

**Ein- und Mehrfachionisation von Wismut-Ionen
durch Elektronenstoß**

**Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus-Liebig-Universität Gießen**

vorgelegt von

Frank Scheuermann
aus Altstadt/Hessen

Gießen 2003

D26

Dekan:

I. Berichterstatter:

II. Berichterstatter:

Prof. Dr. Volker Metag

Prof. Dr. Erhard Salzborn

Prof. Dr. Volker Metag

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2003

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Grundlagen der Elektronenstoßionisation	7
2.1 Mechanismen der Elektronenstoßionisation	7
2.2 Theoretische Methoden	13
2.3 Semiempirische Methoden	16
3 Meßverfahren	20
3.1 Bestimmung des absoluten Wirkungsquerschnittes mit gekreuzten Teilchenstrahlen	20
3.2 Das dynamische Meßverfahren	22
4 Experimentelles	26
4.1 Gesamtaufbau des Experiments	26
4.2 Die 14 GHz-Ionenquelle	28
4.3 Erzeugung der Wismut-Ionen	30
4.4 Die Hochstrom-Elektronenkanone	33
4.5 Der Einzelteilchendetektor	35
5 Datenaufnahme und Auswertung	37
5.1 Dynamisches Meßverfahren	37
5.2 Fehlerbetrachtung	41
6 Ionisation von Wismut-Ionen	44
6.1 Einfachionisation	44
6.1.1 Bi^+ und Bi^{2+}	49
6.1.2 Bi^{3+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$)	52
6.1.3 Bi^{4+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$)	54
6.1.4 Bi^{5+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$)	56
6.1.5 Bi^{6+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9$)	58
6.1.6 Bi^{7+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$), Korrektur verunreinigter Primärionenstrahlen	60
6.1.7 Bi^{8+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7$)	64

6.1.8	Bi ⁹⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶)	67
6.1.9	Bi ¹⁰⁺ Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵	69
6.1.10	Diskussion der Einfachionisation	71
6.2	Doppelionisation	73
6.2.1	Bi ⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²)	74
6.2.2	Bi ²⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹)	77
6.2.3	Bi ³⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	80
6.2.4	Bi ⁴⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	83
6.2.5	Bi ⁵⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	86
6.2.6	Bi ⁶⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹)	89
6.2.7	Bi ⁷⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁸)	92
6.2.8	Bi ⁸⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷)	95
6.2.9	Bi ⁹⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶)	98
6.2.10	Bi ¹⁰⁺ Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵	101
6.2.11	Diskussion	103
6.3	Dreifachionisation	107
6.3.1	Bi ⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²)	107
6.3.2	Bi ²⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹)	110
6.3.3	Bi ³⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	112
6.3.4	Bi ⁴⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	114
6.3.5	Bi ⁵⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	116
6.3.6	Bi ⁶⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹)	118
6.3.7	Bi ⁷⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁸)	120
6.3.8	Bi ⁸⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷)	122
6.3.9	Bi ⁹⁺ (Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶)	124
6.3.10	Bi ¹⁰⁺ Grundzustand:[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵	126
6.3.11	Diskussion	128
6.4	Mehrfachionisation	130
6.4.1	Bi ⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²)	130
6.4.2	Bi ²⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹)	133
6.4.3	Bi ³⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	136
6.4.4	Bi ⁴⁺ (Grundzustand:[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	139
6.4.5	Bi ⁵⁺ (Grundzustand:[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	142
6.4.6	Höhere Ladungszustände (Bi ⁶⁺ -Bi ⁹⁺)	144
6.5	Abschließende Diskussion	146

Anhang	152
Abbildungsverzeichnis	152
Tabellenverzeichnis	154
Literaturverzeichnis	156
Danksagung	163

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Ein- und Mehrfachionisation von Wismut-Ionen durch Elektronenstoß untersucht. Die absoluten Wirkungsquerschnitte wurden von der jeweiligen Einsatzschwelle bis zu einer Elektronenenergie von etwa 1 keV gemessen. Zur Erzeugung der Wismut-Ionen wurde eine 14 GHz-Elektron-Zyklotron-Resonanz(EZR)-Ionenquelle [Bro-00] in die Schwerionen-anlage integriert und durch Umbauten für den Betrieb mit Wismut-Ionen angepaßt. Das Wismut wurde als grobkörniges Granulat in einem Hochtemperaturofen verdampft und im Plasma der EZR ionisiert. Der durch einen Ablenk-magneten entsprechend dem Verhältnis von Masse zu Ladung selektierte Wismut-Ionenstrahl wurde typischerweise auf $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ kollimiert und mit einem intensiven Elektronenstrahl unter einem Winkel von 90° gekreuzt. Die absoluten Wirkungsquerschnitte der Elektron-Ion-Reaktionen wurden mittels der Methode der gekreuzten Strahlen, speziell dem dynamischen Meß-verfahren, gemessen.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die gemessenen Wirkungsquerschnitte. Dabei steht $\sigma_{q,q+n}$ für den Prozeß: $e^- + Bi^{q+} \rightarrow Bi^{(q+n)} + (n+1)e^-$. Außer $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{2,3}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,4}$ und $\sigma_{3,5}$ sind alle Wirkungsquerschnitte erstmalig bestimmt worden. Die unterstrichenen Wirkungsquerschnitte wurden nur im Bereich der Einsatzschwelle gemessen, da das Maximum mit der Hochstrom-Elektronenkanone nicht erreicht werden konnte.

n=1	$\sigma_{1,2}$	$\sigma_{2,3}$	$\sigma_{3,4}$	$\sigma_{4,5}$	$\sigma_{5,6}$	$\sigma_{6,7}$	$\sigma_{7,8}$	$\sigma_{8,9}$	$\sigma_{9,10}$	$\sigma_{10,11}$
n=2	$\sigma_{1,3}$	$\sigma_{2,4}$	$\sigma_{3,5}$	$\sigma_{4,6}$	$\sigma_{5,7}$	$\sigma_{6,8}$	$\sigma_{7,9}$	$\sigma_{8,10}$	$\sigma_{9,11}$	$\sigma_{10,12}$
n=3	$\sigma_{1,4}$	$\sigma_{2,5}$	$\sigma_{3,6}$	$\sigma_{4,7}$	<u>$\sigma_{5,8}$</u>	<u>$\sigma_{6,9}$</u>	<u>$\sigma_{7,10}$</u>	<u>$\sigma_{8,11}$</u>	<u>$\sigma_{9,12}$</u>	<u>$\sigma_{10,13}$</u>
n=4	$\sigma_{1,5}$	$\sigma_{2,6}$	<u>$\sigma_{3,7}$</u>	<u>$\sigma_{4,8}$</u>	<u>$\sigma_{5,9}$</u>	<u>$\sigma_{6,10}$</u>	<u>$\sigma_{7,11}$</u>	<u>$\sigma_{8,12}$</u>	<u>$\sigma_{9,13}$</u>	
n=5	<u>$\sigma_{1,6}$</u>	<u>$\sigma_{2,7}$</u>	<u>$\sigma_{3,8}$</u>	<u>$\sigma_{4,9}$</u>	<u>$\sigma_{5,10}$</u>					
n=6	<u>$\sigma_{1,7}$</u>	<u>$\sigma_{2,8}$</u>	<u>$\sigma_{3,9}$</u>							
n=7		<u>$\sigma_{2,9}$</u>								

Somit wurde erstmalig ein großer Bereich von Wirkungsquerschnitten des schweren Elements Wismut bestimmt. Dabei traten bei den Bi^{4+} - und Bi^{7+} -Messungen Verunreinigungen im Primärionenstrahl auf, die durch ein gesondert erläutertes Verfahren bestimmt wurden und somit korrigiert werden konnten.

Frühere Messungen von $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ aus dem Jahre 1985 [Mül-85a] konnten bestätigt werden. Damals wurde erstmalig und sehr überraschend beob-

achtet, dass sich Wirkungsquerschnitte „kreuzen“ können. Bei höheren Elektronenenergien findet man: $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,2}$. Diese Überschneidung der Wirkungsquerschnitte wurde erneut beobachtet.

Die Einsatzschwellen und Anregungsenergien wurden mit Hilfe des Grasp-Programmpakets [Gra-89] berechnet.

Für niedrige Ladungszustände (bis zu Bi^{4+-}) wurden nur geringe Anteile an metastabilen Ionen im Ionenstrahl gefunden. Bei allen höheren Ladungszuständen sind grosse Beiträge durch metastabile Ionen zu beobachten.

Im Falle der Einfachionisation wurde die semiempirische Lotz-Formel [Lot-67] zum Vergleich mit den experimentellen Daten herangezogen. Da diese Formel keine Beiträge indirekter Prozesse berücksichtigt, unterschätzt sie die Wirkungsquerschnitte bis zu 30%.

Für die Mehrfachionisation wurden die Wirkungsquerschnitte mit den semiempirischen Formeln von Fisher et al. [Fis-95] und Bélenger et al. [Bél-97], bzw. Shevelko und Tawara [She-95] verglichen. Während schon bei der Doppelionisation die Formeln von Fisher et al. zu niedrige Wirkungsquerschnitte liefern, wird dies bei der Dreifachionisation noch deutlicher. Die Vierfachionisation wird von der Formel von Fisher et al. um bis zu 2 Größenordnungen unterschätzt. Auch die semiempirische Formel von Bélenger et al. unterschätzt die Wirkungsquerschnitte der Doppelionisation leicht, da sie keine Beiträge indirekter Prozesse berücksichtigt. Aus dem gleichen Grund werden die höheren Ionisationsgrade von der Formel von Shevelko und Tawara leicht unterschätzt.

1 Einleitung

Schon zu Urzeiten faszinierten die Sterne die Menschheit. Gerade die Sonne als der uns am nächsten gelegene Stern wurde gar lange Zeit von der Menschheit gottgleich verehrt, gibt das von ihr kommende Licht doch erst Wärme und lebensfreundliche Bedingungen für uns auf der Erde. Schon in der Antike verglich man die Sonne mit dem auf der Erde bekannten Wärmespender, dem Feuer. Welche Prozesse dem zugrunde liegen war jedoch lange Zeit verborgen. Während ein Feuer auf der Erde selten 1000 Kelvin übersteigt, erreichen die Temperaturen in der Sonne 14 Millionen Kelvin, so daß Wasserstoffkerne zu Helium verschmelzen können. Trotz dieser enormen Temperaturunterschiede haben das Feuer auf der Erde und das „Feuer“ der Sonne aber viele Gemeinsamkeiten, von denen uns im weiteren vor allem die eine interessiert: Beide liegen im 4. Aggregatzustand vor: das Plasma. Plasmen enthalten drei Teilchenarten: Neutrale Teilchen wie Atome oder Moleküle, freie Elektronen und Ionen in verschiedenen Ladungszuständen. Diese Definition läßt viel Raum. So finden sich Plasmen nicht nur in Sternen, sondern schon in dem kleinen Feuer einer Kerze; und sogar im interstellaren Raum existieren Plasmen mit teilweise nur ca. 0,1 eV Energie. 99% der gesamten sichtbaren Materie im Weltall liegen im Plasmazustand vor.

Plasmen sind nicht nur für die Wissenschaft interessant, auch in der Technik werden Plasmen in großem Maßstab eingesetzt. Keine einzige CD könnte ohne Benutzung von Plasmabedampfungsverfahren hergestellt werden. Ein weiteres großes Ziel der Forschung an und über Plasmen ist es, den Prozeß der Kernfusion, wie er in der Sonne funktioniert, beherrschbar auf der Erde in einem Reaktor zu ermöglichen. Um die physikalischen Eigenschaften von astrophysikalischen und Laborplasmen besser zu verstehen, ist eine genaue Kenntnis der verschiedenen elementaren Prozesse zwischen den im Plasma vorhandenen Teilchen notwendig. Ionisation, Anregung und Rekombination der Teilchen eines Plasmas sind stets auftretende Prozesse. Wie eine Ladungszustandsverteilung eines solchen Plasmas aussieht, hängt stark von den inelastischen Stößen zwischen Elektronen und Atomen bzw. deren Ionen ab. Die Strahlungsemission eines Plasmas korreliert mit der Ladungszustandsverteilung. Magnetisch eingeschlossene Plasmen haben immer auch Plasma-Rand-Wechselwirkungen. Durch diese können z. B. Verunreinigungen in das Plasma eines Fusionsreaktors gelangen, die durch Stöße mit Elektronen in hohe Ladungszustände ionisiert und angeregt werden können [Jan-91].

Für hochgeladene Ionen dominiert der radiative Zerfall angeregter Zustände. Dieser ist mit erheblichen Energieverlusten des Plasmas verbunden und kann sogar das Zünden einer Fusionsreaktion verhindern [Har-86]. Um mittels Plasmamodellrechnungen eine zuverlässige räumliche und zeitliche Beschreibung einer Ladungszustandsverteilung wiedergeben zu können, ist eine genaue Kenntnis der Ionisationsquerschnitte notwendig [Jac-77].

Die meisten Plasmamodelle gehen von einer sukzessiven Einfachionisation aus. Solange noch kein Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird die Ladungszustandsentwicklung jedoch massiv durch Mehrfachionisationsprozesse beeinflusst [Mül-86]. Ohne Kenntnis experimenteller und theoretischer Daten ist eine gute Beschreibung von Plasmen nicht möglich. Obwohl schon lange experimentelle Untersuchungen gemacht werden, sind die Daten für die Plasmamodelle noch lange nicht vollständig.

Schon vor über 100 Jahren wurden erste atomphysikalische Experimente mit Elektronen durchgeführt [Len-03]. Die theoretische Beschreibung eines Elektronenstoßes wurde erstmalig von Thomson versucht [Tho-12]. Qualitativ beschreibt diese erste Formel das Verhalten der Wirkungsquerschnitte schon recht gut, hat aber noch Mängel, besonders im Hochenergiebereich.

Auf die erheblich weiter entwickelten moderneren Verfahren wird im nachfolgenden Kapitel 2.1 näher eingegangen.

Im wesentlichen existieren drei unterschiedliche experimentelle Techniken zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten für die Elektronenstoßionisation:

1. Ionenfallen: Man beschießt gespeicherte Ionen mit Elektronen bekannter Energie und extrahiert die Ionen in Abhängigkeit von der Einschlußzeit. Die Ladungszustandsverteilung wird analysiert [Dun-76], [Has-83]. Diese Methode ist vor allem für hochgeladene Ionen interessant, da die Weiterentwicklung der Ionenfallen in den letzten Jahren große Fortschritte erzielte, z. B. durch die „electron beam ion trap“ (EBIT) [Nak-98], [Cre-99]. Die Genauigkeit der Querschnitte hängt von den verwendeten Modellrechnungen ab, die meist nur die Einfachionisation zur Grundlage haben.
2. Plasmaspektroskopie: Die zeitabhängige Intensität der Emissionslinien eines Plasmas wird bestimmt. Kennt man Dichte und Temperatur des Plasmas, können Ionisationsratenkoeffizienten ermittelt werden [Kun-72]. Dafür muß man jedoch Ionisationsmodelle einsetzen, die auf einer Mittelung über die Elektronengeschwindigkeit beruhen. Ein genauer Rückschluß auf die Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte wird damit enorm erschwert. Die Resultate stimmen

nur für Wasserstoff-ähnliche Ionen mit denen eines “crossed-beams“ - Experimentes überein.

3. “Crossed-Beams-Methode“: Mit der Methode der gekreuzten Strahlen werden bislang die genauesten Wirkungsquerschnitte gemessen. Ein Ionenstrahl mit bekannter Energie, Ionenstrom und Ladungszustand wird mit einem monoenergetischen Elektronenstrahl bekannter Intensität gekreuzt. Die Reaktionsprodukte werden vom Primärionenstrahl separiert und in einem Detektor nachgewiesen. Somit kann man den Wirkungsquerschnitt bestimmen [Dol-76] [Sal-83]. Auf die mit dieser Methode verbundenen technischen Schwierigkeiten wird im Kapitel 3 näher eingegangen.

Die an Speicherringen benutzte Methode der “merged-beams“ ist eine Variante des “crossed-beams“ Verfahrens. “Merged-beams“-Experimente finden fast immer an Speicherringen statt. Während die Flugzeiten der Ionen bei “crossed-beams“-Experimenten von der Ionen-erzeugung zum Experiment meist sehr kurz sind, erlauben Speicherringe Experimente an Ionenstrahlen, die keine metastabilen Ionen mehr enthalten. Höhere Ionenströme und längere Interaktionszeiten sind weitere Vorteile. Nachteilig ist allerdings, dass die Formfaktoren separat bestimmt werden müssen. Die Vor- und Nachteile werden ausführlicher in z.B. [Ken-95] und [Lin-95] diskutiert.

Die Methode der “crossed-beams“ wird im Institut für Kernphysik seit Jahren erfolgreich für Experimente zur Elektronenstoßionisation eingesetzt. Hier wird zur Bestimmung absoluter Wirkungsquerschnitte das dynamische Meßverfahren [Mül-85] angewandt. Hohe Energieauflösungen können mit dem Energie-Scan-Meßverfahren erzielt werden [Mül-87, Hof-91], mit dem auch schmale resonante Strukturen nachgewiesen werden können [Mül-88, Mül-88a].

Lange Zeit genoß Wismut den Status als schwerstes aller stabilen Elemente. Im Juni 2003 wurde dieser Status jedoch aufgehoben. Wismut ist ein Alpha-Strahler, der seine α -Teilchen mit einer Energie von $(3137 \pm 1(\text{statistical}) \pm 2(\text{systematic}))$ keV abgibt und eine Halbwertszeit von $(1,9 \pm 0,2) * 10^{19}$ Jahren hat [Mar-03]. Damit ist die Halbwertszeit etwa eine Milliarde mal größer als das Alter des Universums, für alle praktischen Belange kann man von einem quasi-stabilen Element sprechen.

Wismut wurde wahrscheinlich um 1400 - 1450 in Deutschland entdeckt, vermutlich im Schneeberger Bergbaurevier. Es soll in einer Mutung (altdeutsche Form für Tagebau) *in den Wiesen* zuerst abgebaut worden sein und daher soll auch der Name *Wiesenmutung*=Wismut herrühren. Eine andere

Erklärung des Namens ergibt sich aus dem altdeutschen *Wismat*, d.h. weiße Masse oder Materie. Bereits Agricola (*1494-†1555) latinisierte den Namen zu *bismut*, wovon sich auch die englische Bezeichnung *bismuth* ableitet.

Mit 83 Elektronen ist Wismut ein Element, für das quantentheoretische Berechnungen nur noch in Näherungsverfahren durchgeführt werden können. Bislang wurden aber nicht einmal für die Einfachionisation solche Berechnungen angestellt. Die gemessenen Wirkungsquerschnitte zur Mehrfachionisation sind vor allem in der Hinsicht interessant, bestehende semiempirische Formeln zu schweren Elementen hin vervollständigen zu können.

Die Arbeit ist wie folgt unterteilt. Im nächsten Abschnitt wird eine kurze Übersicht über die verschiedenen theoretischen und semiempirischen Modelle zur Ein- und Mehrfachionisation gegeben. Abschnitt 3 erläutert das Messverfahren. Dabei geht Abschnitt 3.2 detailliert auf das für die Messungen benutzte dynamische Meßverfahren ein. Im Abschnitt 4 wird die Gießener Schwerionenanlage für Elektron-Ionenstöße vorgestellt. Die neu eingebaute 14 GHz-EZR-Ionenquelle und die daran vorgenommenen Änderungen zur Verwendung auch hochschmelzender Metalle wird gesondert in Abschnitt 4.2 diskutiert. Abschnitt 6 geht auf die gemessenen Wirkungsquerschnitte beginnend mit der Einfachionisation ein und stellt anschließend die Ergebnisse der Messungen zur Doppel-, Dreifach- und Mehrfachionisation vor. Nach einer Diskussion der Wirkungsquerschnitte im Einzelnen werden sie jeweils pro Ionisationsgrad verglichen.

Die Arbeit endet mit einem kurzen Ausblick über die nun mit der neuen Ionenquelle und den Verbesserungen an der Apparatur möglichen Experimenten.

2 Grundlagen der Elektronenstoßionisation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ionisation von Wismut-Ionen durch inelastische Stöße mit Elektronen untersucht. Entsprechend der Stoßenergie können dabei verschiedene Ionisationsmechanismen wie z.B. direkte Ionisation, Anregung-Autoionisation etc. auftreten. Die Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die möglichen Prozesse, die im folgenden näher erläutert werden sollen.

2.1 Mechanismen der Elektronenstoßionisation

Die direkte Ionisation ist der einfachste und meist auch der dominierende Mechanismus. Hierbei wird ein Elektron in einem einstufigen Prozeß aus der Hülle des Targets herausgeschlagen. Eine schematische Darstellung ist

	Ionisationsmechanismen $e + A^{q+} \rightarrow \dots$	
	Einfachionisation	(n-fache) Mehrfachionisation
direkte Ionisation	$\rightarrow A^{(q+1)+} + 2e$	$\rightarrow A^{(q+n)+} + (n+1)e$
Ionisation-Autoionisation		$\rightarrow [A^{(q+1)+}]^* + 2e$ $\quad \hookrightarrow A^{(q+n)+} + (n-1)e$ <small>Autoionisation</small> $\rightarrow A^{(q+n)+} + (n+1)e$
Anregung-Autoionisation (EA)	$\rightarrow [A^{q+}]^* + e$ $\quad \hookrightarrow A^{(q+1)+} + e$ <small>Autoionisation</small> $\rightarrow A^{(q+1)+} + 2e$	$\rightarrow [A^{q+}]^* + e$ $\quad \hookrightarrow A^{(q+n)+} + ne$ <small>mehrfache Autoionisation</small> $\rightarrow A^{(q+n)+} + (n+1)e$
resonante Innerschalenanregung	$\rightarrow [A^{(q-1)+}]^{**}$ $\quad \hookrightarrow A^{(q+1)+} + 2e$ <small>doppelte Autoionisation</small>	$\rightarrow [A^{(q-1)+}]^{**}$ $\quad \hookrightarrow A^{(q+n)+} + (n+1)e$ <small>mehrfache Autoionisation</small>

Tabelle 2.1: Die verschiedenen Ionisationsmechanismen.

in Abbildung 2.1 a zu sehen. Der Prozeß wird als eine inelastische Streuung des einlaufenden Elektrons an dem Target-Ion A^{q+} beschrieben. Nur dann, wenn der Energieübertrag vom Projektilektron auf das Target-Elektron gleich oder größer als dessen Bindungsenergie ist, ist dies energetisch möglich. Diese Schwellenenergie, ab der die Ionisation erst möglich ist, ist das sogenannte Ionisationspotential. Ist die Elektronenenergie genügend hoch, kann auch direkte Innerschalenionisation auftreten, die sich im Wirkungsquerschnitt in ähnlicher Weise äußert. Durch die Vakanz in einer inneren Schale können schließlich auch indirekte Prozesse als Folgeprozesse auftreten. Hat das Projektilektron eine genügend hohe Energie, kann es auch zu einer direkten Mehrfachionisation kommen, d.h. in einem einzigen Schritt werden mehrere Hüllenelektronen freigesetzt.

Im Gegensatz zur einstufigen direkten Ionisation verlaufen die mehrstufigen Mechanismen, die zur Ionisation des Targets führen, über angeregte Zwischenzustände.

Betrachten wir zunächst den als Ionisation-Autoionisation bekannten Prozeß (Abbildung 2.1 b). Dieser wird durch die direkte Ionisation eines Innerschalenelektrons möglich, wobei das Ion in einem angeregten Zustand verbleibt, der dann durch Autoionisation zerfallen kann. Die Ionisation-Autoionisation ist der wichtigste Prozeß der Mehrfachionisation [Pha-86]. Das Verzweigungsverhältnis zwischen Auger-Zerfall und radiativem Zerfall gibt die Wahrscheinlichkeit einer Autoionisation. Die Ionisation-Autoionisation führt also mindestens zu einer Doppelionisation des Targets. Bei genügend hoher Anregungsenergie des Zwischenzustandes sind auch Auger-Kaskaden möglich, die in einer Mehrfachionisation des Targets resultieren. Ebenso sind Coster-Kronig Übergänge und Super-Coster-Kronig Übergänge möglich.

Bei der Einfachionisation komplexer Vielelektronensysteme spielt ein Mechanismus eine bedeutende Rolle, der als Anregung-Autoionisation (**excitation autoionization, EA**) bezeichnet wird. Zunächst wird dabei das Target durch den Stoß mit dem einlaufenden Projektilektron in einen angeregten Zustand versetzt, dessen Anregungsenergie das Ionisationspotential überschreitet. Dieser angeregte Zwischenzustand kann wie bei der Ionisation-Autoionisation durch Auger-Prozeß oder radiativ zerfallen (Abbildung 2.1 c). Der Auger-Prozeß trägt hier jedoch nur zur Einfachionisation bei. Bei Anregung der Elektronen aus tiefer liegenden Schalen kann auch hier die Anregungsenergie des Zwischenzustandes genügend groß sein, so dass in Auger-Kaskaden mehrere Elektronen emittiert und dementsprechend als Beiträge zur Mehrfachionisation beobachtet werden (**excitation double**

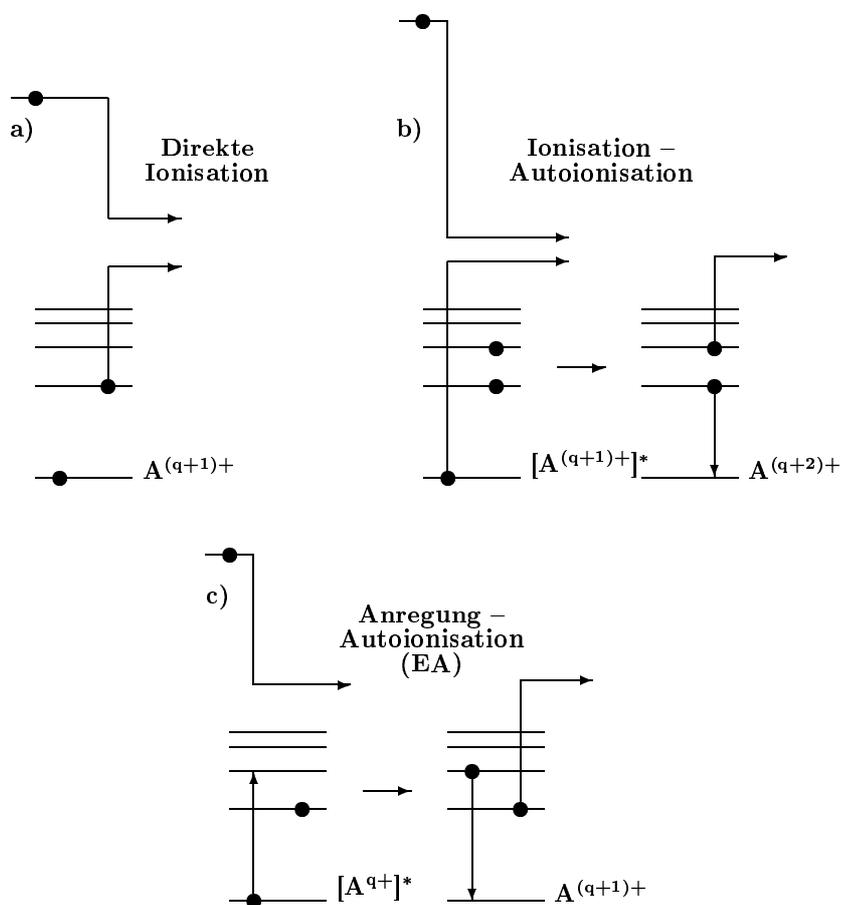


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung nichtresonanter Elektronenstoßionisationsprozesse.

autoionization, EDA; excitation triple autoionization, ETA; ...). Im Gegensatz zu Atomstößen sind bei Elektronenstößen die Wirkungsquerschnitte bei Anregungsprozessen an der Einsatzschwelle maximal. Daraus folgt an den jeweiligen Schwellen ein stufenförmiger Verlauf des Gesamtwirkungsquerschnitts. Dies macht sich besonders bei schwach besetzten Valenzschalen bemerkbar, die dicht über einer inneren abgeschlossenen Schale liegen, wie es bei Alkali- oder Erdalkali-ähnlichen Ionen der Fall ist. Der Beitrag zum Gesamtwirkungsquerschnitt durch EA-Prozesse kann hier den Anteil der direkten Ionisation um eine Größenordnung übersteigen.

Die bisher beschriebenen nichtresonanten Mechanismen können auftreten, wenn die Energie des Projektilelektrons einen bestimmten Schwellenwert überschreitet. Anders verhält es sich bei einem strahlungslosen Einfang des Projektilelektrons in einen angeregten Zustand bei gleichzeitiger Anregung eines Innerschalenelektrons (Abbildung 2.2). Dieser dielektronische Einfang verringert die Ladung des Targets um eins und ist resonant, d.h. der Prozeß ist nur bei einer ganz bestimmten, diskreten Elektronenenergie, die unterhalb einer Anregungsschwelle des Target-Ions für Anregung-Autoionisation liegt, möglich. Auch für die Abregung eines doppelt- oder auch mehrfach-angeregten Zwischenzustandes bestehen mehrere Möglichkeiten (Abbildung 2.2).

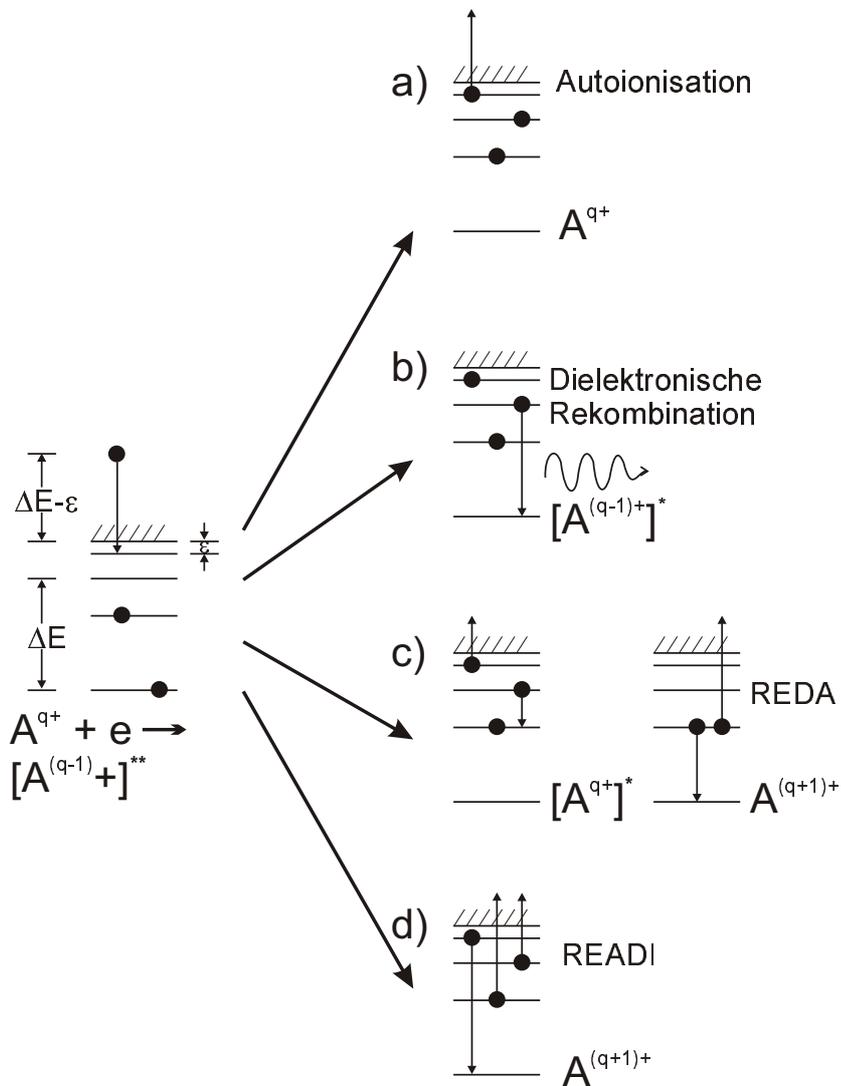


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung resonanter Elektronenstoßionisationsprozesse.

Der dielektronische Einfang des Projektilenelektrons kann nur bei einer definierten Energie $\Delta E - \epsilon$ auftreten, die gerade der Differenz von Anregungsenergie ΔE des Core-Elektrons und der Bindungsenergie ϵ des eingefangenen Elektrons entspricht (Abbildung 2.2 links). Er tritt daher nur unterhalb der Anregungsschwelle des Target-Ions auf. Man kann beim dielektronischen Ein-

fang vier Prozesse unterscheiden:

- a) Resonante elastische Streuung findet statt, wenn der Resonanzzustand $[A^{(q-1)+}]^{**}$ durch den inversen Prozeß der einfachen Autoionisation zerfällt. (Abbildung 2.2 a).
- b) Dielektronische Rekombination liegt vor, wenn sich eine radiative Abregung des mehrfach angeregten Zustands ereignet. Ein Elektron verbleibt hier zunächst in einem angeregten Zustand, bevor sich dieser auch abregt (Abbildung 2.2 b).
- c) Regt sich der Zwischenzustand sequentiell über zwei Autoionisationsprozesse ab, erhöht sich der Ladungszustand um eins (**resonant excitation double autoionization**, REDA; [LaG-81] (Abbildung 2.2 c)).
- d) Bei gleichzeitiger doppelter Autoionisation erhöht sich der Ladungszustand ebenfalls um eins (**resonant excitation auto double ionization** READI; [Hen-82] (Abbildung 2.2 d)).

Zu einer Netto-Einfachionisation führen daher nur REDA- und READI-Prozesse. Diese sind normalerweise nur durch die Spektroskopie der beiden Auger-Elektronen zu unterscheiden. Fehlt jedoch der Zwischenzustand für den sequentiell ablaufenden REDA-Prozeß, so kann in diesem Falle nur der READI-Prozeß in Erscheinung treten.

Aufgrund der erwähnten energetischen Bedingung zeigen sich REDA- und READI-Beiträge in Form scharfer Resonanzpeaks im Wirkungsquerschnitt der Ionisation unterhalb einer Schwelle für Anregung-Autoionisation. Die energetische Lage dieser Prozesse in den Ionisationsquerschnitten ist allein durch den Eingangskanal, den dielektronischen Einfang, festgelegt. Ist die Wahrscheinlichkeit für den strahlungslosen Einfang eines Projektilelektrons groß und die Auger-Ausbeute ≈ 1 , so kann man signifikante Beiträge im Wirkungsquerschnitt erwarten [LaG-81, Sal-83].

Bei genügend hoher Anregungsenergie des gebildeten Zwischenzustandes nach resonantem Elektroneneinfang kann auch die Emission von mehr als zwei Elektronen erfolgen. Bei einer n -fachen Autoionisation führt dies letztlich zu einer $(n-1)$ -fachen Ionisation des Target-Ions (Tabelle 2.1). Dies ist solange möglich, bis die Bindungsenergie des Endzustandes größer ist als die Anregungsenergie des ursprünglichen Zwischenzustandes. Derartige, mit **resonant excitation triple autoionization** (RETA), **resonant excitation quadruple autoionization** (REQA) etc. bezeichneten Prozesse sind bereits

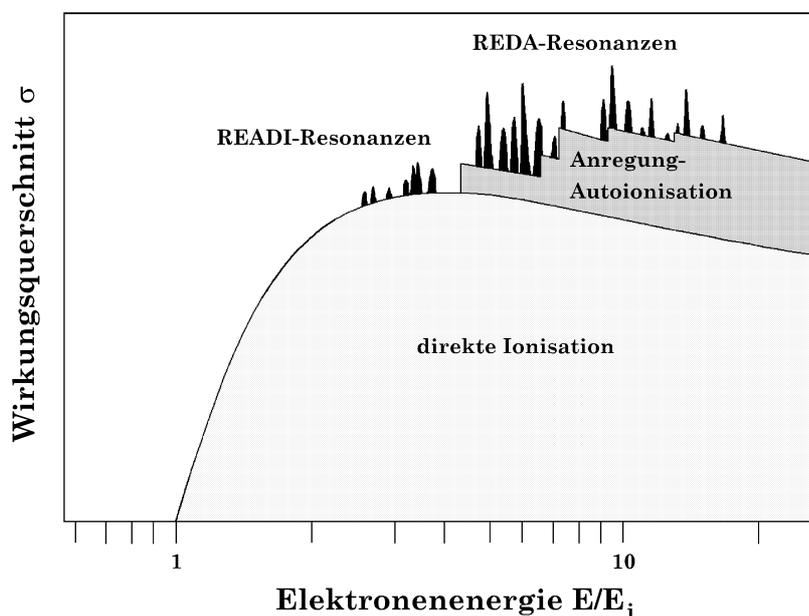


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines synthetischen Wirkungsquerschnittes (E =Elektronenenergie, E_i =Ionisationsenergie).

experimentell nachgewiesen worden [Mül-88, Tin-89].

Ein „synthetischer“ Ionisationswirkungsquerschnitt mit den oben erläuterten Ionisationsprozessen ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

2.2 Theoretische Methoden

Eine theoretische Behandlung der Elektronenstoßionisation ist schwierig. Bereits bei der Einfachionisation liegen im Endzustand drei freie Teilchen vor, die über die langreichweitige Coulombkraft wechselwirken. Eine exakte Lösung für dieses Dreikörperproblem existiert nicht. Deshalb hat sich die Theorie seit der ersten klassischen Beschreibung der Elektronenstoßionisation von Atomen durch Thomson im Jahre 1912 [Tho-12] auf die Entwicklung von Näherungsverfahren konzentriert. Es wurden verschiedene quantenmechanische Methoden neben den klassischen und semiklassischen Verfahren entwickelt. Leider sind deren Anwendungsgebiete auf bestimmte Arten von Stoßsystemen beschränkt. Die gebräuchlichsten quantenmechanischen Verfahren zur theoretischen Berechnung von Wirkungsquerschnitten

für die Einfachionisation von Ionen durch Elektronenstoß werden in dieser Arbeit nur kurz vorgestellt.

Beschreibt man schnelle Stöße, also eine kurze und im Verhältnis zur mittleren Bindungsenergie des Targets schwache Wechselwirkung, so kann man das Projektilektron als getrennt von den Target-Elektronen betrachten. Um diese Elektronenstoßprozesse zu beschreiben werden oft störungstheoretische Methoden angewandt. Dazu werden die Beiträge verschiedener Ionisationsmechanismen (z.B. direkte Ionisation und Anregung-Autoionisation) getrennt berechnet und zur Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnittes aufaddiert [You-85]. Diese Verfahren basieren auf der Born'schen Näherung. Meist wird eine Partialwellenentwicklung der Wellenfunktion eines Projektilelektrons mit dem Impuls \vec{K} in der Form

$$\varphi(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{lm} a_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) F_l(K, r) \quad (2.1)$$

angewandt. Dabei stehen l und m für die Drehimpuls- und Orientierungsquantenzahlen der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$, die Lösungen des winkelabhängigen Teils der Schrödingergleichung sind [You-85]. Die Radialwellenfunktionen $F_l(K, r)$ ergeben sich als Lösung der radialen Schrödingergleichung (in atomaren Einheiten)

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] F(r) = \frac{K^2}{2} F(r) . \quad (2.2)$$

Das Potential $V(r)$ wirkt dabei auf das Projektilektron. Die Näherungsmethoden unterscheiden sich meist in der Wahl des Potentials $V(r)$ des Target-Ions [Kim-83, You-85]:

Plane Wave Born Approximation (PWBA)

Hier wird einfach $V(r) = 0$ gesetzt. Man beschreibt das freie Elektron durch eine ebene Welle, die Radialwellenfunktionen $F_l(K, r)$ sind sphärische Besselfunktionen. Da der Einfluß des Targets auf das freie Elektron bei diesem Ansatz völlig vernachlässigt wird, wird die PWBA vor allem bei der Ionisation neutraler Atome verwendet. Bei hohen Elektronenenergien ($\gtrsim 10 \times$ Ionisationsenergie) stimmen die Ergebnisse gut mit experimentellen Werten überein.

Coulomb Born Approximation (CBA)

Eine deutlich bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten als Rechnungen mit der einfacheren PWBA zeigen die Ergebnisse der CBA Methode für Ionen. Das liegt an der Wahl des besseren Potentials

$V(r) = -Z/r$. Hierbei ist Z die vom freien Elektron wahrgenommene effektive Ladung des Targets. Die CBA eignet sich vor allem zur Beschreibung von Ionen in hohen Ladungszuständen. Da das reale Potential weitgehend Coulomb-ähnlich und die Wechselwirkung von Target-Elektronen mit dem Projektil gering ist, funktioniert die CBA recht gut.

Distorted Wave Born Approximation (DWBA)

Im Gegensatz zu der CBA wird bei der DWBA die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch einen zusätzlichen Anteil V_{DW} beim Ansatz des Potentials $V(r) = -Z/r + V_{DW}(r)$ berücksichtigt. Im allgemeinen liefern Rechnungen nach der DWBA die beste Beschreibung von Wirkungsquerschnitten, dafür sind sie aber mit einem erheblichen Rechenaufwand verbunden. Besonders komplexe Target-Ionen weisen in ihrer Elektronenkonfiguration teils mehrere Hundert Niveaus auf, die sich über einen großen Energiebereich erstrecken. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wird daher oft ein vereinfachtes Verfahren, die **C**onfiguration-**A**verage **D**istorted **W**ave (**CADW**) Approximation, angewandt. Hierbei wird ein mittlerer Wirkungsquerschnitt für die jeweilige gesamte Konfiguration berechnet [Pin-86].

Nach der Berechnung der Übergangsmatrixelemente für die Ionisation eines Targetelektrons in erster Ordnung Störungstheorie werden die daraus ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten über alle Drehimpulse aufsummiert. Anschließend wird über die Energieverteilung der beiden freien Elektronen im Endzustand integriert [You-85].

Durch die getrennte Berechnung der verschiedenen Reaktionskanäle können sich keine Interferenzeffekte ergeben. Auswirkungen solcher Interferenzen auf den totalen Wirkungsquerschnitt sind gering. Es existieren jedoch auch Methoden, in denen diese implizit berücksichtigt sind. Diese Verfahren werden vor allem bei der Behandlung von langsamen Stößen zur Untersuchung des Schwellenverhaltens und resonanter Prozesse eingesetzt [Kim-83]. Als Näherungen werden **C**lose-**C**oupling-**A**pproximation (**CCA**)-Methoden oder die „**R**-**M**atrix-Methode“ bevorzugt.

Die CCA-Methode behandelt alle Elektronen des Systems in gleicher Weise und berücksichtigt verschiedene Ausgangskanäle wie z.B. Streuung, Anregung und Ionisation. Allerdings müssen bei der Anzahl der Targetzustände aufgrund numerischer Berechnungen starke Einschränkungen gemacht werden.

Die R-Matrix-Methode teilt den Wechselwirkungsraum in zwei unterschiedliche Bereiche ein. Für einen Radius $r > r_0$ wird der Stoß durch gekoppelte Differential- und Integralgleichungen, die der Coulombwechselwirkung zugrunde liegen, beschrieben. Diese hat oftmals eine verhältnismäßig einfache asymptotische Lösung. Für den Radius $r \leq r_0$ wird im allgemeinen nach der CCA oder der DWBA bzw. CADWA vorgegangen. Beide Lösungen werden dann über die Randbedingungen miteinander verknüpft.

Die Berechnungen von Wirkungsquerschnitten für den Prozeß der Anregung-Autoionisation können ebenfalls mit den beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

2.3 Semiempirische Methoden

Einfachionisation

Obwohl in den letzten Jahren auf dem Gebiet der theoretischen Berechnung von Wirkungsquerschnitten für die Elektronenstoßionisation große Fortschritte erzielt wurden, existieren bislang noch nicht für alle interessierenden Stoßsysteme verlässliche Rechnungen. Um diese Lücken schließen zu können wurde bereits früh versucht, einfache Skalierungsgesetze und semiempirische Formeln für die näherungsweise Vorhersage und Abschätzung von Ionisationsquerschnitten zu finden. Eine guter Überblick ist in [You-85] gegeben.

Einer der ältesten, besten und meistverwendeten Ansätze zur Abschätzung von Wirkungsquerschnitten der direkten Einfachionisation von Atomen und deren Ionen ist die semiempirische Formel von Lotz [Lot-67, Lot-68, Lot-69, Lot-70]:

$$\sigma(E) = \sum_i a_i \cdot n_i \frac{\ln(E/E_i)}{E \cdot E_i} \{1 - b_i \cdot \exp[-c_i \cdot (E/E_i - 1)]\}; E \geq E_i. \quad (2.3)$$

Hierbei ist E die Energie des stoßenden Elektrons, E_i die Bindungsenergie und n_i die Anzahl der Elektronen in der i -ten Unterschale. Die Konstanten a_i , b_i und c_i sind empirisch ermittelt, so dass sie vorhandene experimentelle Daten möglichst gut wiedergeben. Sie sind für Atome sowie für Ionen in niedrigen Ladungszuständen tabelliert. Liegen für Ionen keine Werte der Konstanten vor, wird $a_i = 4.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ sowie $b_i = c_i = 0$ gesetzt. Es werden bei der Berechnung alle Unterschalen berücksichtigt, die zur Einfachionisation beitragen können. Den Fehler der semiempirischen Formel gibt Lotz zu

+40/−30 % an. Die Lotz-Formel gibt eine gute Beschreibung der Ionisationsquerschnitte, wenn indirekte Ionisationsprozesse keine Rolle spielen, z.B. bei Eielektronensystemen.

Mehrfachionisation

Ist in vielen Fällen der Einfachionisation eine Berechnung des absoluten Wirkungsquerschnittes noch möglich, sind Mehrfachionisationsprozesse quantenmechanisch kaum noch zu beschreiben. Die Doppelionisation von H^- , He und Li^+ [Twe-73] ist die einzige bekannte Berechnung von Wirkungsquerschnitten der Mehrfachionisation.

Eine *semiklassische* Näherung für die Beschreibung der Doppelionisation gibt es mit der von Gryziński [Gry-65] entwickelten **B**inary **E**ncounter **A**pproximation (BEA). Diese berücksichtigt für die direkte Doppelionisation zwei Prozesse:

1. Das einlaufende Elektron ionisiert in aufeinanderfolgenden Stößen zwei Target-Elektronen.
2. Das einlaufende Elektron ionisiert nur ein Target-Elektron, das dann beim Auslaufen mit einem zweiten Target-Elektron wechselwirkt und dieses ionisiert.

Die Summe beider Prozesse wird durch folgende Formel beschrieben:

$$\sigma = \frac{\sigma_0^2}{P_1^2 \cdot P_2^2} \cdot \frac{n_e^{5/3} \cdot (n_e - 1)}{4\pi \cdot R^2} \cdot g_{ii} \left(\frac{E}{P_1 + P_2} \right) \quad (2.4)$$

Dabei ist $\sigma_0 = 6.56 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. P_1 und P_2 sind die Ionisationspotentiale des ersten und zweiten von n_e Elektronen der äußeren Schale. R bezeichnet den mittleren Ionenradius und g_{ii} ist eine von Gryziński angegebene Funktion.

Die Ergebnisse zeigen oft sehr große Abweichungen von experimentellen Daten (über Faktor 100) und werden daher in dieser Arbeit nicht verwendet.

Die wichtige Rolle, welche die Mehrfachionisation neben der Einfachionisation insbesondere bei schweren Elementen spielt, ist seit Jahren bekannt [Mül-86]. Es wurden in den letzten Jahren mehrere Versuche unternommen, Gemeinsamkeiten der Wirkungsquerschnitte für die Mehrfachionisation festzustellen. Hierbei werden Skalierungsmethoden verwendet, die eine möglichst allgemeine Form der Beschreibung von Mehrfachionisationsprozessen erbringen sollen. Dabei sind immer die experimentellen Daten Grundlage

der verschiedenen Skalierungsansätze. Für eine allgemeine Beschreibung knüpft man die experimentellen Daten an Randbedingungen (z.B. das Hochenergieverhalten soll ein Bethe-Born Typ oder das Niederenergieverhalten soll Wannier-ähnlich sein) und fittet sie dann. Auch die bekanntesten Beschreibungen von Wirkungsquerschnitten für die Mehrfachionisation [Fis-95] und [She-95, Bél-97] basieren auf solchen Fitprozeduren. Der Nachteil der Formeln ist oft eine mangelnde Übereinstimmung mit neueren experimentellen Daten, vor allem in Bezug auf die maximale Höhe und die Lage des Maximums eines Wirkungsquerschnittes.

Fisher et al. [Fis-95] unterscheiden ein erstes und ein zweites Skalierungsgesetz. Das erste Skalierungsgesetz gilt für die m -fache Ionisation von Atomen und Ionen unterhalb der Schwellenenergie, die für indirekte Ionisation und/oder die direkte Ionisation in angeregte Zustände des Produkt-Ions gilt:

$$\sigma_m = \frac{4\pi a_0^2}{17^{m-1}(E_i/I_H)^2} \zeta^d \frac{\ln(E/E_i)}{(E/E_i)^{1.4}} \{1 - 2 \exp[-0.7(E/E_i)]\} \quad (2.5)$$

mit $m \geq 2$ und $E \geq E_i$. a_0 steht für den Bohrschen Radius, E für die Energie des Projektilelektrons, I_H für das Ionisationspotential des Wasserstoffatoms und E_i für die minimale, zur Ionisation von m Elektronen benötigte Energie. ζ^d ist die Anzahl der Möglichkeiten der direkten m -fachen Ionisation.

Das zweite Skalierungsgesetz ist gültig bei Atomen und Ionen mit mehr als 12 Elektronen. Es berücksichtigt zudem auch indirekte Prozesse. Dieses Gesetz ist für Elektronenenergien gültig, ab denen „die meisten“ Mehrstufenprozesse einsetzen. Eine deutlichere Erläuterung was unter den „meisten“ zu verstehen sein soll, wird nicht gegeben. Für den Wirkungsquerschnitt gilt:

$$\sigma_m = \frac{1.6\pi a_0^2}{17^{m-1}(E_i/I_H)^2} \zeta^t \frac{\ln(E/E_i)}{(E/E_i)^{0.9}} \{1 - 2 \exp[-0.7(E/E_i)]\} \quad (2.6)$$

mit $m \geq 2$ und $E \geq E_i$. ζ^t entspricht der gesamten Anzahl von Möglichkeiten, m Elektronen durch einen Stoß zu ionisieren.

Eine feste Regel für die Anwendung dieser Skalierungsgesetze gibt es nicht. Für Projektilenergien unterhalb der Einsatzschwelle der indirekten Ionisation kann das erste Gesetz angewandt werden, da es den niederenergetischen Verlauf in der Regel besser beschreibt. Nach Erreichen der Schwelle für das Einsetzen der meisten Mehrstufenprozesse gilt dann das zweite Skalierungsgesetz. Im Übergangsbereich wird eine lineare Interpolation zwischen beiden Querschnitten durchgeführt. In dieser Arbeit wurden

beide Skalierungsgesetze angewandt. Obwohl bei Wismut oft schon ab der Ionisationsschwelle mit starken Mehrstufenprozessen zu rechnen ist, ergibt interessanterweise das erste Gesetz teilweise eine bessere Darstellung des Wirkungsquerschnittes. Der Fehler der semiempirischen Formeln wird von Fisher et al. mit $+100/-50\%$ angegeben.

Für die Mehrfachionisation positiver Ionen gibt es von Shevelko und Tarwara [She-95, Bél-97] eine weitere semiempirische Formel. Der Wirkungsquerschnitt σ_m für die m -fache Ionisation lautet hiernach:

$$\sigma_m = \frac{a(m)N^{b(m)}}{(E_i/I_H)^2} \left[\frac{E/E_i - 1}{E/E_i} \right]^{0.75} \frac{\ln(E/E_i)}{E/E_i} [10^{-18} \text{cm}^2] \quad (2.7)$$

mit $m \geq 2$ und $E \geq E_i$. Dabei sind $a(m)$ und $b(m)$ empirisch ermittelte Parameter, die für $2 \leq m \leq 10$ in tabellierter Form vorliegen. N ist die Anzahl der Target-Elektronen. Die Formel erlaubt keine Vorhersagen über indirekte Ionisationsanteile. Bisherige Vergleiche der Fisher- und Shevelko-Formeln ergaben meist eine bessere Übereinstimmung der Shevelko-Formel mit den Messungen.

3 Meßverfahren

3.1 Bestimmung des absoluten Wirkungsquerschnittes mit gekreuzten Teilchenstrahlen

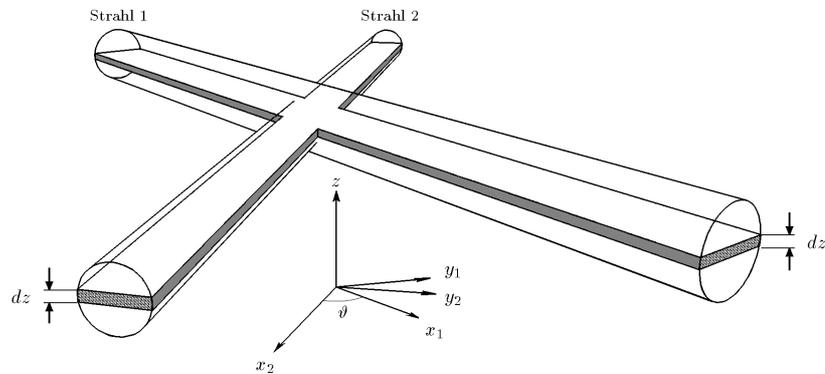


Abbildung 3.1: Festlegung der Koordinatensysteme sich kreuzender Teilchenstrahlen.

Für die Bestimmung absoluter Wirkungsquerschnitte ist ein Experiment mit gekreuzten Teilchenstrahlen die derzeit beste Methode.

Werden zwei Teilchenstrahlen unter Voraussetzung der Einzelstoßbedingung, d. h. hinreichend geringer Teilchendichten n_1 und n_2 , gekreuzt, ergibt sich für die Reaktionsrate dR im Volumenelement dV [Har-66, Dun-85]

$$dR = \sigma v_{rel}(\vec{r}) n_1(\vec{r}) n_2(\vec{r}) dV. \quad (3.1)$$

Hierbei gibt σ den Wirkungsquerschnitt für die Reaktion und $v_{rel}(\vec{r})$ die Relativgeschwindigkeit der Teilchenstrahlen an. Haben die Teilchen beider Strahlen konstante Geschwindigkeiten \vec{v}_1 bzw. \vec{v}_2 und kreuzt man sie unter einem festen Wechselwirkungswinkel ϑ (Abbildung 3.1), läßt sich die Relativgeschwindigkeit v_{rel} schreiben als

$$v_{rel} = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \vartheta}. \quad (3.2)$$

Die Integration von Gleichung 3.1 über das Wechselwirkungsvolumen V ergibt für die Gesamtreaktionsrate

$$R = \sigma v_{rel} \int_V n_1 n_2 dV. \quad (3.3)$$

Definiert man, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, zwei kartesische Koordinatensysteme, stehen die x -Achsen also in Ausbreitungsrichtung der jeweiligen Strahlen und stimmen die z -Achsen überein, dann hängen die Teilchendichten nicht mehr von x ab, und für das Volumenelement dV gilt

$$dV = \frac{1}{\sin \vartheta} dy_1 dy_2 dz. \quad (3.4)$$

Woraus sich aus Gleichung 3.3 folgendes ergibt:

$$R = \frac{\sigma v_{rel}}{\sin \vartheta} \int_z \left(\int n_1(y_1, z) dy_1 \int n_2(y_2, z) dy_2 \right) dz. \quad (3.5)$$

Setzt man voraus, dass die Strahlen in sich parallel sind, so durchdringen sich horizontale Strahlelemente der Höhe dz in der xy -Ebene jeweils vollständig, und R ist unabhängig von der Strahldichteverteilung in y -Richtung.

Ersetzt man nun die Integrale über die Teilchendichten durch die Linienstromdichten

$$i_k(z) = v_k q_k e \int n_k(y_k, z) dy_k \quad (k = 1, 2), \quad (3.6)$$

wobei $q_k e$ die Ladung eines Teilchens im Strahl k angibt, so folgt für die Reaktionsrate R

$$R = M \sigma \int i_1(z) i_2(z) dz, \quad (3.7)$$

mit dem kinematischen Faktor

$$M = \frac{v_{rel}}{v_1 v_2 q_1 q_2 e^2 \sin \vartheta} = \frac{\sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \vartheta}}{v_1 v_2 q_1 q_2 e^2 \sin \vartheta}. \quad (3.8)$$

Durch eine Erweiterung des Überlappintegrals der Linienstromdichten

$$\int i_1(z) i_2(z) dz = \frac{\int i_1(z) i_2(z) dz}{\int i_1(z) dz \int i_2(z) dz} \int i_1(z) dz \int i_2(z) dz = \frac{1}{F} I_1 I_2, \quad (3.9)$$

erhält man schließlich für die Reaktionsrate R

$$R = M \sigma \frac{1}{F} I_1 I_2. \quad (3.10)$$

Bestimmt man die Reaktionsrate R sich kreuzender Teilchenstrahlen, den kinematischen Faktor M , die Teilchenströme I_1 und I_2 und den Formfaktor F , kann man den Wirkungsquerschnitt σ der Reaktion mit der Gleichung 3.10 errechnen. Dabei gilt noch immer die Voraussetzung monoenergetischer, in sich paralleler Strahlen mit hinreichend geringen Teilchendichten.

Lediglich der Formfaktor, der die Geometrie des Strahlüberlapps beschreibt, läßt sich nicht leicht experimentell bestimmen. Im allgemeinen werden, da sich die Integrale der Linienstromdichten durch eine Summation approximieren lassen, horizontale Schlitzblenden der Breite Δz vertikal durch die Strahlen bewegt und die Stromdichten $i_k(z_j)$ in Abhängigkeit von der Blendenposition gemessen [Dol-76]

$$F = \frac{\int i_1(z) dz \int i_2(z) dz}{\int i_1(z) i_2(z) dz} \approx \left(\frac{\sum_j i_1(z_j) \sum_j i_2(z_j)}{\sum_j i_1(z_j) i_2(z_j)} \right) \Delta z. \quad (3.11)$$

Man kann mit dieser Methode jedoch die Reaktionsrate und die Formfaktorbestimmung nicht zeitgleich durchführen. Eine Vermeidung dieses Nachteils erreicht man mit dem im Folgenden beschriebenen dynamischen Meßverfahren.

3.2 Das dynamische Meßverfahren

Erstmals eingeführt wurde die *animated-crossed-beams*-Technik von Defrance und Brouillard [Def-81, Bro-83]. Mit ihr lassen sich die oben genannten Probleme der expliziten Formfaktor- und Untergrundbestimmung umgehen, indem die Strahlen mit einer konstanten Geschwindigkeit durcheinander hindurch bewegt werden und dabei die Reaktionsrate in Abhängigkeit von der relativen Strahlposition aufgenommen wird. Die Untergrundrate läßt sich hierbei aus der Rate ohne Strahlüberlapp ermitteln, und die Formfaktorbestimmung entfällt dadurch ganz. Realisiert wird die relative Strahlbewegung entweder durch elektrostatische Ablenkung eines der beiden Strahlen [Def-81] oder durch einen mechanischen Hub [Mül-85].

In dieser Arbeit wurden die Wirkungsquerschnitte mit diesem dynamischen Meßverfahren bestimmt. Die Strahlbewegung wird mittels mechanischer Bewegung der Elektronenkanone in z -Richtung durch den Ionenstrahl

verwirklicht (siehe Abschnitt 4.4), d.h. der Elektronenstrahl wird durch den Ionenstrahl bewegt.

Die Reaktionsrate R läßt sich in Abhängigkeit vom Abstand z' der beiden Strahlachsen analog zu Gleichung 3.7 schreiben

$$R(z') = M \sigma \int_{-\infty}^{\infty} i_i(z) i_e(z + z') dz, \quad (3.12)$$

wobei i_i die Ionen- und i_e die Elektronenstromdichte ist.

Der kinematische Faktor M ergibt sich mit dem hier benutzten Wechselwirkungswinkel $\vartheta = 90^\circ$, der Elektronengeschwindigkeit v_e und der Ionengeschwindigkeit v_i bzw. dem Ladungszustand der Ionen q zu

$$M = \frac{\sqrt{v_e^2 + v_i^2}}{v_e v_i q e^2}. \quad (3.13)$$

Die Fahrstrecke des Elektronenstrahls unterteilt man in m äquidistante Intervalle der Breite Δz , deren Mittelpunkte bei z_j liegen. Werden die Teilintervalle j vom Elektronenstrahl mit einer konstanten Geschwindigkeit u_j durchschritten, gilt für die Zahl der registrierten Ereignisse $N(z_j)$ je Intervall $(z_j - \frac{\Delta z}{2}, z_j + \frac{\Delta z}{2})$

$$N(z_j) = \int_{z_j - (\Delta z/2)}^{z_j + (\Delta z/2)} \frac{R(z')}{u_j} dz' = \frac{1}{u_j} \int_{z_j - (\Delta z/2)}^{z_j + (\Delta z/2)} R(z') dz' = \frac{R(z_j)}{u(z_j)} \Delta z. \quad (3.14)$$

Für die aufsummierten Ladungen von Ionen- bzw. Elektronenstrom und die Meßzeit ergibt sich entsprechend:

$$Q_i(z_j) = \frac{1}{u_j} \int_{z_j - (\Delta z/2)}^{z_j + (\Delta z/2)} I_i(z') dz' = \frac{I_i(z_j)}{u_j} \Delta z \quad (3.15)$$

$$Q_e(z_j) = \frac{1}{u_j} \int_{z_j - (\Delta z/2)}^{z_j + (\Delta z/2)} I_e(z') dz' = \frac{I_e(z_j)}{u_j} \Delta z \quad (3.16)$$

$$T(z_j) = \frac{\Delta z}{u_j}. \quad (3.17)$$

Die Meßgrößen $N(z_j)$, $Q_i(z_j)$, $Q_e(z_j)$ und $T(z_j)$ werden erfaßt und im j -ten Kanal eines aus insgesamt vier Teilspektren bestehenden Vielkanalspektrums abgelegt (siehe Abbildung 5.1).

Die akkumulierten Ströme ergeben sich zu

$$I_i(z_j) = \frac{Q_i(z_j)}{T(z_j)} \quad \text{und} \quad I_e(z_j) = \frac{Q_e(z_j)}{T(z_j)}. \quad (3.18)$$

Normiert man die Anzahl der Reaktionen der einzelnen Intervalle auf die Meßzeit, den Ionen- und den Elektronenstrom, so gilt:

$$\begin{aligned} S(z_j) &= \frac{N(z_j)}{T(z_j) I_i(z_j) I_e(z_j)} \\ &= \frac{N(z_j) T(z_j)}{Q_i(z_j) Q_e(z_j)}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Unter Verwendung der Gleichungen 3.12, 3.14, 3.15, 3.16 und 3.17 ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} S(z_j) &= \frac{\Delta z u_j u_j R(z_j) \Delta z}{u_j I_i(z_j) \Delta z I_e(z_j) \Delta z u_j} \\ &= \sigma M \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i_i(z)}{I_i(z_j)} \frac{i_e(z+z_j)}{I_e(z_j)} dz. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Woraus nach Summierung über alle Kanäle folgt:

$$S = \sum_{j=1}^m S(z_j) = \sigma M \sum_{j=1}^m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i_i(z)}{I_i(z_j)} \frac{i_e(z+z_j)}{I_e(z_j)} dz. \quad (3.21)$$

Die Summation über j und die Integration über z dürfen vertauscht werden, da sie unabhängig voneinander sind.

Wenn die Form des Stromdichteprofiles zeitlich konstant und nur seine Intensität zeitabhängig ist, was formal durch die Funktion $f(z_j)$ der zeitabhängigen Größe z_j ausgedrückt werden kann, so darf auch der Faktor

$$\frac{i_i(z)}{I_i(z_j)} = \frac{i_{i0}(z) f(z_j)}{I_{i0} f(z_j)} = \frac{i_{i0}(z)}{I_{i0}}, \quad (3.22)$$

da er unabhängig von j ist, vor die Summe gezogen werden und für S folgt:

$$S = \sigma M \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i_{i0}(z)}{I_{i0}} \sum_{j=1}^m \frac{i_e(z+z_j)}{I_e(z_j)} dz. \quad (3.23)$$

Ebenso ist $\frac{i_e(z+z_j)}{I_e(z_j)}$ von z_j unabhängig, wenn die Stromdichteverteilung des Elektronenstroms konstant ist. Daher gilt

$$\sum_{j=1}^m \frac{i_e(z+z_j)}{I_e(z_j)} \Delta z = 1, \quad (3.24)$$

so daß für Gleichung 3.23 folgt:

$$\begin{aligned} S &= \sigma M \frac{1}{\Delta z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i_{i0}(z)}{I_{i0}} dz \\ &= \sigma M \frac{1}{\Delta z}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Mit der Gleichung 3.25 ist es nun möglich, den absoluten Wirkungsquerschnitt σ zu bestimmen. Man muss nur den von den Strahlenergien festgelegten kinematischen Faktor M , die auf die Meßzeit und die Ströme normierte Reaktionsrate S und die Fahrstrecke Δz pro Intervall kennen.

4 Experimentelles

4.1 Gesamtaufbau des Experiments

In Abbildung 4.1 ist der Gesamtaufbau des Elektron-Ion-Streuexperimentes der Gießener Schwerionenanlage dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Experiments findet man in [Tin-89].

Zur Produktion der Wismut-Ionen wurde erstmals die neu in die Apparatur integrierte 14 GHz Elektron-Zyklotron-Resonanz (EZR)-Ionenquelle verwendet (Abbildung 4.2). Auf die 14 GHz-EZR-Quelle wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen. Die Ionenquelle kann auf Hochspannung von bis zu 20 kV betrieben werden. Die Ionen werden mit einer fahrbaren Pullerelektrode aus der Plasmakammer extrahiert und gegen Erdpotential beschleunigt. Mit Hilfe von drei Einzellinsen wird eine Fokussierung des Ionenstrahls vorgenommen. Die Selektion des gewünschten Verhältnisses von Masse zu Ladung geschieht mit Hilfe eines doppelfokussierenden 90°-Analysiermagneten. Die Strahllage kann nach einer ersten Kollimation durch eine Schlitzblende mit Kondensatorplatten und einem elektrostatischen Quadrupoltriplett korrigiert werden. Der im nachfolgenden Rezipienten eingesetzte 60°-Kugelkondensator sorgt für eine Reinigung des Strahls. Zwei Schlitzblendenpaare kollimieren den Ionenstrahl auf eine gewünschte Größe von je nach Ladungszustand $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ bis $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Typisch waren $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Ein weiterer 60°-Kugelkondensator kurz vor dem Wechselwirkungsbereich säubert den Ionenstrahl von Verunreinigungen, die durch Stöße mit dem Restgas oder durch spontane Zerfälle entstanden sind. Im Wechselwirkungsbereich wird der Ionenstrahl mit einem intensiven Elektronenstrahl unter einem Winkel von 90° gekreuzt (siehe Abschnitt 4.4). Der gewünschte Produkt-Ionenstrahl wird vom Primärionenstrahl in einem 90°-Analysiermagnet getrennt. Zur Minimierung der Untergrundrate durchläuft der Produkt-Ionenstrahl eine Ringblende und einen 180°-Kugelkondensator, bevor er in einem Einzelteilchendetektor nachgewiesen wird (vgl. Abschnitt 4.5). Der Primärionenstrom wird in einem großen Faraday-Cup aufgefangen. Zur Optimierung der Strahlführung stehen in der *Beamline* mehrere Faraday-Cups zur Verfügung.

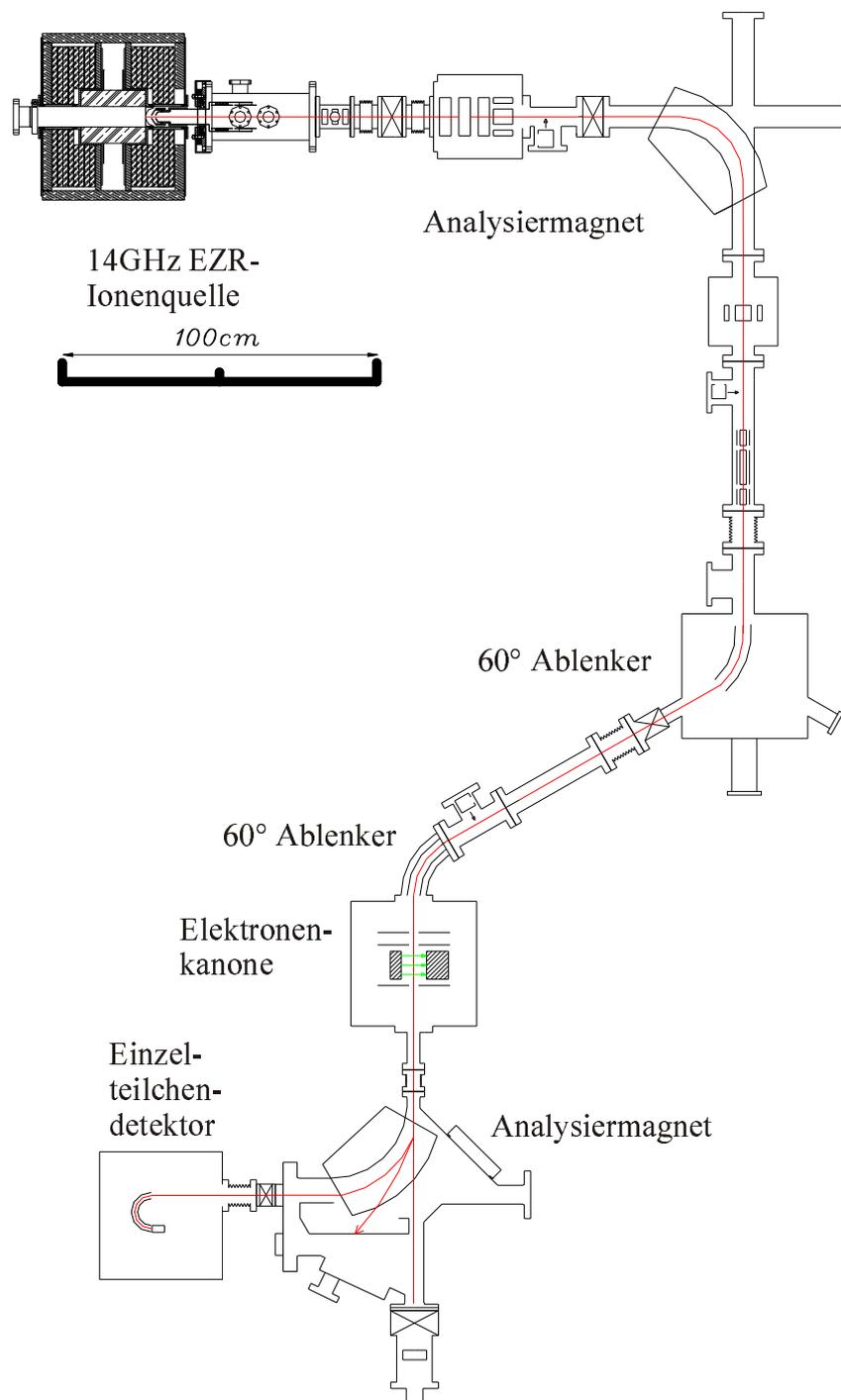


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus des Elektron-Ion--Streuxperiments.

Um hohe Untergrundbeiträge aus Stößen mit Restgasatomen zu vermeiden, wird der Wechselwirkungsrezipient bei einem Druck von wenigen 10^{-9} mbar betrieben. Dies wird durch eine Öldiffusionspumpe mit einem Saugvermögen von 2000 l/s und einer Kältefalle bestehend aus drei mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferplatten erreicht. Der Strahlzweig ist als differentielle Pumpstufe ausgelegt, da in der Ionenquelle Drücke von bis zu 10^{-5} mbar benötigt werden.

4.2 Die 14 GHz-Ionenquelle

Um für zukünftige Experimente bei höheren Ladungszuständen noch akzeptable Strahlströme zur Verfügung zu haben, wurde eine im Institut entwickelte 14 GHz-EZR-Ionenquelle in das Elektronenstoßexperiment anstelle der erfolgreich seit 1991 eingesetzten 10 GHz-EZR-Ionenquelle eingebaut.

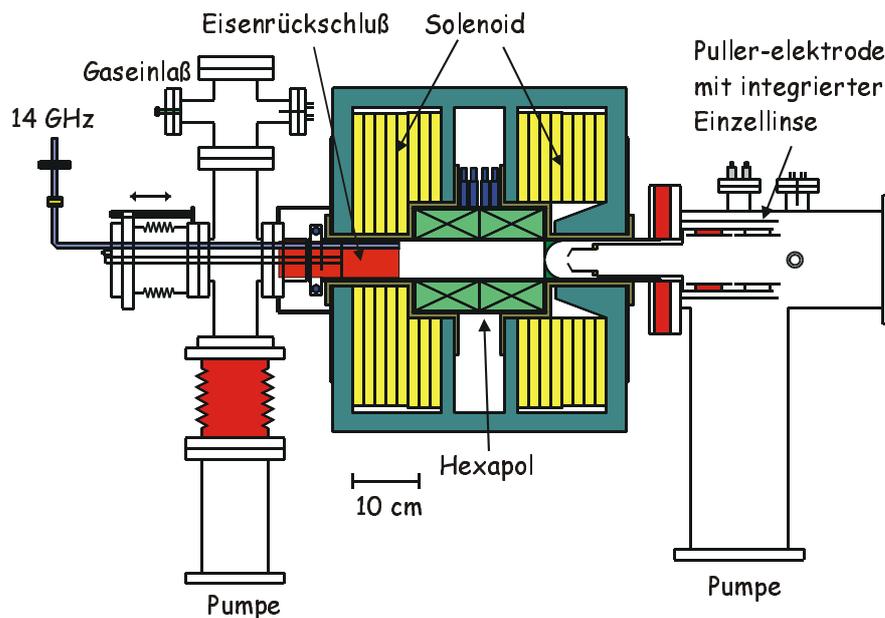


Abbildung 4.2: Aufbau der 14 GHz-EZR-Quelle vor dem Umbau.

Die Funktionsweise von EZR-Ionenquellen beruht auf der Elektronenstoßionisation. Die Elektronen eines magnetisch eingeschlossenen Plasmas werden

durch ein Mikrowellenfeld geheizt. Entspricht die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz der Lamor-Frequenz der Elektronen, erreicht man eine sehr effektive Energiezufuhr. Zur Zündung eines Plasmas benutzt man meist ein über ein Dosierventil eingespeistes Arbeitsgas.

Die im Rahmen dieser Arbeit in die Apparatur integrierte 14 GHz-EZR-Ionenquelle wurde im Rahmen der Dissertation von Frank Broetz [Bro-00] für die Elektronenstoßanlage fortentwickelt. Beruhend auf dem Gedanken, Metalle über sogenannte Metalocene in gasförmigem Zustand in die Quelle einspeisen zu können, wurde ein Eisenrückschluß zur Erhöhung des Magnetfeldes in die Plasmakammer eingebracht. Diese Form, wie sie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, erbrachte sehr gute Strahlströme. Um jedoch das Wismut mit einem Verdampferofen in das Plasma der Ionenquelle einbringen zu können, konnte sie so nicht beibehalten werden. Der ins Plasmarohr eingebrachte Eisenrückschluß wurde daher komplett entfernt.

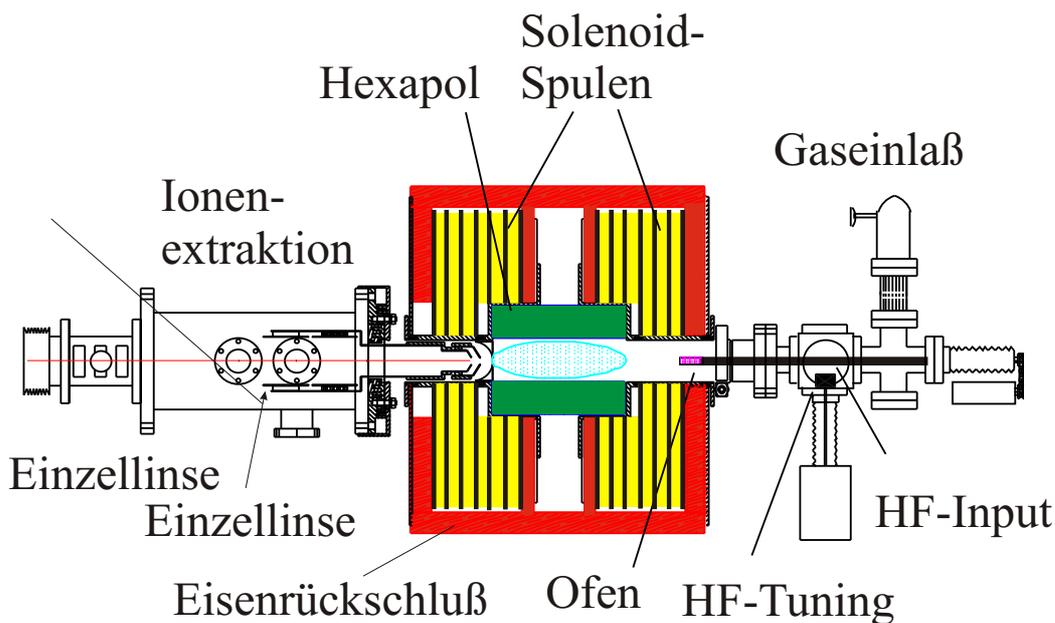


Abbildung 4.3: Aufbau der 14 GHz-EZR-Quelle nach dem Umbau.

Die Einkopplung der Mikrowelle wird nun nicht mehr über einen Hohlleiter direkt in Plasmarichtung realisiert. Um die Halterung für den Ofen aufzunehmen und auch die Mikrowelle in Richtung des Plasmas einkoppeln zu können, wurde ein wassergekühlter würfelförmiger Kupferblock für die 14 GHz-Quelle entwickelt. Der zylindrisch geformte Ofen dient dabei den direkt von oben in den Würfel eingestrahnten Mikrowellen als Einkoppelhilfe. Wie man in Abbildung 4.3 erkennen kann, ähnelt die neue Einkopplungsvorrichtung in vielem dem Design der bewährten 10 GHz-Quelle [Lie-93].

Beim Einbau der 14 GHz-EZR-Ionenquelle wurden noch zwei zusätzliche Einzellinsen in die Gesamtapparatur eingebaut. Dadurch und durch intensive Tests der optimalen Position der einzelnen Elemente zueinander konnte die Strahlführung verbessert werden. Mit der 10 GHz-EZR-Ionenquelle konnten in den im zweiten Magnet befindlichen Faraday-Cup noch ca. 10% des Strahlstromes transportiert werden, der im ersten Faraday-Cup meßbar war, beinahe unabhängig von der Intensität des Ionenstroms. Die absoluten Strahlströme bei niedrigen Ladungszuständen sind mit der 14 GHz-EZR-Ionenquelle nur leicht verbessert worden. Bei höheren Ladungszuständen lassen sich nun jedoch deutlich höhere Ionenströme erzielen. Ein nicht unwichtiges Detail fällt interessanterweise gerade bei niedrigen Strahlströmen auf. Bei Ionenströmen unterhalb einiger Nanoampere ist die Fokussierung der Ionenoptik deutlich besser: obwohl sich der Strahlweg im Vergleich zur 10 GHz-EZR-Ionenquelle um ca. 30 cm verlängert hat, bekommt man durch die neue Strahlführung mit den drei Einzellinsen nun bis zu 30% des im ersten Faraday-Cup gemessenen Strahlstromes bis in den letzten Faraday-Cup durch.

Bei der Untersuchung einer Fulleren-Mischung auf die Existenz eines Lanthan-Endohedrals $La@C_{82}$ (s. Abbildung 4.5) konnte diese verbesserte Transmission niedrigster Ströme genutzt werden, um den mit 22 fA sehr geringen Molekülionenstrom überhaupt nachweisen zu können.

In ihrer jetzigen Bauart ist die 14 GHz-EZR-Ionenquelle hervorragend geeignet, um atomare und molekulare Ionen bis zu hohen Ladungszuständen bereitzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur bis zu zehnfach geladene Wismut-Ionen verwendet, da man bei höheren Ladungszuständen eine weit höhere Elektronenenergie benötigen würde, um noch „vollständige“ Wirkungsquerschnitte messen zu können.

4.3 Erzeugung der Wismut-Ionen

Die Wismut-Ionen wurden erzeugt, indem das Wismut als Granulat in einen Verdampferofen eingebracht und in das Plasma einer 14 GHz Elektron-

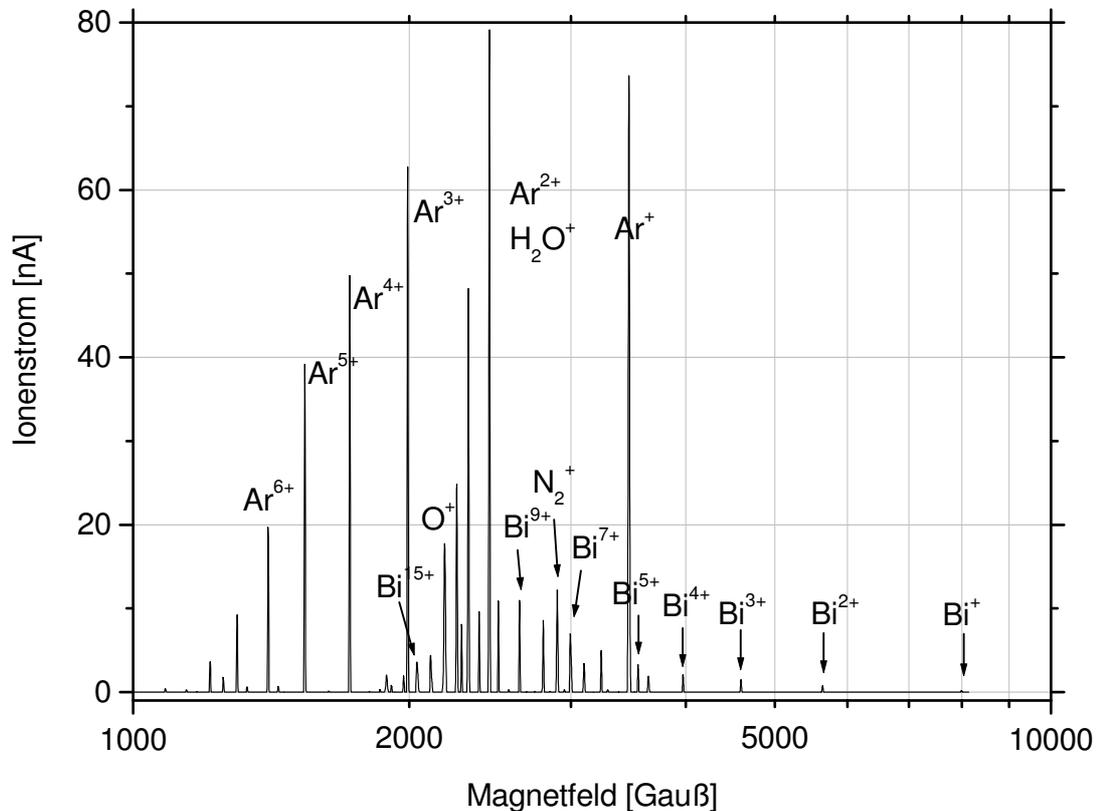


Abbildung 4.4: Wismut-Massenspektrum aus der 14 GHz-Quelle, optimiert auf den Ladungszustand Bi^{7+} . Als Mischgas wurde Argon eingesetzt.

Zyklotron-Resonanz (EZR)-Ionenquelle eingedampft wurde. Abbildung 4.3 zeigt die verwendete EZR-Ionenquelle mit Verdampferofen und Extraktionssystem in der verwendeten Konfiguration.

Wismut wird kommerziell in verschiedenen Formen angeboten, z.B. als Pulver und in verschiedenen Körnungen. Versuche, Wismutpulver zu verdampfen, führten nicht zu befriedigenden Strahlströmen. Der Verdampferofen basiert auf einem an der GSI entwickelten Ofen. Der Hauptunterschied liegt darin, dass kein Keramikröhrchen in der Mitte zum Einsatz gekommen ist, sondern aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von $271,4^{\circ}C$ (der Siedepunkt liegt bei $1564^{\circ}C$ bei Luftdruck) lediglich ein Edelstahlröhrchen eingebracht wurde. Die anfangs benutzte Pulverform führte dazu, dass das

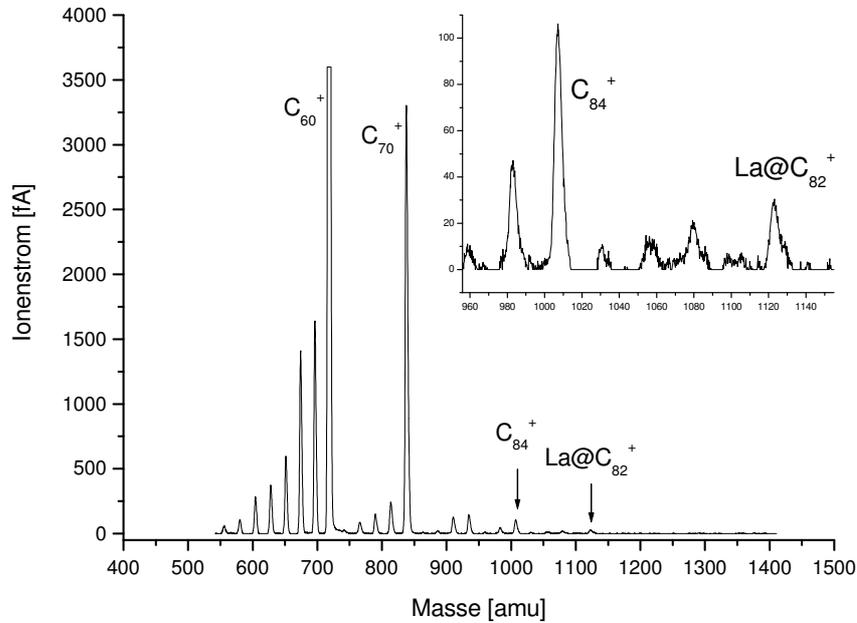


Abbildung 4.5: Massenspektrum zum Nachweis von $La@C_{82}$.

Wismut schnell komplett geschmolzen war, was ja an sich wünschenswert für eine gleichmäßige Verdampfung ist. Leider bildeten sich unvermeidbar im hinteren Bereich des Tiegels Gasblasen, durch die das davor in flüssiger Form vorliegende Wismut als Tröpfchen herausgeschleudert wurde. Mit Wismut in körniger Form wurde dieses Problem reduziert. Den endgültigen Erfolg für akzeptable Standzeiten brachte das Aufschrauben einer Kappe, die nur eine Öffnung im oberen Bereich hatte. Da gerade bei niedrigen Ladungszuständen sehr große Wirkungsquerschnitte der Einfach- und Doppelionisation für Wismut vorliegen, waren Standzeiten von bis zu einer Woche möglich, der Durchschnitt lag bei drei Tagen pro Füllung von ca. einem Gramm.

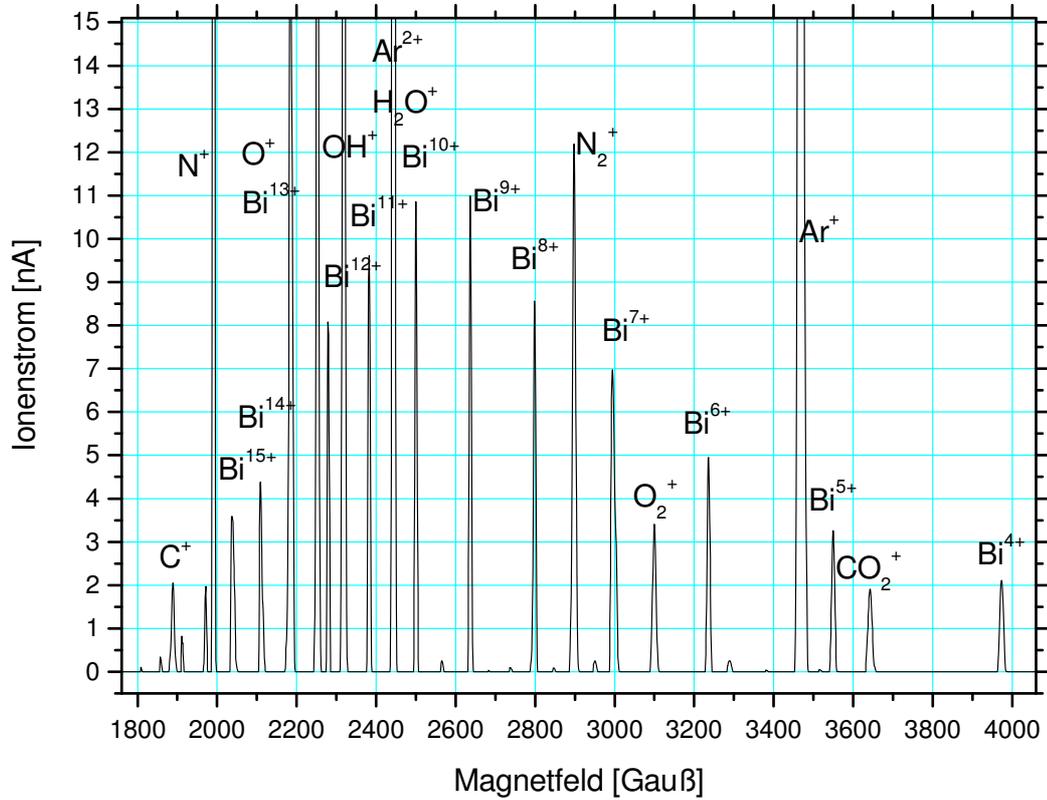


Abbildung 4.6: Ausschnitt aus dem Wismut-Massenspektrum aus der 14 GHz-Quelle. Als Mischgas diente Argon.

4.4 Die Hochstrom-Elektronenkanone

Die seit Jahren bewährte Hochstrom-Elektronenkanone wurde von Becker et al. entwickelt [Bec-85]. Die Eigenschaften dieser Elektronenkanone können ausführlich in [Mül-87, Hof-87] nachgelesen werden. Die Abbildung 4.7 zeigt eine perspektivische Darstellung der verwendeten Kanone.

Die Hochstrom-Elektronenkanone liefert Elektronen mit Energien zwischen 10 eV und 1 keV und Ströme bis zu 460 mA bei maximaler Elektronenenergie. Die Elektronen werden aus einer indirekt geheizten, Cäsium-dotierten Wolframkathode emittiert. Die in Pierce-Geometrie ausgeführte Kathode und drei Stangenelektrodenpaare formen und beschleunigen den

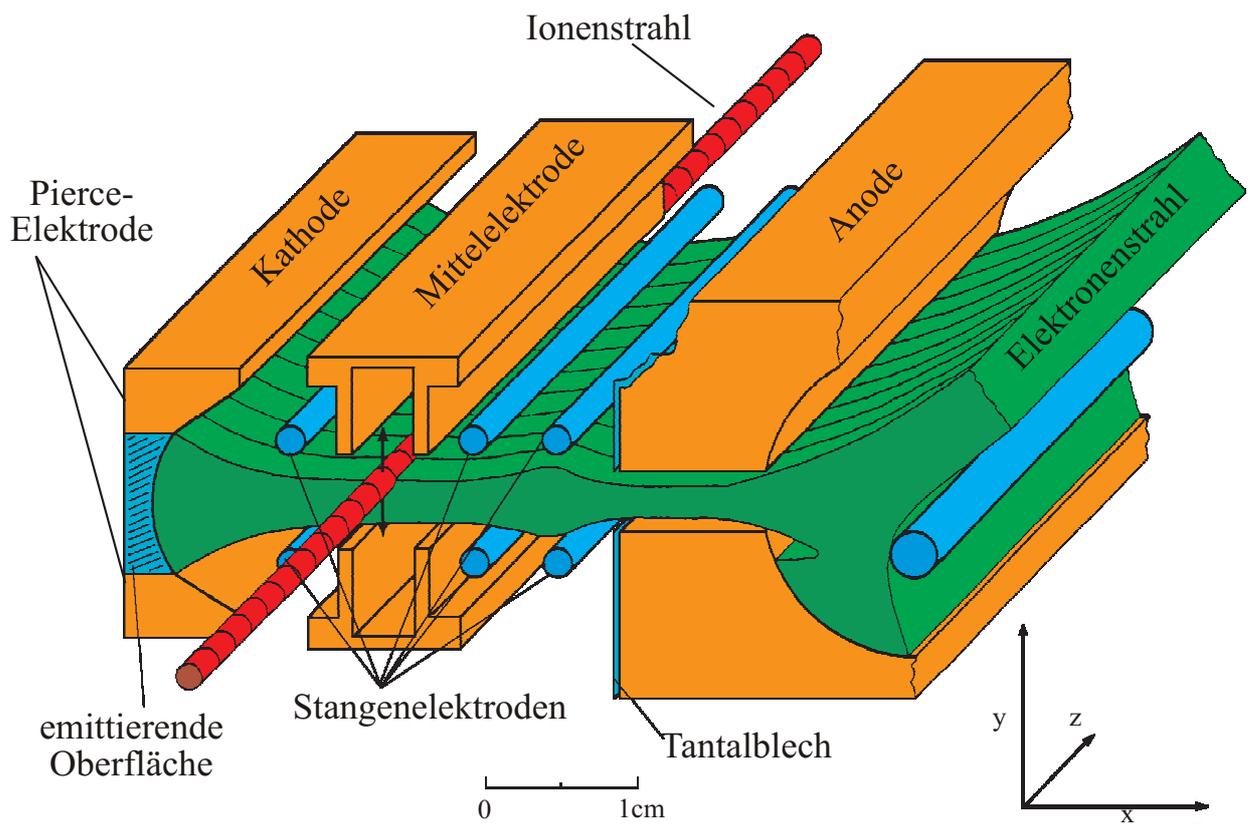


Abbildung 4.7: Perspektivische Darstellung der Hochstrom-Elektronenkanone [Bec-85].

Elektronenstrahl. Der Wechselwirkungsbereich mit dem Ionenstrahl ist von einem auf Erdpotential liegenden Kupferblock eingefasst. Im Wechselwirkungsbereich laufen die monoenergetischen Elektronen auf zueinander parallelen Trajektorien. Der Strahl tritt auf einer Länge von 6 cm mit dem Ionenstrahl in Wechselwirkung und hat eine Höhe von 5 mm. Um die Leistung des Elektronenstrahls abzuführen ist in der zylindrisch ausgehöhlten Anode eine auf Kathodenpotential liegende Stangenelektrode exzentrisch angebracht. Die Anode befindet sich ebenfalls auf Erdpotential, ist wassergekühlt und aus Kupfer.

Der Elektronenstrom wird bei genügend hoher Heizleistung raumladungsbegrenzt von der Kathode emittiert. Es gilt das Langmuirsche Gesetz $I_e \propto U^{3/2}$. Der Strom beträgt typischerweise 15,4 mA bei 100 eV, bei 1 keV 460 mA. Ein so hoher Strom verursacht durch die Raumladung des Elektronenstrahls eine Potentialmulde im Wechselwirkungsraum, deren Tiefe bis zu 4% des Kathodenpotentials betragen kann. Da die Potentialmulde eine ungewollte Ablenkung des Ionenstrahls zur Folge haben kann und die Energieverteilung der Elektronen verbreitert, wird sie mit thermischen Restgas-Ionen aufgefüllt. Läßt man Krypton (oder ein anderes Edelgas, Krypton hat sich in den meisten Fällen als optimal erwiesen) bis zu einem Druck von etwa 10^{-7} mbar über ein UHV-Dosierventil in den Rezipienten ein, so füllt das über Elektronenstoß ionisierte Edelgas dann die als Ionenfalle wirkende Potentialmulde auf und kompensiert die Raumladung [Mül-87, Hof-87].

Die in vertikaler Richtung mechanisch bewegliche Elektronenkanone ermöglicht das in Abschnitt 3.2 beschriebene dynamische Meßverfahren. Diese Beweglichkeit ist in Abbildung 4.7 durch Pfeile am Ionenstrahl angedeutet. Mittels Neige- und Verschiebevorrichtungen kann man den Elektronenstrahl exakt auf den Ionenstrahl ausrichten.

4.5 Der Einzelteilchendetektor

Die geringe Zählrate eines Experimentes mit gekreuzten Teilchenstrahlen erlaubt nicht mehr den Einsatz eines Faraday-Cups zur Strommessung der Produktionen. Man benötigt zum Nachweis der Reaktionsprodukte einen Einzelteilchendetektor. Das von Rinn et al. entwickelte Detektorsystem [Rin-80, Rin-82] wird auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt. Den Kern bildet ein *single-channel-electron-multiplier* (CEM) der Baureihe X755BL der Firma Phillips Photonics [Phi-92]. In Abbildung 4.8 ist ein Querschnitt des Detektorsystems und ein Überblick der Potentialverhältnisse gegeben.

Die nachzuweisenden Ionen gelangen über eine 2 cm große Öffnung in den Detektor und werden auf eine mit Beryllium beschichtete Prallplatte

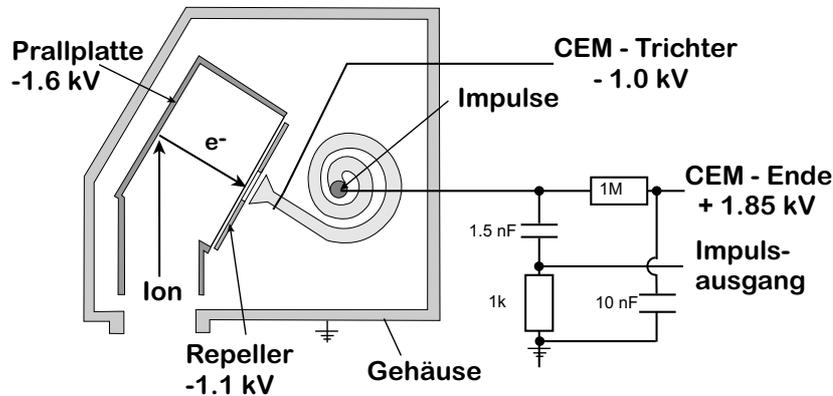


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung und Potentialbelegung des Einzelteilchendetektors [Rin-80, Rin-82].

aus Kupfer beschleunigt. Dort ausgelöste Sekundärelektronen gelangen in den Trichter des Channeltrons, der eine Potentialdifferenz von $+0,6$ kV zur Prallplatte aufweist. Eine Repellerelektrode verhindert ein Austreten von Elektronen aus dem Trichter. Durch die am Channeltron typischerweise angelegte Spannung von $2,8$ kV werden die Sekundärelektronen bis zum Ende der Einkanalschnecke um einen Faktor von 10^8 verstärkt und über einen Kondensator ausgekoppelt. Nun ist das Signal von der Auswertelektronik verarbeitbar. Man erreicht eine Dunkelzählrate des Systems in der Größenordnung von 1 s⁻¹. Die Gesamtspannung im Detektor ist frei wählbar und nur durch die Spannungsfestigkeit der Kondensatoren auf 3 kV begrenzt.

Verluste aufgrund der Totzeit (ca. 100 ns) sind bei einer Zählrate von etwa $5 \cdot 10^4$ s⁻¹ niedriger als $0,5\%$. Die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors liegt für atomare Ionen mit Energien von $q \cdot 20$ keV und Zählraten kleiner $5 \cdot 10^4$ s⁻¹ bei nahezu 100% .

5 Datenaufnahme und Auswertung

5.1 Dynamisches Meßverfahren

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, wird das dynamische Meßverfahren angewandt, um absolute Wirkungsquerschnitte bestimmen zu können. Dazu muss man simultan Reaktionsrate, Elektronenstrom und Primär-Ionenstrom in Abhängigkeit von der relativen Strahllage erfassen. Eine ausführliche Darstellung der apparativen Details findet man in [Hof-87].

Im Blockschaltbild (Abbildung 5.2) ist eine schematische Darstellung des Datenaufnahmesystems zu sehen. Die Elektronenkanone wird während der Messung mit konstanter Fahrgeschwindigkeit auf- und ab bewegt, dabei erfaßt ein mit dem Antrieb gekoppelter optoelektronischer Winkelschritgeber die Position der Elektronenkanone. Dessen Impulse werden durch einen einstellbaren Teiler dividiert und zusammen mit einem Signal für die Bewegungsrichtung dem Up/Down-Zähler für die Kanalzahl zugeführt. Die Meßgrößen werden während eines festgelegten Fahrstreckenintervalls (Kanäle) aufgenommen und in verschiedenen Zählern aufaddiert. Mit jedem Impuls des Up/Down-Zählers für die Kanalzahl wird dieser und die vier 16-Bit-Zähler für die Meßgrößen synchron ausgelesen (read). Über ein Interface wird Information zum Meßrechner übertragen. Daraufhin werden die vier Zähler der Meßgrößen zurückgesetzt (reset). Alle Inhalte der vier Meßgrößen werden in dem jeweiligen entsprechenden Kanal eines Vielkanalspektrums im Rechner aufsummiert.

Im Zähler 1 werden die vom Einzelteilchendetektor nachgewiesenen, verstärkten und von einem Diskriminator in Normimpulse umgewandelten Signalereignisse registriert. Die Zähler 2 und 3 akkumulieren den Primär-Ionen- und den Elektronenstrom nach Umwandlung in eine der Stromstärke proportionale Frequenz. In Zähler 4 wird eine konstante Frequenz von 500 kHz zur Bestimmung der Messzeit pro Kanal und der Kontrolle der Fahrgeschwindigkeit eingespeist.

Durch einen einstellbaren Teiler wählt man die Größe des Fahrstreckenin-

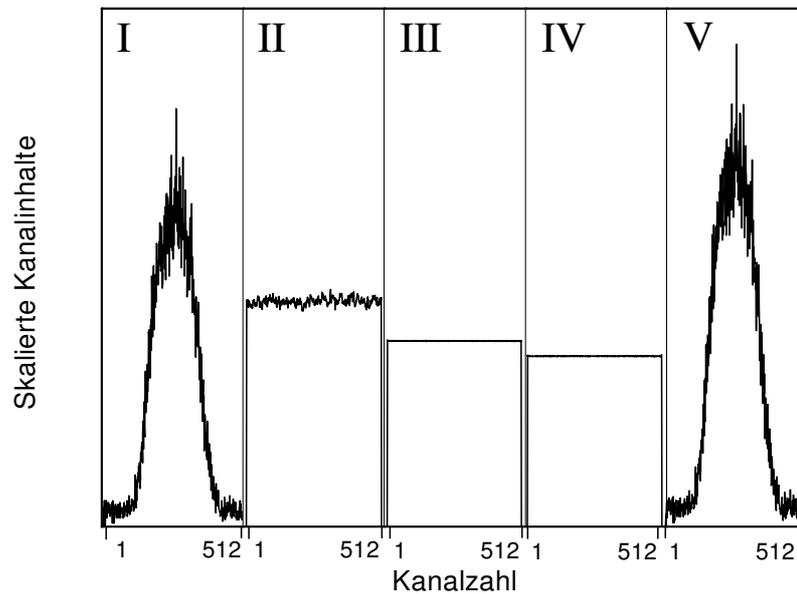


Abbildung 5.1: Meßspektrensatz beim dynamischen Meßverfahren (Einfachionisation von Bi^{3+} bei 300 eV). I: Ionisationssignal II: Ionenstrom III: Elektronenstrom IV: Meßzeit V: auf Ionen- und Elektronenstrom normiertes Ionisationssignal

tervals Δz üblicherweise so, dass die etwa 19 mm lange Gesamtfahrstrecke in ungefähr 510 Kanäle unterteilt wird. Über die Spannungen an den Netzgeräten der Elektronenkanone kann die Elektronenenergie sowohl rechnergesteuert als auch manuell eingestellt werden. Die Daten der Meßspektren werden zusammen mit den jeweils manuell eingestellten Meßbereichen der Strom-Frequenzkonverter abgespeichert und stehen so für eine spätere Auswertung zur Verfügung.

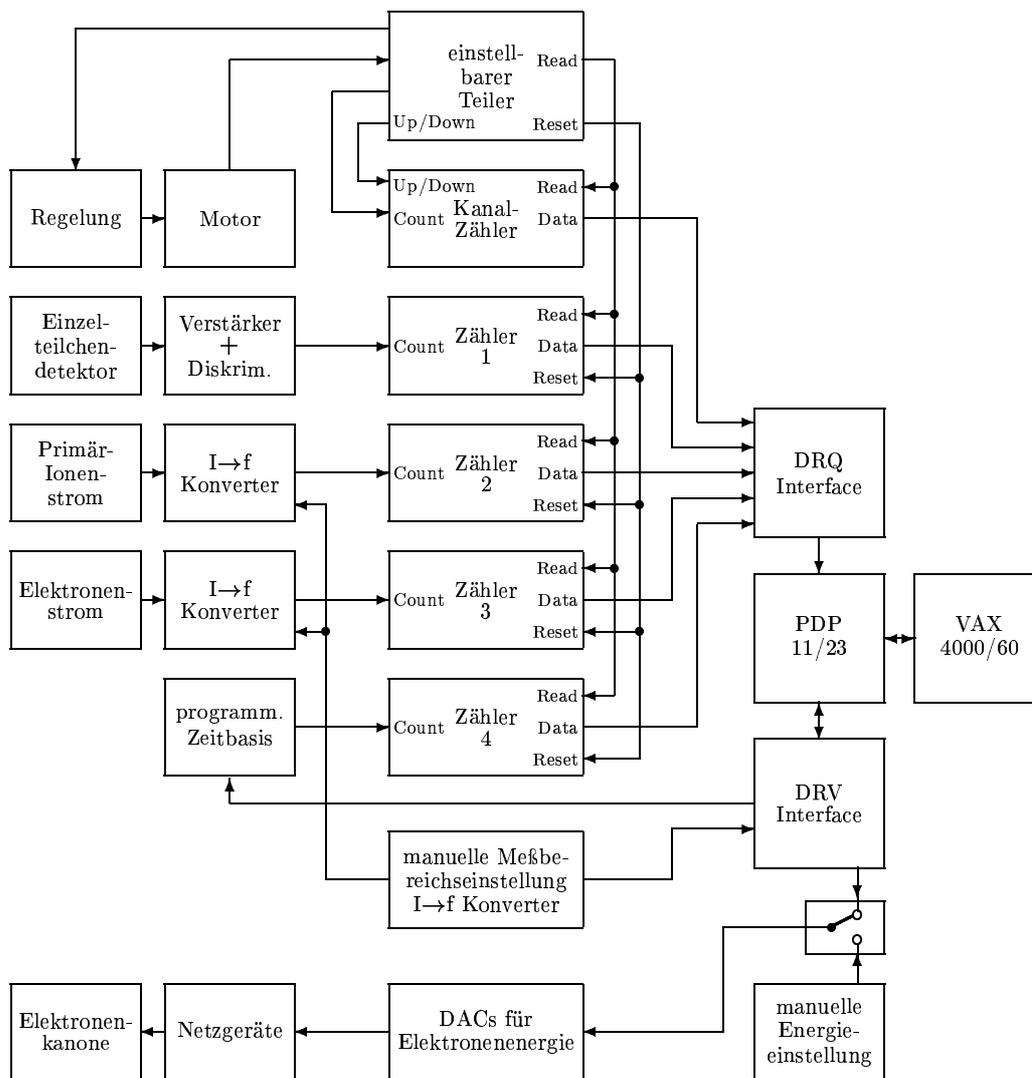


Abbildung 5.2: Blockschaltbild der Datenaufnahme beim dynamischen Meßverfahren.

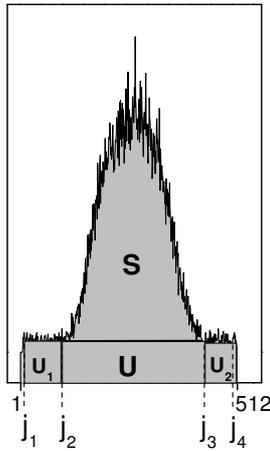
Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Meßspektrum des dynamischen Meßverfahrens. Die Teilspektren I–IV zeigen die Reaktionsereignisse, den Ionen- und Elektronenstrom, sowie die Meßzeit, die gegen die relative Strahlposition (Kanalzahl) aufgetragen werden. Beim dynamischen Verfahren wird das fünfte Teilspektrum der Messung durch kanalweise Division des ersten Spektrums durch die Spektren II bis IV errechnet, wodurch sich Schwankungen des Ionen- und Elektronenstroms herausheben. Zur besseren Übersichtlichkeit der Darstellung wurden die einzelnen Teilspektren unterschiedlich skaliert.

Eine erste Berechnung des absoluten Wirkungsquerschnittes erfolgt mittels eines Auswerteprogramms auf dem Meßrechner. Um die Elektronenstromkorrektur vorzunehmen, werden die auf dem Zentralrechner abgespeicherten Daten nochmals bearbeitet. Die Elektronenkanone wurde für einen optimalen Elektronenstrahldurchgang durch den Wechselwirkungsraum bei möglichst hoher angelegter Spannung konzipiert. Bei niedrigeren Spannungen als 100 Volt gelangen einige Elektronen auf das erste Stangenenelektrodenpaar und auf die Vorderseite des Wechselwirkungsraumes. Da somit nicht alle Elektronen des gemessenen Kathodenstroms durch den Wechselwirkungsraum gelangen, werden die Elektronenströme gemessen, die bei bestimmten Spannungen auf die einzelnen Elemente der Kanone gelangen. Damit kann genau bestimmt werden, bei welcher Elektronenenergie welcher Elektronenstrom den Wechselwirkungsbereich durchfließt.

Die Signalrate S muß zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes einer Reaktion ermittelt werden. Diese ergibt sich aus dem normierten Spektrum V nach Integration und anschließendem Abzug des Untergrundes. Dazu setzt man zunächst vier Integrationsgrenzen $j_1 \dots j_4$ (s. Abbildung 5.3). Hieraus läßt sich ein Untergrund U_1 (j_1 bis j_2) links und U_2 (j_3 bis j_4) rechts des Signalpeaks ermitteln. Den Untergrund U unter dem Signalpeak kann man durch die Multiplikation der Summe von U_1 und U_2 mit dem Verhältnis von Signal- zu Untergrundkanälen $\frac{j_3-j_2}{(j_4-j_3)+(j_2-j_1)}$ errechnen. Zieht man nun U von der Summe der Kanalinhalt zwischen j_2 und j_3 ab, erhält man die bereinigte Signalrate S . Damit folgt nach Gl. 3.25 der Wirkungsquerschnitt zu:

$$\sigma = \frac{S \Delta z K}{M \varepsilon} . \quad (5.1)$$

M ist hierbei der in Gleichung 3.8 definierte kinematische Faktor. Δz ist die Fahrstrecke pro Kanal und wird aus dem Übersetzungsverhältnis des mechanischen Antriebs, dem eingestellten Teiler für den Winkelschrittgeber und durch eine Messung der Gesamtfahrstrecke ermittelt. ε ist die Anprech-



$$S(j) = \frac{N(j) T(j)}{Q_e(j) Q_i(j)}$$

$$U = \frac{j_3 - j_2}{(j_2 - j_1) + (j_4 - j_3)} \left(\sum_{j=j_1}^{j_2-1} S(j) + \sum_{j=j_3}^{j_4-1} S(j) \right)$$

$$= a (U_1 + U_2)$$

$$S = \sum_{j=j_2}^{j_3-1} S(j) - U$$

Abbildung 5.3: Normiertes Signal S im normierten Spektrum nach Untergrundabzug

wahrscheinlichkeit des Einzelteilchendetektors, K ein Umrechnungsfaktor der Strom-Frequenz-Konverter.

5.2 Fehlerbetrachtung

Die Gesamtfehler der ermittelten Wirkungsquerschnitte ergeben sich aus der quadratischen Addition von instrumentellem und statistischem Fehler.

Instrumenteller Fehler

Der instrumentelle Fehler wird aus den Unsicherheiten hinsichtlich der Messung des Elektronen- und Ionenstroms, der Genauigkeit der verwendeten Netzgeräte und dem nicht vollständigen Nachweis von Reaktionsprodukten ermittelt. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick.

Über die Teilchengeschwindigkeiten bzw. den kinematischen Faktor gehen die Ungenauigkeiten der Netzgeräte in den Wirkungsquerschnitt mit $\pm 1\%$ ein. Die größten Unsicherheiten liegen in der Bestimmung der Strahlströme und der Detektor-Ansprechwahrscheinlichkeit. Enthalten sind die Ungenauigkeiten der Elektrometerverstärker und der Strom-Frequenzwandler. Im Falle des Elektronenstroms werden auch die Transmissionseffekte innerhalb

Größe	relativer Fehler
kinematischer Faktor M	1 %
Ionenstrom I_i	5 %
Elektronenstrom I_e	5 %
Kanalbreite Δz	1 %
Detektor-Ansprechwahrscheinlichkeit ϵ	5,2 %
	=====
$\sqrt{\text{quadratische Summe}}$:	8,9 %

Tabelle 5.1: Instrumentelle Fehler.

der Elektronenkanone mit berücksichtigt. Die Stromfehler werden mit jeweils $\pm 5\%$ abgeschätzt. Die geometrische Intervallbreite Δz wird auf $\pm 1\%$ genau bestimmt. Größere Fehler durch Totzeitverluste bei der Teilchenregistrierung wurden dadurch vermieden, dass die Zählrate des Detektors unter $5 \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$ gehalten wurde. Bei dieser nicht allzu hohen Zählrate beträgt die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors für atomare Ionen $97 \pm 3\%$ [Rin-80, Rin-82]. Eine quadratische Addition dieser Fehler ergibt einen instrumentellen Gesamtfehler von $8,9\%$.

Statistischer Fehler

Von den erfassten Meßgrößen ist nur die Reaktionsrate $S(j)$ mit einem statistischen Fehler behaftet. Der Wirkungsquerschnitt σ und die Peakfläche S in Abbildung 5.3 sind zueinander proportional. Gleiches gilt für den statistischen Fehler, also:

$$\Delta\sigma = \Delta(c S) = c \Delta S . \quad (5.2)$$

Die Bestimmungsgleichungen des normierten Signals (Abbildung 5.3) ergeben damit demnach

$$S = \sum_{j=j_2}^{j_3-1} S(j) - U \quad (5.3)$$

$$= \sum_{j_S} b(j) N(j) - a \sum_{j_U} b(j) N(j) \quad (5.4)$$

mit

$$b(j) = \frac{T(j)}{Q_e(j) Q_i(j)} . \quad (5.5)$$

Mit j_S und j_U werden die Kanäle des Signal- bzw. des Untergrundbereiches bezeichnet. Die Varianz von S kann als Summe der Varianzen beider Terme dieser Gleichung ausgedrückt werden:

$$\Delta S^2 = \left(\Delta \left(\sum_{j_S} b(j) N(j) \right) \right)^2 + \left(\Delta \left(a \sum_{j_U} b(j) N(j) \right) \right)^2. \quad (5.6)$$

Ein weiteres Ausmultiplizieren ergibt mit $\Delta N(j) = \sqrt{N(j)}$ zusammen:

$$\Delta S^2 = \sum_{j_S} b(j)^2 N(j) + a^2 \sum_{j_U} b(j)^2 N(j). \quad (5.7)$$

Damit läßt sich der relative statistische Fehler für S nach [Tin-89] für einen Konfidenzlevel von 95 % wie folgt angeben:

$$\frac{\Delta S}{S} = 1.96 \frac{\sqrt{\sum_{j_S} b(j)^2 N(j) + a^2 \sum_{j_U} b(j)^2 N(j)}}{\sum_{j_S} b(j) N(j) - a \sum_{j_U} b(j) N(j)}. \quad (5.8)$$

Eine größere Zahl N der registrierten Ionisationsereignisse senkt also den statistischen Fehler mit $1/\sqrt{N}$ ab. Mittels mehrmaligem Wiederholen der Auf- und Abbewegung der Elektronenkanone kann man so selbst bei niedrigen Zählraten (z.B. im Einsatzschwellenbereich) den statistischen Fehler reduzieren. Den Gesamtfehler für den Wirkungsquerschnitt erhält man aus der quadratischen Addition des instrumentellen und des statistischen Fehlers und bekommt etwa 9 % bei einem typischen statistischen Fehler von 1 %.

6 Ionisation von Wismut-Ionen

Mit seiner hohen Anzahl von 83 Elektronen stellt Wismut eine große Herausforderung an quantenmechanische Berechnungen dar, die bislang noch von niemandem in Angriff genommen wurde. Während für die Einfachionisation mit der semiempirischen Lotz-Formel [Lot-67]-[Lot-70] seit langem ein als gut angesehenes Instrument zur Abschätzung eines Wirkungsquerschnittes existiert, ist die Beschreibung der Mehrfachionisation mit den erst seit 1995 vorhandenen semiempirischen Formeln von Fisher et al. [Fis-95] sowie Shevelko und Tawara [She-95] (bearbeitet von Bélenger et al. [Bél-97] für die Doppelionisation 1997) noch in den Anfängen. Gerade Wirkungsquerschnitte schwerer Elemente standen als Basisdaten für die Erstellung dieser semiempirischen Formeln nicht zur Verfügung. Zudem existieren wenige Daten zu Ionisationsgraden über die Dreifachionisation hinaus. Die Formeln von Fisher et al. sind daher auch lediglich bis zur Vierfachionisation gültig. Eine Vergrößerung der Datenbasis ist somit unumgänglich, um die Qualität der semiempirischen Formeln verbessern zu können. Die Messung der Wirkungsquerschnitte erfolgte aus leicht verständlichen Gründen in der Reihenfolge, dass für jeden Ladungszustand die Quelle optimiert wurde und dann die Wirkungsquerschnitte für die einzelnen Ionisationsgrade gemessen wurden.

6.1 Einfachionisation

Bei der Messung der Wirkungsquerschnitte für die Einfachionisation gab es für die Ladungszustände $q = 1$ bis $q = 10$ keine großen Probleme. Die Wirkungsquerschnitte liegen mit ihren Maxima in der Größenordnung von 10^{-16}cm^2 bis 10^{-18}cm^2 und konnten somit auch bei niedrigen Strahlströmen von unter 1 nA gut gemessen werden. Während für die Ladungszustände bis $q = 4+$ die Kollimation der Schlitzblenden daher mit $0,5 * 0,5\text{mm}^2$ gewählt wurde, war eine Aufweitung der Kollimation auf über $1 * 1\text{mm}^2$ nur für die Ladungszustände $q = 8+$ und größer notwendig.

Die Elektronenkonfiguration von neutralem Wismut ist $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$. Tabelle 6.1 gibt die spektroskopisch bestimmten Einsatzschwellen für die verschiedenen Ladungszustände an. Während die Wirkungsquerschnitte bei den meisten Ladungszuständen direkt gemessen werden konnten, wurde bei Bi^{7+} mit einem Masse zu Ladungs-Verhältnis

von $209/7 = 29,857$, also etwa $m/q = 30$, die Beimischung einer Fremdionensorte im Ionenstrom beobachtet. Auf die Messungen zur Korrektur des verunreinigten Ionenstrahles wird bei der Besprechung der Einfachionisation von Bi^{7+} näher eingegangen. Für den Ladungszustand Bi^{4+} wurde ebenfalls eine Verunreinigung im Ionenstrahl festgestellt, die sich allerdings erst bei der Messung der Vierfachionisation zeigte. Die Ladungszustandsverteilung ließ anders als bei Bi^{7+} -Ionen keinen Beitrag erkennen. Auch die Wirkungsquerschnitte der Einfach- und Mehrfachionisation passen von der Höhe und vom Verlauf her wie zu erwarten genau zwischen die Wirkungsquerschnitte der Bi^{3+} - und Bi^{5+} -Ionen. Für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Bi^{4+} -Ionen von 52,25 amu kommt nur das Molekülion C_4H_4^+ mit 52 amu in Frage, das in sehr geringen Mengen in der Quelle erzeugt werden kann. Da der Quotient von Primär- zu Produktladungszustand bei 4 zu 8 genau dem von 1 zu 2 entspricht, ist ein solches einfach geladenes Molekül die einzige logische Erklärung. Es wurden schon öfter in Massenspektren unerklärte Ausschläge bei Massen oberhalb 44 amu mit Ionenströmen weit unter einem Nanoampere beobachtet, aber aufgrund ihrer sehr geringen Intensität nie weiter beachtet. Auch in diesem Fall ist die Verunreinigung des Ionenstrahles mit wenigen pA im Vergleich zu den über 2 nA von Bi^{4+} -Ionen vernachlässigbar gering. Der Ionenstrom wurde daher nicht um den Anteil der Moleküle bereinigt, da für alle anderen Ionisationsgrade der Einfluss von etwa einem Prozent innerhalb des Fehlers der experimentellen Bestimmung des Ionenstroms von 5% untergeht. Auf die Korrektur der zusätzlichen Signale zum Wirkungsquerschnitt der Vierfachionisation durch die Einfachionisation des C_4H_4^+ -Molekülions wird detailliert in Abschnitt 6.4.4 bei der Vierfachionisation von Bi^{4+} eingegangen.

von/nach	Bi ⁺	Bi ²⁺	Bi ³⁺	Bi ⁴⁺	Bi ⁵⁺
Bi ²⁺	16,69				
Bi ³⁺	42,25	25,56			
Bi ⁴⁺	87,55	70,86	45,3		
Bi ⁵⁺	143,55	126,86	101,3	56	
Bi ⁶⁺	231,85	215,16	189,6	144,3	88,3
Bi ⁷⁺	327,93	312,17	287,20	244,76	190,52
Bi ⁸⁺	449,91	434,15	409,17	366,74	312,50
Bi ⁹⁺	592,15	576,39	551,42	508,98	454,74
Bi ¹⁰⁺	753,44	737,68	712,71	670,27	616,03
Bi ¹¹⁺	936,78	921,02	896,05	853,61	799,37
Bi ¹²⁺	1144,37	1128,61	1103,64	1061,2	1006,96
	Bi ⁶⁺	Bi ⁷⁺	Bi ⁸⁺	Bi ⁹⁺	Bi ¹⁰⁺
Bi ⁷⁺	103,72				
Bi ⁸⁺	225,70	121,98			
Bi ⁹⁺	367,94	264,22	142,24		
Bi ¹⁰⁺	529,23	425,51	303,53	161,29	
Bi ¹¹⁺	712,57	608,85	486,87	344,63	183,34
Bi ¹²⁺	920,16	816,44	694,46	552,22	390,93

Tabelle 6.1: Ionisationsenergien von Wismut-Ionen berechnet mit dem Grasp-Programm [Dya-89]. Die durch Fettdruck hervorgehobene Werte wurden spektroskopisch von Moore [Moo-70] bestimmt.

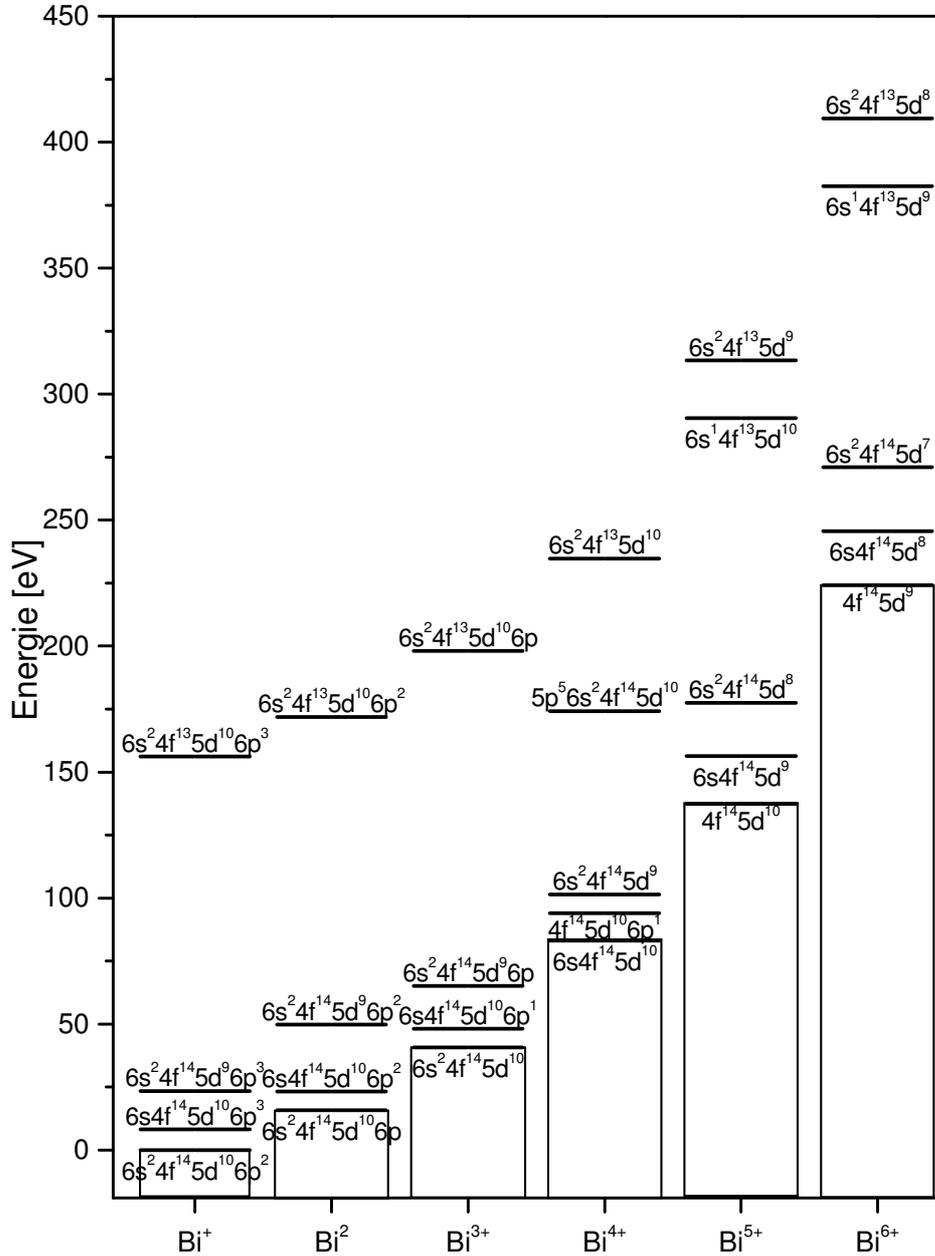


Abbildung 6.1: Energieniveauschema der berechneten Ionisationspotentiale und verschiedene Anregungsenergien von Bi^{q+}-Ionen ($q = 1 - 6$) relativ zum Bi⁺-Grundzustand $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ [Dya-89].

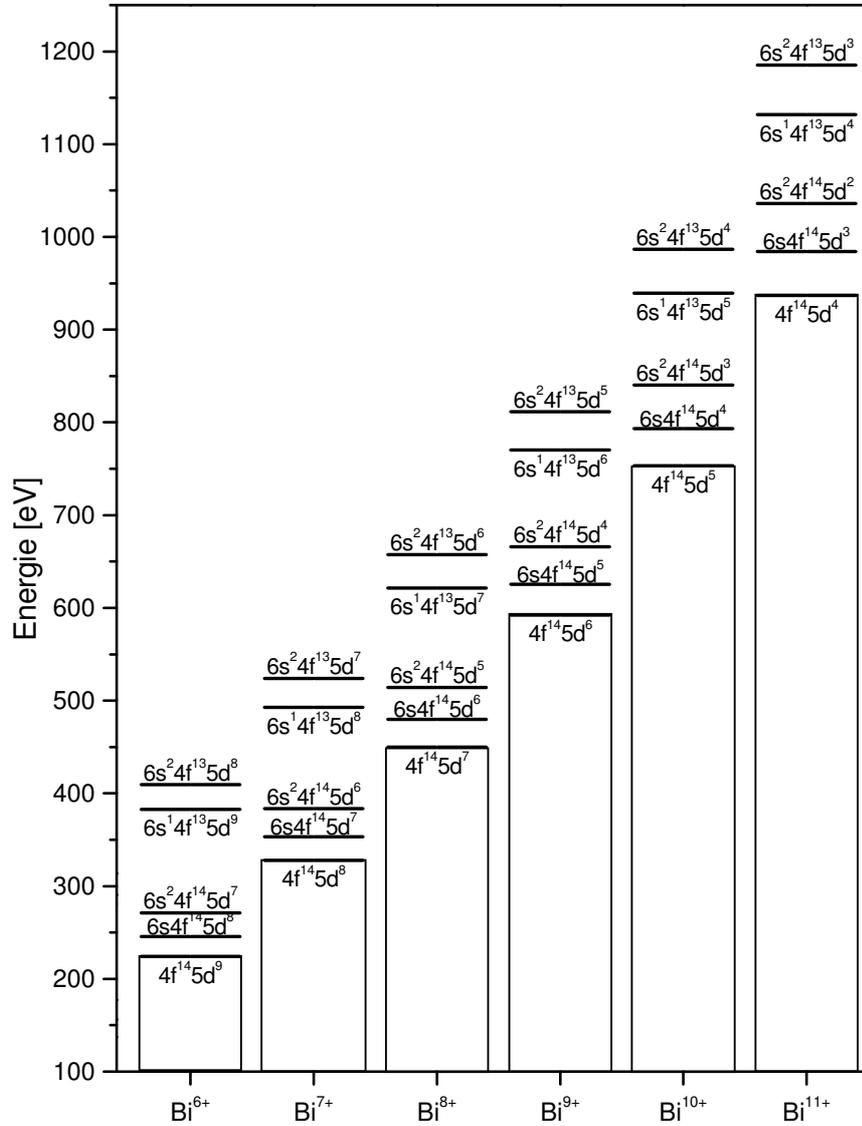


Abbildung 6.2: Energieniveauschema der berechneten Ionisationspotentiale und verschiedene Anregungsenergien von Bi^{q+} -Ionen ($q = 6 - 11$) relativ zum Bi^+ -Grundzustand $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ [Dya-89].

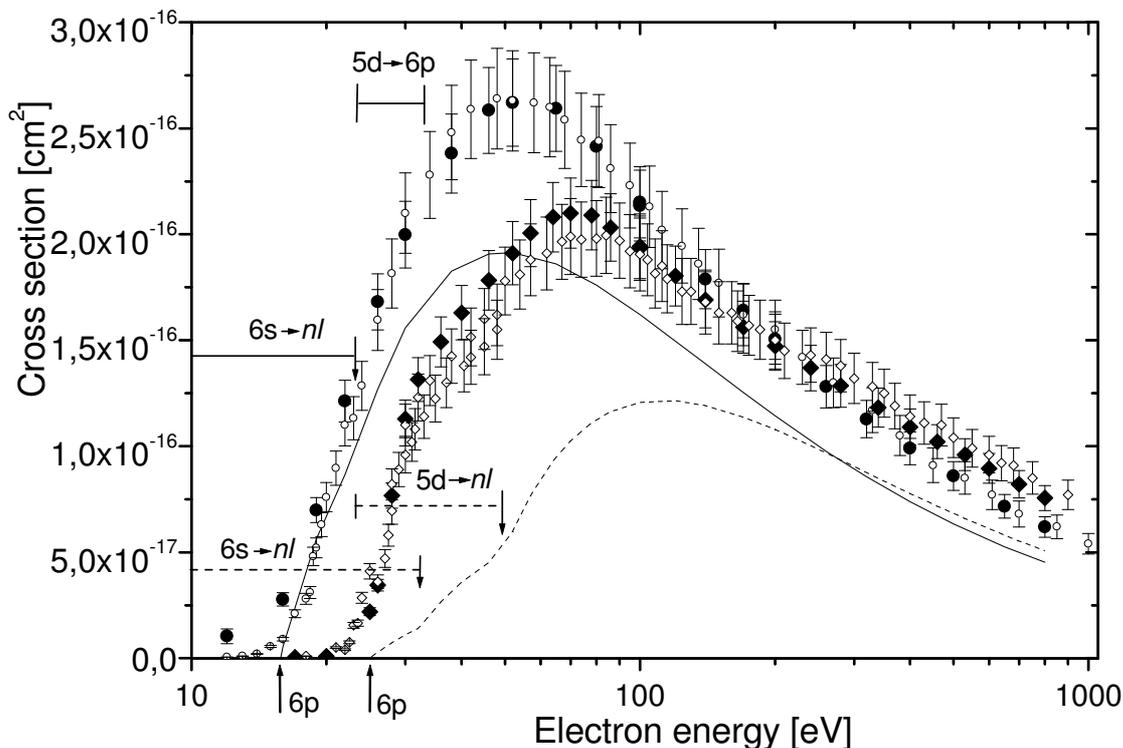
6.1.1 Bi^+ und Bi^{2+} 

Abbildung 6.3: Wirkungsquerschnitte $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ für die Einfachionisation von Bi^+ , bzw. Bi^{2+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die Ionisationsschwellen des jeweiligen Grundzustandes mit 15,76 eV für $\sigma_{1,2}$, bzw. mit 24,97 eV für $\sigma_{2,3}$ an. ●: $\sigma_{1,2}$, diese Arbeit; ○: $\sigma_{1,2}$, Müller et al. [Mül-85a]. ◆: $\sigma_{2,3}$, diese Arbeit; ◇: $\sigma_{2,3}$, Müller et al. [Mül-85a]. \longleftarrow : angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes sowie Bereiche für verschiedene Innerschalen-Anregungen bis zur entsprechenden Ionisationsschwelle für $\sigma_{1,2}$. \longleftarrow : entsprechend für $\sigma_{2,3}$. —: Lotz-Formel [Lot-67] für $\sigma_{1,2}$, einbezogen wurde lediglich die 6p- und 6s-Schale; ---: Lotz-Formel [Lot-67] für $\sigma_{2,3}$, einbezogen wurde die 6p-, 6s- und 5d-Schale.

Abbildung 6.3 zeigt die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ für die Einfachionisation von Bi^+ , bzw. Bi^{2+} -Ionen im Vergleich zu den 1985 von Müller

et al. [Mül-85a] gemessenen Daten und den jeweiligen Ergebnissen der Lotz-Formel [Lot-67].

Interessant an diesen Wirkungsquerschnitten ist der recht steile Abfall des Querschnittes $\sigma_{1,2}$ nach dem Maximum. Vergleicht man den Querschnitt $\sigma_{1,2}$ mit dem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{2,3}$ für die Einfachionisation von Bi^{2+} -Ionen, zeigt sich ab Elektronenenergien von mehr als etwa 200 eV, dass $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,2}$ wird. Wie man an den zum Vergleich mit eingetragenen Werten der Messungen von Müller et al. sehen kann, konnte die damals gefundene „Kreuzung“ der Wirkungsquerschnitte bestätigt werden. Diese „Kreuzung“ der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ wurde bisher nur für die Elemente Antimon und Wismut beobachtet. Bis heute ist kein weiteres Beispiel bekannt.

Vergleicht man die Querschnitte für die Einfachionisation $\sigma_{1,2}$ und für die Doppelionisation $\sigma_{1,3}$, so fällt auf, dass der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{1,3}$ (s. Abbildung 6.14) mit einem Maximum von $7,5 * 10^{-17} \text{cm}^2$ einer der größten Wirkungsquerschnitte für die Doppelionisation ist. Die Ionisation eines $5d$ -Elektrons führt bei Bi^+ -Ionen ausschließlich zur Autoionisation. Alle ionisierten $5d$ -Elektronen tragen also voll zur Doppelionisation, d.h. zu $\sigma_{1,3}$ und nicht zu $\sigma_{1,2}$, bei. Hierbei ist angenommen, dass das Verzweungsverhältnis von Autoionisation zu radiativem Zerfall 1 ist, d.h. nur Autoionisation stattfindet. Bei Krypton wurde erst ab Ladungszuständen $q \geq 19+$ eine nennenswerte Abweichung von diesem Verzweungsverhältnis gefunden (Loch et al. [Loc-02]), weshalb im weiteren stets von Autoionisation ausgegangen wird.

Die semiempirische Lotz-Formel [Lot-70] gibt den Verlauf des Wirkungsquerschnittes innerhalb des von Lotz angegeben Fehlers von $+40/-30\%$ wieder. Zur Berechnung wurden die Übergänge von $\text{Bi}^+:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ in den Zustand $\text{Bi}^{2+}:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$ (Einsatzschwelle 15,76 eV) und in den angeregten Zustand $\text{Bi}^{2+}:[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ (Einsatzschwelle 23,2 eV) benutzt. Die berechnete $6p$ -Einsatzschwelle stimmt nicht ganz mit dem experimentell bestimmten Wert überein, der leichte Anstieg vor der Einsatzschwelle ist auf einen Anteil an metastabilen Ionen zurückzuführen.

Tabelle 6.2 gibt eine Übersicht über verschiedene Anregungs- und Ionisationsenergien vom Grundzustand in verschiedene Elektronenkonfigurationen, die mit dem GRASP-Paket [Dya-89] berechnet wurden.

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{2,3}$ für die Einfachionisation von Bi^{2+} -Ionen zeigt eine prägnante „Schulter“ zu Beginn seines Verlaufs. Diese kann direkt auf Beiträge durch $5d$ -Anregung-Autoionisation zurückgeführt werden. Nach Einsatz der $6s$ -Ionisation verläuft der Anstieg des Wirkungsquerschnittes nicht mehr so steil. Auch dieser Wirkungsquerschnitt zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den von Müller et al. [Mül-85a] gemessenen Daten.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^+:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^3)$	$6s \rightarrow 6p$ Anregung	10	8,15–18,53
$\text{Bi}^+:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^3)$	$5d \rightarrow 6p$ Anregung	38	23,36–33,07
$\text{Bi}^+:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^3)$	$4f \rightarrow 6p$ Anregung	40	156,15–167,61
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6p$-Ionisation		15,76
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$6s$ -Ionisation		23,2
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^2)$	$5d$ -Ionisation		49,85
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^2)$	$4f$ -Ionisation		171,79

Tabelle 6.2: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^+ -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^+:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$6s \rightarrow 6p$ Anregung	8	7,44–16,82
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^2)$	$5d \rightarrow 6p$ Anregung	28	23,22–34,08
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^2)$	$4f \rightarrow 6p$ Anregung	30	156,02–168,90
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$6p$-Ionisation		24,97
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6s$ -Ionisation		32,39
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^1)$	$5d$ -Ionisation		49,36
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^1)$	$4f$ -Ionisation		182,33

Tabelle 6.3: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{2+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{2+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$

Die berechnete Einsatzschwelle von 24,97 eV stimmt mit dem spektroskopischen Wert von 25,56 eV gut überein. Ein kleiner Anteil metastabiler Ionen im Ionenstrahl ist jedoch zu beobachten. Zur Berechnung der Lotz-Formel wurden Beiträge der Ionisation der $6p$, $6s$ und $5d$ -Schale mit einbezogen. Da die Lotz-Formel nur für direkte Ionisation gilt, werden Anregungs-Autoionisationsvorgänge und andere Beiträge durch indirekte Prozesse nicht wiedergegeben. Dies führt in diesem Fall zu einer sehr starken Unterschätzung des Wirkungsquerschnittes gerade im ansteigenden Bereich. In Tabelle 6.3 werden verschiedene Anregungsenergien und Ionisationsschwellen aufgeführt.

6.1.2 Bi^{3+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$)

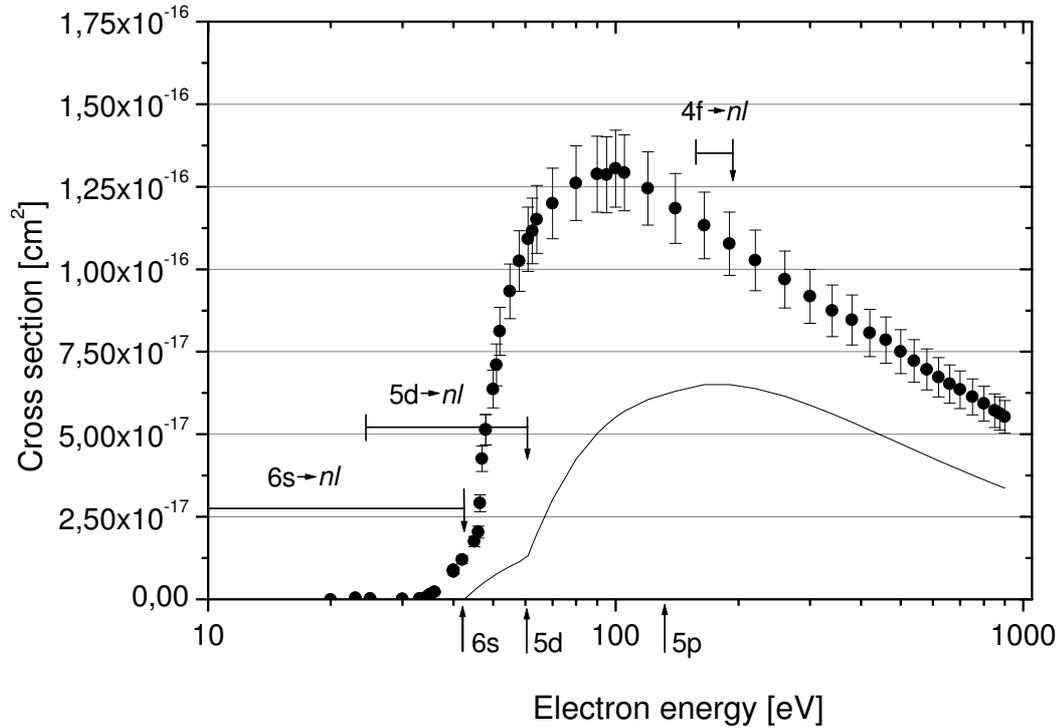


Abbildung 6.4: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{3,4}$ für die Einfachionisation von Bi^{3+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$ -, $5d$ - und $5p$ - Ionisationsschwellen mit 42,44 eV, 60,68 eV und 133,36 eV bezüglich des Grundzustandes an. --- : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : Lotz-Formel [Lot-67], einbezogen wurde die $6s$ -, $5d$ - und $5p$ -Schale.

Der in Abbildung 6.4 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{3,4}$ für die Einfachionisation von Bi^{3+} -Ionen hat wie der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{2,3}$ einen sehr steilen Anstieg zu Beginn seines Verlaufes. Die experimentell bestimmte Einsatzschwelle liegt etwas niedriger als der berechnete Wert von 42,22 eV. Der spektroskopisch ermittelte Wert 45,3 eV von Moore [Moo-70] stimmt befriedigend mit dem berechneten Wert überein. Ein kleiner Anteil an metastabilen Ionen ist offensichtlich vorhanden.

Für die Berechnung der Lotz-Formel wurde die direkte Ionisation von $6s$ -, $5d$ - und $5p$ -Elektronen berücksichtigt. Dennoch unterschätzt die Lotz-Formel den Wirkungsquerschnitt stark, was auf die im steilen Anstieg erkennbaren Beiträge durch $5d$ -Anregung-Autoionisation zurückzuführen ist. In Tabelle 6.4 sind die verschiedenen Anregungs- und Ionisationsenergien aufgeführt.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6s \rightarrow 6p$ -Anregung	4	7,41–14,24
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^1)$	$5d \rightarrow 6p$ -Anregung	12	24,38–31,35
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^1)$	$4f \rightarrow 6p$ -Anregung	12	157,36–166,16
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	6s-Ionisation		42,44
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9)$	$5d$ -Ionisation		60,68
$\text{Bi}^{4+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$5p$ -Ionisation		133,36
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10})$	$4f$ -Ionisation		193,91

Tabelle 6.4: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{3+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{3+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

6.1.3 Bi^{4+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$)

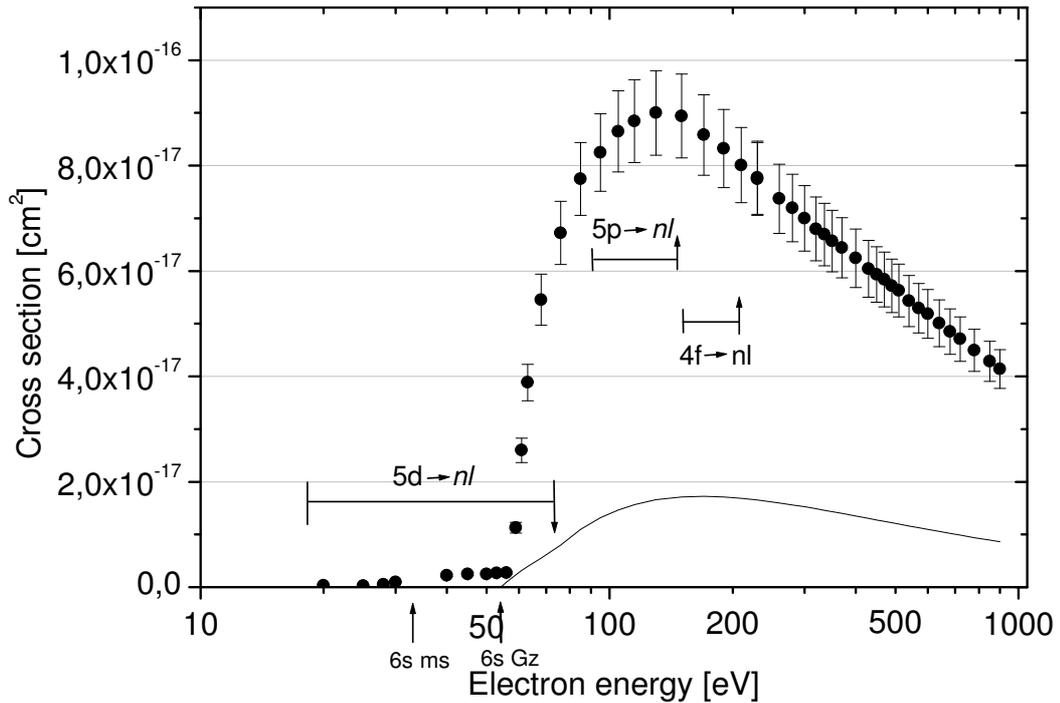


Abbildung 6.5: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,5}$ für die Einfachionisation von Bi^{4+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$ -Ionisationsschwellen des Grundzustandes mit 54,24 eV, bzw. die $6s$ -Ionisationsschwelle des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{4+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9$ mit 33,02 eV an. \uparrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. --- : Lotz-Formel [Lot-67], einbezogen wurde die $6s$ - und die $5d$ -Schale.

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,5}$ für die Einfachionisation von Bi^{4+} -Ionen zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten Einsatzschwelle mit den experimentell bestimmten Werten. Ein sehr geringer Anteil metastabiler Ionen im Primärionenstrahl ist allerdings vorhanden. Die experimentell bestimmte Einsatzschwelle von etwa 30 eV ist der $6s$ -Ionisation des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{4+} : [\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9$ mit 33,03 eV zuzuordnen. Der starke Anstieg des Wirkungsquerschnittes ab der Einsatzschwelle der $6s$ -Ionisation

des Grundzustandes kann auf $5d$ -Anregungs-Autoionisationsprozesse zurückgeführt werden.

Für die Berechnung der Lotz-Formel wurde die $6s$ - und die $5d$ -Schale berücksichtigt, da schon die $5p$ -Ionisation autoionisierend ist. Die $5p$ -Anregungen des Grundzustandes können jedoch auch zum Wirkungsquerschnitt beitragen. Durch die starken Beiträge indirekter Prozesse und evtl. durch Beiträge metastabiler Ionen unterschätzt die Lotz-Formel den Wirkungsquerschnitt sehr stark, gerade mal 19% der Höhe des experimentell bestimmten Querschnittes werden erreicht. In Tabelle 6.5 werden verschiedene mit dem GRASP-Paket [Dya-89] berechnete Anregungs- und Ionisationspotentiale aufgeführt. Das spektroskopisch ermittelte Ionisationspotential von 56 eV [Moo-70] stimmt gut mit dem berechneten Energiewert von 54,24 eV und dem experimentell beobachteten Wert für die $6s$ -Ionisation des Grundzustandes überein.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9)$	$5d \rightarrow 6s$ Anregung	2	18,24–21,21
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$5p \rightarrow 6s$ Anregung	2	90,93–115,43
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10})$	$4f \rightarrow 6s$ Anregung	2	151,47–156,72
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^0 4f^{14} 5d^{10})$	$6s$-Ionisation		54,24
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9)$	$5d$ -Ionisation		73,14
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]5p^5 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$5p$ -Ionisation		146,25
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^{10})$	$4f$ -Ionisation		207,3

Tabelle 6.5: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{4+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{4+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$.

6.1.4 Bi^{5+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$)

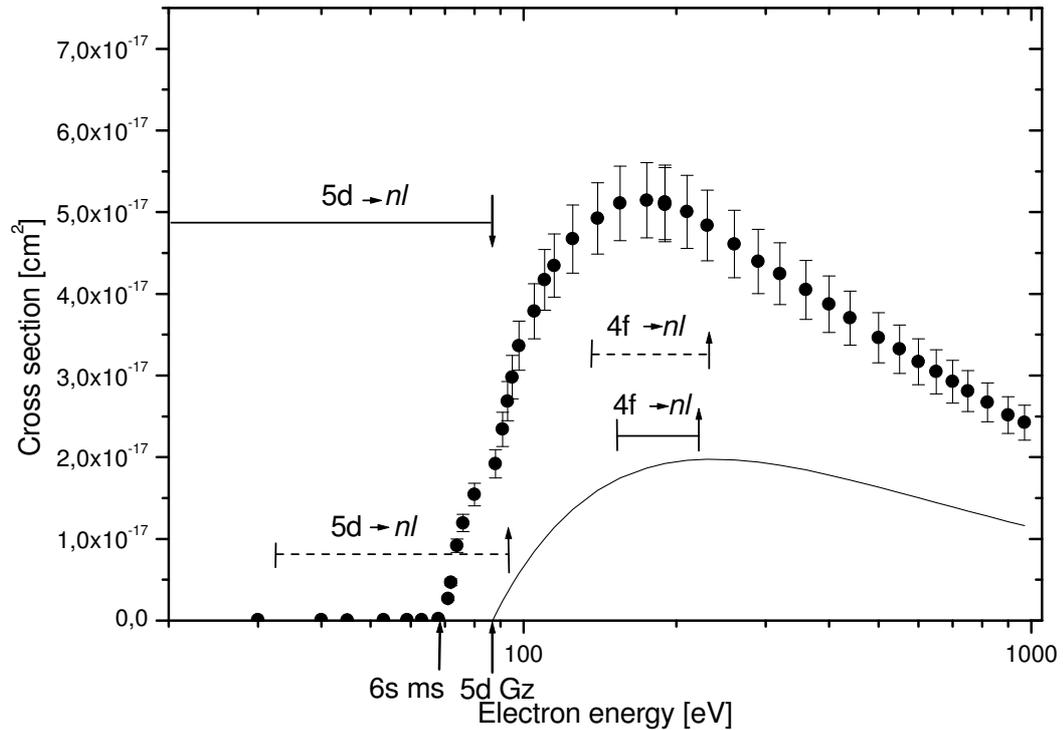


Abbildung 6.6: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{5,6}$ für die Einfachionisation von Bi^{5+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$ -Ionisationsschwelle des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8$ mit 68,21 eV, bzw. die $5d$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 86,8 eV an. \longleftarrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. \longleftarrow : Angeregte Zustände bezüglich des metastabilen Zustandes. — : Lotz-Formel [Lot-67], einbezogen wurde die $5d$ -Schale.

Der in Abbildung 6.6 gezeigte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{5,6}$ wird stark von metastabilen Anteilen bestimmt. Die experimentell beobachtbare Einsatzschwelle bei etwa 68 eV stimmt gut mit der $6s$ -Ionisationsschwelle des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8$ mit 68,21 eV überein.

Auch die $6s$ -Ionisation des Zustandes $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9$ liegt mit 67,9 eV bei dieser Energie, es kann also nicht unterschieden werden, welcher

der beiden Zustände wie stark zum Wirkungsquerschnitt beiträgt. Es wurden in der Abbildung keine Energiewerte für diesen Zustand mit eingezeichnet, da sie nicht unterscheidbar darstellbar sind. Der spektroskopisch von Moore bestimmte Wert von 88,3 eV ist nahe der 5*d*-Ionisation des Grundzustandes mit 86,8 eV. Ab dieser Energie kann auch ein zusätzlicher Anstieg beobachtet werden. Solange noch 5*d*-Anregungen der metastabilen Ionen beitragen, ist der Anstieg des Querschnittes noch sehr steil. Ab der 5*d*-Ionisationsschwelle der metastabilen Ionen verläuft der Wirkungsquerschnitt nicht mehr ganz so steil wie davor.

Wie hoch der Anteil an Ionen im Grundzustand ist, kann nur schlecht abgeschätzt werden. Die Lotz-Formel hat lediglich Beiträge der 5*d*-Schale und gibt den Wirkungsquerschnitt mit etwa 38% seiner gemessenen Größe an. In Tabelle 6.6 werden einige Anregungs- und Ionisationsenergien aufgeführt.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9)$	5 <i>d</i> → 6 <i>s</i> -Anregung	4	18,91–22,53
† $\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8)$	5 <i>d</i> → 6 <i>s</i> -Anregung	9	21,1–32,39
* $\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7 6p)$	5 <i>d</i> → 6 <i>p</i> -Anregung	110	32,49–51,73
† $\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^{10})$	4 <i>f</i> → 5 <i>d</i> -Anregung	4	134,15–139,47
* $\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^9)$	4 <i>f</i> → 5 <i>d</i> -Anregung	4	135,97–147,21
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^{10})$	4 <i>f</i> → 6 <i>s</i> -Anregung	4	153,06–158,38
† $\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^9)$	6 <i>s</i> -Ionisation		67,9
* $\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8)$	6 <i>s</i> -Ionisation		68,21
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^9)$	5<i>d</i>-Ionisation		86,8
† $\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8)$	5 <i>d</i> -Ionisation		89,31
* $\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7)$	5 <i>d</i> -Ionisation		93,58
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^{10})$	4 <i>f</i> -Ionisation		221,48
† $\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^9)$	4 <i>f</i> -Ionisation		226,25
* $\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^8)$	4 <i>f</i> -Ionisation		231,99

Tabelle 6.6: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{5+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9$ berechnet, mit * relativ zum Zustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8$.

6.1.5 Bi^{6+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9$)

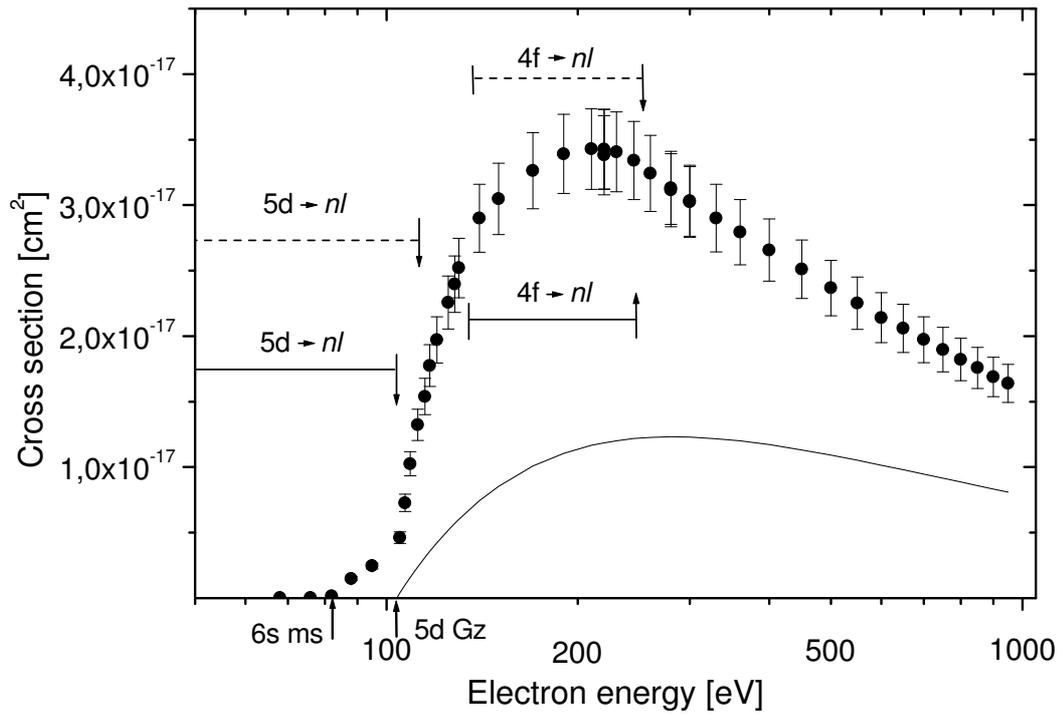


Abbildung 6.7: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{6,7}$ für die Einfachionisation von Bi^{6+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die Ionisationsschwellen bezüglich der $6s$ -Ionisation des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$ mit 82,2 eV und der $5d$ -Ionisation des Grundzustandes mit 103,72 eV an. — : angeregte Zustände sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen des Grundzustandes. --- : angeregte Zustände der jeweiligen Konfigurationen sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen des metastabilen Zustandes. — : Lotz-Formel [Lot-67] für die $5d$ -Ionisation des Grundzustandes.

Der in Abbildung 6.7 gezeigte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{6,7}$ für die Einfachionisation von Bi^{6+} -Ionen beginnt mit einem schwachen Anstieg bei etwa 82 eV, gefolgt von einer starken Einsatzschwelle bei etwa 105 eV. Diese Einsatzschwellen sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für die $6s$ -Ionisation der angeregten Zustände $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$ mit 82,20 eV und $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8$ mit 82,30 eV bzw. der $5d$ -Ionisation des Grundzustandes mit 103,72 eV. Der sehr steile Anstieg ab der Einsatzschwelle des Grundzustandes kommt von $5d$ -Anregungs-Autoionisationsprozessen der angeregten Zustände, die zunächst noch Beiträge liefern. Sobald für die angeregten Zustände die $5d$ -Ionisationsschwelle erreicht ist, verläuft der Anstieg weniger steil. Beiträge aus $4f$ -Anregungs-Autoionisationsprozessen sind ab 134,68 eV möglich, aber für keinen der Zustände explizit zu erkennen. Nimmt man für die Berechnung des Wirkungsquerschnittes mit der Lotz-Formel nur die direkte Ionisation des Grundzustandes, wird der Wirkungsquerschnitt mit nur etwa 36% seiner Höhe angegeben. In Tabelle 6.7 sind einige mögliche Anregungsenergien aufgeführt, die mit dem GRASP-Programm [Dya-89] berechnet wurden.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8$	$5d \rightarrow 6s$ Anregung	16	21,42–33,5
$\dagger\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$	$5d \rightarrow 6s$ Anregung	19	25,37–28,56
$\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]4f^{13} 5d^{10}$	$4f \rightarrow 5d$ Anregung	2	134,68–139,93
$\dagger\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^9$	$4f \rightarrow 5d$ Anregung	39	136,94–148,86
$*\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^8$	$4f \rightarrow 5d$ Anregung	81	138,41–156,81
$\dagger\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$	$6s$ -Ionisation		82,3
$*\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7$	$6s$ -Ionisation		82,2
$\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$	$5d$-Ionisation		103,72
$\dagger\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7$	$5d$ -Ionisation		107,57
$*\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$	$5d$ -Ionisation		112,54
$\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{13} 5d^9$	$4f$ -Ionisation		241,25
$\dagger\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^8$	$4f$ -Ionisation		247,13
$*\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^7$	$4f$ -Ionisation		252,84

Tabelle 6.7: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{6+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9$. Mit \dagger am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8$, mit $*$ zum Zustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$ berechnet.

6.1.6 Bi^{7+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$), Korrektur verunreinigter Primärionenstrahlen

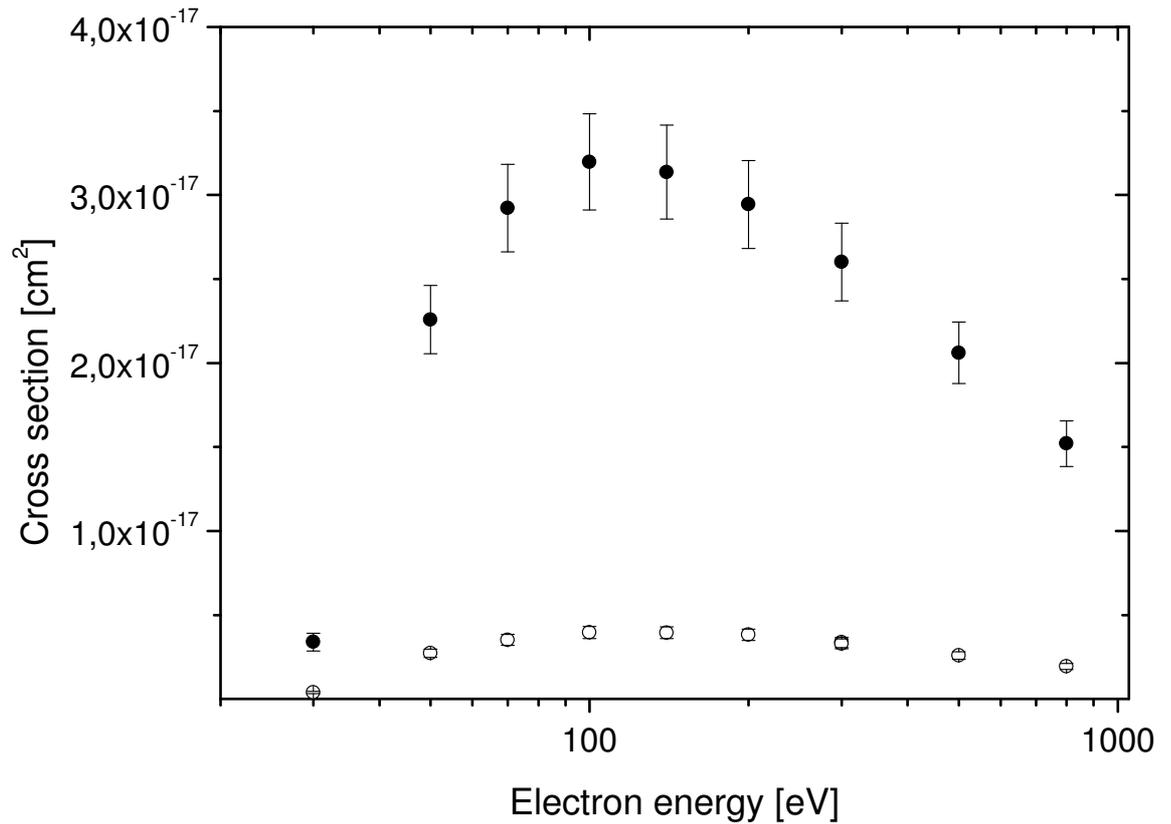


Abbildung 6.8: Korrekturmessung des Wirkungsquerschnittes für die Einfachionisation von NO^+ -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. ○: mit Verunreinigung (Bi^{7+} - und NO^+ -Ionen) im Primärionenstrahl gemessene Wirkungsquerschnitte σ_{veru} . ●: für einen reinen NO^+ - Primärionenstrahl gemessene Wirkungsquerschnitte $\sigma_{\text{veru(iso)}}$.

Bei den Messungen zur Einfachionisation von Bi^{7+} -Ionen fiel auf, dass weit mehr Ionenstrom erzielt wurde als bei Bi^{6+} - oder Bi^{8+} -Ionen. Berechnet man das Verhältnis von Masse zu Ladungszustand, so haben Bi^{7+} -Ionen einen Wert von $209/7=29,857$, was sehr nah an dem Wert von NO^+ -Molekülonen

liegt, die ein Verhältnis von Masse zu Ladung von 30 aufweisen. Leider liegen diese beiden Werte so nahe beisammen, dass eine Trennung des NO^+ -Ionenanteils aus dem Primärionenstrahl nicht möglich war. Daher wurde die im Folgenden beschriebene Methode zur Bestimmung des Anteils an NO^+ -Ionen im Primärionenstrahl benutzt. Zunächst wurde der Wirkungsquerschnitt der Einfachionisation von Bi^{7+} -Ionen mit einem verunreinigtem Ionenstrahl bestimmt. Laut Gleichung 3.10 geht der Ionenstrom in den Wirkungsquerschnitt wie folgt ein:

$$\sigma = \frac{R F}{M I_i I_e}. \quad (6.1)$$

D.h. der Ionenstrom I_i steht im Nenner (I_e steht hier für den Elektronenstrom, R =Reaktionsrate, F =Formfaktor, M =kinematischer Faktor). Da bei der Messung der Einfachionisation der Bi^{7+} -Ionen nur der Ionenstrom falsch, nämlich zu hoch, bestimmt wird, wurde zur Korrektur der Wirkungsquerschnitt der Einfachionisation der verunreinigenden Molekülonen NO^+ gemessen. Dazu wurde der gleiche Ionenstrahl wie für die Messung der Einfachionisation von Bi^{7+} -Ionen genutzt. Der so bestimmte Wirkungsquerschnitt der Einfachionisation von NO^+ -Molekülonen (σ_{veru} für Wirkungsquerschnitt der Verunreinigung) ist natürlich durch den hohen Anteil an Bi^{7+} -Ionen viel zu niedrig bestimmt.

Daher wurde eine separate Messung ohne Bi^{7+} -Ionen im Primärionenstrahl für die Einfachionisation von NO^+ -Molekülonen durchgeführt. Dieser Wirkungsquerschnitt wird im folgenden $\sigma_{\text{veru(iso)}}$ genannt. Beide Wirkungsquerschnitte sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Anteil der NO^+ -Verunreinigung im Primärionenstrahl der Wismut-Messung ergibt sich nun aus:

$$x = \frac{\sigma_{\text{veru}}}{\sigma_{\text{veru(iso)}}}. \quad (6.2)$$

Der gemessene Wirkungsquerschnitt für die Einfachionisation von Bi^{7+} -Ionen kann nun korrigiert werden und man erhält:

$$\sigma_{\text{korrigiert}} = \frac{\sigma_{\text{gemessen}}}{1 - x} \quad (6.3)$$

Dabei ist $\sigma_{\text{korrigiert}}$ nun der korrekte Wirkungsquerschnitt und σ_{gemessen} der experimentell bestimmte Wirkungsquerschnitt, die beide in Abbildung 6.9 dargestellt sind. Der Anteil der NO^+ -Verunreinigung am Gesamtionenstrom wurde zu 12,5% bestimmt. Für alle weiteren Wirkungsquerschnitte von Bi^{7+} -Ionen wurde der Anteil auf die gleiche Art bestimmt, aber

jeweils nur mit zwei Messwerten. Die Verunreinigung lag bei $(12,5 \pm 1,5) \%$; der Anteil an Molekülonen im Strahl blieb also sehr konstant.

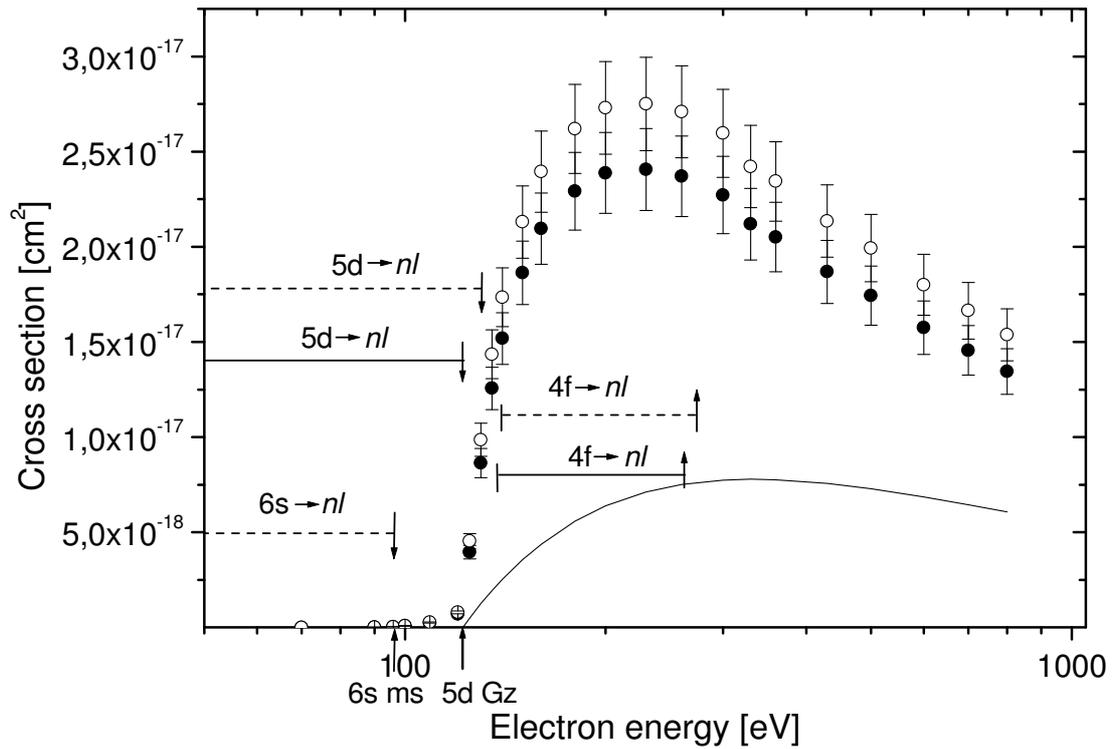


Abbildung 6.9: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{7,8}$ für die Einfachionisation von Bi^{7+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$ -Ionisationsschwelle des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$ mit 96,25 eV und die $5d$ -Ionisation des Grundzustandes $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$ mit 121,98 eV an. — : angeregte Zustände der jeweiligen Konfigurationen sowie $4f$ -Innerschalen-Anregung bezüglich des Grundzustandes. --- : angeregte Zustände der jeweiligen Konfigurationen sowie $4f$ -Innerschalen-Anregung bezüglich des metastabilen Zustandes. \bullet : mit Verunreinigung (NO^+ -Ionen) im Primärionenstrahl gemessene Wirkungsquerschnitte. \circ : um den NO^+ -Anteil korrigierte Wirkungsquerschnitte. — : Lotz-Formel [Lot-67], einbezogen wurde die $5d$ -Schale.

Für die Einfachionisation von Bi^{7+} -Ionen kann man eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentell gefundenen Ionisationsschwelle und dem berechneten Wert von 121,98 eV feststellen. Ein kleiner Beitrag durch die 6s-Ionisation des metastabilen Zustands ist oberhalb der berechneten 96,25 eV zu beobachten. Der steile Anstieg ab der Einsatzschwelle des Grundzustandes ist durch 5d-Beiträge der angeregten Zustände mit Elektronen in der 6s-Schale zu erklären. Nach dem Einsetzen der 4f-Anregungen verläuft der Anstieg des Querschnittes nicht mehr so steil. Die Lotz-Formel hat nur Beiträge aus der 5d-Schale und unterschätzt den Wirkungsquerschnitt daher stark. Tabelle 6.8 enthält berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien für Grundzustand und metastabilen Zustand. Wie man dort erkennen kann, liegen diese Energien für die metastabilen Ionen mit 6s-Elektronen sehr dicht beisammen. Daher wurde wiederum auf das separate Einzeichnen dieser Bereiche in die Abbildung verzichtet.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7)$	5d \rightarrow 6s-Anregung	38	25,26–40,08
† $\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6)$	5d \rightarrow 6s-Anregung	34	30,34–50,58
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^9)$	4f \rightarrow 5d-Anregung	20	137,53–148,98
† $\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^8)$	4f \rightarrow 5d-Anregung	162	139,56–158,82
* $\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^7)$	4f \rightarrow 5d-Anregung	206	140,30–162,88
* $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6)$	6s-Ionisation		96,25
† $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^7)$	6s-Ionisation		96,71
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^7)$	5d-Ionisation		121,98
† $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6)$	5d-Ionisation		126,59
* $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5)$	5d-Ionisation		130,53
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^8)$	4f-Ionisation		262,4
† $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^7)$	4f-Ionisation		268,12
* $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^6)$	4f-Ionisation		274,01

Tabelle 6.8: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{7+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7$, mit * bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$ berechnet.

6.1.7 Bi^{8+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7$)

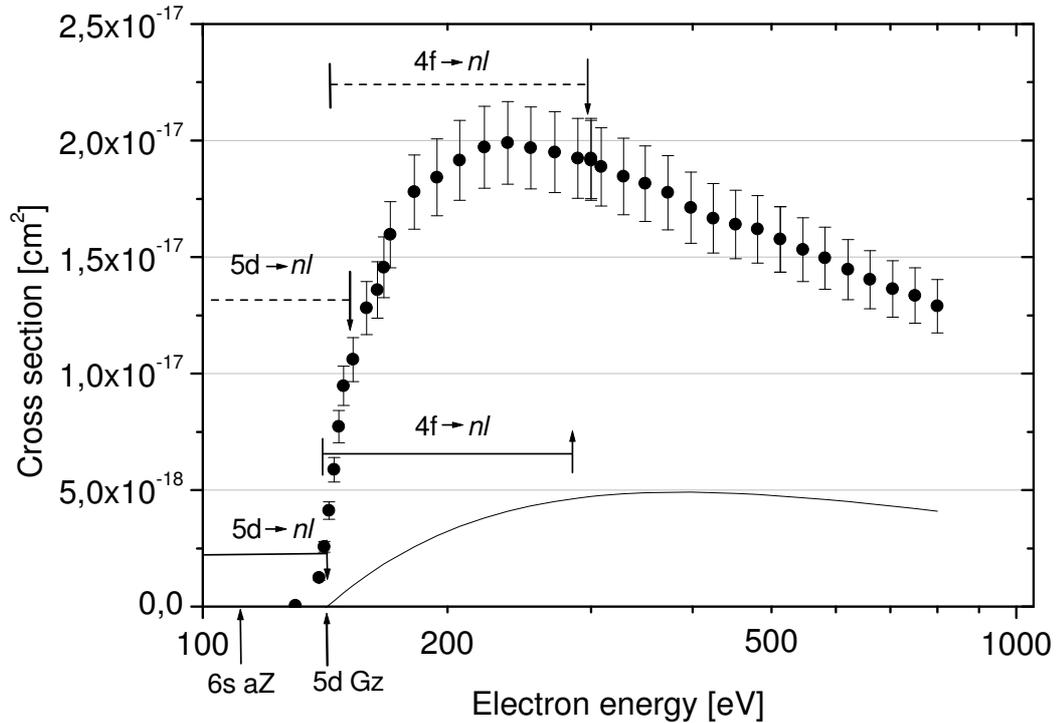


Abbildung 6.10: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{8,9}$ für die Einfachionisation von Bi^{8+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$ -Ionisationsschwelle des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$ mit $111,47$ eV, bzw. die $5d$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit $142,24$ eV an. —|— : angeregte Zustände sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen des Grundzustandes. —-|— : angeregte Zustände der jeweiligen Konfigurationen sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen der angeregten Zustände. — : Lotz-Formel [Lot-67], einbezogen wurde die $5d$ -Schale.

In Abbildung 6.10 wird der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{8,9}$ der Einfachionisation von Bi^{8+} -Ionen gezeigt. Die Einsatzschwelle setzt etwas früher ein, als der mit dem GRASP-Programm errechnete Wert von 142,24 eV für die $5d$ -Ionisation des Grundzustandes erwarten lässt. Betrachtet man allerdings die $6s$ -Ionisation des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{8+}:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^5$, so kann ein Anregungs-Autoionisationsprozess schon ab 111,47 eV zum Wirkungsquerschnitt beitragen, die $6s$ -Ionisation des Zustands $[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^6$ würde bei 112,37 eV einsetzen. Die experimentell bestimmte Einsatzschwelle von etwa 130 eV kann damit jedoch nicht hinreichend erklärt werden. Da der Anteil metastabiler Ionen im Ionenstrahl offensichtlich gering ist, kann der steile Anstieg ab der Ionisationsschwelle auch nicht durch $5d$ -Anregungs-Autoionisationsprozesse der metastabilen Zustände erklärt werden, auch wenn der Anstieg ab der $5d$ -Ionisationsschwelle des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{8+}:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^5$ etwas weniger steil verläuft. Wahrscheinlich sind $4f$ -Anregungs-Autoionisationsbeiträge des Grundzustandes und möglicherweise auch der angeregten Zustände für den steilen Anstieg verantwortlich zu machen. Die in Tabelle 6.9 aufgeführten Energiewerte zeigen schon alleine für die $4f \rightarrow 5d$ -Anregung sowohl des Grundzustandes als auch der angeregten Zustände einen Überlapp mit der $5d$ -Einsatzschwelle des Grundzustandes. Die Lotz-Formel berücksichtigt nur $5d$ -Beiträge des Grundzustandes und erreicht im Maximum nur etwa 25% des gemessenen Maximums, zudem bei einer fast 1,7 mal höheren Energie.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	63	29,88–52,44
$\dagger\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	37	34,28–54,43
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^7)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	81	140,43–159,24
$\dagger\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^7)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	404	141,53–165,70
$*\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^6)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	346	143,49–173,39
$*\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5)$	$6s$ -Ionisation		111,47
$\dagger\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^6)$	$6s$ -Ionisation		112,37
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^6)$	$5d$-Ionisation		142,24
$\dagger\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5)$	$5d$ -Ionisation		145,74
$*\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4)$	$5d$ -Ionisation		151,64
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^7)$	$4f$ -Ionisation		284,81
$\dagger\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^6)$	$4f$ -Ionisation		290,55
$*\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^4)$	$4f$ -Ionisation		297,33

Tabelle 6.9: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{8+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7$. Mit \dagger am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6$, mit $*$ bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$ berechnet.

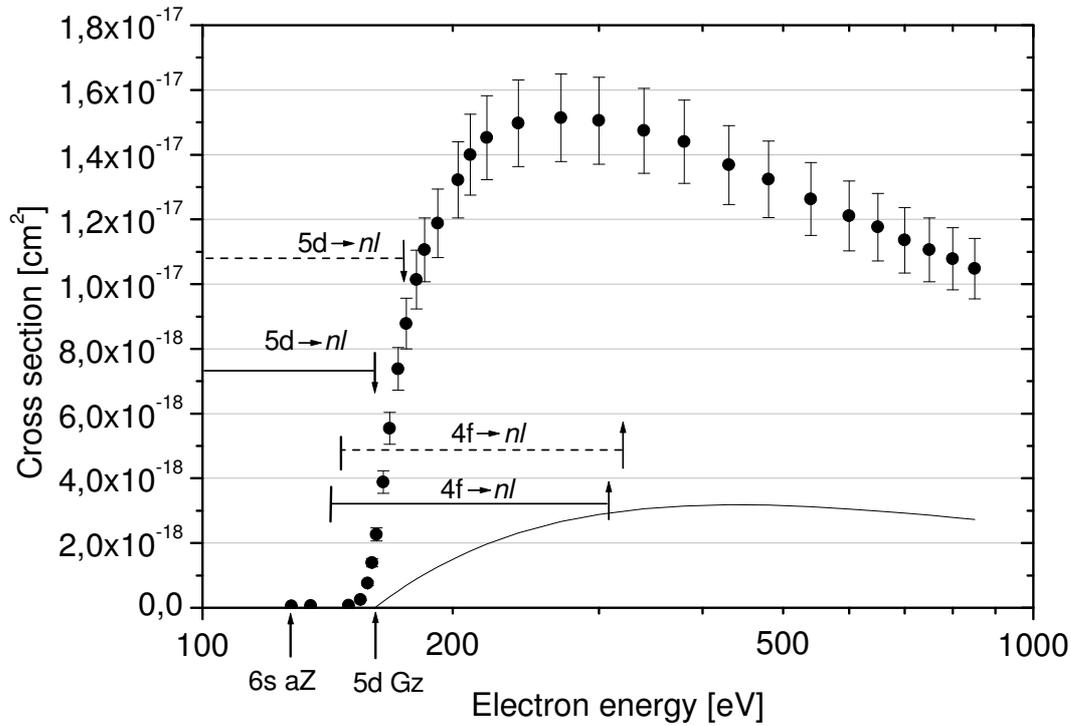
6.1.8 Bi^{9+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^6$)

Abbildung 6.11: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{9,10}$ für die Einfachionisation von Bi^{9+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$ -Ionisationsschwelle des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4$ mit 127,63 eV, bzw. der $5d$ -Ionisation des Grundzustands mit 161,29 eV an. --- : angeregte Zustände sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen des Grundzustandes. --- : angeregte Zustände der jeweiligen Konfigurationen sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen der angeregten Zustände. — : Lotz-Formel [Lot-67], einbezogen wurde die $5d$ -Schale.

Der in Abbildung 6.11 abgebildete Wirkungsquerschnitt $\sigma_{9,10}$ setzt bei etwa 150 eV ein. Für den angeregten Zustand mit gefüllter 6s-Schale ist schon ab 127,63 eV eine Ionisation möglich, der Grundzustand kann erst ab 161,29 eV ionisiert werden. Die 4f-Anregung-Autoionisation kommt auch in diesem Fall wie schon bei $\sigma_{8,9}$ als Grund für den steilen Anstieg ab der Einsatzschwelle für Grundzustand und die angeregten Zustände in Frage. Auffällig ist zwar, dass der Anstieg des Querschnittes weniger steil wird, sobald die 5d-Ionisationsschwelle des $6s^2$ -Zustandes erreicht ist, der Wirkungsquerschnitt zeigt aber klar, dass sich kein hoher Anteil der Ionen im metastabilen Zustand befand. Die Lotz-Formel [Lot-67] wurde nur für die 5d-Schale des Grundzustands berechnet und gibt Lage und Höhe des Wirkungsquerschnittes nicht gut wieder. Die Lage des Maximums wird durch den hohen Beitrag durch Anregung-Autoionisation bei niedrigeren Energien erreicht, als dies von der Lotz-Formel abgeschätzt wird. Die Lotz-Formel erreicht nur etwa 21% der Höhe des Querschnittes. In Tabelle 6.10 sind einige der berechneten Energien aufgeführt.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5)$	5d \rightarrow 6s-Anregung	74	33,38–55,58
$\dagger\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4)$	5d \rightarrow 6s-Anregung	34	40,17–64,65
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^7)$	4f \rightarrow 5d-Anregung	206	142,56–165,64
$\dagger\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^6)$	4f \rightarrow 5d-Anregung	692	144,80–175,28
$*\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^5)$	4f \rightarrow 5d-Anregung	416	145,69–175,26
$*\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4)$	6s-Ionisation		127,63
$\dagger\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^4)$	6s-Ionisation		127,91
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^5)$	5d-Ionisation		161,29
$\dagger\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4)$	5d-Ionisation		167,80
$*\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3)$	5d-Ionisation		174,73
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^6)$	4f-Ionisation		307,11
$\dagger\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^5)$	4f-Ionisation		314,01
$*\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^4)$	4f-Ionisation		320,78

Tabelle 6.10: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{9+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^6$. Mit \dagger am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5$, mit * bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4$ berechnet.

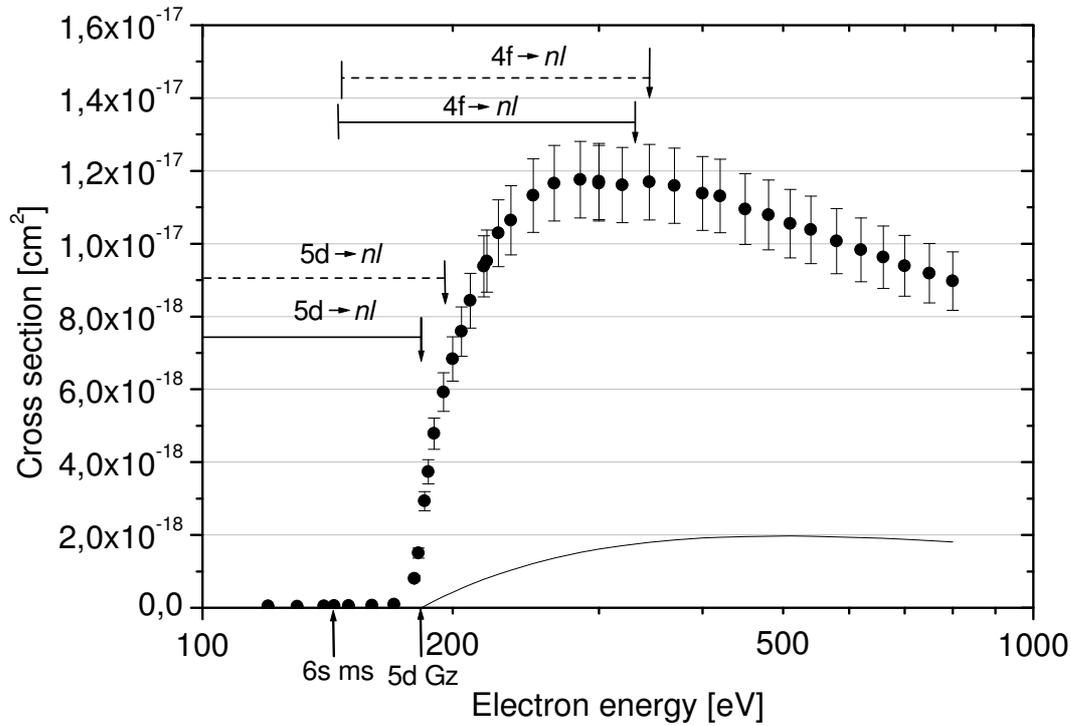
6.1.9 Bi^{10+} Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5$ 

Abbildung 6.12: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{10,11}$ für die Einfachionisation von Bi^{10+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$ -Ionisationsschwelle des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$ mit 143,92 eV, bzw. der $5d$ -Ionisation des Grundzustandes mit 183,34 eV an. $\text{—}\text{—}\text{—}$: angeregte Zustände sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen des Grundzustandes. --- : angeregte Zustände der jeweiligen Konfigurationen sowie Bereiche verschiedener Innerschalen-Anregungen der angeregten Zustände. — : Lotz-Formel [Lot-67], einbezogen wurde die $5d$ -Schale.

Die Einsatzschwelle des in Abbildung 6.12 gezeigten Wirkungsquerschnittes $\sigma_{10,11}$ für die Einfachionisation von Bi^{10+} -Ionen liegt mit etwa 170 eV gut 13 eV vor der berechneten Einsatzschwelle für die $5d$ -Ionisation des Grundzustandes von 183,34 eV. Die $6s$ -Ionisation des angeregten Zustandes $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$ kann schon ab 143,92 eV erfolgen. Der Zustand $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4$ hat mit 143,45 eV für die $6s$ -Ionisation einen nahezu identischen Wert. Auch hier ist nur ein äußerst geringer Anteil von Ionen in angeregten Zuständen zu finden. Demnach kann auch hier nur der Beitrag von $4f$ -Anregung-Autoionisation von Grundzustandsionen ab der Schwelle für den steilen Anstieg verantwortlich gemacht werden. Der Vergleich mit der Lotz-Formel, die nur direkte $5d$ -Ionisation berücksichtigt, zeigt eine Dominanz der indirekten $4f$ -Beiträge im Wirkungsquerschnitt. Ab etwas über 330 eV trägt die $4f$ -Ionisation zusätzlich zum Wirkungsquerschnitt bei, was in keinem anderen Wirkungsquerschnitt einen solchermaßen gut sichtbaren zusätzlichen Beitrag liefert. Die dargestellte Lotz-Formel wurde lediglich für die direkte Ionisation eines $5d$ -Elektrons berechnet und erreicht gerade mal 17% der Höhe des gemessene Wirkungsquerschnittes. In Tabelle 6.11 werden berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien aufgeführt.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	63	39,89–65,21
$\dagger\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	19	47,10–63,73
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^6)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	346	145,82–175,55
$*\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^4)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	346	146,05–178,70
$\dagger\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^5)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	815	146,20–177,66
$\dagger\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^4)$	$6s$ -Ionisation		143,45
$*\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^3)$	$6s$ -Ionisation		143,92
$\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^4)$	$5d$-Ionisation		183,34
$\dagger\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^3)$	$5d$ -Ionisation		191,02
$*\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^2)$	$5d$ -Ionisation		195,51
$\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^5)$	$4f$ -Ionisation		331,86
$\dagger\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^4)$	$4f$ -Ionisation		338,65
$*\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^3)$	$4f$ -Ionisation		344,92

Tabelle 6.11: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{10+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5$. Mit \dagger am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4$, mit $*$ bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$ berechnet.

6.1.10 Diskussion der Einfachionisation

Die Wirkungsquerschnitte des schweren Elementes Wismut haben durchweg Beiträge von ab der Einsatzschwelle wirksamen Anregungs-Autoionisationsprozessen. Gerade die Beiträge der $5d$ -Elektronen bei niedrigen Ladungszuständen ($q = 1, \dots, 4$) sowie der Elektronen tiefer liegender Schalen ($5p$, $5s$ und $4f$) bei Ladungszuständen $q \geq 5$ sorgen durchwegs für einen steilen Anstieg der Querschnitte direkt ab der Schwelle.

Für die niedrigen Ladungszustände mit $6p$ - und $6s$ -Elektronen im Grundzustand, also bei Bi^+ - bis Bi^{4+} -Ionen, liegt noch kein nennenswerter Anteil an Ionen im metastabilen Zustand im Ionenstrahl vor. Für Bi^{4+} -Ionen (s. Abb. 6.13) ist der Anteil an Ionen im metastabilen Zustand sehr deutlich vor der Einsatzschwelle des Grundzustandes zu erkennen, die lineare Darstellung (s. Abb. 6.5) zeigt jedoch, dass dieser Anteil nur einen kleinen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt liefert. Auch die Ladungszustände $q = 8, 9$ und 10 der Bi^{q+} -Ionen haben nur geringe Anteile angeregter Ionen.

Für die Ladungszustände $q = 5, 6$ und 7 ist ein hoher Anteil metastabiler Ionen im Ionenstrahl der Bi^{q+} -Ionen zu finden. Da die Energien der beiden möglichen angeregten Zustände mit einem oder zwei $6s$ -Elektronen sehr nahe beieinander liegen, ist nicht zu klären, welcher Zustand dominiert.

Auch in anderen Arbeiten mit elektronenreichen Elementen (z.B. [Aic-00] über Praseodym und Samarium) ist das Problem zu finden, dass EZR-Ionenquellen einen recht hohen Anteil an Ionen in metastabilen Zuständen erzeugen. Bei den von Aichele untersuchten Ionen wurde noch die 10 GHz EZR-Ionenquelle [Lie-93] benutzt.

Die schon 1985 gefundene Überkreuzung der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ wurde erneut bestätigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in hervorragender Übereinstimmung mit den damaligen Messungen. Der Ursprung dieser Kreuzung ist darin zu finden, dass für Bi^+ -Ionen auf die Ionisation eines $5d$ -Elektrons eine Autoionisation folgt, d.h. die $5d$ -Ionisation nur zu $\sigma_{1,3}$ beiträgt. Bei $\sigma_{2,3}$ ist diese Ionisation-Autoionisation energetisch nicht möglich, d.h. die volle $5d^{10}$ -Schale trägt zum Wirkungsquerschnitt bei. Dadurch tragen bei $\sigma_{1,2}$ zum Wirkungsquerschnitt nur die $6p^2 6s^2$ -Elektronen bei, während zum Wirkungsquerschnitt $\sigma_{2,3}$ die $6p 6s^2 5d^{10}$ -Elektronen beitragen. Dieser einzigartige Effekt ist außer bei Wismut-Ionen nur noch bei Antimon-Ionen ebenfalls mit der „Kreuzung“ von $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ bekannt. Eine ausführliche Diskussion ist in [Mül-85a] zu finden.

Abbildung 6.13 zeigt alle gemessenen Wirkungsquerschnitte von Bi^{q+} -Ionen ($q = 1, \dots, 10$) in doppellogarithmischer Darstellung. Es fällt auf, dass sich die Wirkungsquerschnitte höherer Ladungszustände trotz starker Beiträge indirekter Prozesse nicht überkreuzen. Man kann aber in der Abbildung

erkennen, dass sich die Wirkungsquerschnitte von Bi^{8+} -, Bi^{9+} - und Bi^{10+} -Ionen zu hohen Elektronenenergien hin stark einander annähern. Dies kann daran liegen, dass EA-Beiträge zu höheren Ladungszuständen hin relativ zu direkten Ionisationsbeiträgen mehr zum Wirkungsquerschnitt beitragen können. Für Bi^{10+} -Ionen waren erstmalig Beiträge der direkten $4f$ -Ionisation zu erkennen.

Alle Wirkungsquerschnitte werden aufgrund der großen Beiträge indirekter Prozesse von der semiempirischen Lotz-Formel unterschätzt; teilweise werden nur 17% der Höhe des gemessenen Querschnittes erreicht. Die Anregungs-Autoionisationsprozesse tragen ab der Einsatzschwelle so stark zum Wirkungsquerschnitt bei, dass das Maximum der Wirkungsquerschnitte energetisch viel früher erreicht wird, als es die Lotz-Formel vorhersagt. Quantenmechanische Berechnungen zu dem Vielelektronensystem Wismut liegen bislang nicht vor.

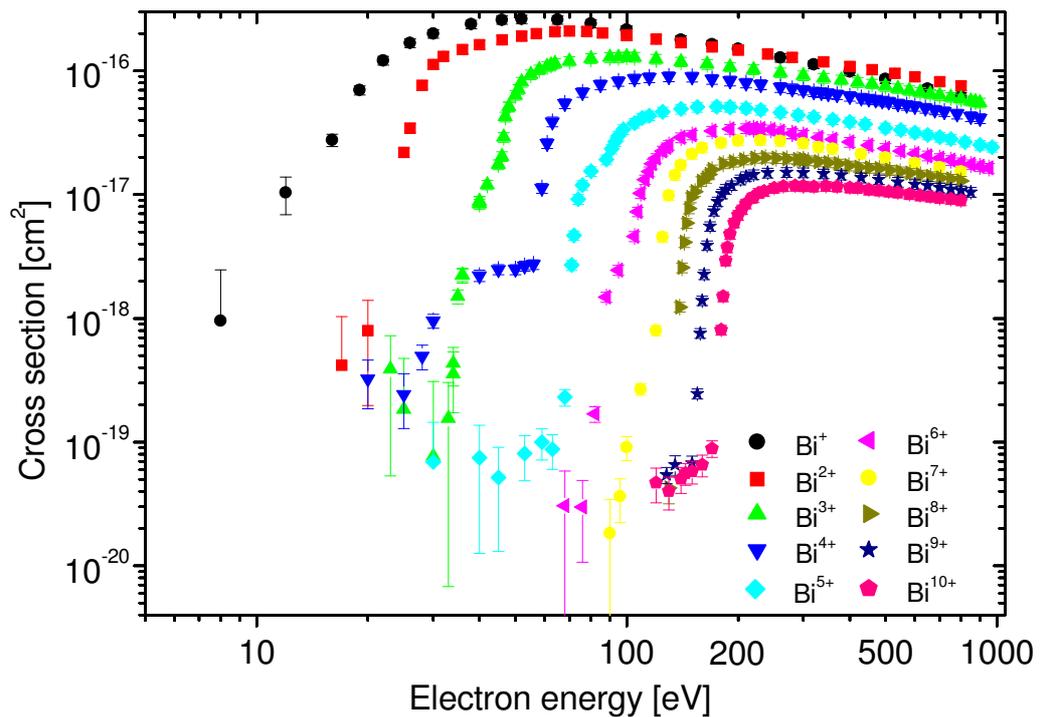


Abbildung 6.13: Wirkungsquerschnitte für die Einfachionisation von Wismut-Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an.

6.2 Doppelionisation

Die gemessenen Wirkungsquerschnitte für die Doppelionisation von Bi^{q+} -Ionen ($q = 1 - 10$, Abbildungen 6.14-6.23) liegen in ihrem Maximum in etwa eine Größenordnung niedriger als die Maxima der Querschnitte der Einfachionisation. Eine Ausnahme bildet dabei der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{1,3}$ der Doppelionisation von Bi^+ (s. folgenden Abschnitt 6.2.1). Von den teilweise großen Beiträgen von Ionen in metastabilem Zustand zu den Querschnitten, wie sie bei der Einfachionisation beobachtet wurden, ist bei der Doppelionisation nicht viel zu bemerken. Dies liegt daran, dass das Verhältnis von Anregungs- und Ionisationsenergie bei der Mehrfachionisation kleiner ist.

Die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,4}$ und $\sigma_{3,5}$ können mit den 1985 von Müller et al. [Mül-85a] gemessenen Querschnitten verglichen werden. Alle Querschnitte werden auch mit den semiempirischen Formeln von Fisher et al. [Fis-95] und Bélenger et al. [Bél-97, She-95] verglichen und am Ende dieses Abschnittes diskutiert. Da die semiempirischen Formeln von Fisher et al. [Fis-95] von den Autoren Skalierungsgesetze genannt werden, wird dieser Begriff auch in dieser Arbeit verwendet.

Das erste Skalierungsgesetz ist nur für direkte Ionisationsmechanismen gültig. Zusätzlich ist es eigentlich für Systeme mit lediglich bis zu zehn Elektronen gedacht und daher nur mit Vorsicht für ein Vielelektronensystem wie Wismut anzuwenden. Das zweite Skalierungsgesetz ist zur Darstellung indirekter Prozesse und für Systeme mit mehr als zehn Elektronen gültig und daher im Falle von Wismut anwendbar. Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara wurde von Bélenger et al. für die Doppelionisation weiterentwickelt und ist für alle Elemente gültig.

6.2.1 Bi^+ (Grundzustand: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$)

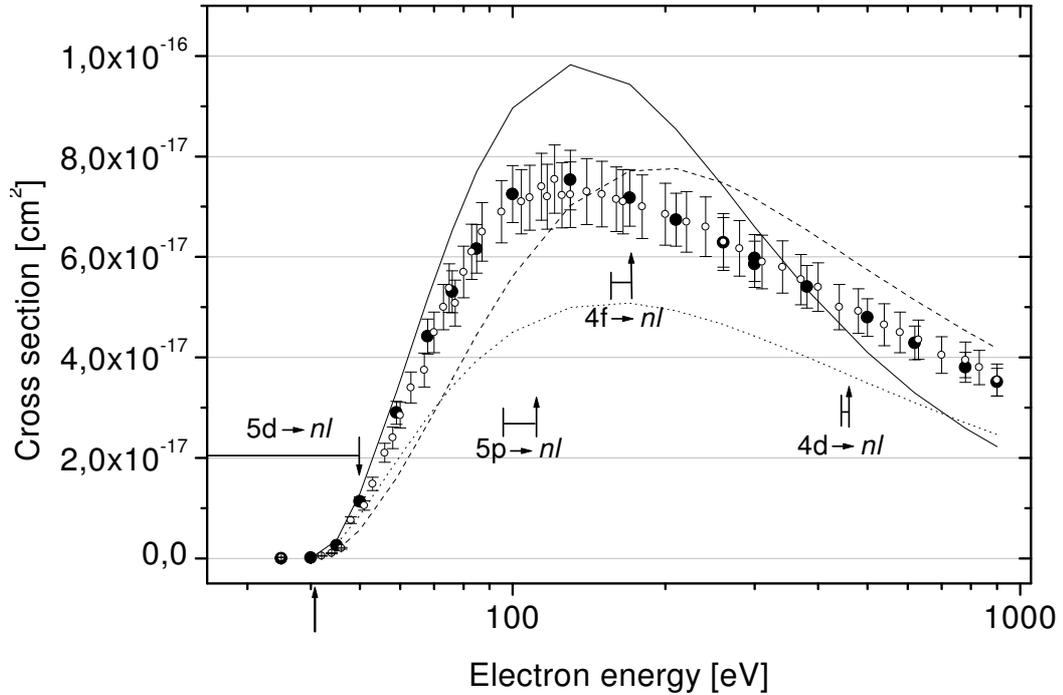


Abbildung 6.14: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{1,3}$ für die Doppelionisation von Bi^+ -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die Ionisationsschwelle für die Ionisation von zwei $6p$ -Elektronen mit 40,74 eV an. \bullet : $\sigma_{1,3}$, diese Arbeit; \circ : $\sigma_{1,3}$, Müller et al. [Mül-85a]. \uparrow : angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes sowie Bereiche für verschiedene Innerschalen-Anregungen bis zur entsprechenden Ionisationsschwelle. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. \cdots : semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Wie in Abbildung 6.14 zu erkennen ist, stimmt die berechnete Einsatzschwelle von 40,74 eV für die $6p6p$ -Doppelionisation von Bi^+ -Ionen gut mit dem experimentell bestimmten Wert sowie dem spektroskopisch ermittelten Wert von 42,25 eV überein. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{1,3}$ ist mit einem Maximum von $7,5 * 10^{-17} \text{cm}^2$ einer der größten Wirkungsquerschnitte für Doppelionisation. Die Einsatzschwelle läßt im Gegensatz zum Querschnitt der Einfachionisation keine Rückschlüsse auf Anteile metastabiler Ionen im Ionenstrahl zu. Wie schon bei der Einfachionisation ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Messungen von Müller et al. [Mül-85a] zu erkennen. Der Wirkungsquerschnitt steigt rasch an, was durch die starken Beiträge der $5d$ -Ionisation mit nachfolgender Autoionisation erklärt wurde. Die Ionisation von Elektronen tiefer liegender Schalen liefert keine als Stufen erkennbaren Beiträge. Das langsame Abfallen des Querschnittes nach dem Maximum kann aus Beiträgen der $4f$ -Ionisation-Autoionisation resultieren.

Obwohl das erste Skalierungsgesetz von Fisher et al. [Fis-95] nur für Systeme mit weniger als 10 Elektronen gedacht ist, wird es hier mit eingezeichnet. Trotz einer leichten Überschätzung des Wirkungsquerschnittes gibt es die Lage des Maximums gut wieder. Allerdings fällt der Verlauf nach dieser Formel zu hohen Energien hin zu steil ab. Das zweite Skalierungsgesetz beschreibt die Höhe des Maximums zutreffender, gibt aber die Lage bei einer zu hohen Elektronenenergie wieder. Beide Gesetze liefern recht gute Ergebnisse, die innerhalb der von Fisher et al. angegebenen Genauigkeit von etwa einem Faktor zwei liegen.

Der gleiche Fehlerbereich wird für die semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97] angegeben und ist hier insofern notwendig, als dass diese Formel den Wirkungsquerschnitt unterschätzt. Die Lage des Maximums wird dafür fast ebenso gut wiedergegeben wie es das erste Skalierungsgesetz von Fisher et al. tat. Verschiedene Anregungs- und Ionisationsenergien sind in Tabelle 6.12 aufgeführt.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^+:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^3)$	$6s \rightarrow 6p$ Anregung	10	8,15–18,53
$\text{Bi}^+:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^3)$	$5d \rightarrow 6p$ Anregung	38	23,36–33,07
$\text{Bi}^+:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3)$	$5p \rightarrow 6p$ Anregung	28	95,74–126,43
$\text{Bi}^+:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^3)$	$4f \rightarrow 6p$ Anregung	40	156,15–167,61
$\text{Bi}^+:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3)$	$4d \rightarrow 6p$ Anregung	38	444,35–474,49
$\text{Bi}^+:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3)$	$4p \rightarrow 6p$ Anregung	28	684,72–819,41
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6p$ -Ionisation		15,76
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$6s$ -Ionisation		23,2
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^2)$	$5d$ -Ionisation		49,85
$\text{Bi}^{2+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$5p$ -Ionisation		111,4
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^2)$	$4f$ -Ionisation		171,79
$\text{Bi}^{2+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$4d$ -Ionisation		460
$\text{Bi}^{2+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$4p$ -Ionisation		700,37
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$6p6p$-Ionisation		40,74
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6p6s$ -Ionisation		48,15
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^1)$	$6p5d$ -Ionisation		65,12
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^1)$	$6p4f$ -Ionisation		198,09
$\text{Bi}^{3+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6p4d$ -Ionisation		486,31
$\text{Bi}^{3+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6p4p$ -Ionisation		726,66

Tabelle 6.12: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^+ -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^+:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$.

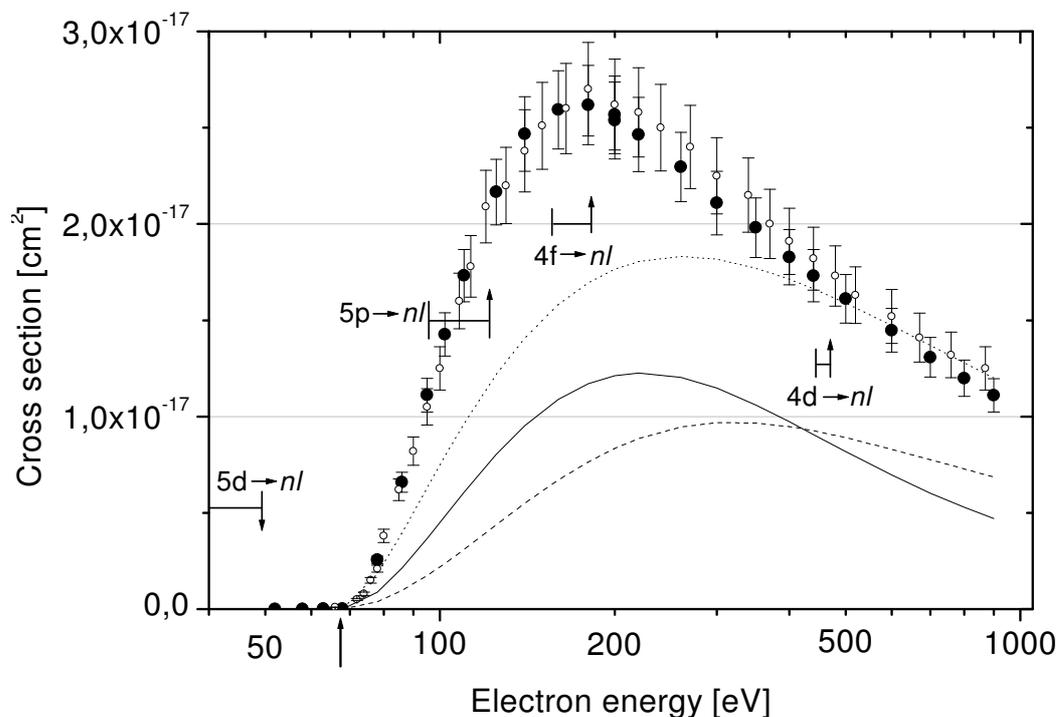
6.2.2 Bi^{2+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$)

Abbildung 6.15: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{2,4}$ für die Doppelionisation von Bi^{2+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $6p, 6s$ -Ionisationsschwelle mit 67,41 eV an. ●: $\sigma_{2,4}$, diese Arbeit; ○: $\sigma_{2,4}$, Müller et al. [Mül-85a]. \uparrow : angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes sowie Bereiche für verschiedene Innerschalen-Anregungen bis zur entsprechenden Ionisationsschwelle. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Ebenso wie beim Wirkungsquerschnitt $\sigma_{1,3}$ stimmt auch beim Querschnitt $\sigma_{2,4}$ die experimentell bestimmte Einsatzschwelle gut mit dem durch das GRASP-Programm [Dya-89] errechneten Wert von 67,41 eV und dem spektroskopisch ermittelten Wert von 70,86 eV überein. Die Übereinstimmung mit den von Müller et al. [Mül-85a] gemessenen Werten ist wiederum sehr gut. Der Wirkungsquerschnitt steigt recht steil bis zum Maximum an und fällt nach Erreichen des Maximums relativ langsam ab. Ein Blick in Tabelle 6.13 zeigt viele Ionisationsmöglichkeiten direkt ab der Einsatzschwelle. So können $6s6s$ -Ionisation und $6p5d$ -Ionisation ab 78,23 eV bzw. 85,65 eV zum Querschnitt beitragen. Beiträge indirekter Prozesse fallen ebenso wie bei einfach geladenen Wismut-Ionen nicht durch sichtbare Stufen auf.

Die in Tabelle 6.13 aufgeführten Energiewerte lassen oberhalb des Maximums Beiträge durch $4f$ -Innerschalenionisation mit nachfolgender Autoionisation vermuten, es ist aber keine Stufe im Wirkungsquerschnitt zu erkennen, die diese Vermutung bestärkt.

Das erste Skalierungsgesetz von Fisher et al. unterschätzt den Wirkungsquerschnitt um mehr als einen Faktor 2 und liegt damit außerhalb des angegebenen Fehlers. Erstaunlicherweise wird die Lage des Maximums aber von diesem Skalierungsgesetz am besten wiedergegeben. Das zweite Skalierungsgesetz von Fisher et al. unterschätzt den Querschnitt noch mehr und erreicht mit der Vorhersage der Höhe des Maximums nur ein Drittel des experimentell bestimmten Wertes. Zudem wird die energetische Lage des Maximums bei ungefähr 300 eV angegeben, während der gemessene Querschnitt sein Maximum bei etwa 180 eV hat.

Die semiempirische Formel von Bélenger et al. gibt die Lage des Maximums etwas besser als das zweite Skalierungsgesetz wieder, aber auch etwas schlechter als das erste. Dafür wird die Höhe des Maximums immerhin innerhalb der angegebenen Genauigkeit von einem Faktor 2 erreicht und weniger unterschätzt als durch die beiden anderen Vorhersagen.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$6s \rightarrow 6p$ Anregung	8	7,44–16,82
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^2)$	$5d \rightarrow 6p$ Anregung	28	23,22–34,08
$\text{Bi}^{2+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$5p \rightarrow 6p$ Anregung	21	95,64–127,79
$\text{Bi}^{2+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$4p \rightarrow 6p$ Anregung	21	684,61–820,83
$\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^2)$	$4f \rightarrow 6p$ Anregung	30	156,02–168,90
$\text{Bi}^{2+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$4d \rightarrow 6p$ Anregung	28	444,23–475,76
$\text{Bi}^{2+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2)$	$4p \rightarrow 6p$ Anregung	21	684,61–820,83
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$6p$ -Ionisation		24,97
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6s$ -Ionisation		32,39
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^1)$	$5d$ -Ionisation		49,36
$\text{Bi}^{3+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$5p$ -Ionisation		121,75
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^1)$	$4f$ -Ionisation		182,33
$\text{Bi}^{3+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$4d$ -Ionisation		470,54
$\text{Bi}^{3+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$4p$ -Ionisation		710,90
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6p6s$-Ionisation	67,41	
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6s6s$ -Ionisation	78,23	
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9)$	$6p5d$ -Ionisation	85,65	
$\text{Bi}^{4+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$6p5p$ -Ionisation	158,34	
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10})$	$6p4f$ -Ionisation	218,88	
$\text{Bi}^{4+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$6p4d$ -Ionisation	507,11	
$\text{Bi}^{4+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$6p4p$ -Ionisation	747,47	

Tabelle 6.13: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{2+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{2+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$. ‡: die Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.2.3 Bi^{3+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$)

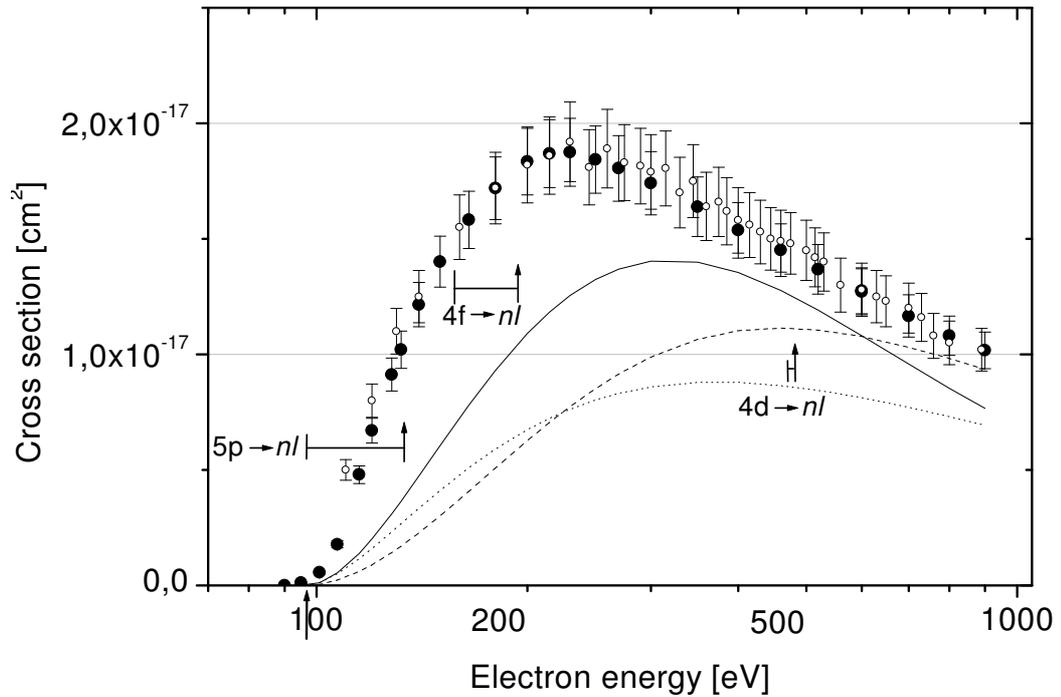


Abbildung 6.16: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{3,5}$ für die Doppelionisation von Bi^{3+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $6s6s$ -Ionisationsschwelle des Grundzustands mit 96,67 eV an. ●: $\sigma_{3,5}$, diese Arbeit; ○: $\sigma_{3,5}$, Müller et al. [Mül-85a]. ┆: angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes sowie Bereiche für verschiedene Innerschalen-Anregungen bis zur entsprechenden Ionisationsschwelle. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Auch für den Wirkungsquerschnitt $\sigma_{3,5}$ stimmt die berechnete Einsatzschwelle von 96,67 eV gut mit dem experimentell beobachteten Wert von etwa 95 eV überein. Spektroskopisch wurden von Moore [Moo-70] 101,3 eV ermittelt. Die Übereinstimmung mit den von Müller et al. [Mül-85a] durchgeführten Messungen ist wiederum sehr gut. Der Wirkungsquerschnitt steigt recht steil an, was mit den in den Tabellen 6.4 und 6.14 aufgeführten Energiewerten für eine mögliche $5p$ -Anregung-Doppel-Autoionisation ab der Schwelle erklärt werden kann. Innerschalenionisation mit nachfolgender Autoionisation durch z.B. $5p$ -Ionisation ab 133,36 eV oder $4f$ -Ionisation ab 193,91 eV liefert keinen durch Stufen sichtbaren zusätzlichen Beitrag. Nach Erreichen des Maximums fällt der Wirkungsquerschnitt recht langsam ab, was durch zusätzliche Möglichkeiten für die Doppelionisation wie $6s5p$ - oder $6s4f$ -Doppelionisation (vgl. Tabelle 6.14) aufgeführt erklärt werden kann.

Das erste Skalierungsgesetz von Fisher et al. erreicht bei diesem Wirkungsquerschnitt die beste Übereinstimmung mit den Meßdaten. Zwar wird die Lage des Maximums bei einer zu hohen Energie angegeben, aber die Höhe liegt innerhalb des angegebenen Fehlers. Das zweite Skalierungsgesetz vermutet das Maximum bei etwa 450 eV und liegt damit um über einen Faktor 2 höher, als das experimentell bestimmte Maximum tatsächlich ist. Die Höhe des Maximums wird um etwas weniger als einen Faktor 2 unterschätzt.

Die semiempirische Formel von Bélenger et al. gibt die energetische Lage des Maximums ebenso wie das erste Skalierungsgesetz etwas zu hoch an. Allerdings wird der Wirkungsquerschnitt stärker als von den beiden Skalierungsgesetzen unterschätzt und liegt knapp außerhalb des angegebenen Fehlers.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$6s \rightarrow 6p$ -Anregung	4	7,41–14,24
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^1)$	$5d \rightarrow 6p$ -Anregung	12	24,38–31,35
$\text{Bi}^{3+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$5p \rightarrow 6p$ -Anregung	10	96,77–124,86
$\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10} 6p^1)$	$4f \rightarrow 6p$ -Anregung	12	157,36–166,16
$\text{Bi}^{3+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$4d \rightarrow 6p$ -Anregung	12	470,54–497,99
$\text{Bi}^{3+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1)$	$4p \rightarrow 6p$ -Anregung	10	710,9–842,96
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s$ -Ionisation		42,44
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9)$	$5d$ -Ionisation		60,68
$\text{Bi}^{4+}:(5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$5p$ -Ionisation		133,36
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10})$	$4f$ -Ionisation		193,91
$\text{Bi}^{4+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$4d$ -Ionisation		482,14
$\text{Bi}^{4+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$4p$ -Ionisation		722,49
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10})$	$6s6s$-Ionisation		96,67
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9)$	$6s5d$ -Ionisation		115,58
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8)$	$5d5d$ -Ionisation		136,68
$\text{Bi}^{5+}:(5p^5 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s5p$ -Ionisation		188,68
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^{10})$	$6s4f$ -Ionisation		249,73
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^9)$	$5d4f$ -Ionisation		272,64
$\text{Bi}^{5+}:(4d^9 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s4d$ -Ionisation		537,97
$\text{Bi}^{5+}:(4p^5 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s4p$ -Ionisation		778,28
$\text{Bi}^{5+}:(4s^1 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s4s$ -Ionisation		1040,20

Tabelle 6.14: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{3+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{3+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10})$

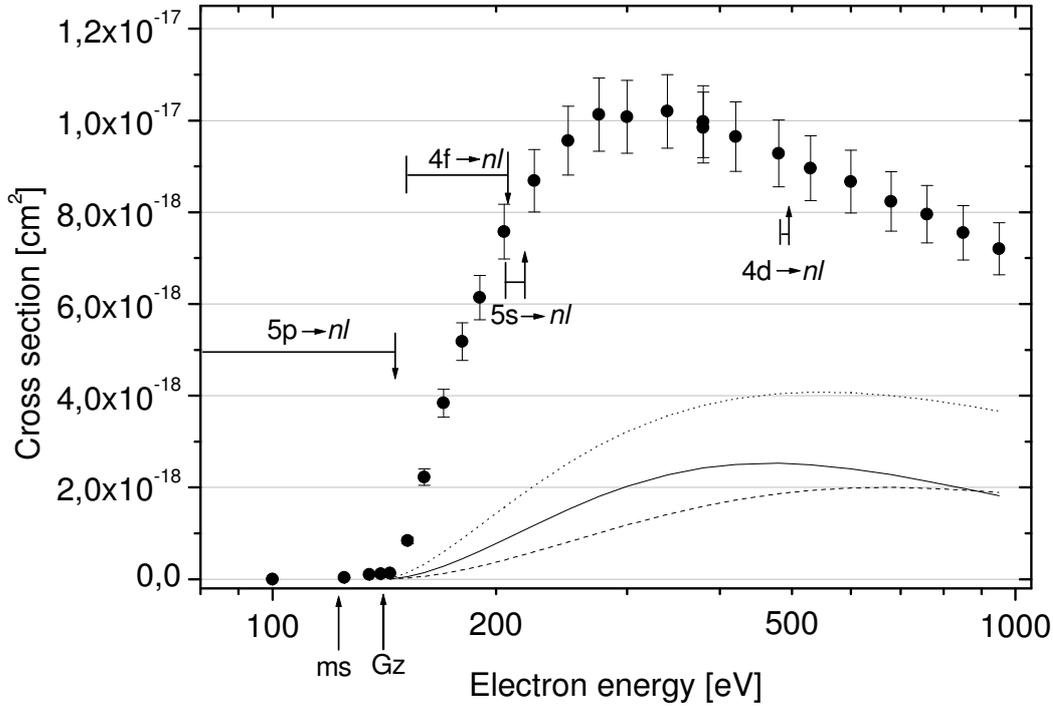
6.2.4 Bi^{4+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$)

Abbildung 6.17: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,6}$ für die Doppelionisation von Bi^{4+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die $6s$, $5d$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit $141,04$ eV und die $6s$, $6s$ -Ionisation des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{4+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9$ mit $122,8$ eV an. \dashv : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,6}$ für die Doppelionisation von Bi^{4+} -Ionen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Einsatzschwelle (141,04 eV) mit dem gemessenen Wert von etwa 144 eV. Der spektroskopisch ermittelte Wert von 144,3 eV [Moo-70] wurde sehr gut getroffen.

Ein sehr geringer Beitrag ist bei niedrigeren Energien bis etwa 125 eV zu sehen, was sich auf die $6s, 6s$ -Einsatzschwelle des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{4+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9$ mit 122,8 eV zurückführen läßt.

Fast ab der Einsatzschwelle sind Beiträge durch $5p$ -Ionisation-Autoionisation möglich. Der Querschnitt steigt bis zu seinem Maximum bei etwa 275 eV steil an. Eine explizite Stufe durch Ionisation-Autoionisation von Elektronen einer inneren Schale ist im Verlauf des Querschnittes nicht erkennbar. Im untersuchten Energiebereich sind eine Vielzahl von direkten Beiträgen aus der Doppelionisation des Grundzustandes möglich. Auch indirekte Prozesse wie Anregung mit doppelter Autoionisation ($5p$ -EDA, $4f$ -EDA, $5s$ -EDA), sowie der Ionisation mit nachfolgender Autoionisation sind im Bereich des Anstiegs möglich (vgl. Tabelle 6.15). Daraus resultiert der starke Anstieg und die weit über den Erwartungen der semiempirischen Formeln liegende Höhe des Wirkungsquerschnittes und das frühere Erreichen des experimentell gefundenen Maximums im Vergleich zu den semiempirischen Formeln.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. unterschätzen beide den Wirkungsquerschnitt um etwa einen Faktor 5, liegen also erheblich außerhalb des Fehlers. Die Lage des Maximums wird wiederum vom hier eigentlich nicht gültigen ersten Skalierungsgesetz besser wiedergegeben als vom zweiten.

Die semiempirische Formel von Bélenger et al. gibt das Maximum ähnlich wie die Formeln von Fisher bei etwa dem doppelten der Energie der wirklichen Lage an. Die Höhe des Wirkungsquerschnittes wird nicht so massiv unterschätzt; mit einem Faktor knapp über 2 jedoch mehr, als es der angegebene Fehlerbereich der Formel erlauben würde.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9)$	$5d \rightarrow 6s$ Anregung	2	18,24–21,21
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]5p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$5p \rightarrow 6s$ Anregung	2	90,93–115,43
$*\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10})$	$4f \rightarrow 5d$ Anregung	2	133,23–138,48
$\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{13} 5d^{10})$	$4f \rightarrow 6s$ Anregung	2	151,47–156,72
$\text{Bi}^{4+}:(5s^1 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$5s \rightarrow 6s$ Anregung	1	205,98
$\text{Bi}^{4+}:(4d^9 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$4d \rightarrow 6s$ Anregung	2	482,14–506,05
$\text{Bi}^{4+}:(4p^5 6s^2 4f^{14} 5d^{10})$	$4p \rightarrow 6s$ Anregung	2	722,49–851,14
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10})$	$6s$ -Ionisation		54,24
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9)$	$5d$ -Ionisation		73,14
$\text{Bi}^{5+}:(5p^5 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$5p$ -Ionisation		146,25
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^{10})$	$4f$ -Ionisation		207,3
$\text{Bi}^{5+}:(5s^1 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$5s$ -Ionisation		218,59
$\text{Bi}^{5+}:(4d^9 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4d$ -Ionisation		495,53
$\text{Bi}^{5+}:(4p^5 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4p$ -Ionisation		735,84
$\text{Bi}^{5+}:(4s^1 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4s$ -Ionisation		997,77
$*\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^9)$	$6s6s$ -Ionisation		122,8
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^9)$	$6s5d$-Ionisation		141,04
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8)$	$5d5d$ -Ionisation		162,45
$\text{Bi}^{6+}:(5s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s5s$ -Ionisation		286,93
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^9)$	$5d4f$ -Ionisation		299,39
$\text{Bi}^{6+}:(4d^9 4f^{14} 5d^{10})$	$6s4d$ -Ionisation		563,98
$\text{Bi}^{6+}:(4p^5 4f^{14} 5d^{10})$	$6s4p$ -Ionisation		804,29
$\text{Bi}^{6+}:(4s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s4s$ -Ionisation		1066,31

Tabelle 6.15: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{4+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10})$. Die mit * am Zeilenbeginn markierte Energie wurde relativ zum metastabilen Zustand $\text{Bi}^{4+}:([\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9)$ berechnet.

6.2.5 Bi^{5+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$)

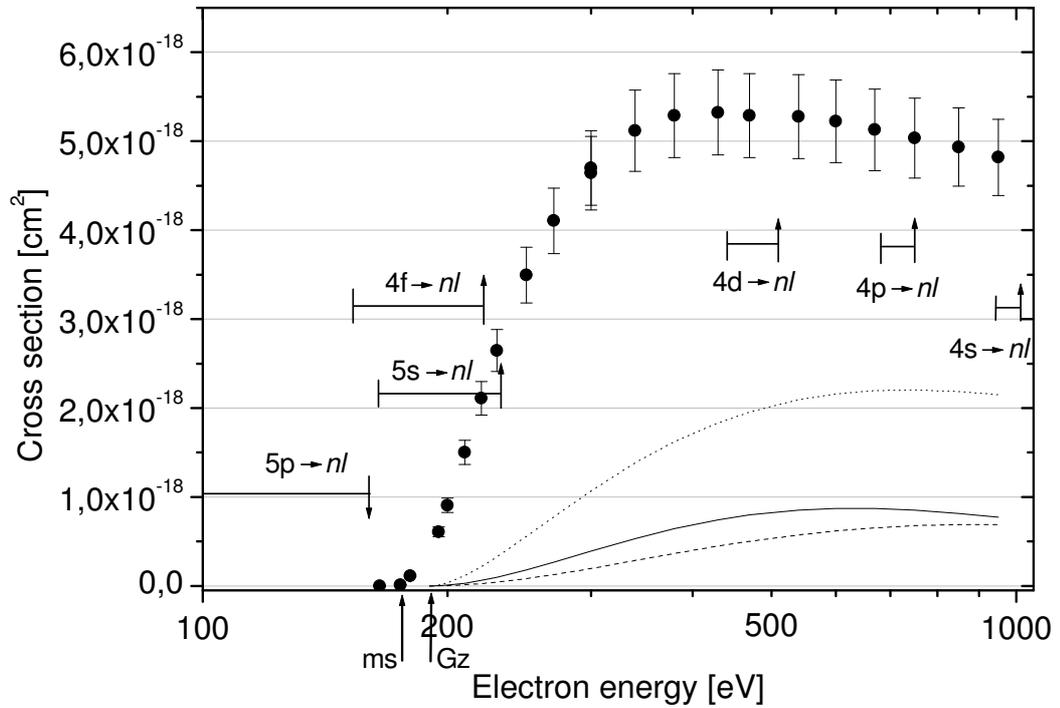


Abbildung 6.18: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{5,7}$ für die Doppelionisation von Bi^{5+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der erste Pfeil gibt die $6s5d$ -Ionisationsschwelle des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{5+}[6s^2 4f^{14} 5d^8]$ mit 175,78 eV an. Der zweite Pfeil gibt die $5d5d$ -Ionisationsschwelle bezüglich des Grundzustandes mit 190,52 eV an. \dashv : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. \cdots : semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Abbildung 6.18 zeigt die Doppelionisation von Bi^{5+} -Ionen. Wiederum ist eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Einsatzschwelle von etwa 175 eV mit dem berechneten Wert von 175,78 eV zu beobachten. Letzterer gilt allerdings für die $6s5d$ -Doppelionisation des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8$; die $5d5d$ -Doppelionisation des Grundzustandes erfolgt erst ab 190,52 eV. Ab der Einsatzschwelle sind schon Beiträge durch $5s$ - und $4f$ -Anregung-Doppel-Autoionisation möglich, die ebenfalls zu dem steilen Anstieg beitragen können. Der Anteil der Beiträge von Ionen in metastabilen Zuständen ist erkennbar gering, daher wurde in der Abbildung auf die Darstellung angeregter Bereiche für diese Ionen verzichtet.

Nach dem Erreichen des Maximums ist bei etwa 500 eV ein sehr kleiner zusätzlicher Anstieg zu beobachten, der wohl auf Beiträge durch $4d$ -Ionisation mit nachfolgender Autoionisation zurückzuführen ist. Bei höheren Energien kann auch noch die Innerschalenionisation eines $4p$ -Elektrons einen zusätzlichen Beitrag liefern. Denkbar ist auch ein Beitrag durch $4f4f$ -Doppelionisation in dem Bereich oberhalb 400 eV. Leider kann das GRASP-Programmpaket nur eine begrenzte Anzahl an Konfigurationen berücksichtigen und versagt bei den Berechnungen der Zustände $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{12} 5d^8$ bis $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{12} 5d^{10}$. Die $5d4f$ -Ionisation des Grundzustandes liegt bei 328,05 eV. Vergleicht man die in Tabelle 6.16 angegebenen Werte für $5d5d$ -Doppelionisation mit dem Wert für $5d4f$ -Doppelionisation, liegt obige Vermutung aber nahe. Auch die $5d5p$ -Doppelionisation konnte nicht berechnet werden.

Die beiden Skalierungsgesetze von Fisher et al. unterschätzen den Wirkungsquerschnitt um einen Faktor von mehr als 5. Die energetische Lage des Maximums wird zu hoch angegeben.

Die Formel von Bélenger et al. gibt ebenfalls das Maximum bei etwa 750 eV an, experimentell wurden jedoch 430 eV gefunden. Sie liegt dafür mit einer Unterschätzung der Querschnittsgröße von etwas mehr als einem Faktor von 2 nur gerade so außerhalb des angegebenen Fehlers.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{5+}:(5p^5 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$5p \rightarrow 6s$ -Anregung	4	92,01–116,91
$\text{Bi}^{5+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^{10})$	$4f \rightarrow 6s$ -Anregung	4	153,06–158,38
$\text{Bi}^{5+}:(5s^1 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$5s \rightarrow 6s$ -Anregung	2	164,35–166,05
$\text{Bi}^{5+}:(4d^9 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4d \rightarrow 6s$ -Anregung	4	441,29–465,29
$\text{Bi}^{5+}:(4p^5 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4p \rightarrow 6s$ -Anregung	4	681,6–810,36
$\text{Bi}^{5+}:(4s^1 6s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4s \rightarrow 6s$ -Anregung	2	943,53–944,28
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^9)$	$5d$ -Ionisation		86,8
$\text{Bi}^{6+}:(5p^5 4f^{14} 5d^{10})$	$5p$ -Ionisation		160,23
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^{10})$	$4f$ -Ionisation		221,48
$\text{Bi}^{6+}:(5s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$5s$ -Ionisation		232,69
$\text{Bi}^{6+}:(4d^9 4f^{14} 5d^{10})$	$4d$ -Ionisation		509,74
$\text{Bi}^{6+}:(4p^5 4f^{14} 5d^{10})$	$4p$ -Ionisation		750,06
$\text{Bi}^{6+}:(4s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4s$ -Ionisation		1012,07
$\dagger \text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^8)$	$6s5d$ -Ionisation		171,62
$*\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7)$	$6s5d$ -Ionisation		175,78
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^8)$	$5d5d$-Ionisation		190,52
$\text{Bi}^{7+}:(5p^5 4f^{14} 5d^9)$	$5d5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{7+}:(5p^5 4f^{13} 5d^{10})$	$5p4f$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^9)$	$5d4f$ -Ionisation		328,05
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{12} 5d^{10})$	$4f4f$ -Ionisation		‡

Tabelle 6.16: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{5+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9$ berechnet, mit * relativ zum Zustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8$. ‡: die Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

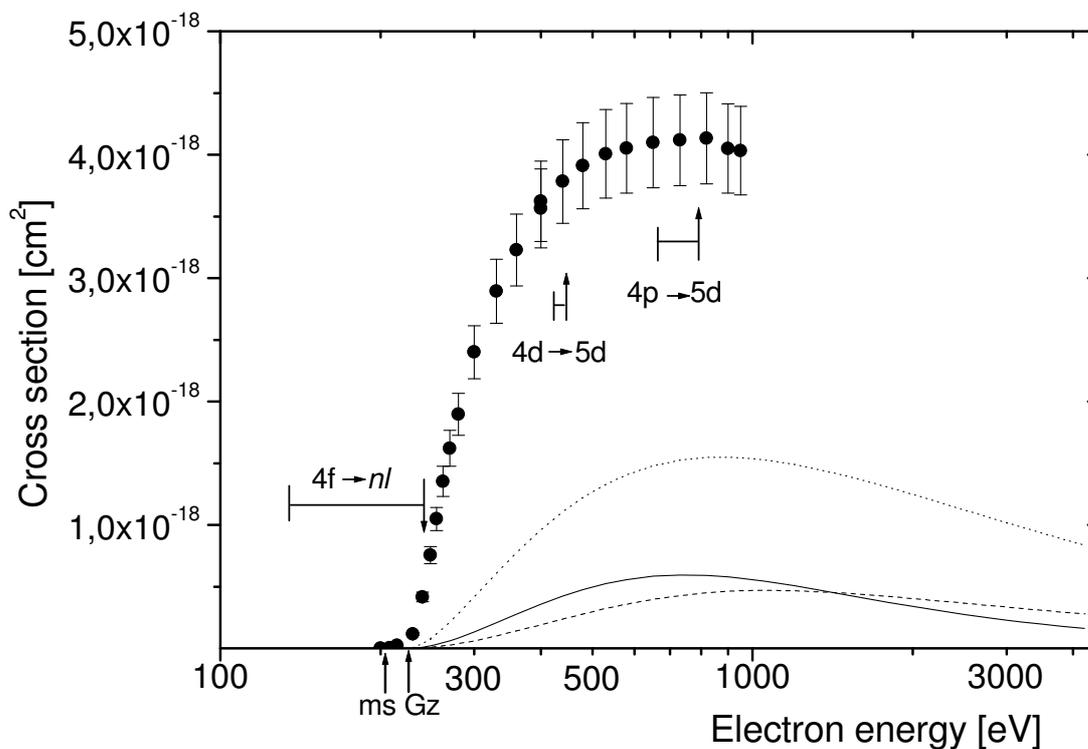
6.2.6 Bi^{6+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9$)

Abbildung 6.19: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{6,8}$ für die Doppelionisation von Bi^{6+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der erste Pfeil gibt die Ionisationsschwelle des metastabilen Zustandes $\text{Bi}^{6+}; [\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8$ mit 204,28 eV an. Der zweite Pfeil gibt die Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 225,7 eV an. \longleftarrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. \cdots : semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

In Abbildung 6.19 wird der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{6,8}$ der Doppelionisation von Bi^{6+} -Ionen dargestellt. Ein geringer Anteil metastabiler Ionen im Ionenstrahl wurde schon bei der Einfachionisation bemerkt. Im Fall der Doppelionisation ist dieser Anteil nur noch sehr schwach erkennbar. Der Querschnitt steigt gleich zu Beginn der Einsatzschwelle steil an. $4f$ -Anregungs-Doppel-Autoionisation kann nur in einem kleinen Energiebereich nach der Einsatzschwelle zum Querschnitt beitragen. $4f$ -Ionisation-Autoionisation ist aber danach ein möglicher Beitrag, der jedoch nicht durch eine explizite Stufe gekennzeichnet ist. Auch tiefer liegende Elektronen tragen nicht mit sichtbaren Stufen zum Wirkungsquerschnitt bei. Da das Maximum nur etwas überschritten wurde, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob wie bei $\sigma_{5,7}$ ein erneuter Anstieg nach dem Maximum erfolgt.

Die Lage des Maximums wird vom ersten Skalierungsgesetz von Fisher et al. fast richtig angegeben, während das zweite Skalierungsgesetz das Maximum bei einer mehr als doppelt so hohen Energie vermutet. Beide unterschätzen die Höhe des Querschnittes um fast einen Faktor 6.

Die semiempirische Formel von Bélenger et al. gibt die energetische Lage des Maximums leicht überhöht an, der Wirkungsquerschnitt wird durch die von der Formel nicht berücksichtigten Beiträge indirekter Prozesse um etwa einen Faktor 2,5 unterschätzt.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8)$	$5d \rightarrow 6s$ Anregung	16	21,42–33,5
$\text{Bi}^{6+}:(5p^5 4f^{14} 5d^{10})$	$5p \rightarrow 5d$ Anregung	2	73,43–98,12
$\text{Bi}^{6+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^{10})$	$4f \rightarrow 5d$ Anregung	2	134,68–139,93
$\text{Bi}^{6+}:(4d^9 4f^{14} 5d^{10})$	$4d \rightarrow 5d$ Anregung	2	422,94–446,85
$\text{Bi}^{6+}:(4p^5 4f^{14} 5d^{10})$	$4p \rightarrow 5d$ Anregung	2	663,25–791,92
$\text{Bi}^{6+}:(4s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$4s \rightarrow 5d$ Anregung	1	925,27
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^8)$	$5d$ -Ionisation		103,72
$\text{Bi}^{7+}:(5p^5 4f^{14} 5d^9)$	$5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^9)$	$4f$ -Ionisation		241,25
$\text{Bi}^{7+}:(4d^9 4f^{14} 5d^9)$	$4d$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{7+}:(4p^5 4f^{14} 5d^9)$	$4p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{7+}:(4s^1 4f^{14} 5d^9)$	$4s$ -Ionisation		‡
$\dagger\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^7)$	$6s5d$ -Ionisation		204,28
$*\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6)$	$6s5d$ -Ionisation		208,79
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^7)$	$5d5d$-Ionisation		225,7
$\text{Bi}^{8+}:(5p^5 4f^{14} 5d^8)$	$5d5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{8+}:(5p^5 4f^{13} 5d^9)$	$5p4f$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^8)$	$5d4f$ -Ionisation		366,12
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{12} 5d^9)$	$4f4f$ -Ionisation		‡

Tabelle 6.17: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{6+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^8$, mit * zum Zustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$ berechnet. ‡: die Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.2.7 Bi^{7+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$)

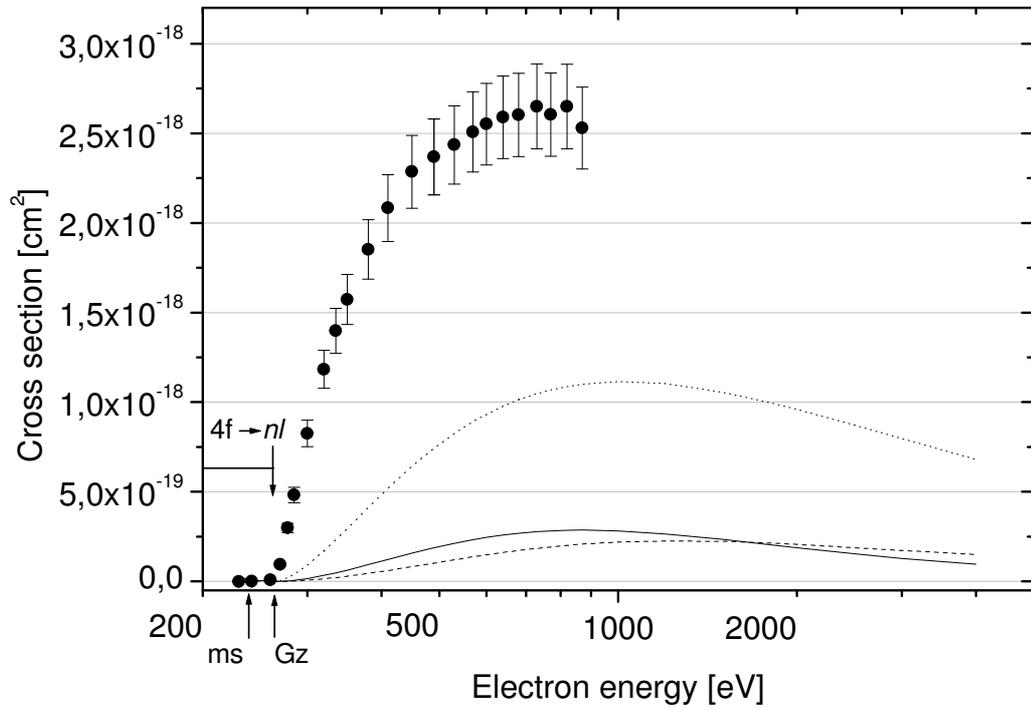


Abbildung 6.20: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{7,9}$ für die Doppelionisation von Bi^{7+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der erste Pfeil gibt die Ionisationsschwelle des metastabilen Zustandes $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7$ mit 238,96 eV an, der zweite Pfeil die Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 264,22 eV. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ·····: semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Der in Abbildung 6.20 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{7,9}$ zeigt keine sichtbaren Beiträge metastabiler Ionen. Der Querschnitt wurde mit dem in Abschnitt 6.3 beschriebenen Verfahren um die Verunreinigung an NO^+ -Ionen im Ionenstrahl korrigiert.

Nach einem steilen Anstieg direkt ab der Einsatzschwelle ist das Maximum des Querschnittes gerade noch bei etwa 730 eV erkennbar. $4f$ -Anregung-Doppel-Autoionisation oder $4f$ -Ionisation-Autoionisation kann nicht für den steilen Anstieg verantwortlich gemacht werden. Leider konnten keine Energiewerte für die Ionisation tiefer liegender Elektronen berechnet werden, sobald die $5d$ -Schale nicht mehr vollständig besetzt ist. Betrachtet man die Energiewerte der niedriger geladenen Ionen ($q \leq 6$) liegt die Vermutung aber nahe, dass auch in diesem Fall die Einsatzschwellen für die $4d$ -Anregung im Bereich von 400 eV liegen und somit nicht für den steilen Anstieg verantwortlich gemacht werden können. Die geringen Schwankungen im Bereich des Maximums sind nicht irgendwelchen Beiträgen indirekter Prozesse wie Innerschalenionisation mit nachfolgender Autoionisation zuzuordnen.

Auch bei diesem Querschnitt wird die energetische Lage des Maximums vom ersten Skalierungsgesetz nur leicht überschätzt, während das zweite Skalierungsgesetz das Maximum bei einer mehr als doppelt so hohen Energie vermutet. Während beide Skalierungsgesetze von Fisher et al. die Höhe des Querschnittes um fast einen Faktor von 10 unterschätzen, gibt die semiempirische Formel von Bélenger et al. den Querschnitt um etwa einen Faktor 2,2 zu klein an und liegt nur knapp außerhalb ihrer angegebenen Genauigkeit. Die Lage des Maximums wird etwas höher als vom 1. Skalierungsgesetz angegeben.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	38	25,26–40,08
$\text{Bi}^{7+}:(5p^5 4f^{14} 5d^9)$	$5p \rightarrow 5d$ -Anregung		‡
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^9)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	20	137,53–148,98
$\text{Bi}^{7+}:(4d^9 4f^{14} 5d^9)$	$4d \rightarrow 5d$ -Anregung		‡
$\text{Bi}^{7+}:(4p^5 4f^{14} 5d^9)$	$4p \rightarrow 5d$ -Anregung		‡
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^7)$	$5d$ -Ionisation		121,98
$\text{Bi}^{8+}:(5p^5 4f^{14} 5d^8)$	$5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^8)$	$4f$ -Ionisation		262,4
$\text{Bi}^{8+}:(4d^9 4f^{14} 5d^8)$	$4d$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{8+}:(4p^5 4f^{14} 5d^8)$	$4p$ -Ionisation		‡
$\dagger\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^6)$	$6s5d$ -Ionisation		238,96
$*\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5)$	$6s5d$ -Ionisation		241,99
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^6)$	$5d5d$-Ionisation		264,22
$\text{Bi}^{9+}:(5p^5 4f^{14} 5d^7)$	$5d5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^7)$	$5d4f$ -Ionisation		406,78
$\text{Bi}^{9+}:(5p^5 4f^{13} 5d^8)$	$5p4f$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{9+}:(4d^9 4f^{14} 5d^7)$	$5d4d$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{9+}:(4p^5 4f^{14} 5d^7)$	$5d4p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^8)$	$4f4f$ -Ionisation		‡

Tabelle 6.18: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{7+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7$, mit * bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$ berechnet. ‡: die Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

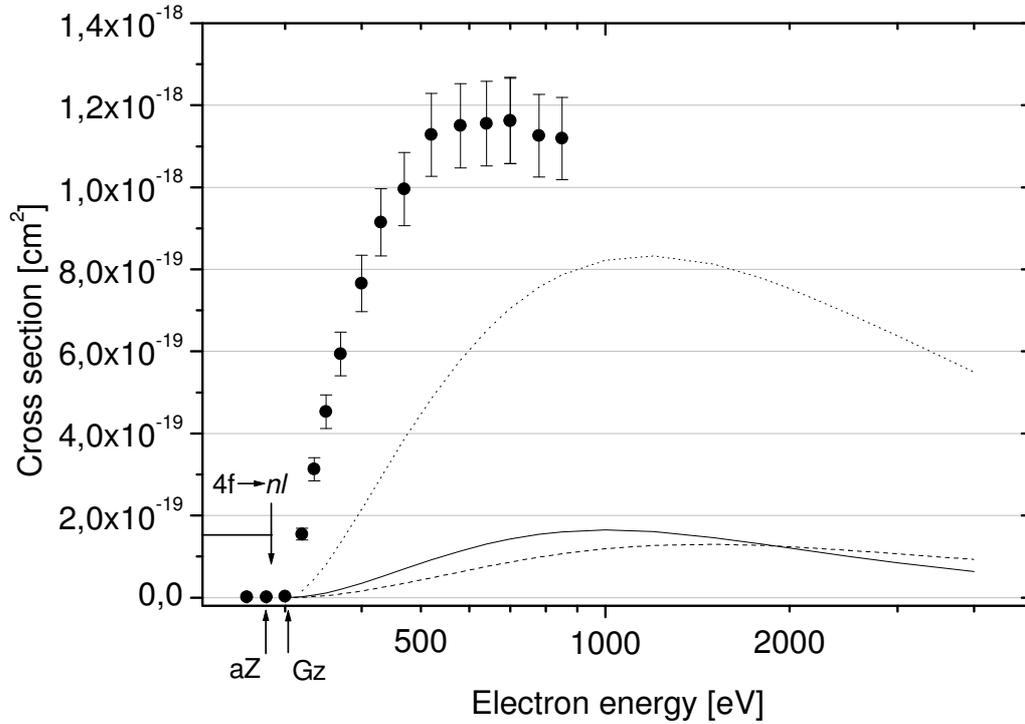
6.2.8 Bi^{8+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7$)

Abbildung 6.21: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{8,10}$ für die Doppelionisation von Bi^{8+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der erste Pfeil gibt die $6s5d$ -Ionisationsschwelle des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$ mit $279,27$ eV an, der zweite Pfeil gibt die $5d5d$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit $303,53$ eV an. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Der in Abbildung 6.21 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{8,10}$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Einsatzschwelle mit der für die $5d5d$ -Doppelionisation des Grundzustandes berechneten Einsatzschwelle. Die Einsatzschwelle für die $6s6s$ -Doppelionisation des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$, der bei der Einfachionisation noch geringe Beiträge lieferte, liegt 24,3 eV darunter. Wie schon bei Bi^{7+} -Ionen ließen sich leider keine Berechnungen für die Ionisation eines tiefer als in der $4f$ -Schale liegenden Elektrons durchführen, daher sind in Tabelle 6.19 nur die berechenbaren Energiewerte und einige Beispiele für interessante Werte angegeben. Der steile Anstieg des Querschnittes direkt an der Einsatzschwelle ist somit leider nicht zuzuordnen.

Der Wirkungsquerschnitt wird von den Skalierungsgesetzen von Fisher et al. wiederum stark unterschätzt, diesmal um etwas weniger als eine Größenordnung. Die energetische Lage des Maximums wird dafür wiederum vom ersten Skalierungsgesetz noch am ehesten wiedergegeben, aber auch dieses liegt um einen Faktor von etwa 1,4 zu hoch.

Die semiempirische Formel von Bélenger et al. wiederum liegt innerhalb ihres Fehlers, die Höhe des Querschnittes wird nur um einen Faktor von etwa 1,4 unterschätzt. Die Lage des Maximums wird ebenfalls bei zu hohen Energien wiedergegeben.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	63	29,88–52,44
$\text{Bi}^{8+}:(5p^5 6s^1 4f^{14} 5d^7)$	$5p \rightarrow 6s$ -Anregung		‡
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^8)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	81	140,43–159,24
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^6)$	$5d$ -Ionisation		142,24
$\text{Bi}^{9+}:(5p^5 4f^{14} 5d^7)$	$5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^7)$	$4f$ -Ionisation		284,81
$\dagger\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^5)$	$6s5d$ -Ionisation		273,66
$*\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4)$	$6s5d$ -Ionisation		279,27
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^5)$	$5d5d$-Ionisation		303,53
$\text{Bi}^{10+}:(5p^5 4f^{14} 5d^6)$	$5d5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^6)$	$5d4f$ -Ionisation		449,35
$\text{Bi}^{10+}:(5p^5 4f^{13} 5d^7)$	$5p4f$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{12} 5d^7)$	$4f4f$ -Ionisation		‡

Tabelle 6.19: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{8+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6$, mit * bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$ berechnet. ‡: die Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.2.9 Bi^{9+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^6$)

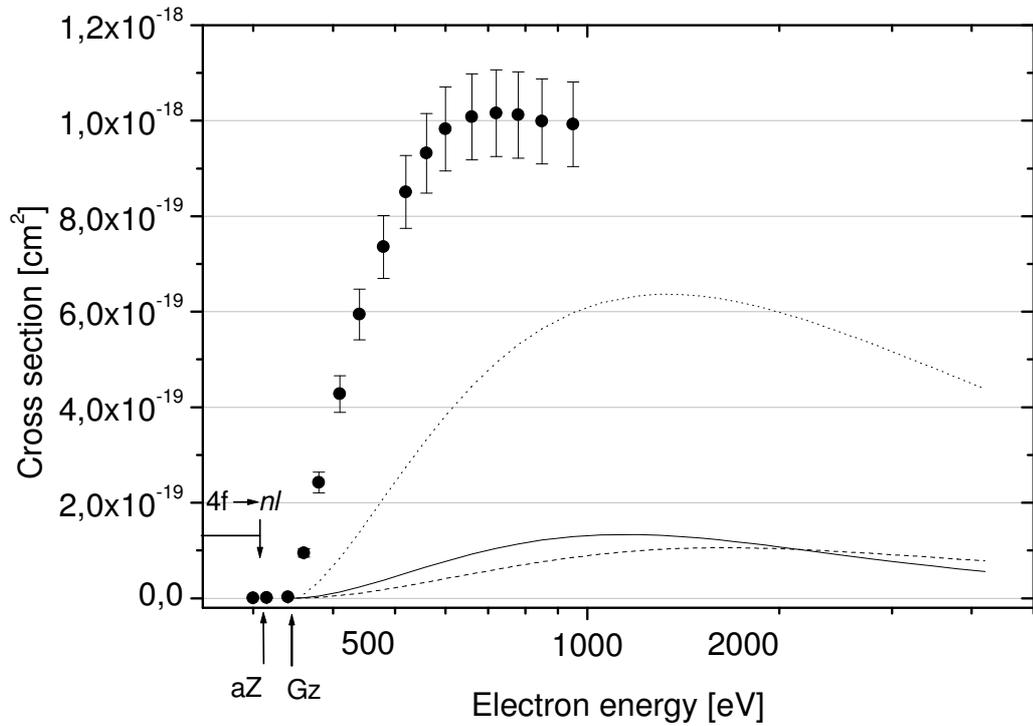


Abbildung 6.22: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{9,11}$ für die Doppelionisation von Bi^{9+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der erste Pfeil gibt die $6s5d$ -Ionisationsschwelle des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4$ mit 318,65 eV an, der zweite Pfeil die $5d5d$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 344,63 eV. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Auch der in Abbildung 6.22 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{9,11}$ für die Doppelionisation von Bi^{9+} -Ionen zeigt eine hervorragende Übereinstimmung der beobachteten Einsatzschwelle mit dem für die $5d5d$ -Doppelionisation des Grundzustandes berechneten Energiewert von 344,63 eV. Beiträge durch Ionen im angeregten Zustand sind wieder nicht erkennbar. Auch dieser Querschnitt zeigt einen steilen Anstieg bis zu dem bei etwa 720 eV liegenden Maximum. Aufgrund der leider nicht möglichen Berechnungen für die Inner-schalenionisation tiefer liegender Elektronen kann keine Aussage getroffen werden, welche Prozesse für diesen steilen Anstieg verantwortlich sind. Da die $4f$ -Innerschalenionisation energetisch schon vor der Einsatzschwelle der Doppelionisation liegt, sind keine Beiträge durch $4f$ -Ionisation-Autoionisation zu erwarten. Die $4d$ -Ionisation sollte wiederum bei Energien oberhalb 400 eV zu erwarten sein (vgl. Tabellen 6.12-6.17). Auch dieser Querschnitt zeigt keine Stufen im Verlauf. Der einzelne Wert oberhalb des Maximums läßt zwar einen Beitrag aus $4p$ -Ionisation-Autoionisationsprozessen denkbar erscheinen, aber mit nur einem Wert und ohne korrekte Berechnungen ist diese Aussage nicht zuverlässig. In Tabelle 6.20 sind nur noch einige Konfigurationen mit nicht berechenbaren Energien mit aufgeführt.

Auch bei diesem Querschnitt liefert das erste Skalierungsgesetz keine gute Vorhersage. Wiederum beschreibt es zwar die Lage des Maximums am Besten, unterschätzt aber die Höhe um einen Faktor von etwa 8. Dennoch beschreibt es den Querschnitt noch besser als das zweite Skalierungsgesetz, welches im Gegensatz zum ersten Skalierungsgesetz für solche schweren Ionen alleine gültig ist. Das zweite Skalierungsgesetz unterschätzt den Querschnitt um fast genau eine Größenordnung. Die Lage des Maximums wird bei einer deutlich zu hohen Energie von etwa 1600 eV angegeben, also mehr als einen Faktor 2 über dem experimentell bestimmten Wert.

Die Formel von Bélenger et al. sagt das Maximum fast genau bei der doppelten Energie vorher, liegt aber mit der Höhe des Wirkungsquerschnittes noch in dem von Bélenger et al. angegebenen Fehler.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	74	33,38–55,58
$\text{Bi}^{9+}:(5p^5 4f^{14} 5d^7)$	$5p \rightarrow 5d$ -Anregung		‡
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^7)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	206	142,56–165,64
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^5)$	$5d$ -Ionisation		161,29
$\text{Bi}^{10+}:(5p^5 4f^{14} 5d^6)$	$5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^6)$	$4f$ -Ionisation		307,11
$\dagger\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^4)$	$6s5d$ -Ionisation		311,25
$*\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^3)$	$6s5d$ -Ionisation		318,65
$\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^4)$	$5d5d$-Ionisation		344,63
$\text{Bi}^{11+}:(5p^5 4f^{14} 5d^5)$	$5d5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^5)$	$5d4f$ -Ionisation		493,15
$\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{12} 5d^6)$	$4f4f$ -Ionisation		‡

Tabelle 6.20: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{9+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^6$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5$, mit * bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{9+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^4$ berechnet. ‡: die Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

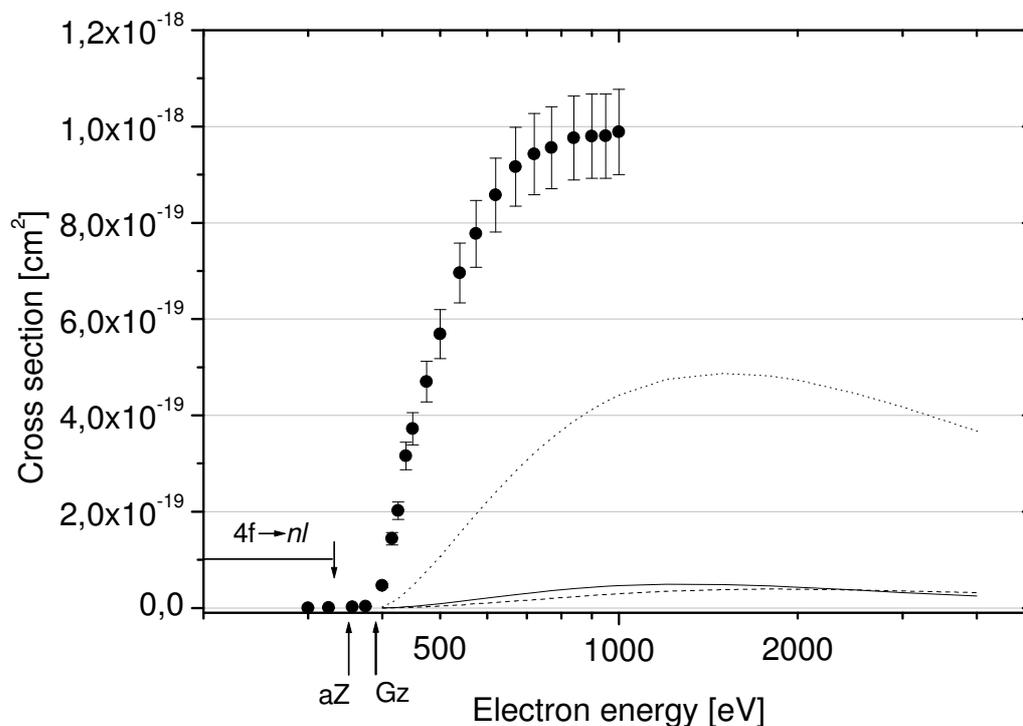
6.2.10 Bi^{10+} Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5$ 

Abbildung 6.23: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{10,12}$ für die Doppelionisation von Bi^{10+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der erste Pfeil gibt die $6s5d$ -Ionisationsschwelle des angeregten Zustandes $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$ mit 355,97 eV an, der zweite Pfeil die $5d5d$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 390,93 eV. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Bélenger et al. [Bél-97].

Auch der in Abbildung 6.23 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{10,12}$ für die Doppelionisation von Bi^{10+} -Ionen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell beobachteten Einsatzschwelle mit dem für die $5d5d$ -Ionisation des Grundzustandes berechneten Wert von 390,93 eV. Wiederum ließen sich keine Energiewerte berechnen, mit denen der steile Anstieg des Wirkungsquerschnittes erklärt werden könnte. Erneut ist ein stufenartiger Anstieg beim letzten gemessenen Energiewert (1000 eV) zu beobachten, der allerdings mit nur einem Prozent mehr an absoluter Höhe sehr gering ausfällt. Das Maximum ist nicht mehr klar überschritten, eine Bestimmung der Lage ist damit nicht möglich. In Tabelle 6.21 sind die berechneten Energiewerte aufgeführt, exemplarisch wurden einige nicht berechenbare Werte erwähnt.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. unterschätzen den Wirkungsquerschnitt um einen Faktor von etwa 20. Die Lage des Maximums wird aber wahrscheinlich wieder vom ersten Skalierungsgesetz besser getroffen als vom zweiten.

Die von Bélenger et al. entwickelte Formel beschreibt auch hier den Wirkungsquerschnitt deutlich besser, zumal im Gegensatz zum zweiten Skalierungsgesetz keine Beiträge indirekter Prozesse von dieser Formel berücksichtigt werden. Nimmt man die Lage des Maximums mit etwa 1000 eV an, was man durch die Erfahrungen mit den niedrigeren Ladungszuständen $q \leq 9$ abschätzen kann, wird die energetische Lage des Maximums von der semiempirischen Formel um etwa einen Faktor 1,5 überschätzt und die Höhe um knapp einen Faktor 2 unterschätzt.

Konfiguration	Erzeugung durch	Niveaus	Energie [eV]
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4)$	$5d \rightarrow 6s$ -Anregung	63	39,89–65,21
$\text{Bi}^{10+}:(5p^5 4f^{14} 5d^6)$	$5p \rightarrow 5d$ -Anregung		‡
$\text{Bi}^{10+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^6)$	$4f \rightarrow 5d$ -Anregung	346	145,82–175,55
$\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^4)$	$5d$ -Ionisation		183,34
$\text{Bi}^{11+}:(5p^5 4f^{14} 5d^5)$	$5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{11+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^5)$	$4f$ -Ionisation		331,86
$\dagger\text{Bi}^{12+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^3)$	$6s5d$ -Ionisation		351,04
$*\text{Bi}^{12+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^2)$	$6s5d$ -Ionisation		355,97
$\text{Bi}^{12+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^3)$	$5d5d$-Ionisation		390,93
$\text{Bi}^{12+}:(5p^5 4f^{14} 5d^4)$	$5d5p$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{12+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^4)$	$5d4f$ -Ionisation		539,88
$\text{Bi}^{12+}:(5p^5 4f^{13} 5d^5)$	$5p4f$ -Ionisation		‡
$\text{Bi}^{12+}:([\text{Xe}]4f^{12} 5d^5)$	$4f4f$ -Ionisation		‡

Tabelle 6.21: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{10+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5$. Mit † am Zeilenbeginn markierte Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4$, mit * bezeichnete zum Zustand $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^3$ berechnet. ‡: die Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.2.11 Diskussion

Vergleicht man die Wirkungsquerschnitte für die Doppelionisation von Bi^{q+} -Ionen ($q = 1 - 10$, s. Abb. 6.24) mit denen für die Einfachionisation (vgl. Abb. 6.13), kann man sehen, dass bei fast jedem Ladungszustand der Wirkungsquerschnitt um etwa eine Größenordnung kleiner wird, wenn man von der Einfach- zur Doppelionisation übergeht. So liegt z.B. das Maximum von $\sigma_{4,5}$ bei $8,85 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$; das von $\sigma_{4,6}$ bei $9,56 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$. Eine Ausnahme stellt hierbei jedoch der Vergleich von $\sigma_{1,2}$ zu $\sigma_{1,3}$ dar. Bei $\sigma_{1,2}$ ist das Maximum bei $2,62 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$; $\sigma_{1,3}$ erreicht mit $7,53 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ ein Drittel des Wertes der Einfachionisation. Die Begründung für diesen erstaunlich hohen Querschnitt der Doppelionisation liegt darin, dass beim Bi^+ -Ion jegliche $5d$ -Ionisation zur Autoionisation führt. Bei höheren Ladungszuständen ist das nicht der Fall. Ausführlicher wurde dieses Verhalten in Abschnitt 6.1.1 diskutiert; noch detaillierter in der Publikation von Müller et al. [Mül-85a], die auch erstmals diese erstaunliche Tatsache fanden. Der Übersichtlichkeit halber wurde in Abbildung 6.24 auf die Darstellung der Daten von Müller et al. verzichtet. Auf die hervorragende Übereinstimmung mit den damals

gemessenen Werten wurde schon in den Abschnitten 6.2.1 bis 6.2.3 eingegangen.

Während bei der Einfachionisation teilweise hohe Anteile an Ionen in metastabilen Zuständen erkennbar waren, liefern diese bei der Doppelionisation nur vernachlässigbar geringe Beiträge zu den Wirkungsquerschnitten. Beiträge durch Innerschalenionisation mit nachfolgender Autoionisation sind lediglich bei dem Wirkungsquerschnitt $\sigma_{5,7}$ als sehr kleine Stufe im Querschnittsverlauf erkennbar. Beiträge durch Anregung-Doppel-Autoionisation sind auch bei keinem anderen Querschnitt als deutlich sichtbare Strukturen erkennbar.

In Abbildung 6.24 sind alle gemessenen Wirkungsquerschnitte für die Doppelionisation von Wismut-Ionen dargestellt. Der Querschnitt einfach geladener Wismut-Ionen ist deutlich höher als der Querschnitt zweifach geladener Wismut-Ionen, was schon mehrfach besprochen wurde (s.o. und [Mül-85a]). Dass sich $\sigma_{2,4}$ und $\sigma_{3,5}$ oberhalb etwa 500 eV fast erreichen, wurde auch schon von Müller et al. festgestellt. Schon damals wurde diese Annäherung durch den zunehmenden Anteil an Beiträgen durch Autoionisationsprozesse zum Querschnitt gerade zu höheren Energien hin erklärt. Der Ladungszustand $q = 10$ erreicht nicht mehr das Maximum.

Prinzipiell kann Innerschalenionisation mit nachfolgender Autoionisation zu allen Querschnitten beitragen. Starke Beiträge konnten durch $5d$ -Ionisation im Fall von $\sigma_{2,4}$ und $\sigma_{3,5}$ belegt werden, bei höheren Ladungszuständen scheint auch die $4f$ - und $4d$ -Ionisation mit nachfolgender Autoionisation nicht vernachlässigbare Beiträge zu liefern.

Nicht ganz so auffällig wie bei $\sigma_{2,4}$ und $\sigma_{3,5}$ laufen die Wirkungsquerschnitte von Bi^{5+} und Bi^{6+} bei hohen Energiewerten zusammen. Hier kann dies auf Beiträge durch $4d$ -Ionisation-Autoionisation zurückgeführt werden. Die Wirkungsquerschnitte der hochgeladenen Ionen Bi^{8+} , Bi^{9+} und Bi^{10+} erreichen bei hohen Energien ebenfalls fast gleiche absolute Höhen. Leider konnten keine Berechnungen durchgeführt werden, die aufzeigen, aus welcher inneren Schale diese Beiträge stammen.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. [Fis-95] zeigen für $q = 1+$ eine gute Vorhersage des Wirkungsquerschnittes, für die Ladungszustände $q = 2$ und 3 eine Vorhersage innerhalb des angegebenen Fehlerfaktors. Ab $\sigma_{4,6}$ liegt die Vorhersage jedoch unterhalb auch des mit Faktor 2 angegebenen Fehlers. Obwohl das zweite Skalierungsgesetz von Fisher et al. explizit indirekte Beiträge beinhalten soll, sagt es fast ausschließlich niedrigere Werte für die Wirkungsquerschnitte vorher als das erste. Da die Gesetze bis zur isoelektronischen Sequenz von Blei gelten sollen, ist dies verwunderlich. Noch mehr erstaunt, dass das erste Skalierungsgesetz nicht nur die Wirkungsquerschnitte besser wiedergibt, sondern zudem die energetische Lage des Maximums insgesamt

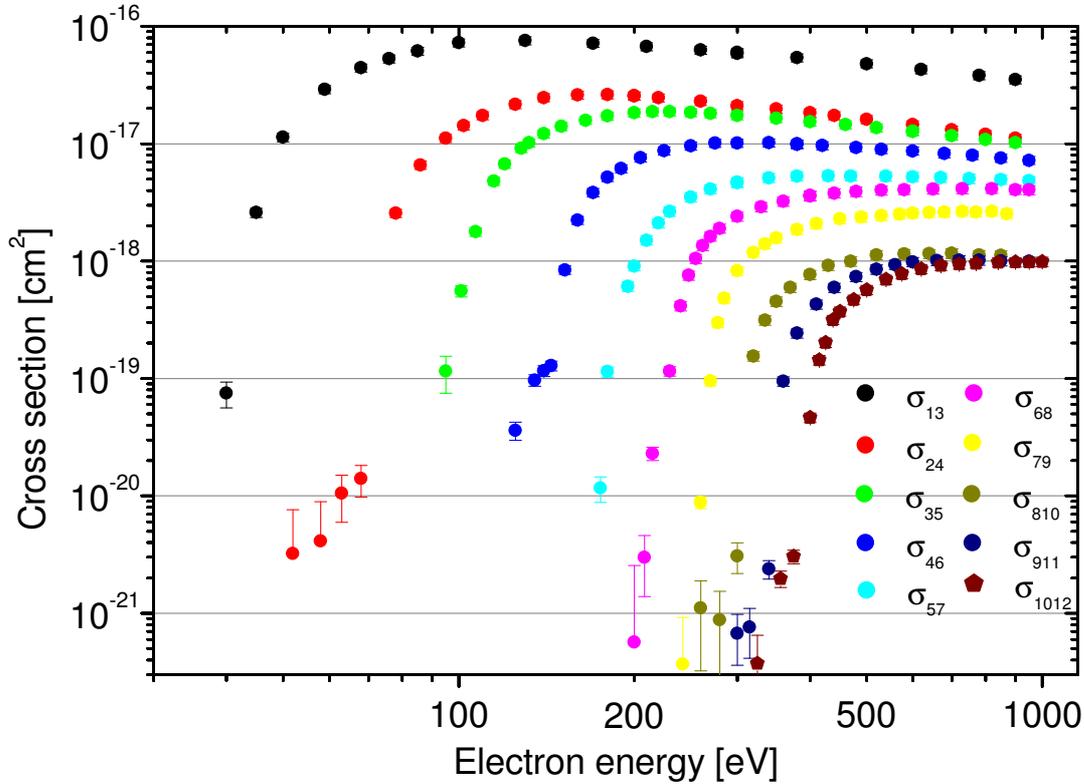


Abbildung 6.24: Wirkungsquerschnitte für die Doppelionisation von Bi^{q+} -Ionen. $\sigma_{q,q+2}$ steht hier für den Prozess: $e^- + Bi^{q+} \rightarrow Bi^{(q+2)+} + 3e^-$

am wenigsten überschätzt. Für die Doppelionisation sehr schwerer Elemente liefert somit das hier nicht vorgesehene erste Skalierungsgesetz deutlich bessere Werte als das hier gültige zweite Skalierungsgesetz. Das zweite Skalierungsgesetz scheint also für die Beschreibung der Doppelionisation schwerer Ionen nicht geeignet zu sein. Beide Skalierungsgesetze fallen mit zunehmender Ladung des Primärions immer mehr vom gemessenen Wert ab; die Unterschätzung der Wirkungsquerschnitte erreicht sogar einen Faktor von etwa 20.

Die von Bélenger et al. [Bél-97] für die Doppelionisation weiter entwickelte semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95] hat als Hauptfehler die starke Überschätzung der energetischen Lage des Maximums. Obwohl auch diese Formel die Wirkungsquerschnitte bei niedrigen Ladungszuständen noch akzeptabel wiedergibt, ist sie insgesamt deutlich besser in der Lage, Aus-

sagen innerhalb ihres vorgegebenen Gültigkeitsbereiches von einem Faktor 2 zu machen. Auch bei hohen Ladungszuständen wird der Wirkungsquerschnitt nicht deutlich um mehr als diesen Faktor unterschätzt. Berücksichtigt man, dass in die Formel keinerlei indirekten Prozesse einfließen, welche nicht nur bei schweren Ionen mit zur Doppelionisation beitragen können, ist diese Beschreibung akzeptabel. Könnte diese Formel um eben den Anteil indirekter Prozesse ergänzt werden, so wäre sie eventuell sogar recht gut zur Vorhersage von Wirkungsquerschnitten für Doppelionisation geeignet.

6.3 Dreifachionisation

Während die Einfachionisation den am besten untersuchten Prozess der Elektronenstoßionisation darstellt, ist von allen Prozessen der Mehrfachionisation die Doppelionisation der am besten untersuchte. Die Dreifachionisation und noch höhere Ionisationsgrade wurden aufgrund der immer niedrigeren Wirkungsquerschnitte und der somit sehr langen Meßdauern bislang nur für wenige Elemente eingehender untersucht. Für schwere Elemente liegen die Wirkungsquerschnitte auch der Dreifachionisation noch in gut messbaren Größenordnungen.

So wie die Doppelionisation meist eine Größenordnung kleinere Wirkungsquerschnitte zeigt als die Einfachionisation, liegen die Wirkungsquerschnitte der Dreifachionisation wiederum etwa eine Größenordnung unterhalb der Wirkungsquerschnitte der Doppelionisation. Bei den folgenden Darstellungen der Wirkungsquerschnitte sind öfter Multiplikationsfaktoren an den Skalierungsgesetzen oder der semiempirischen Formel zu sehen. Mit diesem Faktor wurde das jeweilige Ergebnis der Formel multipliziert, um es besser mit den Messwerten darstellen zu können.

Auch die in diesem Abschnitt vorgestellten Wirkungsquerschnitte werden mit den semiempirischen Formeln von Fisher et al. [Fis-95] und Bélenger et al. [Bél-97, She-95] dargestellt und am Ende dieses Abschnittes diskutiert. Da die Arbeit von Bélenger et al. die ursprüngliche Arbeit von Shevelko und Tawara um die Doppelionisation erweitert hat, wird im Folgenden von Shevelko und Tawara gesprochen.

6.3.1 Bi^+ (Grundzustand: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$)

Die Dreifachionisation $\sigma_{1,4}$ von Bi^+ -Ionen wird in Abbildung 6.25 dargestellt. Die berechnete Einsatzschwelle für die $6p6p6s$ -Ionisation mit 83,17 eV ist fast schon etwas niedriger als die beobachtete Einsatzschwelle. Die $6p6s6s$ -Ionisationsschwelle mit 93,99 eV liegt allerdings schon etwas oberhalb der beobachteten Ionisationsschwelle. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Einfach- und Zweifachionisation ist hier ein „sanfterer“ Anstieg an der Schwelle zu beobachten. Ab der $5p$ -Ionisation bei 111,4 eV kann eine nachfolgende Doppel-Autoionisation zum Wirkungsquerschnitt beitragen, was auch der Fall zu sein scheint. Auch schon unterhalb der $5p$ -Ionisationsschwelle können Anregungsprozesse mit nachfolgender Dreifach-Autoionisation zum Wirkungsquerschnitt beitragen. Prozesse wie Anregung eines $4f$ -Elektrons mit sukzessiver Autoionisation können erst ab über 150 eV zum Wirkungs-

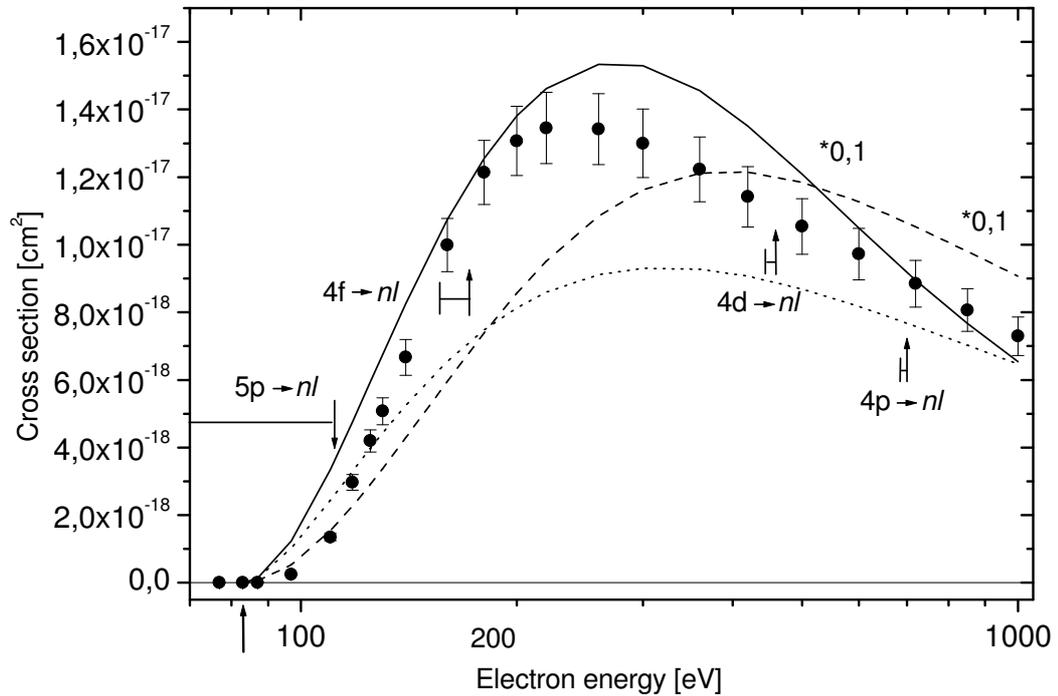


Abbildung 6.25: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{1,3}$ für die Dreifachionisation von Bi^+ -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $6p6p6s$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 83,17 eV an. —: Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95] multipliziert mit 0,1. --- 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95] multipliziert mit 0,1. ·····: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

querschnitt beitragen und sind nicht als besonderer Anstieg zu erkennen. Ebenso ist kein nennenswerter Beitrag durch Elektronen tieferer Schalen zu erkennen.

Das erste Skalierungsgesetz von Fisher et al. beschreibt sehr gut die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes. Anstieg, Lage sowie Höhe des Maximums werden nur leicht überschätzt. Dies gilt jedoch nicht für die absoluten Werte. Die Kurve wurde für diese Abbildung durch 10 geteilt, wie in der Abbildung durch den Faktor 0,1 angedeutet wurde.

Der gleiche Faktor ist auf das zweite Skalierungsgesetz anzuwenden. Es legt das Maximum bei einer viel zu hohen Energie fest und überschätzt den Querschnitt.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara, die für die Doppelionisation von Bélenger et al. [Bél-97] erweitert wurde, überschätzt die energetische Lage des Maximums nur leicht und beschreibt die Höhe des Querschnittes mit etwa zwei Dritteln der gemessenen Höhe. Laut Shevelko und Tawara beschreibt die semiempirische Formel nur direkte Ionisationsprozesse, alle indirekten Prozesse wie Anregung-Dreifach-Autoionisation, Ionisation mit sukzessiver Doppel-Autoionisation etc., werden nicht mit einbezogen. Damit läßt sich die Diskrepanz zwischen gemessenem Querschnitt und dem Ergebnis der semiempirischen Formel gut erklären, mit der Fehlerangabe von Faktor 2 liegen die Ergebnisse der Messung innerhalb der berechneten Werte. In Tabelle 6.22 sind die Ionisationsschwellen der Dreifachionisation angegeben. Die Energiewerte für Anregungen und niedrigere Ionisationsgrade sind in Tabelle 6.12 zu finden.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
Bi⁴⁺:([Xe]6s¹ 4f¹⁴ 5d¹⁰)	6p6p6s-Ionisation	83,17
Bi ⁴⁺ :([Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹)	6p6s6s-Ionisation	93,99
Bi ⁴⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6p5d-Ionisation	101,42
Bi ⁴⁺ :(5p ⁵ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p5p-Ionisation	174,1
Bi ⁴⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ¹⁰)	6p6p4f-Ionisation	234,65
Bi ⁴⁺ :(5s ¹ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p5s-Ionisation	246,72
Bi ⁴⁺ :(4d ⁹ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p4d-Ionisation	522,88
Bi ⁴⁺ :(4p ⁵ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p4p-Ionisation	763,23

Tabelle 6.22: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi⁺-Ionen relativ zum Grundzustand Bi⁺:[Xe]6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p².

6.3.2 Bi^{2+} (Grundzustand: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$)

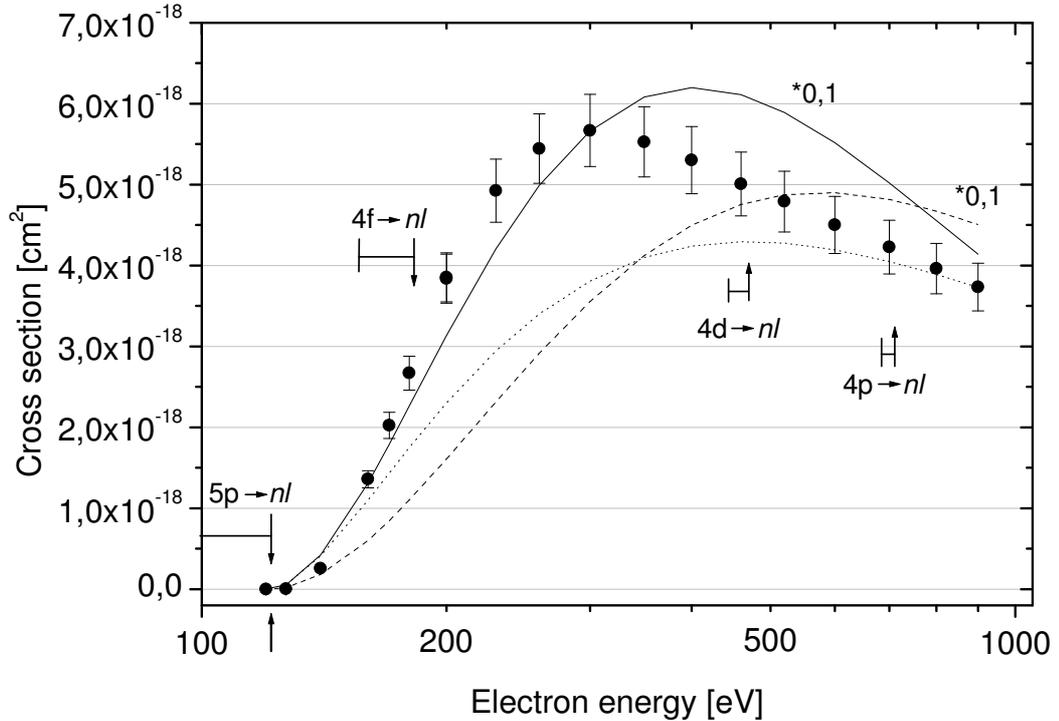


Abbildung 6.26: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{2,5}$ für die Dreifachionisation von Bi^{2+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $6p6s6s$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 121,65 eV an. \uparrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95] multipliziert mit 0,1. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95] multipliziert mit 0,1. ·····: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Der in Abbildung 6.26 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{2,5}$ zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung von berechneter und experimentell beobachteter $6p6s6s$ -Einsatzschwelle bei 121,65 eV. Der Querschnitt zeigt keine offensichtlichen Beiträge dominanter indirekter Prozesse in Form einer Schwelle. Direkt ab der Schwelle können Beiträge durch $5p$ -Ionisation erfolgen (Schwelle bei 121,75 eV). Der anfangs sanfte Anstieg führt aber zu der Vermutung, dass die Beiträge nur sehr gering sind. Beiträge durch $4f$ -Anregung mit nach-

folgender Dreifach-Autoionisation sind erst ab 182,33 eV möglich. Es sind aber nirgends Stufen erkennbar, die auf indirekte Beiträge durch den Prozess der Ionisation mit anschließender Mehrfach-Autoionisation schließen lassen.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. liefern auch hier eine Beschreibung des Wirkungsquerschnittes, die um genau eine Größenordnung zu hoch ist. Die Lage des Maximums wird vom ersten Skalierungsgesetz wiederum am besten wiedergegeben.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara ergibt eine erheblich bessere Beschreibung der absoluten Höhe des Querschnittes als im Fall $\sigma_{1,4}$. Mit einer leichten Unterschätzung der Höhe des Maximums und der üblichen Überschätzung der Lage des Maximums ist das Ergebnis dieser Formel eine gute Beschreibung. Wieder sorgt die Vernachlässigung indirekter Prozesse für diese Unterschätzung. Die Unterschätzung mit einem Faktor von 2/3 ist identisch der Unterschätzung der Doppelionisation.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
Bi⁵⁺:[Xe]4f¹⁴ 5d¹⁰	6p6s6s-Ionisation	121,65
Bi ⁵⁺ :[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹	6p6s5d-Ionisation	140,55
Bi ⁵⁺ :[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁸	6p5d5d-Ionisation	161,65
Bi ⁵⁺ :(5p ⁵ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s5p-Ionisation	213,66
Bi ⁵⁺ :[Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ¹⁰	6p6s4f-Ionisation	274,71
Bi ⁵⁺ :(5s ¹ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s5s-Ionisation	286,00
Bi ⁵⁺ :[Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁹	6p5d4f-Ionisation	297,62
Bi ⁵⁺ :(4d ⁹ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s4d-Ionisation	562,94
Bi ⁵⁺ :(4p ⁵ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s4p-Ionisation	803,25
Bi ⁵⁺ :(4s ¹ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s4s-Ionisation	1065,18

Tabelle 6.23: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi²⁺-Ionen relativ zum Grundzustand Bi²⁺:[Xe]6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p¹

6.3.3 Bi^{3+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$)

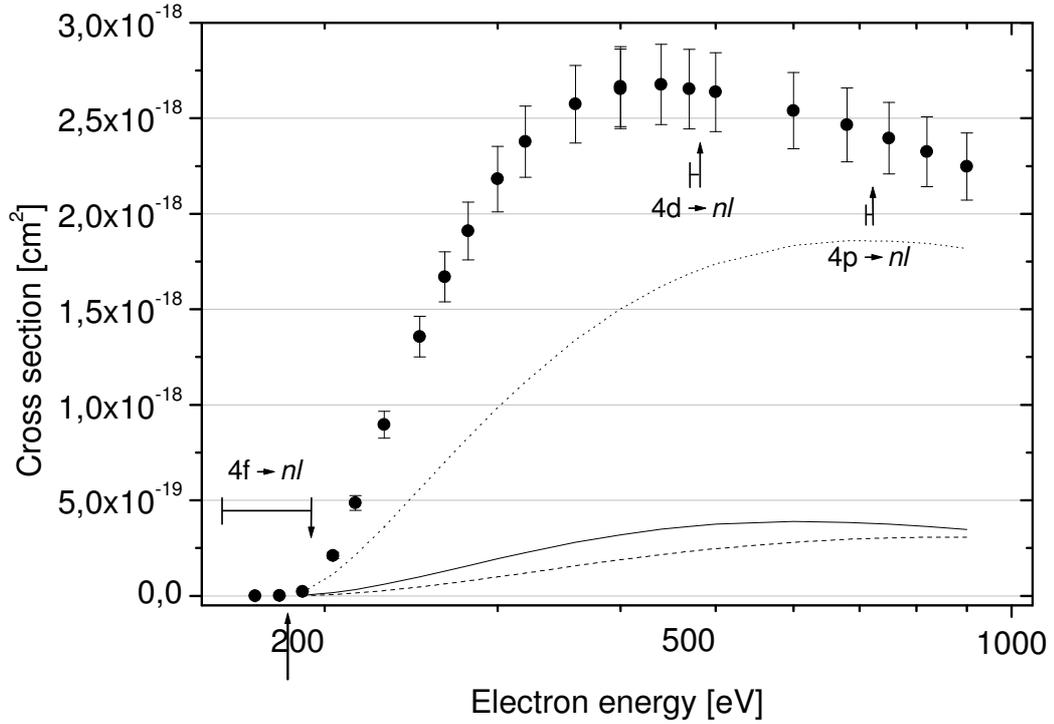


Abbildung 6.27: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{3,6}$ für die Dreifachionisation von Bi^{3+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $6s6s5d$ -Ionisationsschwelle mit 183,48 eV an. —|— : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ⋯⋯⋯ : semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Der in Abbildung 6.27 dargestellte Wirkungsquerschnitt der Dreifachionisation von Bi^{3+} -Ionen zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten $6s6s5d$ -Ionisationsschwelle von 183,48 eV mit der experimentell bestimmten Einsatzschwelle. Im Gegensatz zu den Ladungszuständen mit $6p$ -Elektronen sind bei diesem Querschnitt Beiträge aus Prozessen der Innerschalenionisation mit anschließender Dreifach-Autoionisation nicht auszuschließen. Bereits ab der $4f$ -Ionisationsschwelle ist ein starker Anstieg des Querschnittes zu erkennen. Nach dem Maximum ist ein deutlich langsames Abfallen des Wir-

kungsquerschnittes zu erkennen. Dieses könnte aus indirekten Beiträgen über die $4d$ -Ionisation und (in geringerem Maße) die $4p$ -Ionisation resultieren.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. liefern diesmal wieder eine Unterschätzung des Wirkungsquerschnittes um etwa eine Größenordnung, wobei erneut das erste Skalierungsgesetz eine bessere Beschreibung des Querschnittes sowohl in Bezug auf die Höhe als auch auf die Lage des Maximums bietet.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara überschätzt erneut die energetische Lage des Maximums. Der Wirkungsquerschnitt wird aber bei weitem weniger unterschätzt als von den Skalierungsgesetzen. Der mit der Formel berechnete Querschnitt stimmt innerhalb seiner Genauigkeit sogar mit dem gemessenen Wirkungsquerschnitt überein. Wieder rührt die Unterschätzung von der fehlenden Berücksichtigung der Beiträge indirekter Prozesse her.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
$\text{Bi}^{6+}:[Xe]4f^{14} 5d^9$	$6s6s5d$-Ionisation	183,48
$\text{Bi}^{6+}:[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^8$	$6s5d5d$ -Ionisation	204,89
$\text{Bi}^{6+}:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^7$	$5d5d5d$ -Ionisation	230,26
$\text{Bi}^{6+}:(5p^5 4f^{14} 5d^{10})$	$6s6s5p$ -Ionisation	256,91
$\text{Bi}^{6+}:[Xe]4f^{13} 5d^{10}$	$6s6s4f$ -Ionisation	318,15
$\text{Bi}^{6+}:(5s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s6s5s$ -Ionisation	329,37
$\text{Bi}^{6+}:[Xe]6s^1 4f^{13} 5d^9$	$6s5d4f$ -Ionisation	341,83
$\text{Bi}^{6+}:[Xe]6s^2 4f^{13} 5d^8$	$5d5d4f$ -Ionisation	368,67
$\text{Bi}^{6+}:(4d^9 4f^{14} 5d^{10})$	$6s6s4d$ -Ionisation	606,42
$\text{Bi}^{6+}:(4p^5 4f^{14} 5d^{10})$	$6s6s4p$ -Ionisation	846,73
$\text{Bi}^{6+}:(4s^1 4f^{14} 5d^{10})$	$6s6s4s$ -Ionisation	1108,75

Tabelle 6.24: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{3+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{3+}:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$.

6.3.4 Bi^{4+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$)

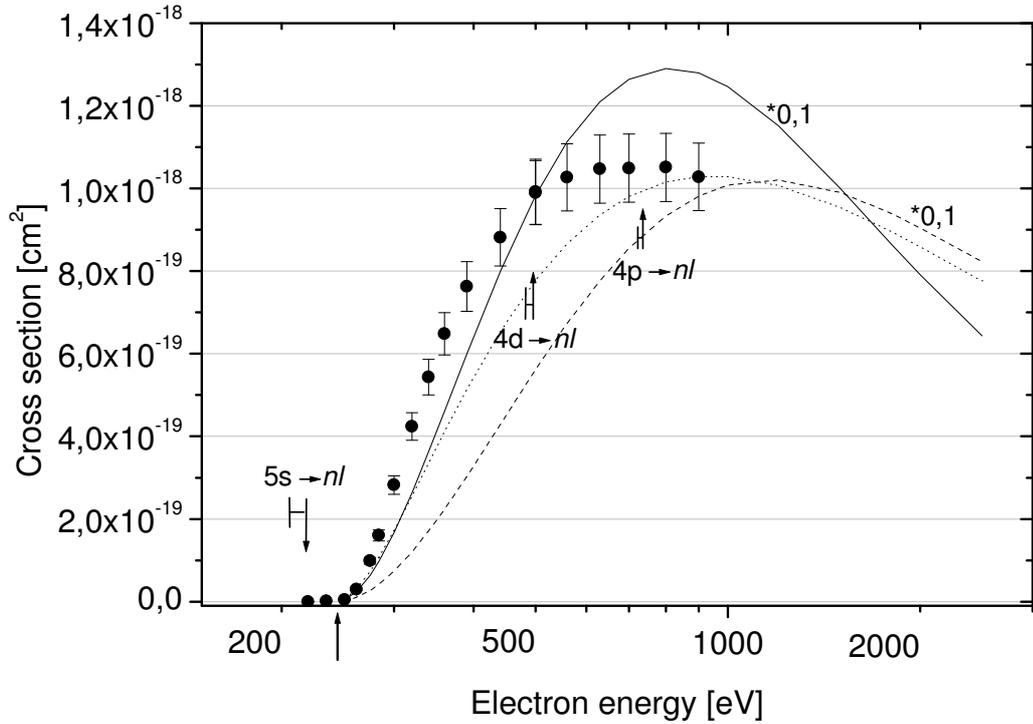


Abbildung 6.28: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,7}$ für die Dreifachionisation von Bi^{4+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $6s5d5d$ -Ionisationsschwelle mit 244,76 eV an. \uparrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1.: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,7}$ für die Dreifachionisation von Bi^{4+} -Ionen ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Die experimentell bestimmte Einsatzschwelle stimmt sehr gut mit der für die $6s5d5d$ -Ionisation berechneten Schwelle von 244,76 eV überein. Die $4f$ -Ionisationsschwelle liegt mit 207,3 eV unterhalb der Einsatzschwelle für die Dreifachionisation. Auch aus tiefer liegenden Schalen sind keine Beiträge durch Stufen im Wirkungsquerschnitt zu erkennen, während beim Ladungszustand $q = 3+$ dies noch der Fall war. Das Maximum des Querschnittes ist bei etwa 800 eV noch klar erkennbar.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. liefern wiederum um eine Größenordnung zu hohe Werte. Wieder gibt das erste Skalierungsgesetz die Lage des Maximums besser wieder als das zweite Skalierungsgesetz.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara beschreibt den Querschnitt sehr gut. Abgesehen davon, dass die energetische Lage des Maximums überschätzt wird, liegt der berechnete Wirkungsquerschnitt fast in den Fehlerbalken des gemessenen Querschnittes. Demnach scheint der Anteil indirekter Beiträge zum Wirkungsquerschnitt sehr gering zu sein, da ansonsten eine Unterschätzung des Wirkungsquerschnittes zu erwarten gewesen wäre. Dass im Gegensatz zu Bi^{3+} -Ionen keine Beiträge durch Innerschalenionisation zu erkennen sind, stützt die gute Übereinstimmung mit der semiempirischen Formel.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
* $\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^8)$	$6s6s5d$ -Ionisation	226,52
* $\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7)$	$6s5d5d$ -Ionisation	251,78
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^8)$	$6s5d5d$-Ionisation	244,76
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^7)$	$5d5d5d$ -Ionisation	270,02
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^9)$	$6s5d4f$ -Ionisation	382,29
$\text{Bi}^{7+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{13} 5d^8)$	$5d5d4f$ -Ionisation	409,58

Tabelle 6.25: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{4+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{4+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$. Mit * bezeichnete Energien wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{4+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^9$ berechnet.

6.3.5 Bi^{5+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$)

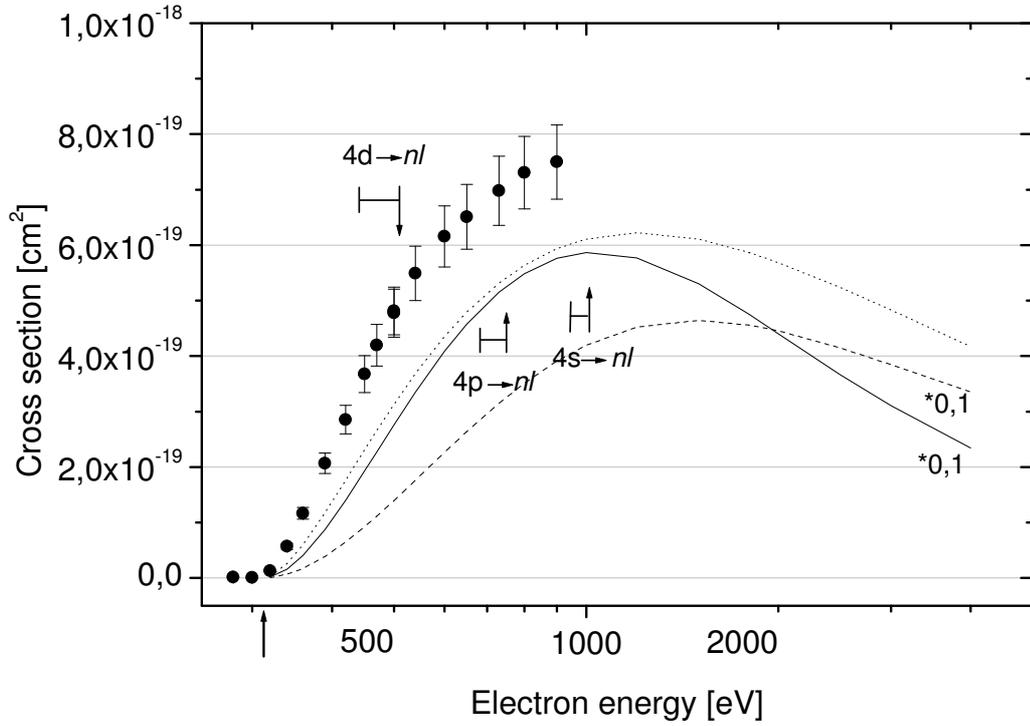


Abbildung 6.29: Wirkungsquerschnitt für die Dreifachionisation von Bi^{5+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $5d5d5d$ -Ionisationsschwelle mit 312,5 eV an. \uparrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. \cdots : semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Abbildung 6.29 zeigt den Wirkungsquerschnitt für die Dreifachionisation von Bi^{5+} -Ionen. Die experimentell bestimmte Einsatzschwelle des Wirkungsquerschnittes stimmt sehr gut mit der berechneten $5d5d5d$ -Einsatzschwelle für die Dreifachionisation bei 312,5 eV überein. Während bei der Einfachionisation ein signifikanter Anteil metastabiler Ionen im Ionenstrahl gefunden wurde, ist hier kein Beitrag durch diese Ionen zu erkennen. Innerschalenionisation zeigt keine durch Stufen erkennbaren Beiträge, ebenso wie bei Bi^{4+} -Ionen. Das Maximum des Querschnittes läßt sich nicht mehr eindeutig festlegen. Betrachtet man die Wirkungsquerschnitte der Dreifachionisation niedriger geladener Ionen liegt die Vermutung nahe, dass es nicht höher als bei den beobachteten $7,5 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ liegt.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. liegen wiederum mit ihrer Beschreibung um eine Größenordnung über den experimentell bestimmten Werten, die Lage des Maximums kann nur mehr gestützt auf obige Vermutung verglichen werden und zeigt, wie bislang stets beobachtet, eine recht gute Übereinstimmung mit dem ersten Skalierungsgesetz.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara beschreibt die Höhe des Wirkungsquerschnittes recht gut. Die Werte liegen nur knapp unterhalb der gemessenen Werte. Wieder wurden keine starken Beiträge indirekter Prozesse beobachtet, was für die geringe Abweichung der Formel von den gemessenen Werten verantwortlich ist. Die Lage des Maximums ist wieder nur schlecht zu vergleichen, liegt aber wohl wieder bei höheren Energien.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
* $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^7)$	$6s6s5d$ -Ionisation	272,49
* $\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^6)$	$6s5d5d$ -Ionisation	302,37
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^7)$	$5d5d5d$-Ionisation	312,5
$\text{Bi}^{8+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^8)$	$5d5d4f$ -Ionisation	452,93

Tabelle 6.26: Berechnete Ionisationsenergien von Bi^{5+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$. Der mit * bezeichnete Energiewert wurden relativ zum Zustand $\text{Bi}^{5+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^8$ berechnet. Weitere Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.3.6 Bi^{6+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9$)

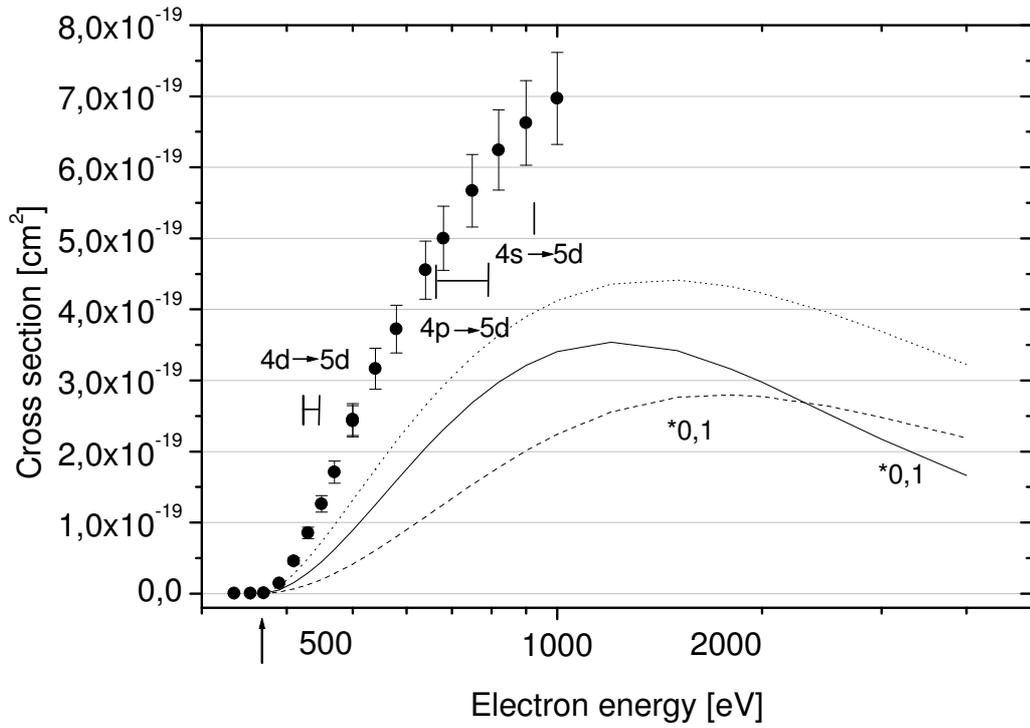


Abbildung 6.30: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{6,9}$ für die Dreifachionisation von Bi^{6+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $5d5d5d$ -Ionisationsschwelle mit 367,94 eV an. —: Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. ·····: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95]

Der in Abbildung 6.30 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{6,9}$ der Dreifachionisation von Bi^{6+} -Ionen setzt mit der $5d5d5d$ -Einsatzschwelle bei 367,94 eV ein. Die Übereinstimmung der berechneten Schwelle mit dem experimentell bestimmten Wert ist wiederum sehr gut. Wieder sind keine Stufen zu erkennen, die auf Beiträge durch indirekte Prozesse hinweisen.

Die Vorhersage der Skalierungsgesetze liegen wiederum um eine Größenordnung zu hoch. Nimmt man die Erfahrungen mit den bisher diskutierten Wirkungsquerschnitten, sollte das Maximum wieder bei einer niedrigeren Energie als der von dem ersten Skalierungsgesetz errechneten liegen. Demnach sollte der größte gemessene Querschnitt dem Wert des Maximums recht nahe kommen.

Die Formel von Shevelko und Tawara unterschätzt den Querschnitt weit geringer, im beobachteten Energiebereich wird der Fehlerfaktor 2 nicht überschritten.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
* $\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^6)$	$6s6s5d$ -Ionisation	321,16
* $\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^5)$	$6s5d5d$ -Ionisation	354,53
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{14} 5d^6)$	$5d5d5d$-Ionisation	367,94
$\text{Bi}^{9+}:([\text{Xe}]4f^{13} 5d^7)$	$5d5d4f$ -Ionisation	510,5

Tabelle 6.27: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{6+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9$. Der mit * bezeichnete Energiewert wurde relativ zum Zustand $\text{Bi}^{6+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$ berechnet. Weitere Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.3.7 Bi^{7+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$)

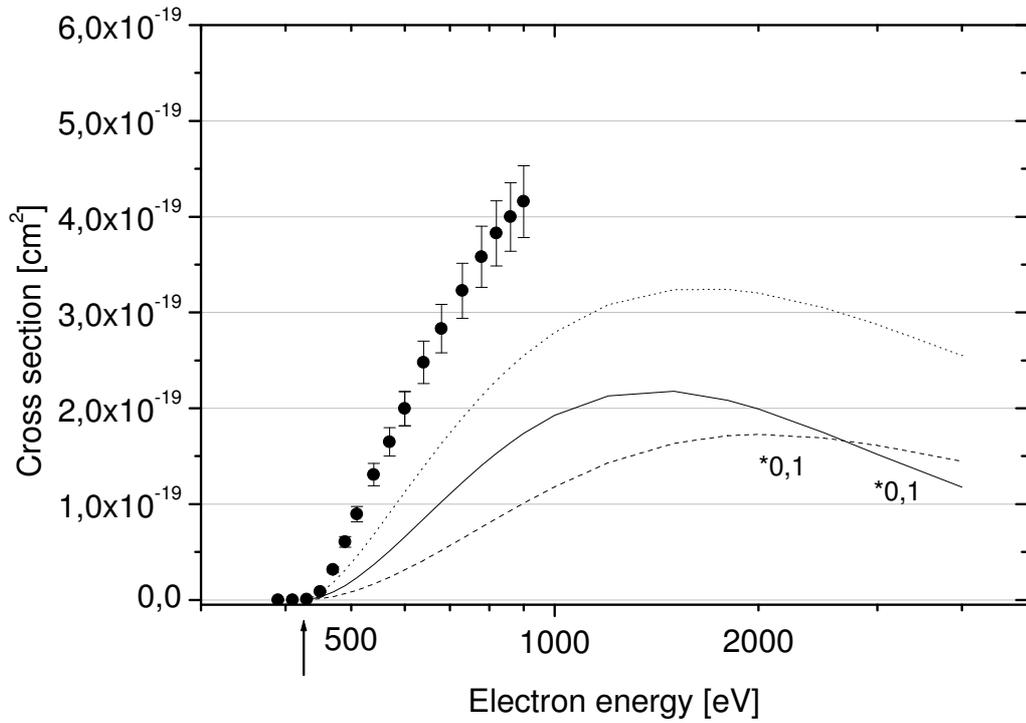


Abbildung 6.31: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{7,10}$ für die Dreifachionisation von Bi^{7+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $5d5d5d$ -Ionisationsschwelle mit 425,51 eV an. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. ·····: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Auch der in Abbildung 6.31 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{7,10}$ der Dreifachionisation von Bi^{7+} -Ionen zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Einsatzschwelle mit der für die $5d5d5d$ -Ionisationsschwelle berechneten Energie von 425,51 eV. Leider sind für die Innerschalenionisation der Ladungszustände $q \geq 7$ keine Berechnungen möglich. Daher kann keine Zuordnung getroffen werden, welcher Prozess für den recht steilen Anstieg des Querschnittes verantwortlich ist. Der Querschnitt wurde um die Anteile an NO^+ -Ionen im Ionenstrahl korrigiert (s. Abschnitt 6.1.6). Das Maximum des Querschnittes befindet sich oberhalb der bei der Messung verfügbaren Elektronenenergie.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. überschätzen wiederum wie bei allen anderen Wirkungsquerschnitten der Dreifachionisation den Querschnitt stark. Im gemessenen Energiebereich überschätzt das erste Skalierungsgesetz den Querschnitt um mehr als einen Faktor 4, das zweite nur noch um etwa 2,5.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder innerhalb ihrer Genauigkeit. Im gemessenen Bereich unterschätzt die Formel den Querschnitt um etwa Faktor 1,6. Die Lage des Maximums ist wohl erneut bei zu hohen Energien, was aber nicht genau bestätigt werden kann. Da indirekte Prozesse wohl auch zu dem Ladungszustand $q = 7+$ Beiträge liefern, ist die Unterschätzung leicht zu verstehen.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
* $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5$	$6s6s5d$ -Ionisation	369,90
* $\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^4$	$6s5d5d$ -Ionisation	409,80
$\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5$	$5d5d5d$-Ionisation	425,51
$\text{Bi}^{10+}:[\text{Xe}]4f^{13} 5d^6$	$5d5d4f$ -Ionisation	571,33

Tabelle 6.28: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{7+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^8$. Der mit * bezeichnete Energiewert wurde relativ zum Zustand $\text{Bi}^{7+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^6$ berechnet. Weitere Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.3.8 Bi^{8+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7$)

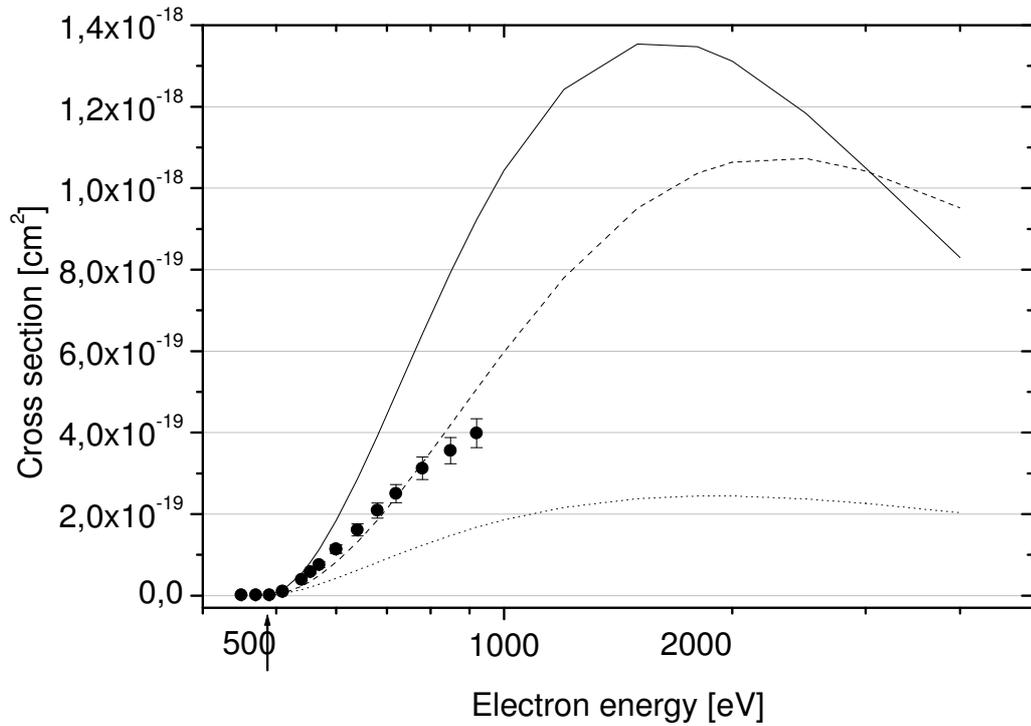


Abbildung 6.32: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{8,11}$ für die Dreifachionisation von Bi^{8+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $5d5d5d$ -Ionisationsschwelle mit 486,87 eV an. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Abbildung 6.32 zeigt den Wirkungsquerschnitt $\sigma_{8,11}$ der Dreifachionisation von Bi^{8+} -Ionen durch Elektronenstoß. Wieder wird eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Einsatzschwelle mit der berechneten für die $5d5d5d$ -Ionisation des Grundzustandes bei 486,87 eV festgestellt. Auch bei diesem Querschnitt konnte das Maximum experimentell nicht erreicht werden.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. bieten hier eine Überraschung. Wurden die Querschnitte der Dreifachionisation bislang stets um etwa eine Größenordnung überschätzt, wird diesmal sowohl vom ersten als auch vom zweiten Skalierungsgesetz ein weit näher am gemessenen Querschnitt liegender Wert ermittelt. Das erste Skalierungsgesetz liegt zwar immer noch deutlich oberhalb der gemessenen Werte. Das zweite hingegen erreicht im Bereich der gemessenen Daten eine sehr gute Übereinstimmung. Aus den bisherigen Erfahrungen kann man jedoch schließen, dass wiederum das erste Skalierungsgesetz die energetische Lage des Maximums besser beschreiben sollte.

Während der höchste gemessene Wert unterhalb des Maximums liegt und bereits $3,99 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ erreicht, gibt die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara im Maximum etwa $2,28 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ an. Somit liegt in diesem Fall die Unterschätzung des Wirkungsquerschnittes außerhalb des angegebenen Fehlers von Faktor 2.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
* $\text{Bi}^{11+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4$	6s6s5d-Ionisation	422,72
* $\text{Bi}^{11+}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^3$	6s5d5d-Ionisation	470,29
$\text{Bi}^{11+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4$	5d5d5d-Ionisation	486,87
$\text{Bi}^{11+}:[\text{Xe}]4f^{13} 5d^5$	5d5d4f-Ionisation	635,39

Tabelle 6.29: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{8+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7$. Der mit * bezeichnete Energiewert wurde relativ zum Zustand $\text{Bi}^{8+}:[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^5$ berechnet. Weitere Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.3.9 Bi^{9+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^6$)

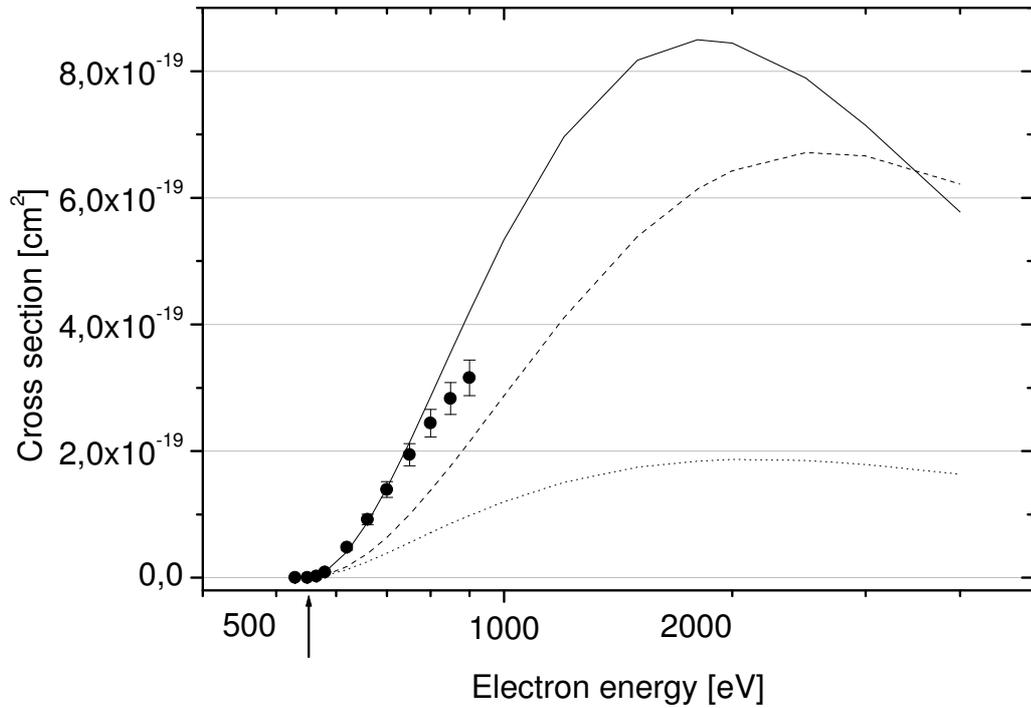


Abbildung 6.33: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{9,12}$ für die Dreifachionisation von Bi^{9+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $5d5d5d$ -Ionisationsschwelle mit $552,22 \text{ eV}$ an. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Auch der in Abbildung 6.33 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{9,12}$ der Dreifachionisation von Bi^{9+} -Ionen erreicht nicht das Maximum. Seine Einsatzschwelle stimmt sehr gut mit der für den Grundzustand berechneten $5d5d5d$ -Einsatzschwelle von 552,22 eV überein.

Im Anstieg liegt hier das erste Skalierungsgesetz zu einem guten Teil genau auf den gemessenen Werten. Das zweite Skalierungsgesetz unterschätzt jedoch die Werte im Anstieg. Eine Aussage über das Maximum ist leider nicht zu treffen.

Ähnliches gilt für die von Shevelko und Tawara entwickelte Formel. Obwohl sie auch schon im Anstieg den Wirkungsquerschnitt unterschätzt und wohl auch mehr als einen Faktor 2 unter den Werten liegt, ist ein Vergleich schlecht zu ziehen.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
* $\text{Bi}^{12+}:[Xe]4f^{14} 5d^3$	6s6s5d-Ionisation	478,67
* $\text{Bi}^{12+}:[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^2$	6s5d5d-Ionisation	530,71
$\text{Bi}^{12+}:[Xe]4f^{14} 5d^3$	5d5d5d-Ionisation	552,22
$\text{Bi}^{12+}:[Xe]4f^{13} 5d^4$	5d5d4f-Ionisation	701,17

Tabelle 6.30: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{9+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{9+}:[Xe]4f^{14} 5d^6$. Der mit * bezeichnete Energiewert wurde relativ zum Zustand $\text{Bi}^{9+}:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^4$ berechnet. Weitere Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.3.10 Bi^{10+} Grundzustand: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5$

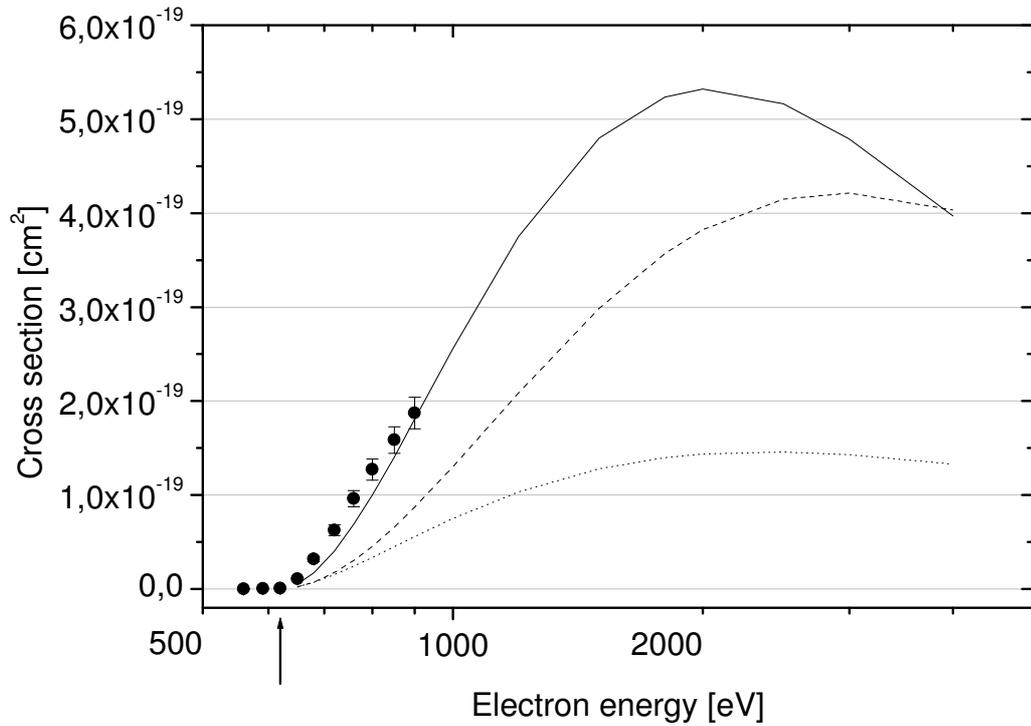


Abbildung 6.34: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{10,13}$ für die Dreifachionisation von Bi^{10+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $5d5d5d$ -Ionisationsschwelle mit 620,04 eV an. —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95]. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95].: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Wie bei den vorhergehenden Wirkungsquerschnitten ist bei dem in Abbildung 6.34 dargestellten Wirkungsquerschnitt $\sigma_{10,13}$ der Dreifachionisation von Bi^{10+} -Ionen eine gute Übereinstimmung der für die $5d5d5d$ -Ionisation berechneten Einsatzschwelle bei 620,04 eV zu erkennen. Auch für diesen Ladungszustand konnten keine Berechnungen für die Ionisation eines Innerchalenelektrons durchgeführt werden. Wieder konnte das Maximum mit der verfügbaren Elektronenenergie nicht erreicht werden.

Das zweite Skalierungsgesetze von Fisher et al. liegt im Anstieg deutlich unterhalb der gemessenen Werte, während das erste Skalierungsgesetz den Querschnitt im Anstieg gut vorhersagt.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara liegt mit ihrem Maximum bei etwa $1,38 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ und somit wohl wieder mehr als den Faktor 2 unterhalb des maximalen Wertes. Der höchste experimentell ermittelte Wert liegt bei $1,78 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ und noch deutlich unterhalb des Maximums.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
* $\text{Bi}^{13+}:[Xe]4f^{14} 5d^2$	6s6s5d-Ionisation	533,05
* $\text{Bi}^{13+}:[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^1$	6s5d5d-Ionisation	590,96
$\text{Bi}^{13+}:[Xe]4f^{14} 5d^2$	5d5d5d-Ionisation	620,04
$\text{Bi}^{13+}:[Xe]4f^{13} 5d^3$	5d5d4f-Ionisation	772,59

Tabelle 6.31: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{10+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{10+}:[Xe]4f^{14} 5d^5$. Der mit * bezeichnete Energiewert wurde relativ zum Zustand $\text{Bi}^{10+}:[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^3$ berechnet. Weitere Energiewerte konnten mit Grasp nicht berechnet werden.

6.3.11 Diskussion

Abbildung 6.35 zeigt eine Darstellung aller Wirkungsquerschnitte der Dreifachionisation von Wismut-Ionen für die Ladungszustände Bi^+ bis Bi^{10+} . Während bei der Doppelionisation noch ein großer Abstand zwischen den Wirkungsquerschnitten einfach und zweifach geladener Wismut-Ionen zu finden war, ist hier nach Erreichen des Maximums ein fast paralleler Verlauf zu beobachten.

Bei der Doppelionisation erreichen die Wirkungsquerschnitte von Bi^{5+} -, Bi^{6+} - und Bi^{7+} -Ionen bei hohen Energien annähernd gleiche Werte, ebenso die von Bi^{8+} -, Bi^{9+} - und Bi^{10+} -Ionen. Bei der Dreifachionisation gruppieren sich in dieser Art die Wirkungsquerschnitte von Bi^{4+} -, Bi^{5+} - und Bi^{6+} -Ionen, sowie die von Bi^{7+} -, Bi^{8+} - und Bi^{9+} -Ionen. Die letztgenannten Querschnitte laufen fast auf gleiche Höhe zusammen, der Dreifachionisationsquerschnitt von Bi^{10+} -Ionen scheint niedriger zu bleiben. Da ab dem Ladungszustand von Bi^{5+} -Ionen das Maximum nicht mehr klar erkennbar ist, wird eine detailliertere Diskussion dieser Querschnitte erschwert.

Allen Querschnitten zur Dreifachionisation ist gemein, dass keine Beiträge metastabiler Zustände zu erkennen sind. Das war auch schon bei der Doppelionisation zu erkennen.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. [Fis-95] liegen für die Ladungszustände bis hinauf zu $q = 7+$ stets etwa eine Größenordnung oder mehr oberhalb der gemessenen Wirkungsquerschnitte. Das erste Skalierungsgesetz beschreibt meist erstaunlich gut die energetische Lage des Maximums, es liegt nur knapp über den beobachteten Werten.

Das eigentlich bei schweren Ionen anzuwendende zweite Skalierungsgesetz beschreibt bei vergleichbaren Querschnitten die Maxima bei oft doppelt so hohen Elektronenenergien als sie wirklich gefunden werden. Für die Beschreibung der Lage der Maxima ist es somit ungeeignet. Die Höhe der Querschnitte wird etwas weniger als vom ersten Skalierungsgesetz überschätzt.

Geht man zu Ladungszuständen von achtfach oder noch höher geladenen Wismut-Ionen, kommt überraschenderweise eine fast exakte Wiedergabe der Wirkungsquerschnitte zustande. Obwohl die Rechnungen mehrfach überprüft wurden, konnte keine Ursache dafür gefunden werden. Es muss an dem Berechnungsalgorithmus liegen, der die Koeffizienten bestimmt, welche die Anzahl der Möglichkeiten der Ionisation angeben (vgl. Formeln 2.5 und 2.6). Obwohl diese Koeffizientenberechnung bis zur isoelektronischen Sequenz einfach geladenen Bleis gültig sein soll, kann es vielleicht für höhere Ionisationsgrade Probleme damit geben. Bei der Doppelionisation waren die Ergebnisse ja noch in weit besserer – wenn auch nicht in guter – Übereinstimmung.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95] hat sich

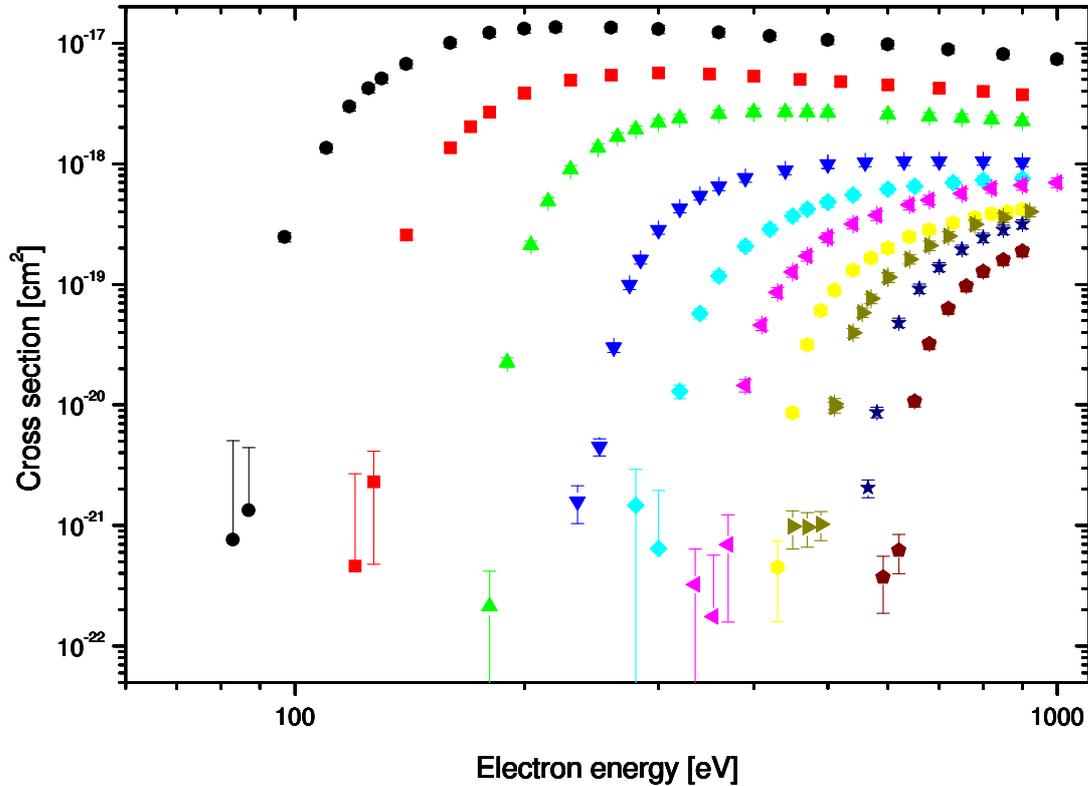


Abbildung 6.35: Wirkungsquerschnitte für die Dreifachionisation von Bi^{q+} -Ionen ($q = 1, \dots, 10$). Die Symbole sind wie bei Abb. 6.13.

in diesem Vergleich für die Beschreibung der Wirkungsquerschnitte gut bewährt. Hält man sich vor Augen, dass keine Beiträge indirekter Prozesse in die Berechnung mit einfließen, ist die stets vorhandene Unterschätzung sehr gut verständlich. Solange die Maxima noch klar erkennbar sind oder mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ihre Größe geschlossen werden kann, sind die mit der Formel berechneten Werte innerhalb des angegebenen Fehlers. Eine Unterschätzung von mehr als einem Faktor 2 kann erst bei den höchsten Ladungszuständen nicht mehr ausgeschlossen werden, bei denen keine klare Aussage mehr über die Lage des Maximums gemacht werden kann. Die energetische Lage der Maxima wird stets bei zu hohen Energien erwartet.

6.4 Mehrfachionisation

6.4.1 Bi^+ (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$)

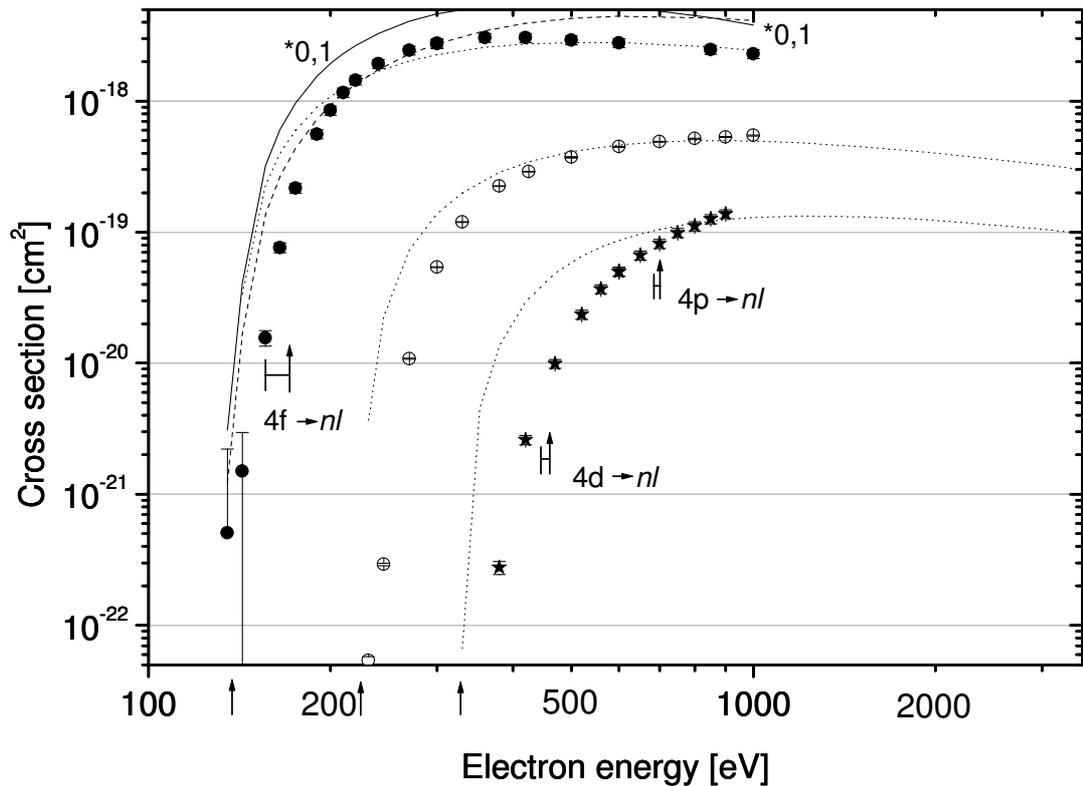


Abbildung 6.36: Wirkungsquerschnitt für die Mehrfachionisation von Bi^+ -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die Einsatzschwellen von \bullet : $\sigma_{1,5}$ mit 137,41 eV, \circ : $\sigma_{1,6}$ mit 245,63 eV und $*$: $\sigma_{1,7}$ mit 353,2 eV an. \uparrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,1. \cdots : semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Die in Abbildung 6.36 doppellogarithmisch dargestellten Wirkungsquerschnitte der Mehrfachionisation von Bi^+ -Ionen haben alle eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Einsatzschwelle mit der berechneten Einsatzschwelle. Bei der Vierfachionisation kann $4f$ -Anregung-Vierfach-Autoionisation zum steilen Anstieg nach Einsetzen des Querschnittes beitragen. Ähnlich können für die Siebenfachionisation Beiträge durch $4d$ -Anregungen nicht ausgeschlossen werden. Eine separate Stufe ist bei keinem der Wirkungsquerschnitte zu erkennen. Während das Maximum der Vierfachionisation noch klar erkennbar ist, wird es bei den höheren Ionisationsgraden nicht mehr erreicht.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. [Fis-95] sind nur bis zur Vierfachionisation gültig. In diesem Falle wurden die dargestellten Kurven noch mit jeweils 0,1 multipliziert. Beide Skalierungsgesetze überschätzen den Wirkungsquerschnitt um mehr als eine Größenordnung.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95] ist bis zur Zehnfachionisation gültig. Die Vierfachionisation wird von ihr gut wiedergegeben, das Maximum wird nur leicht unterschätzt und wie bei niedrigeren Ionisationsgraden auch bei einer höheren Energie angegeben als der experimentell bestimmte Querschnitt es zeigt. Die Fünffachionisation gibt ebenso das Maximum bei einer niedrigeren Energie an als experimentell bestätigt werden konnte. Hier liegt der Querschnitt bei höheren Energien nahe an den experimentell bestimmten Werten. Die Sechsfachionisation wird bei kleinen Energien überschätzt und bei höheren Energien zeichnet sich eine Unterschätzung ab. Generell werden die Wirkungsquerschnitte im Anstieg überschätzt, was bei den linear dargestellten Wirkungsquerschnitten der Doppel- und Dreifachionisation (vgl. Abb. 6.14–6.34) auch schon der Fall war.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
Bi⁵⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d¹⁰)	6p6p6s6s-Ionisation	137,41
Bi ⁵⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6p6s5d-Ionisation	156,32
Bi ⁵⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁸)	6p6p5d5d-Ionisation	177,42
Bi ⁵⁺ :(5p ⁵ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s5p-Ionisation	229,42
Bi ⁵⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ¹⁰)	6p6p6s4f-Ionisation	290,47
Bi ⁵⁺ :(5s ¹ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s5s-Ionisation	301,76
Bi ⁵⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁹)	6p6p4f5d-Ionisation	313,38
Bi ⁵⁺ :(4d ⁹ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s4d-Ionisation	578,7
Bi ⁵⁺ :(4p ⁵ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s4p-Ionisation	819,02
Bi ⁵⁺ :(4s ¹ 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s4s-Ionisation	1080,94
Bi⁶⁺:([Xe]6s¹ 4f¹⁴ 5d⁸)	6p6p6s5d5d-Ionisation	245,63
Bi ⁶⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷)	6p6p5d5d5d-Ionisation	271,00
Bi ⁶⁺ :(5s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s6s5s-Ionisation	370,11
Bi ⁶⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁹)	6p6p6s5d4f-Ionisation	382,57
Bi ⁶⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁸)	6p6p5d5d4f-Ionisation	409,41
Bi ⁶⁺ :(4d ⁹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s6s4d-Ionisation	647,15
Bi ⁶⁺ :(4p ⁵ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s6s4p-Ionisation	887,47
Bi ⁶⁺ :(4s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6p6s6s4s-Ionisation	1149,48
Bi⁷⁺:([Xe]6s¹ 4f¹⁴ 5d⁷)	6p6p6s5d5d5d-Ionisation	353,2
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶)	6p6p5d5d5d5d-Ionisation	383,54
Bi ⁷⁺ :(5s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6p6s6s5d5s-Ionisation	‡
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁸)	6p6p6s5d5d4f-Ionisation	492,76
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁷)	6p6p5d5d5d4f-Ionisation	523,84
Bi ⁷⁺ :(4d ⁹ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6p6s6s5d4d-Ionisation	‡
Bi ⁷⁺ :(4p ⁵ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6p6s6s5d4p-Ionisation	‡
Bi ⁷⁺ :(4s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6p6s6s5d4s-Ionisation	‡

Tabelle 6.32: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi⁺-Ionen relativ zum Grundzustand Bi⁺:[Xe]6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p². Mit ‡ gekennzeichnete Zustände ließen sich mit Grasp nicht berechnen.

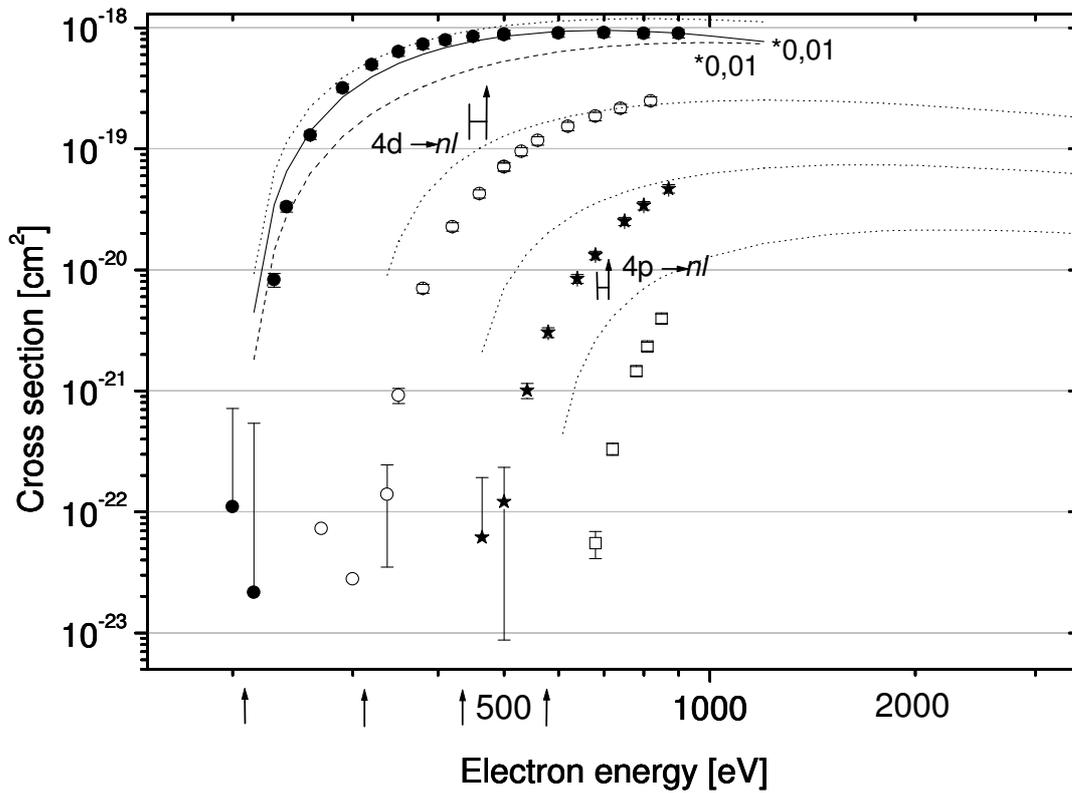
6.4.2 Bi^{2+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$)

Abbildung 6.37: Wirkungsquerschnitt für die Mehrfachionisation von Bi^{2+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die Einsatzschwellen von \bullet : $\sigma_{2,6}$ mit 208,45 eV, \circ : $\sigma_{2,7}$ mit 312,17 eV, $*$: $\sigma_{2,8}$ mit 434,15 eV und \square : $\sigma_{2,9}$ mit 576,39 eV an. \uparrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes.
 —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,01.
 ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,01.
: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95]

Abbildung 6.37 zeigt eine doppellogarithmische Darstellung der Wirkungsquerschnitte für die 4-fach bis 7-fach Ionisation von Bi^{2+} -Ionen. Auch in diesem Fall zeigen alle Querschnitte eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Einsatzschwellen mit den durch das Grasp-Programm [Dya-89] berechneten Energien. Wieder ist für die Vierfachionisation das Maximum noch klar bei etwa 700 eV erkennbar; es wird aber bei den höheren Ionisationsgraden nicht mehr erreicht. Während bei Bi^+ -Ionen noch Beiträge durch Anregung von Innerschalenelektronen vermutet werden konnten, sind solche für Bi^{2+} -Ionen nicht zu sehen. Für den Ladungszustand Bi^{2+} konnten bis zur 7-fach Ionisation Wirkungsquerschnitte gemessen werden.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. wurden für eine Vergleichbarkeit in der Darstellung jeweils mit 0,01 multipliziert. Sie überschätzen den Wirkungsquerschnitt also um etwa zwei Größenordnungen. Die Lage des Maximums wird von beiden Gesetzen bei einer zu hohen Energie vorhergesagt.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95] gibt die 4-fach Ionisation gut wieder. Die Lage des Maximums wird bei einer höheren Energie angegeben als der experimentell bestimmte Querschnitt es zeigt. Die Höhe des Querschnittes wird aber leicht überschätzt. Dies ist im Gegensatz zu allen bisher von der Formel beschriebenen Querschnitten, die stets in etwa innerhalb des Fehlerfaktors unterschätzt wurden. Die Überschätzung fällt mit Faktor 1,2 allerdings recht gering aus. Die 5-fach Ionisation wird im Anstiegsbereich ebenso wie die 6-fach Ionisation überschätzt. Diese Beobachtung gilt aber auch schon für die Dreifachionisation. Die 7-fach Ionisation konnte nur in einem geringen Energiebereich gemessen werden, daher kann schlecht ein Vergleich mit der Formel angestellt werden. Die Tendenzen lassen aber neben der beobachteten Überschätzung im Anstieg ein leichtes Unterschätzen im Bereich des Maximums vermuten.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
Bi⁶⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁹)	6p6s6s5d-Ionisation	208,45
Bi ⁶⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁸)	6p6s5d5d-Ionisation	229,87
Bi ⁶⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷)	6p5d5d5d-Ionisation	255,23
Bi ⁶⁺ :(5p ⁵ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s6s5p-Ionisation	281,88
Bi ⁶⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ¹⁰)	6p6s6s4f-Ionisation	343,13
Bi ⁶⁺ :(5s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s6s5s-Ionisation	354,34
Bi ⁶⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁹)	6p6s5d4f-Ionisation	366,8
Bi ⁶⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁸)	6p5d5d4f-Ionisation	393,65
Bi ⁶⁺ :(4d ⁹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s6s4d-Ionisation	631,39
Bi ⁶⁺ :(4p ⁵ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s6s4p-Ionisation	871,7
Bi ⁶⁺ :(4s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰)	6p6s6s4s-Ionisation	1133,72
Bi⁷⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁸)	6p6s6s5d5d-Ionisation	312,17
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁷)	6p6s5d5d5d-Ionisation	337,43
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶)	6p5d5d5d5d-Ionisation	367,78
Bi ⁷⁺ :(5s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6s6s5d5s-Ionisation	‡
Bi ⁷⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁹)	6p6s6s5d4f-Ionisation	449,7
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁸)	6p6s5d5d4f-Ionisation	477
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁷)	6p5d5d5d4f-Ionisation	508,08
Bi ⁷⁺ :(4d ⁹ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6s6s5d4d-Ionisation	‡
Bi ⁷⁺ :(4p ⁵ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6s6s5d4p-Ionisation	‡
Bi ⁷⁺ :(4s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹)	6p6s6s5d4s-Ionisation	‡
Bi⁸⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁷)	6p6s6s5d5d5d-Ionisation	434,15
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁶)	6p6s5d5d5d5d-Ionisation	464,02
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵)	6p5d5d5d5d5d-Ionisation	498,3
Bi ⁸⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁸)	6p6s6s5d5d4f-Ionisation	574,57
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁷)	6p6s5d5d5d4f-Ionisation	605,55
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁶)	6p5d5d5d5d4f-Ionisation	641,79
Bi⁹⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁶)	6p6s6s5d5d5d5d-Ionisation	576,39
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁵)	6p6s5d5d5d5d5d-Ionisation	609,77
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴)	6p5d5d5d5d5d5d-Ionisation	649,94
Bi ⁹⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁷)	6p6s6s5d5d5d4f-Ionisation	718,95
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁶)	6p6s5d5d5d5d4f-Ionisation	754,57
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁵)	6p5d5d5d5d5d4f-Ionisation	795,64

Tabelle 6.33: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi²⁺-Ionen relativ zum Grundzustand Bi²⁺:[Xe]6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p¹

6.4.3 Bi^{3+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$)

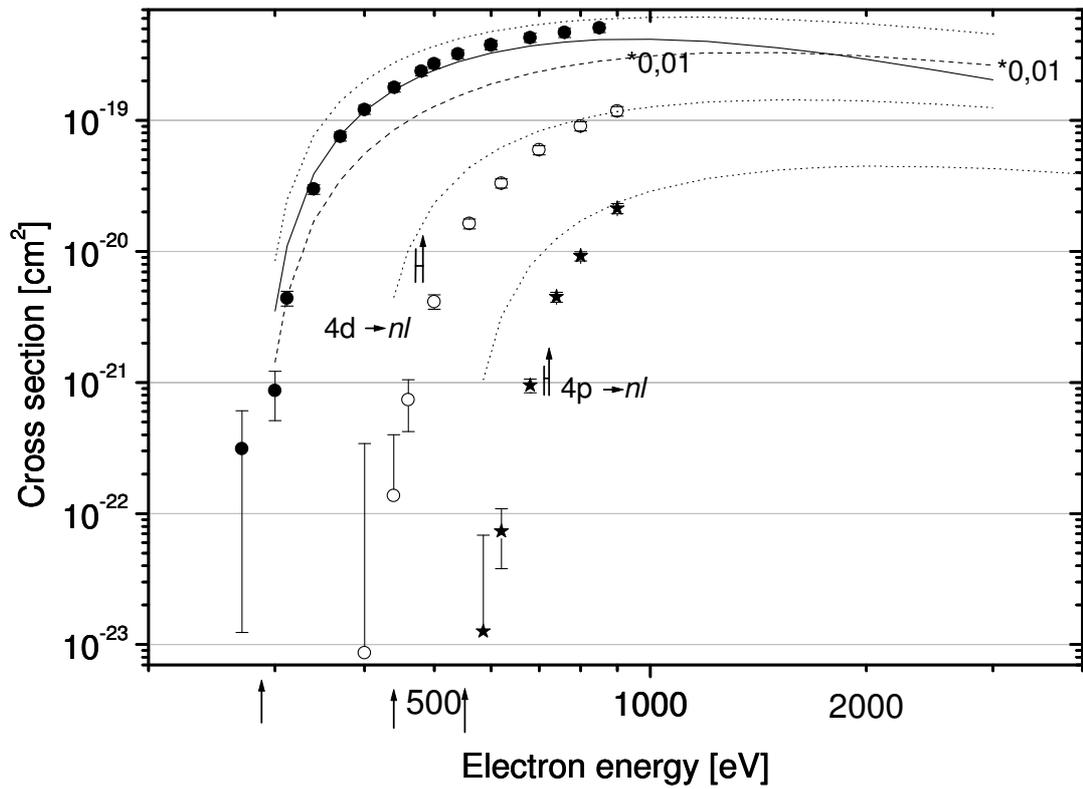


Abbildung 6.38: Wirkungsquerschnitt für die Mehrfachionisation von Bi^{3+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die Einsatzschwellen von \bullet : $\sigma_{3,7}$ mit 287,3 eV, \circ : $\sigma_{3,8}$ mit 409,17 eV und $*$: $\sigma_{3,9}$ mit 551,42 eV an. \uparrow : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,01. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,01. \cdots : semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95]

In Abbildung 6.38 werden die Wirkungsquerschnitte für die 4-fach, 5-fach und 6-fach Ionisation von Bi^{3+} -Ionen doppellogarithmisch dargestellt. Die Übereinstimmung der errechneten Einsatzschwellen mit den experimentell bestimmten Schwellen ist durchgängig sehr gut. Konnte bei den Bi^{2+} -Ionen kein Beitrag durch Innerschalenprozesse gefunden werden, können für Bi^{3+} -Ionen $4d$ -Beiträge im Anstieg der 5-fach Ionisation und $4p$ -Beiträge im Anstieg der 6-fach Ionisation vermutet werden. Leider konnte bei keinem der Querschnitte das Maximum erreicht werden.

Wieder sind die nur für die 4-fach Ionisation verfügbaren Skalierungsgesetze nicht in der Lage, eine gute Beschreibung des Wirkungsquerschnittes zu liefern. Die eingezeichneten Kurven überschätzen den Querschnitt um fast 2 Größenordnungen.

Im Vergleich zu den Skalierungsgesetzen zeigt die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95] eine teilweise gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die 4-fach Ionisation wird wie bei Bi^{2+} -Ionen wieder leicht überschätzt. Bei der 5-fach Ionisation und der 6-fach Ionisation wird der gemessene Querschnitt im Anstiegsbereich überschätzt, bei Energien oberhalb 1000 eV zeichnet sich jedoch eine Unterschätzung der Querschnitte ab.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
Bi⁷⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁸)	6s6s5d5d-Ionisation	287,2
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁷)	6s5d5d5d-Ionisation	312,46
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶)	5d5d5d5d-Ionisation	342,8
Bi ⁷⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁹)	6s6s5d4f-Ionisation	424,73
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁸)	6s5d5d4f-Ionisation	452,02
Bi ⁷⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁷)	5d5d5d4f-Ionisation	483,1
Bi⁸⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁷)	6s6s5d5d5d-Ionisation	409,17
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁶)	6s5d5d5d5d-Ionisation	439,05
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵)	5d5d5d5d5d-Ionisation	473,33
Bi ⁸⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁸)	6s6s5d5d4f-Ionisation	549,60
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁷)	6s5d5d5d4f-Ionisation	580,58
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁶)	5d5d5d5d4f-Ionisation	616,82
Bi⁹⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁶)	6s6s5d5d5d5d-Ionisation	551,42
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁵)	6s5d5d5d5d5d-Ionisation	584,79
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴)	5d5d5d5d5d5d-Ionisation	624,97
Bi ⁹⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁷)	6s6s5d5d5d4f-Ionisation	693,98
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁶)	6s5d5d5d5d4f-Ionisation	729,6
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁵)	5d5d5d5d5d4f-Ionisation	770,66

Tabelle 6.34: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi³⁺-Ionen relativ zum Grundzustand Bi³⁺:[Xe]6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰

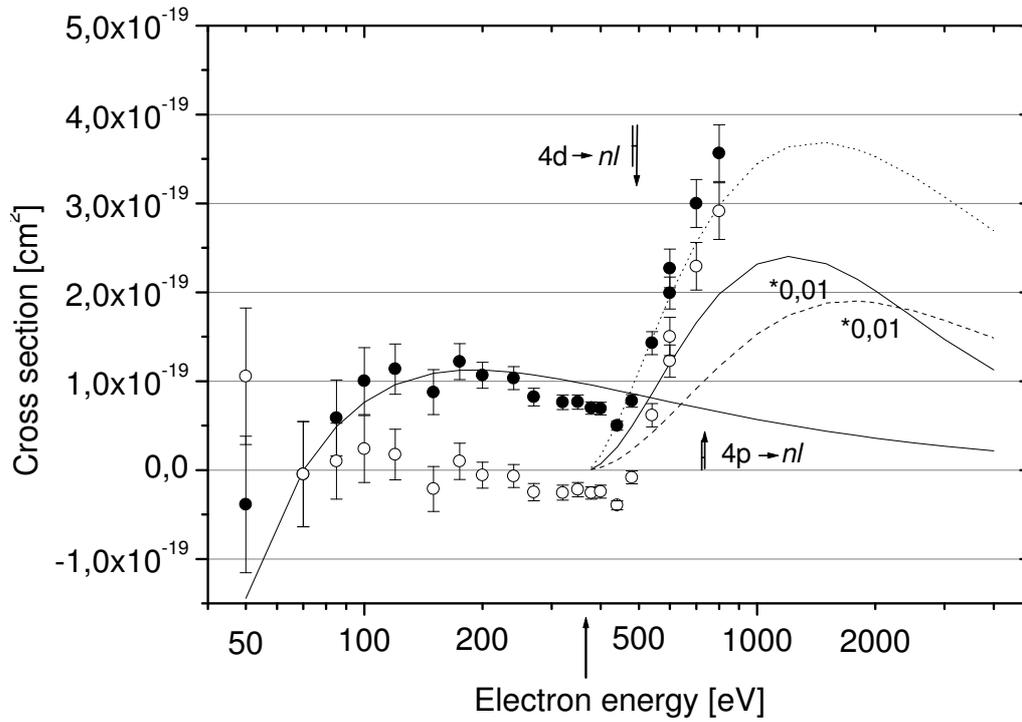
6.4.4 Bi^{4+} (Grundzustand: $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$)

Abbildung 6.39: Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,8}$ für die Vierfachionisation von Bi^{4+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die $5d5d5d5d$ -Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 366,74 eV an. ●: $\sigma_{4,8}$ mit Beiträgen $\sigma_{1,2}$ von C_4H_4^+ -Ionen. ○: Korrigierter Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,8}$. Erste —: Fit mittels Lotz-Formel [Lot-70]; zweite —: 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95] multipliziert mit 0,01. ---: 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95] multipliziert mit 0,01. ·····: semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Wie schon zu Beginn des Kapitels bei der Einfachionisation erwähnt wurde, überraschte der in Abbildung 6.39 dargestellte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{4,8}$ durch weit unterhalb der Einsatzschwelle des Grundzustandes von 366,74 eV liegende Signale. Schon früher wurden öfter minimale Ionenströme mit Massen schwerer als die der in die EZR-Ionenquelle eingespeisten Arbeitsgase gefunden, aber stets so gering, dass sie kaum messbar waren. Da diese minimalen Ionenströme zudem niemals die Messungen störten (allein durch ihre sehr geringe Intensität wären die Beiträge unterhalb eines Promilles gewesen und somit im Messfehler des Ionenstroms verschwunden), wurden keine näheren Untersuchungen zur Natur dieser minimalen Ströme angestellt. Im Falle der 4-fach Ionisation von Bi^{4+} -Ionen können nun Beiträge durch die Einfachionisation von C_4H_4^+ -Molekülionen in den Einzelteilchenzähler gelangen. Da diese Moleküle einen sehr großen Wirkungsquerschnitt aufweisen (im 10^{-16}cm^2 -Bereich), können selbst sehr geringe Ströme in diesem Fall einen nicht zu unterschätzenden Betrag liefern. Um diese Beiträge aus der Zählrate der zu messenden 4-fach Ionisation herauszurechnen, wurde durch den klar erkennbaren Verlauf dieser Ionisation ein Fit mit der für die Einfachionisation bewährten Lotz-Formel [Lot-70] durchgeführt. Von allen gemessenen Wirkungsquerschnitten wurden die mit der Lotz-Formel berechneten Werte abgezogen. Die als offene Kreise dargestellten Werte sind das Ergebnis dieses Abzuges.

Der korrigierte Querschnitt $\sigma_{4,8}$ weist keine sehr gute Übereinstimmung mit der berechneten Einsatzschwelle auf, was sicher durch die noch unzureichende Korrektur bedingt ist. Beiträge durch 4*d*- und 4*p*-Innerschalenelektronen sind im Anstieg zu vermuten, klare Stufen sind jedoch nicht zu erkennen. Das Maximum wurde auch hier nicht erreicht.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. liegen auch bei diesem Querschnitt zur 4-fach Ionisation um etwa zwei Größenordnungen oberhalb der experimentell bestimmten Werte.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara stimmt im Anstieg des Wirkungsquerschnittes noch gut mit den korrigierten Werten überein.

Der in Abbildung 6.40 dargestellte Wirkungsquerschnitt der 5-fach Ionisation von Bi^{4+} -Ionen zeigt wieder eine gute Übereinstimmung der Einsatzschwelle mit dem berechneten Wert von 508,98 eV. Im Anstieg überschätzt die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara den gemessenen Wirkungsquerschnitt. Die Überschneidung beim letzten gemessenen Energiewert deutet jedoch auf eine Unterschätzung des Maximums hin.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
Bi⁸⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁷)	6s5d5d5d-Ionisation	366,74
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁶)	5d5d5d5d-Ionisation	396,61
Bi ⁸⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁸)	6s5d5d4f-Ionisation	507,16
Bi ⁸⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁷)	5d5d5d4f-Ionisation	538,14
Bi⁹⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁶)	6s5d5d5d5d-Ionisation	508,98
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁵)	5d5d5d5d5d-Ionisation	542,36
Bi ⁹⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁷)	6s5d5d5d4f-Ionisation	651,54
Bi ⁹⁺ :([Xe]6s ¹ 4f ¹³ 5d ⁶)	5d5d5d5d4f-Ionisation	687,16

Tabelle 6.35: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi⁴⁺-Ionen.

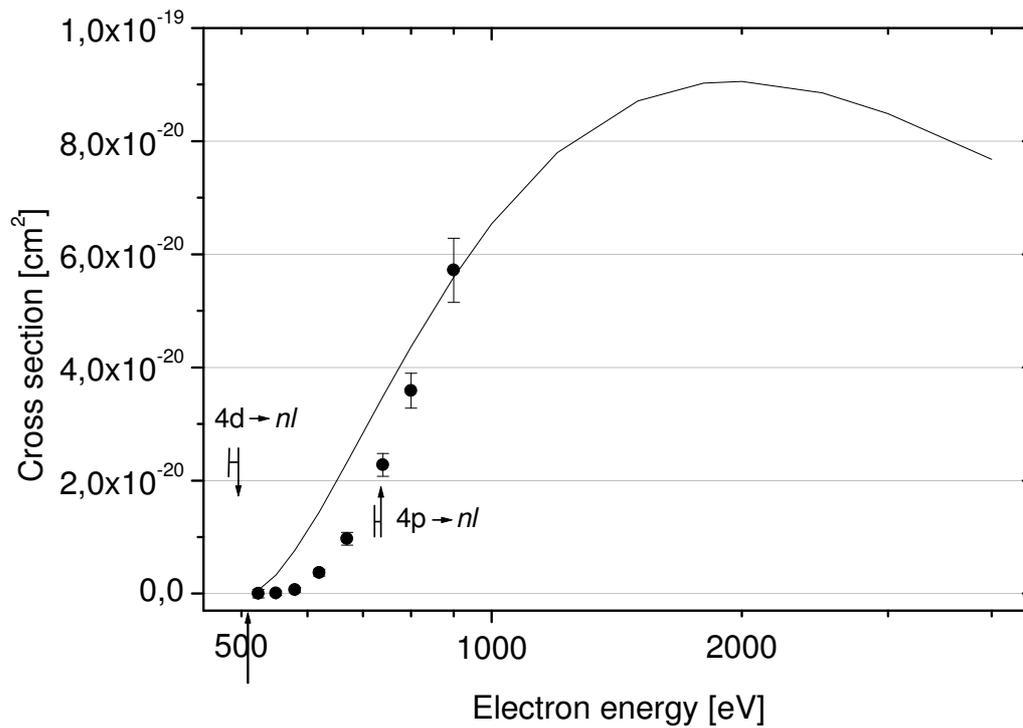


Abbildung 6.40: Wirkungsquerschnitt für die Fünffachionisation von Bi⁴⁺-Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Der Pfeil gibt die Ionisationsschwelle des Grundzustandes mit 508,98 eV an.
 — : semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95]

6.4.5 Bi^{5+} (Grundzustand: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$)

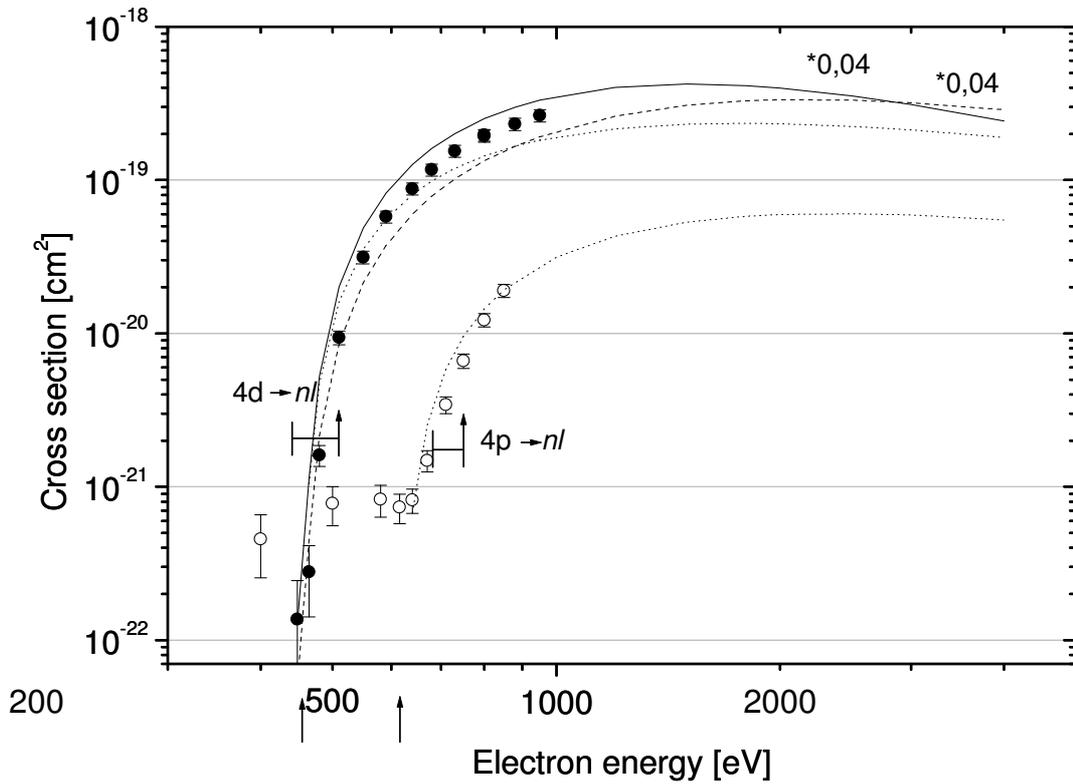


Abbildung 6.41: Wirkungsquerschnitt für die Mehrfachionisation von Bi^{5+} -Ionen. Die Fehlerbalken geben den Gesamtfehler an. Die Pfeile geben die Einsatzschwellen von \bullet : $\sigma_{5,9}$ mit 454,74 eV und \circ : $\sigma_{5,10}$ mit 616,03 eV an. — : Angeregte Zustände bezüglich des Grundzustandes. — : 1. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,04. --- : 2. Formel von Fisher et al. [Fis-95], multipliziert mit 0,04. \cdots : semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95]

Abbildung 6.41 zeigt die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{5,9}$ und $\sigma_{5,10}$ von Bi^{5+} -Ionen. Die Einsatzschwellen sind erneut in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten (Vierfach: 454,74 eV, Fünffach: 616,03 eV). Der Anstieg scheint bei $\sigma_{5,9}$ von Beiträgen durch $4d$ -Anregung-Vierfach-Autoionisation, bzw. $4d$ -Ionisation-Auto-Dreifachionisation zu profitieren. Der steile Anstieg bei $\sigma_{5,10}$ kann durch $4p$ -Beiträge kommen. Keiner der beiden Wirkungsquerschnitte erreicht das Maximum.

Die Skalierungsgesetze von Fisher et al. liegen diesmal um etwa einen Faktor 25 zu hoch, sind also wiederum nicht in der Lage, eine akzeptable Beschreibung des Wirkungsquerschnittes zu liefern.

Im Gegensatz dazu liegen die von der semiempirischen Formel von Shelvko und Tawara angegebenen Werte deutlich weniger als einen Faktor 2 unterhalb des gemessenen Querschnittes der 4-fach Ionisation. Auch die 5-fach Ionisation wird im Anstieg leicht unterschätzt; auch in diesem Fall lässt die Kreuzung mit dem höchsten gemessenen Energiewert eine Unterschätzung zu höheren Energien hin vermuten.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
$\text{Bi}^{9+}:[Xe]4f^{14} 5d^6$	$5d5d5d5d$-Ionisation	454,74
$\text{Bi}^{9+}:[Xe]4f^{13} 5d^7$	$5d5d5d4f$ -Ionisation	597,3
$\text{Bi}^{10+}:[Xe]4f^{14} 5d^5$	$5d5d5d5d5d$-Ionisation	616,03
$\text{Bi}^{10+}:[Xe]4f^{13} 5d^6$	$5d5d5d5d4f$ -Ionisation	761,85

Tabelle 6.36: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi^{5+} -Ionen relativ zum Grundzustand $\text{Bi}^{5+}:[Xe]4f^{14} 5d^{10}$.

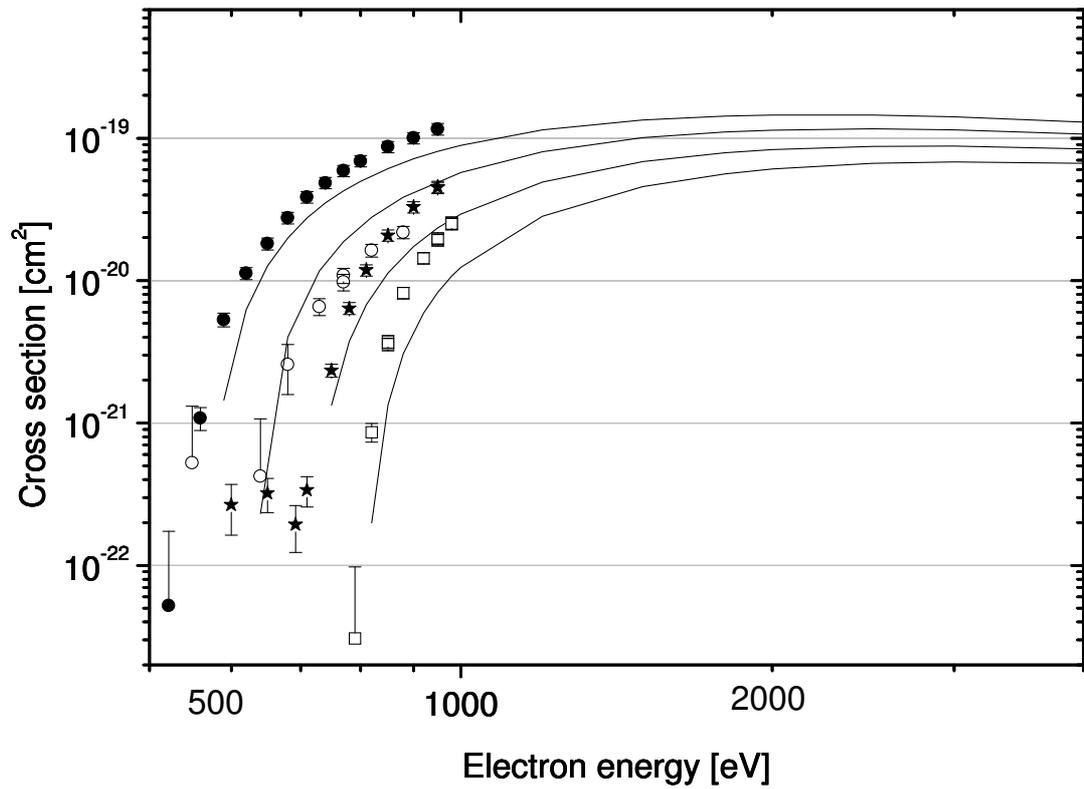
6.4.6 Höhere Ladungszustände (Bi^{6+} - Bi^{9+})

Abbildung 6.42: Wirkungsquerschnitt für die Vierfachionisation von Bi^{q+} -Ionen ($q=6, \dots, 9$). \bullet : $\sigma_{6,10}$. \circ : $\sigma_{7,11}$. $*$: $\sigma_{8,12}$. \square : $\sigma_{9,13}$. — : semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95].

Abbildung 6.42 zeigt in doppellogarithmischer Darstellung die Wirkungsquerschnitte für die 4-fach Ionisation der Ladungszustände $q = 6, 7, 8$ und 9 . Die Einsatzschwellen sind jeweils in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten (vgl. Tabelle 6.37). Auf die Darstellung der Einsatzschwellen in Abbildung 6.42 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet, ebenso wie auf die Darstellung der wiederum jeweils um etwa zwei Größenordnungen zu hoch liegenden Skalierungsgesetze von Fisher et al. . Keiner der Wirkungsquerschnitte konnte bis zu seinem Maximum gemessen werden.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara unterschätzt die Querschnitte außer bei siebenfach geladenen Ionen jeweils um knapp mehr als einen Faktor von 2.

Interessant ist der sehr niedrige Wirkungsquerschnitt für die 4-fach Ionisation von Bi^{7+} -Ionen. Dieser wird um mehr als einen Faktor 2 von der semiempirischen Formel von Shevelko und Tawara überschätzt. Dass dies nicht an der Formel liegt, zeigt ein Vergleich mit den Verläufen der drei anderen Ladungszustände. Bei etwa 850 eV wird $\sigma_{7,11} < \sigma_{8,12}$! Ob ein ähnlicher Prozess eines rein autoionisierenden Zustandes wie bei $\sigma_{1,2}$ und $\sigma_{2,3}$ für diese „Kreuzung“ verantwortlich ist, kann hier nur vermutet werden, da zum einen die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{7,12}$ und $\sigma_{8,13}$ nicht mehr gemessen werden konnten und zum anderen auch keine Berechnungen mit Grasp außer den in Tabelle 6.37 gezeigten Werten möglich waren. Die Korrektur der Verunreinigung des Wirkungsquerschnittes $\sigma_{7,11}$ durch NO^+ -Ionen wurde mehrfach überprüft und kann keine Begründung für diese niedrigen Werte liefern.

Konfiguration	Erzeugung durch	Energie [eV]
Zu Bi ⁶⁺ :		
Bi¹⁰⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁵)	5d5d5d5d-Ionisation	367,94
Bi ¹⁰⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁶)	5d5d5d4f-Ionisation	510,5
Zu Bi ⁷⁺ :		
Bi¹¹⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d⁴)	5d5d5d5d-Ionisation	425,51
Bi ¹¹⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁵)	5d5d5d4f-Ionisation	571,33
Zu Bi ⁸⁺ :		
Bi¹²⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d³)	5d5d5d5d-Ionisation	694,46
Bi ¹²⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ⁴)	5d5d5d4f-Ionisation	843,42
Zu Bi ⁹⁺ :		
Bi¹³⁺:([Xe]4f¹⁴ 5d²)	5d5d5d5d-Ionisation	781,33
Bi ¹³⁺ :([Xe]4f ¹³ 5d ³)	5d5d5d4f-Ionisation	933,88

Tabelle 6.37: Berechnete Anregungs- und Ionisationsenergien von Bi⁶⁺-, Bi⁷⁺-, Bi⁸⁺- und Bi⁹⁺-Ionen jeweils relativ zum Grundzustand.

6.5 Abschließende Diskussion

Die Maxima aller gemessenen Wirkungsquerschnitte sind in Abbildung 6.43 dargestellt. In der Übersicht ist gut erkennbar, wie von Ladungszustand zu Ladungszustand die Wirkungsquerschnitte stetig abnehmen. Ebenso ist gut zu erkennen, dass dies von Ionisationsgrad zu Ionisationsgrad sogar um etwa eine Größenordnung der Fall ist. An der Übersicht kann man gut erkennen, dass das Maximum von $\sigma_{1,2}$ sehr niedrig im Vergleich zu den anderen Querschnitten der Einfachionisation ausfällt. Die der Ionisation eines 5d-Elektrons nachfolgende Autoionisation trägt ganz offensichtlich zu $\sigma_{1,3}$ bei. Allerdings scheinen auch höhere Ionisationsgrade davon zu profitieren. Zumindest bis zur Vierfachionisation ist die Differenz der Werte der Maxima einfach geladener Wismut-Ionen zu denen zweifach geladener Wismut-Ionen deutlich höher als von zweifach zu dreifach geladenen Ionen.

Wie man schon der in der Zusammenfassung gezeigten Tabelle der gemessenen Wirkungsquerschnitte entnehmen kann, sind alle dort unterstrichenen Wirkungsquerschnitte nicht bis zum Maximum gemessen worden. Daher wurde für eben diese Querschnitte der jeweils höchste gemessene Wert eingesetzt. Bei fast allen Wirkungsquerschnitten bis inklusive der Vierfachionisation kann man jedoch davon ausgehen, dass die Maxima nicht sehr viel

höher als einen Faktor 2 von den angegebenen Werten entfernt sind. Eine Diskussion mit diesen Werten erscheint daher vertretbar. Der Übersichtlichkeit halber wird diese Tabelle daher nochmals aufgeführt:

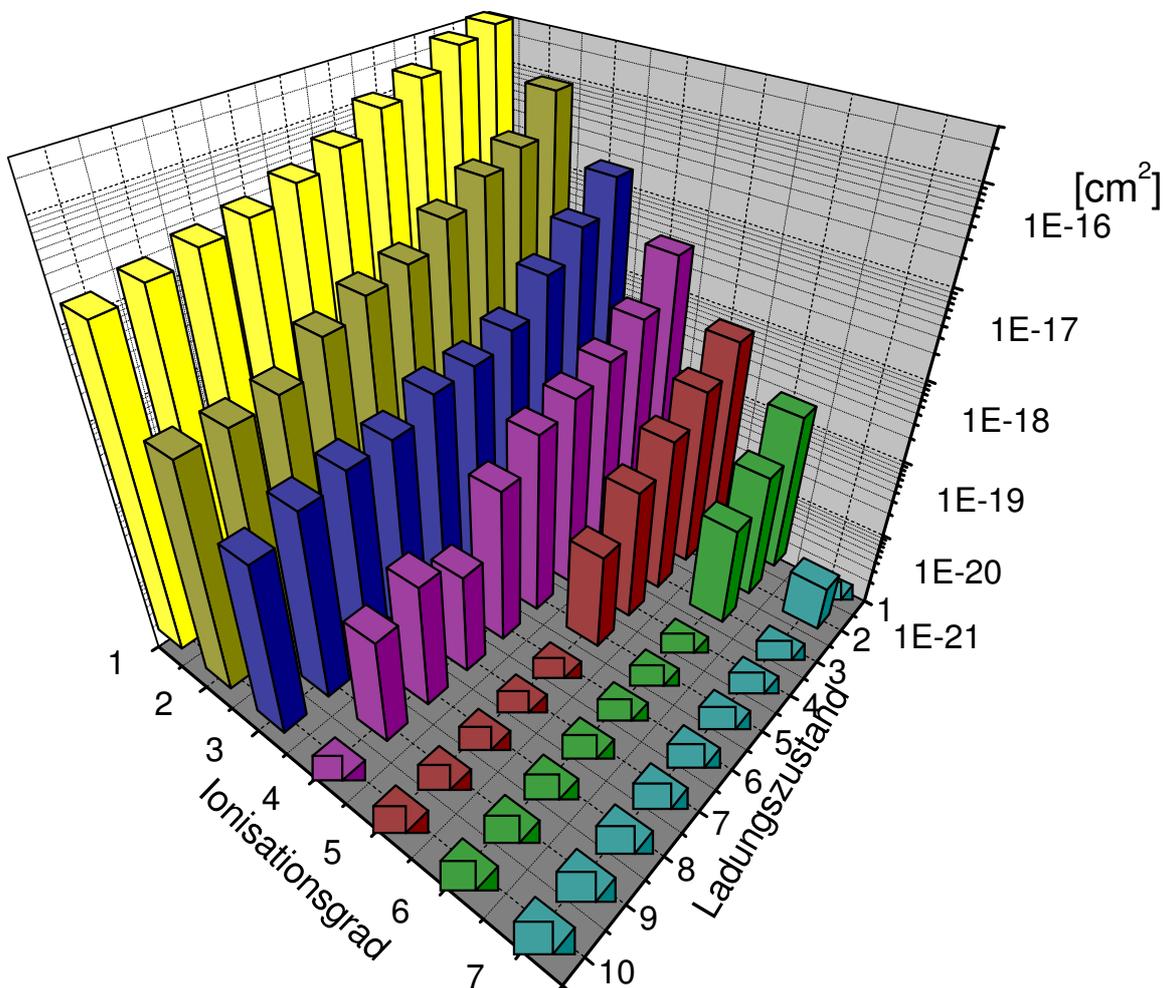


Abbildung 6.43: Wirkungsquerschnittsmaxima für die Ein- und Mehrfachionisation von Bi^{q+} -Ionen ($q=1,\dots,10$).

n=1	$\sigma_{1,2}$	$\sigma_{2,3}$	$\sigma_{3,4}$	$\sigma_{4,5}$	$\sigma_{5,6}$	$\sigma_{6,7}$	$\sigma_{7,8}$	$\sigma_{8,9}$	$\sigma_{9,10}$	$\sigma_{10,11}$
n=2	$\sigma_{1,3}$	$\sigma_{2,4}$	$\sigma_{3,5}$	$\sigma_{4,6}$	$\sigma_{5,7}$	$\sigma_{6,8}$	$\sigma_{7,9}$	$\sigma_{8,10}$	$\sigma_{9,11}$	$\sigma_{10,12}$
n=3	$\sigma_{1,4}$	$\sigma_{2,5}$	$\sigma_{3,6}$	$\sigma_{4,7}$	<u>$\sigma_{5,8}$</u>	<u>$\sigma_{6,9}$</u>	<u>$\sigma_{7,10}$</u>	<u>$\sigma_{8,11}$</u>	<u>$\sigma_{9,12}$</u>	<u>$\sigma_{10,13}$</u>
n=4	$\sigma_{1,5}$	$\sigma_{2,6}$	<u>$\sigma_{3,7}$</u>	<u>$\sigma_{4,8}$</u>	<u>$\sigma_{5,9}$</u>	<u>$\sigma_{6,10}$</u>	<u>$\sigma_{7,11}$</u>	<u>$\sigma_{8,12}$</u>	<u>$\sigma_{9,13}$</u>	
n=5	<u>$\sigma_{1,6}$</u>	<u>$\sigma_{2,7}$</u>	<u>$\sigma_{3,8}$</u>	<u>$\sigma_{4,9}$</u>	<u>$\sigma_{5,10}$</u>					
n=6	<u>$\sigma_{1,7}$</u>	<u>$\sigma_{2,8}$</u>	<u>$\sigma_{3,9}$</u>							
n=7		<u>$\sigma_{2,9}$</u>								

Bei der Doppelionisation fällt auf, dass das Maximum von $\sigma_{8,10}$ niedriger als zu erwarten liegt. Zwar ist das Maximum noch höher als das von $\sigma_{9,11}$, aber etwas niedriger, als der Verlauf der Maxima für $q = 1$ bis $q = 7$ vermuten lassen würde. Da bei allen Wirkungsquerschnitten der Doppelionisation noch die Maxima erreicht wurden, kann es nicht an einer fehlerbehafteten Darstellung dieser Maxima liegen. Eine Autoionisation, wie sie bei $\sigma_{1,2}$ der Fall ist, könnte dafür verantwortlich sein, da bei $\sigma_{8,11}$ ein etwas höheres Maximum auftritt, als vom Verlauf her zu erwarten wäre. Allerdings wurde dort jeweils nicht das Maximum erreicht. Da leider für die hohen Ladungszustände keine Berechnungen der $4d$ - und $4p$ -Innerschalenionisation möglich waren, ist diese Frage jedoch nicht eindeutig zu klären.

Das sehr niedrige Maximum, das bei $\sigma_{7,11}$ deutlich ins Auge fällt, wurde im vorigen Abschnitt 6.4.6 schon besprochen. In dieser Darstellung kann man deutlich erkennen, dass diese „Lücke“ auch im Vergleich der Ionisationsgrade auffällt.

Interessant ist auch, dass die eingetragenen Werte, bei denen das wirkliche Maximum nicht erreicht wurde, recht gut in das Gesamtbild passen. Ein Faktor 2 macht allerdings auch in der logarithmischen Darstellung nicht viel aus.

Während die Skalierungsgesetze von Fisher et al. [Fis-95] die 2-fach Ionisation nur für die niedrigen Ladungszustände bis Bi^{3+} innerhalb ihres angegebenen Fehlers von einem Faktor 2 darstellen, werden durchgängig alle weiteren Wirkungsquerschnitte der 2-fach Ionisation und auch der 3-fach Ionisation um eine, die der 4-fach Ionisation sogar um zwei Größenordnungen unterschätzt. Die Skalierungsgesetze sind für schwere Ionen anscheinend noch nicht ausgereift. Interessant ist, dass das erste Skalierungsgesetz fast immer eine bessere Beschreibung der Wirkungsquerschnitte liefert als das zweite Skalierungsgesetz. Das erste Skalierungsgesetz ist jedoch nicht für Systeme mit mehr als 10 Elektronen gedacht und beschreibt zudem nur direkte Ionisationsprozesse. Erst das zweite Skalierungsgesetz ist für Vielelektronensysteme gedacht und soll auch indirekte Prozesse mit beinhalten. Diesem Anspruch wurde das zweite Skalierungsgesetz im Falle von Wismut nicht gerecht.

Die semiempirische Formel von Shevelko und Tawara [She-95] beschreibt

in ihrer durch Bélenger et al. [Bél-97] auf die Doppelionisation erweiterten Form die Mehrfachionisation bis zur 7-fach Ionisation die Wirkungsquerschnitte zumeist innerhalb des angegebenen Fehlers von Faktor 2. Nur selten wurde der Fehlerfaktor nicht eingehalten, in diesen Fällen war der Faktor nicht größer als 2,5.

Die Erweiterung dieser semiempirischen Formel auf die Doppelionisation durch Bélenger et al. kann als erfolgreich bezeichnet werden.

Da die semiempirische Formel nur die direkten Ionisationsprozesse beinhaltet und gerade bei der Mehrfachionisation immer mit Beiträgen indirekter Prozesse wie Einfachionisation mit nachfolgender Auto-Mehrfachionisation zu rechnen ist, ist auch stets eine Unterschätzung zu erwarten. Die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{2,6}$ und $\sigma_{3,7}$ bilden hierbei eine Ausnahme: als einzige Querschnitte werden sie von der semiempirischen Formel über- statt unterschätzt. Eine Erklärung für diese Abweichung kann auch nicht durch einen Blick auf Abbildung 6.43 gefunden werden, zumal alle anderen Querschnitte der Vierfachionisation wieder leicht unterschätzt werden (soweit dies ohne Kenntnis der exakten Höhe des Maximums ausgesagt werden kann).

7 Ausblick

Die Gießener Schwerionenanlage wurde durch den Einbau der 14 GHz-EZR-Ionenquelle in zwei wichtigen Richtungen verbessert: zum einen kann man nun auch hochgeladene atomare Ionen in so hohen Strömen zur Verfügung stellen, dass Messungen damit sinnvoll durchgeführt werden können. Die andere Richtung geht zu niedrigen Strömen hin: steht bei einem Element oder Molekül nur ein niedriger Ionenstrom zur Verfügung, kann dieser durch die verbesserte Ionenoptik mit einem weit höheren Prozentsatz durch die Strahlführung gebracht werden, als dies bei dem Aufbau mit der 10 GHz-EZR-Ionenquelle möglich war. Konnten mit der 10 GHz-EZR-Ionenquelle etwa 10 Prozent der Ionenströme im Pikoampere-Bereich in den Wechselwirkungsraum gebracht werden, gelangen mit dem neuen Aufbau deutlich über 20 Prozent dorthin.

Dies ermöglicht intensivere Untersuchungen an schwierig zu produzierenden Elementen oder Molekülen. Für Messungen an Molekülionen ist die Apparatur nun sehr gut geeignet. Die Fragmentation und Ionisation, bzw. Fragment-Ionisation von Fullerenen [Hat-00] wurden schon untersucht, ebenso das Verhalten von Benzol-Molekülionen [Sch-01]. Beide Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Prof. P. Scheier von der Universität Innsbruck durchgeführt.

Momentan stehen Untersuchungen zur Fragmentation, Ionisation und Fragment-Ionisation von Uracil an. Uracil-Basen werden in der RNA eingebaut und sind vom Aufbau der in der DNA vorkommenden Base Thymin sehr ähnlich, die lediglich noch eine CH_3 -Gruppe mehr hat. Bei Untersuchungen zur Schädigung der DNA durch Strahlung wurde bisher noch nie detailliert darauf geachtet, wie sehr diese Schädigung von Sekundärelektronen herrührt, die bei der Ionisation durch Strahlung freigesetzt werden können. Ein Problem stellt hierbei die Abspaltung einzelner Wasserstoffatome dar. Um eine bessere Massenauflösung bei höheren Ionenenergien zu erreichen, wird die Hochspannungsfestigkeit der Extraktionsoptik daher momentan verbessert. Waren bei der 10 GHz-EZR-Ionenquelle noch 10 kV Standard und bis zu 15 kV möglich, werden mit dem jetzigen Aufbau schon bis zu 30 kV Beschleunigungsspannung erreicht.

Für die eingehende Erforschung hochgeladener Ionen steht mit der 14 GHz-EZR-Ionenquelle nun eine gute Quelle bereit. Wie man schon an dem Massenspektrum von Wismut (s. Abb. 4.4) erkennen kann, sind bei schweren Ionen wie Wismut Ladungszustände bis Bi^{15+} mit hohen Strömen erreichbar. Darüber hinaus können aber auch bis zu über dreißigfach geladene Ionen mit konstanten, wenn auch niedrigeren, Strömen bereitgestellt werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Nichtresonante Ionisationsmechanismen	9
2.2	Resonante Ionisationsmechanismen	11
2.3	Schematischer Wirkungsquerschnitt	13
3.1	Gekreuzte Teilchenstrahlen	20
4.1	Gesamtaufbau des Experiments	27
4.2	14 GHz-EZR-Quelle vor dem Umbau	28
4.3	14 GHz-EZR-Quelle nach dem Umbau	29
4.4	Massenspektrum der Wismut-Ionen.	31
4.5	Massenspektrum mit $La@C_{82}$	32
4.6	Massenspektrum Wismut Detail.	33
4.7	Hochstrom-Elektronenkanone	34
4.8	Aufbau des Einzelteilchendetektors	36
5.1	Meßspektrensatz beim dynamischen Meßverfahren	38
5.2	Datenaufnahme beim dynamischen Meßverfahren	39
5.3	Signalpeak und Untergrundabzug	41
6.1	Energieniveauschema von Bi^+ -Ionen	47
6.2	Energieniveauschema von Bi^{2+} -Ionen	48
6.3	Einfachionisation von Bi^+ - und Bi^{2+} -Ionen	49
6.4	Einfachionisation von Bi^{3+} -Ionen	52
6.5	Einfachionisation von Bi^{4+} -Ionen	54
6.6	Einfachionisation von Bi^{5+} -Ionen	56
6.7	Einfachionisation von Bi^{6+} -Ionen	58
6.8	Einfachionisation von NO^+ -Ionen	60
6.9	Einfachionisation von Bi^{7+} -Ionen	62
6.10	Einfachionisation von Bi^{8+} -Ionen	64
6.11	Einfachionisation von Bi^{9+} -Ionen	67
6.12	Einfachionisation von Bi^{10+} -Ionen	69
6.13	Einfachionisation von Wismut-Ionen	72
6.14	Doppelionisation von Bi^+ -Ionen	74
6.15	Doppelionisation von Bi^{2+} -Ionen	77
6.16	Doppelionisation von Bi^{3+} -Ionen	80
6.17	Doppelionisation von Bi^{4+} -Ionen	83

6.18	Doppelionisation von Bi^{5+} -Ionen	86
6.19	Doppelionisation von Bi^{6+} -Ionen	89
6.20	Doppelionisation von Bi^{7+} -Ionen	92
6.21	Doppelionisation von Bi^{8+} -Ionen	95
6.22	Doppelionisation von Bi^{9+} -Ionen	98
6.23	Doppelionisation von Bi^{10+} -Ionen	101
6.24	Doppelionisation von Bi^{q+} -Ionen	105
6.25	Dreifachionisation von Bi^{+} -Ionen	108
6.26	Dreifachionisation von Bi^{2+} -Ionen	110
6.27	Dreifachionisation von Bi^{3+} -Ionen	112
6.28	Dreifachionisation von Bi^{4+} -Ionen	114
6.29	Dreifachionisation von Bi^{5+} -Ionen	116
6.30	Dreifachionisation von Bi^{6+} -Ionen	118
6.31	Dreifachionisation von Bi^{7+} -Ionen	120
6.32	Dreifachionisation von Bi^{8+} -Ionen	122
6.33	Dreifachionisation von Bi^{9+} -Ionen	124
6.34	Dreifachionisation von Bi^{10+} -Ionen	126
6.35	Dreifachionisation von Bi^{q+} -Ionen	129
6.36	Mehrfachionisation von Bi^{+} -Ionen	130
6.37	Mehrfachionisation von Bi^{2+} -Ionen	133
6.38	Mehrfachionisation von Bi^{3+} -Ionen	136
6.39	Vierfachionisation von Bi^{4+} -Ionen	139
6.40	Fünffachionisation von Bi^{4+} -Ionen	141
6.41	Mehrfachionisation von Bi^{5+} -Ionen	142
6.42	Vierfachionisation von Bi^{q+} -Ionen ($q=6,\dots,9$)	144
6.43	Maxima der Ionisation von Bi^{q+} -Ionen ($q=1,\dots,10$)	147

Tabellenverzeichnis

2.1	Allgemeine Ionisationsmechanismen	7
5.1	Instrumentelle Fehler	42
6.1	Ionisationsschwellen	46
6.2	Bi ⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	51
6.3	Bi ²⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	51
6.4	Bi ³⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	53
6.5	Bi ⁴⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	55
6.6	Bi ⁵⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	57
6.7	Bi ⁶⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	59
6.8	Bi ⁷⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	63
6.9	Bi ⁸⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	66
6.10	Bi ⁹⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	68
6.11	Bi ¹⁰⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	70
6.12	Bi ⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	76
6.13	Bi ²⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	79
6.14	Bi ³⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	82
6.15	Bi ⁴⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	85
6.16	Bi ⁵⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	88
6.17	Bi ⁶⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	91
6.18	Bi ⁷⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	94
6.19	Bi ⁸⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	97
6.20	Bi ⁹⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	100
6.21	Bi ¹⁰⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	103
6.22	Bi ⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	109
6.23	Bi ²⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	111
6.24	Bi ³⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	113
6.25	Bi ⁴⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	115
6.26	Bi ⁵⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	117
6.27	Bi ⁶⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	119
6.28	Bi ⁷⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	121
6.29	Bi ⁸⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	123
6.30	Bi ⁹⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	125
6.31	Bi ¹⁰⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	127

6.32	Bi ⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	132
6.33	Bi ²⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	135
6.34	Bi ³⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	138
6.35	Bi ⁴⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	141
6.36	Bi ⁵⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	143
6.37	Bi ⁶⁺ -Bi ⁹⁺ : Anregungs- und Ionisationsenergien	146

Literaturverzeichnis

- [Ach-84] C. Achenbach, A. Müller, E. Salzborn;
Phys. Rev. Lett. **50**(1983) 2070
- [Aic-00] K. Aichele; Dissertation, Gießen 2000
- [Bai-93] S. Baier, U. Köble, T. Luhmann, M. Martins, M. Richter, P. Zimmermann; J. Phys. **B26**(1993)4091
- [Bai-95] S. Baier, G. Gottschalk, T. Kerkau, T. Luhmann, M. Martins, M. Richter, G. Snell, P. Zimmermann;
Phys. Rev. Lett. **72**(1995)2847
- [Bec-85] R. Becker, A. Müller, C. Achenbach, K. Tinschert, E. Salzborn;
Nucl. Instrum. Meth. **B9**(1985)384
- [Bél-97] C. Bélenger, P. Defrance, E. Salzborn, V. P. Shevelko, H. Tawara, D. B. Uskov; J. Phys. **B30**(1997)2667
- [Bro-83] F. Brouillard, P. Defrance; Physica Scripta **T3** (1983) 68
- [Bro-00] F. Brötz; Dissertation, Gießen 2000
- [Che-98] C. Y. Chen, S. Yan, Z. Teng, Y. Yang, F. Wang, Y. Sun;
J. Phys. **B14**(1998)2667
- [Con-83] J. B. Connerade; J. Phys. **B16**(1983)L257
- [Cow-81] R. D. Cowan; *The Theory of Atomic Structure and Spectra*;
California Press, Berkeley (1981)
- [Cra-83] D. H. Crandall; in *Atomic Physics of Highly Charged Ions*;
Hrsg.: R. Marrus, Plenum Press, New York — London (1983)
410
- [Cre-99] J. R. Crespo López-Urrutia, A. Dorn, R. Moshhammer, J. Ullrich;
Physica Scripta **T80** (1999) 502
- [Def-81] P. Defrance, F. Brouillard, W. Claeys, G. v. Wassenhove;
J. Phys. **B14**(1981)103

-
- [Def-90] P. Defrance, S. Chantrenne, S. Rachafi, D. S. Belic, J. Juratea, D. Gregory, F. Brouillard; *J. Phys.* **B23**(1990)2333
- [Dol-76] K. T. Dolder, B. Peart; *Rep. Prog. Phys.* **39** (1976) 639
- [Don-81] E. D. Donets, V. P. Ovszyannikov; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **80** (1981) 916
[*Sov. Phys. JETP* **53** (1981) 466]
- [Dun-76] G. H. Dunn; *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-23** (1976) 929
- [Dun-85] G. H. Dunn; in *Electron Impact Ionization*;
Hrsg.: T. D. Märk und G. H. Dunn, Springer Verlag, Wien (1985) 283
- [Dup-97] M. Duponchelle, M. Khouilid, E. M. Qualim, H. Zhang, P. Defrance *J. Phys.* **B30**(1997)729
- [Dya-89] K. D. Dylla, I. P. Grant, C. D. Johnson, F. A. Parpia, E. P. Plummer; *Comp. Phys. Comm.* **55** (1989) 425
- [Dzi-89] C. Dzionk, W. Fiedler, M. v. Lucke, P. Zimmermann;
Phys. Rev. Lett. **62**(1989)878
- [Fis-95] V. Fisher, Y. Ralchenko, A. Goldgirsh, D. Fisher, Y. Maron;
J. Phys. **B28**(1995)3027
- [Gab-72] A. H. Gabriel, C. Jordan; in *Case Studies in Atomic Collision Physics II*; Hrsg.: E. W. McDaniel und M. R. C. McDowell, North Holland Publishing Company, Amsterdam — London (1972) 209
- [Gel-96] R. Geller; in *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR Plasmas*; Hrsg.: R. Geller, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, Bristol (1996) 286
- [Gel-96a] R. Geller; in *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR Plasmas*; Hrsg.: R. Geller, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, Bristol (1996) 383
- [Gra-80] I. P. Grant, B. J. McKenzie, P. H. Norrington, D. F. Mayers, N. C. Pyper; *Comp. Phys. Comm.* **21** (1980) 207
- [Gra-89] Dylla, Grant, Johnson, Parpia, Plummer; *Comp. Phys. Comm.* **55** (1989) 425

- [Gre-83] D. C. Gregory, D. H. Crandall; Phys. Rev. A **27** (1983) 2338
- [Gri-83] D. C. Griffin, M. S. Pindzola; Comments At. Mol. Phys. **13** (1983) 1
- [Gry-65] M. Gryziński; Phys. Rev. A **138**(1965)336
- [Har-36] D. H. Hartree, W. Hartree;
Proc. R. Soc. London Ser. **A 154** (1936) 588
- [Har-66] M. F. A. Harrison; Brit. J. App. Phys. **17** (1966) 371
- [Har-86] M. F. A. Harrison; in *Atomic Processes in Electron-Ion and Ion-Ion-Collisions*; Hrsg.: F. Brouillard, Plenum Press, New York — London (1986) 136
- [Har-96] U. Hartenfeller; Diplomarbeit, Gießen 1998
- [Har-98] U. Hartenfeller, K. Aichele, D. Hathiramani, V. Schäfer, M. Steidl, F. Scheuermann, E. Salzborn;
J. Phys. **B31**(1998)3013
- [Has-83] J. B. Hasted; in *Physics of Ion-Ion and Electron-Ion Collisions*; Hrsg.: F. Brouillard und J. W. McGowan, Plenum Press, New York — London (1983) 461
- [Hat-95] D. Hathiramani; Diplomarbeit, Gießen 1995
- [Hat-98] D. Hathiramani, U. Hartenfeller, K. Aichele, G. Hofmann, M. Steidl, M. Stenke, R. Völpel, E. Salzborn;
J. Phys. **B31**(1998)2101
- [Hat-00] D. Hathiramani; Dissertation, Gießen 2000
- [Hay-87] T. R. Hayes, R. C. Wetzell, R. C. Freund;
Phys. Rev. **A35**(1987)578
- [Hec-81] M. H. Hecht, I. Lindau;
Phys. Rev. Lett. **47**(1981)821
- [Hen-82] R. J. W. Henry, A. Z. Msezane; Phys. Rev. **A26**(1982)2545
- [Her-82] D. R. Hertling, R. K. Feeny, D. W. Hughes, W. E. Sayles;
J. Appl. Phys. **53**(1982) 5427

-
- [Hir-87] T. Hirayama, S. Kobayashi, A. Matsumoto, S. Ohtani, T. Takayanayaki, K. Wakiya, H. Suzuki; *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 851
- [Hof-87] G. Hofmann; Diplomarbeit, Gießen 1987
- [Hof-91] G. Hofmann; Dissertation, Gießen 1991
- [Hof-91a] G. Hofmann, A. Müller, J. Neumann, U. Pracht, M. Stenke, R. Völpel, B. Weißbecker, E. Salzborn; XVII ICPEAC, Abstracts of Contributed Papers, (1991) 295
- [Jac-77] V. L. Jacobs, J. Davis, P. C. Kepple, M. Blaha; *Astrophys. J.* **211** (1977) 605
- [Jak-81] H. Jakubowicz, D. L. Moores; *J. Phys. B***14**(1981)3733
- [Jan-91] R. K. Janev; *Physica Scripta* **T37** (1991) 5
- [Ken-95] J. Kenntner, J. Linkemann, N. R. Badnell, C. Broude, D. Habs, G. Hofmann, A. Müller, M. S. Pindzola, E. Salzborn, D. Schwalm, A. Wolf; *Nucl. Instrum. Meth. B***98**(1995)142
- [Kim-83] Y.-K. Kim; in *Physics of Ion-Ion and Electron-Ion Collisions*; Hrsg.: F. Brouillard und J. W. McGowan, Plenum Press, New York — London (1983) 101
- [Kno-01] H. Knopp; Dissertation, Gießen, 2001
- [Köb-95] U. Köble, L. Kiernan, J. T. Costello, J. P. Mosnier, E. T. Kennedy, V. K. Ivanov, V. A. Kupchenko, M. S. Shendrik; *Phys. Rev. Lett.* **74**(1995)2188
- [Kun-72] H. J. Kunze; *Space Sci. Rev.* **13** (1972) 565
- [LaG-81] K. J. LaGattuta, Y. Hahn; *Phys. Rev. A***24**(1981)2273
- [Len-94] P. Lenard; *Wied. Ann.* **51** (1894) 225
- [Len-03] P. Lenard; *Ann. d. Phys.* **12** (1903) 714
- [Lie-92] M. Liehr; Dissertation, Giessen 1992
- [Lie-93] M. Liehr, M. Schlapp, R. Trassl, G. Hofmann, M. Stenke, R. Völpel, E. Salzborn; *Nucl. Instrum. Meth. B***97**(1993)697

- [Lin-95] J. Linkemann, A. Müller, D. Habs, D. Schwalm, A. Wolf, N. R. Badnell, M. S. Pindzola; Phys. Rev. Lett. **74**(1995) 4173
- [Loc-02] S.D. Loch, M.S. Pindzola, C.P. Ballance, D.C. Griffin, D.M. Mitnik, N.R. Badnell, M.G. O'Mullane, H.P. Summers, A.D. Whiteford; Phys. Rev. A **66** (2002) 052708
- [Lot-67] W. Lotz; Zeitschrift für Physik **206** (1967) 205
- [Lot-68] W. Lotz; Zeitschrift für Physik **216** (1968) 241
- [Lot-69] W. Lotz; Zeitschrift für Physik **220** (1969) 466
- [Lot-70] W. Lotz; Zeitschrift für Physik **232** (1970) 101
- [Luc-81] T. B. Lucartorto, T. J. McIlrath, J. Sugar, S. M. Younger; Phys. Rev. Lett. **47**(1981)1124
- [Luc-96] T. Luhmann, C. Gerth, M. Martins, M. Richter, P. Zimmermann; Phys. Rev. Lett. **76**(1996)4320
- [Mar-94] R. E. Marss, S. R. Elliott, D. A. Knapp; Phys. Rev. Lett. **72**(1994)4082
- [Mar-03] P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J.P. Moalic; Nature 422, (2003) 876
- [Moo-70] C. E. Moore; Ionization Potentials and Ionization Limits derived from the Analysis of Optical Spectra; NSRDS-NBS 34, Office of Standard Reference Data, NBS, Washington D.C., 1970
- [Mül-84] A. Müller, C. Achenbach, E. Salzborn, R. Becker; J. Phys. **B17**(1984)1427
- [Mül-85] A. Müller, K. Tinschert, C. Achenbach, E. Salzborn, R. Becker; Nucl. Instrum. Meth. **B10/11**(1985)204
- [Mül-85a] A. Müller, K. Tinschert, C. Achenbach, E. Salzborn, R. Becker, M. S. Pindzola; Phys. Rev. Lett. **54**(1985)414
- [Mül-86] A. Müller; Phys. Lett. **113A** (1986) 415
- [Mül-87] A. Müller, G. Hofmann, K. Tinschert, R. Sauer, E. Salzborn, R. Becker; Nucl. Instrum. Meth. **B24/25**(1987)369

-
- [Mül-88] A. Müller, G. Hofmann, K. Tinschert, E. Salzborn, G. H. Dunn; Phys. Rev. Lett. **61**(1988)70
- [Mül-88a] A. Müller, G. Hofmann, K. Tinschert, E. Salzborn; Phys. Rev. Lett. **61**(1988)1352
- [Mül-89] A. Müller, G. Hofmann, B. Weissbecker, M. Stenke, K. Tinschert, M. Wagner, E. Salzborn; Phys. Rev. Lett. **63**(1989)758
- [Nak-98] N. Nakamura, J. Asada, F. J. Curell, T. Fukami, T. Hiriyama, D. Kato, K. Motohashi, E. Nojikawa, S. Ohtani, K. Okazaki, M. Sakurai, H. Shimizu, N. Tada, S. Tsurubuchi, H. Watanaba; Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 694
- [Neu-92] J. Neumann; Diplomarbeit, Gießen 1992
- [Pha-86] R. A. Phaneuf; in *Atomic Processes in Electron-Ion and Ion-Ion-Collisions*; Hrsg.: F. Brouillard, Plenum Press, New-York — London (1986) 136
- [Phi-92] Phillips Photonics; *Electron Multipliers, Data Handbook* (1992)
- [Pin-83] M. S. Pindzola, D. C. Griffin, C. Bottcher; Phys. Rev. A **27** (1983) 2331
- [Pin-84] M. S. Pindzola, D. C. Griffin, C. Bottcher, D. H. Crandall, R. A. Phaneuf, D. C. Gregory; Phys. Rev. A **29**(1984)1749
- [Pin-86] M. S. Pindzola, D. C. Griffin, C. Bottcher; Phys. Rev. A **34**(1986)3668
- [Pre-86] T. Prescher, M. Richter, E. Schmidt, B. Sonntag, H. E. Wetzels; J. Phys. B **19**(1986)1645
- [Ric-89] M. Richter, M. Meyer, M. Pahler, T. Prescher, E. v. Raven, B. Sonntag, H. E. Wetzels; Phys. Rev. A **40**(1989)7007
- [Rin-80] K. Rinn; Diplomarbeit, Gießen 1980
- [Rin-82] K. Rinn, A. Müller, H. Eichenauer, E. Salzborn; Rev. Sci. Instr. **53** (1982) 830
- [Sal-83] E. Salzborn; in *Physics of Ion-Ion and Electron-Ion Collisions*; Hrsg.: F. Brouillard und J. W. McGowan, Plenum Press, New York — London (1983) 239

- [Sch-91] M. Schlapp; Diplomarbeit, Gießen 1991
- [Sch-95] M. Schlapp; Dissertation, Gießen 1995
- [Sch-98] F. Scheuermann; Diplomarbeit, Gießen 1998
- [Sch-01] F. Scheuermann, E. Salzborn, F. Hagelberg, P. Scheier;
J. Chem. Phys. **114** (2001) 9875
- [See-98] G. Pfennig, H. Kleve-Nebenius, W. Seelmann-Eggebert; Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1998)
- [She-95] V. P. Shevelko, H. Tawara;
J. Phys. B**28**(1995)L589
- [Sla-93] P. Sladeczek, M. Martins, M. Richter, K. H. Selbmann, P. Zimmermann; J. Phys. B**27**(1993)4123
- [Sla-95] P. Sladeczek, H. Feist, M. Feldt, M. Martins, P. Zimmermann;
Phys. Rev. Lett. **75**(1995)1438
- [Tho-12] J. J. Thomson; Phil. Mag. **23** (1912) 449
- [Tim-98] F. Timphus; Diplomarbeit, Gießen 1998
- [Tin-89] K. Tinschert; Dissertation, Gießen 1989
- [Twe-73] R. J. Tweed; J. Phys. B**6**(1973)259
- [You-85] S. M. Younger; in *Electron Impact Ionization*;
Hrsg.: T. D. Märk und G. H. Dunn, Springer Verlag, Wien (1985) 1
- [You-86] S. M. Younger; Phys. Rev. A**23**(1986)1952
- [You-87] S. M. Younger; Phys. Rev. A**35**(1987)2841
- [You-87a] S. M. Younger; Phys. Rev. A**35**(1987)4567

Danksagung

Neben der eigenen Arbeit, die in einer Dissertation steckt, gibt es immer einige Menschen, ohne die man die Arbeit nicht hätte bewältigen können.

Zunächst gilt mein Dank meiner Mutter, ohne deren Unterstützung ich nicht so weit gekommen wäre. Meinen Geschwistern danke ich für Ihre Unterstützung in meiner Promotionszeit, manche familiäre Aufgaben wurden mir durch sie erleichtert und mir hätte einiges weniger Freude bereitet ohne sie.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. Salzborn für die Möglichkeit, bei ihm promovieren zu dürfen. Seine kontinuierliche Förderung dieser Arbeit und sein freundlicher Umgang mit allen Mitarbeitern dieses Institutes haben sich in einem angenehmen Arbeitsklima manifestiert. Seine stete Begeisterung für die Physik und die Forschung nicht nur an seinem Institut motivierten mich immer wieder zusätzlich.

Herrn Dr. Klaus Aichele, Dr. Harald Bräuning und Dr. Roland Traßl danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und Hilfen bei manchen Fragen, die man nur im Gespräch lösen konnte. Es gab immer mal Zeiten, wo man doch auch mal eine Aufmunterung durch andere benötigte. Dies war in unserer Arbeitsgruppe glücklicherweise nie ein Problem. Im Rahmen der Messungen gab es Momente, in denen man zunächst unüberwindlichen Hindernissen gegenüber zu stehen schien. In vielen Gesprächen kamen wir in der Gruppe öfter auf Ideen, die man alleine nicht so schnell gefunden hätte.

Die komplette Datenaufnahme wurde von Herrn Dr. Kurt Huber entwickelt. Im Rahmen meiner Doktorarbeit hat er nicht nur die meisten Auswertungsprogramme unserer Arbeitsgruppe neu überarbeitet und in die Programmiersprache C übersetzt. Einige leichte Fehler, die in den Quellcodes jahrelang schlummerten, wurden dadurch von ihm zutage gefördert und konnten so beseitigt werden.

Den anderen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe danke ich für ihre stete Bereitschaft zur Diskussion und ihre Hilfe bei vielen Dingen, nicht nur in Hinsicht auf die Physik. Ohne sie wäre es doch manchmal recht langweilig gewesen, wenn man sich im Büro mit den nicht nur von der Physik gestellten Problemen, sondern auch mit Softwareabstürzen oder Hardwarefehlern beschäftigt hat.

Gerade in letzterer Hinsicht gilt mein Dank auch Herrn Rübeling, der stets bei Computerfragen zu Hilfe kam.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Müller gilt in gleicher Art mein Dank. Gerade diese Gruppe, die ebenfalls Elektronenstoßionisation durchführt, hat immer gut mit unserer Gruppe zusammen gearbeitet.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern unserer mechanischen Werkstatt, ohne die niemals alle Spezialanfertigungen für den Umbau der 14 GHz-Quelle möglich gewesen wären. Auch der normale Betrieb, für den doch mal das eine oder andere Teil angefertigt werden musste, wäre nur schwer denkbar gewesen.

Noch schwerer wäre der Verzicht auf Herrn Heinz-Jürgen Schäfer gefallen, ohne den mancher Ausfall eines kleineren Gerätes weit längere Reparaturzeiten nach sich getragen hätte. Herrn Gerhard Zörb danke ich für die technische Betreuung des Experiments. Frau Gundi Bernhardt gilt mein Dank für ihre Lehren und Hilfen in Bezug auf all den behördlichen Papierkram, den man doch leider auch hat.

Auch allen anderen Mitarbeitern im Haus gilt mein Dank, nicht nur dem Strahlenschutz, der mich gut überwachte, sondern auch dem Reinigungspersonal, das sich ja nur unter meiner Aufsicht ins Labor trauen durfte. Eine rote Leuchte bewirkt doch so viel. ;-)