, sind die Jacobi- oder molekularen Koordinaten (siehe auch Anhang A) des elektronischen Schwerpunkt $\mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b)$ und der Relativkoordinate $\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$, wobei wir hier die übliche Notation nutzen [Fea84, Fea86, Fea88]. In dem man \mathbf{R} in nullter Ordnung als adiabatische Variable benutzt, können doppeltangeregte Zustände durch effektive Quantenzahlen charakterisiert werden. Es wurde gezeigt, daß die zugehörigen Symmetrien für verschiedene doppeltangeregte Zustände gültig sind [Ros91a] und zu Auswahlregeln führen [Ros91b, Vol91], welche als „Propensity“-Regeln (in etwa Neigungsregeln, im Gegensatz zu Auswahlregeln sind diese nicht exakt, sondern nur näherungsweise erfüllt) bestehen bleiben, wenn die adiabatische Näherung gelockert wird. Diese Propensity-Regeln erklären viele Eigenschaften von radiativen, wie auch nicht-radiativen Übergängen zwischen doppeltangeregten Zuständen. Jedoch wurde auch gezeigt, daß sich mehrere Mannigfaltigkeiten von Resonanzen stark überlappen und das Spektrum der doppeltangeregten Zustände irregulär wird, wenn die Energie sich der Schwelle zur Doppelionisation nähert [Gre97]. Dies entspricht dem Übergang von regulärer zu chaotischer Bewegung im klassischen Zweielektronen-Atom.

Wir werden jedoch weiter unten zeigen, daß eine Symmetrie erhalten bleibt, wenn die Energie über die Schwellenenergie erhöht wird. Die in Frage stehende Symmetrie wurde, obwohl sie eine Symmetrie in den molekularen Koordinaten darstellt, sehr früh durch die Untersuchung von doppeltangeregten Zuständen empirisch entdeckt [Her75, Lin83]. Wie von Feagin gezeigt wurde, stellt diese im Zusammenhang mit der Photodoppelionisation eine fundamentale Symmetrie dar [Fea84, Fea96]. Ähnlich dazu zeigten Selles et al [Sel87]

in einer Analyse des Photodoppelionisationsmatrixelements, daß die gleiche Symmetrie von Bedeutung ist, wenn man sich der Doppelionisationsschwelle von der positiven Energie-Seite nähert (wir benutzen die totale Energie $E = 0$ um die Doppelionisationsschwelle zu bezeichnen). Im Fall der Photodoppelionisation führt diese Symmetrie zu Propensity-Regeln, die exakt mit den für Photodoppelionregung gezeigten [Ros91b] übereinstimmen.

Die angesprochene Symmetrie, die wir als Sattelinversionssymmetrie bezeichnen wollen, ist einfach die Symmetrie der Wellenfunktion der zwei Elektronen unter Austausch von r_a mit r_b oder gleichbedeutend, der Austausch der Beträge k_a und k_b der asymptotischen Elektronen-Impulse $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$ im Kontinuumszustand. Obwohl verschiedene Autoren verschiedene Notationen für diese Symmetrie benutzen, wurde deren wesentliche Gleichwertigkeit gezeigt [Bri00]. Im Fall von doppeltangeregten Zuständen arbeitete Lin [Lin83] in hypersphärischen Koordinaten und bemerkte die Symmetrie der Wellenfunktionen um den Sattelpunkt $\alpha = \pi/4$ für $\tan \alpha = r_a/r_b$, daher um die Linie $r_a = r_b$. Diese wurde mit der Quantenzahl $A = +1$ für Wellenfunktionen, die sich unter dieser Transformation symmetrisch verhalten und mit $A = -1$ für asymmetrische Wellenfunktionen bezeichnet. In der Untersuchung des Wannier-Problems nutzte Feagin [Fea84] die Koordinaten \mathbf{r}, \mathbf{R} und benutzte $\hat{\mathbf{R}}$ um eine körperfeste z -Achse zu definieren. Unter Benutzung von zylindrischen Koordinaten (ρ, ϕ, z) für \mathbf{r} in diesem körperfesten Bezugssystem, zeigte er, daß die Symmetrie $(-1)^\zeta = \pm 1$ unter Austausch von $z \rightarrow -z$ die zentrale Symmetrie für den Wannier-Exponenten des Wirkungsquerschnittes über der Schwelle darstellt. Daß diese Symmetrie eine körperfeste (keine globale) Symmetrie der Zwei-Elektronen-Wellenfunktion darstellt wurde betont [Fea88, Ros91b], indem gezeigt wurde, daß die Quantenzahlen der doppeltangeregten Zustände bei Herrick durch die Symmetrien der molekularen Koordinaten in der adiabatischen Näherung entstehen. Insbesondere die Quantenzahl $(-1)^\zeta$ ist identisch mit $A = \pm 1$ bei Herrick und Lin und beide sind durch $(-1)^{t+m}$ gegeben, wobei m die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf $\hat{\mathbf{R}}$ ist und $(-1)^t$ mit $t = 0, 1$ die interne Parität unter Austausch von $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ beschreibt. In der Molekülfysik kennzeichnet diese Parität den gerade/ungerade Charakter von molekularen Orbitalen. Außerdem ist die interne Parität t eine globale Symmetrie, da $(-1)^t = (-1)^{\pi+S}$ gilt, wobei $\pi = 0, 1$ die Parität und S der Spin der Gesamtwellenfunktion beider Elektronen sind. Da m aber eine körperfeste Quantenzahl ist, ist $(-1)^{t+m} = (-1)^{\pi+S+m} = (-1)^\zeta = A$ nur im körperfesten System von Bedeutung. Im Abschnitt 1.3 werden wir zeigen, unter welchen Umständen diese Symmetrie der Symmetrie unter Austausch von k_a und k_b entspricht.

Selles et al näherten sich dem Problem der Photodoppelionisation über der Schwelle durch eine direkte Analyse des Dipolmatrixelements in dem nur die Elektronen-Impulse \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b festgelegt sind. Sie zeigten, daß das T-Matrixelement in der Form

$$T = a_g \boldsymbol{\epsilon} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_a + \hat{\mathbf{k}}_b) + a_u \boldsymbol{\epsilon} \cdot (\hat{\mathbf{k}}_a - \hat{\mathbf{k}}_b) \quad (1.1)$$

ausgedrückt werden kann, wobei a_g, a_u gerade bzw. ungerade unter Austausch von k_a und k_b sind. Diese Amplituden haben eindeutig $A = \pm 1$ Symmetrie [Bri00]. Die gleiche Form (1.1) wurde auch von Pont und Shakeshaft hergeleitet [Pon96a], welche die Notation f^+

und f^- für a_g bzw. a_u benutzten. Diese Notation ist zu bevorzugen, da sie exakt die $A = \pm 1$ Symmetrie zum Ausdruck bringt und Verwechslungen der gerade bzw. ungerade Einteilung von Selles et al mit der wohlbekannten Quantenzahl t der Molekülephysik vermeidet. Selles et al begründeten die Dominanz von a_g in der Nähe der Schwelle durch einen kleineren Wannierindex bei a_u . Diese Folgerung deckt sich vollständig mit der Analyse von Feagin, der zeigte, daß die $(-1)^\zeta = +1$ Komponente der Wellenfunktion einen kleineren Wannierindex als die $(-1)^\zeta = -1$ Komponente besitzt. Zu bemerken ist, daß das gesamte T -Matrixelement im Gegensatz zu a_g, a_u keine wohldefinierte A Symmetrie besitzt, was wieder die körperfeste Natur dieser Symmetrie zeigt.

In der Ableitung der Auswahlregeln für die Photodoppelionisation von Helium benutzten Maulbetsch und Briggs die zu \mathbf{r}, \mathbf{R} konjugierten Jacobi-Impulse

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2}(\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b) \quad (1.2)$$

in denen das Verhalten der Zwei-Elektron-Wellenfunktion analysiert werden kann. Feagin [Fea96] und Pont und Shakeshaft [Pon96a] benutzten diese Koordinaten um das T -Matrixelement der Photodoppelionisation zu Parametrisieren und die letzteren Autoren betrachteten die Transformation zwischen diesem Koordinatensatz und dem der Impulse der einzelnen Elektronen $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$. Der Koordinatensatz \mathbf{k}, \mathbf{K} ist zur Analyse des Rückstoßimpulses nach der Photodoppelionisation angebracht [Dör96], da $-\mathbf{k}$ genau der auf den Heliumkern übertragene Impuls ist. In der Tat erlauben es die „molekularen“ Koordinaten, der Quantenzahl A eine tiefere Bedeutung zu geben. Wie weiter oben schon erwähnt wurde, zeigte sich bei der Untersuchung doppelt angeregter Zustände [Vol91, Ros91b] eine Propensity-Regel, welche für den Übergang aus dem Grundzustand des Heliumatoms als

$$\Delta A = \Delta((-1)^{t+m}) = 0 \quad (1.3)$$

ausgedrückt werden kann. Da der Singulett-Grundzustand die Quantenzahlen $t = 1$ und $m = 0$ besitzt, was einem Σ_g Molekülorbital entspricht, hat der Endzustand nach der Absorption des Photons $t = 0, m = 0$ (Π_u) oder $t = 1, m = 1$ (Σ_u), entsprechen den zwei erlaubten Dipolübergängen. Da der Grundzustand mit $t = 1$ und $m = 0$ auch $A = +1$ besitzt, wird durch die Propensity-Regel (1.3) auch für den Endzustand $A = +1$ vorhergesagt, was einer Dominanz des $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u$ Übergangs entspricht. Dies beinhaltet auch, daß die innerelektronische Achse $\hat{\mathbf{K}}$ wenn man sich der Schwelle nähert, bevorzugt senkrecht zu der Rückstoßrichtung des Kerns $-\mathbf{k}$ ausgerichtet ist [Fea96]. Dies stimmt genau mit der frühen Voraussage von Greene überein [Gre87], daß der zugehörige β Parameter der Photodoppelionisation sich dem Wert -1 nähert, wenn man sich der Schwelle zum Dreiteilchenauftschub aus dem Bereich $E < 0$ nähert. Dieses Ergebnis wurde numerisch durch Maulbetsch und Briggs [Mau92] für die Photodoppelionisation, wenn man sich der Schwelle aus dem Bereich $E > 0$ nähert, bestätigt.

Für die Photodoppelionisation, sowie für die Photodoppelionisation, hängen die Vorhersage $\beta \rightarrow -1$, die Abhängigkeit von dem Wannier-Exponenten von A und die Propensity-Regeln alle zusammen und bestätigen sich gegenseitig, da sie alle von der Analyse der

Eigenschaften der Wellenfunktion um den Grat (in hypersphärischen Koordinaten) bzw. Sattel (in Molekülkoordinaten) der in Abbildung 1.1 gezeigten Dreikörper-Potentialfläche bei $r_a = r_b$ abhängen. In diesem Kapitel wollen wir die Aufrechterhaltung dieser Symmetrie über der Schwelle, die durch Selles et al [Sel87] vorgeschlagen wurde, betonen. Die Transformation des differentiellen Photodoppelionisationswirkungsquerschnitts von dem Impuls-Koordinatensatz $(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)$ in den Satz (\mathbf{k}, \mathbf{K}) wird im Detail, mit Betonung der A bzw. molekularen Symmetrie, analysiert. Die Eigenschaften der Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts, ausgedrückt durch die β -Parameter β_k und β_K , wird diskutiert. Dieses Kapitel kann damit als Erweiterung der Analysen, die durch Pont und Shakeshaft [Pon96a], Feagin [Fea96] und Briggs und Schmidt [Bri00] begonnen wurden, angesehen werden.

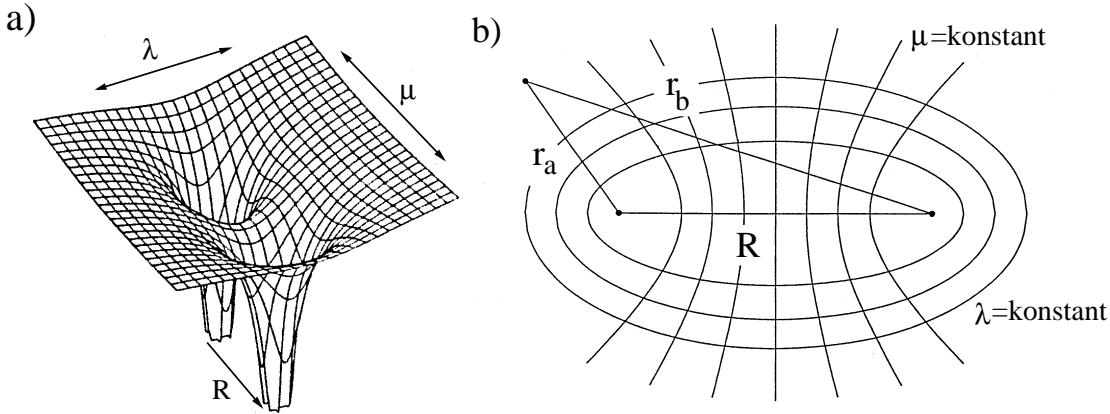


Abbildung 1.1: a) Das effektive Potential für die Bewegung des elektronischen Schwerpunkts bei festgehaltenem Elektronabstand \mathbf{R} . Der Ursprung der spheroidalen Koordinaten $\mu = (r_a - r_b)/R = 0, \lambda = (r_a + r_b)/R = 0$ fällt mit dem Sattelpunkt in der Mitte zwischen den Elektronen zusammen. Die Pfeile sind orthogonal zu der Richtung der Knotenlinien (konstante Werte) in λ und μ am Sattelpunkt und zeigen die Bewegung in der entsprechenden Koordinate. Die Linie $\mu = 0$ ($r_a = r_b$) ist die Symmetrieebene der Sattelversionssymmetrie senkrecht zu \mathbf{R} . b) Die ellipotischen (konstantes λ) und hyperbolischen (konstantes μ) Knotenlinien für festgehaltene Elektronenabstände R .

1.1 Parametrisierung des Photoionisationsmatrixelements

Bezeichnen wir den gebundenen Anfangszustand des Heliumatoms mit $|\psi_i\rangle$ und den von den Elektronenimpulsen $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ abhängigen Endzustand mit $|\psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}\rangle$, so erhält man das Photoionisationsmatrixelement in Dipolnäherung zu

$$T = \langle \psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mathcal{D}} | \psi_i \rangle \quad (1.4)$$

wobei ϵ der Polarisationsvektor des Photons und \mathcal{D} der Dipoloperator ist [Sch76]. Der Dipoloperator ist in Geschwindigkeitsform durch

$$\mathcal{D} = \nabla_a + \nabla_b \quad (1.5)$$

gegeben, wobei ∇_a, ∇_b die Ableitungen nach den Elektronenkoordinaten $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b$ sind. \mathcal{D} kann aber wegen der Kommutatorregel $[H, \mathbf{r}_i] = -\nabla_i, i = a, b$, wobei H der ungestörte Hamiltonoperator des Heliumatoms ist, auch in der Längenform

$$\mathcal{D} = -\omega(\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b) \quad (1.6)$$

geschrieben werden, wobei ω die Frequenz des absorbierten Photons bzw. die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand ist.

In Anhang B wird gezeigt, wie das Matrixelement (1.4) für die Photodoppelionisation von einem $^1S^e$ Grundzustand in einen $^1P^o$ Kontinuumszustand in der Form

$$T = \sum_{l_1 l_2} (\epsilon \cdot \mathbf{Y}_1^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2)) \Lambda_{l_1 l_2} \quad (1.7)$$

ausgedrückt werden kann. Hierbei bezeichnet $\mathbf{Y}_1^{l_1 l_2}$ einen Vektor, dessen sphärische Komponenten $Y_{1q}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2)$ bipolare Kugelflächenfunktionen in den Impulsen sind.

Die reduzierten Matrixelemente $\Lambda_{l_1 l_2}$ sind skalare Größen, die den Dipolübergang von einem Grundzustand mit Drehimpuls $L = 0$ in einen Endzustand mit Drehimpuls $L = 1$ beschreiben. Die Impulse $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ sind beliebige Vektoren, die die interne Impulskonfiguration der zwei Elektronen und des Helium-Kerns im Endzustand beschreiben. Der Massenschwerpunkt wird sowohl im Anfangs- wie auch im Endzustand als ruhend angenommen.

Die Summen über l_1, l_2 sind unendliche Summen, jedoch wurde von Manakov [Man96] eine Reduktionsmethode für bipolare Kugelflächenfunktionen angegeben, welche es erlaubt, das T-Matrixelement in der einfacheren Form

$$T = f_1(k_1, k_2, \mu) \epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_1 + f_2(k_1, k_2, \mu) \epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_2 \quad (1.8)$$

zu schreiben, wobei $\mu = \hat{\mathbf{k}}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}_2$ und die $f_i, i = 1, 2$ damit nur von körperfesten Koordinaten abhängen.

Mit der Beschränkung auf ungerade Parität $(-1)^{l_1+l_2} = -1$ im Endzustand [Bri00] ergibt sich

$$f_i = \sum_{l_i} a_{l_i}(\mu) c_{l_i}, \quad i = 1, 2, \quad (1.9)$$

wobei die Funktionen a_{l_i} proportional zu ersten Ableitungen der Legendre-Polynome

$$a_l(\mu) = [(2l+1)/(2l(l+1))]^{1/2} \frac{d}{d\mu} P_l(\mu) \quad (1.10)$$

sind. Die c_{l_i} können direkt in den reduzierten Matrixelementen ausgedrückt werden

$$c_{l_1} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} (-1)^{l_1+1} \sqrt{\frac{2}{2l_1+1}} \left[\sqrt{l_1+1} \Lambda_{l_1,l_1-1} + \sqrt{l_1} \Lambda_{l_1,l_1+1} \right] \quad (1.11)$$

und

$$c_{l_2} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} (-1)^{l_2+1} \sqrt{\frac{2}{2l_2+1}} \left[\sqrt{l_2+1} \Lambda_{l_2-1,l_2} + \sqrt{l_2} \Lambda_{l_2+1,l_2} \right]. \quad (1.12)$$

Die Parametrisierung (1.8) ist sehr nützlich, denn sie trennt die Dynamik der Absorption des Photons, ausgedrückt durch die Faktoren $\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_i$, von der Dynamik der Elektron-Korrelation, ausgedrückt in den Faktoren f_i .

Wir werden zwei verschiedene Sätze von Impulsvektoren $(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2)$ auswählen. Die erste Wahl sind die Elektron-Impulse relativ zum Massenschwerpunkt des Dreiteilchensystems, daher

$$T = f_1(k_a, k_b, \theta_{ab}) \epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_a + f_2(k_a, k_b, \theta_{ab}) \epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_b \quad (1.13)$$

mit $\cos \theta_{ab} = \hat{\mathbf{k}}_a \cdot \hat{\mathbf{k}}_b$. In diesem Fall kann man zeigen, daß für die Photoionisation aus einem Singulett-Zustand der Elektronen

$$f_1(k_a, k_b, \theta_{ab}) = f_2(k_b, k_a, \theta_{ab}) \quad (1.14)$$

gilt. Damit wird es nützlich, das Matrixelement in der Form [Hue91]

$$T = f_+(k_a, k_b, \theta_{ab}) \epsilon \cdot (\hat{\mathbf{k}}_a + \hat{\mathbf{k}}_b) + f_-(k_a, k_b, \theta_{ab}) \epsilon \cdot (\hat{\mathbf{k}}_a - \hat{\mathbf{k}}_b) \quad (1.15)$$

zu schreiben, wobei

$$f_+ = (f_1 + f_2)/2 \quad (1.16)$$

gerade unter der Vertauschung $k_a \leftrightarrow k_b$ und

$$f_- = (f_1 - f_2)/2 \quad (1.17)$$

ungerade unter dieser Vertauschung ist. Da diese Symmetrie oder Antisymmetrie durch die Quantenzahl $A = \pm 1$ charakterisiert wird, entspricht der Koeffizient f_+ dem $A = +1$ Beitrag und der Koeffizient f_- dem $A = -1$ Beitrag. Zu Bemerken ist, daß der Anfangszustand, als ${}^1S^e$ Zustand, die Symmetrie $A = +1$ besitzt. Die zwei Beiträge f_+, f_- spiegeln damit den $A = +1$ bzw. -1 Charakter des Endzustands wieder.

Die zweite Wahl der Impuls-Koordinaten, ist die der Jacobi-Impulse $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = (\mathbf{k}, \mathbf{K})$ und damit erhalten wir

$$T = f_1(k, K, \gamma) \epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}} + f_2(k, K, \gamma) \epsilon \cdot \hat{\mathbf{K}}, \quad (1.18)$$

wobei $\gamma = \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{K}}$. Wir benutzen l_k um den zu \mathbf{k} gehörigen Drehimpuls und l_K um den zu \mathbf{K} gehörigen Drehimpuls zu bezeichnen. In der Summation über l_i in (1.9), beschränken Parität und Spin im Endzustand $l_1 = l_k$ auf ungerade und $l_2 = l_K$ auf gerade Werte. Daher ergibt sich in diesem Fall keine einfache Beziehung ähnlich zu (1.14).

Das Matrixelement ist invariant unter der Transformation $(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) \rightarrow (\mathbf{k}, \mathbf{K})$, daher sind (1.13) und (1.18) gleich und es können Beziehungen zwischen den Koeffizienten angegeben werden. Die Winkel der Kugelflächenfunktionen $Y_{1q}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2)$ sind im laborfesten System angegeben. Es ist üblich den Polarisationsvektor des linear polarisierten Lichts ϵ als laborfeste z -Achse zu wählen. Um die körperfeste Symmetrie $(-1)^{t+m}$ mit einzubeziehen, muss in das körperfeste System rotiert werden. Diese Rotation wird nun für den allgemeinen Fall untersucht und danach auf den hier interessanten Fall der Koordinaten \mathbf{k}, \mathbf{K} spezialisiert. Im Fall linearer Polarisation in Richtung der laborfesten z -Achse wird (1.7) zu

$$T = \sum_{l_1 l_2} Y_{10}^{l_1 l_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \Lambda_{l_1 l_2} \quad (1.19)$$

Im Anhang C wird die Rotation einer allgemeinen Kugelflächenfunktion in ein Koordinatensystem mit der z -Achse entlang \mathbf{k}_2 behandelt. Insbesondere für den Fall $M = 0$ und unter Berücksichtigung der ungeraden Parität $(-1)^\pi = (-1)^{l_1 + l_2} = -1$ des Endzustands erhält man

$$\begin{aligned} Y_{10}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) = & \cos \theta_2 Y_{l_1 0}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle l_0 | l_1 0 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}} \\ & + \sin \theta_2 \frac{1 + e^{-2i\tilde{\varphi}_1}}{\sqrt{2}} Y_{l_1 1}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle l_1 | l_1 1 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}} \end{aligned} \quad (1.20)$$

mit $\theta_2 = \cos^{-1}(\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_2)$ und den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle lm | l_1 m l_2 0 \rangle$. Hier markiert die Tilde $\tilde{\cdot}$ Winkel im körperfesten Bezugssystem, definiert durch $\hat{\mathbf{k}}_2$ als z -Achse, während Winkel im Laborsystem, definiert durch ϵ als z -Achse, keine Markierung tragen. Das Matrixelement (1.7) wird dann zu

$$T = \cos \theta_2 \sum_{l_1} Y_{l_1 0}(\tilde{\mathbf{k}}_1) h_{l_1}^{\Sigma} + \sin \theta_2 \frac{1 + e^{-2i\tilde{\varphi}_1}}{\sqrt{2}} \sum_{l_1} Y_{l_1 1}(\tilde{\mathbf{k}}_1) h_{l_1}^{\Pi}. \quad (1.21)$$

Die Koeffizienten $h_{l_1}^{\Sigma}$ und $h_{l_1}^{\Pi}$ beziehen sich auf die Projektion $\mathbf{l}_1 \cdot \hat{\mathbf{k}}_1 = 0$ bzw. 1 wie anhand der Kugelflächenfunktionen in (1.21) zu erkennen ist.

Im besonderen Fall von $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}, \mathbf{k}_2 = \mathbf{K}$ wird die Gleichung (1.21) zu

$$T = \cos \Theta \sum_{l_k \text{ ungerade}} Y_{l_k 0}(\tilde{\mathbf{k}}) h_{l_k}^{\Sigma} + \sin \Theta \frac{1 + e^{-2i\tilde{\varphi}_k}}{\sqrt{2}} \sum_{l_k \text{ ungerade}} Y_{l_k 1}(\tilde{\mathbf{k}}) h_{l_k}^{\Pi} \quad (1.22)$$

wobei $\cos \Theta = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{K}}$ ist. Da für die interne Parität $(-1)^t = (-1)^{l_k} = -1$ gilt, entsprechen die zwei Terme den Σ_u und Π_u Beiträgen im Laborsystem

$$T = \cos \Theta a_{\Sigma}(\tilde{\mathbf{k}}, K) + \sin \Theta a_{\Pi}(\tilde{\mathbf{k}}, K), \quad (1.23)$$

$$a_{\Sigma} = \sum_{l_k \text{ ungerade}} Y_{l_k 0}(\tilde{\mathbf{k}}) h_{l_k}^{\Sigma}, \quad a_{\Pi} = \frac{1 + e^{-2i\tilde{\phi}_k}}{\sqrt{2}} \sum_{l_k \text{ ungerade}} Y_{l_k 1}(\tilde{\mathbf{k}}) h_{l_k}^{\Pi}. \quad (1.24)$$

Die Faktoren $\cos \Theta$ und $\sin \Theta$ entstehen durch die Rotation der körperfesten Komponenten wie in den Transformationen aus Abbildung 1.2 gezeigt wird. Die Koeffizienten in (1.22) sind wegen Gleichung (1.11) explizit durch

$$h_{l_k}^{\Sigma} = \sqrt{\frac{3}{4\Pi}} (-1)^{l_k+1} \frac{1}{\sqrt{2l_k+1}} \left[\sqrt{l_k} \Lambda_{l_k, l_k-1} - \sqrt{l_k+1} \Lambda_{l_k, l_k+1} \right] \quad (1.25)$$

$$h_{l_k}^{\Pi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (-1)^{l_k+1} \frac{1}{\sqrt{2l_k+1}} \left[\sqrt{l_k+1} \Lambda_{l_k, l_k-1} + \sqrt{l_k} \Lambda_{l_k, l_k+1} \right] \quad (1.26)$$

gegeben.

1.2 Geometrische Betrachtungen

An diesem Punkt wird es nötig eine geometrische Illustration der Sattelinversionssymmetrie und die Beziehung zwischen den Symmetrien $k_a \leftrightarrow k_b$ und der körperfesten Symmetrie $(-1)^{t+m}$ zu geben. Gleichzeitig wird uns dies erlauben, die Symmetrie-Eigenschaften der verschiedenen Faktoren in (1.15), (1.18) und (1.23) zu diskutieren.

Die Sattelinversionssymmetrie A , ausgedrückt durch $r_a \leftrightarrow r_b$, wurde zuerst durch Lin [Lin83, Lin86] bei der Untersuchung von hypersphärischen Wellenfunktionen bemerkt. Später wurde gezeigt [Wat86], daß A der Reinheit dieser Zustände in der Quantenzahl m entspricht (Lin benutzte nach Herrick die Notation T für diese Quantenzahl) und die Sattel-Symmetrie $(-1)^{t+m}$ beschreibt. Die Verbindung zwischen den verschiedenen Symmetrie-Operationen angewendet auf die Impulsvektoren wollen wir mit Hilfe der Abbildung 1.2 erklären.

Die zwei verschiedenen Sätze von Impulsvektoren $(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)$ und (\mathbf{k}, \mathbf{K}) werden in Abbildung 1.2 gezeigt. Einfaches Austauschen der Beträge k_a und k_b führt von Abbildung 1.2 a) nach d). Die Symmetrie-Operation im körperfesten System $(-1)^{t+m}$ ist gegeben durch die Abfolge a) nach b) und b) nach c). Die interne Paritätstransformation $(-1)^t$ entspricht $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ wie in der Abfolge a) nach b) gezeigt ist. Die Operation $(-1)^m$ entspricht einer Rotation des Dreiecks um 180° um \mathbf{K} als feste Achse, oder gleichbedeutend einer Spiegelung von \mathbf{k} an einer Ebene die \mathbf{K} enthält und senkrecht zu dem Dreieck steht. Dies führt von b) nach c) und es wird gleichzeitig deutlich, daß $(-1)^{t+m}$ der Operation $z \rightarrow -z$ entspricht, welche von Feagin [Fea84] zur Definition der Sattelinversionssymmetrie benutzt wurde.

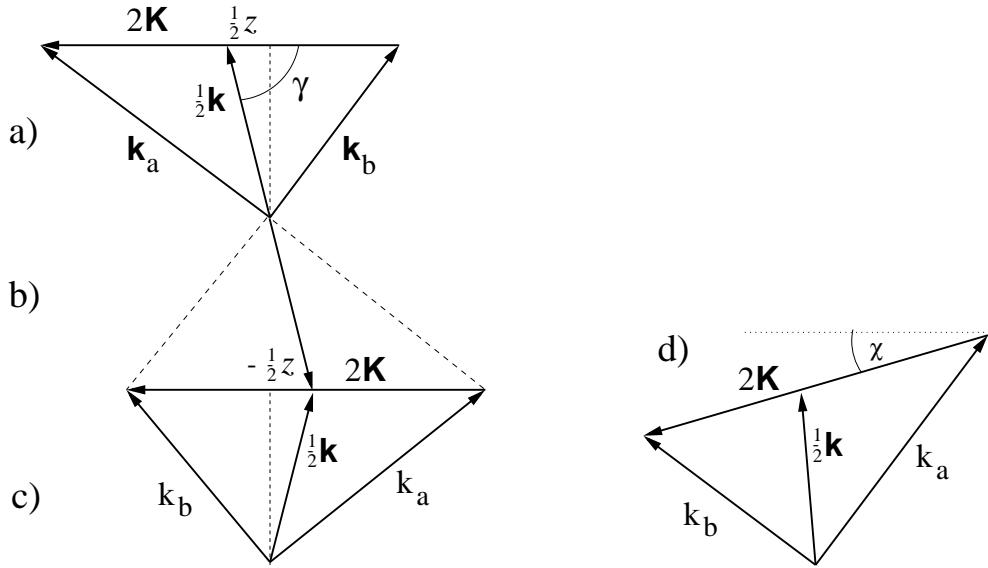


Abbildung 1.2: Eine Veranschaulichung der Symmetriee-Operationen im System zweier Elektronen. Der Schwerpunkt aller Teilchen ist der Ursprung der Vektoren $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$. Die zylindrische Koordinate z ist die Projektion von \mathbf{k} auf die körperfeste Achse $\hat{\mathbf{K}}$. Die direkte Transformation von a) nach d) entspricht dem Austausch $k_a \leftrightarrow k_b$. Die Abfolge a) nach b) gefolgt von b) nach c) entspricht $(-1)^{t+m}$ oder gleichbedeutend $z \rightarrow -z$. Eine Rotation von \mathbf{K} um den Winkel χ bei festgehaltenem γ führt von c) nach d).

Um die Identität der Transformationen $(-1)^{t+m}$ und $k_a \leftrightarrow k_b$ zu erreichen, daher von a) nach d) zu gelangen, ist eine zusätzliche Rotation des Dreiecks erforderlich, oder gleichbedeutend einer Rotation von \mathbf{K} um den Winkel χ bei festgehaltenem γ . Dieser Winkel χ ist durch

$$\cos \chi = \frac{2k_a k_b - (k_a^2 + k_b^2) \cos \theta_{ab}}{k_a^2 + k_b^2 - 2k_a k_b \cos \theta_{ab}} \quad (1.27)$$

gegeben. Die zwei Transformationen sind identisch wenn $\chi = 0$ ist, daher wenn $\cos \chi = 1$ gilt. Gleichung 1.27 zeigt, daß dies entweder für $k_a = k_b$ oder für $\cos \theta_{ab} = -1$ eintritt, daher falls die Elektronen in entgegengesetzte Richtung emittiert werden. Obwohl exakt diese Konfiguration durch die ${}^1\text{P}^o$ Symmetrie verboten ist, entsprechen die Bedingungen $k_a \approx k_b$ und $\cos \theta_{ab} \approx -1$ der dominanten Impuls-Verteilung bei der Photodoppelionisation nahe der Schwelle. Zudem ist der Punkt, an dem die zwei Symmetriee-Operationen sich maximal unterscheiden, durch $\cos \chi = -1$ gegeben, daher bei $\chi = 180^\circ$. In Gleichung 1.27 wird dies erreicht, falls $\cos \theta_{ab} = +1$, daher wenn sich beide Elektronen in die gleiche Richtung bewegen. Jedoch ist diese Konfiguration an der Schwelle durch die Abstoßung zwischen den

Elektronen stark unterdrückt. Daher sind die Symmetrie-Transformationen $k_a \leftrightarrow k_b$ und $(-1)^{t+m}$ über den gesamten Bereich der an der Schwelle wichtigen Konfigurationen gleich und können durch eine einzige Quantenzahl $A = \pm 1$ beschrieben werden. Aufgrund der Analyse des Wannier-Index durch Feagin, aufgrund der Betonung der $T(= m)$ Reinheit der Resonanzen durch Lin und Watanabe (bestätigt durch die Molekül-Orbital-Analyse) und aufgrund der Propensity-Regeln liegt es nahe, die körperfeste Operation $(-1)^{t+m}$ als die fundamentale anzusehen.

Mit der vorangegangenen Untersuchung sehen wir, daß Gleichung (1.15) einer Aufspaltung des vollen Matrixelements in zwei Teile mit fester ($k_a \leftrightarrow k_b$) Symmetrie und Gleichung (1.23) einer Aufspaltung in zwei Teile mit fester $(-1)^{t+m}$ Symmetrie entspricht. Die Koeffizienten f_+ und f_- sind durch die Konstruktion gerade bzw. ungerade unter dem Austausch ($k_a \leftrightarrow k_b$). Man kann auch zeigen, daß sie die selbe $(-1)^{t+m}$ Symmetrie besitzen. Die zugehörigen Faktoren $\epsilon \cdot (\hat{\mathbf{k}}_a \pm \hat{\mathbf{k}}_b)$ sind klarerweise gerade unter ($k_a \leftrightarrow k_b$), da diese Transformation keine Wirkung auf die Richtungen hat. Daher ist das Matrixelement in (1.15) eine Summe zweier Teile mit definierter ($k_a \leftrightarrow k_b$) Symmetrie. Die Winkel-Faktoren haben jedoch keine $(-1)^{t+m}$ Symmetrie, sodass die zwei Teile von (1.15) als ganzes diese Symmetrie nicht besitzen. Jedoch wird die Symmetrie aus den oben besprochenen Gründen für die Konfiguration an der Schwelle $k_a \approx k_b$, $\hat{\mathbf{k}}_a \approx -\hat{\mathbf{k}}_b$ näherungsweise erfüllt.

Im Gegensatz dazu, haben die zwei Teile der (\mathbf{k}, \mathbf{K}) Parametrisierung in Gleichung (1.23) exakte $(-1)^{t+m}$ Symmetrie aber keine exakte ($k_a \leftrightarrow k_b$) Symmetrie. Durch die Konstruktion haben a_Σ und a_Π die Symmetrie $(-1)^{t+m} = -1$ bzw. $+1$ und die Faktoren $\cos \Theta, \sin \Theta$ bleiben unter dieser Transformation gleich. Obwohl man zeigen kann, daß die nur von körperfesten Variablen abhängigen Faktoren a_Σ, a_Π Symmetrie in ($k_a \leftrightarrow k_b$) besitzen, gilt dies nicht für die Winkelfaktoren $\cos \Theta, \sin \Theta$. Wieder ist diese Symmetrieberechnung für die Photodoppelionisation nahe der Schwelle nicht kritisch und ($k_a \leftrightarrow k_b$) kann als gleichbedeutend zu $A = (-1)^{t+m}$ angesehen werden. Zu bemerken ist auch, daß im Gegensatz zur Photodoppelanregung, bei der der Vektor $\mathbf{R} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$ in der Wellenfunktion unbeobachtbar bleibt, die körperfeste Koordinate \mathbf{K} in der Photodoppelionisation als *laborfeste* Achse verwendet werden kann. Daher können die Konsequenzen der körperfesten Symmetrie $(-1)^{t+m}$ direkt gemessen werden, wie wir in Abschnitt 1.3 zeigen werden.

Weitere geometrische Betrachtungen, welche für die Photodoppelionisation nahe der Schwelle wichtig sind, beziehen sich auf den Winkel $\gamma = \cos^{-1} \mathbf{k} \cdot \mathbf{K}$. Falls der Π -Beitrag an der Schwelle überwiegt, so muß der $\cos \Theta = \epsilon \cdot \hat{\mathbf{K}}$ Faktor in (1.23) verschwinden und damit $\hat{\mathbf{K}}$ senkrecht zu ϵ stehen. Jedoch enthält das Dipolmatrixelement den Faktor $\epsilon \cdot (\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b) = 2 \epsilon \cdot \mathbf{r}$, wobei \mathbf{r} der Ortsvektor des Schwerpunkts beider Elektronen und konjugiert zu dem elektronischen Schwerpunktimpuls \mathbf{k} ist. Damit erwartet man, daß in der Dynamik der Photoabsorption $\epsilon \cdot \mathbf{k} \approx 1$ bevorzugt wird und daher auch $\hat{\mathbf{k}}$ parallel zu ϵ ausgerichtet ist. Dies bedeutet wiederum, daß $\hat{\mathbf{k}}$ senkrecht auf $\hat{\mathbf{K}}$ steht, was einer Absorption in einen körperfesten Π -Zustand entspricht. Ausgedrückt in den Koordinaten $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$ ergibt sich

$$\cos \gamma = \frac{k_a^2 - k_b^2}{kK} = \frac{k_a^2 - k_b^2}{(k_a^2 + k_b^2 + 2k_a k_b \cos \theta_{ab})^{1/2} (k_a^2 + k_b^2 - 2k_a k_b \cos \theta_{ab})^{1/2}}. \quad (1.28)$$

Es ist zu erkennen, daß mit $k_a = k_b$ auch $\cos \gamma = 0$ gilt und für diese Konfigurationen $\hat{\mathbf{k}}$ senkrecht auf $\hat{\mathbf{K}}$ steht. Dieses Argument versagt, falls $k_a \approx k_b$ und der Winkel θ_{ab} gleichzeitig nach 0° oder 180° geht, daher wenn K oder k verschwindet. Der Fall $\theta_{ab} = 0^\circ$ hat für die Photodoppelionisation an der Schwelle durch die Coulomb-Abstoßung keine Bedeutung. Jedoch sollte $\theta_{ab} \sim 180^\circ$ die bevorzugte Konfiguration sein. In diesem Bereich sind alle Ausrichtungen von $\hat{\mathbf{k}}$ relativ zu $\hat{\mathbf{K}}$ möglich, je nach dem ob k_a größer oder kleiner als k_b ist. Dies steht nicht im Widerspruch zu der Dominanz von $\cos \gamma = 0$ in dem gemessenen Wirkungsquerschnitt, da der Bereich von $\theta_{ab} = 180^\circ$ durch die ${}^1\text{P}^o$ -Symmetrie verboten ist.

Das T -Matrixelement wurde in Ausdrücken unendlicher Summen von Ein-Teilchen-Gleichungen (1.9) und (1.13)) bzw. Quasi-Ein-Teilchen-Drehimpulsen (des elektronischen Schwerpunktes und der Relativkoordinate in Gleichung (1.21)) ausgedrückt. Obwohl für die langreichweiten Coulomb-Kräfte im Prinzip alle Drehimpulse möglich sind, ist zu erwarten, daß die niedrigsten Werte dominieren. Diese Erwartung stützt sich auf das klassische Argument, daß die Elektronen aus einer Region nahe des Kerns emittiert werden (kleiner Stoßparameter) und ihr asymptotischer Impuls an der Schwelle verschwindend klein ist. Daher ist es angebracht den Term führender Ordnung in der l -Entwicklung gesondert zu betrachten.

Im Fall der Darstellung (1.12) bedeutet dies, daß nur $l = 1$ in der Summation beiträgt. Mit dieser Vereinfachung kann das T -Matrixelement (1.22) in der Form

$$T = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} h_1^\Sigma (\epsilon \cdot \hat{\mathbf{K}})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{K}}) - \sqrt{\frac{4\pi}{3}} h_1^\Pi \epsilon \cdot \hat{\mathbf{K}} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{K}}), \quad (1.29)$$

geschrieben werden [Dör98a]. In dem speziellen Fall von $l = 1$ sind die Koeffizienten h_1^Σ und h_1^Π unabhängig von dem Winkel $\gamma = \cos^{-1} \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{K}}$. Die Darstellung (1.29) betont, daß der Σ -Teil maximal wird, falls $\epsilon, \hat{\mathbf{k}}$ und $\hat{\mathbf{K}}$ kolinear sind. Dies entspricht der instabilen Richtung parallel zu der Achse durch die beiden Elektronen in Abbildung 1.1 a). Im Gegensatz dazu hat der Π -Teil ein Maximum, falls $\hat{\mathbf{k}}$ senkrecht auf $\hat{\mathbf{K}}$ steht und kolinear mit ϵ ist. In diesem Fall ist die Bewegung des elektronischen Schwerpunktes entlang der stabilen Richtung ($\mu = 0$) des Sattel-Potentials. Wie oben schon gesagt wurde, hat der Σ -Teil $A = (-1)^{t+m} = -1$ und der Π -Teil $A = +1$ Symmetrie. Es ist der unterschiedliche Charakter der Bewegung des elektronischen Schwerpunktes in den beiden Teilen, der zu verschiedenen Wannier-Exponenten im Wirkungsquerschnitt und zu einer Unterdrückung des instabilen Σ -Teils führt.

1.3 Wirkungsquerschnitte

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Photodoppelionisation von Helium in zwei willkürlichen Impuls-Koordinaten $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ ist durch

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_1 d\hat{\mathbf{k}}_2 dE_1 dE_2} = \frac{(2\pi)^2 \alpha}{\omega} m_1 k_1 m_2 k_2 |T|^2 \quad (1.30)$$

gegeben, wobei ω die Frequenz des Photons, α die elektromagnetische Feinstrukturkonstante, $E = E_1 + E_2$ die Gesamtenergie oberhalb der Schwelle zum Dreiteilchenauftschlag und m_1, m_2 die Teilchen- bzw. Quasiteilchenmassen sind. Oft werden weniger-differentielle Wirkungsquerschnitte gemessen. Zum Beispiel kann über alle Richtung eines der Impulse (hier $\hat{\mathbf{k}}_1$) integriert werden

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_2 dE_1 dE_2} = \frac{(2\pi)^2 \alpha}{\omega} m_1 k_1 m_2 k_2 \int d\hat{\mathbf{k}}_1 |T|^2. \quad (1.31)$$

Diese Integration kann mit Hilfe der Parametrisierungen (1.8)-(1.12) oder (1.21)-(1.22) analytisch durchgeführt werden und wir erhalten

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_2 dE_1 dE_2} = \frac{(2\pi)^2 \alpha}{\omega} m_1 k_1 m_2 k_2 \pi (A_1 + (2B - 3A_1) \cos^2 \theta_2) \quad (1.32)$$

mit

$$A_1 = \sum_{l_1} |c_{l_1}|^2, \quad B = \frac{3}{2\pi} \sum_{l_1 l_2} |\Lambda_{l_1 l_2}|^2 \quad (1.33)$$

oder äquivalent dazu

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_2 dE_1 dE_2} = \frac{(2\pi)^2 \alpha}{\omega} m_1 k_1 m_2 k_2 (H_1^\Sigma + (H_1^\Pi - H_1^\Sigma) \cos^2 \theta_2) \quad (1.34)$$

mit

$$H_1^\Sigma = \sum_{l_1} |h_{l_1}^\Sigma|^2, \quad H_1^\Pi = \sum_{l_1} |h_{l_1}^\Pi|^2. \quad (1.35)$$

Der Wirkungsquerschnitt (1.30) für den $S \rightarrow P$ -Übergang kann immer in der Form

$$\frac{d\sigma}{dE_1 dE_2 d\hat{\mathbf{k}}_2} = \frac{1}{4\pi} \frac{d\sigma}{dE_1 dE_2} \left(1 + \beta_2 P_2(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}_2) \right), \quad (1.36)$$

dargestellt werden und wir können daraus den Asymmetrieparameter β_2

$$\beta_2 = 2 \left(1 - \frac{3A_1}{2B} \right) = 2 \left(1 - \frac{3H_1^\Pi}{2H_1^\Pi + H_1^\Sigma} \right) \quad (1.37)$$

entnehmen. Hier sieht man direkt, daß $\beta_2 = 2$ für reine Σ -Zustände ($H_1^\Pi = 0$) und $\beta_2 = -1$ für reine Π -Zustände ($H_1^\Sigma = 0$) gilt. Natürlich führt ein Austausch der Indizes 1 und 2, daher die Verwendung von $\hat{\mathbf{k}}_1$ als körperfeste Achse, zu einem zu (1.37) entsprechenden Ausdruck für β_1 .

1.3.1 β -Parameter in molekularen Koordinaten

Unter Verwendung molekularer Koordinaten erhalten wir die Parameter β_k , welcher die Winkelverteilung des elektronischen Schwerpunktes beschreibt, falls die relative Ausrichtung der Elektronen nicht beobachtet wird und β_K , der die Winkelverteilung des interelektronischen Vektors unter Integration über alle Richtungen des elektronischen Schwerpunktes beschreibt.

Benutzen wir zuerst $\mathbf{K} = \mathbf{k}_2$ als körperfeste Achse, dann ist β_K durch

$$\beta_K = 2 \left(1 - \frac{3H_k^\Pi}{2H_k^\Pi + H_k^\Sigma} \right) \quad (1.38)$$

mit

$$H_k^\Sigma = \sum_{l_k \text{ ungerade}} |h_{l_k}^\Sigma|^2, \quad H_k^\Pi = \sum_{l_k \text{ ungerade}} |h_{l_k}^\Pi|^2 \quad (1.39)$$

gegeben und die $h_{l_k}^\Sigma, h_{l_k}^\Pi$ sind in (1.25) und (1.26) gegeben. Wir erinnern daran, daß die Projektion von \mathbf{l}_k auf $\hat{\mathbf{K}}$ den Σ bzw. Π -Charakter des Zwei-Elektronenzustands kennzeichnet. Aus Gleichung (1.15) erhält man die Bedingung

$$\frac{\Lambda_{l_k, l_k+1}}{\Lambda_{l_k, l_k-1}} = \begin{cases} -\left(\frac{l_k+1}{l_k}\right)^{1/2} & \text{reiner } \Sigma\text{-Zustand} \\ \left(\frac{l_k}{l_k+1}\right)^{1/2} & \text{reiner } \Pi\text{-Zustand} \end{cases}, \quad (1.40)$$

wenn alle $h_{l_k}^\Pi$ bzw. alle $h_{l_k}^\Sigma$ verschwinden.

Als ein Beispiel kann man β_K in der Näherung eines reinen $l = 1$ -Beitrags konstruieren, daher im Fall, daß nur der niedrigste l_k -Wert beträgt. Dann erhält man

$$h_1^\Pi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Lambda_{10} - \sqrt{2} \Lambda_{12}) \quad (1.41)$$

$$h_1^\Sigma = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{2} \Lambda_{10} + \Lambda_{12}) \quad (1.42)$$

und mit (1.38) ergibt sich der Asymmetrieparameter β_K zu

$$\beta_K = \frac{|\lambda|^2 - 2\sqrt{2}\operatorname{Re}\lambda}{1 + |\lambda|^2}, \quad (1.43)$$

wobei nur noch das Verhältnis $\lambda = \Lambda_{12}/\Lambda_{10}$ eingeht. Dies ist das Ergebnis von Feagin [Fea96].

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, kann die Analyse mit \mathbf{k} als körperfeste Achse wiederholt werden und wir erhalten

$$\beta_k = 2 \left(1 - \frac{3H_K^\Pi}{2H_K^\Pi + H_K^\Sigma} \right) \quad (1.44)$$

mit

$$H_K^\Sigma = \sum_{l_K \text{ gerade}} |h_{l_K}^\Sigma|^2, \quad H_K^\Pi = \sum_{l_K \text{ gerade}} |h_{l_K}^\Pi|^2 \quad (1.45)$$

und

$$h_{l_K}^\Sigma = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{-1}{\sqrt{2l_K + 1}} \left[\sqrt{l_K} \Lambda_{l_K-1, l_K} - \sqrt{l_K + 1} \Lambda_{l_K+1, l_K} \right] \quad (1.46)$$

$$h_{l_K}^\Pi = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{-1}{\sqrt{2l_K + 1}} \left[\sqrt{l_K + 1} \Lambda_{l_K-1, l_K} + \sqrt{l_K} \Lambda_{l_K+1, l_K} \right]. \quad (1.47)$$

In der Näherung nur Λ_{10} und Λ_{12} in der Entwicklung zu berücksichtigen, erhält man

$$\beta_k = \frac{2 + |\lambda|^2/5}{1 + |\lambda|^2} \quad (1.48)$$

und mit Hilfe von Gleichung (1.40) sieht man, daß

$$\lambda = \frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{10}} = \begin{cases} -\sqrt{2} & \text{reiner } \Sigma\text{-Zustand} \\ 1/\sqrt{2} & \text{reiner } \Pi\text{-Zustand} \end{cases} \quad (1.49)$$

gilt, so daß (1.43) und (1.48) zu dem Ergebnis

$$\begin{aligned} \beta_k &= 4/5, & \beta_K &= 2 && \text{reiner } \Sigma\text{-Zustand} \\ &= 7/5, & &= -1 && \text{reiner } \Pi\text{-Zustand} \end{aligned} \quad (1.50)$$

führen [Fea96]. Falls zusätzlich nur Λ_{10} endlich bleibt ($\lambda \rightarrow 0$), werden die Asymmetrieparameter zu $\beta_K = 0$ und $\beta_k = 2$. Dann ergibt sich keine Ausrichtung von $\hat{\mathbf{k}}$ und die Winkelverteilung von $\hat{\mathbf{k}}$ ist einfach durch $(\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}})^2$ gegeben.

1.4 Vergleich mit dem Experiment

In diesem Abschnitt werden wir Winkelverteilungen, Energieverteilungen und β -Parameter, gemessen durch Rückstoßionenspektroskopie, mit den Ergebnissen von „ab initio“ Rechnungen verglichen. Elektronkorrelationen werden in unseren Rechnungen durch die 3C-Wellenfunktion berücksichtigt [Bra89], die paarweise Coulomb-Wechselwirkungen der drei Teilchen enthält. Die Erfolge und Grenzen dieses Ansatzes sind in dem Übersichtsartikel von Briggs und Schmidt dargestellt [Bri00].

In allen Prozessen, in die Kontinuumszustände eingehen, ist es jedoch nützlich, zuerst die Coulomb-Kräfte auszuschalten. Im Falle der Photodoppelionisation bedeutet dies, ein Produkt von Einteilchenanfangszuständen zu benutzen. Im Endzustand heißt dies ein Produkt von zwei ebenen Wellen. Dieser Ansatz erlaubt uns die Merkmale der Dynamik der Photoionisation und der $LS\pi$ -Symmetrie von Anfangs- und Endzustand von den

Merkmale der direkten Elektron-Elektron-Korrelation, insbesondere im Endzustand, zu trennen.

In den hier gezeigten Rechnungen benutzen wir den Dipoloperator in Längenform (Gleichung (1.6)), daher $2 \epsilon \cdot \mathbf{r}$, da dieser eine bessere Übereinstimmung mit Experimenten zu Photodoppelionisation von Helium nahe der Schwelle gebracht hat [Pon96b]. In den meisten Fällen ergibt sich auch eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Geschwindigkeitsform aus Gleichung (1.5) [Luc98].

Die Gesamtenergie über der Schwelle ist durch

$$E = \frac{k^2}{4} + K^2 \quad (1.51)$$

gegeben, da für die Masse des elektronischen Schwerpunkts $m_k = 2$ gilt und die reduzierte Masse der beiden Elektronen $m_K = m_{ab} = 1/2$ ist. Eher als die Energien $k^2/4$ und K^2 zu verwenden, ist es für Betrachtung der Energieaufteilung nützlich, den Anteil an der Gesamtenergie in der Schwerpunktskoordinate

$$x \equiv \frac{k^2}{4E} \quad (1.52)$$

einzu führen. Damit ist $\frac{K^2}{E} = 1 - x$ der Anteil der Überschußenergie in der relativen Bewegung der Elektronen. Mit diesen Definitionen ergeben sich die Elektronenergien zu

$$E_a = \frac{k_a^2}{2} = \frac{E}{2} \left(1 + 2\sqrt{x(1-x)} \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{K}} \right) \quad (1.53)$$

$$E_b = \frac{k_b^2}{2} = \frac{E}{2} \left(1 - 2\sqrt{x(1-x)} \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{K}} \right). \quad (1.54)$$

Daher gilt $E_a = E_b = E/2$ für $x \rightarrow 0$, was der Emission der Elektronen in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Energie entspricht und $E_a = E_b = E/2$ für $x = 1$, was Emission in der gleichen Richtung entspricht. Für die Region $x \sim \frac{1}{2}$ ist jedoch ein weiter Bereich von Elektronenenergien E_a, E_b und relativen Winkeln möglich.

1.4.1 Der unkorrelierte Fall

Benutzen wir einen unkorrelierten Anfangszustand, daher das Produkt zweier 1s-Atomzuständen mit effektiver Kernladung $Z_s = 27/16$ [Mau95b]

$$\psi_i(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \frac{Z_s^3}{\pi} e^{-Z_s(r_a+r_b)} \quad (1.55)$$

und einen Endzustand, der aus einem Produkt zweier ebener Wellen besteht

$$\psi_{\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = (2\pi)^{-3} e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_a + i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_b}, \quad (1.56)$$

so kann das T -Matrixelement analytisch berechnet werden. Wir geben es hier in der Form der Parametrisierung der Gleichung (1.18) an:

$$T \propto \left[\left(1 + \frac{Z_s^2}{E} \right)^2 - 4x(1-x) \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{K}} \right]^{-3} [(Z_s^2 + 2E)(\epsilon \cdot \mathbf{k}) + 2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{K})(\epsilon \cdot \mathbf{K})] . \quad (1.57)$$

Der erste Term dieses Ausdrucks entsteht durch die Fourier-Transformation der 1s-Wellenfunktionen. Der zweite Term spiegelt die Wechselwirkung des Elektronpaars mit dem Photon wieder.

Wir interessieren uns hier für die Region an der Schwelle des Dreiteilchenaufbruchs. Daher betrachten wir in (1.57) den Grenzwert $E \rightarrow 0$ bei konstantem x . Dann bleibt in erster Ordnung in E nur der Term mit $\epsilon \cdot \mathbf{k}$ erhalten, daher gilt

$$T \propto \epsilon \cdot \mathbf{k} . \quad (1.58)$$

Wird der Wirkungsquerschnitt nach (1.30) gebildet, so ergibt sich mit $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}, \mathbf{k}_2 = \mathbf{K}$

$$\frac{d\sigma}{dx d\hat{\mathbf{k}} d\hat{\mathbf{K}}} \propto \sqrt{x(1-x)} (\epsilon \cdot \mathbf{k})^2 . \quad (1.59)$$

Der Faktor $\sqrt{x(1-x)}$ ist einfach ein Phasenraumfaktor. Zu bemerken ist, daß im Ergebnis mit ebenen Wellen an der Schwelle $\hat{\mathbf{k}}$ entlang ϵ ausgerichtet ist, während $\hat{\mathbf{K}}$ absolut frei bleibt. Daher gilt $\beta_k = 2$ und $\beta_K = 0$ unabhängig von der Energieverteilung x . Insbesondere wollen wir betonen, daß im Ebene-Wellen-Modell keine Ausrichtung von $\hat{\mathbf{K}}$ bevorzugt ist und die Σ - und Π -Beiträge daher gleich sind. Dies wird durch eine explizite Transformation von (1.58) in die Form (1.22) bestätigt. Es bleiben lediglich die $l_k = 1$ Beiträge erhalten und

$$h_{l_k}^\Sigma = h_{l_k}^\Pi \propto k \delta_{l_k 1} \quad (1.60)$$

zeigt die gleiche Population in Σ und Π im Ebene-Wellen-Modell. Dies bestätigt die Diskussion am Ende des Kapitels 1.3: Für unkorrelierte Wellenfunktionen sind nur sp -Endzustände möglich, daher trägt nur das Λ_{10} -Matrixelement bei, was zu $\beta_k = +2, \beta_K = 0$ führt.

Es gibt auch Messungen des Energieverteilungsquerschnittes $d\sigma/dx$. Mit (1.59) ergibt sich dieser in der ebene Wellen-Näherung direkt zu

$$\frac{d\sigma}{dx} \propto x \sqrt{x(1-x)} . \quad (1.61)$$

Dieser Wirkungsquerschnitt wird in Abbildung 1.3 a) gezeigt. Außer dem Faktor x wird die Glockenform mit einem einzigen Maximum und Nullstellen an den Grenzen $x = 0$ (entgegengesetzte Emission) und $x = 1$ (Emission in die gleiche Richtung) hauptsächlich durch den Phasenraumfaktor bestimmt. Bei hoher Energie dominiert die ungleiche Energieverteilung, was in einem Maximum im Bereich von $x = 1/2$ für $E \rightarrow \infty$ resultiert.

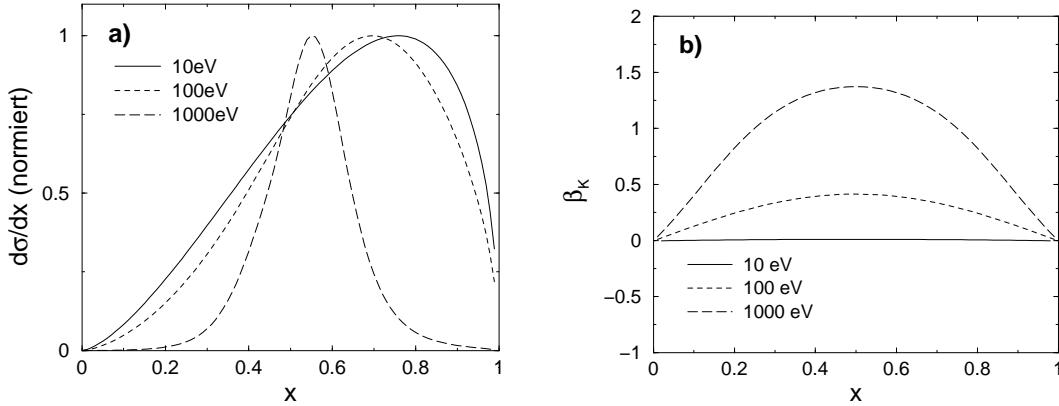


Abbildung 1.3: a) Der Wirkungsquerschnitt der Energieverteilung $d\sigma/dx$ für die angegebenen Energien über der Schwelle. Die Rechnungen sind mit unkorreliertem Anfangs- und Endzustand durchgeführt und im Maximum auf 1 normiert worden. b) Der Asymmetrieparameter β_K in der gleichen Näherung und den gleichen Energien wie in a).

Dies entspricht der Dominanz des „shake off“-Prozesses für hohe Energien, bei dem eines der Elektronen praktisch das Photon aufnimmt und das andere Elektron mit kleiner Energie und nahezu isotroper Winkelverteilung emittiert wird. Damit gilt $\hat{\mathbf{k}} \approx \hat{\mathbf{K}} \approx \hat{\mathbf{k}}_>$, wobei $\hat{\mathbf{k}}_>$ der Impuls des höherenergetischen Elektrons ist, und daher auch $\beta_- \rightarrow 2$ für $E \rightarrow \infty$ wie in Abbildung 1.3 b) zu erkennen ist. Wird die Energie verringert, so neigt sich das Maximum für $E \rightarrow 0$ nach $x = 1$. Dies entspricht dem Fall unkorrelierter Elektronen (die Elektron-Elektron-Abstoßung wird hier nicht berücksichtigt), die in gleicher Richtung und mit gleicher Energie parallel zu ϵ emittiert werden. Jedoch ergibt sich immer eine Nullstelle bei $x = 1$ durch den Phasenraumfaktor $\sqrt{x(1-x)}$ in Gleichung (1.61).

Im Folgenden wollen wir nun die Veränderungen in den Winkelverteilungen (den β -Parametern) und der Energieverteilung durch die Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung, insbesondere der Elektron-Elektron-Abstoßung im Endzustand, betrachten.

1.4.2 Der korrelierte Fall

Korrelation wird nun durch die Wahl der 3C-Wellenfunktion im Endzustand berücksichtigt. Die 3C-Wellenfunktion wurde von Garibotti [Gar80] eingeführt und von Brauner [Bra89] zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten der Elektronenstoßionisation von atomarem Wasserstoff eingesetzt. Maulbetsch und Briggs [Mau92] haben gezeigt, daß diese Wellenfunktion auch erfolgreich zur Beschreibung der Photodoppelionisation von Helium verwendet werden kann.

Zum Verständnis der Form der 3C-Wellenfunktion ist es nützlich die Kontinuumswellenfunktion zweier geladener Teilchen i und j zu betrachten. Fordert man einen festen asymptotischen Relativimpuls \mathbf{k}_{ij} der beiden Teilchen und setzt die Wellenfunktion als

Produkt mit einer ebenen Welle an, so erhält man die *exakte* Lösung des Zwei-Teilchen-Hamiltonoperators

$$\psi_{1C}(\mathbf{r}_{ij}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_{ij}\mathbf{r}_{ij}} C_{ij} \quad (1.62)$$

mit dem Coulomb-Faktor

$$C_{ij} = N_{ij} {}_1F_1(i\alpha_{ij}, 1, -i[k_{ij}r_{ij} + \mathbf{k}_{ij}\mathbf{r}_{ij}]) , \quad (1.63)$$

wobei $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ der Abstand der beiden Teilchen ist. Die Ortsabhängigkeit des Coulomb-Faktors bleibt auf die hypergeometrische ${}_1F_1$ -Funktion [Abr72, Erd84] beschränkt, während in die Coulomb-Zustandsdichte

$$N_{ij} = e^{-\pi\alpha_{ij}/2} \Gamma(1 - i\alpha_{ij}) \quad (1.64)$$

nur noch der Sommerfeld-Parameter $\alpha_{ij} = Z_i Z_j m_{ijb}/k_{ij}$ eingeht, den man als Maß für die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung betrachten kann. Z_i und Z_j sind dabei die Ladungen der Teilchen, m_{ij} ist deren reduzierte Masse und Γ ist die komplexe Gammafunktion [Abr72].

Im Fall von drei geladenen Teilchen, wie bei Helium, kann man die 3C-Wellenfunktion in ähnlicher Weise wie die 1C-Wellenfunktion (1.62) konstruieren. Man setzt die Wellenfunktion wieder als Produkt einer ebenen Welle an und berücksichtigt jede Zwei-Teilchen-Wechselwirkung durch einen Coulomb-Faktor, was zu der Funktion

$$\psi_{3C}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (2\pi)^{-3} e^{i\mathbf{kr} + i\mathbf{KR}} C_{a\alpha} C_{b\alpha} C_{ab} \quad (1.65)$$

führt. Die ebene Welle in Gleichung (1.65) wurde in Jacobi-Koordinaten ausgedrückt und die Coulomb-Faktoren $C_{a\alpha}$ und $C_{b\alpha}$ beziehen sich auf die anziehende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen a bzw. b und dem α -Teilchen (dem Kern des Heliumatoms). Der Coulomb-Faktor C_{ab} berücksichtigt dagegen die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

Durch die große Masse des α -Teilchens entsprechen sowohl die relativen Ortskoordinaten, als auch die Relativimpulse zwischen den Elektronen und dem Heliumkern praktisch den Elektronenkoordinaten im Schwerpunktssystem. Deshalb werden die Coulomb-Faktoren meist in den Elektronenkoordinaten ausgedrückt [Mau92]. Die 3C-Wellenfunktion kann aber auch bei anderen Massenverhältnissen in der Form (1.65) angesetzt werden und besitzt die richtige Asymptotik des Drei-Teilchen-Kontinuums, falls alle Teilchen weit voneinander entfernt sind [Kla90].

Wir benutzen auch einen korrelierten Anfangszustand vom Hylleraas-Typ, der die Elektron-Elektron-Abstößung im Anfangszustand einen vom Abstand R abhängigen Exponentialfaktor berücksichtigt [Sla77, Mau95b]

$$\psi_i(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = N e^{-c_1(r_a + r_b) + c_2 R} , \quad (1.66)$$

mit den durch das Ritzsche Variationsverfahren bestimmten Konstanten [Mau92]

$$c_1 = 1.858, \quad c_2 = 0.255, \quad N = 1.47 . \quad (1.67)$$

Die Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Abstoßung im Anfangszustand ist aber relativ unwichtig für die Winkelverteilung und wir betonen, daß nur relative und keine absoluten Wirkungsquerschnitte gezeigt werden.

Nach Wahl der Wellenfunktionen in Anfangs- und Endzustand wird das Matrixelement numerisch berechnet. Es gehen daher keine Anpassungsparameter in die Theorie ein. Da der Anfangszustand sowohl für $r_a \rightarrow \infty$, als auch für $r_b \rightarrow \infty$ exponentiell abfällt, können die hier auftretenden 6 dimensionalen Integrale in Kugelkoordinaten ohne Probleme durch eine Monte-Carlo-Integration berechnet werden. In dieser Arbeit wurde der maximal berücksichtigte Wert von $r_i, i = a, b$ in der numerischen Auswertung zu 8 a.u. gewählt und ein adaptiver Monte-Carlo-Algorithmus verwendet, bei dem die Auswahl der Stützstellen auf die zu integrierende Funktion angepaßt wird [Lep78, Pre92].

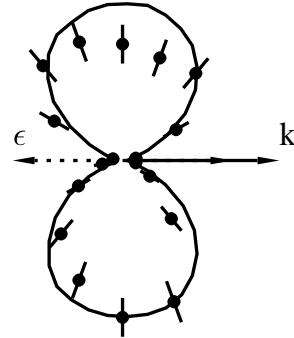


Abbildung 1.4: Die Winkelverteilung des innerelektronischen Vektors \mathbf{K} für $E = 1$ eV, $x = 0.2$ und \mathbf{k} entlang von ϵ festgehalten. Experimentelle Punkte sind aus [Bri00] und die durchgezogene Kurve zeigt das Ergebnis der Rechnung mit ψ_{3C} . Experiment und Theorie wurden im Maximum auf 1 normiert.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/(dx d\hat{\mathbf{k}} d\hat{\mathbf{K}})$ ist in Abbildung 1.4 für feste Werte $E = 1$ eV, $x = 0.2$ und $\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}} = 1$ gezeigt. Daher wird die Winkelverteilung des inneren elektronischen Vektors \mathbf{K} für festgehaltenen elektronischen Schwerpunktsimpuls \mathbf{k} entlang der Polarisationsrichtung dargestellt. Zunächst ist die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu bemerken. Zusätzlich, und wichtiger, ist die fast vollständige Ausrichtung von $\hat{\mathbf{K}}$ in einer näherungsweisen $\sin^2 \Theta$ -Verteilung senkrecht zu $\hat{\mathbf{k}}$. Dies zeigt direkt die Dominanz des körperfesten Π -Zustands ($m = 1$) mit $A = +1$ in der Nähe der Schwelle. Dies unterstützt die Hypothese von Huetz et al [Hue91], daß die

f_- ($A = -1$)-Amplitude an der Schwelle verschwindet, aber die f_+ ($A = +1$) -Amplitude an der Schwelle endlich bleibt. Ist dies der Fall, so ergibt sich eine Nullstelle, falls $\hat{\mathbf{K}}$ parallel zu $\hat{\mathbf{k}}$ ist. In Abbildung 1.4 ist zu erkennen, daß die numerische Rechnung und das Experiment eine näherungsweise Nullstelle für diese Konfiguration zeigen.

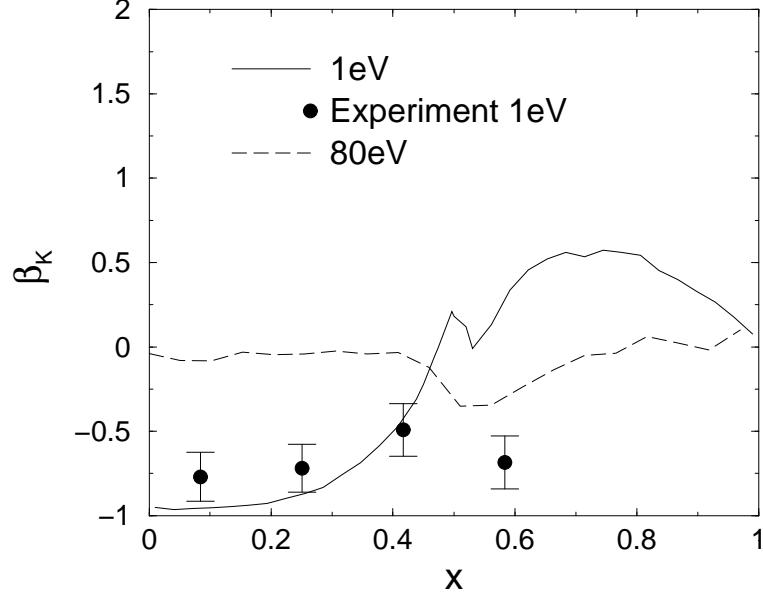


Abbildung 1.5: Der Parameter β_K als Funktion von x , dem Anteil der Gesamtenergie E oberhalb der Schwelle in der Bewegung des elektronischen Schwerpunkts. Die Experimentellen Werte sind aus [Dör96] und die durchgezogenen bzw. gestrichelten Kurven sind die Rechnungen mit korrelierten Wellenfunktionen für die angegebenen Energien über der Schwelle.

Die Orientierung von $\hat{\mathbf{K}}$ nahe der Schwelle muß sich auch im β_K -Parameter wiederspiegeln, der in Abbildung 1.5 für den gesamten x -Bereich für $E = 1$ eV und für $E = 80$ eV gezeigt ist. Wie erwartet, gilt im Bereich von $x \approx 0$ für $E = 1$ eV $\beta_K \approx -1$, was den dominanten Π -Beitrag in der Region des maximalen Wirkungsquerschnitts aufzeigt. Bei höheren x sagt die Theorie $\beta_K \approx +0.5$ im Widerspruch zum experimentellen Wert nahe $x = 0.6$ voraus. Hier mißtrauen wir dem Experiment (der Wirkungsquerschnitt ist in diesem Bereich sehr klein), da schon gezeigt wurde, daß die 3C-Wellenfunktion einen weiten Bereich von β_{k_a} ($= \beta_{k_b}$) Messungen an der Schwelle gut beschreibt [Mau92, Mau93a].

Bei der hohen Energie von $E = 80$ eV ist in Abbildung 1.5 zu erkennen, daß $\beta_K \approx 0$ im gesamten Bereich von x in Übereinstimmung mit dem unkorrelierten Endzustand gilt.

Die β_k -Werte sind in Abbildung 1.6 gezeigt. Bei 1 eV nähert sich der gerechnete Wert $\beta_k = 1.4$ für $x \rightarrow 0$ in Übereinstimmung mit der Vorhersage von Feagin (siehe Gleichung (1.50)) gestützt auf reine $l_k = 1$ -Beiträge. Die experimentellen Werte liegen etwas unter

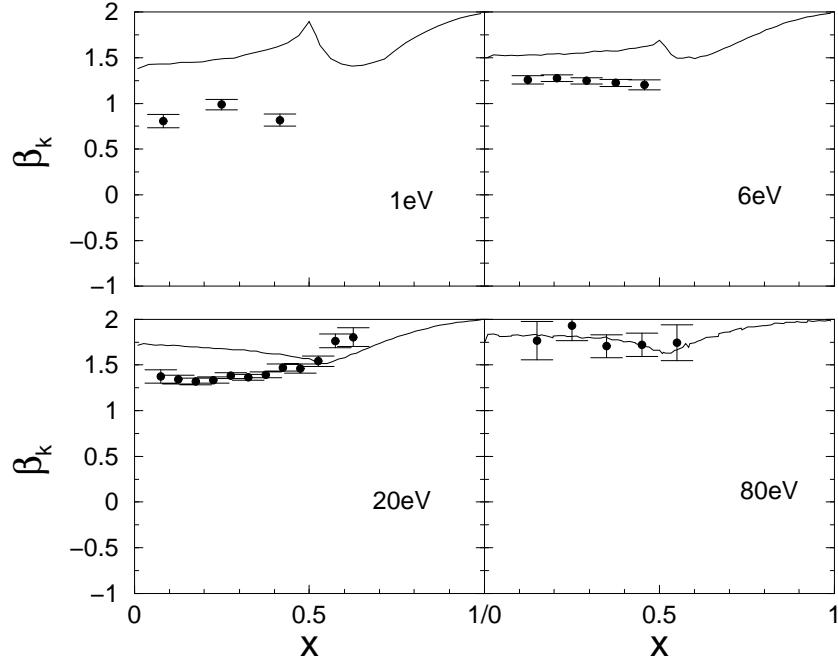


Abbildung 1.6: Der Parameter β_k als Funktion von x für verschiedene Werte von E . Die Experimentellen Werte sind aus [Dör96] und die durchgezogenen Kurven sind die Rechnungen mit korrelierten Wellenfunktionen.

diesem Wert. Bei $x = 1$ gilt $\beta_k = +2$ bei allen Energien, was man erwarten kann, falls beide Elektronen in der gleichen Richtung entlang ϵ emittiert werden. Nahe der Schwelle verschwindet der Wirkungsquerschnitt aber für diese Konfiguration. In den Abbildungen 1.5 und 1.6 kann man Strukturen rund um $x = 0.5$ erkennen. Dieser x -Wert enthält den Fall, daß entweder k_a oder k_b verschwindet und die Struktur entsteht durch die Divergenz der Zweiteilchen-Coulomb-Zustandsdichte (1.64) für ein anziehendes Potential. Dieser Effekt erzeugt auch den beobachteten „cusp“ (Divergenz im Wirkungsquerschnitt) beim Kontinuumseinfang bei Stößen schwerer Ionen. Wir glauben an die Existenz dieser Struktur, obwohl diese nicht durch das Experiment bestätigt wird. Die experimentellen Werte von β_k zeigen gute Übereinstimmung mit der Theorie, was aufgrund der Abbildung 1.4 erwartet werden konnte. Bei 1 eV sind die Daten des Experiments nur in grober Übereinstimmung mit der Theorie und nicht mit $\beta_k = 1.4$.

Für die höheren Energien von $E = 6, 20$ and 80 eV existieren experimentelle Daten nur für β_k , welche in Abbildung 1.6 gezeigt sind. Bei 6 eV und 20 eV ist β_k näherungsweise 1.4 für $x \leq 0.5$ und steigt dann in Richtung von $\beta_k \approx 2$ an, wie von der Theorie vorhergesagt. Für $E = 80$ eV ist $\beta_k \approx 2$ im ganzen x -Bereich. Generell stimmen die berechneten β_k -Werte mäßig mit den experimentellen Werten überein. Man sollte jedoch

auch beachten, daß die Experimentellen Daten mit endlicher Auflösung in Energie- und Winkelvariablen behaftet sind. Eine entsprechende Mittelung der Theoretischen Ergebnisse könnte die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten in manchen Fällen verbessern.

Die β_k -Werte in Abbildung 1.6 sind auch in qualitativer Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Pont and Shakeshaft [Pon96a]. Deren Rechnungen zeigen auch ausgeprägte Strukturen im Bereich von $x \sim 0.5$, die jedoch nicht mit denen von Abbildung 1.6 identisch sind. Die β_k -Werte an den Grenzen $x = 0$ und $x = 1$ sind aber in guter Übereinstimmung mit den in der Referenz [Pon96a] angegebenen Werten.

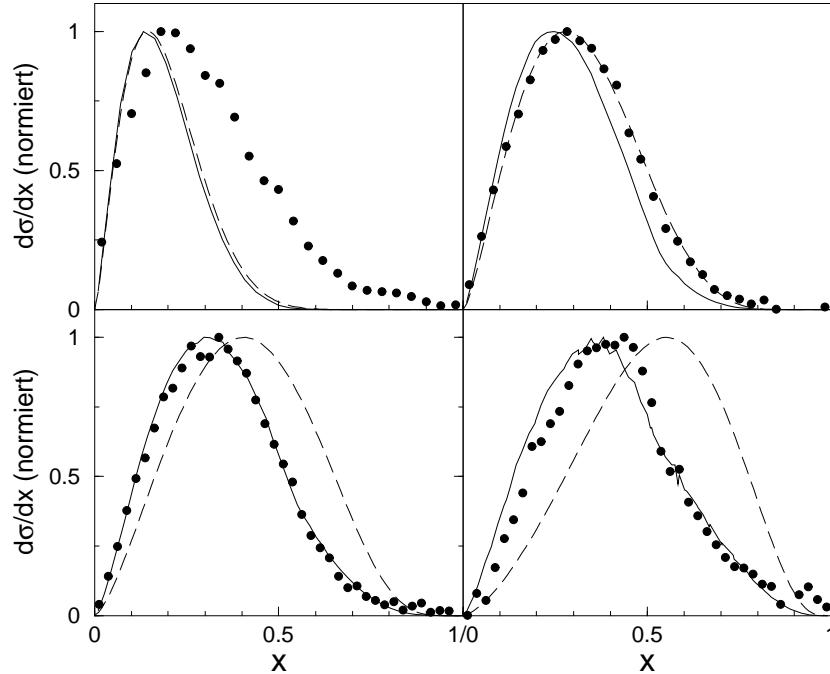


Abbildung 1.7: Der Energieverteilungs-Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dx$ für verschiedene Energien E . Verglichen werden experimentelle Werte aus [Dör96] mit Rechnungen in korrelierten Wellenfunktionen (durchgezogen) und mit unkorrelierten Wellenfunktionen mit dem Coulomb-Zustandsdichte-Faktor (gestrichelt). Die Rechnungen und die experimentellen Daten sind im Maximum auf 1 normiert.

Schließlich betrachten wir den Effekt der Elektronenkorrelation auf den Energieverteilungs-Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dx$ für verschiedene Werte in E . Aus vielen Untersuchungen der Winkelverteilungen ist bekannt, daß die Elektronen durch ihre gegenseitige Abstoßung mehr und mehr in der entgegengesetzten Richtung emittiert werden, wenn man sich der Schwelle nähert. Ausgenommen ist $\theta_{ab} = 180^\circ$, was durch die Auswahlregel verboten ist. Das grundlegende einzelne Maximum von $d\sigma/dx$ wird durch den Phasenraumfaktor be-

stimmt, wie in Abbildung 1.3 gezeigt wurde. Die Region $0.5 < x \leq 1$ ist die Region in der die Elektronen annähernd in gleicher Richtung emittiert werden und man erwartet deshalb eine starke Unterdrückung in diesem Bereich aufgrund der Elektron-Elektron-Abstoßung. Dieser Effekt ist durch Vergleich der Abbildung 1.3 mit Abbildung 1.7 zu erkennen. Wird die Energie von 80 eV zu der Schwelle bei 1 eV verringert, so wird das Maximum der Energieverteilung immer stärker in Richtung von $x = 0$ (hier gilt $E_a = E_b$ und $\theta_{ab} = 180^\circ$) verschoben. Die 3C-Rechnungen in $d\sigma/dx$ zeigen die gleiche Tendenz und diese ab initio Rechnungen sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine Ausnahme bildet die Energie $E = 1$ eV, bei der, falls die Experimente korrekt sind, die Elektron-Elektron-Abstoßung von der Theorie überbewertet wird. In Abbildung 1.7 sind auch die Ergebnisse einer Rechnung in der die Ergebnisse mit ebenen Wellen mit dem Betragsquadrat der abstoßenden Zweiteilchen-Coulomb-Zustandsdichte (1.64) der Elektronen

$$|N_{ab}|^2 = \frac{\pi/K}{\exp(\pi/K) - 1} \quad (1.68)$$

multipliziert wurde. Es wurde bereits gezeigt, daß diese Strategie eine ordentliche Übereinstimmung mit Winkelverteilungen bei der Photodoppelionisation von Helium ergibt [Mau93b]. Es ist zu erkennen, daß sich auch für $d\sigma/dx$ eine gute Übereinstimmung zwischen den 3C-Ergebnissen und den ebenen Wellen mit abstoßender Zweiteilchen-Coulomb-Zustandsdichte ergibt, wenn man sich der Schwelle nähert. Dies betont wieder einmal, daß die Gestalt des Wirkungsquerschnitts in weiten Teilen durch ein Produkt des Phasenraumfaktors der Gleichung (1.61) mit der abstoßenden Zweiteilchen-Coulomb-Zustandsdichte erklärt werden kann. Jede Theorie, die diese beiden Elemente enthält, wird eine brauchbare Beschreibung der Energieverteilung zwischen den Bewegungen des elektronischen Schwerpunkts und der relativen Bewegung der beiden Elektronen liefern.

Kapitel 2

Photoionisation von H_2^+

Wie wir in Kapitel 1 gesehen haben, bietet schon die Bewegung zweier Elektronen im Feld eines Kerns die Möglichkeit komplexer Dynamik, insbesondere durch die Wechselwirkung der Elektronen miteinander. Das Hauptziel dieser Arbeit, die Beschreibung der Photodoppelionisation eines H_2 -Moleküls, bringt durch die Kernachse und den Relativimpuls der Kerne neue Vektor-Größen ins Spiel, die die Komplexität des Problems weiter erhöhen.

Um die Effekte einer Kernachse auf die Photoionisation von der Dynamik der Elektron-Elektron-Wechselwirkung trennen zu können, wollen wir uns nun zuerst der Photoionisation des einfachsten in der Natur vorkommenden Moleküls H_2^+ zuwenden. Hierbei können wir uns auf die Auswirkung der Symmetriebrechung durch die Kernachse, auf die Möglichkeit von Interferenz durch die Existenz zweier Zentren und auf den Einfluss der Kernachse auf die Winkelverteilung des Photoelektrons konzentrieren, ohne durch den Effekt der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen gestört zu werden. Erst wenn die wichtigsten Eigenschaften dieses Prozesses verstanden sind, können wir ein klareres Bild der in der Fragmentation von H_2 stattfindenden Prozesse erhalten.

Die Ionisation des H_2^+ Moleküls hat, durch die Coulomb-Abstoßung der Kerne, auch die vollständige Fragmentation des Moleküls zur Folge. Damit haben wir es hier, wie bei der Photodoppelionisation von Helium, mit dem Übergang dreier geladener Teilchen von einem gebundenen Zustand in ein korreliertes Drei-Körper-Coulomb-Kontinuum zu tun. Die Symmetrie-Überlegungen aus Kapitel 1 gelten damit auch für den Fall von H_2^+ , sind doch einige von ihnen gerade erst im molekularen Bild des Helium-Atoms von Bedeutung.

Was sich beim Übergang vom Helium-Atom zum H_2^+ -Molekül ändert, sind lediglich die Massen-Verhältnisse der beteiligten Teilchen. Wir haben es bei H_2^+ mit einem System zu tun, indem sich zwei schwere Kerne und ein leichtes Elektron korreliert bewegen. Durch die großen Kernmassen ist das Problem der Photoionisation jedoch einfacher als das der Photodoppelionisation von Helium. Man kann das H_2^+ -Molekül auch als He^+ -Atom mit gespaltenem Kern betrachten, daher im Bild eines sich in einem nur noch zylindrisch symmetrischen Potential bewegenden Elektrons. Diese Interpretation ist angebracht, da sich die Kerne im Vergleich zum Elektron nur sehr träge bewegen. Damit „sieht“ das schnelle

Elektron praktisch eine feste Kernkonfiguration und in genügend großer Entfernung das Feld eines He^{++} -Ions. Wir wollen dieses Bild benutzen und den Einfluss der Moleküalachse auf die Photoionisation und insbesondere auf die Winkelverteilung des Photoelektrons zu studieren.

Wir werden dabei die Näherungen kennen lernen, die bei der Beschreibung der molekularen Photoionisation angebracht sind. Diese sind durch das schon angesprochene Massen-Verhältnis begründet (ein Proton ist ca. 2000 mal so schwer wie ein Elektron) und deshalb direkt auf die in Kapitel 3 noch zu behandelnde Photodoppelionisation von H_2 übertragbar.

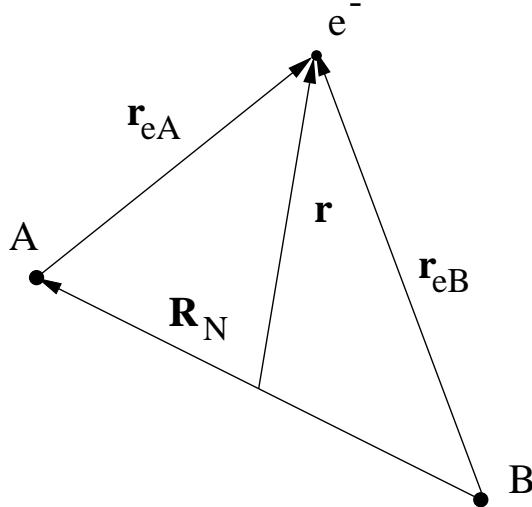


Abbildung 2.1: Die verwendeten Ortskoordinaten zur Beschreibung eines homonuklearen Isotops des H_2^+ Moleküls. Die Kerne sind mit A , B und das Elektron durch e^- bezeichnet.

Wie in der Beschreibung des Helium-Atoms nutzen wir auch für H_2^+ Jacobi-Koordinaten (siehe Anhang A), die in Abbildung 2.1 gezeigt sind. Die Relativkoordinate der Kerne $\mathbf{R}_N = \mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B$, wobei \mathbf{r}_A und \mathbf{r}_B die Ortskoordinaten von Kern A bzw. B relativ zum Schwerpunkt des Moleküls sind, wird durch das untergestellte N von dem elektronischen Abstand \mathbf{R} aus Kapitel 1 unterschieden. Genauso wird der Relativimpuls der Kerne als \mathbf{K}_N bezeichnet und ist durch

$$\mathbf{K}_N = \frac{m_B}{m_A + m_B} \mathbf{k}_A - \frac{m_A}{m_A + m_B} \mathbf{k}_B \quad (2.1)$$

gegeben, wobei $\mathbf{k}_A, \mathbf{k}_B$ die Impulse und m_A, m_B die Massen der Kerne sind. Die Kernmassen wollen wir noch offen halten, um die Analyse auch auf verschiedene Isotope von molekularem Wasserstoff ausweiten zu können. Als weitere freie Jacobi-Koordinate wählen wir \mathbf{r} , den Abstand des Elektrons vom Schwerpunkt der beiden Kerne. Wegen der vergleichsweise geringen Masse des Elektrons ist der Schwerpunkt der Kerne praktisch der

Schwerpunkt aller drei Teilchen. Der zu \mathbf{r} konjugierte Impuls \mathbf{k} ist gleich dem Impuls des Elektrons, wenn der Schwerpunkt aller Teilchen sich nicht bewegt.

2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Der molekulare Anfangszustand wird gewöhnlich in der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben, die die Bewegung des Elektrons von der Bewegung der Kerne trennt, da sich diese Bewegungen auf verschiedenen Zeit- und damit Energieskalen abspielen. Durch seine, im Vergleich zu den Kernen, geringe Masse bewegt sich das Elektron so schnell, daß die Kerne dieses praktisch nur noch als mittleres Potential sehen. Dieses gemittelte Potential erlaubt trotz der Coulomb-Abstoßung der Kerne die Molekülbinding. Das Elektron wiederum befindet sich in einem Zustand, dessen genaue Gestalt und Energie durch feste Kernpositionen bestimmt wird. Dieses Verhalten wird durch den genäherten Anfangszustand

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}_N) = \chi_i(\mathbf{R}_N) \phi_i(\mathbf{r}|\mathbf{R}_N) \quad (2.2)$$

beschrieben. Der elektronische Zustand ϕ_i hängt hier außer von der Elektronenkoordinate noch parametrisch von der aktuellen Kernposition \mathbf{R}_N ab. Der Anfangszustand der Kerne χ_i dagegen, ist ausschließlich durch \mathbf{R}_N bestimmt und ist ein Eigenzustand im Potential, das sich aus der Coulomb-Abstoßung der Kerne und der von R_N abhängigen Bindungsenergie des elektronischen Zustands zusammensetzt [Sch76]. Dieses Potential und der zugehörige vibronische Grundzustand des H_2^+ -Moleküls sind in Abbildung 2.2 gezeigt.

Auch die in dieser Arbeit verwendeten Endzustandswellenfunktionen können in der Form

$$\Psi_{\mathbf{kK}_N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_N) = \chi_{\mathbf{K}_N}(\mathbf{R}_N) \psi_{\mathbf{kK}_N}(\mathbf{r}|\mathbf{R}_N) \quad (2.3)$$

geschrieben werden. Der elektronische Kontinuumszustand ist wieder von der Position \mathbf{R}_N und dem Relativimpuls \mathbf{K}_N der Kerne abhängig. Der Endzustand der Kerne ist nun aber ein Eigenzustand des Zwei-Körper-Coulomb-Problems im nicht mehr durch das Elektron abgeschirmten, abstoßenden $1/R_N$ -Coulomb-Potential der Kerne.

Das Dipolmatrixelement ergibt sich in diesen Näherungen zu

$$T = \langle \psi_{\mathbf{kK}_N} \chi_{\mathbf{K}_N} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mathcal{D}} | \phi_i \chi_i \rangle \quad (2.4)$$

wobei der Dipoloperator $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mathcal{D}}$ wegen der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen zu verschiedener Energie nur von der elektronischen Koordinate abhängt [Her50]. Das Matrixelement kann daher als

$$T = \langle \chi_{\mathbf{K}_N} | T^{el}(\mathbf{R}_N) | \chi_i \rangle \quad (2.5)$$

zusammengefaßt werden, wobei in (2.5) die Integration nur über die Kernkoordinate durchgeführt werden muß, da das elektronische Matrixelement

$$T^{el} = \langle \psi_{\mathbf{kK}_N} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mathcal{D}} | \phi_i \rangle, \quad (2.6)$$

die Integration über die elektronische Koordinate enthält. Diese Trennung von elektronischem Matrixelement (2.6) und Überlappintegral in den Kernkoordinaten (2.5) wird es uns erlauben, das T -Matrixelement wesentlich zu vereinfachen. Dazu müssen wir allerdings noch die Näherung der Coulomb-Explosion der Kerne nach der Ionisation machen, die im folgenden Abschnitt eingeführt wird.

2.2 Coulomb-Explosion der Kerne

Durch die Absorption des Photons wird das Molekül ionisiert, das heißt die beiden Kerne verlieren das bindende Elektron und „sehen“ nur noch ihr abstoßendes Potential. Wegen den repulsiven Kräften werden die Kerne auseinander getrieben, sie erfahren eine Coulomb-Explosion.

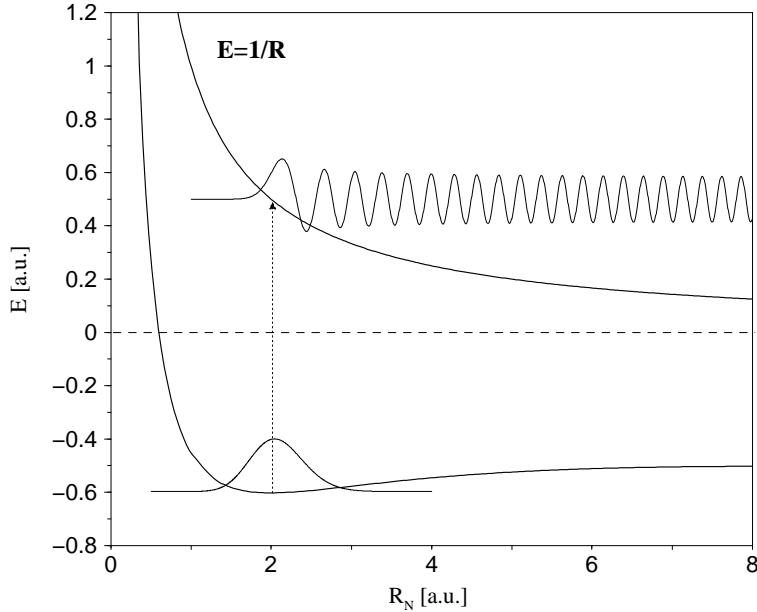


Abbildung 2.2: Das Grundzustands- und $1/R_N$ -Potential der Kerne von H_2^+ . Der vertikale Übergang aus dem mittleren Kernabstand $R_0 = 2.0$ a.u. ist durch den Pfeil angedeutet. Auch gezeigt sind der Grundzustand und der Imaginärteil des Kontinuumszustands für den Elektronenimpuls $K_N = (2m_{AB}/R_0)^{1/2}$.

Betrachten wir die Kerne als klassische Teilchen, die sich im vibronischen Grundzustand praktisch nicht bewegen und sich im Augenblick der Ionisation im Abstand R_N befinden. Durch ihre Coulomb-Abstoßung werden die Kerne beschleunigt und wandeln ihre potentielle Energie $E_N = R_N^{-1}$ asymptotisch vollständig in kinetische Energie um, sie

erreichen also einen asymptotischen Relativimpuls von

$$K_N = \left(\frac{2m_{AB}}{R_N} \right)^{1/2}, \quad (2.7)$$

wobei $m_{AB} = m_A m_B / (m_A + m_B)$ die reduzierte Masse der Kerne ist. Im Umkehrschluß kann man durch die Messung des Relativimpulses feststellen, in welchem Abstand die Kerne ionisiert wurden. Wie wir im Folgenden noch sehen werden, ist damit auch festgelegt, welche Kernkonfiguration für das elektronische Matrixelement wichtig ist.

In der Frank-Condon-Näherung nimmt man an, daß das elektronische Matrixelement (2.6) nur geringfügig mit dem Abstand der Kerne variiert und daher die Wahrscheinlichkeit des Übergangs wesentlich vom Überlapp der Kernwellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands abhängen [Sch76]. Das Potential des Grundzustands von H_2^+ und das abstoßende $1/R_N$ -Potential der Kerne nach der Ionisation sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Zusätzlich eingetragen sind die radialen Anteile des vibronischen Grundzustands und der Coulomb-Wellenfunktion mit festem Relativimpuls \mathbf{K}_N im reinen $1/R_N$ -Potential [McC68a, McC68b]

$$\chi_{\mathbf{K}_N}(\mathbf{R}_N) = (2\pi)^{3/2} e^{i\mathbf{K}_N \cdot \mathbf{R}_N} C_{AB}. \quad (2.8)$$

Einerseits ist (2.8) Eigenfunktion der zwei Kerne in ihrem abstoßenden Potential (siehe Gleichung (1.62)), aber gleichzeitig ist (2.8) auch der nur von den Kernkoordinaten abhängige Teil der 3C-Wellenfunktion (siehe Gleichung (1.65)). Die Kontinuumswellenfunktion (2.8) hat ihr Maximum am klassischen Umkehrpunkt $R_N = E_N^{-1}$, fällt für kleinere R_N , also im klassisch verbotenen Bereich, exponentiell ab und oszilliert für größere R_N -Werte stark. Der Hauptbeitrag im Überlapp zwischen den Kernzuständen ist also im klassischen Umkehrpunkt zu erwarten, weshalb wir die Näherung

$$\chi_{\mathbf{K}_N} \propto \delta(R - 2m_{AB}/K_N^2) \quad (2.9)$$

machen können, die genau die Beziehung (2.7) beschreibt. Diese Näherung wurde schon von Le Rouzo zur Beschreibung winkelintegrierter Wirkungsquerschnitte der Photodoppelionisation von H_2 verwendet [LeR88].

Klassisch erwartet man auch, daß die Kerne bei einer reinen Coulomb-Explosion ihre ursprüngliche Ausrichtung $\hat{\mathbf{R}}_0$ beibehalten, da keine Kräfte senkrecht zu dieser Richtung wirken und daher für den asymptotischen Relativimpuls $\hat{\mathbf{K}}_N = \hat{\mathbf{R}}_0$ gilt, was durch

$$\chi_{\mathbf{K}_N} \propto \delta(\hat{\mathbf{K}}_N - \hat{\mathbf{R}}_0) \quad (2.10)$$

beschrieben wird. Falls die Kerne schon im Anfangszustand einen von Null verschiedenen Drehimpuls l_N besitzen, so kann man die Änderung des Relativimpulses durch diese Rotation relativ zu $\hat{\mathbf{R}}_0$ klassisch abschätzen. Die Kerne haben dann im Anfangszustand einen

Molekül	m_A	m_B	E_N	$\alpha(l_N = 1)$
H_2^+	1832	1832	0.5	0.95°
HD^+	1832	3670	0.5	0.82°
D_2^+	3670	3670	0.5	0.67°

Tabelle 2.1: Werte des klassisch abgeschätzten Relativwinkels $\alpha = \cos^{-1} \hat{\mathbf{R}}_0 \cdot \hat{\mathbf{K}}_N$ nach der Coulomb-Explosion der Kerne aus dem Abstand $R_0 = 2.0$ a.u. und mit Drehimpuls $l_N = 1$ im Anfangszustand für verschiedene Isotope von H_2^+ .

Impuls von $P_0 = l_N/R_0$ senkrecht zu $\hat{\mathbf{R}}_0$ und \mathbf{l}_N . Der Relativwinkel $\alpha = \cos^{-1} \hat{\mathbf{R}}_0 \cdot \hat{\mathbf{K}}_N$ ergibt sich damit zu

$$\tan \alpha = \frac{P_0}{K_N} = \frac{l_N}{\sqrt{2m_{AB}R_0}}. \quad (2.11)$$

Wie Tabelle 2.2 zeigt, ist dieser Winkel durch die große Kernmasse im Fall von $l_N = 1$ recht klein, so daß die Näherung (2.10) der reinen Coulomb-Explosion für kleine Drehimpulse l_N gut erfüllt ist. Die Besetzungszahl der Moleküle mit Drehimpuls l_N hängt stark vom Experiment und den dabei herrschenden Temperaturen des Molekülgases ab. Für den Fall gleicher Kerne ist der Kerndrehimpuls, wie wir noch sehen werden, zusätzlich auf $(-1)^{l_N} = (-1)^{S_N}$ beschränkt, wobei S_N den Spin der Kerne bezeichnet. Die beiden möglichen Konfigurationen werden als Ortho- (S_N gerade) und Para-Wasserstoff (S_N ungerade) bezeichnet [Her50]. Im Fall des Ortho- D_2^+ ist die Temperatur bei der $l_N = 0$ und $l_N = 2$ nach der Boltzmann-Statistik gleichbesetzt werden ca. 80° K und wird für leichtere Isotope durch das kleinere Trägheitsmoment noch höher. Damit kann man erwarten, daß die Näherung (2.10) selbst für Experimente bei Zimmertemperatur keine unbrauchbare Einschränkung darstellt.

Mit den Näherungen (2.2), (2.3), (2.9) und (2.10) kann das T -Matrixelement durch

$$T \propto T^{el} \left(\frac{2m_{AB}}{K_N^2} \cdot \hat{\mathbf{K}}_N \right) \quad (2.12)$$

ausgedrückt werden. Das T -Matrixelement ist also durch das elektronische Matrixelement an der festen Kernposition $\mathbf{R}_N = \frac{2m_{AB}}{K_N^2} \cdot \hat{\mathbf{K}}_N$ gegeben. Damit ergibt sich für den Photoionisationswirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{K}_N d\mathbf{k}} = \frac{(2\pi)^2 \alpha}{\omega} |T|^2 \propto |T^{el}|^2. \quad (2.13)$$

Wir werden uns im Folgenden im Rahmen dieser Näherungen bewegen und uns mit der Struktur des elektronischen Matrixelements bei festem Kernabstand \mathbf{R}_N beschäftigen.

2.3 Entwicklung des elektronischen Matrixelements

In diesem Abschnitt wollen wir die analytischen Eigenschaften der allgemeinen Struktur des elektronischen Matrixelements (2.6) für die Photoionisation von H_2^+ studieren. Wir entwickeln den Endzustand in Kugelflächenfunktionen des Elektronimpulses und untersuchen, welche Einschränkungen der Symmetrien des Endzustands sich auf diese Entwicklung auswirken.

Die Richtung von \mathbf{R}_N und damit auch die des Relativimpulses der Kerne \mathbf{K}_N nach der Coulomb-Explosion sei fest vorgegeben und $\hat{\mathbf{K}}_N \equiv \hat{\mathbf{R}}_N$ definiere die z -Achse im körperfesten System. Im Folgenden werden wir nur noch $\hat{\mathbf{R}}_N$ nutzen, jedoch gelten alle Beziehungen sinngemäß auch für die Richtung des Relativimpulses $\hat{\mathbf{K}}_N$.

Die einfache Form des Photodoppelionisations-Matrixelements von Helium in Gleichung (1.23) resultiert aus den Symmetrien des ${}^1\text{P}^o$ -Endzustandes (Gesamtdrehimpuls $L = 1$, Singulett-Zustand der Elektronen und ungerade Parität) und der daraus folgenden Beschränkung der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf jede beliebige feste Achse auf zwei mögliche Werte $|M| = 0, 1$. Diese Einschränkung können wir im molekularen Fall im Allgemeinen nicht machen. Hier ist nur noch die Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die Moleküalachse eine Erhaltungsgröße. Wie wir noch sehen werden, wird sich im Molekülsystem trotzdem eine zu Gleichung (1.23) ähnliche Form des elektronischen Matrixelements ergeben.

Aufgrund der Symmetriebrechung durch die feste Kernachse ist der Betrag des elektronischen Drehimpulses l keine Erhaltungsgröße mehr. Jedoch ist dessen Projektion auf die Kernachse (m), die gleichzeitig auch die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Kernachse (M) ist, eine gute Quantenzahl und im elektronischen Grundzustand gilt $m = M = 0$. Dieser Zustand wird in der Molekülelektronik als Σ -Zustand bezeichnet [Her50]. Der elektronische Grundzustand von H_2^+ hat auch gerade elektronische Parität π_e , wobei $(-1)^{\pi_e}$ das Verhalten des Anfangszustands unter der Transformation

$$\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r} \quad (2.14)$$

beschreibt und daher mit der in Kapitel 1 benutzten internen Parität $(-1)^t$ übereinstimmt. Mit diesen Eigenschaften befindet sich das Elektron in einem Σ_g -Grundzustand.

Die Beschränkung auf $m = 0$ ist nur im körperfesten System gegeben, deshalb beginnen wir die Entwicklung im körperfesten System und können den Zwei-Zentren Σ_g -Anfangszustand als

$$|\phi_i\rangle = \sum_{l''=\text{gerade}} |l''0^*\rangle \quad (2.15)$$

schreiben. Dabei ist $|lm^*\rangle$ proportional zu einem Eigenzustand $|lm\rangle$ des elektronischen Drehimpulsoperators zum Eigenwert l und Projektion auf die molekulare Achse m und über

$$|lm^*\rangle = |lm\rangle \langle lm| \phi_i \rangle \quad (2.16)$$

definiert. Die Zustände $|lm^*\rangle$ haben zwar die gleichen Drehimpulseigenwerte wie die orthonormalen Drehimpuls-Eigenfunktionen $|lm\rangle$, sind aber nicht mehr orthonormal, was durch den Stern * angedeutet werden soll. Im Σ -Zustand ist $m = 0$ und wegen der geraden elektronischen Parität tragen nur gerade Drehimpulse l'' bei.

Die Wellenfunktion eines Kontinuumselektrons im Feld zweier Kerne mit festem Abstand R_N kann in Kugelflächenfunktionen im Impulsraum entwickelt werden und wir erhalten

$$|\psi_{\mathbf{k}K_N}\rangle = \sum_{lm} Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{k}}) |\psi_{lm}\rangle, \quad (2.17)$$

wobei die Tilde bei $\tilde{\mathbf{k}}$ andeutet, daß die Winkel des Elektron-Impulses im körperfesten System zu nehmen sind. Da die Richtung des Relativimpulses $\hat{\mathbf{K}}_N$ mit der Richtung des Kernabstandes $\hat{\mathbf{R}}_N$ und damit auch der z -Achse des körperfesten Systems übereinstimmt hängt der elektronische Endzustand nur noch vom Betrag des Relativimpulses der Kerne K_N ab. Die Faktoren $|\psi_{lm}\rangle$ sind ähnlich wie in der Entwicklung des Helium-Endzustands in Anhang B definiert. Sie beschreiben den Anteil der Wellenfunktion an der Entwicklung in Kugelflächenfunktionen vom Grad l und m im Raum des asymptotischen Elektron-Impulse und die Werte l und m haben zunächst nichts mit dem elektronischen Drehimpuls zu tun. Entwickeln wir den Zustand (2.17) wieder in Eigenfunktionen des elektronischen Drehimpulses, so erhalten wir

$$|\psi_{\mathbf{k}K_N}\rangle = \sum_{lml'm'} Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{k}}) |l'm'_{lm}\rangle, \quad (2.18)$$

wobei die $|l'm'_{lm}\rangle$ wieder proportional zu Eigenzuständen des elektronischen Drehimpulses sind. Der Zustand (2.18) muss die gleichen Symmetrie unter Rotation um die körperfeste Achse $\hat{\mathbf{R}}_N = \hat{\mathbf{K}}_N$ im Impuls- wie auch im Ortsraum erfüllen. Das Verhalten der Wellenfunktion bezüglich dieser Symmetrie ist durch die Quantenzahl m gegeben. Deshalb muss $m = m'$ gelten und wir erhalten für die Entwicklung des elektronischen Endzustands

$$|\psi_{\mathbf{k}K_N}\rangle = \sum_{lml'} Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{k}}) |l'm_{lm}\rangle, \quad (2.19)$$

aber im allgemeinen gilt $l \neq l'$.

Nachdem wir nun Anfangs- und Endzustand im körperfesten System entwickelt haben, müssen wir nun noch den Dipoloperator $\epsilon \cdot \mathcal{D}$ in diesem System darstellen um das Matrixelement weiter vereinfachen zu können. Wir definieren dazu das Laborsystem über den Polarisationsvektor ϵ als laborfeste z -Achse und erhalten durch Rotation der $m = 0$ Komponente von \mathcal{D} (im laborfesten System) in das körperfeste System

$$\epsilon \cdot \mathcal{D} = \sum_{m_D} D_{m_D 0}^1(0, -\Theta_R, -\Phi_R) \mathcal{D}_{m_D}^1. \quad (2.20)$$

Hier sind die $D_{m_D 0}^1(0, -\Theta_R, -\Phi_R)$ die Wignerschen-Drehmatrizen [Bri62]. Die Faktoren $\mathcal{D}_{m_D}^1$ sind die Komponenten des Dipoloperators im körperfesten System. Nun sind Anfangszustand, Endzustand und der Übergangsoperator im gleichen Bezugssystem entwickelt. Wir können das Matrixelement bilden und erhalten

$$\begin{aligned} T^{el} &= \langle \psi_{KK_N} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\mathcal{D}} | \phi_i \rangle \\ &= \sum_{lm} Y_{lm}(\tilde{\mathbf{k}}) \sum_{m_D} D_{m_D 0}^1(0, -\Theta_R, -\Phi_R) \sum_{l'l'_i} \langle l'm_{lm} | \mathcal{D}_{m_D}^1 | l''0^* \rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Die Komponenten des Dipoloperators $\mathcal{D}_{m_D}^1$ sind Tensor-Operatoren mit Vektor-Charakter, so daß das Wigner-Eckart-Theorem [Bri62] angewendet werden kann und wir

$$T^{el} = \sum_m D_{m 0}^1(0, -\Theta_R, -\Phi_R) \sum_l Y_{lm}(\tilde{\mathbf{k}}) \sum_{l'l'_i} \langle l'm | 1ml'_i 0 \rangle \langle l'_{lm} || \mathcal{D}^1 || l''* \rangle \quad (2.22)$$

erhalten, wobei die $\langle l'm | 1ml'_i 0 \rangle$ Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind. Die reduzierten Matrixelemente $\langle l'_{lm} || \mathcal{D}^1 || l''* \rangle$ sind skalare Koeffizienten, die den Dipolübergang von einem Anfangszustand mit elektronischen Drehimpuls l'' in einen Endzustand mit elektronischen Drehimpuls l' beschreiben.

Für weitere Einschränkungen des Matrixelements sorgt die Symmetrie der elektronischen Parität $(-1)^{\pi_e}$. Da in den Dipoloperator nur die elektronische Koordinate eingeht, hat $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ negative elektronische Parität. Zusammen mit der positiven elektronischen Parität des Σ_g -Anfangszustands ergibt sich also insgesamt negative elektronische Parität. Damit das Matrixelement nicht verschwindet, muss auch der Endzustand diese Symmetrie erfüllen, daher gilt $(-1)^{l'} = (-1)^{\pi_e} = -1$. Die gleiche Symmetrievereinheitigung muss auch im Impulsraum gelten, so daß in der Entwicklung des Endzustands

$$(-1)^l = (-1)^{\pi_e} = -1 \quad (2.23)$$

gilt. Die Bedingung (2.23) gilt nur für gleiche Kernmassen, da ansonsten die Symmetrie bei Spiegelung am Massenschwerpunkt gebrochen ist.

Benutzt man die explizite Form der Drehmatrizen, so erhalten wir folgende einfache Form des Matrixelements

$$T^{el} = \cos \Theta_R a_\Sigma(\tilde{\mathbf{k}}, R_N, K_N) + \sin \Theta_R a_\Pi(\tilde{\mathbf{k}}, R_N, K_N) \quad (2.24)$$

wobei a_Σ und a_Π die körperfesten $(\Sigma \rightarrow \Sigma)$ - bzw. $(\Sigma \rightarrow \Pi)$ -Dipolübergangselemente sind. Beschränken wir uns auf den Fall gleicher Kerne und drücken die Winkel des Elektronimpulses im körperfesten System durch $\tilde{\theta}_k$ und $\tilde{\varphi}_k$ aus, so können die Dipolübergangselemente explizit durch

$$a_\Sigma(\tilde{\mathbf{k}}, R_N, K_N) = \sum_{l=\text{ungerade}} P_l(\cos \tilde{\theta}_k) g_{l0}(k, R_N, K_N) \quad (2.25)$$

$$a_\Pi(\tilde{\mathbf{k}}, R_N, K_N) = \sum_{l=\text{ungerade}} \sqrt{\frac{2}{l(l+1)}} P_l^1(\cos \tilde{\theta}_k) \cos \tilde{\varphi}_k g_{l1}(k, R_N, K_N) \quad (2.26)$$

ausgedrückt werden, wobei $P_l(x)$ ein Legendre-Polynom und $P_l^1(x)$ eine assoziierte Legendre-Funktion ist. Die Beschränkung auf ungerade l ist ein Ausdruck davon, daß im Σ_g -Anfangszustand nur gerade l'' -Werte in der Drehimpulsentwicklung vorkommen. Die Faktoren g_{lm} sind nur noch von den Impulsbeträgen k , K_N und dem Kernabstand R_N abhängig und explizit durch

$$g_{lm} = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \sum_{\substack{l'= \text{ungerade} \\ l''= \text{gerade}}} \langle l'm | 1ml''0 \rangle \langle l'_{lm} | \mathcal{D}^1 | l''* \rangle \quad (2.27)$$

gegeben.

2.4 Rechnungen mit unkorreliertem Endzustand

Nachdem wir die allgemeine Form des elektronischen Matrixelements (2.24) hergeleitet haben, wollen wir nun die Wirkungsquerschnitte mit genäherten Wellenfunktionen berechnen. Obwohl das Zwei-Zentren-Problem in spheroidalen Koordinaten separabel ist und die exakten Wellenfunktionen bei fester Kernkonfiguration zumindest für den elektronischen Grundzustand bekannt sind [Sla77], werden wir hier einfache Wellenfunktionen verwenden, da sich mit diesen auch eine einfache Form des Matrixelements ergibt. Wir wollen dabei insbesondere auf die Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts und die Unterschiede zu der Photoionisation des zu H_2^+ korrespondierenden Atoms He^+ (H_2^+ wird für $R_N \rightarrow 0$ zu He^+) eingehen.

Alle im Folgenden gezeigten Rechnungen des elektronischen Matrixelements von H_2^+ sind bei dem festen Kernabstand $R_N = R_0 = 2.0$ a.u. ausgewertet. Bei diesem Abstand hat der in Abbildung 2.2 gezeigte vibronische Grundzustand sein Maximum. In der Näherung der reinen Coulomb-Explosion (2.9) entspricht dies einer Energie in der Relativkoordinate der Kerne von $E_N = R_0^{-1} = K_N^2/(2m_{AB}) = 13.6$ eV und damit im Fall von Protonen als Kerne einem Relativimpuls von $K_N = 42.8$ a.u.. Das absorbierte Photon muß diese Energie zusätzlich zu der Bindungsenergie des H_2^+ -Grundzustands aufbringen um das Molekül in der so festgelegten Konfiguration ionisieren zu können.

In der einfachsten Näherung folgen wir Cohen und Fano [Coh66], benutzen eine ebene Welle in den elektronischen Koordinaten als Endzustand und eine LCAO-Wellenfunktion

$$\phi_i(\mathbf{r}|\mathbf{R}_N) = [2(1+S)]^{-1/2} [\alpha + \beta] \quad (2.28)$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} \\ \beta &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B} \end{aligned} \quad (2.29)$$

für den Anfangszustand. Hier ist S das Überlappintegral von α und β , den Wasserstoff-1s-Wellenfunktionen zentriert um Kern A bzw. B. Cohen und Fano entwickelten die ebene

Welle in Partialwellen, jedoch ist es einfacher das elektronische Matrixelement (2.6) direkt zu berechnen und wir erhalten

$$T^{el} \propto \tilde{\phi}(k) (\epsilon \cdot \mathbf{k}) 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_N / 2) \quad (2.30)$$

wobei $\tilde{\phi}$ die sphärisch symmetrische Fourier-Transformierte der Wasserstoff-1s-Wellenfunktion ist.

Bei der Berechnung des Matrixelements (2.30) haben wir den Dipoloperator in Geschwindigkeitsform

$$\mathcal{D} = \nabla_r \quad (2.31)$$

benutzt, wobei ∇_r die Ableitung nach der Elektronkoordinate \mathbf{r} bezeichnet. Bei einer Berechnung des Matrixelements mit dem Dipoloperator in Längenform $\mathcal{D} = -\omega \mathbf{r}$ treten Terme der Form

$$\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\mathbf{R}_N}{2} e^{-r} \quad (2.32)$$

auf, die dem Überlapp zwischen den Wellenfunktionen eines ungebundenen und eines gebundenen Elektrons im atomaren Fall entsprechen. Als Eigenzustände des selben Hamiltonoperators aber verschiedener Energie sollten diese Wellenfunktionen orthogonal zueinander sein und das Integral (2.32) verschwinden. Durch unsere groben Näherungen von Anfangs- und besonders Endzustand bleibt dieses Integral aber endlich. Wird der Dipoloperator in Geschwindigkeitsform benutzt, so treten diese Terme nicht auf. Deshalb verwenden wir hier und aus Konsistenzgründen auch im Folgenden, bei den Rechnungen mit korrelierten Endzustandswellenfunktionen, den Dipoloperator in der Geschwindigkeitsform.

Durch die ebene Welle im Endzustand ist das elektronische Matrixelement nichts anderes als die Fourier-Transformierte (daher die Impulsverteilung) des Anfangszustands gewichtet mit $(\epsilon \cdot \mathbf{k})$. Damit ist die Winkelverteilung des Photoelektrons in dieser Näherung lediglich durch den Faktor $(\epsilon \cdot \mathbf{k})^2 \cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_N / 2)$ gegeben. Hier sehen wir direkt den Effekt der Kernachse und der darausfolgenden Interferenz. Die Winkelverteilung nach der Photoionisation von dem korrespondierenden Atom He^+ wäre einfach durch $(\epsilon \cdot \mathbf{k})^2 = k^2 \cos^2 \theta_k$ gegeben und wird im molekularen Fall durch den Interferenzterm $\cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_N / 2)$, der durch die Zwei-Zentren Natur des Anfangszustands erzeugt wird, modifiziert. Da $R_N = R_0$ der mittlere Abstand der Kerne ist, zeigt dieser Term direkt, wie der Beitrag der Interferenz durch die Größe von kR_N bestimmt wird. Für festgehaltenes $R_N = R_0$ hängt die Änderung nur noch vom Elektronimpuls k ab.

Die Winkelabhängigkeit des Interferenzfaktors $\cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_N / 2)$ für $R_N = 2.0$ a.u. ist in Abbildung 2.3 im körperfesten System, daher relativ zu \mathbf{R}_N , für verschiedene Elektronergien gezeigt. Die Winkelabhängigkeit im laborfesten System, daher im Bezug auf ϵ , kann durch eine einfache Rotation um den Winkel $\Theta_R = \cos^{-1}(\epsilon \cdot \hat{\mathbf{R}}_N)$ erhalten werden.

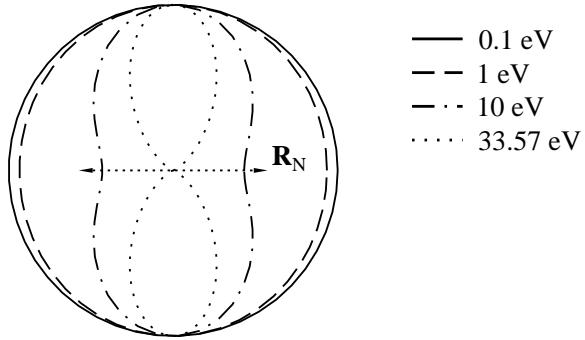


Abbildung 2.3: Der Interferenzfaktor $\cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_N/2)$ für verschiedene Elektronenergien ($E = k^2/2$) und festen Kernabstand $R_N = 2.0$ a.u..

In Abbildung 2.3 ist zu erkennen, daß für Elektronenergien unter 1 eV keine ausgeprägte Winkelabhängigkeit durch den Interferenzfaktor entsteht. Der Faktor $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_N/2$ erreicht erst bei einer Energie von 33.57 eV den Wert $\pi/2$ und erzeugt dadurch eine Nullstelle in der Winkelverteilung. Wie wir später noch sehen werden, zeigt die Winkelverteilung für ansteigendes k aber eine steigende Anzahl von Nullstellen.

In Abbildung 2.4 werden die Winkelverteilungen im laborfesten System, die durch $|T^{el}|^2$ mit T^{el} aus Gleichung (2.30) gegeben sind, für die Elektronenergie von 10 eV und verschiedene Stellungen von $\hat{\mathbf{R}}_N$ relativ zu ϵ als Polarplots dargestellt. Die Winkelverteilungen sind damit durch $\cos^2 \theta_k$ multipliziert mit dem in das Laborsystem rotierten Interferenzfaktor aus Abbildung 2.3 gegeben. Wie aus Abbildung 2.3 für $E = 10$ eV zu erwarten war, zeigen diese Wirkungsquerschnitte nur geringe Abhängigkeit von der Stellung der Molekülachse. Die $(\epsilon \cdot \mathbf{k})^2$ -Verteilung ist durch den Interferenzfaktor lediglich in $\hat{\mathbf{R}}_N$ -Richtung etwas zusammengedrückt.

Integriert man über alle möglichen Ausrichtungen von $\hat{\mathbf{R}}_N$, so erhält man den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{dk} \propto \tilde{\phi}(k) (\epsilon \cdot \mathbf{k})^2 \left[1 + \frac{\sin kR}{kR} \right], \quad (2.33)$$

daher werden energieabhängige Oszillationen im Wirkungsquerschnitt vorausgesagt. Je- doch ergibt sich die molekulare Winkelverteilung des Photoelektrons in dieser Näherung nach Mittelung über alle $\hat{\mathbf{R}}_N$ -Richtungen zu $(\epsilon \cdot \mathbf{k})^2$. Dies ist aber genau die Winkelverteilung der Photoionisation des korrespondierenden Atoms He^+ aus einem 1s-Grundzustand.

Die Rechnungen mit der ebenen Welle als Endzustand zeigt den Effekt der Wechselwirkung mit dem Photon (der Faktor $(\epsilon \cdot \mathbf{k})$ in Gleichung (2.30)) und den des Zwei-Zentren-

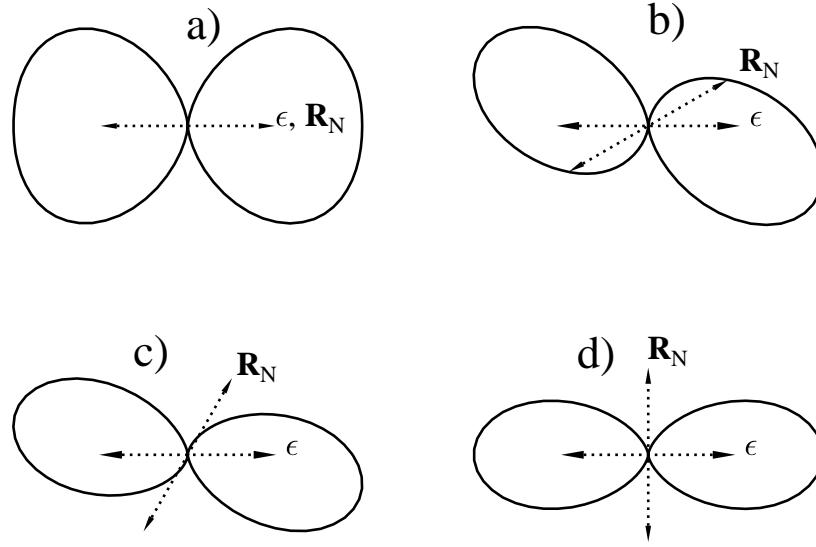


Abbildung 2.4: Winkelverteilungen des Elektrons aus der Photoionisation von H_2^+ , berechnet mit einer ebenen Welle als Endzustand. Die Vektoren ϵ , \mathbf{k} und \mathbf{R}_N liegen in der Beobachtungsebene. Verschiedene Werte von $\Theta_R = \cos^{-1}(\mathbf{R}_N \cdot \epsilon)$ werden gezeigt: a) $\Theta_R = 0^\circ$ b) $\Theta_R = 30^\circ$, c) $\Theta_R = 60^\circ$ und d) $\Theta_R = 90^\circ$.

Charakters im Anfangszustand (der Interferenzfaktor $\cos(\mathbf{R}_N \cdot \mathbf{k}/2)$) auf die Winkelverteilung des Elektronimpulses. Jedoch enthalten diese Rechnungen keinen Einfluß der Streuung des emittierten Elektrons durch die Kernfelder im Endzustand. Dieser Effekt wird auch von der Größe und Richtung des Elektronimpulses \mathbf{k} relativ zu der Kernachse \mathbf{R}_N abhängen.

2.5 Rechnungen mit korreliertem Endzustand

Wir wollen nun den Effekt der Wechselwirkung zwischen dem Elektron und den Kernen im Endzustand untersuchen. Wie bei der Photodoppelionisation von Helium in Kapitel 1 verwenden wir hier als korrelierten Endzustand der drei Teilchen im Kontinuum die 3C-Wellenfunktion (1.65), die die Coulomb-Kräfte zwischen den Teilchen durch paarweise Coulomb-Faktoren einbezieht und im Fall von H_2^+ durch

$$\Psi_{3C}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (2\pi)^{-3} e^{i\mathbf{KR}} C_{AB} e^{i\mathbf{kr}} C_{eA} C_{eB} \quad (2.34)$$

gegeben ist. Die Coulomb-Faktoren C_{eA} und C_{eB} beschreiben dabei die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Elektron und Kern A bzw. B , während C_{AB} die Wechselwirkung zwischen den Kernen beinhaltet. In Gleichung (2.34) ist zu erkennen, daß die 3C-Wellenfunktion schon die Form eines Endzustandes in der Born-Oppenheimer Näherung (2.3) hat. Wir wollen jedoch nur das elektronische Matrixelement berechnen und benötigen dazu nur den von der Elektronenkoordinate abhängigen Teil der 3C-Funktion. Damit erhalten wir die 2C-Funktion

$$\psi_{2C}(\mathbf{r}|\mathbf{R}_N) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} C_{eA} C_{eB}. \quad (2.35)$$

Die Einführung einer \mathbf{R} -Abhängigkeit im Endzustand durch die Faktoren C_{eA} und C_{eB} kompliziert die Winkelverteilungen beträchtlich. Wir nutzen jedoch die analytische Form des elektronischen Matrixelements in Gleichung (2.24) und den Vergleich zu den Rechnungen mit ebenen Wellen, um die Auswirkungen dieser Endzustandskorrelationen zu isolieren.

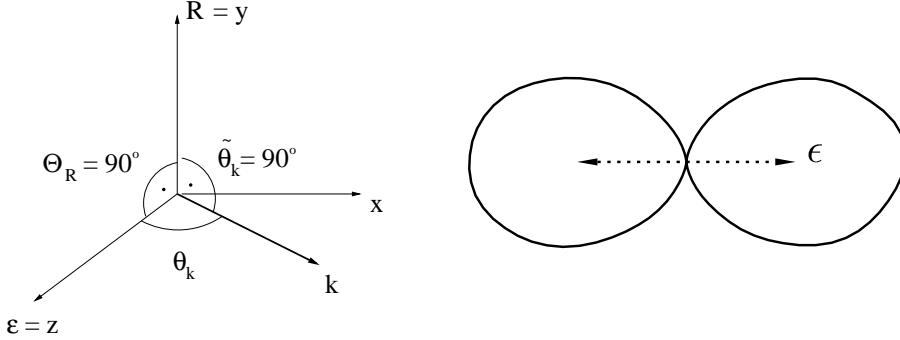


Abbildung 2.5: H_2^+ Winkelverteilungen für den 2C-Endzustand und $R_N = R_0 = 2$ a.u.. θ_k und $\tilde{\theta}_k$ bezeichnen die Winkel von \mathbf{k} relativ zu ϵ bzw. $\hat{\mathbf{R}}_N$. Das Bild rechts zeigt eine Polardarstellung des Wirkungsquerschnitts, wenn \mathbf{k} in der laborfesten (x, z) -Ebene variiert wird und $\hat{\mathbf{R}}_N$ senkrecht zu dieser Ebene steht.

Der erste und einfachste Fall ist in der Abbildung 2.5 gezeigt. Hier ist $\hat{\mathbf{R}}_N$ senkrecht zu der (ϵ, \mathbf{k}) -Ebene und damit zur Beobachtungsebene. Im laborfesten System ergibt sich damit $\theta_k = \tilde{\phi}_k$ mit $\tilde{\theta}_k = \pi/2$. Werden diese Werte in (2.26) eingesetzt, so ergibt sich unabhängig von den verwendeten Wellenfunktionen der Wirkungsquerschnitt zu

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{k}} \propto |T^{el}|^2 = |m_\Pi|^2 \propto \cos^2 \theta_k. \quad (2.36)$$

Da $\hat{\mathbf{R}}_N$ senkrecht zu ϵ ist, trägt in dieser Konfiguration nur der $(\Sigma \rightarrow \Pi)$ -Übergang bei. Wir erhalten hier also die gleiche Winkelverteilung wie im atomaren Fall, da die

Kernachse senkrecht zur Beobachtungsebene steht und dadurch die Rotationssymmetrie in dieser Ebene erfüllt ist.

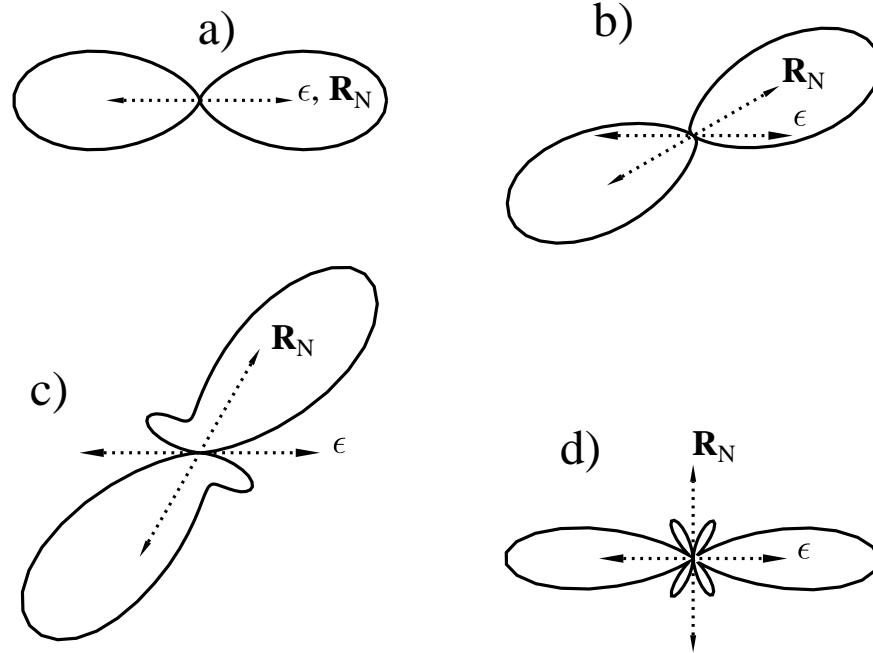


Abbildung 2.6: Winkelverteilungen nach Photoionisation von H_2^+ berechnet mit einem 2C-Endzustand. ϵ , \mathbf{k} und \mathbf{R}_N befinden sich in der Beobachtungsebene für folgende $\Theta_R = \cos^{-1}(\epsilon \cdot \mathbf{R}_N)$: a) $\Theta_R = 0^\circ$ b) $\Theta_R = 30^\circ$, c) $\Theta_R = 60^\circ$ und d) $\Theta_R = 90^\circ$.

Wenn \mathbf{k} in der $(\epsilon, \hat{\mathbf{R}}_N)$ -Ebene und damit in der Beobachtungsebene liegt, ist die Situation komplizierter, da die Rotationssymmetrie durch die Kernachse $\hat{\mathbf{R}}_N$ gebrochen ist. In Abbildung 2.6 ist die starke Abhängigkeit der Winkelverteilung von dem Winkel zwischen ϵ und $\hat{\mathbf{R}}_N$ zu erkennen. In den Grenzfällen $\hat{\mathbf{R}}_N \parallel \epsilon$ und $\hat{\mathbf{R}}_N \perp \epsilon$ ergibt sich eine Nullstelle bei $\epsilon \cdot \mathbf{k} = 0$. Diese Nullstelle verschwindet für die anderen Orientierungen und es ergibt sich eine Ausrichtung des Elektrons entlang $\hat{\mathbf{R}}_N$ durch die Anziehung der Kerne. In Abbildung 2.6 ist auch der allmähliche Übergang von einem reinen Σ -Endzustand für $\hat{\mathbf{R}}_N \parallel \epsilon$ in einen reinen Π -Endzustand für $\hat{\mathbf{R}}_N \perp \epsilon$ in Übereinstimmung mit Gleichung (2.24) zu erkennen. Die gezeigten Winkelverteilungen sind auf die gleiche Größe skaliert und damit nicht maßstabsgetreu dargestellt. Dies ist besonders in Abbildung 2.6 c) zu erkennen,

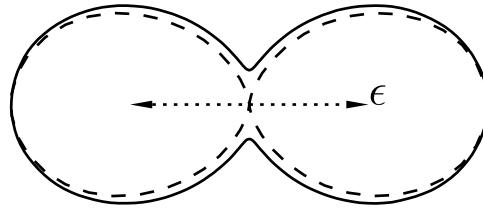


Abbildung 2.7: Die Winkelverteilung des Photoelektrons von H_2^+ integriert über alle möglichen Orientierungen von $\hat{\mathbf{R}}_N$. Die durchgezogene Linie ist eine Rechnung mit der 2C-Wellenfunktion und die gestrichelte Linie eine Rechnung mit ebenen Wellen.

in der die kohärente Mischung des Σ -Anteils entlang $\hat{\mathbf{R}}_N$ und des stark unterdrückten Π -Anteils senkrecht zu $\hat{\mathbf{R}}_N$ gezeigt ist.

In Abbildung 2.6 a) gilt $\Theta_R = 0$ und $\theta_k = \tilde{\theta}_k$, so daß

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{k}} \propto |m_\Sigma|^2 = \left| \sum_{l=\text{ungerade}} P_l(\cos \theta_k) m_0^l \right|^2. \quad (2.37)$$

Da alle Legendre-Polynome $P_l(\cos \theta_k)$ mit ungeradem l für $\tilde{\theta}_k = \pi/2$ gleich Null sind, ist die Nullstelle für $\mathbf{k} \perp \epsilon$ analytisch.

Falls $\hat{\mathbf{R}}_N$ senkrecht zu ϵ ist, erhalten wir $\cos \Theta_R = 0$, daher nur den Π -Endzustand und mit $\tilde{\phi}_k = 0$, $\theta_k = \tilde{\theta}_k + \pi/2$ ist der Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{k}} \propto |m_\Pi|^2 = \left| \sum_{l=\text{ungerade}} \frac{2}{\sqrt{l(l+1)}} P_l^1(\sin \theta_k) m_1^l \right|^2 \quad (2.38)$$

wobei alle assoziierten Legendre-Polynome $P_l^1(\sin \theta_k)$ mit ungeradem l eine Nullstelle bei $\theta_k = \pi/2$ besitzen. Die zusätzlichen Minima in Abbildung 2.6 d) können im Prinzip durch eine Beimischung höherer l -Komponenten erklärt werden (im atomaren Fall trägt nur $l = 1$ bei). Zu bemerken ist auch, daß die Zwei-Keulen-Struktur der $\cos^2 \theta_k$ -Verteilung bei dieser Energie immer noch dominiert. Jedoch sind die Keulen durch die Beimischung von Komponenten mit $l > 1$ generell schmäler als im atomaren Fall.

Wird über $\hat{\mathbf{R}}_N$ integriert, so zeigt die Winkelverteilung trotz der starken Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von Θ_R wieder die um ϵ zylindrisch symmetrische zwei-Keulen-Struktur. Diese ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Jedoch wird die im atomaren Fall exakte Nullstelle bei $\mathbf{k} \perp \epsilon$ etwas aufgefüllt. Dennoch kann man erkennen, daß für den hier betrachteten Fall von $k = 0.86$ a.u. und $R = 2.0$ a.u. sich die molekulare Photoionisation

von H_2^+ nur geringfügig von der des korrespondierenden Atoms He^+ unterscheidet. Die Winkelverteilungen von H_2^+ und He^+ stimmen in den zwei unterschiedlichen Grenzfällen $R_N \rightarrow 0$ und $k \rightarrow 0$ überein. Mit $kR_N/2 = 0.86$ könnte man einen etwas größeren Effekt durch die zwei Zentren erwarten. Jedoch hatten wir schon weiter oben bemerkt, daß die Winkelverteilungen aus den Abbildungen 2.5 und 2.6 auf die gleiche Größe skaliert sind und der Fall in Abbildung 2.6 a), der die Zwei-Keulen-Struktur zeigt, am größten ist. Daher dominiert die Form dieser Verteilung im Mittel, und die anderen Verteilungen führen zu der geringen Auffüllung der Nullstelle in der $\cos^2 \theta_k$ -Verteilung. Diese Ähnlichkeit zwischen den molekularen und den Winkelverteilungen des korrespondierenden Atoms wird auch in den H_2 -Rechnungen des folgenden Kapitels auftauchen und ist, wie wir noch sehen werden, durch das Experiment bestätigt worden.

2.6 Oszillationen

Wir wollen nun noch zeigen, inwieweit sich der Interferenzterm in Gleichung (2.30), der durch die Zwei-Zentren-Natur des Anfangszustandes begründet ist, auch im Fall der korrelierten 2C-Wellenfunktion auswirkt. Wir betrachten dazu Wirkungsquerschnitte mit höherer Elektronenergie, bei denen sich der Interferenzfaktor $\cos^2(\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{R}}_N/2)$ stärker bemerkbar macht.

Eine Übersicht der Effekte des Interferenzfaktors ist in Abbildung 2.8 für die Elektronenergien 10 eV, 100 eV und 200 eV gegeben. In der Spalte a) ist der Interferenzfaktor selbst und damit die Impulsverteilung des Anfangszustands relativ zu der Kernachse gezeigt. $\hat{\mathbf{R}}_N$ liegt dabei in horizontaler Richtung und die Verteilung ist für den mittleren Kernabstand $R_N = R_0 = 2.0$ a.u. ausgewertet. Wie erwartet, zeigt der Interferenzterm für zunehmende Elektronenergie eine steigende Anzahl von Nullstellen in der Winkelverteilung des Elektronimpulses.

Abbildung 2.8 b) zeigt den Wirkungsquerschnitt in der Näherung einer ebenen Welle als Endzustand, daher in der analytischen Form des T -Matrixelements der Gleichung (2.30). Die Winkelverteilung der atomaren Photoionisation wäre einfach durch $\cos^2 \theta_k$ gegeben und wird im molekularen Fall durch den in Spalte a) gezeigten Interferenzterm modifiziert. Die Winkelverteilungen sind für die zwei Fälle $\epsilon \cdot \hat{\mathbf{R}}_N = 1$ (reiner $(\Sigma \rightarrow \Sigma)$ -Übergang) und $\epsilon \cdot \hat{\mathbf{R}}_N = 0$ (reiner $(\Sigma \rightarrow \Pi)$ -Übergang) gezeigt und die im letzten Abschnitt besprochenen analytischen Nullstellen senkrecht zu ϵ sind zu erkennen. Im Gegensatz zu den bisherigen Abbildungen sind die Winkelverteilungen in Abbildung 2.8 im Molekülsystem ($\hat{\mathbf{R}}_N$ liegt in horizontaler Richtung) gezeigt, um dem Vergleich mit dem Interferenzfaktor aus Spalte a) zu erleichtern.

Qualitativ zeigt sich kein großer Unterschied in den Wirkungsquerschnitten, wenn die attraktiven Coulomb-Kräfte zwischen dem Elektron und den Kernen durch die 2C-Wellenfunktion berücksichtigt werden. Quantitativ gibt es jedoch große Unterschiede in der relativen Größe der Σ - und Π -Beiträge. Wie man erwarten konnte, sind die Unterschiede für die kleinste Energie am größten, da die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung

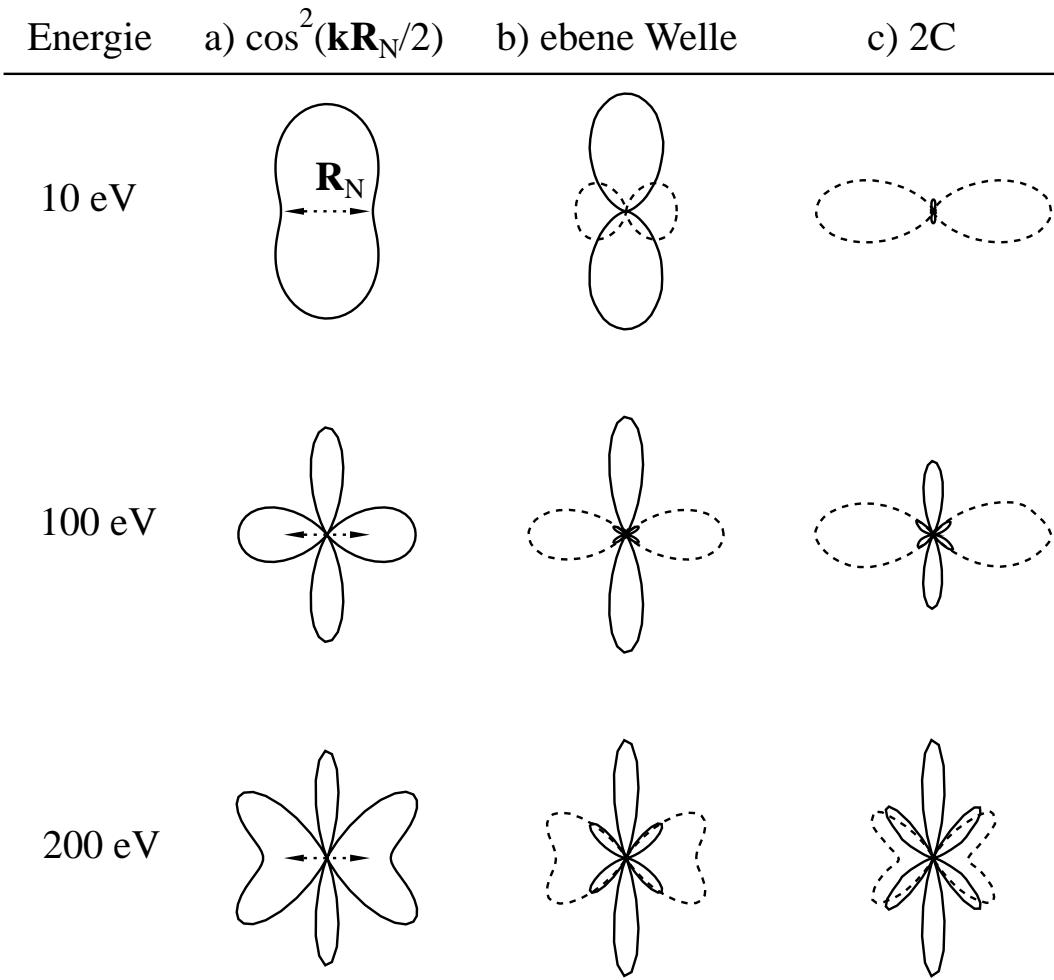


Abbildung 2.8: Winkelverteilung des Photoelektrons für die drei angegebenen Elektronenergien. $\hat{\mathbf{R}}_N$ liegt in horizontaler Richtung. In a) ist nur der Interferenzterm gezeigt. b) Ergebnisse für eine ebene Welle als Endzustand und ϵ senkrecht zu $\hat{\mathbf{R}}_N$ (durchgezogen) bzw. ϵ parallel zu $\hat{\mathbf{R}}_N$ (gestrichelt). c) wie in b) aber mit der 2C-Wellenfunktion als Endzustand.

durch die Größe der Sommerfeldparameter $\alpha_{ei} \propto k^{-1} \propto E^{-1/2}, i = A, B$ bestimmt wird. Für $E = 10$ eV ergibt sich eine starke Überhöhung der Σ -Komponente. Dies könnte durch die starken attraktiven Kräfte in Richtung der Kerne erklärt werden, die die Emission begünstigen, falls die Kernachse in ϵ -Richtung und damit in der bevorzugten Richtung des Photoelektrons liegt.

Für die höheren Energien von 100 eV bzw. 200 eV werden sich die Winkelverteilungen der Ebene-Welle- und der 2C-Rechnung immer ähnlicher und auch die 2C-Rechnung zeigt deutlich die Auswirkungen der Interferenz durch die zwei Zentren im Anfangszustand. Trotz der Korrelation im Endzustand sehen wir hier also ein Abbild der Impulsverteilung des Anfangszustands mit deutlichen molekularen Strukturen, gerade im Fall höherer Elektronenergien.

Kapitel 3

Photodoppelionisation von H₂

Stetige Verbesserungen der experimentellen Methoden haben es möglich gemacht, die Vielteilchen-Koinzidenz Experimente auf die Photodoppelionisation von einfachen Molekülen zu erweitern. Erst vor kurzer Zeit wurden die ersten Ergebnisse von Koinzidenz-Messungen der Impulse der Teilchen aus der vollständigen Fragmentation von H₂ in der Form des Isotops D₂ veröffentlicht. Die Fragmentation von D₂ wurde durch Absorption eines einzelnen Photons genügender Energie, daher durch Photodoppelionisation erreicht. In den angeprochenen Experimenten wurden entweder die Impulse der Kerne [Red97, Sch98] oder der Impuls eines der Elektronen [Dör98b] nicht beobachtet. Doch auch ein vollständiges Experiment, das heißt die Messung der Impulse aller Teilchen nach der Fragmentation eines Wasserstoffmoleküls, scheint möglich zu sein [Web00].

In der Einleitung wurde bereits angesprochen, welche Änderungen durch den Übergang von der atomaren zu der molekularen Photodoppelionisation zu erwarten sind. Wir hatten diese Voraussagen am einfacheren Beispiel, der im Kapitel 2 behandelten Photoionisation von H₂⁺ bestätigt gefunden. Andererseits zeigt die Photodoppelionisation von Helium in Kapitel 1, daß die Winkelverteilungen der Elektronen ganz wesentlich durch die Elektron-Elektron-Abstoßung beeinflusst sind. Im Folgenden werden wir untersuchen, wie sich diese beiden Effekte auf die Winkelverteilungen der Elektronen aus der Photodoppelionisation von H₂ auswirken.

Die Änderungen im Übergang vom Atom zum Molekül sind natürlich auch auf die einfache Photoionisation anwendbar, ein Prozess, der bereits sehr detailliert untersucht wurde [Dil72, Iti73, Dru75, Dil76, Deh77]. Dabei wurden alle Spin- und Drehimpuls-Quantenzahlen betrachtet und verschiedene Kopplungsschemata verwendet. Durch die detaillierte Beschreibung wird jedoch der Vergleich zwischen der atomaren und der molekularen Photodoppelionisation eher erschwert. Wir werden auch bei der Beschreibung der Fragmentation von H₂ der Vorgehensweise von Kapitel 1 und 2 folgen und arbeiten soviel wie möglich mit den Impulsen der Teilchen nach der Ionisation. Im Experiment werden nämlich die Impulse der Teilchen und nicht deren Quantenzahlen von Drehimpuls, Spin oder Parität gemessen. Jedoch zeigen sich die erhaltenen Quantenzahlen durch

Einschränkungen der möglichen Impuls-Konfigurationen, wie von Maulbetsch und Briggs erkannt wurde [Mau95a] und zur Formulierung von Auswahlregeln für den Fall von zwei Elektronen im Feld eines Kerns bzw. Ions führte. Im Folgenden werden wir zeigen, wie die Analyse der Auswahlregeln auch auf den molekularen Fall ausgeweitet werden kann und wie bei dieser Analyse Unterschiede zwischen verschiedenen H₂-Isotopen eingehen.

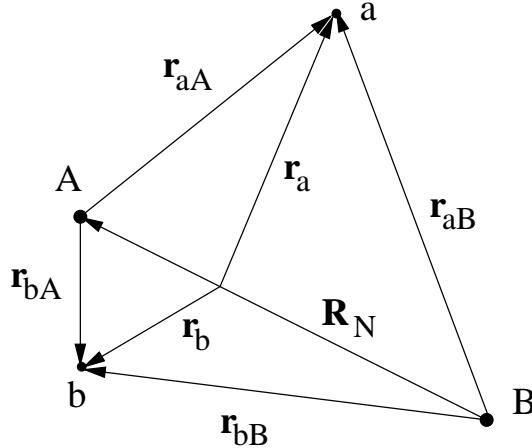


Abbildung 3.1: Die verwendeten Ortskoordinaten am Beispiel eines HD-Moleküls, wobei Kern *A* das Deuteron und Kern *B* das Proton ist. Der Schwerpunkt der Kerne ist praktisch der Schwerpunkt aller vier Teilchen und gleichzeitig Ursprung der Elektronen-Koordinaten \mathbf{r}_a und \mathbf{r}_b .

Die verwendeten Koordinaten zur Beschreibung des Wasserstoff-Moleküls sind am Beispiel eines HD-Isotops in Abbildung 3.1 gezeigt. Wir verwenden \mathbf{R}_N um den Kernabstand und $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b$ um die Schwerpunktskoordinaten der Elektronen zu bezeichnen. Die Impuls-konfiguration des Endzustands ist durch den in Gleichung (2.1) definierten Relativimpuls der Kerne \mathbf{K}_N und die zwei Elektronen-Impulse $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ charakterisiert. Diese Elektronen-Impulse wollen wir wie in der Analyse aus Kapitel 1 noch frei halten und können entweder als die Impulse der einzelnen Elektronen $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$ oder aber als die Jacobi-Impulse $\mathbf{k} = \mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b, \mathbf{K} = (\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b)/2$ gewählt werden.

Der von den drei gewählten Impulsen abhängige Wirkungsquerschnitt ist in der Dipolnäherung durch

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{K}_N} = \frac{4\pi^2\alpha}{\omega} |T|^2 \quad (3.1)$$

gegeben. Dabei ist α die elektromagnetische Feinstrukturkonstante, ω die Frequenz des absorbierten Photons und T das Dipolmatrixelement.

Die im molekularen Fall angebrachten Näherungen, die durch das Massen-Verhältnis von Kernen und Elektronen begründet sind, wurden bereits in Kapitel 2 eingeführt und

sind auch im Fall von H_2 relevant. Wir nutzen wieder die Born-Oppenheimer-Näherung um das T -Matrixelement als

$$T = \langle \chi_{\mathbf{K}} | T^{el}(\mathbf{R}) | \chi_i \rangle \quad (3.2)$$

mit dem elektronischen Matrixelement

$$T^{el} = \langle \psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{K}} | \hat{\epsilon} \cdot \mathcal{D} | \phi_i \rangle \quad (3.3)$$

schreiben zu können. Gleichung 3.2 beinhaltet die Integration über die Kernkoordinate \mathbf{R}_N , während in Gleichung 3.3 über die beiden Elektronen-Koordinaten $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b$ integriert wird. Dabei sind

$$\phi_i = \phi_i(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{R}_N) \quad (3.4)$$

und

$$\psi_{\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b \mathbf{K}_N} = \psi_{\mathbf{k}_a \mathbf{k}_b \mathbf{K}_N}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{R}_N) \quad (3.5)$$

der Grund- und Endzustand des Elektronenpaars, die außer von den Elektron-Koordinaten noch parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Die Funktionen

$$\chi_i = \chi_i(\mathbf{R}_N) \quad (3.6)$$

und

$$\chi_{\mathbf{K}_N} = \chi_{\mathbf{K}_N}(\mathbf{R}_N) \quad (3.7)$$

sind die Grund- und Endzustands-Wellenfunktionen der Kerne, welche ausschließlich durch die Kernkoordinaten bestimmt sind. Wie in der Photoionisation von H_2^+ führt uns die in Abschnitt 2.2 beschriebene Näherung der reinen Coulomb-Explosion dazu, das Matrixelement als

$$T \propto T^{el} \left(\frac{2m_{AB}}{K^2} \cdot \hat{\mathbf{K}}_N \right) \quad (3.8)$$

zu schreiben. Das heißt, daß das T -Matrixelement wieder durch das elektronische Matrixelement (3.3) für festes \mathbf{R}_N mit $\hat{\mathbf{R}}_N = \hat{\mathbf{K}}_N$ und $R_N = 2m_{AB}/K_N^2$ bestimmt ist. Wir gehen also davon aus, daß die Kerne im Endzustand nichts mehr von den Elektronen „spüren“ und aus ihrem ursprünglichen Abstand explodieren. Damit behalten die Kerne ihre Ausrichtung bei und wandeln die potentielle Energie ihrer Coulomb-Abstoßung asymptotisch vollständig in kinetische Energie um.

3.1 Entwicklung des elektronischen Matrixelements

In Abschnitt 2.3 hatten wir gesehen, wie das elektronische Matrixelement der Photoionisation von H_2^+ durch Entwicklung des Endzustands in Kugelflächenfunktionen des Elektrons auf eine einfache Form gebracht werden kann. Wird die Entwicklung im Molekülsystem durchgeführt, so treten zwei Amplituden auf, die den körperfesten ($\Sigma \rightarrow \Sigma$)- und ($\Sigma \rightarrow \Pi$)-Übergängen entsprechen. Wir werden im Folgenden zeigen, daß auch das elektronische Matrixelement von H_2 auf eine solch einfache Form gebracht werden kann. Die wesentlichen Schritte zur Ableitung dieser Form sind durch die molekularen Symmetrien begründet und können direkt von H_2^+ auf H_2 übertragen werden. Wir werden deshalb die Vorgehensweise in aller Kürze darstellen und weisen auf die genauere Darstellung in Abschnitt 2.3 hin.

Auch im Fall von H_2 ist die Rotationssymmetrie durch die Kernachse gebrochen und der elektronische Drehimpuls ist keine Erhaltungsgröße mehr. Nur noch die Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die körperfeste Achse, die identisch mit der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Kernachse ist, stellt eine Erhaltungsgröße dar. Deshalb werden wir die Entwicklung der Zustände und des Dipoloperators im Molekülsystem durchführen.

Die zwei Elektronen sollen sich vor der Ionisation im Grundzustand, einem Σ_g -Zustand, befinden. Dieser kann im körperfesten System als als

$$|\phi_i\rangle = \sum_{l''=\text{gerade}} |l''0^*\rangle \quad (3.9)$$

geschrieben werden. Die Zustände $|l''m''*\rangle$ sind dabei proportional zu normierten Eigenzuständen des elektronischen Drehimpulses und seiner Projektion auf die körperfeste Achse \mathbf{R}_N .

Der elektronische Endzustand von H_2 hängt, wie der Kontinuumszustand nach der Photodoppelionisation von Helium, von zwei Elektronenimpulsen ab und wird deshalb in bipolaren Kugelflächenfunktionen im Molekülsystem entwickelt

$$|\psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 K_N}\rangle = \sum_{lml'm'} Y_{lm}^{l_1 l_2 *}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2) |l'm'_{(l_1 l_2)lm}\rangle, \quad (3.10)$$

wobei die Tilde die Winkel im körperfesten System markiert. Die unter-gestellten Variablen l, m, l_1, l_2 haben dabei keinen Bezug zu den Eigenwerten des elektronischen Drehimpulses l', m' und entstehen lediglich durch die Entwicklung in Kugelflächenfunktionen der asymptotischen Impulse. Durch die Erhaltung der Symmetrie der Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die Kernachse in Orts- und Impulsraum gilt jedoch $m = m'$ und (3.10) kann als

$$|\psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 K_N}\rangle = \sum_{lml'} Y_{lm}^{l_1 l_2 *}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2) |l'm_{(l_1 l_2)lm}\rangle \quad (3.11)$$

geschrieben werden.

Wählen wir ϵ als laborfeste Achse, stellen den Dipoloperator im Molekülsystem dar und nutzen das Wigner-Eckart-Theorem, so kann das elektronische Matrixelement in der Form

$$T^{el} = \cos \Theta_R a_{\Sigma}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2, R_N, K_N) + \sin \Theta_R a_{\Pi}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2, R_N, K_N) \quad (3.12)$$

dargestellt werden. In (3.12) zeigen sich wieder die körperfesten ($\Sigma \rightarrow \Sigma$)- und ($\Sigma \rightarrow \Pi$)-Dipolübergänge. Die zugehörigen Koeffizienten a_{Σ} und a_{Π} sind explizit durch

$$a_{\Sigma} = \sum_{l_1 l_2 l} Y_{l0}^{l_1 l_2}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2) g_{l0}^{l_1 l_2} \quad (3.13)$$

$$a_{\Pi} = \sum_{l_a l_b l} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_{l1}^{l_1 l_2}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2) g_{l1}^{l_1 l_2} - Y_{l-1}^{l_1 l_2}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2) g_{l-1}^{l_1 l_2} \right] \quad (3.14)$$

gegeben, wobei die Faktoren

$$g_{lm}^{l_1 l_2} = \sum_{l' l''} \langle l'm | 1ml''0 \rangle \langle l'_{(l_1 l_2)lm} || \mathcal{D}^1 || l''* \rangle \quad (3.15)$$

nur noch von den Beträgen k_1, k_2 und K_N bzw. R_N abhängen. Die Faktoren $\langle l'm | 1ml''0 \rangle$ sind Clebsch-Gordan-Koeffizienten und die reduzierten Matrixelemente $\langle l'_{(l_1 l_2)lm} || \mathcal{D}^1 || l''* \rangle$ beschreiben den Übergang eines Zustands mit elektronischem Drehimpuls l'' in einen Zustand mit elektronischem Drehimpuls l' .

3.2 Auswahlregeln

Der durch die Impulse $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ und \mathbf{K}_N charakterisierte Kontinuumszustand kann, wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, durch die Dipolauswahlregeln nur wenige Zustände wohldefinierter Symmetrie annehmen. Dies hat den Grund in der wohldefinierten Symmetrie des Anfangszustands und der bekannten Symmetrie des Dipoloperators, der die Besetzung auf wenige mögliche Symmetrien des Endzustands einschränkt.

Für den Fall eines Elektronpaars im Feld eines einzelnen Kerns oder doppeltgeladenen Ions wurden die aus den Symmetrie-Beschränkungen folgenden Auswahlregeln von Maulbetsch und Briggs [Mau95a] erarbeitet. Die Auswahlregeln besagen, welche Impulskonfigurationen für eine bestimmte Symmetrie des Endzustands verboten sind. Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, wird die Winkelverteilung der Elektronen aus der Photodoppelionisation von Helium gerade für gleiche Elektronenenergie weitgehend durch die Auswahlregeln im Zusammenspiel mit der Elektron-Elektron-Abstoßung bestimmt. Die Analyse dieser Beschränkungen der möglichen Impulskonfigurationen wurde vom Malcherrek und Briggs auf den Fall von N -Elektronen im Feld eines Ions ausgeweitet [Mal97a]. Jedoch wurde der Fall von Teilchen mit unterschiedlichem Charakter, der bei der Fragmentation vom Molekülen auftritt, bisher noch nicht behandelt. Diesen Fall wollen wir hier

betrachten und wir werden noch sehen, daß dabei die Austauschsymmetrie der Kerne eine wichtige Rolle spielt. Wir werden zeigen, daß aus dieser Tatsache Unterschiede zwischen den verschiedenen Isotopen des molekularen Wasserstoffs erwartet werden können.

Analog zu der Vorgehensweise bei der Entwicklung des Helium-Matrixelements in Anhang B kann das von den drei Impulsen $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{K}_N$ abhängige Matrixelement (3.2) in Summen tripolarer Kugelflächenfunktionen geschrieben werden. Die in den Kugelflächenfunktionen vorkommenden Eigenwerte wollen wir mit l_1, l_2, l_N bezeichnen und beziehen sich auf $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ bzw. \mathbf{K}_N .

Die fundamentale Symmetrieroberation der Gesamtparität $(-1)^\pi$, welche das Verhalten der Wellenfunktion unter dem Austausch

$$\mathbf{K}_N \rightarrow \mathbf{K}_N, \mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rightarrow \mathbf{k}_2 \quad (3.16)$$

beschreibt, kann wegen der für Kugelflächenfunktionen geltenden Beziehung $Y_{lm}(-\hat{\mathbf{x}}) = (-1)^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{x}})$ als

$$(-1)^\pi = (-1)^{l_N + l_1 + l_2} \quad (3.17)$$

ausgedrückt werden. Eine andere wichtige Symmetrie ist die Spin-Symmetrie der Kerne, daher das Verhalten der Wellenfunktion unter Austausch von \mathbf{k}_A mit \mathbf{k}_B oder gleichbedeutend unter der Transformation $\mathbf{K}_N \rightarrow -\mathbf{K}_N$. Bezeichnen wir den Gesamtspin der Kerne mit S_N , so erhalten wir in der Entwicklung in Kugelflächenfunktionen der asymptotischen Impulse eine Beschränkung von l_N für homonukleare Isotope von H₂. Wegen der ununterscheidbarkeit der Kerne im homonuklearen Fall muß

$$(-1)^{l_N} = (-1)^{S_N} \quad (3.18)$$

unabhängig vom fermionischen oder bosonischen Charakter der Kerne gelten. Isotope mit gemischem Charakter der Kerne, wie z.B. HD, können jedoch jeden Wert von l_N annehmen.

Im Folgenden wollen wir nun prüfen, in welchem Umfang und mit welchen Änderungen die Zwei-Elektronen- [Mau95a] und N -Elektronen-Auswahlregeln [Mal97a] auf molekulare Endzustände anwendbar sind. Wir werden dazu die in den beiden Referenzen benutzte Namensgebung der Auswahlregeln weiter verwenden und erhalten damit einen direkten Vergleich zu diesen Analysen. Die Beweise der einzelnen Auswahlregeln sind ausführlich in den beiden Referenzen dargestellt und beruhen auf Einschränkungen der tri- bzw. bipolaren Kugelflächenfunktionen mit bestimmter Symmetrie in Parität, Drehimpulsen und Projektion dieser Drehimpulse auf eine ausgezeichnete Quantisierungsachse. Werden die entsprechenden, im Folgenden eingeführten, Quantenzahlen in die Beschreibung der Beweise eingesetzt, so ergeben sich die Beweise der Auswahlregeln ganz analog.

Einige der von Maulbetsch und Briggs bewiesenen Auswahlregeln benutzen die Tatsache, daß der Austausch der Elektronenimpulse $\mathbf{k}_a \leftrightarrow \mathbf{k}_b$ durch die Transformation des Realteilimpulses der Elektronen $\mathbf{K} \rightarrow -\mathbf{K}$ beschrieben wird. Damit ist der Drehimpuls in

der relativen Jacobi-Koordinate l_K , ähnlich wie im Fall homonuklearer Kerne (Gleichung (3.18)), durch den Gesamtspin der Elektronen S_e gebunden und es gilt

$$(-1)^{l_K} = (-1)^{S_e} . \quad (3.19)$$

Das ist der Grund, weshalb wir bisher die Wahl der Elektronimpulse offen gehalten haben, was uns noch die Freiheit läßt $(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)$, (\mathbf{k}, \mathbf{K}) oder jede beliebige Linearkombination dieser Variablen in der Entwicklung einzusetzen. Die Auswahlregeln selbst werden wir jedoch in den Elektronimpulsen $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$ ausdrücken, da diese Variablen die Vorstellung der aus den Auswahlregeln folgenden Konsequenzen erleichtern.

Zuerst kann man zeigen, daß die zwei für N -Elektronen von Malcherek und Briggs bewiesenen Auswahlregeln auch im molekularen Fall anwendbar sind. M bezeichnet die Projektion des Gesamtdrehimpulses aller Teilchen L im Endzustand auf die angegebene Quantisierungsachse.

- **Auswahlregel A1**

Liegen $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$ und \mathbf{K}_N in einer Ebene, dann tragen Zustände mit ungerader Parität und $M = 0$ im Bezug auf die Quantisierungsachse senkrecht zu dieser Ebene nicht zum Wirkungsquerschnitt bei.

- **Auswahlregel J1**

Liegen $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$ und \mathbf{K}_N in der gleichen Ebene, ist $(\pi + L)$ ungerade und $M = 0$ im Bezug auf eine Quantisierungsachse in der Ebene, so verschwindet der Wirkungsquerschnitt.

Im Fall von vier ununterscheidbaren Teilchen können nur diese zwei Auswahlregeln bewiesen werden. Jedoch ermöglicht es uns die Unterscheidbarkeit der Elektronen von den Kernen, die folgenden zusätzlichen Auswahlregeln zu beweisen. Wir bezeichnen dabei die elektronische Parität mit π_e und den elektronischen Drehimpuls wie in (3.13), (3.14) mit l . Wir erhalten keinen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt für die folgenden, von der molekularen Achse unabhängigen Konfigurationen

- **Auswahlregel B1**

Falls $\hat{\mathbf{k}}_a = \pm \hat{\mathbf{k}}_b$ gilt und $M \neq 0$ im Bezug zu der durch \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b definierten Quantisierungsachse ist.

- **Auswahlregel B2**

Falls $\hat{\mathbf{k}}_a = \pm \hat{\mathbf{k}}_b$ gilt, für Zustände mit $(\pi_e + l)$ ungerade.

- **Auswahlregel C**

Falls $\mathbf{k}_a = -\mathbf{k}_b$ gilt, für Zustände mit $(\pi_e + S_e)$ ungerade.

- **Auswahlregel D**

Für Triplett-Zustände ($S_e = 1$) mit $\mathbf{k}_a = \mathbf{k}_b$, das Pauli-Prinzip.

- **Auswahlregel E**

Falls $k_a = k_b$ gilt, für Zustände mit $(\pi_e + S_e + l)$ ungerade und $l = 0, 1$.

Diese Auswahlregeln sind identisch zu den Auswahlregeln des Helium-Atoms, da sie nur durch die Symmetrien der Zwei-Elektronen-Wellenfunktion begründet sind.

Legen wir den Relativimpuls der Kerne als Quantisierungsachse fest, so kommen die Auswahlregeln A1 und J1 in der auf die Elektronenkonfiguration reduzierten Form zur Geltung:

- **Auswahlregel A2**

Liegen \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b in einer Ebene senkrecht zu \mathbf{K}_N , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt für Zustände mit $M = 0$ und π_e ungerade.

- **Auswahlregel J2**

Liegen \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b in einer Ebene mit \mathbf{K}_N , so verschwindet der Wirkungsquerschnitt für Zustände mit $M = 0$ und $(\pi_e + l)$ ungerade.

In der Näherung der reinen Coulomb-Explosion hatten wir gezeigt, daß das Matrixelement in der Form (3.12) geschrieben werden kann, wobei die körperfesten Amplituden a_Σ und a_Π (Gleichungen (3.13) und (3.14)) nur noch von bipolaren Kugelflächenfunktionen der Elektronenimpulse abhängen. Für diese bipolaren Kugelflächenfunktionen gelten die von Maulbetsch und Briggs [Mau95a] bewiesenen Auswahlregeln für die durch $\hat{\mathbf{R}}_N = \hat{\mathbf{K}}_N$ festgelegte Quantisierungsachse. Werden die körperfesten Winkel durch eine Tilde gekennzeichnet, so verschwindet der Wirkungsquerschnitt für die folgenden Zustände:

- **Auswahlregel F**

Für $k_a = k_b$ und $\tilde{\theta}_a = 180^\circ - \tilde{\theta}_b$, Zustände mit $(\pi_e + S_e)$ ungerade, $(\pi_e + l)$ gerade und $M = 0$.

- **Auswahlregel G**

Für $k_a = k_b$ und $\tilde{\theta}_a = \tilde{\theta}_b$, Zustände mit $S_e = 1$, $(\pi_e + l)$ gerade und $M = 0$.

- **Auswahlregel H**

Für $k_a = k_b$, $\tilde{\theta}_a = 180^\circ - \tilde{\theta}_b$ und $\tilde{\varphi}_a = \tilde{\varphi}_b$, Zustände mit $(\pi_e + S_e + M)$ ungerade.

- **Auswahlregel I**

Für $k_a = k_b$, $\tilde{\theta}_a = \tilde{\theta}_b$ und $|\tilde{\varphi}_a - \tilde{\varphi}_b| = 180^\circ$, Zustände mit $(S_e + M)$ ungerade.

An dieser Stelle sind einige Bemerkungen zu der Anwendbarkeit der Auswahlregeln angebracht. Diese betreffen insbesondere die Quantenzahlen π_e und l .

Anhand der Gleichung (3.16) mit $l_1 = l_a$ und $l_2 = l_b$ kann man erkennen, daß die elektronische Parität $(-1)^{\pi_e} = (-1)^{l_a + l_b}$ durch $(-1)^{\pi_e} = (-1)^{\pi - l_N}$ gegeben ist. Für homonukleare Moleküle ist l_N durch $(-1)^{l_N} = (-1)^{S_N}$ festgelegt. Damit ist der Unterschied zwischen den Isotopen H_2 , D_2 auf der einen Seite und HD auf der anderen Seite klar, da

$(-1)^{S_N}$ und damit $(-1)^{l_N}$ nur für ununterscheidbare Kerne wohldefiniert ist. Die Auswahlregeln A2, C und H sind also nur im Fall von H_2 und D_2 anwendbar. Wie wir noch sehen werden, hat dies Auswirkungen auf die Nullstelle durch Auswahlregel C in den Winkelverteilungen der Elektronen.

Die Auswahlregeln B2, E, F, G und J2 hängen vom Gesamtdrehimpuls der beiden Elektronen l ab. Wie im letzten Abschnitt erklärt wurde, ist l aber wegen der Symmetriebrechung durch die Kernachse nicht festgelegt und kann jeden Wert annehmen. Diese Auswahlregeln sind damit nicht strikt anwendbar, können aber als Propensity-Regeln wichtig sein, falls lediglich ein l -Wert im Kontinuum dominiert. Dieser Unterschied zwischen Helium und H_2 in der Anwendbarkeit der Auswahlregel F wurde bereits von Reddish und Feagin [Red99] bemerkt.

Im Folgenden wollen wir das elektronische Matrixelement mit genäherten Wellenfunktionen direkt berechnen. Wir gehen dabei wieder von einer reinen Coulomb-Explosion aus dem Maximum des Grundzustands der Kerne mit $R_N = R_0 = 1.444$ a.u. [Kol64] aus. Damit ergibt sich die Energie im Relativimpuls der Kerne zu $E_N = R_0^{-1} = 18.8$ eV.

3.3 Rechnungen mit unkorreliertem Endzustand

Die einfachste Σ_g -Wellenfunktion für die hier betrachteten Moleküle H_2 , HD und D_2 ist vom Heitler-London-Typ [Sla77]

$$\phi_i = [2(1 + S^2)]^{-1/2} [\alpha_a \beta_b + \alpha_b \beta_a] \quad (3.20)$$

mit den Wasserstoff 1s-Wellenfunktionen

$$\alpha_i = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{Ai}}, \quad \beta_i = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{Bi}}, \quad i = a, b \quad (3.21)$$

zentriert um Kern A bzw. B und dem Überlappintegral dieser Funktion an den zwei Zentren. Im Heitler-London-Anfangszustand sind die Elektronen jeweils an verschiedenen Kernen gebunden. Für einen LCAO-Ansatz, daher ein Produkt von H_2^+ -LCAO-Wellenfunktionen aus Gleichung (2.28) für jedes der Elektronen, ergeben sich auch Terme, bei denen beide Elektronen am selben Kern zentriert sind. Diese Terme fehlen im Heitler-London-Anfangszustand, da sie auch durch die Coulomb-Abstoßung der Elektronen stark unterdrückt sein sollten. Somit berücksichtigt der Heitler-London-Anfangszustand implizit die Elektron-Elektron-Korrelation.

Als einfachsten elektronischen Endzustand verwenden wir wieder ebene Wellen in den Elektronkoordinaten, das heißt wir vernachlässigen wieder alle Wechselwirkungen der Teilchen im Endzustand. Jedoch hat das Beispiel der Photoionisation von H_2^+ gezeigt, daß diese Näherung schon wesentliche Effekte der molekularen Achse zeigt. Zur Vermeidung von Termen der Form (2.32) nutzen wir den Dipoloperator in Geschwindigkeitsform, der für den Fall von zwei Elektronen schon in Gleichung (1.5) angegeben wurde. Das Matrixelement

kann analytisch berechnet werden und man erhält

$$T^{el} \propto \hat{\epsilon} \cdot (\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b) \cos\left(\frac{1}{2}(\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b) \cdot \mathbf{R}_N\right). \quad (3.22)$$

Dieses einfache Ergebnis zeigt folgende Eigenschaften:

- (a) Für $R_N \rightarrow 0$ erhält man wieder das Ergebnis der atomaren Photodoppelionisation für unkorrelierte Wellenfunktionen

$$T^{el} \propto \hat{\epsilon} \cdot (\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b). \quad (3.23)$$

- (b) Die Winkelverteilung des Matrixelements (3.22) enthält die Winkelverteilung von Helium (3.23), deshalb sind in dieser Näherung alle Auswahlregeln von Helium enthalten.
- (c) Der Interferenzterm $\cos\left(\frac{1}{2}(\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b) \cdot \mathbf{R}_N\right)$ erzeugt wie bei H_2^+ Oszillationen im Wirkungsquerschnitt. Im Fall von H_2 jedoch als Funktion des Relativimpulses der Elektronen $\mathbf{K} = (\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b)/2$ und des Kernabstands \mathbf{R}_N . Ähnlich Oszillationen wurden von Kaplan und Markin [Kap69] durch Verallgemeinerung des Ergebnisses von Cohen und Fano [Coh66] vorhergesagt.
- (d) In den Grenzfällen $k_a \rightarrow 0$ bzw. $k_b \rightarrow 0$ erhält man die Winkelverteilung eines einzelnen Elektrons (Gleichung (2.30)).

Interessanterweise tauchen hier wieder die elektronischen Jacobi-Impulse

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b, \quad \mathbf{K} = (\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b)/2 \quad (3.24)$$

auf, welche in der Beschreibung der Photoionisation von Helium verwendet wurden. Das Photon wird durch das elektronische Massenzentrum aufgenommen, was durch den Faktor $\epsilon \cdot \mathbf{k}$ beschrieben wird, aber der Interferenzterm wird durch den Relativimpuls der beiden Elektronen bestimmt. Letzteres ist eine direkte Folge davon, daß sich die Elektronen im Heitler-London-Anfangszustand immer an verschiedenen Kernen aufhalten.

Wird über alle Orientierungen von $\hat{\mathbf{R}}$ integriert, so ergibt sich der Interferenzfaktor zu

$$\frac{d\sigma}{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2} \propto (\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k})^2 \left[1 + \frac{\sin 2KR}{2KR} \right]. \quad (3.25)$$

Daher bleiben für H_2 , im Gegensatz zu H_2^+ , die Oszillationen in den Winkelverteilungen enthalten, da K eine Funktion des Relativwinkels zwischen den Elektronenimpulsen ist.

3.4 Rechnungen mit korreliertem Endzustand

In der nächsten Stufe der Näherung des Endzustands werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eingeschaltet. Um mit den H_2^+ Ergebnissen direkt vergleichen zu können, konstruieren wir zuerst eine Zwei-Elektronen-Kontinuumswellenfunktion, die ein direktes Produkt zweier 2C Wellenfunktionen nicht wechselwirkender Elektronen, daher eine 4C-Wellenfunktion

$$\psi_{4C}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b | \mathbf{R}_N) = (2\pi)^{-3} e^{i\mathbf{k}_a \mathbf{r}_a + i\mathbf{k}_b \mathbf{r}_b} C_{aA} C_{aB} C_{bA} C_{bB} \quad (3.26)$$

ist. Die Elektron-Elektron-Abstoßung wird, wie im atomaren Fall, durch einen abstoßenden Zwei-Teilchen-Coulomb-Störungsfaktor berücksichtigt und wir erhalten die 5C-Wellenfunktion:

$$\psi_{5C}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b | \mathbf{R}_N) = (2\pi)^{-3} e^{i\mathbf{k}_a \mathbf{r}_a + i\mathbf{k}_b \mathbf{r}_b} C_{aA} C_{aB} C_{bA} C_{bB} C_{ab}. \quad (3.27)$$

Die 5C-Wellenfunktion ist die logische Erweiterung der 3C-Funktion für zwei festgehaltene Kerne. Sie berücksichtigt alle Zwei-Teilchen-Coulomb-Wechselwirkungen auf die gleiche Weise, bis auf die Wechselwirkung der Kerne miteinander. Letztere ist schon in der Kernwellenfunktion (3.7) enthalten und spielt für festgehaltenen Kernabstand keine Rolle. Die zur Berechnung des elektronischen Matrixelements benötigten 6-dimensionale Integrale wurden mittels Monte-Carlo-Integration durchgeführt.

Die Ergebnisse der Rechnungen mit dem 5C-Endzustand für beliebige Ausrichtungen der Vektoren ϵ , $\hat{\mathbf{R}}_N$, \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b (ein 10-dimensional Parameterraum) sind nicht immer einfach zu verstehen. Jedoch werden wir im Folgenden verschiedene symmetrische Konfigurationen wählen, in denen die Winkelverteilungen die „Physik“ des Problemes zeigen. Wir werden dabei immer die Impulsrichtung des Elektrons a relativ zum Polarisationsvektor ϵ festhalten und die Winkelverteilung des Impulses des Elektrons b für verschiedene Stellungen der Kernachse \mathbf{R}_N zeigen.

Als einfachsten Fall legen wir \mathbf{k}_b , \mathbf{R}_N und ϵ in die Beobachtungsebene während \mathbf{k}_a senkrecht zu dieser Ebene festgehalten wird. In diesem Fall ist die Größe des Relativimpulses der Elektronen \mathbf{K} bei Rotation von \mathbf{k}_b in der Beobachtungsebene fest und daher der Abstoßungseffekt der beiden Elektronen konstant (die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen hängt von dem Sommerfeldparameter $\alpha_{ab} = (2K)^{-1} ab$). Dies ist in Abbildung 3.2 direkt zu erkennen. Die in der 5C-Rechnung erhaltenen Winkelverteilungen für verschiedene Werte von Θ_R gleichen daher den (nicht gezeigten) Rechnungen mit der 4C-Wellenfunktion, aber auch den in Abbildung 2.6 gezeigten Rechnungen der Photoionisation von H_2^+ . Es zeigen sich wieder die Beiträge des körperfesten Σ -Anteils für $\hat{\mathbf{R}}_N$ entlang ϵ in Abbildung 3.2 a) und des körperfesten Π -Anteils für $\hat{\mathbf{R}}_N$ senkrecht zu ϵ in Abbildung 3.2 d). Die Θ_R -Winkel zwischen diesen Extremfällen zeigen die kohärente Mischung der beiden Amplituden. Wegen des körperfesten Charakters ist der Σ -Anteil entlang und der unterdrückte Π -Anteil senkrecht zu der körperfesten Achse $\hat{\mathbf{R}}_N$ ausgerichtet, was in Abbildung 3.2 c) gut zu erkennen ist.

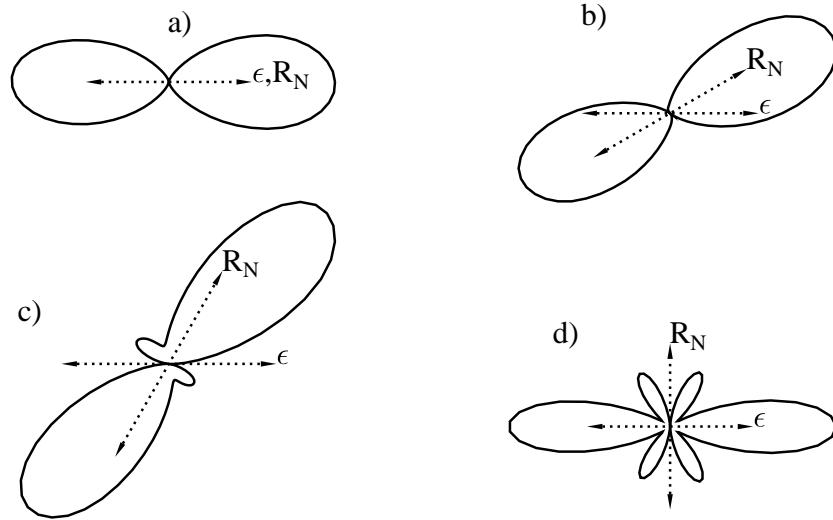


Abbildung 3.2: Winkelverteilungen des Elektrons b aus der Photodoppelionisation von H_2 für gleiche Elektronen-Energie von $E_a = E_b = 10 \text{ eV}$. Das Elektron a wird senkrecht zur (ϵ, \mathbf{k}_b) -Ebene emittiert und ϵ und $\hat{\mathbf{R}}_N$ sind eingezeichnet. Die 5C-Näherung wurde in den Rechnungen verwendet.

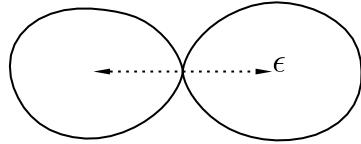


Abbildung 3.3: Winkelverteilung von H_2 , wie in Abbildung 3.2, jedoch sind hier \mathbf{k}_a und $\hat{\mathbf{R}}_N$ senkrecht zur (ϵ, \mathbf{k}_b) -Ebene.

Ein weiterer Fall, in dem eine einfache Winkelverteilung nicht wechselwirkender Elektronen erhalten wird, ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Hier wurde die Kernachse um 90° aus der Beobachtungsebene gedreht und liegt daher entlang von \mathbf{k}_a . Damit wird das Elektron b , wie in Abbildung 2.5 im Fall von H_2^+ , nicht durch die Kerne gestreut und die Winkelverteilung ist eine reine $(\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_b)^2$ -Verteilung des $(\Sigma \rightarrow \Pi)$ -Übergangs in dieser Konfiguration.

Die Situation ändert sich drastisch, wenn \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b nicht mehr senkrecht aufeinander stehen, da die Elektron-Elektron-Abstoßung mit dem Relativwinkel der Elektronen variiert. Der Extremfall, falls \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b in der Beobachtungsebene liegen, ist in Abbildung 3.4 gezeigt. In den Abbildungen 3.4 a) und b) ist die Kernachse \mathbf{R}_N wieder senkrecht

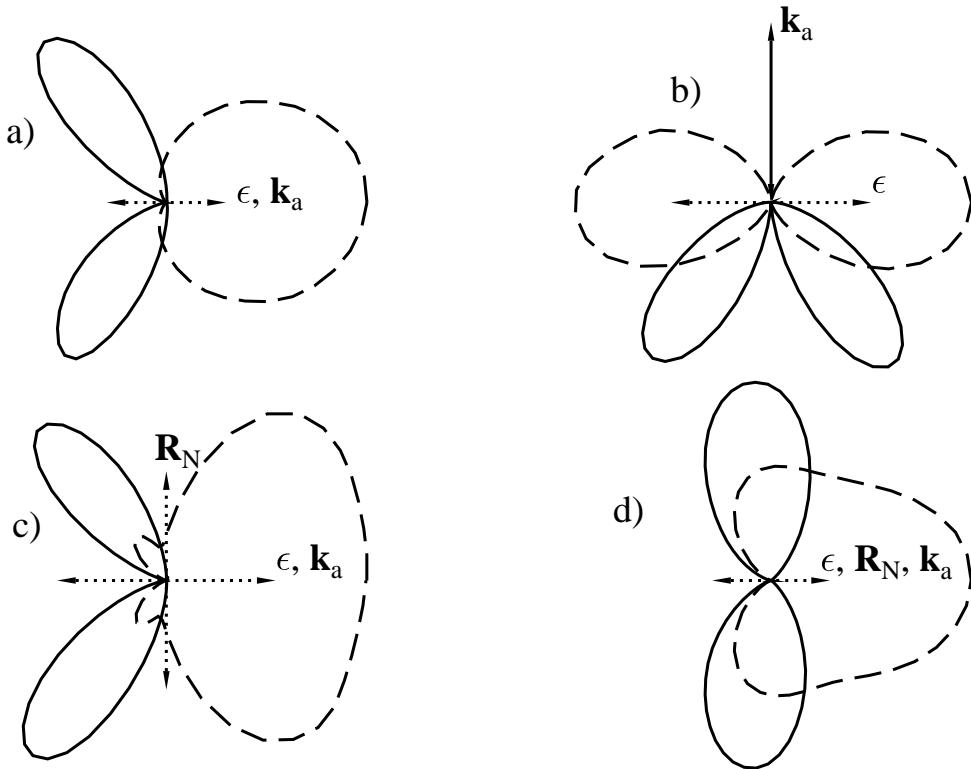


Abbildung 3.4: H_2 Winkelverteilungen, falls $\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b$ und ϵ in der Beobachtungsebene liegen für gleiche Elektronen-Energie von 10 eV. In a) und b) ist \mathbf{R}_N senkrecht zu der gezeigten Ebene und in c) und d) liegt \mathbf{R}_N wie eingezeichnet in der Ebene. Durchgezogene Linien sind 5C- und gestrichelte 4C-Rechnungen.

zur Beobachtungsebene ausgerichtet. In 3.4 a) liegt \mathbf{k}_a in Richtung von ϵ und die 4C-Rechnung zeigt eine Winkelverteilung von $\epsilon \cdot (\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b) = k_a(1 + \epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_b)$ für den Fall gleicher Elektronenenergie. Dies ist genau die Winkelverteilung nicht wechselwirkender Elektronen bei Helium. Die Nullstelle bei $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_a$ wird durch die Auswahlregel C hervorgerufen, die für den hier gezeigten Fall des homonuklearen H_2 -Isotops D_2 allgemein gültig ist. Auch für \mathbf{k}_a senkrecht zu ϵ in Abbildung 3.4 b) zeigt die 4C-Rechnung das Verhalten von $\epsilon \cdot (\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b) = \epsilon \cdot \mathbf{k}_b$ wie bei Helium. Erwartungsgemäß wird die Winkelverteilung des Elektrons b durch die Elektron-Elektron-Abstoßung in die dem Vektor \mathbf{k}_a entgegengesetzte Richtung gedrängt.

Die Abbildungen 3.4 c) und d) entsprechen 3.4 a) wobei die Kernachse um 90° in die (ϵ, \mathbf{k}_b) Ebene gedreht wurde. In diesem Fall erwarten wir nach Abbildung 3.2 deutliche Effekte durch Streuung der Elektronen an den zwei Kernen. In der Abbildung 3.4

c) liegt die Kernachse senkrecht zu ϵ und die 4C-Rechnung zeigt eine deutliche Bevorzugung der Emission des Elektrons b in Kernrichtung. Diese Tendenz der 4C-Rechnung zeigt sich auch in Abbildung 3.4 d) wobei hier $\hat{\mathbf{R}}_N$ entlang von ϵ liegt. Wird die Elektron-Elektron-Abstoßung durch die 5C-Wellenfunktion miteinbezogen, so bleibt wieder nur die Emission des Elektrons b entgegengesetzt zu \mathbf{k}_a übrig. Jedoch erscheint die Elektron-Elektron-Abstoßung in Abbildung 3.4 schwächer als in den Abbildungen 3.4 a) und c).

Auf diesen Effekt geht die Abbildung 3.5 ein, in der ein Vergleich der 5C-Wirkungsquerschnitte aus 3.4 c) und d) mit 3C-Rechnungen des korrespondierenden Atoms Helium gezeigt sind. Man sieht, daß in Abbildung 3.4 a) die Elektron-Elektron-Abstoßung von H_2

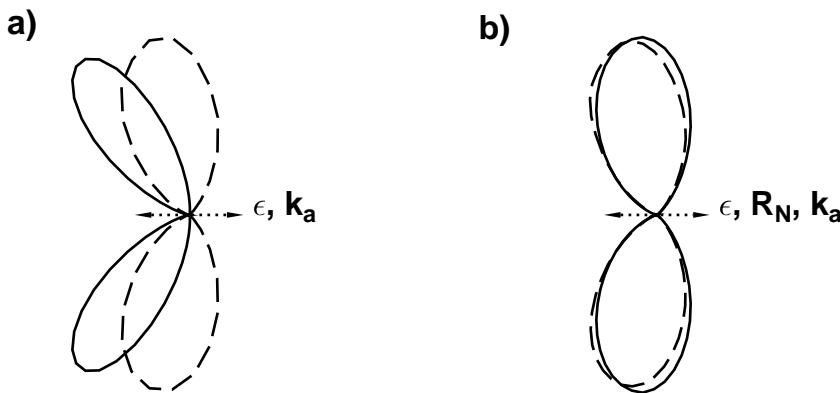


Abbildung 3.5: H_2 Winkelverteilungen wie in Abbildung 3.4 (durchgezogen) im Vergleich zu Rechnungen der Photodoppelionisation von Helium in der 3C-Näherung (gestrichelt).

deutlich stärker als die von Helium ist. Dieser Effekt kann dadurch verstanden werden, daß die Elektronen sich durch die beiden Kerne hindurch direkt „sehen“ können und damit ihre Abstoßung stärker spüren. Im Gegensatz dazu sehen die Elektronen die beiden Kerne in der Konfiguration von Abbildung 3.5 b) praktisch als ein Kern, da die Kerne in der wichtigen Konfiguration von $\mathbf{k}_b \approx -\mathbf{k}_a$ in einer Linie liegen. In der Konsequenz davon entspricht die Elektron-Elektron-Abstoßung der des korrespondierenden Atoms Helium, wie in Abbildung 3.5 b) zu erkennen ist.

Um zu zeigen, daß die 5C-Winkelverteilung nicht immer nur ein Produkt der 4C-Rechnung mit einem abstoßenden Faktor ist, sind in Abbildung 3.6 gezeigt. Hier liegen alle vier Vektoren in der Beobachtungsebene, \mathbf{k}_a wird senkrecht zu ϵ festgehalten, aber die Stellung von $\hat{\mathbf{R}}_N$ in der Ebene variiert. In allen Fällen zeigt sich die Nullstelle durch Auswahlregel C bei $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_a$ und durch die Abstoßung wird das Elektron b vor allem in die untere Halbebene emittiert. Jedoch erkennt man auch starke qualitative Unterschiede zwischen 4C und 5C-Rechnungen. Der Coulomb-Faktor der Elektron-Elektron-Abstoßung C_{ab} führt zu einer einer Struktur mit zusätzlichen Keulen, deren genaue Ursache nicht

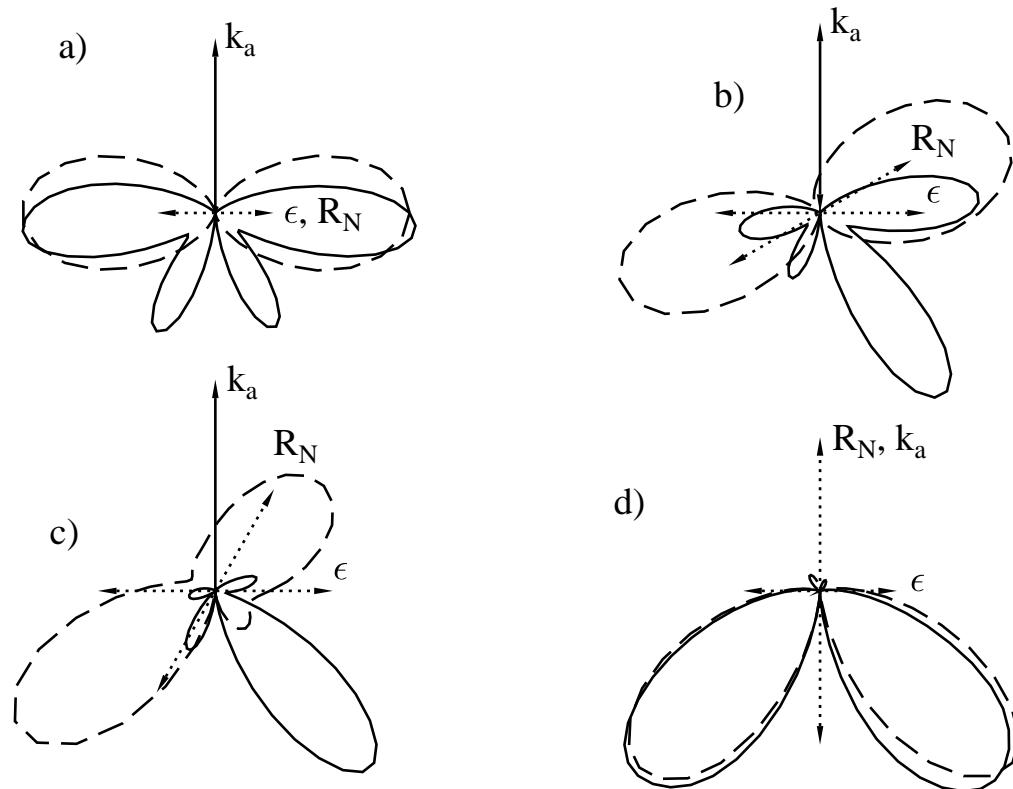


Abbildung 3.6: H_2 Winkelverteilungen für gleiche Elektronen-Energie von 10 eV. Durchgezogene Linien sind 5C und gestrichelte 4C-Rechnungen.

verstanden ist, aber wahrscheinlich durch Beimischung höherer Drehimpulskomponenten hervorgerufen wird.

Um mit Experimenten bei denen die Emissionsrichtung der Kerne nicht gemessen wird verglichen zu können, mitteln wir über alle möglichen Orientierungen von $\hat{\mathbf{R}}_N$. Der symmetrischste Fall ist in Abbildung 3.7 a) gezeigt. Hier ist \mathbf{k}_a senkrecht zur (ϵ, \mathbf{k}_b) -Ebene (konstanter Coulomb-Abstoßungseffekt) und wie zu erwarten war, ist die Winkelverteilung die nicht wechselwirkender Elektronen, daher die Winkelverteilung des Ein-Elektron-Moleküls H_2^+ aus Abbildung 2.7. Die 4C-Rechnung erzeugt in diesem Fall natürlich die gleiche Winkelverteilung und die geringen Unterschiede sind vor allem durch die numerische Berechnung der Wirkungsquerschnitte begründet. Wie wir in den obigen Abbildungen

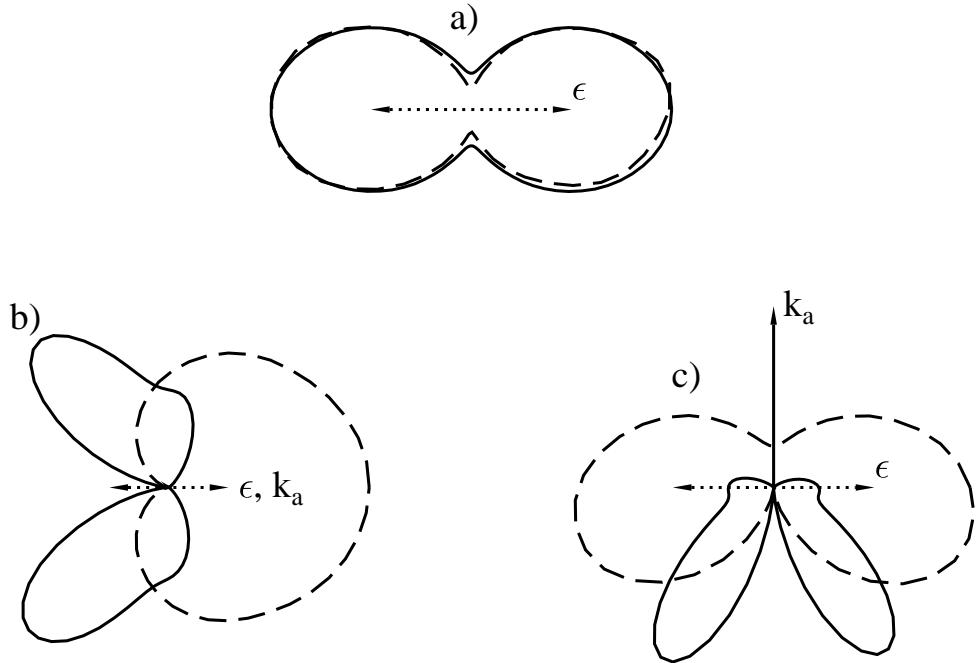


Abbildung 3.7: Die über alle Orientierungen von $\hat{\mathbf{R}}_N$ gemittelten Winkelverteilungen für H_2 . In a) wird Elektron a senkrecht zu der gezeigten Ebene emittiert, in b) und c) ist die Emissionsrichtung eingezeichnet. Beide Elektronen haben eine Energie von 10 eV. Durchgezogene Linien sind 5C und gestrichelte 4C-Rechnungen.

gesehen haben, bestimmt die Elektron-Elektron-Abstoßung wesentliche Teile der Winkelverteilung, wenn \mathbf{k}_a in die Beobachtungsebene gedreht wird. Die Verteilung zeigt nun die bekannte Zwei-Keulen-Struktur und ist für die Konfigurationen $\mathbf{k}_a \parallel \epsilon$ in Abbildung 3.7 b) und $\mathbf{k}_a \perp \epsilon$ in Abbildung 3.7 c) symmetrisch um die Nullstelle von Auswahlregel C. Jedoch sind die Keulen durch die Beimischung höherer Drehimpulskomponenten nicht mehr so glatt wie im Fall des korrespondierenden Atoms Helium oder in der erst kürzlich veröffentlichten Parametrisierung von Feagin [Fea98, Red99].

In Abbildung 3.8 zeigen wir einen Vergleich mit Experimenten (a)-c)) von Reddish et al [Red97, Wig98] und d) Scherer et al [Sch98] für verschiedene Orientierungen von \mathbf{k}_a relativ zu ϵ . Die Impulse der Kerne wurden in beiden Experimenten nicht beobachtet. Die relative Größe der Keulen variiert mit der Veränderung der Stellung von \mathbf{k}_a zu ϵ . Diese Änderung wird von den Rechnungen und in den Experimenten übereinstimmend wieder-

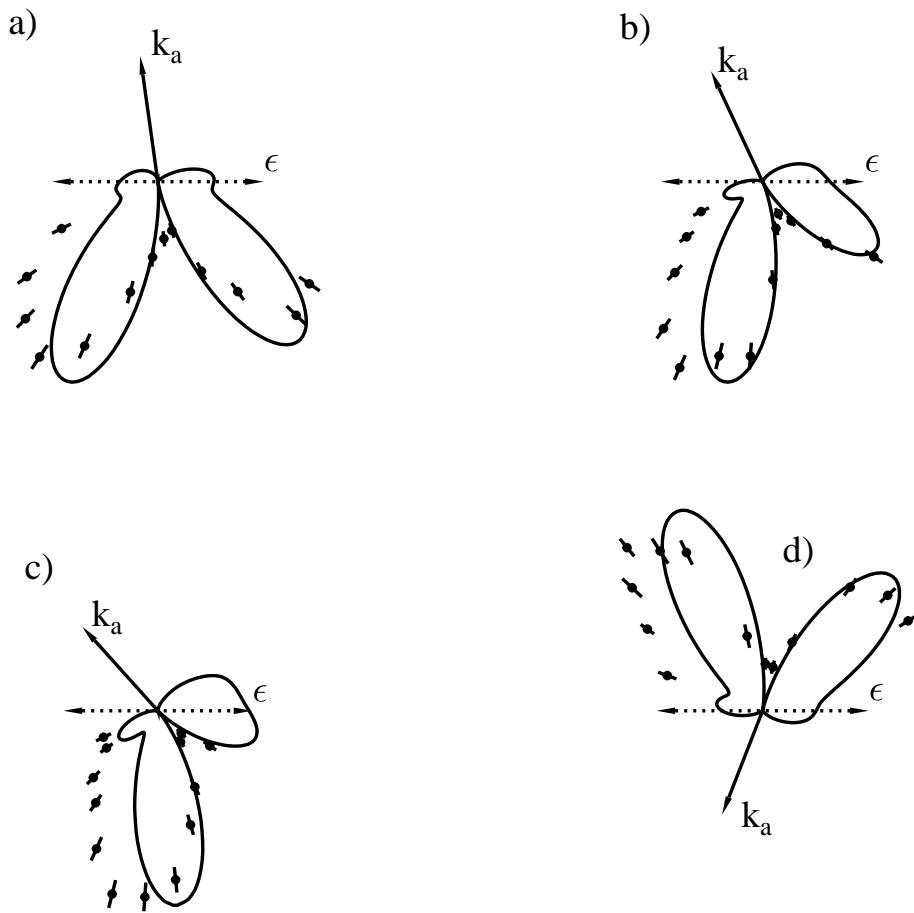


Abbildung 3.8: Die in der 5C-Näherung gerechneten Winkelverteilungen für gleiche Elektronen-Energie von 10 eV im Vergleich mit dem Experiment. Die Daten sind a)-c) aus Referenz [Red97, Wig98] und d) aus Referenz [Sch98].

gegeben. Jedoch sind die Keulen der theoretischen 5C-Rechnungen generell schmäler als die im Experiment gemessenen. Hierzu sollte man anmerken, daß das Experiment endliche Winkel- und Energiebereiche der Elektronenimpulse zuläßt, was auch die Auffüllung der exakten Nullstelle bei $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_a$ erklärt. Die theoretischen Rechnungen gehen jedoch von einer beliebig genauen Energie- wie auch Winkelauflösung aus. Eine Mittelung über Bereiche dieser Meßgrößen bringt eine Verbreiterung der Verteilungen mit sich und könnte

Molekül	m_A	m_B	E_N	K_N	v_A	v_B
H ₂	1832	1832	0.6925	35.6	0.0194	0.0194
HD	1832	3670	0.6925	41.1	0.0225	0.0112
D ₂	3670	3670	0.6925	50.4	0.0138	0.0138

Tabelle 3.1: Die von den Kernmassen m_A, m_B abhängigen asymptotischen Geschwindigkeiten der Kerne $\mathbf{v}_A, \mathbf{v}_B$ nach einer reinen Coulomb-Explosion aus dem mittleren Abstand von $R_0 = 1.444$ a.u. für verschiedene Isotope von H₂. E_N ist die kinetische Energie und K_N der Relativimpuls der Kerne nach der Coulomb-Explosion.

die Übereinstimmung Theorie und Experiment verbessern.

3.5 Konsequenzen der Auswahlregeln

In diesem Abschnitt wollen wir zeigen, welche Konsequenzen sich durch die in Abschnitt 3.2 behandelten Auswahlregeln für die berechneten Winkelverteilungen von D₂- und HD-Molekülen ergeben. Dabei wird sich der körperfeste Charakter einiger Auswahlregeln und auch der Unterschied zwischen homonuklearen und heteronuklearen Isotopen des H₂-Moleküls zeigen.

Konzentrieren wir uns zuerst auf den letzteren Fall. In Abschnitt 3.2 wurde schon erwähnt, daß die auf einer bestimmten Symmetrie der elektronischen Parität π_e beruhenden Auswahlregeln für heteronukleare Isotope wie HD nicht mehr strikt gelten, da π_e alle Werte annehmen kann. Betrachten wir allerdings den elektronischen Anfangszustand (3.20), so ist dieser gänzlich unabhängig von den Kernmassen. Auch der Dipoloperator, in den nur die Elektronenkoordinaten eingehen, hängt nicht von m_A und m_B ab. In den korrelierten Endzustand, die 4C- bzw. 5C-Wellenfunktionen, gehen jedoch über die Sommerfeldparameter der Elektron-Kern-Wechselwirkung die Relativimpulse zwischen Elektronen und Kernen ein. Der Relativimpuls \mathbf{k}_{eN} zwischen einem Elektron mit Impuls \mathbf{k}_e und Masse $m_e = 1$ und einem Kern mit Impuls \mathbf{k}_N ist durch

$$\mathbf{k}_{eN} = \frac{m_N}{m_N + 1} \mathbf{k}_e - \frac{1}{m_N + 1} \mathbf{k}_N = \frac{m_N}{m_N + 1} (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_N) \quad (3.28)$$

gegeben, wobei hier die Geschwindigkeiten durch $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i/m_i, i = e, N$ definiert sind. Gleichung (3.28) zeigt, daß für die Coulombkräfte die von den Teilchenmassen abhängigen Relativgeschwindigkeiten wichtig sind.

Die für eine reine Coulomb-Explosion aus dem mittleren Kernabstand $R_0 = 1.444$ a.u. [Kol64] erreichten Geschwindigkeiten der Kerne sind in Tabelle 3.1 angegeben. Trotz des großen Relativimpulses durch die Coulomb-Explosion, sind die Geschwindigkeiten wegen der großen Kernmassen ziemlich klein. Elektronen mit gleicher Geschwindigkeit haben Energien im meV-Bereich, der für Koinzidenzexperimente allerdings erreichbar ist [Daw95, Hue00].

Für die bisher betrachteten Elektronen-Energien von 10 eV sind die Geschwindigkeiten der Elektronen verglichen mit den Geschwindigkeiten der Kerne jedoch so groß, daß kein Isotopen-Effekt zu erwarten ist. Die Elektronen sehen unabhängig von den Kernmassen praktisch zwei festgehaltene Kerne, wenngleich die bisherigen Untersuchungen eine starke Abhängigkeit von der Stellung der Kernachse auch im Endzustand gezeigt haben.

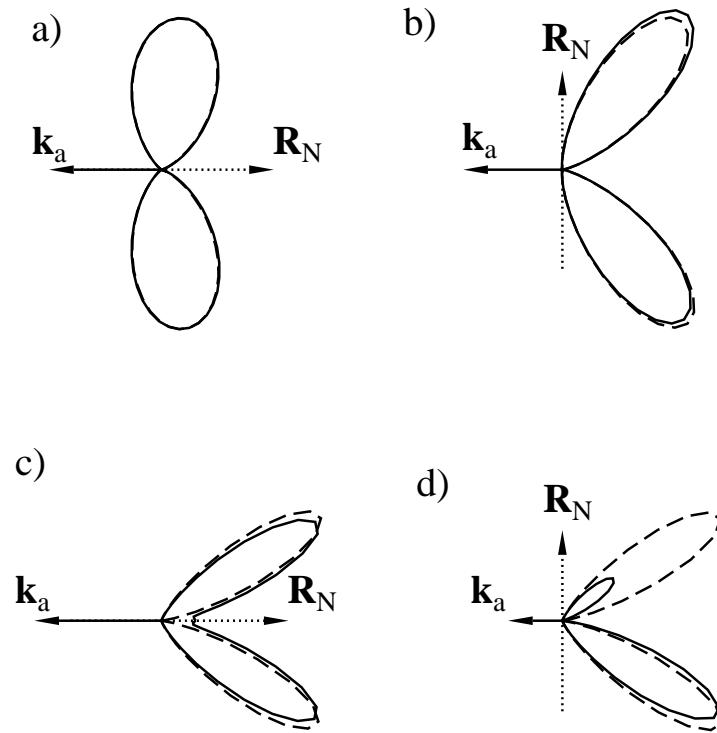


Abbildung 3.9: Vergleich der Wirkungsquerschnitte von D₂ (gestrichelt) und HD (durchgezogen) für $E_a = E_b = 10$ eV in a) und b) und $E_a = E_b = 0.1$ eV in c) und d). Die Richtungen von \mathbf{k}_1 und \mathbf{R}_N sind angegeben, wobei das Proton in der Pfeilrichtung von \mathbf{R}_N emittiert wird.

In Abbildung 3.9 sind die Winkelverteilungen der Elektronen nach der Photodopplereffektivierung von D₂ und HD für die Elektronenenergien $E_a = E_b = 10$ eV (Abbildungen a) und b)) und für $E_a = E_b = 0.1$ eV (Abbildungen c) und d)) verglichen. Das Elektron a wird in Richtung des Polarisationsvektors emittiert und die Winkelverteilungen im Fall des Isotops D₂ in a) und b) wurden bereits in Abbildung 3.4 d) bzw. c) gezeigt.

Im Fall der höheren Energie von 10 eV unterscheiden sich die Winkelverteilungen der verschiedenen Isotope praktisch nicht. Auch die Winkelverteilung im Fall von HD zeigt die für diese Konfiguration typische Nullstelle durch Auswahlregel C bei $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_a$, obwohl diese Auswahlregel für heteronukleare Moleküle nicht mehr strikt gültig ist. Die fehlende Austauschsymmetrie der Kerne im heteronuklearen Fall kann aber von den Elektronen erst bemerkt werden, wenn die Geschwindigkeiten von Kernen und Elektronen in einem vergleichbaren Bereich liegen. Mit einer kinetischen Energie von 10 eV haben die Elektronen allerdings eine Geschwindigkeit von $v_i = k_i = 0.857 \text{ a.u.}$, $i = a, b$ und sind damit wesentlich schneller als die Kerne (siehe Tabelle 3.1).

Das Bild ändert sich, wenn die Elektronenenergie auf 100 meV vermindert wird, wie in Abbildung 3.9 c) und d) zu erkennen ist. Die Nullstelle durch Auswahlregel C wird im Fall von HD und $\hat{\mathbf{R}} = \epsilon$ aufgefüllt (Abbildung 3.9 c)) und die HD-Winkelverteilung für $\hat{\mathbf{R}} \perp \epsilon$ zeigt eine starke Asymmetrie durch die verschiedenen Geschwindigkeiten von Proton und Deuteron nach der Coulomb-Explosion (Abbildung 3.9 d)). Im letzteren Fall bleibt die Nullstelle bei $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_a$ auch für HD erhalten, da hier die Auswahlregel C mit der auch für heteronukleare H₂-Isotope geltenden Auswahlregel I zusammenfällt. Elektronen mit einer kinetischen Energie von 100 meV haben eine Geschwindigkeit von 0.0857 a.u., daher vergleichbar zu den Kerngeschwindigkeiten aus der Coulomb-Explosion.

Die starke Asymmetrie des Wirkungsquerschnitts in Abbildung 3.9 d) im Fall von HD sollte auch bei geringer Statistik in einer experimentellen Messung beobachtbar sein und für die Photodoppelionisation von Helium wurde bereits gezeigt, daß vollständige Experimente mit Elektronen im meV-Bereich möglich sind [Daw95, Hue00]. Somit besteht berechtigte Hoffnung, daß die experimentelle Überprüfung dieser Vohersage des Isotopeneffekts in nächster Zukunft möglich wird.

Wenden wir uns nun aber wieder höheren Elektronenenergien und dem körperfesten Charakter einiger Auswahlregeln zu. Die von der Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die Molekülachse M abhängigen Auswahlregeln unterscheiden sich in ihrer Anwendbarkeit auf die Σ -Komponente ($M = 0$) bzw. Π -Komponente ($|M| = 1$) des elektronischen Matrixelements (3.12).

Diese beiden Komponenten sind für den Fall gleicher Elektronenenergie von $E_a = E_b = 15 \text{ eV}$ in Abbildung 3.10 gezeigt. Der Winkel zwischen Elektron a und ϵ wird bei $\theta_a = 25^\circ$ festgehalten und die Winkelverteilung von Elektron b ist in linearer Auftragung abgebildet. Die Rechnungen sind für das Isotop D₂ durchgeführt und zeigen beide die von M unabhängige Nullstelle durch Auswahlregel C bei $\theta_b = 205^\circ$. Die zusätzlichen Nullstellen bei $\theta_b = 155^\circ$ werden jedoch im Fall von $M = 0$ (Abbildung 3.10 a), der Σ -Zustand) durch Auswahlregel H und im Fall von $|M| = 1$ (Abbildung 3.10 b), der Π -Zustand) durch Auswahlregel I hervorgerufen. Die Nullstellen durch die Auswahlregeln H und I fallen hier auf den gleichen Winkel im Laborsystem, der im körperfesten System jedoch zwei verschiedenen Winkeln von $\tilde{\theta}_b = 155^\circ$ in Abbildung 3.10 a) und $\tilde{\theta}_b = 65^\circ$ in Abbildung 3.10 b) entspricht.

Für eine willkürliche Stellung der Molekülachse relativ zu ϵ ergibt sich aber eine

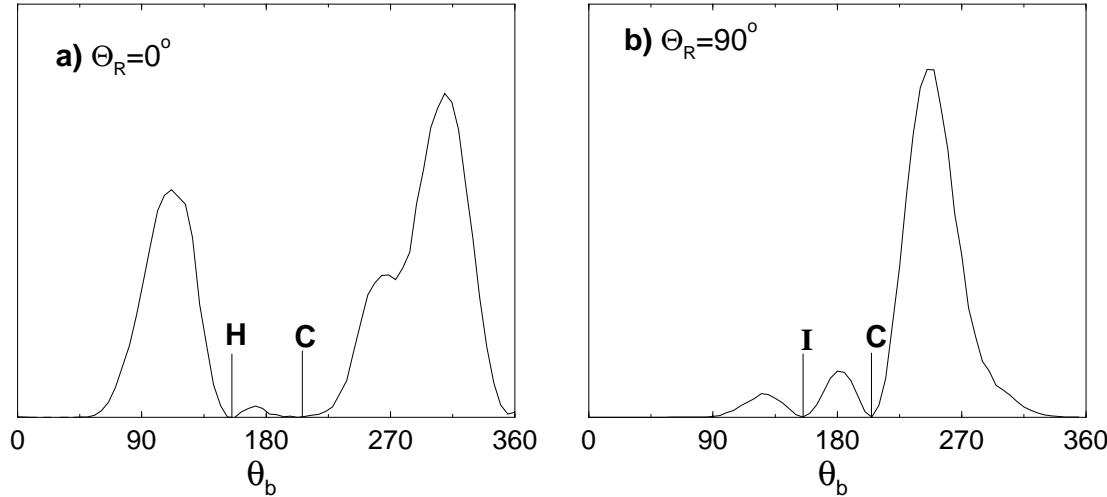


Abbildung 3.10: Wirkungsquerschnitte für gleiche Elektronen-Energien von $E_a = E_b = 15$ eV. Das Elektron a wird bei $\theta_a = 25^\circ$ festgehalten und die Winkelverteilungen des Elektrons b für a) $\Theta_R = 0^\circ$ und b) $\Theta_R = 90^\circ$ werden gezeigt. Die Winkel der Nullstellen durch die hier relevanten Auswahlregeln C, H und I sind markiert.

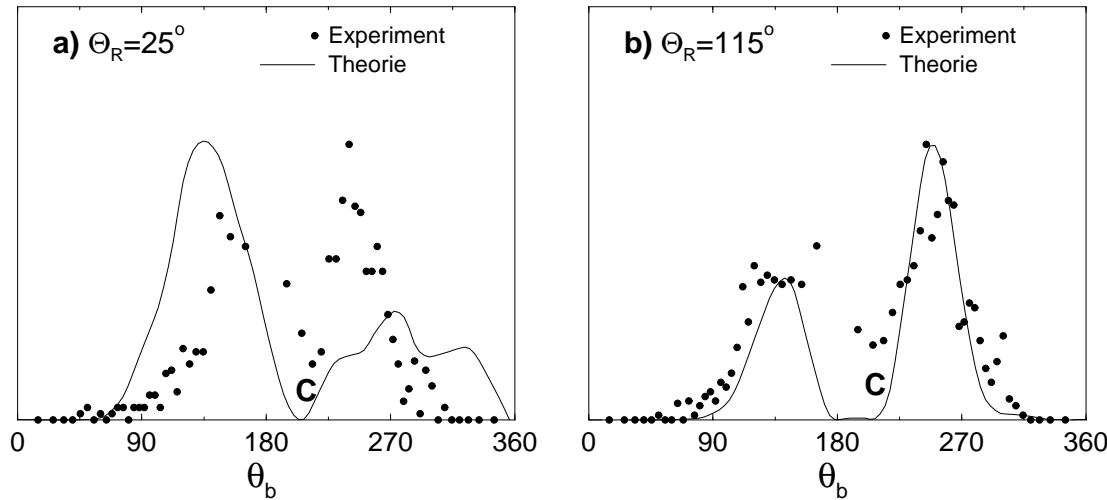


Abbildung 3.11: Wirkungsquerschnitte wie in Abbildung 3.10 jedoch für a) $\Theta_R = 25^\circ$ und b) $\Theta_R = 115^\circ$ im Vergleich mit experimentellen Daten [Web00]. Rechnungen und experimentelle Daten wurden im Maximum auf 1 normiert.

kohärente Mischung der Σ - und Π -Komponenten und die laborfesten Winkel der Nullstellen durch Auswahlregeln H und I fallen im allgemeinen nicht mehr zusammen, so daß

diese Nullstellen aufgefüllt werden. Dies ist in Abbildung 3.11 für a) $\Theta_R = 25^\circ$ und b) $\Theta_R = 155^\circ$ im Vergleich mit unveröffentlichten experimentellen Daten von Weber et al [Web00] gezeigt.

Rechnungen und experimentelle Daten sind im Maximum auf 1 normiert um die Winkelverteilungen zu vergleichen, die in brauchbarer Übereinstimmung sind. Um genügend Statistik zu erreichen, wurde bei den experimentellen Daten über Bereiche in Winkel und Energien der gemessenen Teilchen gemittelt, weshalb die von der Stellung der Kernachse unabhängige Nullstelle durch Auswahlregel C nur als Minimum des experimentellen Wirkungsquerschnitts erscheint.

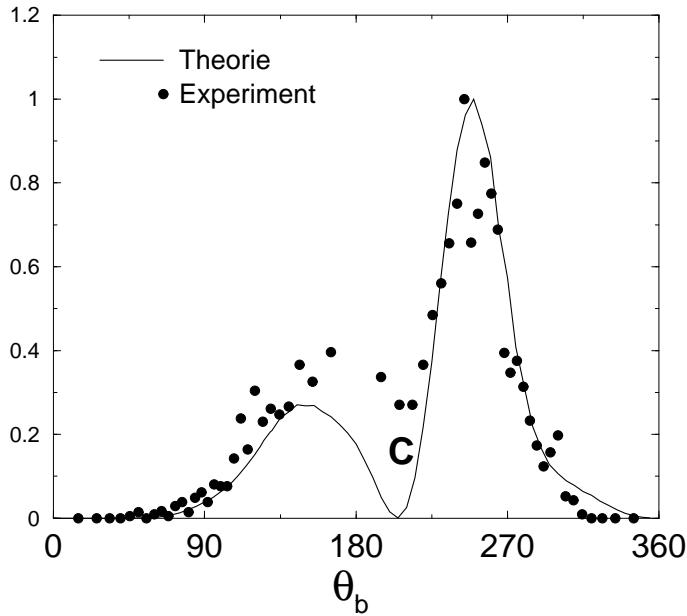


Abbildung 3.12: Wirkungsquerschnitte für $E_a = E_b = 15$ eV und $\theta_a = 25^\circ$ wie in den Abbildungen 3.10 und 3.11, jedoch integriert über alle Kernrichtungen. Rechnungen und experimentelle Daten [Web00] wurden im Maximum auf 1 normiert.

Im über alle Kernrichtungen gemittelten Wirkungsquerschnitt sind die Nullstellen durch die Auswahlregeln H und I damit natürlich auch verschwunden, da hier alle Stellungen von $\hat{\mathbf{R}}_N$ inkohärent integriert beitragen. Damit bleibt nur die Nullstelle durch Auswahlregel C erhalten, wie in Abbildung 3.12 wieder im Vergleich mit der experimentellen Winkelverteilung [Web00] gezeigt ist. Im integrierten Fall sind die experimentellen Daten und die Ergebnisse der „ab initio“-Theorie in sehr guter Übereinstimmung, bis auf das Auswaschen der exakten Nullstelle bei $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_a$ durch die endliche experimentelle Auflösung.

3.6 Oszillationen

Im Abschnitt 2.6 hatten wir gesehen, daß sich der Interferenzterm aus der Zwei-Zentren-Natur des Anfangszustands bei höheren Elektronen-Energien deutlich in den Wirkungsquerschnitten zeigt. In Abschnitt 3.3 hatten wir erfahren, daß auch die Fourier-Transformation des Grundzustands von H₂ einen Interferenzterm zeigt, der durch das Produkt des Relativimpulses der Elektronen \mathbf{K} mit dem Kernabstand \mathbf{R}_N bestimmt wird. Die Auswirkungen dieses Interferenzterms sollen nun für verschiedene Energieaufteilungen der Elektronen untersucht werden.

Beginnen wir mit der extrem asymmetrischen Energieaufteilung von $E_a = 1$ eV und $E_b = 99$ eV. In diesem Grenzfall hat das hochenergetische Elektron praktisch das Photon absorbiert und das niederenergetische Elektron wird durch die plötzliche Potentialänderung ins Kontinuum gehoben. Man bezeichnet diesen Grenzfall deshalb als „shake off limit“.

Abbildung 3.13 zeigt die beiden hier benutzten Konfigurationen. In der ersten Konfiguration zeigen die Vektoren ϵ , \mathbf{R}_N und \mathbf{k}_a alle in die gleiche Richtung und die Winkelverteilung des Elektrons b ist für drei verschiedene Näherungen des elektronischen Endzustands gezeigt. Im atomaren Fall würde das schnelle Elektron b die Winkelverteilung der einfachen Ionisation ($\cos^2 \theta_b$) zeigen, während das langsame Elektron a weitgehend isotrop emittiert werden würde.

In der einfachsten Näherung, der Verwendung von ebenen Wellen als Endzustand, ist die Winkelverteilung durch $|T^{el}|^2$ mit T^{el} aus Gleichung (3.22) gegeben und ist in Abbildung 3.13 a) gezeigt. Der Interferenzfaktor ist wegen der extrem ungleichen Energieverteilung der Elektronen praktisch durch $\cos(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{R}_N / 2)$ gegeben und die Winkelverteilung zeigt die entsprechenden Oszillationen. In der nächsten Stufe der Näherung wird die Coulomb-Abstoßung der Elektronen durch Multiplikation des Ergebnisses der ebenen Wellen mit der Coulomb-Zustandsdichte $|N_{ab}|^2$ aus Gleichung (1.68) miteinbezogen. Der die Stärke der Coulomb-Abstoßung der Elektronen bestimmende Relativimpuls K ist jedoch wegen $k_a \ll k_b$ für alle Winkel θ_b in etwa gleich groß. Daher resultiert der Faktor $|N_{ab}|^2$ lediglich in einer leichten Unterdrückung der Emission beider Elektronen in die gleiche Richtung, wie man durch Vergleich von Abbildung 3.13 b) mit a) erkennen kann. Werden alle Coulomb-Wechselwirkungen im Endzustand durch die 5C-Wellenfunktion berücksichtigt, so zeigt auch dieser Wirkungsquerschnitt Oszillationen (Abbildung 3.13 c)), deren Natur sich jedoch geändert hat. Die Minima sind zu anderen Winkeln verschoben und das Minimum bei ca. 30° weicht einer verstärkten Emission beider Elektronen in die gleiche Richtung.

In der zweiten Konfiguration von Abbildung 3.13 zeigt die Kernachse senkrecht aus der Ebene von ϵ , \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b und die durch die drei Näherungen resultierenden Winkelverteilungen des Elektrons b sind abgebildet. Die Ergebnisse mit ebenen Wellen ohne und mit dem Faktor der Coulomb-Zustandsdichte (Abbildungen 3.13 d) und e)) sind praktisch wieder durch $|T^{el}|^2$ mit T^{el} aus Gleichung (3.22) gegeben. Jedoch gibt es keine Interferenz, da \mathbf{K} senkrecht zu \mathbf{R}_N steht und die Minima entstehen für $k_a \ll k_b$ einfach durch den Faktor $(\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_b)^2 = \cos^2 \theta_b$. In dieser Konfiguration ergibt sich auch praktisch kein Unterschied zu

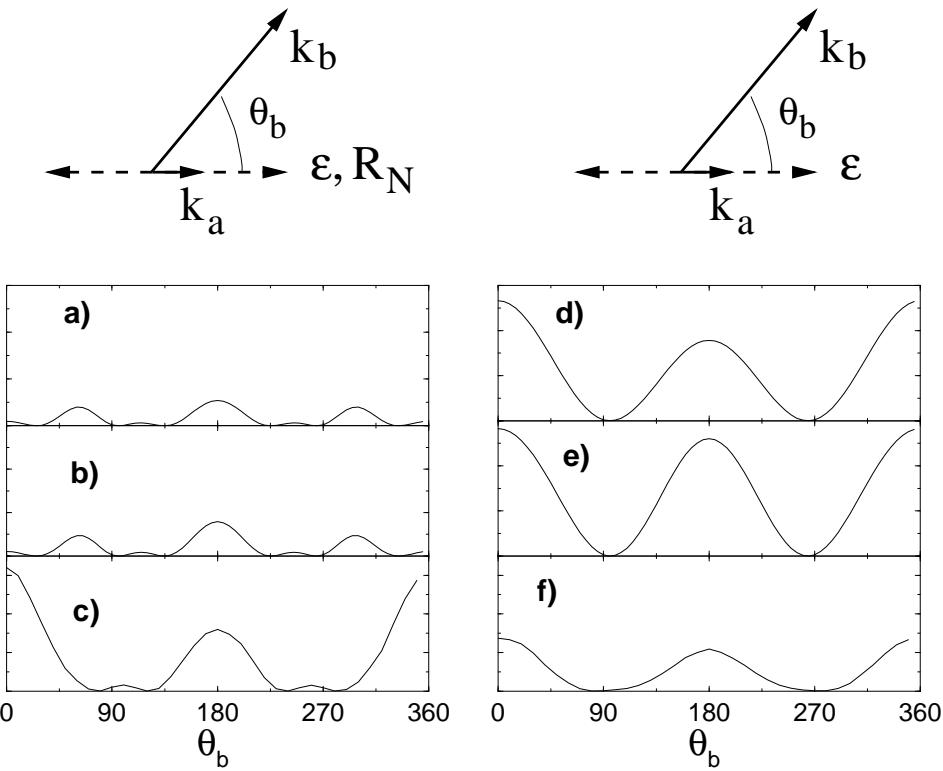


Abbildung 3.13: Winkelverteilungen des Elektrons b für Elektronenenergien von $E_a = 1$ eV und $E_b = 99$ eV in den gezeigten Konfigurationen. Es wurden verschiedene Näherungen des Endzustands benutzt: a),d) Ebene Wellen, b),e) ebene Wellen mit Coulomb-Zustandsdichte-Faktor und c),f) ψ_{5C} .

der Rechnung mit der 5C-Wellenfunktion. Die Winkelverteilungen zeigen wieder einmal das Verschwinden der molekularen Effekte, falls \mathbf{R}_N senkrecht zur gezeigten Ebene ist. Ein Effekt, den wir schon in Abbildung 3.3 gesehen hatten.

Zu bemerken ist auch, daß die Winkelverteilungen gleicher Näherung des Endzustands so aufgetragen sind, daß die relative Höhe der Maxima direkt verglichen werden können. War in der Näherung mit ebenen Wellen als Endzustand der Σ -Anteil in Abbildung 3.13 a) und b) gegenüber dem Π -Anteil in d) und e) durch den Interferenzfaktor unterdrückt, so zeigt sich in den 5C-Rechnungen wieder eine klare Dominanz des Σ -Anteils im Vergleich von c) mit f), die schon in den Abbildungen 2.6 und 3.2 zu erkennen war.

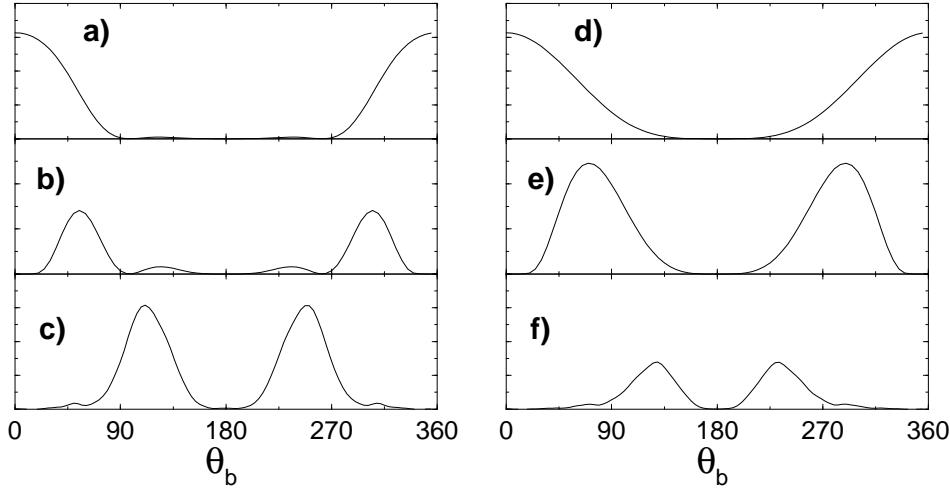


Abbildung 3.14: Wirkungsquerschnitte wie in Abbildung 3.13 aber für gleiche Elektronenenergie von $E_a = E_b = 50$ eV.

Große Unterschiede ergeben sich in den Winkelverteilungen, wenn man bei der selben Photonenergie und den selben Konfigurationen wie in Abbildung 3.13 zu gleicher Elektronen-Energie $E_a = E_b = 50$ eV übergeht, was in Abbildung 3.14 gezeigt ist. Der Wirkungsquerschnitt wird durch zwei Merkmale bestimmt: Erstens durch die Nullstelle bei $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_a$ wegen Auswahlregel C und zweitens durch die Coulomb-Abstoßung der Elektronen und der daraus folgenden Unterdrückung der Konfiguration $\mathbf{k}_b = \mathbf{k}_a$. Der letztere Effekt zeigt sich jedoch nur in den Näherungen, die die Elektron-Elektron-Abstoßung im Endzustand berücksichtigen (Abbildungen 3.14 b),c) und e),f)). Liegt \mathbf{R}_N in der gezeigten Ebene, so sind die Ozillationen in den Rechnungen mit ebenen Wellen in den Abbildungen 3.14 a) und b) deutlich zu erkennen. Die Winkelverteilung der 5C-Rechnung in Abbildung 3.14 c) unterscheidet sich jedoch deutlich von den Rechnungen mit ebenen Wellen. Die Coulomb-Abstoßung wirkt sich im Fall der 5C-Rechnung stärker als nur durch die Coulomb-Zustandsdichte aus, was sich schon in dem in Abbildung 1.7 gezeigten Vergleich der entsprechenden Näherungen im Fall der Doppelphotoionisation von Helium herausgestellt hat. Eine Interferenzstruktur ist jedoch bei dieser Energieverteilung der Elektronen und in der Näherung der 5C-Wellenfunktion praktisch nicht mehr zu erkennen. Steht \mathbf{R}_N senkrecht zu der Ebene von ϵ, \mathbf{k}_a und \mathbf{k}_b , so verschwindet die Interferenz auch für die Rechnungen mit ebenen Wellen und ein direkter Vergleich von Abbildung 3.14 c) mit f) zeigt wieder die Dominanz des Σ -Anteils im Fall der 5C-Rechnung.

Im Gegensatz zum Fall von H_2^+ werden für H_2 winkelabhängige Oszillationen auch nach der Integration über alle Kernrichtungen durch den zweiten Faktor in Gleichung (3.25) vorhergesagt. Die Ergebnisse der über alle Richtungen $\hat{\mathbf{R}}_N$ integrierten Wirkungs-

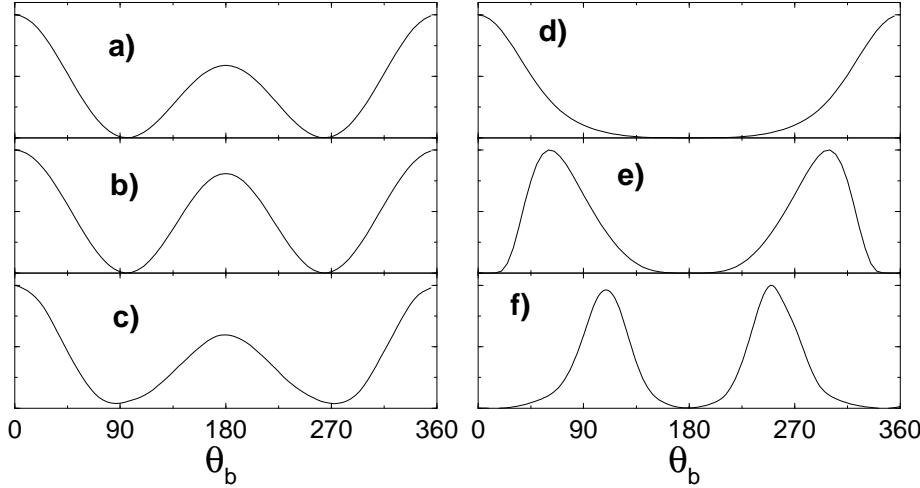


Abbildung 3.15: Über alle Richtungen $\hat{\mathbf{R}}_N$ integrierte Wirkungsquerschnitte für a)-c) $E_a = 1 \text{ eV}$ und $E_b = 99 \text{ eV}$ und d)-f) $E_a = E_b = 50 \text{ eV}$. Als Endzustandswellenfunktionen wurden a),d) ebene Wellen, b),e) ebene Wellen mit Coulomb-Zustandsdichte-Faktor und c),f) ψ_{5C} benutzt. Elektron a wird in Richtung von ϵ emittiert ($\theta_a = 0^\circ$).

querschnitte in den drei Näherungen des Endzustands und den zwei Energieaufteilungen sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Elektron a wird in Richtung von ϵ emittiert und die Winkelverteilung von Elektron b ist gezeigt.

Die Minima der Winkelverteilungen ergeben sich im Wesentlichen durch der Faktor $(\epsilon \cdot \mathbf{k})^2$ der Gleichung (3.25) und es sind keine Auswirkungen molekularer Interferenz erkennbar. Das Fehlen von Interferenzen ist einfach Folge davon, daß der Interferenzfaktor in Gleichung (3.25) $\sin(KR_N)$ enthält, dessen erste Nullstelle bei π liegt. Im Gegensatz dazu ist die erste Nullstelle des Faktors $\cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_N)$ bereits bei $\pi/2$ und damit ist die Energie von $E_a + E_b = 100 \text{ eV}$ einfach nicht hoch genug, um in den über $\hat{\mathbf{R}}_N$ integrierten Wirkungsquerschnitten Minima durch molerkulare Interferenz zu zeigen. Für extrem ungleiche Energieverteilung ergibt sich praktisch die Winkelverteilung der einfachen Ionisation $(\epsilon \cdot \hat{\mathbf{k}}_b)^2$ (Abbildungen 3.15 a)-c)) und für gleiche Elektronenenergie die durch Auswahlregel C und die Coulomb-Abstoßung der Elektronen eingeschränkte Winkelverteilung ähnlich zum atomaren Fall (Abbildungen 3.15 d)-f)).

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit dem einfachsten Prozess, der von einem gebundenen Anfangszustand weniger geladener Teilchen in einen vollständig fragmentierten Endzustand führt: Der (Doppel-)Ionisation durch ein einzelnes Photon genügender Energie. Dieser Prozess wurde für den atomaren Fall schon in ähnlicher Weise behandelt [Mau95b, Mal97b] und in der vorliegenden Arbeit auf den Fall einfacher Moleküle ausgeweitet.

In Kapitel 1 haben wir uns jedoch zuerst mit der Photodoppelionisation von Helium unter dem speziellen Gesichtspunkt der molekularen Symmetrie im Raum der asymptotischen Impulse beschäftigt. Wir haben gezeigt, wie das Dipolmatrixelement in Termen der Wechselwirkung des absorbierten Photons mit zwei willkürlichen, linear unabhängigen Impulsvektoren $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ dargestellt werden kann. Benutzung der Jacobi-Impulse \mathbf{k}, \mathbf{K} für $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ und Interpretation des Relativimpulses der Elektronen \mathbf{K} als molekulare Achse zeigt die Verbindung der körperfesten Sattelinversionssymmetrie mit molekularen Symmetrien. Die Beziehung dieser Symmetrie, deren Quantenzahl gewöhnlich mit $A = \pm 1$ bezeichnet wird, zu der in der Beschreibung der Photodoppelionisation von Helium oft benutzten Symmetrie unter Austausch der Elektronen-Impulsbeträge wurde analysiert und die Identität der beiden Symmetrien für die an der Schwelle zum Dreiteilchenauftschub wichtigen Konfigurationen aufgezeigt. Die Konsequenzen der Sattelinversionssymmetrie auf die Asymmetrieparameter β_k, β_K wurde gezeigt.

Mit Hilfe verschiedener Näherungen von Anfangs- und Endzustand wurden Asymmetrieparameter und differentielle Wirkungsquerschnitte im Vergleich mit experimentellen Daten untersucht. Wir konnten zeigen, daß die Propensity-Regel $\Delta A = 0$ für den Übergang in das Drei-Teilchen-Coulomb-Kontinuum erhalten bleibt und die Asymmetrieparameter in der Nähe der Schwelle zum Drei-Teilchen-Aufschub bestimmt. Eine einfache Interpretation des Wirkungsquerschnittes differentiell in der Energie der Relativimpulse wurde gegeben.

Kapitel 2 beschäftigte sich mit dem einfachsten Fall der vollständigen Fragmentation eines Moleküls durch ein einzelnes Photon, der Photoionisation von H_2^+ . Die durch die molekularen Massen-Verhältnisse begründeten Näherungen wurden eingeführt und zeigen, daß die Winkelverteilungen der Elektronen im Wesentlichen durch das elektronische Ma-

trixelement bei festem Kernabstand bestimmt ist. Eine Analyse der Eigenschaften dieses Matrixelements führt auf das Auftreten der körperfesten Σ - und Π -Amplituden. Diese Amplituden wurden in Winkelfunktionen des Elektronen-Impulses im Molekülsystem entwickelt und deren allgemeine Struktur wurde angegeben.

Berechnungen des Matrixelements in verschiedenen Näherungen des Endzustands zeigen das Auftreten von molekularen Interferenz-Termen durch den Zwei-Zentren-Charakter des Anfangszustands, die sich vor allem bei höheren Energien auf die Winkelverteilung des Photoelektrons auswirken. Die Coulomb-Korrelationen im Kontinuumszustand bewirken aber vor allem bei kleineren Elektron-Energien eine starke Abhängigkeit der Winkelverteilungen von der Stellung der Kernachse.

Nach den Erfahrungen mit H_2^+ haben wir uns in Kapitel 3 der Photodoppelionisation von H_2 zugewendet. Die durch das Massen-Verhältnis von Elektronen und Kernen begründeten Näherungen führen auch in diesem Fall zum Auftreten der körperfesten Σ - und Π -Amplituden im für die Winkelverteilungen der Elektronen wichtigen elektronischen Matrixelement. Durch eine detaillierte Analyse des Matrixelements konnten die aus Symmetrie-Beschränkungen folgenden Auswahlregeln im molekularen Fall erhalten werden. Hierbei zeigte sich, daß einige dieser Auswahlregeln körperfesten Charakter haben, und daß durch die Austausch-Symmetrie der Kerne Isotopen-Effekte zu erwarten sind.

Endzustands-Wellenfunktionen in verschiedenen Näherungen wurden verwendet, um die Winkelverteilungen der Elektronen in Abhängigkeit der Kernachse und des Polarisationsvektors zu studieren. Dabei zeigte sich ein Wechselspiel zwischen den Effekten der Kernachse und der Elektron-Elektron-Abstoßung. Deshalb wurden Vergleiche zu den Grenzfällen der Photoionisation von H_2^+ und der Photodoppelionisation von Helium gezogen. Über alle Kernrichtungen integrierte Wirkungsquerschnitte wurden analysiert und mit dem Experiment verglichen. Es wurde gezeigt, wie sich der körperfeste Charakter mancher Auswahlregeln in den Winkelverteilungen bemerkbar macht. Isotopen-Effekte, das heißt Unterschiede zwischen den Elektron-Winkelverteilungen von z. B. D_2 und HD sind in einem Bereich zu erwarten, in dem die Geschwindigkeiten aller Teilchen vergleichbar werden. Die durch den Zwei-Zentren-Charakter des Anfangszustands begründeten Interferenz-Effekte wurden untersucht und zeigten sich vor allem bei ungleicher Energie-Aufteilung der Elektronen bei hohen Elektronen-Energien.

Diese Arbeit hat gezeigt, daß sich die molekularen Effekte am ausgeprägtesten in hoch-differentiellen Winkelverteilungen bemerkbar machen. Sobald über die Richtungen der Kernachse integriert wird (bzw. diese im Experiment nicht beobachtet wird) sind die molekularen Effekte nur noch indirekt und relativ schwach bemerkbar. Die molekularen Winkelverteilungen ähneln dann stark den atomaren Winkelverteilungen. Damit ist es die schwierige Aufgabe des Experiments, möglichst alle Impulse der Teilchen aus der Fragmentation von H_2 in Koinzidenz zu messen, um die Auswirkungen der Molekülachse in vollem Umfang zu erfassen. Es besteht aber berechtigte Hoffnung, daß dies mit den heu-

tigen experimentellen Methoden möglich ist [Web00]. Experimente existieren bisher auch nur für Elektronen-Energien um 10 eV. Doch hat sich gezeigt, daß Experimente sowohl für den Elektronen-Energie-Bereich 100 meV, als auch 100 eV interessant wären. Im ersten Fall wären Isotopen-Effekte und im letzten Fall Interferenz-Effekte des molekularen Anfangszustands zu erwarten.

Auf theoretischer Seite bietet der enorme Parameterraum für beliebige Ausrichtungen der Impulse aller Teilchen der vollständigen Fargmentation von molekularem Wasserstoff relativ zum Polarisationsvektor des absorbierten Photons genug Möglichkeiten zu weiteren Untersuchungen.

Es bleibt auch die Aufgabe, die Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment zu verbessern. Man könnte verbesserte Anfangszustände [Kol64] verwenden, obwohl die Erfahrung der Photodoppelionisation von Helium gezeigt hat, daß die Winkelverteilungen der Elektronen, zumindest nahe der Schwelle, nur wenig von der Wahl des Anfangszustands abhängen. Auch die Beschreibung des Endzustands könnte noch verbessert werden, wie dies für den Fall des Drei-Körper-Kontinuums versucht wurde [Ber93, Ber96], jedoch ist auch hier nicht unbedingt eine Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment zu erwarten [Mal97b]. Um eine genaue Reproduktion der experimentellen Ergebnisse zu erhalten, ist vermutlich die Entwicklung der Wellenfunktionen in großen Basissätzen am besten geeignet [Khe98a, Khe98b, Res99].

Wir hatten aber auch gesehen, daß die Verwendung der einfachen Wellenfunktion die Möglichkeit bietet, durch „an-“ und „abschalten“ der Wechselwirkungen die stattfindenden Prozesse zu verstehen. In dieser Hinsicht wäre es auch interessant z.B. den Endzustand in einer Bornschen Reihe zu entwickeln und dadurch die den Winkelverteilungen zugrunde liegenden Prozesse zu untersuchen.

Anhang A

Jacobi Koordinaten

Betrachten wir die klassische Hamiltonfunktion für N Teilchen

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{k}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{A.1})$$

wobei \mathbf{k}_i den Impuls, \mathbf{r}_i die Ortskoordinate und m_i die Masse des i -ten Teilchens bezeichnet. Für ein abgeschlossenes System hängt das Potential V nur von den Relativ-Koordinaten der Teilchen ab. Die Bewegung des Schwerpunktes \mathbf{r}_S

$$\mathbf{r}_S = M^{-1} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i, \quad M = \sum_{i=1}^N m_i \quad (\text{A.2})$$

kann daher ab-separiert werden, da sich dieser geradlinig, gleichförmig bewegt. Der Einfachheit halber legen wir den Schwerpunkt aller Teilchen als Ursprung des Koordinatensystems fest, daher gilt $\mathbf{r}_S = 0$. Der Schwerpunkt soll sich in Ruhe befinden, daher gilt für den Impuls des Schwerpunktes \mathbf{k}_S

$$\mathbf{k}_S = \sum_{i=1}^N \mathbf{k}_i = \mathbf{0}. \quad (\text{A.3})$$

Wir haben damit für N Teilchen noch $N - 1$ freie Impuls- und $N - 1$ freie Ortskoordinaten.

Im Fall von zwei Teilchen ist es nützlich als freie Variable die Relativkoordinate

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (\text{A.4})$$

mit dem konjugierten Impuls \mathbf{k}_{12} und der reduzierten Masse m_{12}

$$\mathbf{k}_{12} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{k}_1 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{k}_2, \quad m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{A.5})$$

zu wählen. In diesen Koordinaten treten keine gemischten Terme in der kinetischen Energie auf, sodass die klassische Hamiltonfunktion auch für endlichen Impuls des Schwerpunktes als

$$H = \frac{\mathbf{k}_S^2}{2M} + \frac{\mathbf{k}_{12}^2}{2m_{12}} + V(\mathbf{r}_{12}) \quad (\text{A.6})$$

geschrieben werden kann.

Im Fall von drei Teilchen fasst man zwei Teilchen über ihre Relativkoordinate (A.4) zusammen und erhält als weitere unabhängige Koordinate den Abstand des dritten Teilchens vom Schwerpunkt der ersten beiden

$$\mathbf{r}_{(12)3} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \mathbf{r}_3 \quad (\text{A.7})$$

mit dem konjugierten Variablen für Impuls und Masse

$$\mathbf{k}_{(12)3} = \frac{m_3}{m_3 + (m_1 + m_2)} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) - \frac{m_1 + m_2}{m_3 + (m_1 + m_2)} \mathbf{k}_3 \quad (\text{A.8})$$

$$m_{(12)3} = \frac{(m_1 + m_2)m_3}{(m_1 + m_2) + m_3}. \quad (\text{A.9})$$

Diese Impuls-Koordinaten sind auch wieder „diagonal“ in der Energie, das heißt, daß die klassische Hamiltonfunktion als

$$H = \frac{\mathbf{k}_S^2}{2M} + \frac{\mathbf{k}_{12}^2}{2m_{12}} + \frac{\mathbf{k}_{(12)3}^2}{2m_{(12)3}} + V(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{(12)3}) \quad (\text{A.10})$$

geschrieben werden kann. Wie leicht zu erkennen ist, gehen auch in (A.8) und (A.9) nur der Schwerpunktimpuls $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ und die Masse des Schwerpunktes der Teilchen 1 und 2 ein.

Im Fall von 4 Teilchen gibt es mehrere Möglichkeiten Jacobi-Koordinaten zu bilden. Man kann zuerst jeweils zwei Koordinaten zusammenfassen und dann die Relativkoordinate der beiden Schwerpunkte

$$\mathbf{r}_{(12)(34)} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_3 \mathbf{r}_3 + m_4 \mathbf{r}_4}{m_3 + m_4} - \quad (\text{A.11})$$

bilden. Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Teilchen nacheinander zusammenzufassen und die Relativ-Koordinaten zu dem so sukzessive entstehenden Schwerpunkt zu bilden:

$$\mathbf{r}_{(12)3} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \mathbf{r}_3 \quad (\text{A.12})$$

$$\mathbf{r}_{(123)4} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 + m_3 \mathbf{r}_3}{m_1 + m_2 + m_3} - \mathbf{r}_4. \quad (\text{A.13})$$

Auch die zugehörigen Impuls-Koordinaten

$$\mathbf{k}_{(12)(34)} = \frac{m_3 + m_4}{M} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) - \frac{m_1 + m_2}{M} (\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4) \quad (\text{A.14})$$

bzw.

$$\mathbf{k}_{(12)3} = \frac{m_3}{m_1 + m_2 + m_3} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) - \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2 + m_3} \mathbf{k}_3 \quad (\text{A.15})$$

$$\mathbf{k}_{(123)4} = \frac{m_4}{M} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) - \frac{m_1 + m_2 + m_3}{M} \mathbf{k}_4 \quad (\text{A.16})$$

sind diagonal in der Energie.

Diese Vorgehensweise kollektive Koordinaten zu bilden, lässt sich bequem auf mehr als 4 Teilchen erweitern und man erhält damit einen Satz von Koordinaten, der für die Beschreibung interner Prozesse gut geeignet ist.

Anhang B

Darstellung des Matrixelements in Kugelflächenfunktionen der Impulse

Wir wollen die Form des Dipolmatrixelements

$$T = \langle \Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} | \hat{\epsilon} \cdot \mathcal{D} | \psi_i \rangle \quad (\text{B.1})$$

für die Photodoppelionisation von Helium aus einem Grundzustand mit totalem Drehimpuls $L = 0$ in einen Endzustand mit den asymptotischen Impuls-Koordinaten \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 untersuchen. Die allgemeine Form eines solchen Matrixelements wurde bereits angegeben [Mau95a, Bri00] und auf den Fall mehrerer Elektronen ausgeweitet [Mal97a, Mal97b], jedoch wollen wir hier auf in dieser Arbeit wichtige Einzelheiten eingehen.

Das Helium-Atom soll sich vor der Absorption des Photons im Grundzustand befunden haben und kann daher als

$$| \psi_i \rangle = | 00* \rangle \quad (\text{B.2})$$

geschrieben werden. Dabei ist $| 00* \rangle$ proportional zu einem Eigenzustand $| 00 \rangle$ des Gesamtdrehimpulses mit dem Eigenwert $L = 0$ ist.

Wir entwickeln nun den Endzustand in bipolaren Kugelflächenfunktionen im Impulsraum

$$| \Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \rangle = \sum_{l_1 l_2 L M} Y_{LM}^{l_1 l_2 *}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) | \Psi_{(l_1 l_2) LM} \rangle \quad (\text{B.3})$$

wobei l_1, l_2, L und M noch keine einfachen Beziehungen zu Drehimpulsen im Ortsraum haben müssen, sondern nur durch die Entwicklung im Raum der asymptotischen Impulse festgelegt sind. Mathematisch können die Funktionen $| \Psi_{(l_1 l_2) LM} \rangle$ durch

$$| \Psi_{(l_1 l_2) LM} \rangle = \int d\hat{\mathbf{k}}_1 \int d\hat{\mathbf{k}}_2 Y_{LM}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) | \Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \rangle . \quad (\text{B.4})$$

definiert werden und hängen dann noch von den Impuls-Beträgen k_1, k_2 ab, was zur Vereinfachung der Notation unterdrückt wurde. Im nächsten Schritt entwickeln wir auch die $|\Psi_{(l_1 l_2)LM}\rangle$ in Eigenzuständen $|LM\rangle$ des totalen Drehimpulses \mathbf{L} im Ortsraum

$$|\Psi_{(l_1 l_2)LM}\rangle = \sum_{L'M'} |L'M'_{(l_1 l_2)LM}\rangle, \quad (\text{B.5})$$

und die $|L'M'_{(l_1 l_2)LM}\rangle$ sind formal durch

$$|L'M'_{(l_1 l_2)LM}\rangle = |L'M'\rangle \langle L'M'| \Psi_{(l_1 l_2)LM}\rangle \quad (\text{B.6})$$

definiert. Wir nutzen nun, daß eine Eigenfunktion des Gesamtdrehimpulses $|LM\rangle$ eine festgelegte Symmetrie unter Rotation des Koordinatensystems besitzt. Diese Symmetrie muss auch im Raum der asymptotischen Impulse gelten, da sich dieser Raum auf das gleiche Koordinatensystem wie der Ortsraum bezieht. Daher gilt in Gleichung (B.6) $L' = L$ und $M' = M$, so daß wir für den Endzustand die Entwicklung

$$|\Psi_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}\rangle = \sum_{LM} \sum_{l_1 l_2} Y_{LM}^{l_1 l_2*}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) |LM_{(l_1 l_2)LM}\rangle \quad (\text{B.7})$$

erhalten. Dies ist die entscheidende Einschränkung, welche die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion im Raum der asymptotischen Impulse auf die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion im Ortsraum zurückführt, wie von Maulbetsch und Briggs erkannt wurde [Mau95a, Mau95b].

Wie wir gleich sehen werden, kann der Endzustand nach der Photoionisation nur eine beschränkte Symmetrie des Gesamtdrehimpulses annehmen. Das Matrixelement für den Übergang eines sphärisch symmetrischen Zustands $|00\rangle$ durch den Dipoloperator in einen Eigenzustand des totalen Drehimpulses $|LM\rangle$ kann durch Entwicklung des Produkts $\epsilon \cdot \mathcal{D}$ und mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems als

$$\langle LM | \epsilon \cdot \mathcal{D} | 00 \rangle = \sum_q (-1)^q \epsilon_{-q}^1 \langle LM | \mathcal{D}_q^1 | 00 \rangle \quad (\text{B.8})$$

$$= \sum_q (-1)^q \epsilon_{-q}^1 \langle LM | 1q00 \rangle \langle L || \mathcal{D}^1 || 0 \rangle \quad (\text{B.9})$$

$$= (-1)^M \epsilon_{-M}^1 \langle 1 || \mathcal{D}^1 || 0 \rangle \delta_{L1} \quad (\text{B.10})$$

vereinfacht werden. Durch Absorption des Drehimpulses des Photons ist also nur ein Übergang in einen Endzustand der Symmetrie $L = 1$ möglich. Setzen wir den entwickelten Endzustand (B.7) in das Matrixelement (B.1) ein und beachten die Rotationssymmetrie des Anfangszustands, so kann das Matrixelement als

$$\begin{aligned} T &= \sum_{LM} \sum_{l_1 l_2} Y_{LM}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) \langle LM_{(l_1 l_2)LM} | \epsilon \cdot \mathcal{D} | 00* \rangle \\ &= \sum_M (-1)^M \epsilon_{-M} \sum_{l_1 l_2} Y_{1M}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) \Lambda_{l_1 l_2} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

geschrieben werden, wobei die Koeffizienten $\Lambda_{l_1 l_2}$ noch von den Impuls-Beträgen k_1, k_2 abhängen und durch

$$\Lambda_{l_1 l_2} = \sum_{l'_1 l'_2} \langle (l'_1 l'_2) 1_{(l_1 l_2)1} || D^1 || 0* \rangle \quad (\text{B.12})$$

gegeben sind. Wir betonen hier noch einmal, daß die unter gestellten Variablen l_1, l_2 und $L = 1$ in (B.12) lediglich aus der Entwicklung (B.3) stammen. Da das Verhalten der Wellenfunktion unter Rotation des Koordinatensystems im Orts- wie auch im Impulsraum übereinstimmen muss hätten wir das Wigner-Eckart-Theorem aber auch direkt im Raum der asymptotischen Impulse anwenden können.

Fassen wir die $Y_{1M}^{l_1 l_2}$ als Komponenten eines Vektors $\mathbf{Y}_1^{l_1 l_2}$ auf, so können wir die Gleichung (B.11) als

$$T = \sum_{l_1 l_2} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{Y}_1^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2)) \Lambda_{l_1 l_2} \quad (\text{B.13})$$

schreiben und erhalten daher den Ausdruck aus Gleichung (1.7).

Anhang C

Rotation in das körperfeste System

In der Entwicklung des Matrixelements der Photodoppelionisation von Helium in Kugelflächenfunktionen der Impulse treten bipolare Kugelflächenfunktionen mit Gesamtdrehimpuls $L = 1$ auf (siehe Anhang B). Die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die laborfeste z -Achse sei durch M bezeichnet. Eine solche bipolare Kugelflächenfunktion soll nun im körperfesten System, definiert durch eine der Impuls-Richtungen als körperfeste z -Achse, dargestellt werden.

Wir gehen von einer bipolaren Kugelflächenfunktion $Y_{1M}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2)$ in zwei Vektoren $\hat{\mathbf{k}}_1$ und $\hat{\mathbf{k}}_2$ aus, wählen $\hat{\mathbf{k}}_2$ als körperfeste z -Achse und rotieren die bipolare Kugelflächenfunktionen in das körperfeste System

$$\begin{aligned} Y_{1M}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) &= \sum_{\lambda} D_{\lambda M}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2) Y_{1\lambda}^{l_1 l_2}(\tilde{\mathbf{k}}_1, \tilde{\mathbf{k}}_2 = \tilde{\mathbf{e}}_z) \\ &= \sum_{\lambda} D_{\lambda M}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2) \\ &\quad \times \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \langle 1\lambda | l_1 \lambda_1 l_2 \lambda_2 \rangle Y_{l_1 \lambda_1}(\tilde{\mathbf{k}}_1) Y_{l_2 \lambda_2}(\tilde{\mathbf{k}}_2 = \tilde{\mathbf{e}}_z). \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Die Winkel θ_2 und φ_2 sind Polar- und Azimutwinkel von $\hat{\mathbf{k}}_2$ im laborfesten System und die Tilde \sim kennzeichnet Winkel im körperfesten System. Die Funktionen $D_{\lambda M}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2)$ sind die Wignerschen Drehmatrizen und $\langle l\lambda | l_1 \lambda_1 l_2 \lambda_2 \rangle$ Clebsch-Gordan-Koeffizienten [Bri62, Var88]. Wir benutzen nun $Y_{lm}(0, 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0}$ und $\langle 1m | l_1 m_1 l_2 0 \rangle \propto \delta_{m_1 m}$ um (C.1) zu

$$Y_{1M}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) = \sum_{\lambda} Y_{l_1 \lambda}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \sqrt{\frac{2l_2+1}{4\pi}} \langle l\lambda | l_1 \lambda l_2 0 \rangle D_{\lambda M}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2) \quad (\text{C.2})$$

zu vereinfachen. Fassen wir nun die Terme mit betragsmäßig gleicher Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die körperfeste Achse zusammen, so erhalten wir mit $Y_{l,-1}(\theta, \phi) = -e^{-2i\phi} Y_{l,1}(\theta, \phi)$ das Ergebnis

$$\begin{aligned} Y_{1M}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) = & D_{0M}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2) Y_{l_1 0}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle l0 | l_1 0 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}} \\ & + D_{1M}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2) (1 + (-1)^{M-1+l_1+l_2} e^{-2i\tilde{\varphi}_1}) \\ & \times Y_{l_1 1}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle l1 | l_1 1 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}}. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Im speziellen Fall von $M = 0$ und unter der Einschränkung der ungeraden Gesamt-Parität $(-1)^{l_1+l_2} = -1$ des Helium-Endzustands [Bri00] wird Gleichung (C.3) zu

$$\begin{aligned} Y_{10}^{l_1 l_2}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) = & D_{00}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2) Y_{l_1 0}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle 10 | l_1 0 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}} \\ & + D_{10}^1(0, -\theta_2, -\varphi_2) (1 + e^{-2i\tilde{\varphi}_1}) Y_{l_1 1}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle 11 | l_1 1 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}} \\ = & \cos \theta_2 Y_{l_1 0}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle l0 | l_1 0 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}} \\ & + \sin \theta_2 \frac{1 + e^{-2i\tilde{\varphi}_1}}{\sqrt{2}} Y_{l_1 1}(\tilde{\mathbf{k}}_1) \langle l1 | l_1 1 l_2 0 \rangle \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi}}. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Die Gleichung (C.4) ist Gleichung (1.20) im Text.

Literaturverzeichnis

- [Abr72] Abramowitz M und Stegun I A (Hrsg.) 1972 *Handbook of Mathematical Functions* U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards
- [Ber93] Berakdar J und Briggs J S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3799-802
- [Ber96] Berakdar J 1996 *Phys. Rev. A* **53** 2314-26
- [Bra89] Brauner M, Briggs J S und Klar H 1989 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **22** 2265-87
- [Bri00] Briggs J S und Schmidt V 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **33** R1-48
- [Bri62] Brink D M und Satchler G R 1962 *Angular Momentum* Clarendon Press, Oxford
- [Coh66] Cohen H D und Fano U 1966 *Phys. Rev.* **150** 30-3
- [Daw95] Dawber G, Avaldi L, McConkey A G, Rojas H, MacDonald M A und King G C 1995 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **28** L271-7
- [Deh77] Dehmer J L und Dill D 1977 *Phys. Rev. A* **6** No. 1 165-171
- [Dil72] Dill D 1972 *Phys. Rev. A* **6** 160-72
- [Dil76] Dill D 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1131-33
- [Dör96] Dörner R, Feagin J M, Cocke C L, Bräuning H, Jagutzki O, Jung M, Kanter E P, Khemliche H, Kravis S, Mergel V, Prior M H, Schmidt-Böcking H, Spielberger L, Ullrich J, Unverzagt M und Vogt T, 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1024-7
- [Dör98a] Dörner R, Bräuning H, Feagin J M, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Vogt T, Khemliche H, Prior M H, Ullrich J, Cocke C L und Schmidt-Böcking H 1998 *Phys. Rev. A* **57** 1074
- [Dör98b] Dörner R, Bräuning H, Jagutzki O, Mergel V, Achler M, Moshammer R, Feagin J M, Osipov T, Bräuning-Demian A, Spielberger L, McGuire J H,

- Prior M H, Berrah N, Bozek J D, Cocke CL und Schmidt-Böcking H 1998
Phys. Rev. Lett. **81** 5776-9
- [Dru75] Druger S D 1975 *J. Chem. Phys.* **64** 987-1004
- [Erd84] Erdélyi A (Hrsg.) 1953 *Higher Transcendental Functions* McGraw-Hill Book Company, Inc.
- [Fea84] Feagin J M 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 2433
- [Fea86] Feagin J M und Briggs J S 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 984
- [Fea88] Feagin J M und Briggs J S 1988 *Phys. Rev. A* **37** 4599
- [Fea90] Feagin J M und Filipczyk R D 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 384
- [Fea96] Feagin J M 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **29** L551
- [Fea98] J M Feagin 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **31** L729
- [Gar80] Garibotti C R und Miraglia J E 1980 *Phys. Rev. A* **21** 572-80
- [Gre87] Greene C H 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** L357-61
- [Gre97] Grémaud B und Delande 1997 *Europhys. Lett.* **40** 363-8
- [Hak80] Haken H und Wolf HC 1980 *Atom- und Quantenphysik* Springer Verlag, Berlin
- [Her75] Herrick D R 1975 *Phys. Rev. A* **12** 413
- [Her50] Herzberg G 1950 *Molekular Spectra and Molekular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules* Van Nostrand Reinhold Company, New York
- [Hue91] Huetz A, Selles P, Waymel D und Mazeau J 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 1917
- [Hue00] Huetz A und Mazeau J 2000 *akzeptiert von Phys. Rev. Lett.*
- [Iti73] Itikawa Y 1973 *Journal of Electron Spectroscopy and Rel. Phen.* **2** 125-42
- [Jam33] James H M und Coolidge A S 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 825-35
- [Kap69] Kaplan I G und Markin A P 1969 *Sov. Phys. Doklady* **14** 36
- [Khe98a] Kheifets A S und Bray I 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4588-91
- [Khe98b] Kheifets A S und Bray I 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **31** L447-53
- [Kla90] Klar H 1990 *Z. Phys. D* **16** 231-6

- [Kol64] Kolos W und Wolniewicz L 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 3674-8
- [Lep78] Lepage G P 1978 *J. Comp. Phys.* **27** 192
- [LeR86] Le Rouzo H 1986 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** L677-82
- [LeR88] Le Rouzo H 1988 *Phys. Rev. A* **37** 1512-23
- [Lin83] Lin C D 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1348
- [Lin86] Lin C D 1986 *Adv. At. Mol. Phys.* **22** 77
- [Luc98] Lucey S P, Rasch J, Whelan C T und Walters 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **31** 1237-58
- [Mal97a] Malcherek A W und Briggs J S 1997 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **30** 4419-33
- [Mal97b] Malcherek A W 1997 *Dissertation* Universität Freiburg
- [Man96] Manakov N L, Marmo S I und Meremianin A V 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **29** 2711
- [Mau92] Maulbetsch F und Briggs J S 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2004-6
- [Mau93a] Maulbetsch F und Briggs J S 1993 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **26** 1679-1696
- [Mau93b] Maulbetsch F und Briggs J S 1993 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** L647-52
- [Mau95a] Maulbetsch F und Briggs J S 1995 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **28** 551-64
- [Mau95b] Maulbetsch F 1995 *Dissertation* Universität Freiburg
- [McC68a] McCulloh K E 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2090-3
- [McC68b] McCulloh K E und Rosenstock H M 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2084-9
- [Pon96a] M Pont und R Shakeshaft 1996 *Phys. Rev. A* **54** 1448-51
- [Pon96b] Pont M, Shakeshaft R, Maulbetsch F und Briggs J S 1996 *Phys. Rev. A* **53** 3671-4
- [Pre92] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T und Flannery B P 1992 *Numerical Recipes* Cambridge University Press
- [Red97] Reddish T J, Wightman J P, MacDonald M A und Cvejanović S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2438
- [Red99] Reddish T J und Feagin J M 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **32** 2473-86

- [Res99] Resigno T N, Baertschy M, Isaacs W A und McCurdy C W 1999 *Science* **286** 2474-9
- [Ros91a] Rost J M, Gersbacher R, Richter K, Briggs J S und Wintgen D 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **24** 2455-66
- [Ros91b] J M Rost und J S Briggs 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **24** 4293
- [Sch76] Schutte C J H 1976 *The Theory of Molecular Spectroscopy* North-Holland Publishing Company, Amsterdam
- [Sch98] N Scherer und V Schmidt 1998 *J. Phys. B* **31** L817-L822
- [Sel87] P Selles, J Mazeau und A Huetz 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20** 5183-93
- [Sla77] Slater J C 1977 *Quantum Theory of Matter* Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York
- [Var88] Varshalovich D A, Moskalev A N und Khersonskii V K 1988 *Quantum Theory of Angular Momentum* World Scientific
- [Vol91] A Vollweiter, J M Rost und J S Briggs 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **24** L155
- [Wat86] Watanabe S und Lin C D 1986 *Phys. Rev. A* **34** 823-37
- [Web00] Weber T, Dörner R und Mitarbeiter, *noch zu veröffentlichen*
- [Wig98] Wightman J P, Cvejanović S und Reddish T J 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 1753-64

Mein Dank geht an

Prof. John S. Briggs für die Überlassung des Themas und die exzellente Betreuung. Danke auch für das nötige Maß an Freiheit und das immer offene Ohr.

Dr. Arnim Malcherek für die Einführung in die Photodoppelionisation und Überlassung seiner Programme.

Dr. Vladimir Savichev für manche physikalischen Einsichten.

Die ehemaligen und aktuellen Mitglieder des RISC-Teams.

Meine Zimmengenossen Tihamér Geyer und insbesondere Massimo Casu fürs Korrekturlesen und die schöne Zeit.

Alle ehemaligen und aktuellen Mitglieder der Abteilung, die ganz wesentlich zu dem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben.

Meine Eltern, die mir nicht nur das Studium ermöglicht haben.

Meine Frau Monika und meine Kinder Jakob und Anton.